

Zborník prednášok

v rámci projektu Erasmus+

ChemIQSoc

Digitalizácia chemických experimentov pre zlepšenie kvality a podporu výučby chémie
na stredných školách

2021-1-SK01-KA220-VET-000027995



**Střední průmyslová škola
chemická Pardubice**



**SPŠ Samuela
MIKOVÍNIHO**

Zborník prednášok

v rámci projektu Erasmus⁺

ChemIQSoc

Digitalizácia chemických experimentov pre zlepšenie kvality a podporu výučby chémie
na stredných školách

2021-1-SK01-KA220-VET-000027995



Ružomberok 2024

Publikácia vyšla s podporou Katolíckej univerzity v Ružomberku,
Pedagogickej fakulty, Katedry chémie a fyziky a s podporou projektu Erasmus+
číslo: 2021-1-SK01-KA220-VET-000027995

Zborník prednášok

v rámci projektu Erasmus⁺

ChemIQSoc

Digitalizácia chemických experimentov pre zlepšenie kvality a podporu výučby chémie
na stredných školách

2021-1-SK01-KA220-VET-000027995

- I. Vzdelávací kurz pre učiteľov chémie, Bratislava, 22-26. augusta 2022
- II. Vzdelávací kurz pre učiteľov chémie, Pardubice, 21-25. augusta 2023
- III. Vzdelávací kurz pre učiteľov chémie, Ružomberok, 24-28. júna 2024



Ružomberok 2024

© VERBUM – vydavateľstvo KU

Editori:

Ing. Renata Bellová, PhD.
prof. Ing. Peter Tomčík, PhD.

Recenzent:

doc. PhDr. PaedDr. Miroslav Gejdoš, PhD.

Sadzba:

Ing. Miloslav Korba

Obálka:

Mgr. Milan Pudiš, PhD.

Jazyková úprava:

Za jazykovú úpravu zodpovedajú jednotliví autori príspevkov

VERBUM – vydavateľstvo Katolíckej univerzity v Ružomberku
Hrabovská cesta 5512/1A, 034 01 Ružomberok
<http://uv.ku.sk>, verbum@ku.sk

ISBN 978-80-561-1116-1

OBSAH

Predhovor	7
------------------------	----------

I. VZDELÁVACÍ KURZ PRE UČITEĽOV CHÉMIE BRATISLAVA, 22-26. AUGUSTA 2022

Alkohol, opica a molekuly	
Peter Szolcsányi	9
Biosenzory ako detekčné systémy v praxi	
Katarína Nemčeková	40
Nositel'né a tetovacie senzory	
Veronika Svitková	74
Medicínska marihuana	
Peter Szolcsányi	101
Zaujímavosti o d- a f-prvkoch	
Rastislav Šípoš	128
Aptasenzory a ich využitie	
Michaela Domšicová	162
Inteligentné textílie – odevy budúcnosti?	
Anna Ujhelyová	187
3D technológie pre vesmírne aplikácie	
Ľuboš Bača	220
Tlačená elektronika – materiály a aplikácie	
Michal Hatala	256

II. VZDELÁVACÍ KURZ PRE UČITEĽOV CHÉMIE PARDUBICE, 21-25. AUGUSTA 2023

Zdravotní rizika tetování	
Miloslav Pouzar	304
Chémia lásky	
Peter Szolcsányi	339
Včasná detekce rakoviny na základě lipidomické analýzy	
Michal Holčapek	360

Kuchynská chémia	
Peter Szolcsányi	421
Alkohol a kofein – spolu, i proti sobě	
Miloslav Pouzar	434
Exotické oxidační stavy	
Petr Leinweber	458
EXPLOSIA – 103 let výroby výbušnin v Pardubicích	
Martin Vencel	476
Mobilní analyzátory nebezpečných látek (forenzní aplikace) – aneb když se ze Science Fiction stává skutečnost	
Tomáš Černožský	513

III. VZDELÁVACÍ KURZ PRE UČITEĽOV CHÉMIE RUŽOMBEROK, 24-28. JÚNA 2024

Rozprávková vtáčia záhradka – modelový objekt praktickej ochrany vtáctva, ekovzdelávania a ekovýchovy detí a mládeže	
Miroslav Saniga	587
Prírodovedná gramotnosť a výučba chémie	
Danica Melicherčíková	608
Prírodovedné vzdelávanie – vplyv kritických oblastí vyučovania prírodovedných predmetov na postoje k vede a technike	
Renata Bellová	656
Senzory na báze diamantu dopovaného bórom	
Eva Culková	692
Úvod do protolytických rovnováh	
Peter Tomčík	724
Potenciálne nástroje chemického terorizmu	
Jaroslav Durdiak.....	775
Včelárstvo na Slovensku	
Jozef Macko	811

Predhovor

Vážení čitatelia,

Úvodom by sme mohli azda spomenúť ako to celé vzniklo. Na začiatku boli hlavní koordinátori tohto projektu a to prof. Ing. Ivan Špánik, DrSc. a jeho dnes už bývalá absolventka a spolupracovníčka Ing. Andrea Machyňáková, PhD. Na Ústave analytickej chémie FCHPT STU v Bratislave dali hlavy dokopy a začali formovať nielen náplň digitalizovateľných pokusov z rôznych oblastí chémie, ale aj riešiteľský kolektív. Pri tomto procese zohral významnú úlohu fakt, že bývalá hlavná koordinátorka projektu je dolnozemska Slovenka zo Srbska a tak sa k projektu pripojili partneri z Gymnázia Jána Kollára (riešitelia Mgr. Jaroslav Chlpka a Mgr. Jaroslav Sikora) v Báčskom Petrovci a Medicinskej školy 7.apríla (riešitelia Mgr. Dušanka Ćurković, Mgr. Dušanka Čerubžić a Mgr. Ninoslav Detka) v Novom sade. Ďalej hlavný koordinátor projektu zapojil do projektu svoju strednú školu, ktorou je Stredná odborná škola chemická v Banskej Štiavnici, dnes nesúca názov Spojená škola Samuela Mikovíniho v Banskej Štiavnici (riešitelia Ing. Elena Šlauková, PhD., Ing. Martin Melich, PhD., Ing. Slavomíra Kašiarová, PhD. a RNDr. Valentina Vaisová) a bratislavskú Strednú odbornú školu chemickú vo Vlčom Hrdle (riešitelia Ing. Judita Dömötöröová, Ing. Tatiana Filipová, Ing. Martin Němeček, PhD. a Ing. Janka Memersheimerová, PhD.). Na odporúčanie tejto inštitúcie bol do projektu pribratý pomerne silný partner z Českej republiky a to Střední průmyslová škola chemická v Pardubicích (riešitelia Ing. Jan Ptáček, Ing. Justina Pluktaite, Ing. Jakub Návesník, PhD., Ing. Lucie Křivčiková, Ing. Lucie Bořková a Miroslava Berková). Druhým univerzitným pracoviskom v tomto projekte bola Katedra chémie a fyziky Pedagogickej fakulty Katolíckej univerzity v Ružomberku, ktoré dohliadalo na didaktickú a popularizačnú úroveň výstupov z projektu (riešitelia prof. Ing. Peter Tomčík, PhD., Ing. Renata Bellová, PhD., doc. PaedDr. Danica Melicherčíková, PhD. a Silvia Lukáčová). Samozrejme ide o najvýznamnejšie osobnosti projektu a rozhodne musíme poďakovať aj prednášateľom a organizátorom podujatí, ďalej kameramanom, strihačom, editorom, komentátorom videí a manažérom štyroch jazykových mutácií, v ktorých sú spomínané videá publikované. Môžu slúžiť ako didaktické pomôcky pri výučbe chémie, jednak z dôvodu nerealizovateľnosti daného experimentu buď z bezpečnostných, alebo ekonomických dôvodov, prípadne ako predpríprava pred praktickým výkonom experimentu, aby sa mohli prezrieť a prediskutovať detaily daného experimentu, ktorým treba venovať maximálnu pozornosť pri jeho realizácii a tak znížiť riziko zlého výsledku pokusu. V druhej rovine ide tiež aj o popularizáciu chémie ako disciplíny, s ktorou sa denne stretávame, ale napriek tomu je o ňu nízky záujem. K riešeniu tohto problému by mohli prispieť aj popularizačné experimenty, založené na zvláštnych efektoch či percepcii farieb, aby mohli pozitívne ovplyvniť osobnosť žiaka, ale aj učiteľa, pretože od osobnosti učiteľa veľmi závisí, či budeme vychovávať veľa kvalitných chemikov, alebo nie, a to nielen vo vedeckej či technologickej teórii a praxi, ale aj v oblasti učiteľstva chémie a jej popularizácie. Súčasťou projektu boli okrem natáčania a digitalizácie experimentov aj rôzne vzdelávacie aktivity naplánované do troch vzdelávacích kurzov pre učiteľov chémie v každom roku riešenia projektu a to prvý v Bratislave 22-26. augusta 2022, druhý v Pardubicích 21-25. augusta 2023 a tretí v Ružomberku 24 -28. júna 2024. V rámci týchto kurzov odzneli zaujímavé prednášky, a to niektoré aj “in situ” napr. priamo v jaskyni a ich prezentácie sú zozbierané v tomto zborníku, ktorý je tiež výstupom tohto projektu. Veríme, že bude obohatením pre čitateľa z hľadiska nových informácií, alebo zdokonalenia vedomostí, ktoré už čitateľ nadobudol v minulosti, prípadne mu poskytne alternatívny pohľad na vec, tak, aby ho mohol inovatívne aplikovať do pedagogického, ale aj popularizačného procesu pri prezentácii chémie ako vedeckej disciplíny.

v Ružomberku 10.9.2024

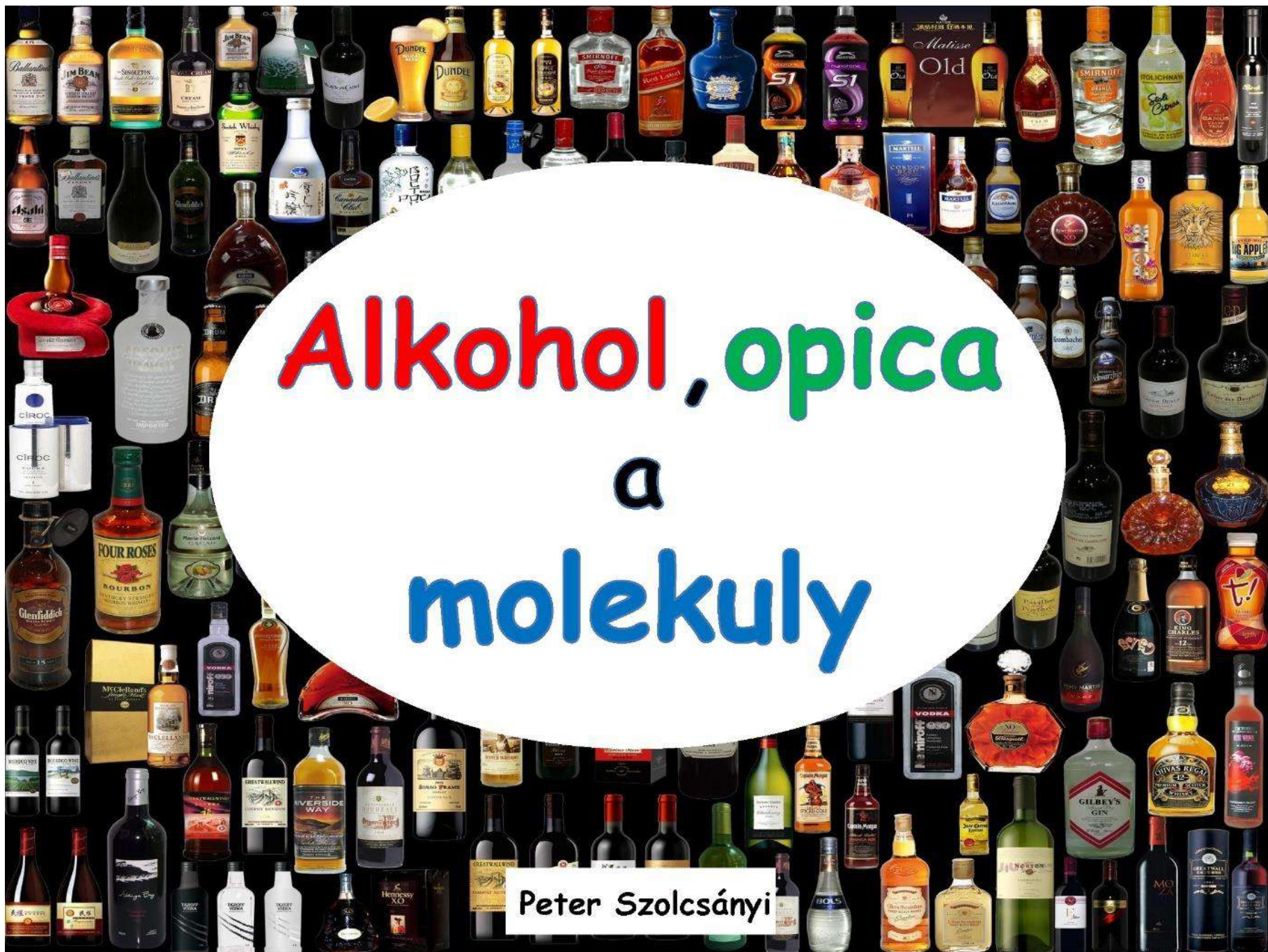
Peter Tomčík, Renata Bellová, Ivan Špánik

**I. Vzdelávací kurz pre učiteľov chémie
Bratislava, 22-26. augusta 2022**

Alkohol, opica a molekuly

Peter Szolcsányi

Oddelenie organickej chémie, Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika. e-mail: peter.szolcsanyi@stuba.sk



Peter Szolcsányi



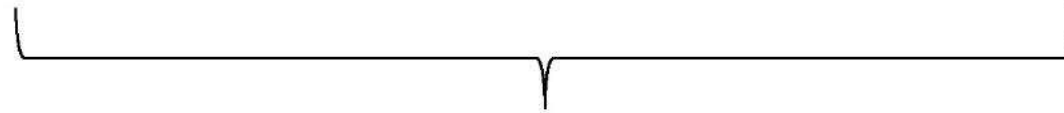
Alkohol = Cukor + Voda + Kvasinky



+



+

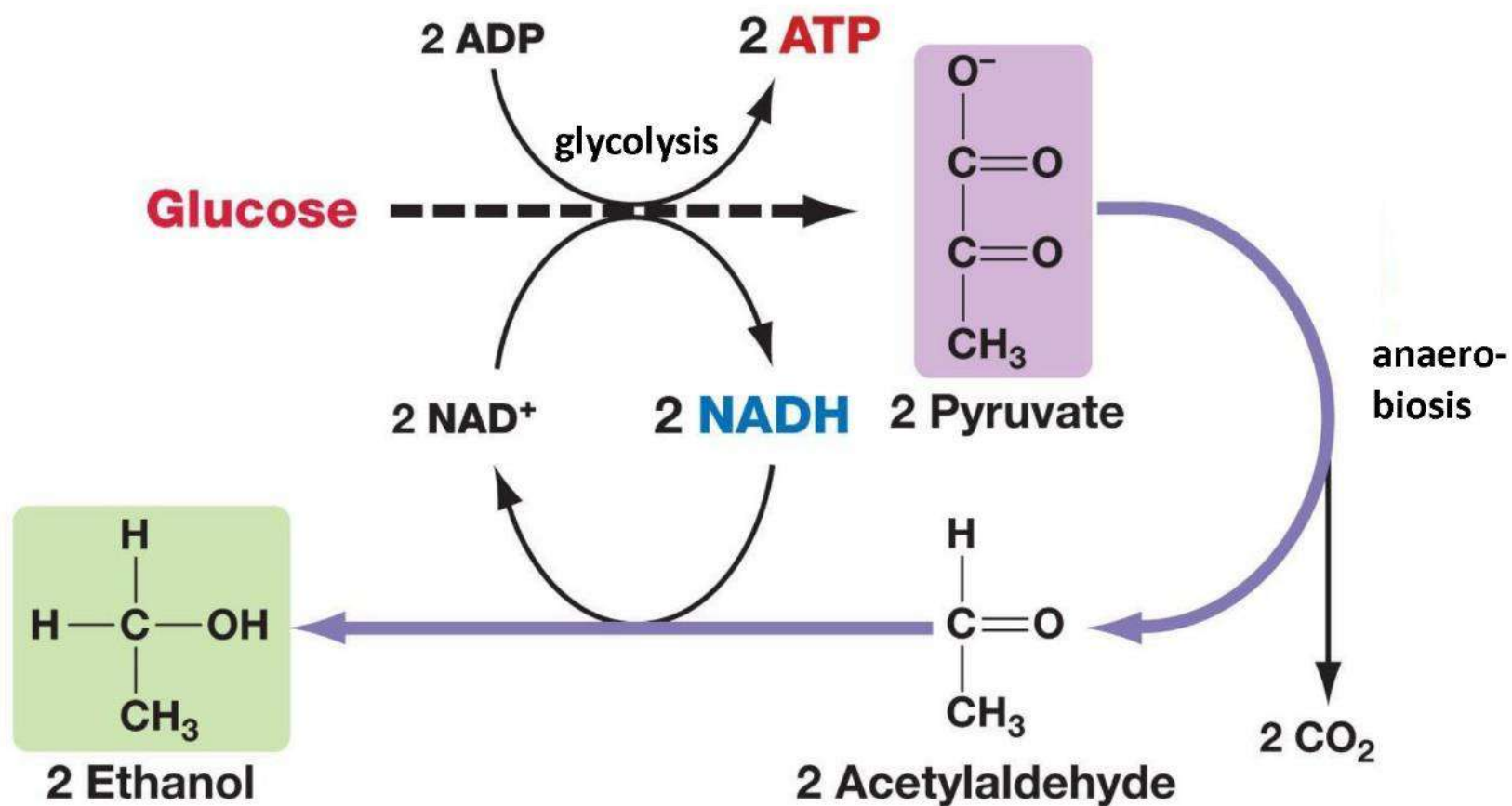




Alkoholové kvasenie – Fermentácia



(latin. *fervere* = vriet)





Alkohol – Pivo – Receptúra



Theodor Schwann
„Zuckerpilz“ (1837)



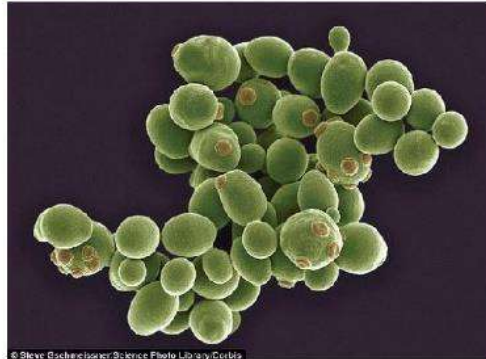
Franz Meyen
„Saccharomyces“



ríša: *Huby*
rod: *Saccharomyces* = „cukorná huba“
druh: *S. cerevisiae* = pivo (špan. *cerveza*)



Alkohol – Pivo – Kvasinky

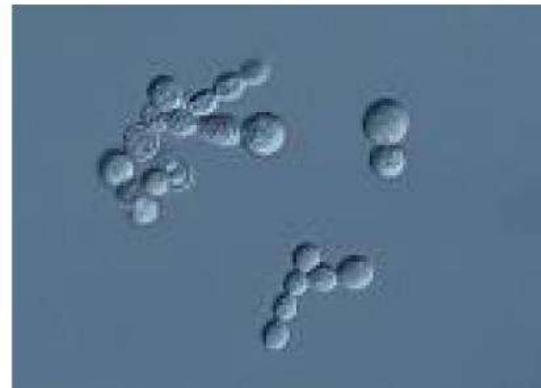


Saccharomyces cerevisiae
(najtalentovanejšia kvasinka)

+



Saccharomyces eubayanus
(z Patagónie či Tibetu ?)

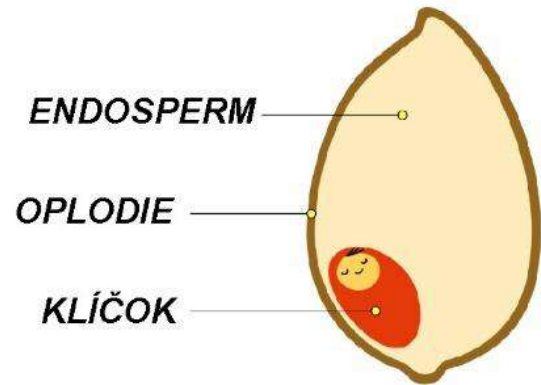


Saccharomyces pastorianus
(prírodný hybrid)





Alkohol – Pivo – Cukor



klíčenie

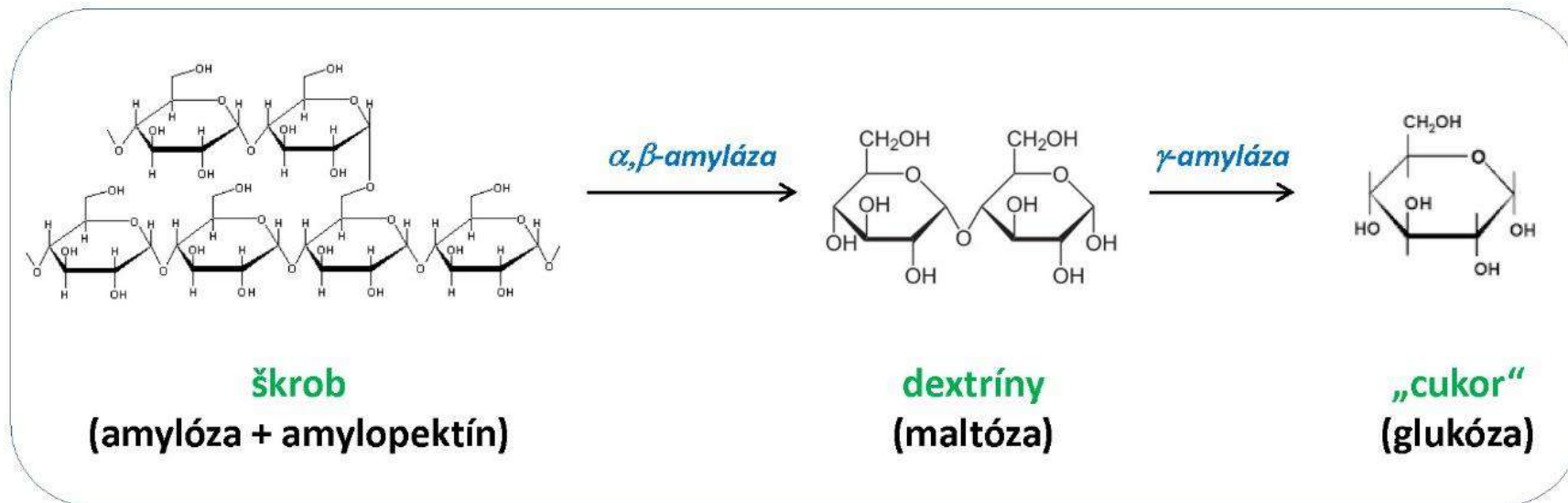


jačmenný slad

varenie



mladina

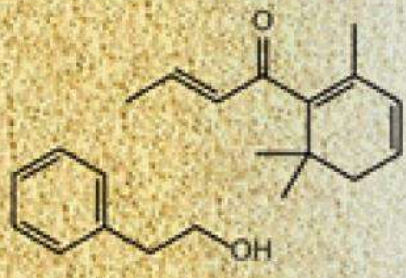
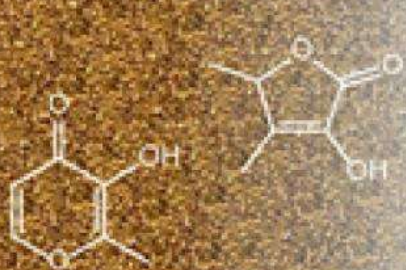
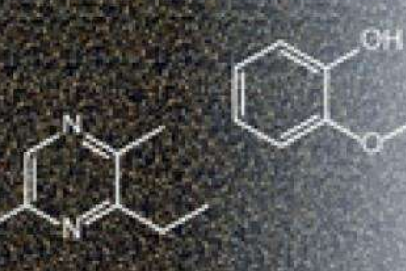




Alkohol – Pivo – Slad



Barley malts

kilned	
caramel	
roasted	



Beer

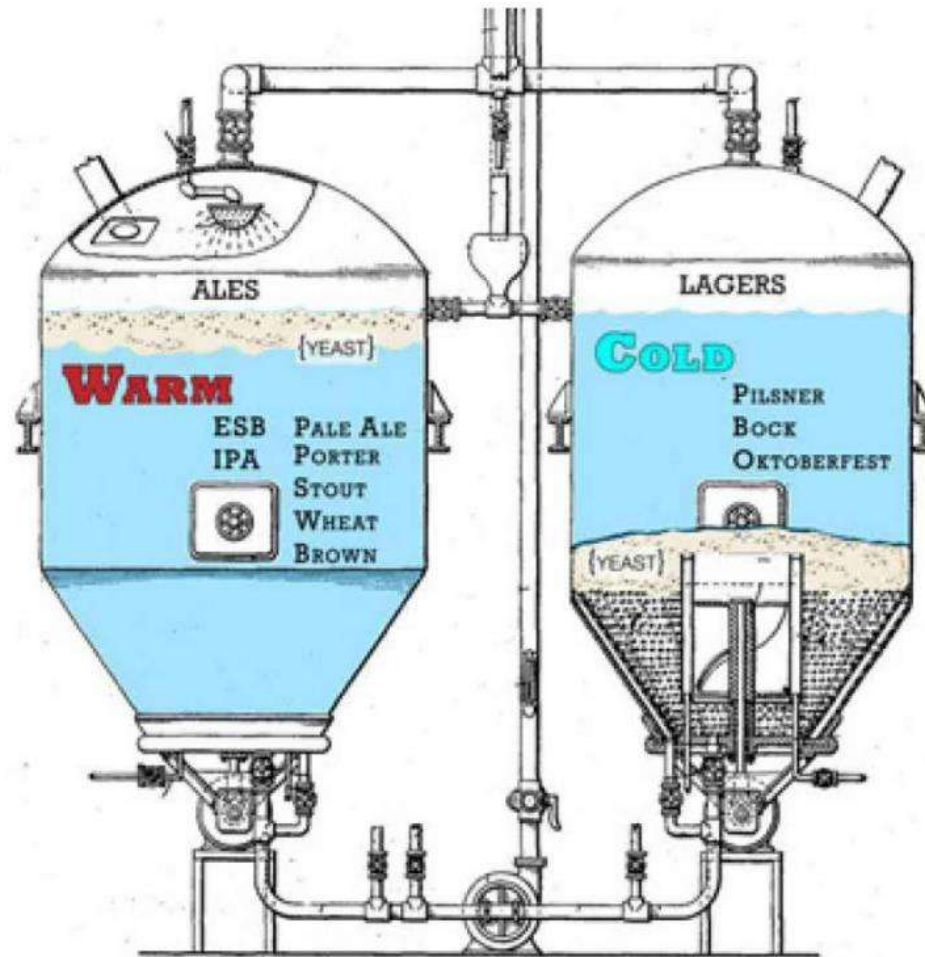


Alkohol – Pivo – Ale vs. Ležiak



Vrchné kvasenie
(*S. cerevisiae*)
15-20°C

Pivo - **Ale**
Plná, ovocná chuť



Spodné kvasenie
(*S. pastorianus*)
6-15°C

Pivo - **Ležiak**
Ľahká, iskrivá chuť





Alkohol – Pivo – Chicha



Indiánska kukurica
(*Zea mays indurata*)



„Dentálna sladovňa“
(slinná amyláza)





Alkohol – Saké – Cukor & Kvasinky



Brúsená ryža - *Sakamai*

+

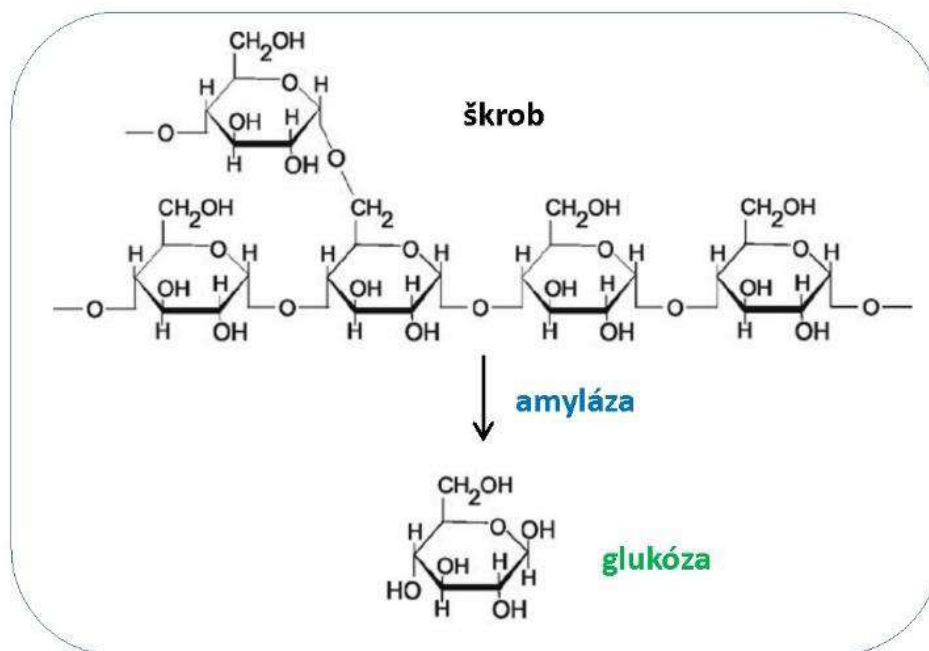


Huba - *Aspergillus oryzae*

enzým *amyláza*



Fermentovaná ryža - *Koji*



kvasinky

S. cerevisiae



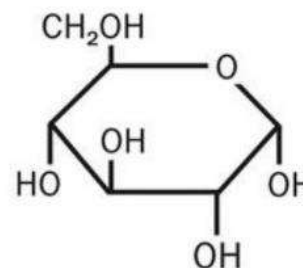
(obsah alkoholu 15-20%)



Alkohol – Víno – Cukor & Kvasinky

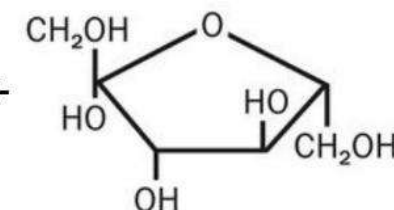


Vinič hroznorodý (*Vitis vinifera*)



glukóza

+



fruktóza



Saccharomyces cerevisiae



Fermentácia vínneho muštu

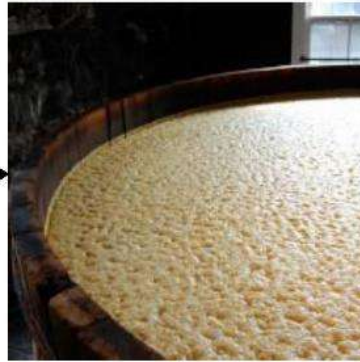




Alkohol – Whisky – Výroba



jačmenný slad



fermentácia



destilácia



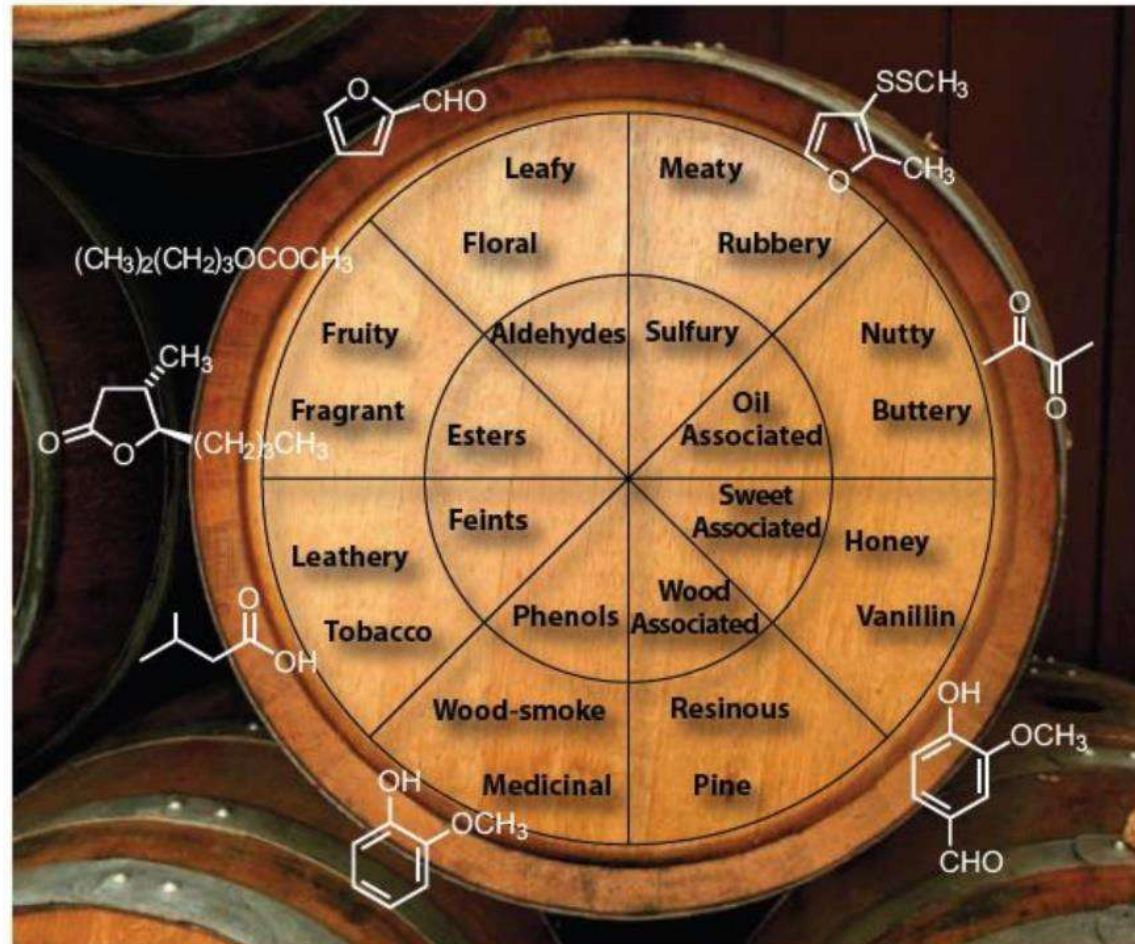
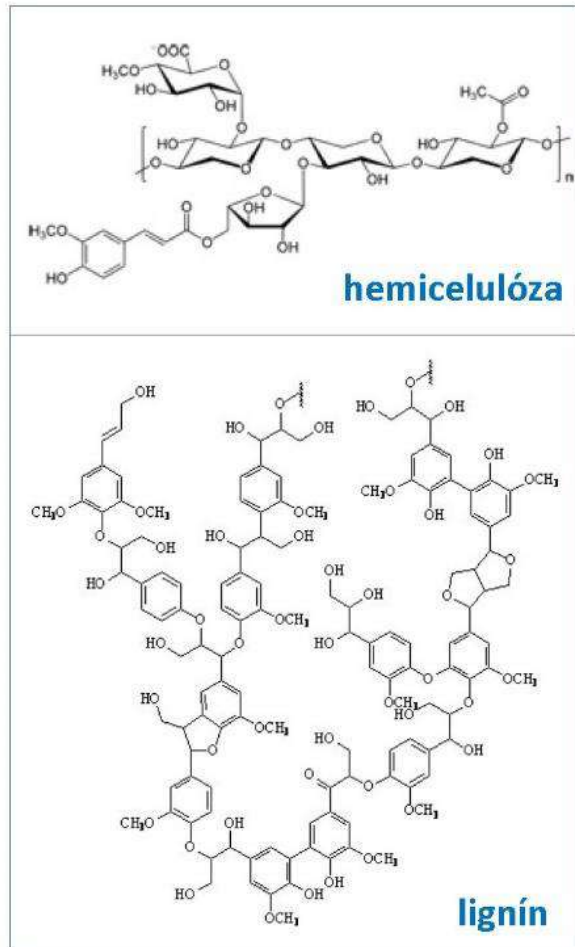
whisky



dozrievanie



Alkohol – Whisky – Dub & Senzorika





Konzumácia alkoholu – Promile & Efekty



Koncentrácia etanolu v krvi	Fyziologické účinky
$\leq 0.29 \text{ ‰}$ ($\leq 0.29 \text{ ml/L}$)	žiadne viditeľné efekty
0.30 - 0.99 ‰ (0.3 - 0.99 ml/L)	eufória, relaxácia, neistá chôdza, strata koncentrácie
1.00 - 1.49 ‰ (1 - 1.49 ml/L)	mierna opitosť, strata zábran, ataxia
1.50 - 1.99 ‰ (1.5 - 1.99 ml/L)	stredná opitosť, afektivita, bľabot, vrávoranie
2.00 - 2.99 ‰ (2 - 2.99 ml/L)	ťažká opitosť, blúznenie, zvracanie
3.00 - 3.99 ‰ (3 - 3.99 ml/L)	otrava alkoholom, poruchy vedomia, zástava srdca
$\geq 4.00 \text{ ‰}$ ($\geq 4 \text{ ml/L}$)	komatózny stav, riziko smrti ($LD_{50} = 5 \text{ ‰}$)

$\text{‰} = \frac{\text{alkohol}}{0.6 \times \text{váha}}$

60kg

$\text{‰} = \frac{\text{alkohol}}{0.7 \times \text{váha}}$

80kg

16 g
500 ml

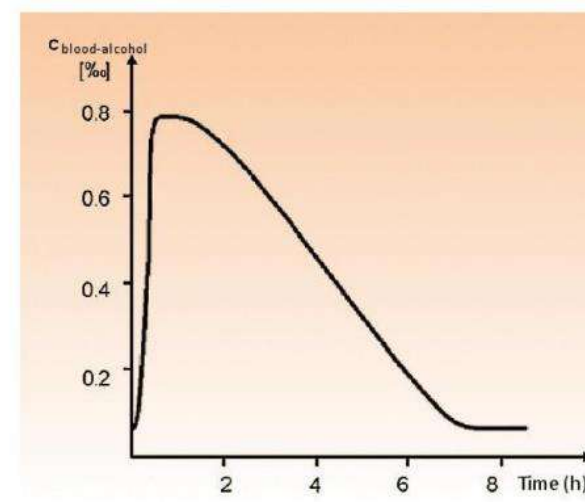
16 g
 $0.6 \times 60 \text{ kg} = 0.44 \text{ ‰}$

16 g
 $0.6 \times 80 \text{ kg} = 0.33 \text{ ‰}$

27 g
250 ml

27 g
 $0.6 \times 60 \text{ kg} = 0.75 \text{ ‰}$

27 g
 $0.6 \times 80 \text{ kg} = 0.56 \text{ ‰}$



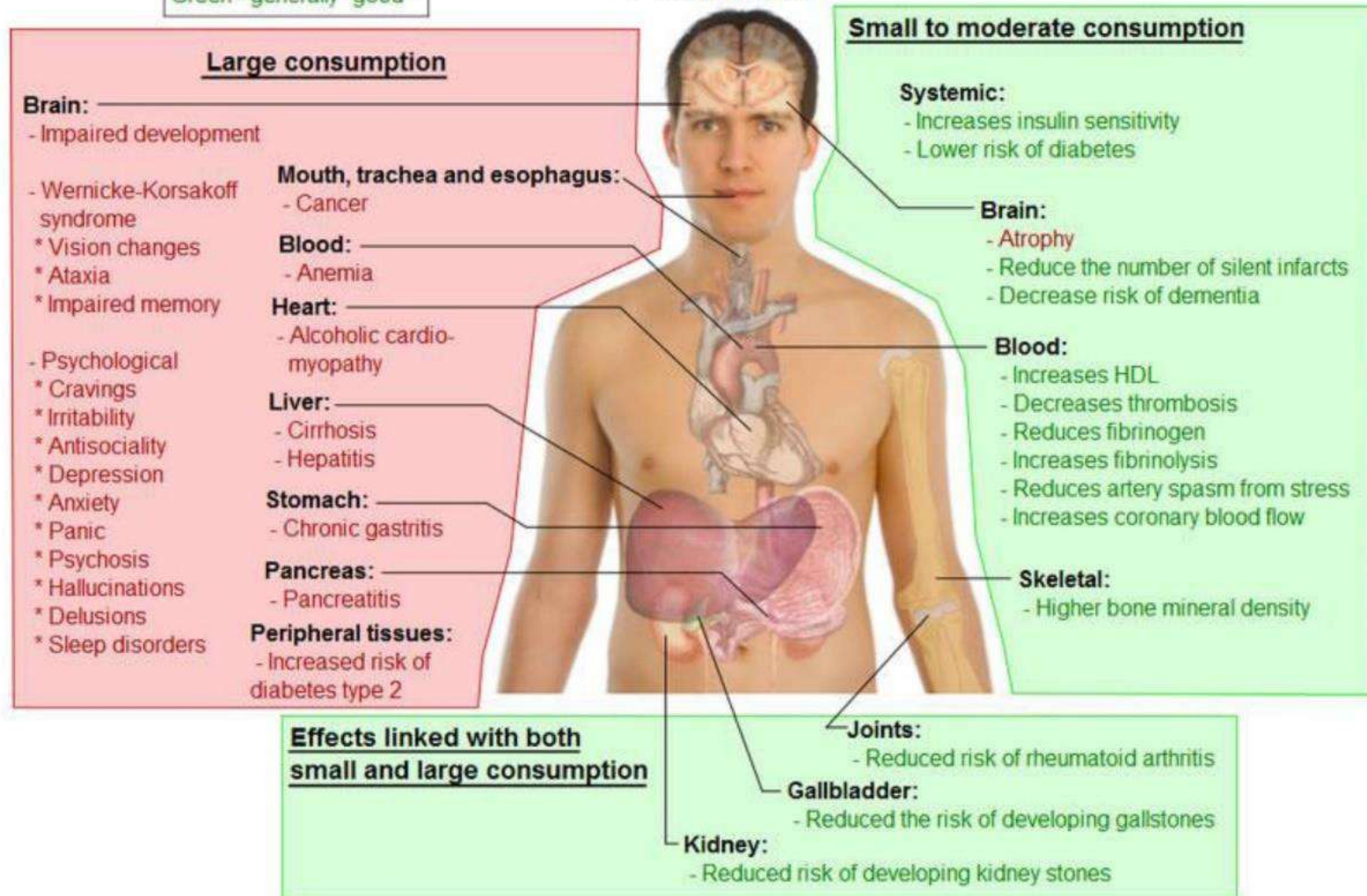


Konzumácia alkoholu – Plusy & Mínusy



Possible long-term effects of Ethanol

Red - generally "bad"
Green - generally "good"





Konzumácia alkoholu & Sex



Drink, Sir, is a great provoker.... Lechery, Sir, it provokes, and unprovokes: it provokes the desire, but it takes away the performance.

(William Shakespeare)

Macbeth (Act II., Scene III.)



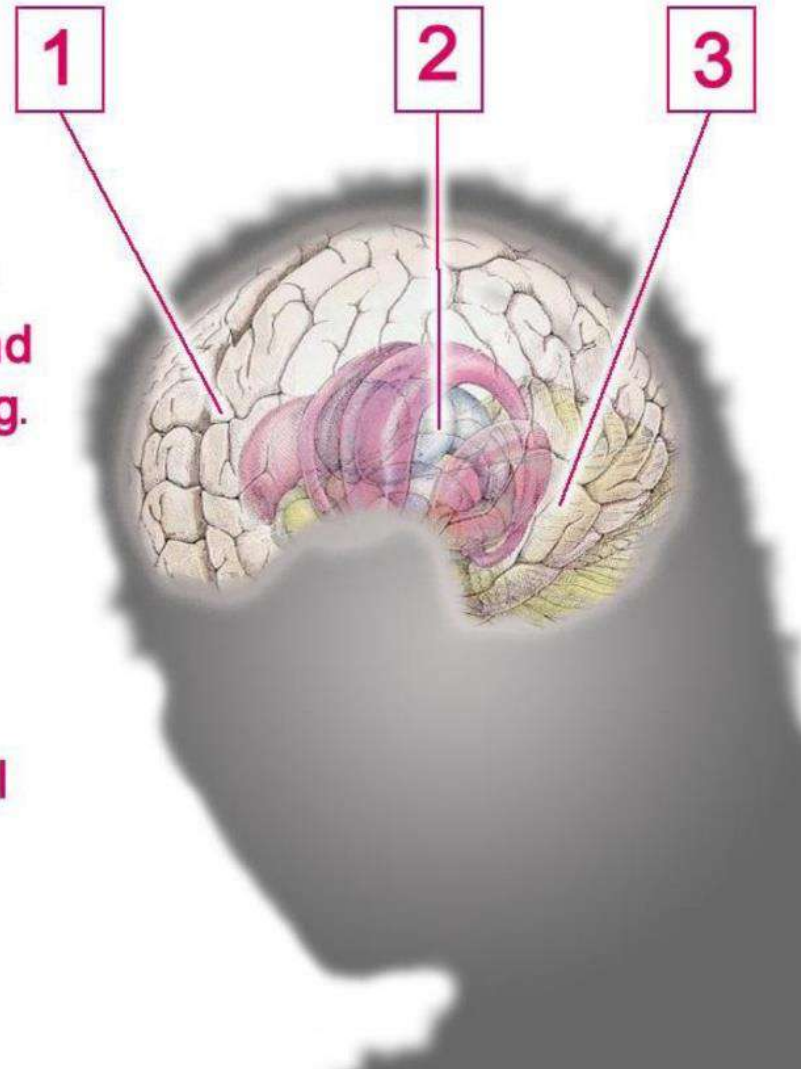


Konzumácia alkoholu & Mozog



1. First, alcohol affects the forebrain and **assaults motor coordination and decision making.**

2. Then, alcohol knocks out the midbrain, and you **lose control over emotions and increase chances of a blackout.**



3. Finally, alcohol batters the brainstem as it **affects heart rate, body temperature, appetite and consciousness, a dangerous and potentially fatal condition.**



Alkoholická opica – Symptómy



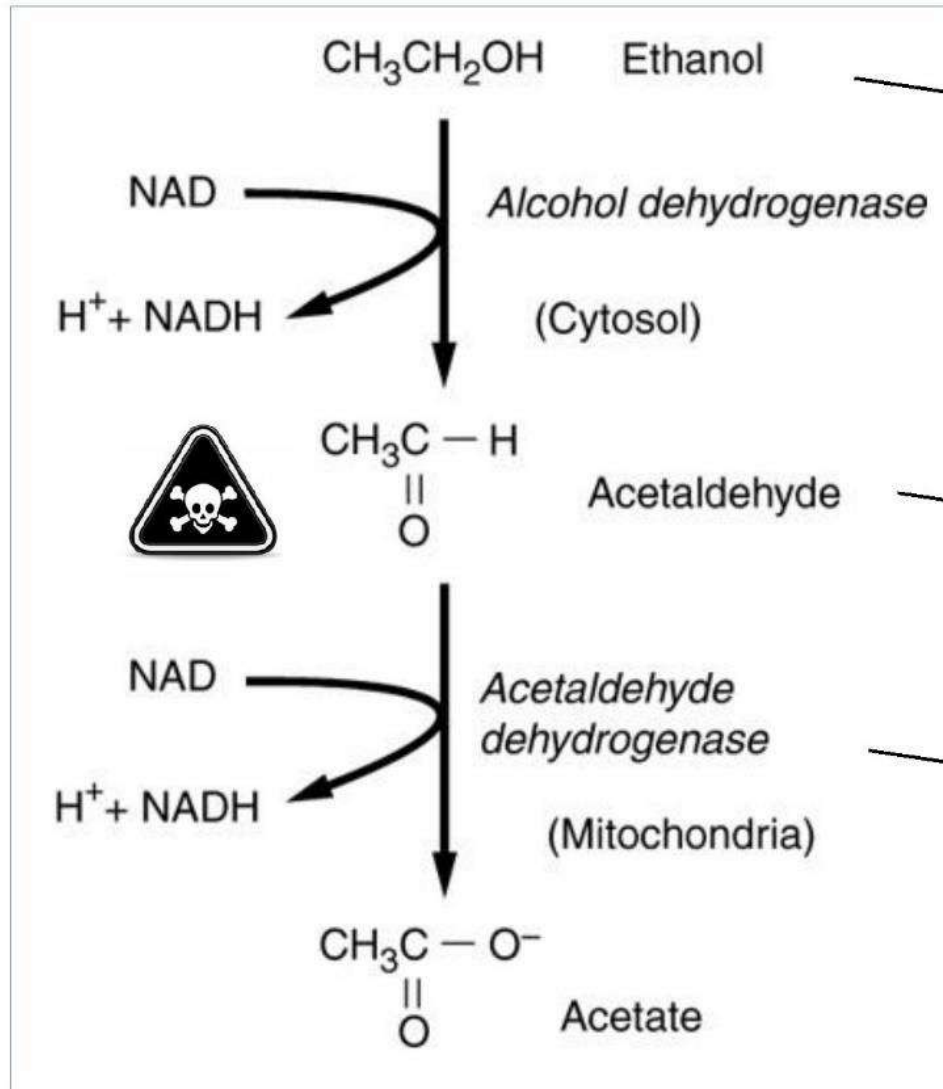
- **Veisalgia** = *kveis* (nor.) - nevoľnosť po debužírovaní + *algia* (gr.) - bolesť
- Ročná ekonomická strata USA kvôli absenciám v práci: **160 000 000 000 \$**

	Severe Cause				Mild Cause
Symptom	Cause 1	Cause 2	Cause 3	Cause 4	Cause 5
<i>Nausea/Vomiting</i>	Acetaldehyde	Gastritis			
<i>Headaches</i>	Acetaldehyde	Electrolyte Loss	Dehydration		
<i>Fatigue</i>	Poor Sleep	Electrolyte Loss	Dehydration		
<i>Brain Fog</i>	Withdrawal	Acetaldehyde	Electrolyte Loss	Dehydration	Poor Sleep
<i>Anxiety/Restlessness</i>	Withdrawal				
<i>Feeling Down/Depressed</i>	Withdrawal				
<i>Dry Mouth/Thirst</i>	Dehydration				
<i>Sensitivity to Light/Sound</i>	Acetaldehyde				





Alkoholická opica – Příčiny





Alkoholická opica – Prevencia I.



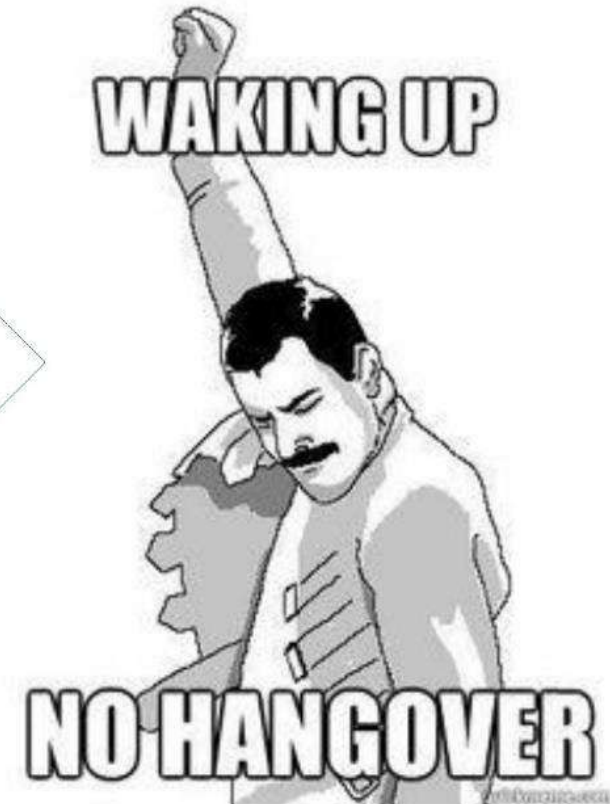


Alkoholická opica – Prevencia II.



Ázijská hruška *Nashi*
(*Pyrus pyrifolia*)

2 deci džúsu z *Nashi*
pred pitím alkoholu

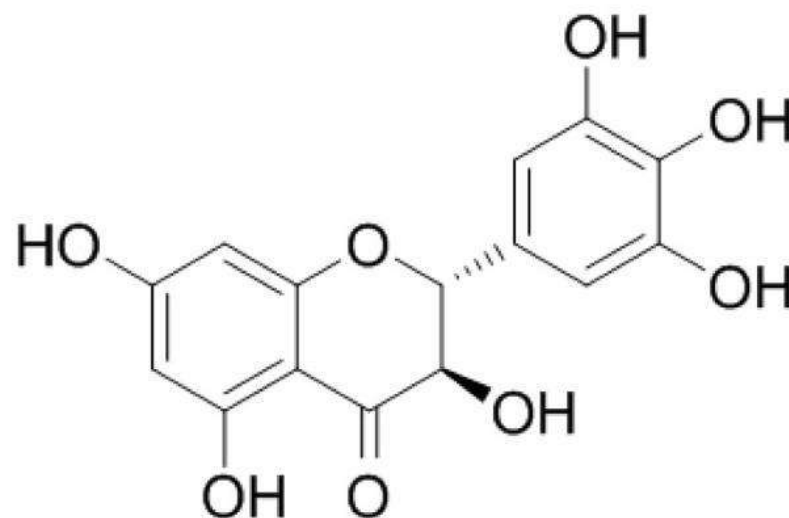




Alkoholická opica – Prírodná liečba I.



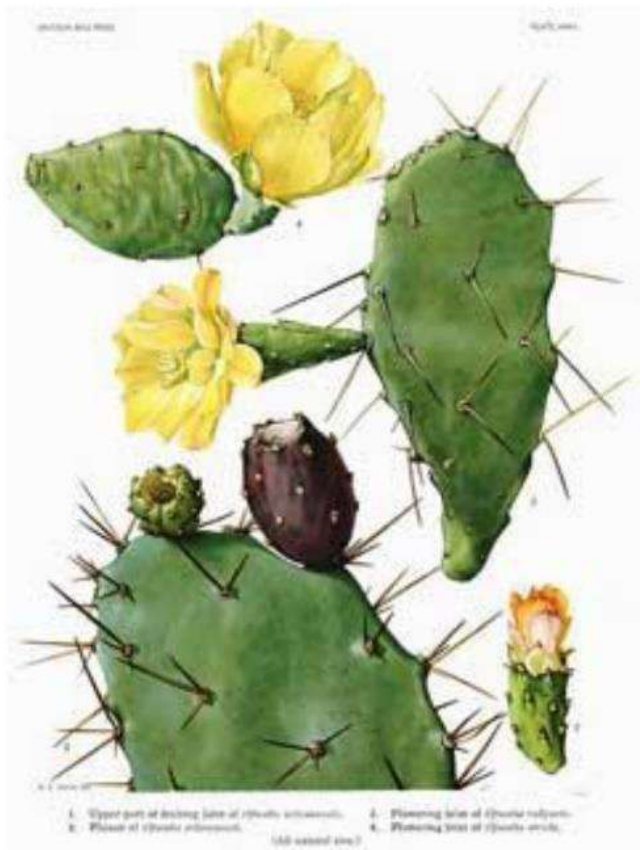
Japonský hroziakový strom
(*Hovenia dulcis*)



Dihydromyricetín (Ampeloptín)
Flavonoid s protirakovinovým účinkom



Alkoholická opica – Prírodná liečba II.



Mexická figová opuncia
(*Opuntia ficus indica*)
Inhibuje prostaglandíny = tlmí zápal



Ajurvédská bylinná zmes
(extrakt zo 7 druhov rastlín)
Hepatoprotektívne účinky



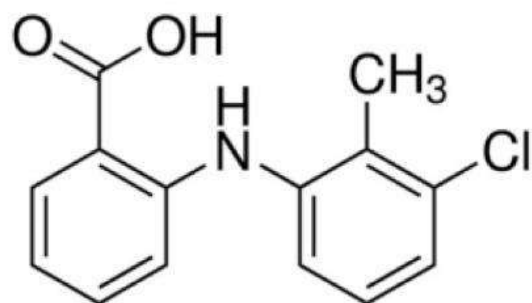
Alkoholická opica – Syntetický prístup I.



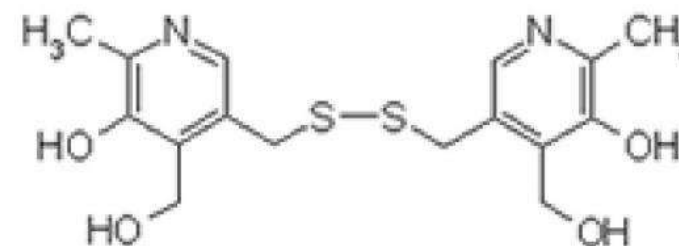
Intravenózní roztok
Protipícháči auto busy v Las Vegas
(glukóza, elektrolyty, vitamíny)
Průhledná 150\$ (neobvlekněte se)
90\$ (neobvlekněte se)



Alkoholická opica – Syntetický prístup II.



Clotan (Tolfedine)
Inhibitor prostaglandínov
Protizápalové antimigrenikum



Pyritinol (Encephabol)
Analóg vitamínu B₆
Liečba kognitívnych porúch

A na záver...

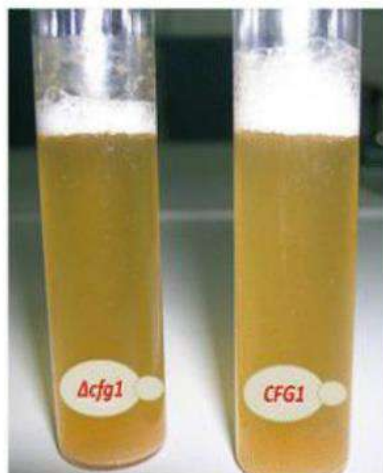


I have taken more out of alcohol than alcohol
has taken out of me.

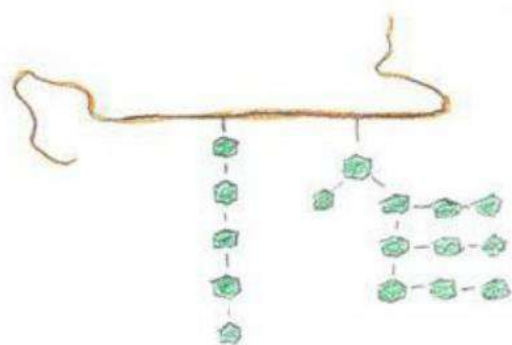
(Winston Churchill)



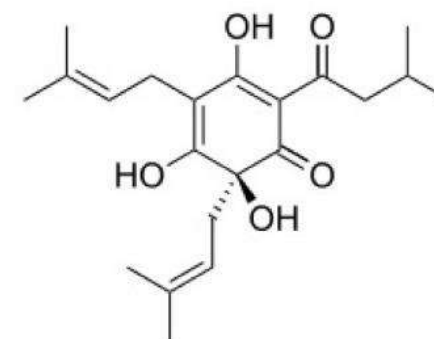
Alkohol – Pivo – Pena



- **Bublínky** obsahujúce CO_2 sú obalené **bielkovinami kvasiniek** a **jačmeňa**, stabilizované kyselinami **chmeľu**.
- Pena je **najstabilnejšia** pri **5%** obsahu alkoholu, **nižšej** teplote ($< 10^\circ\text{C}$) a v **mierne** kyslom prostredí (pH ~ 4.6).
- Kvasinkový gén **CFG1** je kľúčový pre tvorbu pívnej peny.
- **Dobrá rada: čistý a odmastený pohár bez saponátu !!!**



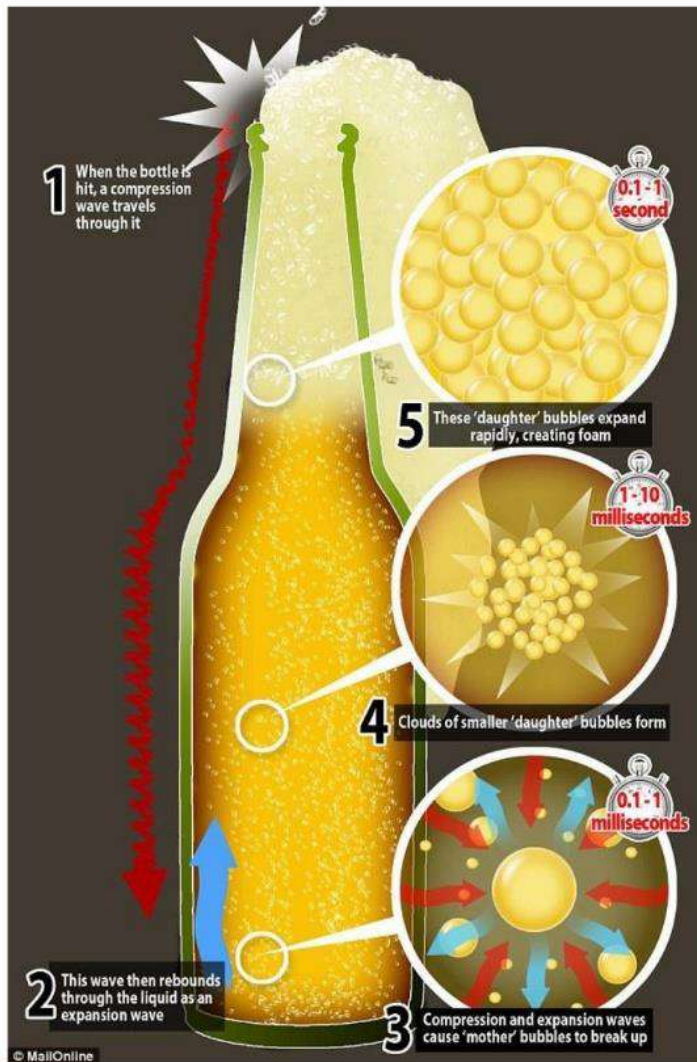
manoproteín



humulón



Alkohol – Pivo – Penová fontána



1. **Kompresná** vlna postupuje fľašou nadol.
2. Nárazom na dno vzniká **expanzná** vlna.
3. Stretom vln praskajú „**materské**“ bubliny.
4. To spôsobí vznik „**dcérskych**“ bubliniek.
5. Tie rýchlo expandujú a pivo **vyšumí**...





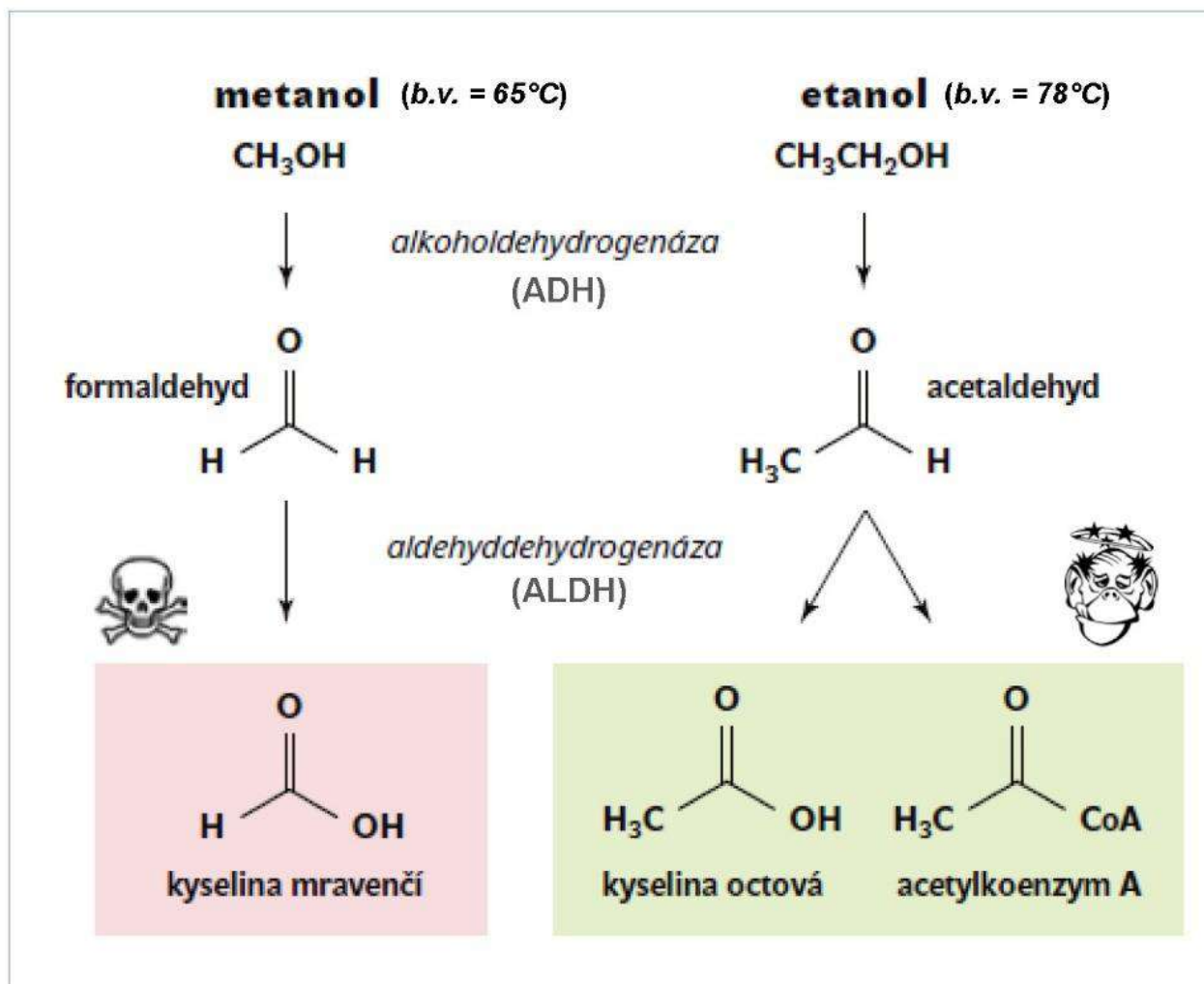
Alkoholická opica – Dôsledky



- **Dehydratácia** - etanol je **diuretikum**, stratu tekutín zvyšuje aj **zvracanie** a **hnačka**.
- **Hypoglykémia** - **znížená hladina glukózy** zapríčiňuje celkovú **slabosť** a zmenu nálady.
- **Acidóza** - zvýšená akumulácia **kyseliny mliečnej** indukuje **bolesť hlavy** a **zvracanie**.
- **Bolesť hlavy** - etanol **rozširuje cievy** a ovplyvňuje produkciu **neurotransmitterov**.
- **Tráviace ťažkosti** - tvrdý alkohol (> 20%) **dráždi** sliznicu žalúdka a spôsobuje **gastritídu**.
- **Poruchy spánku** - etanol je **sedatívum**, avšak „opitý“ spánok je krátky a **neregeneruje**.
- **Nepravidelný biorytmus** - zmena koncentrácie **hormónov** hypofýzy spôsobuje „**jet lag**“.



Metanol vs. Etanol – Smrt' vs. Opica



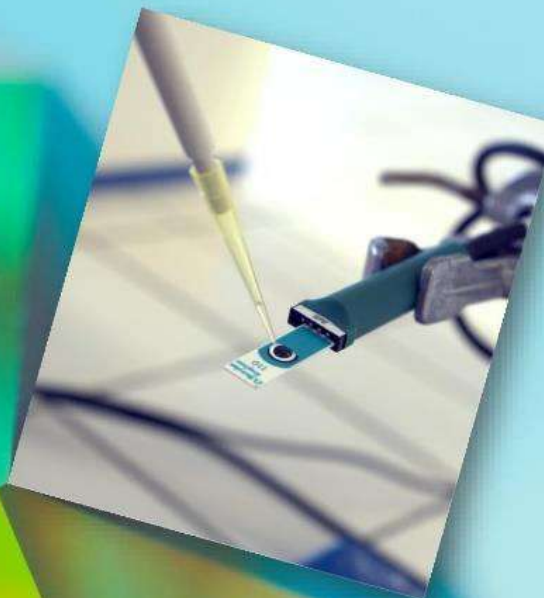
Biosenzory ako detekčné systémy v praxi

Katarína Nemčeková

Oddelenie anorganickej technológie, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika. e-mail: katarina.nemcekova@stuba.sk

BIOSENZORY AKO
DETEKČNÉ SYSTÉMY
V PRAXI

Ing. Katarína Nemčeková, PhD.



OUTLINES

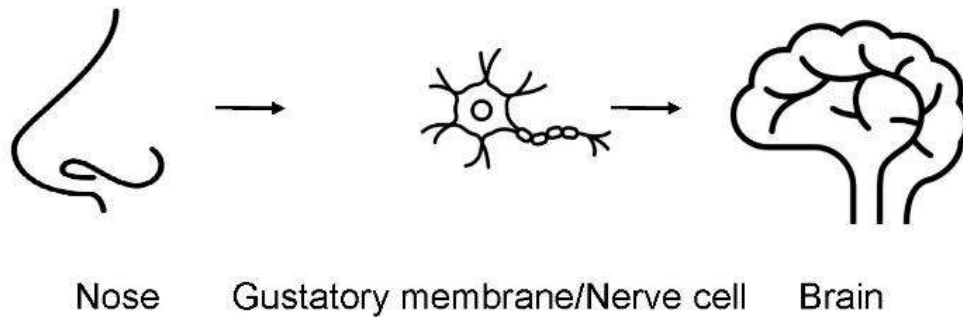
Conception of biosensors

Construction parts of biosensors - bioreceptors and transducers

Selected types of biosensors

Applications in practise

Concept of biosensors



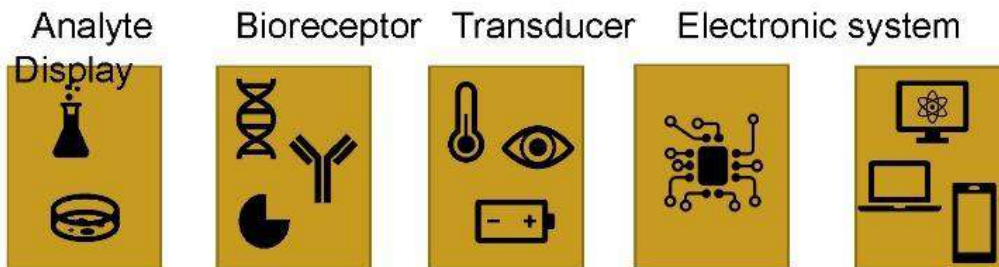
A biosensor is a compact analytical device comprising a biological or biologically derived distinguishing component (receptor) integrated into or closely connected to a physical or physicochemical transducer.

The usual role of a biosensor is to provide discrete or continuous digital electronic signals that are proportional to an individual analyte or group of analytes.

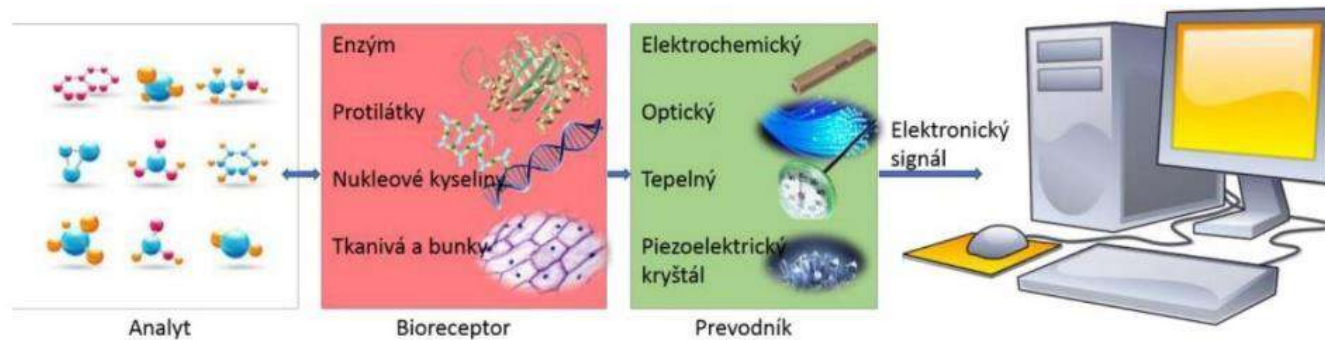
A biological receptor is a macromolecule, cell, or tissue able to recognize the target analyte.

A transducer is a device capable of changing a signal of a biological receptor to a measurable analytical signal.

The processor converts the measured signal into data (number, color quantity) which can be interpreted by the user.



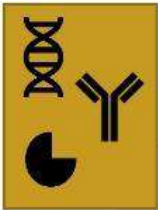
Concept of biosensors



A biological receptor is a macromolecule, cell, or tissue able to recognize the target analyte.

A transducer is a device capable of changing a signal of a biological receptor to a measurable analytical signal.

The processor converts the measured signal into data (number, color quantity) which can be interpreted by the user.



Bioreceptors



Biological

- Biocatalytic: enzymes, cells, fibers, microorganisms
- Non-biocatalytic (bioaffinity): antibodies,

Biomimetic

- oligopeptides
- oligosaccharides
- peptide nucleic acids, PNA (analog of DNA: sugar-phosphate chain is substituted with N-(2-aminoethyl)-glycine)
- aptamers (ligands selected in non-biological conditions)
- imprints (synthetic polymers with functional groups)
- ribosomes (RNA-ses that catalyze RNA strand breaks)



Transducers

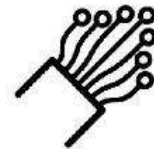
Electrical / Electrochemical

1. Potentiometry
2. Voltammetry
3. Amperometry
4. Conductometry
5. Impedimetry



Optical

1. Absorption
2. Luminiscence
3. Visual/colorimetric

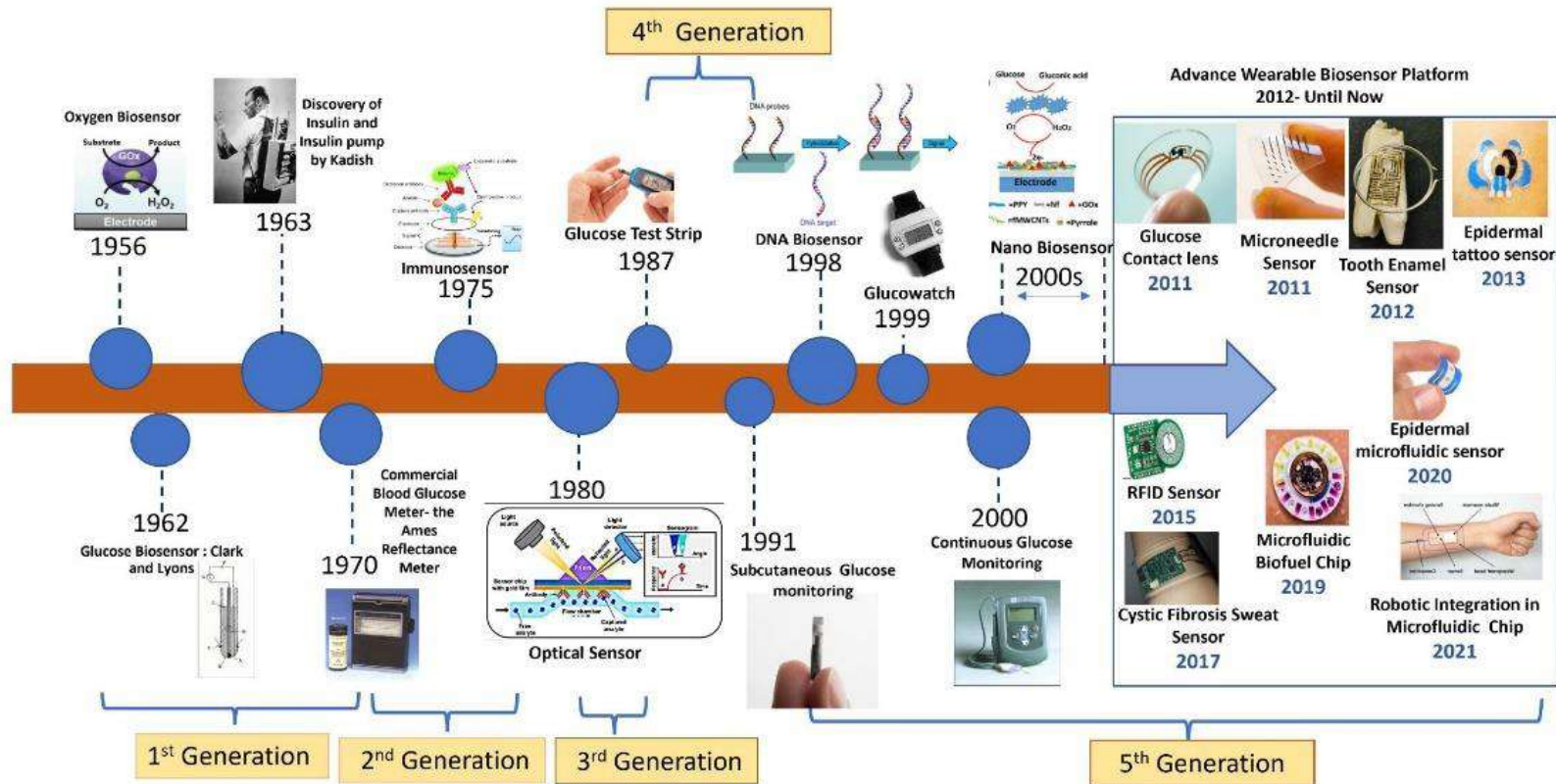


Physical (changes in acceleration, pressure, strain, temperature or force and their conversion into an electrical voltage)

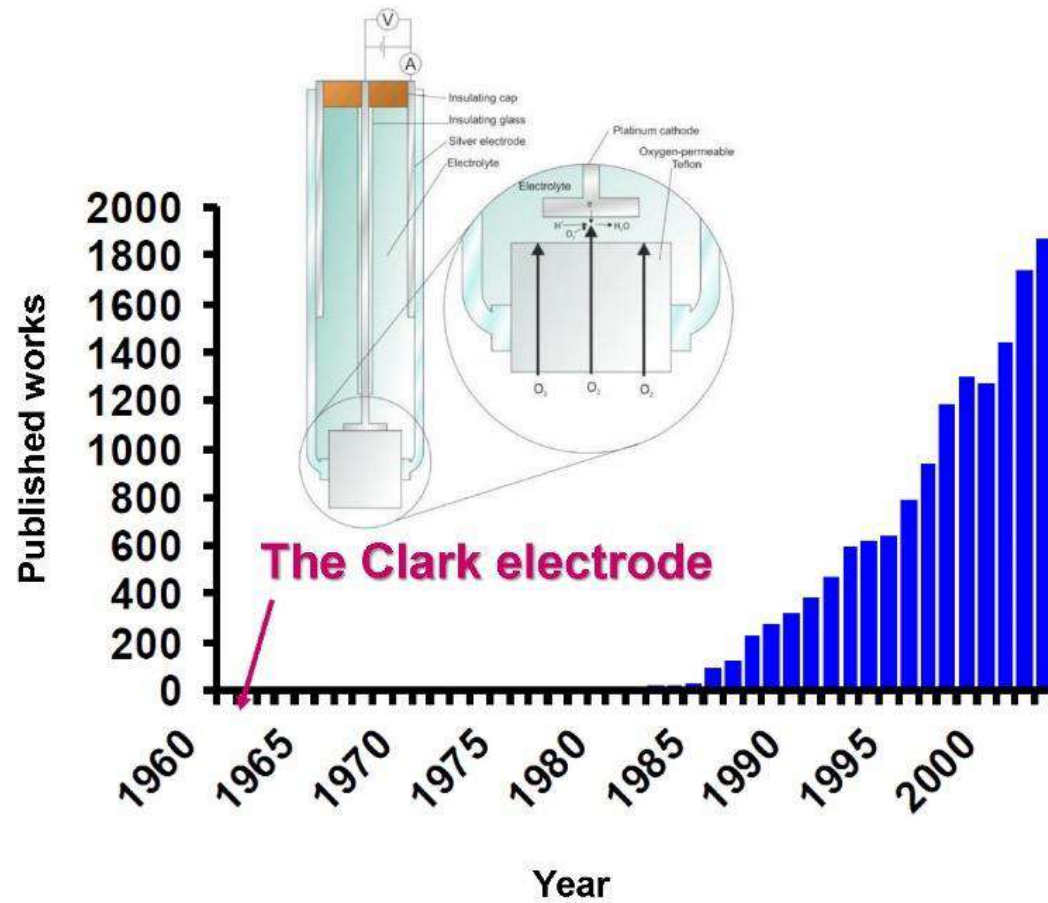
1. *Thermal*
2. *Piezoelectric*
 - a) Quartz crystal microbalance
 - b) Surface acoustic waves

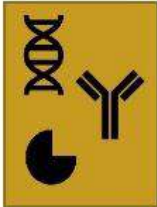


Over time development of biosensors



Over time development of biosensors





Immobilization techniques

Adsorption (physical, chemical) – simple

Covalent binding – very stable

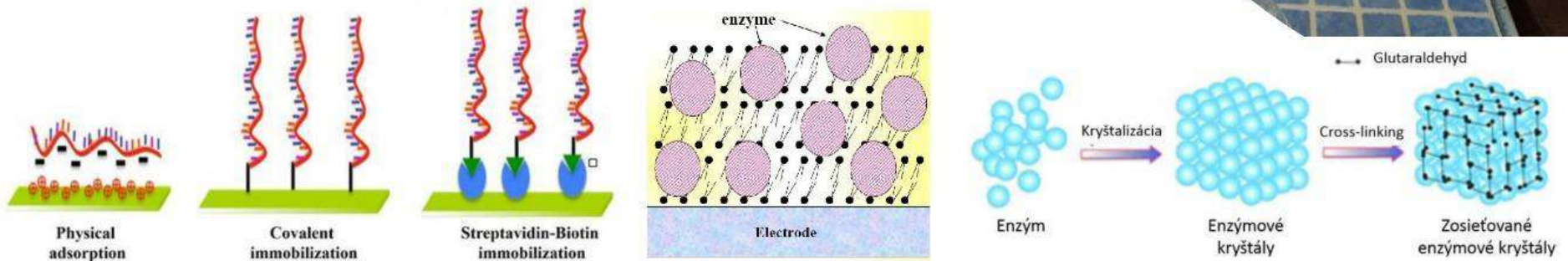
Streptavidin-biotin interaction

Microencapsulation in an inert membrane (cellulose acetate)

Lipid membranes

Fixation in polymers (polyacrylamide, polypyrrole)

Cross-linking agents (glutaraldehyde)



Comparison of immobilization techniques

Immobilization Method	Interaction or Reaction	Advantages	Drawbacks
Physical Adsorption	Charge-charge interaction or Hydrophobic interaction	Simple	Desorption by change of ionic strength or pH
		Fast	Random orientation
		Direct method (no linker molecules)	Desorption by detergent
		Suitable to DNA, RNA, and PNA	Problem of crowding effect and poor reproducibility
Covalent bonding	Chemical bonding	Good stability	Use of linker molecules
		High binding strength	Slow, Irreversible
		Use during long term	Problem of crowding effect
			Island formation
Streptavidin-Biotin interactions	Specific Streptavidin-Biotin interaction	Improved orientation	Expensive, Slow
		High specificity and functionality	Problem of crowding effect
		Well-controlled	Use of biocompatible linker
		Reversible	Poor reproducibility



Transducers

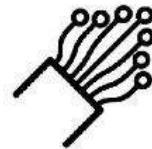
Electrical / Electrochemical

1. Potentiometry
2. Voltammetry
3. Amperometry
4. Conductometry
5. Impedimetry



Optical

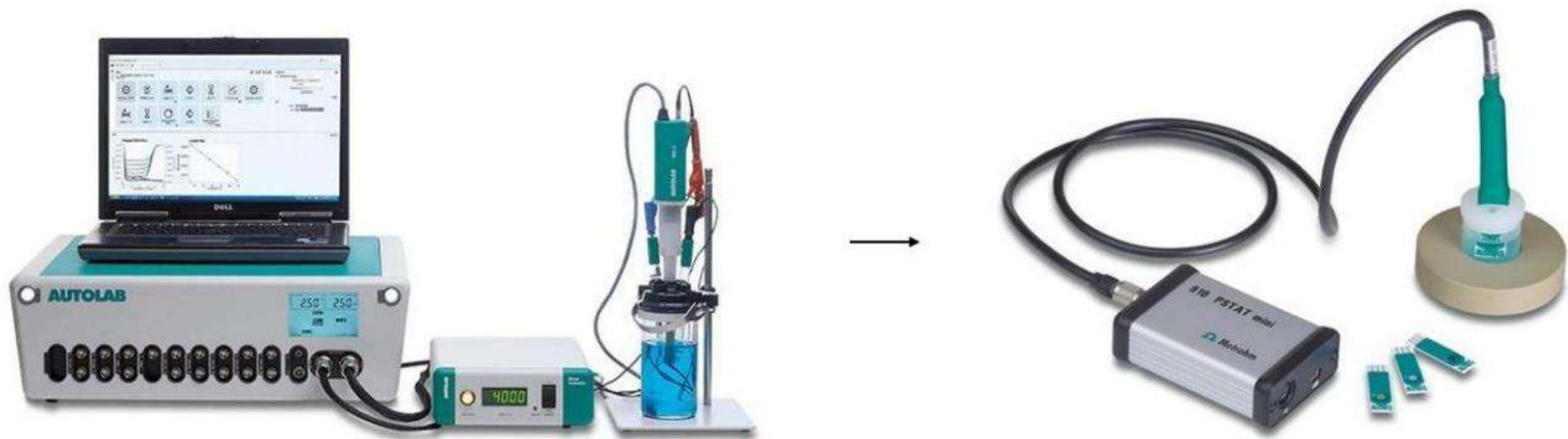
1. Absorption
2. Luminiscence



Physical (changes in acceleration, pressure, strain, temperature or force and their conversion into an electrical voltage)

1. *Thermal*
2. *Piezoelectric*
 - a) Quartz crystal microbalance
 - b) Surface acoustic waves





ELECTROCHEMICAL SYSTEM



Electrode materials



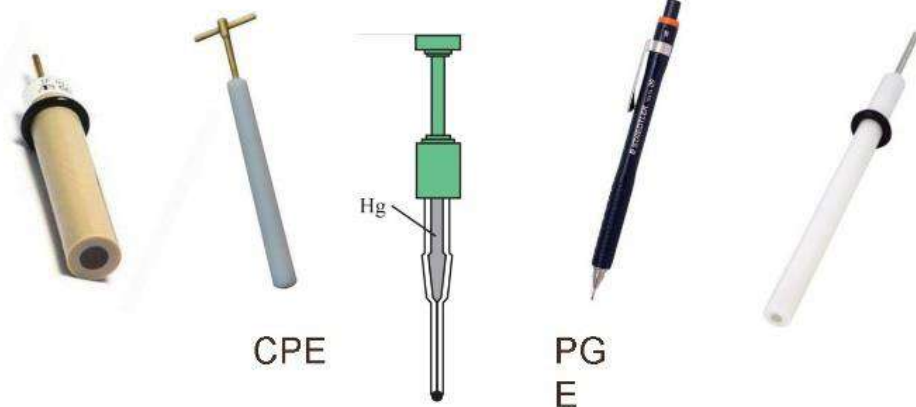
Metal electrodes

- Mercury electrode
 - dropping mercury electrode (DME)
 - static mercury drop electrode (SMDE)
 - hanging mercury drop electrode (HMDE)
 - mercury film electrode (MFE)
- Bismuth electrode
- Gold electrode
- Silver electrode
- Platinum electrode

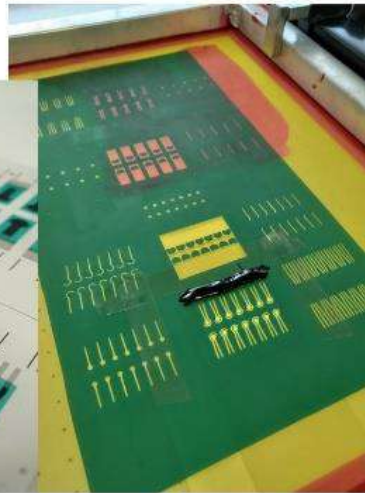
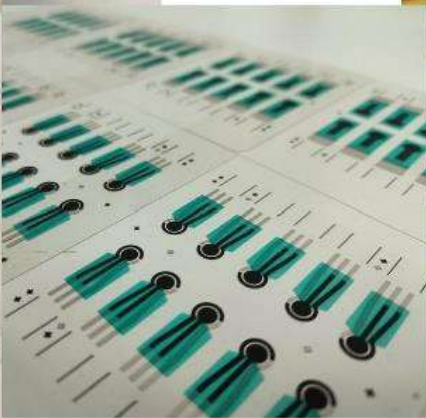
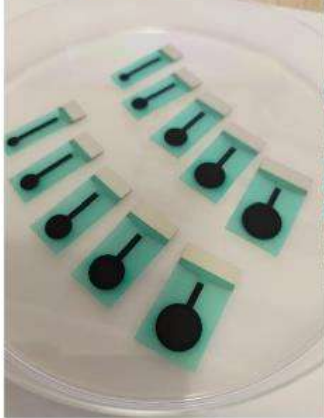
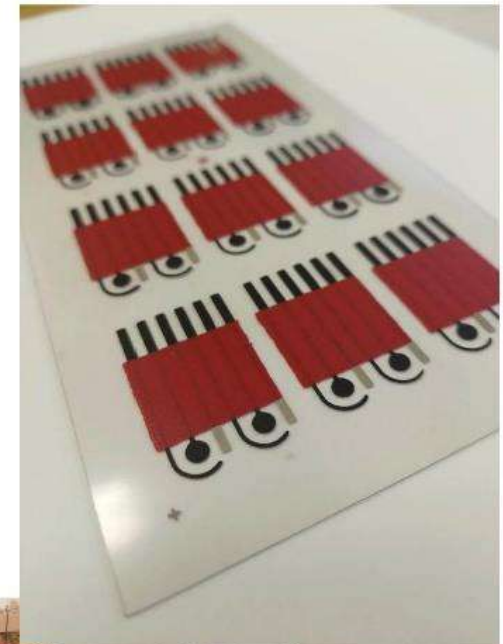
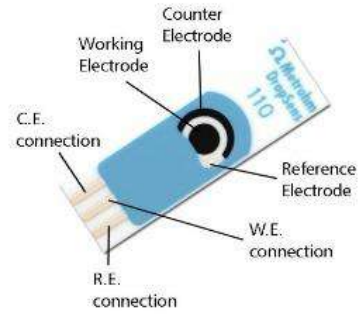
- Boron doped diamond electrode (BDDE)

Carbon-based electrodes

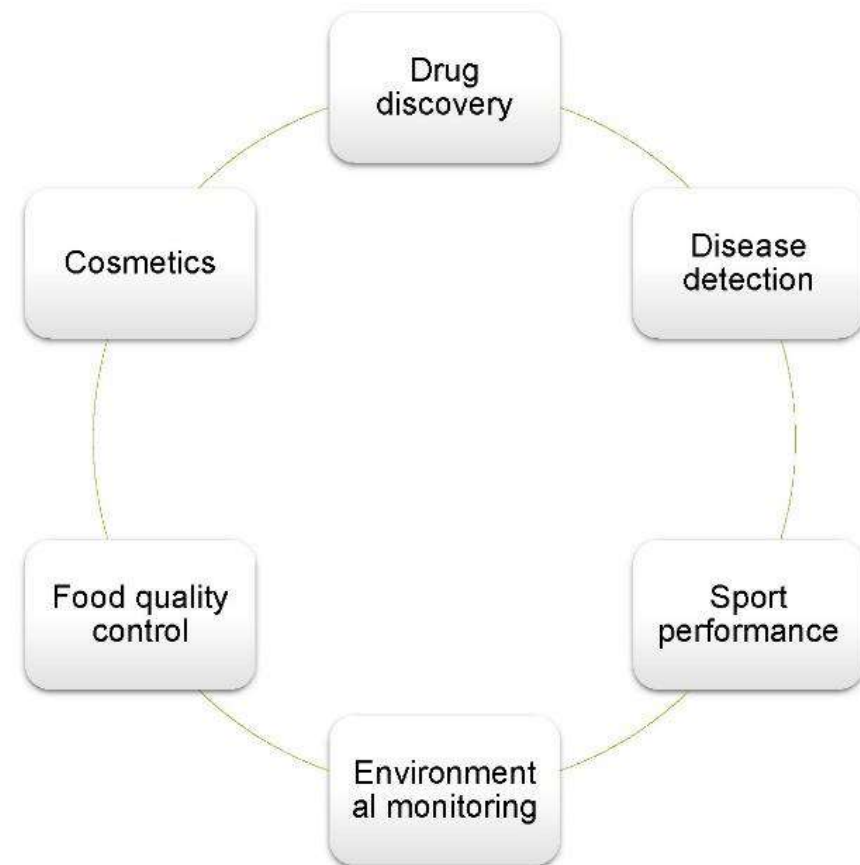
- Glassy carbon electrode (GCE)
- Highly oriented pyrolytic graphite electrode (HOPGE)
- Carbon paste electrode (CPE)
- Pencil graphite electrode (PGE)



Screen-printing process

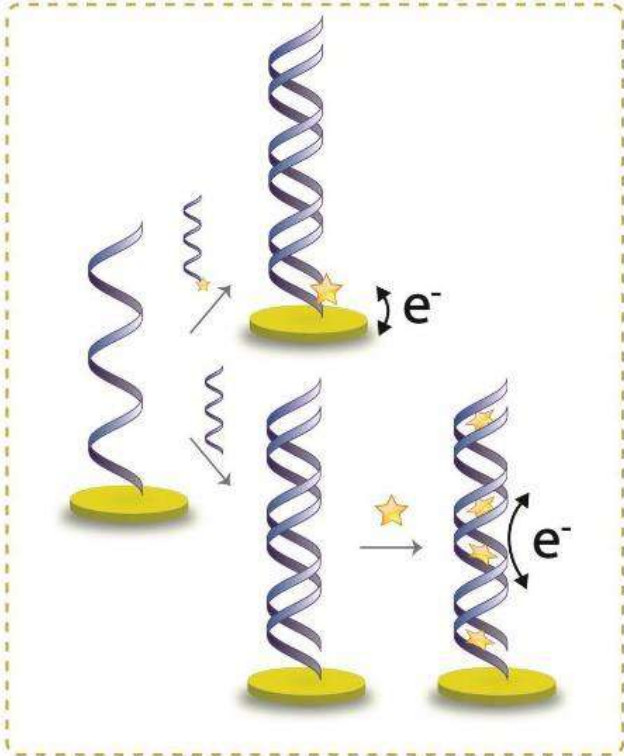


BIOSENSOR APPLICATIONS

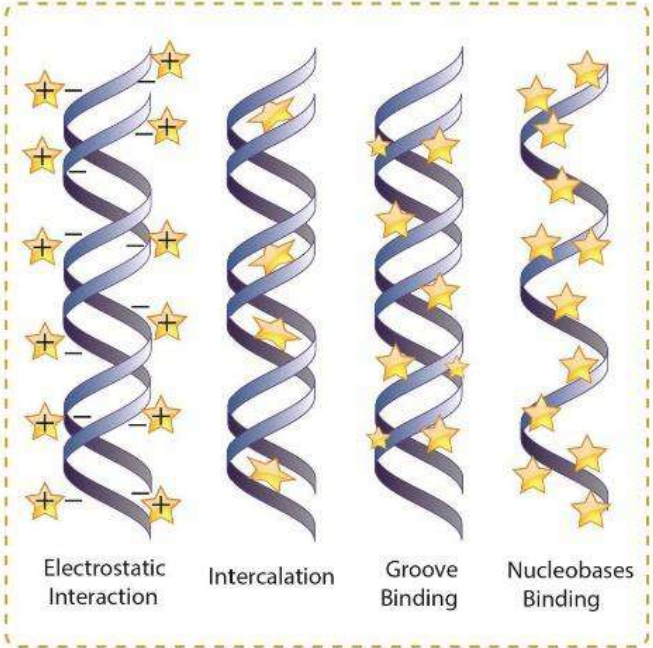


Nucleic acids-based biosensors

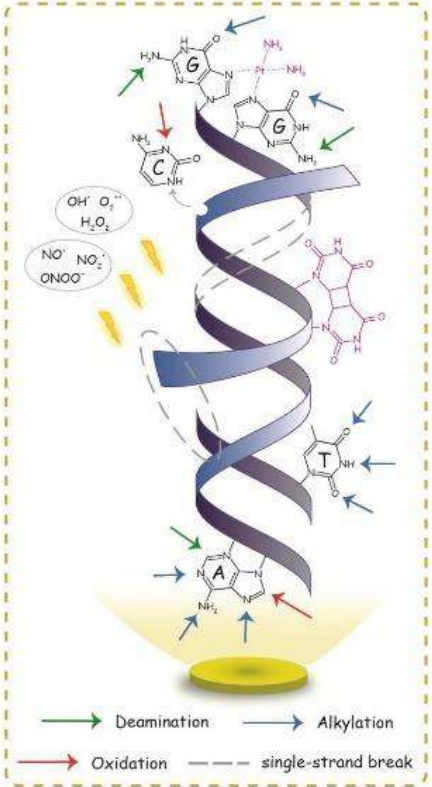
Principles



Hybridization



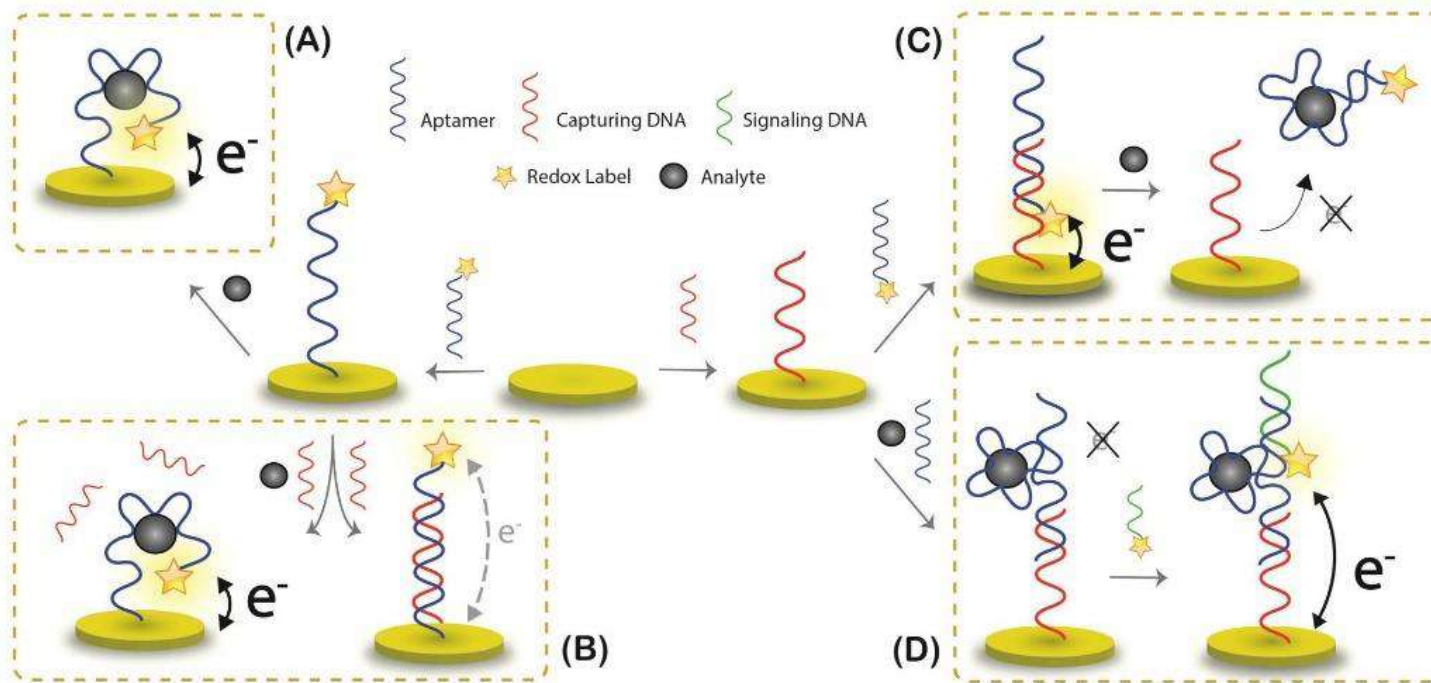
Association interactions



DNA damage

Nucleic acids-based biosensors

Detection modes



(A) Target-induced structure switching

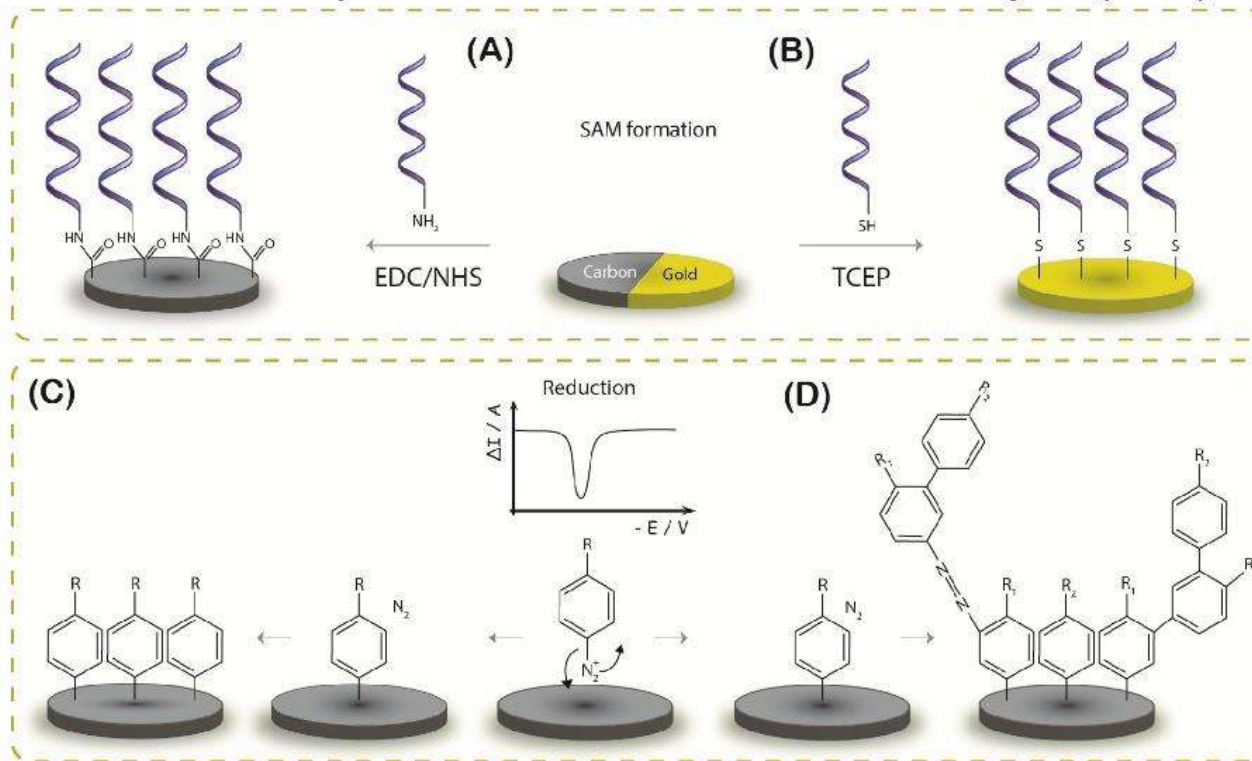
(B) Competition-based replacement

(C) Target-induced displacement

(D) Sandwich-type

Nucleic acids-based biosensors

Immobilization possibilities – self-assembled monolayers (SAM)

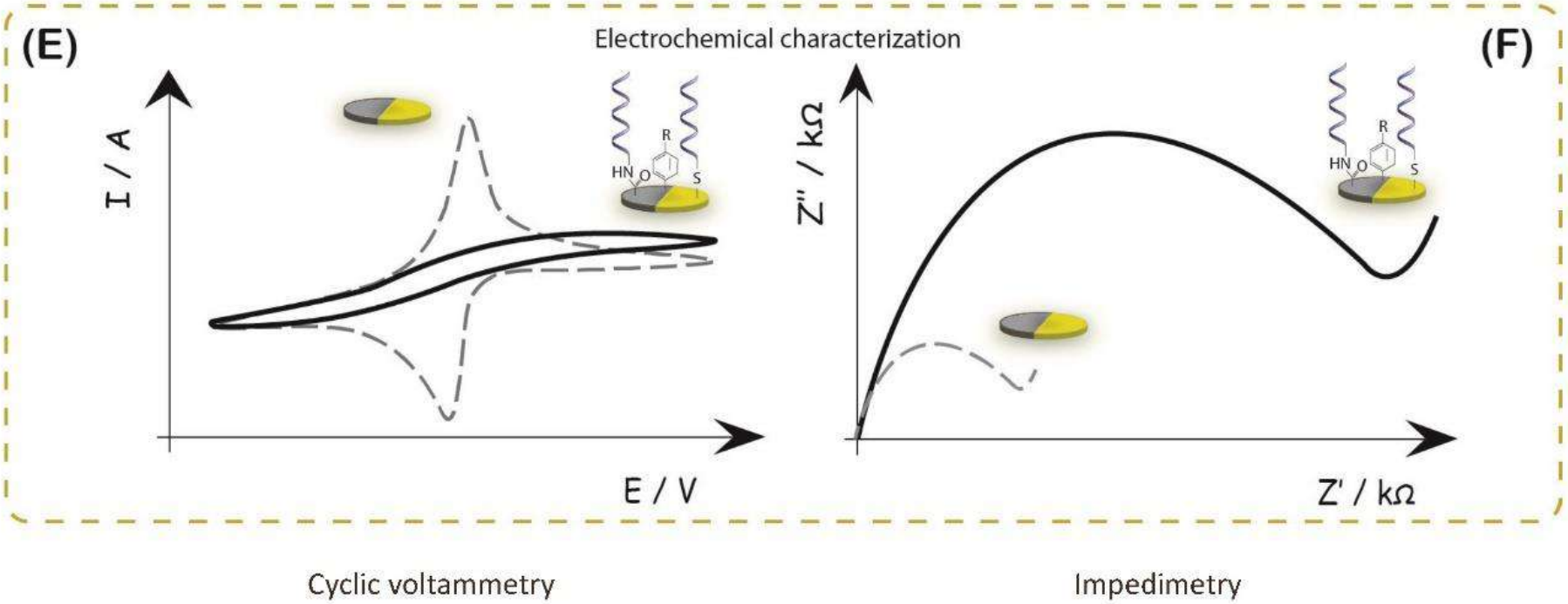


(A) Peptide (HN-CO) bonded layers (B) Thiol (HS-Au) bonded layers

Electrografting of single (C) and multiple (D) layers

Nucleic acids-based biosensors

SAM characterization



Electrochemical impedance spectroscopy



Versatile



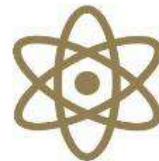
Sensitive



Noninvasive technique that
can be used for on-line
analysis and diagnostics



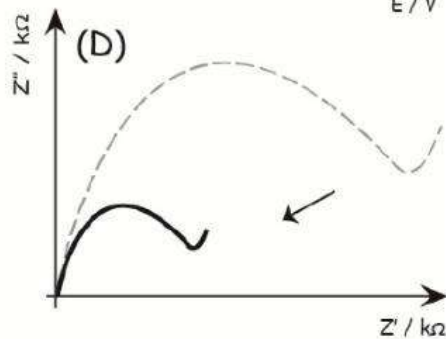
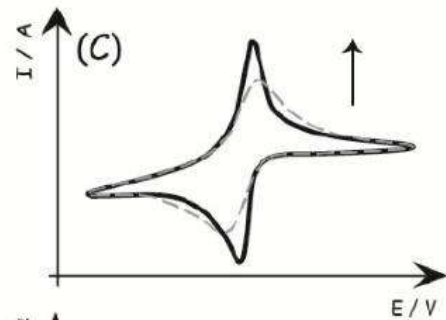
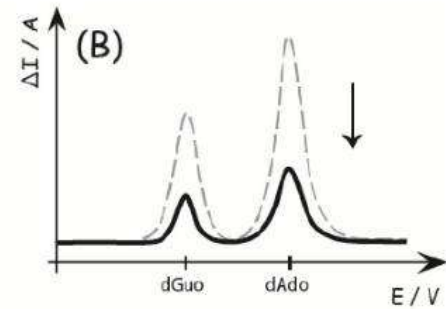
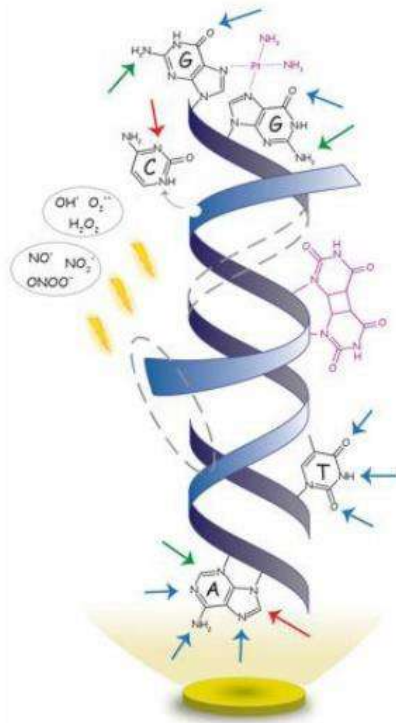
On-line and off-line analysis of
the status of electrodes,
monitors and probes



Processes as adsorption, charge-
and mass-transport, and kinetics at
electrode-media interfaces



Development of sensors for
monitoring rates of materials'
degradation, such as metal
corrosion and biofouling of
implantable medical devices



Electrochemical impedance spectroscopy

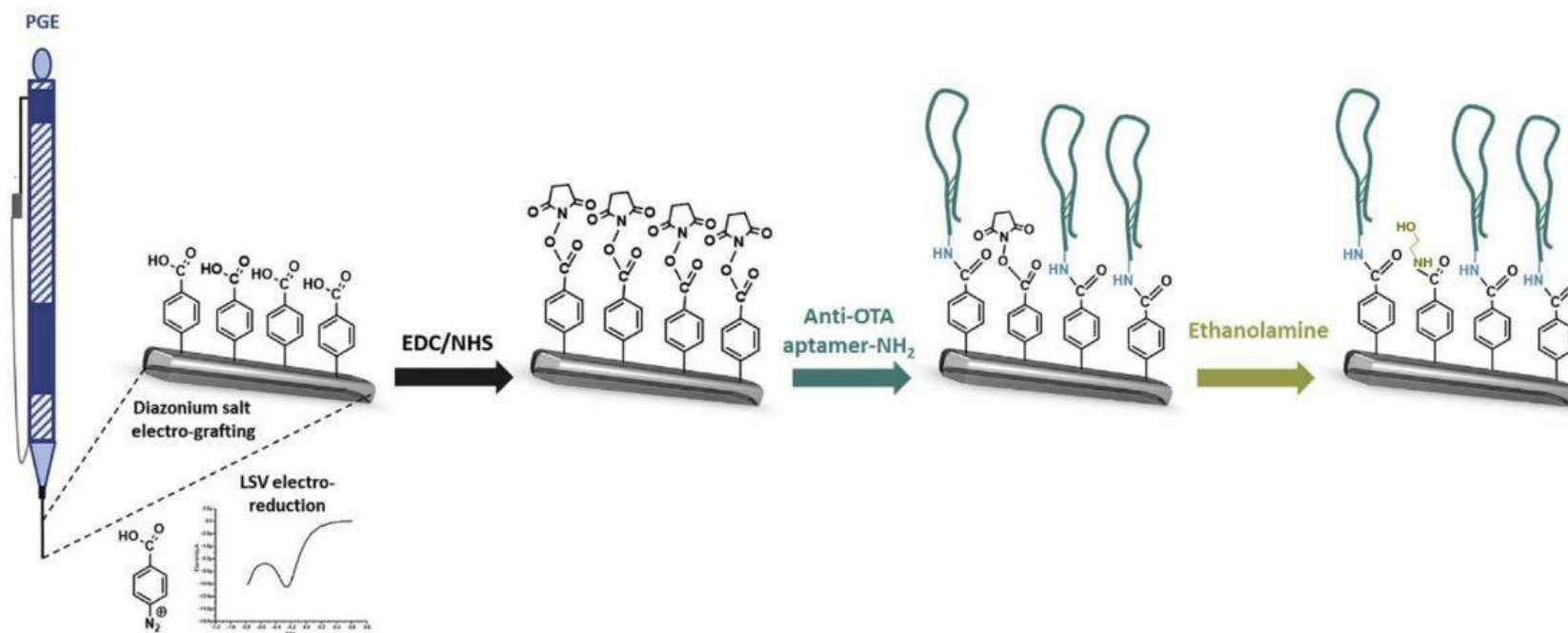
Impedance is a more general concept than either pure resistance or capacitance, as it takes the phase differences between the input voltage and output current into account.

Like resistance, impedance is the ratio between voltage and current, demonstrating the ability of a circuit to resist the flow of electrical current, represented by the "real impedance" term, but it also reflects the ability of a circuit to store electrical energy, reflected in the "imaginary impedance" term.

Impedance can be defined as a complex resistance encountered when current flows through a circuit composed of various resistors, capacitors, and inductors.

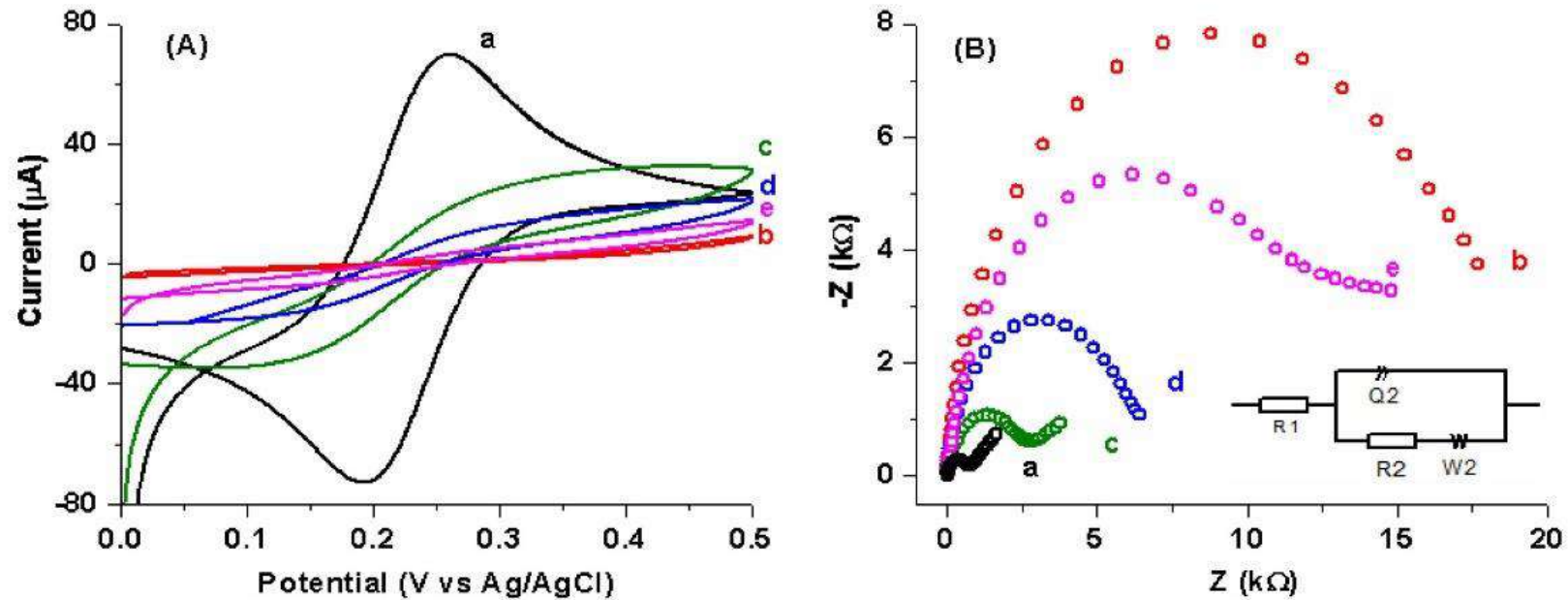


Impedimetric aptasensor for ochratoxin A



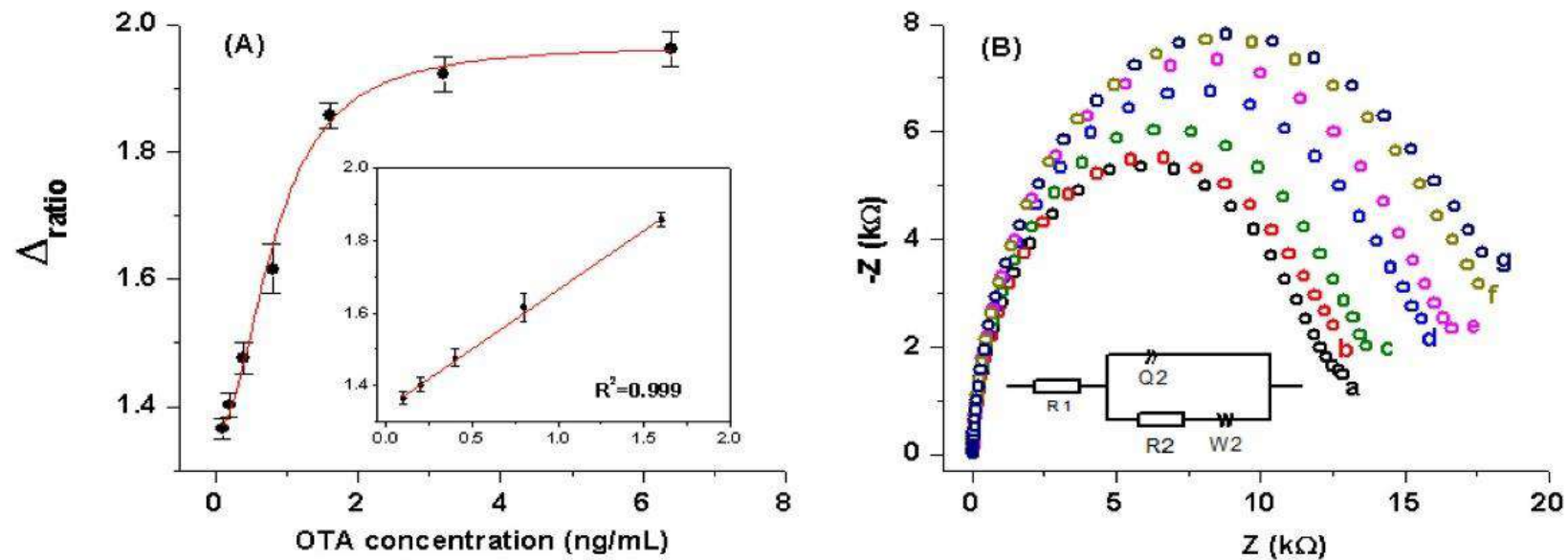
Stepwise fabrication process of the PGE-based aptasensor for OTA detection

Stepwise characterization



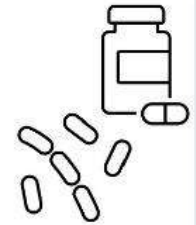
(A) cyclic voltammograms of 1 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ in PB at 100 mV s^{-1} (B) Nyquist plot of EIS analysis for (a) bare PGE (b) 4-CP-modified PGE (c) activation of COOH groups on PGE (d) the immobilization of $0.8 \text{ } \mu\text{M}$ aptamer (e) after the incubation of aptasensor in 0.1 ng/ml OTA

Detection of ochratoxin A in beer



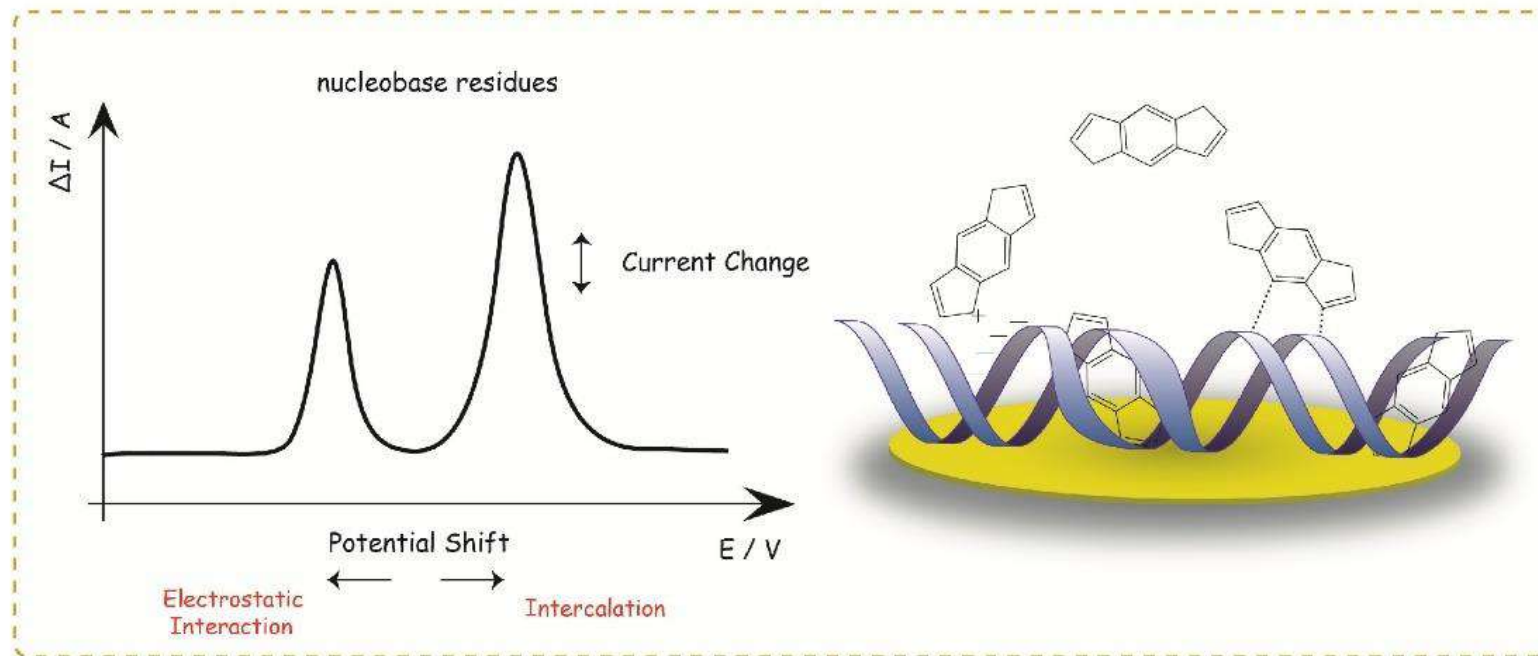
(A) Variations in Δ_{ratio} values with increasing concentration of OTA from 0.1 ng/mL to 6.4 ng/mL after the incubation time of 120 min with a linear response of aptasensor to increasing OTA concentration as an inset (B) Nyquist plots of anti-OTA-APT modified PGEs with different concentrations of OTA (ng/mL)

DNA-drug interactions

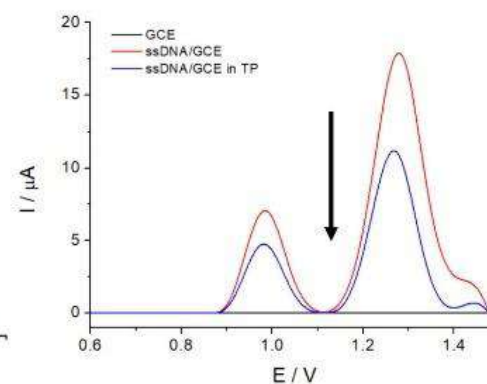
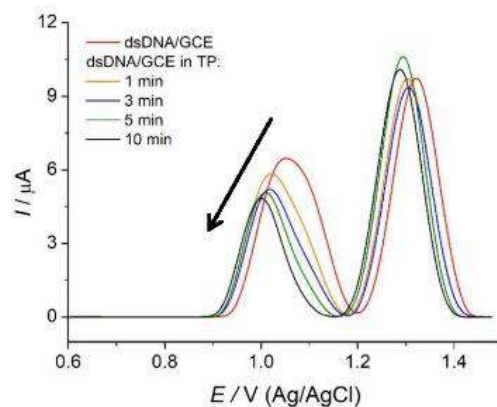
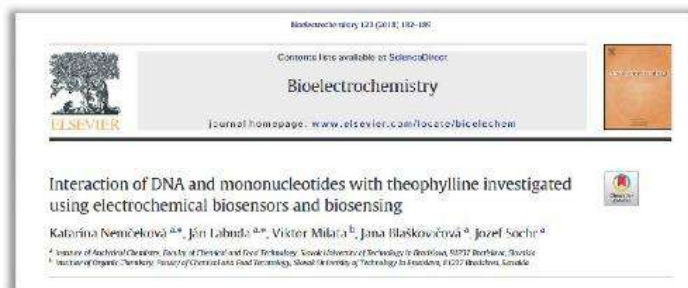


in vitro studies for drug design, discovery, and pharmaceutical processes development

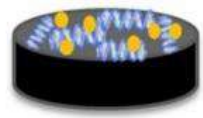
Drug delivery systems – effective disease treatment






DNA-drug interactions

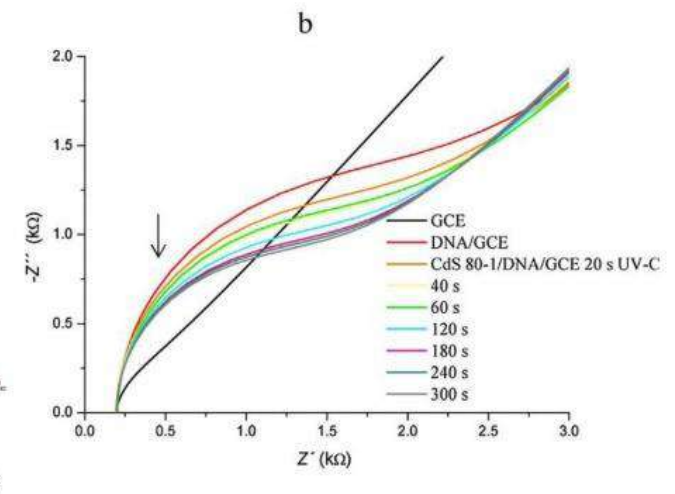
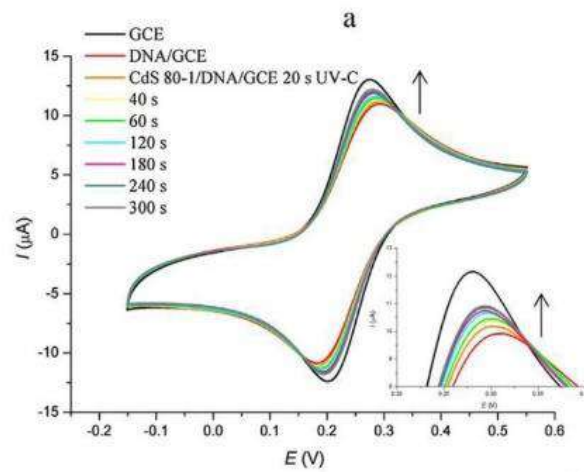


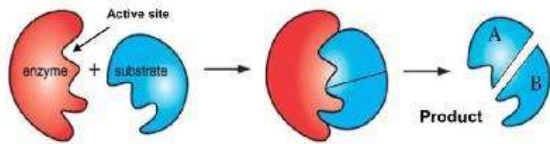
DNA damage



electrochemical measurement

-  DNA
-  DNA damaging agent
-  response change with time of interaction

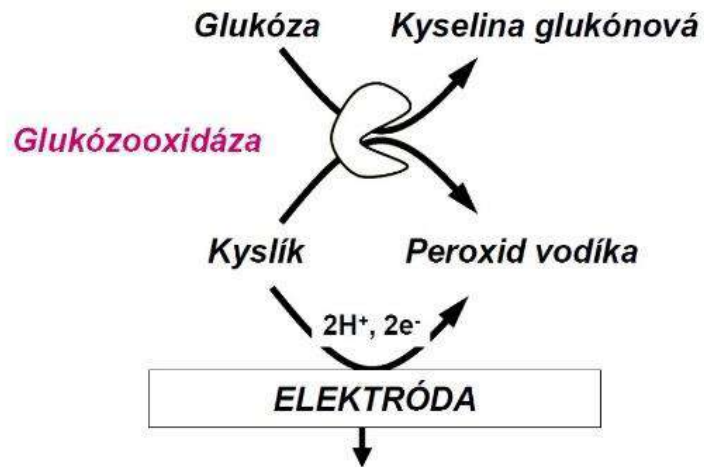
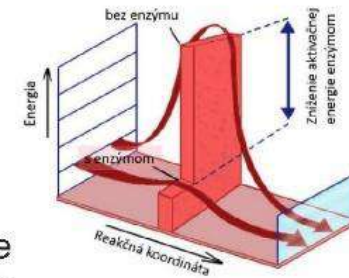


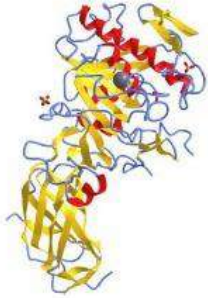


Enzyme-based sensors

The Clark glucose sensor

The presence of glucose is detected by the change in the electrode potential that occurs when glucose reacts with the enzyme in this volume of solution.





Enzyme-based biosensors

Principles

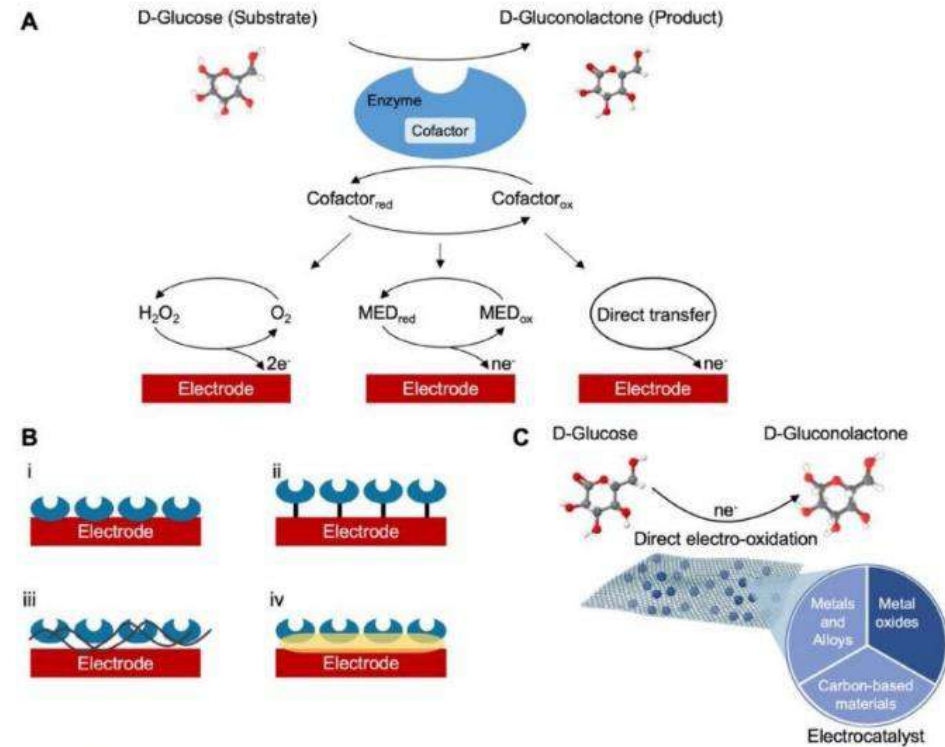
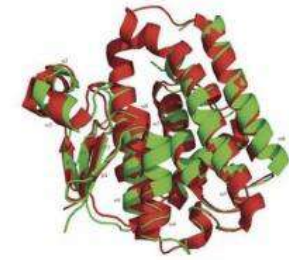
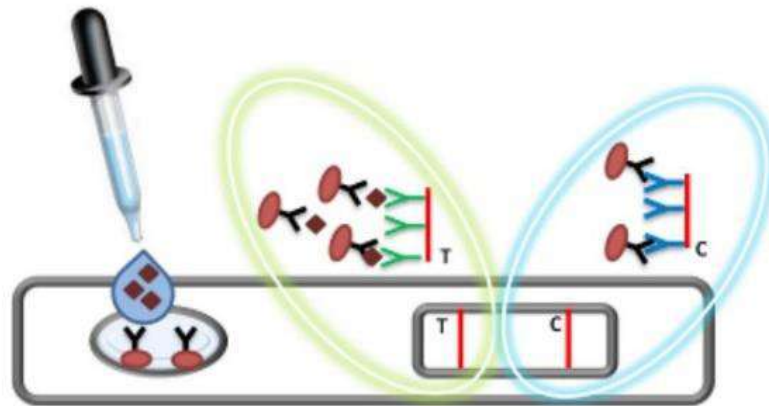
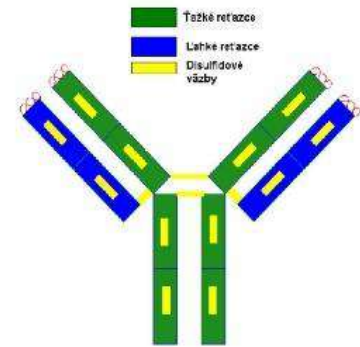


Figure 3. (A) Schematic classification of the glucose biosensors evolution distinguished into generations according to the sensing mechanism. (B) Representative enzyme immobilization techniques: i, adsorption; ii, covalent bonding; iii, cross-linking; iv, entrapment. (C) Schematic representation of a characteristic direct electro-oxidation of glucose in non-enzymatic glucose sensors and the most investigated materials used as catalyst.

Immunosensors



Legend:

- ◆ HCG
- Y Anti-HCG antibody
- Gold nanoparticle
- Antibody-gold conjugate
- HCG bound to antibody-gold conjugate
- Y Antibody complementary to HCG
- Y Antibody complementary to anti-HCG

A lateral-flow assay in which binding of a monoclonal anti-body against human choriogonadotropin (hCG) in urine generates a visible color change

Immunosensors

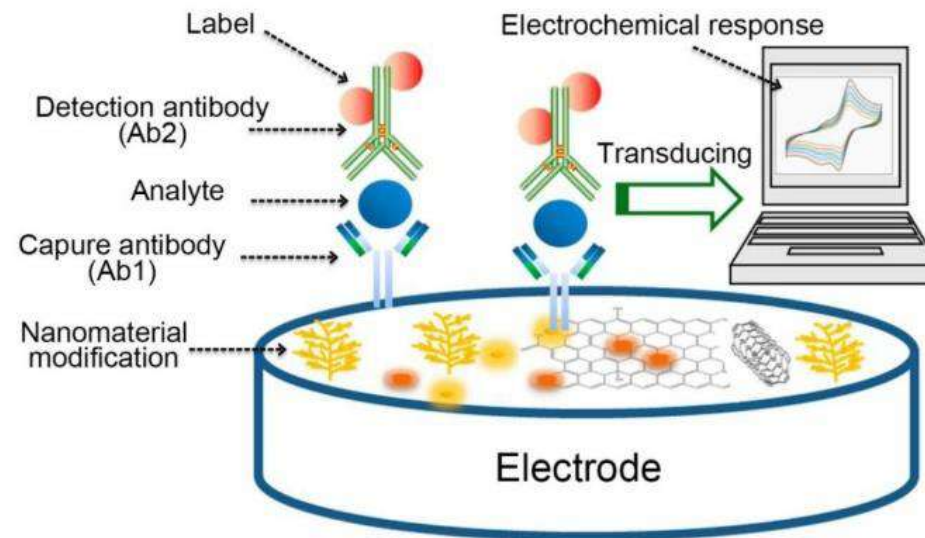


Figure 1. A schematic representation of electrochemical immunosensor.

Laboratory of BioMedical Engineering

Ing. Veronika Svitková, PhD.

Ing. Katarína Nemčeková, PhD.

RNDr. Jana Blaškovičová, PhD.

SMART systems

biosensors for marker detection in biological samples

fabrication of future generation of wearable sensors

devices for micropollutant detection

drug delivery systems

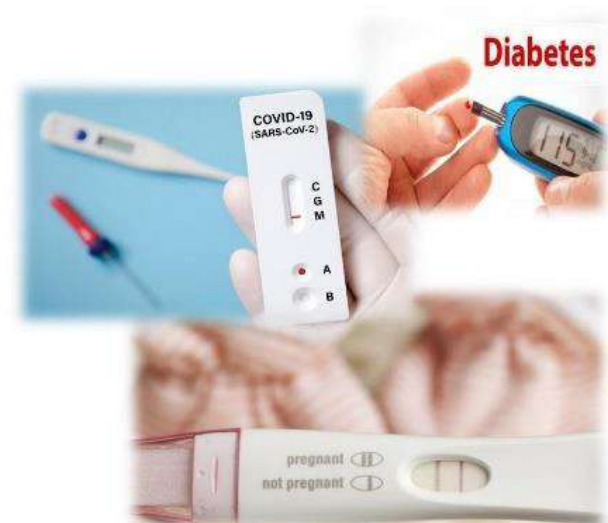
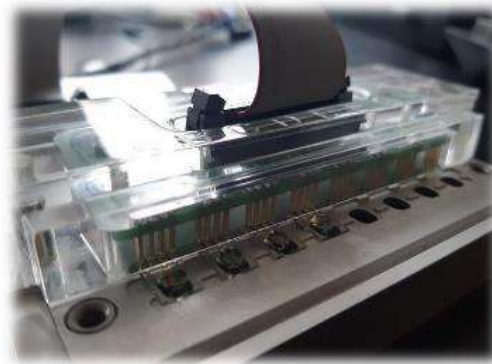


Novel trends in biosensors

1. Laboratory testing

2. Miniaturization

3. Real time analysis



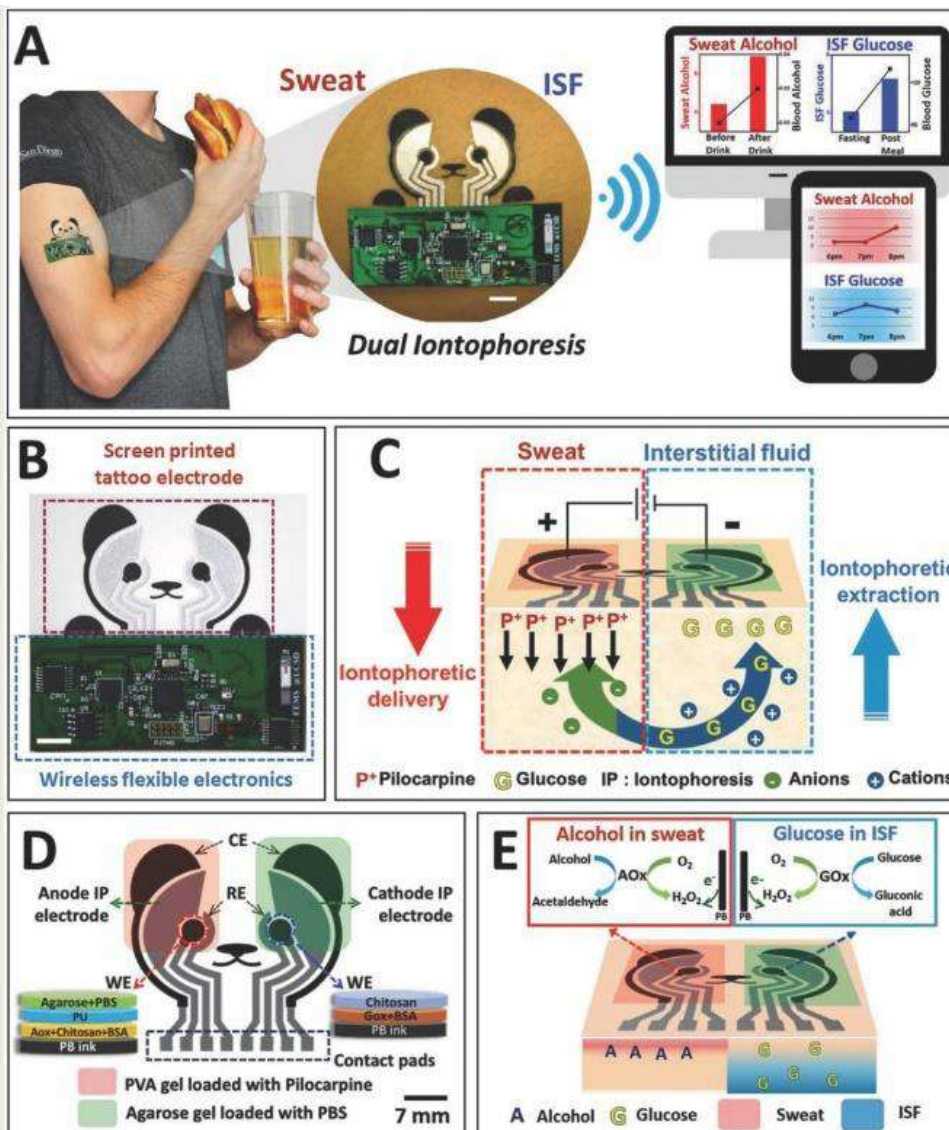
Nositeľné a tetovacie senzory

Veronika Svitková

Oddelenie anorganickej technológie, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika. e-mail: veronika.svitkova@stuba.sk

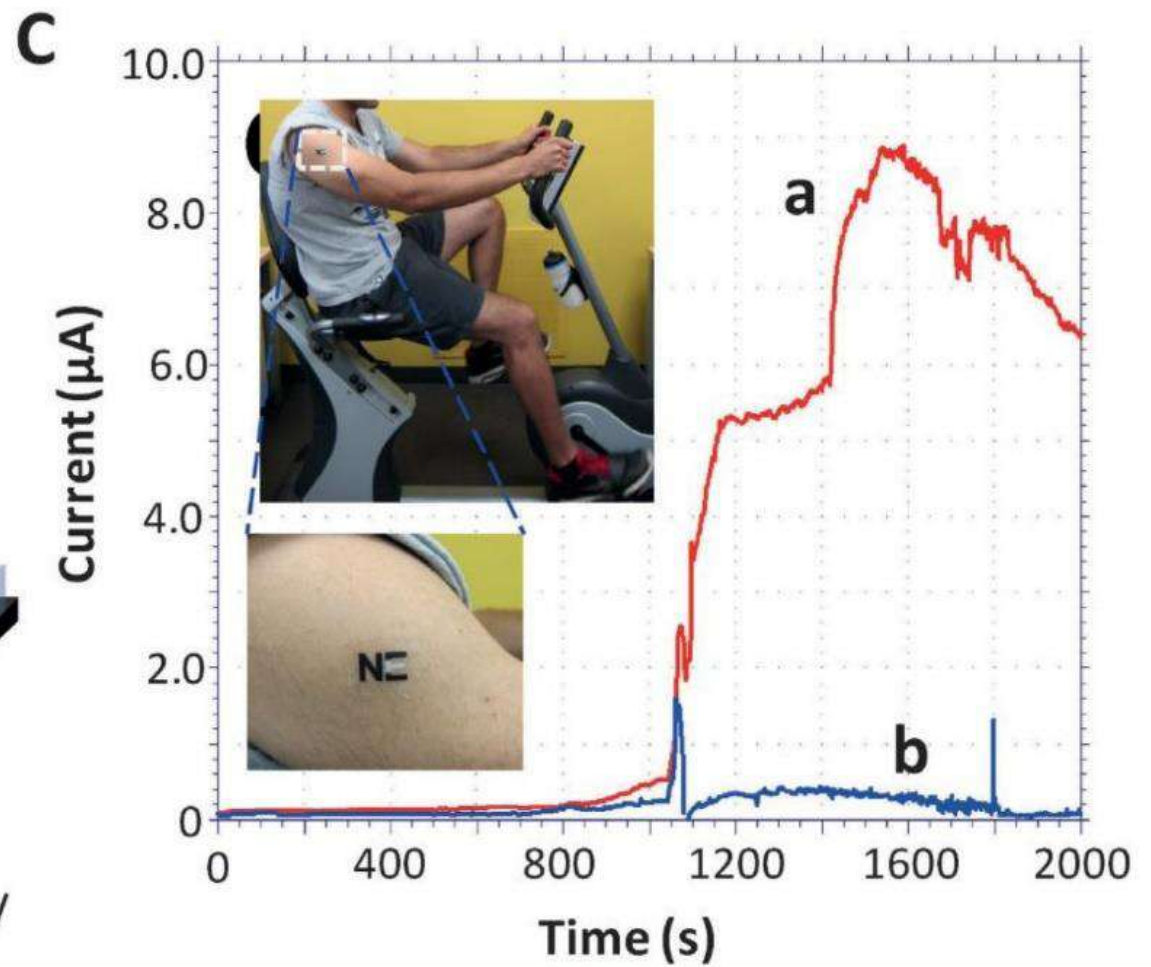
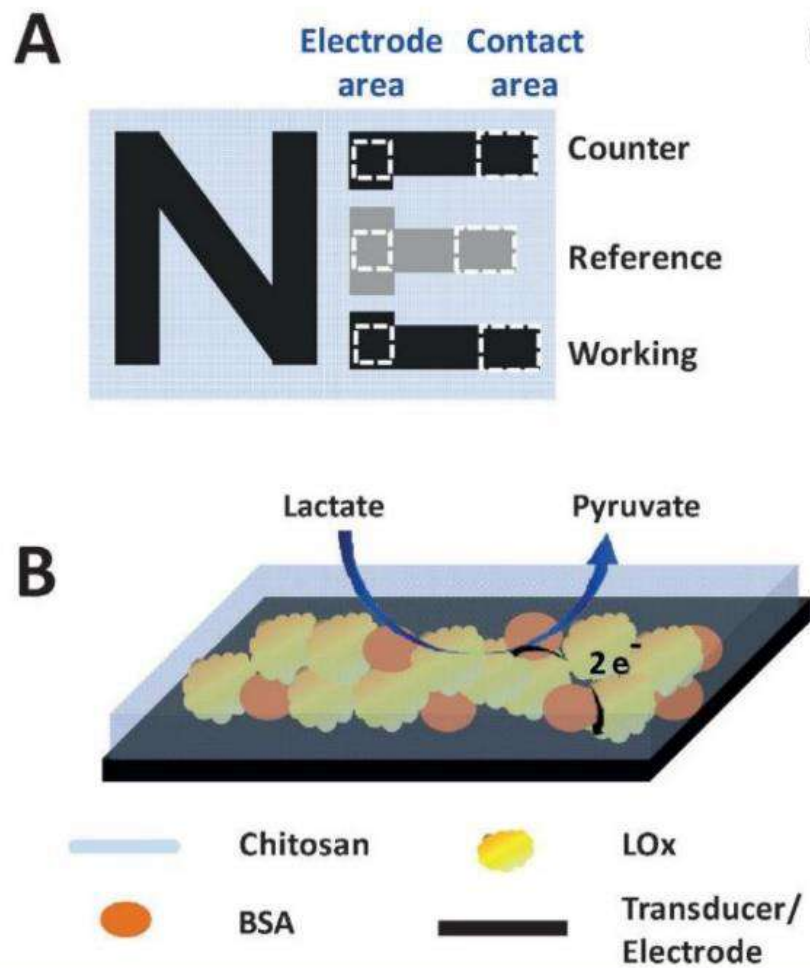
Wearable and tattoo-based sensors

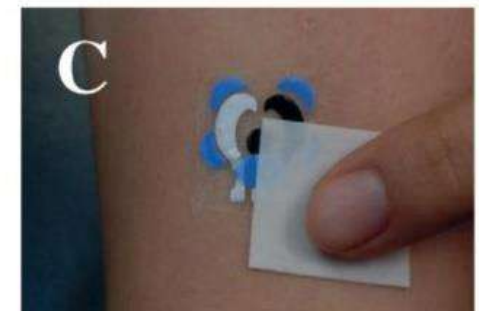
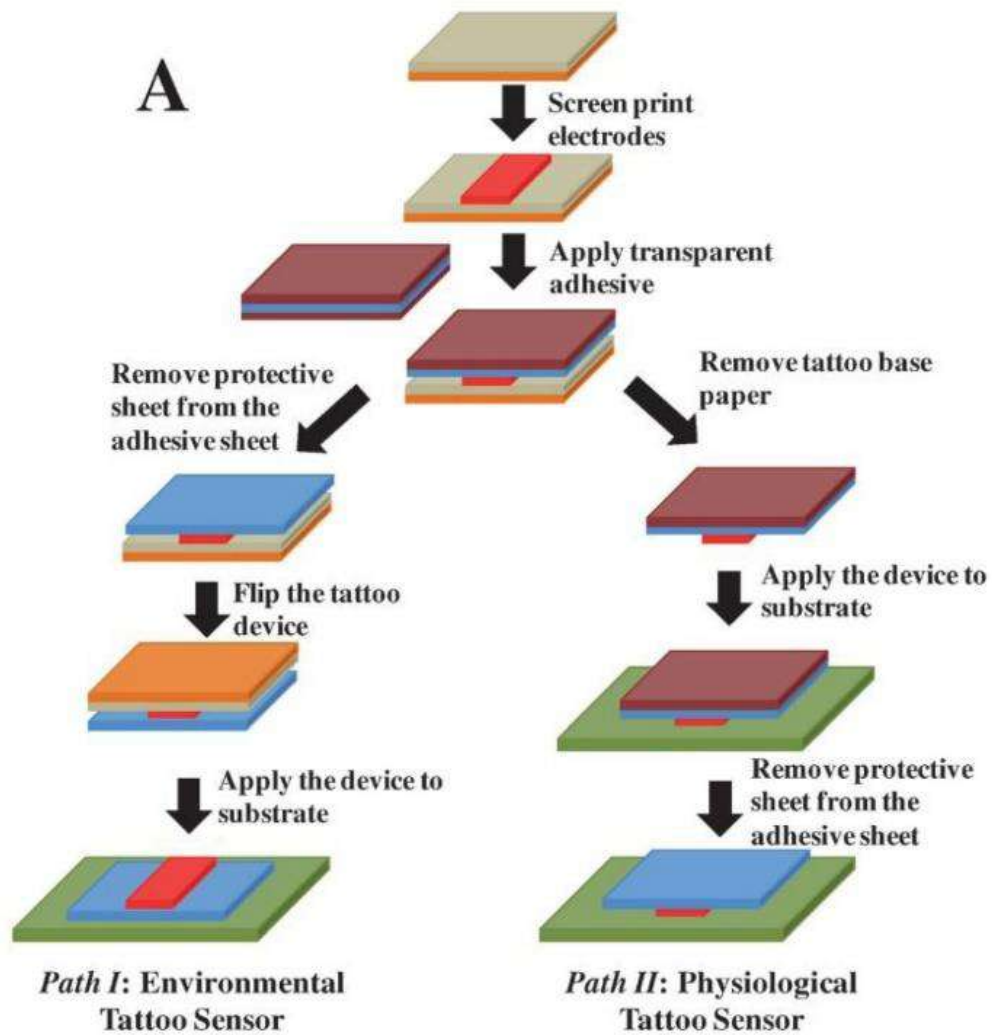
Ing. Veronika Svitková, PhD.
veronika.svitkova@stuba.sk



The concept of simultaneous noninvasive sampling and monitoring of ISF and sweat.

- Depiction of wearable iontophoretic biosensor device on a printed tattoo platform for glucohol (glucose + alcohol) sensing on a human subject, along with wireless real-time transmission of the ISF glucose and sweat alcohol response.
- Image of the screen-printed glucohol biosensor coupled with wireless flexible printed circuit board.
- Schematic representation of iontophoretic operation. Induced generation of alcohol-containing sweat by iontophoretic delivery of pilocarpine at the anode with simultaneous reverse iontophoretic sampling of ISF glucose at the cathode.
- Schematic representation of glucohol biosensor, showing the “panda-like” electrode layout with iontophoretic gels and layered composition of the working electrodes.
- Schematic representation of biosensing operation. Amperometric detection of alcohol in the generated sweat and of glucose in the extracted ISF using AOX and GOX, respectively, along with measurement of the hydrogen peroxide product of these enzymatic reactions.





Tattoo Sensors

The tattoo platform offers a unique opportunity to develop body-compliant electrochemical sensors that are continuously in contact with the human skin.

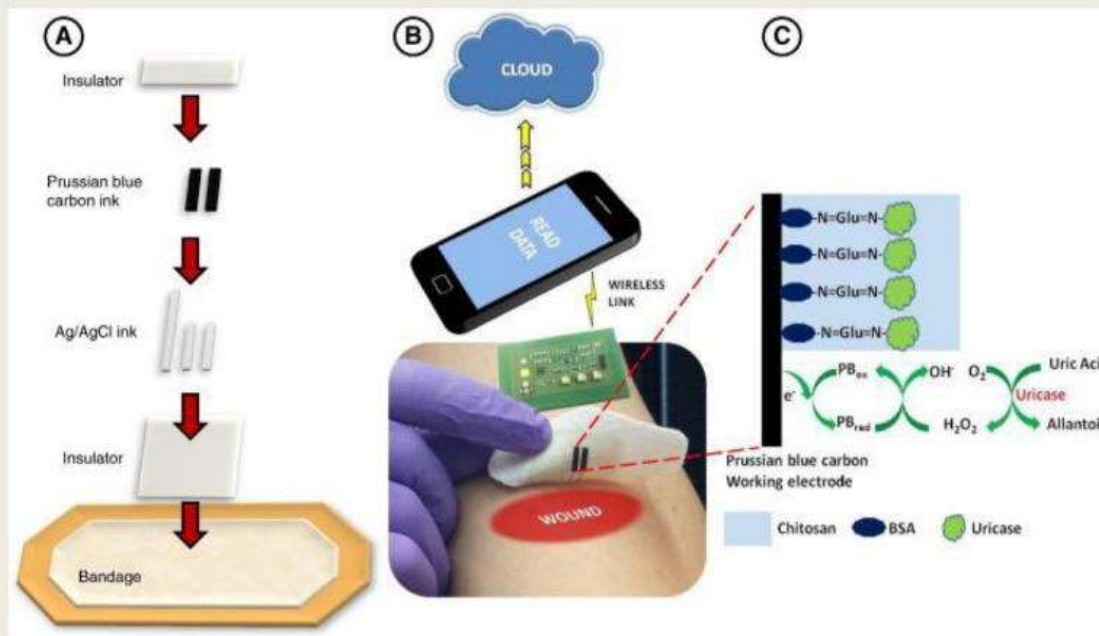
The human epidermis experiences continuous complex bending and stretching stress while the body performs various routine activities. The extent of such deformations increases dramatically under extreme physical activities usually undertaken by athletes.

Thus, the mismatch between the mechanical properties of the flexible devices and the human skin can lead to degraded performance and makes the wearer feel a bit uncomfortable.

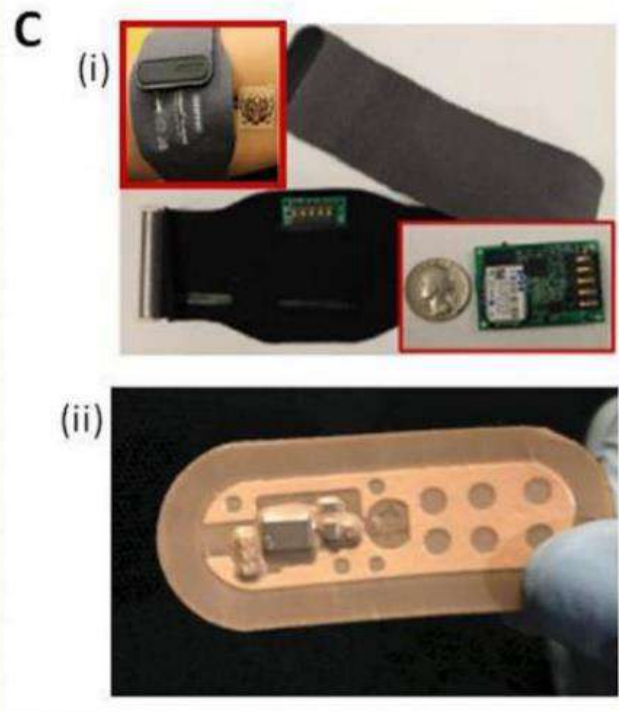
An ideal wearable device must combine its attractive electrochemical performance with resistance to mechanical stress under repeated bending and flexing while causing minimal intrusion in the wearer's daily routine.

Temporary tattoos have been used for decades as body art and are quite widely accepted by the masses. Such tattoos are inexpensive and attach firmly to the human skin even under severe mechanical deformations while the wearer hardly notices their presence on their body.

Temporary tattoos thus represent extremely attractive platforms for fabricating body-compliant wearable electrochemical devices capable of extracting rich chemical information from our epidermis and transmitting these analytical data wirelessly to a smartphone



- (A) Screen printing the smart bandage.
- (B) Wearable potentiostat determines UA concentration and wirelessly communicates with a computer or Smartphone.
- (C) Schematic showing amperometric detection of UA with uricase immobilized on PB working electrode.



A commercial RFID/NFC circuit was integrated with minimum components to realise a fully integrated, flexible, on-body sweat electrolyte sensor.

The entire sensor was constructed on a substrate consisting of a thin copper foil on polyimide to ensure skin conformity.

Pd and Ag were electrodeposited on bare Cu to form electrodes, after which the Ag electrode was chloride and the Pd electrode was functionalised with a sodium-selective membrane.

Adequate analytical performance was demonstrated in Na⁺-sensing tests in vitro.

The sensor has an extra electrode slot that can be used to measure K⁺ with an ISE in order to fully explore the ratio of these two electrolytes in relation to hydration.

Potentiometric data from the sensor is wirelessly transmitted to a Smartphone Android application using near-field communication (NFC).

The sensor is also inductively powered by the Smartphone and its operational lifetime is limited exclusively by the detection chemistry.

Patch & Electrode Sensors

Developing epidermal wearable devices requires different design and fabrication principles due to the unique mechanophysiology of our skin.

Textile-based devices satisfy this requirement only partially since the regions on the body where they are in intimate contact with the skin continuously are limited. The use of textiles also limits the use of such devices to measure analyte concentrations only at these specific locations.

In addition, textile-based electrochemical devices can usually be incorporated into limited types of fabrics to obtain the best results and thus limit a wearer's freedom.

Textile-based sensors are expected to perform for a long duration and thus sensor stability is a major challenge. In the case of permanent textile sensors, the effect of washing on such devices is another major challenge that can potentially compromise sensor stability when biorecognition molecules are involved.

To address some of these concerns, researchers have ventured into developing flexible **plastic-based electrochemical patches**. Such skin adhesive patches can be easily applied to any location on the wearer's skin and since these are usually one-time-use devices the issue of washing degradation is not a concern.

On-body Sensors

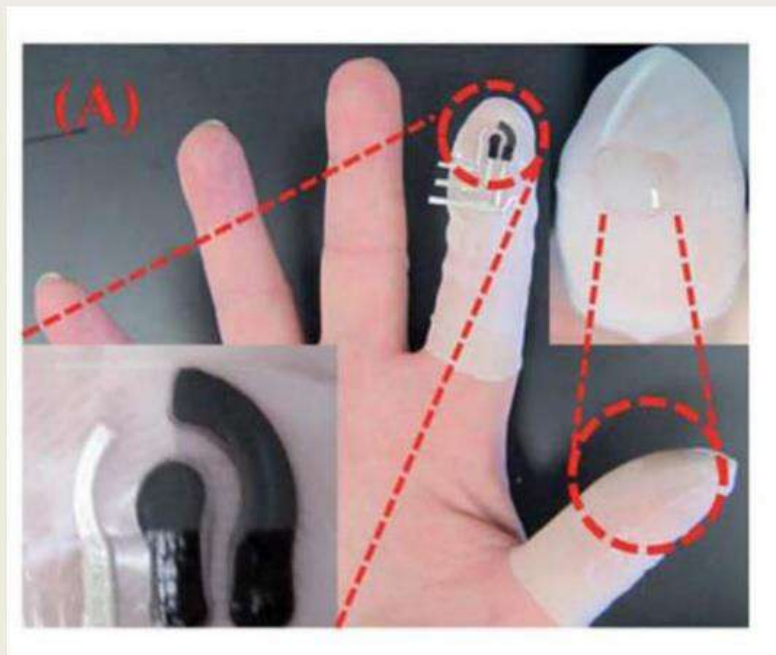
On-body wearable electrochemical sensors are those that are in contact with the surface of a body part, such as the skin, eye, mouth, tooth, etc., and are an extension of the human body.

These devices need to be flexible and conformable to the body surface, ergonomic, biocompatible, and comfortable for the wearer.

The on-body wearable electrochemical sensors have been designed for performing analyses in sweat, and to a lesser extent in tear fluid and saliva.

A large majority of the sensors are sweat-based, most likely because of the accessibility of perspiration, and the less demanding requirement for miniaturization of the sensor and supporting electronics in such systems.

Sweat contains multiple analytes which are important for sport physiology, healthcare and medical diagnostics.



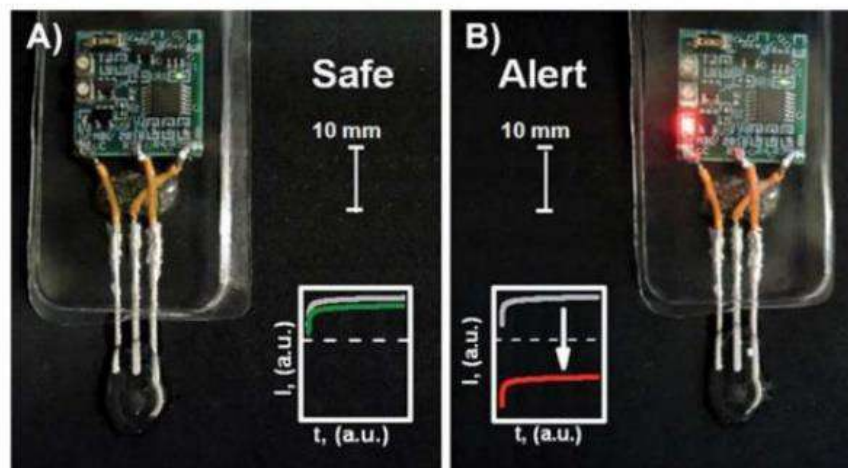
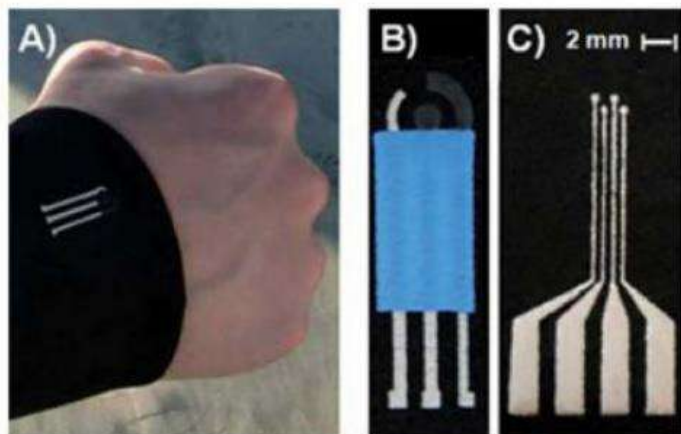
The Forensic Fingers are wearable fingertip sensors for the rapid on-site voltammetric screening of gunshot residue (GSR) and nitroaromatic explosive surface residues.

It contains a three-electrode system screen-printed onto a nitrile finger cot and another finger cot coated with an ionogel electrolyte layer.

The integrated sampling/detection involves mechanical transfer of trace amounts of surface-confined analytes directly onto the fingertip-based electrode system.

Voltammetric measurements are performed upon bringing the working electrode on the index fingercot in direct contact with a second fingercot on the thumb coated with an ionogel electrolyte thus completing the solid-state electrochemical cell.

In-field analysis of Forensic Fingers involved a real-life scenario of GSR detection using a portable electrochemical analyser interfaced with a notebook



Smart underwater garments with screen-printed electrochemical sensors directly immobilized on synthetic rubber neoprene were developed for the determination of environmental pollutants and security threats in marine environments.

The neoprene-based sensor was evaluated for the voltammetric detection of copper and TNT, and for biosensing of phenolic contaminants.

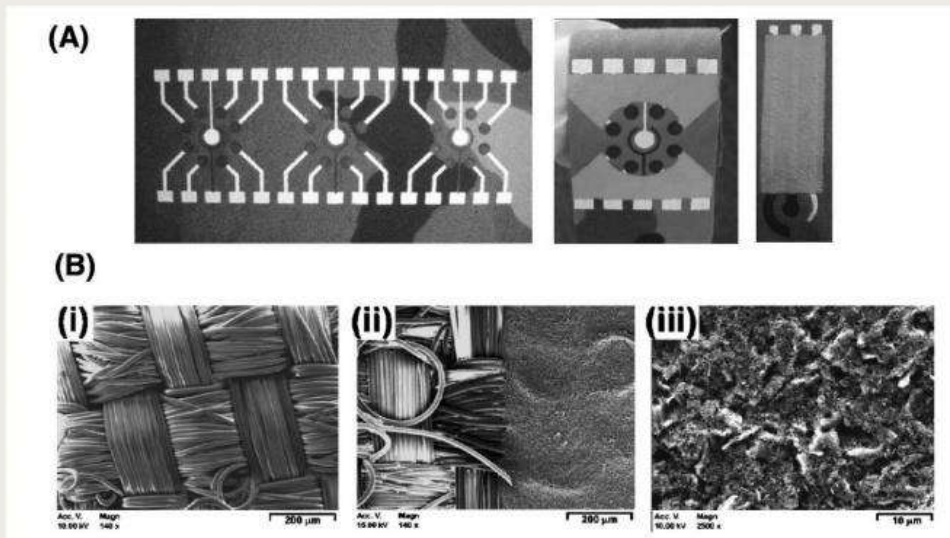
The integration of a miniaturized potentiostat directly on the underwater garment with a visual indication of security hazard is demonstrated

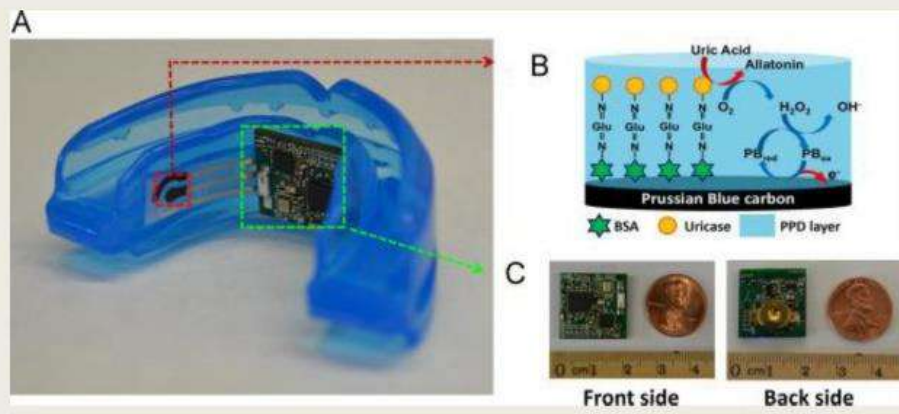
Smart textiles and fibers such as nylon, wool, cotton or novel functional materials as **GORE-TEX**, have been of great interest for their ability to be incorporated into sensing device for body fluids and tissues content monitoring.

The problem at the textile-based electrochemical biosensors is their non-conductivity. Therefore, it is inevitable to include another conductive material as electrode onto the textile surface.

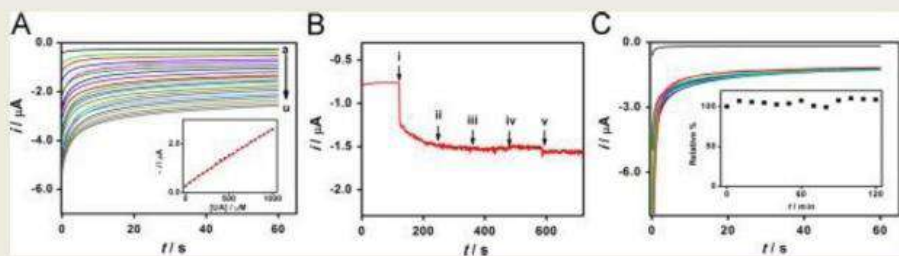
The optimal textiles/fibers should dispose inert properties which do not affect the analysis, i.e., no interference with an analyte signal and biocompatibility for incorporating a sensing platform.

GORE-TEX was found as a great candidate for being incorporated into electrochemical sensor regarding its hydrophobicity, sample absorption resistance, high printing quality and ability to preserve the electro- activity against bending.

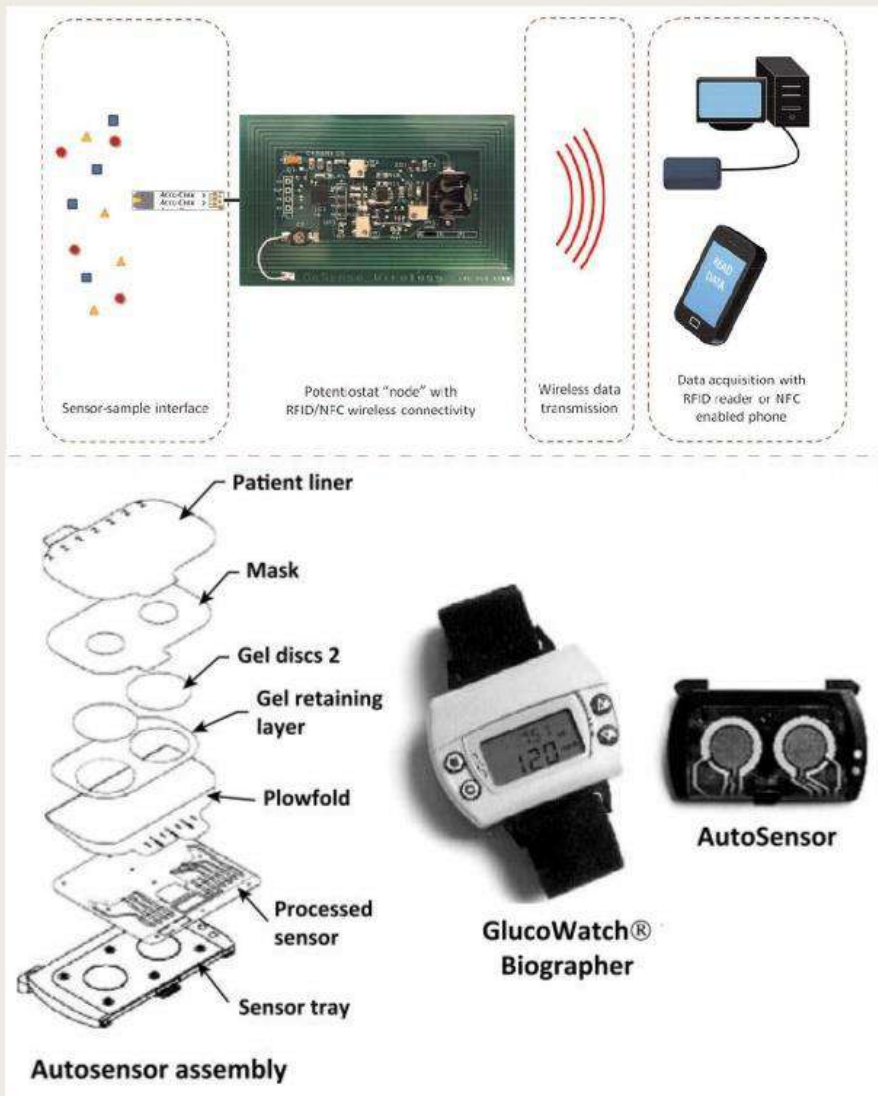




- (A) Photograph of the mouthguard biosensor integrated with wireless amperometric circuit board.
- (B) Reagent layer of the chemically modified printed Prussian-Blue carbon working electrode containing uricase for SUA biosensor.
- (C) Photograph of the wireless amperometric circuit board: front side (left) and back side (right).



- Electrochemical performance in artificial saliva
- (A) Chronoamperograms obtained for increasing UA concentration. The resulting calibration curve is shown in the inset.
 - (B) Selectivity test: response to UA (i) in the presence of common electroactive physiological interferents
 - (C) Stability of the electrochemical response to UA during a 2 h operation.



Accessories

Accessories - electrochemical sensors that are mobile, wearable, and loosely attach to clothing or the body.

Difference between clothing and textile-based sensors where the sensor is an integral and inseparable part of a textile wearable, and from on-body sensors where the sensor element is an extension of the human body, such as a tattoo or patch.

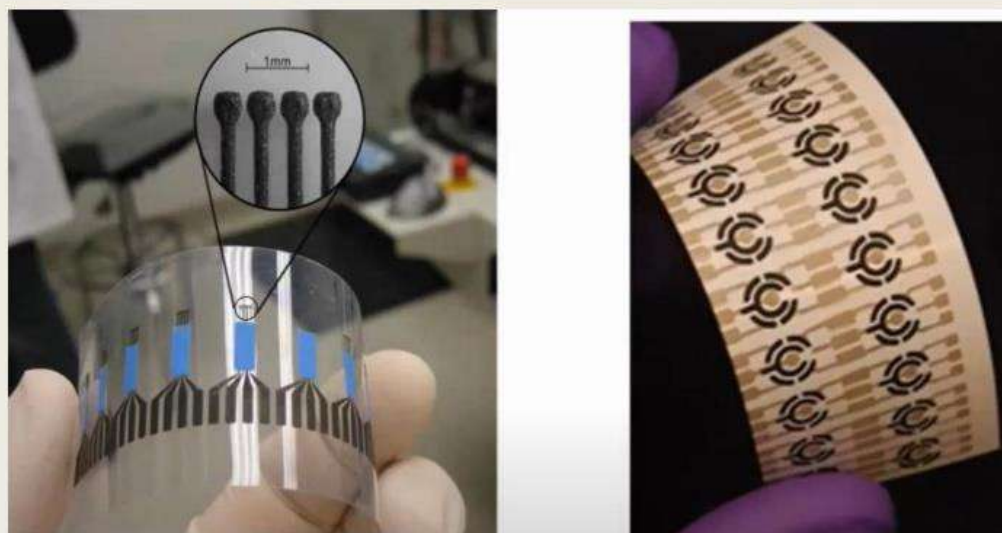
Majority of accessories are used for the detection of gases and vapours and are primarily in development for safety and security applications.

In development for healthcare (25%) and/or sport (15%) applications (sodium ion, glucose, and uric acid in different body fluids, such as sweat, saliva, and interstitial fluid).

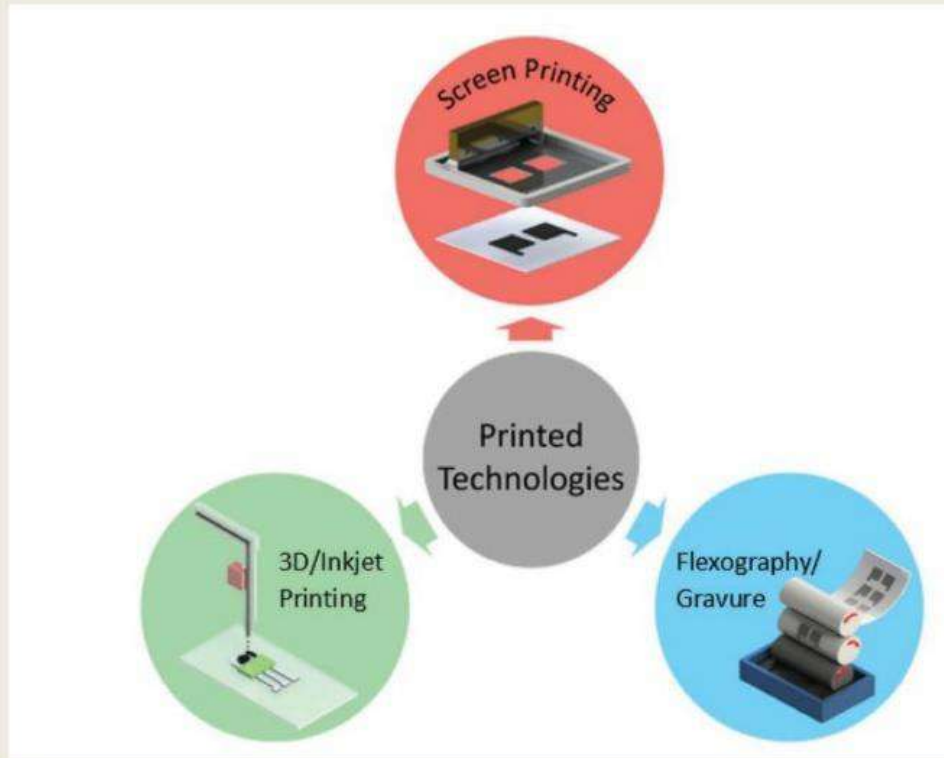
Printable textile sensor



Body-worn printable sensor



Flexible printable electrodes incorporated into clothing or attached directly to the body



Screen printing involves printing inks at a low pressure using a screen mesh containing a designed pattern of uniform thickness. Upon contact with the substrate – typically a ceramic, plastic, polymeric material, or paper – the ink returns to its viscous state forming the intended shape.

Gravure and flexography transfer the ink to the substrate from engraved (gravure) or raised (flexography) patterns on a roll. This process is extremely useful for the high throughput production of large-area flexible devices.

Inkjet and 3D printing methodologies rely on localized and controlled ink dispensing onto the receiving substrate in a template-free manner.

Advanced materials and material innovations

Electrochemical devices that can fold, bend, stretch and repair

The lack of stretchability seriously hinders applications of printed electrodes

Anatomically-compliant stretchable and self-healing devices

Bridging the gap between soft and hard



Why electrochemical detection?

- High sensitivity, selectivity, speed
- Inherent miniaturization (portability, ultralight)
- Microfabrication at low cost
- Low energy consumption
- Easy to use

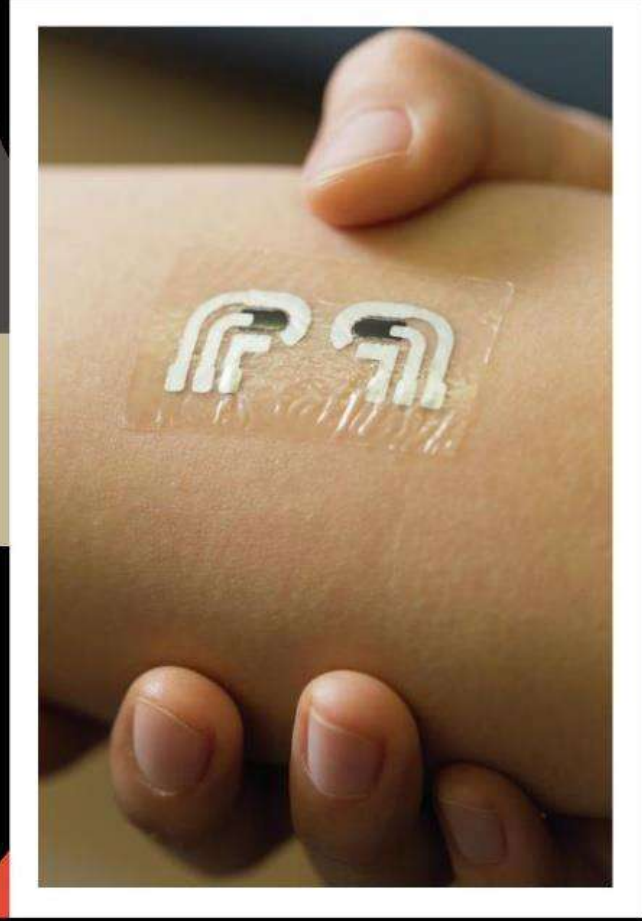
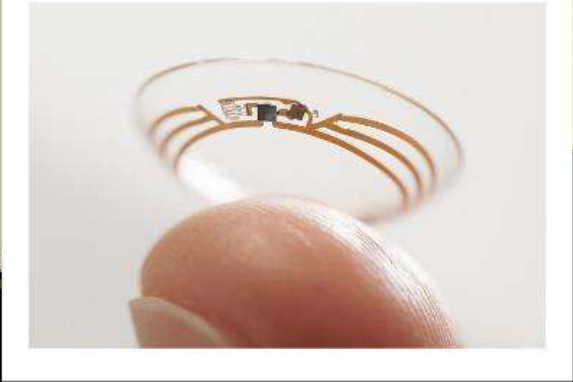
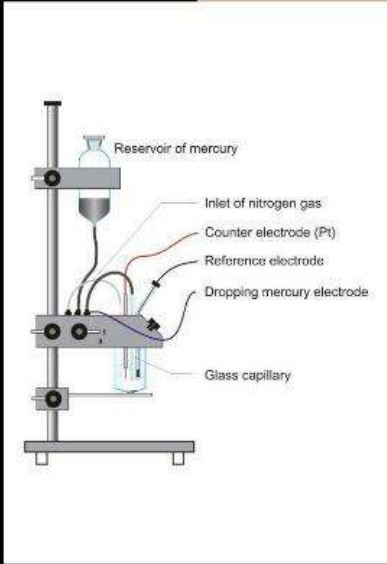
Non-invasive analysis of:

- Sweat
- Saliva
- Tears
- ISF
- Surrounding environment

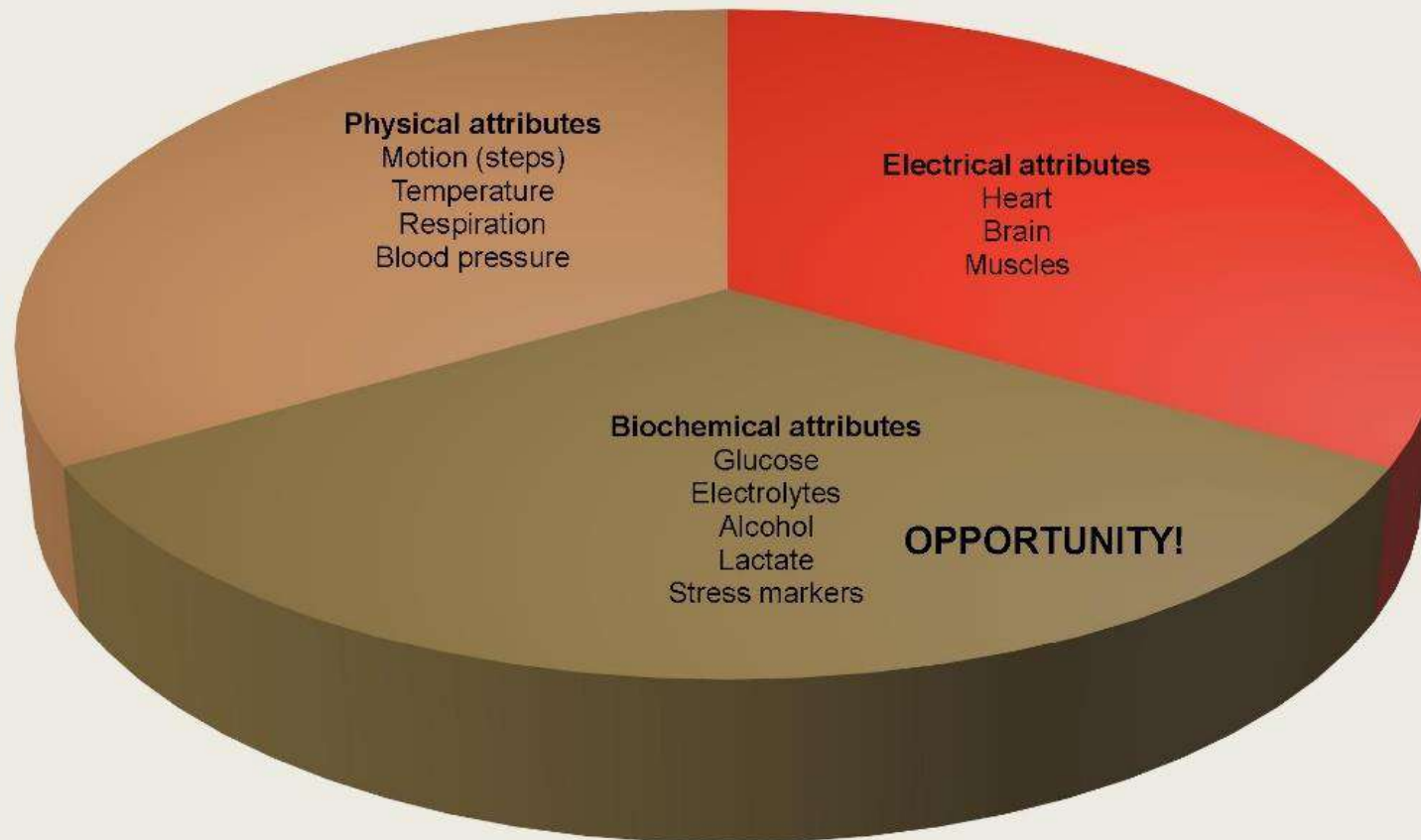
Real-time monitoring of:

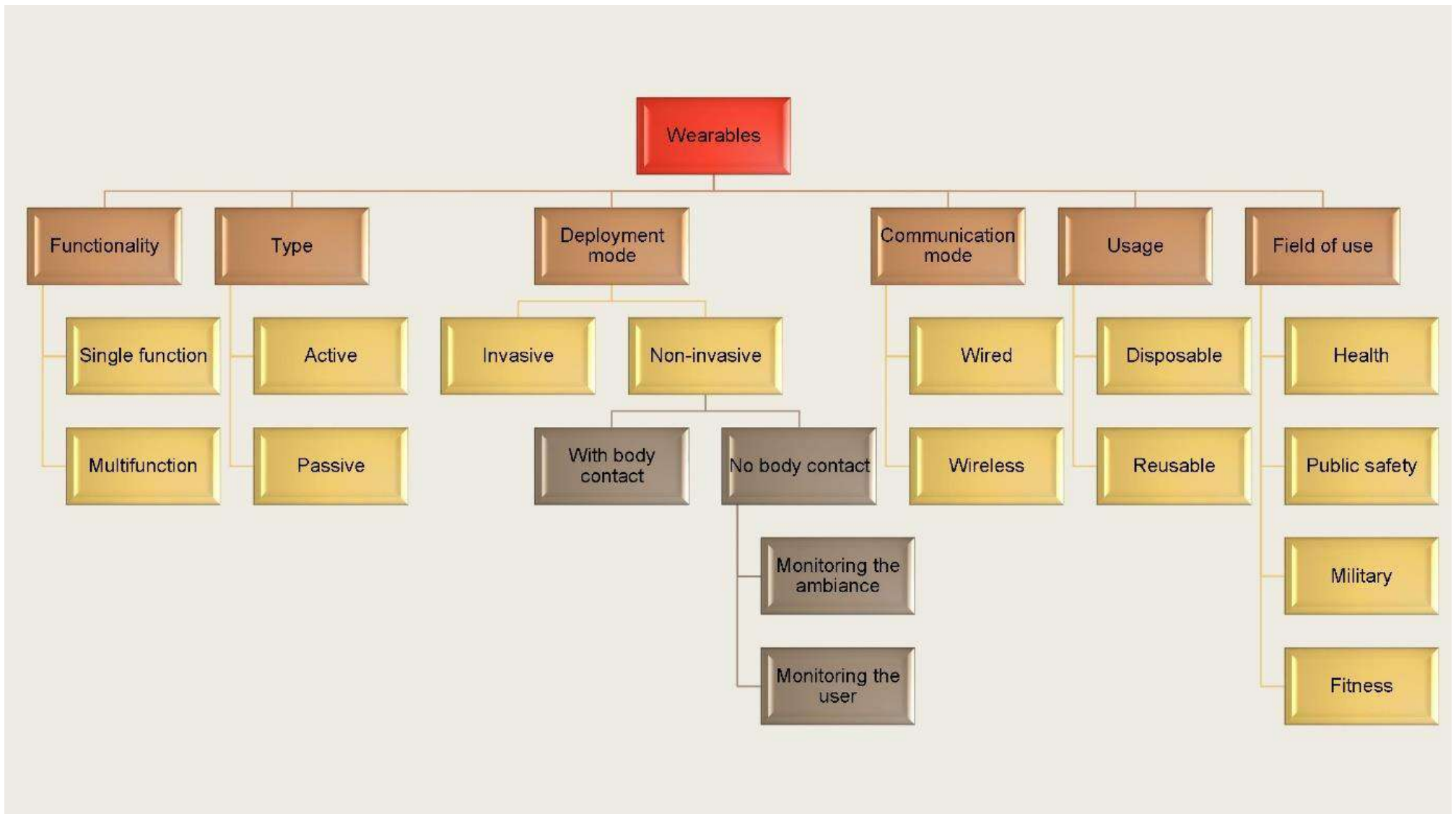
- Metabolites
- Electrolytes
- Drugs
- Disease markers
- Chemical threats



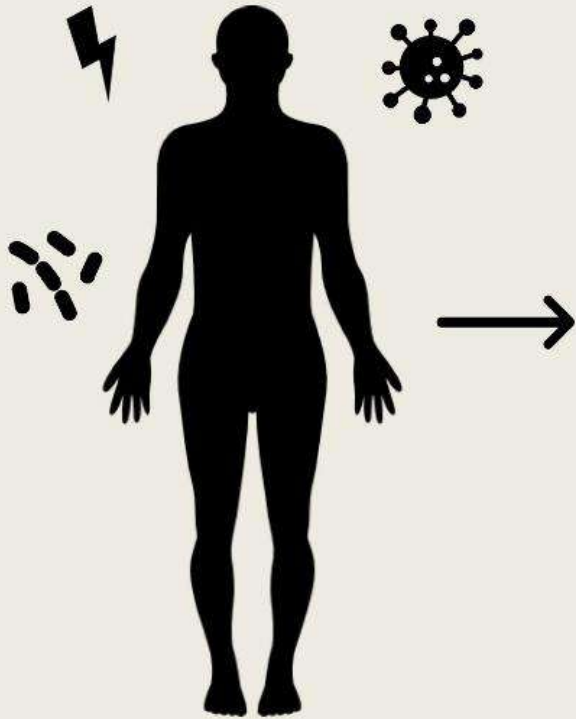


Wearable sensing opportunities





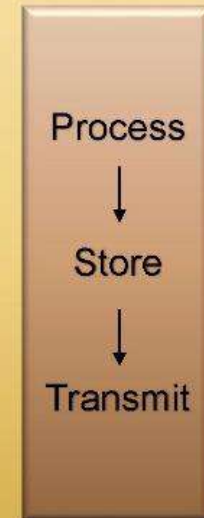
Sensor



The scene



Remote location



Signals/data



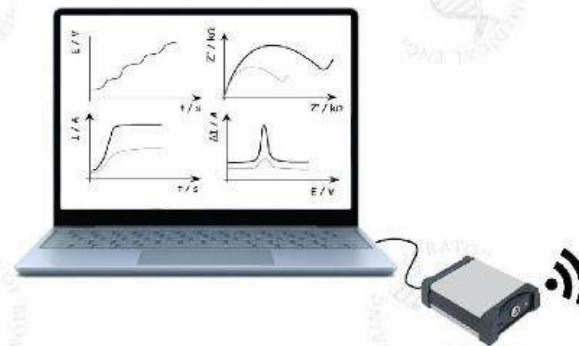
Response



State of the Art	
Advanced Materials for Wearable Electrochemical Devices	
Accessories	
Clothing and Textile Based Sensors	
On-body Sensors	

Thank you for your attention!

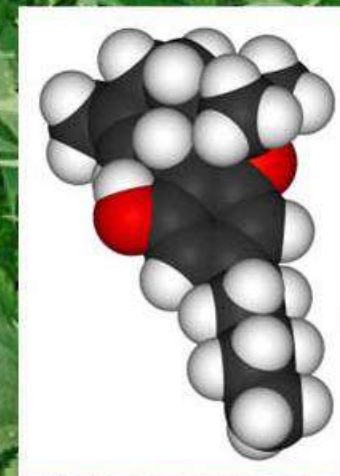
Taking advantage of flexible, compatible and durable materials as well as modern connection strategies, wearable biosensors providing continuous readout information about personalized health monitoring are highly required. The integration of wireless connection possibilities via smartphones would make these devices even more attractive for end-users and applicable in real-time domestic healthcare. Such system significantly improve the abilities of diagnostics, particularly in countries with low resources. Our goal is to benefit from the recent novelties in electrochemical (bio)sensors and finally fabricate the future generations of flexible electronics that would be commercially available and applicable with a friendly manner for end-users.



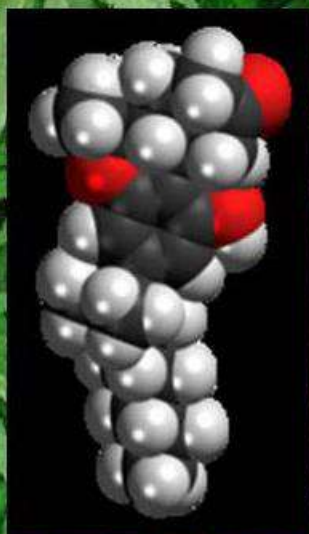
Medicínska marihuana

Peter Szolcsányi

Oddelenie organickej chémie, Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika. e-mail: peter.szolcsanyi@stuba.sk



Mariška, molekuly a medicína



Peter Szolcsányi



Botanika konopy (*Cannabaceae*)



Cannabis sativa / indica vs. *Cannabis ruderalis*



SATIVA (*siata*)

Cannabis Sativa Sativa is characterized by leaflets that are more narrow, branches that are farther apart, and coloration that tends more toward spring green. *Sativa Sativa* plants tend to be taller and produce fewer flowers.



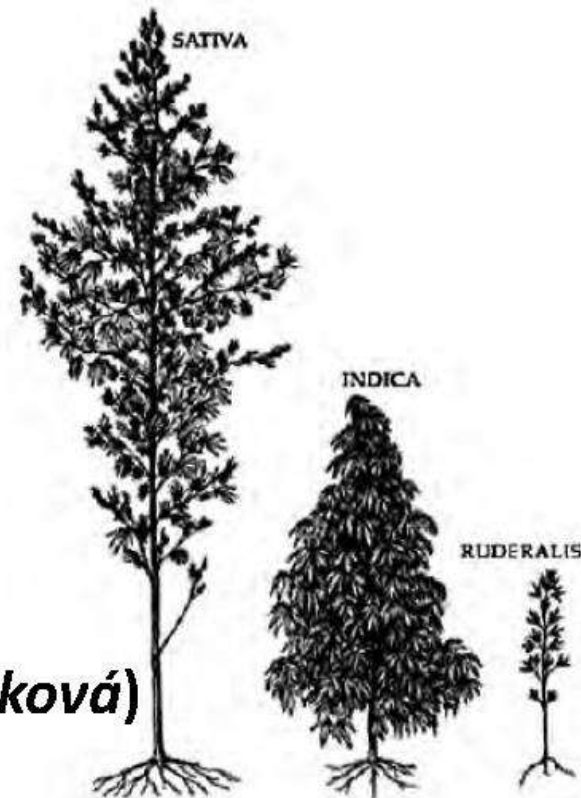
INDICA (*indická*)

Cannabis Sativa Indica is characterized by broad leaflets that offer overlap, branches that are closer together, and coloration that tends more toward deep olive green. *Sativa Indica* plants tend to be shorter and bushier, producing fuller, denser flower buds.



RUDERALIS (*rumovisková*)

Cannabis Ruderalis is characterized by varied leaflets in the mature leaves, a shorter stature and generally small size. This subspecies is used to create *S. Sativa* or *S. Indica* hybrids with select desired traits.



www.Types-of-Weed.ORG



Botanika konopy (*Cannabaceae*)

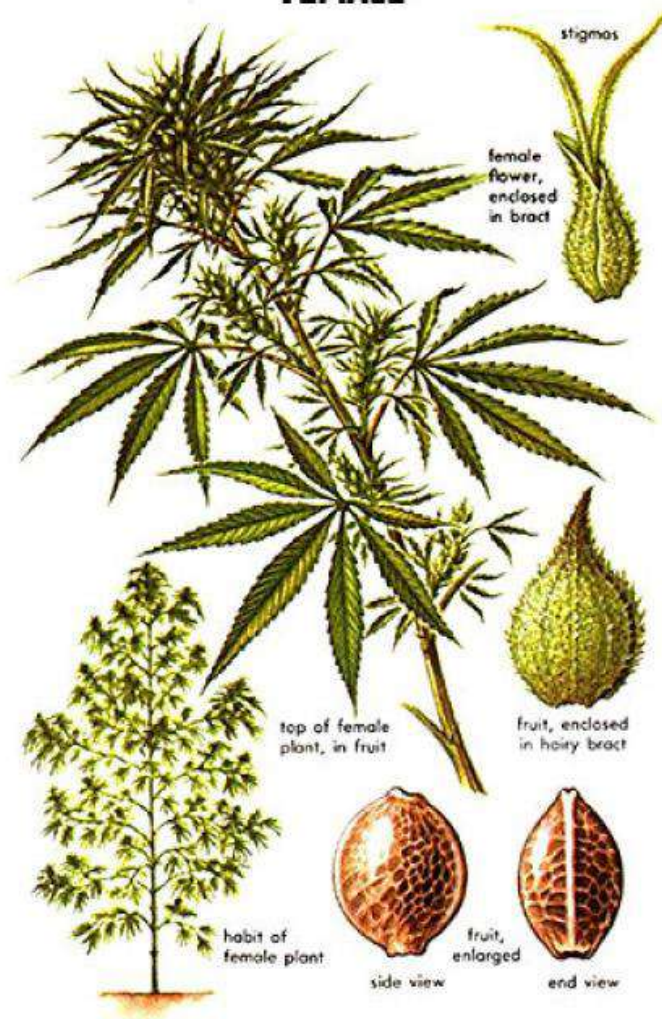


MALE

MARIHUANA
Cannabis sativa



FEMALE

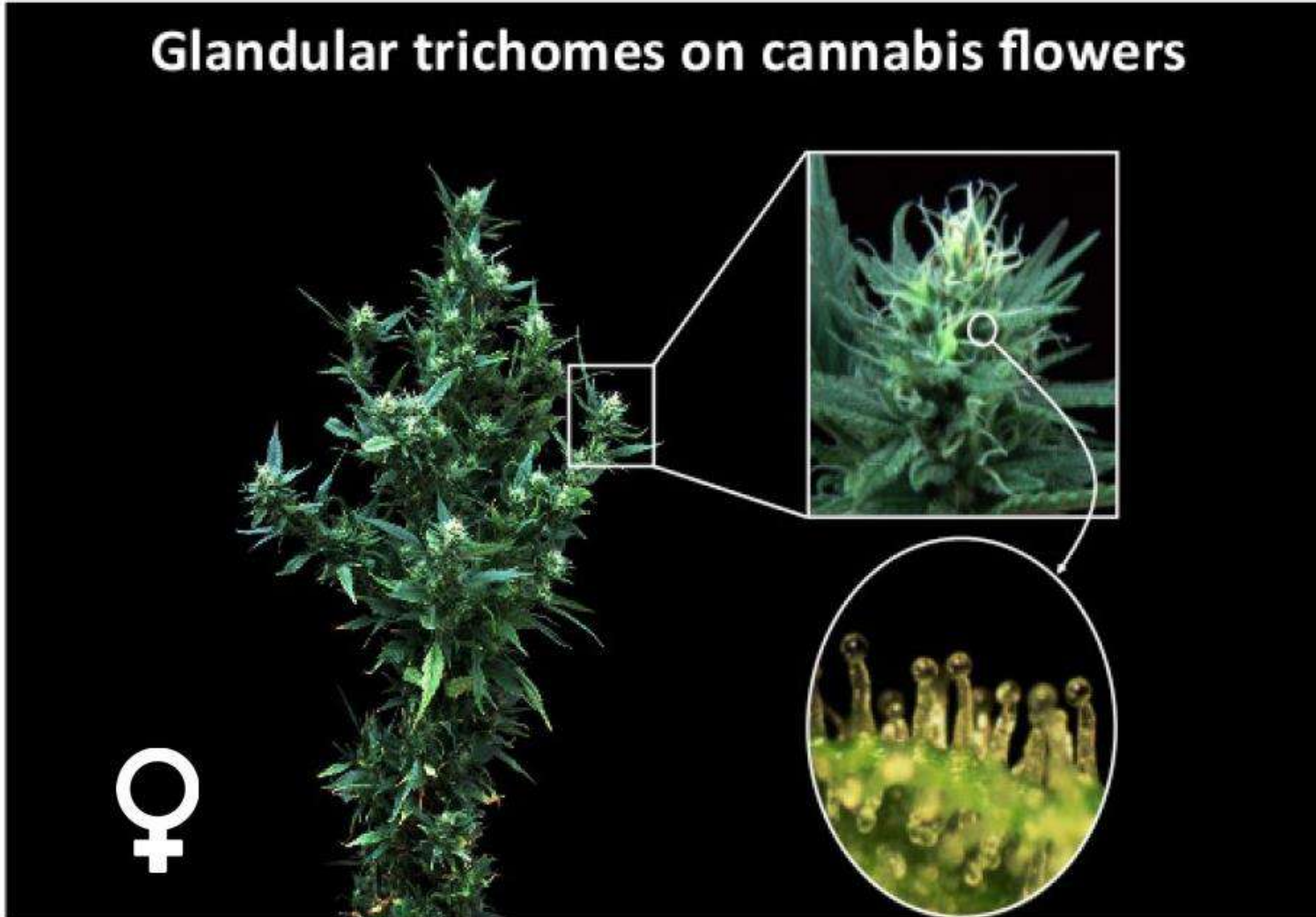




Botanika konopy (*Cannabaceae*)

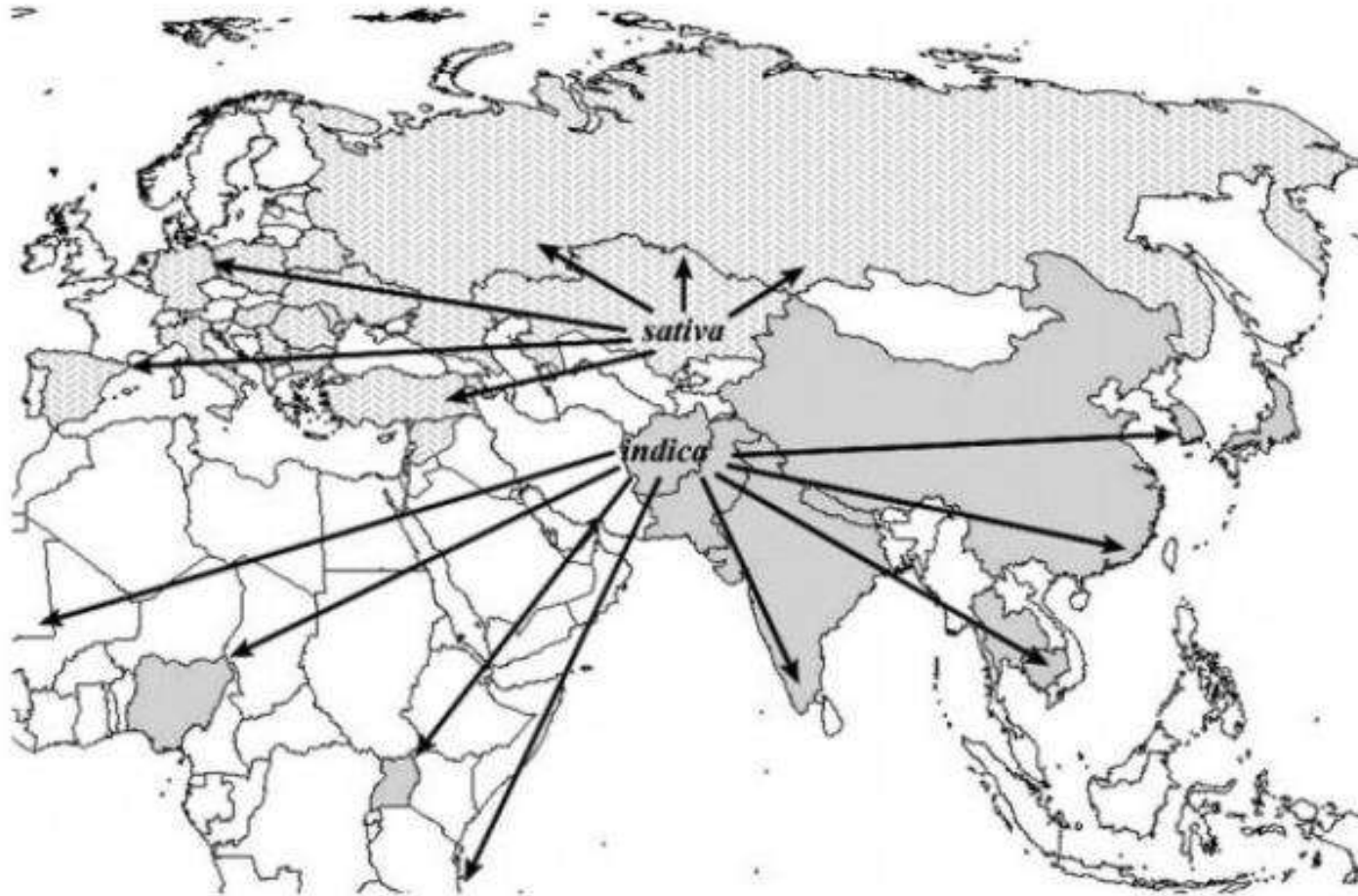


Glandular trichomes on cannabis flowers





Geografia konopy (*Cannabaceae*)



Krajiny pôvodu a vektory rozšírenia konopy siatej a indickej z centrálnej Ázie.



„Konope“ vs. „Marihuana“



Hemp

Marijuana

**Agricultural
Production**

**Pharmacological
Production**

Fiber

Oil

Food/Feed

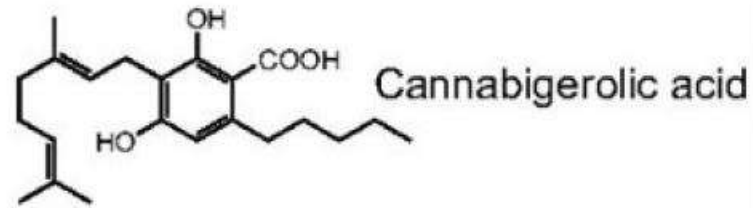
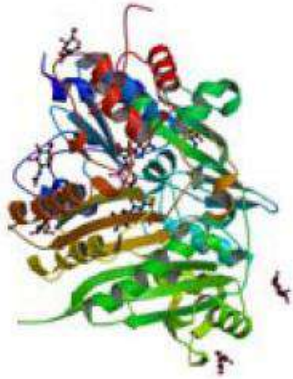
THC

**Cannabinoids
(CBDs)**



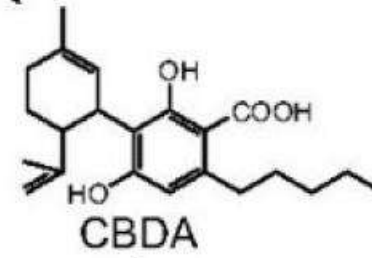
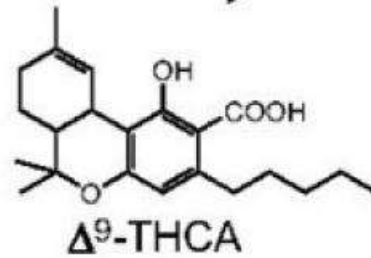


Chemo- a genotaxonómia konopy

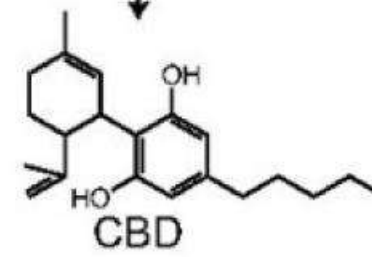
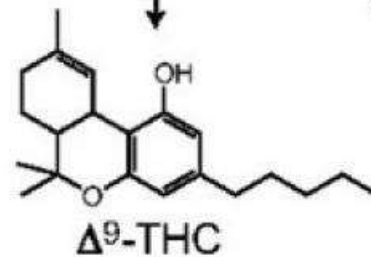


THCA Synthase

CBDA Synthase



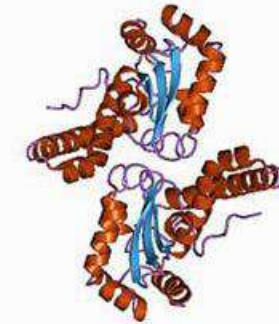
Non-enzymatic conversion (-CO₂)



„Marihuana“
THC >> CBD
(THC 5-30%)

Tetrahydrokanabinol

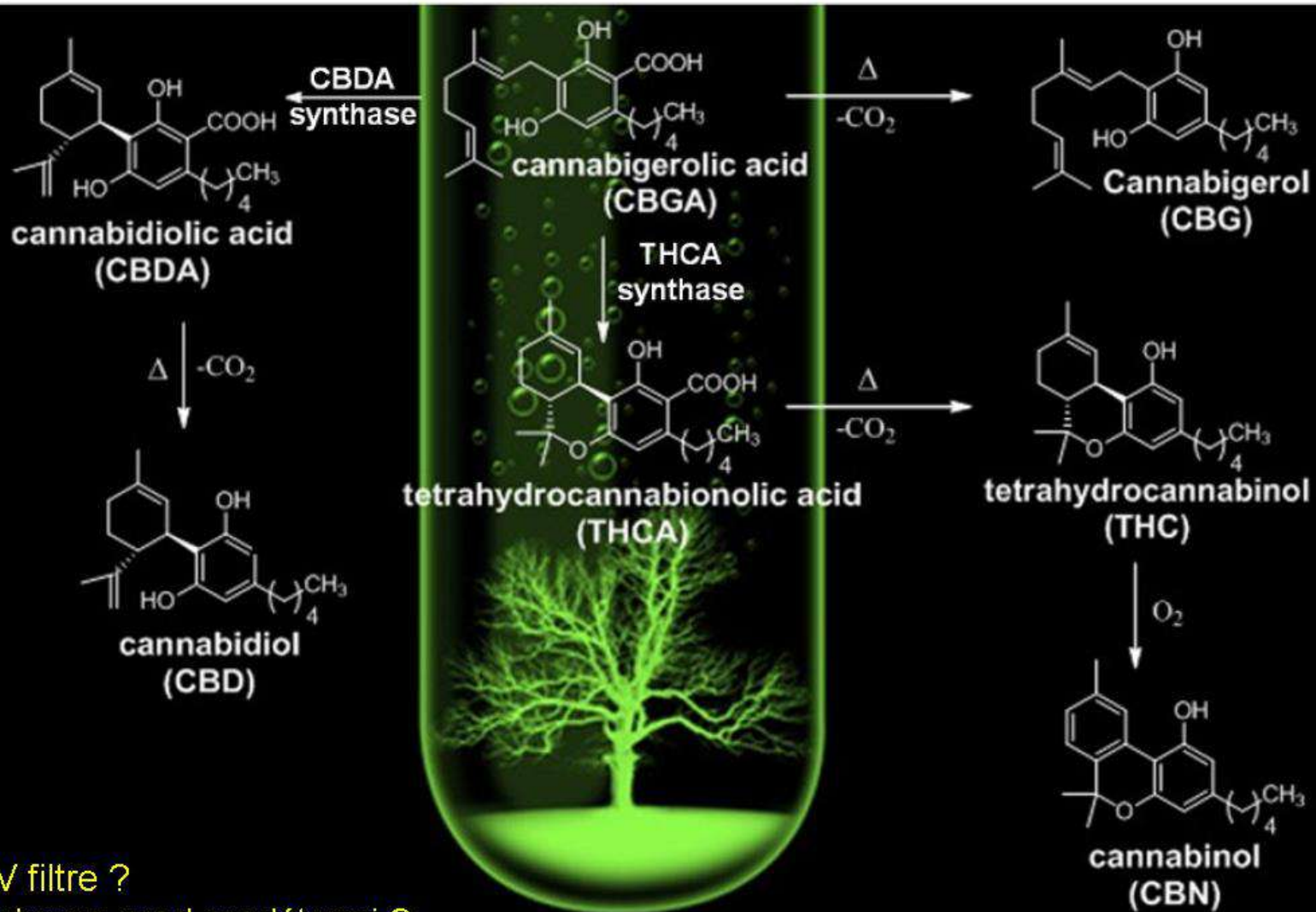
Kanabidiol



„Konope“
CBD >> THC
(THC <1%)



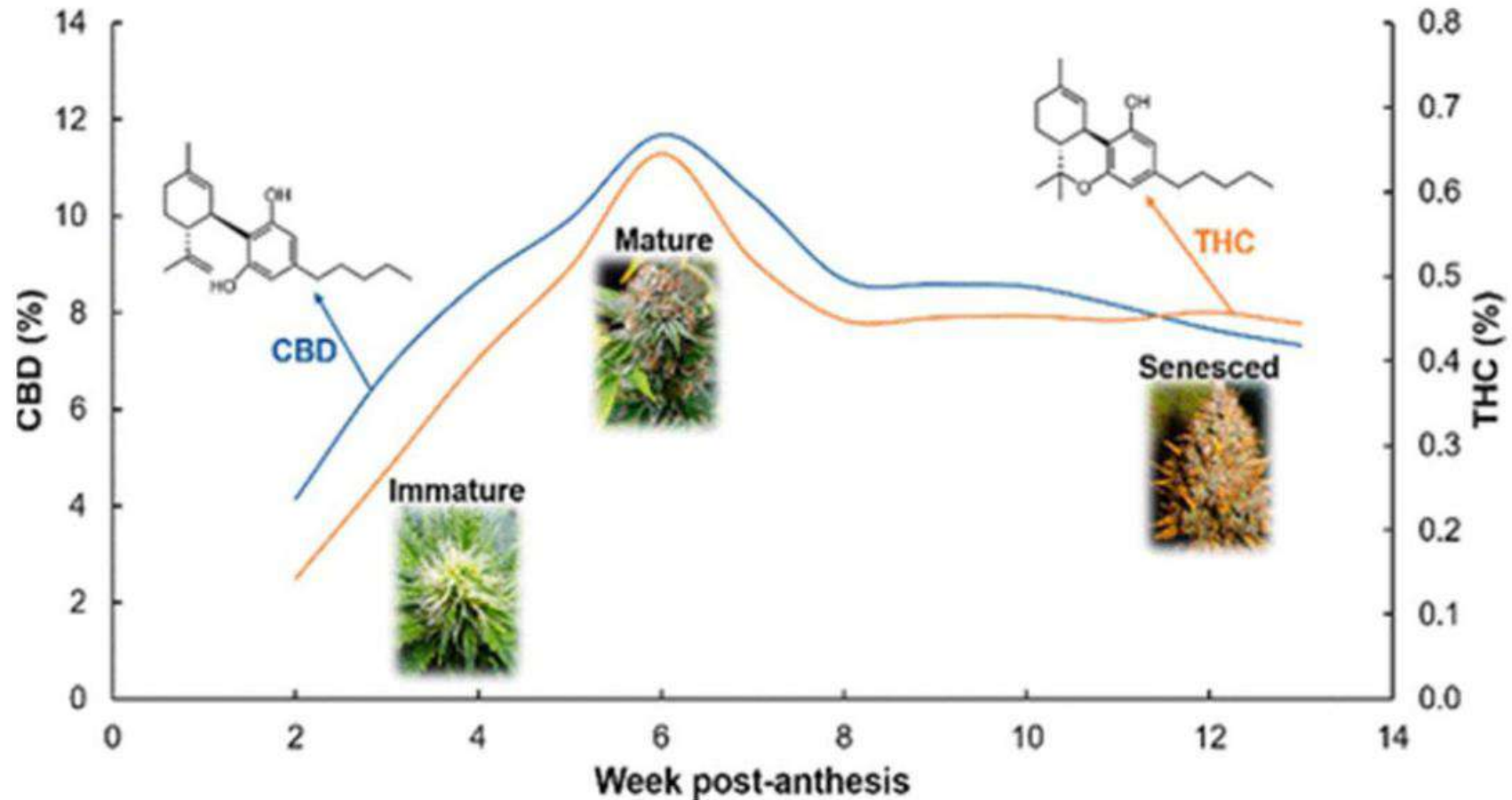
Biosyntéza fytoKANABINOIDOV (113 / 554)



ÚV filtre ?
Ochrana pred predátormi ?



„Konope“ vs. „Marihuana“



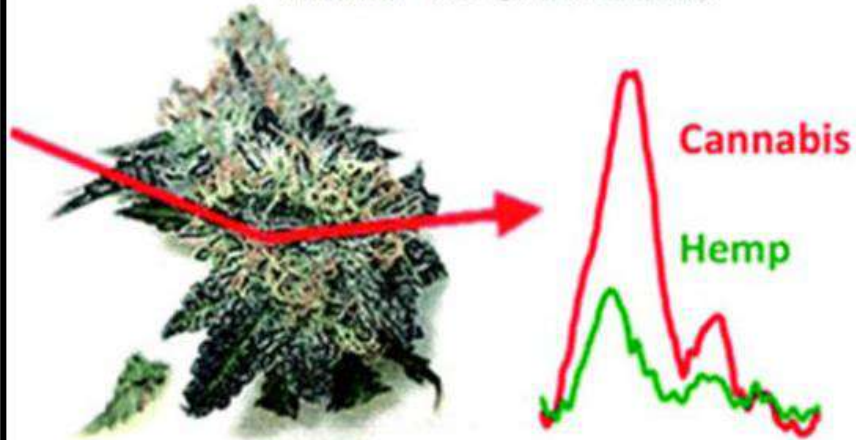
(R. Yang et. al: *J. Agric. Food Chem.* 2020, 68, 22, 6058–6064)



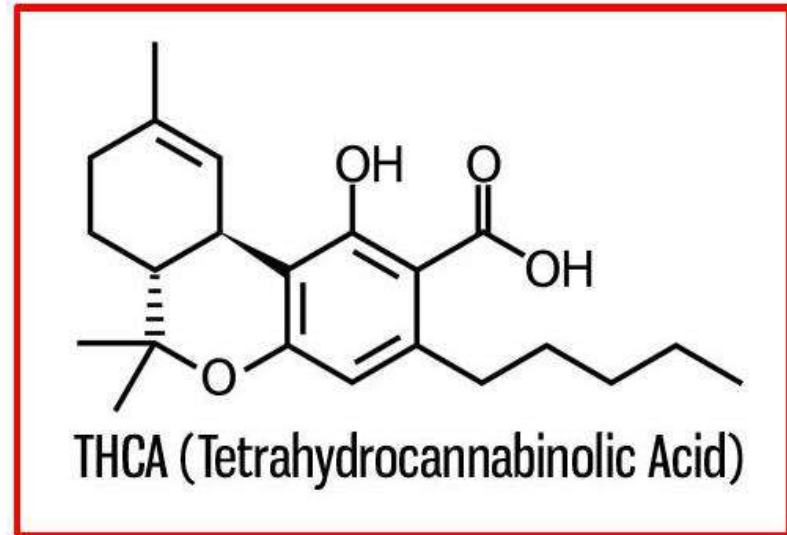
„Konope“ vs. „Marihuana“



HEMP vs CANNABIS

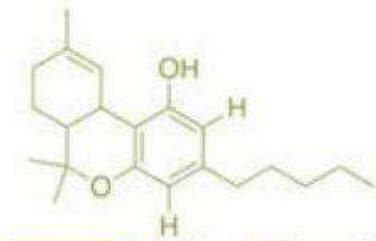


Raman Spectroscopy





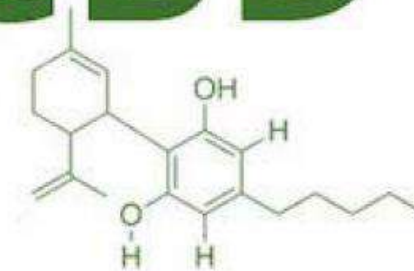
Tetrahydrokanabinol vs. Kanabidiol



THC



CBD



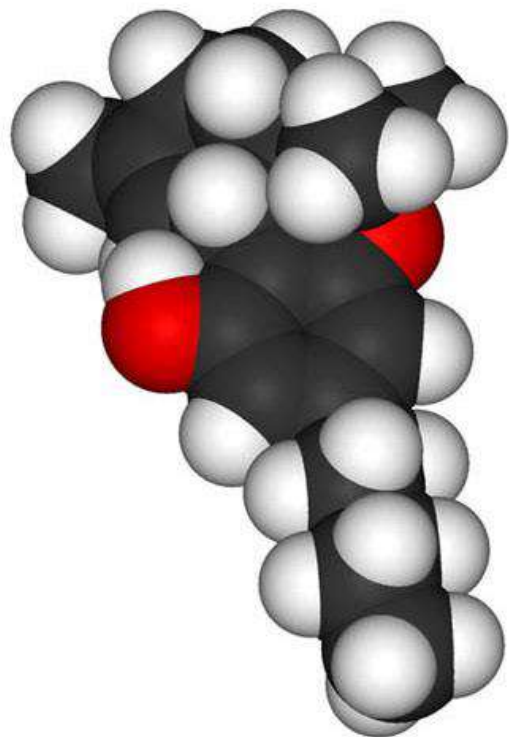


Tetrahydrokanabinol (THC)



(-)-(6aR,10aR)-6,6,9-Trimetyl-3-pentyl-6a,7,8,10a-tetrahydro-6H-benzo[c]chromén-1-ol

Klíčový **psychoaktivny** kanabinoid konope



THC (C₂₁H₃₀O₂, 314.5 g/mol)

Raphael Mechoulam (Izrael) objavil **THC** v roku 1964



Bioaktivita THC v ľudskom mozgu



Brain Structure	Regulates	THC Effect on User
Amygdala	emotions, fear, anxiety	panic/paranoia
Basal Ganglia	planning/starting a movement	slowed reaction time
Brain Stem	information between brain and spinal column	antinausea effects
Cerebellum	motor coordination, balance	impaired coordination
Hippocampus	learning new information	impaired memory
Hypothalamus	eating, sexual behavior	increased appetite
Neocortex	complex thinking, feeling, and movement	altered thinking, judgment, and sensation
Nucleus Accumbens	motivation and reward	euphoria (feeling good)
Spinal Cord	transmission of information between body and brain	altered pain sensitivity

The brain structures illustrated above all contain high numbers of CB receptors



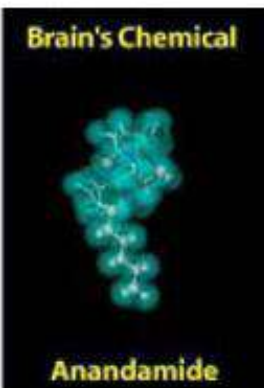
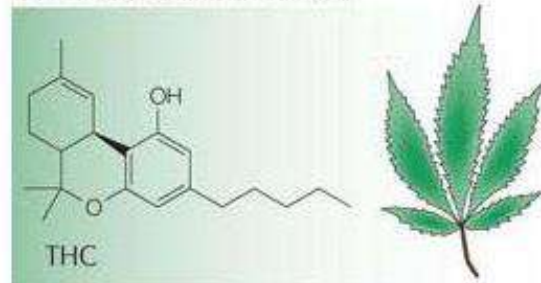
Mechanizmus účinku THC – CB receptory



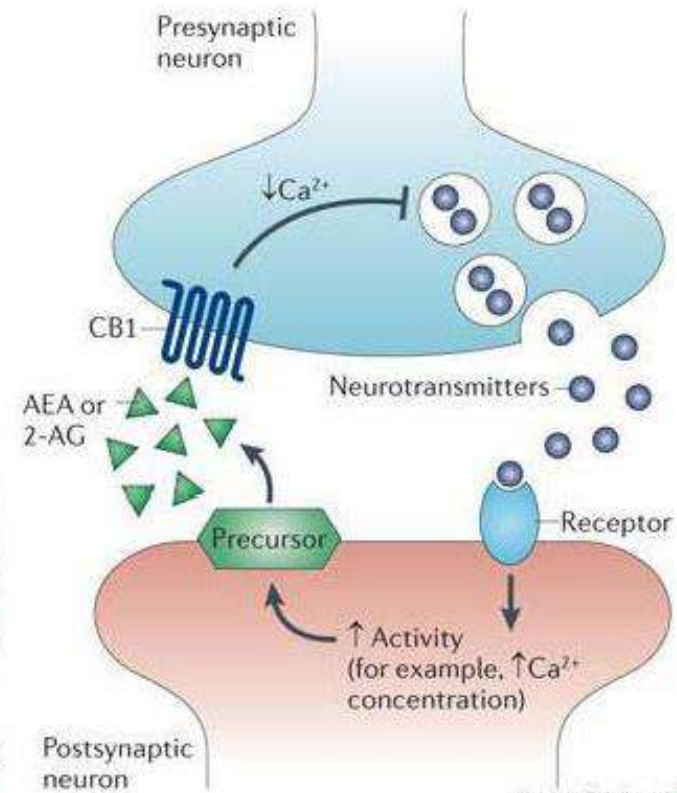
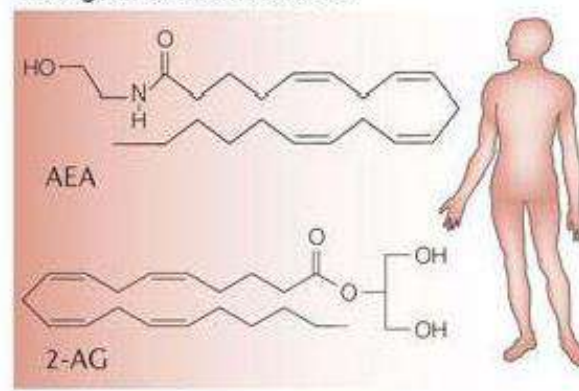
- **THC** je čiastočný **agonista** kanabinoidných receptorov **CB₁** (CNS) a **CB₂** (imunitný systém).
- Mimikuje účinok **endogénneho** kanabinoidu - **anandamidu** (sanskrt. anand = šťastie) prostredníctvom **inhibície** adenylátcyklázy a znížením koncentrácie cyclického AMP.



Plant-derived cannabinoid



Endogenous cannabinoids



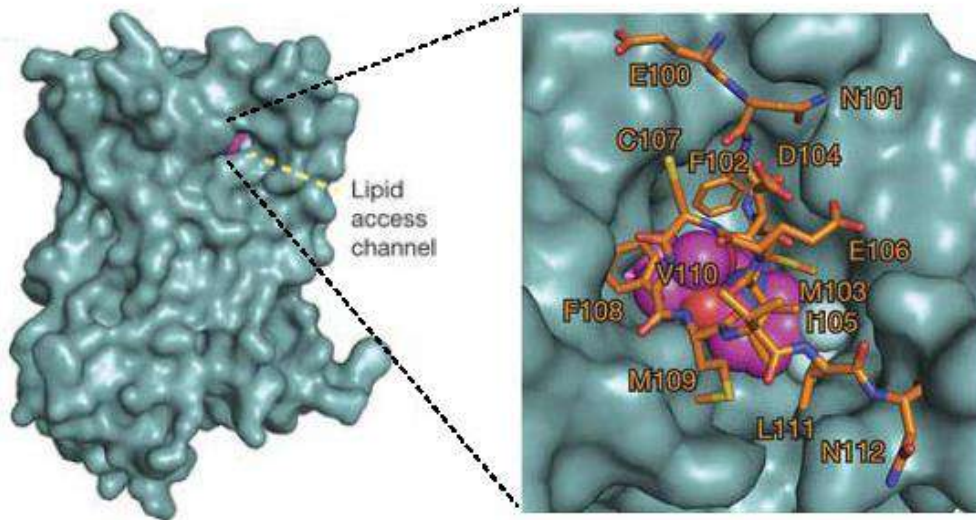
Nature Reviews | Cancer



Mechanizmus účinku THC – Štruktúra CB₁

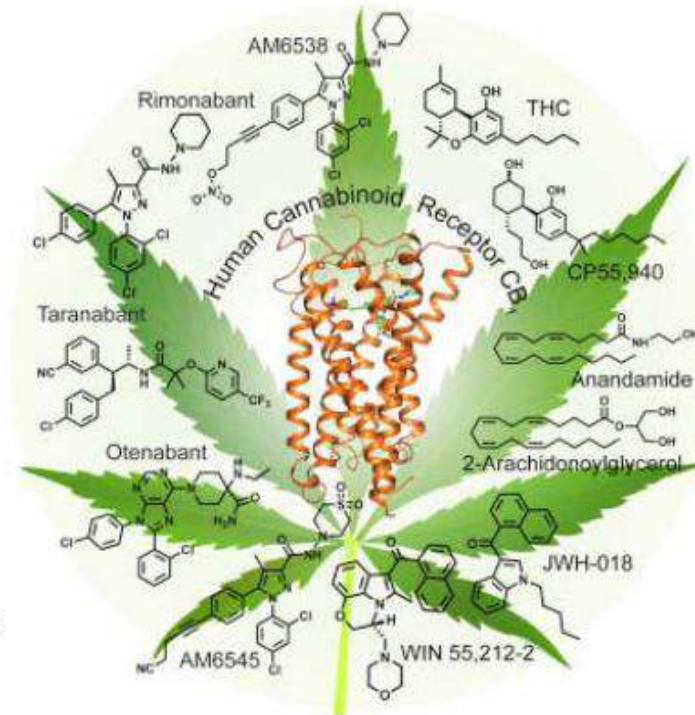


- Od roku 2016 je známa detailná **štruktúra** humánneho **CB₁ receptora** s naviazaným **ligandom**.
- Umožňuje hlbšie pochopenie biochémie **psychoaktívnych** účinkov anandamidu, THC a CBD.
- Modulácia **CB₁ receptora** má značný **terapeutický** potenciál v liečbe bolesti, epilepsie a obezity.



Röntgenová **štruktúrna** analýza **CB₁ receptora** a detailné interakcie aktívneho miesta so syntetickým inhibítorom **taranabantom** v rozlíšení 2.6 angströmu (1 Å = 0.1 nm).

(Shao et al.: *Nature* 2016, 540, 602)



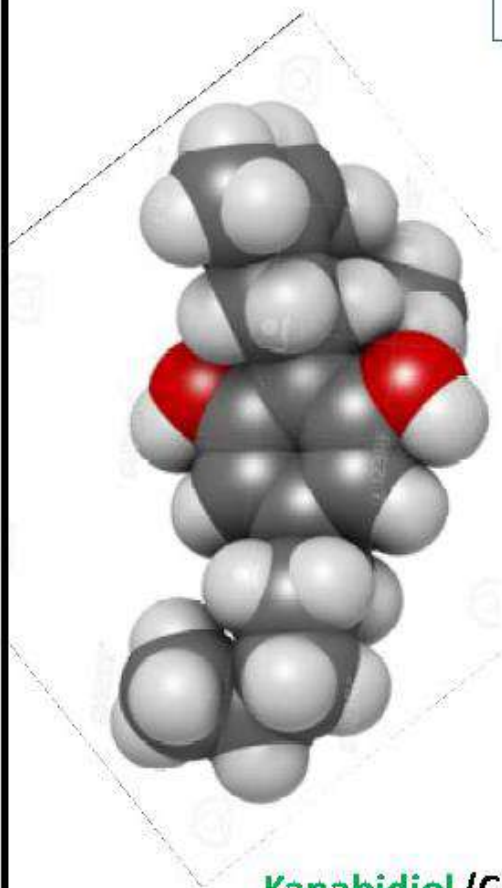
(Hua et al.: *Cell* 2016, 167, 750)



Kanabidiol (CBD)

2-[(1R,6R)-6-izopropenyl-3-metyl-2-cyclohexén-1-yl]-5-pentyl-1,3-benzéndiol

Primárny fytoKANABINOID (až 40% sušiny) konope



196 RUSSELL ADAMS, MURRAY HUNT and J. H. CLARK Vol. 62

Structure of Cannabidiol, a Product Isolated from the Marijuana Extract of *Mimulus Wild Hemp*. 2

By RUSSELL ADAMS, MURRAY HUNT, and J. H. CLARK

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, UNIVERSITY OF CALIFORNIA, SAN DIEGO, CALIFORNIA

Marijuana is the most commonly used in the United States to represent those portions of the Cannabis sativa or hemp plant which are capable of inducing narcotic and psychic changes in humans. It is also frequently known as hashish, bang, shash, and ganja. The activity of an extract of the plant is found to vary widely, and is dependent on the source of the hemp. The first investigation, for the most part, have studied the resin obtained by washing up bundles of Indian hemp from the variety of hemp known as Cannabis indica. In this investigation, *Mimulus wild hemp*, not after flowering had begun and before the seed had "set" in the female tops, was used as a new material. It was extracted with ether and the so-called "red oil" containing the active principle or principles was obtained by distillation under diminished pressure.

Systematic investigations have studied the active red oil from Cannabis sativa and indica but only a single pure substance other than cannabinol has not been isolated from the mixture of products present. This was called cannabinol by Brand, Squire and Standenfeld,¹ and was purified through its crystalline acetate. They assigned the formula C₂₁H₃₀O₂. This formula was confirmed and the constitution investigated by Cole,² who proposed structure I in which the positions of the hydroxyl and methyl groups are uncertain.

Cannabidiol is very toxic but has no hallucinogenic activity. A knowledge of the structure of this oil is almost of no value outside of certain branches of the sciences for the study of those of Marijuana in Cannabis sativa and Mimulus wild hemp.

1. *Trans. Am. Chem. Soc.*, **56**, 103 (1934).

2. *Trans. Am. Chem. Soc.*, **56**, 103 (1934).

Received March 20, 1940; revised May 10, 1940; accepted June 10, 1940.

Reprints of this article are available from the American Chemical Society, 500 Pennsylvania Building, Philadelphia, Pa.

Izolácia CBD:

R. Adams, M. Hunt, J. H. Clark:
J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 196

Štruktúra CBD:

R. Mechoulam, Y. Shvo:
„Hashish. Structure of Cannabidiol“
Tetrahedron 1963, 19, 2073



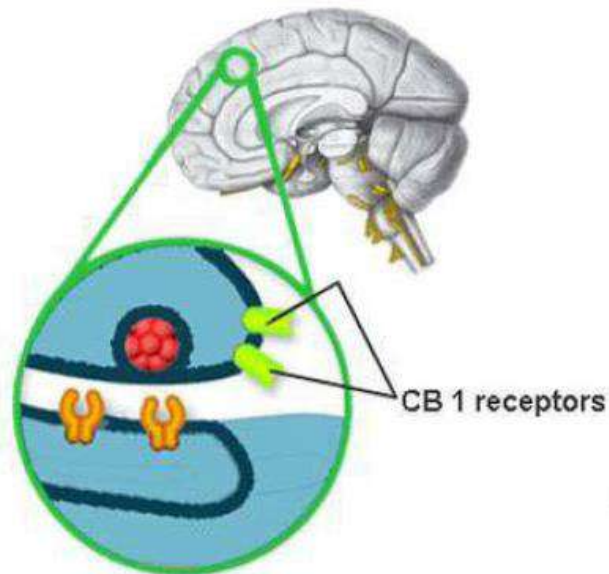


Tetrahydrokanabinol vs. Kanabidiol

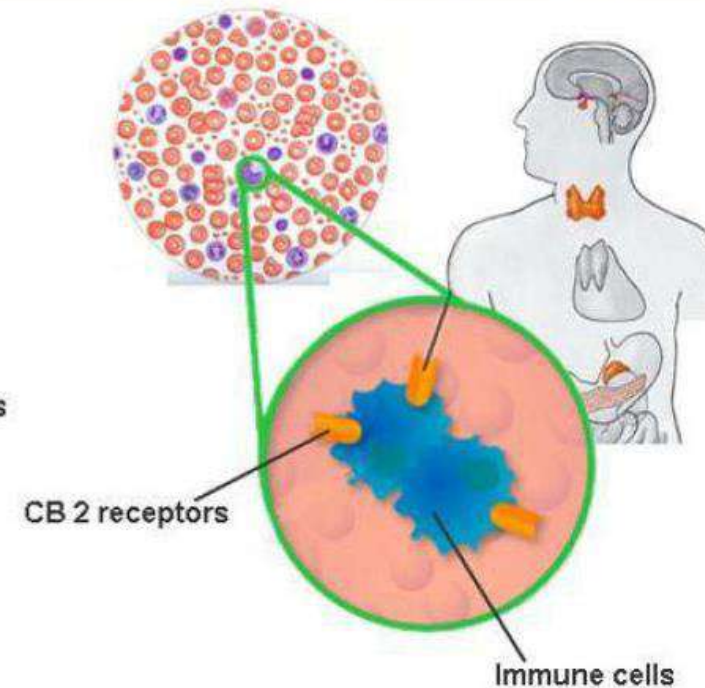


- Na rozdiel od THC, **kanabidiol** má nízku afinitu k **CB** receptorom a je **inverzný agonista**.
- Je relatívne **netoxický** 1.5 g/deň (*p.o.*) alebo 30 mg (*i.v.*) a má využiteľné **farmaúčinky**.

CB1 receptors
mainly localized in the brain
(hippocampus, cerebellum and cerebrum)

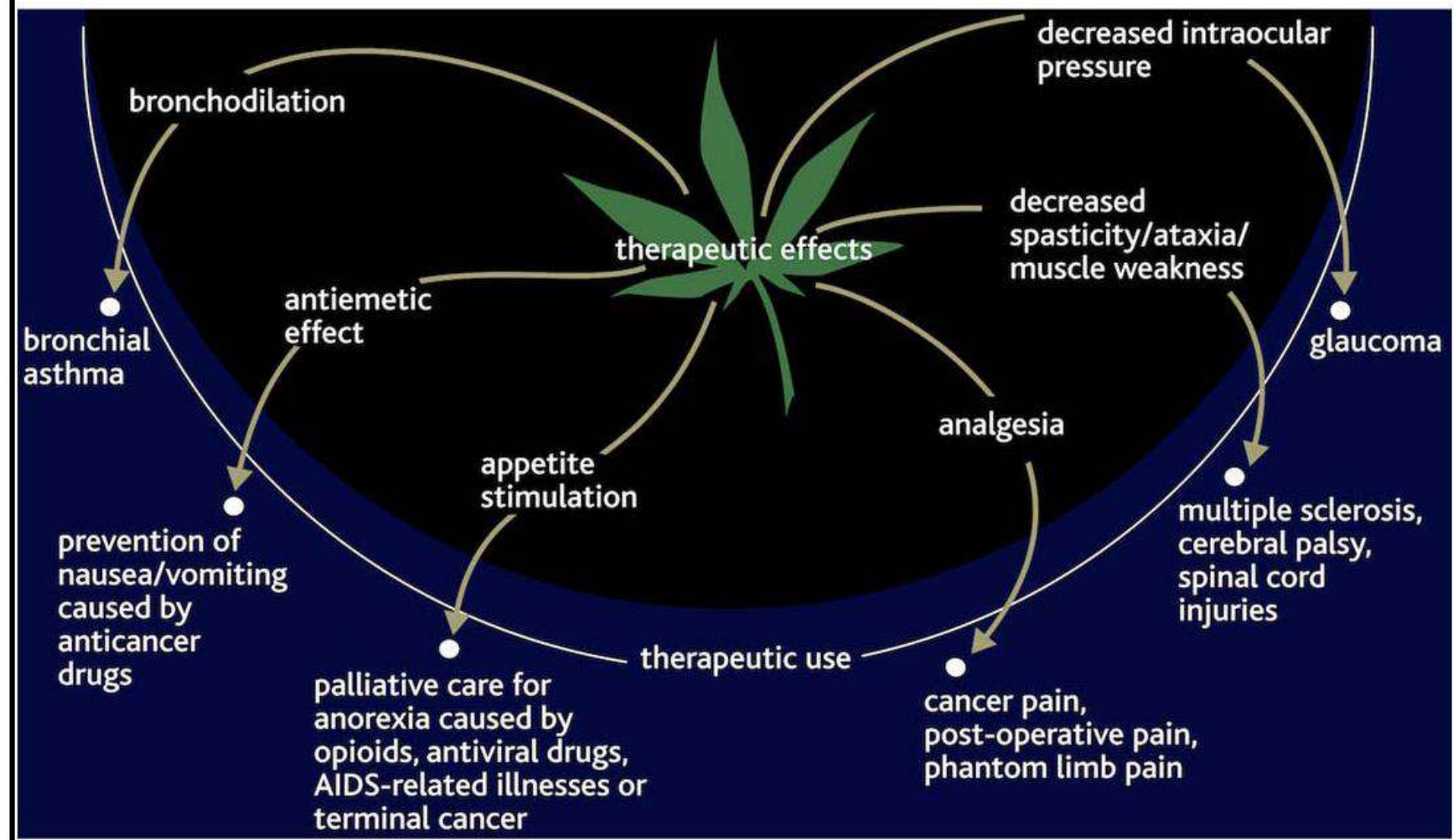


CB2 receptors
mainly situated in the periphery
(spleen, tonsillar and immune cells)



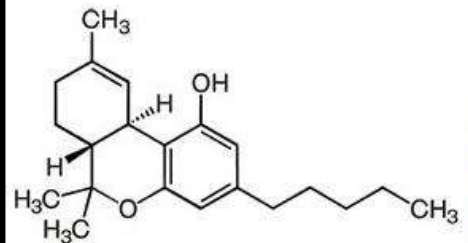


Fyziologické efekty & Terapeutické využitie



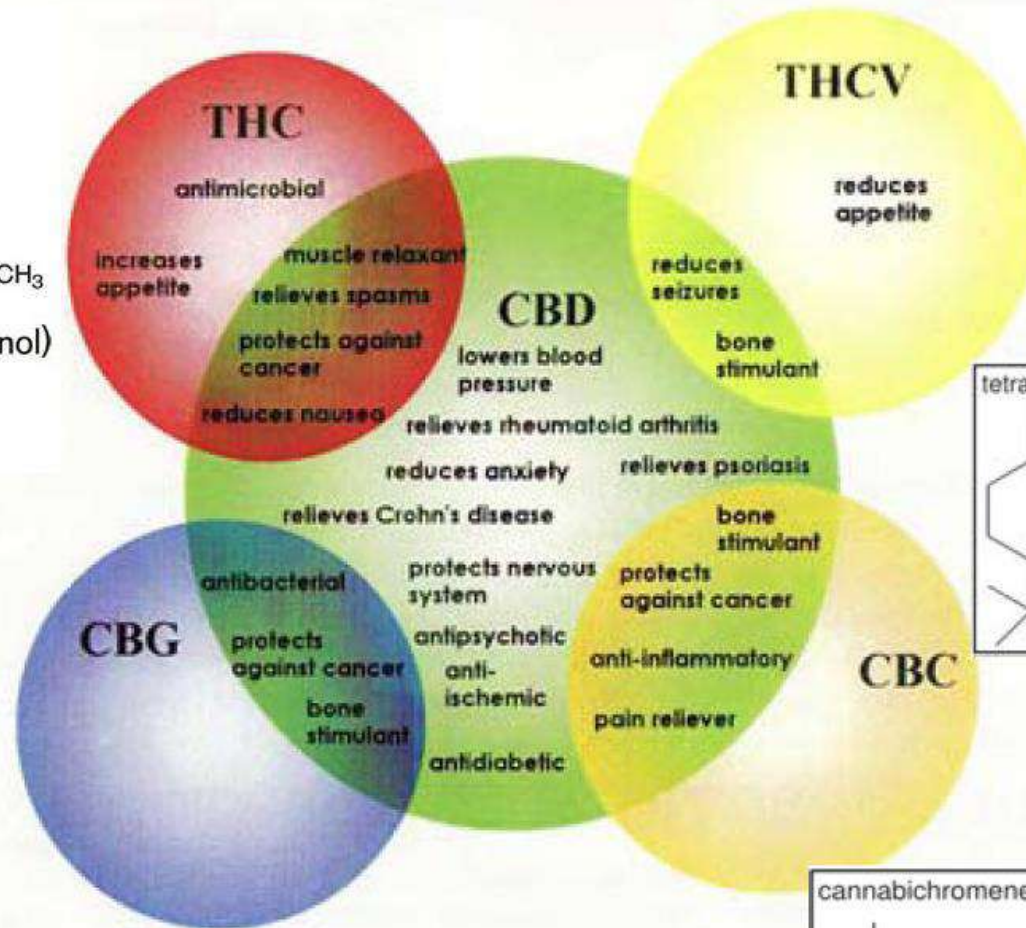
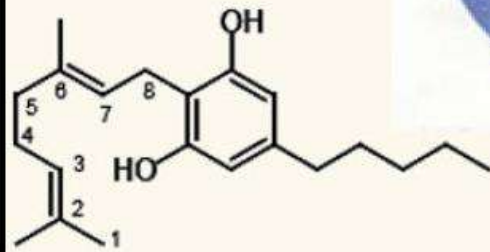


Fyziologické efekty & Terapeutické využitie

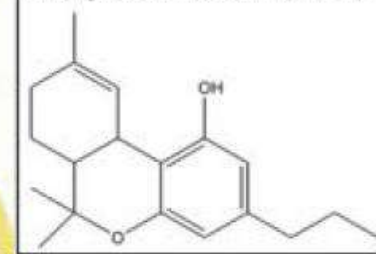


THC (Tetrahydrocannabinol)

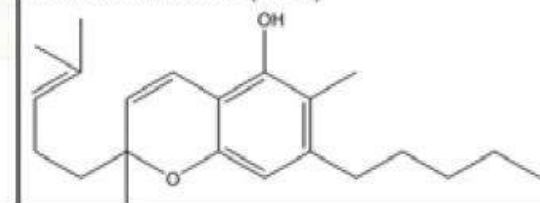
Cannabigerol
CBG



tetrahydrocannabivarin (THCV)



cannabichromene (CBC)





Medikamenty na báze THC



Marinol® (dronabinol)
Syntetický racemický THC

Antiemetiká pri chemoterapii
(*potláčajú reflex zvracania*)

„Apetizéry“ pre pacientov s AIDS
(*zvyšujú chuť do jedla*)

Predávkovanie: *letargia, poruchy motoriky, nezrozumiteľná reč...*



Cesamet® (nabilone)
Syntetický analóg THC

Sativex® (ústny sprej)
Prírodný extrakt z konope
s obsahom THC+CBD (1:1)
Registrovaný v SR od 2012
na liečbu spasticity pri SM



Myorelaxans pri skleróze multiplex
(*úľava pri svalom stuhnutí*)

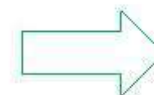
Analgetikum pre onkopacientov
(*potláča bolesti*)



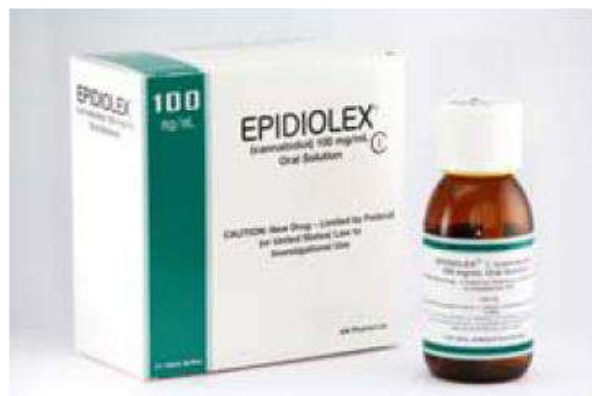
Medikamenty na báze CBD



„Hippie’s Dissappointment“ (*Cannabis sativa*)



CW™ (kanabidiol)
Obsah THC < 0.3%
(The Stanley Brothers)



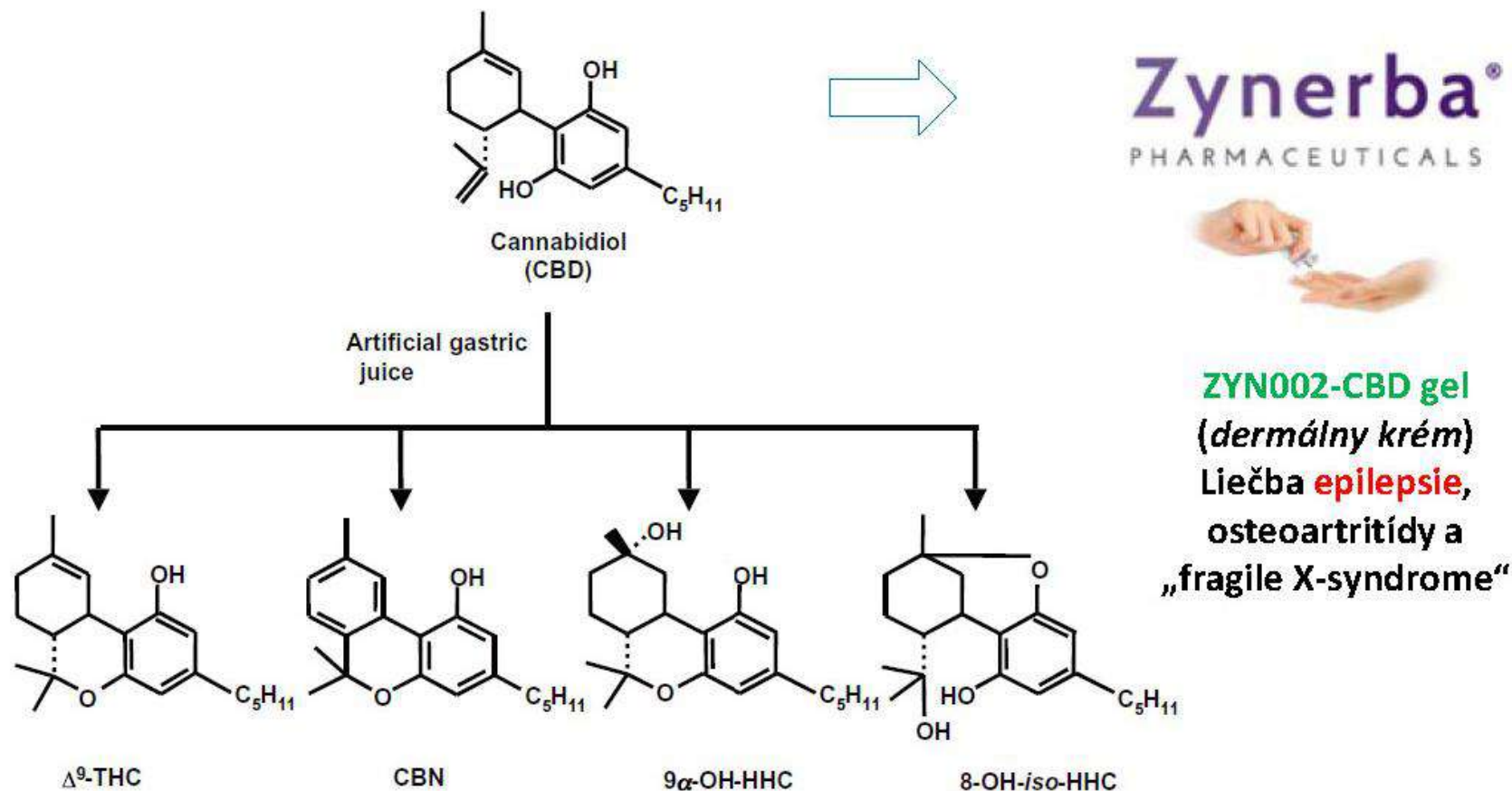
Epidiolex® (kanabidiol)
Rastlinný CBD extrakt (THC < 0.1%)
Orphan drug - 3. fáza klinických testov
Liečba ťažkých **epileptických** záchvatov
(Dravetovej, Lennox-Gastautov syndróm)



Medikamenty na báze CBD – Problém..?



- Príjem CBD (<600 mg *p.o.*) u ľudí nespôsobuje psychofyziologické prejavy typické pre THC .
- V ľudskom tele **neexistuje** enzým alebo biochemická dráha možnej konverzie CBD → THC.
- Zároveň však ***in vitro*** a testy na myšiach potvrdzujú konverziu CBD → THC v kyslom prostredí.





Fyziologické efekty & Terapeutické využitie



PROS and CONS **Medical marijuana**

PROS

Prevents nausea caused by chemotherapy.

Helps HIV patients **regain appetite**.

Reduces seizures associated with epilepsy.

Reduces pressure in the eyes related to glaucoma.

Mild **pain reliever**.

Alleviates tremors, muscle spasms and pain of multiple sclerosis.



Image:
CBD Depot

CONS

Impairment of problem-solving skills, memory and balance.

Structural changes in the brain.

Risk of heart attack, chronic cough and hallucinations.

Potentially addictive and can lead to harder drug use.

Weakens respiratory systems.

Compromises immune systems.

Information from the Mayo Clinic Health Library and other sources.

Chris Emlet / Staff



Výskum marihuany a kanabinoidov



ISSN 2378-8763

Cannabis and Cannabinoid Research

In collaboration with

ICRS
International Cannabinoid Research Society

cannabinoid medicilles
International Association for Cannabis Medicines

CC(C)C1=C(C(=O)OC2=CC=CC=C2C=C1)C

LiBERT OpenAccess

Mary Ann Liebert, Inc. publishers
www.liebertpub.com/CAN

nature

THE INTERNATIONAL WEEKLY JOURNAL OF SCIENCE

High stakes

The effects of cannabis use on the brain's reward pathways PAGE 381

CLIMATE SCIENCE
SOUTHERN COMFORT
For how long can the Southern Ocean hold so much? PAGE 346

PHYSICS
TRANSISTORS YOU CAN WEAR
Organic semiconductors that stretch and bend PAGE 364 & 401

CLIMATE SCIENCE
NEW LANGUAGE OF CARBON
In the right place, the element's not the problem PAGE 348

NATURE JOURNAL
17 November 2014 £12
ISSN 0950-8878



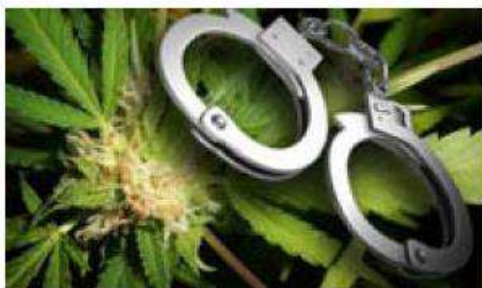
Legalizácia marihuany na medicínske účely



Používanie **marihuany** na **medicínske** účely je povolené v **USA**, **Kanade**, **Veľkej Británii**, **Austrálii**, **Švajčiarsku** a **Českej republike** (ČR: 1 g / 10 EUR, na predpis max. 30 gramov).



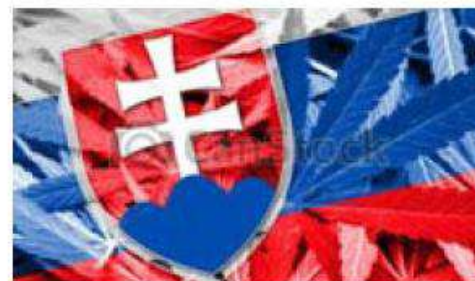
- Na **Slovensku** je držanie, pestovanie či obchodovanie s **marihuanou** **trestné** (§ 171-3).
- Za prechovávanie **marihuany** hrozia **tresty** odňatia slobody podľa množstva drogy:
1 - 3 dávky → max. 3 roky, 4 - 10 dávok → max. 5 rokov, > 10 dávok → 4 - 10 rokov.
- Paradoxne, samotné užívanie **marihuany** však trestné nie je (**zákon č. 300/2005 Z. z.**)



Dekriminalizácia ???

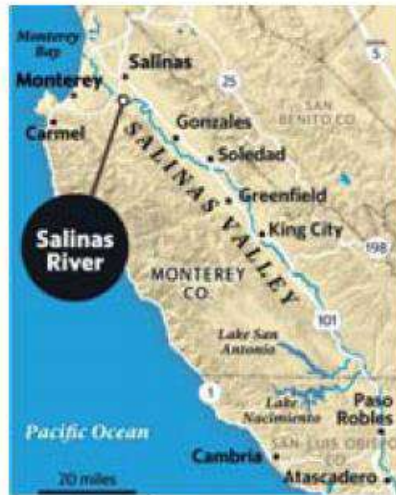


Legalizácia ???





Ekonomika a legislatíva marihuany v USA



- Legálny obchod s **marihuanou** v USA za rok 2016 predstavuje ~ **7 miliárd USD**, z toho:
 - marihuana za **5 miliárd** na **medicínske účely** a za 2 miliardy USD na **rekreačné účely**.
- Do roku 2025 dosiahne obrat marihuanového priemyslu cca. **24 miliárd** dolárov ročne.
- Používanie **marihuany** na rekreačné účely je povolené v hlavnom meste Washington a v ôsmich štátoch USA. Na **lekárske účely** ju zatiaľ legálne používajú v 29 štátoch USA.

Zaujímavosti o d- a f-prvkoch

Rastislav Šípoš

Oddelenie anorganickej chémie, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika. e-mail: rastislav.sipos@stuba.sk

Zaujímavosti o d- a f- prvkoch

Rastislav Šípoš

Oddelenie anorganickej chémie,
FCHPT STU v Bratislave

Oxidačné čísla min. vs max.

- Štandardne sa uvádza max. ox. č. VIII, napr. OsO_4 , FeO_4 , K_4XeO_6
- Pripravené zlúčeniny s ox. č. IX – IrO_4^+ , β -rozpad (^{193}Os), elektrochem. abstrakcia e^- , fotoionizácia
- Minimálne ox. číslo - -IV, napr. v CH_4 , $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CO})_4]$
- Boridy – nemá zmysel uvažovať o koncepte ox. č., napr. M_5B , M_7B_3 , M_{11}B_8 , ale ani TaB/NbB (vzájomne viazané atómy B)
- Skupinové ox. č. – vzájomne viazané atómy, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_2$, $\text{Pt}^{\text{II}}\text{S}_2$, $\text{Tl}^{\text{I}}\text{X}_3$, N_2O , N_3^- , ... rozdielne rozloženie náboja ($\text{N}^{-\text{I}}-\text{N}^{\text{I}}-\text{N}^{-\text{I}}$, $\text{N}^{\text{0}}=\text{N}^{\text{II}}=\text{O}^{-\text{II}}$, $\text{O}^{-0,5}-\text{O}^{\text{I}}-\text{O}^{-0,5}$,)

Získavanie prvkov z rúd

- Koltán – kolumbit-tantalit, zdroj Nb&Ta, hlavne Demokratická republika Kongo (DRC), Kolumbia, Rwanda...
- Výroba kondenzátorov – každodenná elektronika, vysokoteplotné zliatiny pre turbíny... firmy ako Airbus, Boeing, Apple, AMD, Panasonic...
- Pašovanie z DRC do Rwandy a Ugandy, Kolumbia – FARC, Sinaloa
- Kobalt – 60-70% svetovej produkcie z DRC
- Ako vedľajší produkt pri ťažbe Cu a Ni, oddelenie pomocou flotácie, následné praženie, lúhovanie → Co_3O_4 , Co sa získa aluminotermickou reakciou
- Označený ako kritický kov v USA, UK, EU, JPN, Kórea
- Environmentálne náročné získavanie kovov, porušovanie ľudských práv, detská práca – čínske aj západné spoločnosti

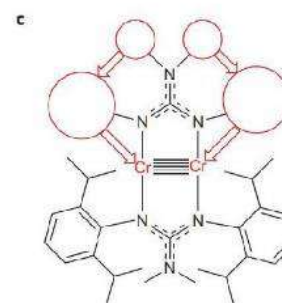
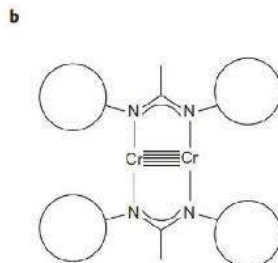
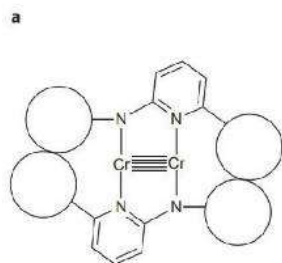
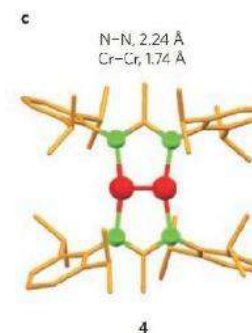
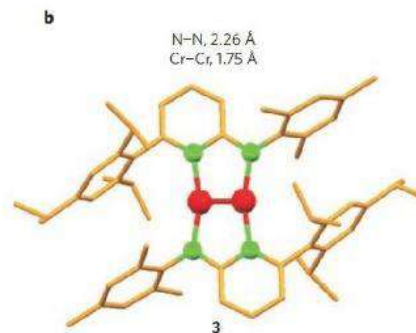
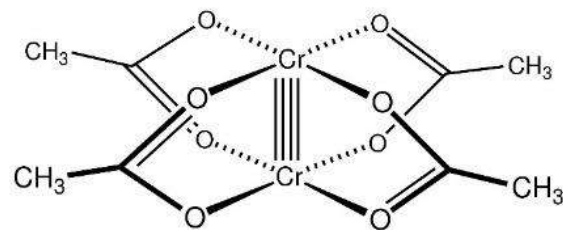
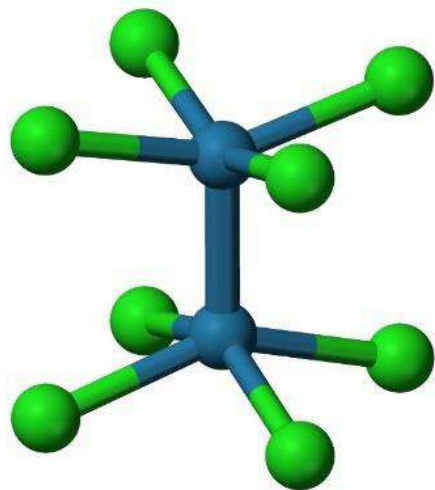
Získavanie prvkov z rúd

- Ta+Nb – podobné vlastnosti, extrémne náročné oddelenie
- Hydrometalurgia: lúhovanie s HF a H₂SO₄/HCl:
- Ta₂O₅ + 14 HF → 2 H₂[TaF₇] + 5 H₂O
- Nb₂O₅ + 12 HF → 2 H[NbF₆] + 5 H₂O
- Zmes viacerých komplexov (HSO₄⁻, Cl⁻), extrakcia do organických rozpúšťadiel. Následná extrakcia – do vodnej fázy prejde H₂[NbOF₅],
- 2 H₂[NbOF₅] + 10 NH₄OH → Nb₂O₅ + 10 NH₄F + 7 H₂O,
- Následná redukcia s H₂, alebo C, alebo aluminotermia:
- 3 Nb₂O₅ + 5 Al → 6 Nb + 5 Al₂O₃
- Ta: reakcia s KF a následne K₂[TaF₇] + 5 Na → Ta + 5 NaF + 2 KF (800 °C)
- Neušľachtilé, ale nerozpustné v lúčavke kráľovskej, Ir – reaguje (prášok)

Jednoduchá, dvojitá, trojitá väzba a ďalej..?

- „klasická“ chémia - $-$, $=$, \equiv väzba, $s+p$ elektróny
- Zapojenie d elektrónov \rightarrow možnosť viacnásobnej väzby
- $K_2[Re_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ – 1964, štvoritá väzba
- $[Cr_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2]$ – 1844 prvý krát pripravený, 1953 – väzba Cr–Cr, neskôr – štvoritá väzba
- $[ArCrCrAr]$ – 2005, (Ar = aryl), Cr^{+I} , päťnásobná väzba
- Teoretické výpočty – maximálne šesťnásobná väzba, medzi Mo, W, zatiaľ nepripravené zlúčeniny

Jednoduchá, dvojitá, trojitá väzba a ďalej..?



Batérie

- **NiCd** články
- 1899 Švédsko
- Zloženie: NiO(OH); Cd; KOH - elektrolyt
- Anóda(-): $\text{Cd} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_2 + 2\text{e}^-$
- Katóda(+): $\text{NiO(OH)} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$
- Suma: $2\text{NiO(OH)} + \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Ni(OH)}_2 + \text{Cd(OH)}_2$
- **Výhody**: odolnosť proti prebitiu a vybitiu, vysoké prúdy, dajú sa skladovať vybité,...
- **Nevýhody**: cena, pamäťový efekt, Cd, samovybíjanie,...

Batérie

- **NiMH články**
- Zliatiny absorbujúce vodík, komerčne od 1989
- Zloženie: LaNi_5 , $\text{M}'\text{Ni}_5$ (M' - zliatina Ce, La, Nd, Pr) \rightarrow LaNi_5H_6 ;
 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, KOH - elektrolyt
- Anóda(-): $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{NiO}(\text{OH})(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
- Katóda(+): $\text{M}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{MH}(\text{s}) + \text{OH}^-$
- Suma: $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{M}(\text{s}) \xrightleftharpoons[\text{vybijanie}]{\text{nabíjanie}} \text{NiO}(\text{OH})(\text{s}) + \text{MH}(\text{s})$
- **Výhody:** cena, väčšia kapacita voči NiCd, dlhá životnosť,...
- **Nevýhody:** problém pri nižších $t < 5^\circ\text{C}$, len 1,2 V...

Batérie

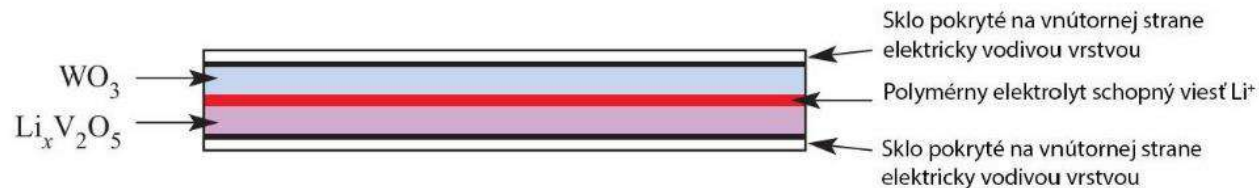
- **LiIon články**
- Komerčne od 1991,
- Zloženie: LiCoO_2 ; grafit, $\text{Li}[\text{PF}_6]$ + alkylestery H_2CO_3 - elektrolyt
- Anóda(-): $\text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{LiCoO}_2$
- Katóda(+): $\text{LiC}_6 \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{C}_6 + \text{e}^-$
- Suma: $\text{LiCoO}_2 + 6 \text{C}(\text{grafit}) \xrightleftharpoons[\text{vybíjanie}]{\text{nabíjanie}} \text{LiC}_6 + \text{CoO}_2$
- **Výhody:** vyššia hustota energie voči NiMH (až 3x), malé samovybíjanie, vysoké nominálne napätie (3,6 V), vysoká kapacita v malom objeme a hmotnosti,...
- **Nevýhody:** starnutie – strata kapacity (hlavne pri vyššej t), nemôže sa úplne vybit', možnosť výbuchu/vzplanutia, problematická recyklácia, problematická ťažba surovín (enviro, ľudské práva)...

Batérie

- **LiPo články**
- Analóg Lilon,
- Zloženie: LiCoO_2 ; grafit, **tuhý polymér** PEO, PAN, PMMA -
- Výhody (voči Lilon): dlhšia životnosť, vyššie nom. napätie, možnosť rýchlonabíjania
- Nevýhody: cena
- LiFePO_4 – náhrada Co, väčšia bezpečnosť, $t > 60\text{ }^\circ\text{C}$
- **„Super iron“ batérie**
- Železanová katóda (K_2FeO_4 , BaFeO_4 , SrFeO_4):
$$\text{FeO}_4^{2-} + \frac{5}{2}\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \square \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{OH}^-$$
- Celková reakcia: $2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 3\text{Zn} \square \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + 2\text{K}_2\text{ZnO}_2$
- Zvýšenie kapacity, predĺženie životnosti, nabíjateľné

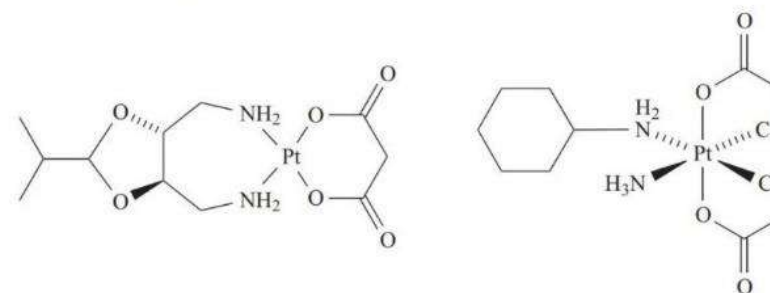
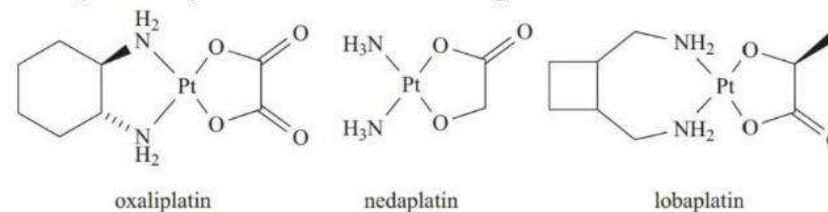
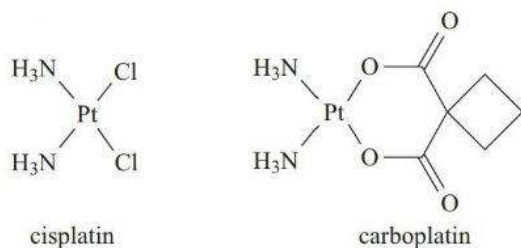
Elektrochrómne okná

- Elektrochrómne materiály – sú schopné vratnej zmeny farby, pokiaľ sú vystavené el. napätiu
- Materiály: oxidy kovov s redoxne aktívnymi atómami – WO_3 , IrO_2 , Ta_2O_5 , MoO_3 , Nb_2O_5 .
- El. vodivé sklo: $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$
- Princíp – reverzibilná tvorba lítium-kovového bronzu ($\approx 1,5 \text{ V}$):
- Katódový materiál: $\text{WO}_3 + x \text{Li}^+ + x \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_x \text{W}_{1-x}^{\text{VI}} \text{W}_x^{\text{V}} \text{O}_3$
 bezfarebný modrý
- Anódový materiál: $\text{H}_x \text{Ir}_{1-x}^{\text{IV}} \text{Ir}_x^{\text{III}} \text{O}_3 \rightleftharpoons \text{IrO}_2 + x \text{H}^+ + x \text{e}^-$
 bezfarebný tmavomodrý

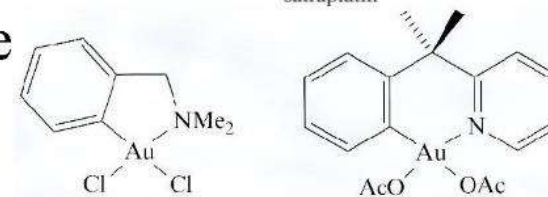


Liečivá – komplexné zlúčeniny

- Komplexy drahých kovov – Pt, Au, Ag...
- **Kancerostatiká:** *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] – karcinóm krku, močového mechúra, semenníkov, vaječníkov ↔ poškodenie obličiek, alternatívy: carboplatin, oxaliplatin, satraplatin (Pt^{IV}) - zamietnutý

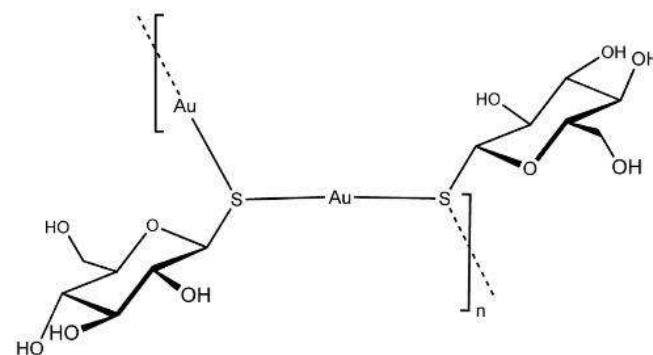
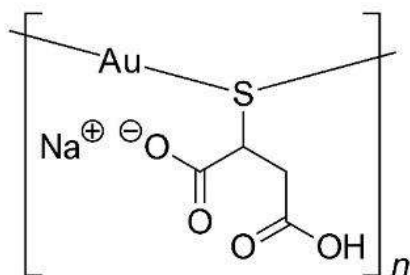
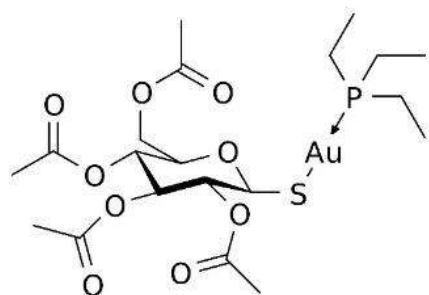


- Komplexy Au^{III} – el. štruktúra d⁸, vo výskume

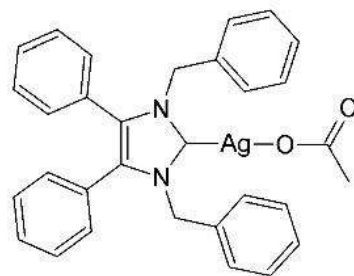


Liečivá – komplexné zlúčeniny

Antireumatiká: komplexy Au^{I} – Auranofin, Myochrisin, Solganol...

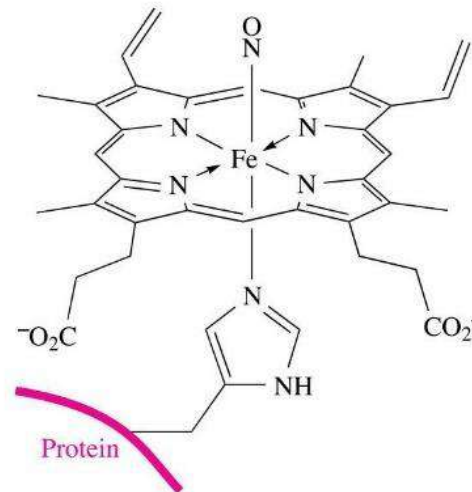


Antibiotiká: komplexy Ag^{I} – snaha o prípravu liekov proti rezistentým baktériám. Napr. zlúčenina SBC3 – testy na hmyze

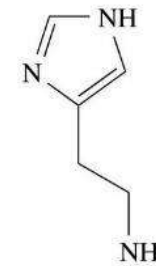


Hémové komplexy

- **Hemoglobín** – prenášač O_2 , väzba na Fe^{II} , tetramér
- **Myoglobín** – úložisko O_2 v tkanivách, monomér
- **Nitroforín** – hémový proteín v slinných žľazách ploštice *Rhodnius prolixus*. Väzba $Fe^{III}-NO$ závislá na pH. Pri $pH = 5$ (hmyzie sliny) je 10krát pevnejšia ako pri $pH = 7$ (krv). V krvi dochádza k uvoľneniu $NO \rightarrow$ vazodilatácia a inhibícia zrážania krvi. Obet' uvoľňuje histamín aby sa potlačilo krvácanie



Viazanie NO v nitroforíne



Histamín

Toxicita ortuti

- Rôzne zdroje Hg v životnom prostredí a tele, napr. zubné výplne (amalgám \approx 50% Hg, 35% Ag, 13% Sn, 2% Cu), sopky (Etna \approx 27 t/rok), priemysel...
- Toxicita – kontrolovaná interakciou membránového transportu a vnútrobunkovým viazaním s redox. stavom prvku
- Soli Hg^{2+} relatívne neškodné – Hg^{2+} je nepriestupné cez membránu
- Kovová Hg – prehltnutá netoxická, ale výpary už áno – ľahko preniknú cez membránu v pľúcach a BBB do mozgu, následne oxidované mitochondriami na Hg^{II} .
- Anorganická Hg – vo vodných tokoch a jazerách – premieňaná baktériami na HgMe^+ → akumulácia v rybách → G-I trakt → neurotoxicita v mozgu.

Toxicita ortuti



- Minamata – japonská rybářská dedina blízko továrne na PVC, katalyzátor Hg^{2+}
- Od cca. 1950 – odpad → more → ryby ≈ 100 ppm Hg
- Tisícky otrávených ľudí, narodené deti s mentálnym postihnutím a motorickými poruchami, expozícia *in utero*



Negácia toxicity Se^{IV} pomocou As^{III}

mg Se^{IV} /kg krmiva mg As^{III}
pitná voda



11.0 Se^{IV}

0

day 60:



11.0 Se^{IV}

5.0 As^{III}

day 100:



J. Nutr. 1940, 19, 477-482

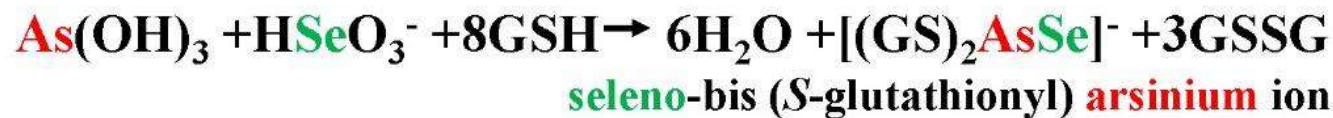
antagonická interakcia medzi arzenitanom a seleničnanom v cicavcoch
Štruktúrny základ?

Tvorba v králičej krvi

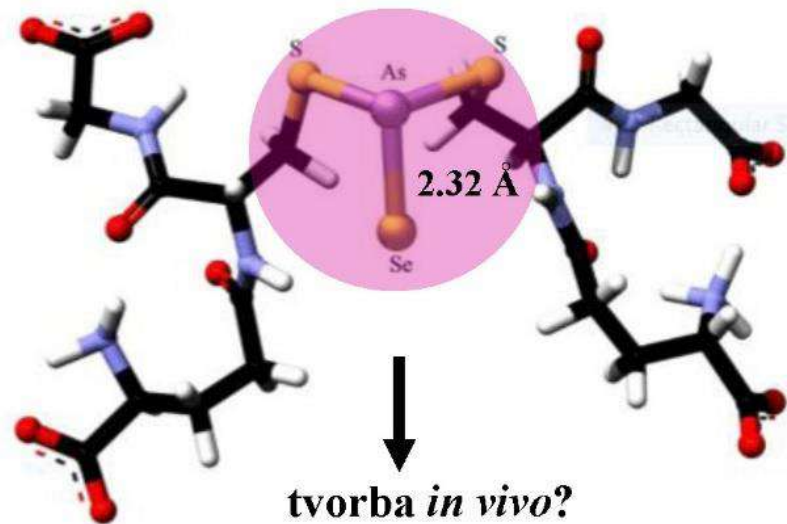
Chem. Res. Toxicol.
2006, 19, 601-607

Vylučované v králičej/potkanej žlči

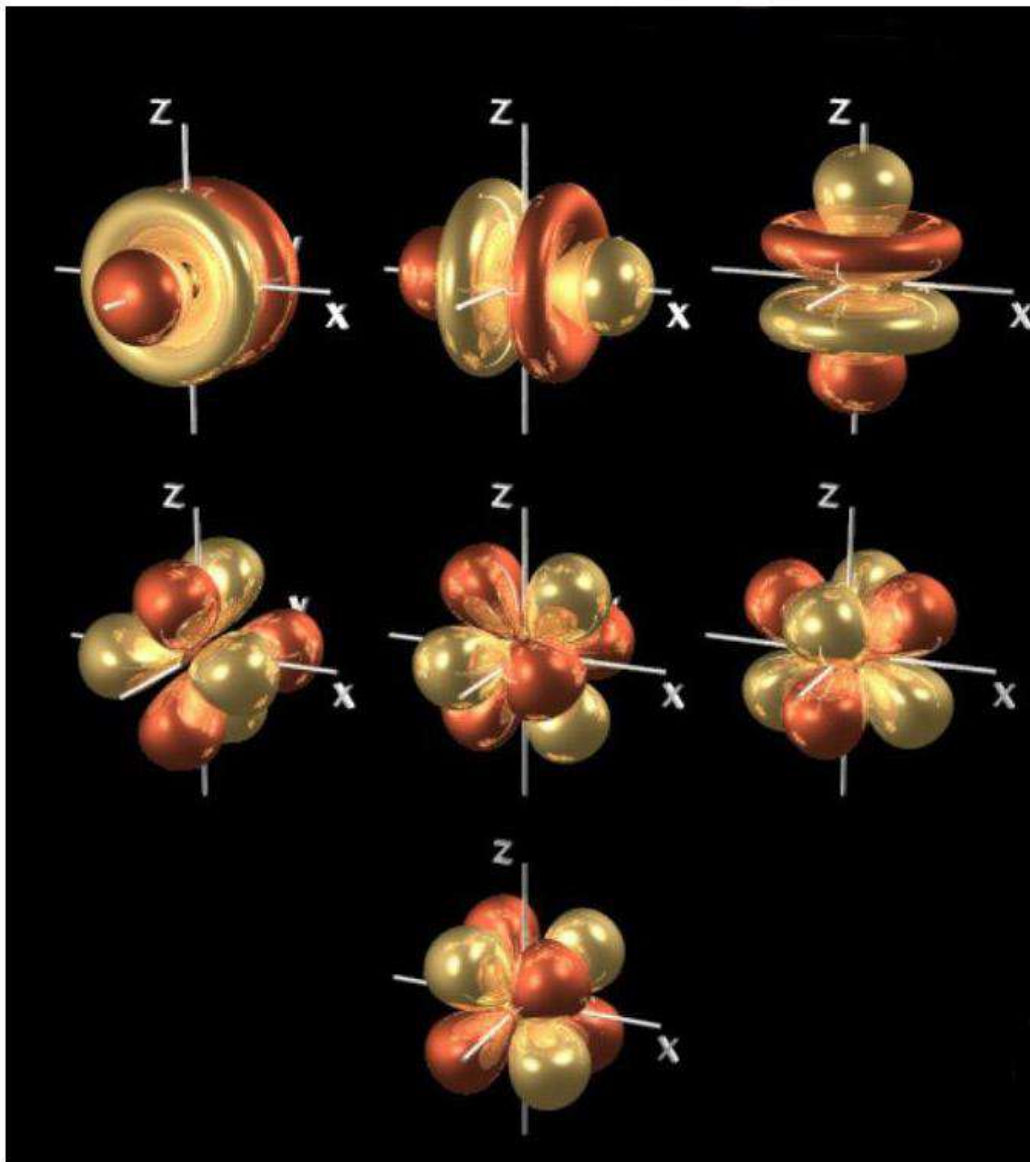
Appl. Organometal. Chem.
2001, 16, 72-75
J. Inorg. Biochem.
2016, 158, 24-29



J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 4637-4639



„Tvary“ f -orbitálov

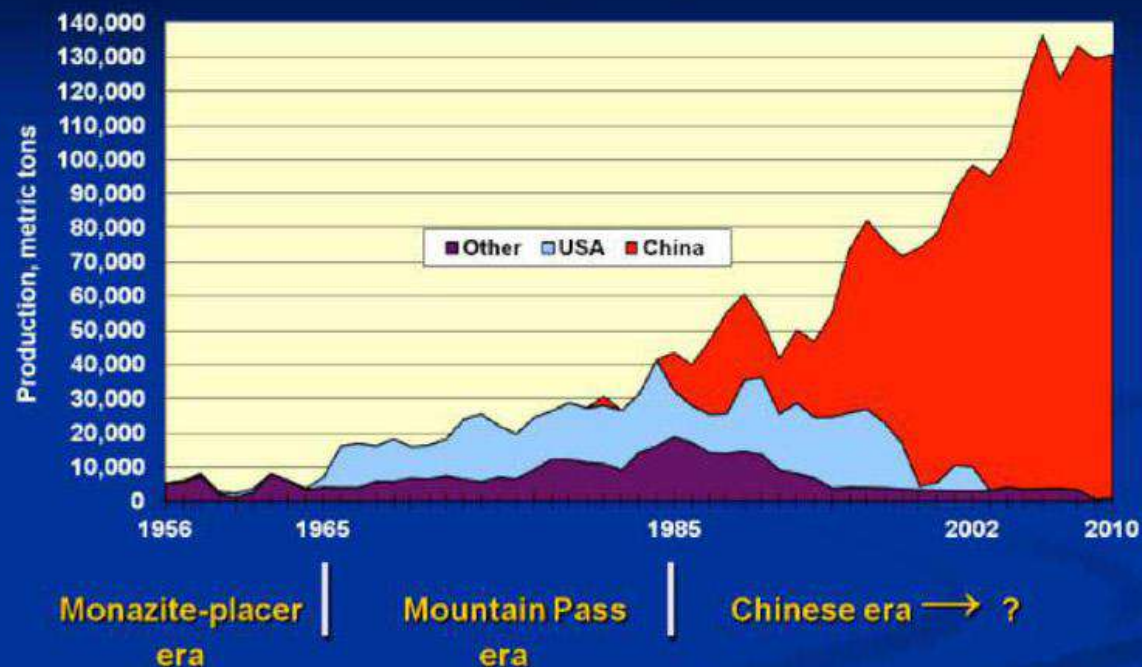


$$4f_y^3 \quad 4f_x^3 \quad 4f_z^3$$

$$4f_{x(z^2 - y^2)} \quad 4f_{y(z^2 - x^2)} \quad 4f_{z(x^2 - y^2)}$$

$$4f_{xyz}$$

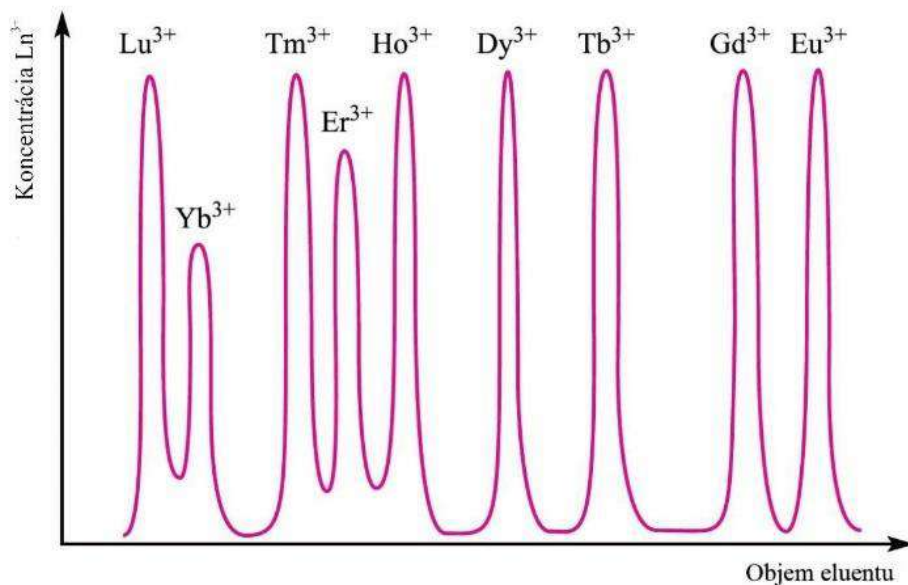
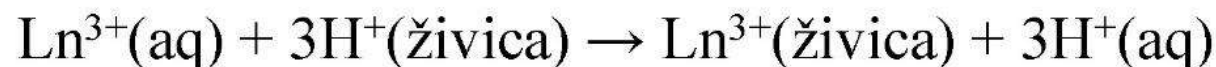
Global Rare Earth Oxide (REO) Production Trends



- 1950-1960 – Južná Afrika – monazit, 1960-1980 – baňa Mountain Pass, CA, USA
- 90-te roky – Bayan Obo – Vnútorne Mongolsko, Čína (95% sv. prod.)
- Politická zbraň – presun výroby/výskumu, sankcie, obmedzenie vývozu
- Predaj na súkromných trhoch
- Hľadanie nových nálezísk – Brazília, Austrália, Rusko, Afganistan,...

Získavanie z rúd

- Produkcia hlavne oxidov M^{III}
- Úprava rudy, odstránenie PO_4^{3-} – reakcia s NaOH,
- Odstránenie Th – reakcia hydratovaných oxidov s HCl (ThO_2 nereaguje), vznik $LnCl_3$
- Nasleduje extrakcia s $PO(nBuO)_3$, alebo iónomeniče:



Poradie elúcie komplexov
lantanoidov s $EDTA^{4-}$ z kolóny
iónomeniča

Ekologické aspekty spracovania



Mountain Pass, CA, USA – zelené – odkalisko.
Úniky rádioaktívnej vody, zanášanie potrubí

Ekologické aspekty spracovania



Bayan Obo

Na 1 tonu vyťažených kovov: 9600-12000 m³ plynu (HF, SO₂, H₂SO₄, prach), 75 m³ kyslej odpadnej vody, 1 t rádioaktívneho odpadu

Využitie

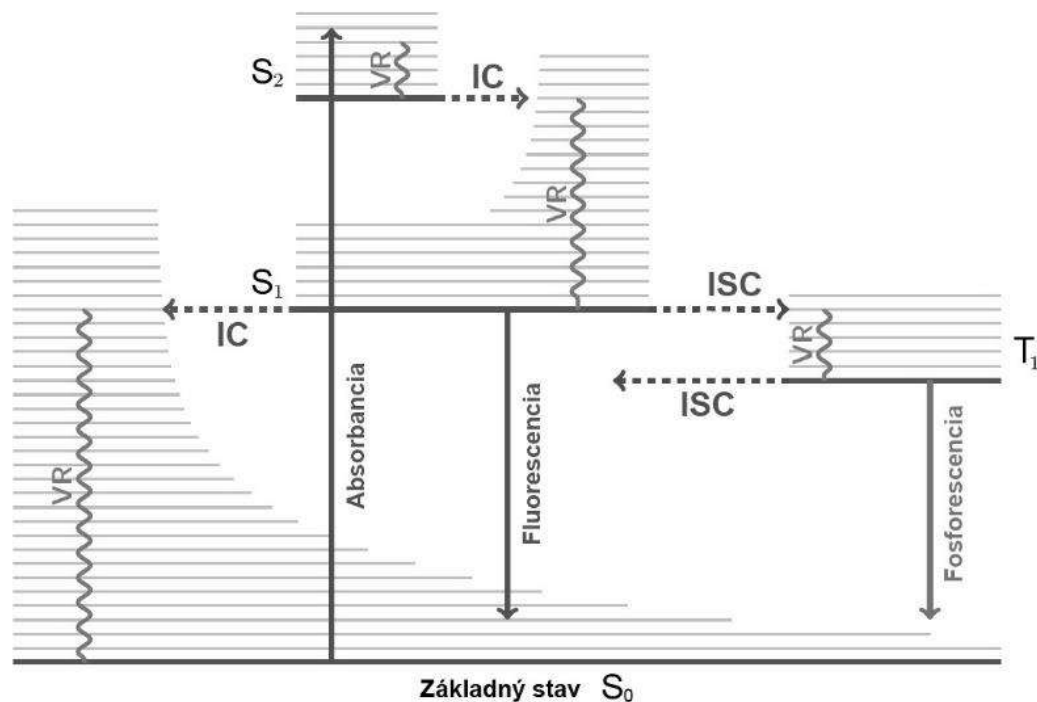
- Elektronika, smartfóny, iPhone – 8 prvkov (obrazovka, obvody, reproduktor),...
- LASERy (Nd:YAG – ytrium, hliník, granát – odstraňovanie tetovaní, Ho:YAG – chirurgia, $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$)
- Zelené technológie – veterné turbíny ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ – najsilnejšie magnety), pokročilé batérie (elektromobily, uskladnenie energie)
- Vojenské technológie – Y dopovaný zirkón (ZrO_2) – termická ochrana motorov stíhačiek, granáty s obsahom Y-Fe – obranné raketové systémy

Využitie

- Katalyzátory v autách – oxidy céru
 $2 \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CeO}_2$, $2 \text{CeO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$
- Zliatiny Sc+Al – ľahké a vysoká pevnosť – bicyklové rámy, stíhačky, revolvery
- Luminofóry v eurobankovkách – komplexy Eu
- Kontrastné látky v MRI – komplexy Gd^{III} (7 nesp. e^- !)
- Obrazovky (CRT, LCD) – Eu, Tb
- Povrch CD, DVD, Blue ray – Tb-Fe-Co, Dy
- Halogénové lampy na štadiónoch, pódiách... (ScI_3 , TmI_3 , DyI_3 , HoI_3)

Luminiscencia

fluorescencia, fosforescencia



Luminiscencia = spontánna emisia žiarenia elektrónovo excitovanými časticami

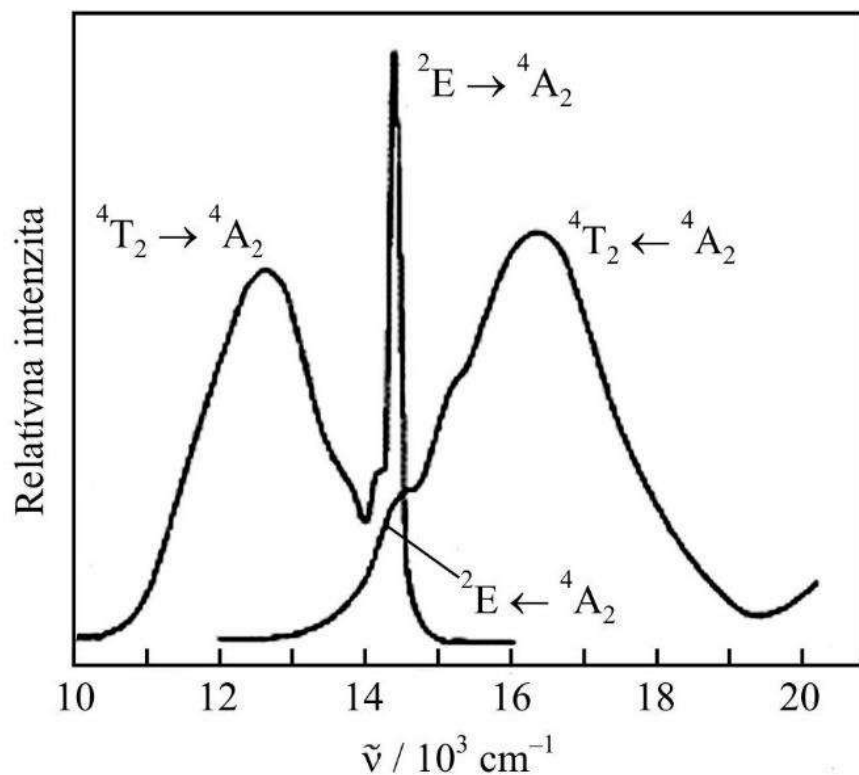
Fluorescencia = emisia, pri ktorej nedochádza k zmene multiplicity

Fosforescencia = emisia, v priebehu ktorej sa mení multiplicita

Jablonskiho diagram pre organické molekuly, S – singlet, T - triplet

Luminiscencia

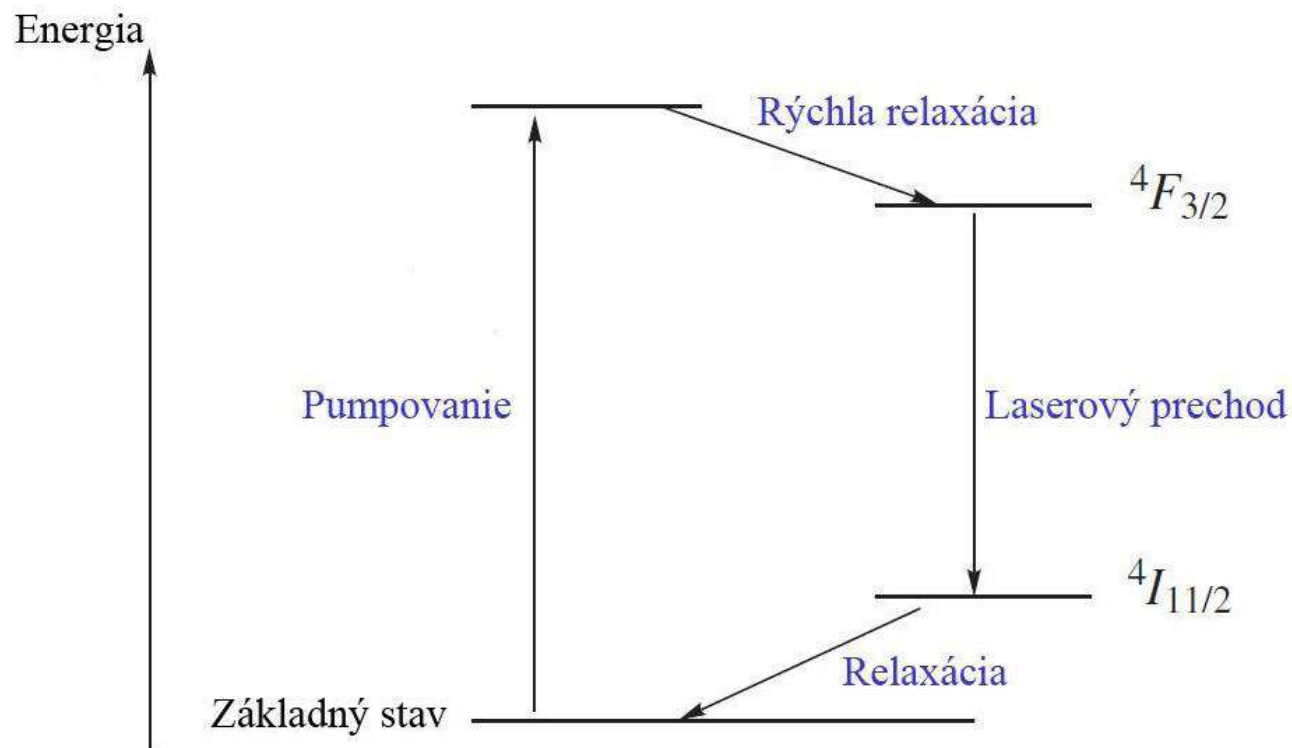
fluorescencia, fosforescencia



Absorpčné a emisné spektrum komplexu $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+}$ vo vode

LASER

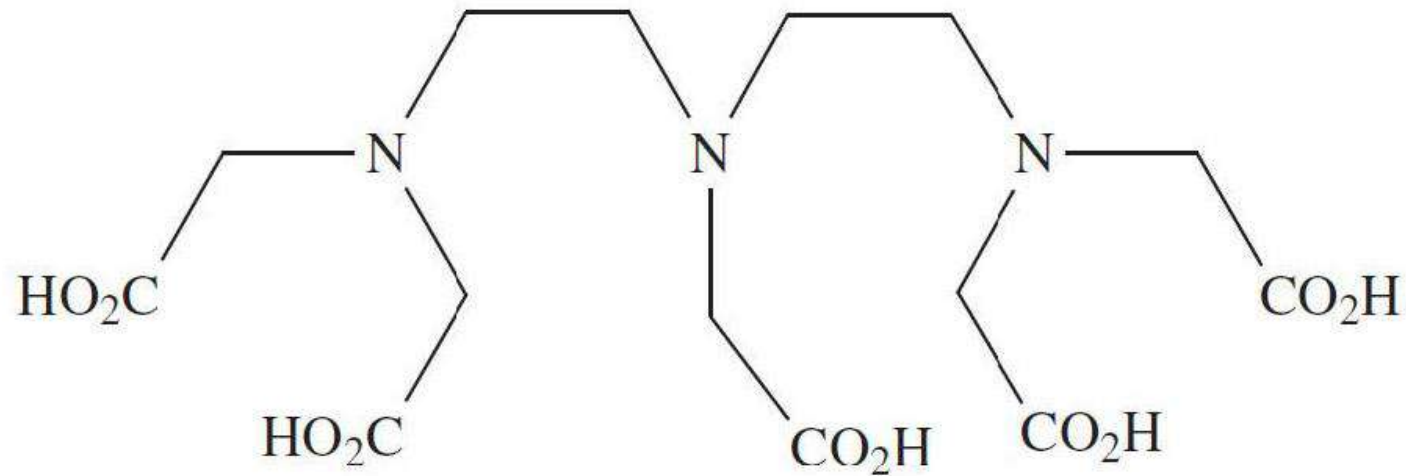
- Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation = Zosilňovanie svetla pomocou stimulovanej emisie žiarenia
- X,Y,Z:YAG – Y-Al granát dopovaný iónmi, X^{n+} , Y^{m+} , Z^{o+} , možnosť ladenia frekvencie



MRI – magnetic resonance imaging = zobrazovanie magnetickou rezonanciou

- Klinická technika používaná na získanie obrazu napr. orgánov, alebo nádoru
- Neinvazívne vyšetrenie
- Nobelova cena za medicínu 2003 – Paul Lauterbur, Peter Mansfeld
- Zobrazenie – ^1H NMR signál vody
- Kontrastné činidlá – komplexy Gd^{III} , Fe^{III} , Mn^{III} s chelátovými ligandami

MRI



H₅DTPA

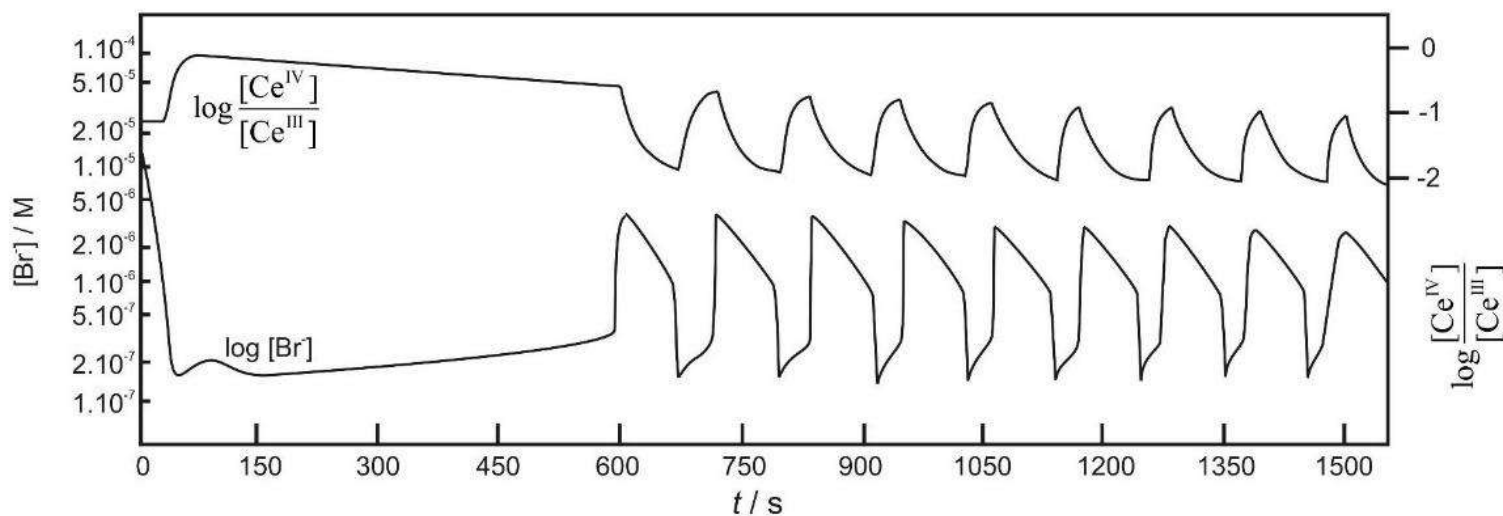
Komplex [Gd(DTPA)(H₂O)] – Magnevist, schválený r. 1988, koord. č. Gd – 9,
[Gd(DTPA-BMA)(H₂O)] – Omniscan, [Gd(HP-DO3A)(H₂O)] - ProHance

Vysokoteplotné supravodiče

- **Supravodič** – materiál, ktorého elektrický odpor pri ochladení pod kritickú teplotu T_c klesne k nule. Dokonalý supravodič – dokonalé diamagnetikum – vonkajšie magnetické pole je z objemu materiálu vytlačené (levitácia).
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $T_c = 93\text{K}$:
$$\text{Y}_2\text{O}_3 + 4 \text{BaCO}_3 + 6 \text{CuO} + (0,5-x) \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + 4 \text{CO}_2$$
- Oxidačný stav medi $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}$
- $\text{Hg}_{0,8}\text{Tl}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,33}$, $T_c = 138\text{K}$
- Využitie: MRI, MAGLEV, SQUID, urýchľovače častíc

Belousovova-Žabotinského reakcia

- Oscilačná reakcia, katalyzátor $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$
- $3 \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + 4 \text{BrO}_3^- \xrightarrow{\text{kat}} 4 \text{Br}^- + 9 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
- Periodicky sa mení (osciluje) koncentrácia katiónov Ce^{3+} a Ce^{4+} a aniónov Br^-



Aktinoidy

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac (227)	104 (Rf)	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112	114	115	116	117	118	

Actinides

Thorium Protactinium Uranium Neptunium Plutonium Americium Curium Berkelium Californium Einsteinium Fermium Mendeleevium Nobelium Lawrencium

90 Th (232)	91 Pa (231)	92 U (238)	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)
--------------------------	--------------------------	-------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

Využitie

- Jadrové palivo – ^{235}U – v prírode $< 0,72\%$, hlavne ^{238}U
- Obohacovanie o ^{235}U (UF_6) na $3,5\%$ – plynové centrifúgy
- Tórový cyklus – ^{232}Th , alternatívne reaktory
- Detektory dymu – Am
- Jadrové zbrane – ^{239}Pu ,
- ochudobnený urán, $> 0,3\%$ ^{235}U , pancier tankov, strely do guľometov (zliatiny U+Ti/Mo) – vysoká kinetická energia, syndróm Vojny v zálive – jedovaté, karcinogénne, priemyselné rádiografické kamery, protizávažia v lietadlách

Aptasenzory a ich využitie

Michaela Domšicová

Centrum biovied SAV v. v. i., Ústav molekulárnej fyziológie a genetiky, Slovenská akadémia vied v Bratislave, Dúbravská cesta 9, P.O.Box 63,
Slovenská Republika. e-mail: michaela.domsicova@savba.sk

APTA SENZORY A ICH VYUŽITIE



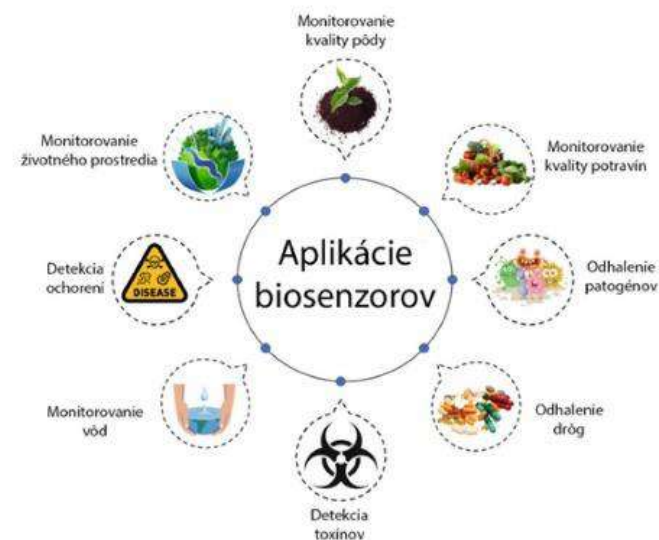
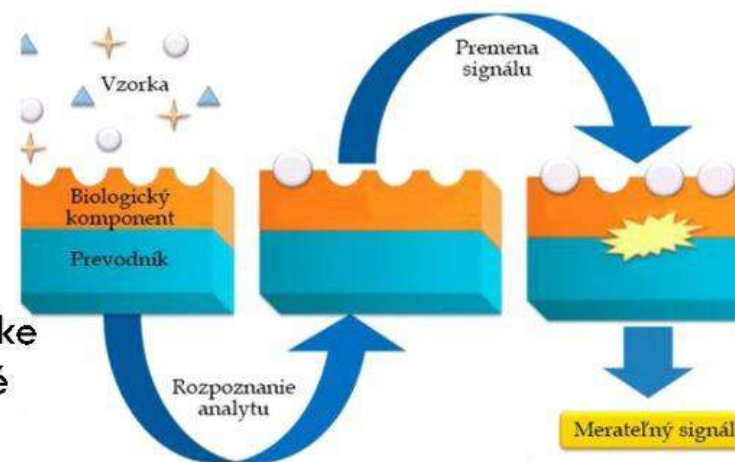
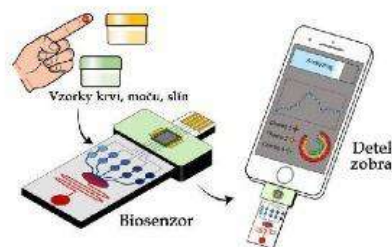
Ing. Michaela Domšicová
Ústav molekulárnej fyziológie a genetiky
Centrum Biovied SAV

BIOSENZORY

Miniaturizácia rýchlych, citlivých zariadení pre medicínske uplatnenie, bezpečnosť, monitoring – malé vzorky, veľké množstvo testov.

Princípom detekcie je produkcia signálu zodpovedajúceho analytu (napätie, teplo, miera absorbancie, prúd) ako odpoveď na udalosť, najčastejšie väzbu molekúl na ligand.

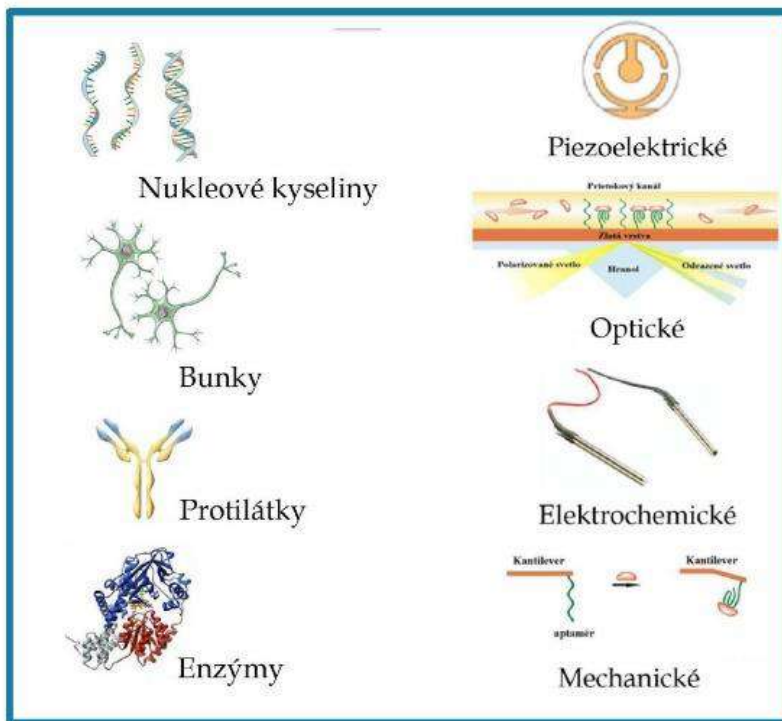
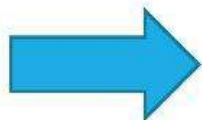
Základným prvkom biosenzora je biologický rozpoznávací element – protilátka, receptor, nukleová kyselina, enzým, bunka či tkanivo.



KOMPONENTY BIOSENZOROV

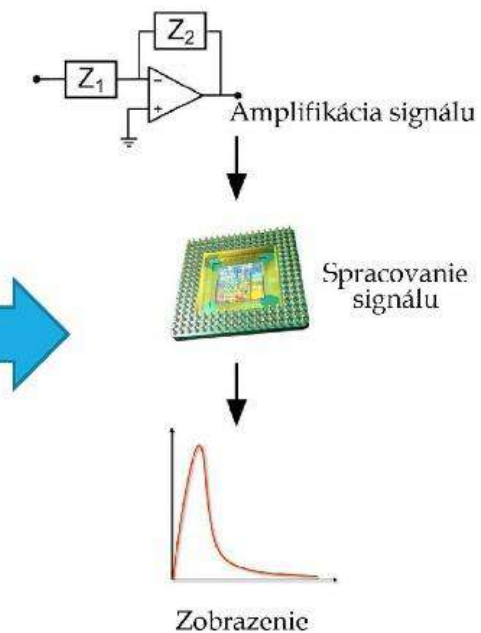
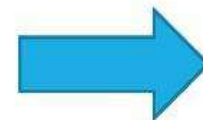


VZORKA



BIORECEPTOR

PREVODNÍK



ELEKTRONICKÝ SYSTÉM

Priame biosenzory

Priame meranie interakcie

Jednoduchšie konštrukčne,
rýchlejšia analýza, nižšie náklady

Nevýhoda: vyšší limit detekcie

Merajú fyzikálne zmeny vyvolané
biologickou interakciou

Nevyžadujú značenie pre detekciu

Optické (SPR) a mechanické
(QCM) systémy, ktoré detegujú
fyzickú prítomnosť analytu
naviazaného na rozpoznávací
element

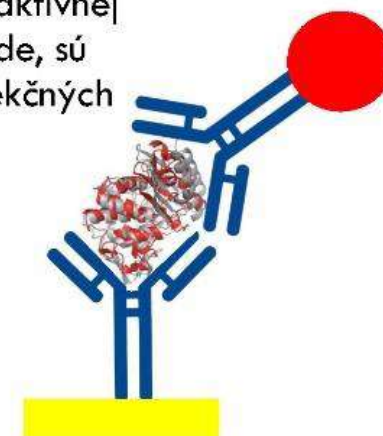


Nepriame biosenzory

Nepriame - závisia na sekundárnom viazaní
cieľovej molekuly

Použitie enzýmov a fluorescenčne značených
protilátok, ktoré zlepšujú detekciu
sendvičového komplexu

Elektrochemické prevodníky, ktoré merajú
oxidáciu alebo redukciu elektroaktívnej
zložčiny na sekundárnom ligande, sú
bežným typom nepriamych detekčných
senzorov



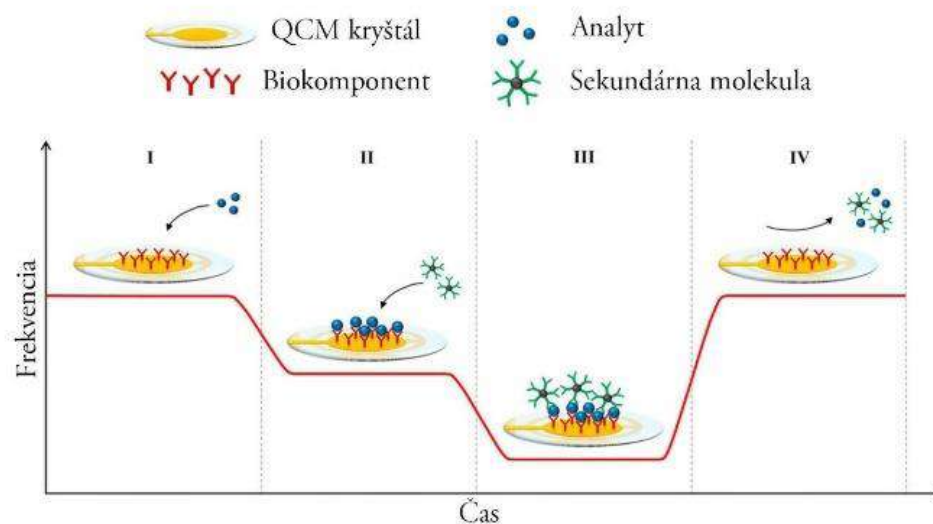
KREMENNÉ MIKROVÁHY QCM



Základom je piezoelektrický efekt – excitácia kremenného kryštálu striedavým napätím cez zlaté elektródy spôsobuje osciláciu.

Frekvencia oscilácie sa mení s väzobnými udalosťami na povrchu kryštálu.

Možnosť sledovania molekulárnych afinitných interakcií a biochemických reakcií, ako tvorba vrstvy, jej oxidácia či rozpad v reálnom čase, s citlivosťou na úrovni nanogramu.



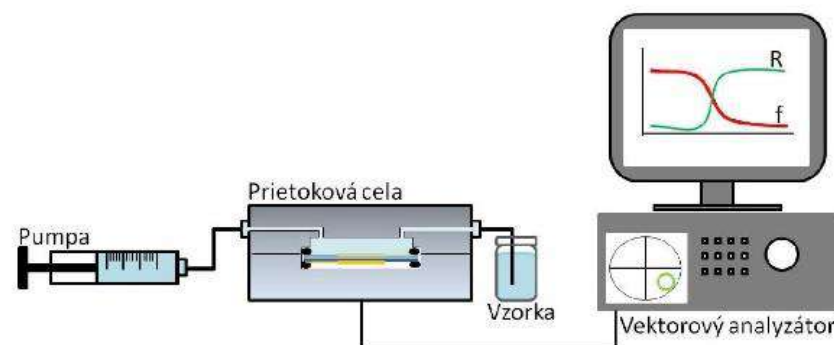
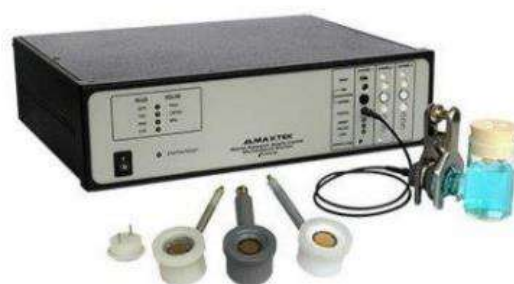
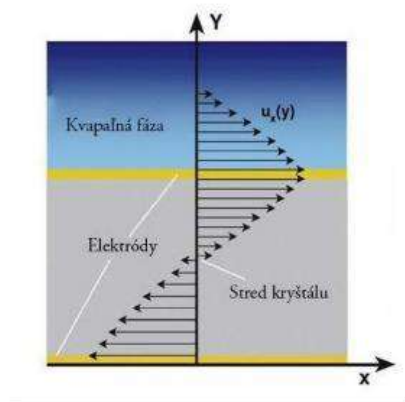
Piezelektrický biosenzor zaznamenáva afinitné interakcie bez špecifických činidiel a predúprav vzorky. Zmenu frekvencie je možné sledovať v reálnom čase - informácie o molekulárnych interakciách alebo reakciách prebiehajúcich na povrchu elektródy, ako je tvorba vrstvy, oxidácia, alebo jej rozpad.

QCM sa najčastejšie používa na stanovenie hmotnostných zmien na rozhraní povrchu kryštálu a vzorky.

Rovnica pre vákuum $\Delta f = -C_f \cdot \Delta m$

Modifikácia rovnice pre merania v kvapaline

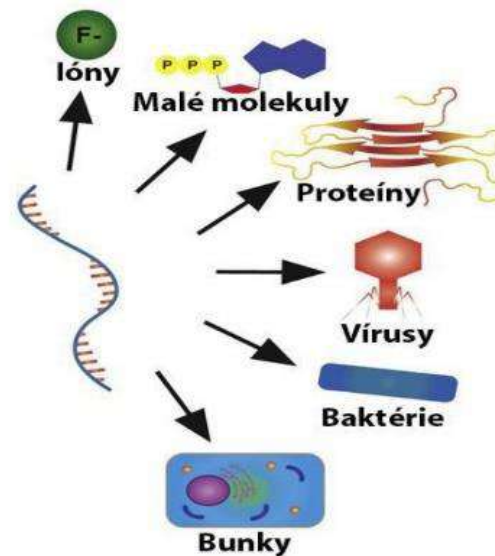
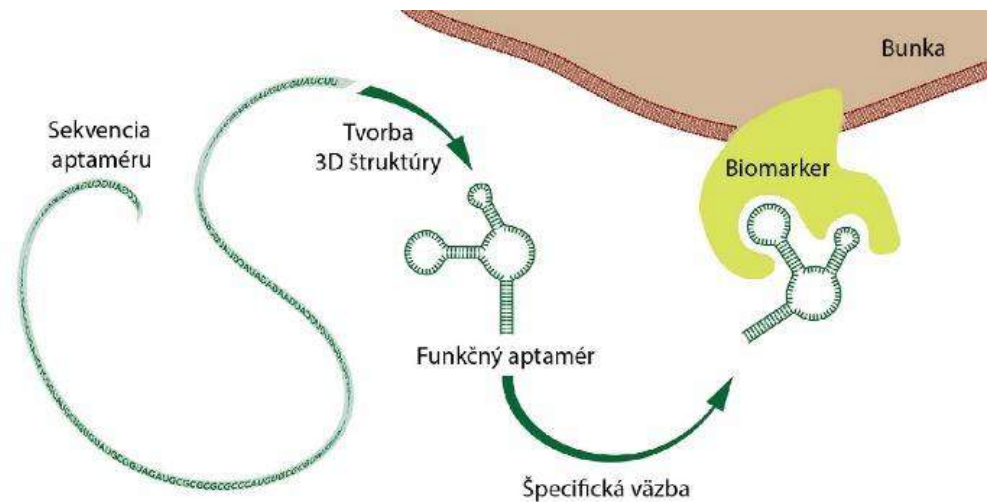
$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{n(C_{66}\rho_q)^{1/2}} \left[\frac{\Delta m}{A} + \left(\frac{\rho_L \eta_L}{4\pi f_0} \right)^{1/2} \right]$$



APTAMÉRY

Alternatíva alebo doplnok k protilátkam

S vysokou afinitou a špecificitou viažu širokú škálu cieľových substrátov - proteíny, peptidy, nukleotidy, aminokyseliny, antibiotiká, organické alebo anorganické zlúčeniny s nízkou molekulárnou hmotnosťou aj celé bunky.



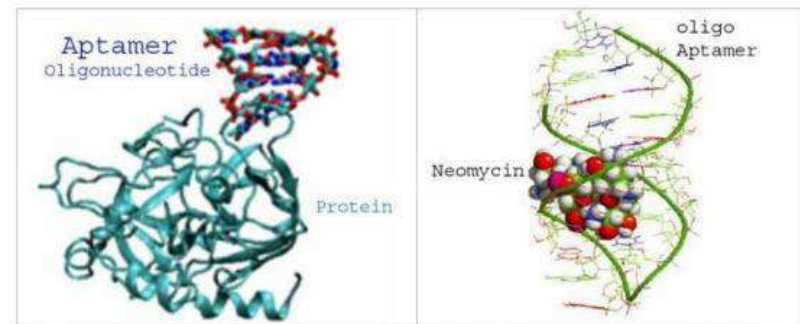
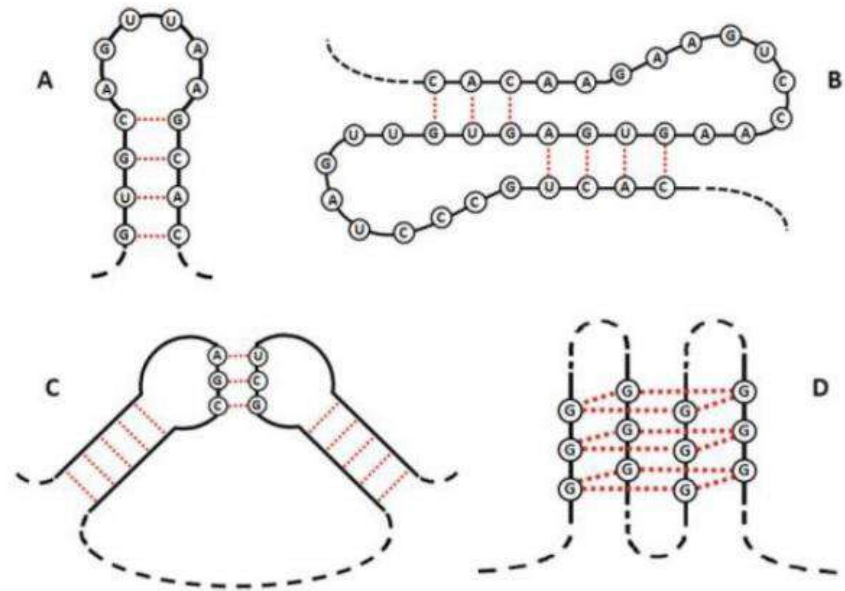
VLASTNOSTI APTAMÉROV

Jednovláknové molekuly DNA alebo RNA pozostávajúce z mononukleotidov, ktoré vytvárajú typické sekundárne štruktúrne motívy.

Výsledkom ďalších interakcií sú zložitejšie terciárne štruktúry, ktoré tvoria od sekvencie závislú trojrozmernú konformáciu s kombináciou slučiek, quadruplexov, pseudouzlov, vypuklín alebo vláseniek, umožňujúcu špecifické rozpoznávanie a väzanie cieľov.

Výsledkom molekulárneho rozpoznávania aptamermi sú intermolekulárne interakcie ako spájanie aromatických kruhov, elektrostatické a van der Waalsove interakcie alebo vodíkové väzby s cieľovým substrátom.

Aptaméry viažu svoje substráty zložením sa a zapuzdrením pomocou „mechanizmu indukovaného prispôbenia“.



Aptamér

Syntetická výroba procesom SELEX

Malá veľkosť (~12-30 kDa)

Použitie nízkych koncentrácií

Ľahko modifikované rôznymi značkami alebo markermi na 5' aj 3'

Schopnosť rozlišovať aj chiralitu molekúl alebo sekundárne štruktúry proteínov

Ľahko sa regenerujú bez straty afinity a selektivity, termostabilné, dlhá životnosť, často neimunogénne

Malá veľkosť – prienik do tkanív, biodostupnosť

Imobilizácia na prevodník a zmena prostredia môžu ovplyvniť štruktúru a mieru interakcie

Degradácia nukleázami

Protilátka

Náročná produkcia s nutnosťou imunitnej odpovede zvierat'a

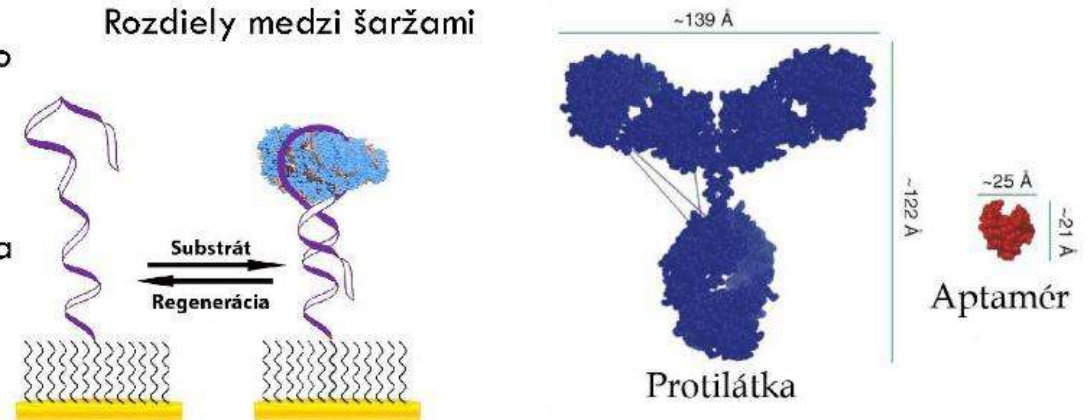
Veľké (150-170 kDa)

Optimálne podmienky sa líšia od aplikácie

Náročnejšie značenie

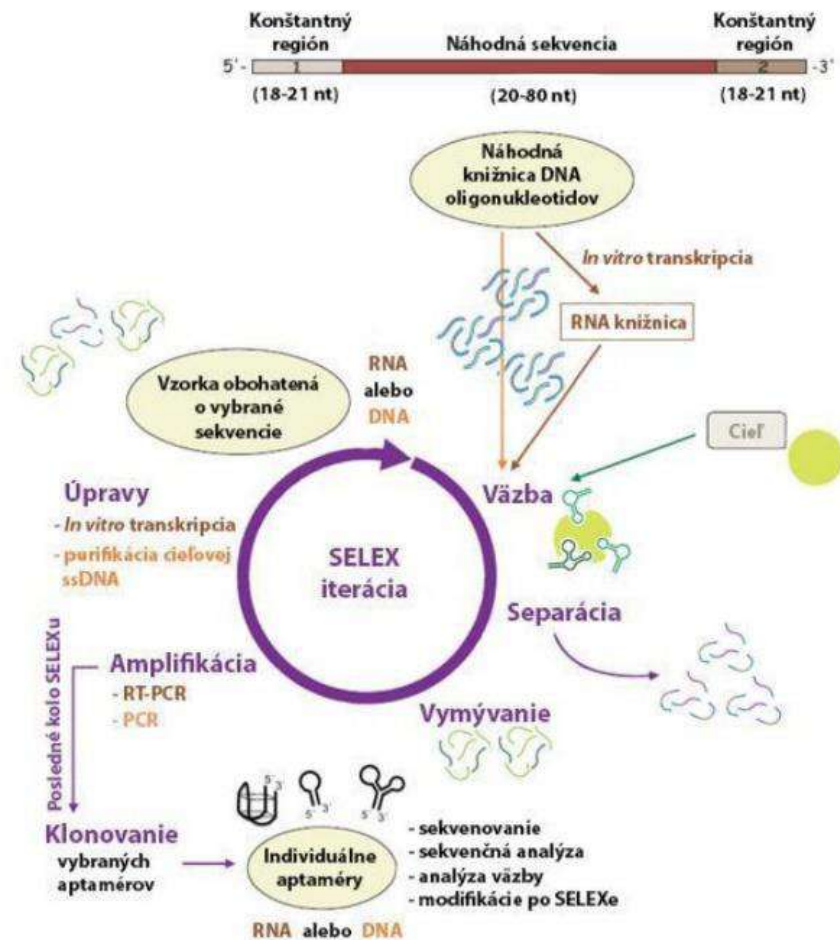
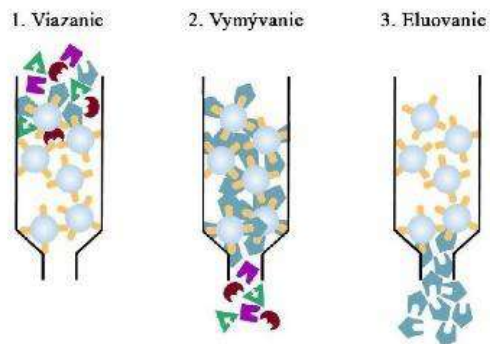
Teplotné a pH limitácie, nižšia životnosť, ireverzibilná denaturácia

Rozdiely medzi šaržami



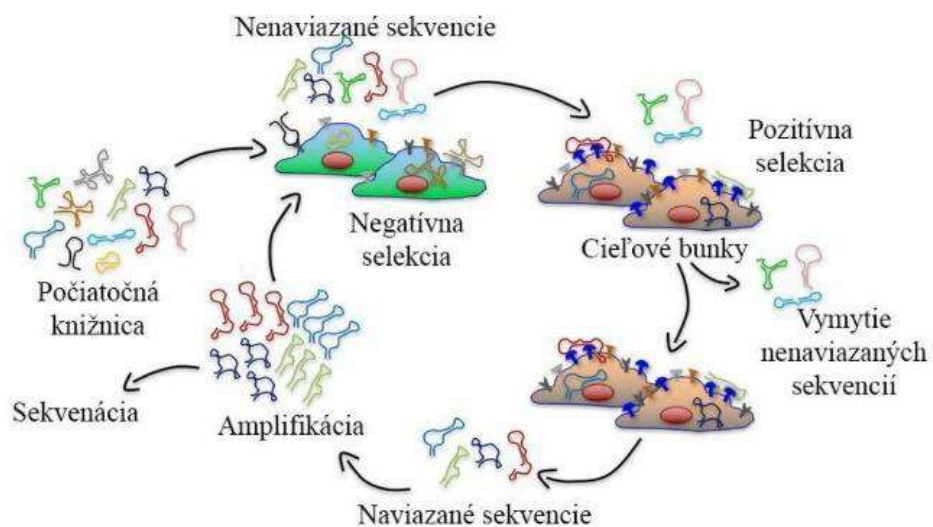
NÁVRH APTAMÉROV - SELEX

1. Návrh knižnice
2. Viazanie
3. Selekcia
4. Amplifikácia
5. Separácia

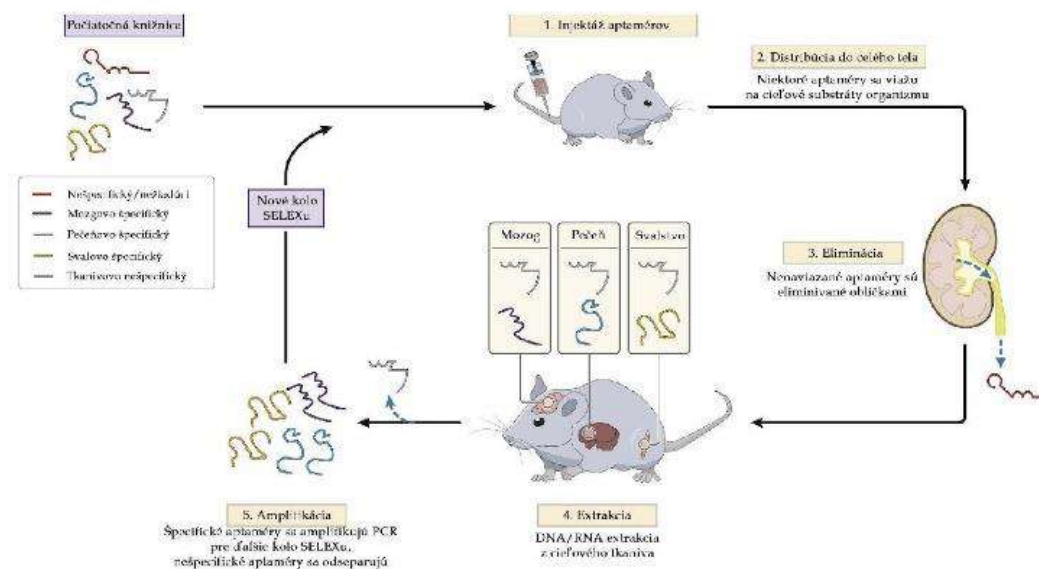


MODIFIKÁCIA SELEXU

Cell-SELEX



In Vivo SELEX celým organizmom

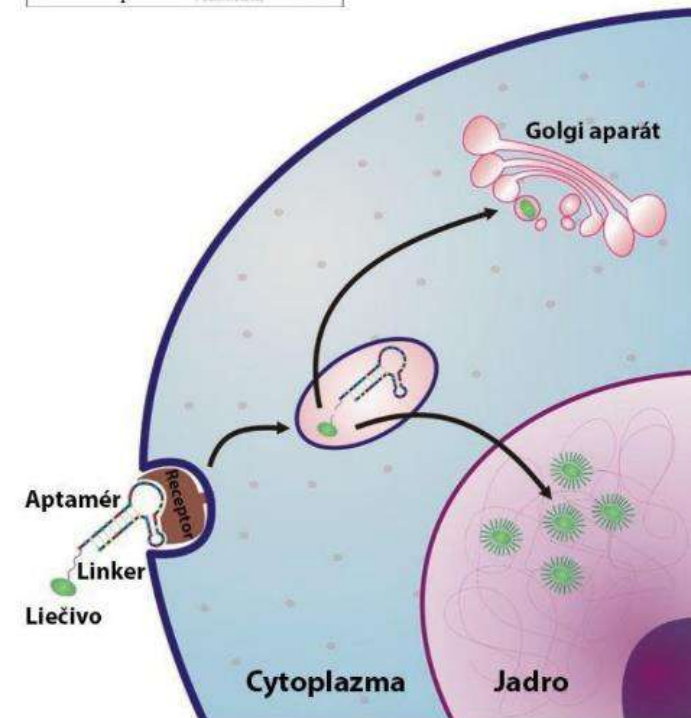
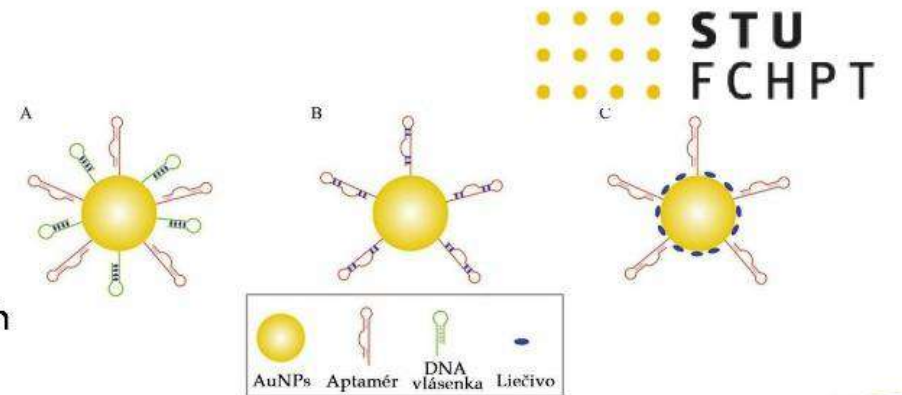
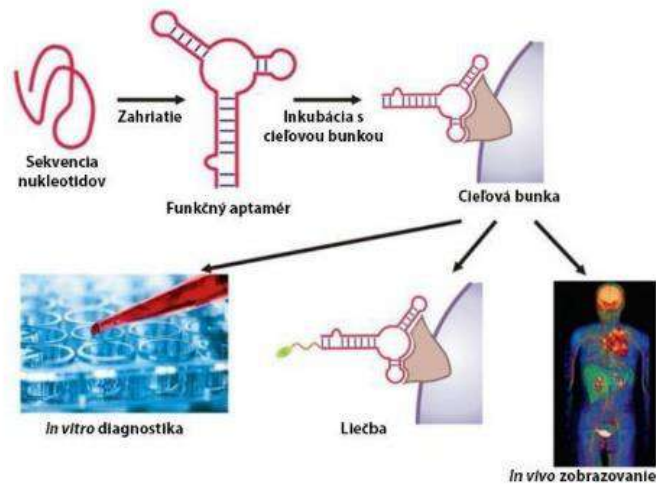


APTAMÉRY V MEDICÍNE

Rýchla detekcia biomarkerov v telesných tekutinách

Testovanie v mieste starostlivosti – rýchla a presná analýza stavu pacienta

Ľahký prienik do tkaniva – vychytávanie molekúl (diagnostika), cieleňá terapia



APTAMÉRY V KLINIKE

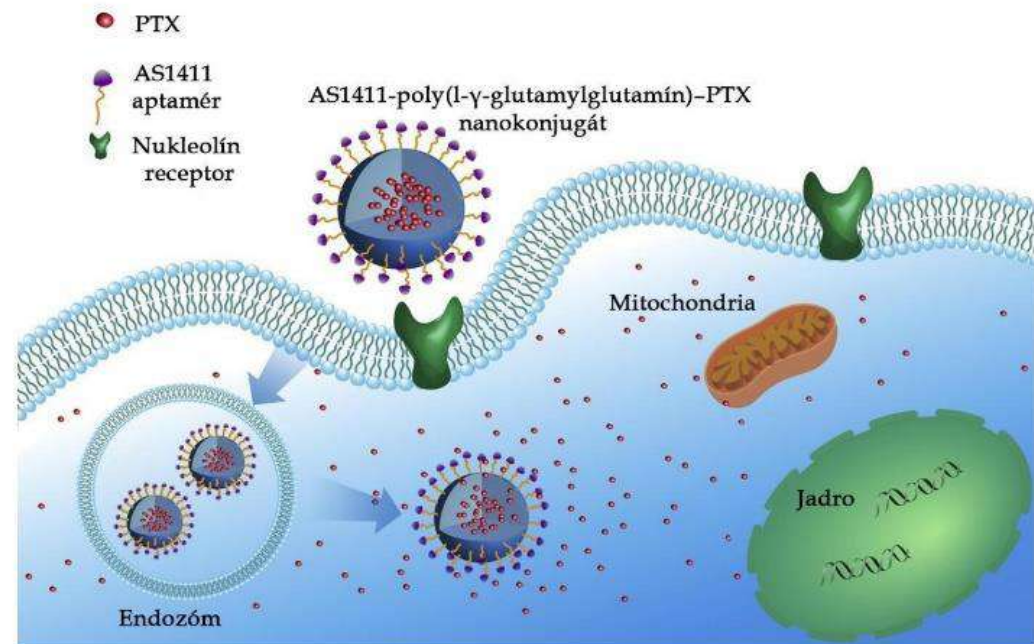
Agonisti (promócia oligomerizácie) aj antagonisti (blokácia interakcií receptor-ligand)

Najčastejšie ciele sa nachádzajú v plazme, na povrchu buniek

Nutná modifikácia bez zmeny štruktúry pre zabránenie degradácie nukleázami (F skupina, otočenie 3' na 5'), zabránenie filtrácii a vychytávaniu pečeňou (PEG)

Včasná diagnostika onkologických ochorení

Onkomarkery sú nadmerne exprimované pri mnohých typoch nádorov a slúžia ako terapeutické ciele

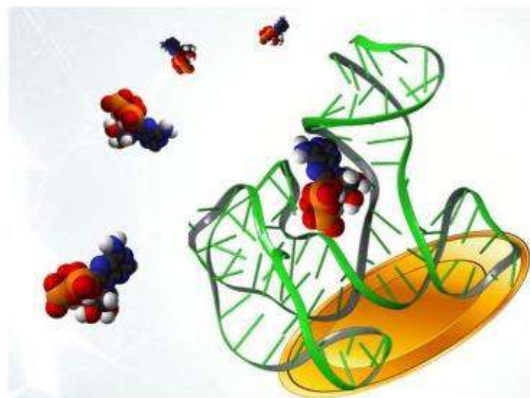


APTA SENZORY

Použitie aptamérov pri vývoji biosenzorov

Detekcia nízkomolekulových látok – antibiotiká, lieky, drogy, toxické látky, ťažké kovy, bunkové metabolity

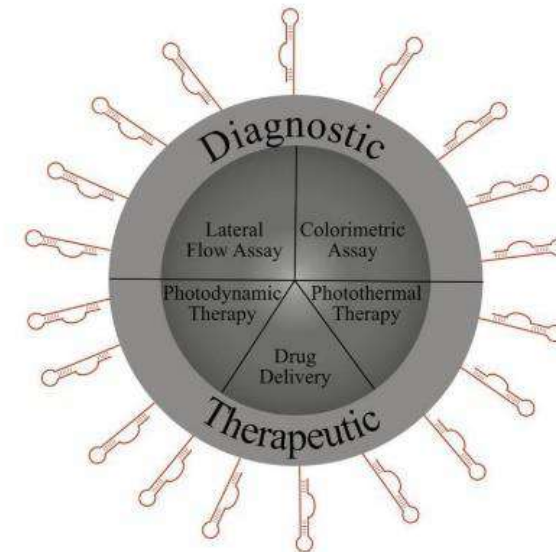
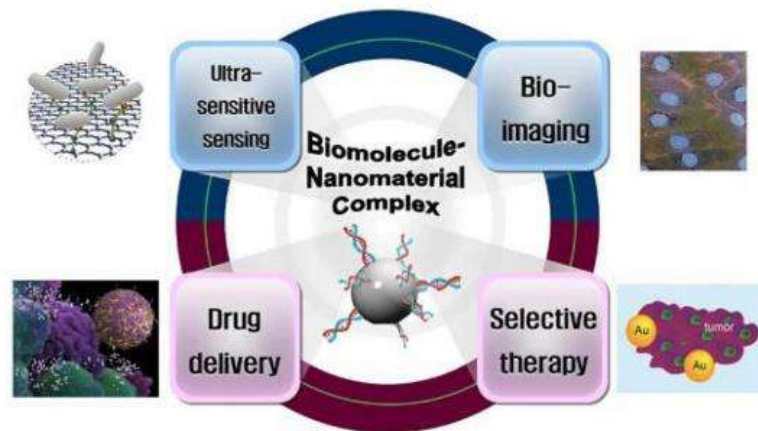
Využitie v zdravotníctve, pri diagnostike, monitoringu životného prostredia a bezpečnosti potravín



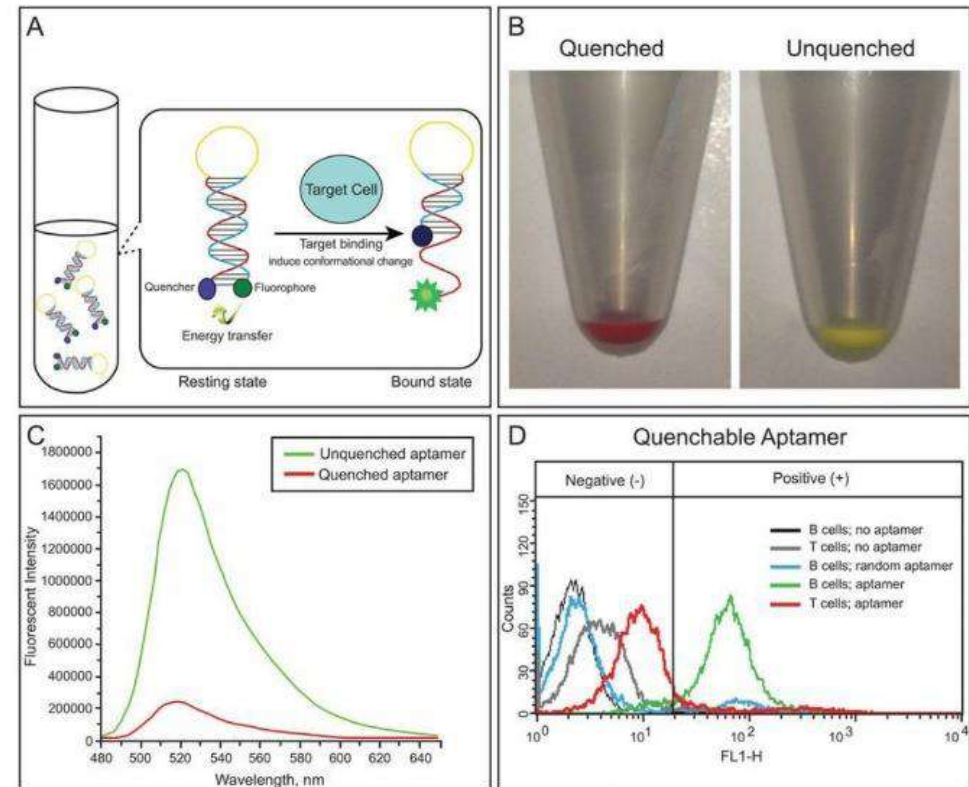
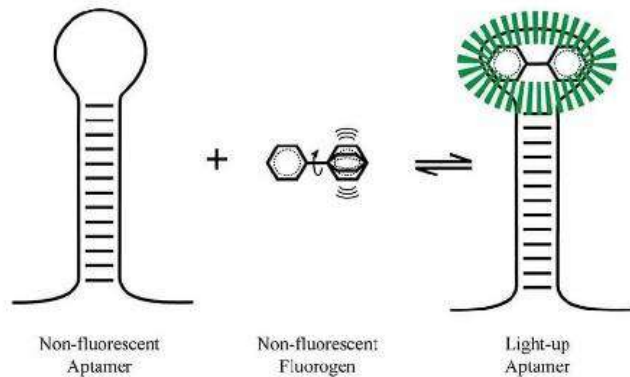
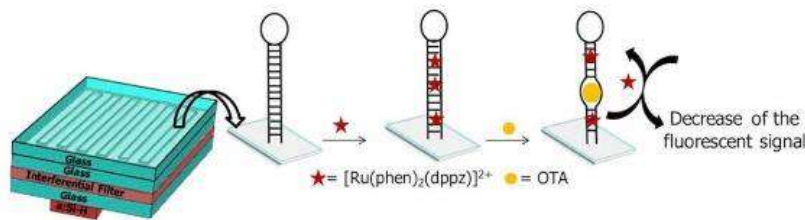
APTASENZORY NA BÁZE NANOČASTÍC (AuNPs)

V medicínskych aplikáciách použitie cielene voči bunkám alebo na transport liečiv

Povrch nanočastíc umožňuje jeho modifikáciu – aptamér, funkčné skupiny, liečivá, radiace polyméry

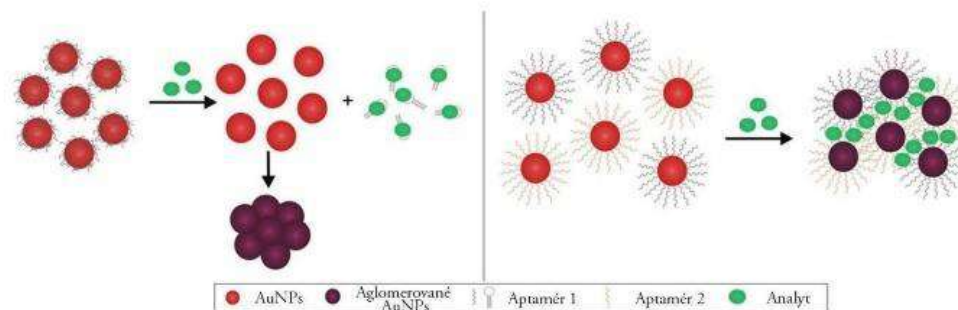
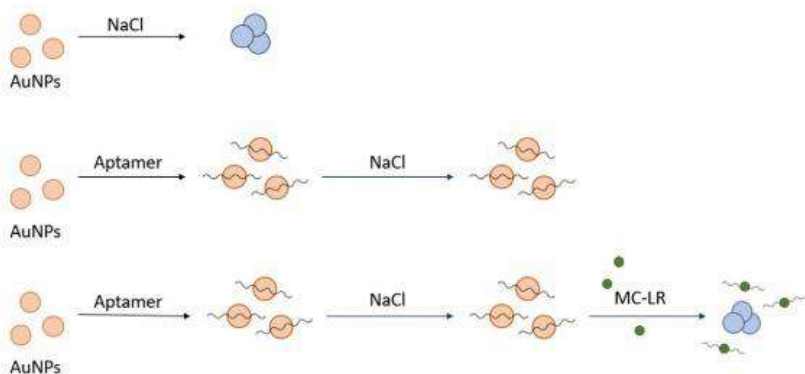


METÓDY VYUŽITIA – FLUORESCENČNÁ ANALÝZA



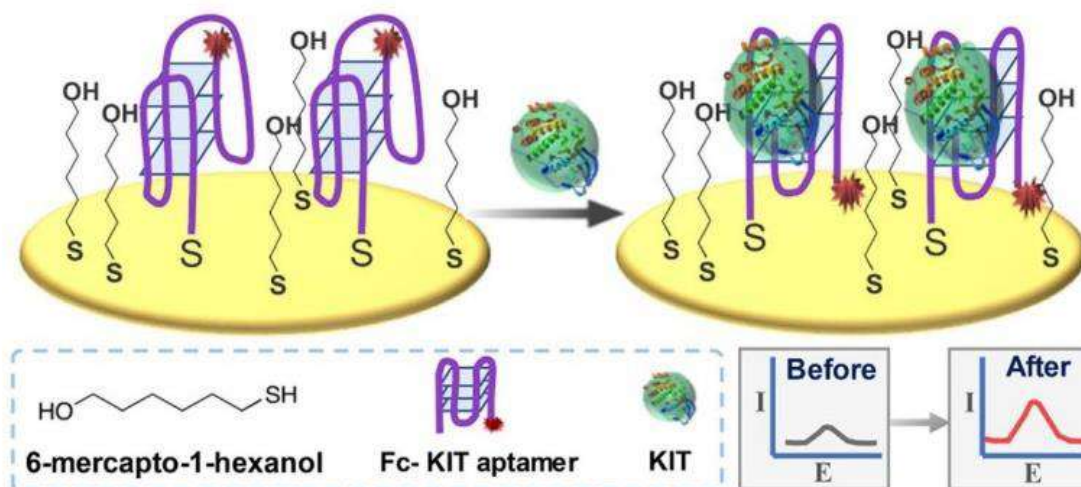
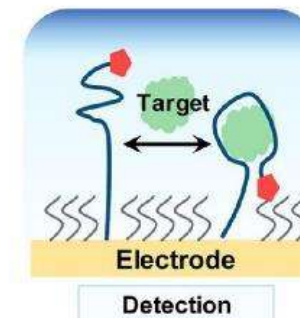
METÓDY VYUŽITIA - KOLORIMETRICKÉ ANALÝZY

Sfarbenie je závislé od veľkosti a tvaru NPs, media a vzdialenosti častíc, zmenu možno pozorovať voľným okom.



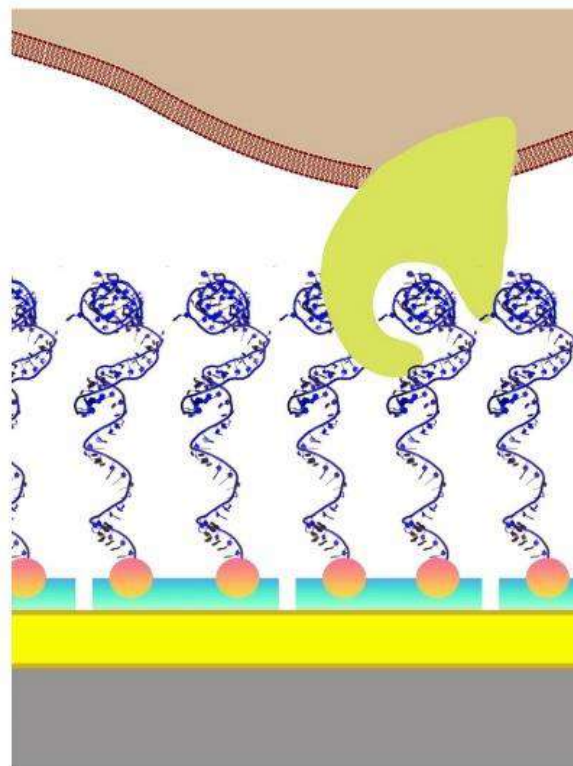
METÓDY VYUŽITIA – ELEKTROCHEMICKÁ ANALÝZA

Interakcia medzi cieľovými molekulami a imobilizovanými receptormi vyvolá zmenu na povrchu elektródy a dochádza k zmenám v odpore a kapacite rozhrania elektróda – roztok.

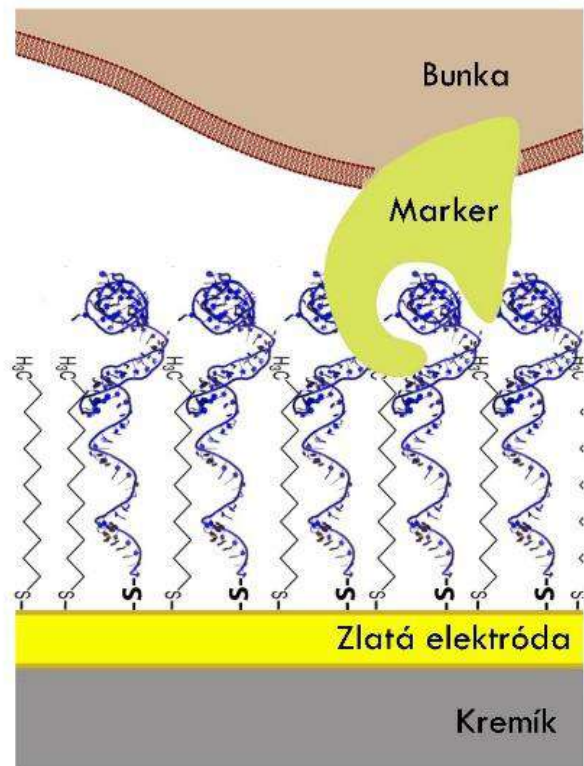


MODIFIKÁCIA SENZORA

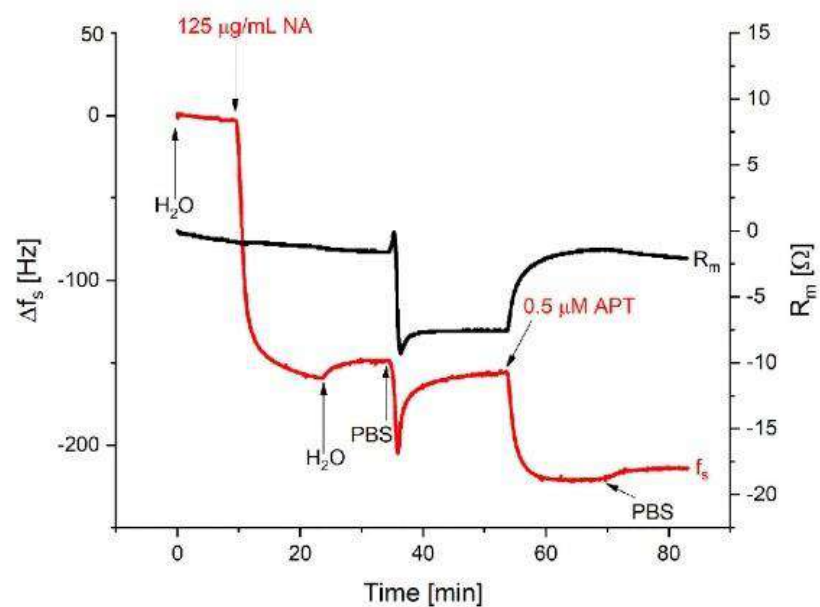
Aptamér značený
biotínom + neutravidín



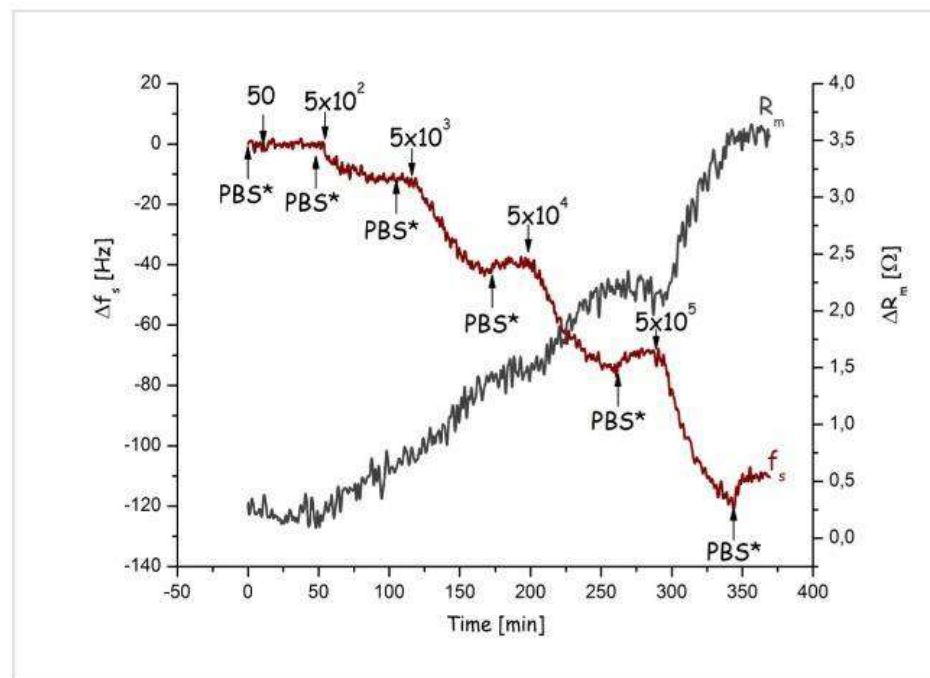
Aptamér značený
tiolom + DDT



VÝSLEDKY QCM MERANÍ

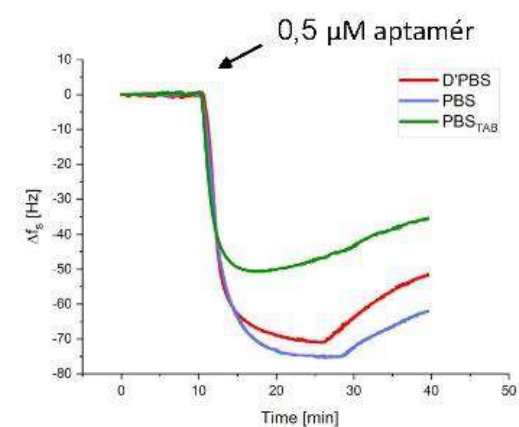
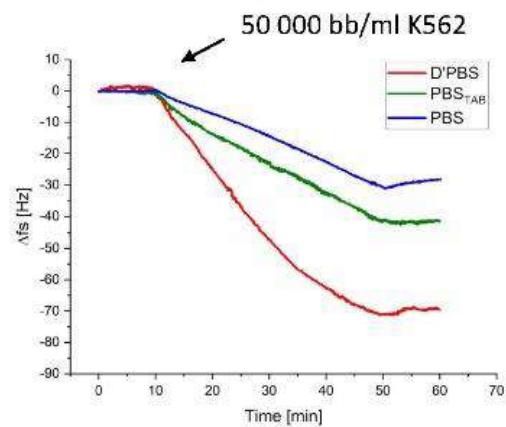
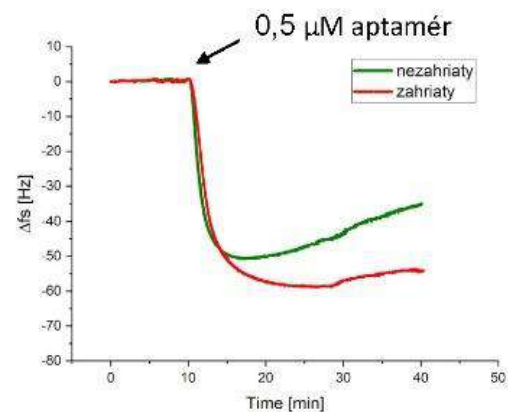
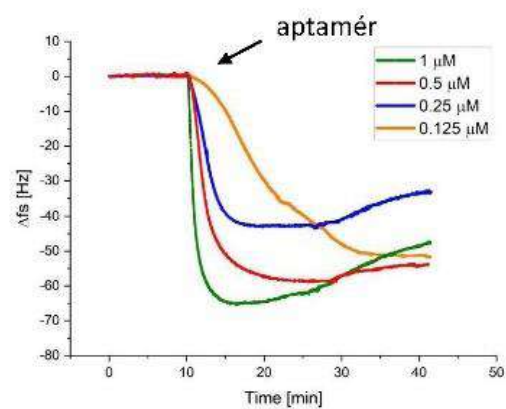


Tvorba citlivej rozpoznávacej vrstvy v prietoku

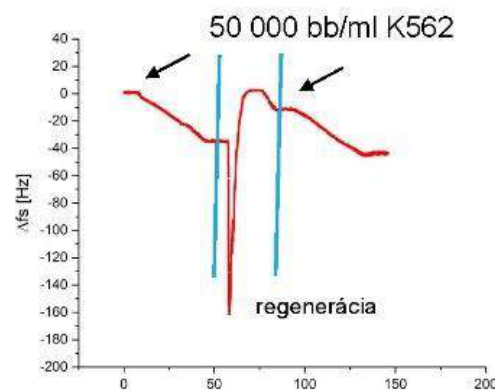
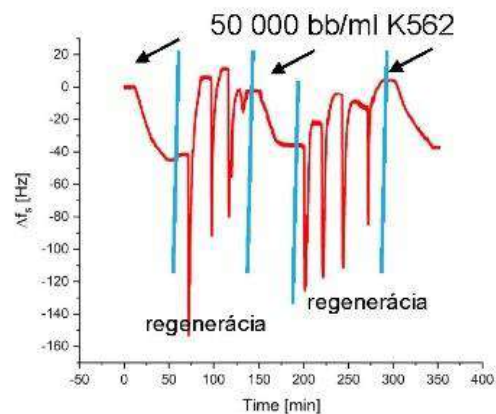


Odpoveď po pridaní buniek o rôznej koncentrácii

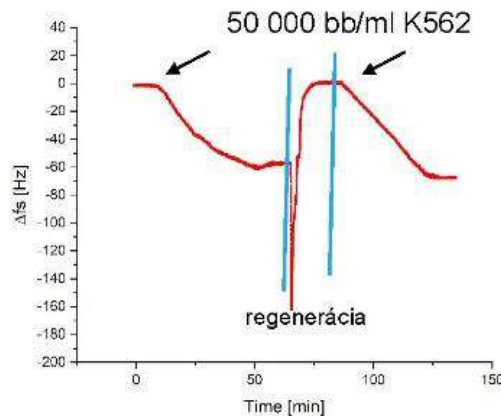
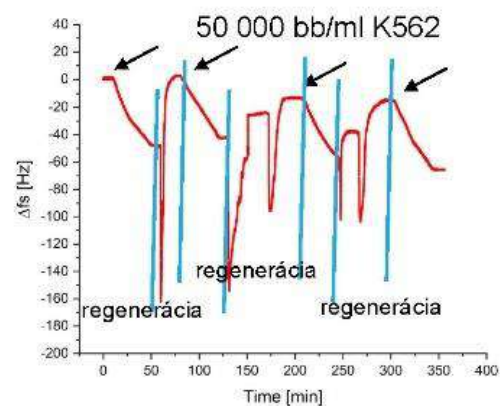
OPTIMALIZÁCIA EXPERIMENTÁLNYCH PODMIENOK



REGENERÁCIA CITLIVEJ VRSTVY

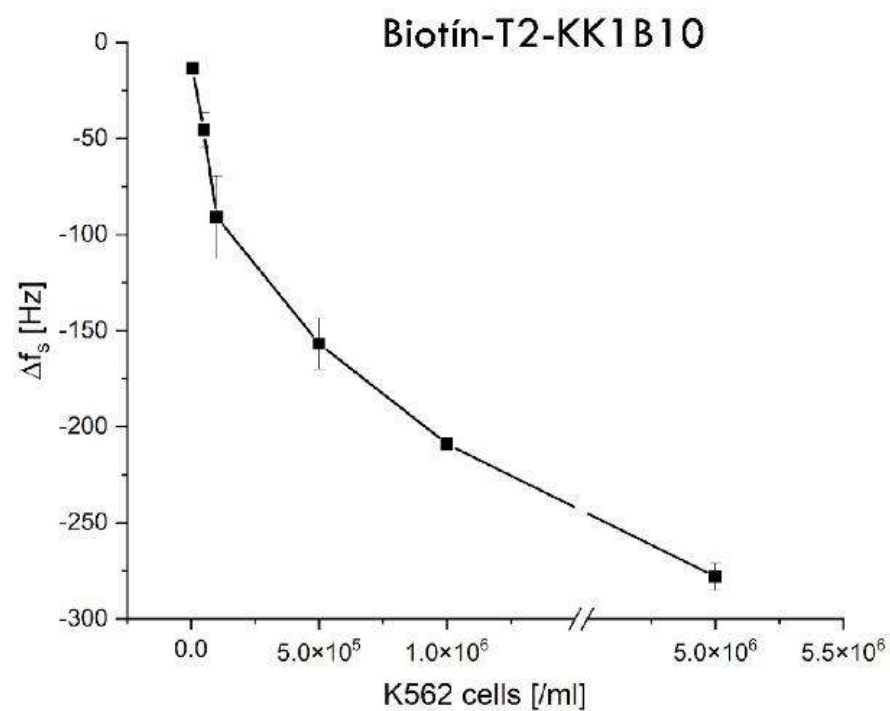
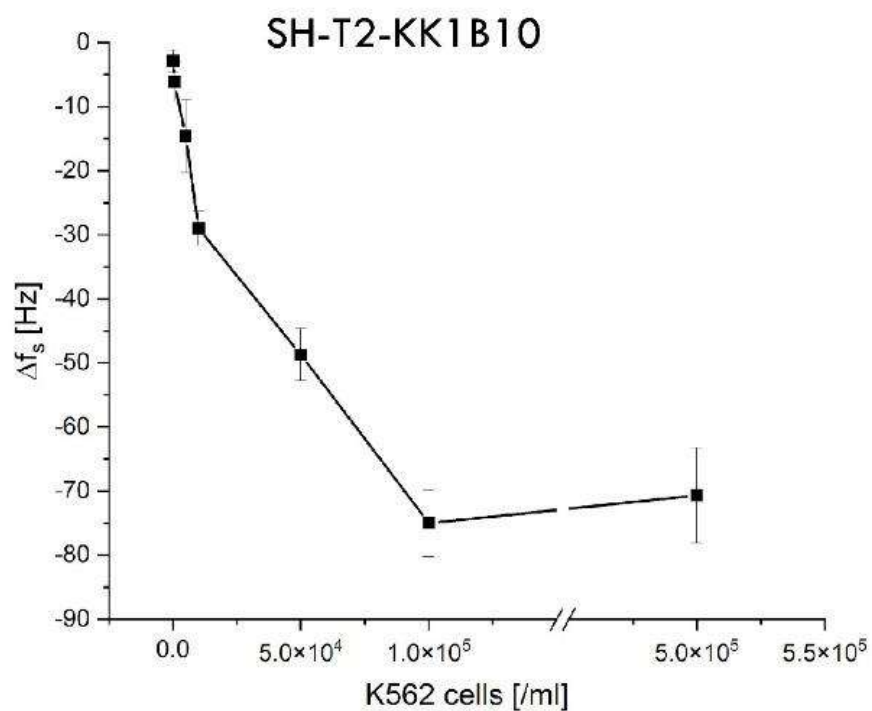


Biotin systém
 Regeneračné činidlo: 1% SDS
 Účinnosť regenerácie: 78% - 107%

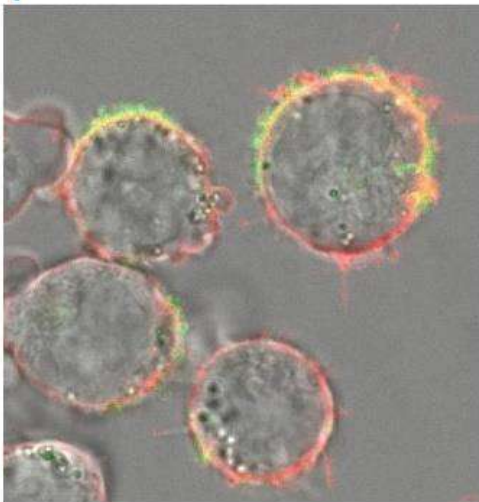


Thiol systém
 Regeneračné činidlo: 1% SDS
 Účinnosť regenerácie: 88% - 122%

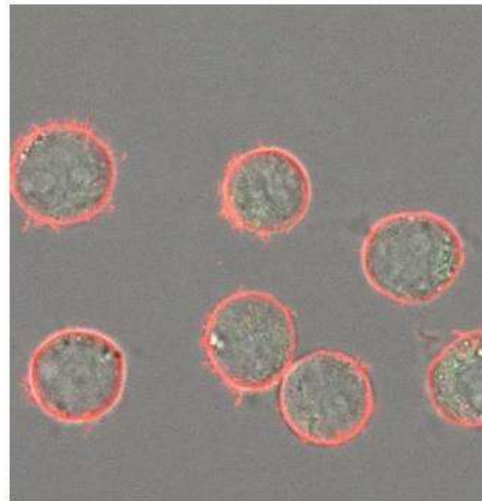
VÝSLEDKY QCM MERANÍ – KALIBRAČNÉ KRIVKY



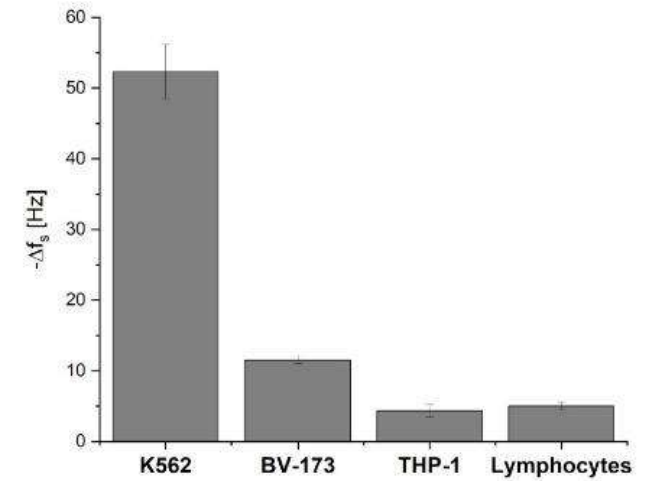
ŠPECIFICITA APTAMÉRU



K562 + aptamér - fluoresceín



BV-173 + aptamér - fluoresceín




Zmeny frekvencie po pridaní bunkových líní o koncentrácii 50 000 bb/ml

Inteligentné textilie – odevy budúcnosti?

Anna Ujhelyová

Oddelenie plastov, kaučuku a vlákien, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika. e-mail: anna.ujhelyova@stuba.sk



Inteligentné textílie – odevy budúcnosti?

doc. Ing. Anna Ujhelyiová, PhD.

Oddelenie platov, kaučuku a vlákien

Ústav prírodných a syntetických polymérov

FCHPT STU v Bratislave

Radlinského 9, 812 37 Bratislava

anna.ujhelyiova@stuba.sk

Materiálne hladisko – základné ľudské potreby

Výživa

Oblečenie – textil

Bývanie

Čo je textil?

- odevy
- bytové textílie
- technické textílie
- mnoho ďalších

Čo majú spoločné?

- objekty vyrobené z vlákien
- objekty mechanicky odolné a zároveň mäkké
- objekty vyrobené človekom, spravidla mechanickým postupom – obvykle vytvorené mechanicky

Kde a to vzalo?

- ▶ 30 000 BC – koža zvierat
- ▶ 7 000 BC – ručné zakrúcanie priadze
- ▶ 7 000 BC – objav tkanín - ľan
- ▶ 3 400 BC – ľanové textílie
- ▶ 3 200 BC – datuje sa vznik legendy o objavení hodvábu
- ▶ 3 000 BC - objavenie gombíka
- ▶ 2 000 BC – objavená prvá bavlnená tkanina
- ▶ 700 BC – prvá známa pletenina
- ▶ 1 000 AC – objav kolovrátku
- ▶ 1 500 AC – prvé tričko
- ▶ 1 567 AC – prvé džínsy – keprová väzba (námorníci z Janova)
- ▶ 1 892 AC – viskózový hodváb – prvé priemyselne vyrobené vlákno
- ▶ 1 935 AC - PA66
- ▶ 1 938 AC – PA 6
- ▶ 1942 AC – PET
- ▶ 1 956 AC – PP
- ▶ 1 959 AC – elastomer Lycra
- ▶ 1 965 AC – aramidy – Kevlar
- ▶ 1 972 AC – zvlákňovanie zriedených roztokov vysokomolekulových polymérov do zrážacieho kúpeľa – gélové zvlákňovanie – PE, PAN

Súčasnosť

- technická a technologická optimalizácia postupov
- optimalizácia kvality
- nové oblasti uplatnenia



Rozdelenie textílií a vlákien

Textílie: podľa tvaru

- **dĺžkové** – vlákno, priadza hodváb, laná
- **plošné** – tkaniny, pleteniny, rúna, čipky
- **priestorové** – plste, 3D tkaniny, 3D pleteniny

Vlákná: podľa pôvodu

- prírodné
- chemické
- hutnícke

ROZDELENIE VLÁKIEN – podľa pôvodu

PRÍRODNÉ

konope

– organické

- **rastlinné** – bavlna, ľan,

- **živočíšne** – vlna, prírodný hodváb

– anorganické

- **minerálne** – azbest, minerálna vlna

CHEMICKÉ

– polyméry

- **prírodné** – viskózové vlákno

- **syntetické** – PA, PES, PP, PAN

- **mikrobiálne**

HUTNÍCKE

– kovové zliatiny

– nekovové

TEXTÍLIE – podľa účelu použitia

- **Odevné** – potreba - počet obyvateľstva na zemi
- **Bytové** - potreba – počet obyvateľstva na zemi
- **Technické** – potreba - s vyspelosťou spoločnosti (agro-, geo-, kosmos-, automobil-)
- **Špeciálne** – medicínske (náhrada ľudskej kože,....), inteligentné-smart (e-textílie, zmena farebnosti,....)



ŠPECIÁLNE TEXTÍLIE

Vysokofunkčné textilné materiály

Medicínske účely



Požiadavky:

- komfort
- antistatické vlastnosti
- nesmú vyvolávať alergické reakcie
- biokompatibilita
- biodegradovateľnosť
- ochrana proti vírusom, mikroorganizmom
- vstrebateľnosť v ľudskom tele
- možnosť získať informácie o stave ľudského organizmu (teplota, tlak,...)



Inteligentné textílie

Textilné štruktúry citlivé na vonkajšie podnety (teplota, tlak, elektrický prúd, ...) – vratne reagujú na zmenu vonkajšieho podnetu (zmena farby, tvaru, ...)

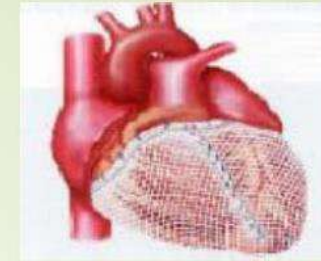
Požiadavky – podľa použitia



Vysokovýkonné vlákna a textílie

- ▶ **vysoko pevné vlákna** – kompozitné štruktúry, ochranné vesty a odevy, technické textílie – kozmos, lietadlá, lode, ...
 - ▶ paramidy, polyolefíny, uhlíkové vlákna, aromatické polyestery
- ▶ **vlákna s vysokým modulom pružnosti** – v podstate tie isté ako pri vysoko pevných vláknach
- ▶ **vlákna s vysokou tepelnou odolnosťou** – odolávajú teplotám nad 500 prípadne až nad 700 °C
 - ▶ chemické - aromatické polyamidy – Nomex, Kevlar, polyimidové, polysulfónové, polybenzimidazolové, polytetrafluóretylénové
 - ▶ anorganické, uhlíkové, kremíkové
- ▶ **typy nehorľavých vlákien**

MEDICÍNSKE TEXTÍLIE



Požiadavky:

- nejedovatosť textílií a produktov ich prípadného rozkladu
- neschopnosť vyvolávať alergické reakcie, podporovať vznik malígneho bujnenia buniek
- možnosť sterilizácie bez zhoršenia mechanických a ďalších vlastností
- biokompatibilita – znášateľnosť s ľudským organizmom
- biodegradabilita po určitom čase

Používané vlákna:

- prírodné – bavlna, prírodný hodváb
- chemické
 - prírodné – regenerované celulózoové vlákna
 - syntetické – PES, PA, PAN, PP, PVA
 - špeciálne účely – PTFE, sklenené, uhlíkové, alginátové, kolagénové, chitínové, chitozánové

MEDICÍNSKE TEXTÍLIE

Použitie – využitie v plnej miere špecifických vlastností vlákien a textílií – pevnosť, poddajnosť, tvarovateľnosť, pružnosť, priepustnosť pre plyny a kvapaliny, ľahkosť spájania a oddeľovania

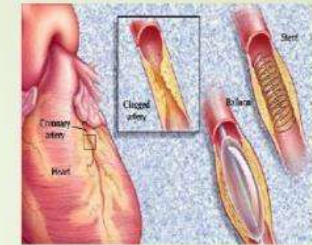
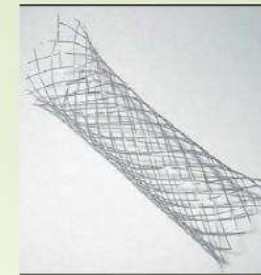
- modifikácia špeciálnych vlastností – väzba aktívnych látok vo vláknach alebo na povrchu textílií
- kategórie:

Umelý človek – zložky

- náhrady orgánov – umelé ľadviny, pľúca, pečeň
- implantačné orgány - chirurgické šijacie nite, žilové transplantáty, umelé kĺby, artérie, koža

Medicínske textílie

- neimplantačné materiály – obvazy, náplasti, bandáže, ortézy
- odevné a ochranné materiály – posteľné prádlo, odevy, rúška, utierky, plášte



INTELIGENTNÉ TEXTÍLIE

- **Pasívne** – sú citlivé na vonkajšie podnety, majú len senzor, čidlá a indikátory stavu okolia (prenášajú svetelný signál a zároveň reagujú na deformáciu, koncentráciu chemikálií, tlak, elektrický prúd, magnetické pole); pracujú v pasívnom mode: antimikrobiálne, antistatické, ...
- **Aktívne** – sú schopné vnímať a odpovedať; identifikujú zmenu vonkajších podnetov a reagujú na ne; príklady:
 - **Textílie meniace farbu v závislosti od teploty** - chameleónske textílie)
 - **Textílie obsahujúce teplo** - v závislosti od teploty sú schopné sa „tepelne nabiť“ a následne sa „tepelne vybiť“
 - **Textílie s tvarovou pamäťou** – vratne reagujú svojim tvarom na ohrev a ochladenie
 - **Textílie s premenlivou priedušnosťou a priepustnosťou pre vodné pary**
 - **Textílie so schopnosťou stabilizovať teplotu**
- **Hyperaktívne** - „tretia generácia“ – schopné zachytiť podnet, reagovať naň a prispôbiť mu svoju funkciu

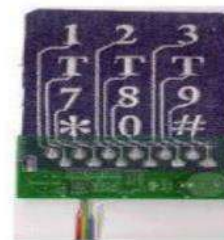
INTELEKTNÉ TEXTÍLIE

Inteligentné textílie ako súčasť umelej inteligencie

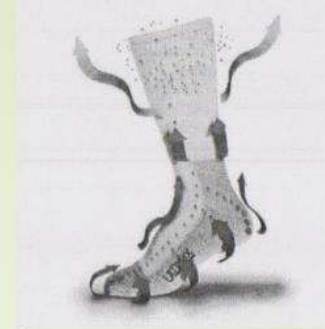
Pasívne

- vo forme obliekajúcej elektroniky – počítačov
- odevná elektronika
 - textília je nosičom elektronických častí
 - zároveň je napojená na externý systém umelej inteligencie
 - umožňujú komunikáciu ako nosiče elektronických prístrojov - mobilné komunikačné prostriedky, indikátory polohy a stavu človeka, mobilné počítače
- zaisťujú špičkový komfort odevu - chránia proti teplotným výkyvom, upravujú podmienky ventilácie vzduchu a vodných pár – odev kozmonauta

MIT „Textile computer“



AKTÍVNE INTELIGENTNÉ TEXTÍLIE



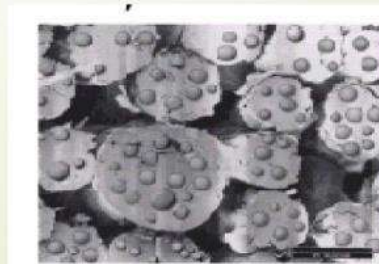
Teplo absorbujúce textílie

- ohrievanie materiálu – pohlcovanie tepla, nárast teploty
- chladnutie materiálu - uvoľňovanie tepelnej energie naakumulovanej materiálom – pokles teploty materiálu

Parafín - tavenie – absorpcia tepla z prostredia 200 kJ/kg, mala by sa zvýšiť teplota cca o 200°K
- chladenie – uvoľnenie tepla do prostredia

Použitie – najmä šport

- mimoriadne namáhanie tela – neuvolňenie tepla do okolia v dostatočnej miere – nepríjemný tepelný režim
- prestávka medzi činnosťami – tvorba menšieho množstva tepla – pociťovanie chladu
- OUTPLAST® - mikrokapsule, ktoré pri ohreve pohlcujú a pri chladení uvoľňujú teplo
- zvyšujú komfort nosenia



AKTÍVNE INTELIGENTNÉ TEXTÍLIE

Textílie s tvarovou pamäťou

- ▶ stabilné v niekoľkých teplotných oblastiach oddelených prechodovými teplotami T_R
- ▶ pri rôznych teplotách nadobúdajú rôzne tvary
- ▶ pod teplotou T_R – veľká deformačná schopnosť
- ▶ nad teplotou T_R – tuhé a vracajú sa do pôvodného tvaru



AKTÍVNE INTELIGENTNÉ TEXTÍLIE

Textílie meniace farbu v závislosti od teploty -

chameleónske textílie - vyžarujú alebo pohlcujú časť farebného spektra alebo len vratne menia svoju farbu na základe podmienok okolia

Termochromné – zmena farby pôsobením tepla, kvapalnú kryštalú a látku preskupením molekúl

Elektrochromné – reagujú na zmeny elektrického prúdu

Piezochromné – reagujú na zmeny tlaku

Solvatochromné – reagujú na zmeny kvapalín

Karsolchromné – reagujú na zmeny elektrónového zväzku

Fotochromné – reagujú na zmeny svetla

ELEKTRONICKÉ INTELIGENTNÉ TEXTÍLIE

Inteligentné textilné čidlá

- ▶ schopné indikovať zmenu stavu a podmienok okolia
- ▶ využívajú sa v odevných a technických textíliách, v kompozitoch a v špeciálnych zariadeniach pre sledovanie (monitorovanie) a indikáciu rôznych veličín
- ▶ vo vnútri štruktúry pružných (elastomérnych) vlákien sú zabudované jemné vodivé častice kovov
- ▶ častice sú v pôvodnom stave od seba vzdialené a vlákna sú nevodivé
- ▶ ak sa vlákno natiahne, zatočí, stlačí - častice sa k sebe priblížia - znižuje sa elektrický odpor vlákna až do stavu vodivosti

Využitie snímačov polohy a tlaku:

- ▶ tkané displeje, prepínače, informačné podložky
- ▶ tkané klávesnice

ELEKTRONICKÉ INTELIGENTNÉ TEXTÍLIE

Tkané klávesnice

- sú konštruované ako 2 vrstvy vysokovodivej pokovenej textilnej siete v plátnovej väzbe s malou dostavou, ktoré sú oddelené vodivou polyamidovou sieťkou
- 1. vrstva má vodivé vlákna v osnove, 2. vrstva má vodivé vlákna v útku
- pri stlačení na správnom mieste dochádza k prepojeniu útkovej a osnovnej vodivej siete cez voľný priestor v PA sieti. Podľa elektrického toku sa identifikuje miesto stlačenia

■ Conductive net



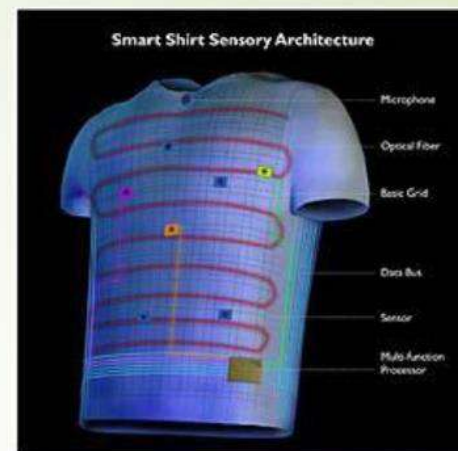
17

ELEKTRONICKÉ INTELIGENTNÉ TEXTÍLIE

Textílie monitorujúce telo pre vojenské a lekárske účely

Inteligentná košeľa

- zhotovená pre bojové podmienky
- využitie optických vlákien k detekcii zranenia a špeciálne čidlá monitorujúce zdravotný stav počas bojov
- lekárske čidlá pripojené k telu tvoria ohybnú riadiacu dosku
- tkanina je vytvorená z optických vlákien a iných špeciálnych inteligentných nití a tvorí integrovanú textíliu
- systém určuje presnú polohu fyzikálneho problému na tele a umožňuje zistiť, kto potrebuje najnaliehavejšiu pomoc v prvých fázach boja
- využíva sa pre lekárske účely ale aj pre monitorovanie kojencov



ELEKTRONICKÉ INTELIGENTNÉ TEXTÍLIE

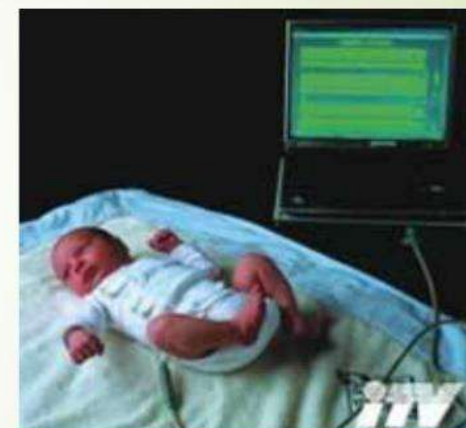
Elektronická podprsenka

- založená na rozdielnom prechode elektrického prúdu medzi zdravým a chorým tkanivom prsníkov



Deťský oblek s čidlami

- deťské tielko – monitorovanie životných funkcií srdca, pľúc, telesnej teploty



Systém Life shirt so životne dôležitými údajmi

- systém monitorujúci pľúcne, srdcové a fyziologické údaje v reálnom čase, nie len pri návšteve lekára



ELEKTRONICKÉ INTELIGENTNÉ TEXTÍLIE

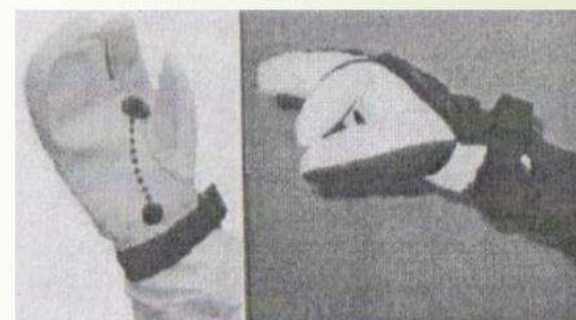
Plavky s indikátorom slnečného žiarenia

- schopné ukazovať stav UV žiarenia a dobu opalovania



Interaktívne výrobky

- bunda, do ktorej bol integrovaný MP3 prehrávač
- pokusy integrovať do textílií mobilné telefóny



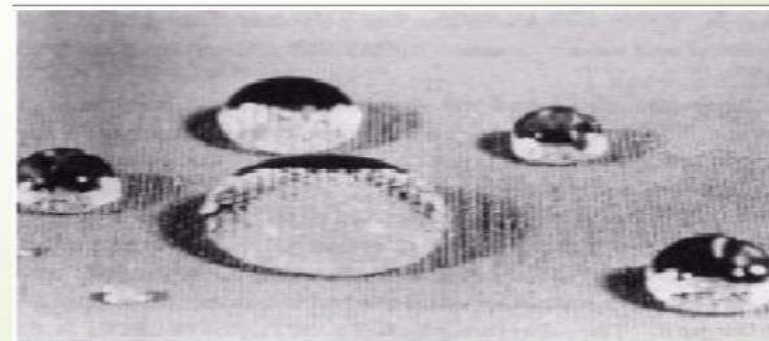
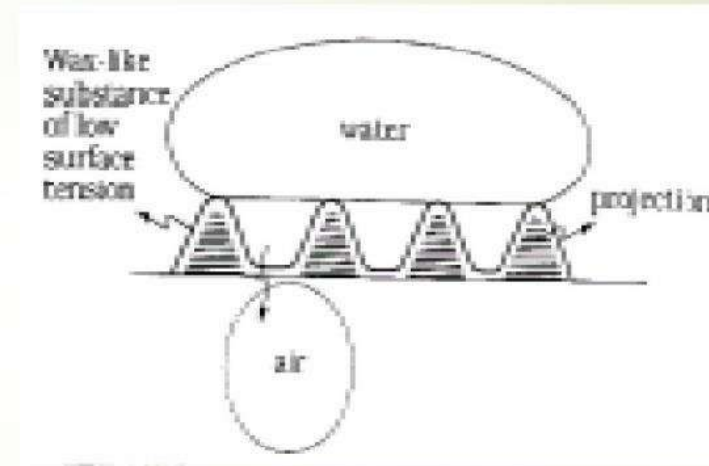
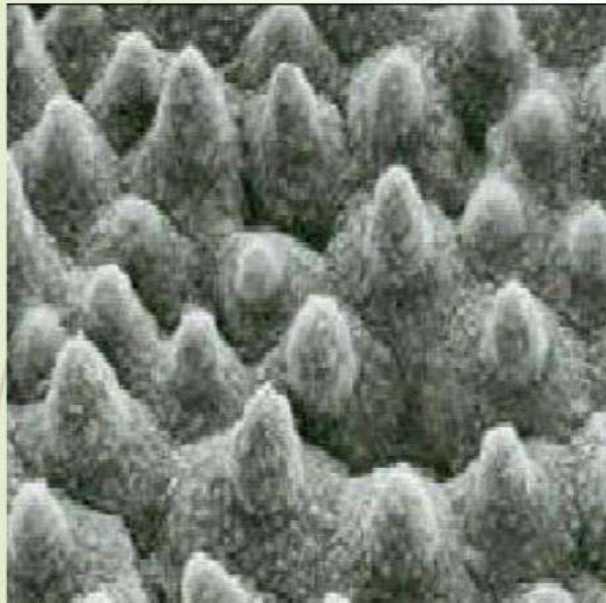
Komfort

- podprsenka, ktorá mení tvar a vlastnosti podľa pohybu prsníkov
- uvoľňuje a prifahuje ramienka, vystužuje a znižuje košíky, zabraňuje bolesti a poklesu prsníkov
- zmena pružnosti na základe zmeny tlaku

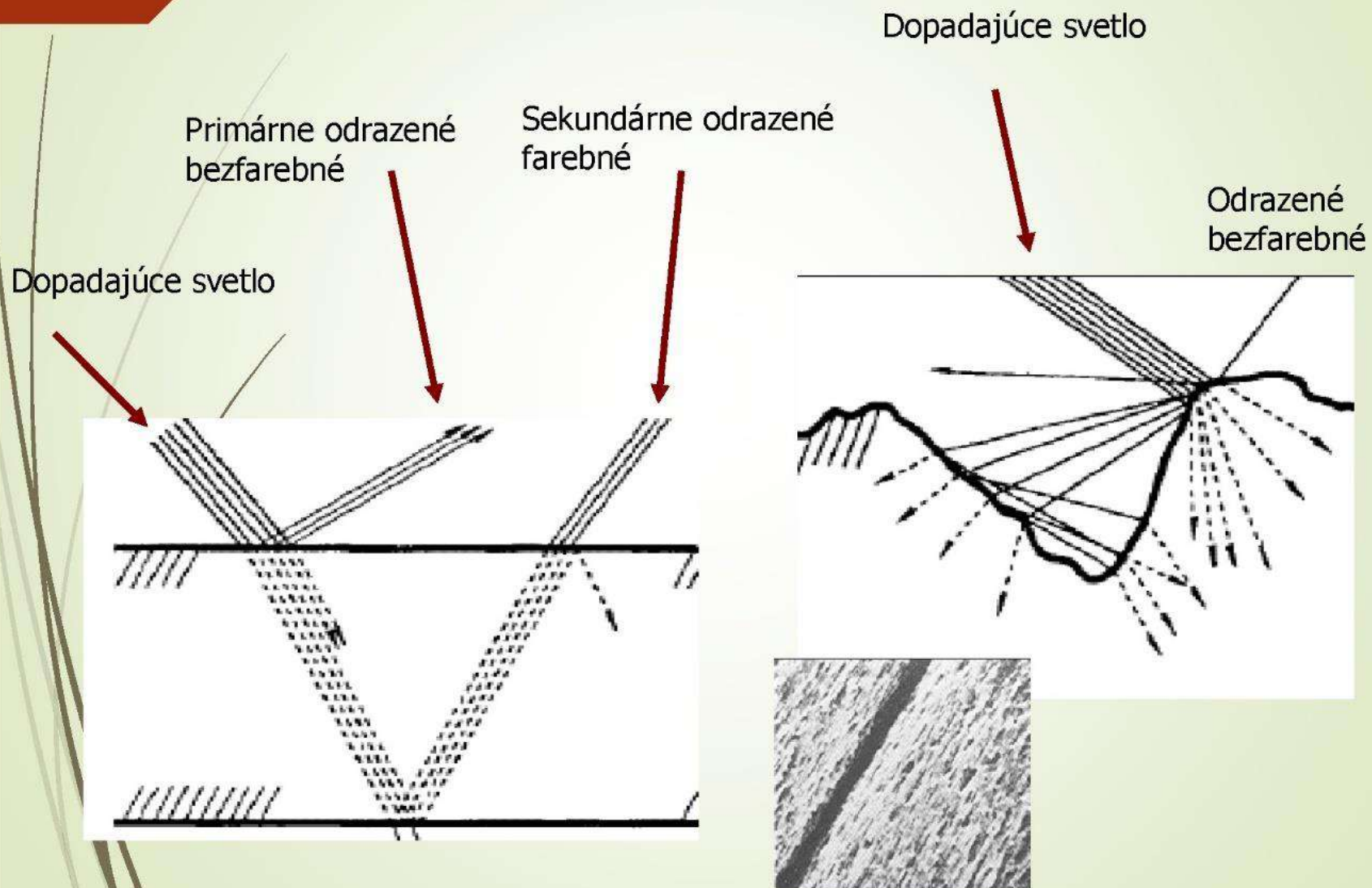


VODOODPUDIVOST'

Textílie – hrubý povrch – vytvorenie mikroskopických jamiek

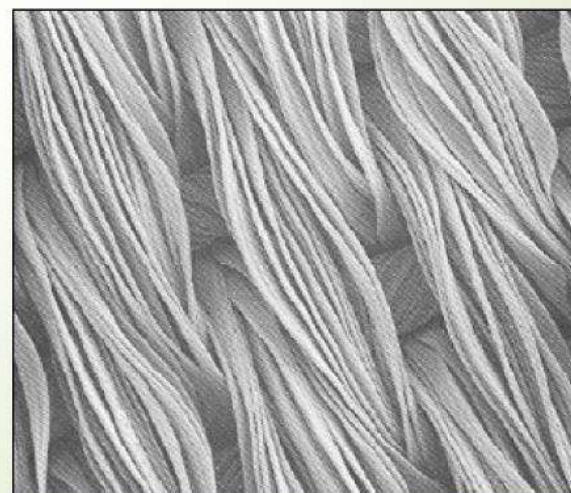
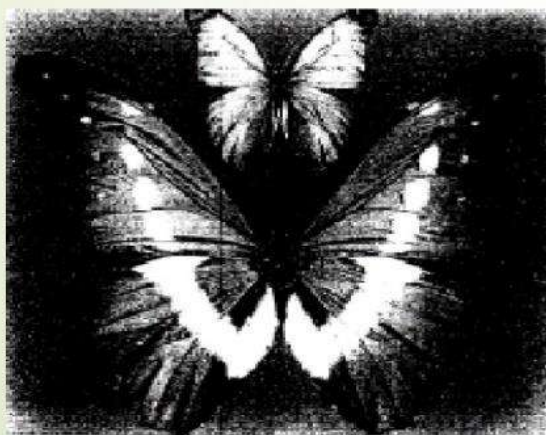
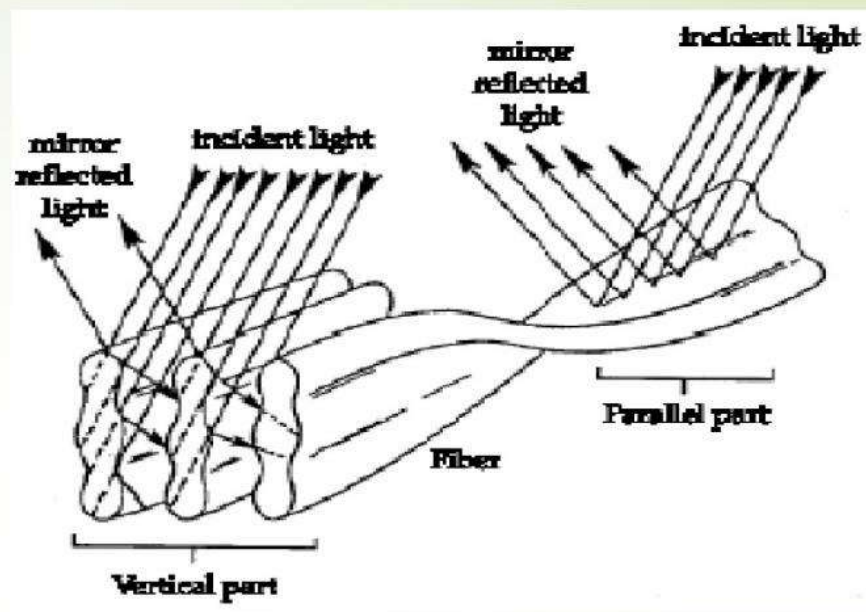
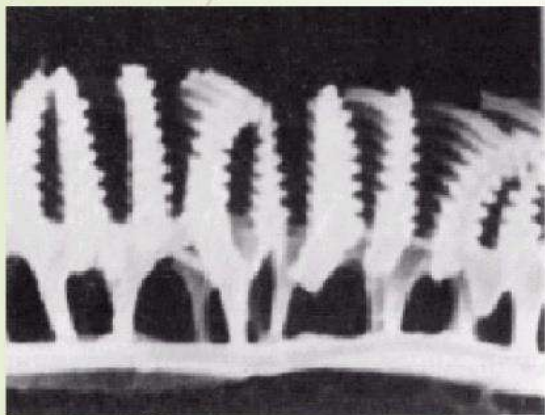


PREHLBENIE ODTIEŇA



SMEROVÉ ZMENY ODTIEŇA

Iridescentné vlákna

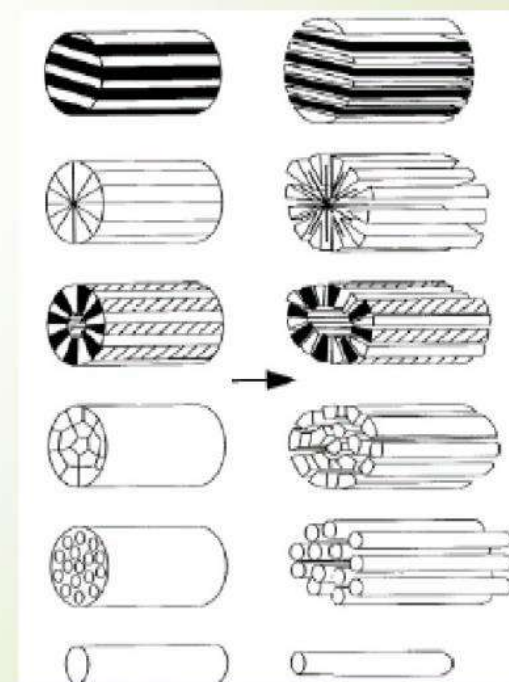
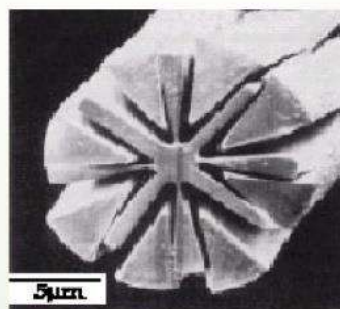
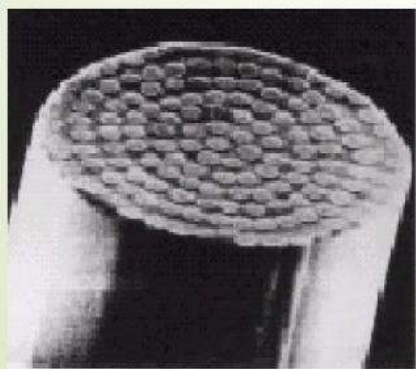
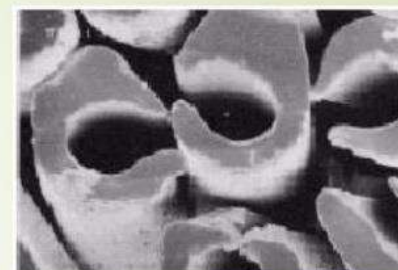
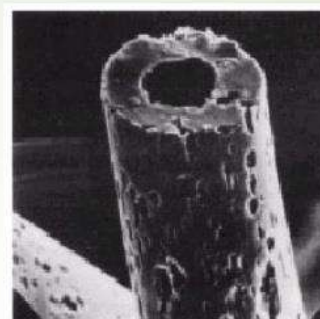


ZLEPŠENIE SORPCIE

- *Zmena priečného profilu*
- *Zmena povrchu*

Mikrovlákna

- pod 1 μm
- špeciálny omak
- vysoká hustota v tkanine
- vyššia sorpčná kapacita
- kapilárny transport vlhkosti



ANTIMIKROBIÁLNE A ZÁPACH OBMEDZUJÚCE TEXTÍLIE

Bakteriostatické efekty – inhibujú rast baktérií, resp. spôsobujú ich úhyn v priebehu času

Bakteriocídne efekty – viac či menej selektívne zabíjajú baktérie

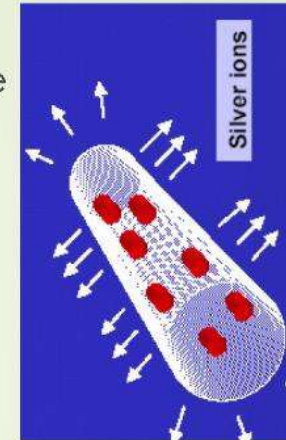
- Súvislosť**
- hygienické požiadavky na textílie
 - použitie technických textílií v medicíne

Antibakteriálne prostriedky

- kovy a kovové zlúčeniny – Ag, Cu, Zn, oxidy, sulfidy
- Kvartérne amoniové soli
- N-fenylamidy
- živočíšne polysacharidy – chitín, chitozán
- estery mastných kyselín
- fenolové zlúčeniny – chloroxyfenol

Aplikácia

- aditíva do hmoty polyméru pri príprave vlákien
- povrchová úprava pri zušľachťovaní



DEODORAČNÉ VLÁKNA

- eliminujú nepríjemný zápach pomocou fyzikálneho alebo chemického pôsobenia deodoračnej látky
- je možné odstrániť všetky typy zápachu – cigaretový dym, toaletný zápach, pach dobytka, chemických prevádzok
- príjemnosť – nepríjemnosť zápachu – subjektívny pocit

Deodoranty:

1.skupina – eliminujú zápach zmenou zložiek zápachu na nezapáchajúce produkty

1. chemické reakcie

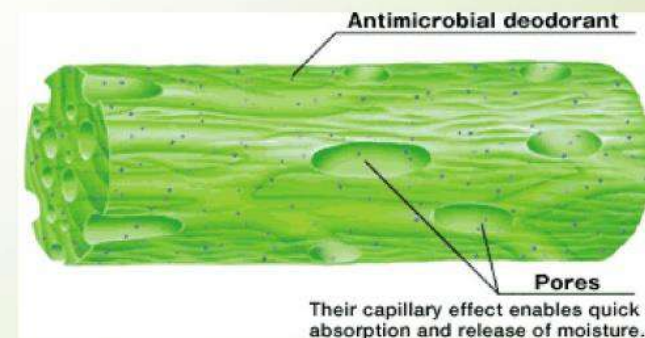
2. absorpcia zápachu – fyzikálna, chemická, biologická

2.skupina - látky pokrývajúce zápach vlastnou vôňou - zmyslové

Deodoranty – kombinácia oboch skupín

Využitie – zaistiť, čo najväčší kontakt
povrchu vlákna
so zložkami zápachu

Mikrokapsule



OCHRANA VOČI UV ŽIARENÍU

- ozónové diery – zvýšené množstvo UV žiarenia
 - zvýšený výskyt rakoviny kože
- technické textílie – zväranie

UV žiarenie – 100 – 400 nm – 3 druhy:

1. 100-290 nm – typ C
2. 290-320 nm – typ B
3. 320-400 nm – typ A

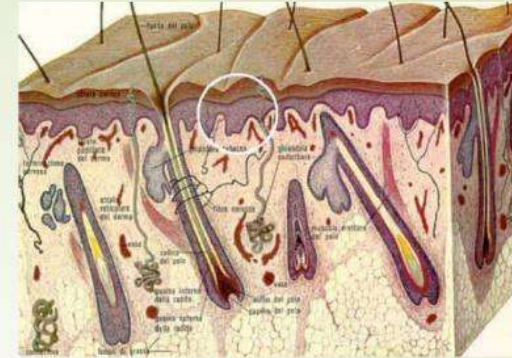
Atmosféra – 34 % sa odrazí, 19 % sa pohltí, 47 % dopadne na zem

Aplikácia:

- do hmoty vlákna
- povrchová úprava pri zušľachťovaní
- požiadavka zachytiť 80-90 % UV žiarenia

SPF faktor – sun protection factor

UPF faktor



OCHRANA VOČI UV ŽIARENÍU

Zvýšenie spôsoby ochrany voči UV žiareniu

- vhodná štruktúra textílie
- vhodné vyfarbenie vlákien – hlavne klasických

Metódy ochrany

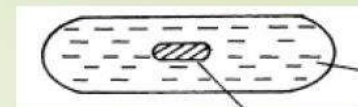
- **absopcia žiarenia aditívnymi látkami** – väčšinou organické látky
 - aromatické zlúčeniny obsahujúce benzénové jadrá
 - zlúčeniny na báze kyseliny salicylovej
 - benzotriazolové zlúčeniny
- **odraz použitými aditívami** – obyčajne anorganické látky, odraz je na hranách kryštalických častíc, vysoký index lomu
 - ZnO – neprepúšťa – 300-370 nm
 - TiO₂ – do 10 % výborná účinnosť

Aplikácia

- do hmoty vlákna
- povrchová úprava pri zošľachťovaní

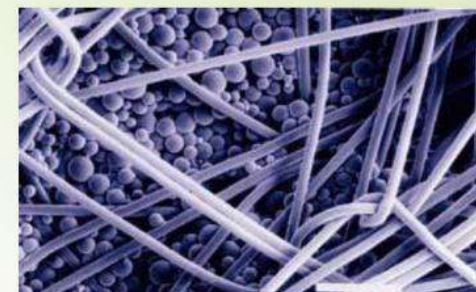


OCHRANA VOČI ROZTOČOM A HMYZU



Používané látky:

- insekticídy
- repelenty – rozšírenejšie
 - neničia mikroflóru ľudského tela
 - obsahujú dusík – amidy, deriváty pirimidínu, azepinu, morfolínu
 - koncentrácia – 0,5-5 %



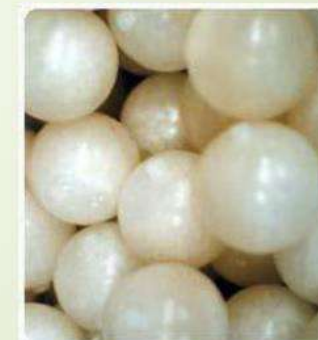
Požiadavka – riadené uvoľňovanie z vlákna – trvalejší efekt

Aplikácia do vlákien – pomerne náročná z hľadiska vysokej tekutosti týchto látok

PAN – účinné látky do zvlákňovacieho roztoku

Súčasnosť – mikrokapsule

- anorganické porézne látky – SiO_2 , silikáty alkalických zemín
- organické – močovino melalminové polyméry, dextrín
- rozmer – 0,01-100 μm
- riadenie sa docieľuje vhodnou kombináciou so živicom zachycujúcou mikrokapsulu na povrchu vlákna



PODPORA ZDRAVIA

Špeciálne aditíva

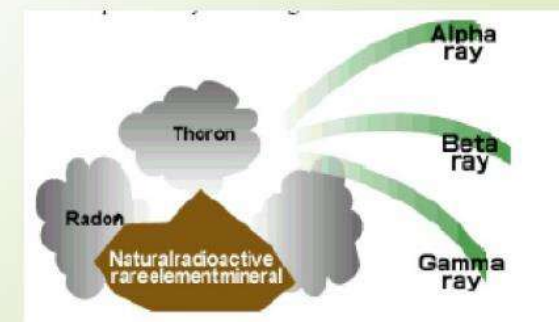
Vitamín C (obmedzuje tvorbu melamínu, podporuje syntézu kolagénu – zdravá koža). Aplikuje sa provitamín

Cafeín a výťažky z morských rias

(podporujú odbúravanie tukových buniek)

Extrakty liečivých rastlín (antialergiká, bioaktívne, bakteriostatiká)

Prirodzene rádioaktívne látky (stimulácia tela vplyvom ionizačnej likvidácie voľných iónov)



ŠPECIÁLNE PLAVKY

- ▶ plavky na tréning
- ▶ plavky na preteky

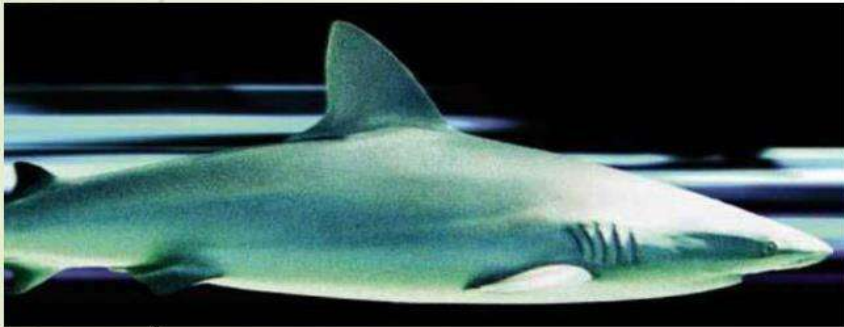
Požiadavky:

- ▶ rýchlo suché
- ▶ životnosť – odolnosť voči chemikáliám
- ▶ komfort pohybu – švíky, strih
- ▶ rozmerová stabilita
- ▶ nedráždenie pokožky
- ▶ tréning – minimálny hydrodynamický odpor
- ▶ preteky – nárast hydrodynamického odporu



PLAVKY FASTSKIN

- koža žraloka – biomimetika – V-tvar šupín – zníženie trenia alebo odporu vody



3D technológie pre vesmírne aplikácie

Ľuboš Bača

Oddelenie anorganických materiálov, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika. e-mail: lubos.baca@stuba.sk



James Webb Space Telescope

3D technológie pre vesmírne aplikácie

Luboš Bača

ODDELENIE ANORGANICKÝCH
MATERIÁLOV



SLOVENSKÁ TECHNICKÁ
UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ
A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE

Obsah

- I. Základné pojmy
- II. Význam aditívnej výroby
- III. Úvod do 3D modelovania
- IV. Technológie 3D tlače pre vesmírne aplikácie
- V. Príklady použitia



*The way to get started is, to quit talking
and begin doing.*

Walt Disney

I. Základné pojmy

25. August 2022

3D technológie pre vesmírne aplikácie

3

Viete, čo znamená výraz „ADITÍVNA VÝROBA“?

Proces, ktorý spája materiály do objektov z 3D návrhu nakresleného pomocou počítača zvyčajne vrstvu po vrstve, na rozdiel od výroby, kde sa z materiálu uberá alebo sa materiál priamo tvaruje.

ISO/ASTM 17296

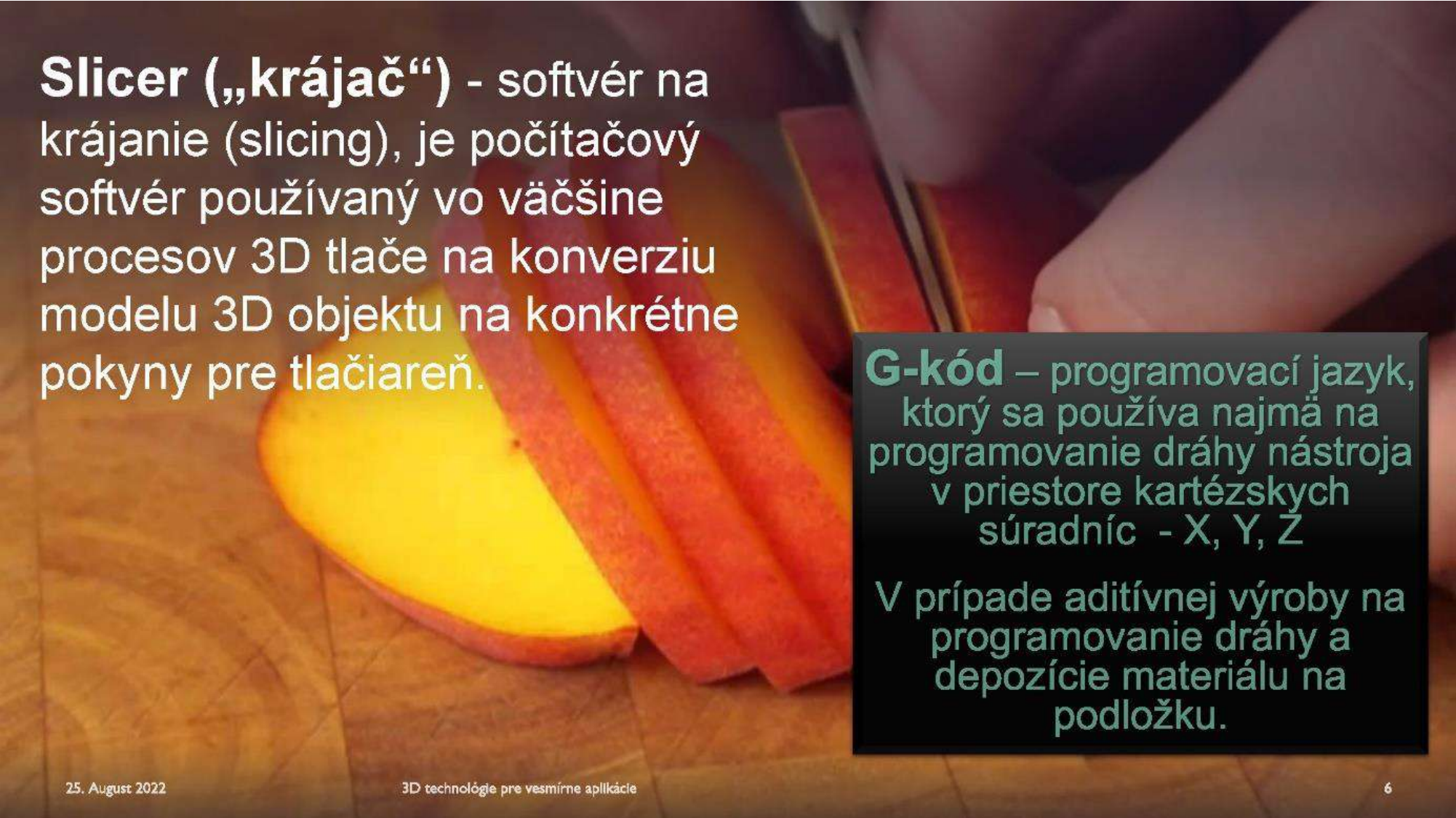


Šachová figúrka vytlačená z kompozitného KPF filamentu vyvinutého na FCHPT STU

CAD Softvér

- Zvýšenie produktivity dizajnu
- Zlepšenie kvality dizajnu
- Zlepšuje komunikáciu prostredníctvom dokumentácie
- Tvorba databázy pre výrobu
- Umožňuje jednoduchú modifikáciu a úpravu objektov
- Umožňuje jednoduchú navigáciu
- Výstup softvéru CAD je digitálny súbor pre 3D tlač, CNC obrábanie alebo iné výrobné operácie.





Slicer („krájač“) - softvér na krájanie (slicing), je počítačový softvér používaný vo väčšine procesov 3D tlače na konverziu modelu 3D objektu na konkrétne pokyny pre tlačiareň.

G-kód – programovací jazyk, ktorý sa používa najmä na programovanie dráhy nástroja v priestore kartézskych súradníc - X, Y, Z

V prípade aditívnej výroby na programovanie dráhy a depozície materiálu na podložku.

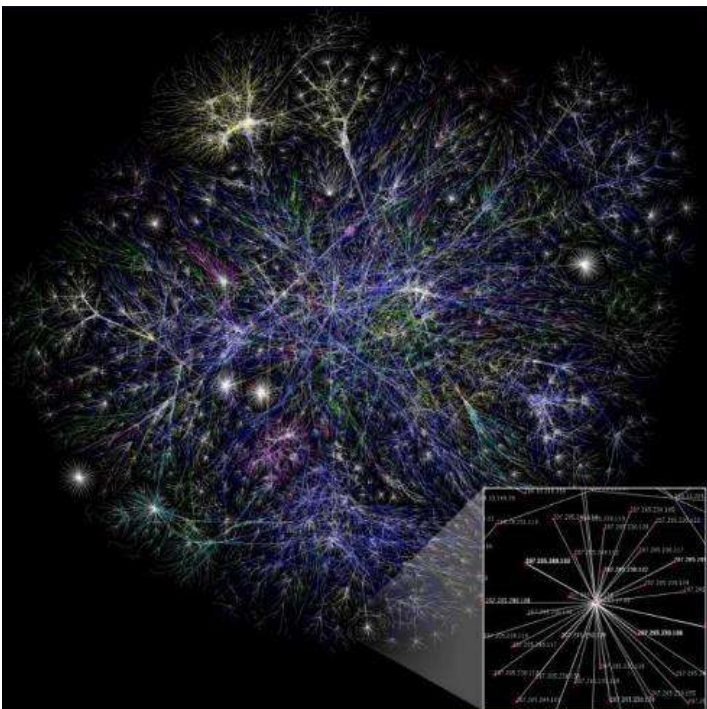
II. Význam aditivnej výroby

Subtitle

25. August 2022

3D technológie pre vesmírne aplikácie

7



Digitálna revolúcia (1970) => Výroba dneška

- ✓ Prechod z analógovej, mechanickej a elektronickej technológie na digitálnu technológiu.
- ✓ Rozsiahle osvojenie si digitálnych počítačov a uchovávanie digitálnych záznamov.
- ✓ Široké používanie a prepojenie sieťových zariadení.

Opäť ovplynila sociálny a hospodársky rast.



Môže tvoriť jeden stroj fabriku?

4. PRIEMYSELNÁ REVOLÚCIA – Industry 4.0



- produkt informačného veku, ktorý priniesla digitálna revolúcia

Digitálna výroba - výrobky na zákazku.

Demokratizácia výrobných technológií (t.j. 3D tlačiarne).

Každý môže

- **vlastniť a ovládať 3D tlačiarne**
- **navrhovať a vyrábať výrobky**

Výroba môže byť kdekoľvek od tovární až po súkromné domy.

Neexistuje obmedzenie priestoru, takže sa objavujú továrne menšieho rozsahu.

III. Úvod do 3D modelovania

Subtitle

25. August 2022

3D technológie pre vesmírne aplikácie

10

ROLA DIZAJNÉROV V ÉRE OSOBNÉJ VÝROBY

ADITÍVNA VÝROBA

Môžeme ju použiť na
vytvorenie
sofistikovanejších,
komplexnejších,
najrozmanitejších
a
ekonomickejších
produktov

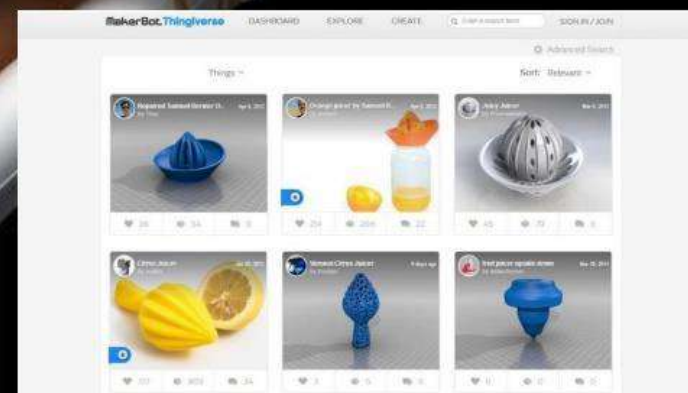
Ktoré atribúty (napr. materiály, geometria, hmotnosť alebo veľkosť) sú pevné? Ktoré sú premenlivé? Aký je vzťah medzi týmito atribútmi?

- **Pevné atribúty sa nazývajú obmedzenia.**
- Variabilné atribúty sa nazývajú parametre.
- **Parametre sú výkonné nástroje na riadenie návrhu.**
- Chovanie alebo forma každej konštrukcie môže byť pripojená k hodnote jednej alebo viacerých premenných.
- **Individuálny spotrebiteľ navrhuje v rámci pravidiel dizajnéra, aby vytvoril jeden z mnohých možných výsledkov.**
- Môžu preskúmať rôzne možnosti návrhu založené na povolenej variabilite.
- **Môžu navrhnuť svoje vlastné výrobky bez odborných znalostí.**
- To umožňuje hromadné prispôsobenie sa takým spôsobom, ktorý skôr nebol možný.

OSOBNÁ VÝROBA

Rastúci počet aplikácií umožňuje jednotlivcom sťahovať a zdieľať súbory na výrobu spotrebného tovaru na miestnej úrovni.

Space Shuttle 3D Model



Databáza 3D modelov na internete

IV. Technológie 3D tlače pre vesmírne aplikácie

Subtitle

25. August 2022

3D technológie pre vesmírne aplikácie

13



Výroba v leteckom a kozmickom sektore podlieha mnohým vzájomne sa ovplyvňujúcim technickým a ekonomickým cieľom: funkčný výkon, skrátenie doby prípravy, odľahčenie, zložitosť, riadenie nákladov a udržateľnosť.



Nanášanie tuhých vrstiev materiálu je základným princípom technológií aditívnej výroby.

Ako zdroj spevnenia vrstiev možno použiť laser, elektrónový lúč, zaostrené prirodzené alebo UV svetlo alebo teplo. Iný spôsob ukladania vrstiev predstavuje vstrekovanie spojiva.



Suroviny - kov, keramika, polymér alebo aj kompozit

Forma - kvapalina, suspenzia, prášok alebo drôt

Preto existuje veľmi široká škála AM techník s potenciálom výrazne zmeniť prostredie výroby vesmírneho hardvéru.

Kozmický sektor



- Bezpečnosť
- Hustota / hmotnosť
- Vysoká komplexnosť
- Cena
- Životnosť / Výkon
- Funkčnosť
- Certifikácia

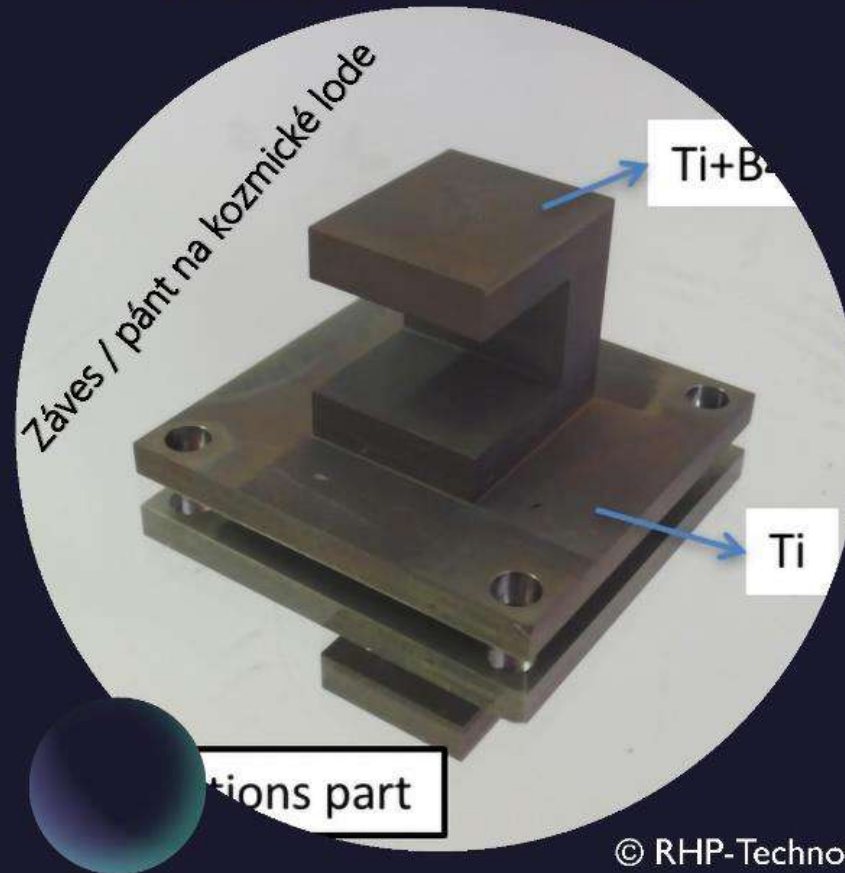
European Coordination on Space Standardization (ECSS)

Technológie

KOVY A ZLIATINY, PLASTY

- Usmernená depozícia energie (directed energy deposition - DED)
- Fúziu prášku (powder bed fusion – PBF)
 - Laser
 - Elektrónový lúč (Electron Beam)
 - Plazma
 - Elektrický oblúk - vo forme drôtu alebo prášku (Arc-Wire / Powder)

Depozícia kompozitného Ti + B4C materiálu pomocou plazmy → vysoká tuhosť

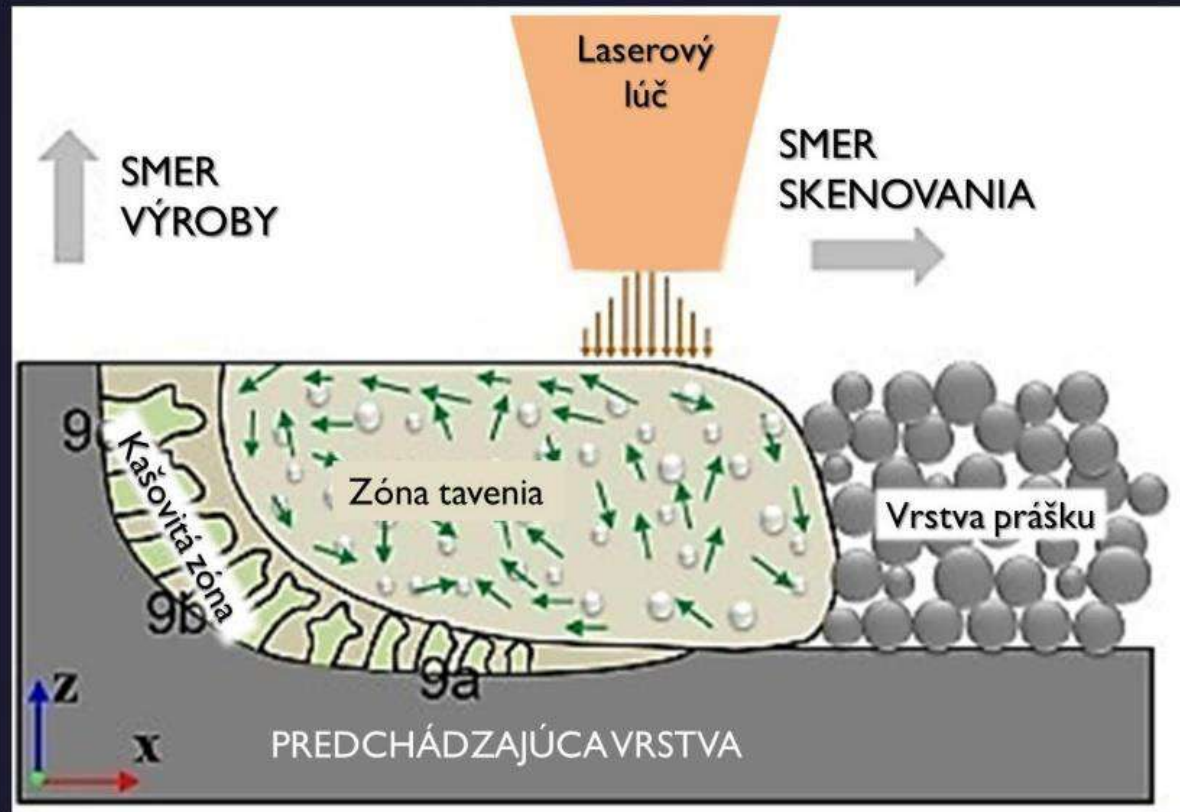
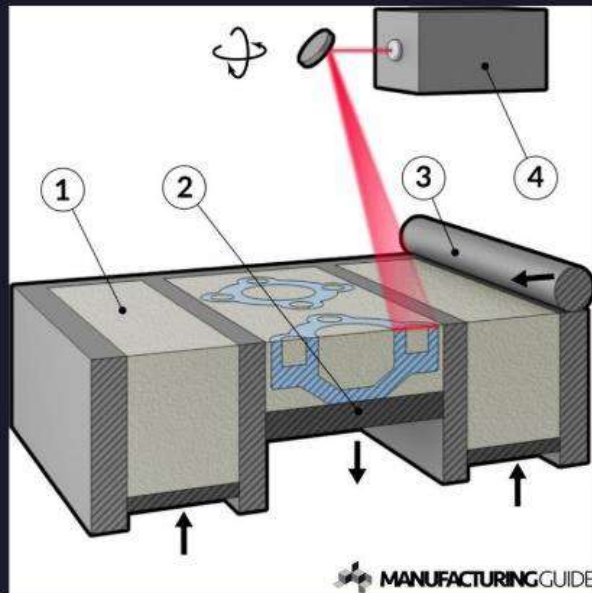


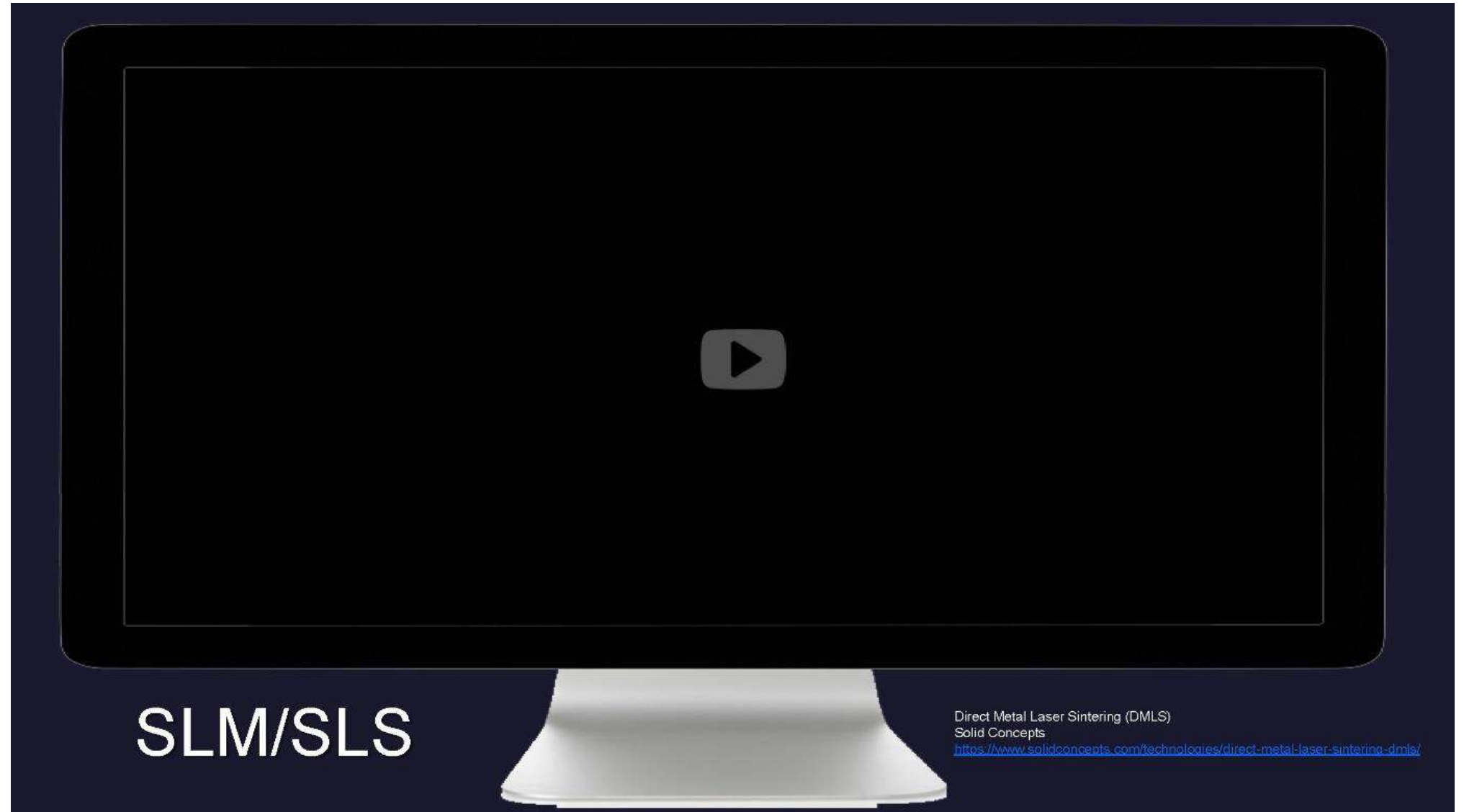
© RHP-Technology GmbH

Selektívne laserové tavenie/spekanie (SLM/SLS)

Selective laser melting / sintering

- 1) Zásobník
- 2) Platforma na depozíciu materiálu
- 3) Vyrovnávací valec
- 4) Laser



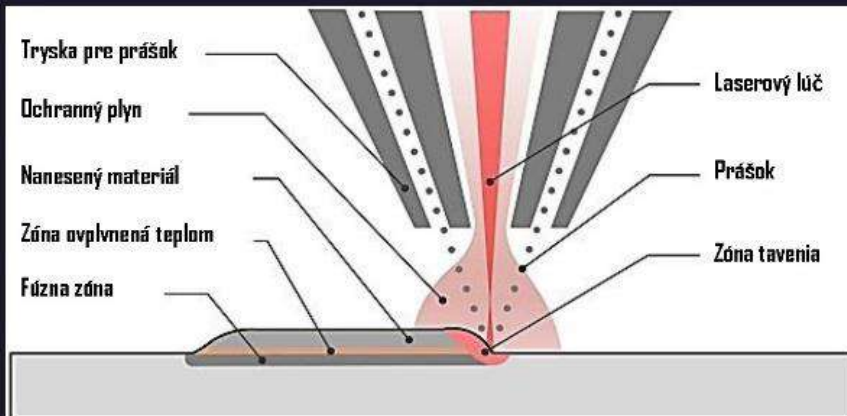


SLM/SLS

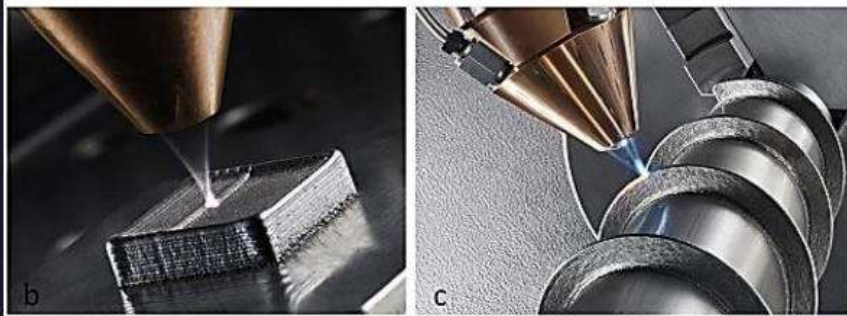
Direct Metal Laser Sintering (DMLS)
Solid Concepts
<https://www.solidconcepts.com/technologies/direct-metal-laser-sintering-dmls/>

Plazmové/laserové nanášanie kovov (PMD)

Plasma/Laser metal deposition



- Ocele
- Titán a jeho zliatiny
- Hliník a jeho zliatiny
- Niklové zliatiny
- Horčíkové zliatiny



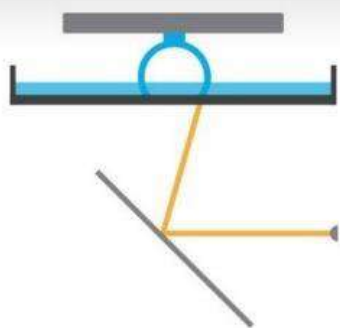
Stereolitografia (SLA)

Technológia funguje pomocou UV lasera na kreslenie každej vrstvy objektu a využíva dve zrkadlá poháňané motorom.

DLP-SLA využíva digitálny projektor na flashovanie jedného obrazu každej vrstvy naprieč celou platformou naraz.

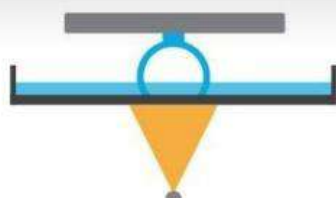
MSLA využíva pole LED ako zdroj svetla spolu s fotomaskou LCD na tvarovanie svetelného obrazu z poľa LED.

Laser SLA



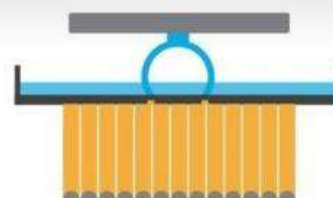
Selektívne osvetlenie laserom

DLP-SLA



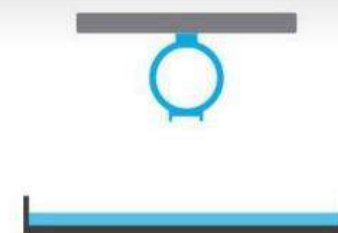
Selektívne osvetlenie projektorom

MSLA

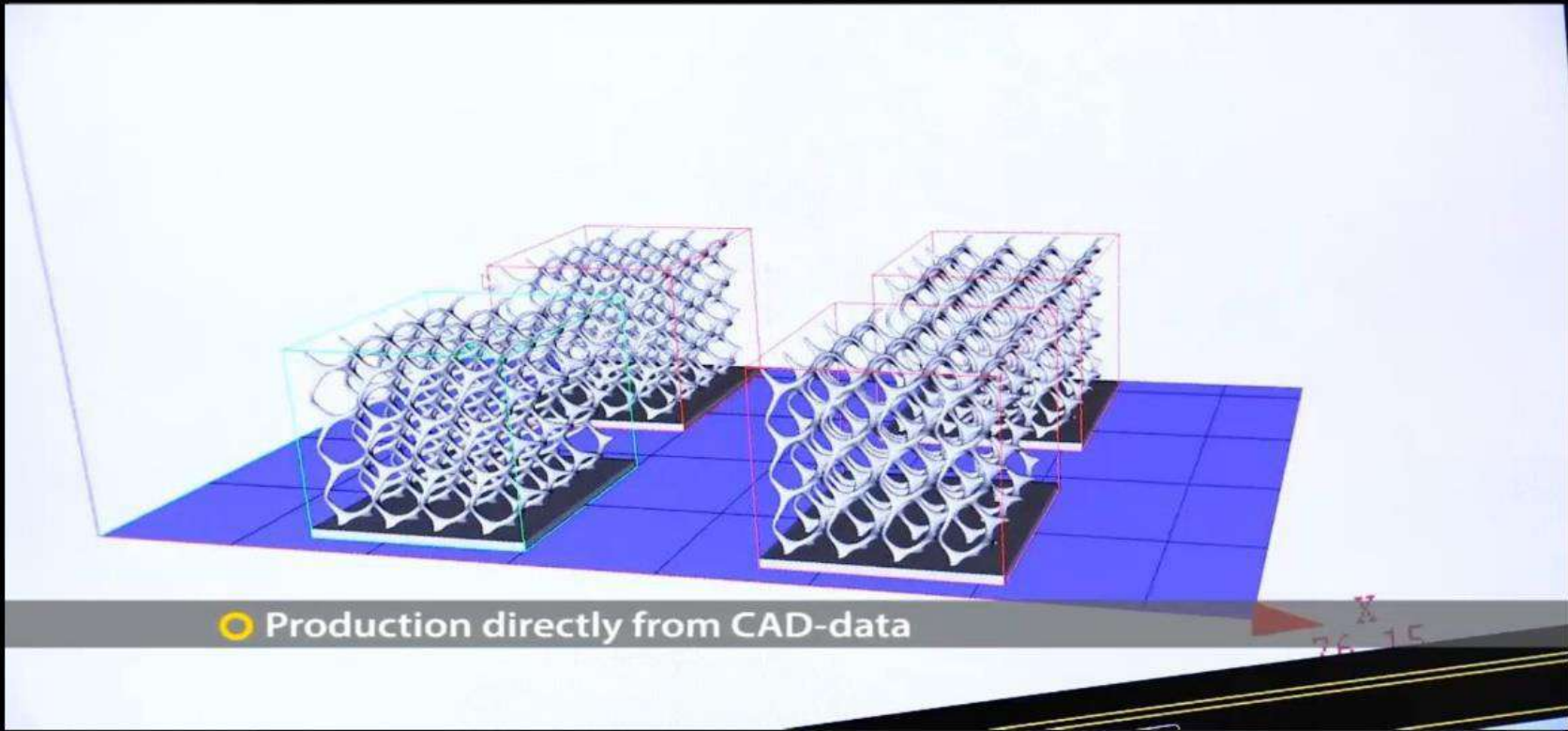


Selektívne osvetlenie maskované LCD

Laser SLA, DLP-SLA, & MSLA



Konečný výrobok



○ Production directly from CAD-data

SLA/DLP

LITHOZ

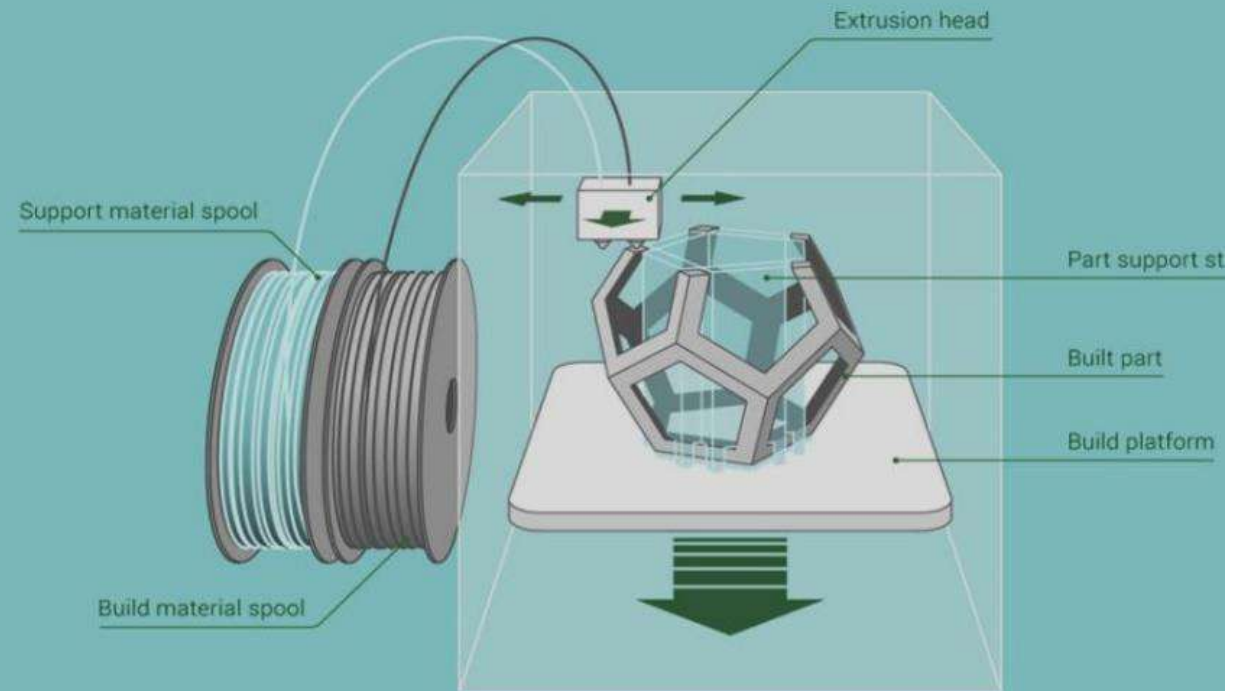


SLA vs DLP

- 3D tlačené objekty sú vyrobené z vrstiev, 3D výtlačky majú často viditeľné vodorovné čiary vrstiev. Keďže však DLP-SLA aj MSLA vykresľujú obrázky pomocou pravouhlých voxelov, vzniká efekt vertikálnych voxelových čiar. Pretože voxelová jednotka má kubický tvar, voxely majú vplyv aj na zakrivené okraje.
- Na fotografii môžete vidieť vertikálne voxelové čiary na povrchu DLP-SLA, vzorová tlač MSLA vpravo v porovnaní s laserovou SLA tlačou vľavo.

Extrúzia materiálu (Tavné nanášanie – FDM, FFF) známa ako 3D tlač

- ✓ Výrobky majú dobré mechanické vlastnosti a sú stabilné.
 - ✓ Zariadenia sú veľmi lacné (už od cca 100 €).
 - ✓ Vhodné aj pre laikov a do domácnosti.
 - ✓ Môžu sa vyrábať plne funkčné výrobky (zo štandardných termoplastov).
 - ✓ Výrobky možno opracovávať.
- Anizotropia v smere „z“ (vertikálny)
 - Nerovnomerný povrch
 - Rozlíšenie (neschopnosť produkovať jemné detaily)





FDM/FFF



Fused-Deposition Modeling
Solid Concepts
<https://www.solidconcepts.com/technologies/fused-deposition-modeling-fdm/>

V. Príklady použitia

Trh so strojmi a surovinami sa rýchlo mení prostredníctvom nových hráčov alebo akvizícií a fúzií historických aktérov v technológiách aditívnej výroby.

Okrem toho stroje s novými schopnosťami, medzi ktoré patria stroje s väčšími rozmermi (umožňujúce výrobu väčších dielov), multilaserové stroje (na umožnenie rýchlejšej výroby a minimalizovanie problémov s laserovým zaostrovaním v „plytkých uhloch“), stroje s vyhrievanou plošinou (na zníženie vnútorného napätia vznikajúceho počas výroby) vstupujú na trh.

SLM

Prototyp stroja na výrobu veľkých kovových komponentov pomocou technológie selektívneho laserového tavenia/nanášania prášku vo Fraunhofer ILT, Aachen, Nemecko



Veľmi veľký využiteľný stavebný objem (1 000 mm x 800 mm x 500 mm), ktorý je podstatne väčší ako doteraz používané komerčné systémy SLM.



Kozmická loď **ATHENA (Advanced Telescope for High Energy Astrophysics)** bude mať tri kľúčové prvky:

- i. Röntgenový teleskop s ohniskovou vzdialenosťou 12 m a efektívnou plochou $\sim 1,4 \text{ m}^2$ pri 1 keV
- ii. Dva nástroje:
 - X-ray Integral Field Unit (X-IFU) na zobrazovanie s vysokým spektrálnym rozlíšením
 - Wide Field Imager (WFI) pre spektroskopiu s vysokým počtom impulzov a stredným rozlíšením vo veľkom zornom poli



Možnosť mať v rámci toho istého stroja aditívnu výrobu a obrábacie procesy bola vyvinutá vo Fraunhofer IWS ako je znázornené na obrázku.

- Nové konštrukčné komponenty pre aplikácie nosných rakiet/satelitov využívajúce aditívnu výrobu.
- Tieto kovové konštrukcie boli kvalifikované na let a sú integrované do JUICE.

- Prieskumník Jupiter Icy Moons Explorer, Juice, ESA, bude vykonávať podrobné pozorovania obrovskej plynnej planéty a jej troch veľkých oceánskych mesiacov – Ganymede, Callisto a Europa – pomocou sady diaľkového snímania, geofyzikálnych a in situ prístrojov.

- **Štart: 5. – 25. apríla 2023**
- **Miesto štartu: európsky kozmodróm vo Francúzskej Guyane**
- **Nosná raketa: Ariane 5**
- **Cieľ: sústava Jupiter**

juice

Jupiter Icy Moons Explorer





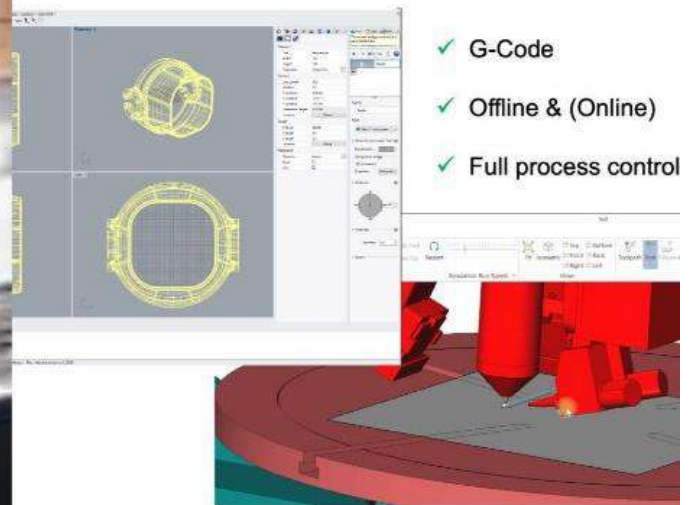
 NORSK TITANIUM

PMD

- Technické údaje:
- Technológia: rýchla plazmová depozícia® (RPD®)
- Veľkosť zostavy: 900 mm x 600 mm x 300 mm
- Rozmery vrstvy: V = 3–4 mm; Š = 8–12 mm
- Rýchlosť nanášania: 5–10 kg/hod



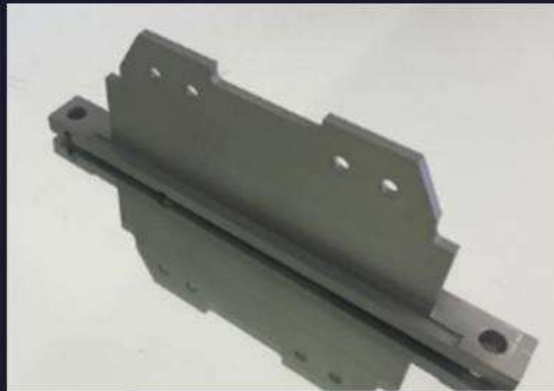
PATH PLANNING SOFTWARE



- Priemyselný stroj na aditívnu výrobu technológiou PMD.
- Spracováva všetky relevantné kovy, ako je oceľ a hliníkové zliatiny, a vďaka vzduchotesnej zvaracej komore je schopný spracovať aj titán.



PO VÝROBE

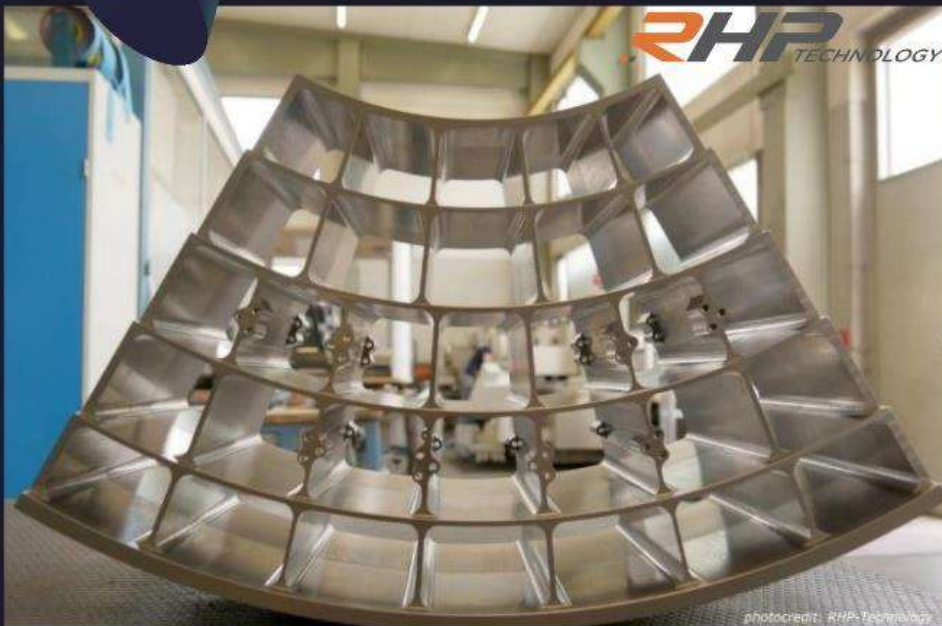


PO OPRACOVANÍ

Záves - vysoko pevný a ľahký

- Zlepšenie Youngovho modulu pružnosti ($155,90 \pm 8,31$ GPa) a tvrdosti (374 ± 28 HV2) v porovnaní čistým titánom.

Čo sa deje v blízkosti čiernej diery? Ako sa bežná hmota spája vo veľkých štruktúrach, ktoré dnes vidíme? Ako čierne diery rastú a formujú vesmír a aký je vzťah medzi týmito procesmi?



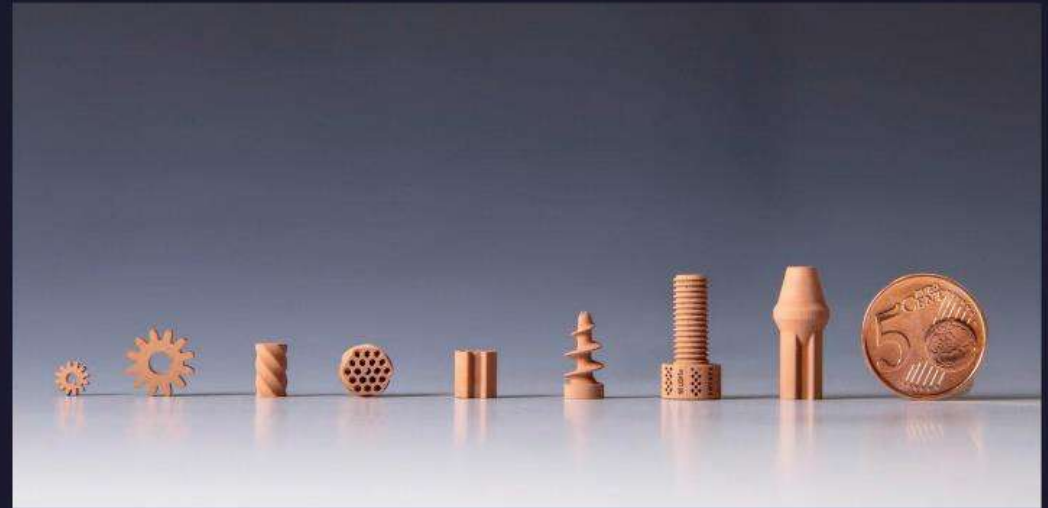
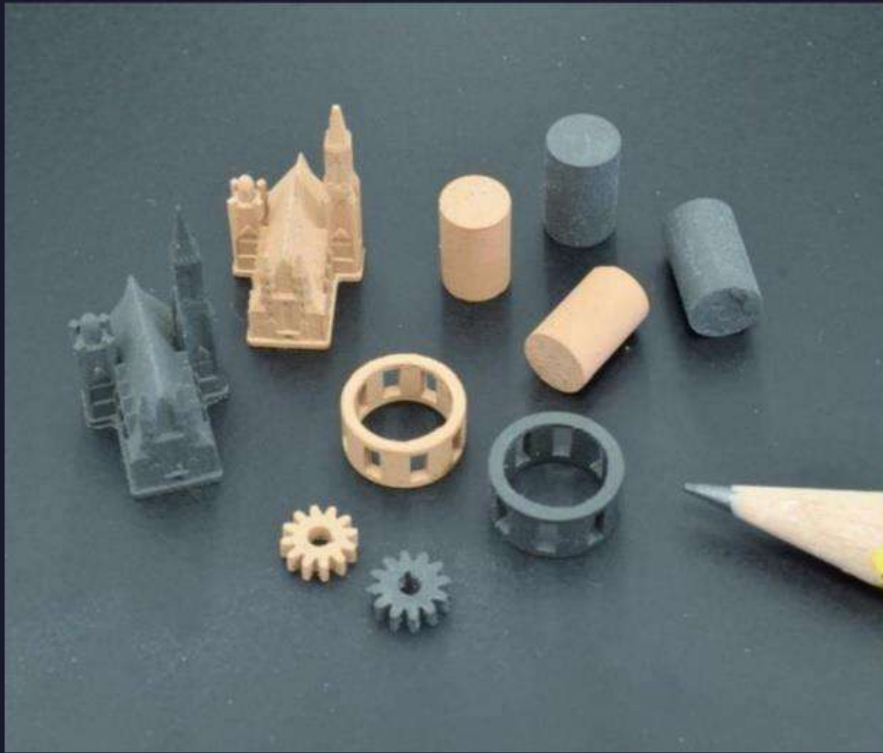
• ATÉNSKE OKO najnovší teleskop



Na všetky tieto otázky veľmi skoro odpovie pokročilý teleskop pre astrofyziku vysokých energií Athena. „Athena bude najmodernejšie observatórium, ktoré v porovnaní s predchádzajúcimi röntgenovými misiami poskytne významný skok vpred vo vedeckých schopnostiach a bude riešiť základné otázky, otvorené v astrofyzike.“

Plazmové nanášanie kovov je v budúcnosti kandidátom na výrobu komponentov vo veľkom meradle, ako je napríklad optická lavica misie „Athena“, ktorá bude najkomplexnejšou časťou, aká bola kedy vytlačená z titánu.

SLA / DLP



3D tlačené keramické predmety vyrobené zo simulovaného lunárneho regolitu spoločnosťou Lithoz v Rakúsku, členom konzorcia URBAN, ktoré skúma 3D tlač pre mesačnú základňu. Sivé položky sú „zelené“ telesá, ktoré neboli spekané, zatiaľ čo svetlohnedé položky boli spekané.

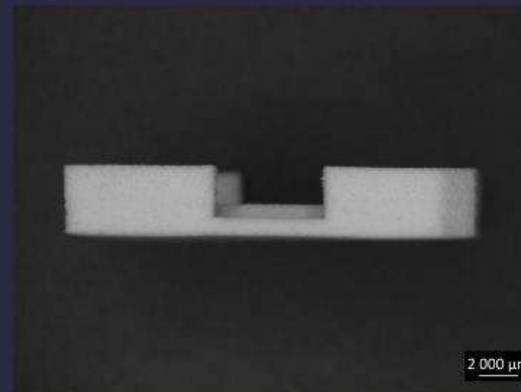
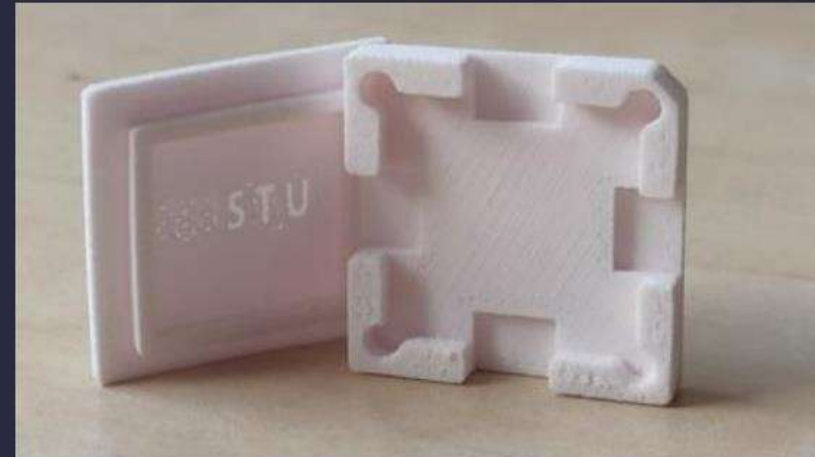
FDM / FFF



SLOVENSKÁ TECHNICKÁ
UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ
A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE

Oddelenie anorganických materiálov v spolupráci s Oddelením plastov, kaučuku a vlákien vyvinuli unikátny vysokoplnený filament s korundovým práškom, ktorý sa použil na výrobu keramického púzdra pre elektroniku vo vesmírnych aplikáciách.

Na výrobu 3D tlačeneho keramického prototypu s rozmermi do 50 x 50 x 30 mm sa použila nízkonákladová technológia 3D tlače s použitím kompozitného vlákna ALUMINA.



Ďakujem za pozornosť



Zmluva č.: 4000124760/18/NL/SC „Aditívna výroba keramických komponentov pomocou technológie FDM“



AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA

Zmluva č.: APVV BK03 „Biokompatibilné personalizované náhrady produkované technológiou spracovania taviteľného filamentu.“



MINISTERSTVO
ŠKOLSTVA, VEDY,
VÝSKUMU A ŠPORTU
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

Zmluva č.: VEGA 4580 „Bioanorganické kompozity pre náhrady kostných tkanív pripravované pomocou 3D tlače“

Európska raketa - Ariane 6

25. August 2022

3D technológie pre vesmírne aplikácie

35

Tlačená elektronika – materiály a aplikácie

Michal Hatala

Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika. e-mail: michal.hatala@stuba.sk

Tlačená elektronika - materiály a aplikácie

VZDELÁVACÍ KURZ PRE STREDOŠKOLSKÝCH UČITEĽOV V BRATISLAVE 2022

Michal Hatala

Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie ÚPSP

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

www.opaf.sk

Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie

- zabezpečuje jediné vysokoškolské inžinierske štúdium polygrafie na Slovensku
- zameranie **POLYGRAFIA A FOTOGRAFIA** je v rámci študijných programov zaradená v programe prírodne a syntetické polyméry v odbore chemické technológie
- oblasti výskumu:
 - tlačaná elektronika
 - ochrana kultúrneho dedičstva

WWW.OPAF.SK

Čo je to polygrafia?

- výrobný odbor, ktorý spracúva a **tlačou** rozmnožuje textové a obrazové predlohy



- Prečo na **FCHPT**?
 - **zloženie materiálov** (farby, papier, fólie, tlačové formy, ...)
 - **fyzikálne a chemické procesy** (prenos tlačových farieb na substrát, schnutie farieb, odolnosť tlačných vrstiev, ...)
 - **meranie farieb** (farebnosť (reflexné spektrum), lesk, ...)
 - ...

Tlačená elektronika

- využitie **tlače** na prípravu **funkčných vrstiev** pre elektronické aplikácie

Ked' farba nie je iba farba ...

polovodivé alebo
vodivé organické
a anorganické
materiály
(prípadne ich
kompozity)



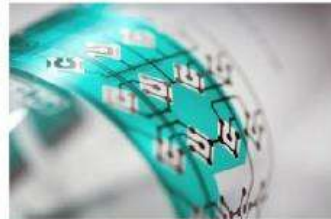
nanášania tlačovými
technikami na pevné
alebo flexibilné
substráty



funkčné
štruktúry

- cca. od roku **1950** – **prvé začiatky TE**
- po roku **2005** – **rozmach TE** spojený s príchodom **nových materiálov a aplikácií**

Tlačená vs konvenčná elektronika

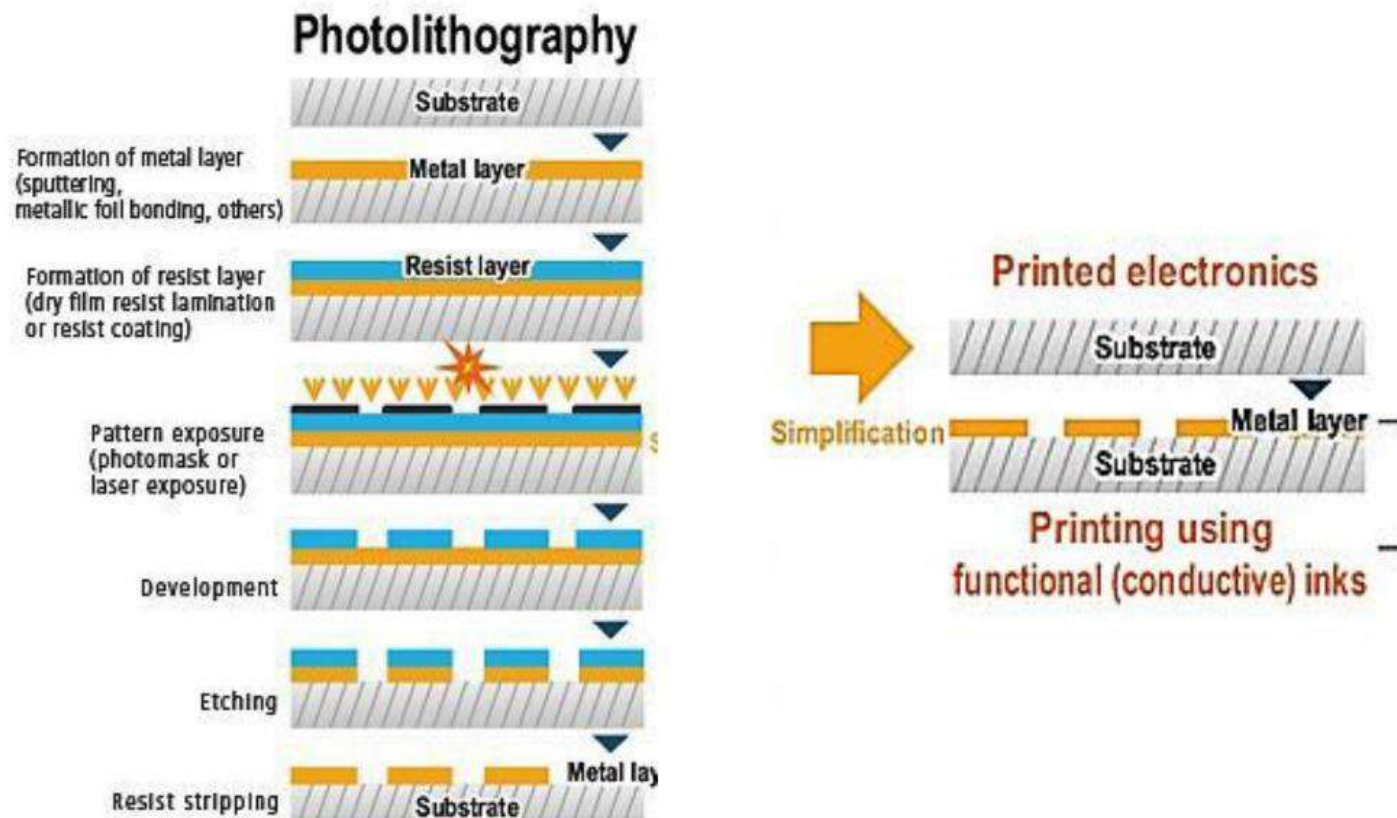


	tlačená elektronika	konvenčná elektronika
výkon	nízky	vysoký
plocha funkčných štruktúr	veľká	malá
rozlíšenie štruktúr	nízke	vysoké
cena	nízka	vysoká
náročnosť výroby	nízka	vysoká
výrobná kapacita	vysoká	nízka
substrát	aj flexibilný	pevný
životnosť produktov	krátka	dlhá

nízky výkon + nízka cena

vysoký výkon + vysoká cena

Tlačená vs konvenčná elektronika



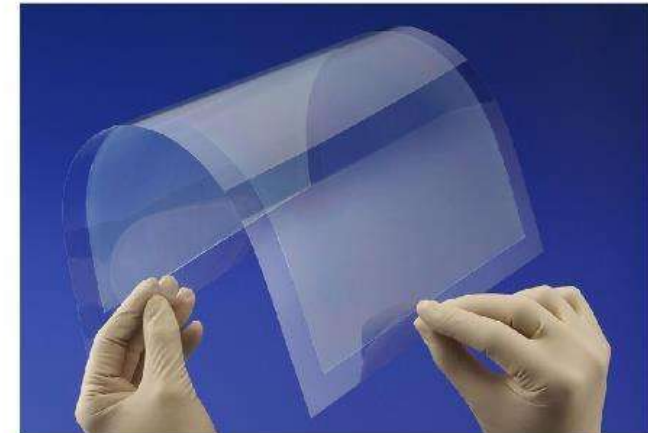
Tlačená elektronika - R&D



Technológie využívané v oblasti tlačenej elektroniky

- **tlačové a ovrstvovacie techniky**

- v oblasti tlačenej elektroniky slúžia na **prípravu funkčných vrstiev**
 - z roztoku, „*solution processing*“
- v odbornej literatúre často nie sú odlišované
 - „*fully printed...*“
- primárnym rozdielom medzi tlačou a ovrstvovaním je **možnosť neobmedzeného adresného nanášania v prípade tlače**
- **ovrstvovacie techniky umožňujú najmä celoplošné nanášanie vrstiev**, prípadne obmedzene adresné nanášanie



Technológie využívané v oblasti tlačenej elektroniky

- **klasické tlačové techniky**
(konvenčné, analógové)

- **tlačová forma** (zvyčajne neprepísateľná) pozostávajúca z **tlačiacich** a **netlačiacich** prvkov / prenos farby prítomnosti **tlaku**

- Tlač z plochy - Ofset
- Tlač z výšky
 - Kníhtlač
 - **Flexotlač**
- Tlač z hĺbky
 - **Hĺbkotlač**
 - Tampónová tlač
- **Sieťotlač**

- **digitálne tlačové techniky**
(NIP - *Non Impact Printing*)

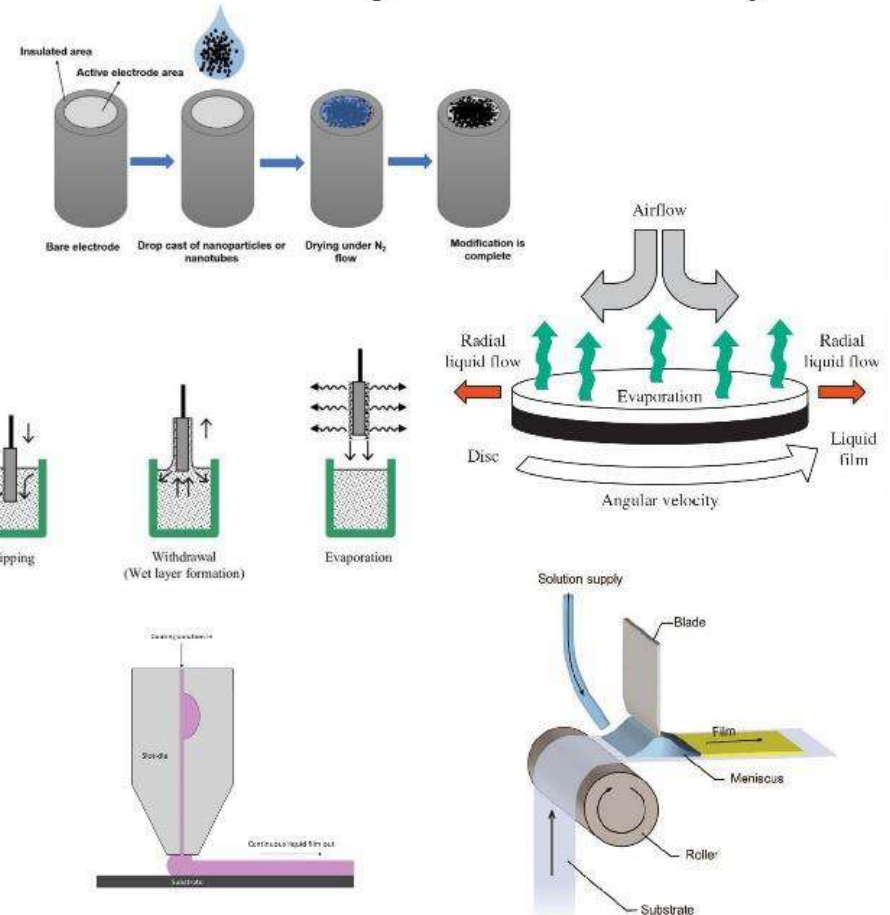
- nevyžadujú tlačovú formu / do tlačového zariadenia vstupujú digitálne dáta / zvyčajne bez prítomnosti tlaku / tlačová „forma“ sa vytvára opakovane pre každý výtlačok zvlášť

- **Ink Jet**
- **Aerosol Jet**
- Elektrofotografia
- Ionografia
- Magnetografia
- Termografia
- Elektrografia
- ... (Elkografia, TonerJet, Záznam na fotografický materiál)

Technológie využívané v oblasti tlačenej elektroniky

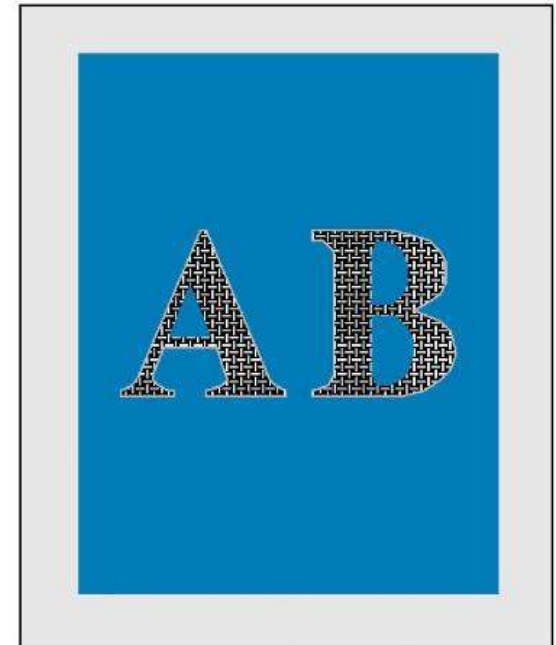
• ovrstvovacie techniky

- nanášanie kvapkaním (*drop casting*)
- rotačné ovrstvovanie (*spin coating*)
- ovrstvovanie vyťahovaním (*dip coating*)
- ovrstvovanie stieracím nožom a príbuzné techniky (*doctor blade / blade coating / knife coating / knife-over-edge coating / meniscus coating / reverse roll coating / solution shearing / bar coating / Meyer rod / comma bar coating / air knife coating / ...*)
- ovrstvovanie pomocou štrbinovej matrice (*slot-die coating*)



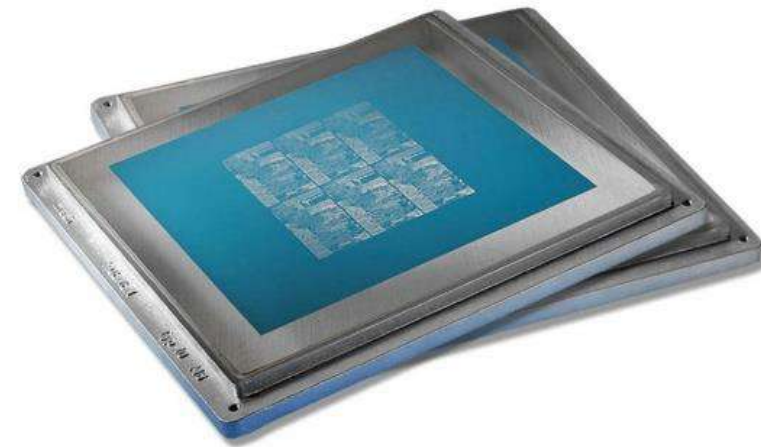
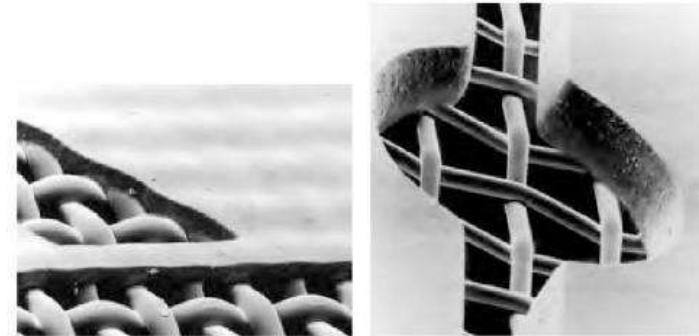
Sieťotlač

- **špecifická** tlačová technika umožňujúca potlať širokého spektra substrátov a nerovinných (aj valcových) predmetov
 - v súčasnosti najmä potlač textilu, obalov, športových potrieb, technická sieťotlač (automobilové sklá, svetelné reklamy, ovládacie panely prístrojov, ...), braillovo písmo, + **tlačená elektronika**
- patrí medzi **najstaršie** tlačové techniky
 - koniec 10 storočia (Čína)
- **tlačiacie miesta** sú definované **otvorenou** plochou v šablóne



Sieťotlač

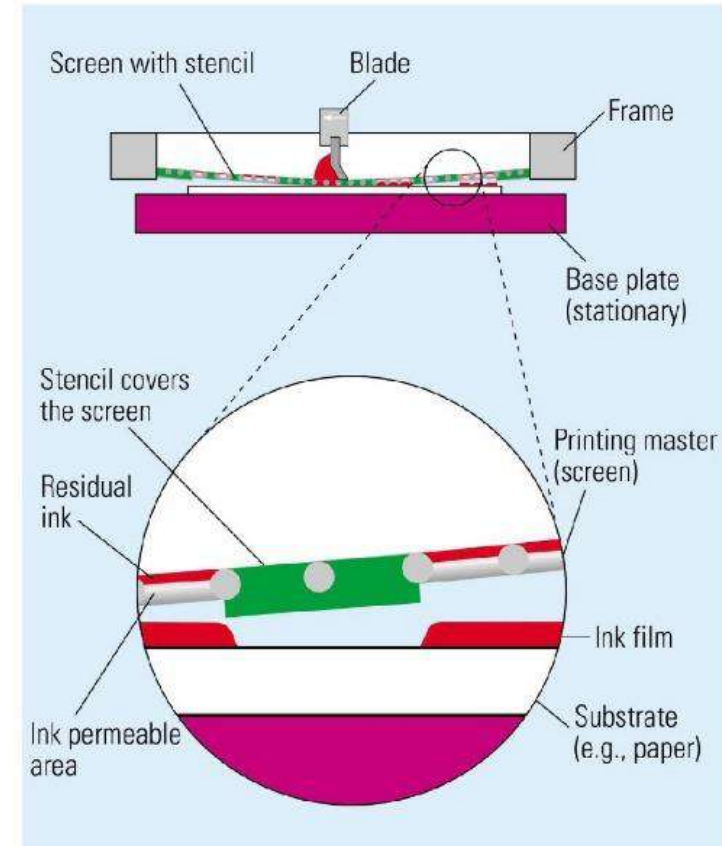
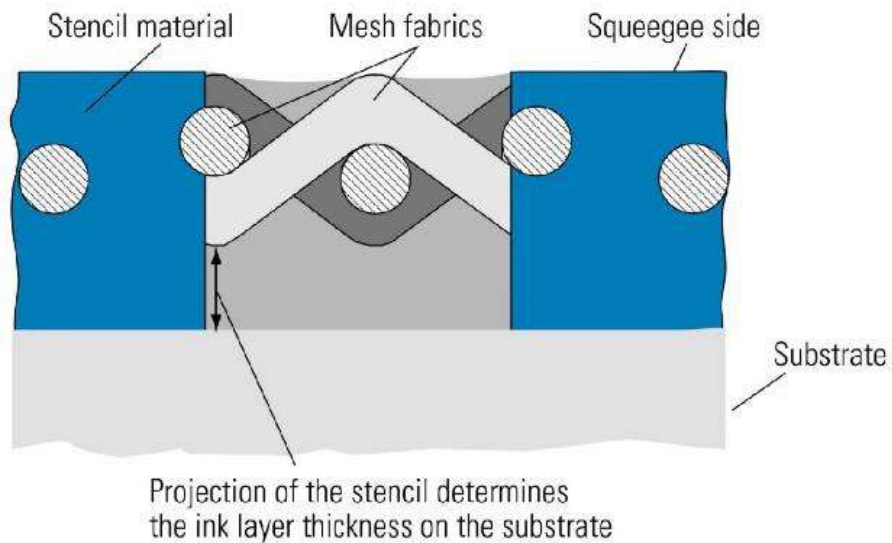
- **tlačová forma** je tvorená syntetickou (PET, PA) alebo kovovou **sieťovinou** napnutou v hliníkovom **ráme** (plochá sieťotlač)
- na sieťovine je zakotvená **šablóna** vymedzujúca **tlačiace (otvorené)** a **netlačiace (uzavreté)** miesta
- v súčasnosti najčastejšie zhotovená **fotomechanickou** cestou
 - osvit cez pozitívne filmy
 - priamy osvit (CTS)



Sieťotlač

- **princíp tlač**

- **tlačová farba** je pomocou stierky (PU) pretláčaná cez **otvorené miesta v šablóne**



Materiály využívané v oblasti tlačenej elektroniky

- zloženie **funkčných farieb - disperzií** obdobné ako v prípade konvenčných farieb
 - **ALE !!!** kolorant (pigment/farbivo) nahradený **funkčným materiálom**
 - zabezpečuje požadované vlastnosti výslednej vrstvy (elektrické, bariérové, ...)
 - **spojivo** (filmotvorná látka + rozpúšťadlo + aditíva)
- úlohou **funkčnej disperzie** je vytvoriť **vrstvu s presne definovanými - funkčnými vlastnosťami**
- ostatné požiadavky na **spracovateľnosť** konkrétnou tlačovou technikou a **tvorbu finálneho suchého a odolného** (fyzikálne/chemicky) filmu spoločné s konvenčnými tlačovými farbami

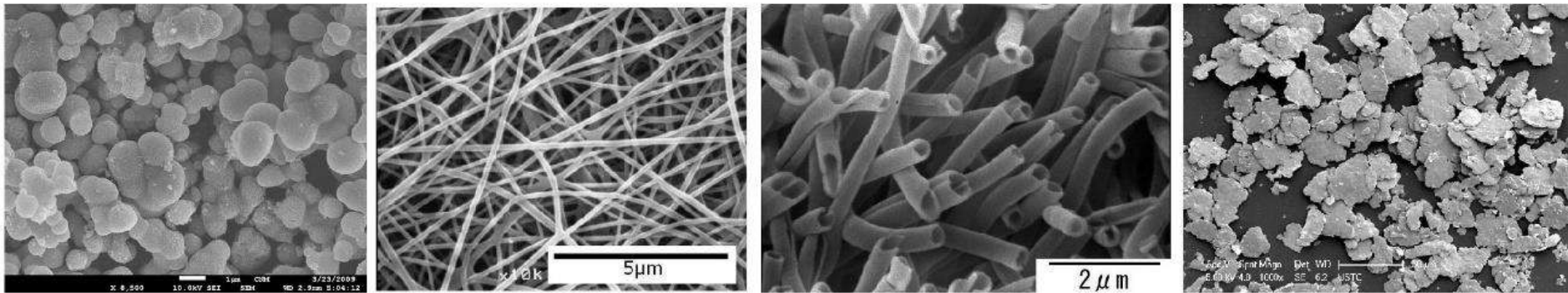


Materiály využívané v oblasti tlačenej elektroniky

- **filmotvorné látky**
 - **deriváty celulózy** (ethyl cellulose (EC), carboxymethyl cellulose (CMC), hydroxyethyl cellulose (HEC), Hydroxypropyl Methylcellulose (HPMC), nitrocellulose, cellulose acetate butyrate (CAB)) / **polyvinylpyrrolidone (PVP)** / **alkydové živice** / **akrylátové živice** (polymethyl methacrylate (PMMA)) / **polyvinyl chloride (PVC)** / **poly(ethylene glycol) (PEG)** / ...
- **rozpúšťadlá**
 - **organické rozpúšťadlá** (aromatické uhľovodíky, alkoholy, estery (acetáty), ketóny)
 - ethyl acetate, 2-butoxyethyl acetate, 2-(2-butoxyethoxy)ethyl acetate, butyl 2-hydroxyacetate, propylene glycol methyl ether acetate, diethylene glycol butyl ether, ethylene glycol monophenyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone, ethanol, xylene, toluene, Gamma-Butyrolactone (GBL), N-Methylpyrrolidone (NMP), Dihydrolevoglucosenone (CyreneTM), Terpeneol, ...
 - **voda**
- **aditíva**
 - **tenzidy a dispergátory** - úprava povrchového napätia (zlepšenie zmáčania substrátu), uľahčenie procesu dispergácie a zvýšenie sedimentačnej stability
 - **látky na úpravu pH**
 - **odpeňovače** (najmä vodné disperzie)
 - **reologické činidlá**
 - **plastifikátory**
 - napr. ftaláty v prípade disperzií s obsahom PVC

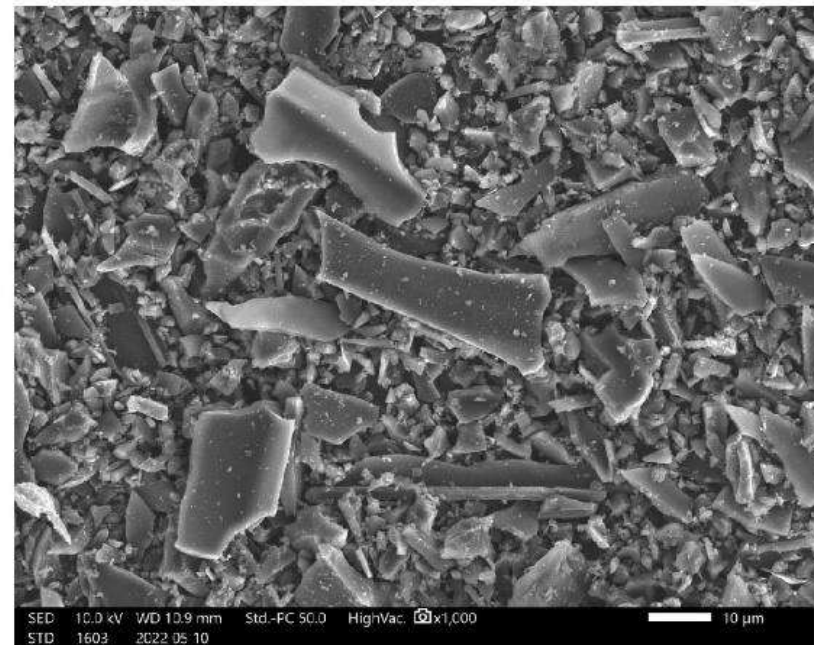
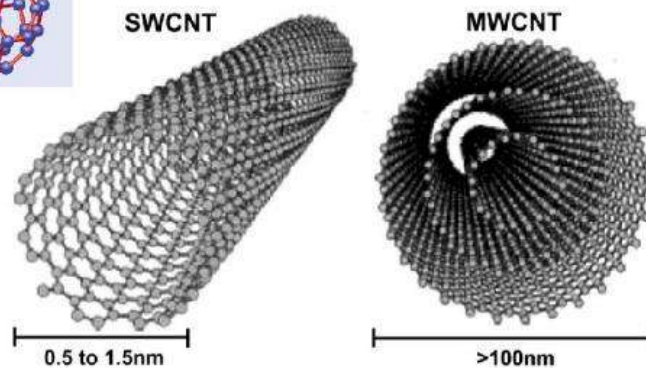
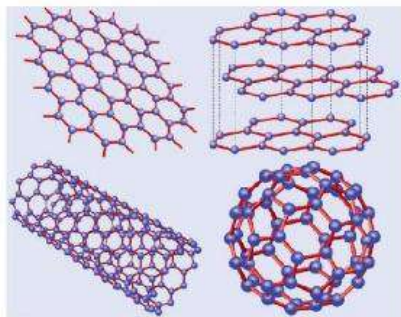
Funkčné materiály

- **vodivé a polovodivé materiály, dielektriká + izolanty**
- **anorganické materiály**
 - **kovy** (Ag (vločky, globulárne nanočastice, nanovlákná) Au, Cu, Ni, Al, ...)
 - **oxidy kovov** (TiO_2 , ZnO, SnO_2 , CuO, Cu_2O , WO_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , ...)



Funkčné materiály

- **uhlíkové materiály** (grafit, sadze (*carbon black*), **grafén**, grafén oxid (redukovaný), nanorúrky (MWCNT, SWCNT), nanovlákná, fullerény, biochar, ...)

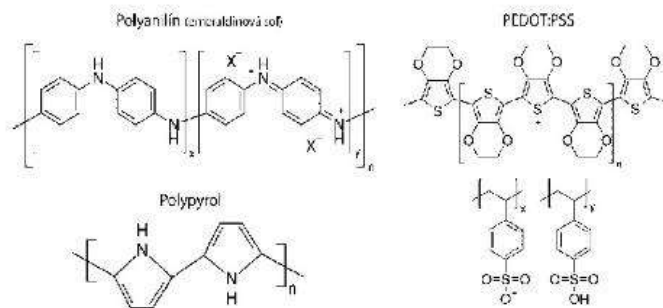


Funkčné materiály

- **vodivé polyméry (PEDOT:PSS, PANI, PPy, ...)**

- **ORGANICKÁ ELEKTRONIKA**

- **Heeger, MacDiarmid, Shirakawa (1977)** - pri dopovaní polyacetylénu iódom pripravili jeho vodivú formu / Nobelova cena r. 2000
- π konjugovaný systém väzieb / sp^2 hybridizácia (delokalizované e^-) / vodivé/polovodivé až po dopovaní (alkalické kovy, halogény)

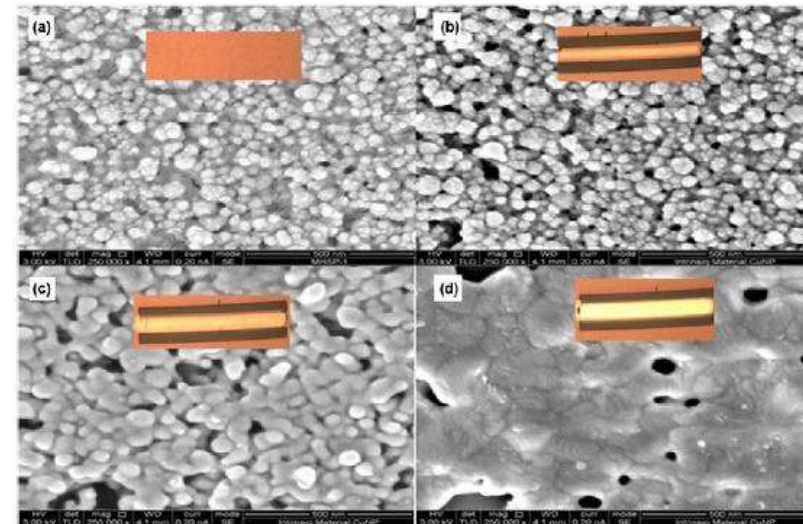


- **dielektriká + izolanty ($BaTiO_3$, $Bi_4(SiO_4)_3$, SiO_2 , $ZrSiO_4$, PMMA, PVP, PS, PVA, PET, PI, PVC, PVDF, P(VDF-TrFE), PDMS, PU, ...)**

- v prípade polymérov môže funkčná zložka zabezpečovať aj funkciu filmotvornej látky

Mechanizmy schnutia funkčných disperzií

- najčastejšie **odparením rozpúšťadla** (prípadne kombináciou so zapíjaním - v prípade savých materiálov ako papier, textil, netkané textílie, ...)
- **sintrovanie tlačných vrstiev** pri vysokých teplotách - dochádza k pyrolýze polymérnej zložky, prípadne nataveniu funkčných častíc a k ich prepojeniu (vplyv veľkosti častíc na teplotu topenia) (oxidy kovov (SiO_2 , TiO_2), Ag, Cu, ...)



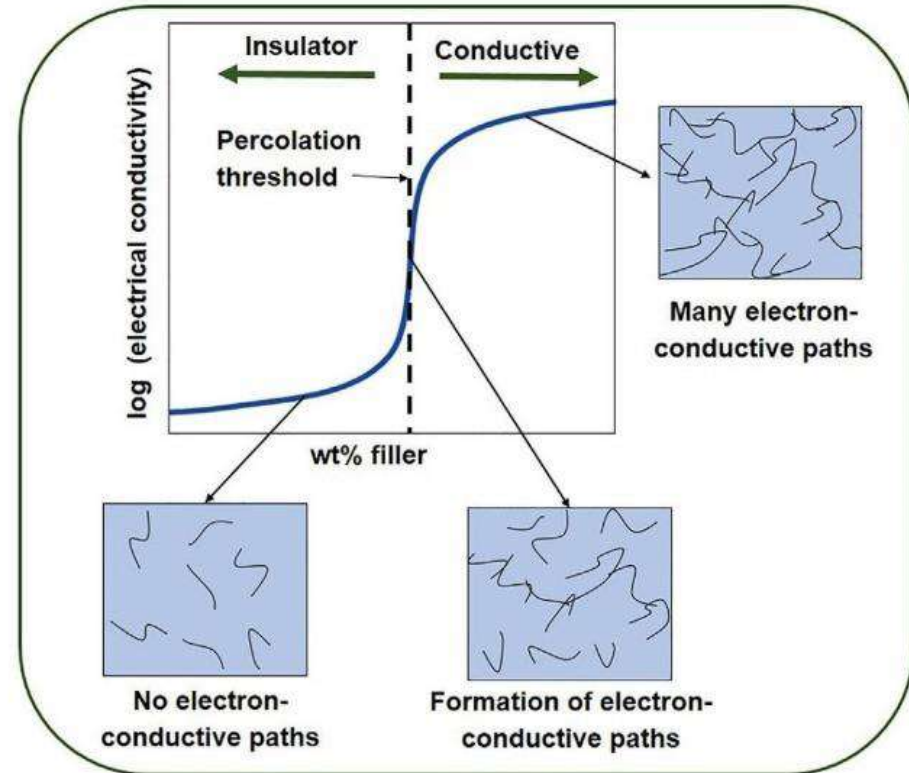
Príprava disperzií

- štandardným postupom je príprava **vhodného spojiva** („rozpustením“ polyméru v kompatibilnom rozpúšťadle) a následná **dispergácia častíc funkčnej zložky** („*filler*“) s cieľom dosiahnuť **rovnomernú distribúciu v objeme**
- pre dosiahnutie **vhodných parametrov** disperzie (reologické parametre, ...) a výslednej vrstvy (adhézia, vodivosť, ...) je nevyhnutné nájsť **optimálnu koncentráciu jednotlivých zložiek**
 - ! koncentrácia v „mokrej“ vzorke vs pomer a koncentrácia jednotlivých zložiek (najmä polyméru a funkčných častíc) v suchej nanesenej vrstve

Tlačová technika	Funkčná zložka	Filmotvorná látka	Rozpúšťadlo	Aditívum
Sieťotlač	35 - 55	20 - 30	20 - 30	1 - 5
Flexotlač	12 - 17	40 - 45	25 - 45	1 - 5
Híbkotlač	12 - 17	20 - 35	60 - 65	1 - 2
Ink Jet	5 - 10	5 - 20	65 - 95	1 - 5

Príprava disperzií

- **perkolačný prah** - hraničná **koncentrácia častíc**, pri ktorej dochádza k vytvoreniu **trojrozmernej siete** (po procese schnutia)
 - častice sa **vzájomne dotýkajú** (vzdialenosť menšia ako 1,4 nm) a umožňujú efektívny **prechod elektrónov**
 - možnosť výpočtu na základe matematických modelov



Príprava disperzií

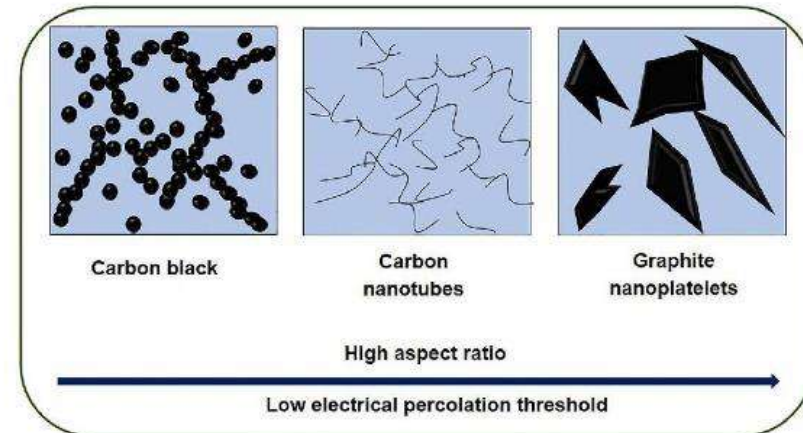
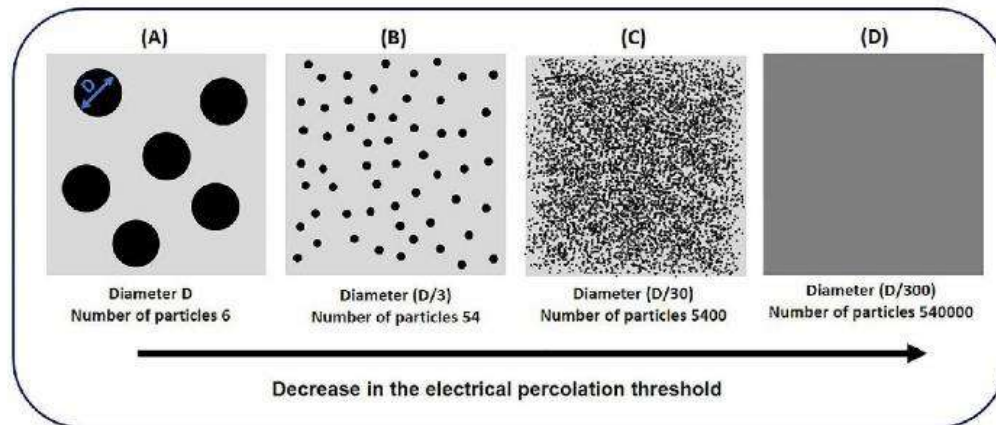
- **perkolačný prah**

- závisí od:

- veľkosti častíc

- tvaru častíc (pomer strán)

- napr. aj v prípade Ag vodivých farieb sa zámerné využívajú ploché doštičky „platelets“ a nie sférické častice



Príprava disperzií

- pri príprave disperzie je kritickým bodom proces samotnej **dispergácie častíc v spojive**, pričom možno uvažovať dva procesy
 - **rozrušenie aglomerátov na primárne častice**
 - náročný proces, potreba prekonania príťažlivých neväzbových interakcií (vloženou energiou) medzi povrchom jednotlivých častíc
 - **rovnomerná distribúcia v objeme**
 - teoreticky jednoduchší proces v prípade ideálneho nastavenia spojiva - miešanie (nízkoviskózne vs visokoviskózne systémy)
- oba procesy prakticky **prebiehajú súčasne**
- samostatným problémom je **stabilizácia disperzie** po jej dispergácii

Príprava disperzií

- **mechanické namáhanie**

- klasické hriadeľové miešadlá
- magnetické miešadlá
- vysokootáčkový rotačný homogenizátor
- trepačky
- guľové (perlové) mlyny
- trojvalcový mlyn

- **ultrazvuk**

- ultrazvukový kúpeľ
- hrotový ultrazvuk

- **centrifugácia**

- oddelenie aglomerátov od častíc submikrónových rozmerov

- **fitrácia**

- striekačkové filtre

- **odparovanie nadbytočného rozpúšťadla**

- umožňuje dispergáciu v prostredí s nižšou viskozitou



Vlastnosti funkčných disperzií

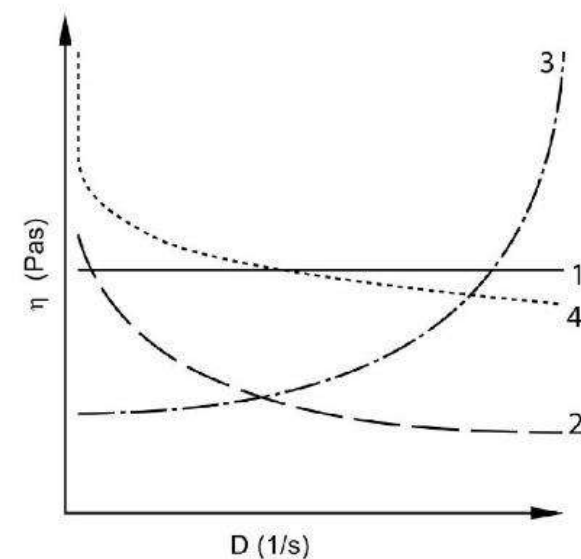
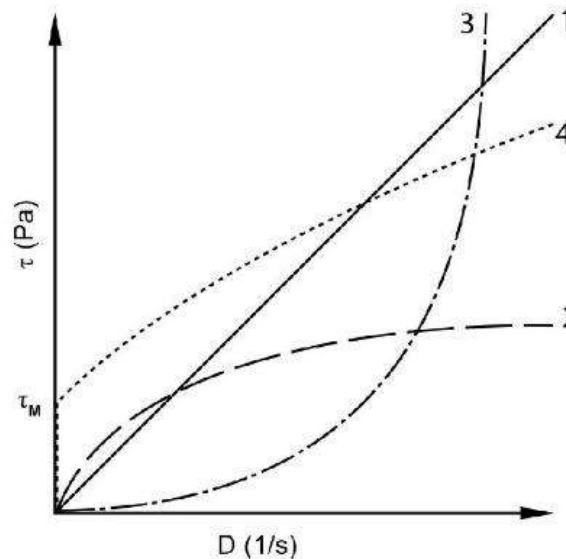
- **objemové vlastnosti** - uplatňujú sa pri procese tlače
 - **reologické vlastnosti**
 - viskoelastické a pseudoplastické správanie tlačových farieb
 - **povrchové napätie**
 - ostatné vlastnosti súvisiace s prenosom farby v tlačovom procese
 - ťažnosť, lepkosť, emulgovateľnosť (ofset), prášenie, ...
- **vlastnosti filmu farby** - závisia od hrúbky vrstvy, substrátu, technológie tlače
 - bezprostredne po nanosení do vysušenia
 - rýchlosť zapíjania, lepenie sa odtlačkov v stohu, schytávanie farby a stieranie farby počas prechodu strojom, rýchlosť schnutia, ...
 - po vysušení (suchý film)
 - optické vlastnosti
 - elektrické vlastnosti
 - odolnosť voči mechanickému namáhaniu a chemickým vplyvom, zápach po zaschnutí, ...



Reologické vlastnosti

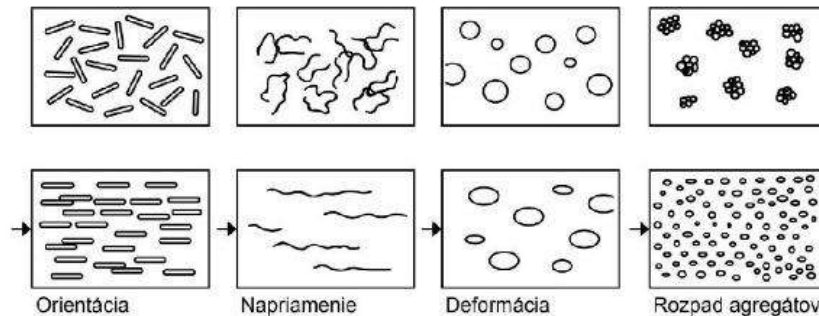
- **reológia** - u kvapalín (plynov) poskytuje informácie o ich toku
- klasifikácia **neneutronovských** kvapalín (**vplyv šmykového napätia**)
 - **koeficient viskozity (η)** týchto kvapalín je **funkčne závislý** na **šmykovej rýchlosti** eventuálne na **dobe jej pôsobenia**, čím stráca charakter fyzikálnej konštanty

- **newtonovské (1)**
- **pseudoplastické (2)**
 - „*shear thinning*“
- **dilatantné (3)**
 - „*shear thickening*“
- **pseudoplastické s medzou tečenia (4)**



Reologické vlastnosti

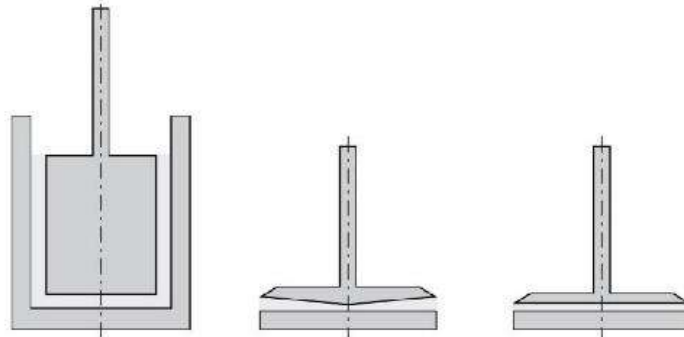
- v prípade **tlačových disperzií** sa najčastejšie jedná o **materiály pseudoplastické s medzou tečenia (τ_M)**
- disperzia **v pokoji** a pri **pôsobení šmykového napätia**



- klasifikácia **neneutronovských kvapalín (vplyv času pôsobenia šmykového napätia)**
 - **tixotropné**
 - **reopektické**

Reologické vlastnosti

- meranie reologického správania pomocou **rotačných reoviskozimetrov**
 - na rozdiel od „viskozimetrov“ umožňujú **komplexnú charakteristiku správania sa meraných systémov**
 - princíp spočíva v **meraní odporu kvapaliny umiestnenej medzi dvoma definovanými plochami**, pričom jedna z nich **rotuje (osciluje)** a druhá je **stacionárna**



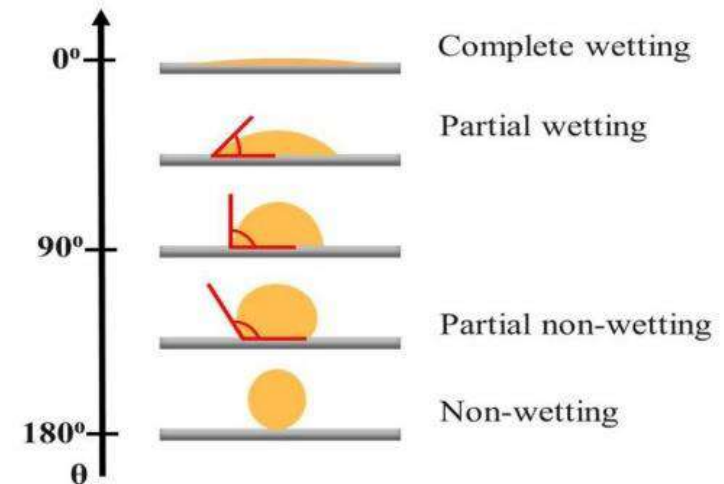
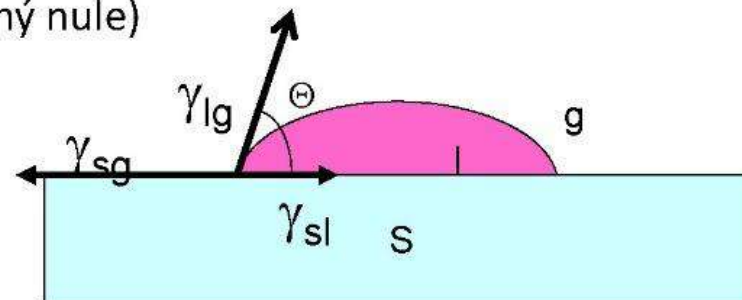
Povrchové napätie

- k **hromadeniu povrchovej energie** dochádza na akomkoľvek **rozhraní dvoch nemiešateľných fáz** (medzifázová energia / medzifázové napätie) - ovplyvňuje **zmáčanie povrchu** pevnej látky kvapalinou
- podmienky na **trojfázovom rozhraní kvapalina, pevná látka a vzduch**
 - tri **medzipovrchové napätia (rovnovážny stav** - súčet pôsobiacich síl rovný nule)

γ_{sg} (pevná látka/plyn)

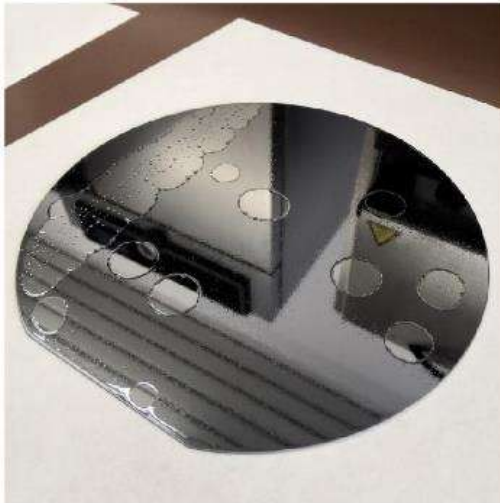
γ_{lg} (kvapalina/plyn)

γ_{sl} (pevná látka/kvapalina)



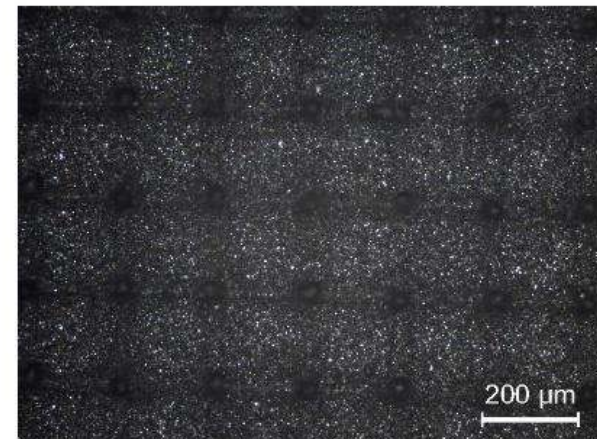
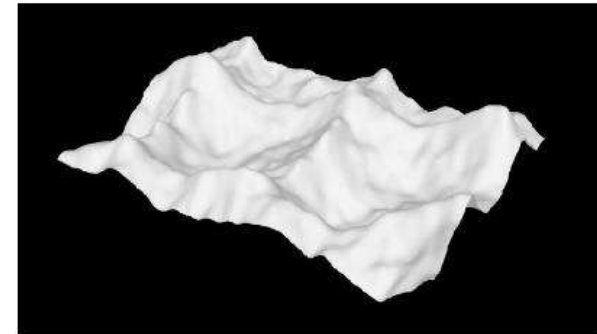
Povrchové napätie

- **pozn.: povrchová energia pevných látok (povrchov)**
 - množstvo medzimolekulárnych síl prítomných na povrchu
 - vplyv na zmáčanie kvapalinou, **hladkosť/drsnosť povrchu**, úprava povrchu (UV, plazma, korona, ...)



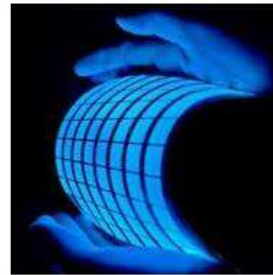
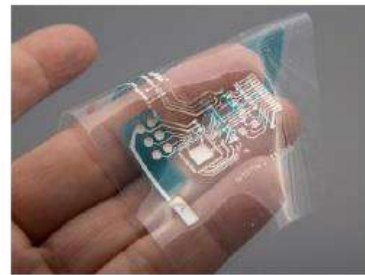
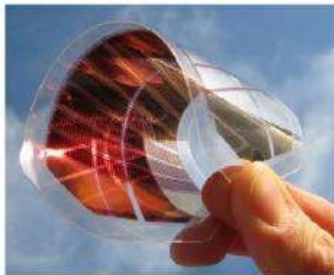
Rozliv vrstvy („leveling“)

- „**vyrovnanie**“ povrchu tlačenej vrstvy po jej nanesení - dosiahnutie **hladkého povrchu s nízkou drsnosťou**
- jedná sa o komplexný fenomén do ktorého vstupujú ako **parametre povrchu** tak aj **nanášanej disperzie**
- teórie popisu rozlivu vychádzajú z predpokladu **dokonalého zmáčania povrchu**
- k **lepšiemu rozlivu** vrstvy prispieva
 - dlhší čas (vplyv rýchlosti odparovania rozpúšťadla)
 - vyššie povrchové napätie disperzie
 - nižšia viskozita
 - väčšia hrúbka naneseného filmu
 - menšia vzdialenosť medzi nerovnosťami a ich samotná výška
 - nižšia medza tečenia (musí byť prekonaná povrchovým napätím)



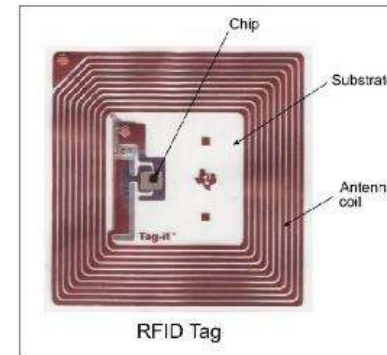
Aplikácie tlačenej elektroniky

- solárne články
 - OLED displeje
 - vyhrevné prvky
 - senzory a biosenzory
 - tenké batérie
 - RFID
 - fóliové klávesnice
 - EL panely
 - ...
- automobilový priemysel
 - farmaceutický priemysel
 - inteligentné obaly
 - nositeľná elektronika
 - ...



RFID - rádio frekvenčná identifikácia

- **čip**
 - uchováva informácie o produkte, na ktorom je RFID štítok umiestnený
- **anténa** (tlačená vrstva Cu, Ag, Au, ...)
 - odosiela a prijíma informácie v rôznom rozsahu rádiových vln
- **použitie**
 - logistika
 - produkty dennej spotreby (knihy, oblečenie, ...)
 - lístky (preprava, eventy)
 - identifikácia (pasy, identifikačné karty, ...)
 - etikety a obaly
 - ...



RFID FlexSmell tag system



OLED - organické svetlo emitujúce diódy

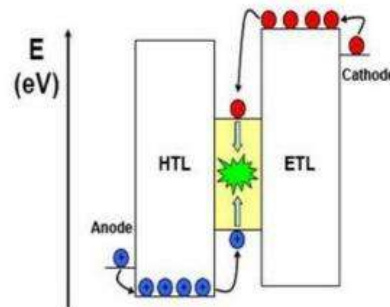
- aktívne materiály - vodivé polyméry
- hrúbka vrstiev do 100 nm

- **výhody**

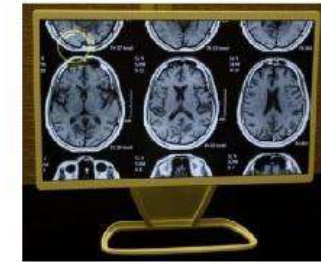
- cena
- flexibilita
- váha
-

- **nevýhody**

- životnosť
- citlivosť organických materiálov na vlhkosť
- zložitá enkapsulácia (zapúzdenie)

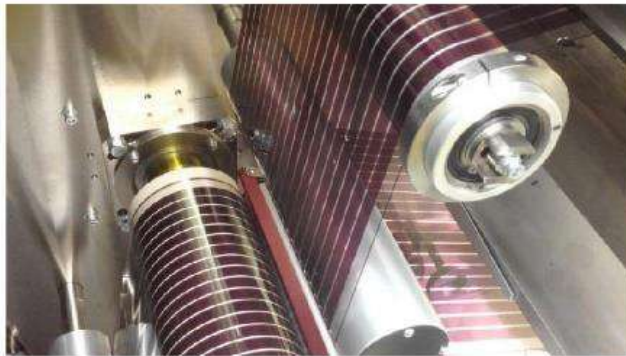


Metal Cathode
Electron Transport Layer
Organic Emitters
Hole Transport Layer
Indium Tin Oxide Anode
Glass Substrate

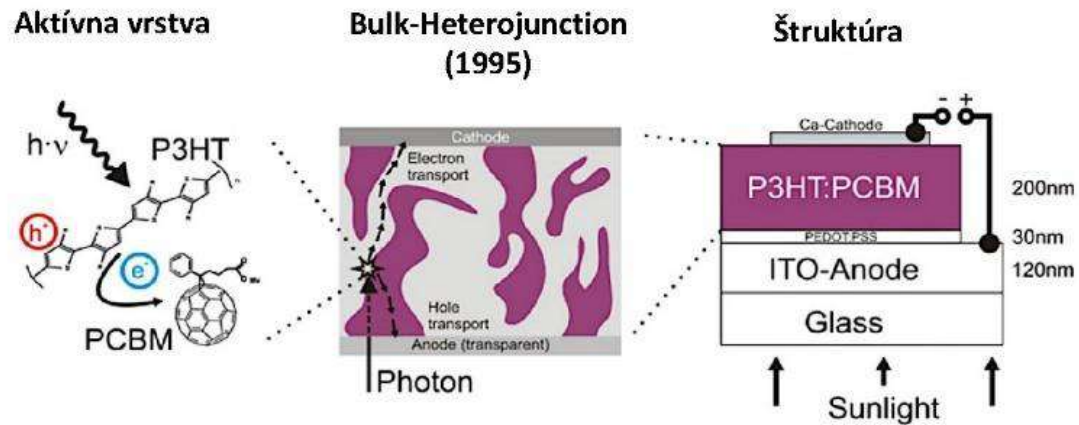


Hybridné solárne články

- **tretia generácia** solárnych článkov (jednoduchší výrobný proces - **tlač / ovrstvovacie techniky**, potenciálne **flexibilná štruktúra** a **transparentnosť**, **menší dopad na životné prostredie**)
- **nevýhodou menšia účinnosť** a **stabilita** v porovnaní s konvenčnými (Si) SČ
- **organické solárne články (OSC)**
- **farbivom senzibilizované solárne články (DSSC)**
- **perovskitové solárne články (PSC)**



Organické solárne články (OSC)



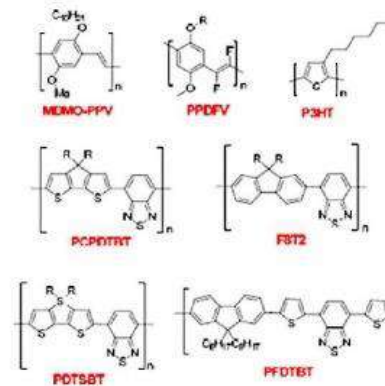
aktívna vrstva

- hrúbka cca. 200 nm
- vysoký absorpčný koeficient
- semitrSPARENTNÁ
- modifikovateľná farebnosť

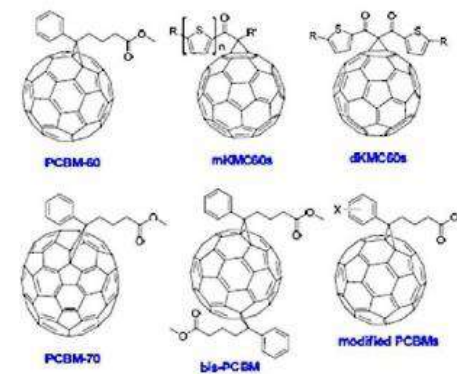
problémy

- účinnosť
- dlhodobá stabilita

Donors (p-type Materials)



Acceptors (n-type Materials)

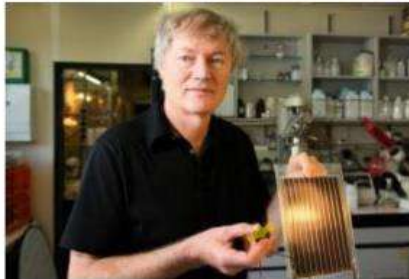


Organické solárne články (OSC)



Farbivom senzibilizované solárne články (DSSC)

M. Grätzel 1991

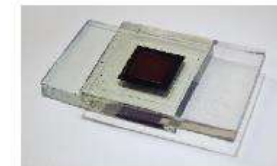
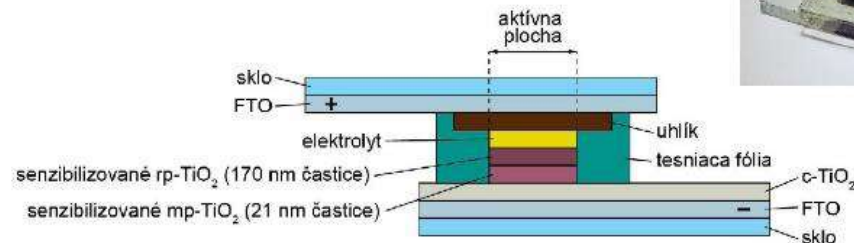
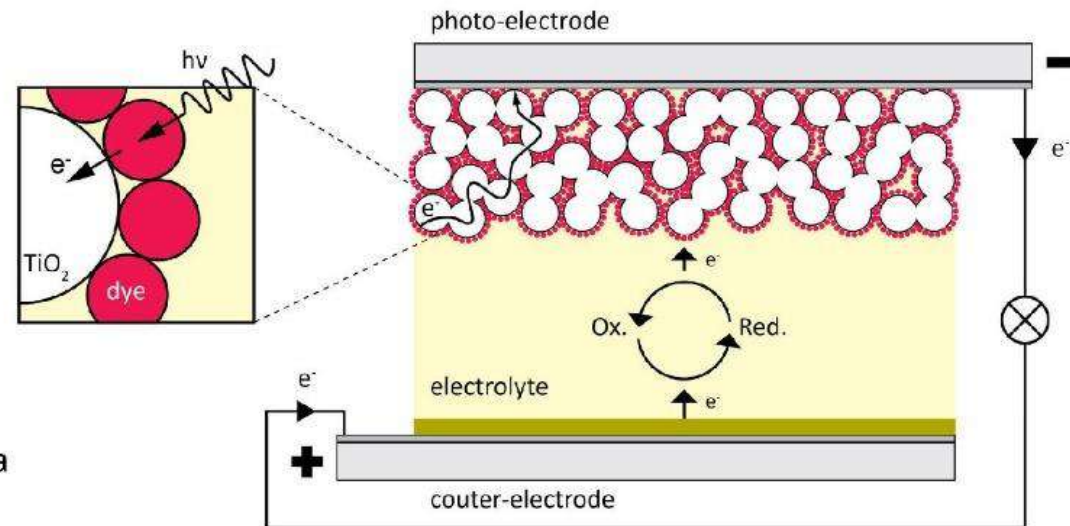


výhody

- účinné pri nízkej intenzite osvetlenia
- transparentné
- flexibilné (podľa substrátu)
- farebné variácie
- ekologická výroba vs. Si
- produktová integrácia

nevýhody

- kvapalný elektrolyt
(stabilita, masová produkcia)

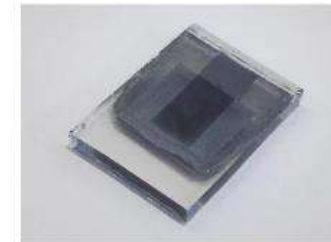
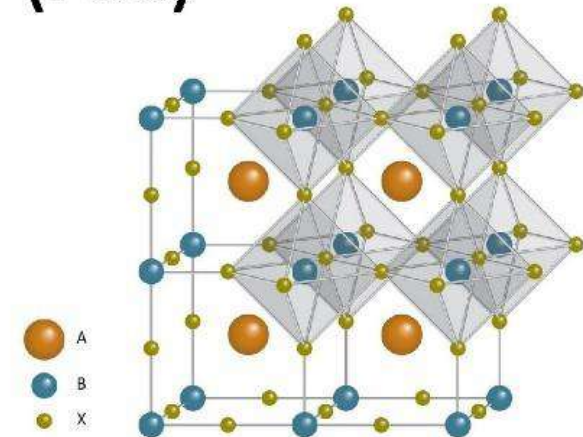


Farbivom senzibilizované solárne články (DSSC)



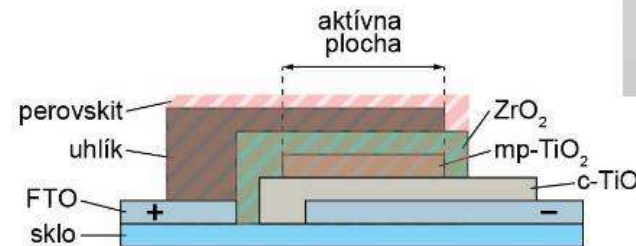
Perovskitové solárne články (PSC)

- Perovskity
 - kryštalická štruktúra CaTiO_3 objavené v r. 1839 pomenované po L.A. Perovskim (ruský mineralóg)
 - $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ použitý v DSSC ako senzibilizátor v r. 2009
- vlastnosti
 - jednoduchá príprava
 - vysoký molárny absorbný koeficient
 - absorpcia žiarenia až do NIR
 - ambipolárny charakter
 - difúzna dĺžka elektrónov aj dier > 1000 nm



problémy

- stabilita (vlhko, UV, teplota)



Elektrochemické senzory a biosenzory

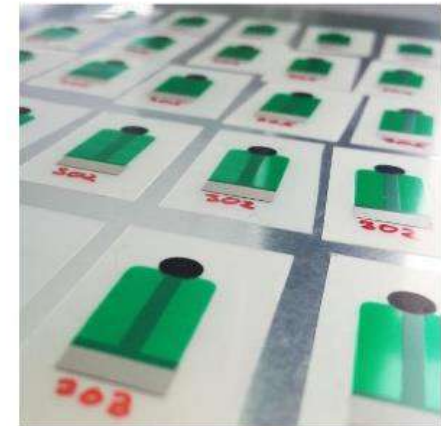
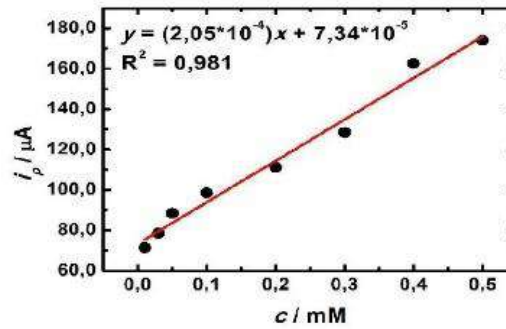
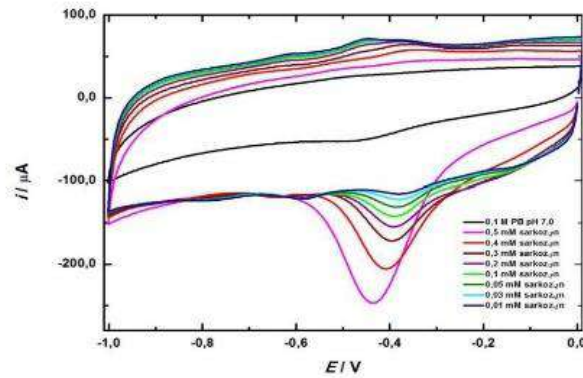
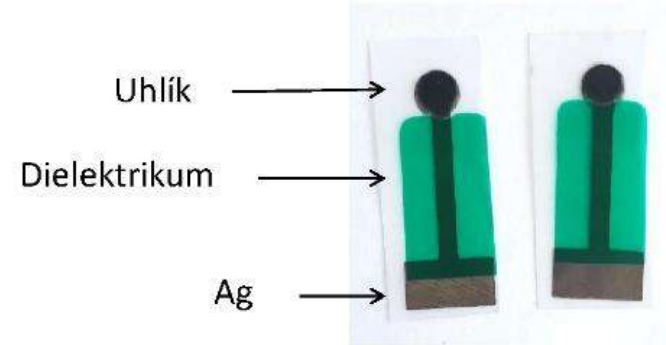
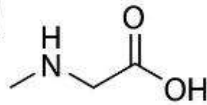
- sieťotlačené elektródy (SPE - screen printed electrode)

- jedno elektródový systém (substrát PET)

WE: grafit+sadze

Detekcia: Sarkozín / **LOD = 1,2 μM**

(marker rakoviny prostaty)



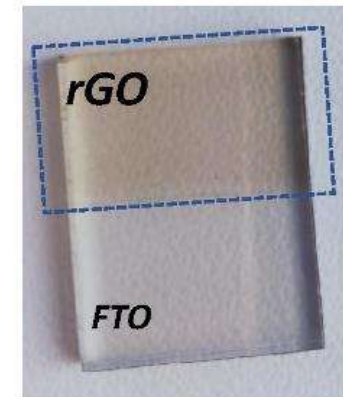
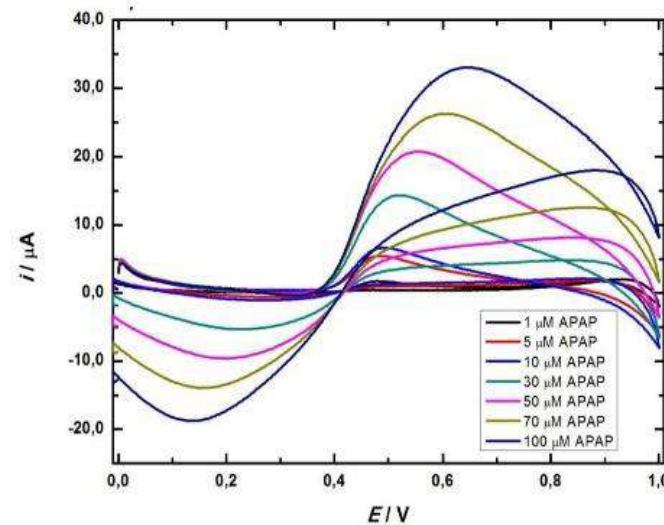
Elektrochemické senzory a biosenzory

- **jedno-elektrodový systém** (substrát: sklo s vodivou vrstvou FTO)

WE: redukovaný oxid grafénu **rGO**

hrúbka vrstvy = 50 nm

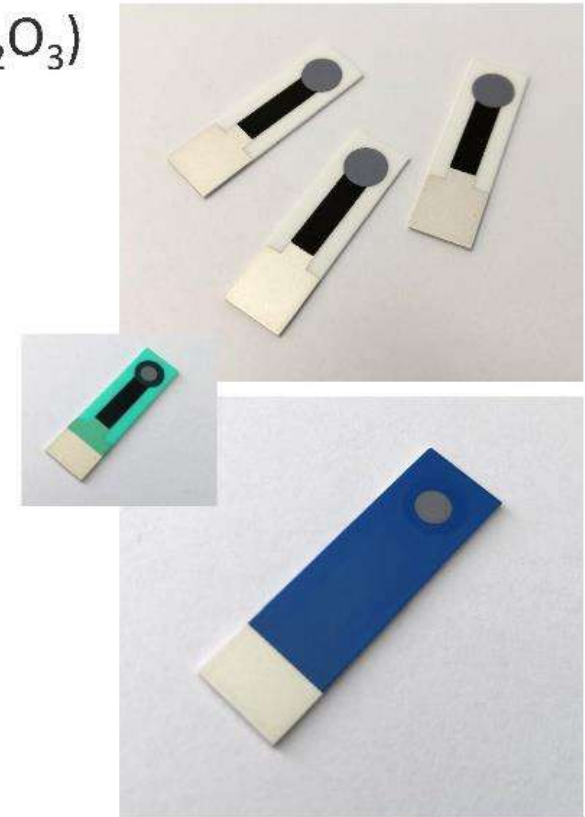
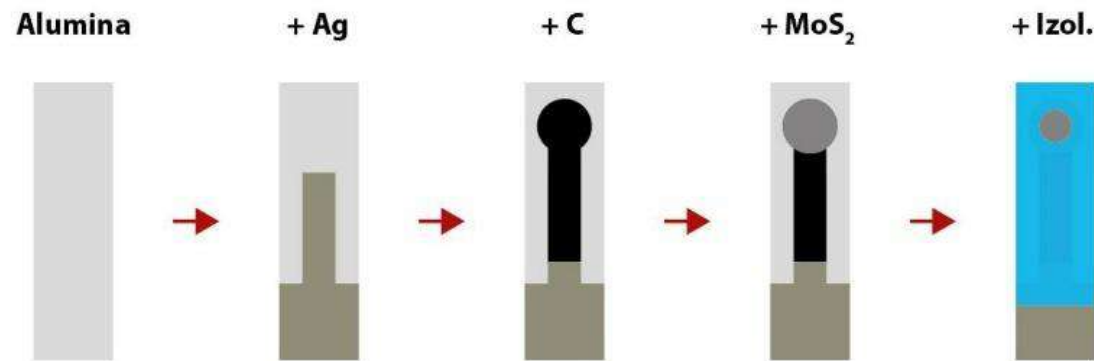
Vzorka	LOD (μM)
Acetaminofén	0,036
Dopamín	0,069
Kys. močová	0,063
Kys. askorbová	0,030



Elektrochemické senzory a biosenzory

- jedno-elektrodový systém (substrát: keramika Al_2O_3)

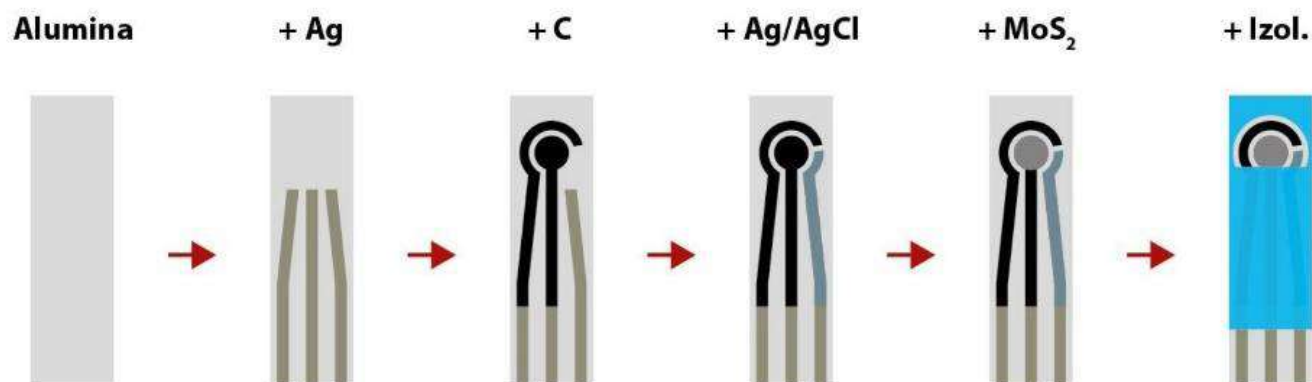
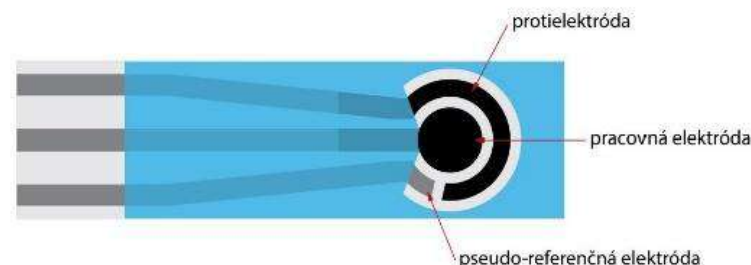
WE: uhľiková vrstva/modifikácia MoS_2



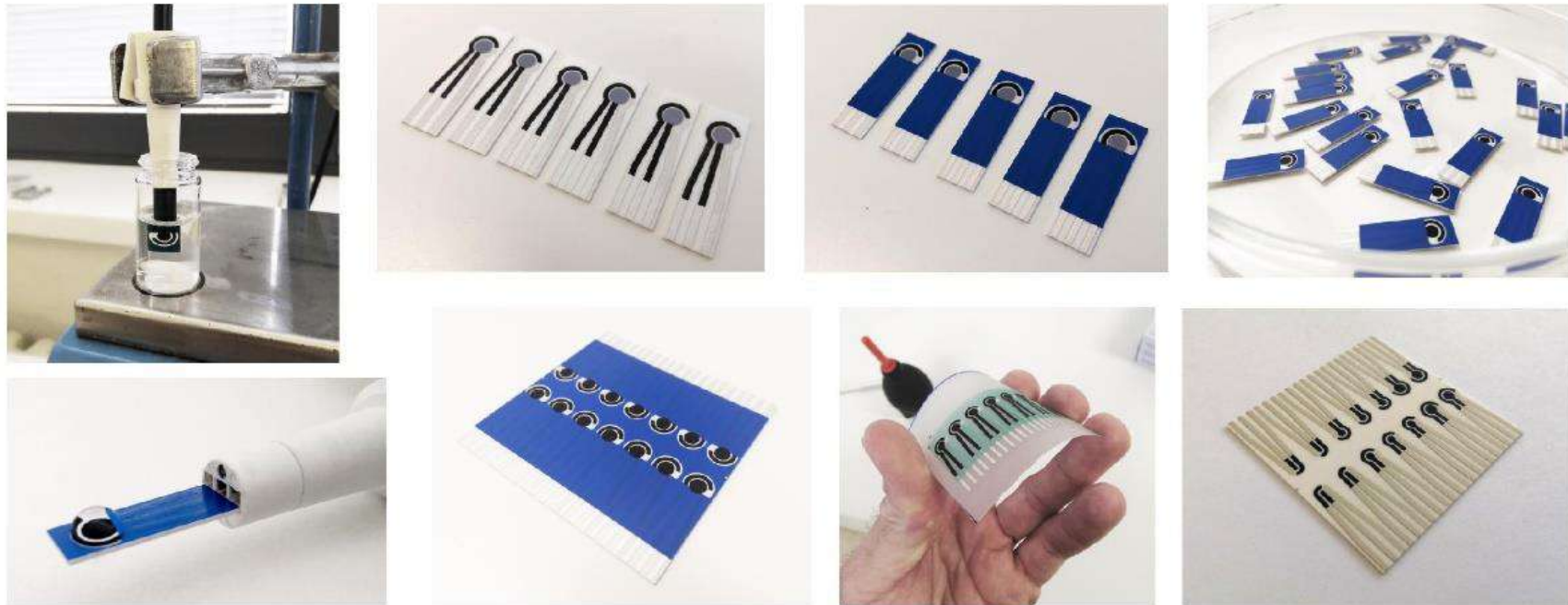
Elektrochemické senzory a biosenzory

- **troj-elektrodový systém** (substrát: keramika - Al_2O_3 , flex. PET / PC fólia)

WE: uhlíková vrstva/modifikácia **MoS₂**, **Biochar**, **rGO**, ...; **BDD** bórom dopovaný diamant (CVD), spolupráca FEI STU



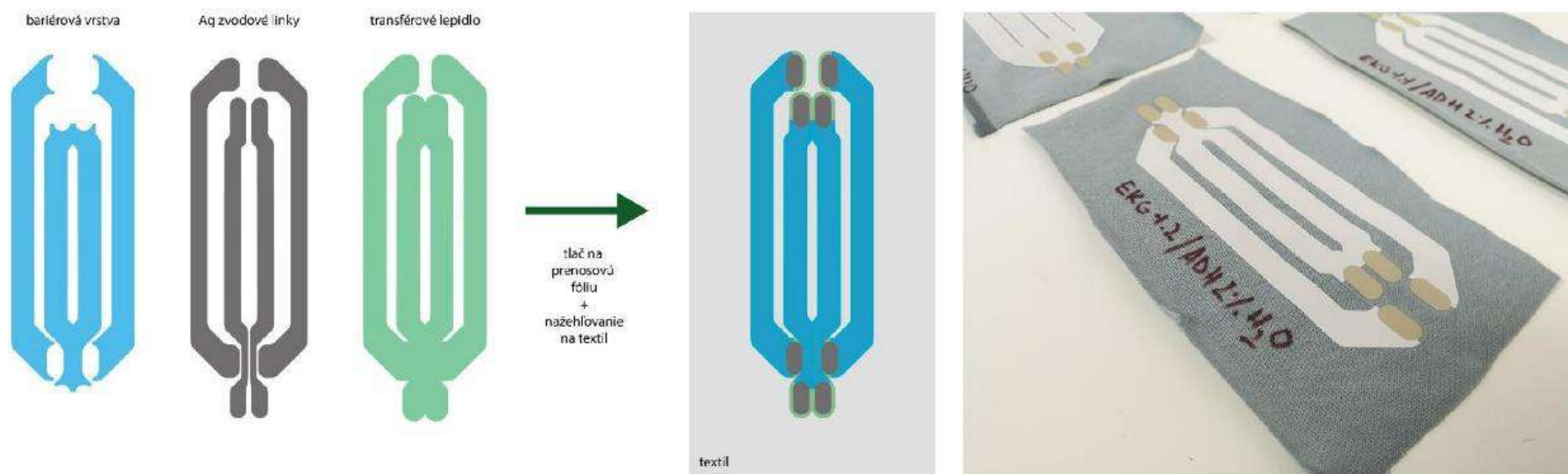
Elektrochemické senzory a biosenzory



Aktuálne riešená problematika v rámci projektu:
Strategický výskum v oblasti SMART monitoringu, liečby a preventívnej ochrany pred koronavírusom (SARS-CoV-2) - NFP313010ASS8

Inteligentné textílie - 24/7 monitoring EKG

- sieťotlačou (transfér) zhotovené **flexibilné elektródy** pre meranie EKG
 - **integrácia priamo na textíle spolu s elektronikou** (bezdrôtové prepojenie)



II. Vzdelávací kurz pre učiteľov chémie Pardubice, 21-25. augusta 2023

Zdravotní rizika tetování

Miloslav Pouzar

Centrum materiálů a nanotechnologií CEMNAT, Fakulta Chemicko-Technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573,
532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: miloslav.pouzar@upce.cz

Zdravotní rizika tetování (příčiny, vnímání rizik a regulace)



Miloslav Pouzar
CEMNAT, FCHT UPa
(2023)

Vnímání rizik tetování – experti vs. laici

Konzumenty podhodnocené riziko

K: Tetovací inkousty

I: Nitrosaminy v očních stínech

H: Kontrola hygieny v restauracích

B: Listérie v jídle

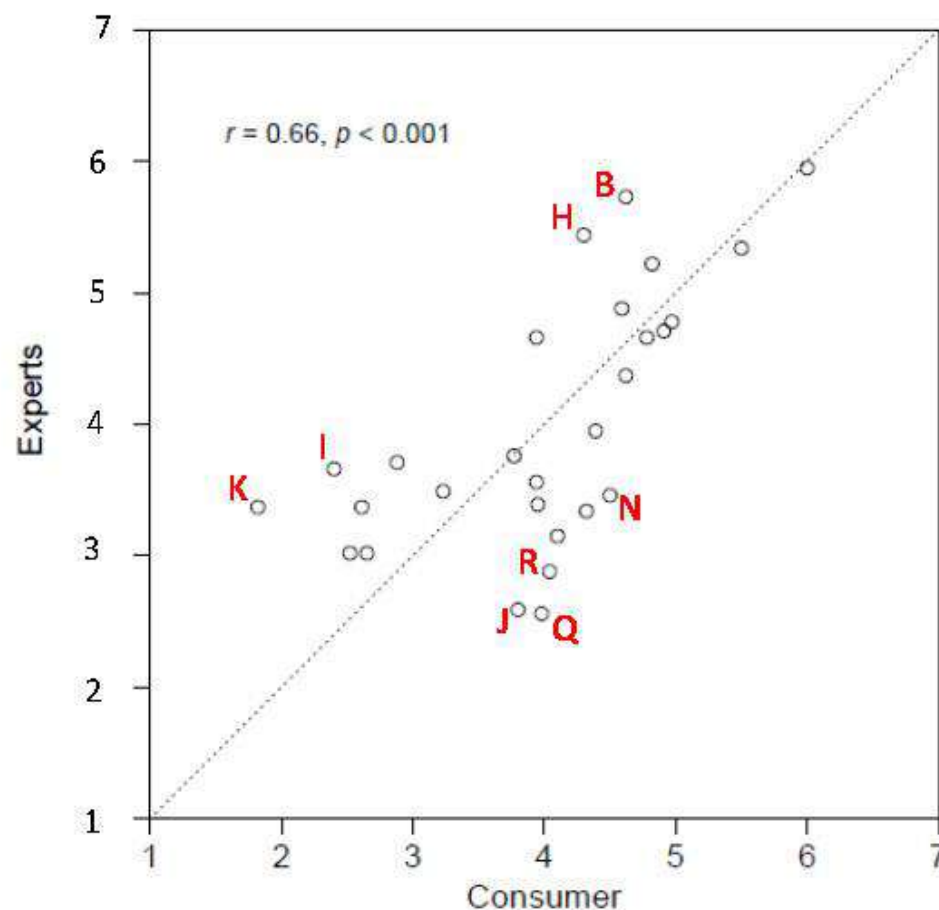
Konzumenty nadhodnocené riziko

Q: GM v krmivech

J: uran ve hnojivech

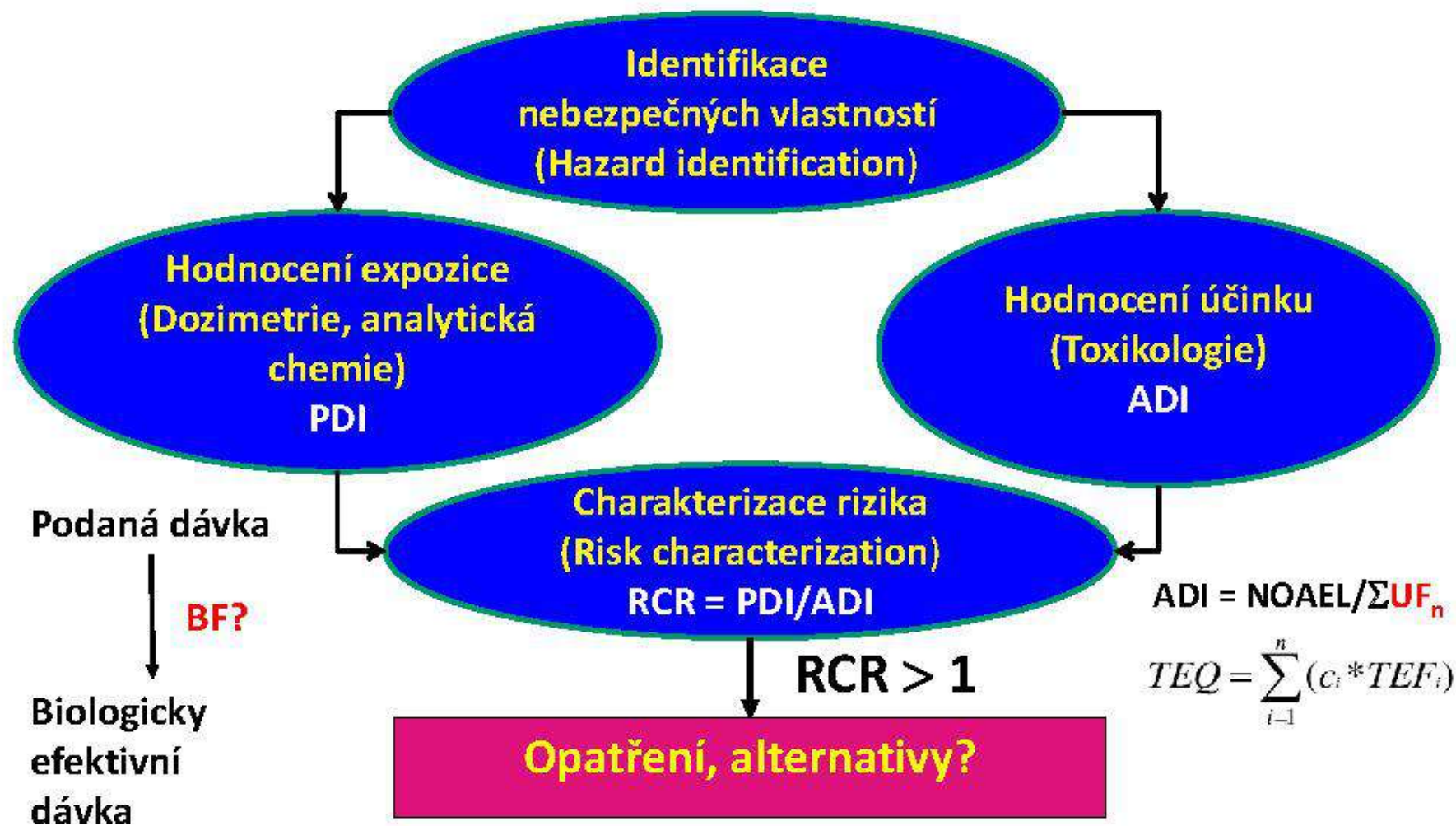
R: herbicid glyfosát

R: neonicotinoidy



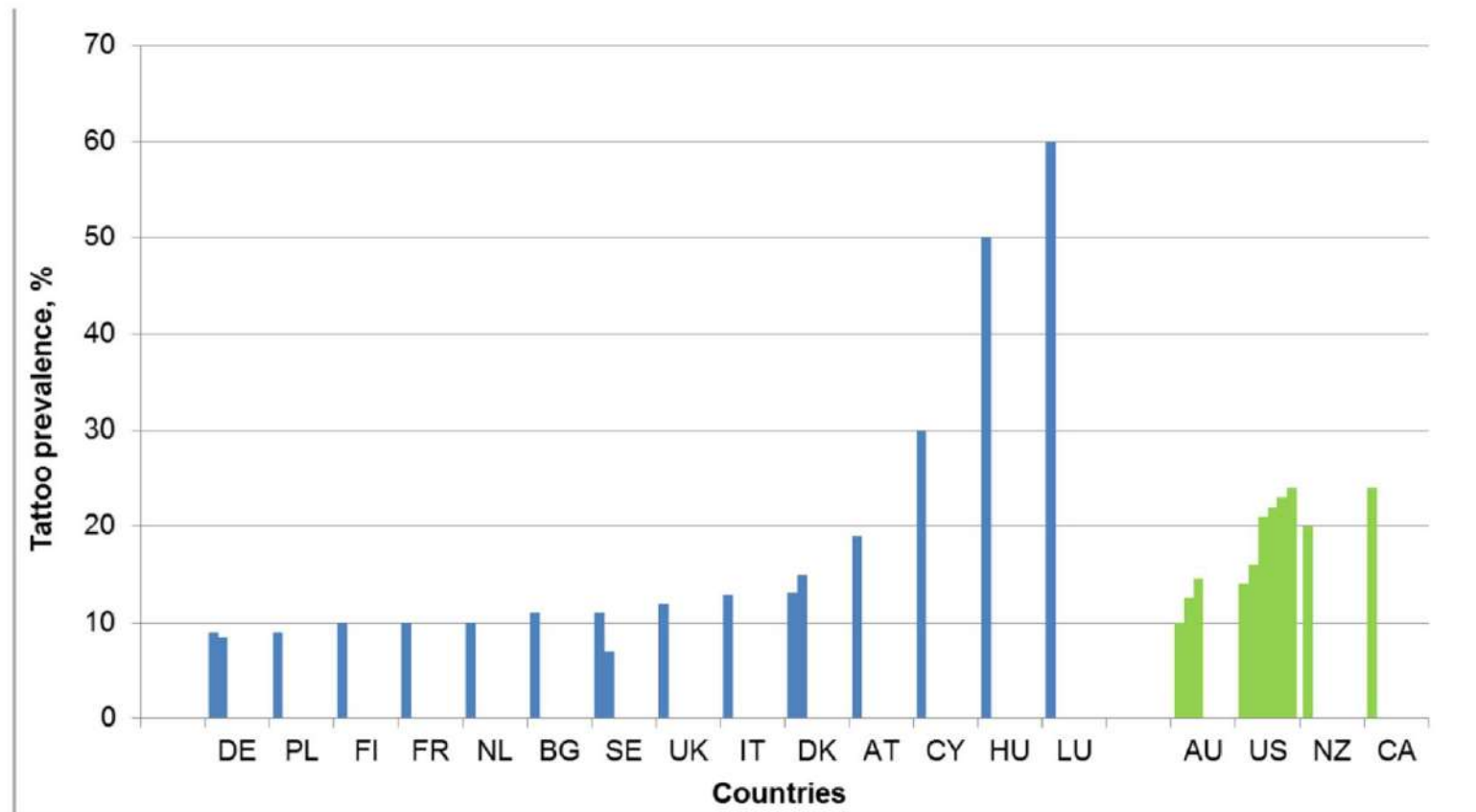
Hartmann, C., Hübner, P., & Siegrist, M. (2018) Food and Chemical Toxicology, 116, 100-107.

Racionální analýza rizik toxických látek



Prevalence tetování – země EU

Obecná populace – data 2010 až 2015 (EU 12% - 60 mil)



Piccinini, P. a kol: (2015). Safety of tattoos and permanent make-up.. EUR27528.

Složení tetovacích inkoustů

Barevné složky	Pigmenty (částice) Barviva (rozpuštěné látky)
Pomocné složky	Disperzní prostředí Rozpouštědlo Aditiva <ul style="list-style-type: none">• Smáčedla (<i>PVP, PEG</i>)• konzervační složky (<i>isothiazolinony</i>)• stabilizátory• Zahušťovadla (<i>šelak, arabská guma</i>)• regulátory pH
Kontaminanty	PAH, aromatické aminy, kovy (<i>As, Cd, Cr, Pb, Sb a Ni - μg až mg na kg inkoustu</i>)

De Cuyper, C. a kol. 2018. Materials used in body art. In Dermatologic complications with body art (pp. 21-48). Springer, Cham.

Složení tetovacích inkoustů

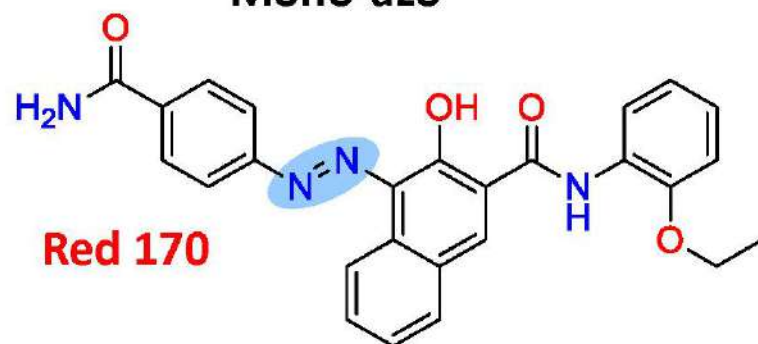
Barva	Složka	Reakce
Černá	Dřevěné uhlí, carbon black, FeO	
Hnědá	Fe ₂ O ₃ , CdS, azobarviva	
Bílá	PbCO ₃ , ZnO, TiO ₂	
Fialová	Azobarviva, Mangan	
Zelená	Cr ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ .xH ₂ O, Ftalocyaninová zeleň G	Alergie na Cr ^{VI}
Červená	HgS, CdSe, Azobarviva, FeO(OH), karmín, santalin	Alergie na Hg, karmín; fototoxické reakce
Žlutá	CdS, Azobarviva	Fototoxické reakce
Modrá	Co, Ftalocyaniny, Indigo	tvorba granulomů

De Cuyper, C. a kol. 2018. Materials used in body art. In Dermatologic complications with body art (pp. 21-48). Springer, Cham.

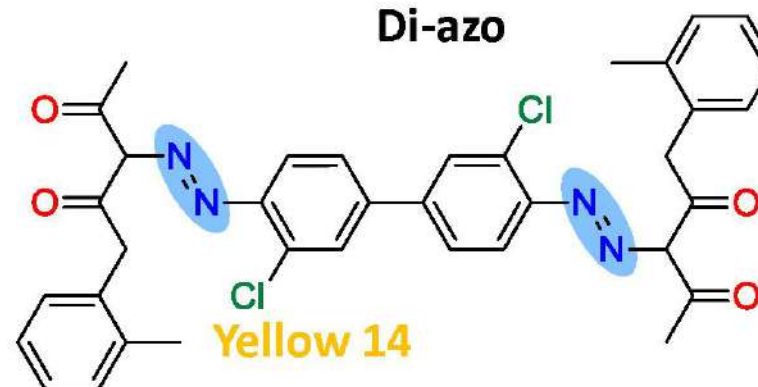
Azobarviva

Barva	Počet používaných barevných složek	Zastoupení azobarviv [%]
Žlutá	27	78
Oranžová	10	70
Červená	44	68
Hnědá	3	33
Modrá	8	13

Mono-azo

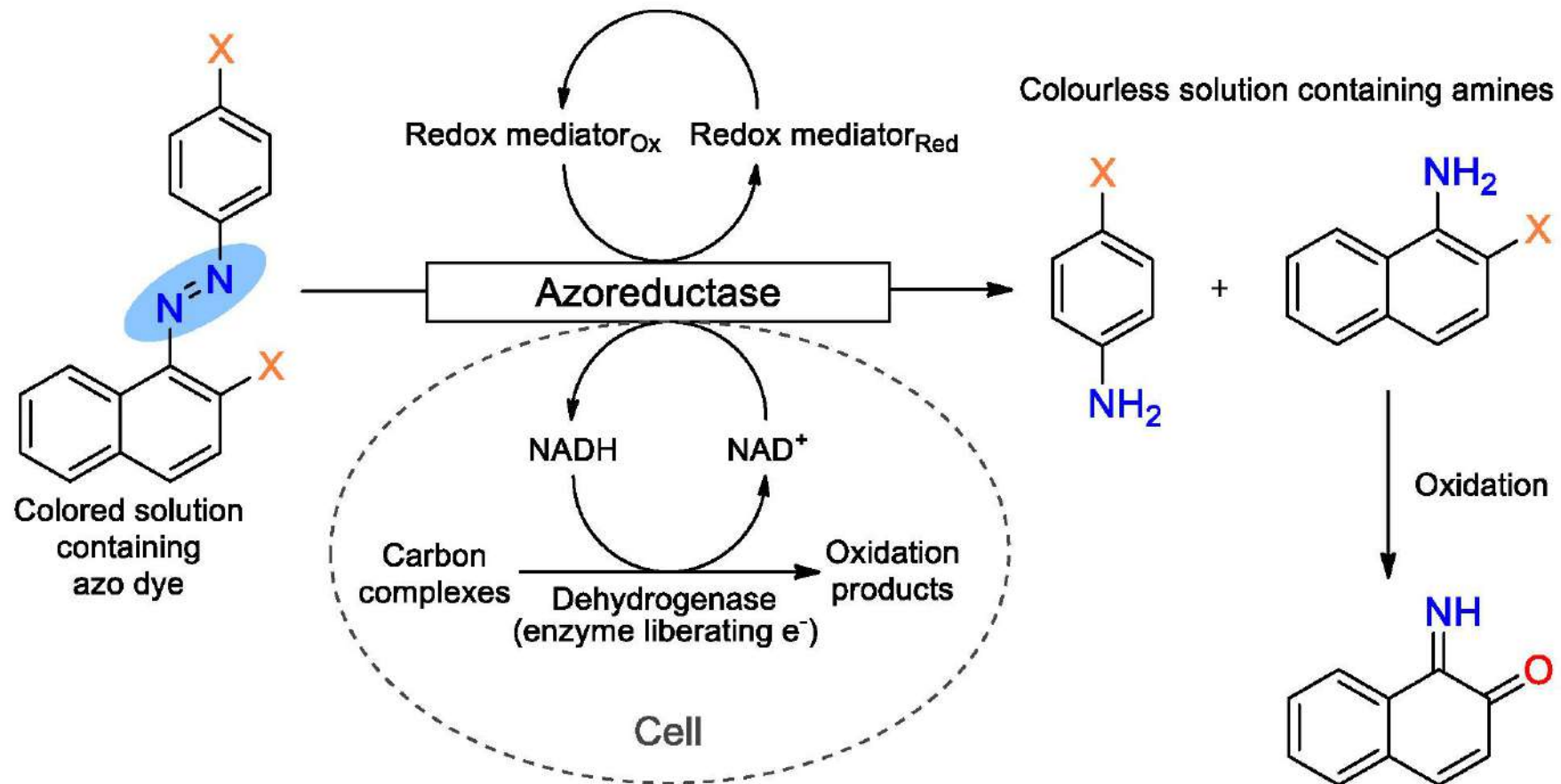


Di-azo



Piccinini, P. a kol: (2015). Safety of tattoos and permanent make-up.. EUR27528.

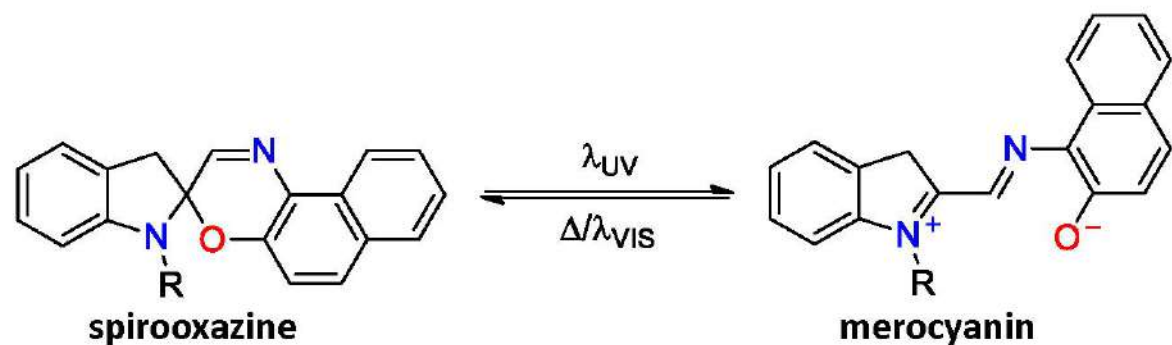
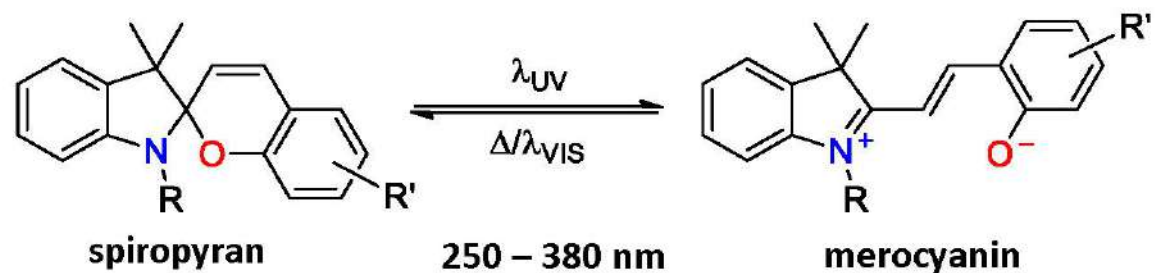
Azobarviva - metabolismus



Piccinini, P. a kol: (2015). Safety of tattoos and permanent make-up.. EUR27528.

UV senzitivní pigmenty

Fotochromatické pigmenty



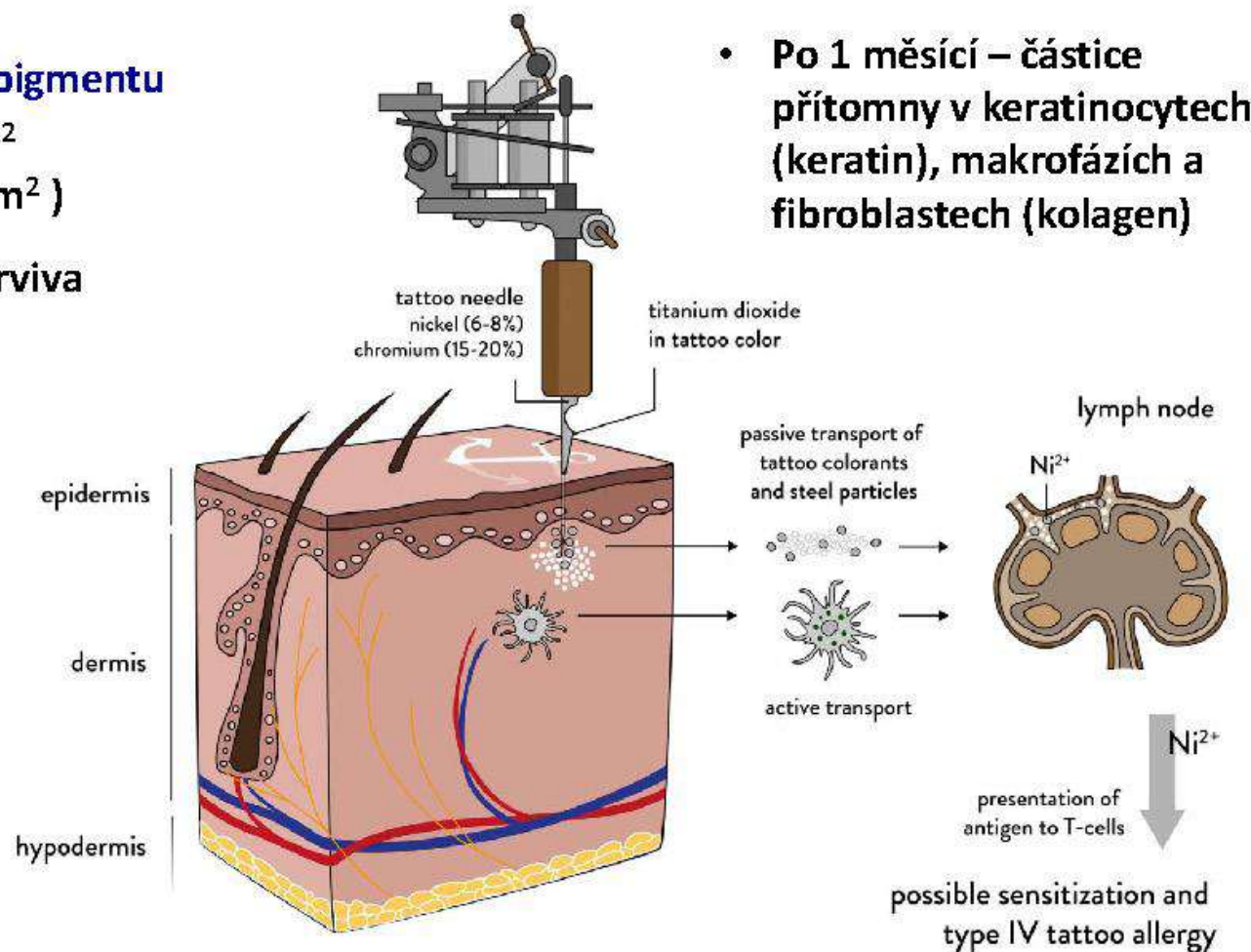
Tetování – toxikokinetika (vzorky lidských tkání)

Množství aplikovaného pigmentu

- průměrně 2.5 mg/cm² (rozpětí 0.6 – 9 mg/cm²)
- paže 400 cm² ≅ 1g barviva

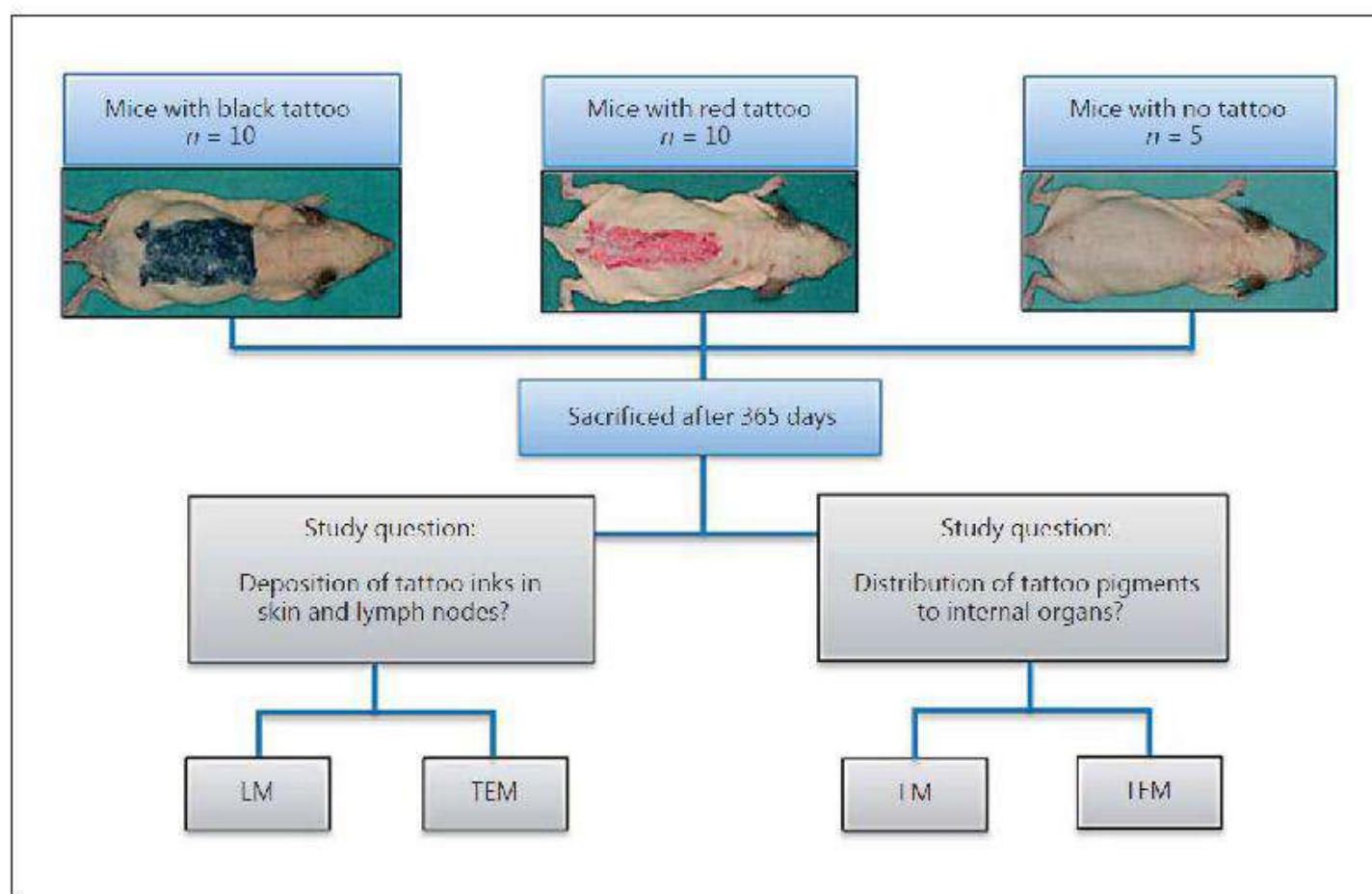
Ztráty barviva

- Lehner K. (2011) – po roce o 87% méně Red 22 a o 99% méně Red 112
- nález pigmentů v Kupfferových buňkách a lokálních mýzních uzlinách (*in vivo*)

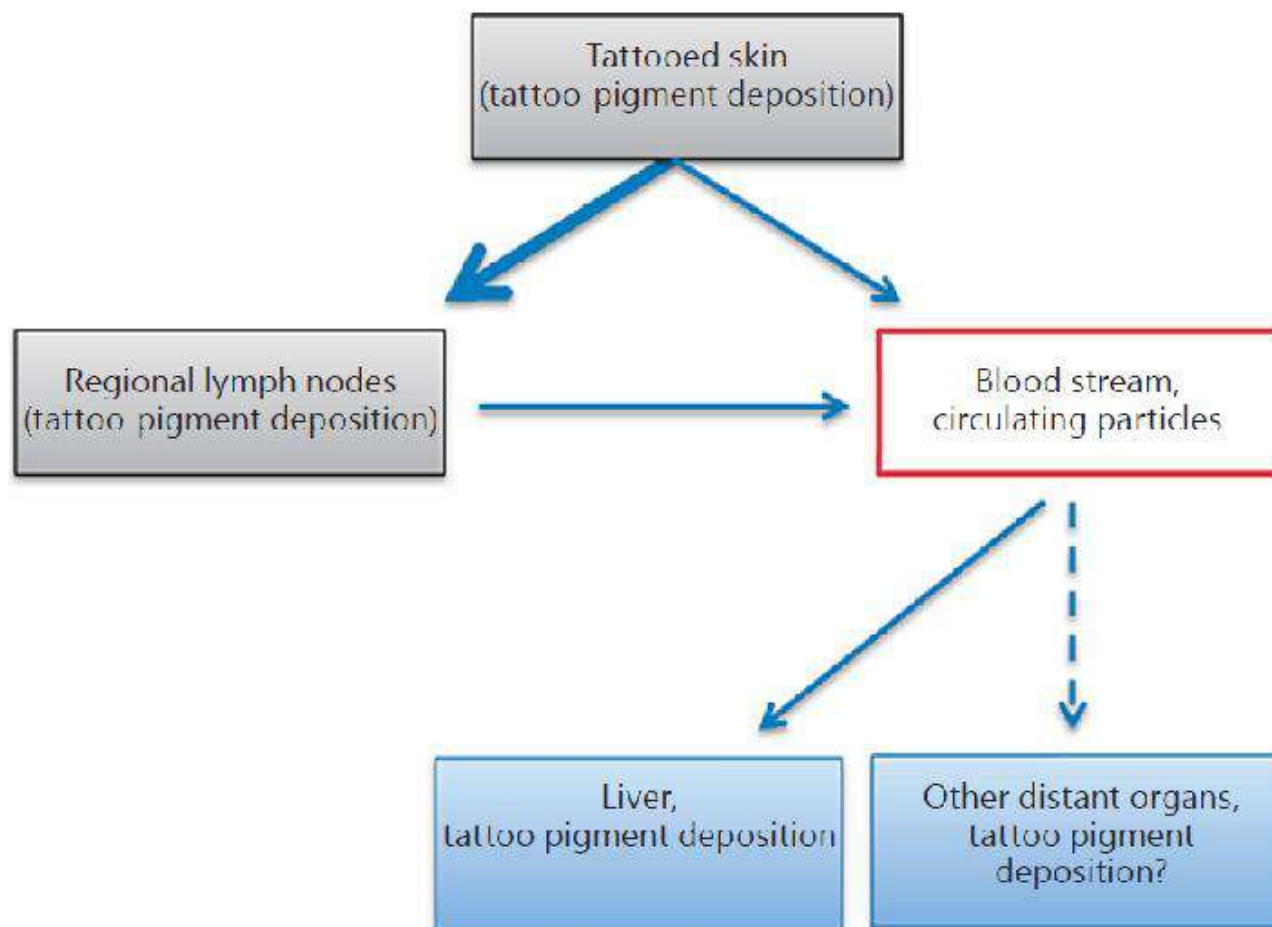


- Po 1 měsíci – částice přítomny v keratinocytech (keratin), makrofázích a fibroblastech (kolagen)

Tetování – myši – depozice v játrech

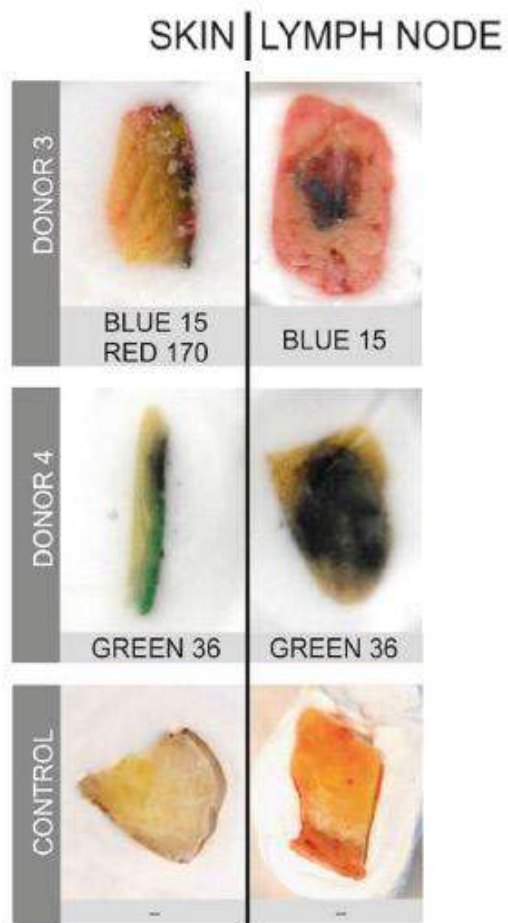


Tetování – myši – depozice v játrech

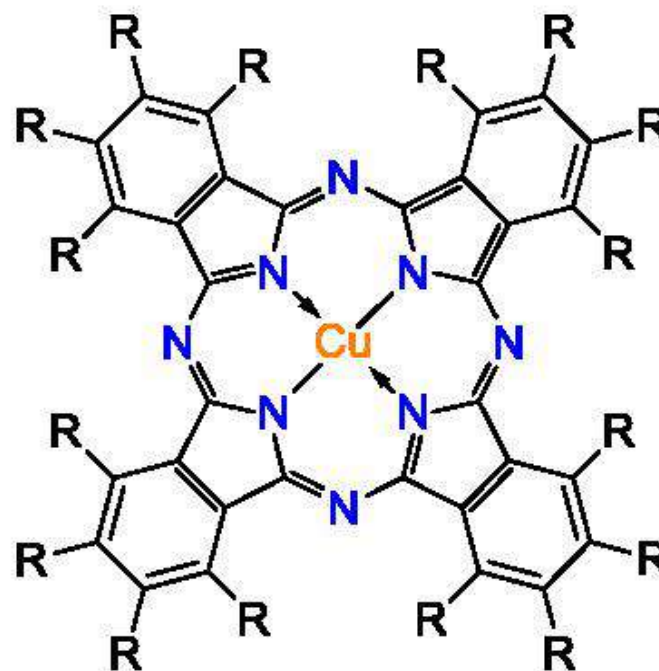


Sepehri M. et al., *Dermatology*. 2017;233(1):86-93.

Tetování – toxikokinetika (vzorky lidských tkání)



Copper phthalocyanine pigments
Blue 15, Green 7 and Green 36

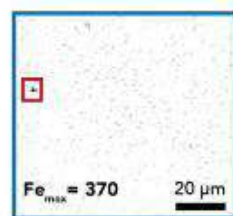
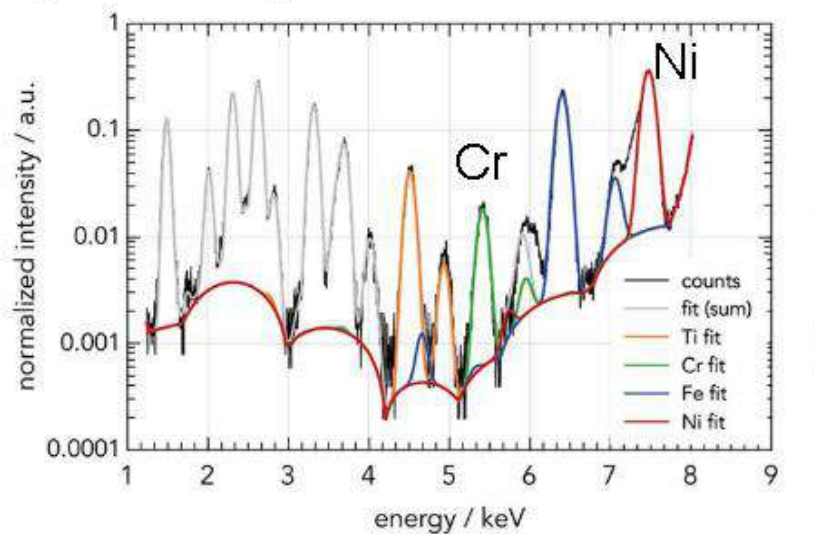


B15 - R = H
G7 - R = Cl
G36 - R = Br

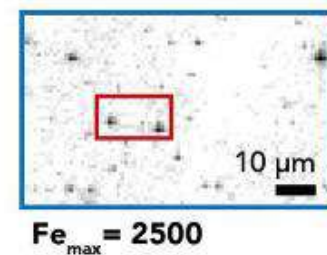
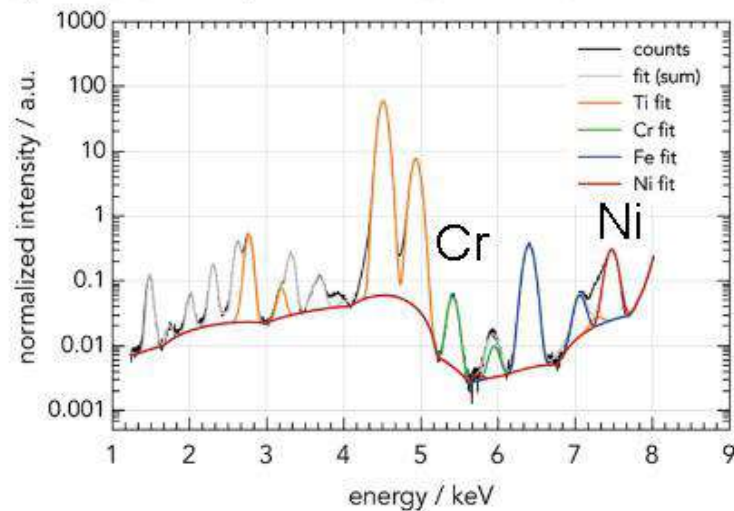
Schreiber, I. et al. "Scientific reports 7, no. 1 (2017): 1-12.

Jehly jako zdroj (nano)částic

a) PIG SKIN, CARBON BLACK

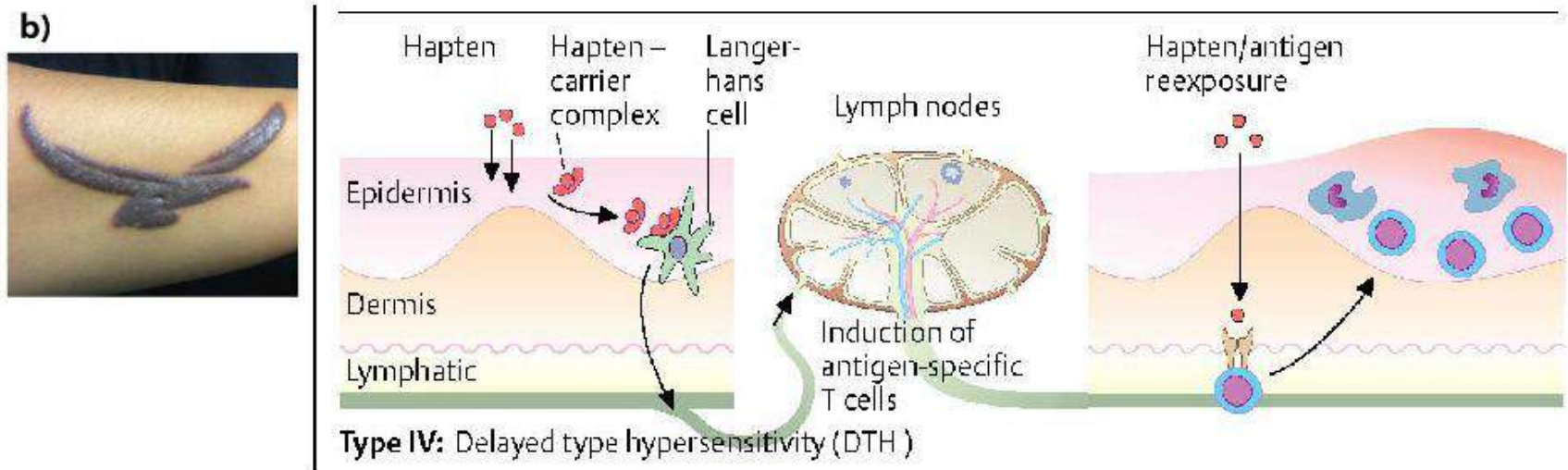
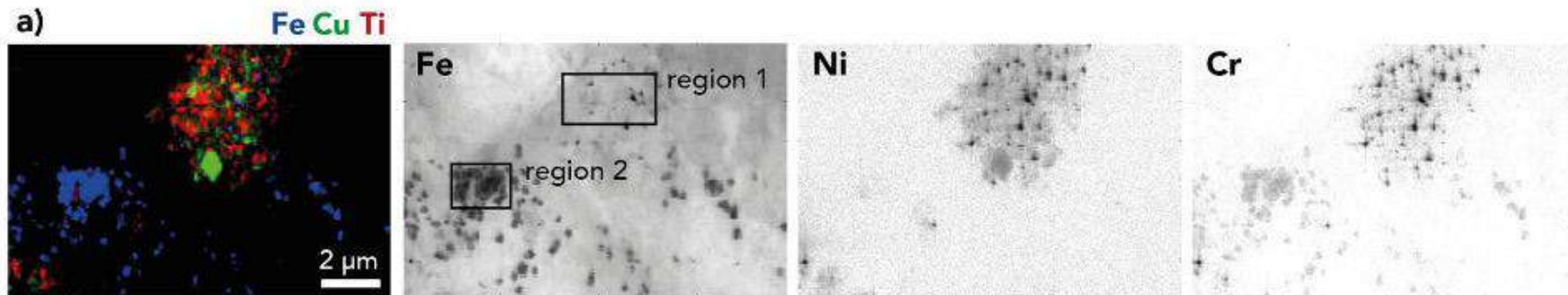


b) PIG SKIN, TITANIUM DIOXIDE



Schreiver, I., et al. (2019) *Particle and fibre toxicology*, 16(1), pp.1-10.

Kovy a alergická reakce



Schreiver, I., et al.. (2019) *Particle and fibre toxicology*, 16(1), pp.1-10.

Karcinogenní složky tetovacích barev

Kontaminant	ng /300 cm ² tetování	ng/cigareta	Tetování /cigaret wcs cor. BF [*])	Tumor (inhal, dermal)
2-naphtylamine (PAA)	1950	0.03 – 14.1	35 100* (3.7-1 755*)	močový měchýř
o-toluidine (PAA)	825 – 1 648 000	0.4 – 144	4 120 000* (0.5 – 103 000*)	močový měchýř
4-chloro-o-toluidine (PAA)	4 425 – 11 000	-	-	-
Benzo[a]pyren (PAU)	4 – 5100	0.5 - 20	5 508* (0.005- 275.4*)	plíce
Ni	23 – 7 343 000	ND - 600	12 238 (612)	plíce, nosní dutina
Pb	11 – 301 000	11 - 92	3 271 (0.005 – 164)	

2.5 mg pigment / cm² potetované kůže = 700 mg
 Biologická dostupnost – až 70%
 (PAA a PAU – 54%, kovy 100%)

BCS – 0.05 [min ng/300cm² × BF] / [max ng/cig]
 WCS – 0.05 [max ng/300cm² × BF] / [min ng/cig]

Foerster M, Schreiber I, Luch A, Schüz J. Tattoo inks and cancer. Cancer Epidemiology. 2020 Apr 1;65.

Tetování – histopatologické nálezy (230)

	Počet	Zánět	Tumor
Černá	170 (74%)	69 (40.6%)	96 (56.5)
Červená	22 (10%)	19 (86.4%)	3 (13,6%)
Hnědá	19 (8%)	15 (79%)	4 (21%)
Žlutá	1 (0.4%)	1 (100%)	
Černá a Červená	10 (4%)	8 (80%)	2 (20%)
Černá a Modrá	4 (1.8%)	3 (75%)	
Černá a Zelená	2 (0.9%)	1 (50%)	1 (50%)
Černá a Žlutá	2 (0.9%)	1 (50%)	1 (50%)

- vzorky biopsií odebraných při ošetření reakce na tetování 1992-2019
- Hospital General de Catalunya, Hospital Germans Trias i Pujol, and a private practice, Barcelona, Spain,
- Kempf und Pfaltz Histologische Diagnostik in Zurich, Switzerland

Maya NP,et al.. The American Journal of Dermatopathology. 2021 Aug 1;43(8):543-53.

Tetování a nádory kůže

Výskyt nádorů v závislosti na barvě tetování (65 případů – 2000 – 2017)

- černá – 56% (carbon black, Fe, fenoly, kontaminace benzo [a] pyrenem)
- **červená** – 34% (azobarviva, Hg, Cu-ftalocyany, Cd, Co a Cr)

Další vlivné faktory

- 66 % na místech vystavovaných slunci
- čas – SCCs 10 dní až 50 let; maligní melanom 3 měsíce až 60 let; BCCs 1 až 57 let
- tetování v místě névu (melanocyty)



Regulace týkající se tetování

Regulace	Typ látek	Limit	Počet
ResAP (2008) (76)	Karcinogenní aromatické aminy a další karcinogeny	NB	19 + 7
	Potenciální CMR a alergeny	NBB	35
	Kovy	0.2 – 50 mg/kg	13
	PAU a B[a]P	5 – 500 µg/kg	2
Nařízení Komise (EU) 2020/2081 (> 4 000)	Část 3 Příloha VI EU 1272/2008 (GHS) karcinogen nebo mutagen na zárod. buňkách kategorie 1A, 1B a 2	500 µg/kg	1150 674
	Látka toxická pro reprodukci 1A, 1B a 2	10 mg/kg	388
	Kožní alergen 1, 1A, 1B	10 mg/kg	1070
	Korozivní účinek na kůži 1, 1A, 1B, 1C, dráždivá pro kůži kategorie 2, způsobující vážné poškození očí kategorie 1 nebo dráždivá pro oči kategorie 2	100 mg/kg 1000 mg/kg	386+485 549+408
	Příloha II ES 1223/2009 (Kosmetika)	500 µg/kg	2495
	Příloha IV ES 1223/2009 (Kosmetika - barviva) pokud je ve sloupci g „Nutno opláchnout“ „Nelze aplikovat na sliznice“ a „Nelze aplikovat v okolí očí“	500 µg/kg	71+37+8
	Příloha IV ES 1223/2009 (Kosmetika - barviva) pokud přesahuje limit uvedený ve sloupci h	limit	10
	Příloha XIII EU 2020/2081 (Tetování) - limit	5 – 5000 µg/kg	75

RAPEX 2005 až 2015 (2015 – 2023)

Chemické riziko – 120 záznamů; Biologické riziko – 6 záznamů (2005 – 2015)

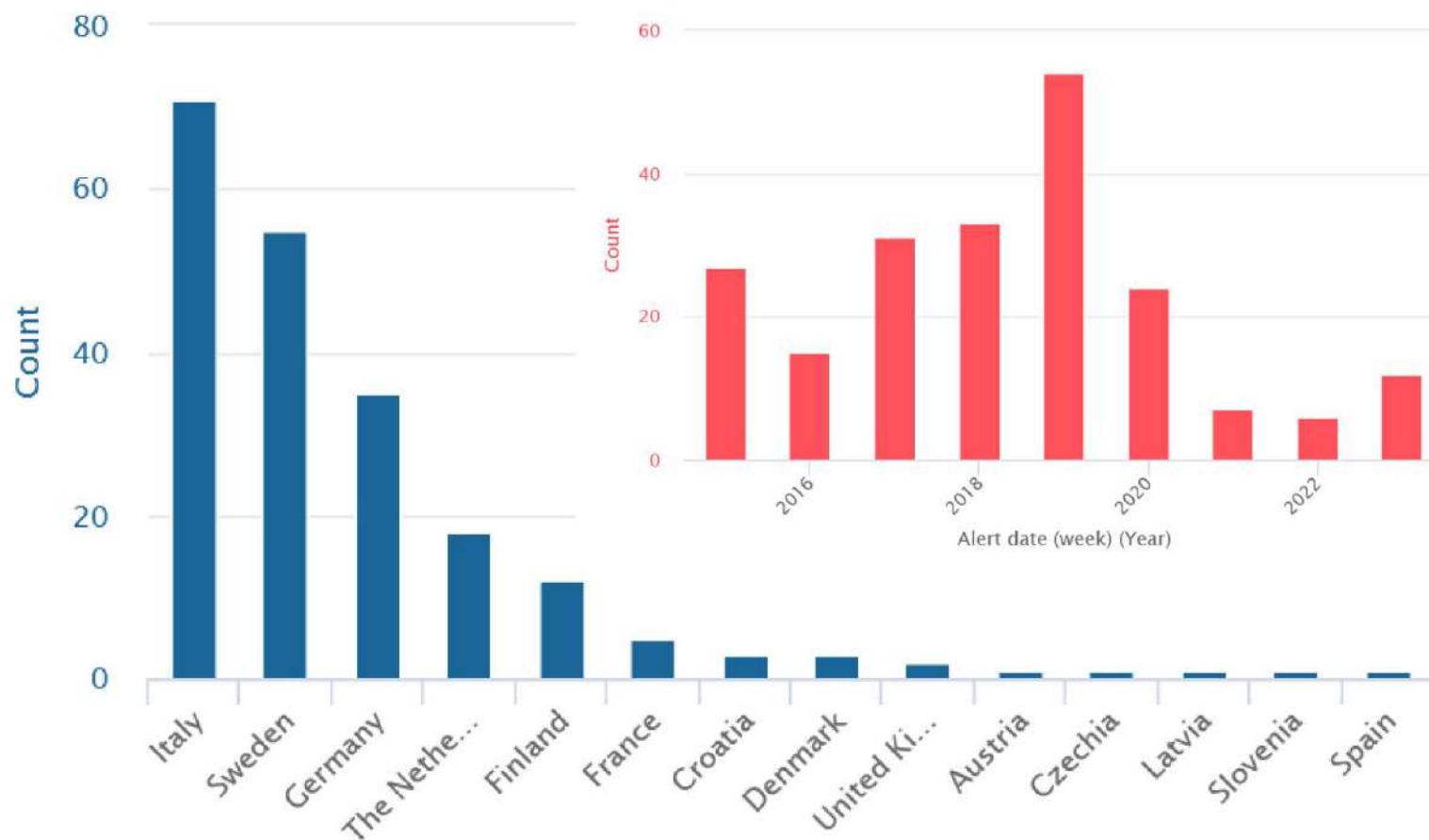
Chemické riziko – 200 záznamů; Biologické riziko – 8 záznamů (2015 – 2023)

Nebezpečná látka	Počet hlášení		Naměřené obsahy [mg{kg}]		ResAP [mg{kg}]
PAH (total)	34	59	0.5 – 96.5	0.6 – 145	0.5
2-methoxyaniline	33	48	4 - 1753	7 – 142	Zakázán (5)
Ni	19	43	12 – 9690	0.9 – 130	ALARA
Benzo [a] pyren	18	36	0.02 – 0.6	0.04 – 0.9	0.005
4-Methyl-m-phenyldiamine	12	14	3.4 - 5521	0.96 – 5521	zakázán
o-Toluidine	12	26	8.7 – 120	1 – 408	Zakázán (5)
Ba	9	19	72 – 7800	52 – 11 140	50
As	8	22	3.1 – 123	0.91 – 210	2
Cd	-	11	-	0.18 – 1.2	0.2

Piccinini, P. a kol: (2015). Safety of tattoos and permanent make-up.. EUR27528.

RAPEX 2015 až 2023

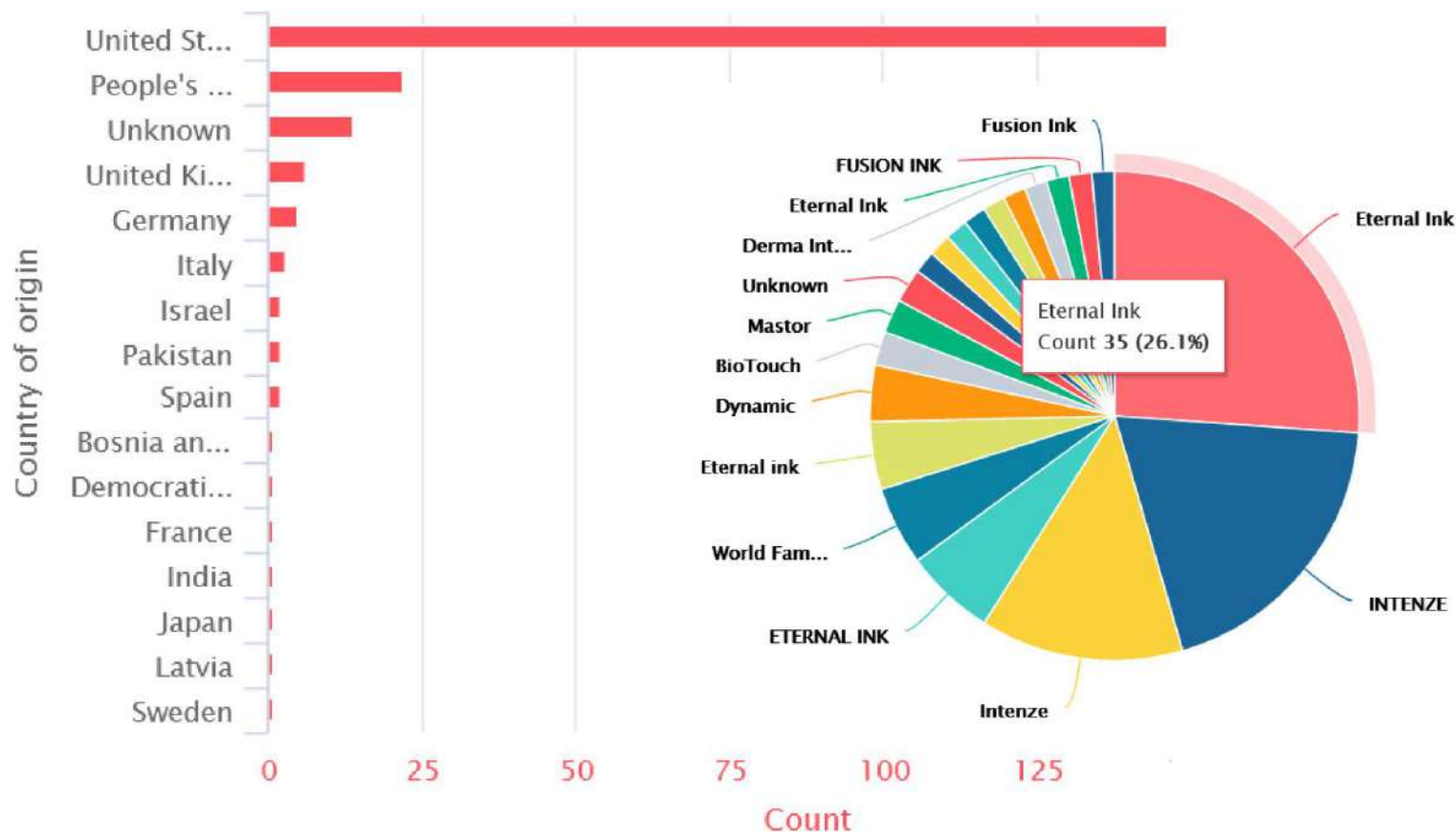
Celkem – 209 záznamů, Chemické riziko – 200, Mikrobiologické riziko - 8



<https://public.opendatasoft.com>

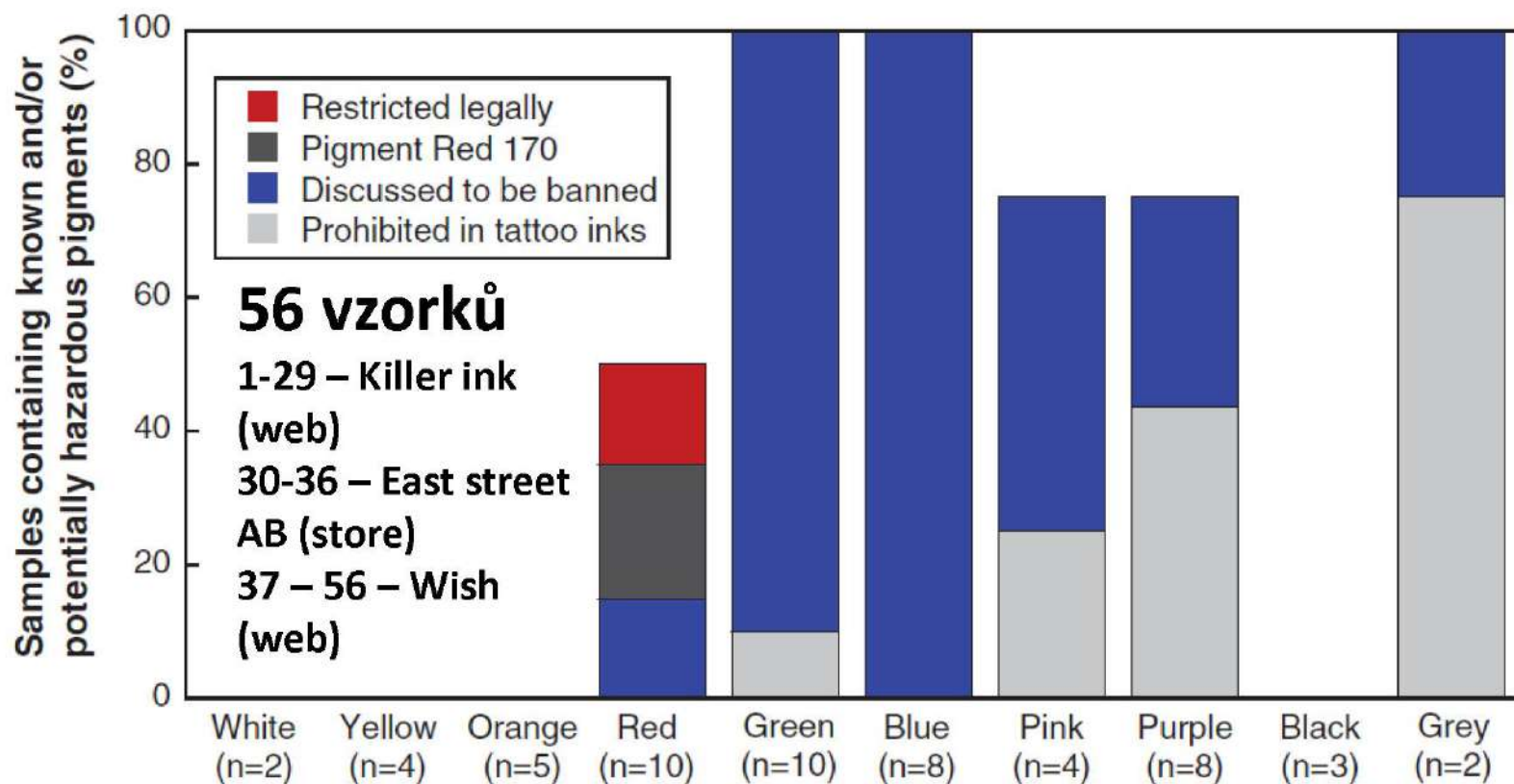
RAPEX 2015 až 2023

Celkem – 209 záznamů, Chemické riziko – 200, Mikrobiologické riziko - 8



<https://public.opendatasoft.com>

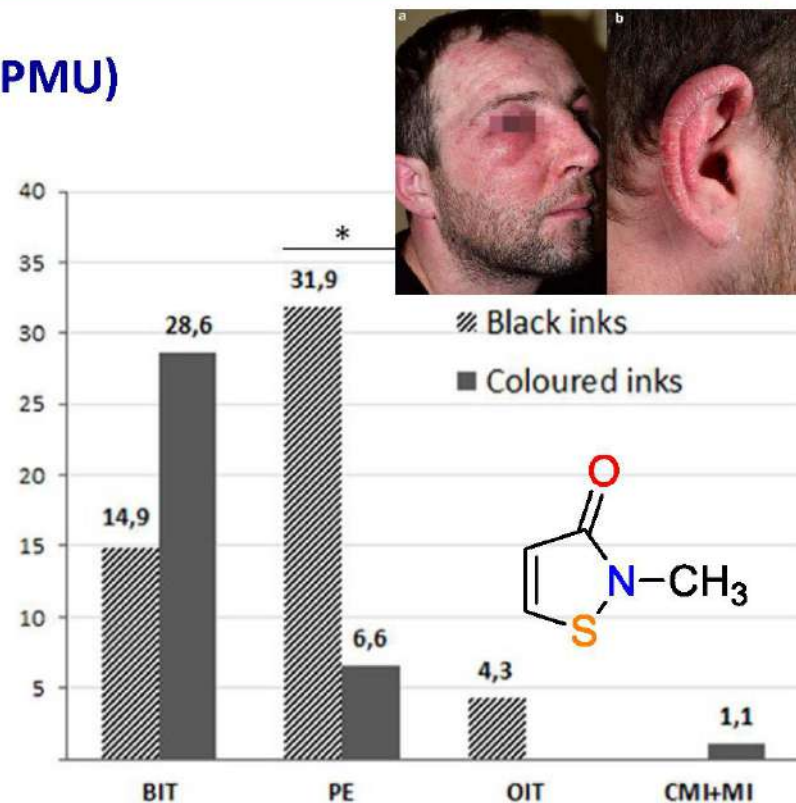
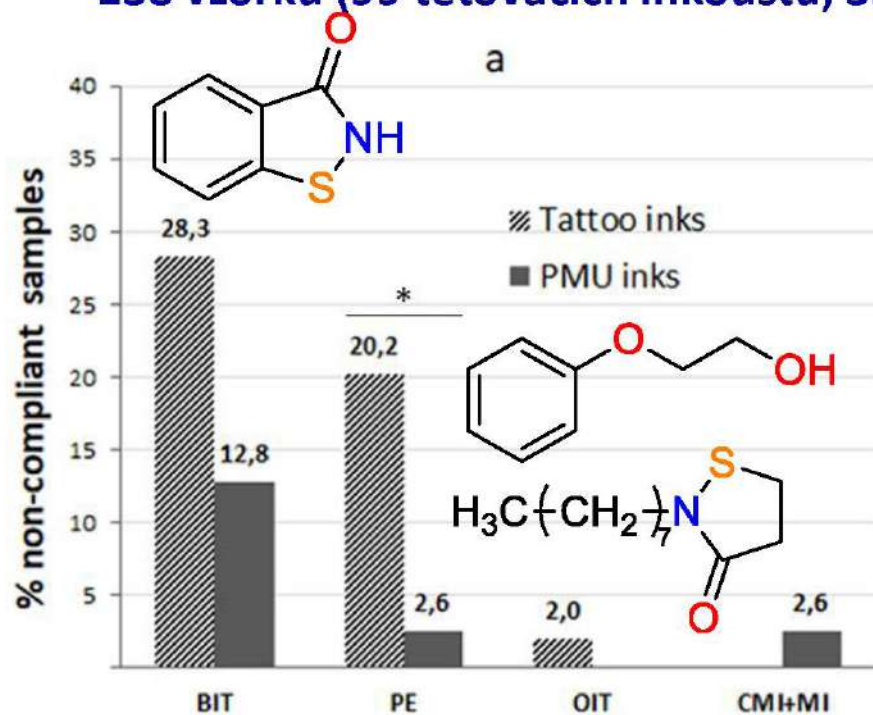
Screening tetovacích barev - pigmenty (2021)



Red 22 – zakázán (červená); Red 170 – alergen (černá); Blue 15 a Green 7 – debata o možném zákazu (modrá); Violet 23 a 19 a Red 122 – pouze Rinse-off (šedá)

Screening tetovacích barev - konzervanty (2022)

- 138 vzorků (99 tetovacích inkoustů, 39 PMU)



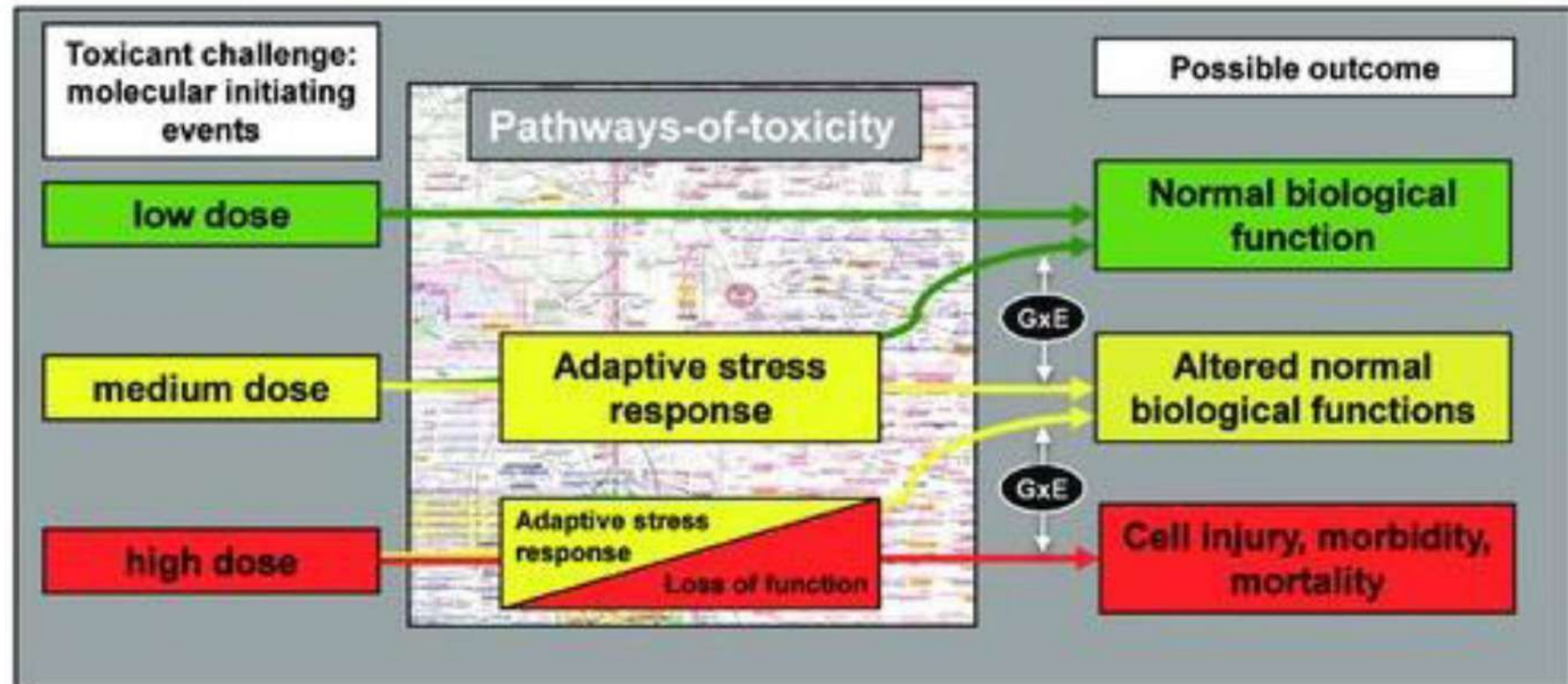
BIT – benzisothiazolinone (senz. ≤ 10 mg/kg)

PE – phenoxyethanol (senz. ≤ 100 mg/kg)

OIT – octylisothiazolinone

MI - methylisothiazolinone

Adaptivní kapacita organismu



genetic and environmental factors and their interaction
(G x E).



Děkuji za pozornost

Certifikace

ResAP (2008) – Bezpečnostní data vyžadovaná pro hodnocení složek tetovacích inkoustů a PMU

- **Data o fyzikálně chemických vlastnostech**
 - nečistoty (těžké kovy, aminy atd.); pomocné látky; stabilita (UV, enzymy, bakterie); rozpadové produkty
- **Toxikologická data**
 - leptavost; dráždivost (kůže, sliznice); fototoxicita; imunotoxicita (senzibilace, fotosenzibilace); genotoxicita (produkty metabolismu, UV indukovaného rozpadu atd.)
- **Další data**
 - další relevantní data v souladu s požadavky kompetentních autorit

Certifikace

INTENZE Products, Inc.
Material Safety Data Sheet
Revision Date: 11/20/2018

1. PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

Product Name:

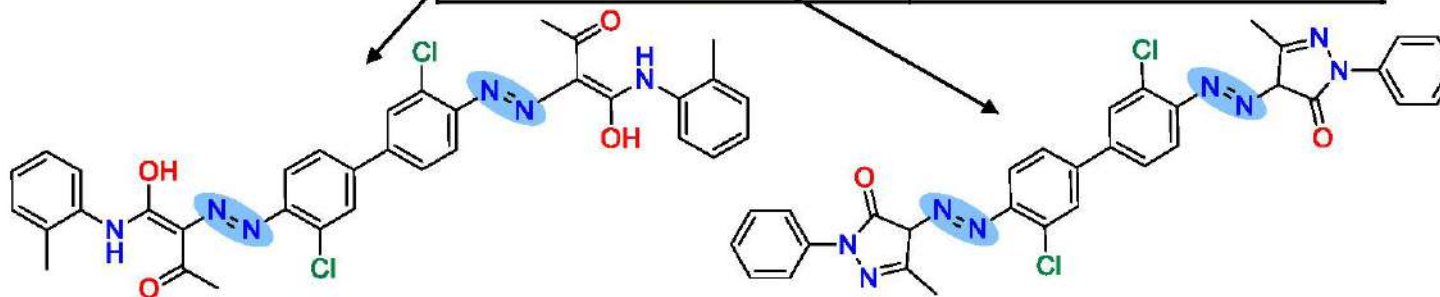
Golden Yellow

Manufacturer:

INTENZE Products, Inc.
215 Rt 17 S.
Rochelle Park, NJ 07662

2. COMPOSITION/ INFORMATION AND INGREDIENTS

Name/ C.I. Number	C.A.S. #
C.I.21095	5468-75-7
Aqua	7789-20-0
C.I.77120, C.I.77891	7727-43-7, 13463-67-7
Glycerine	56-81-5
C.I.21110	3520-72-7



<https://intenzeproducts.eu/pages/material-safety-data-sheets>

Certifikace

INTENZE Products, Inc.
Material Safety Data Sheet
Revision Date: 11/20/2018



3. HAZARDS IDENTIFICATION

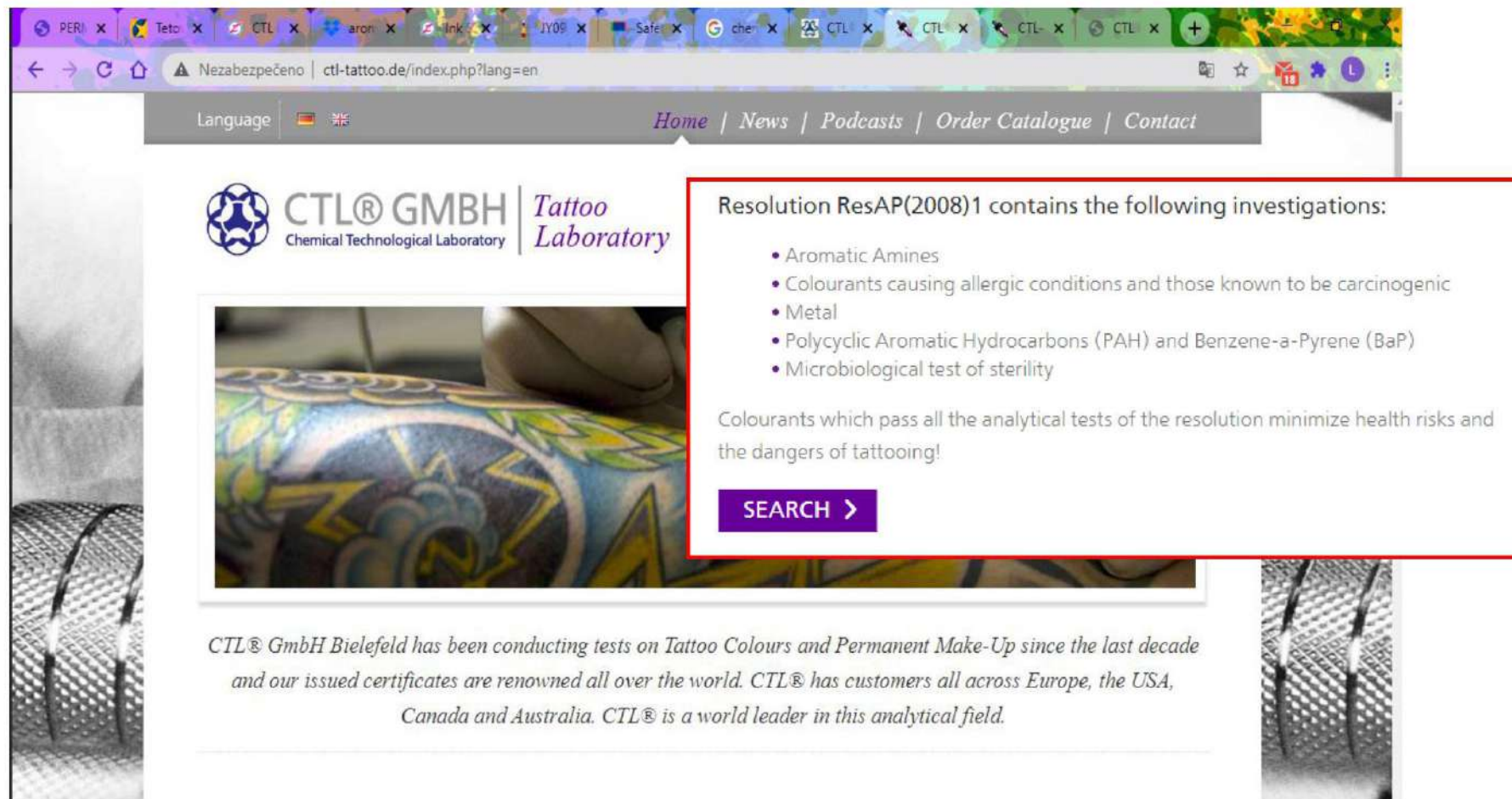
Route of Entry:	Skin, ingestion and inhalation
Target Organs:	None unknown
Inhalation:	Can cause minor respiratory irritation
Skin Contact:	Can cause minor skin irritation.
Eye Contact:	Can cause moderate irritation, tearing and reddening, but not likely to permanently injure eye tissue
Ingestion:	No data available

11. TOXIOLOGICAL INFORMATION



Carcinogenicity:	None per OSHA, IARC or NTP
Mutagenicity:	None indicated
Reproductive Effects:	None indicated

Competent person responsible for the SDS:
Email: info@intenzeproducts.com


Laboratoře CTL (Německo)



The screenshot shows the website for CTL GmbH, a Tattoo Laboratory. The page features a navigation menu with links for Home, News, Podcasts, Order Catalogue, and Contact. The main content area includes the company logo and a list of investigations under Resolution ResAP(2008)1. A central image shows a person's arm with a colorful tattoo. A purple 'SEARCH >' button is visible below the list. The footer contains a paragraph about the company's history and global reach.

Language  

[Home](#) | [News](#) | [Podcasts](#) | [Order Catalogue](#) | [Contact](#)

 **CTL® GMBH** | *Tattoo Laboratory*
Chemical Technological Laboratory

Resolution ResAP(2008)1 contains the following investigations:

- Aromatic Amines
- Colourants causing allergic conditions and those known to be carcinogenic
- Metal
- Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Benzene-a-Pyrene (BaP)
- Microbiological test of sterility

Colourants which pass all the analytical tests of the resolution minimize health risks and the dangers of tattooing!

[SEARCH >](#)

CTL® GmbH Bielefeld has been conducting tests on Tattoo Colours and Permanent Make-Up since the last decade and our issued certificates are renowned all over the world. CTL® has customers all across Europe, the USA, Canada and Australia. CTL® is a world leader in this analytical field.

<https://intenzeproducts.eu/pages/material-safety-data-sheets>

Laboratoře CTL (Německo)



CTL® GmbH
CHEMICAL-TECHNOLOGICAL LABORATORY

CTL® GmbH | Chemical-Technological Laboratory
Krackser Straße 12 | 33659 Bielefeld | Germany

INTENZE Products Austria GmbH
Industriezeile 1, Objekt 5
8401 Karlsdorf
AUSTRIA

CTL®-No: 390572+390616+391009+391353

[Test date] 09.12.19+16.12.19+16.01.20

[Service date] 27.01.2020

tattoolab.eu



Certificate

[Article] Tattoo colour
[Brand/Set name] Intenze Ink -
[Colour/product code] Golden Yellow / ST1004GY
[Test] Aromatic amines and carcinogens acc. to CoE Resolution ResAP(2008)1: Part 1a, Part 1b

Part 1a

Testing of aromatic amines with carcinogenic, mutagenic, reprotoxic and sensitising properties according to CoE Resolution ResAP(2008)1
Detection limit: 1 ppm; limit: as low as technically avoidable

DIN EN 14362, § 64 LFGB 82.02-2,3,4,9
GC/MS analysis
HPLC analysis

<https://intenzeproducts.eu/pages/copy-of-ctl-certificates>

Laboratoře CTL (Německo)

Amount (ppm)	Amine	EC no	CAS no	Amount (ppm)	Amine	EC no	CAS no
---	Biphenyl-4-ylamine	202-177-1	92-67-1	---	3,3'-Dimethoxybenzidine	204-355-4	119-90-4
---	Benzidine	202-199-1	92-87-5	---	3,3'-Dimethylbenzidine	204-358-0	119-93-7
---	4-Chloro-o-toluidine	202-411-6	95-69-2	---	4,4'-Methylenedi-o-toluidine	212-658-8	838-88-0
---	2-Naphthylamine	202-080-4	91-59-8	---	6-Methoxy-m-toluidine	204-419-1	120-71-8
---	o-Aminoazotoluene	202-591-2	97-56-3	---	4,4'-Methylenebis-(2-chloroaniline)	202-918-9	101-14-4
---	5-Nitro-o-toluidine	202-765-8	99-55-8	---	4-Methyl-m-phenylenediamine	202-453-1	95-80-7
---	4-Chloroaniline	203-401-0	106-47-8	---	o-Anisidine	201-963-1	90-04-0
---	4-Methoxy-m-phenylenediamine	210-406-1	615-05-4	---	4-Aminoazobenzene	200-453-6	60-09-3
---	4,4'-Methylenedianiline	202-974-4	101-77-9	---	6-Amino-2-ethoxynaphthaline	---	293733-21-8
---	3,3'-Dichlorobenzidine	202-109-0	91-94-1	---	4-Amino-3-fluorophenol	418-230-9	399-95-1
Part 1b Testing of carcinogens classified in categories 1, 2 and 3 by the European Commission and mentioned in the Council Directive 1967/548/EEC of 27 June 1967 according to CoE Resolution ResAP(2008)1 Detection limit: 1 ppm				DIN EN 14362, § 64 LFGB 82.02-2,3,4,9 GC/MS analysis HPLC analysis			
Amount (ppm)	Amine	EC no	CAS no	Amount (ppm)	Amine	EC no	CAS no
---	4,4'-Oxydianiline	202-977-0	101-80-4	---	Para-phenylenediamine	2003-404-7	106-50-3
---	4,4'-Thiodianiline	205-370-9	139-65-1	---	2,4 Xylidine	---	95-68-1
---	o-Toluidine	202-429-0	95-53-4	---	2,6 Xylidine	---	87-62-7
---	2,4,5-Trimethylaniline	205-282-0	137-17-7				

<https://intenzeproducts.eu/pages/copy-of-ctl-certificates>

Laboratoře CTL (Německo)

[Colour/product code]

Golden Yellow / ST1004GY

[Test]

Heavy Metals acc. to CoE Resolution ResAP(2008)1: Part 3

Part 3 Testing of heavy metals according to CoE Resolution ResAP(2008)1				Method: Prior, G. (2014). Tattoo Inks: Analysis, Pigments, Legislation. Berlin: epubli. CTL method 2, p. 83.			
Amount (ppm)	Elements or compound	Limit (ppm)	Detection limit (ppm)	Amount (ppm)	Elements or compound	Limit (ppm)	Detection limit (ppm)
< 1	Arsenic (As)	≤ 2	1	< 0.1	Nickel (Ni)	As low as technically achievable	0.1
< 5	Barium (Ba)	≤ 50	5	< 1	Lead (Pb)	≤ 2	1
< 0.1	Cadmium (Cd)	≤ 0.2	0.1	< 1	Selenium (Se)	≤ 2	1
< 5	Cobalt (Co)	≤ 25	5	< 1	Antimony (Sb)	≤ 2	1
< 0.1	Chromium (Cr), VI	≤ 0.2	0.1	< 5	Tin (Sn)	≤ 50	5
< 5	Copper (Cu), soluble	≤ 25	5	< 5	Zinc (Zn)	≤ 50	5
< 0.1	Mercury (Hg)	≤ 0.2	0.1				

<https://intenzeproducts.eu/pages/copy-of-ctl-certificates>

Certifikace

INTENZE tetovací inkoust GOLDEN YELLOW


< [INTENZE tetovací inkoust LIGHT GREEN](#)

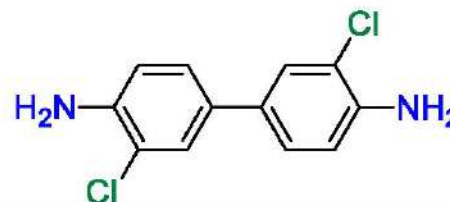
[stříbrný náhrdelník](#) >



Hlášení RAPEX 4/2020 

29,6 ml žlutého tetovacího inkoustu v průhledné plastové lahvičce s dávkovačem a šroubovacím uzávěrem.

Typ výrobku	Položka: ST1004GY, Ref: 1037C00416K24090604
Kategorie	Ostatní - Chemické výrobky
Riziko	Chemické
Nebezpečí	<p> Výrobek obsahuje aromatické aminy o-toluidin a 3,3'-dichlorbenzidin 3,3'-dichlorbifenyl-4,4'-ylendiamin (naměřené hodnoty: 7,2 mg/kg, respektive 6,4 mg/kg) a nadměrné množství barya (naměřená hodnota: 118 mg/kg). Tyto aromatické aminy mohou způsobit rakovinu a dichlorbenzidin je senzibilizátor kůže a může vyvolat alergické reakce. Baryum se snadno vstřebává a může mít toxické účinky na tělo, narušuje činnost svalů, ledvin a srdce, což vede k arytmií, paralýze nebo gastrointestinálním změnám.</p>



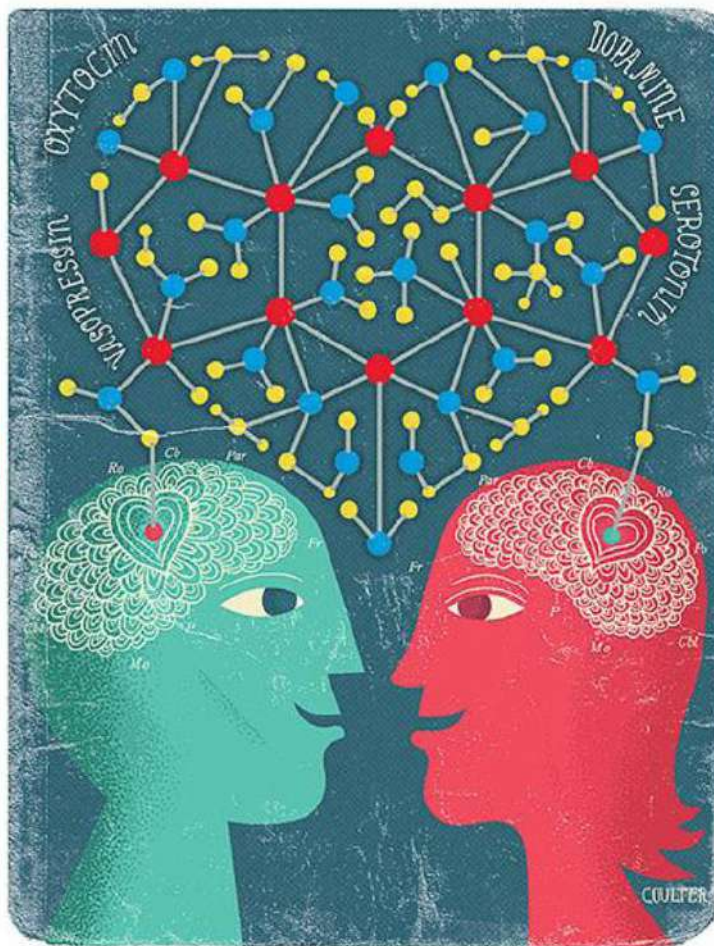
<https://www.dtest.cz/nebezpecny-vyrobek/intenzetetovaci-inkoust-golden-yellow/22717>

Chémia lásky

Peter Szolcsányi

Oddelenie organickej chémie, Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika. e-mail: peter.szolcsanyi@stuba.sk

CHÉMIA LÁSKY



Peter Szolcsányi



Podoby ľudskej lásky





Prejavy romantickej lásky



Trójska vojna - Paris & Helena
150 000 - 1 000 000 obetí
(1260 - 1240 pred n. l.)



Taj Mahal - Jahan & Mumtaz
22 000 ľudí, 1000 slonov
(1632 - 1653)



Čo je vlastne láska ?



William Shakespeare
(1564 - 1616)

„Bud' będa láske, nežnej na pohľad, čo dokáže byť krutá ako kat.“

Benvolio

„Bud' będa láske, čo vraj býva slepá a predsa k srdcu strminou sa liępa“

Romeo

„Romeo a Júlia“
(1. dejstvo, 1. obraz)



L'úbostná tragédia
(1591 ~ 1595)



Čo je vlastne láska ?



„Skutočná láska je len taká, ktorá vznikne po vášnivom zážitku. Ak sa tak stane, už bude nesmrteľná. Akákoľvek iná láska časom nevyhnutne vyprehá, lebo bude založená iba na čirer fantázii.“



**„History of My Life“
(autobiografia)**

**Giacomo Casanova
(1725 - 1798)**



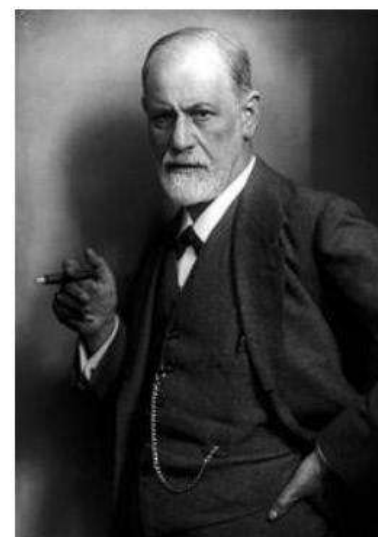
**Hniezdo lásky
(18. storočie)**



Čo je vlastne láska ?



„Láska je vonkajším prejavom vnútorne potláčaného Oidipovského komplexu.“



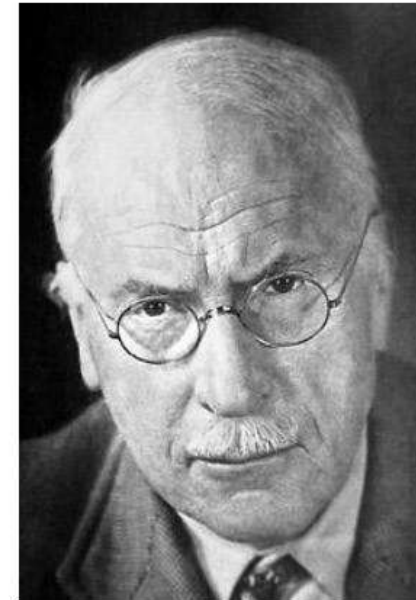
Sigmund Freud
(1856 - 1939)
Rakúsky neurológ
Zakladateľ psychoanalýzy



Čo je vlastne láska ?



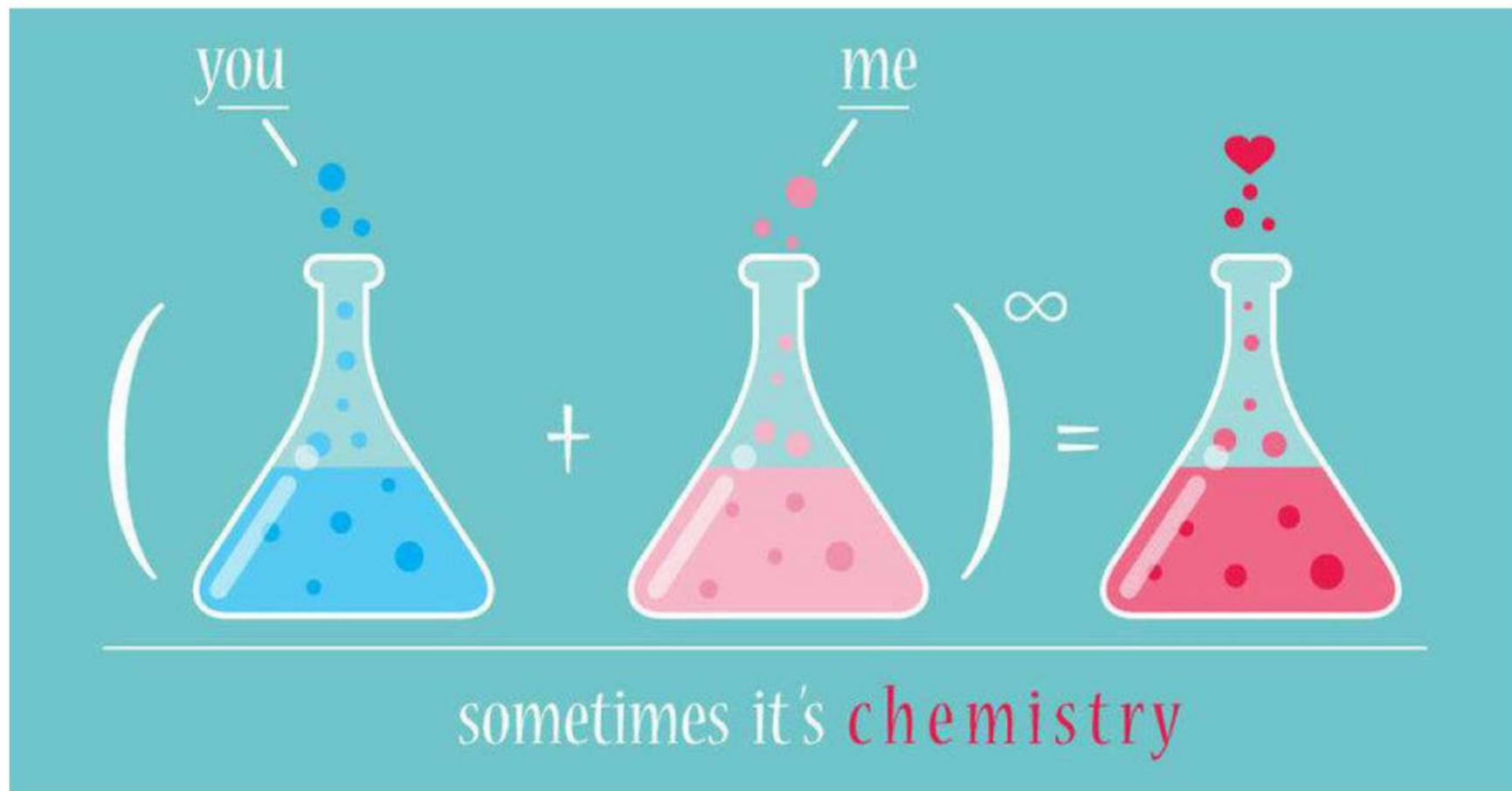
„Stretnutie dvoch osôb nápadne pripomína **kontakt** dvoch **molekúl**: ak medzi nimi dôjde k **chemickej** reakcii, zmení ich to **navždy** obidve.“



Carl Gustav Jung
(1875 - 1961)
Švajčiarsky
psychoanalytik



Láska je (hlavne) chémia

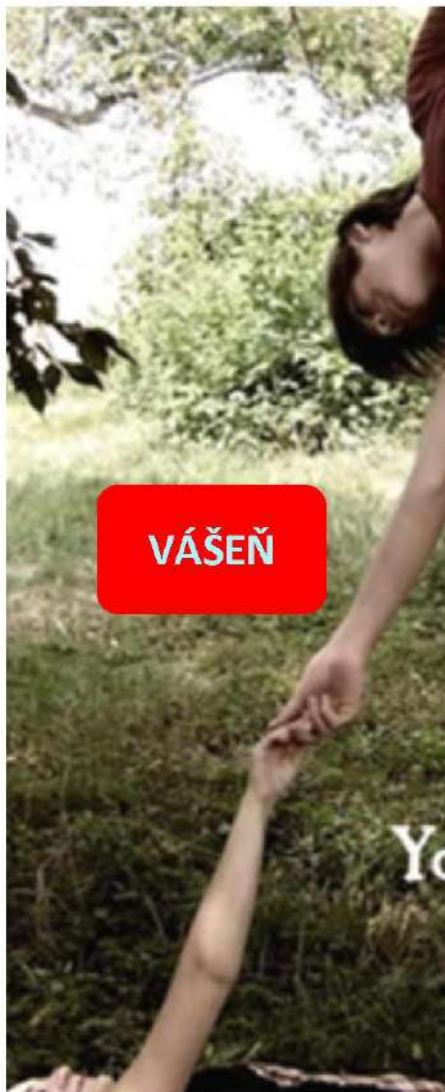




Etapy lásky



PRÍŤAŽLIVOSŤ



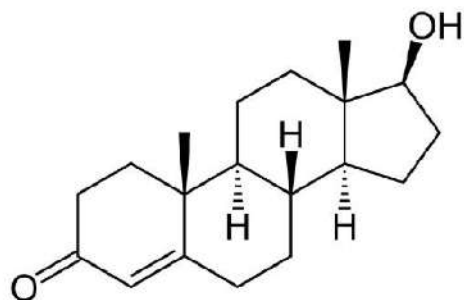
VÁŠEŇ



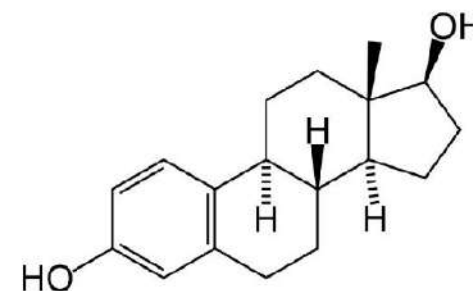
SPOJENIE



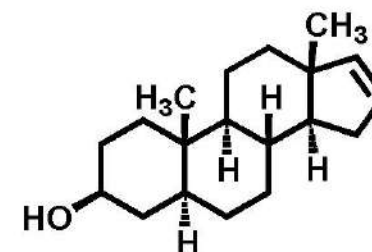
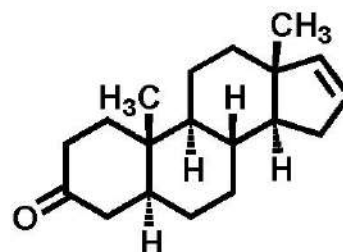
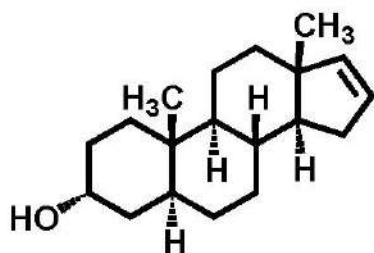
Biochémia lásky – Príťažlivosť



Testosterón



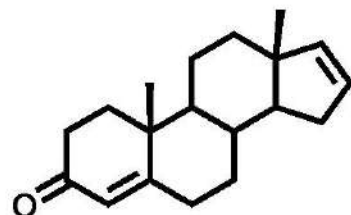
Estrogén



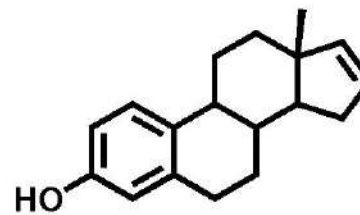
Humánne steroidy s potenciálne „feromónovými“ účinkami



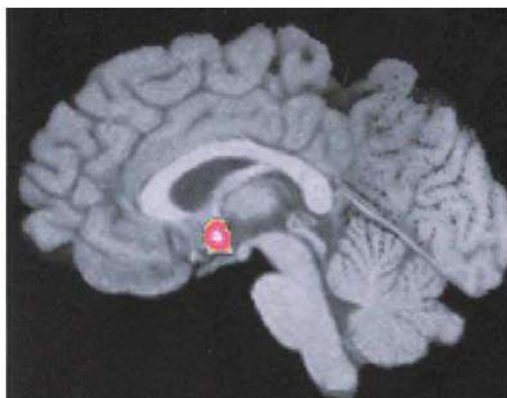
Biochémia lásky – Príťažlivosť



„AND“
androst-4,16-dién-3-ón
(limit = 0.002 ng/l)



„EST“
estr-1,3,5(10),16-tetraén-3-ol
(limit = 8 ng/l)



„AND“

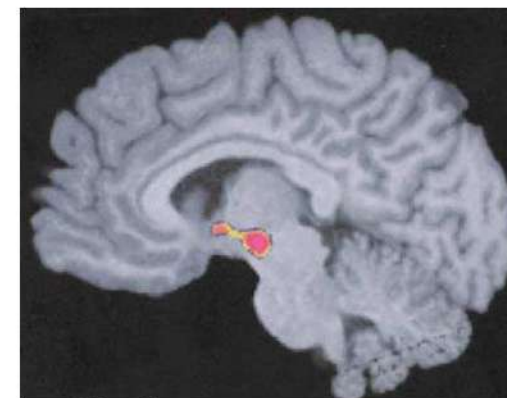
vs.



P
E
T

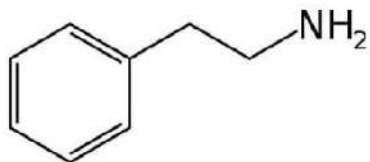
„EST“

vs.

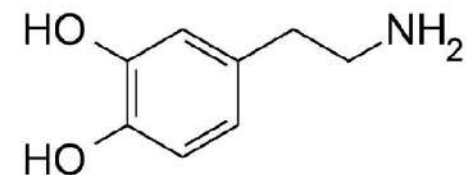




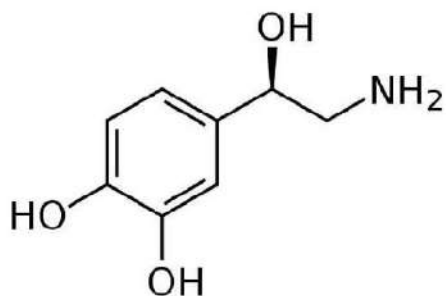
Biochémia lásky – Vášeň



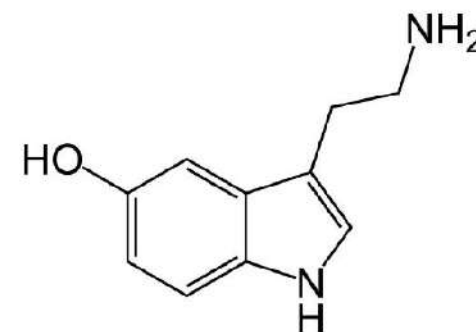
Fenyletylamín ↑
neurotransmitter mozgu
(*radosť, energia*)



Dopamín ↑
neurotransmitter mozgu
(*eufória, vzrušenie*)



Norepinefrín ↑
hormón nadobličiek
(*tachykardia, potenie*)



Serotonín ↓
neurotransmitter mozgu
(*nepokoj, obsesia*)



Biochémia **lásky** – **Spojenie**





Biochémia **lásky** – **Spojenie**





Biochémia lásky – Receptory

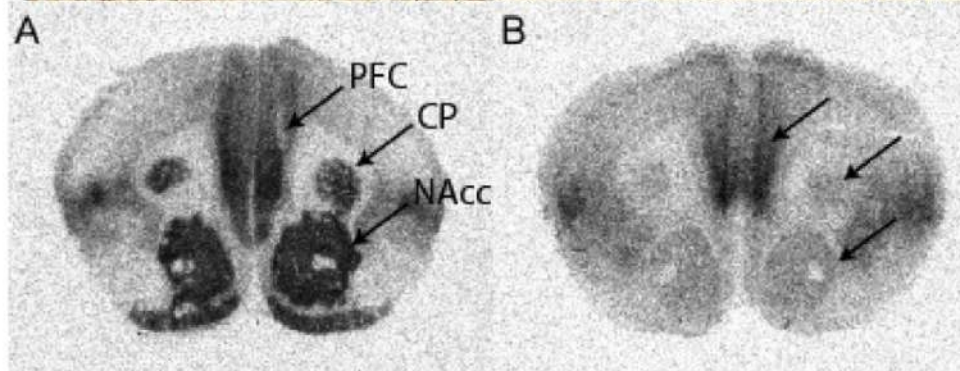


Socially
Monogamous
Prairie Vole

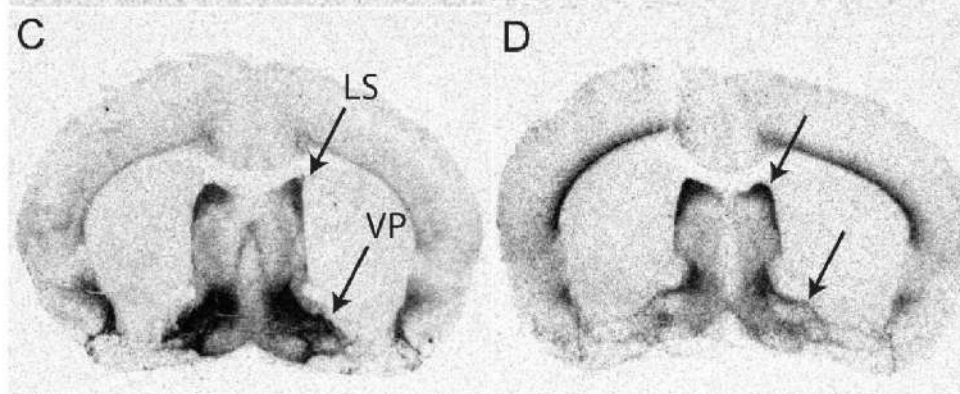


Solitary
Non-monogamous
Meadow Vole

Oxytocin
receptor
(OXTR)



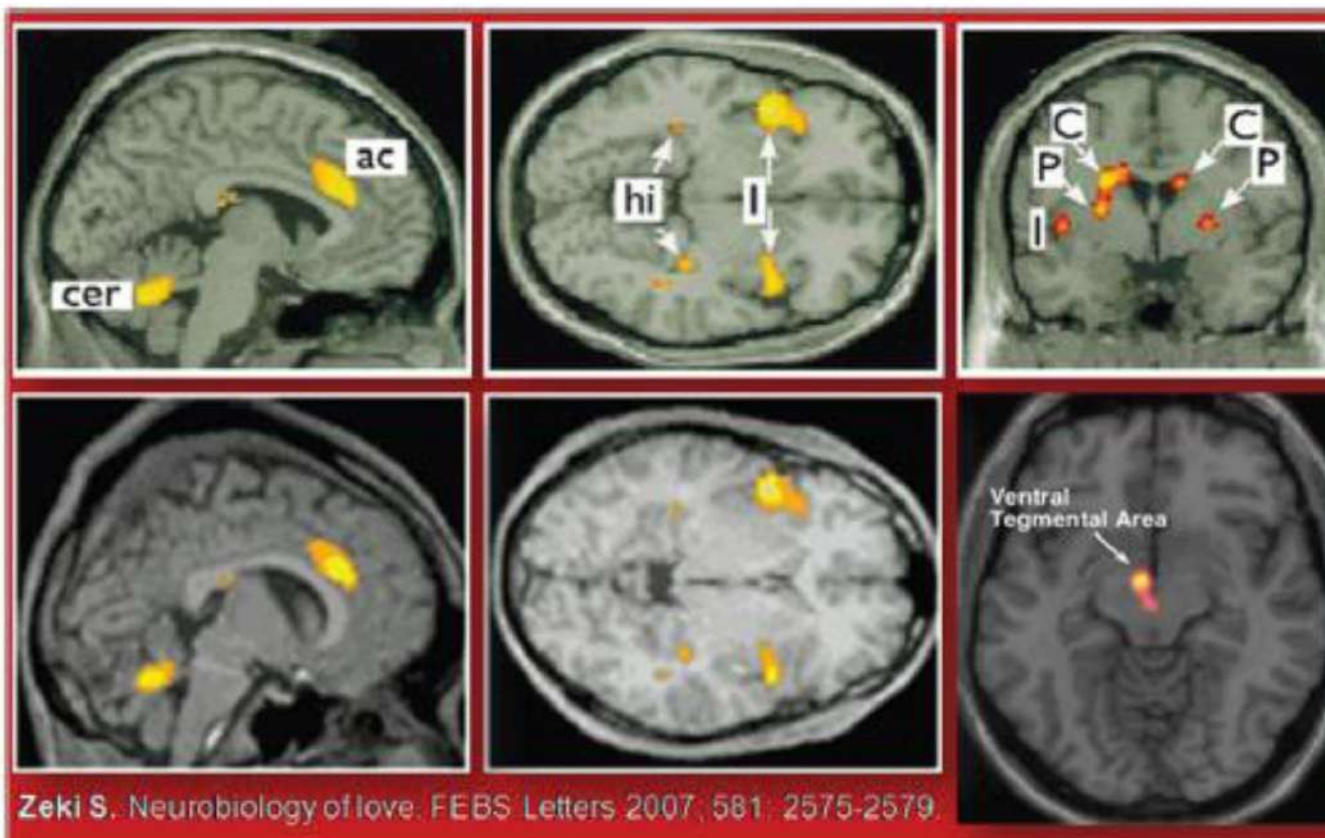
Vasopressin
1a receptor
(AVPR1a)



Lim et al. 2004

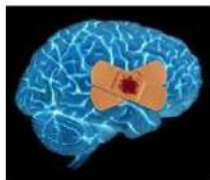


Mozog a láska – Stav zaľúbenosti

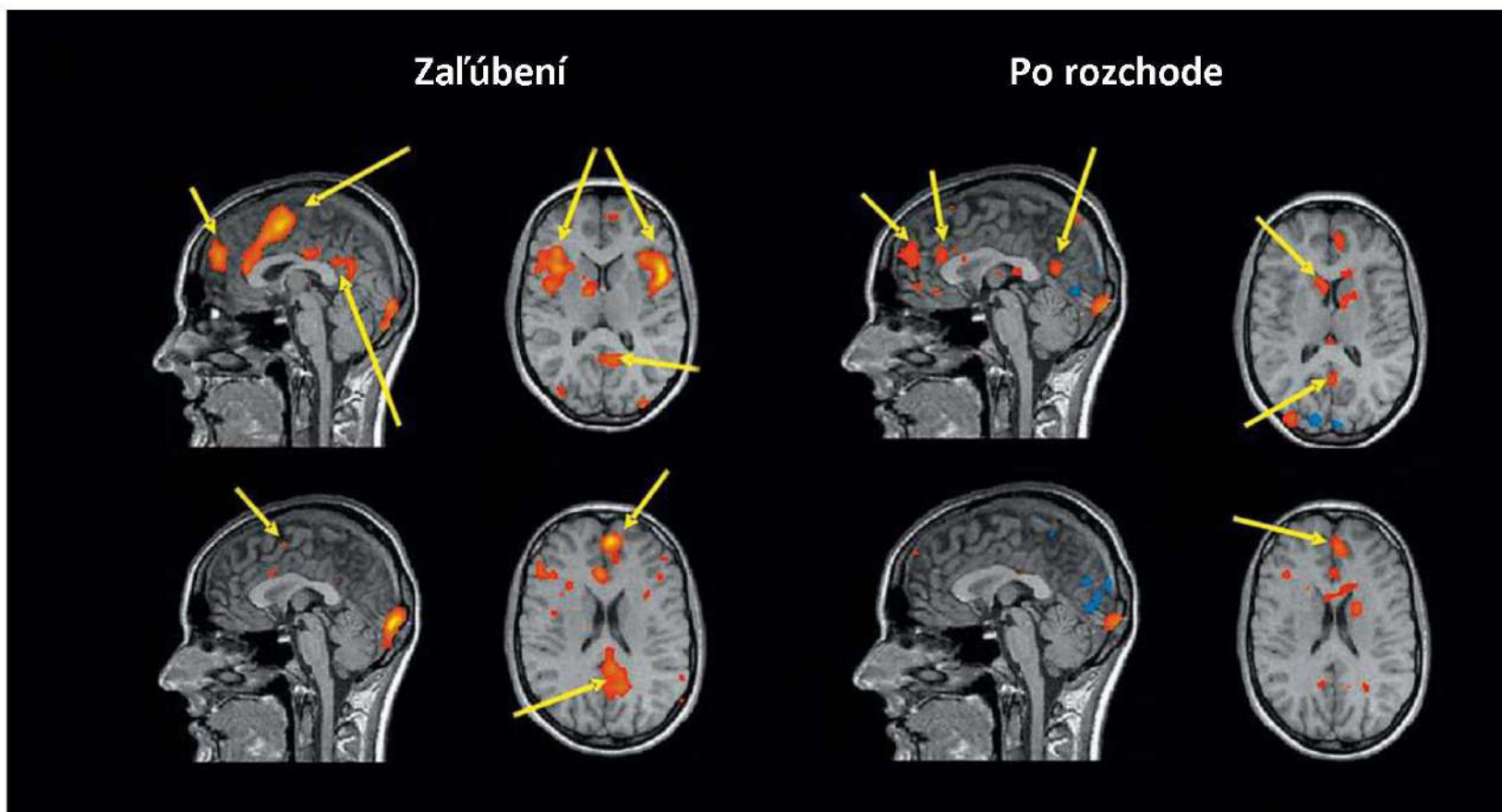


Neuroaktivita špecifických oblastí mozgu u zaľúbených ľudí (fMRI).

Pozoruje sa zvýšená činnosť dopamínových regiónov - „reward system“



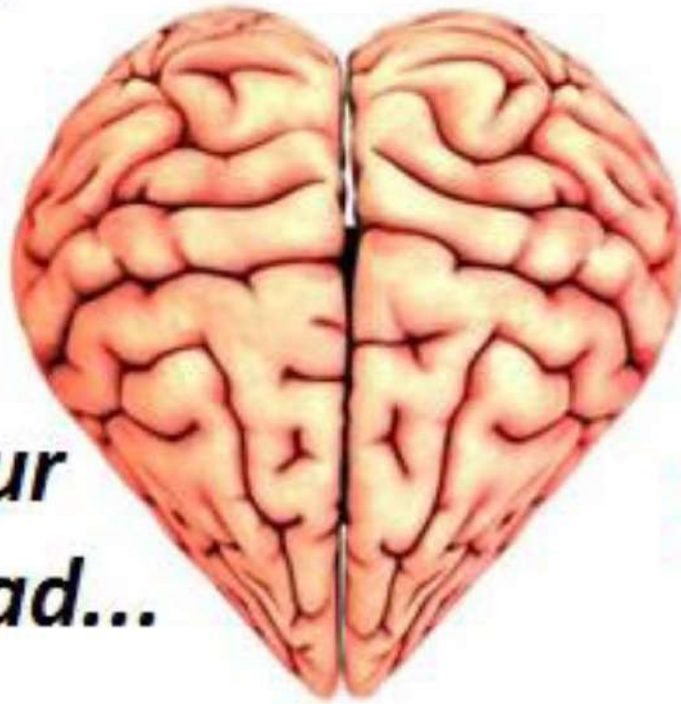
Mozog a láska – Stav rozchodu



Porovnanie mozgovej neuroaktivity u **zalúbených** vs. ľudí po **rozchode** (fMRI).

Dear Heart,

***It's All
In Your
Head...***



***Sincerely,
Brain***



Love is a matter
of chemistry; sex is
a matter of
physics.

Včasná detekce rakoviny na základě lipidomické analýzy

Michal Holčapek

Katedra analytické chemie, Fakulta Chemicko-Technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: michal.holcapek@upce.cz

Early Detection of Cancer Based on Lipidomic Analysis

Včasná detekce rakoviny na základě lipidomické analýzy

Michal Holčapek & coworkers

*University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Department of Analytical Chemistry
Czech Republic
<http://holcapek.upce.cz/>*



Střední průmyslová škola chemická Pardubice, August 24, 2023

Milestones of My Career: First Half („Plant Oils“)



Master degree 1995

1997 Award “Price for chemistry” followed by research stay in France

PhD. degree 1999

1999 Introduction of new subject „Mass spectrometry in organic analysis“

First grant as PI from GAČR 2000

2003 Associate professor

Head of Czech MS group and national representative at IMSF 2005

2009 Professor of analytical chemistry



History of LC/MS at University of Pardubice

- **1995** – installation of first bench-top single quad HPLC/MS system (Waters) in the Czech Republic - group of prof. P. Jandera
 - I started my PhD. and was responsible for this system
- **1999** – ion trap (Bruker) for LC/MS
- **2003** – QTOF (Bruker) for LC/MS
- **2013** – start of **ERC CZ project**: Orbitrap (Thermo) incl. MALDI MSI, UHPSFC - Synapt QTOF incl. TWIMS (Waters), QTRAP 6600 (Sciex), 2D-UHPLC/MS (Agilent/Bruker), GC/MS (Agilent), BSL 2 lab for processing of biological samples
- **2017** – Xevo QTOF (Waters)
- **2020** – QqQ (Waters)
- Now other LC/MS systems installed at Dpt. of analytical chemistry (KAICH) and biology (KBBV)

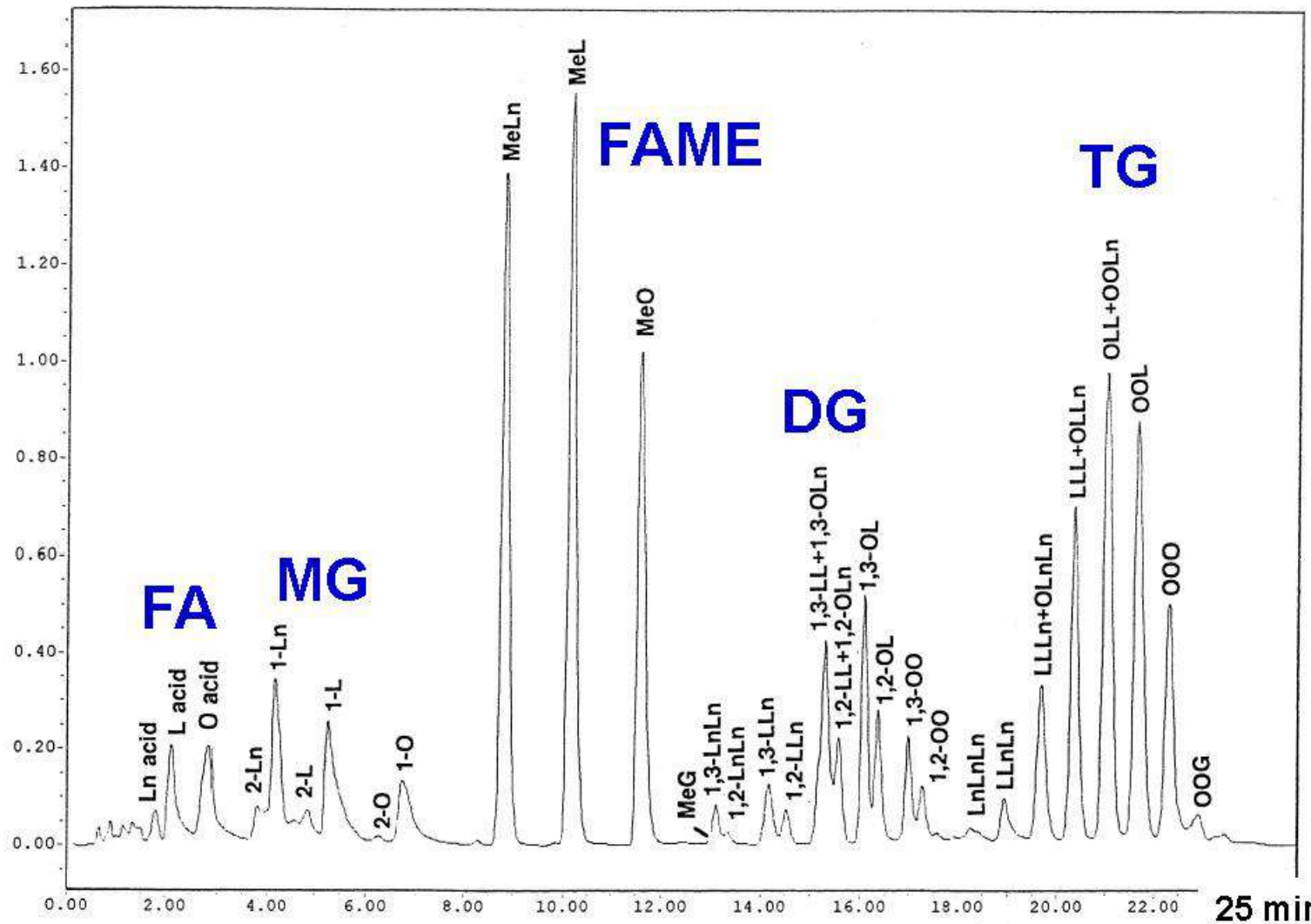
Historie pořádání Škol hmotnostní spektrometrie

- **22. ročník Školy MS** - 5.-10. 9. 2021, hotel Srní, Šumava, vedoucí akce M. Holčapek
- **21. ročník Školy MS** - 13.-18. 9. 2020, hotel Srní, Šumava, vedoucí akce M. Holčapek
- **20. ročník Školy MS** - 9.-13. 9. 2019, hotel Horal, Špindlerův Mlýn, vedoucí akce L. Nováková
- **19. ročník Školy MS** - 10.-14. 9. 2018, hotel Horal, Špindlerův Mlýn, vedoucí akce L. Nováková
- **18. ročník Školy MS** - 11.-15. 9. 2017, hotel Harmonie, Luhačovice, vedoucí akce M. Polášek
- **17. ročník Školy MS** - 4.-9. 9. 2016, hotel Harmonie, Luhačovice, vedoucí akce M. Polášek
- **16. ročník Školy MS** - 13.-18. 9. 2015, Wellness Hotel Frymburk, vedoucí akce J. Preisler
- **15. ročník Školy MS** - 14.-19. 9. 2014, Wellness Hotel Frymburk, vedoucí akce J. Preisler
- **14. ročník Školy MS** - 16.-20. 9. 2013, Priessnitzovy léčebné lázně, Jeseník, 254 účastníků, vedoucí akce J. Cvačka
- **13. ročník Školy MS** - 2.-7. 9. 2012, Srní-Kašperské Hory, 227 účastníků, vedoucí akce M. Holčapek
- **12. ročník Školy MS** - 12.-16. 9. 2011, Srní-Kašperské Hory, 208 účastníků, vedoucí akce M. Holčapek
- **11. ročník Školy MS** - 20.-24. 9. 2010, Pec pod Sněžkou, 218 účastníků, vedoucí akce M. Holčapek
- **10. ročník Školy MS** - 14.-18. 9. 2009, Seč-Ústupky, 155 účastníků, vedoucí akce M. Holčapek
- **9. ročník Školy MS** - 22.-26. 9. 2008, Seč-Ústupky, 160 účastníků, vedoucí akce M. Holčapek
- **8. ročník Školy MS** - 10.-14. 9. 2007, MY hotel, Lednice, 176 účastníků, vedoucí akce J. Čáslavský
- **7. ročník Školy MS** - 27. 9.-1. 10. 2004, Červenohorské sedlo, Jeseníky, 163 účastníků, vedoucí akce V. Havlíček
- **6. ročník Školy MS** - 14.-18. 10. 2002, Červenohorské sedlo, Jeseníky, 150 účastníků, vedoucí akce V. Havlíček
- **5. ročník Školy MS** - 28.-30. 4. 1999, MBÚ AV ČR, Praha, 110 účastníků, vedoucí akce V. Havlíček
- **Interpretační kurz** - květen 1997, MBÚ AV ČR, Praha, 90 účastníků, vedoucí akce V. Havlíček
- **4. ročník Školy MS** - 18.-22. 3. 1996, Chlum u Třeboně, 120 účastníků, vedoucí akce V. Havlíček
- **3. ročník Školy MS** - 24.-28. 9. 1990, Klučenice, 30 účastníků, vedoucí akce M. Ryska
- **2. ročník Školy MS** - září 1987, Klučenice, 30 účastníků, vedoucí akce M. Ryska
- **1. ročník Školy MS** - 24.-28. 11. 1986, Seč, 25 účastníků, vedoucí akce M. Ryska
- **3. ročník Školy HPLC/MS** - 29. 8.-2. 9. 2005, Doubice, vedoucí akce M. Holčapek
- **2. ročník Školy HPLC/MS** - 22.-25. 9. 2003, Pardubice, vedoucí akce M. Holčapek
- **1. ročník Školy HPLC/MS** - 5.-7. 11. 2001, Pardubice, vedoucí akce M. Holčapek

<https://holcapek.upce.cz/skoly-ms-archiv.php>

NARP-LC/APCI-MS of Acylglycerols in Biodiesel

- 1999: started with HPLC/APCI-MS analysis of biodiesel from rapeseed oil



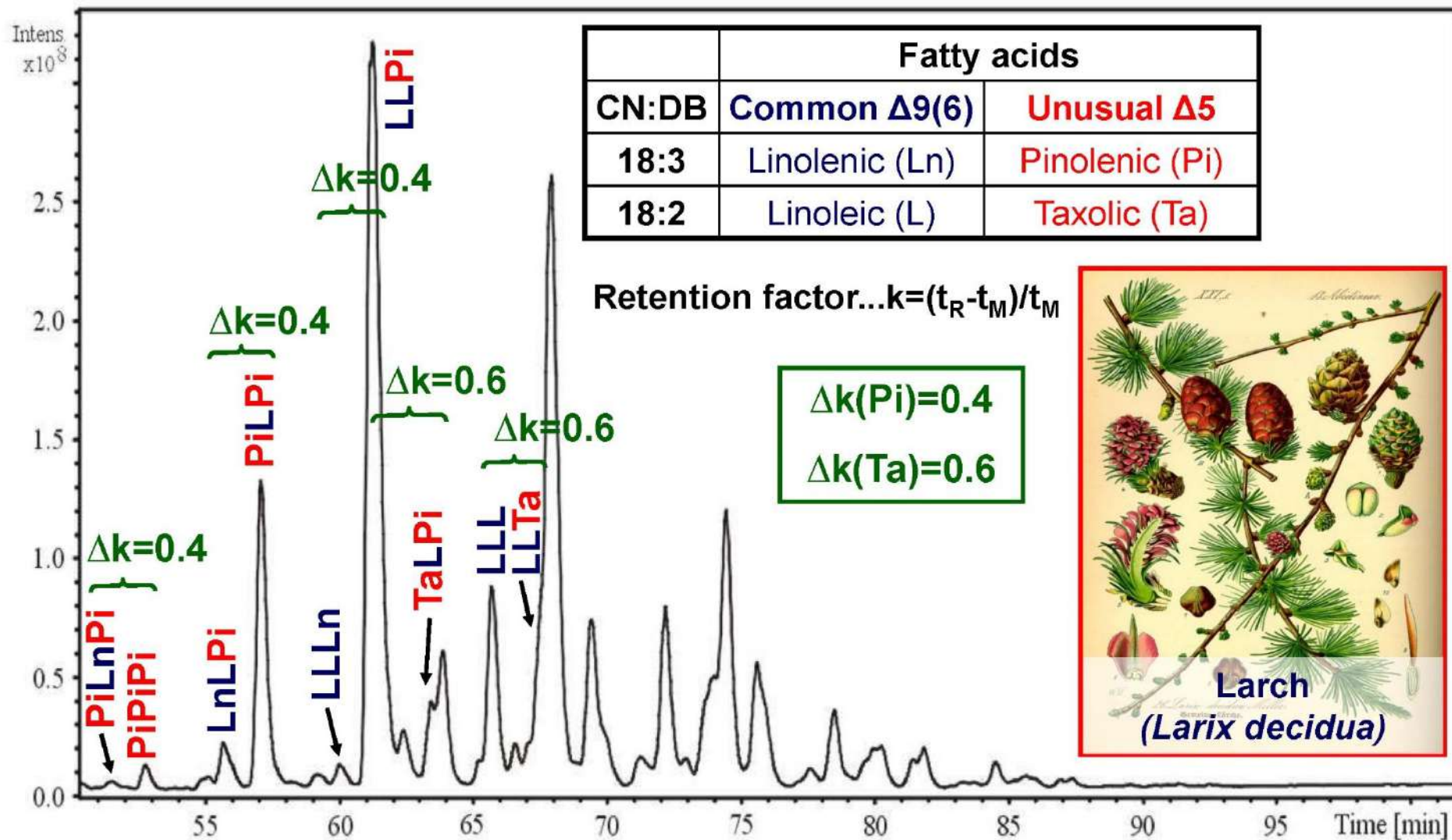
M. Holčapek et al., J. Chromatogr. A 858 (1999) 13

(>260 citations)

Separation of Various Types of TG Isomers

- **Different length of individual fatty acyls**
- **Different distribution and position(s) of DB**
- **Different geometry of DB**
- **Different positions on glycerol skeleton (regioisomers)**
- **Enantiomers**

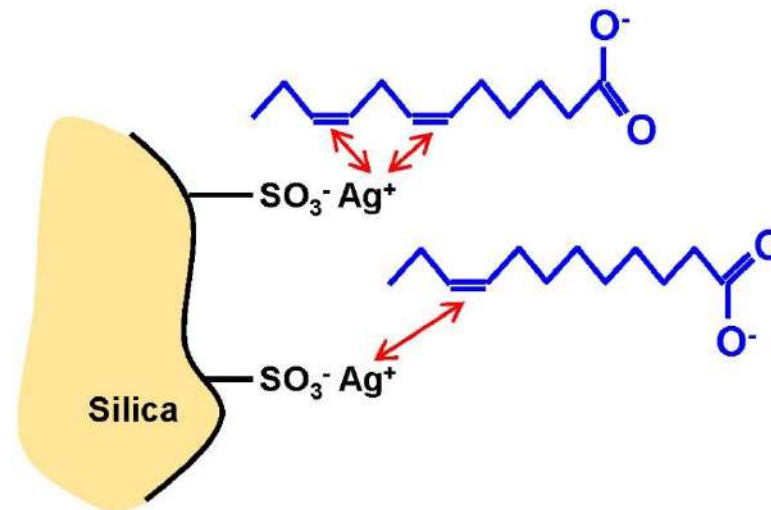
NARP-LC/APCI-MS Analysis of Conifer Seed Oils



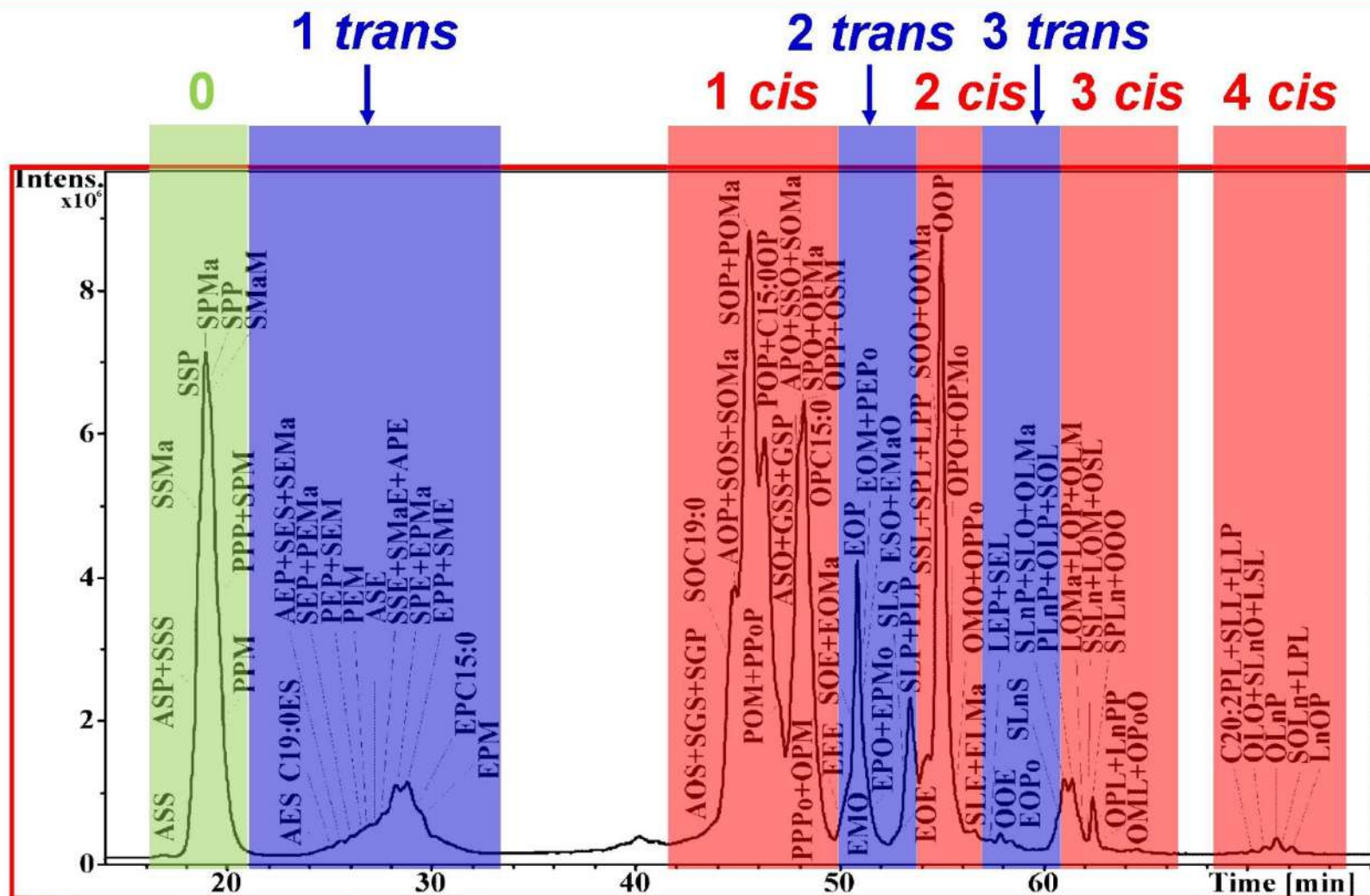
M. Lisa et al., J. Chromatogr. A 1146 (2007) 67

Different Geometry of DB: Silver-Ion LC/MS

- Reversible interactions of Ag^+ with DB
- More DB = higher retention
- Special silver-ion chromatographic columns (cation exchanger)
- Resolution – *cis* and *trans* isomers
 - regioisomers
 - double bond positional isomers



Silver-Ion LC/MS of TG: cis/trans Isomers



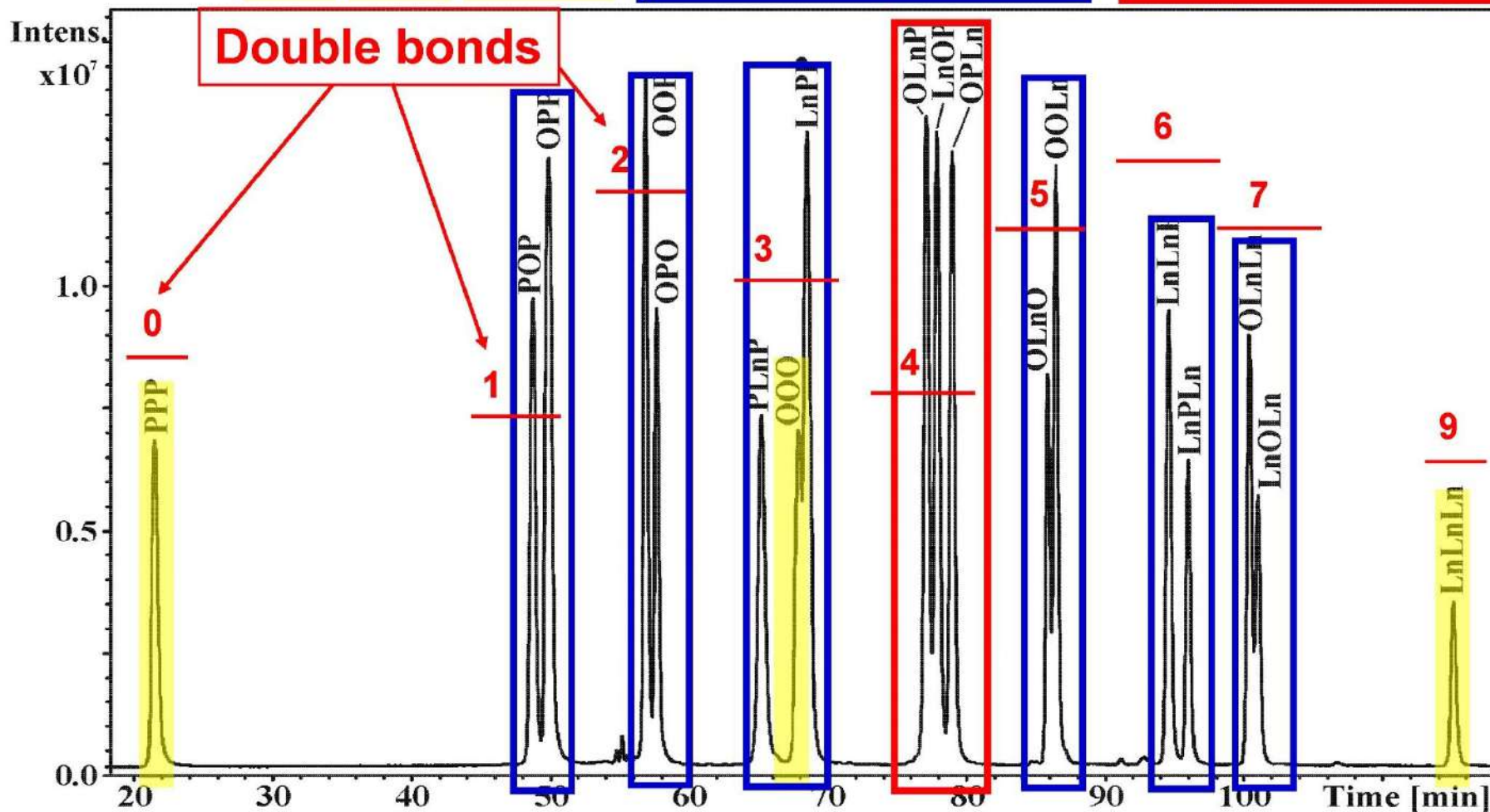
- **Conditions:** 3 columns ChromSpher (250*4.6 mm, 5 μ m, Varian) connected in series, 1 mL/min, 25 $^{\circ}$ C, 1 μ L, hexane / 2-propanol / acetonitrile gradient

M. LÍsa et al., J. Chromatogr. A 1218 (2011) 7499

Silver-ion HPLC/APCI-MS of TG Regioisomers

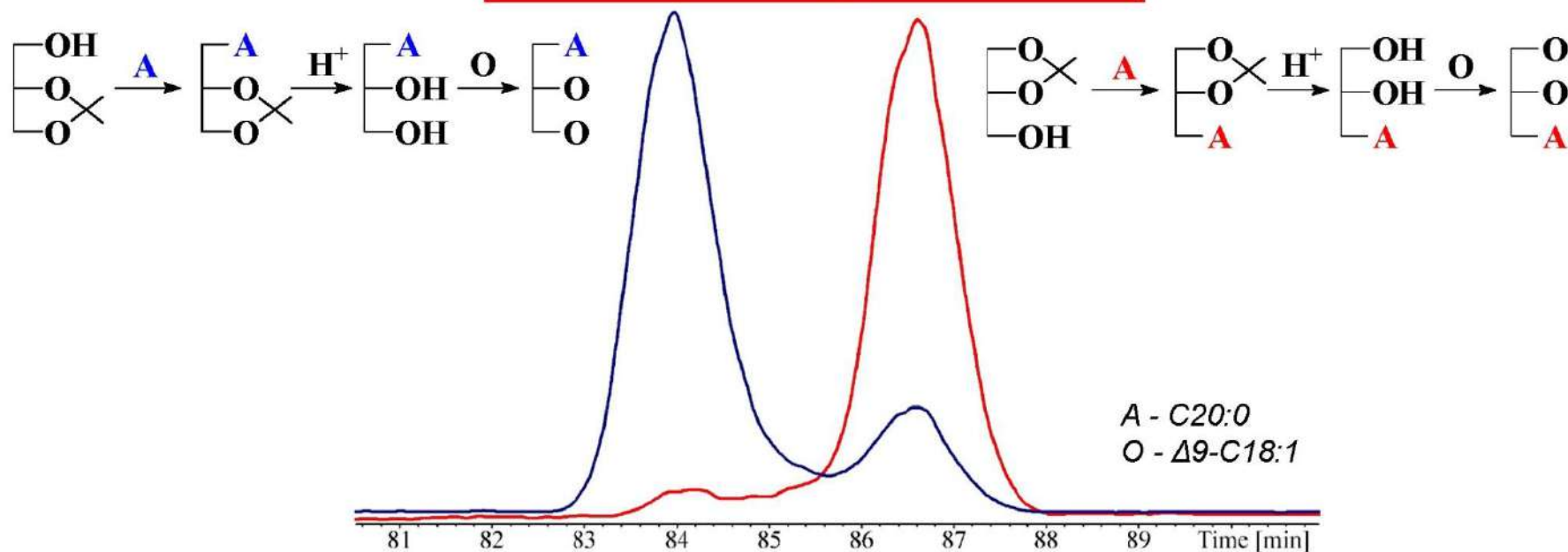
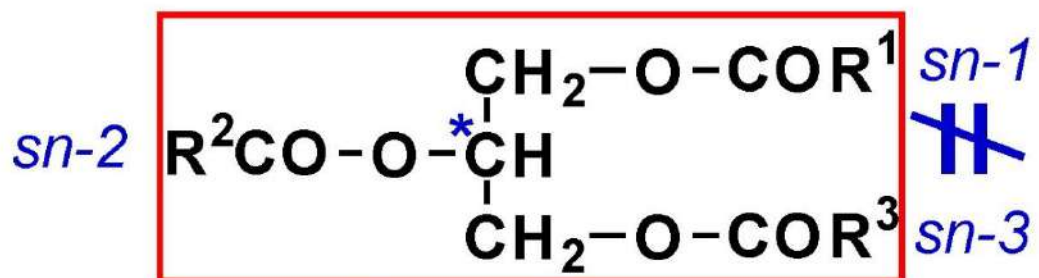
- Silver-ion LC/MS of regioisomeric TG and their synthesis

Products: initial PPP, OOO, LnLnLn + 6 regioisomeric doublets + 1 regioisomeric triplet



M. Lisa et al., Anal. Chem. 81 (2009) 3903

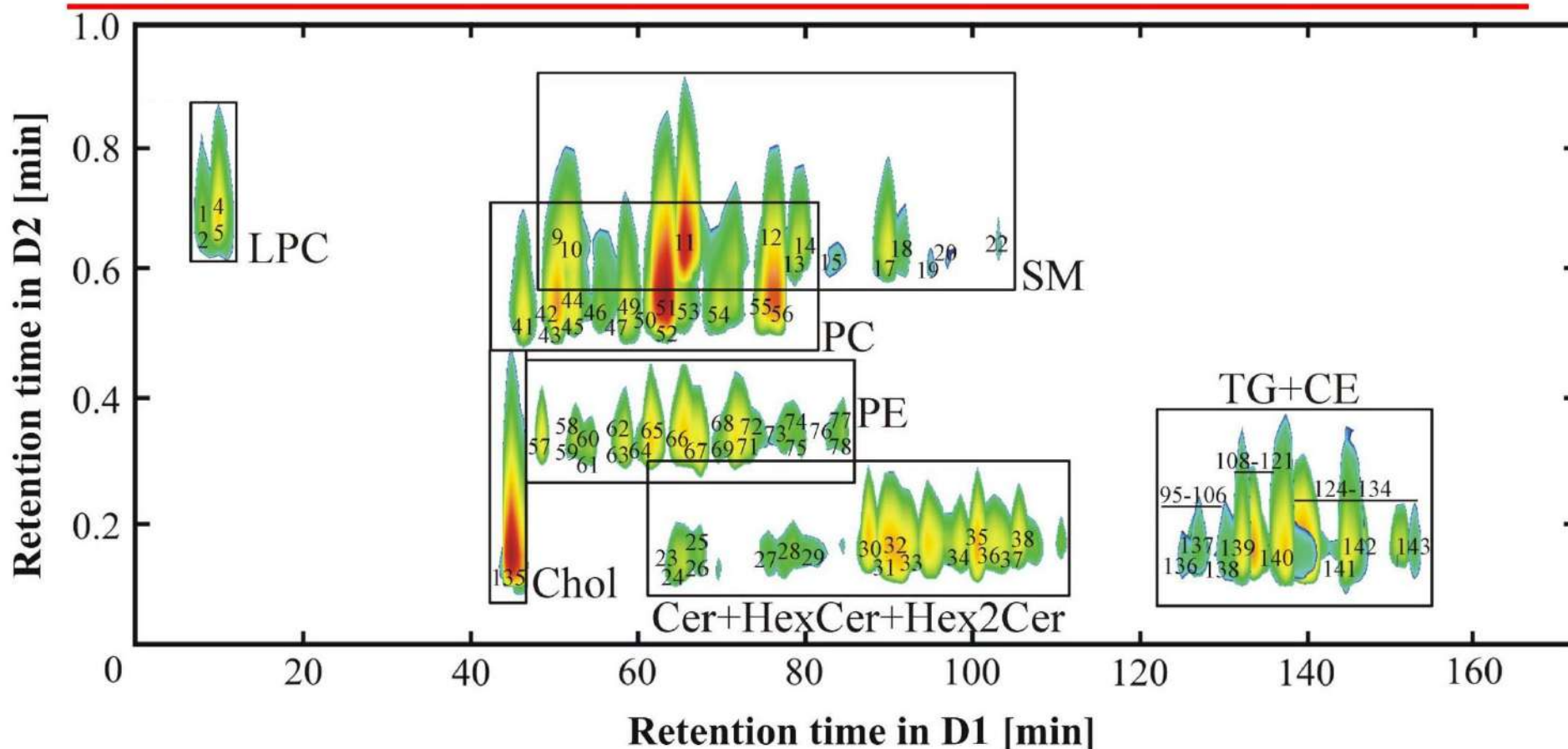
Chiral HPLC/APCI-MS of TG Enantiomers



- Conditions:** cellulose-tris-(3,5-dimethylphenylcarbamate) (2 x 250*4.6 mm, 3 μm, Lux Cellulose-1, Phenomenex), hexane - 2-propanol gradient

M. Lísa, M. Holčapek, *Anal. Chem.* 85 (2013) 1852

Comprehensive RPxHILIC-LC/MS of Porcine Brain



- **1D conditions:** Acquity BEH C18 (150 x 1 mm, 1.7 μm , Waters), 20 $\mu\text{L}/\text{min}$, 25°C, gradient of aqueous ammonium acetate and acetonitrile/2-propanol
- **2D conditions:** Cortecs HILIC column (50 x 3 mm, 2.7 μm , Waters), 5 mL/min, 40°C, gradient of acetonitrile - aqueous ammonium acetate

M. Holčapek et al., Anal. Bioanal. Chem. 407 (2015) 5033

Milestones of My Career: Second Half (Lipidomics)

Book "Extreme Chromatography: Faster, Hotter, Smaller", AOCS 2011

ERC CZ grant: „MS in Cancer Research: Lipid Biomarkers for Early Diagnostics“

Power List for Top 100 most influential people in the world of analytical science 2013

2017 Chairman of HPLC 2017 Prague

Journal editor of TrAC - Trends Anal. Chem. 2019

2019 Vice-president of International Lipidomics Society

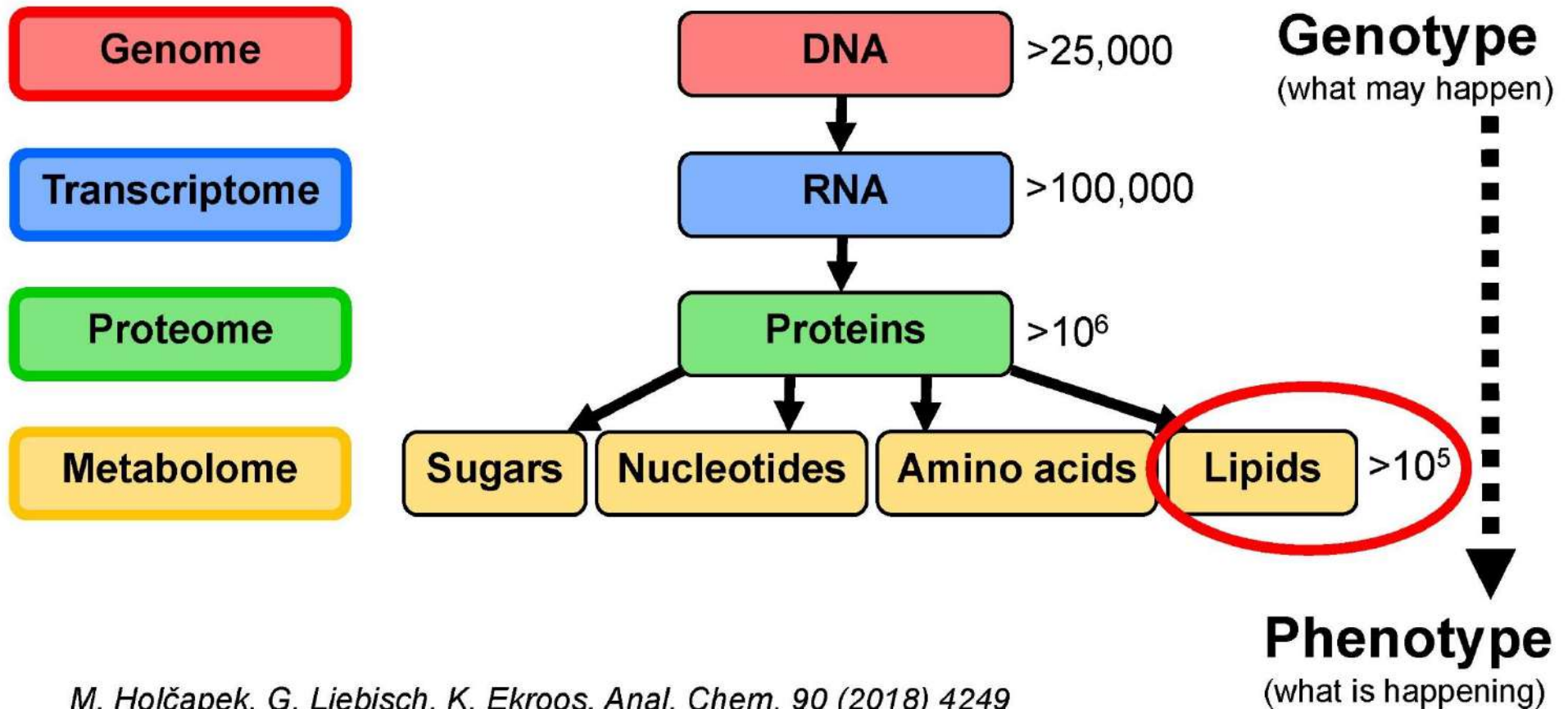
European patent "A method of diagnosing pancreatic cancer based on lipidomic analysis of a body fluid" 2020

2022 Nat. Com. "Lipidomic profiling of human serum enables detection of pancreatic cancer"

ERC Advanced: Oncolipidomics: Why is Lipidomic Dysregulation Pattern in Blood Similar for Various Cancers? 2023

Lipidomics in Omics Cascade

- **Lipidomics** – qualitative/quantitative analysis of “all lipids” (lipidome) in biological systems (cell, tissue, body fluid, or organism) at given time
- **Dynamic changes of lipidome** in biological systems

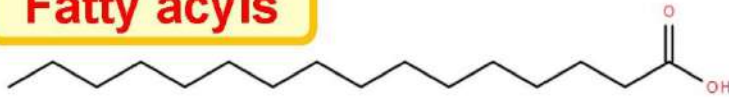


M. Holčapek, G. Liebisch, K. Ekroos, Anal. Chem. 90 (2018) 4249

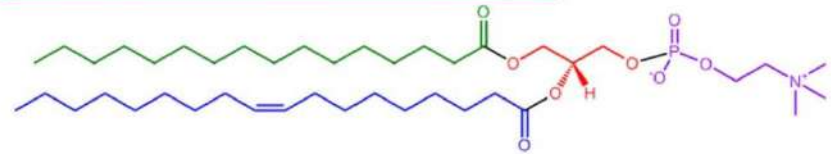
Lipid Classification System (Lipid MAPS)

- 8 main categories (mostly only 5 are studied in generic workflows)

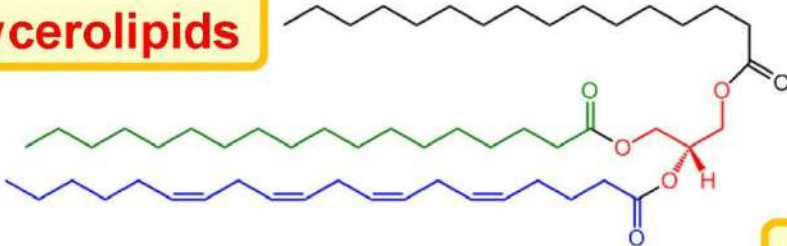
Fatty acyls



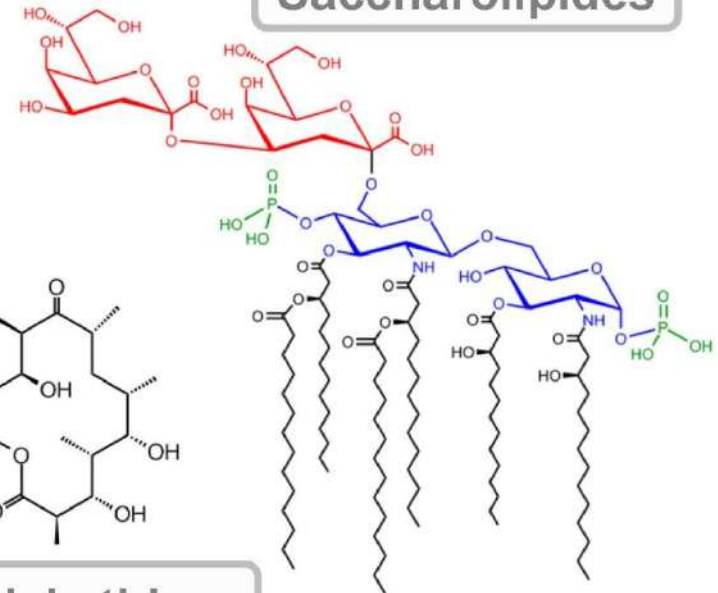
Glycerophospholipids



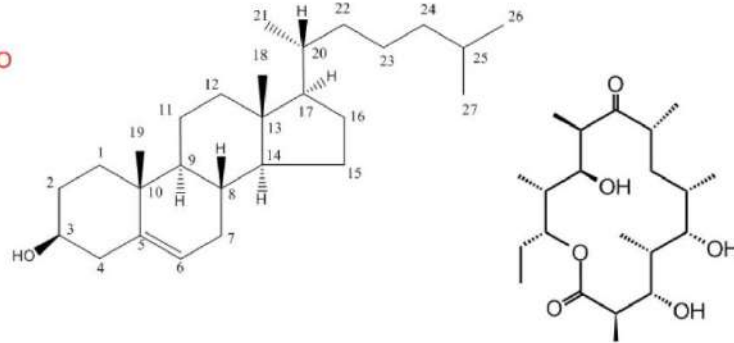
Glycerolipids



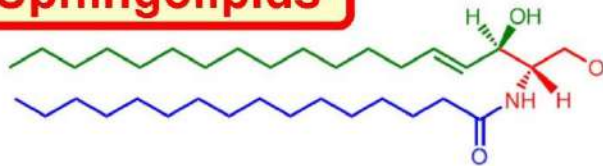
Saccharolipides



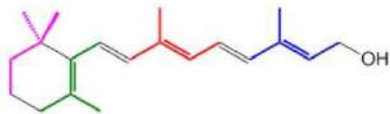
Sterols



Sphingolipids



Prenols



Polyketides

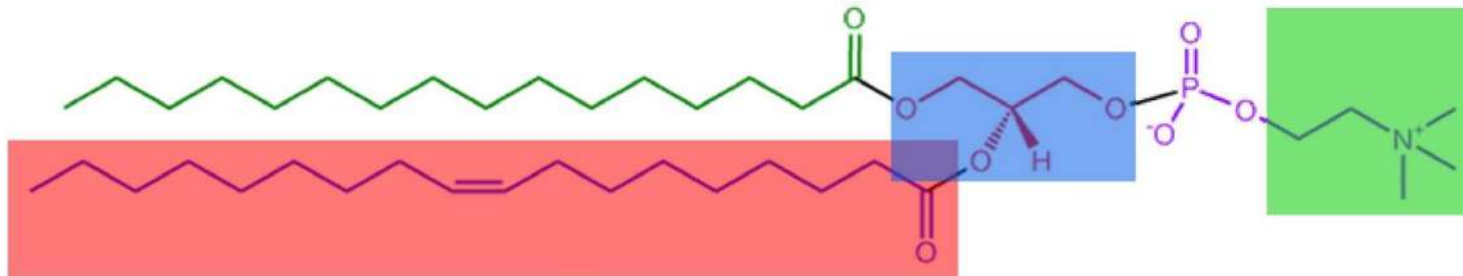
E. Fahy et al., J. Lipid Res. 50 (2009) S9-S14, <http://www.lipidmaps.org/>

Complexity of Lipidome

Glycerol

- Different positions of fatty acyl chains
- Regioisomers ($R^1R^2R^1$ vs. $R^2R^1R^1/R^1R^1R^2$)
- Enantiomers ($R^1R^1R^2$ vs. $R^2R^1R^1$)

Example: Glycerophospholipids



Aliphatic chains (hydrophobic part)

- Acyl (-OCO-R)
- Alkyl (-O-CH₂-R, ether)
- Alkenyl (-OCH=CH-R, plasmalogen)
- Chain length
- Linear vs. branched
- Saturated vs. mono/polyunsaturated
- cis- vs. trans- double bonds
- Positions of double bonds

Polar head groups (hydrophilic part)

- H - phosphatidic acid (PA)
- CH₂CH₂N(CH₃)₃⁺ - choline (PC)
- CH₂CH(CO₂)NH₃⁺ - ethanolamine (PE)
- CH₂CH(CO₂)-NH₃⁺ - serin (PS)
- CH₂CH(OH)CH₂OH - glycerol (PG)

Lipidomics: Workflow of Lipidomic Quantitation

1/ Sample collection
(biological fluids)

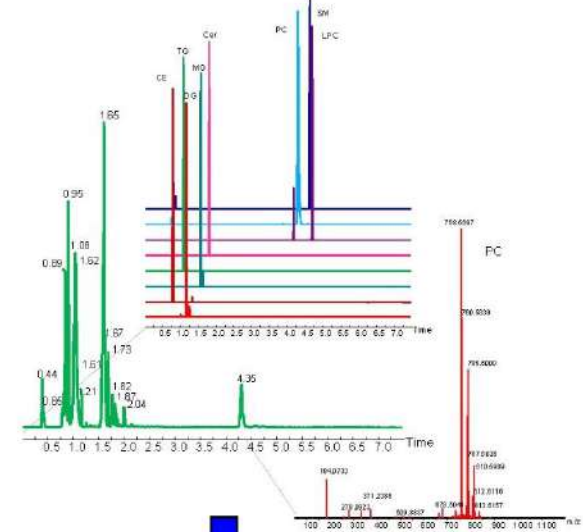


2/ Sample preparation
(liquid-liquid extraction)

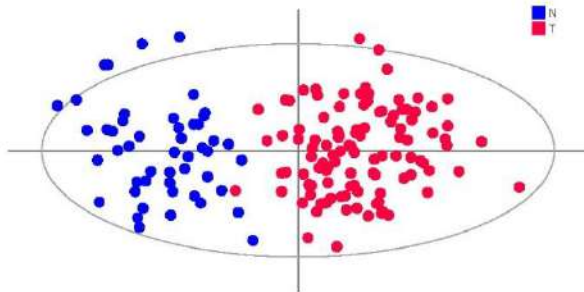


+ internal standards

3/ MS analysis (UHPSFC, UHPLC, shotgun, MALDI)



5/ Multivariate data analysis
(PCA, OPLS, S-plot, box plots)



4/ Data processing
(LipidQuant)

		Intensity	sample 1	sample 2	sample 3
raw data	m/z				
		756.5504	18405	19025	84862
		758.5883	3474606	3367948	6039620
		780.5817	1808527	1786268	2718620
		782.5883	88877	90202	123825
Identification	m/z accurate				
		756.5538			
		758.5895			
		780.5851			
		782.6008			
Quantification					

Lipidomic Quantitation: Internal Standards

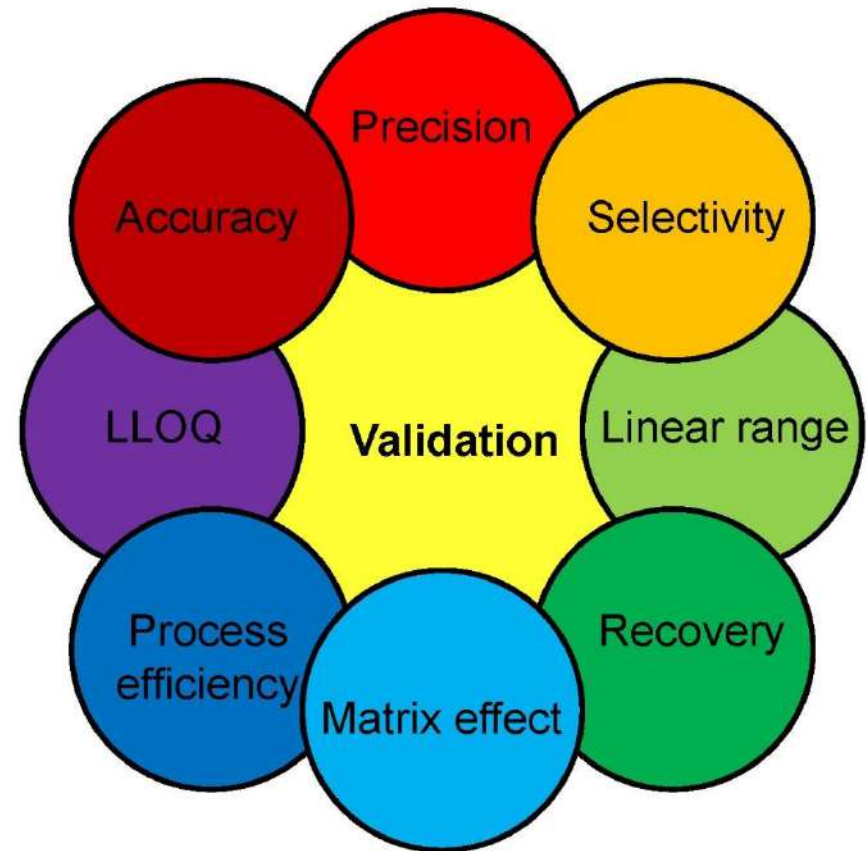
Sterols	Glycerolipids	Phospholipids		Sphingolipids
Chol (d7)	MG 19:1	PC 14:0/14:0	PG 14:0/14:0	SM d18:1/12:0
CE 16:0 (d7)	MG 18:1 (d7)	PC 15:0/18:1 (d7)	LPG 14:0	SM d18:1/18:1 (d9)
	DG 15:0/18:1 (d7)	PC 22:1/22:1	PS 14:0/14:0	Cer d18:1/12:0
	DG 12:1/12:1	PC 22:0/22:0	LPS 17:1	Cer d18:1/17:0
Fatty acyls	DG 18:1/18:1 (d5)	LPC 17:0	PA 14:0/14:0	Cer d18:1(d7)/18:0
FA 18:1 (d9)	TG 15:0/18:1(d7)/18:1	LPC 18:1 (d7)	LPA 14:0	HexCer d18:1/12:0
	TG 19:1/19:1/19:1	PE 14:0/14:0	PI 15:0/18:1 (d7)	Hex2Cer d18:1/12:0
Oxylipins (dx)		PE 15:0/18:1 (d7)		SHexCer d18:1/12:0
		LPE 14:0		

- **1 internal standard (IS) per each lipid class** is a minimum, but better more (nonendogenous lipids – deuterated, shorter, longer, or odd-carbon fatty acyls)
- IS must be **added before sample preparation**
- **IS and analyte should elute as close as possible** (to avoid different matrix effects)

Lipidomic Analysis: Method Validation

- In line with FDA and EMA rules for bioanalytical validations
- Minimum sample set required:

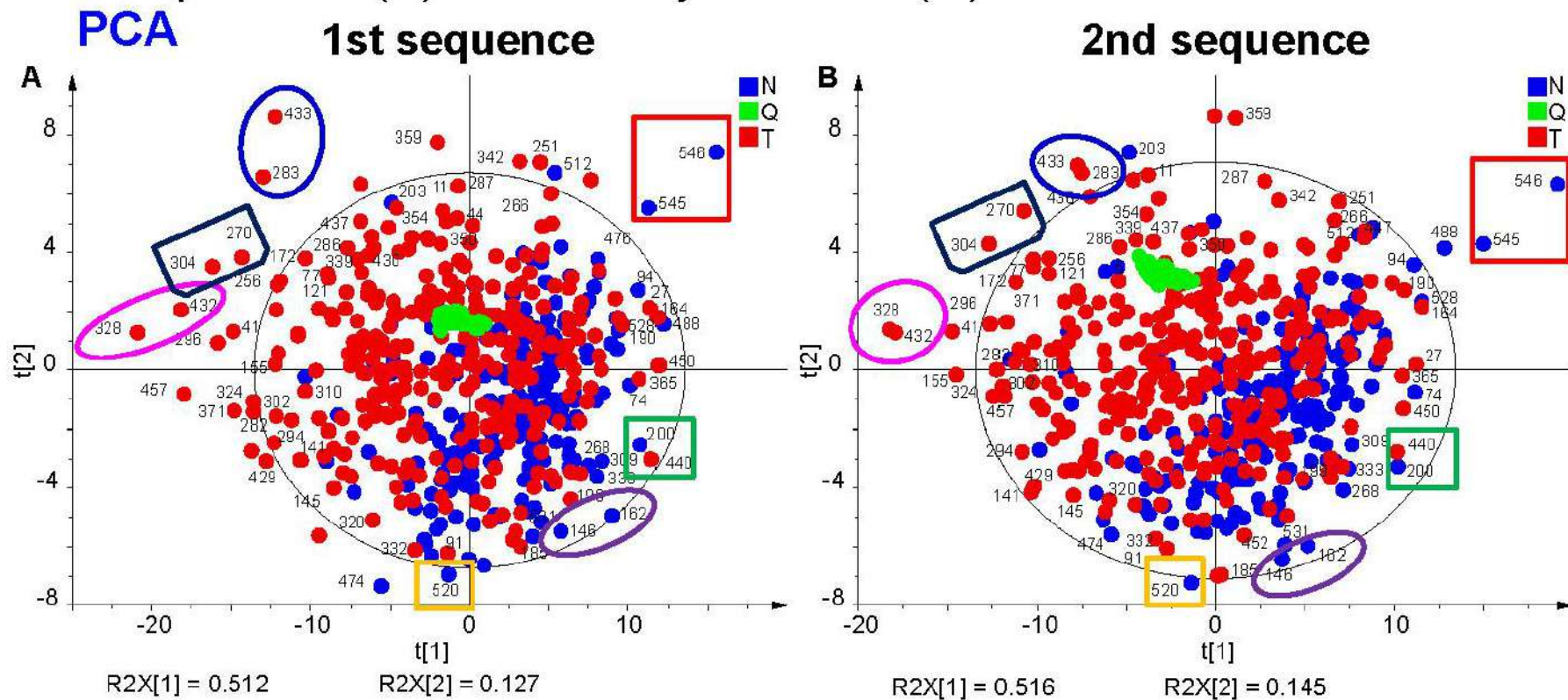
Spike with IS	Extraction		Dilution IS Mix
	before	after	
Low (L)	6	6	6
Medium (M)	6	6	6
High (H)	6	6	6
No spike	6	-	-
Calibration	6	-	-



D. Wolrab et al., Anal. Bioanal. Chem. 412 (2020) 2375

UHPSFC/MS: Repeatability After Months

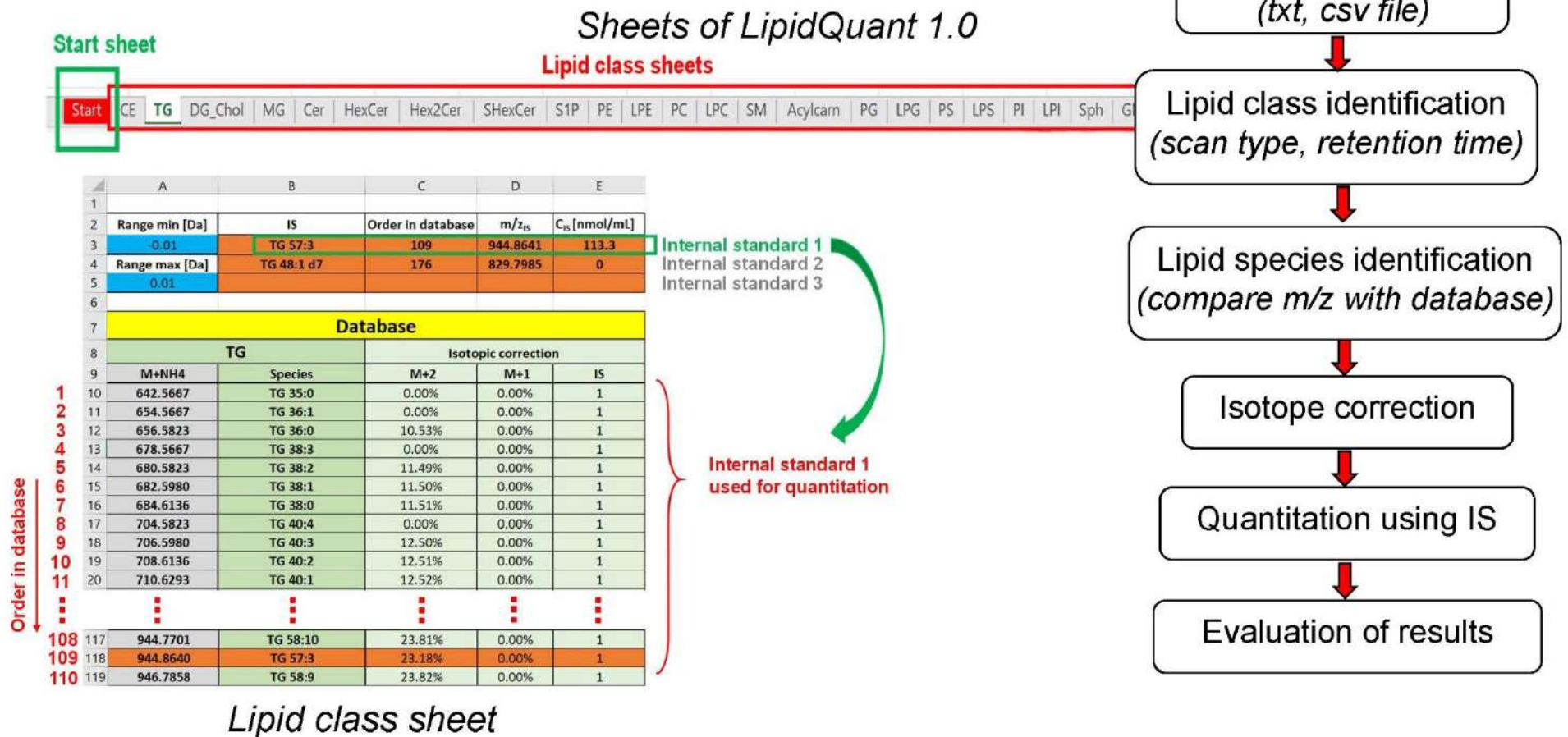
- Measurements repeated after several months
- Same sample extracts
- Different sequence template
- Cancer patients (T) vs. healthy controls (N)



D. Wolrab et al., Sci. Rep. 11 (2021) 20322

LipidQuant 1.0: Automated Data Processing in Lipid Class Separation - MS

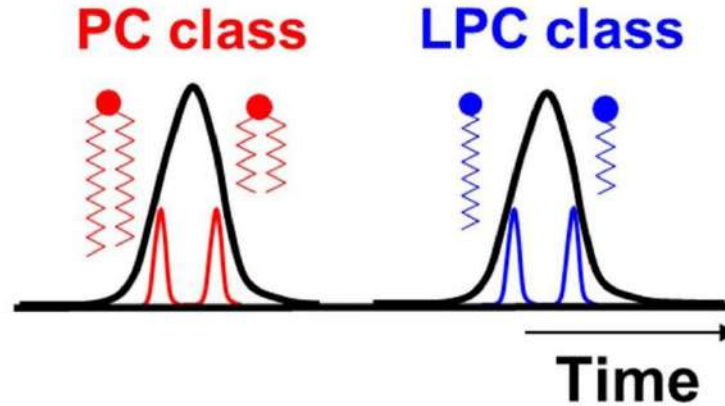
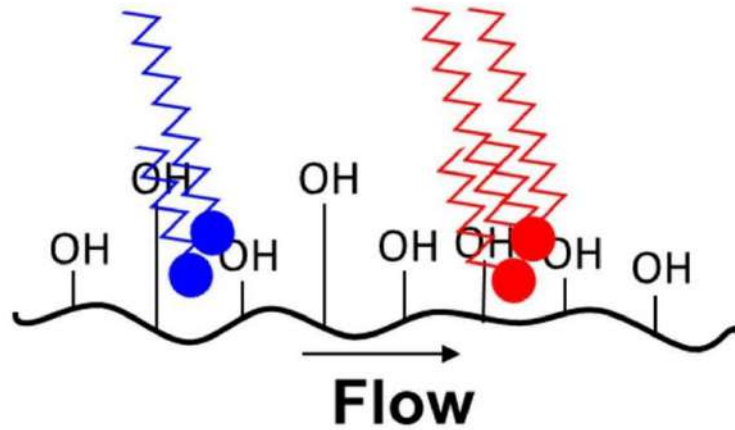
- LipidQuant structure is based on Excel scripts



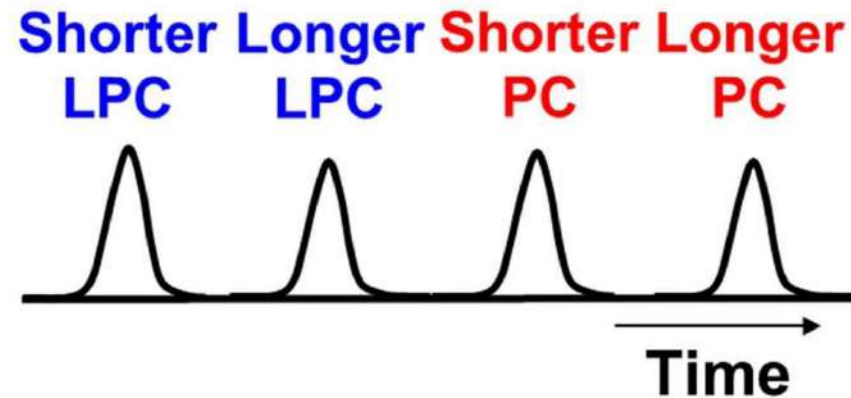
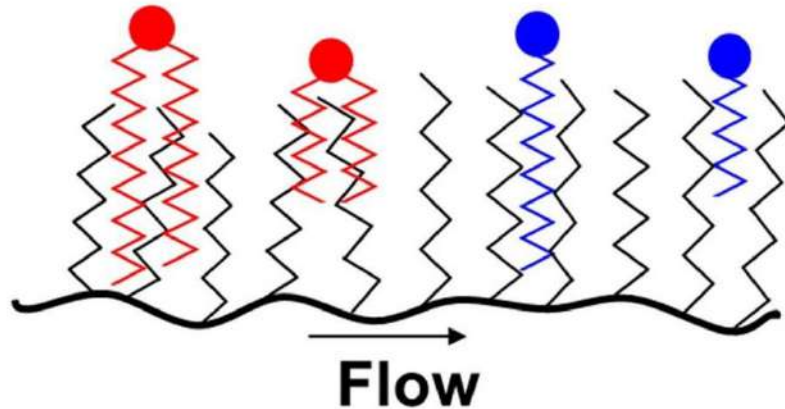
D. Wolrab et al., *Bioinformatics* 37 (2021) 4591
<https://holcapek.upce.cz/lipidquant.php>

Lipid Class vs. Lipid Species Separation

Lipid class separation (HILIC, NP, SFC)



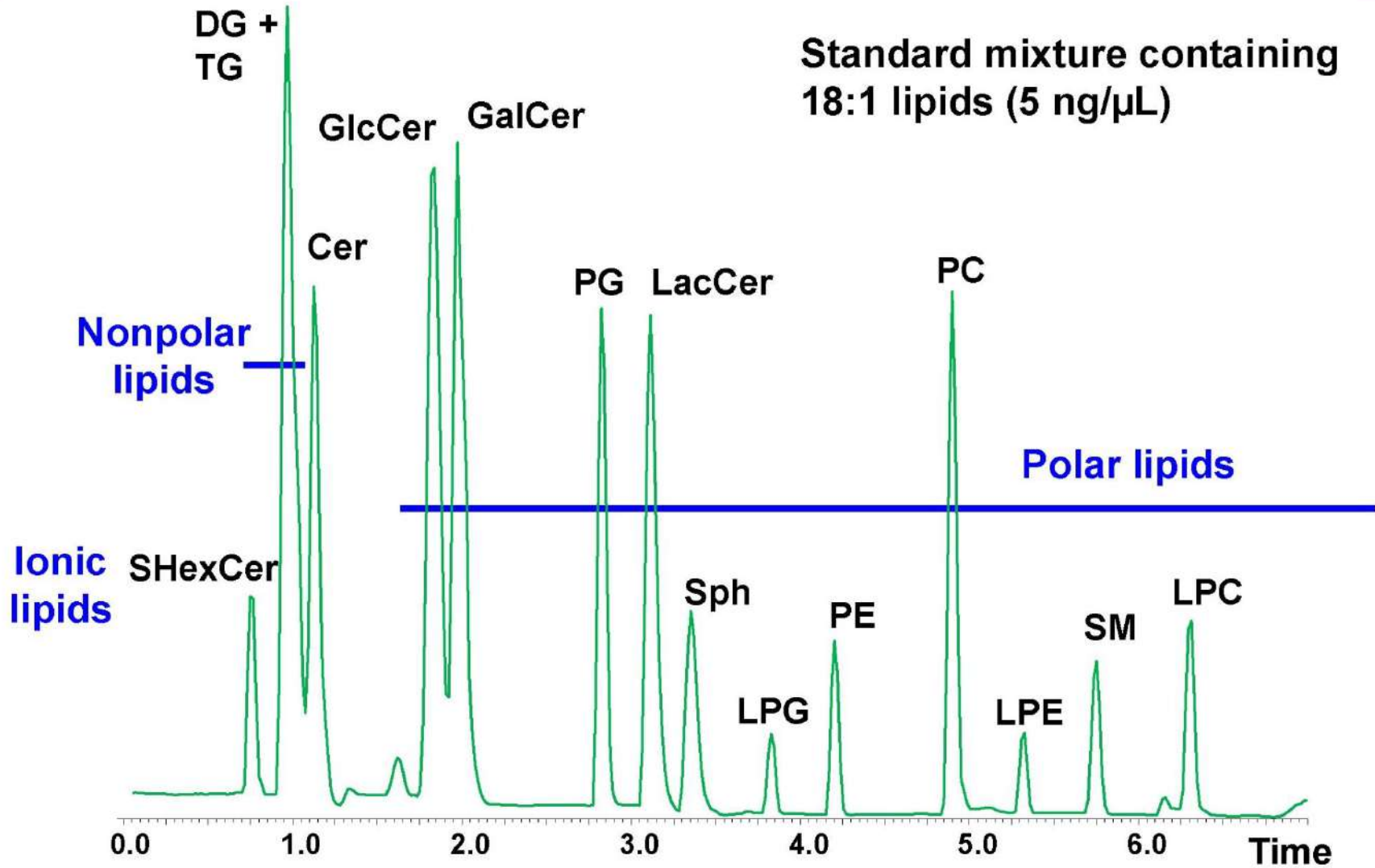
Lipid species separation (RP)



Lipidomic Quantitation: Separation of Classes vs. Species

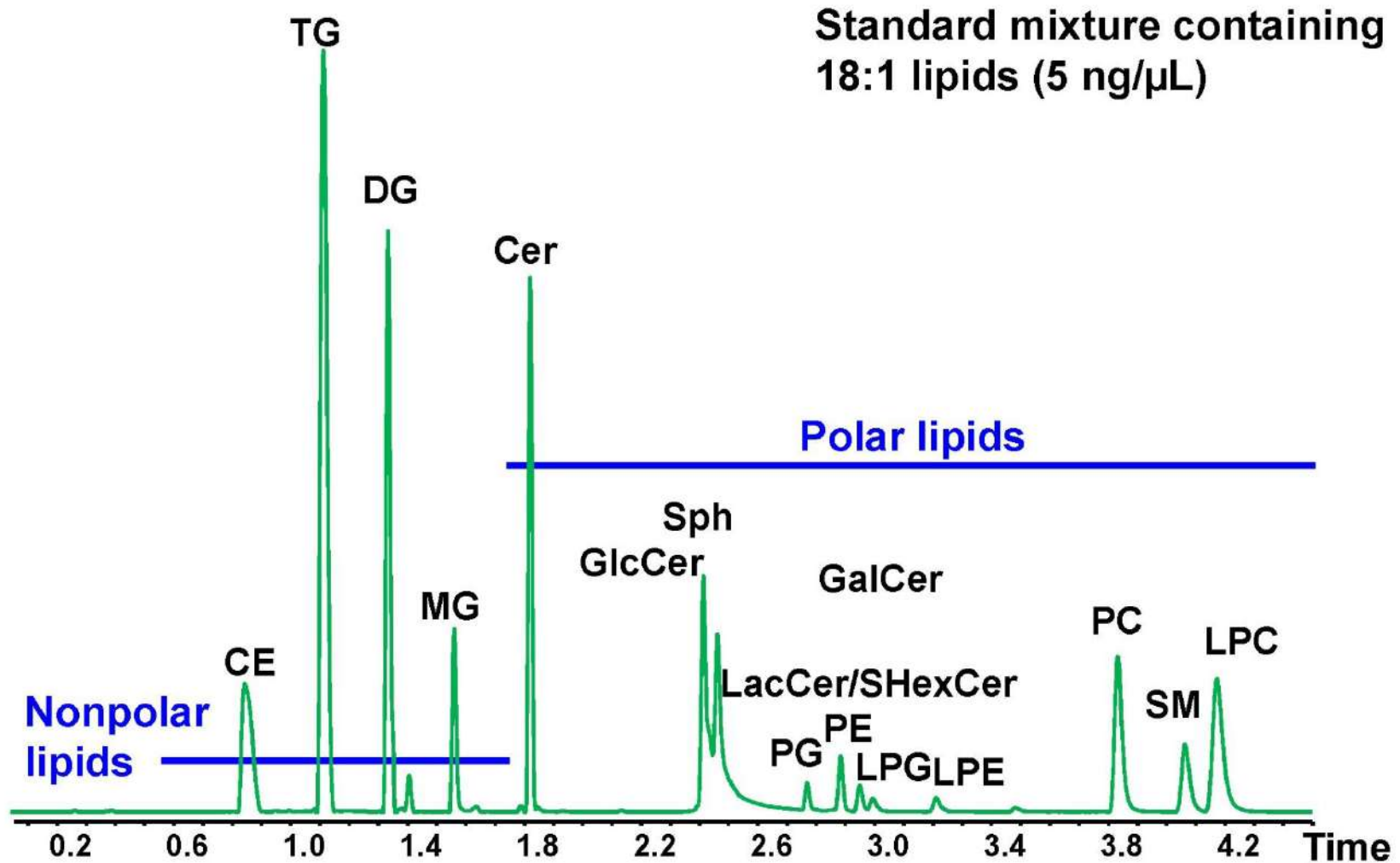
Mode (example)	Advantages	Drawbacks
Class (HILIC-LC/MS, SFC/MS)	<ul style="list-style-type: none">• Coelution of IS and analytes – better quantitation• Easy ID and data processing	<ul style="list-style-type: none">• Only summary formula with carbon number and DB number
Species (RP-LC)	<ul style="list-style-type: none">• Isomeric separation - detection of ca. 2-3 more species	<ul style="list-style-type: none">• Quantitation more demanding – more IS needed• ID more laborious

Lipid Class Separation: HILIC/MS



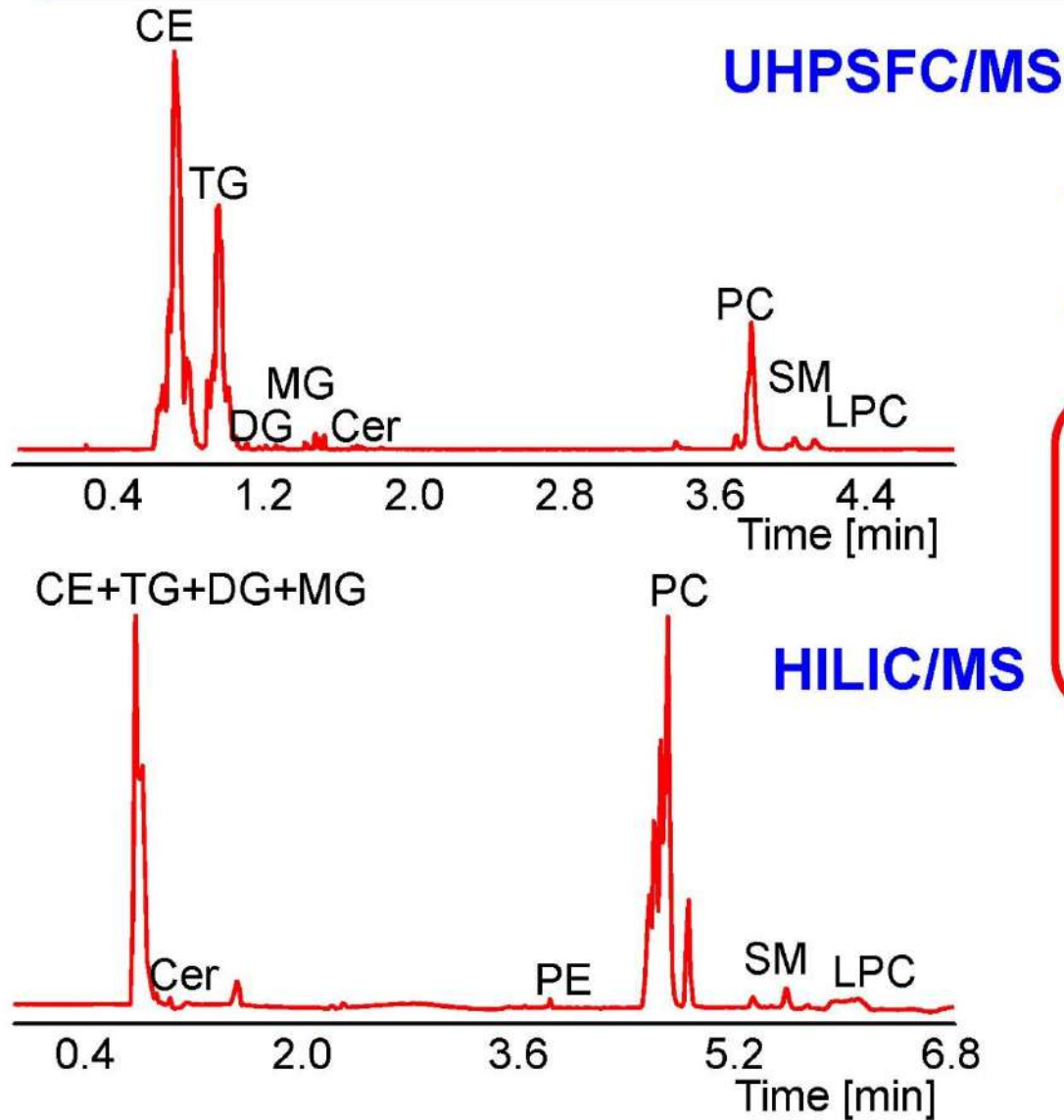
D. Wolrab et al., Anal. Bioanal. Chem. 412 (2020) 2375

Lipid Class Separation: UHPSFC/MS



D. Wolrab et al., Anal. Bioanal. Chem. 412 (2020) 2375

HILIC/MS and UHPSFC/MS: Human Plasma



- **182** quantified lipids from **8** classes
- **155** injections / day

- **Study with 1,000 samples:**
 - Extracted within 7 days
 - Measured within 9 days
 - Processed in 5 days
 - In total 1 month for 1 person

- **135** quantified lipids from **5** classes
- **125** injections / day

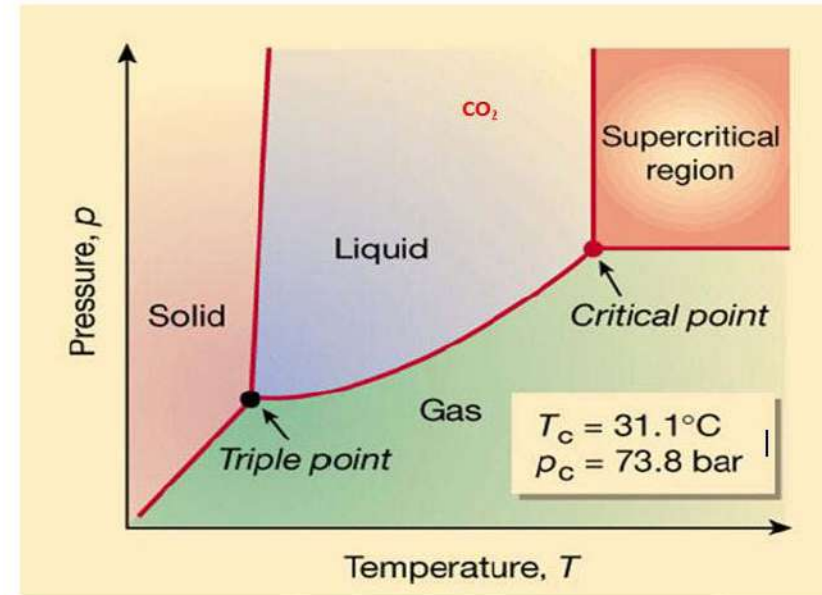
Supercritical Fluid Chromatography (SFC)

Liquid heated above critical temperature T_c and critical pressure p_c (critical point)

- Viscosity is „gas-like“ – low back pressure
- Density is “liquid-like” – good solvent properties
- Difussivity is relatively high – good kinetic performance

SFC properties are a combination of GC and LC

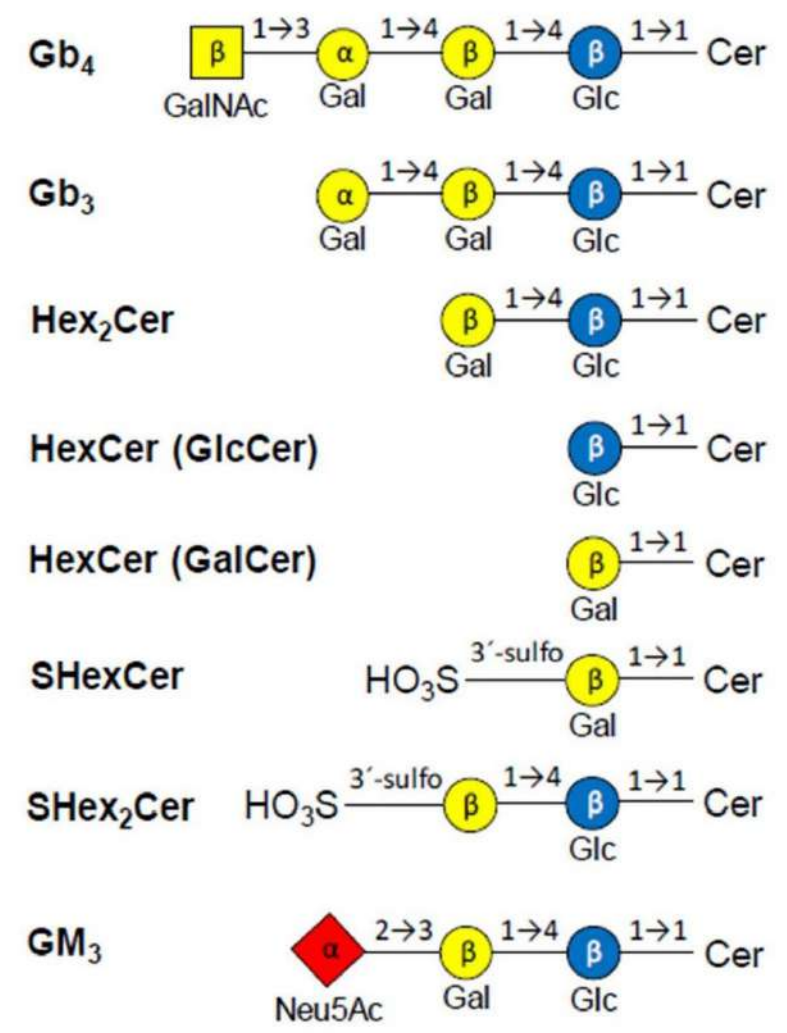
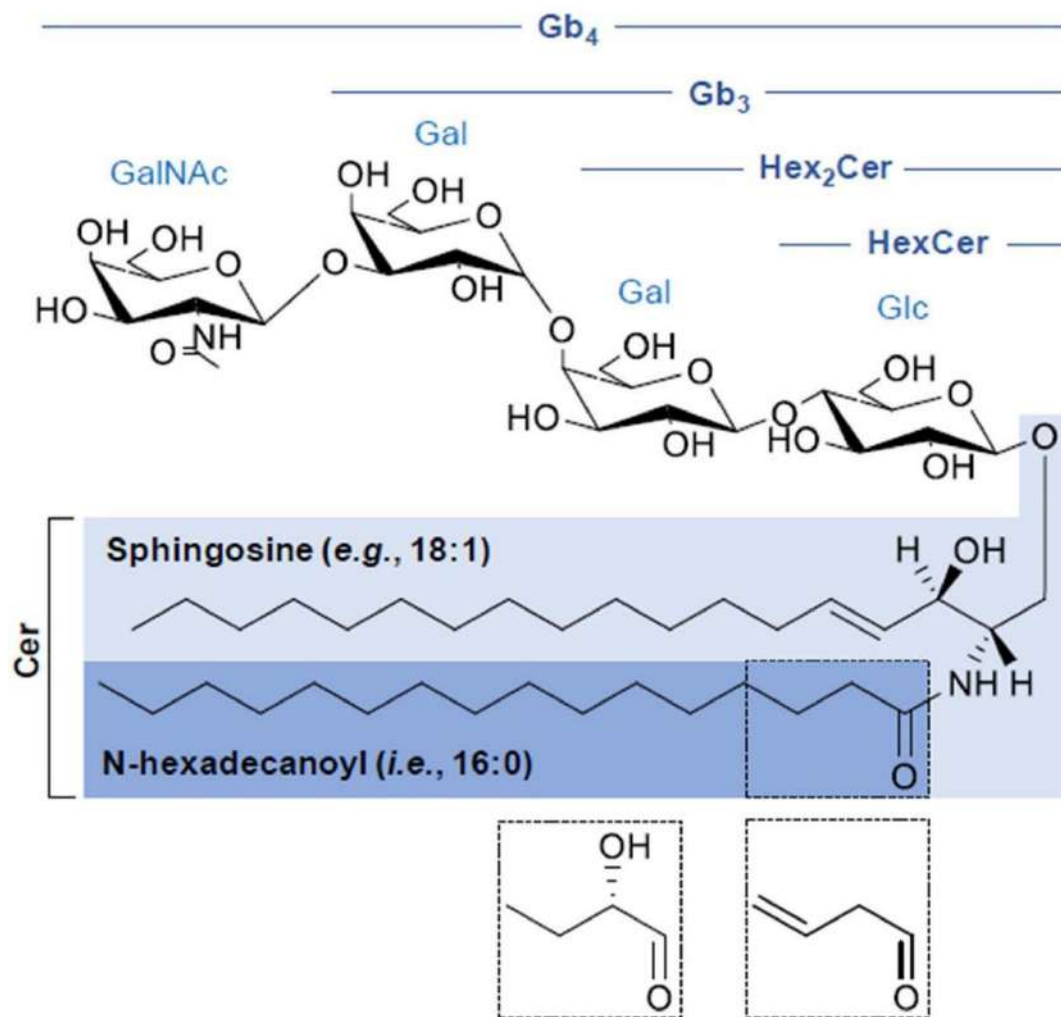
- **Both high resolution and analysis speed**



	Viscosity η [g/cm*s]	Density ρ [g/cm ³]	Difussivity D_m [cm ² /s]
Liquid (1 atm, 25°C)	0.2 – 3 * 10 ⁻²	0.6 – 1.6	0.2 – 2 * 10 ⁻⁵
Supercritical liquid (T_c , P_c)	1 – 3 * 10 ⁻⁴	0.2 – 0.5	0.5 – 4 * 10 ⁻³
Gas (1 atm, 25°C)	1 – 3 * 10 ⁻⁴	0.6 – 2 * 10 ⁻³	1 – 4 * 10 ⁻¹

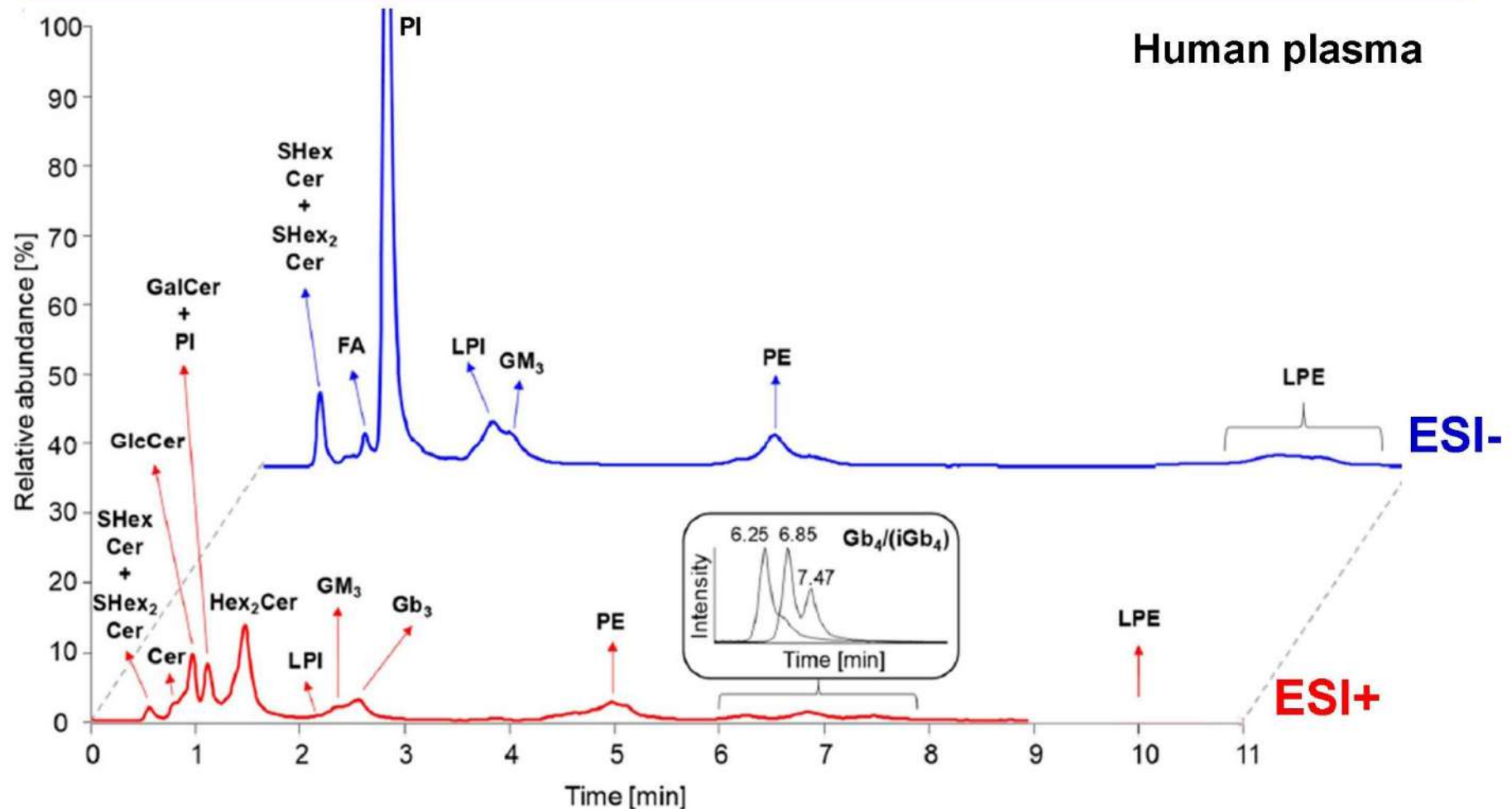
M. Saito, J. Biosci. Bioeng., 115 (2013) 590

HILIC/MS: Neutral & Anionic Glycosphingolipids



K. Hořejší et al., *Metabolites* 11 (2021) 140

HILIC/MS of Cerebrosides and Globosides

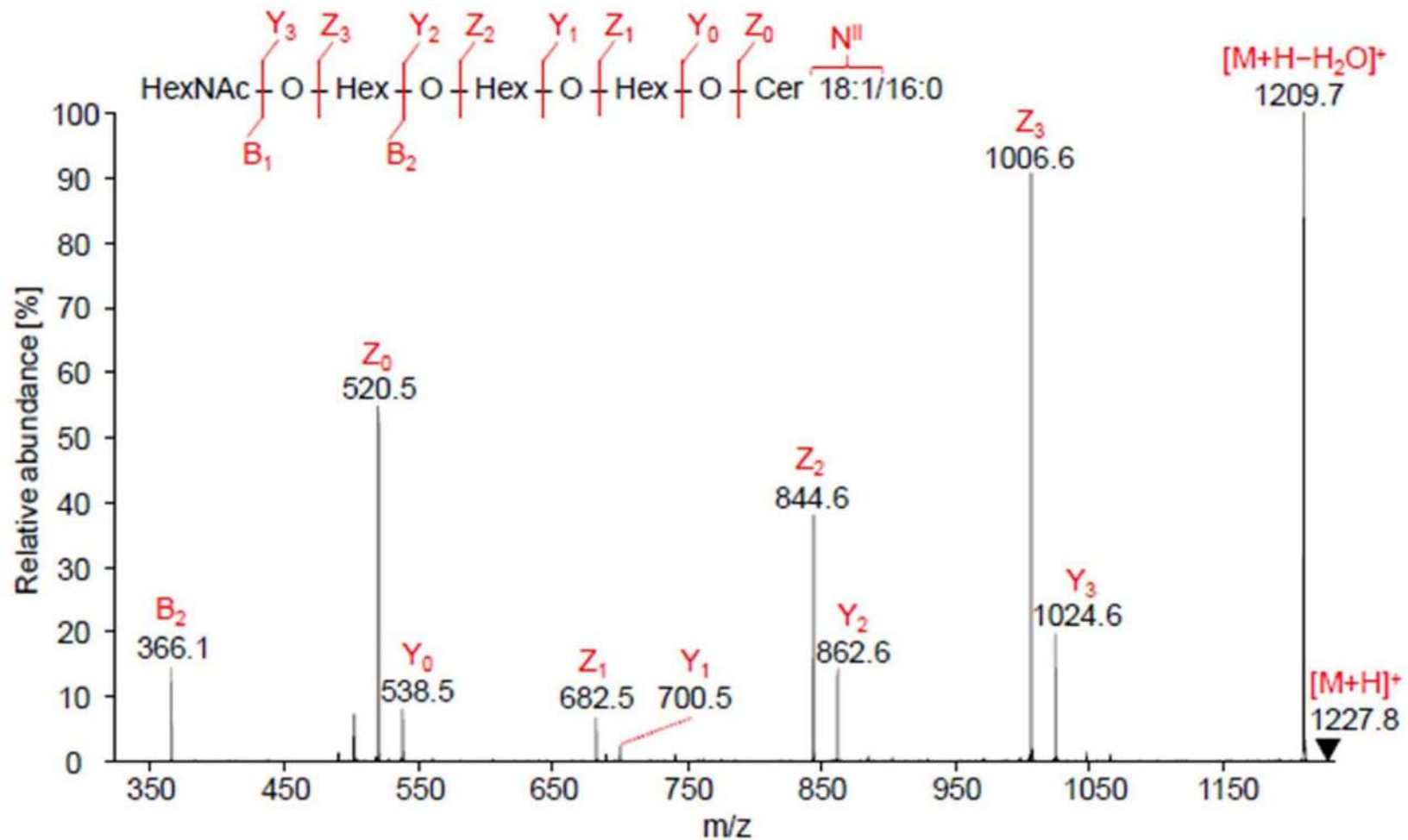


- Conditions:** Ascentis Si column (150×2.1 mm, 3 μm), ESI in both polarities, m/z 50-1500, gradient of acetonitrile, 10 mM ammonium acetate, and acetic acid

K. Hořejší et al., *Metabolites* 11 (2021) 140

HILIC/MS of Globosides in Human Plasma

Gb4

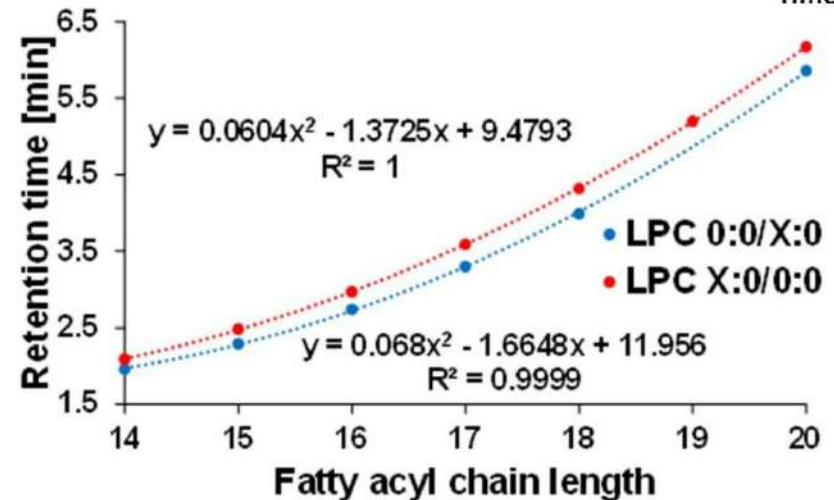
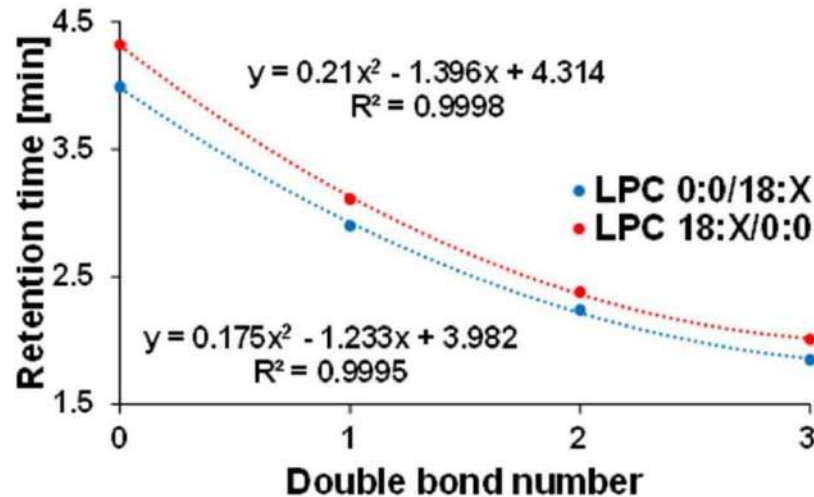
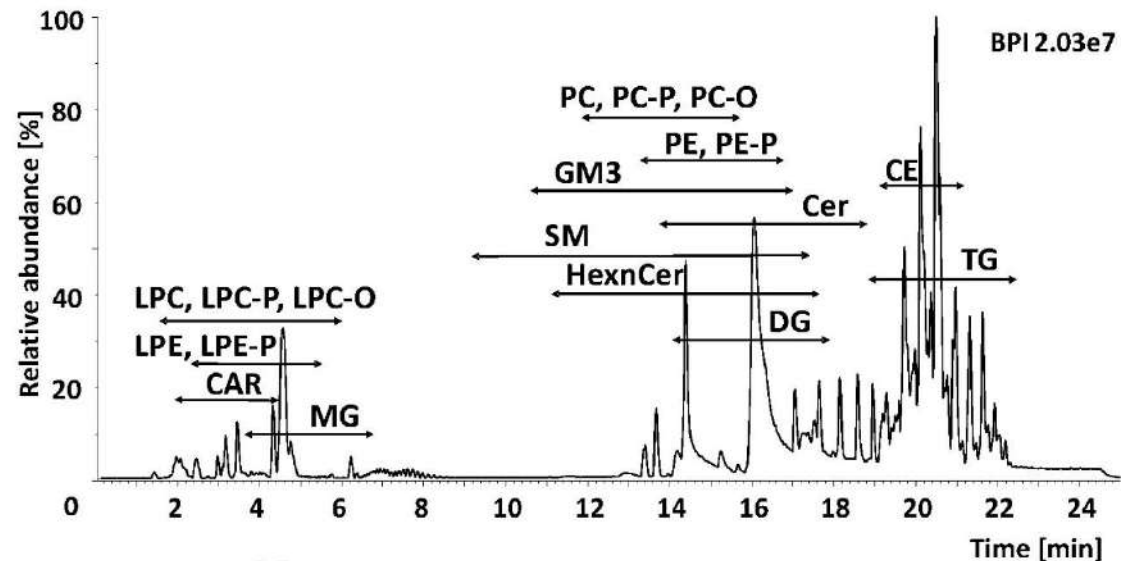


- Conditions:** Ascentis Si column (150×2.1 mm, 3 μm), ESI in both polarities, m/z 50-1500, gradient of acetonitrile, 10 mM ammonium acetate, and acetic acid

K. Hořejší et al., *Metabolites* 11 (2021) 140

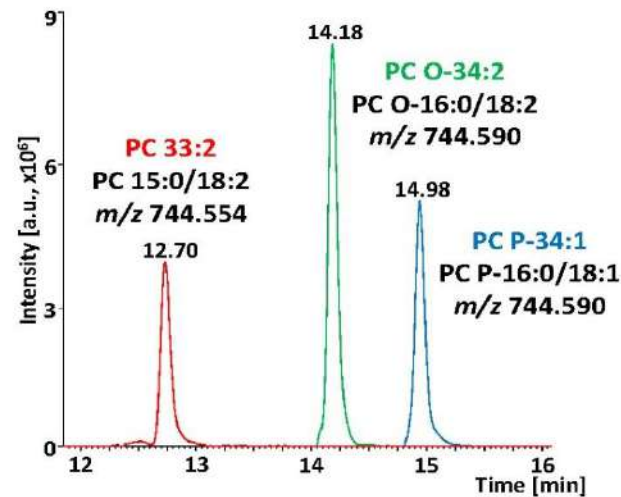
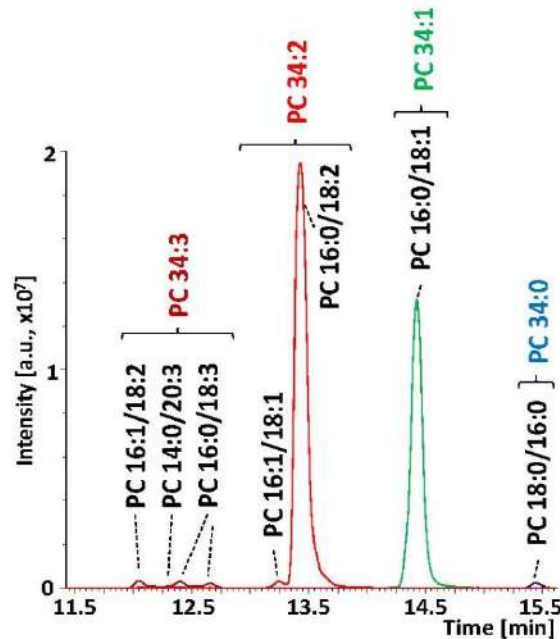
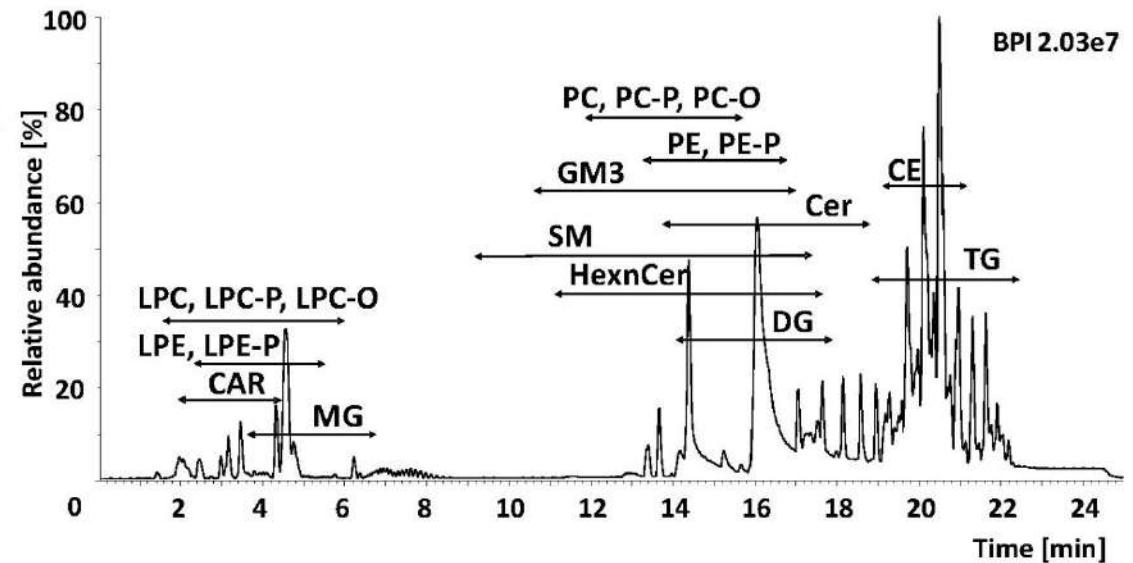
Lipidomics: RP-UHPLC/MS of Lipid Species

- Optimized and validated method with highly confident identification
- Regular retention behavior – dependences for the length of **fatty acyl chains** and the **number of double bonds**



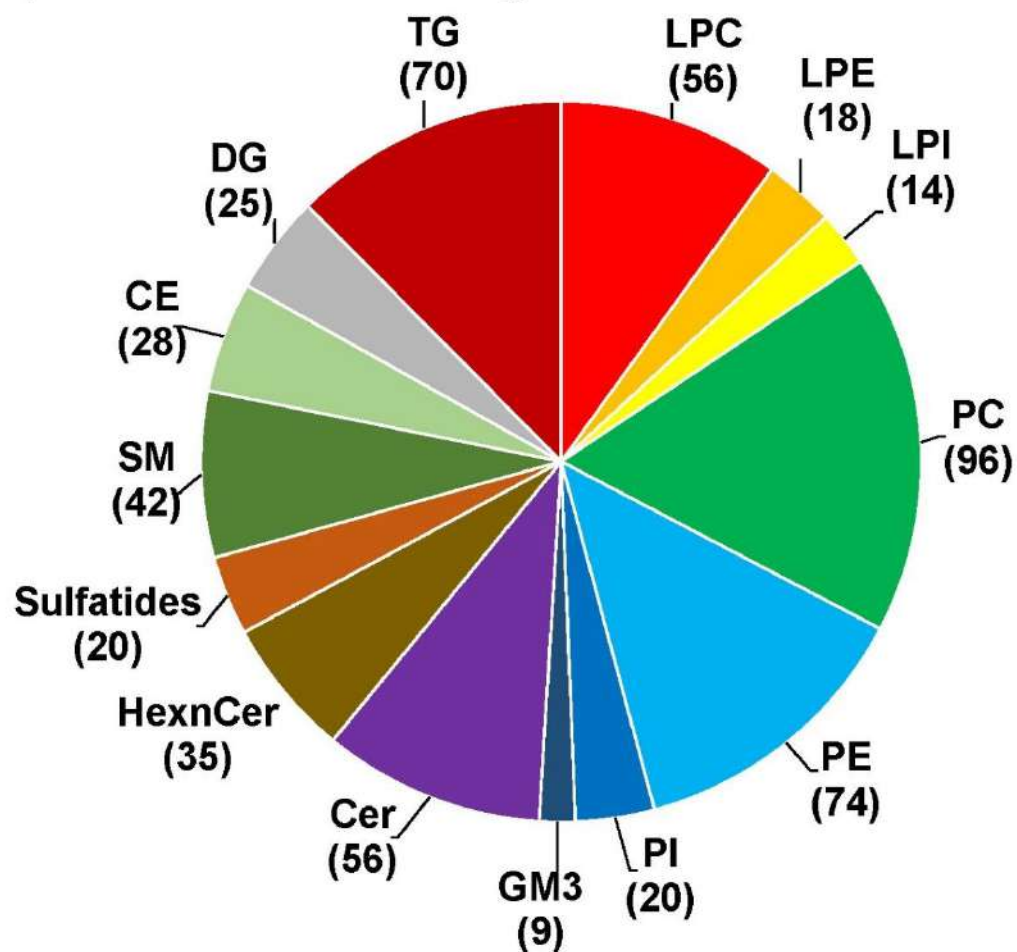
Lipidomics: RP-UHPLC/MS of Lipid Species

- Optimized and validated method with highly confident identification
- Separation of isobaric lipids



Lipidomics: RP-UHPLC/MS of Lipid Species

- **Quantitation of more than 560 lipids** in NIST SRM plasma from polar and nonpolar classes using validated method



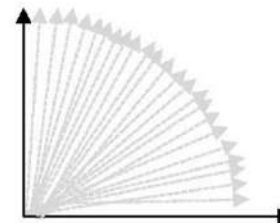
Z. Vaňková et al., *Anal. Bioanal. Chem.* 414 (2022) 319

Multivariate Data Analysis

- Statistical tool to simplify a multidimensional matrix, e.g., lipid concentrations from various blood donors
- Our example: 830 blood samples of cancer patients and healthy controls (observations), each one provides 202 lipid concentrations (variables)
- Raw data from measurements:

Lipid #	Donor 1	Donor 2	Donor 3	Donor 830
Lipid 1	5	7	6	...	8
Lipid 2	29	26	28	...	22
Lipid 3	0.5	0.2	0.9	...	0.7
...
Lipid 202	12	13	11	...	13

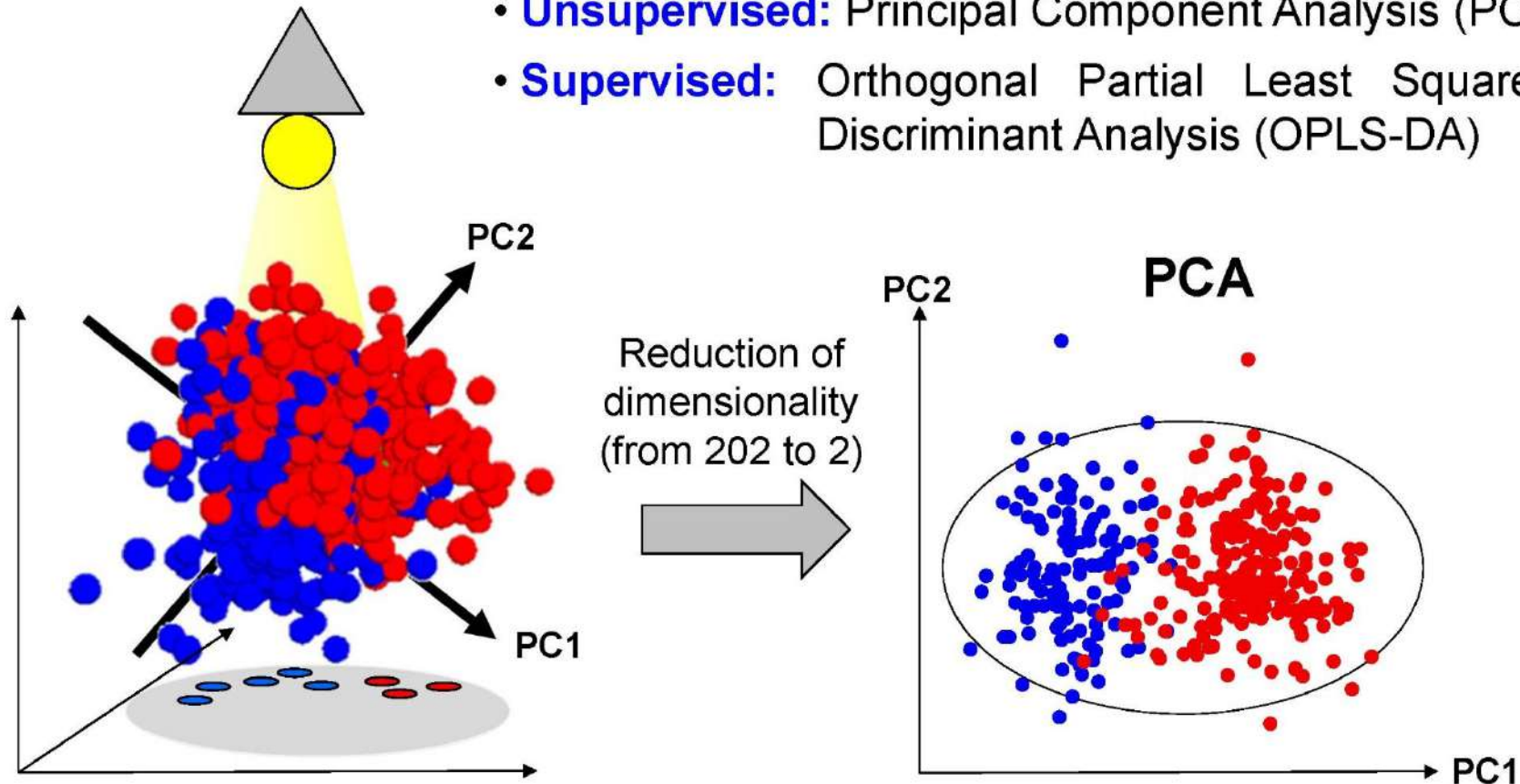
- 202 concentrations = 202 dimensions



Multivariate Data Analysis

- Statistical tool to simplify a multidimensional matrix, e.g., lipid concentrations from various blood donors
- Our example: 830 blood samples of cancer patients and healthy controls (observations), each one provides 202 lipid concentrations (variables)

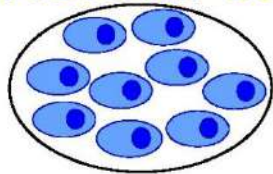
- **Unsupervised:** Principal Component Analysis (PCA)
- **Supervised:** Orthogonal Partial Least Squares – Discriminant Analysis (OPLS-DA)



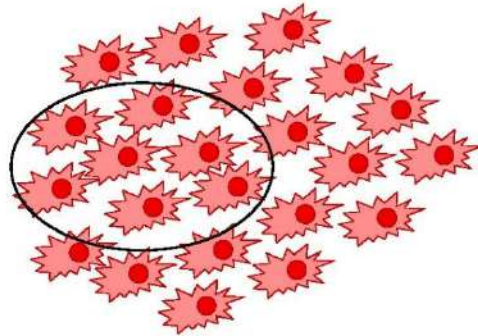
Initial Hypothesis: Normal vs. Tumor Cells

- **Cancer** – mutation of normal cells, fast proliferation that grow beyond their usual boundaries, spread to other parts of the body

Normal cells



Tumor cells

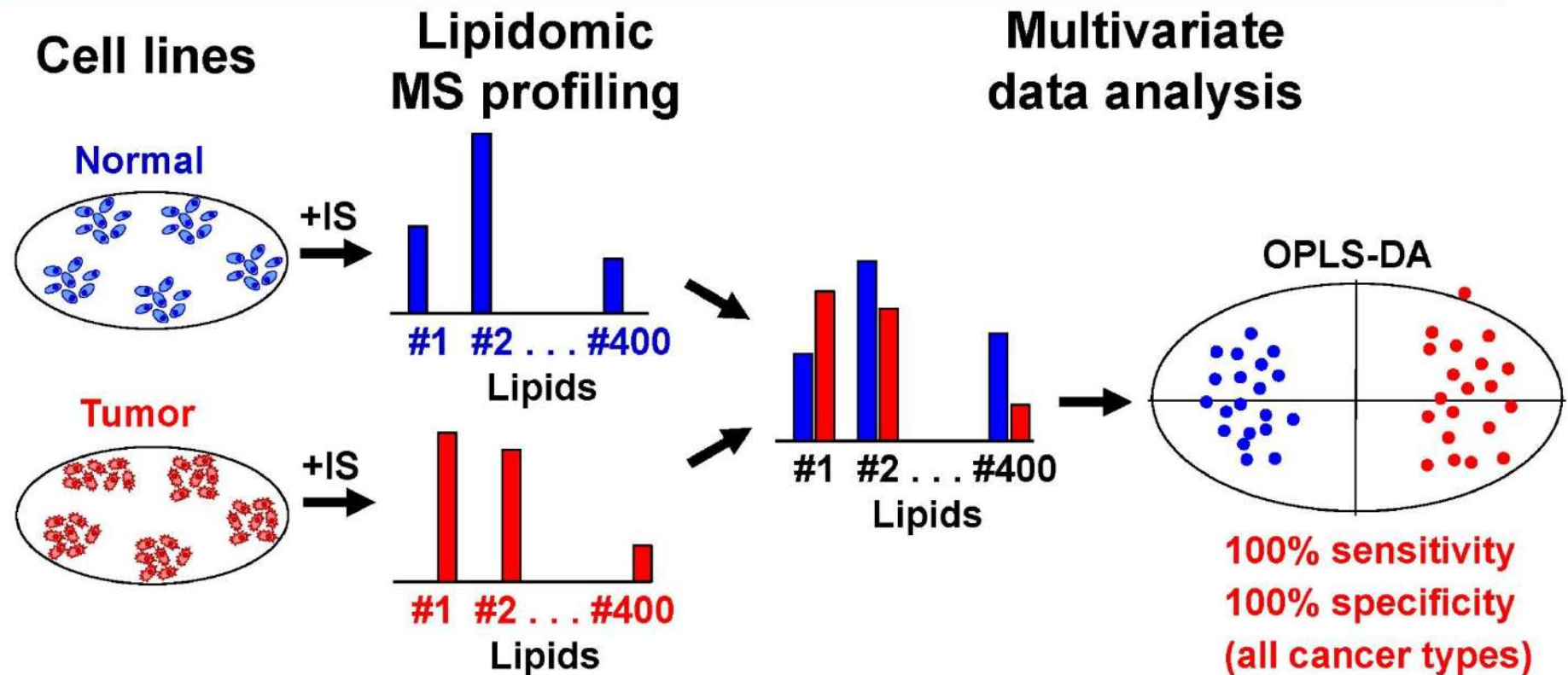


Abnormal cell division

Changed composition of
cell membranes (=lipids)

Altered lipidome
(„simpler“ lipids – shorter
and less unsaturated)

Lipidomic MS Profiling of Cell Lines



E. Cífková et al., Rapid Commun. Mass Spectrom. 31 (2017) 253

- **Tissues (tumor vs. surrounding normal tissues after surgery) - very similar results as for cell lines**

E. Cífková et al., J. Chromatogr. B 1000 (2015) 14
E. Cífková et al., Anal. Bioanal. Chem. 407 (2015) 991

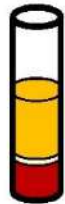
Lipidomic MS Profiling of Body Fluids

Body fluids
(plasma, serum,
urine)

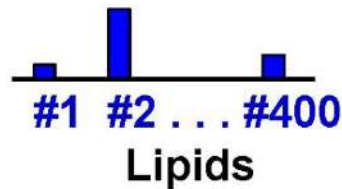
Lipidomic
MS profiling

Multivariate
data analysis

Healthy volunteer



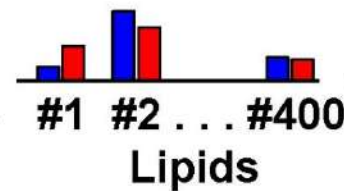
+IS
→



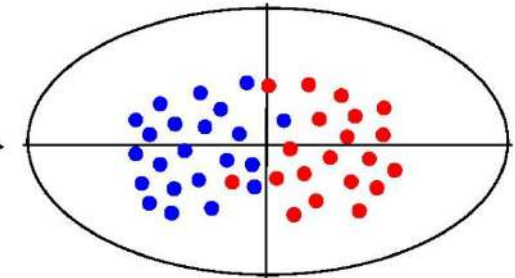
Cancer patient



+IS
→



OPLS-DA



D. Wolrab et al., Nat. Com. 13 (2022) 124

Overview of Blood Samples for All Cancer Types

Type of cancer	Gender	Number of samples (T + N)	Specificity [%]		Sensitivity [%]		Accuracy [%]	
			Training	Validation	Training	Validation	Training	Validation
1/ Pancreas (PDAC)	M	Tr: 219+122 Va: 56+6	94	83	99	95	97	94
	F	Tr: 211+124 Va: 60+10	94	80	94	80	94	80
2/ Kidney (RCC)	M	Tr: 57+60 Va: 30+32	93	88	86	70	90	79
	F	Tr: 25+75 Va: 7+25	99	100	72	86	92	97
3/ Breast	F	Tr: 70+75 Va: 24+25	99	84	86	67	92	76
	M	Tr: 7+60 Va: 2+32	100	100	50	100	96	100
4/ Prostate	M	Tr: 80+60 Va: 17+32	98	85	82	77	91	81
5/ Oropharynx	M	35 + 100	100*		91*		98*	
6/ Throat	M	33 + 100	100*		88*		97*	
7/ Colorectum	M	125 + 100	85*		70*		78*	
	F	72 + 101	92*		54*		80*	
8/ Ovarium	F	91 + 101	93*		79*		87*	
TOTAL	M+F	1221 + 655	* Preliminary data		Visualization: >90%, 80-90%, <80%			

Pancreatic Ductal Adenocarcinoma (PDAC)

- **Disease characteristics**

- Lowest 5-year survival rate
- Lack of any symptoms

- **Diagnosis**

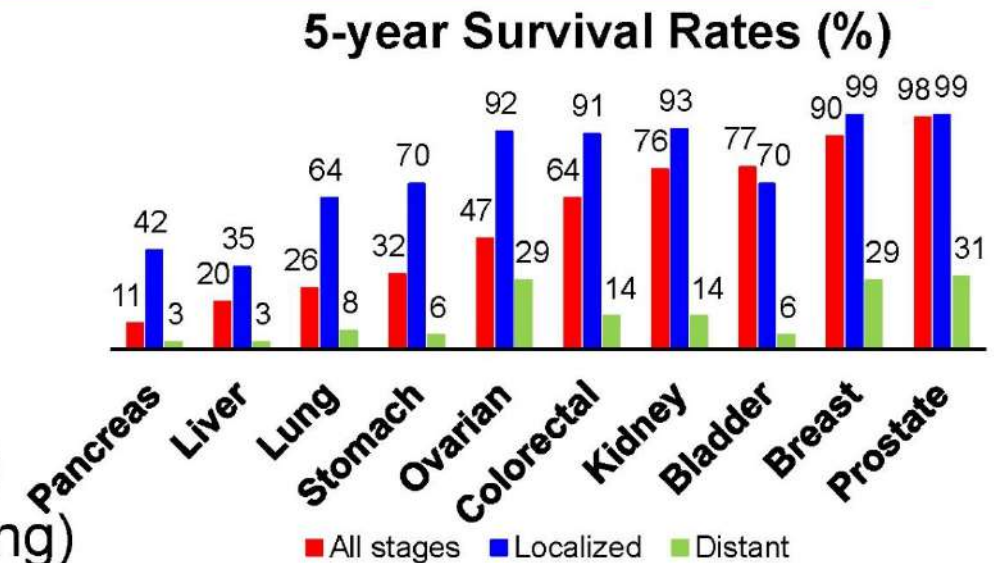
- Imaging (EUS or MRI)
- Tissue biopsy (confirmation)
- CA 19-9 (treatment monitoring)

- **Goal**

- **Early diagnosis using non-invasive and high-throughput method**

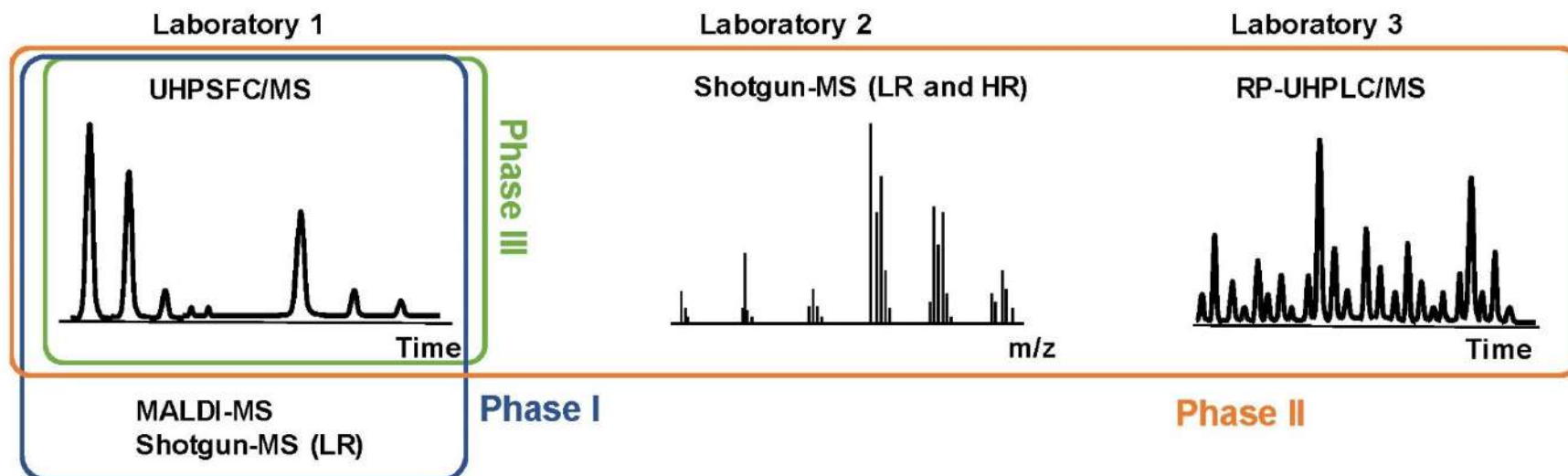
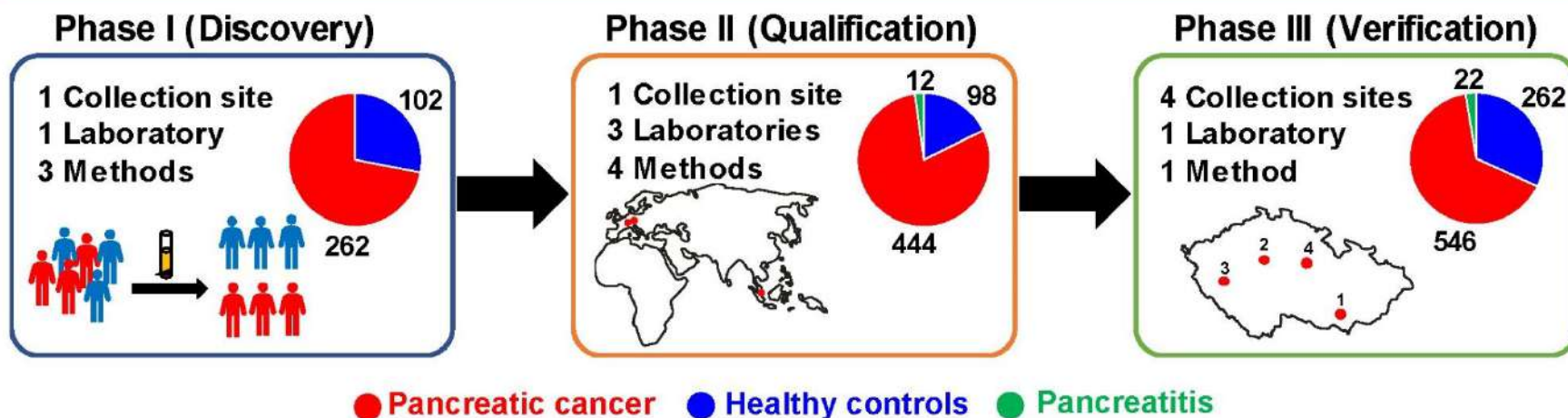
- **Our solution**

- **Lipidomic analysis of plasma/serum**



<https://www.wcrf.org>; <https://www.cancer.org>

Experimental Design of PDAC Study



D. Wolrab et al., Nat. Com. 13 (2022) 124

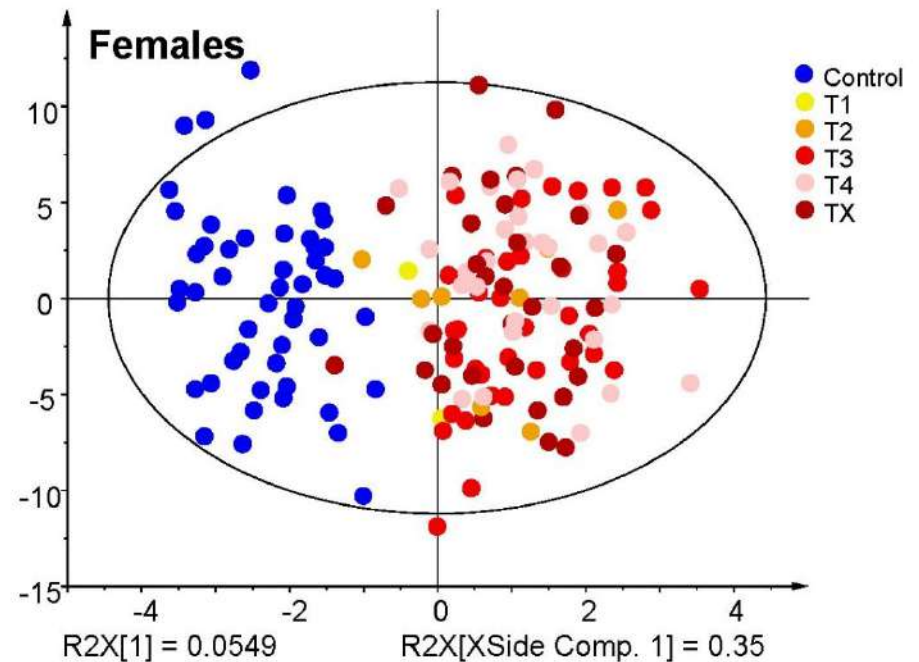
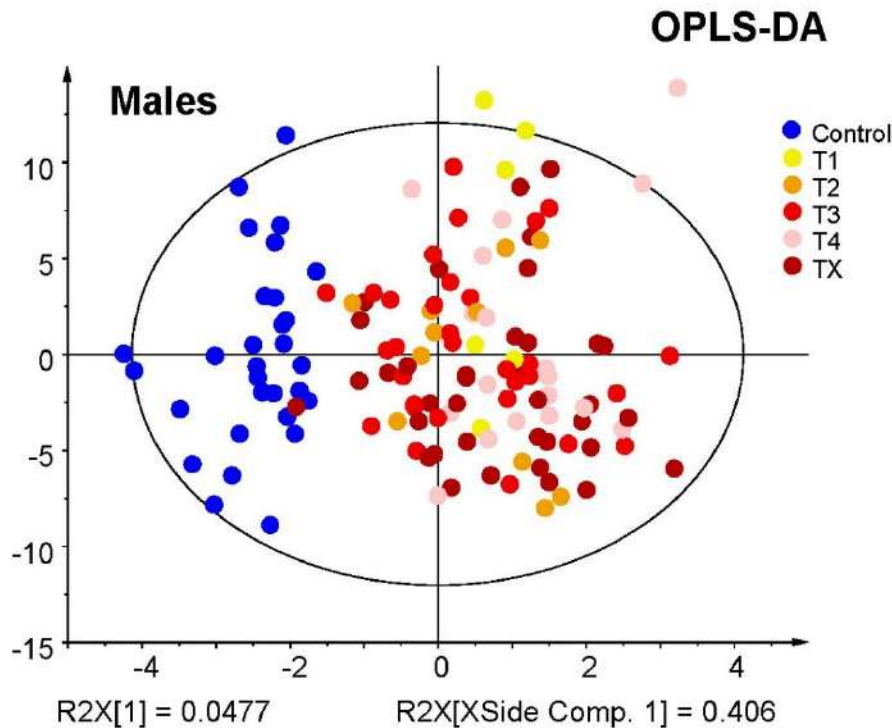
M. Holčápek et al., A method of diagnosing pancreatic cancer based on lipidomic analysis of a body fluid, European patent EP 3514545, date of filling 22. 1. 2018

Phase I (Discovery): UHPSFC/MS

- Differentiation of PDAC vs. controls
 - 364 samples in total
 - Males: 134
 - Females: 158
 - Blinded samples: 72

Nature Medicine decision (January 2019):

While the referees find your work of interest and recognize the importance of investigating ways to improve early detection of pancreatic tumors, they raise concerns about **the strength of the novel conclusions** that can be drawn at this stage and **the overall relevance for the clinical management** of pancreatic cancer patients.



Phase II (Qualification): 3 Laboratories

- **New sample set: 554 samples**
- **3 laboratories and 4 methods**
 - Lab 1: UHPSFC/MS (Czech Republic)
 - Lab 2: Shotgun MS (Germany)
 - High-resolution
 - Low-resolution
 - Lab 3: RP-UHPLC/MS (Singapore)



QTOF Synapt G2Si
(Waters)



Orbitrap FTMS
(Thermo)

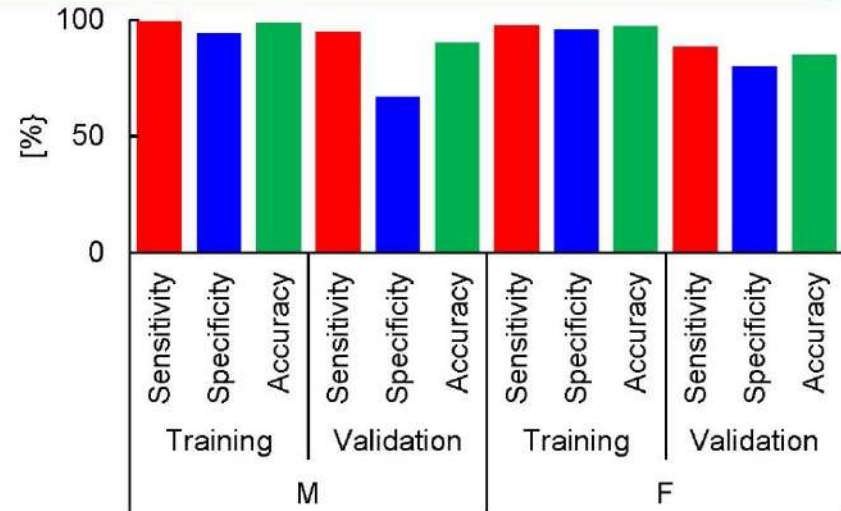


QqQ
(Agilent)

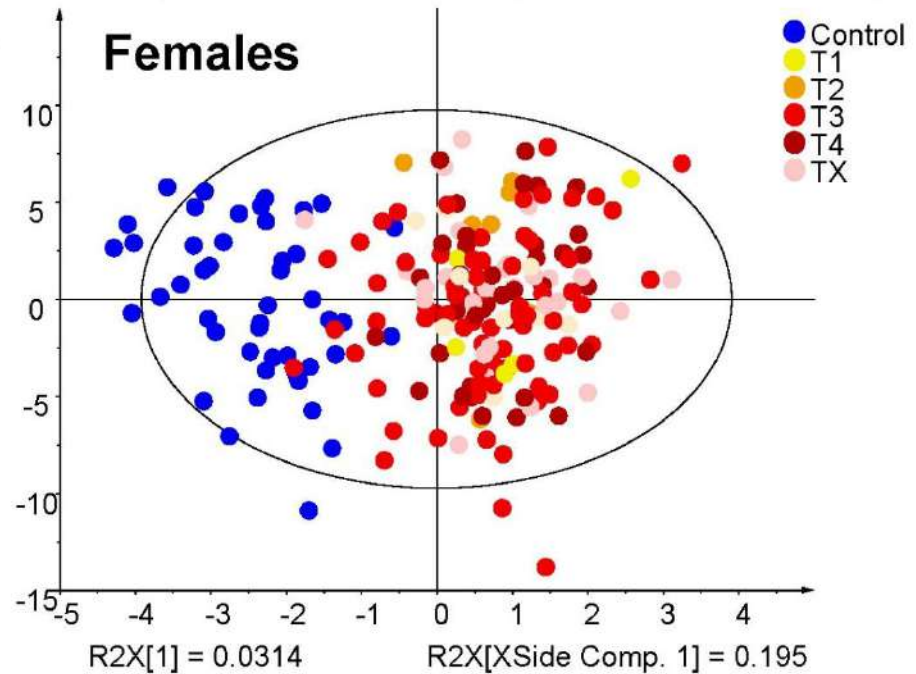
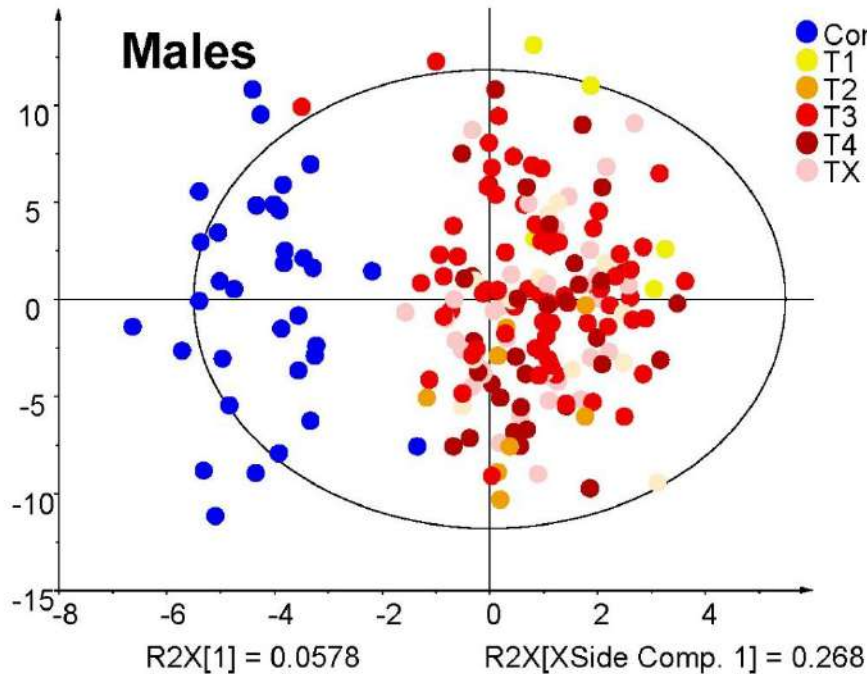


Phase II (Qualification): 3 Laboratories

- Lab 1: UHPSFC/MS
- Training set (406 samples)
- Validation set (132 samples)
- + Pancreatitis (12 samples)



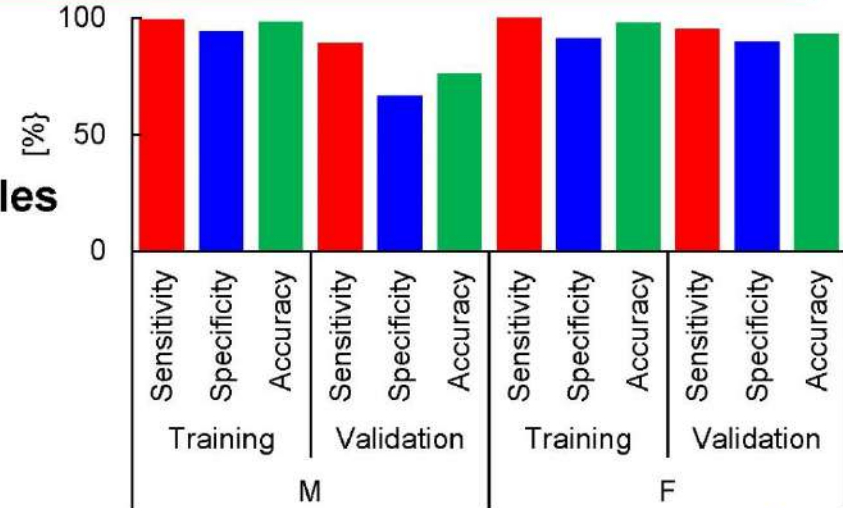
OPLS-DA



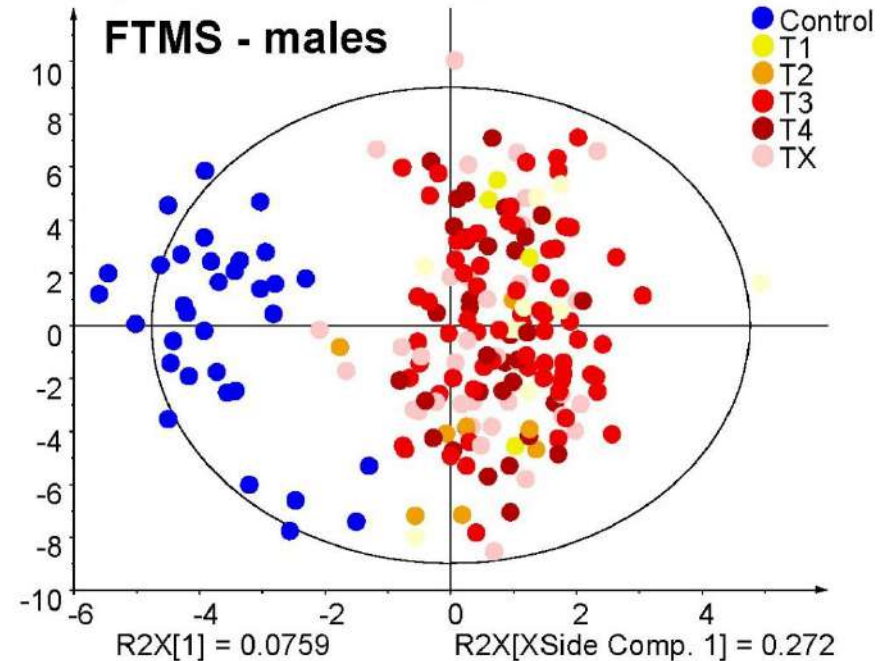
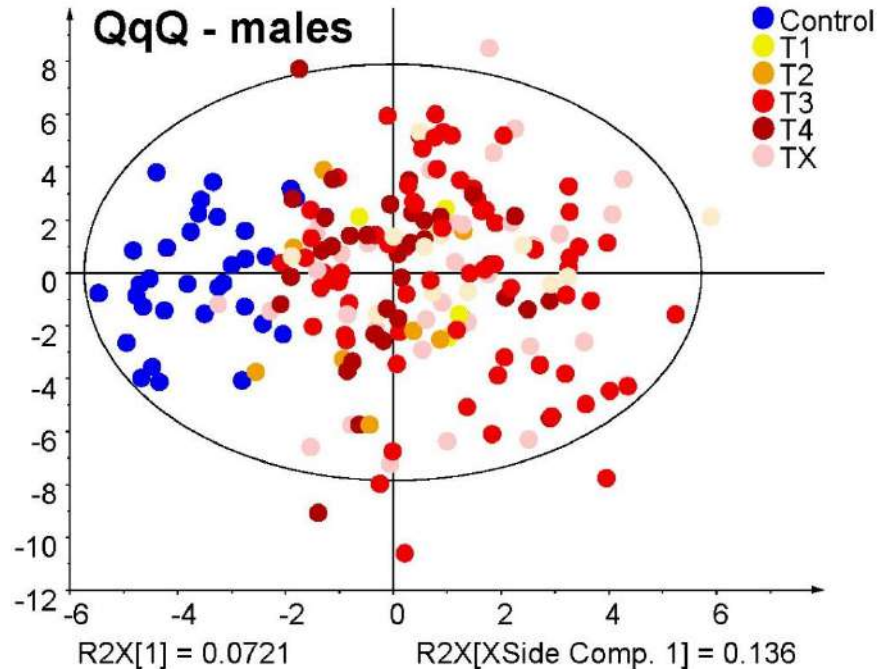
Phase II (Qualification): 3 Laboratories

- Lab 2: Shotgun MS (QqQ and FTMS)
- Training set (406 samples)
- Validation set (132 samples)
- + Pancreatitis (12 samples)

FTMS - males

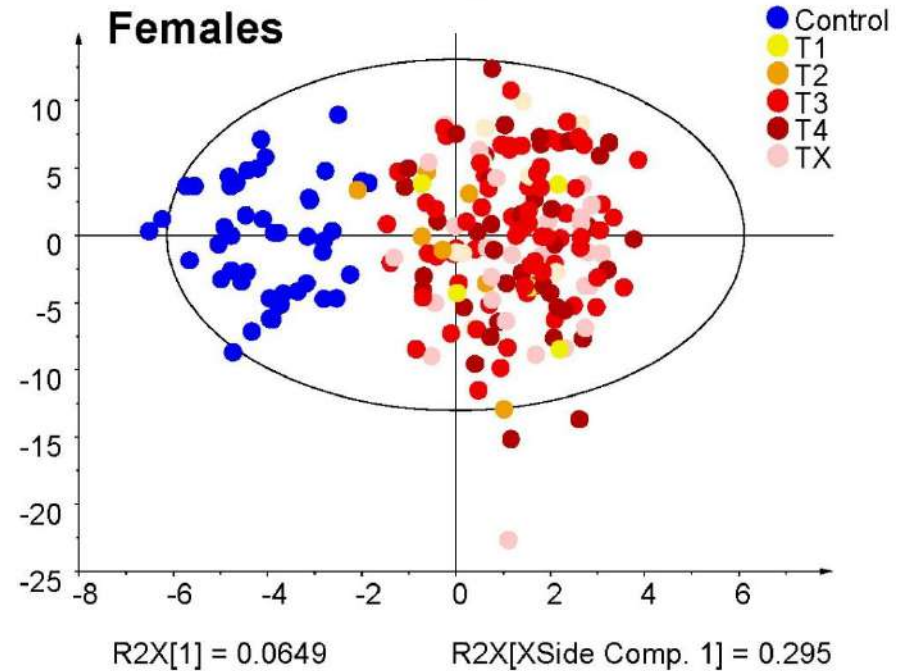
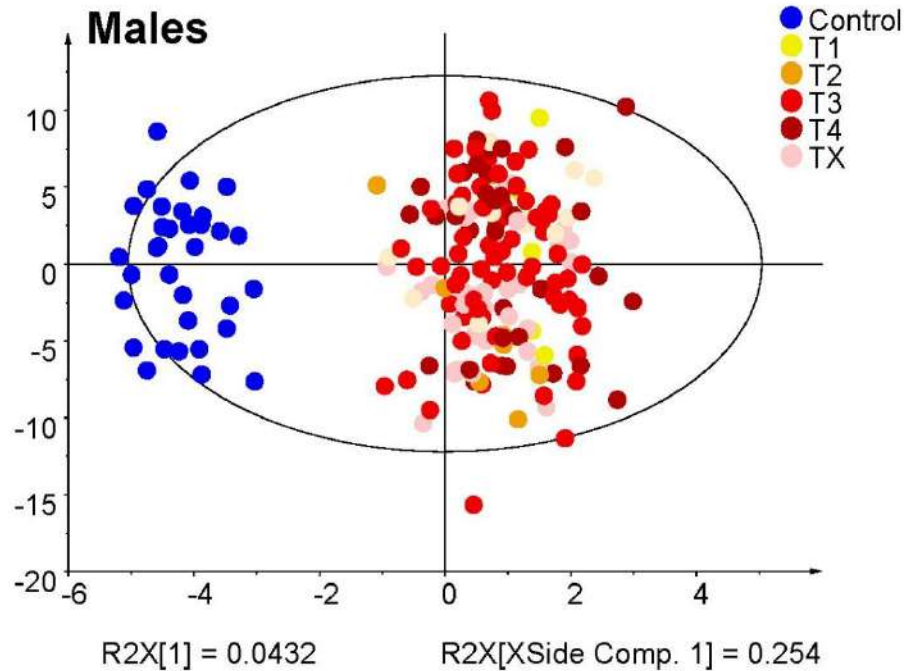
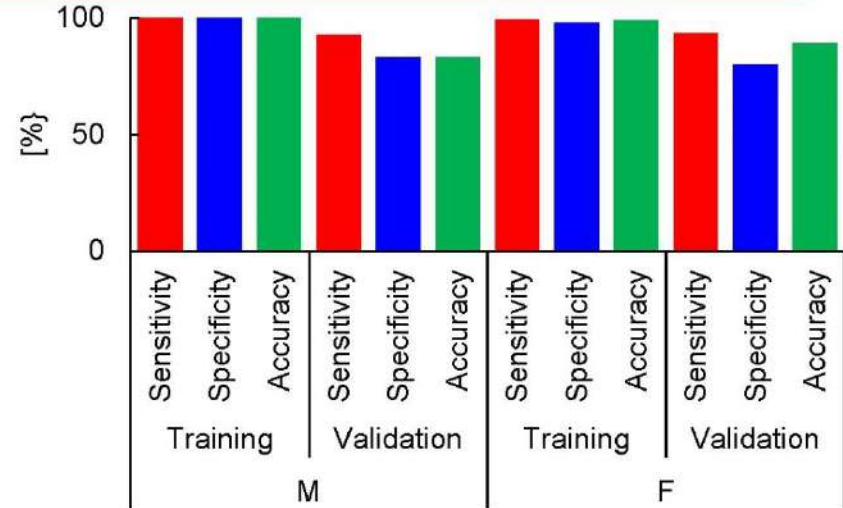


OPLS-DA

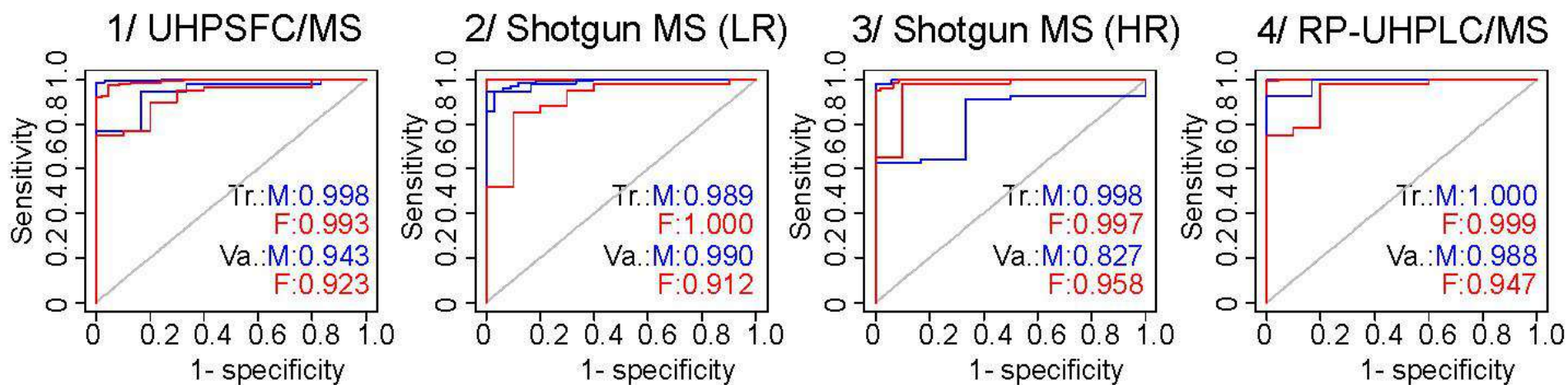
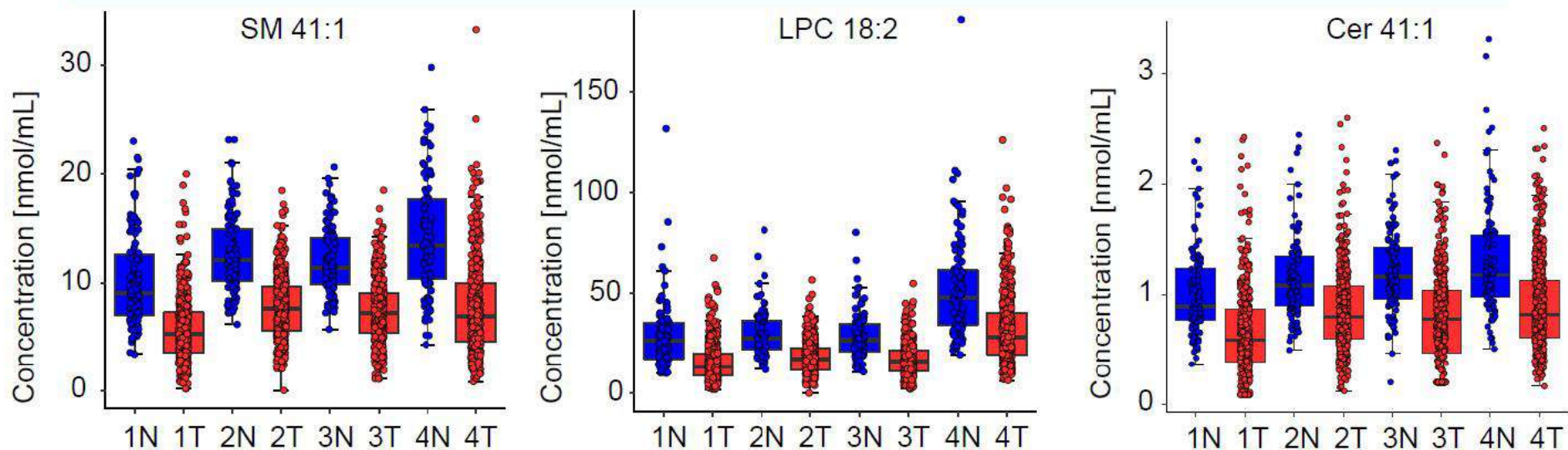


Phase II (Qualification): 3 Laboratories

- Lab 3: RP-UHPLC/MS
- Training set (406 samples)
- Validation set (132 samples)
- + Pancreatitis (12 samples)



Phase II (Qualification): 3 Laboratories



● Pancreatic cancer ● Healthy controls

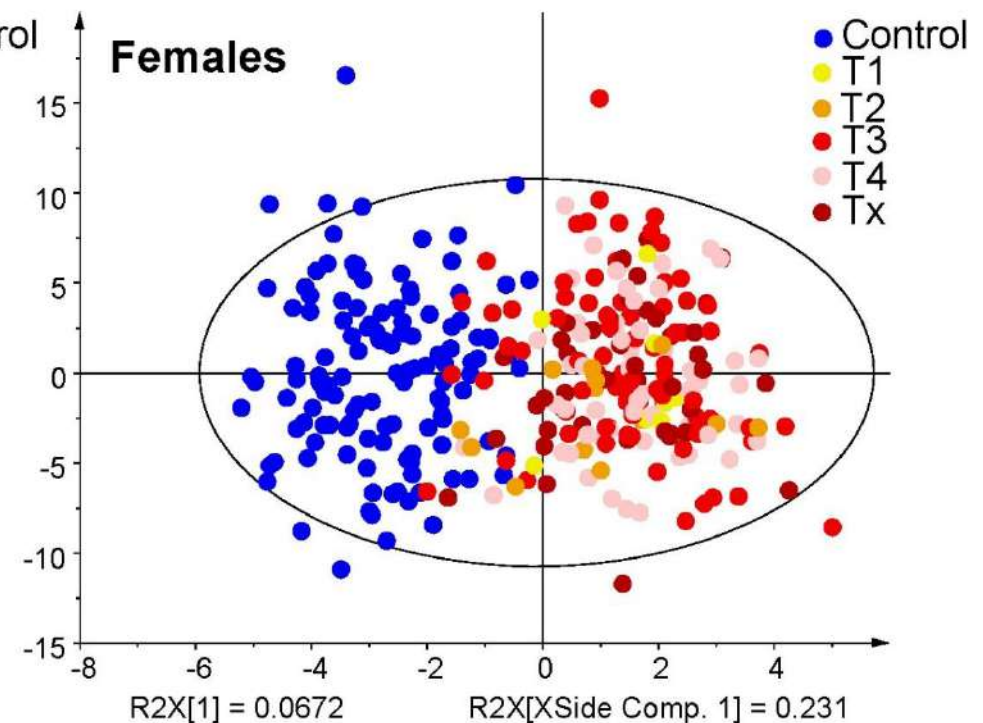
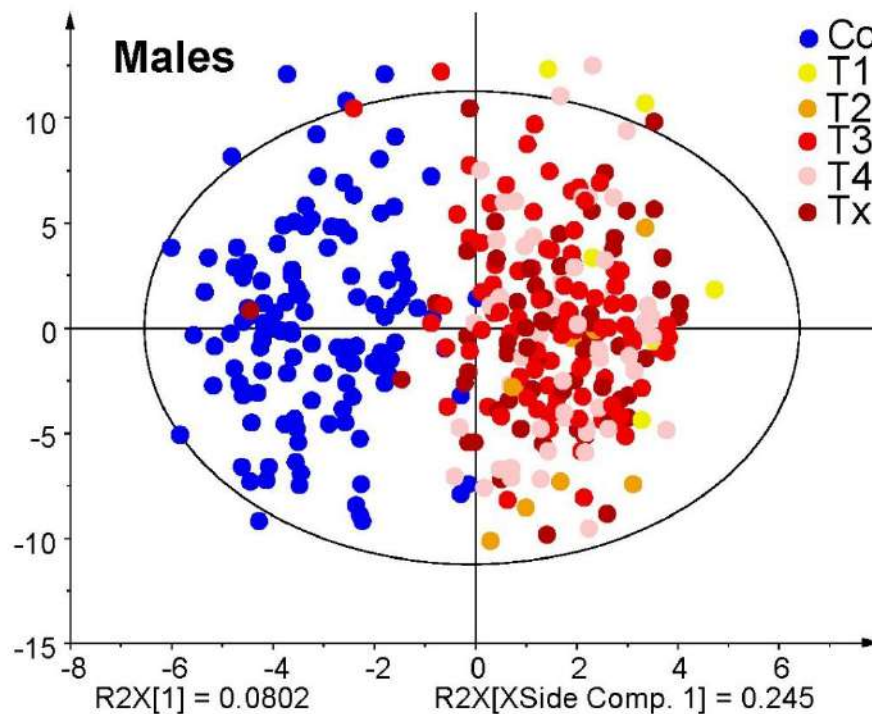
Tr. – training set, Va. – validation set

Phase III (Verification)

- **Bigger sample set: 832 samples**

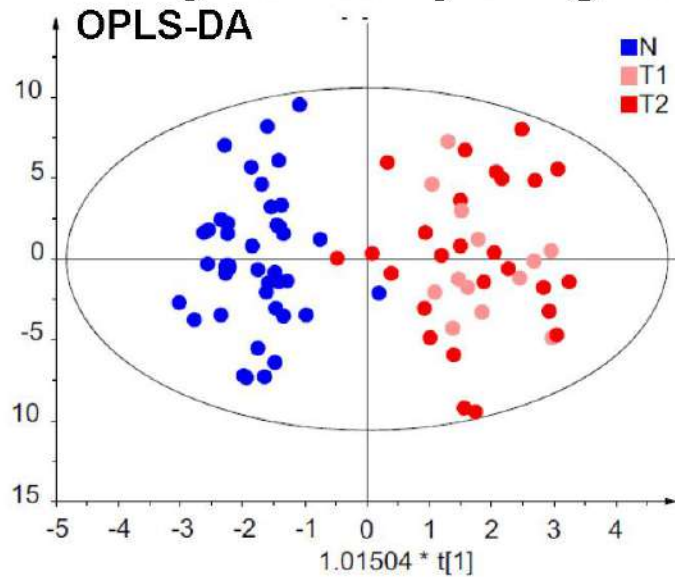
- 4 different sources
- Pancreatitis (PAN)
- With / without diabetes
- Before / after surgery, chemotherapy or palliative therapy

Source	N	T	PAN
A/ Biobank MOU Brno (R. Hrstka)	98	444	12
B/ LF UK and VFN (J. Škrha)	66	71	10
C/ UH Pilsen (R. Kučera)	100	-	-
D/ Univ. Pardubice (M. Holčapek)	-	31	-
SUM	832		



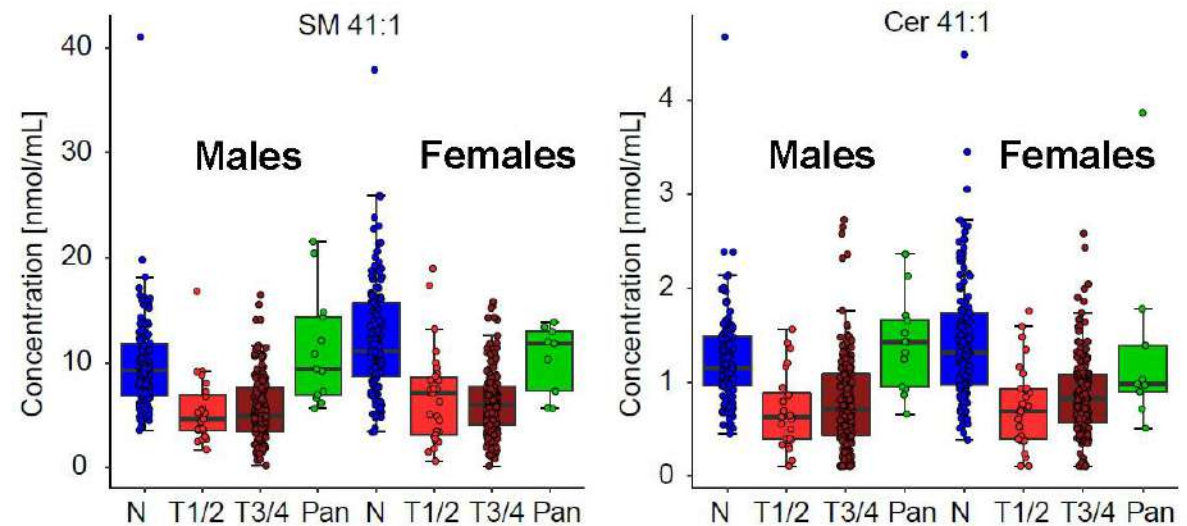
Phase III (Verification) – Early Stages T1 + T2

OPLS-DA model only for early stages



• Age, BMI, and number aligned (39), both genders combined

Box plots for early vs. late stages



● Healthy controls (N)

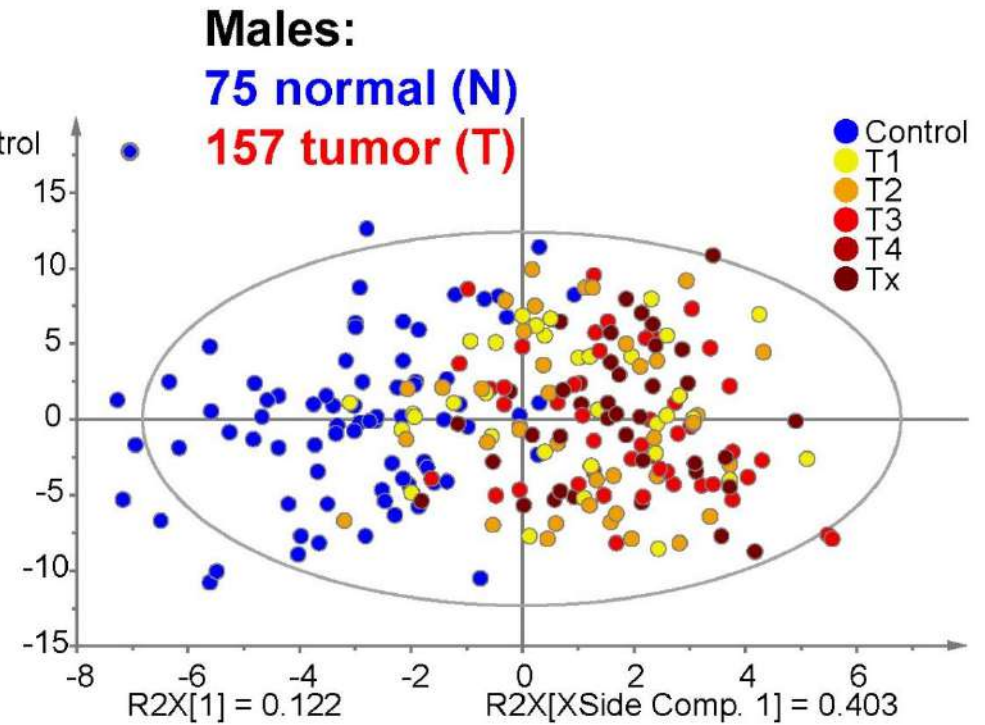
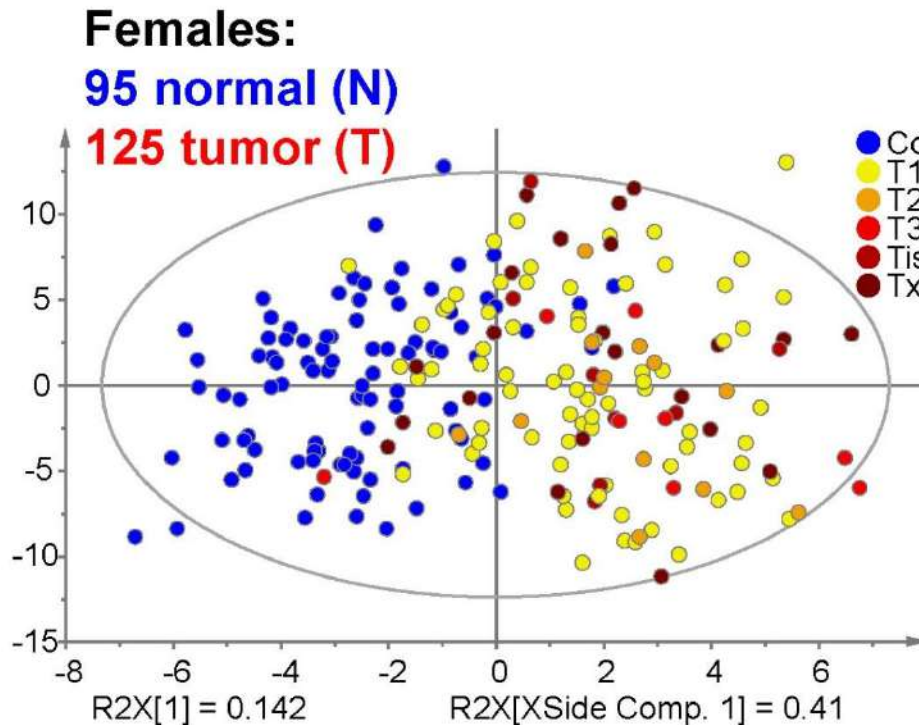
● PDAC early stages (T1+T2)

● PDAC late stages (T3+T4)

● Pancreatitis (Pan)

Various Cancers – Similar Dysregulation Pattern

- Kidney, prostate, and breast cancers



- Human plasma, UHPSFC/MS
- OPLS-DA

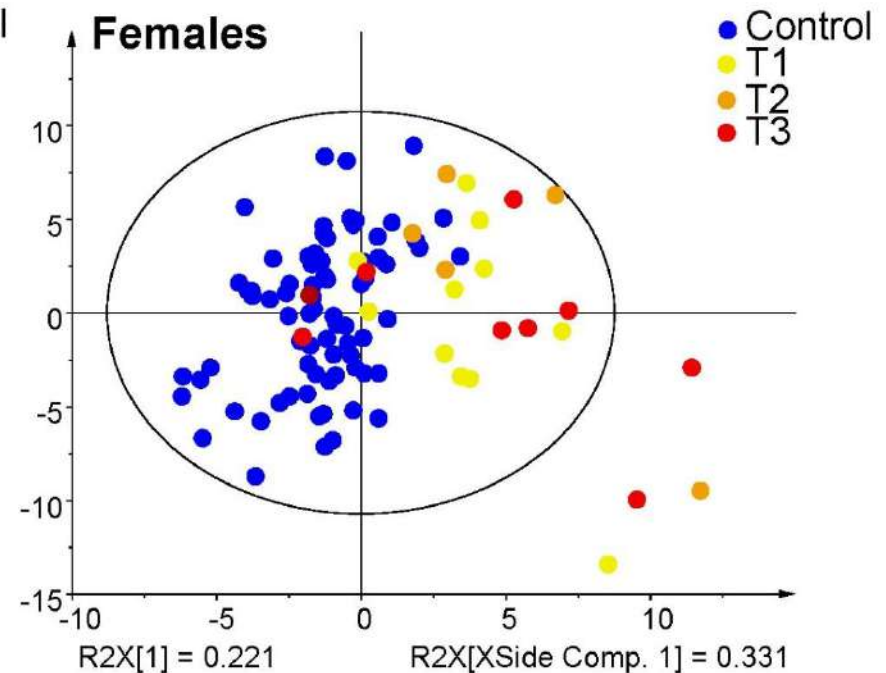
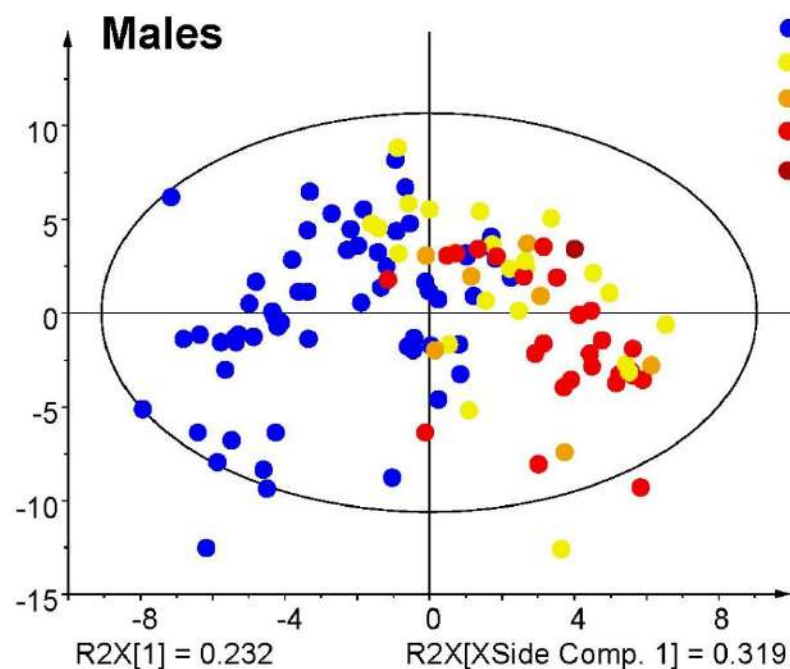
*Pending patent EP18174963.1, filing date 29. 5. 2018
D. Wolrab et al., Sci. Rep. 11 (2021) 20322*

Kidney Cancer (RCC) vs. Healthy Volunteers

- Training set:

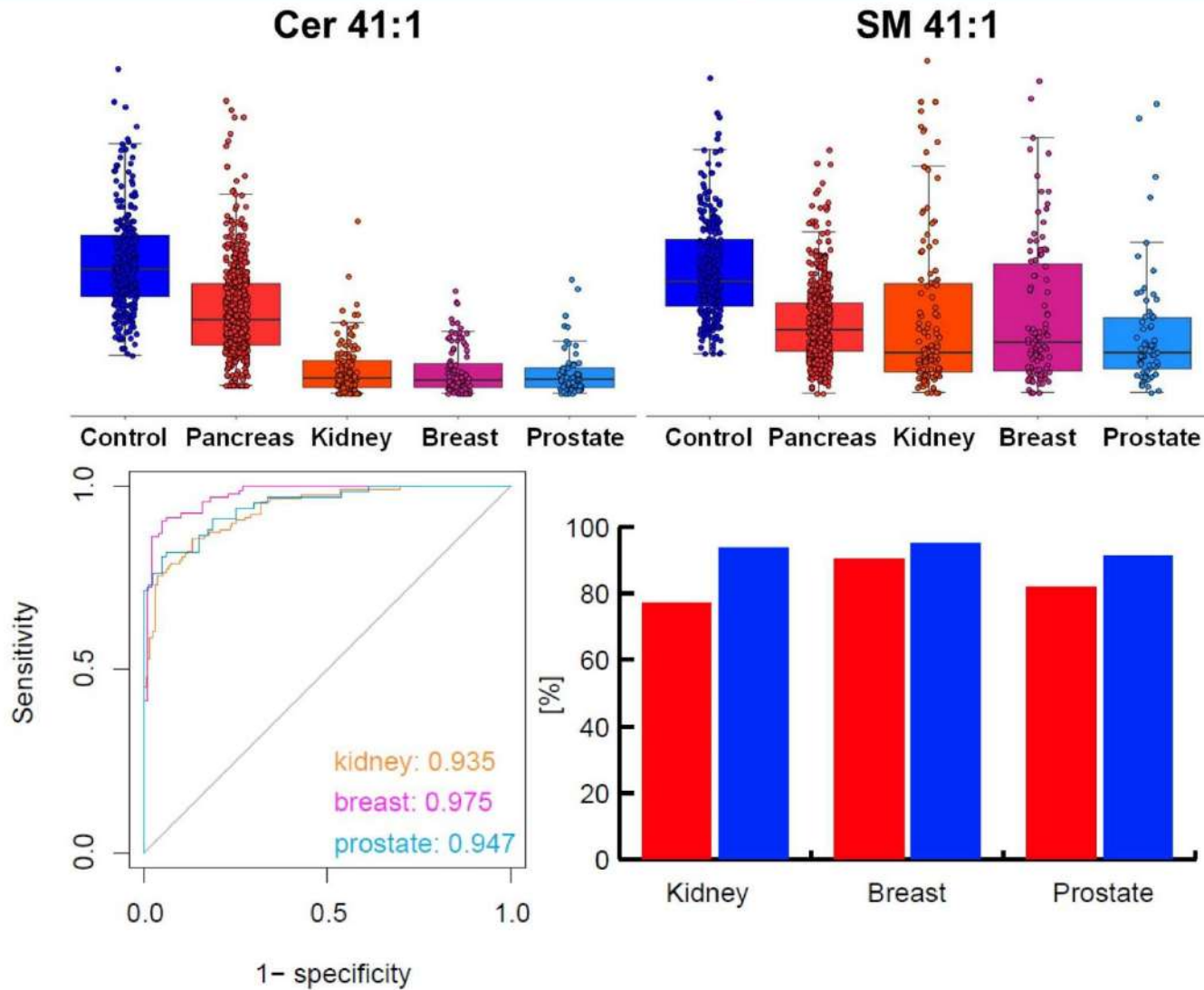
	Males	Females
• Sensitivity: 84.2%		76.0%
• Specificity: 81.7%		98.7%

Males:	Females:
60 normal (N)	75 normal (N)
57 tumor (T)	25 tumor (T)



D. Wolrab et al., Sci. Rep. 11 (2021) 20322

Various Cancers – Similar Dysregulation Pattern



Patent EP18174963.1, filing date 29. 5. 2018, intention to grant
 D. Wolrab et al., Sci. Rep. 11 (2021) 20322

Establishment of Spin-off Company LipiDiCa

- **Joint venture of University of Pardubice and FONS company**
- Established May 2022
- **Patents:** EP 3514545 (granted) and EP 18174963.1 (pending)
- **Now:** employees hired, laboratories equipped, instrumentation (UHPSFC/MS) installed, capacity >20,000 samples/year

- **Milestones:**
- 1/ Methodological transfer from university to LipiDiCa (done) ✓
- **2/ Clinical validation (now) ←**
- 3/ Start of national PC screening for defined high-risk groups (future)

High-Risk Groups for Clinical Validation (plan)

- **Life-time risk of pancreatic cancer (PC)** - common population = 1.5%, high-risk groups are defined as >5% of absolute risk or >5% of relative risk (RR)

#	High-risk groups [1, 2]	PC risk [2]	Starting age for screening [1]
1	BRCA2 pathogenic variant	RR 3-9	50
2	BRCA1 pathogenic variant	RR 3	50
3	PALB2 pathogenic variant	2-3%	50
4	Familial PC	RR 4.6 (1), 6.4 (2)	50 (or 40)
5	Familial atypical multiple mole melanoma syndrome	17%, RR 13-39	40 (or 30)
6	Peutz-Jeghers syndrome	11-36%, RR 132	35 (or 25)
7	Ataxia-telangiectasia mutated heterozygotes for first- or second-degree relative with PC	RR 4	50 (or 40)
8	Lynch syndrome for relative with PC	3.7%, RR 9-11	50 (or 40)
9	Hereditary pancreatitis	25-44%, RR 50-82	40

M. Karásek et al., ScrePan - Screening of pancreatic cancer for high-risk people (MOU-2021-01, Brno)

Gastrointest. Endos. 95 (2022) 827. American Society for Gastrointestinal Endoscopy guideline

P. Vaněk et al., Gastroent. Hepatol. 75 (2021) 390. Pancreatic cancer screening: ready for prime time?

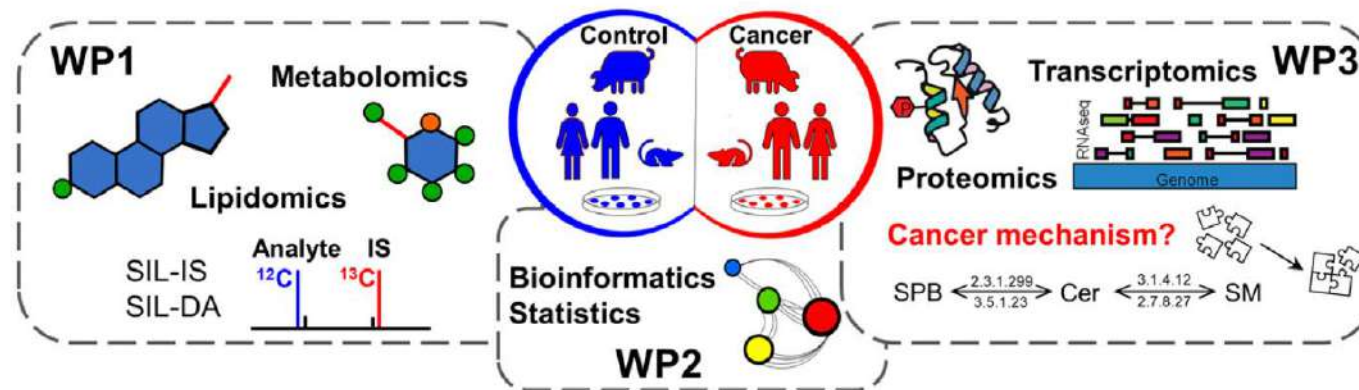
P. Vaněk et al., Biomedicines 10 (2022) 2056. Current screening strategies for pancreatic cancer

Tentative Schedule of Future Steps

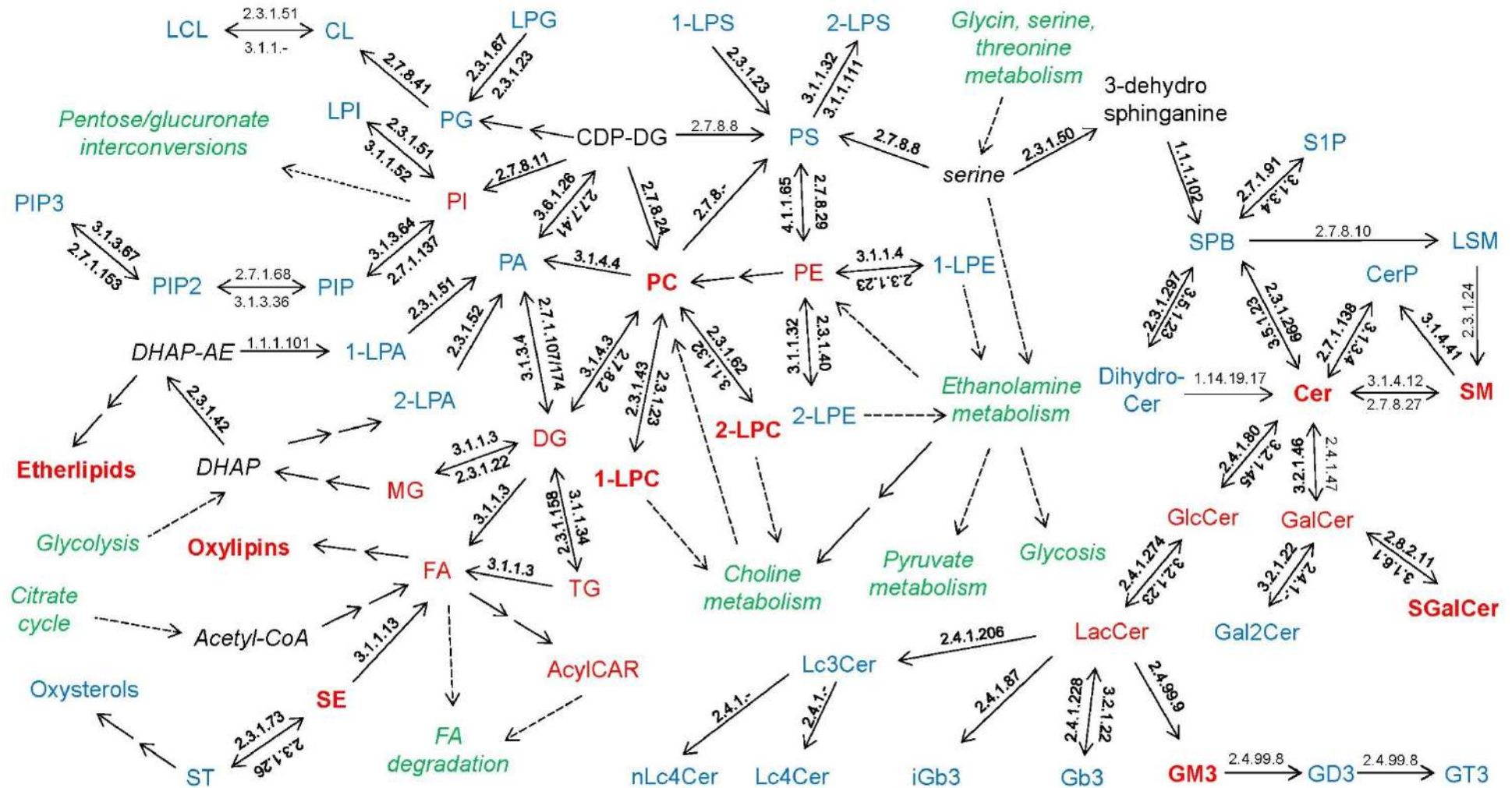
#	Task	Schedule
1	Realization of clinical validation – confirmation of real utility for patient prognosis and healthcare system	2023–2025
2	Implementation of the national screening program for pancreatic cancer (or other cancer types as well)	2026
3	Extention of screening program internationally	?
4	Explanation of the biological mechanism of lipidomic dysregulation in pancreatic cancer and other cancer types	?

ERC Advanced Grant

- **Oncolipidomics: Why is Lipidomic Dysregulation Pattern in Blood Similar for Various Cancers?**
- **Budget 3.5 million Euro for 5 years (2023 – 2028)**



Metabolic Pathways: Challenging Complexity



- Red = quantified now, blue = will be quantified during ERC, green = metabolomics

Summary

- **Analytical portfolio for high-throughput and comprehensive lipidomic quantitation of biological samples**
- **Novel approach for early cancer screening** - lipidomic analysis of human blood followed by multivariate statistical analysis, >90% accuracy, 5 cancer types studied so far
- Sample throughput **20,000 subjects/year/system**
- **Transfer from academic lab into real clinical screening**

Acknowledgements: Grants and Cooperators

- **Grant projects:** Czech Science Foundation (GAČR), ERC CZ (MŠMT), AZV
- **Current group members:** R. Jirásko, D. Wolrab, M. Chocholoušková, M. Antonelli, O. Peterka, K. Hořejší, A. Maccelli, Z. Vaňková, J. Idkowiak, D. Kolářová
- **Clinical cooperators:** R. Hrstka (MOU Brno), B. Melichar (FN Olomouc), J. Škrha (LF UK and VFN), R. Kučera (FN Plzeň), J. Šiller (Hospital Pardubice), M. Vošmik (FN Hradec Králové), O. Urban (FN Olomouc), K. Pešková (VFN Prague)
- **Lipidomics:** M.R. Wenk (National U. Singapore), G. Liebisch (U. Hospital Regensburg), K. Erkoos (Lipidomics Cons.), H. Koefeler (Medical U. Graz), R. Ahrends (U. Vienna)
- **Software development:** G. Vivo-Truyols (Tecnometrics)
- **Past group members:** R. Hájek, I. Brabcová, T. Hrnčiarová, E. Cífková, M. Lísa, M. Khalikova, R. Berkécz, M. Ovčačíková, B. Červená, V. Chagovets, M. Šála, and others

Kuchynská chémia

Peter Szolcsányi

Oddelenie organickej chémie, Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika. e-mail: peter.szolcsanyi@stuba.sk

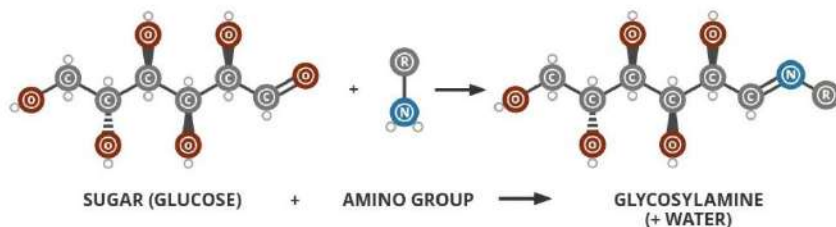


Kitchen Chemistry

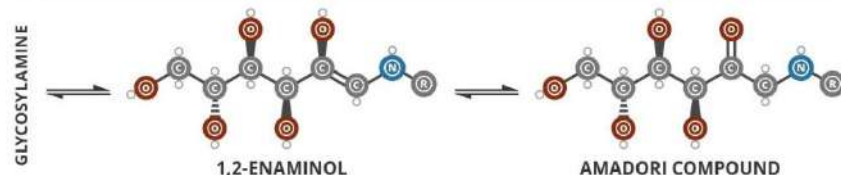
A GUIDE TO THE MAILLARD REACTION

The Maillard reaction occurs during cooking, and it is responsible for the non-enzymatic browning of foods when cooked. It actually consists of a number of reactions, and can occur at room temperature, but is optimal between 140-165°C. The Maillard reaction occurs in three stages, detailed here.

1 The carbonyl group on a sugar reacts with a protein or amino acid's amino group, producing an N-substituted glycosylamine.



2 The glycosylamine compound generated in the first step isomerises, by undergoing Amadori rearrangement, to give a ketosamine.



3 The ketosamine can react in a number of ways to produce a range of different products, which themselves can react further.



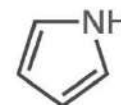
Classes of Maillard Reaction Products



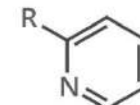
The Maillard reaction produces hundreds of products; a small subset of these contribute to flavour and aroma, some groups of which are described below. Melanoidins are also formed, brown, polymeric substances which contribute to the colouration of many cooked foods.



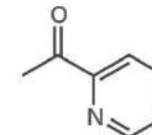
PYRAZINES
cooked
roasted
toasted



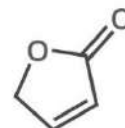
PYRROLES
cereal-like
nutty



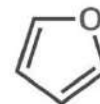
ALKYLPYRIDINES
bitter
burnt
astringent



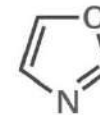
ACYLPYRIDINES
cracker-like
cereal



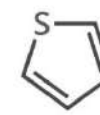
FURANONES
sweet
caramel
burnt



FURANS
meaty
burnt
caramel-like



OXAZOLES
green
nutty
sweet



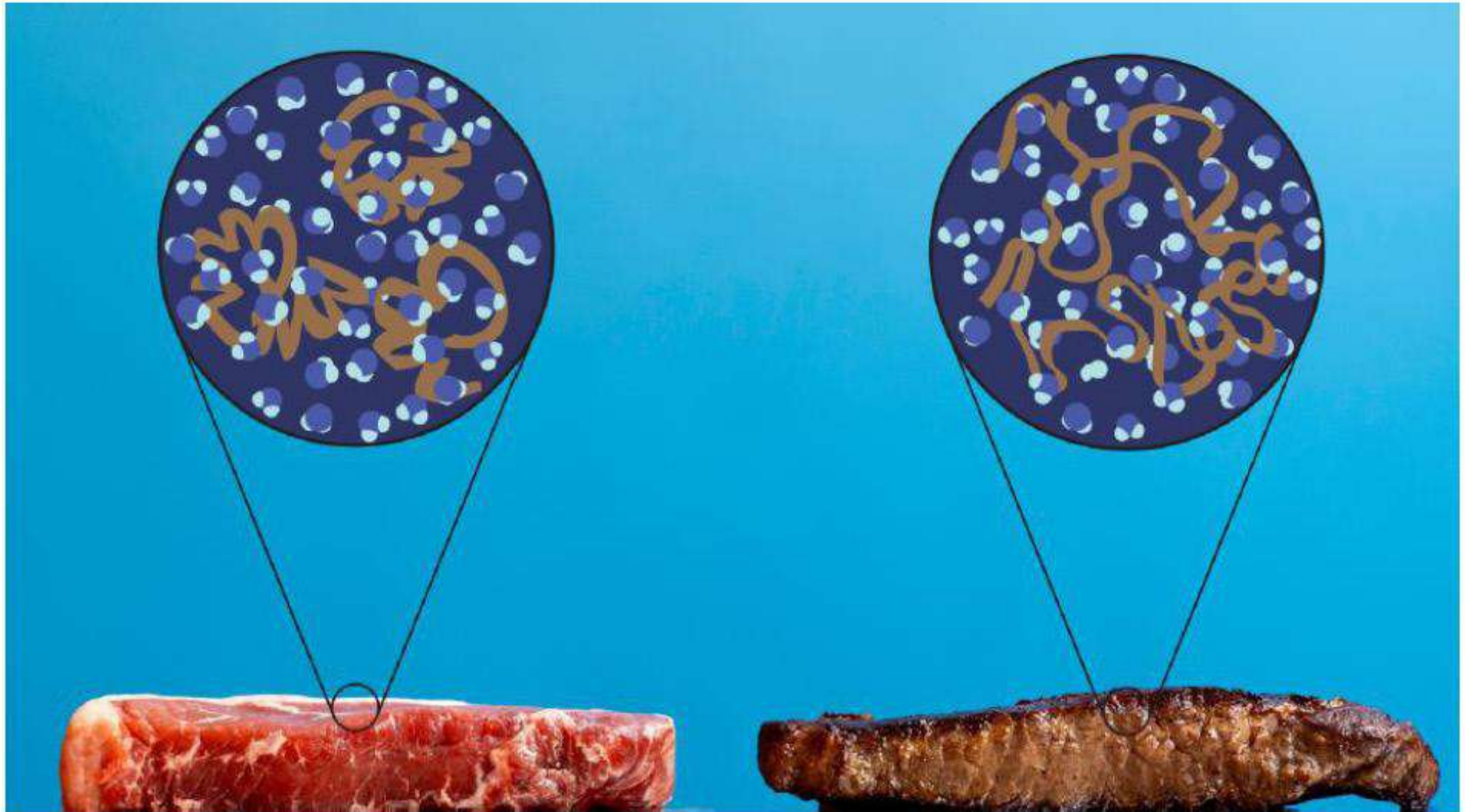
THIOPHENES
meaty
roasted



© COMPOUND INTEREST 2015 - WWW.COMPOUNDCHEM.COM | Twitter: @compoundchem | Facebook: www.facebook.com/compoundchem
This graphic is shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.



JUICY STEAK

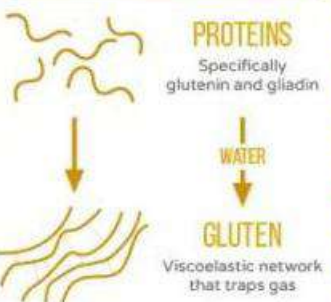


THE CHEMISTRY OF BREAD-MAKING

Baking bread may seem like a very simple process. It's a combination of only four different ingredients: flour, water, yeast, and salt. However, there's a lot of science in how these four ingredients interact, and how varying them varies the bread's characteristics.



1 MIX INGREDIENTS

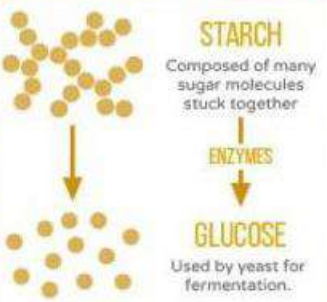


Flour contains high levels of glutenin and gliadin proteins. These classes of proteins are collectively referred to as gluten. When water is added, these proteins form a network held together by hydrogen bonds & disulfide cross-links. Kneading uncoils gluten proteins, strengthening the network and the dough.

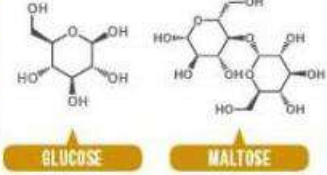
THE ROLE OF SALT

- ADDS FLAVOUR TO BREAD
- SLOWS DOUGH FERMENTATION
- STRENGTHENS GLUTEN STRUCTURE
- MAKES DOUGH MORE ELASTIC

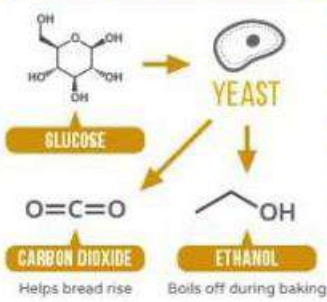
2 KNEAD THE DOUGH



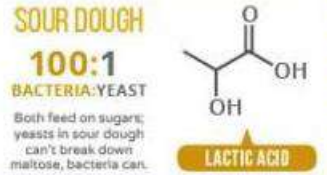
Flour contains starch, long chains of connected sugar molecules. Amylase in yeast converts starch to maltose; maltase in yeast converts this to glucose. Along with other sugars, this can be used by the yeast for fermentation, and is also involved in the flavour-forming browning reactions that help to form the bread's crust.



3 LEAVE TO FERMENT



Yeast are single-celled fungi that help convert sugars in the bread mix into carbon dioxide. The bubbles of carbon dioxide formed cause the bread to rise; kneading makes their size more uniform. Sour dough breads contain both bacteria and wild yeasts. The lactic acid produced by bacteria can sometimes give a sour taste.



4 BAKE THE BREAD



© COMPOUND INTEREST 2016 - WWW.COMPOUNDCHEM.COM | Twitter: @compoundchem | Facebook: www.facebook.com/compoundchem
This graphic is shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.



Aroma Chemistry

THE AROMA OF FRESH-BAKED BREAD

WHAT CREATES BREAD'S AROMA?



INGREDIENTS



FERMENTATION

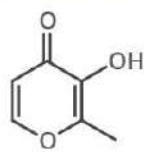


BAKING



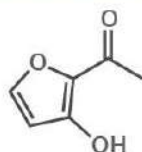
The compounds that help to generate baked bread's aroma are influenced by the ingredients of the bread, and also by compounds generated during the fermentation process. Caramelisation and non-enzymatic Maillard reactions during baking help produce characteristic aroma compounds.

A SELECTION OF SIGNIFICANT AROMA COMPOUNDS FROM BAKED BREAD

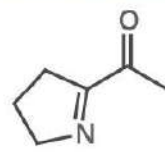


MALTOL

Both formed from D-fructose. Well-known contributors to bread and bread crust flavour and aroma.

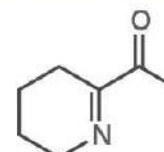


ISOMALTOL



2-ACETYL-1-PYRROLINE

Key odorant in wheat-bread crust, responsible for cracker-like properties.

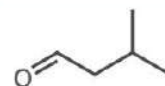


2-ACETYLTETRAHYDROPYRIDINE

Also a significant crust odorant. It and 2-acetyl-1-pyrroline are both have low odour thresholds.



(E)-2-NONENAL

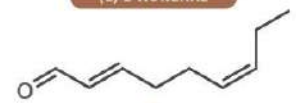


3-METHYLBUTANAL

3-methylbutanal (malty), found in the crust, has a significantly higher value in the crust of rye breads, as does methional (also a key odorant in the crumb). Diacetyl adds buttery notes.



METHIONAL



(E,Z)-2,6-NONADIENAL

Amongst the key odorants of bread crumb; also found in the crust. Weirdly enough, these are also key odorants of cucumber.

IN SHORT

No one compound conjures up the smell of baked bread; instead a mixture of compounds are responsible. 2-acetyl-1-pyrroline is a significant contributor to the crust aroma.

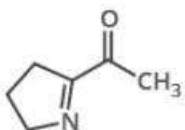


© COMPOUND INTEREST 2016 - WWW.COMPOUNDCHEM.COM | @COMPOUNDCHEM
Shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.

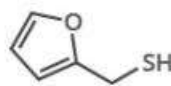


THE CHEMISTRY OF POPCORN

POPCORN FLAVOUR & AROMA COMPOUNDS

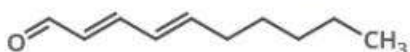


2-ACETYL-1-PYRROLINE

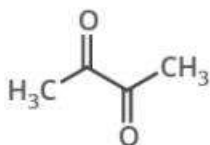


2-FURFURYLTHIOL

(E,E)-2,4-DECADIENAL

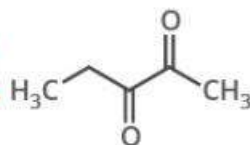


Many aroma compounds are given off by freshly prepared popcorn. Some of the most significant are 2-acetyl-1-pyrroline (which is a contributor to the roasty, popcorn-like aroma), (E,E)-2,4-decadienal (which has a fatty, fried aroma) and 2-furfurylthiol (which in isolation has a roasted coffee-like aroma). A range of other pyrazine, pyridine, and phenol compounds also contribute to flavour and aroma.



2,3-BUTANEDIONE

2,3-PENTANEDIONE



Flavourings added to popcorn can also contribute to the aroma. For example, butter-flavoured popcorn can include the compounds 2,3-butanedione (diacetyl) or 2,3-pentanedione. These compounds can cause respiratory problems in workers that inhale them while manufacturing the flavourings – the condition they can cause is known as 'popcorn lung'.



WHAT MAKES POPCORN POP?

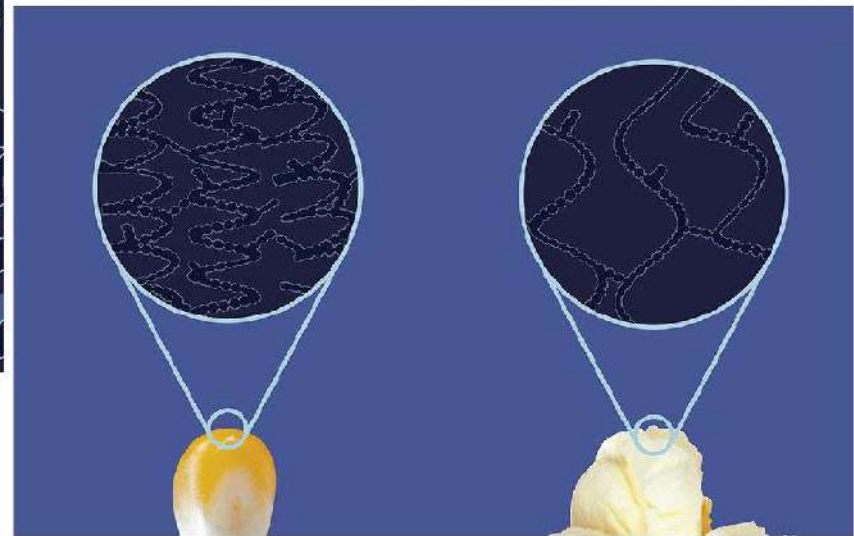
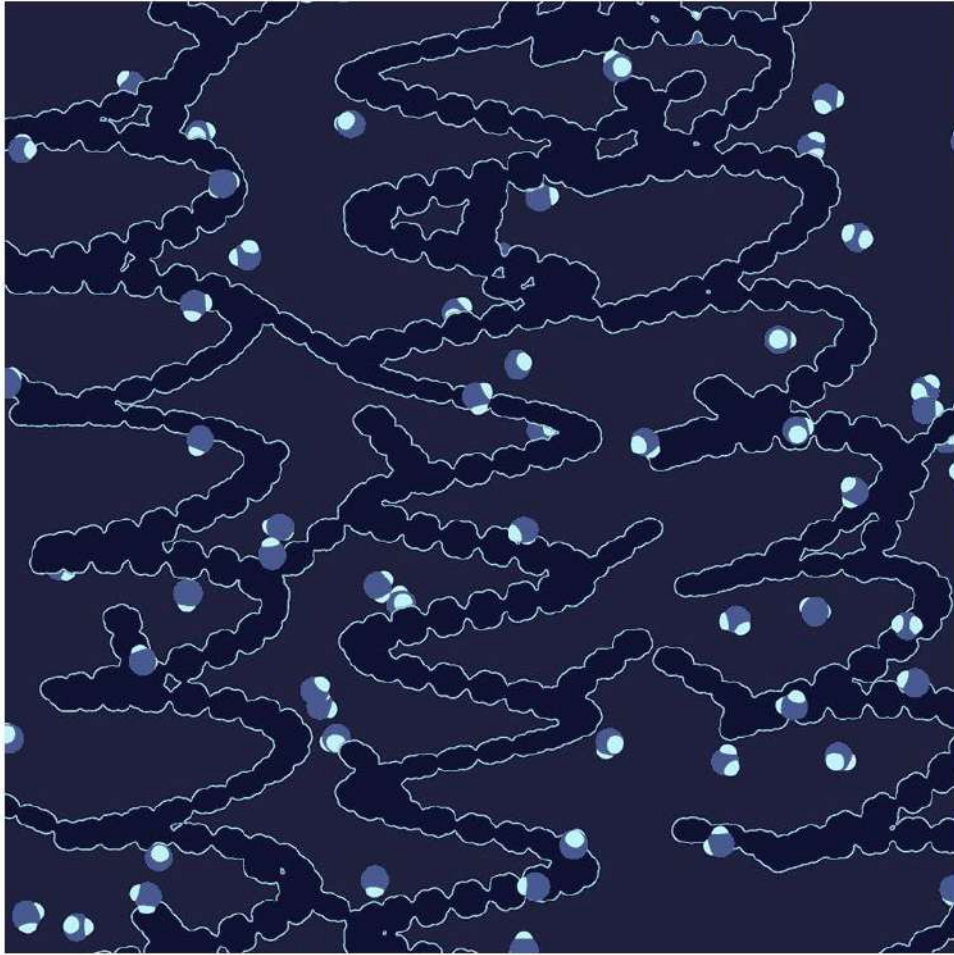


The content of popcorn kernels is about 14% water. When the kernels are heated, this turns into water vapour at water's boiling point. However, it is trapped by the kernel's shell until the pressure builds up enough to crack through. The 'pop' is due to the escape of this pressurised water vapour, rather than the cracking of the kernel's shell. The molten starch bursts through the shell then rapidly cools, giving popcorn its fluffy appearance.



© Andy Brunning/Compound Interest 2017 - www.compoundchem.com | Twitter: @compoundchem | FB: www.facebook.com/compoundchem
This graphic is shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.







Caramelization

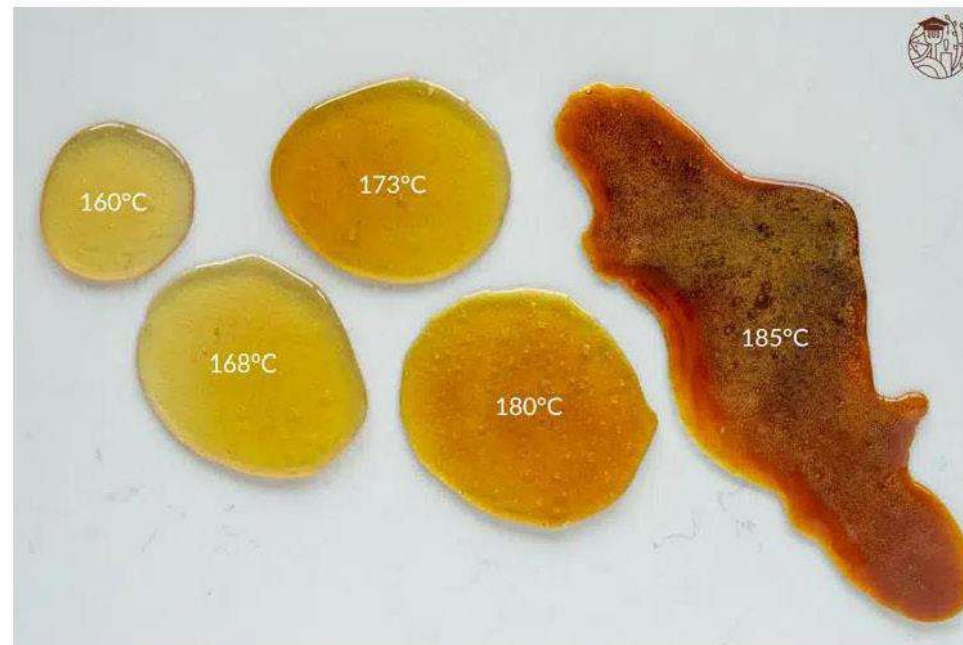
This is the heating of a sugar to a temperature above its melting point. The sugar thickens and turns brown, producing a toffee like flavour and consistency. For example, when set, caramelized sugar will form toffee around an apple.

Caramelization is also often used in sugar spinning or to form a caramel topping on crème brulee. Its crunchy texture and sweet taste is very appealing.

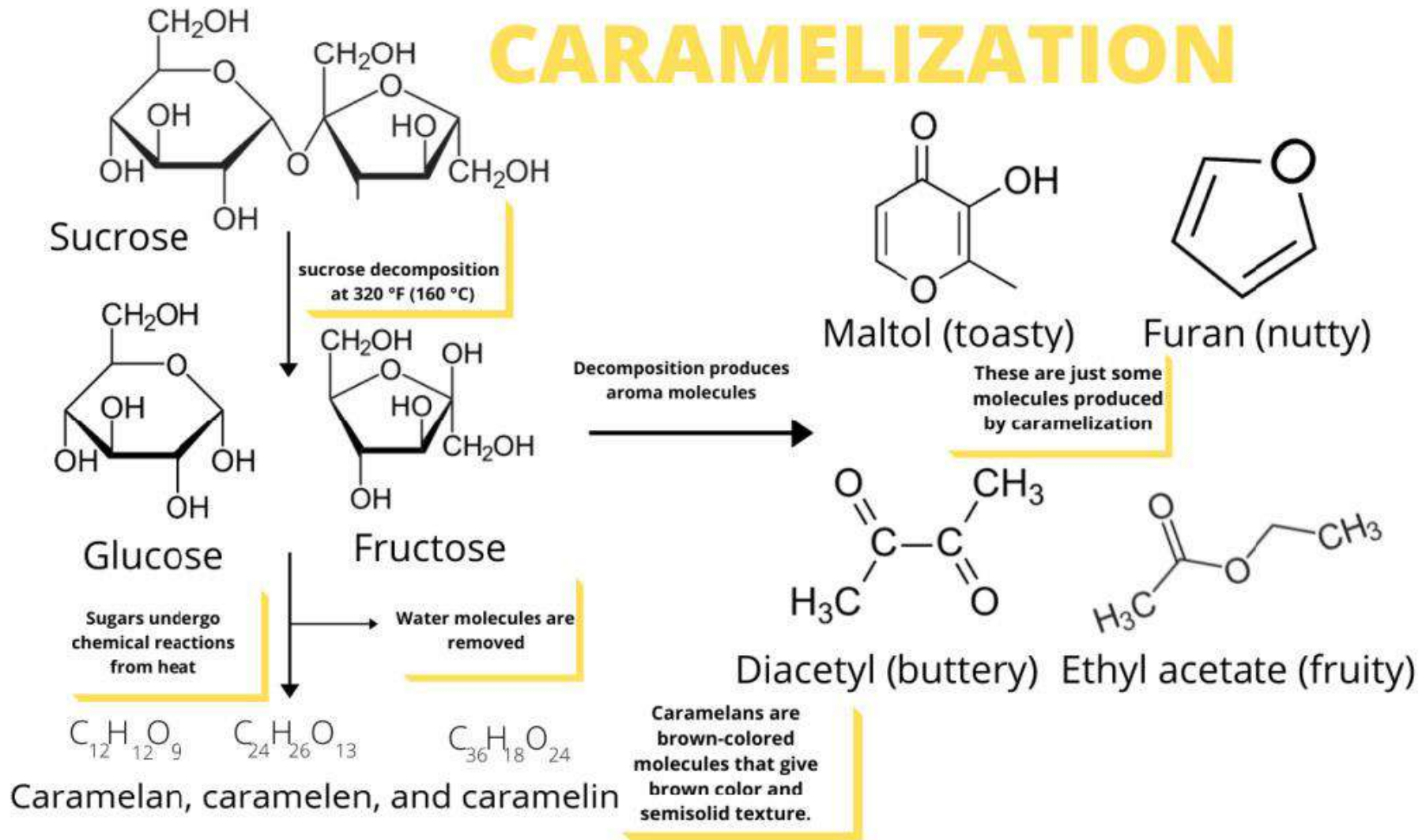


CARAMELIZATION TEMPERATURES OF SUGARS

SUGAR	TEMPERATURE
FRUCTOSE	230°F (110°C)
GALACTOSE	320°F (160°C)
GLUCOSE	320°F (160°C)
SUCROSE	320°F (160°C)
MALTOSE	360°F (180°C)



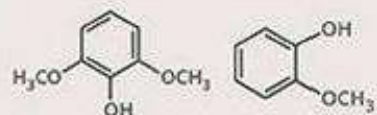
CARAMELIZATION



THE CHEMISTRY OF BARBECUE

It's summer, so many of us are dusting off the grill and salivating at the thought of barbecue. Here, we take a look at the chemistry and compounds behind that delicious smoky flavor.

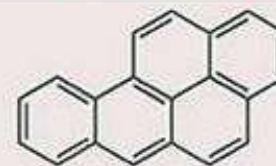
SMOKY TASTE & FLAVOR



When charcoal burns, phenolic compounds form. Syringol (left) is a major contributor to barbecue's smoky aroma, and guaiacol (right) plays a big part in its smoky taste.

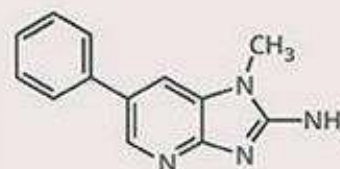


CARCINOGENS



AN EXAMPLE PAH

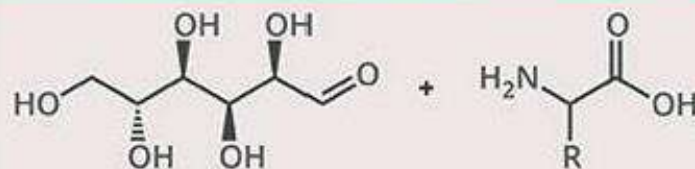
When meat cooks on a barbecue, fat drips onto the hot coals and forms polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). There are a number of different PAHs that can develop, including carcinogens such as benzo[a]pyrene (shown above).



AN EXAMPLE HCA

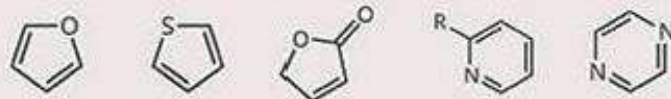
Heterocyclic amines (HCAs) are another class of carcinogenic compounds that form as meat cooks. These molecules concentrate especially in charred areas of the meat. Research has shown that marinating meat in beer can dramatically reduce the concentration of HCAs.

THE MAILLARD REACTION



IN THIS REACTION, SUGARS (LEFT) REACT WITH AMINO ACIDS (RIGHT)

The Maillard reaction is responsible for the delicious flavors of barbecued meat. Sugars and amino acids in the meat react to form a range of products. Temperature, acidity, and type of meat all affect the compounds produced. Base structures of some general families of these compounds are shown below.



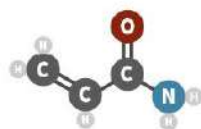
L TO R: FURANS, THIOPHENES, FURANONES, ALKYL PYRIDINES, PYRAZINES



© C&EN 2015 Created by Andy Brunning for *Chemical & Engineering News*

Chemical Concerns

DOES ACRYLAMIDE CAUSE CANCER?



ACRYLAMIDE

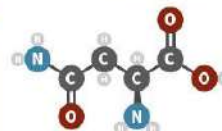


WHAT IS ACRYLAMIDE AND WHERE IS IT FOUND?

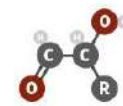
Acrylamide is a chemical formed by reactions that occur when carbohydrate-rich foods are cooked at high temperature. Low levels of it are found in foods including roast potatoes, toast, and potato chips. It's also found in roasted coffee beans and in cigarette smoke.

HOW DOES ACRYLAMIDE FORM IN FOODS?

When carbohydrate-rich foods are cooked at high temperature (above 120°C) amino acids can combine with reducing sugars (such as glucose) to form a range of products. The amino acid asparagine, combines with sugars to produce acrylamide. Higher temperatures and longer cooking times produce more acrylamide.



ASPARAGINE



REDUCING SUGAR

Acrylamide is classified as a probable human carcinogen; however, the amounts found in food are very low.

TOASTED BREAD



4.8 MICROGRAMS

(assumes 1 slice = 24 grams)

POTATO CRISPS



12.4 MICROGRAMS

(assumes packet = 32.5 grams)

AV. DAILY INTAKE



30 MICROGRAMS

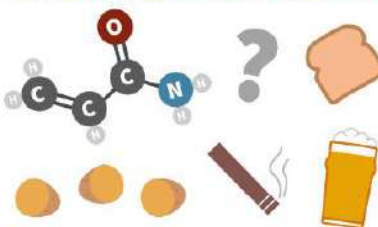
(assumes body weight = 75kg)

MAX. RECOMMENDED DAILY INTAKE



195 MICROGRAMS

(assumes body weight = 75kg)



SHOULD I BE WORRIED ABOUT ACRYLAMIDE?

Dietary levels of acrylamide are a minor concern for a small increased lifetime risk of cancer. This is based on animal studies – evidence for increased risk in humans is currently minimal. Increases in cancer risk associated with regularly drinking alcohol or smoking are much higher. The latest advice recommends cooking foods a little less brown to reduce acrylamide content.

IN SHORT: ACRYLAMIDE HASN'T BEEN DECISIVELY LINKED TO INCREASED CANCER RISK AT LEVELS FOUND IN COOKED FOODS



© Andy Brunning/Compound Interest 2017 - www.compoundchem.com
Twitter: @compoundchem | Facebook: www.facebook.com/compoundchem
Shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence



Alkohol a kofein – spolu, i proti sobě

Miloslav Pouzar

Centrum materiálů a nanotechnologií CEMNAT, Fakulta Chemicko-Technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice,
Česká republika, e-mail: miloslav.pouzar@upce.cz

Alkohol a kofein – spolu spolu i proti sobě



Miloslav Pouzar
ChemIQSoc 2023

Alcohol mixed energy drinks (AmED) a agrese

Holubciková a kol. 2017

- průřezová studie; 8 502 adolescentů; Slovensko, $M_{age} = 13.21$ let; 3 % pravidelně AO/AmED
- nestandardizovaný dotazník; between subject (BS) design
- AmED se častěji účastnili fyzické (OR = 6.39) a verbální (OR = 2.45) konfrontace



Zjišťování typu a míry konzumace

„Kolikrát za týden obvykle piješ energetický nápoj typu Red Bull?“

„V kolika dnech během posledního měsíce jsi konzumoval alkohol?“

Zjišťování typu a frekvence agresivního chování

„Kolikrát jsi se během posledních 12 měsíců popral?“

„Kolikrát jsi byl během posledních 12 měsíců šikanován ostatními?“

$$\text{Probability or risk} = \frac{p}{p+q} \quad \blacklozenge p / \circ p q$$

$$\text{Odds} = p : q \quad \blacklozenge p : \circ q$$

Alcohol mixed energy drinks (AmED) a agrese

Tucker a kol. 2016

- Longitudinální a průřezová studie; **USA**, 696 středoškoláků; $M_{age} = 17.44$ let; 13 % AmED v posledním měsíci
- nestandardizovaný dotazník; between subject (BS) design
- AmED spojeno s vyšší frekvencí delikvence (OR = 1,41)



Zjišťování typu a míry konzumace

„Alespoň jeden AmED v posledních 30 dnech?

„V kolika dnech v posledním měsíci jste konzumoval (a) AO (b) AmED?“

Zjišťování typu a frekvence agresivního chování

Dotazník projektu ALERT (US Department of Justice) zjišťující frekvenci násilného (rvačka) a nenásilného (krádež) delikventního chování



Alcohol mixed energy drinks (AmED) a agrese

Scalese a kol. 2017

- průřezová studie; 30 588 středoškoláků; **Itálie**, $M_{age} = 15.8$ let; 23.2 % AmED v posledním roce
- nestandardizovaný dotazník; between subject (BS) design
- AmED spojeno s vyšší frekvencí fyzické konfrontace (OR = 2,24)

Zjišťování typu a míry konzumace

„Kolikrát AmED v posledních 30 dnech?“

„V kolika dnech v posledním měsíci jste konzumoval 5 a více drinků v rámci jedné akce?“

Zjišťování typu a frekvence agresivního chování

Chování v rozporu se sociálními normami během posledního roku

Fyzická konfrontace během posledního roku

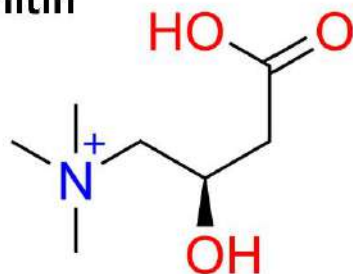


Scalese, M., et al, 2017.. Addictive behaviors, 72, pp.93-99.

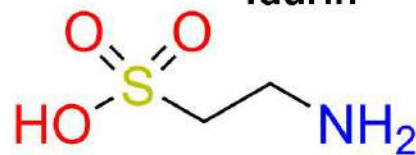
Energetický nápoj - složení



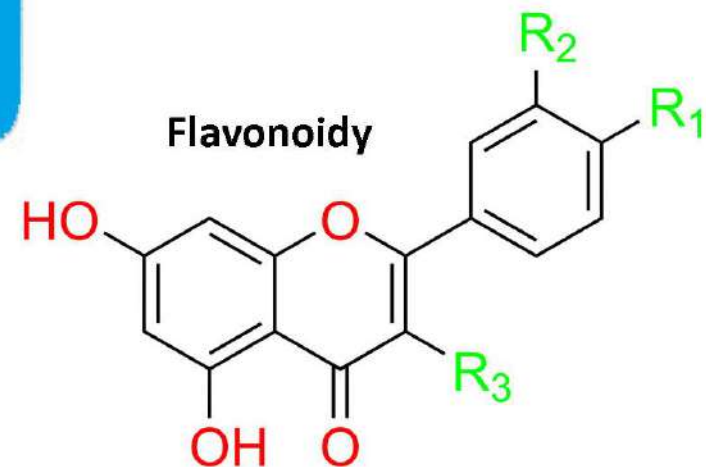
Karnitin

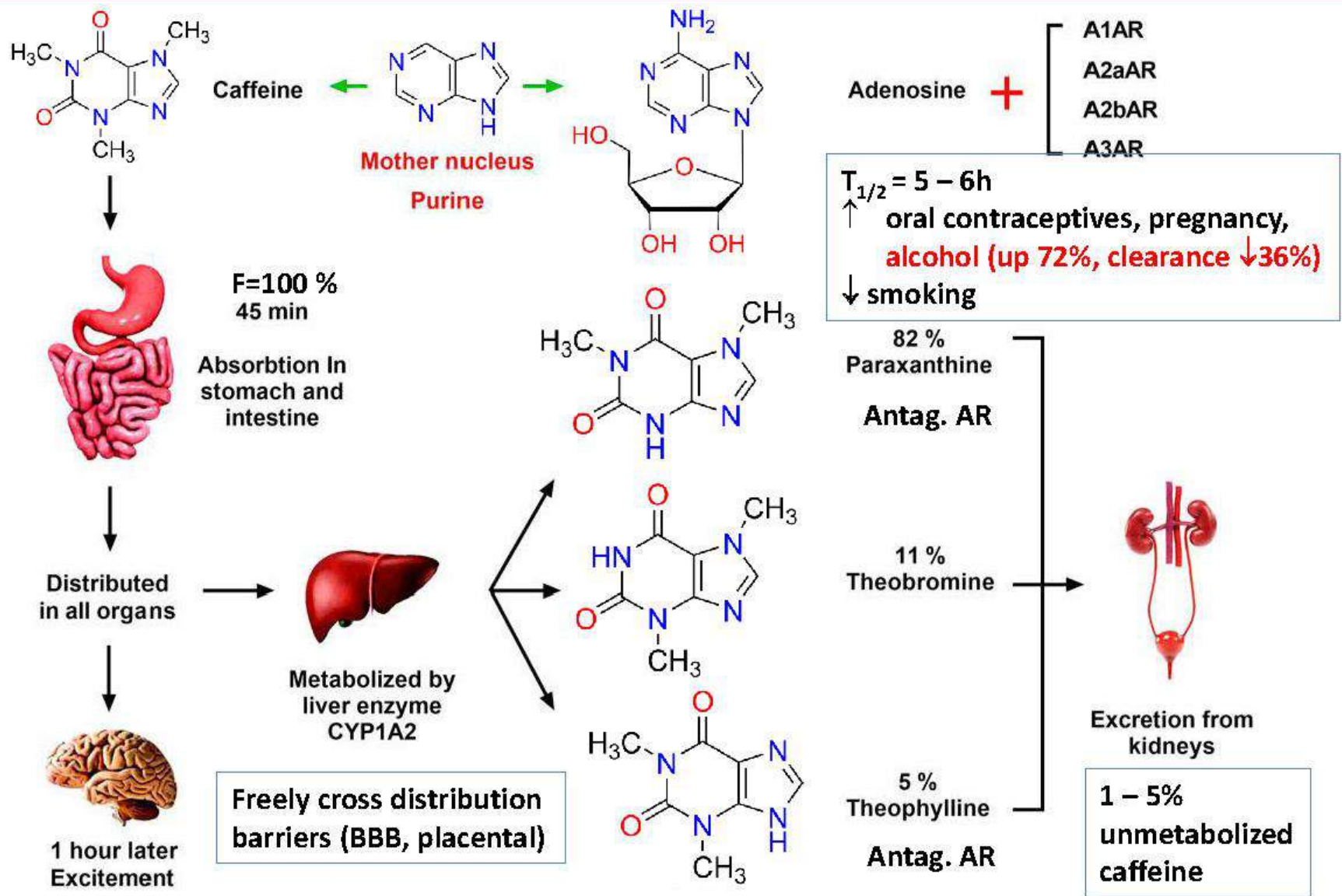


Taurin

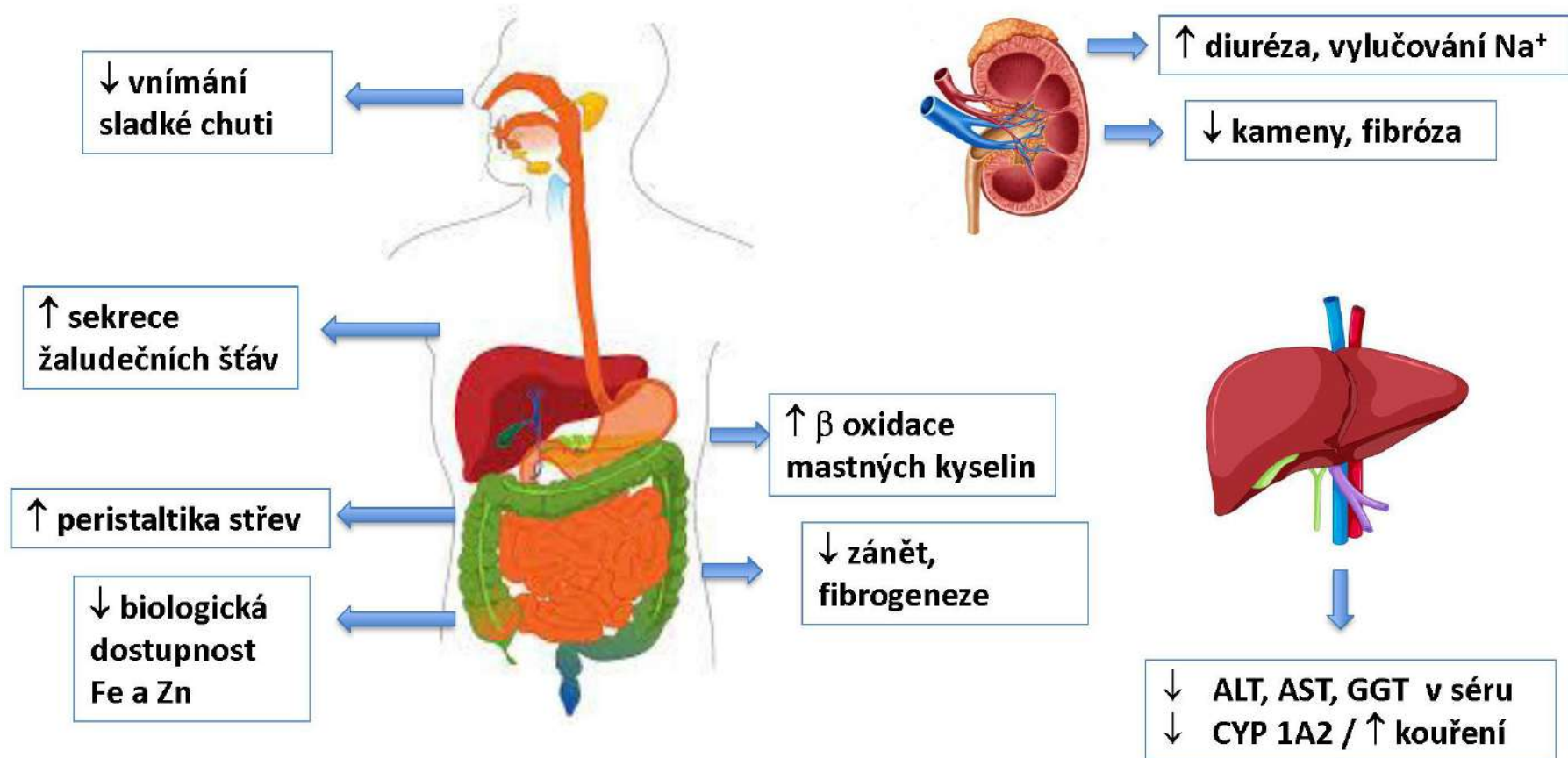


Flavonoidy





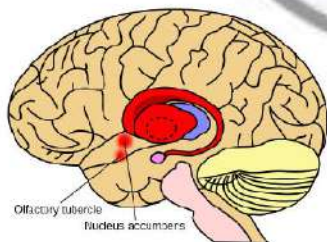
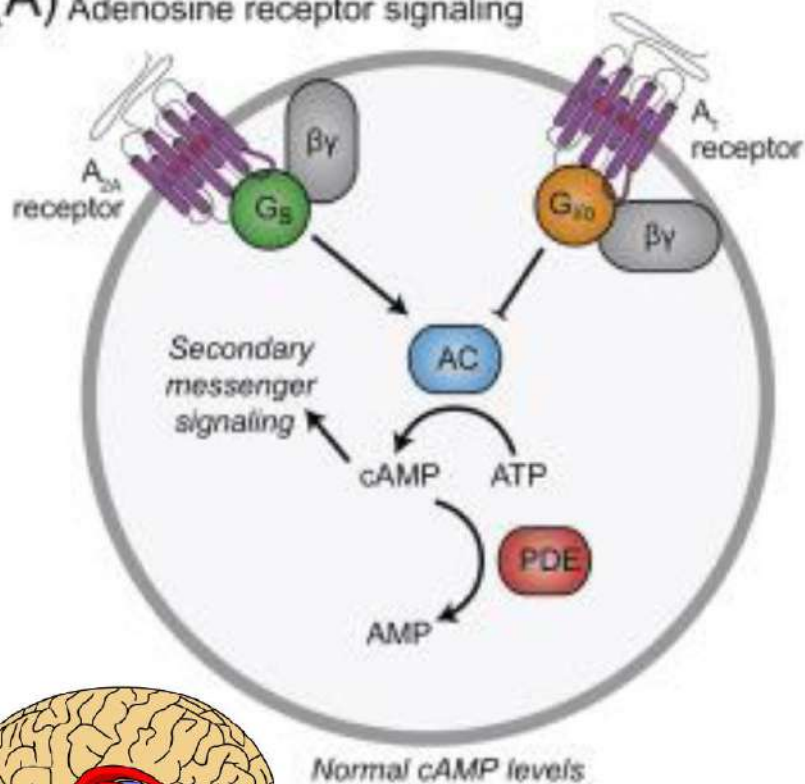
Kofein – vliv na metabolismus



Rodak, K., Kokot, I., & Kratz, E. M. (2021). *Nutrients*, 13(9), 3088.

Adenosinové receptory a cAMP

(A) Adenosine receptor signaling

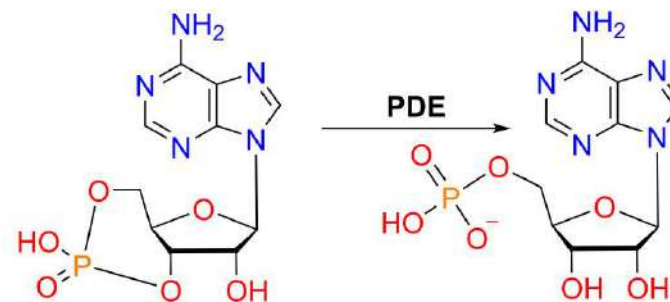


G_s – stimulační G protein

G_i – inhibiční G protein

AC – Adenylátcykláza

cAMP – cyklický adenosinmonofosfát



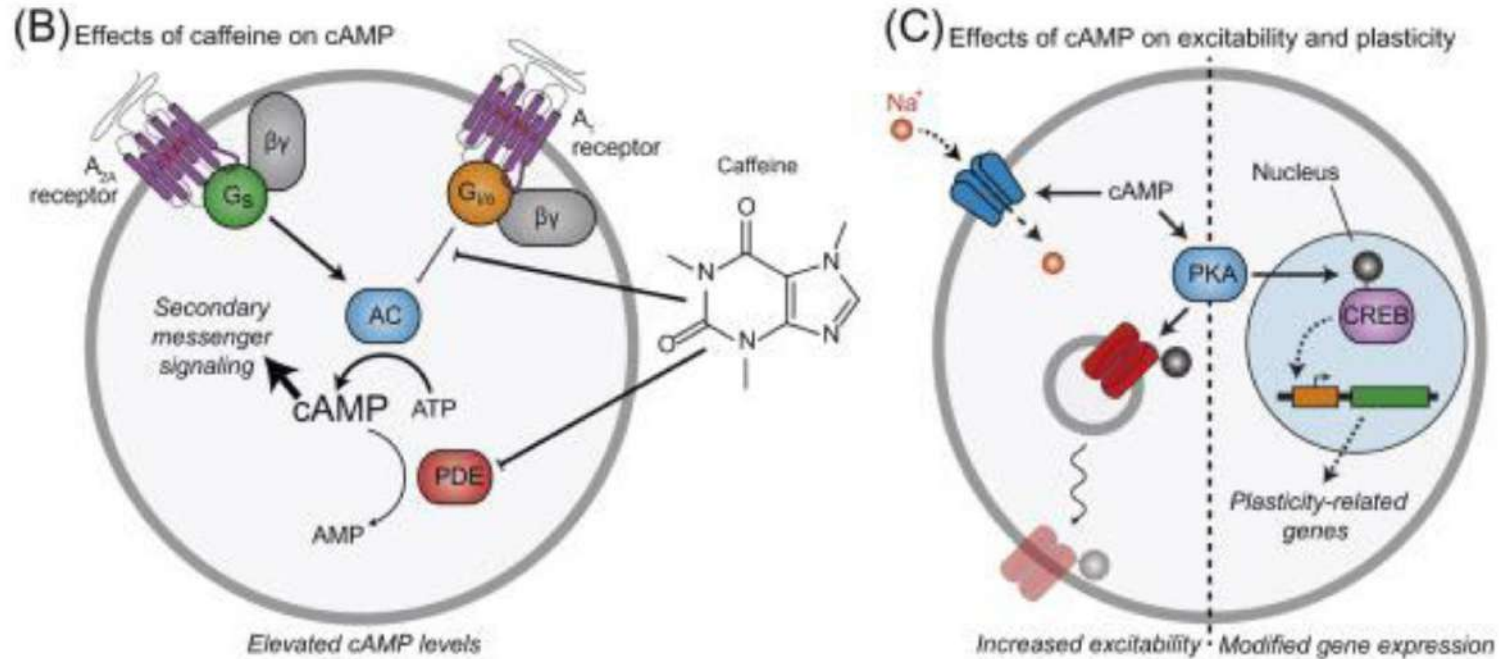
PDE – fosfodiesteráza

A_1 - mozek, mícha, oko, nadledviny, srdce

A_{2A} – slezina, brzlík, GABA neurony ve striatum (koordinace, plánování, motivace, odměny a volního pohybu)

Pitt J, Leung Y. Cognitive effects of nutraceuticals. Nutraceuticals. 2016 Jan 1:29-48.

Adenosinové receptory, cAMP a kofein



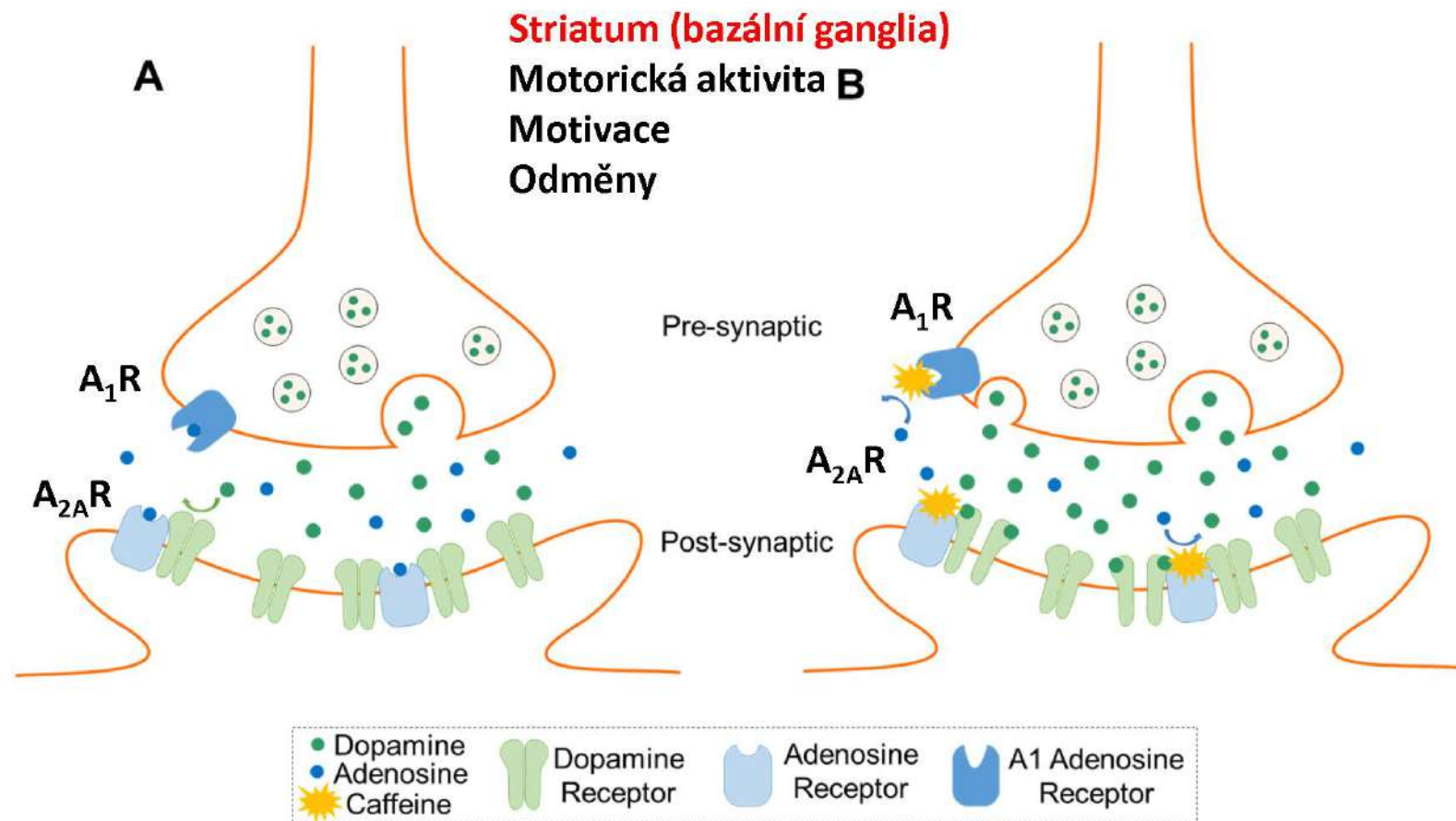
CNG (cyclic nucleotide gated) iontové kanály – depolarizace

PKA (proteinkináza A)

- AMPA (receptor pro glutamát) – depolarizace
- CREB (cAMP response element-binding protein) – plasticita (tvorba nových neurálních spojů)

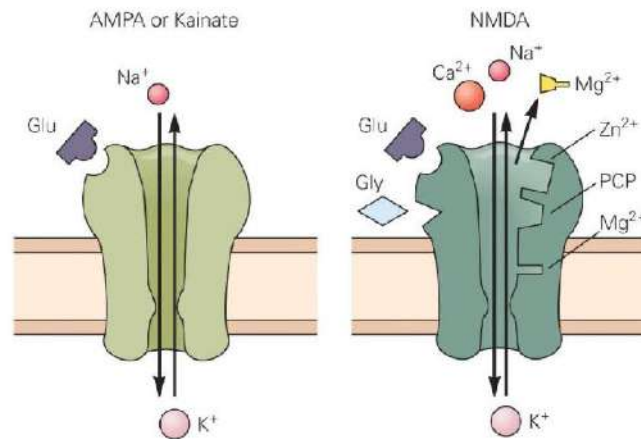
Pitt J, Leung Y. Cognitive effects of nutraceuticals. Nutraceuticals. 2016 Jan 1:29-48.

Adenosinové receptory, kofein a dopamin



<https://pennneuroknow.com/2019/01/29/stimulants-in-the-brain/>

Kofein, adenosin a glutamát (paradoxní efekt)

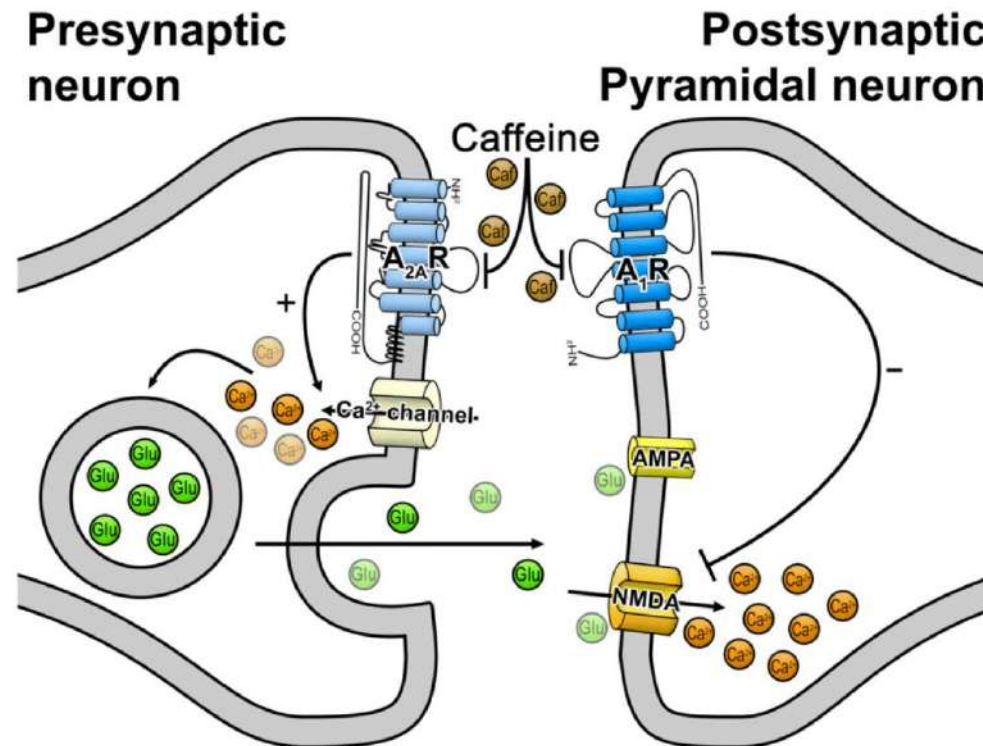


Hipokampus
Paměť, Učení

Kofein

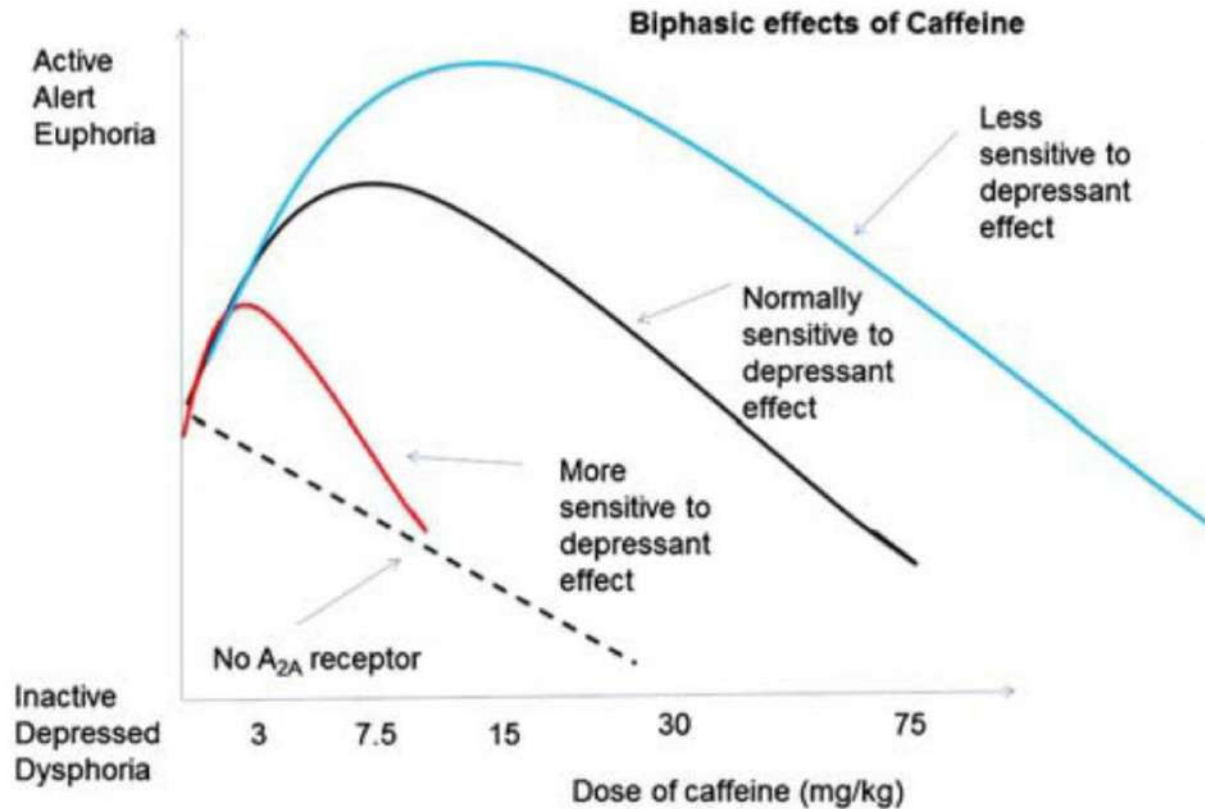
Blokáda A₁R posts. – excitace snížena inhibicí NMDAR

Blokáda A_{2A}R – inhibice snížena aktivací uvolňování glutamátu



Martins, R.S. et al., 2020.. *Purinergic Signalling*, 16(4), pp.503-518.

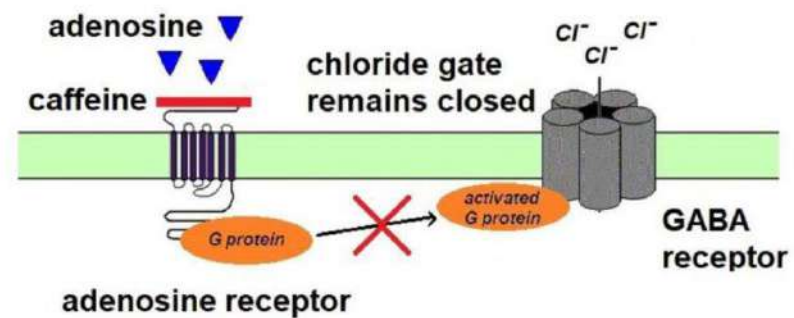
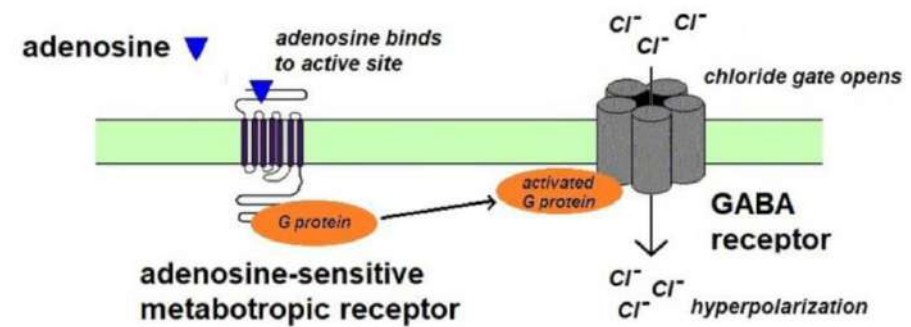
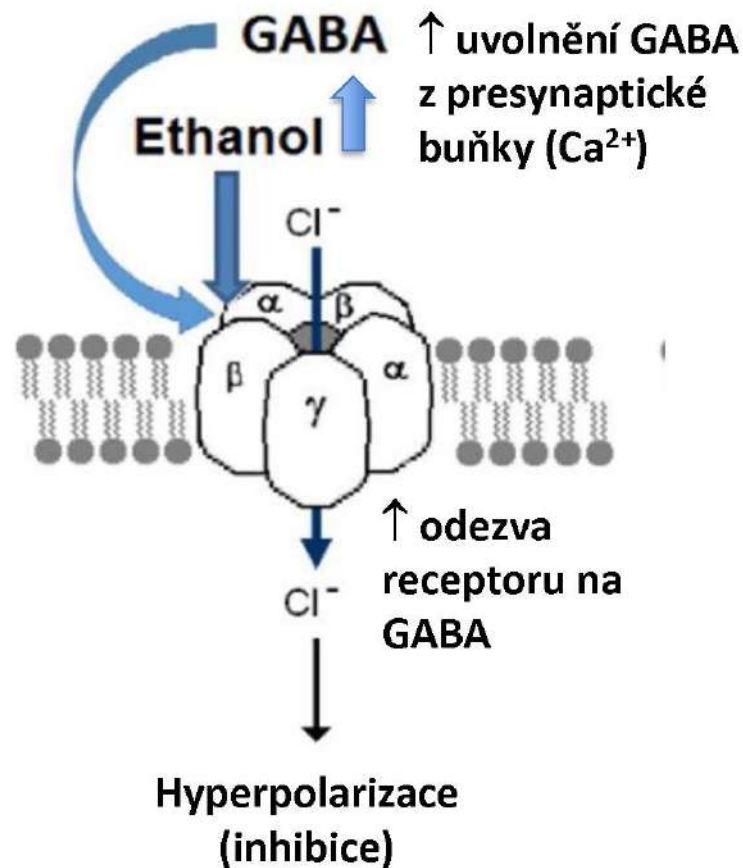
Kofein – dvoufázový efekt



- A₁R blokáda – negativní efekt?
- Vliv dalších receptorů?

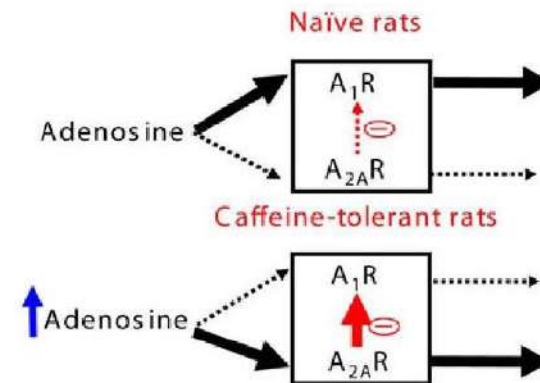
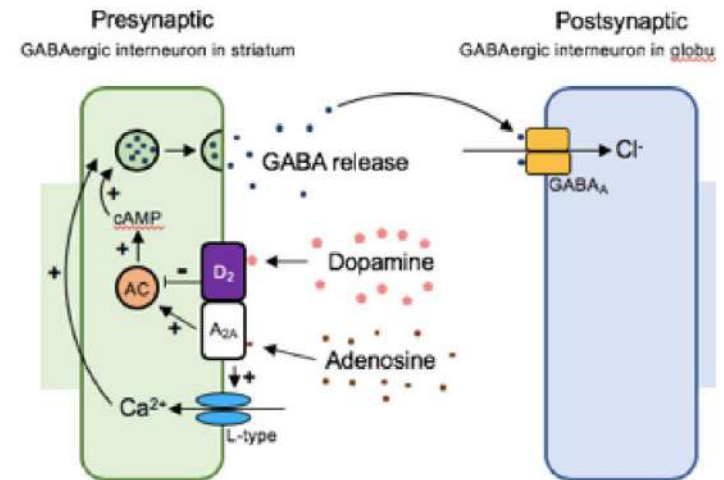
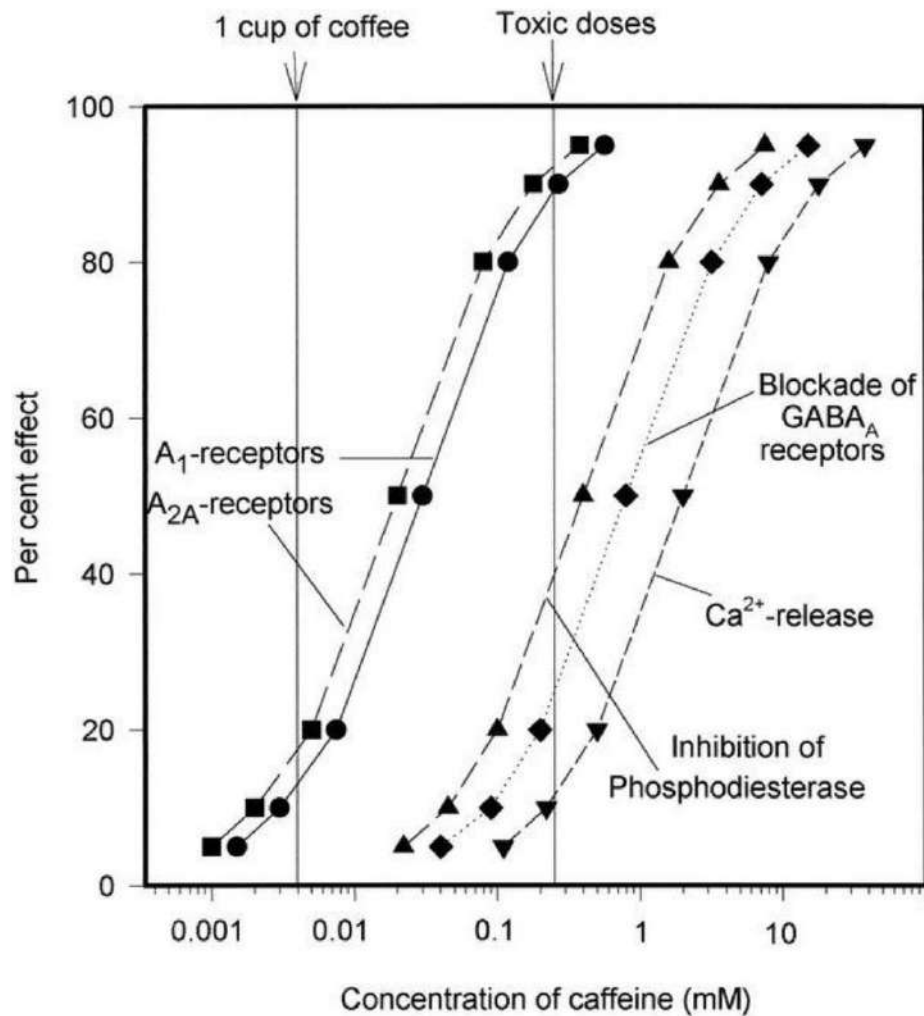
Fredholm BB et al., Molecular aspects of medicine. 2017 Jun 1;55:20-5.

Alkohol, kofein – GABA



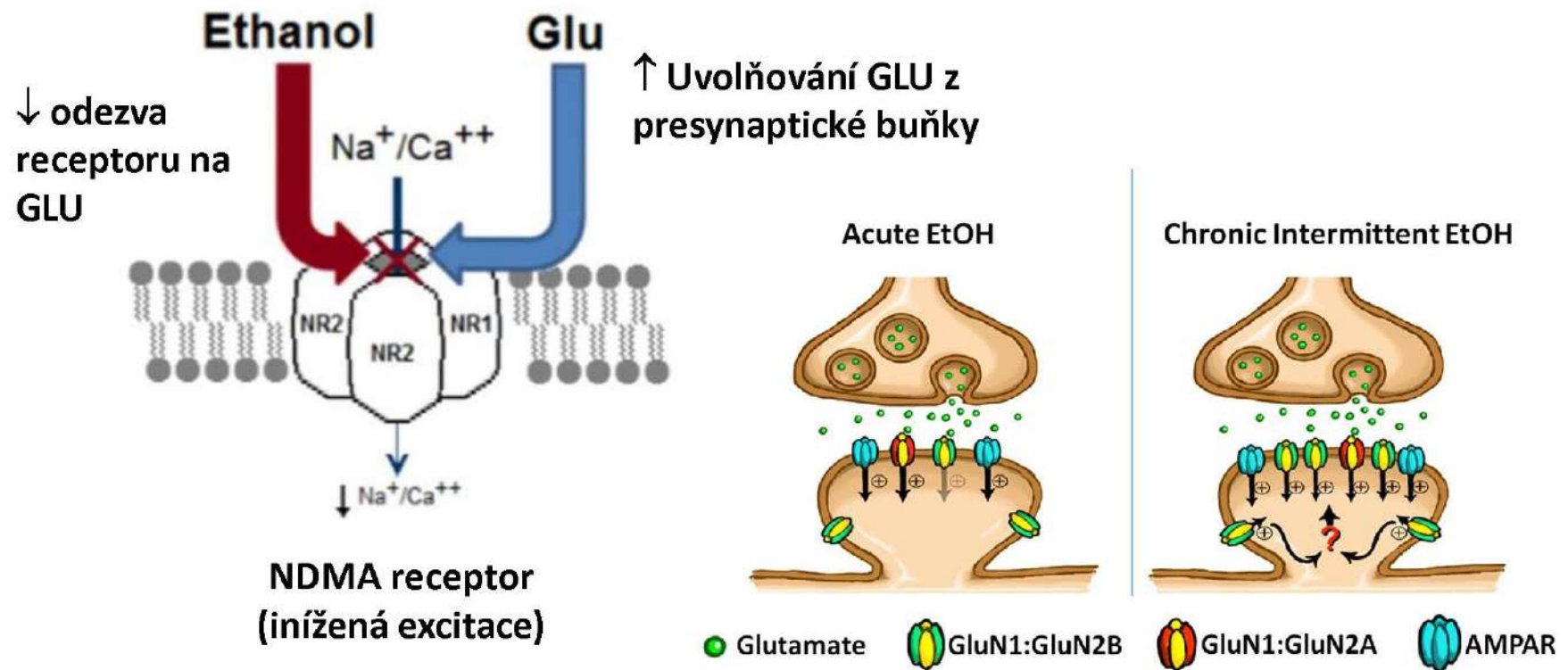
Hypothalamus – regulace spánku

Alcohol, kofein – GABA



Fredholm, B.B. et al. (1999). *Pharmacological reviews*, 51(1), pp.83-133.

Alkohol – Glutamát

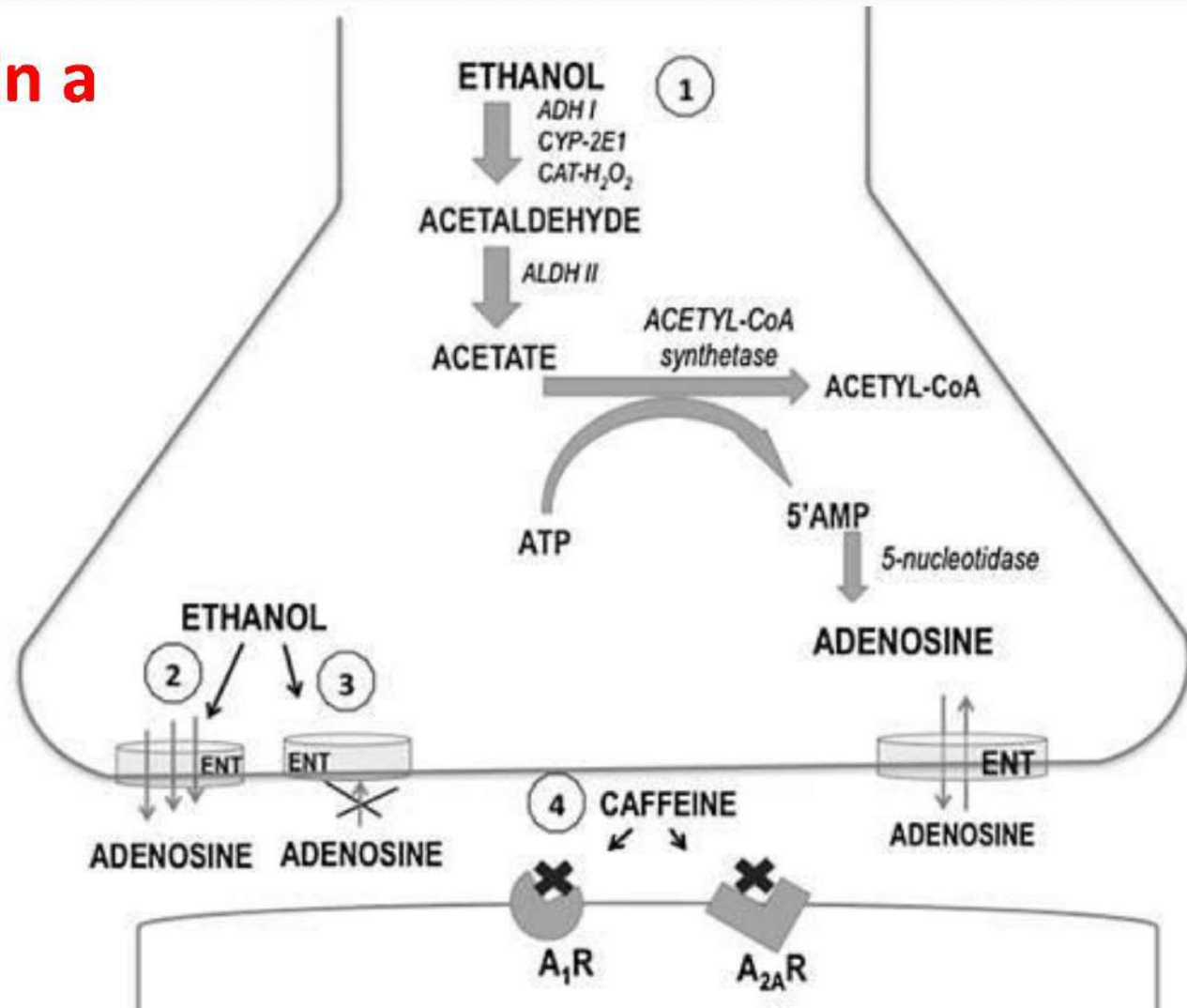


Alkohol, kofein a adenosin

ENT - Equilibrative nucleoside transporter

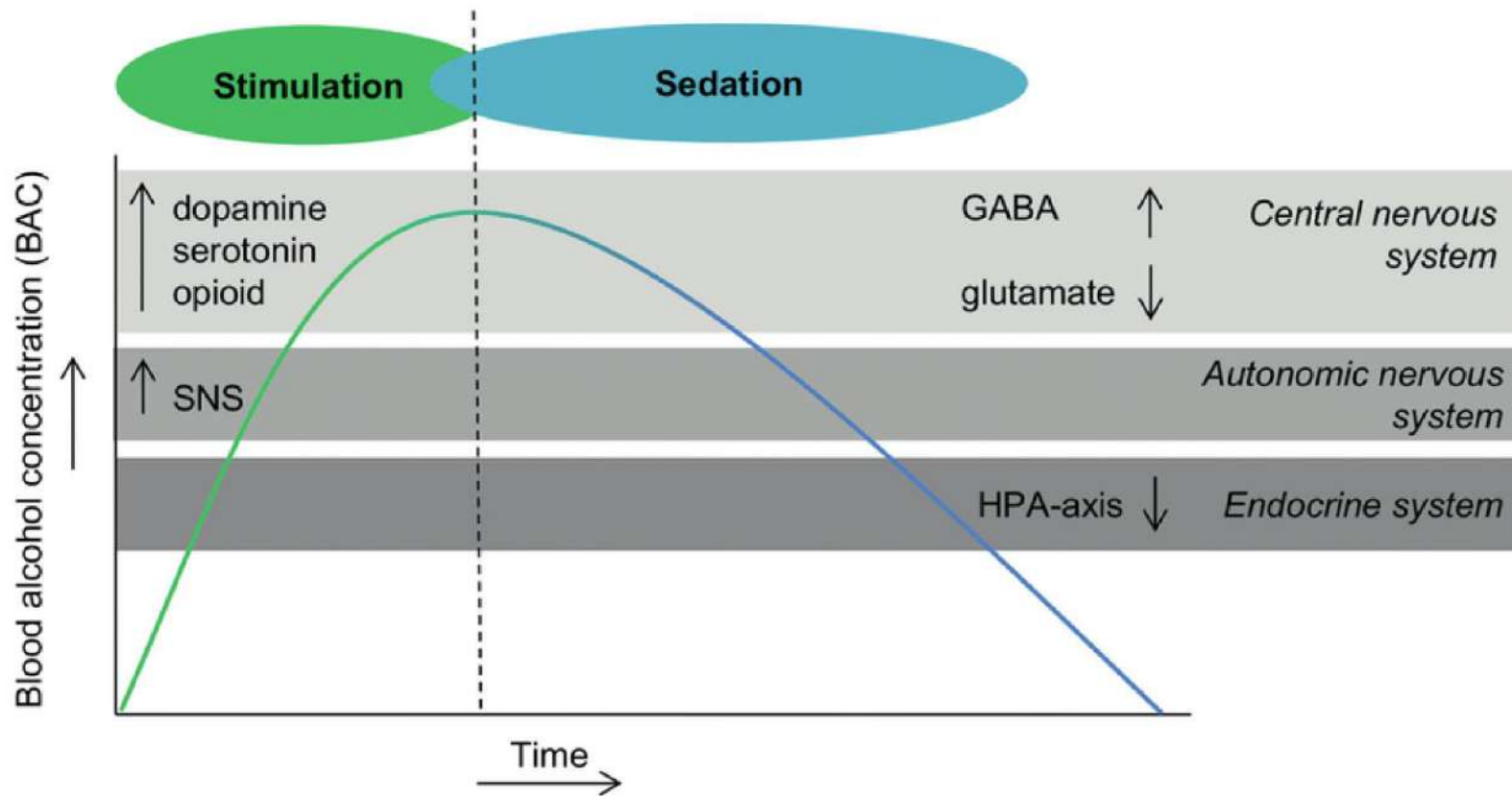
A₁R - Adenosine A₁ receptor

A_{2A}R - Adenosine A_{2A} receptor



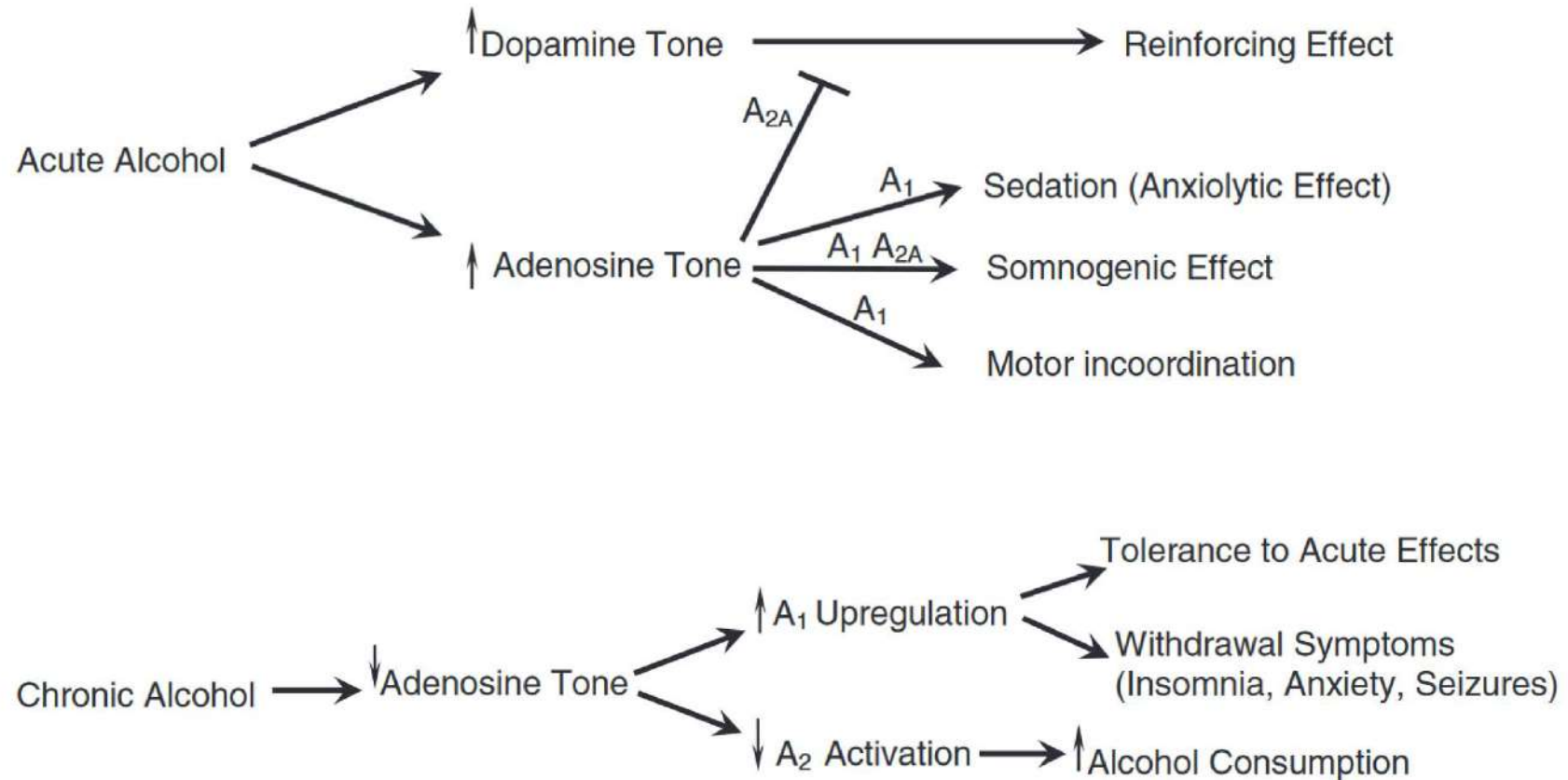
López-Cruz, L., Salamone, J.D. and Correa, M., 2013.. *Journal of caffeine research*, 3(1), pp.9-21.

Alkohol – dvoufázový efekt



Schrieks, I.C., 2015. (Doctoral dissertation, Wageningen University and Research).

Alkohol, kofein, adenosin a dopamin



Ferré S, O'Brien MC. Alcohol and caffeine: the perfect storm. *Journal of caffeine research*. 2011 Sep 1;1(3):153-62.

Alcohol mixed energy drinks (AmED) a agrese

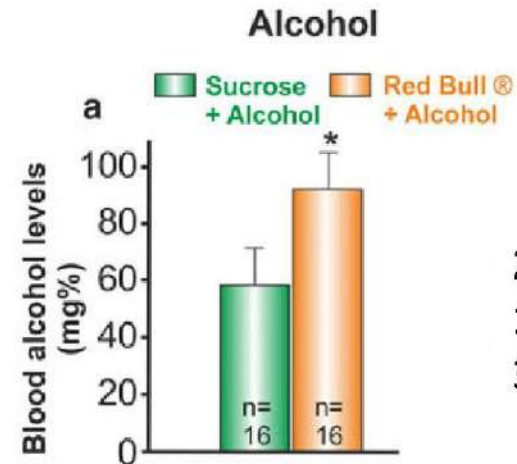
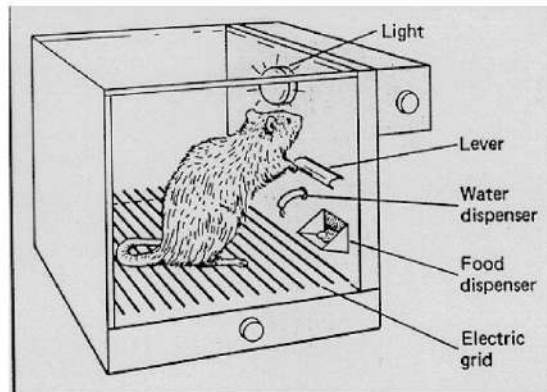
de Haan a kol. 2012

- průřezová studie; 4 424 studentů; **Holandsko**, $M_{\text{age}} = 21.93$ let; 28 % AO zároveň AmED
- standardizované dotazníky (Quick drinking screen; The Brief Young Adult Alcohol Consequences Questionnaire B-YAACQ) within subject (WS) design
- stejná frekvence zapojení do fyzické konfrontace (AO = 4.1%; AmED = 4.1%)
- nižší frekvence nechtěných situací se sex. podtextem (AO = 13.7%; AmED = 6.1%)

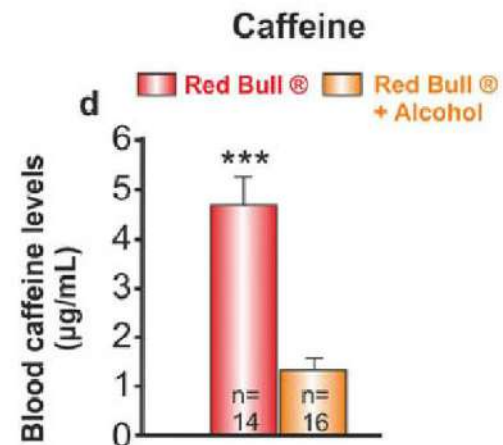
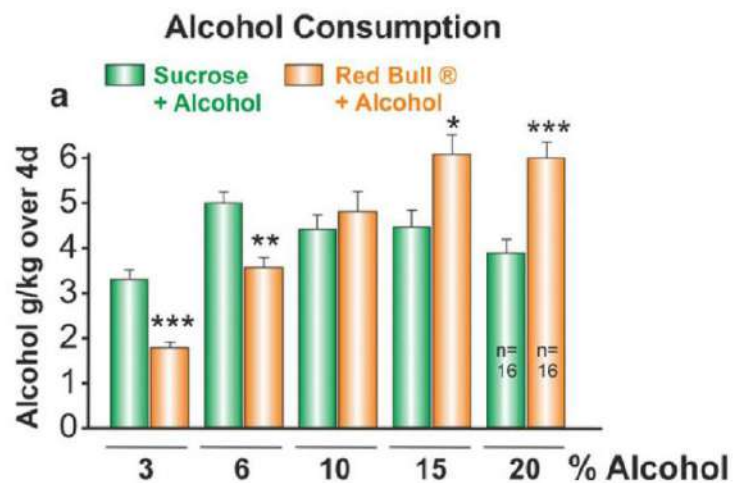
Johnson a kol. 2018

- průřezová studie; 250 studentů 46 univerzit; **UK**, $M_{\text{age}} = 26.5$ let; 100 % AmED
- standardizované dotazníky (Quick drinking screen; B-YAACQ); WS design
- stejná frekvence zapojení do fyzické konfrontace (AO = 12.9; AmED = 9.5%)
- častější zapojení do agresivních incidentů
 - fyzická agrese (AO = 3.5%; AmED = 8.6%)
 - verbální agrese (AO = 14.9%; AmED = 25.3%)

AmED a konzumace alkoholu



20% alkohol
11% sacharóza
30 min



Roldán M, et al. *Addiction biology*. 2018 Sep;23(5):1094-105..

Interakce kofeinu a alkoholu

Alkohol

- metabolismus alkoholu zvyšuje intracelulární koncentraci adenosinu
- Interakce alkoholu s ENT receptory zvyšuje koncentraci adenosinu v synapsích
- modulace GABA_A receptorů a zvýšení exocytózy GABA (hyperpolarizace)
- Inhibice glutamátového systému (NMDAR a AMPAR) a inhibice exocytózy glutamátu (potlačení depolarizace)

Kofein

- Inhibice A₁R receptoru pro adenosin (potlačení inhibice tvorby cAMP – zvýšená fosforylace a indukce NMDAR na postsynaptické membráně) – zvýšená depolarizace postsynaptické membrány
- Inhibice A₂R receptoru pro adenosin (potlačení indukce tvorby cAMP – snížená fosforylace a indukce NMDAR na presynaptické membráně) – snížená depolarizace postsynaptické membrány

Interakce kofeinu a alkoholu

Rizikové faktory výsledné neuromodulace

- souběžná konzumace kofeinu a alkoholu zvyšuje konzumované dávky alkoholu a zvyšuje riziko závislosti na alkoholu
- alkohol zvyšuje impulzivitu ale prodlužuje dobu reakce, souběžná konzumace alkoholu a kofeinu zkracuje dobu reakce, ale nesnižuje impulzivitu, souběžná konzumace zvyšuje míru lokomotorické aktivity
- vliv na sebereflexi – souběžná konzumace (i) snižuje úroveň vnímaného stupně intoxikace (ii) zvyšuje úroveň vnímaného stupně stimulace (iii) posiluje touhu po další konzumaci alkoholu



Marczinski, C.A. and Fillmore, M.T., 2014. *Nutrition reviews*, 72(suppl_1), pp.98-107.

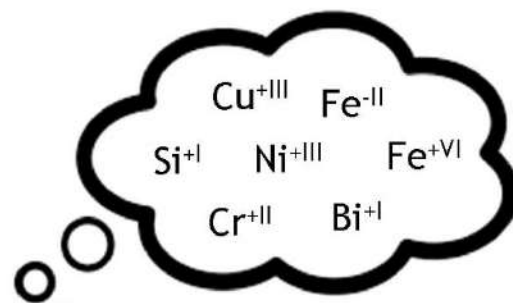


Exotické oxidační stavy

Petr Leinweber

Katedra anorganické chemie, Fakulta Chemicko-Technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: petr.leinweber@upce.cz

Exotické oxidační stavy



Ing. Petr Leinweber
SPŠCH Pce
Člen: EYCN Del., AMCH

 **EuChemS**
European Chemical Society
—European Young Chemists' Network—


Δ M C H
GROW TOGETHER

 **spšch**

Historie českého názvosloví

▶ Jan Svatopluk Presl (1791-1849)

- ▶ První návrh názvosloví (pouze pět přípon -ný, -natý, -itý, -ový, -elý)
- ▶ Autor názvů mnoha prvků v českém jazyce
 - ▶ Dusík, kyslík, vodík,...



▶ Vojtěch Šafařík (1829-1902)

- ▶ Již 8 přípon, jak je dnes známe
 - ▶ Tehdy označující valence atomů



České názvosloví

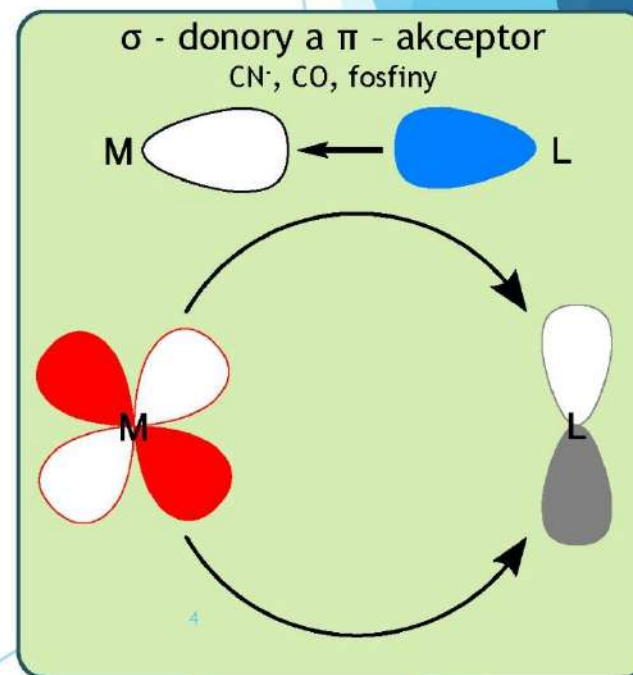
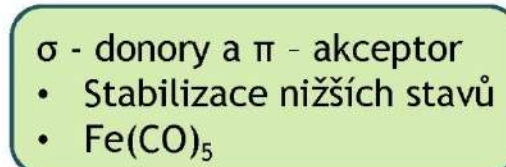
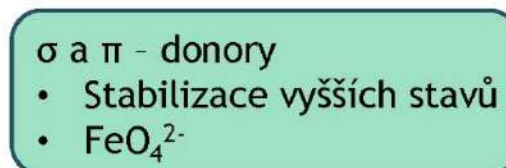
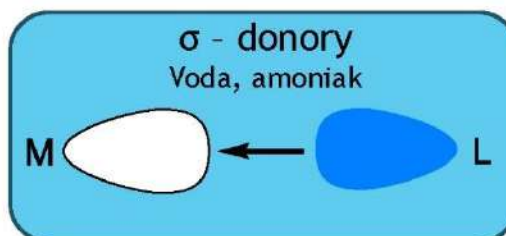
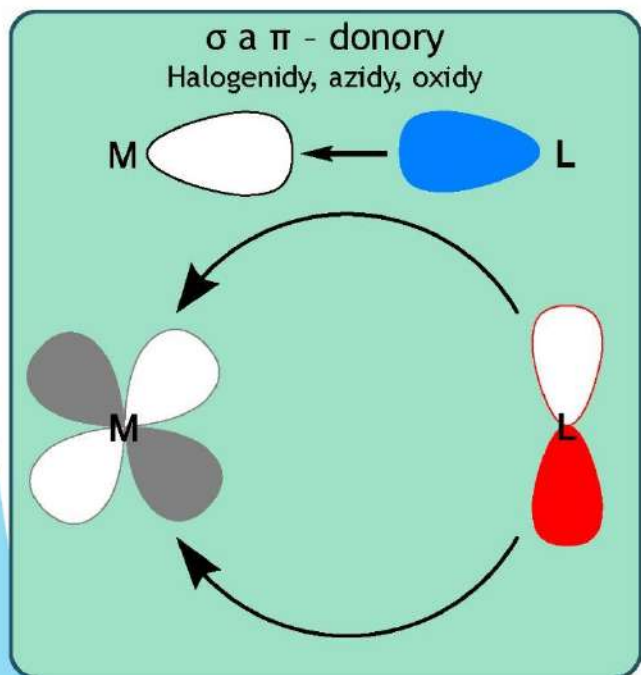
- ▶ Jedná se o unikát
 - ▶ Umožňuje nám popsat sloučeninu přesněji a snáze, než v jiných jazycích
- ▶ Problém jsou netradiční stavy, které nezní chemikovi přirozeně
 - ▶ Malé cvičení koncovek oxidačních stavů:



Vlivy způsobující stabilitu netradiční ox. čísel I.

► Typ ligandu

- σ/π - donor, σ - donor, σ - donor a π - akceptor
- $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^- < F^- < NCO^- < OH^- < ONO^- < C_2O_4^{2-} \approx H_2O < NCS^- < NH_3 < NO_2^- < CNO^- < CN^- < CO$



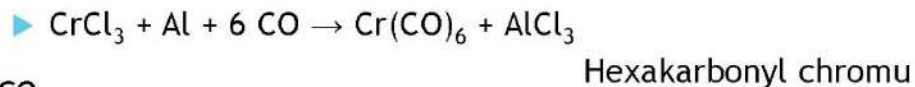
Typ ligandu - karbonyly kovů

▶ Příprava

- ▶ Přímá syntéza z elementárního kovu



- ▶ Syntéza ze soli za využití dalšího redukovačla



▶ Reakce

- ▶ Tvorba -átových komplexů



- ▶ Následně tvorba hydridů



- ▶ Využití v hydroformylacích
 - ▶ Asi 100 000 tun aldehydů ročně

Collmanovo činidlo

- Příprava aldehydů z alkylhalogenidů

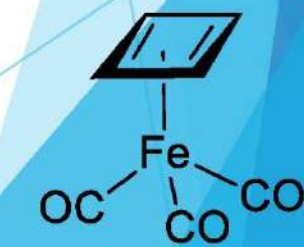
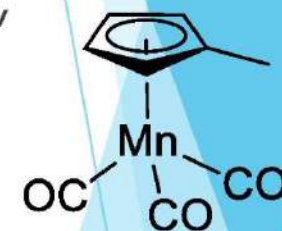
Využití sloučenin v oxidačním stavu 0

- ▶ Fosfinové a karbonylové komplexy přechodných kovů v nízkém oxidačním stavu
 - ▶ Katalýza - tvorba C-C vazeb, hydroformylace,...
 - ▶ **Pd** (Heck, Suzuki-Miyaura, Negishi, Sonogashiro, Stille, Wacker proces, Kumada, Hiyama,...), **Rh** (Monsanto proces,...)
 - ▶ **Jak moc jsou skutečně důležité? Zeptejme se ChatGPT, jestli nezná nějaká léčiva, v jejichž výrobě se využívá katalyzátorů na bázi palladia.**

Lurasidone (Antipsychotic)
Voriconazole (Antifungal)
Sitagliptin (Antidiabetic)
Raloxifene (Osteoporosis Treatment)
Dasatinib (Anti-Cancer)
Palbociclib (Anti-Cancer)
Tofacitinib (Immunosuppressant)
Dacomitinib (Anti-Cancer)
Enzalutamide (Anti-Cancer)
Vandetanib (Anti-Cancer)
Tramadol (Analgesic)
Pemetrexed (Anti-Cancer)
Aprepitant (Antiemetic)
Pazopanib (Anti-Cancer)
Ibrutinib (Anti-Cancer)

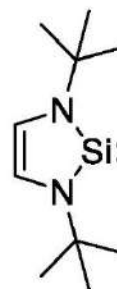
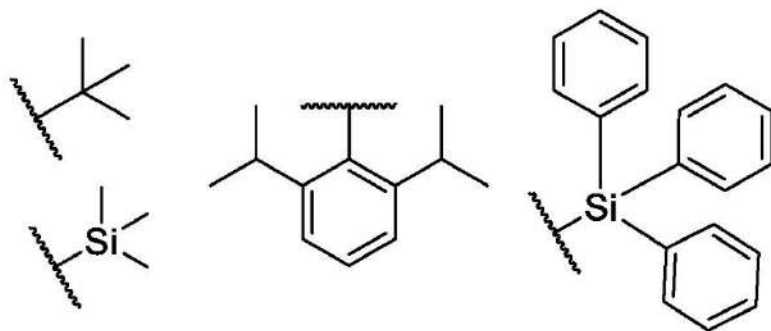
Dolutegravir (HIV Medication)
Olaparib (Anti-Cancer)
Erlotinib (Anti-Cancer)
Rivaroxaban (Anticoagulant)
Vilazodone (Antidepressant)
Bortezomib (Anti-Cancer)
Abiraterone (Anti-Cancer)
Pralsetinib (Anti-Cancer)
Afinib (Anti-Cancer)
Gefitinib (Anti-Cancer)
Fingolimod (Immunosuppressant)
Vandetanib (Anti-Cancer)
Osimertinib (Anti-Cancer)
Regorafenib (Anti-Cancer)
Apalutamide (Anti-Cancer)

Ibrutinib (Anti-Cancer)
Sunitinib (Anti-Cancer)
Cabozantinib (Anti-Cancer)
Saxagliptin (Antidiabetic)
Ruxolitinib (Anti-Cancer/Immunosuppressant)
Panobinostat (Anti-Cancer)
Methylnaltrexone (Opioid Receptor Antagonist)
Niraparib (Anti-Cancer)
Lenvatinib (Anti-Cancer)
Elbasvir (Antiviral)
Tafinlar (Anti-Cancer)
Ceritinib (Anti-Cancer)
Tofacitinib (Immunosuppressant)
Rucaparib (Anti-Cancer)
Acalabrutinib (Anti-Cancer)

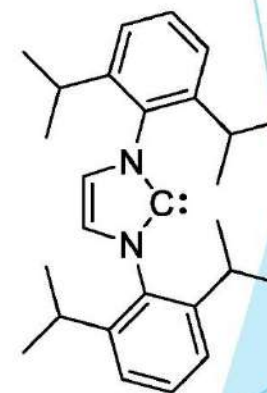


Stericita - objemnost ligandů

- ▶ Exotické oxidační stavy = termodynamická nestabilita
 - ▶ Velmi snadno dojde k oxidaci nebo redukci látky
- ▶ Nutnost stabilizace kinetické = využití velmi objemných substituentů okolo centrálního atomu



1994 Denk



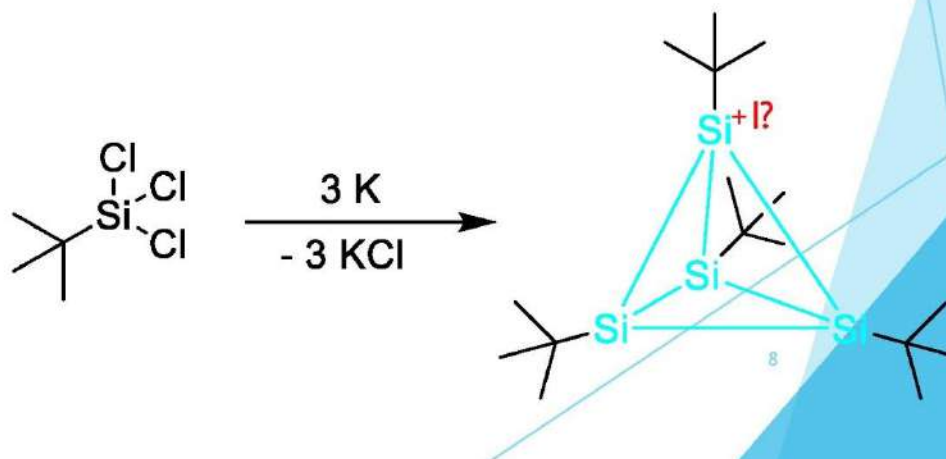
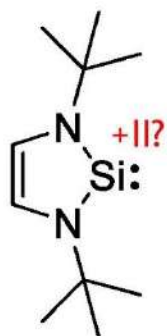
1999 Arduengo

¹ M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2691

² J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marsall, M. Unverzagt, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 14523

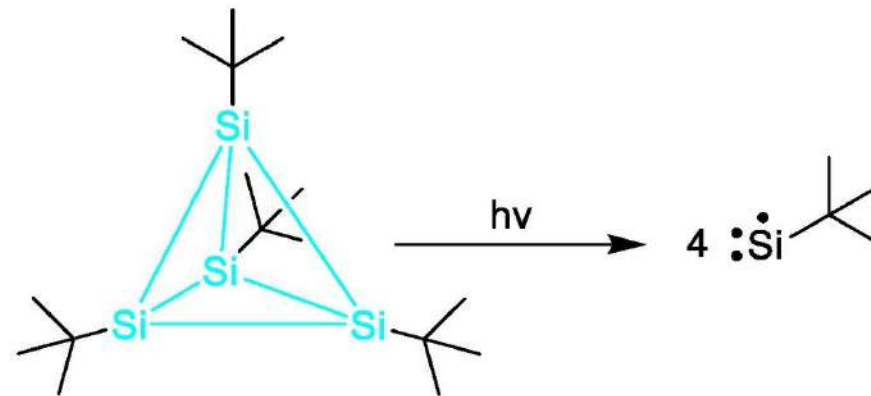
Pandořina skříňka stericity - zkusíme zavolat na pomoc IUPAC

- ▶ Díky existenci velmi objemných ligandů je potřeba se podívat na přesnou definici oxidačního čísla
- ▶ Dle IUPAC:
 - ▶ Oxidační stav atomu je roven jeho náboji, pokud budeme brát všechny jeho heteronukleární vazby jako iontové.



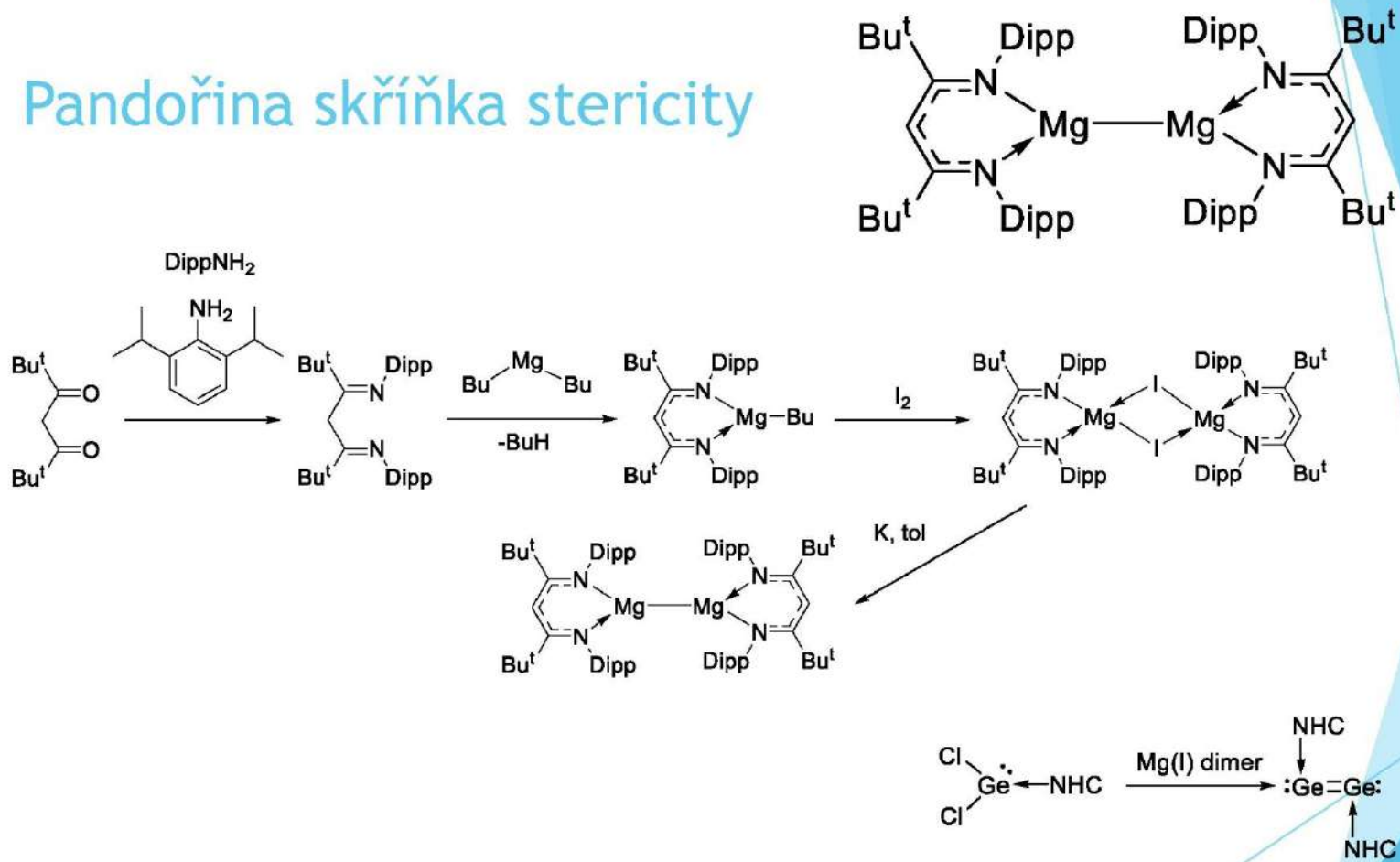
Pandořina skříňka stericity

- ▶ Vznik radikálu křemného



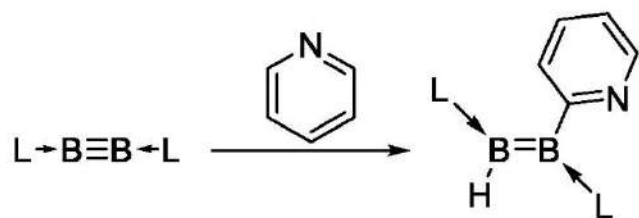
- ▶ Radix = lat. kořen

Pandořina skříňka stericity

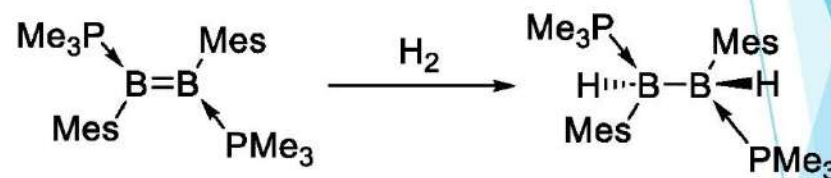
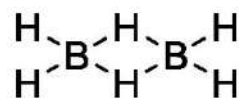
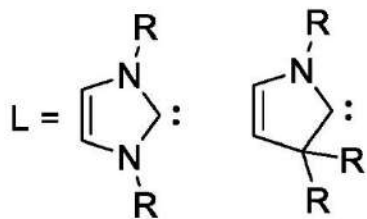


⁴ A. Stasch, J. Cameron, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 5659

Další příklad - bor



T. Brückner 2023



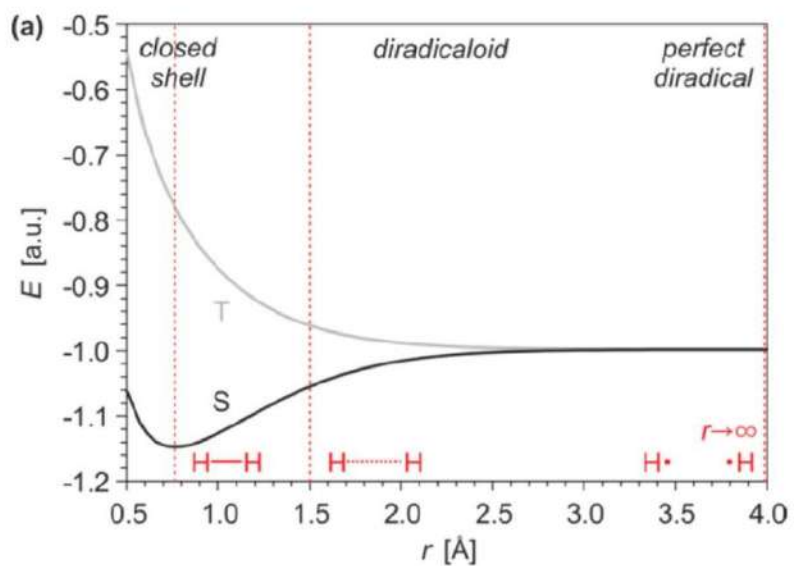
A. Okorn 2022

⁵ T. Brückner, B. Ritschel, J. O. C. Jimenez-Halla, F. Fantuzzi, D. Duwe, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62

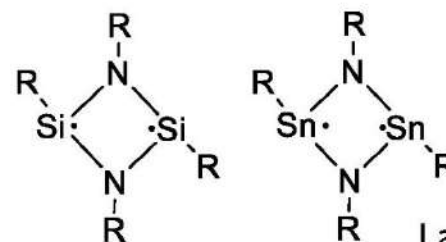
⁶ A. Okorn, A. Jayaraman, L. Englert, M. Arrowsmith, T. Swoboda, J. Weigelt, C. Brunecker, A. Lamprecht, C. Lenczyk, M. Rang, H. Braunschweig, *Chem. Sci.*, **2022**, 25

Diradikaloidy aneb jak poslat názvosloví konečně na odpočinek

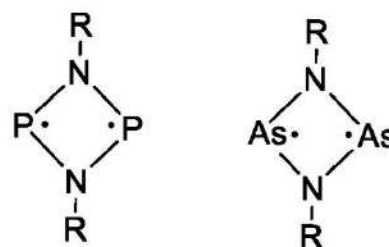
► „Podvojně radikály“



Sekiguchi 2011



Lappert 2004

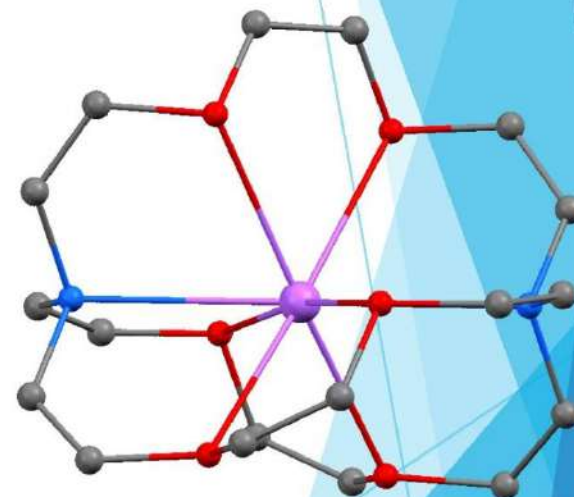
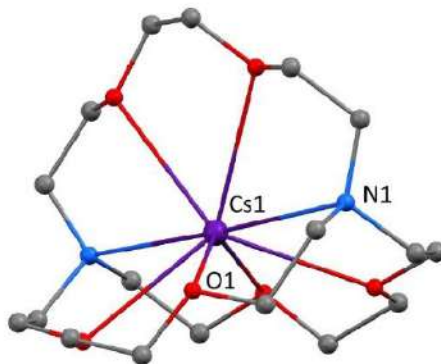
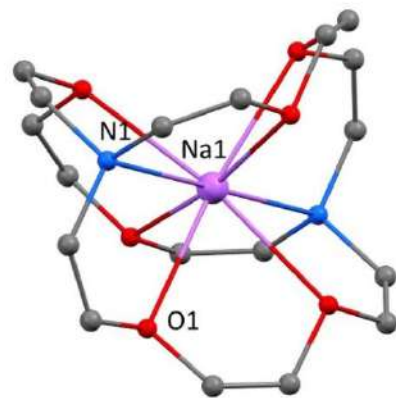
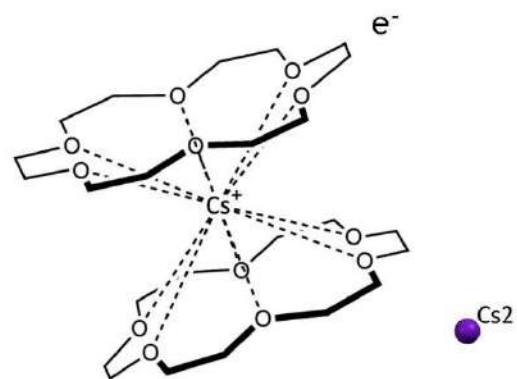
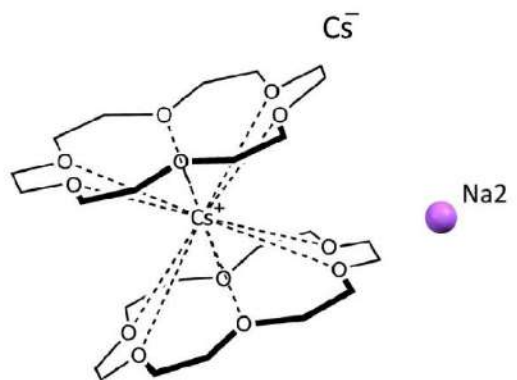


Schulz 2011

Schulz 2013

⁷ A. Hinz, J. Breisen, F. Breher, A. Schulz, *Chem. Rev.* 2023, 123, 10468

Další příklady

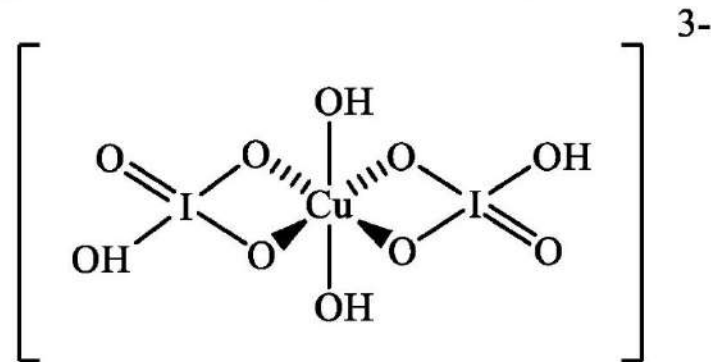


Syntézy pro všední den

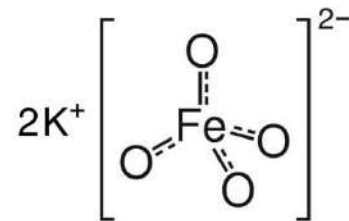
- ▶ Většina těchto sloučenin má poměrně komplikovanou přípravu
- ▶ Vysoké nároky na aparaturu
 - ▶ Bez kyslíku, vlhkosti
- ▶ I ve středoškolských laboratořích připravit několik látek v netradičních oxidačních stavech

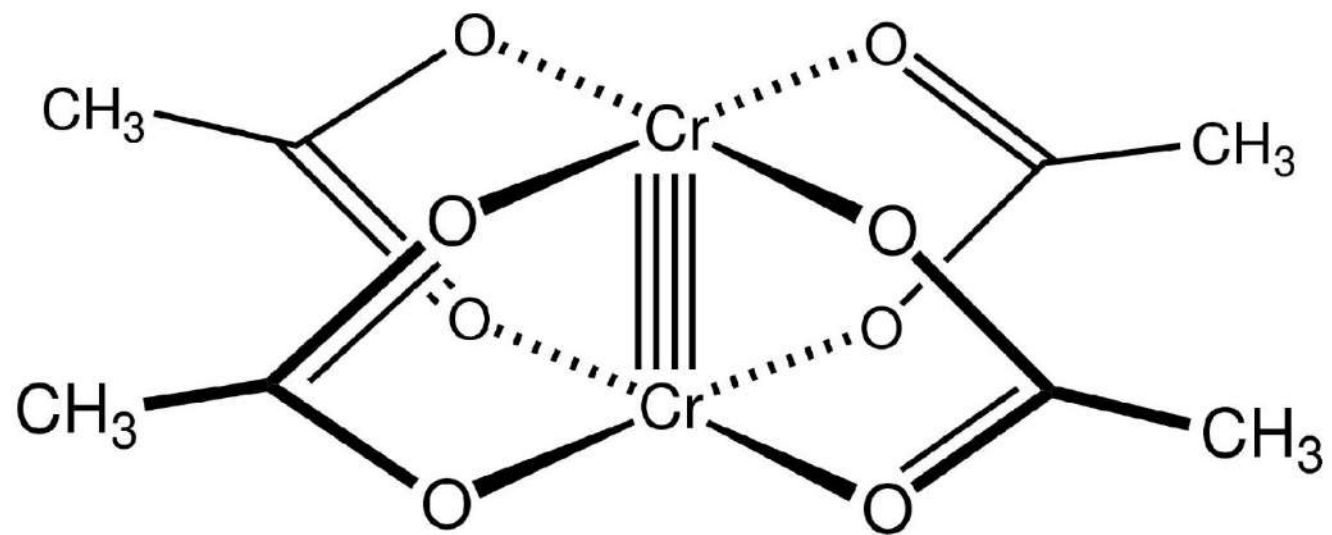


$K_3[Cu(H_3IO_6)_2(OH)_2]$ - měditý komplex



K_2FeO_4 - železan draselný





Octan chromnatý dihydrát



Děkuji za pozornost



EXPLOSIA – 103 let výroby výbušnin v Pardubicích

Martin Vencl

EXPLOSIA a.s., Semtín 107, 530 02 Pardubice, Česká republika,
e-mail: martin.vencl@explosia.cz



103 let výroby výbušnin v Pardubicích

Mgr. Martin Venci
Specialista pro komunikaci s veřejností

Explosia a.s

- ❶ založena roku 1920 v Semtíně
- ❶ 100% vlastněná státem (MPO ČR)
- ❶ 595 zaměstnanců
- ❶ roční obrat cca 1 mld. Kč
- ❶ v roce 2022 rekordní zisk 198,5 mil. Kč



1920-2020 | EXPLOZIA a.s.
100 LET NA TRHU S VÝBUŠNINAMI



Vývoj názvu společnosti a spuštění výrobních linek



23. 3. 1920
Československá
akciová továrna
na látky výbušné Praha



1934
Explosia a.s.

jaro 1922 - černý prach

srpen 1922 - KAT

zima 1922 - dynamity

duben 1923 - TNR, TNT

1923 - nitroglycerin

1924 - bezdýmné prachy

1924 - DNT

1928 - založení Synthesia



www.explosia.cz

Vývoj názvu společnosti a spuštění výrobních linek



www.explosia.cz

Vývoj názvu společnosti a spuštění výrobních linek



www.explosia.cz

Vývoj názvu společnosti a spuštění výrobních linek



www.explosia.cz

Vedení společnosti



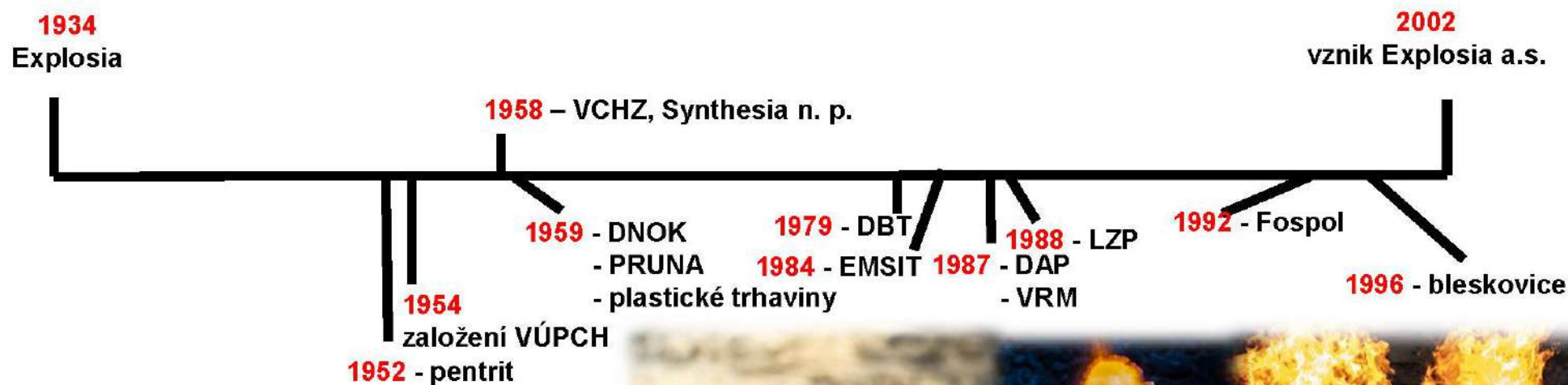
gen. Ing. Otakar Husák

- hrdina bitvy od Vouziers a Terronu
- ministr obrany

GŘ 1921 – 1939

GŘ 1945 – 1948

Vývoj názvu společnosti a njetí výrobních jednotek



Explosia za II. světové války





Videopředstavení společnosti



103 let výroby výbušnin v Pardubicích

Mgr. Martin Vencel
Specialista pro komunikaci s veřejností

www.explosia.cz

TRHAVINY

Průmyslové trhavin

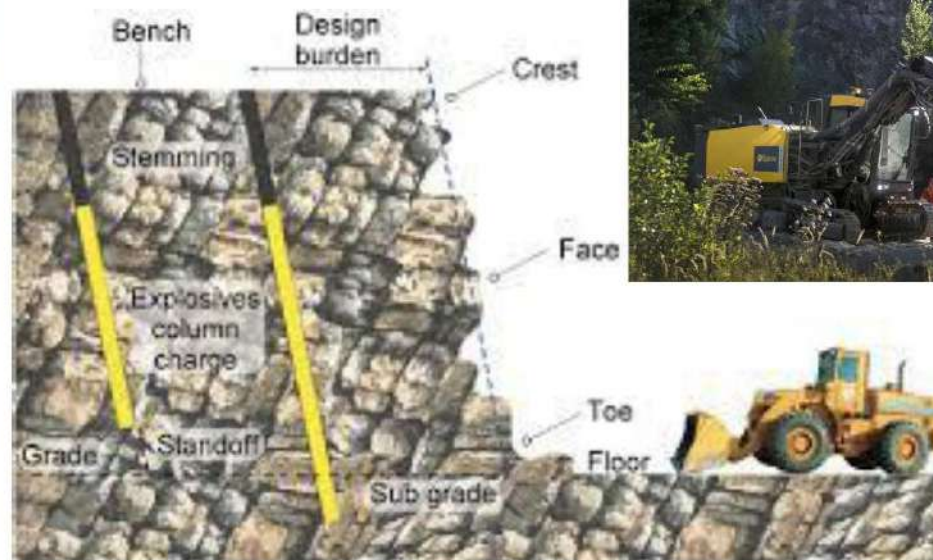
- práškové trhavin
- důlně bezpečné trhavin
- emulzní trhavin
- dynamity
- černý prach
- bleskovice



TRHAVINY



FOSPOL



FOSPOL



FOSPOL



FOSPOL

**FOSPOL POSKYTUJE OBJEDNATELI SYSTÉM
TZV. „KOMPLEXNÍ OBSLUHY“ LOMU**



STŘELIVINY

- jednosložkové prachy (S)
- dvousložkové prachy (D)
- bezdýmné prachy pro vojenské aplikace a munice

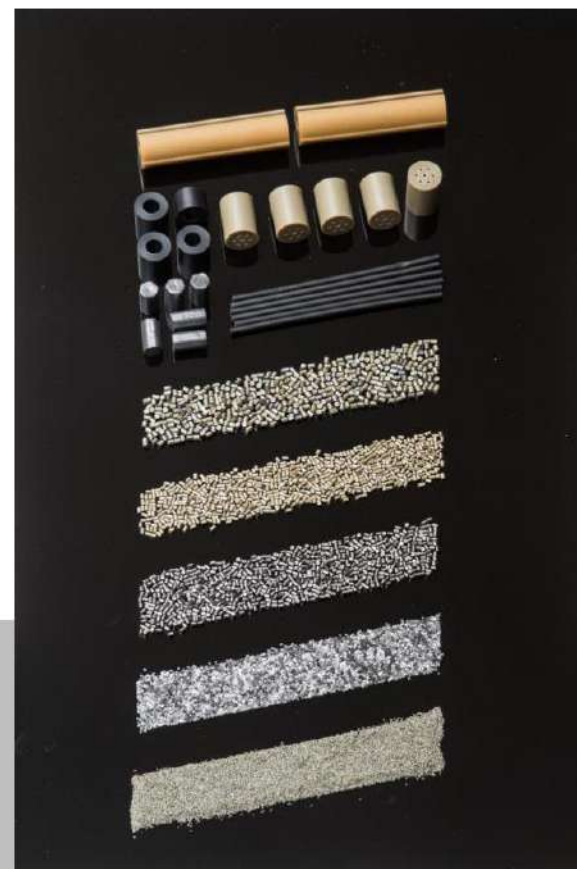


www.explosia.cz

STŘELIVINY



STŘELIVINY



CELOSPALITELNÉ HNACÍ NÁPLNĚ

- modulární náboje BC-E a TC-F umožňují střelbu dělostřeleckými projektily až na vzdálenost 5 až 43 km
- použitelné pro všechny typy 155mm projektilů



CELOSPALITELNÉ HNACÍ NÁPLNĚ



CELOSPALITELNÉ HNACÍ NÁPLNĚ



SPECIÁLNÍ VÝROBKY

- energetické materiály
- speciální produkty
- pyrotechnické předměty
- letecké záchranné prostředky
- služby akredit. zkušeben
- pyrotechnické slože pro
automob. průmysl



SPECIÁLNÍ VÝROBKY

SEMTEX DESINTEGRATOR



SPECIÁLNÍ VÝROBKY

DETEX



SPECIÁLNÍ VÝROBKY

LZP



Pyropatron/Cartridge PP/POP
- aktivace mechanismu záchranné přístroje
- activation of ejection seat special mechanism

Pyropatron/Cartridge PP/PPM
- výstřel teleskopického mechanismu
- activation of telescopic electric gun

Raketový motor/Rocket motor URM-II, URM-III
- výstřel pilotní sedačky při kápatřetí
- activation of pilot ejection seat on catapult

Raketový motor/Rocket motor ROP
- nouzový odhoz záchranné kabiny
- emergency ejection of aircraft cockpit canopy

Pyropatron/Cartridge PP/PP
- aktivace pyromechanismu systému záchrany
- activation of pyromechanism of rescue system

Pyropatron/Cartridge PP/PPR
- aktivace dynamického systému posádky pilota
- activation of pyromechanism of pilot fastening system

Pyropatron/Cartridge VMP 2M (8)
- aktivace mechaniky záchranného postroje
- activation of rescue parachute gun



SPECIÁLNÍ VÝROBKY

UTAHOVAČE PÁSŮ



SPECIÁLNÍ VÝROBKY

PLASTICKÁ TRHAVINA SEMTEX

- **VOJENSKÝ TECHNICKÝ ÚSTAV PRAHA**
- **1952, PLASTICKÁ TRHAVINA PL H 10**
- **1963, PT FORMEX 1, OBCH. NÁZEV SEMTEX**



SPECIÁLNÍ VÝROBKY

PLASTICKÁ TRHAVINA SEMTEX



Ing. Radim Fukátko Ing. Stan. Brebera

SPECIÁLNÍ VÝROBKY

PLASTICKÁ TRHAVINA SEMTEX - SOUČASNOST



VÝZKUM

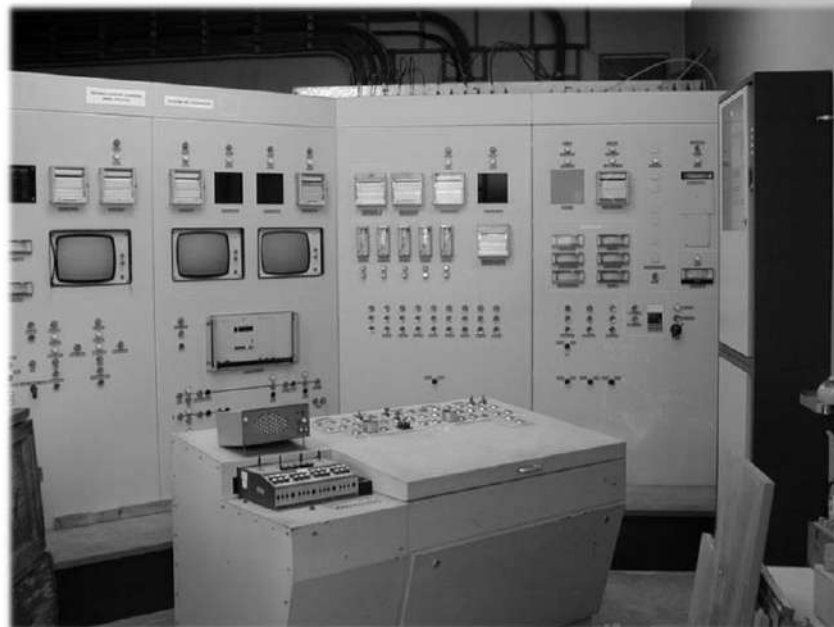
- VÚPCH
- Spolupráce s UPa
- Spolupráce s ČVÚT
- Spolupráce s AČR
- Spolupráce s PČR



BEZPEČNOST



- Zavádění automatizace
- Identifikace a hodnocení rizik
- Příprava a zaškolování zaměstnanců
- Podrobná analýza nehod a skoronehod



www.explosia.cz

INVESTICE

- Zavádění nových technologií
- Obnova strojového parku
- Investice do nemovitostí



PROPAGACE A PARTNERSTVÍ



PROBLEMATIKA CHEMICKÉHO PRŮMYSLU SOUČASNOSTI

- SUROVINY
- LIDSKÉ ZDROJE
- ENERGIE A PLÁNOVÁNÍ



1 E O
1920-2020 | EXPLOSIA a.s.

**SLAVÍME
VELKÉ VÝROČÍ**



1920



2020

**BUĎTE S NÁMI
I VE DRUHÉ STOVCE**

EXPLOSIA®

www.explosia.cz

EXPLOSIA®



DĚKUJI ZA VAŠI POZORNOST
**Mgr. Martin Vencel, specialista pro komunikaci
s veřejností, Explosia a.s.**

www.explosia.cz

Mobilní analyzátory nebezpečných látek (forenzní aplikace) – aneb když se ze Science Fiction stává skutečnost

Tomáš Černohorský

Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta Chemicko-Technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: tomas.cernohorsky@upce.cz

Mobilní analyzátory nebezpečných látek (forenzní aplikace) – aneb kdy se ze Science Fiction stává skutečnost

Doc. Ing. Tomáš Černožorský, CSc.

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Ústav environmentálního a chemického inženýrství



Star Trek Rok 1969



CBRN Field Detection Technology Toolbox



Mobilní analyzátory – aktuálně využívané a perspektivní technologie

- Ramanova spektrometrie, SERS Ramanova spektrometrie
- FT IR spektrometrie
- NIR spektrometrie
- Luminiscenční spektrometrie
- IMS spektrometrie
- Hmotnostní spektrometrie
- Spojení separačních technik a hmotnostní spektrometrie
- Mikrofluidní chipové technologie

Mobilní analyzátory – bezpečnostní technologie

- Armáda – různé složky
- Policie – forenzní analýza, výbušniny, drogy, markery
- Ochrana VIP osob a objektů, kritické infrastruktury
- HAZMAT, First Responeders, hasiči, ...
- Celníci – kontrolované látky, identifikace daňových úniků
- Speciální složky – detekce padělků,
- **Všichni – ochrana zasahujících jednotek**



Proč **mobilní** forenzní analýza – příklad drogová laboratoř

- Okamžité informace v místě zásahu
- Bezpečnost zasahující jednotky
- Bezpečnost z hlediska následného transportu
- Vzorkovací strategie na základě získaných informací



A clan lab scene encountered by the AMCOS Clan Lab Team.





Proč **mobilní** forenzní analýza – pyrotechnické aplikace

EOD

- okamžitá identifikace energetických materiálů, prekurzorů, ...

Povýbuchové zplodiny:

- Je potřeba v co nejkratším čase identifikovat co bylo použito za látku
- Je možné flexibilně modifikovat vzorkovací strategií a zajistit změření v potřebné době od výbuchu – TATP – velmi těžké, povýbuchové zplodiny nutno detekovat do jednotek hodin.

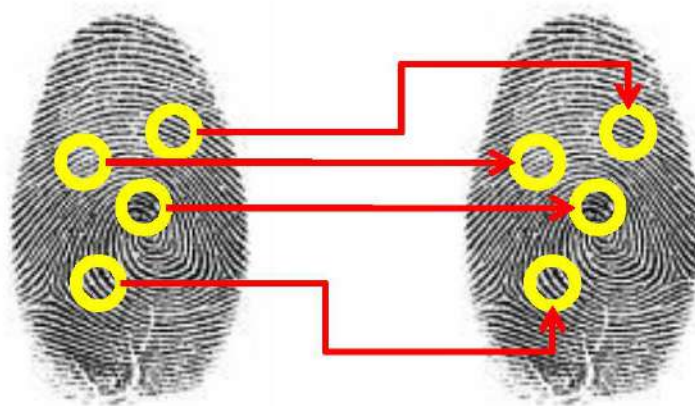


CBRN Field Detection Technology Toolbox

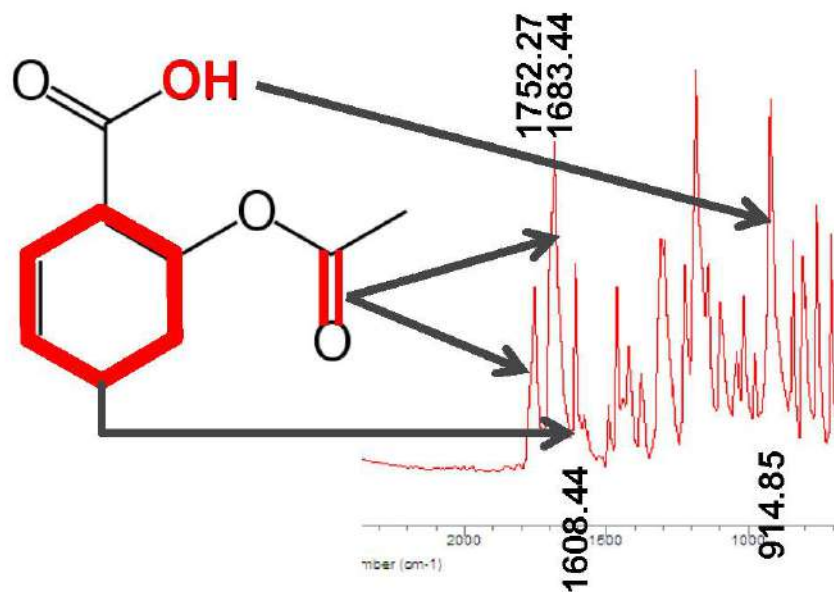


Basics – Data Analysis

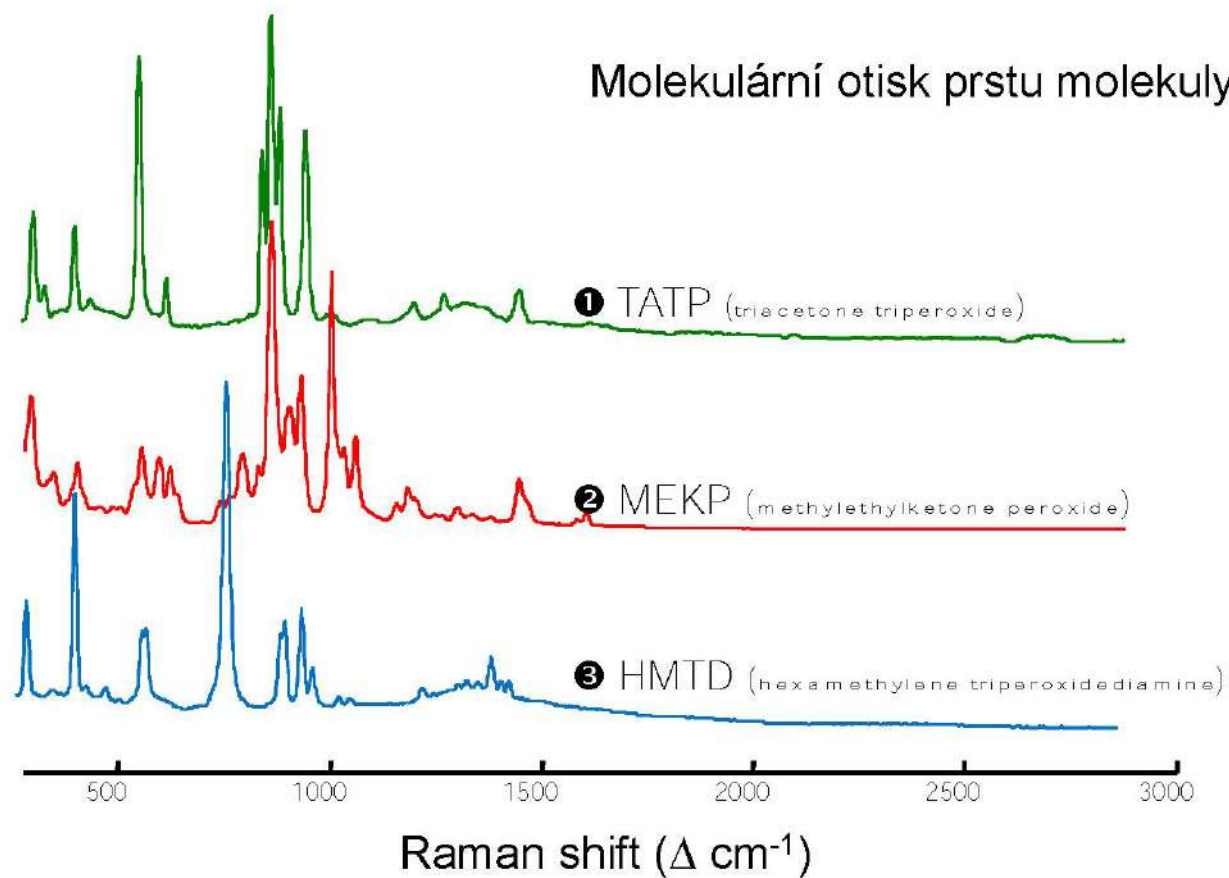
Stejně jako porovnáváme otisky prstů v databázi známých zločinců



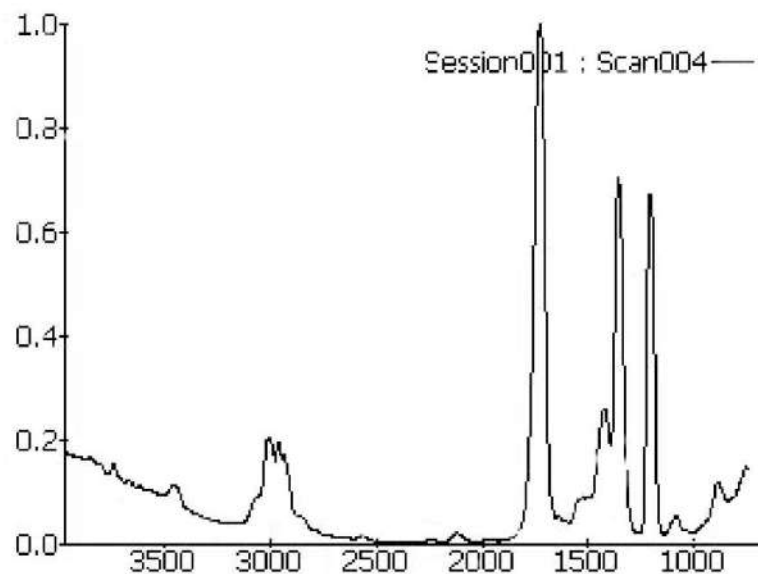
Porovnáváme chemické látky s databází podezřelých chemických látek



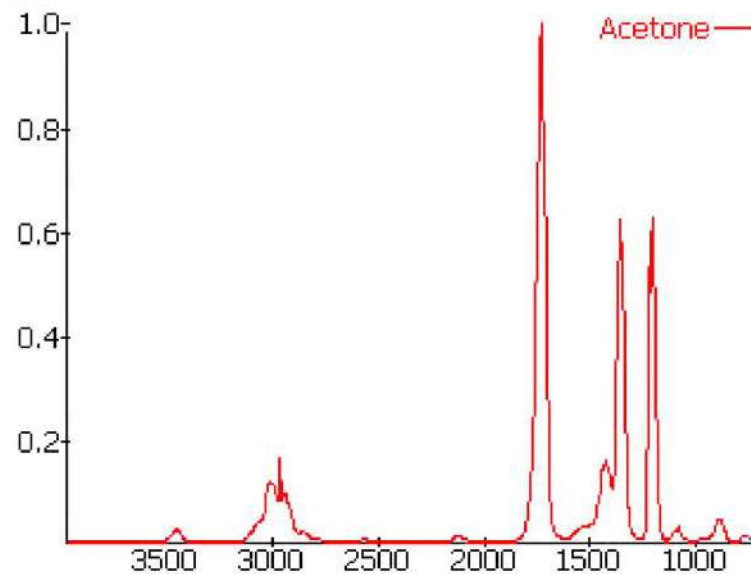
Vibrační spektroskopie – vysoká specifičnost



Basics – Od spektra k identifikaci



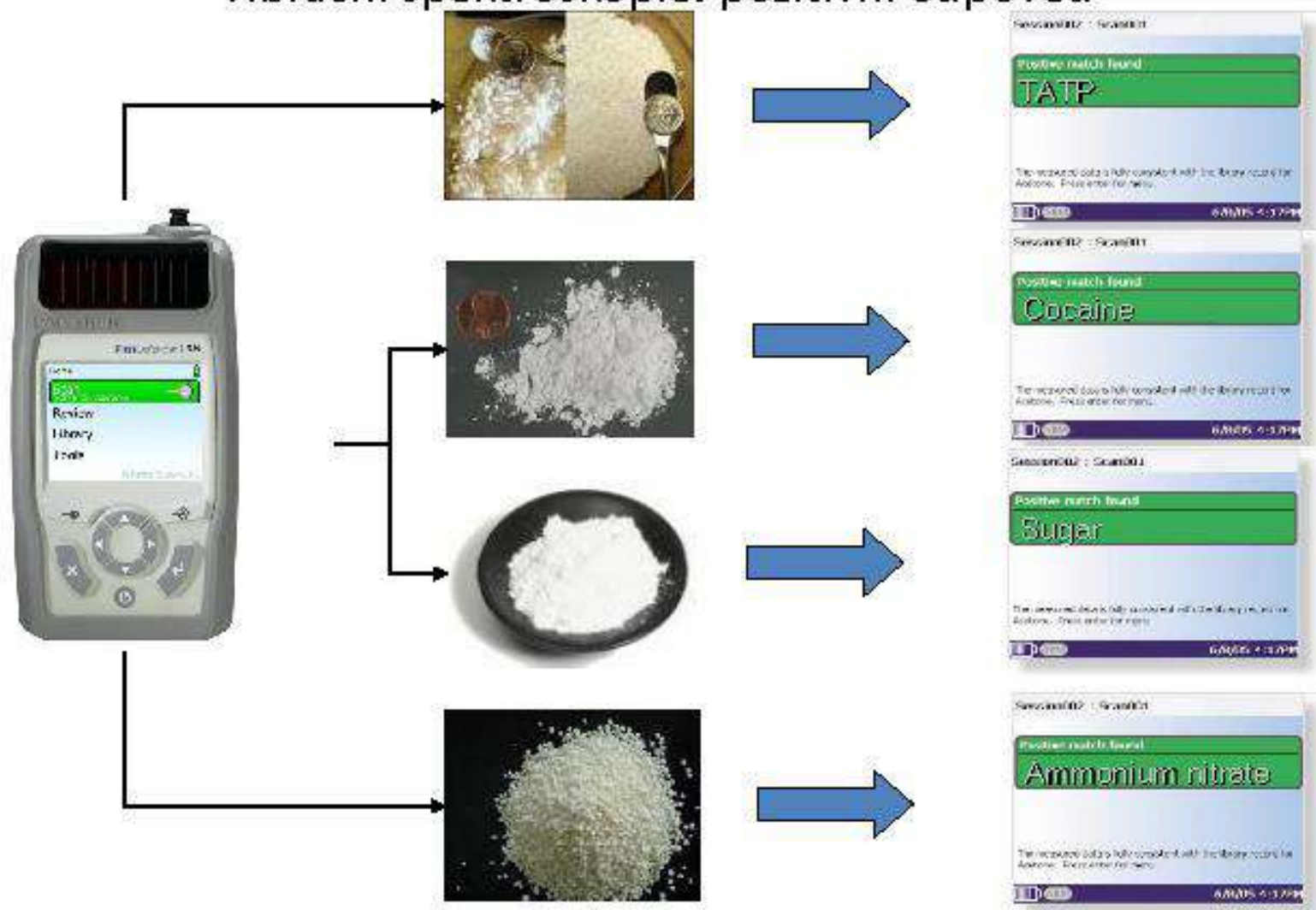
Naskenované spektrum



Spektrum v knihovně

Shoda → Identifikace!

Vibrační spektroskopie: pozitivní odpověď



Novinka – Stand OFF Ramanova spektrometrie

Současné Ramanovy spektrometry

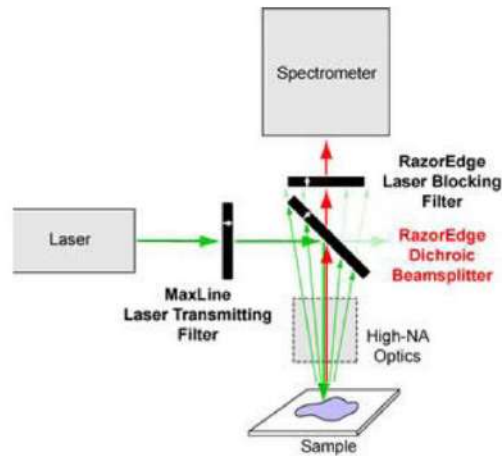
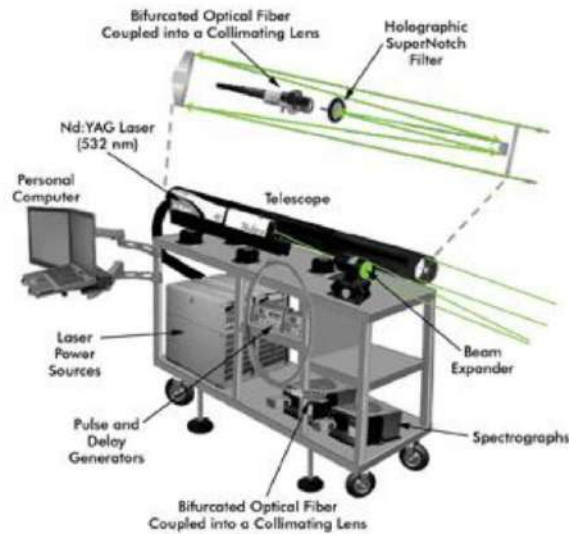
Omezení/nevýhody



1. **Nejsou bezpečné** – mohou zapálit černé vzorky a inciovat energetické materiály, mohou vypálit díрку do obalu s toxickým materiálem
2. Nejsou bezpečné pro oči
3. Mají problém s fluorescencí u některých vzorků
4. Nemohou měřit ze vzdálenosti, zejména při normálním okolním světle
5. Je složitá nebo nemožná efektivní práce s roboty (včetně starších modelů)



StandOFF Raman – bezkontaktní měření ze vzdálenosti



Long range – 2 až 30 m

Short range – 10 až 200 cm



Pendar X-10 Stand OFF diferenční Ramanova spektrometrie

- Umožňuje měření ze vzdálenosti až 200 cm
- Motorizované fokusování na vzorek s rozlišením v ose z 1 mm
- Funkce automatického zaostření na vzorek na základě analýzy Ramanova signálu
- **Nová úroveň bezpečnosti. 100% nedestruktivní analýza** – nízká energie laseru (max. 60 mW) s rastrováním po 100 ms. Nízké tepelné zatížení vzorku, **možnost bezpečně měřit i černé vzorky a extrémně citlivé energetické materiály, nehrozí riziko porušení obalu**
- **Bezpečný pro oči** – Laser třídy 3R
- **Hardware potlačení fluorescence**. Schopnost měření i extrémně fluoreskujících vzorků při vysoké rychlosti měření.



Pendar X10

Standoff Výhoda

- „short-range“ ruční Raman (**NYNÍ do vzdálenosti 2 m**)
- Měří přes obaly bez rizika jejich porušení
Měří přes transparentní a semitransparentní obaly, přes okna, velké plastové kontejnery, uvnitř glove boxů
- **Můžeme měřit tam kde není přímý přístup – v sudech, cisternách přes plnicí otvory**



Pendar X10

Měření uvnitř hazard boxů
Kontrola nebezpečných zásilek



Bezpečnost

- **Rychlé a bezpečné rastrování vzorku:**

Plocha 2 mm x 2 mm při vzdálenosti 30 cm

Rychlé rastrování, **pulsní laser** (100 ms na jeden bod)

Bezpečnostní systém konstantně monitoruje rastrování a při anomálním pohybu okamžitě vypne laser – 3R

- **Nezapálí/neiniciuje žádný vzorek**

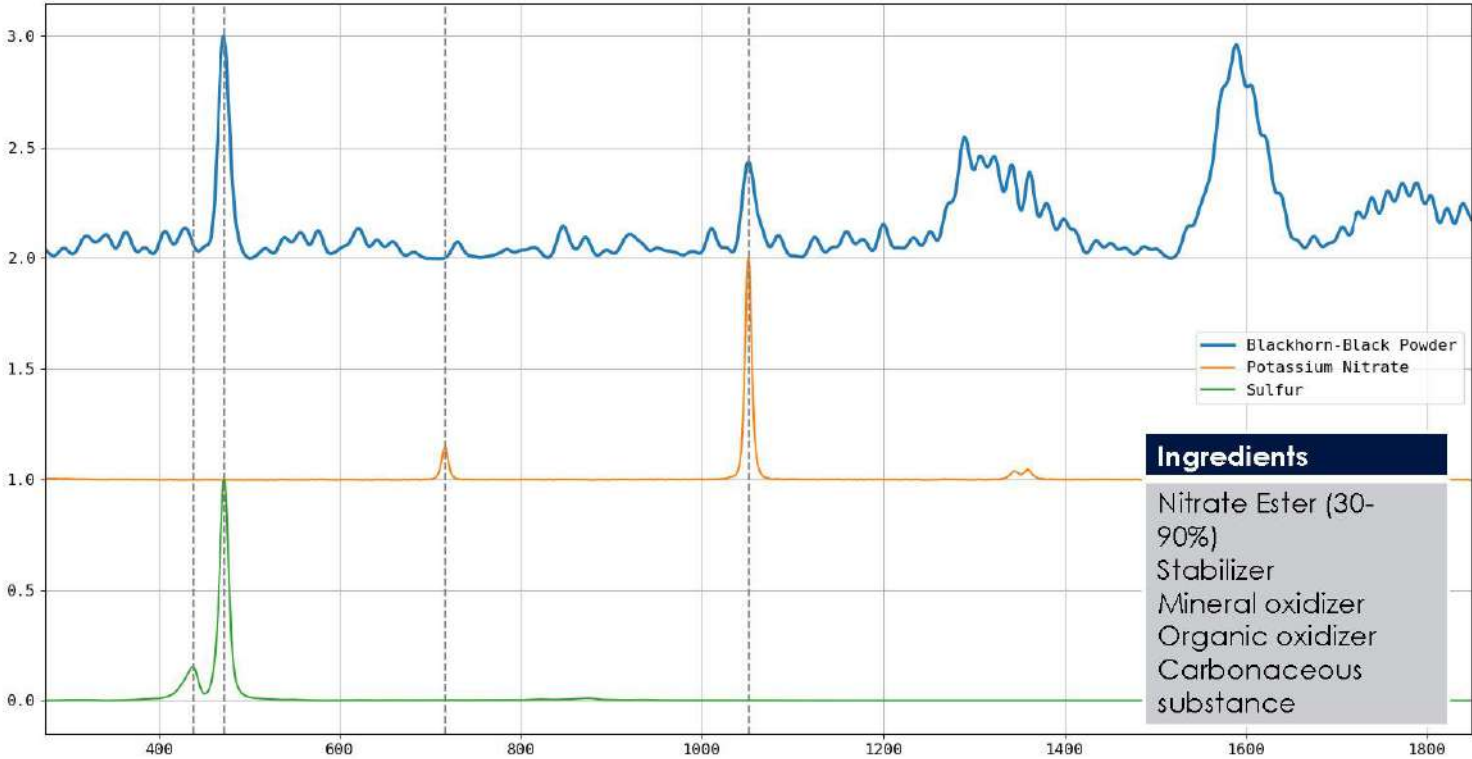
Včetně černých střelných prachů, citlivých HME (i na tmavých površích (HMTD, TATP), primárních výbušnin
!fulmináty, azidy,

- **Laser třídy 3R**

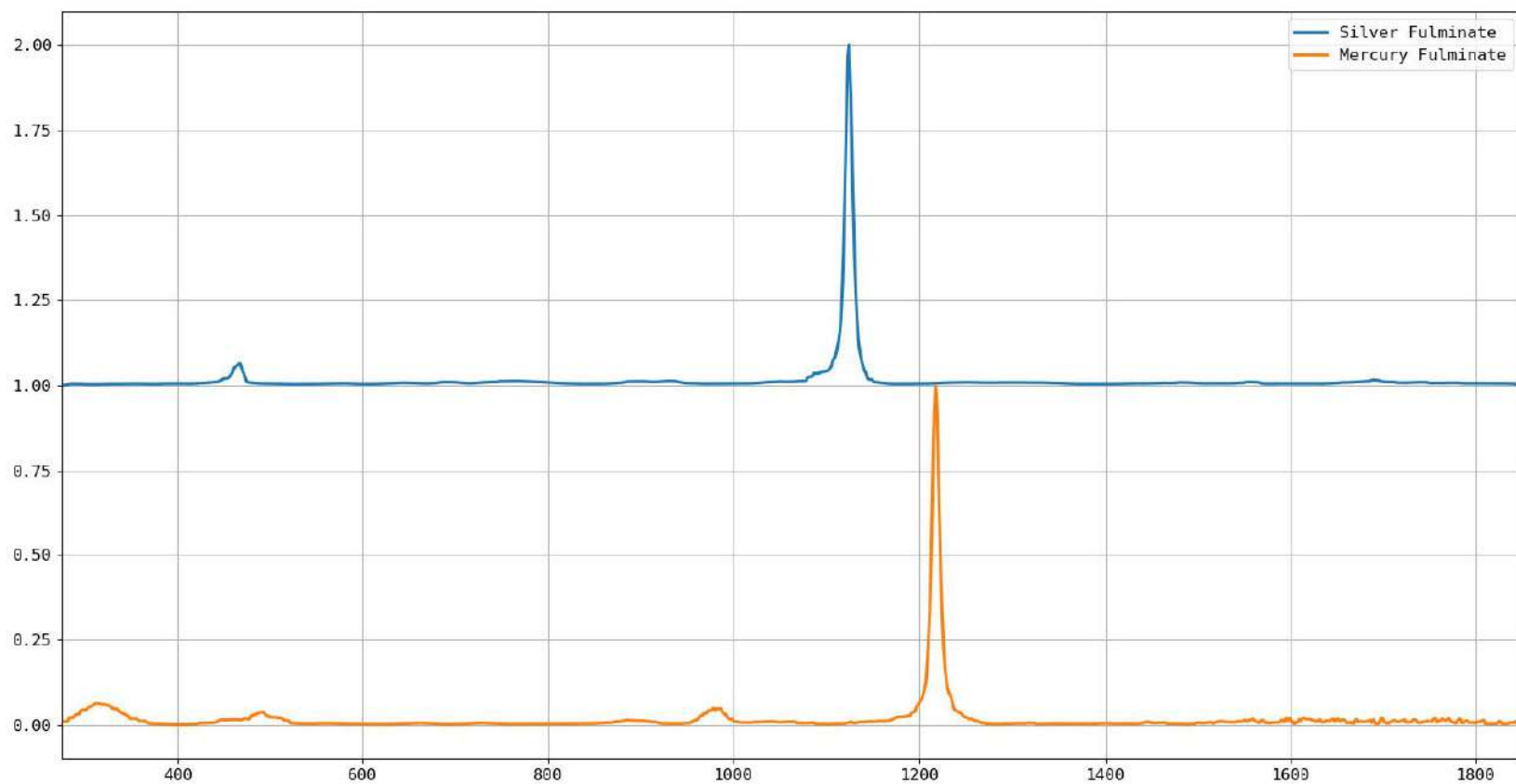
=> možnost pracovat bez ochranných brýlí za všech podmínek



Blackhorn Black Powder



Mercury and Silver fulminate



1064 nm HMTD na hnědém papíru, 40 mW



768 nm TATP na černém podkladu, 60 mW



830 nm TATP na černém podkladu, 60 mW – rastrování 100 ms



Bezpečná identifikace z ruky širokého spektra výbušnin, včetně velmi citlivých materiálů.



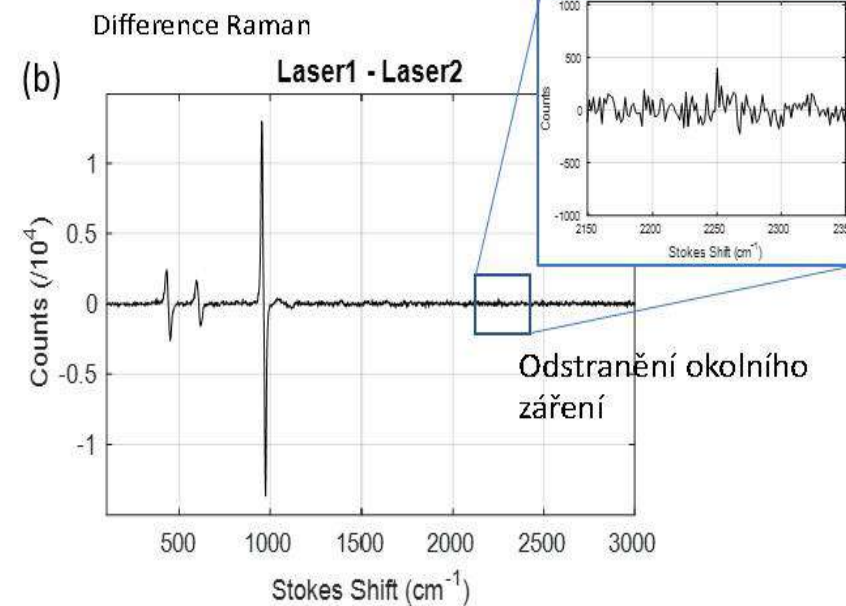
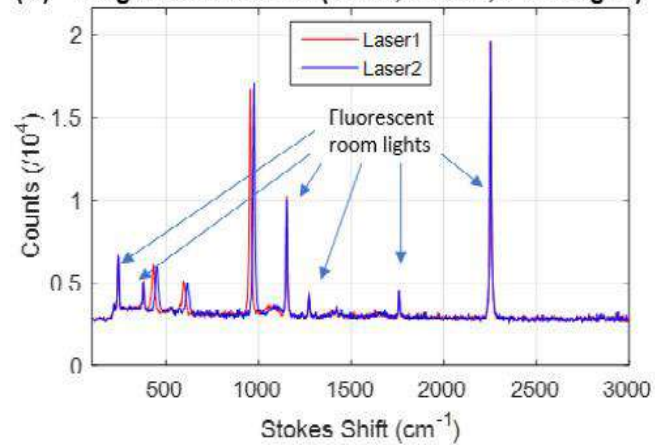
Eliminace vlivu fluorescence, okolního záření, rychlost

- Bez manipulace
- Dvouvlnová diferenční Ramanova spektrometrie
- **Rychlá identifikace i fluoreskujících materiálů, důležité pro drogy a plastické trhaviny**
- Vysoce fluoreskující materiály <60 vteřin
- Bílé prášky 3 až 10 vteřin
- Černé vzorky – 1 – 3 minuty
- **Subtrakce okolního záření**

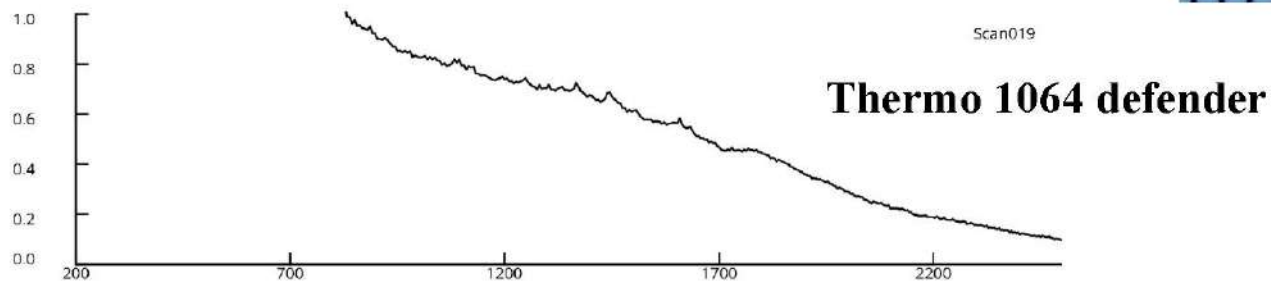
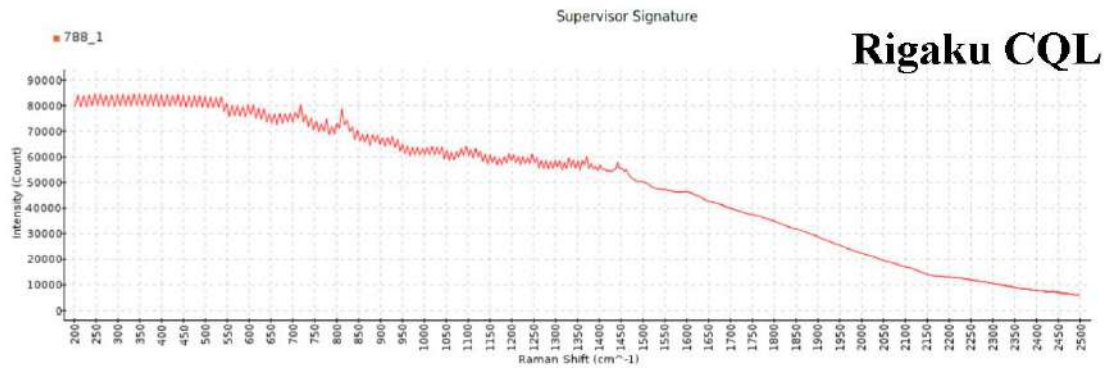


Diferenční Ramanova spektrometrie: Substrakce okolního záření

(a) Magnesium Sulfate (30cm, 300ms, 1 averages)

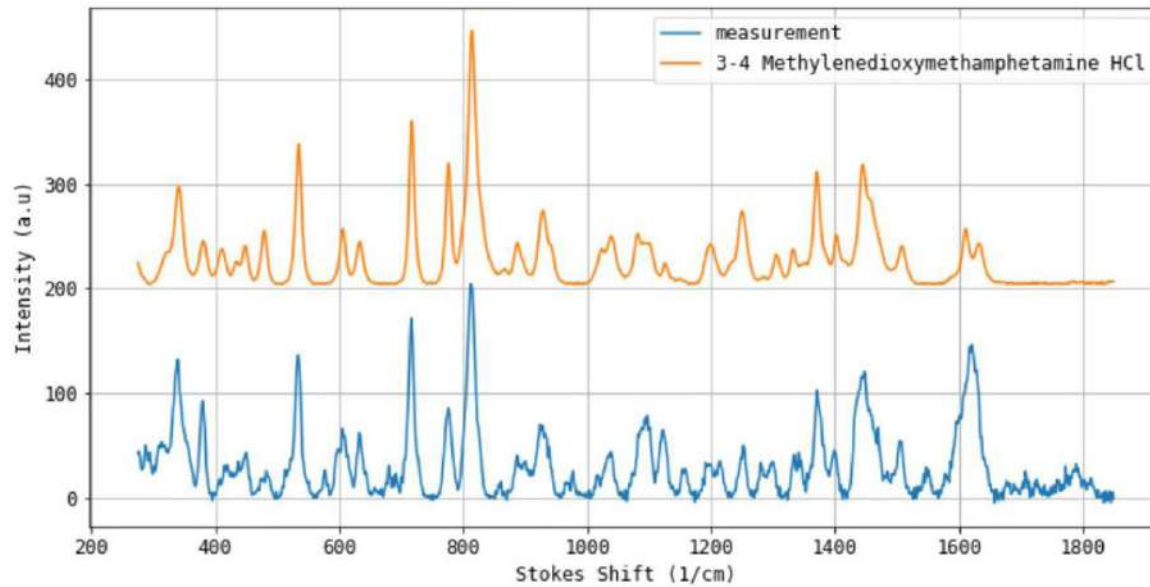


Extáze tablety – extrémně vysoká fluorescence Spectrometry laserem 1064 nm – nejnižší použitelná energie – saturace detektoru, NO MATCH Found (Thermo), Sarin (Rigaku)



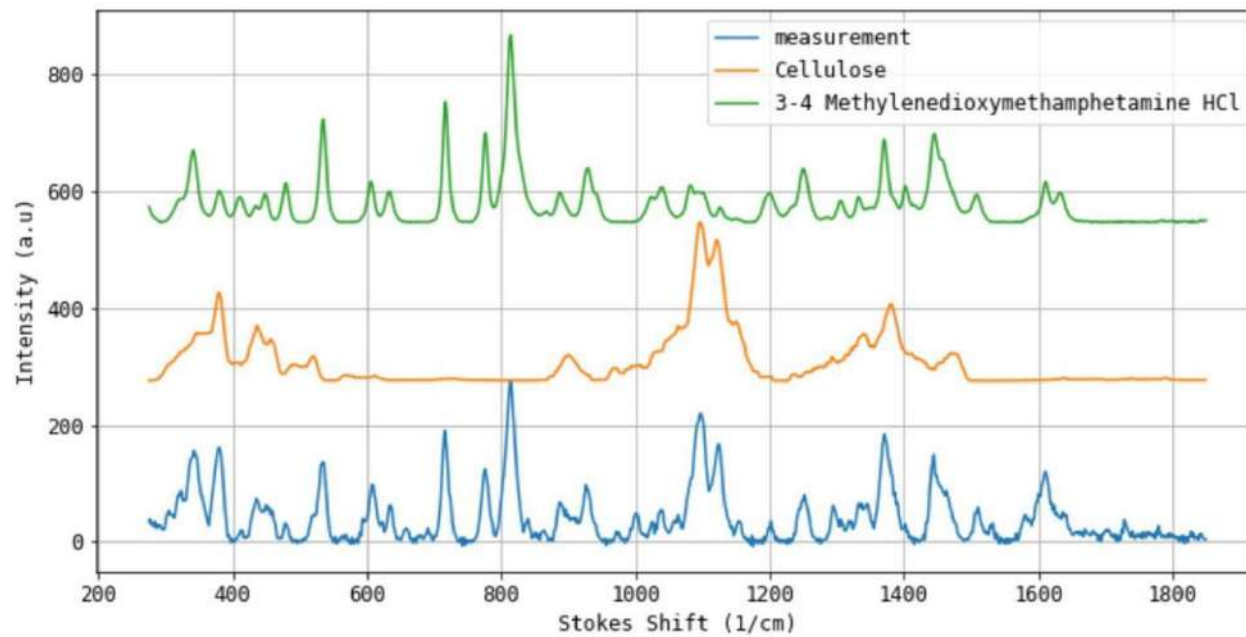
No Match Found

Extáze tablety – extrémně vysoká fluorescence Pendar X-10 – rychlá a správná identifikace

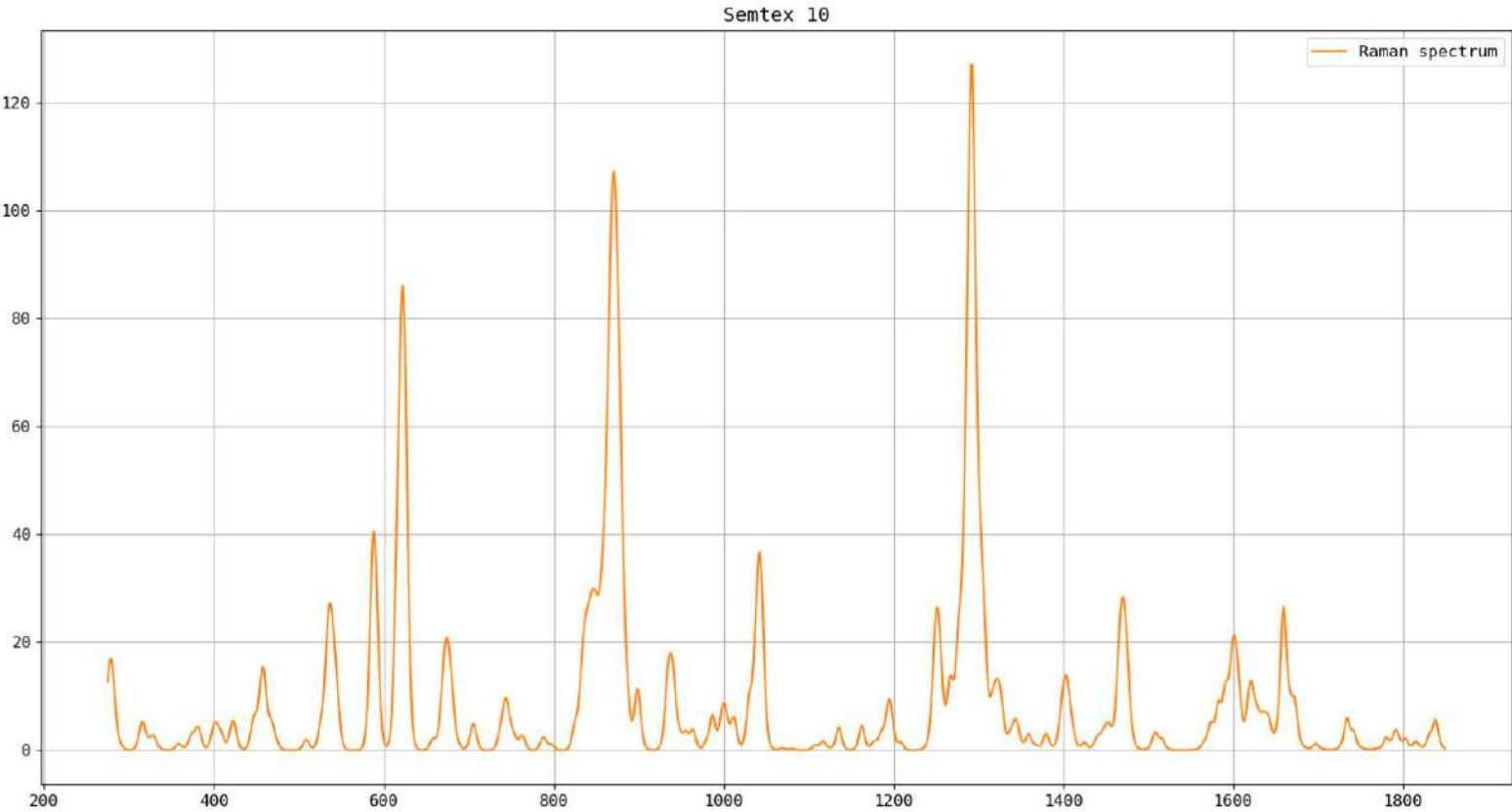


MDMA Tablete with high fluorescence

Pendar X-10 time of integration 30 s



Semtex H



Spolupráce s roboty (včetně starších)

Remote Chemical Identification With Pendar X10

- Standoff measurement
Maintain a safe distance between sample and UGV
- Adjustable working distance
(From 1 to 6 ft)
Allow fine adjustment of the instrument focus
Remove requirement for precise positioning of the arm
- Integrated camera
Increase situational awareness
Facilitate aim and focus





Nové trendy v terénní analýze drog

- od rychlé identifikace po kvantitativní analýzu

SWGDRUG Scientific Working Group for the Analysis of Seized Drugs

- Skupina určená pro tvorbu standardů v oblasti kriminalistické analýzy drog
- 20+ forensních vědců z USA, UK, Holandska, Švýcarska, Rakouska, Německa, Kolumbie, Brazílie, Singapuru, Japonska, Austrálie a Jižní Afriky.

Dělení metod

A) rozhodčí B) referenční a C) orientační

Rozhodčí analýzy

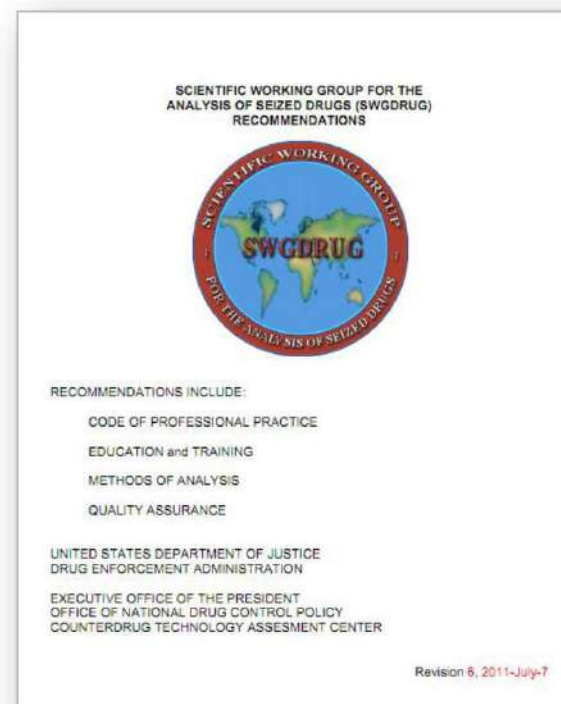
GC-MS „Gold standard“

Ramanova spektrometrie

FT-IR spektrometrie

NMR

X-Ray Difrakce



Použitelné v terénu

Classifying Technologies



Category A	Category B	Category C
Infrared Spectroscopy	Capillary Electrophoresis	Color Tests
Mass Spectrometry	Gas Chromatography	Fluorescence Spectroscopy
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	Ion Mobility Spectrometry	Immunoassay
Raman Spectroscopy	Liquid Chromatography	Melting Point
X-ray Diffractometry	Microcrystalline Tests	Ultraviolet Spectroscopy
	Pharmaceutical Identifiers	
	Thin Layer Chromatography	
	Cannabis only: Macroscopic Examination Microscopic Examination	



ASTM E2329-17

1 Technology From Category A + 1 Additional Test

OR

3 Technologies not from category A.

Proprietary / 9

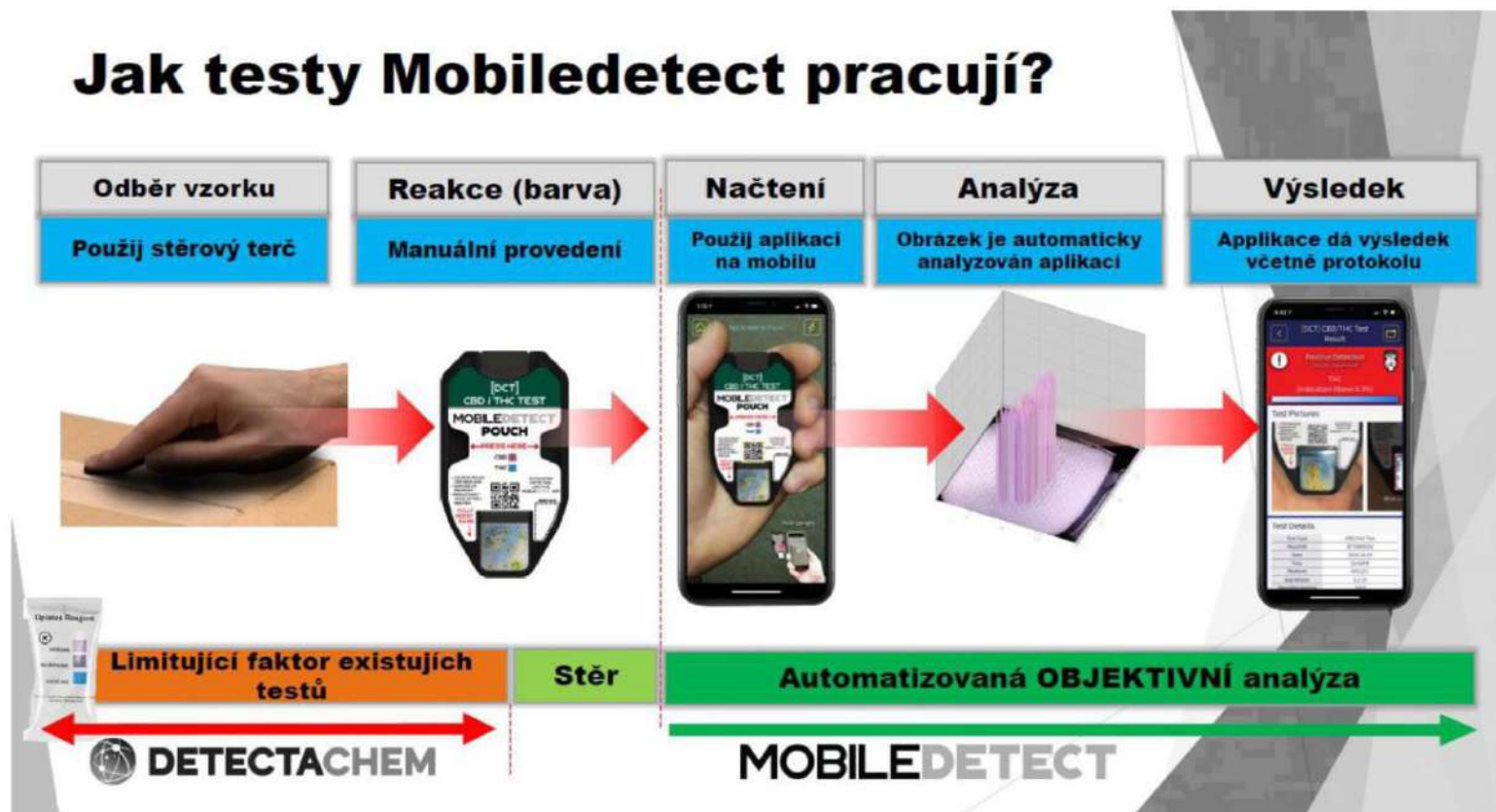





MOBILEDETECT



Jak testy Mobiledetect pracují?




MOBILEDETECT




Single Swab Instructions

www.DetectaChem.com


1. Remove swab




2. Swab substance




3. Insert halfway



4. Break ampoules by applying pressure




5. Shake to release liquid




Liquid must flow to the bottom

6. Fully insert swab




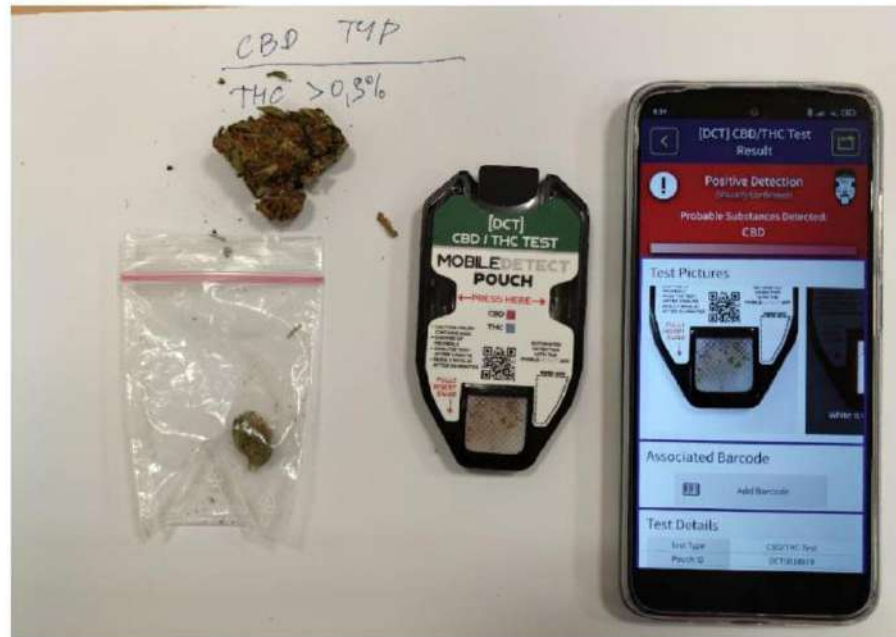
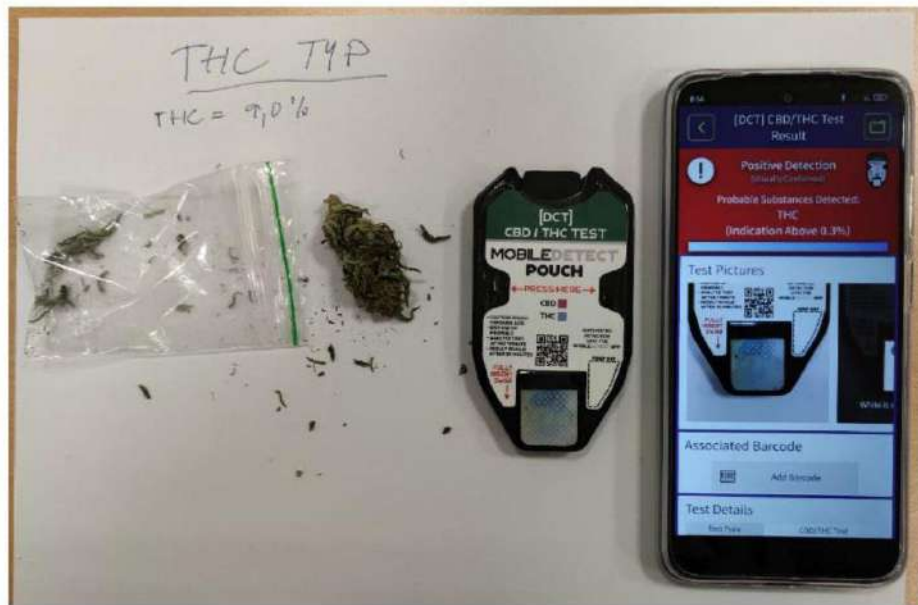
Ensure pad is saturated

7. Use chart to analyze reaction on pad



8. Use MobileDetect App for automated results
Optional

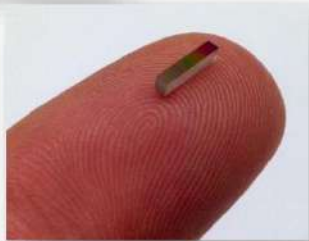




NIR spektrometrie - **NIRLAB**

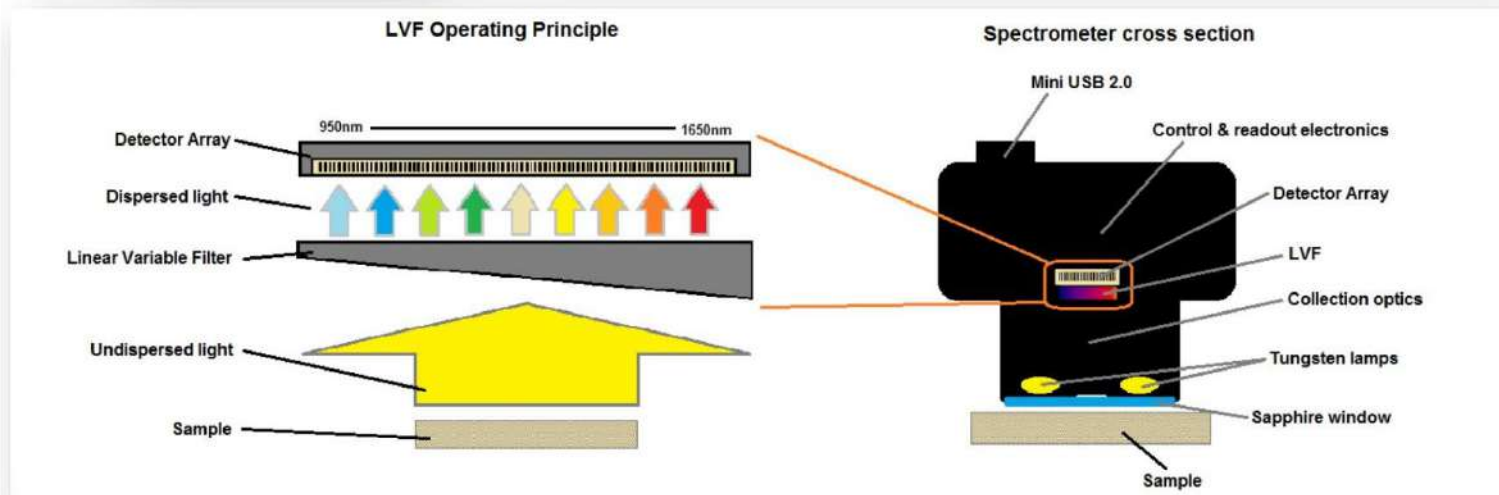
- Unikátní technologie NIR spektrometru zajišťuje dokonalou shodu spekter mezi všemi spektrometry
- Využívá se „cloudové“ řešení a principy AI

MicroNIR Spectrometer:



Princip fungování

- LVF je namontován přímo nad soustavou fotodiodových detektorů.
- Polychromatické světlo osvětluje lineární proměnný filtr (LVF).
- Vlnová délka procházející filtrem závisí na jeho lineární poloze podél filtru.
- Každý pixel detekuje určitou vlnovou délku světla.
- Čtení signálu z lineárního pole poskytne úplnou spektrální signaturu





N I R L A B



What is NIRLab?



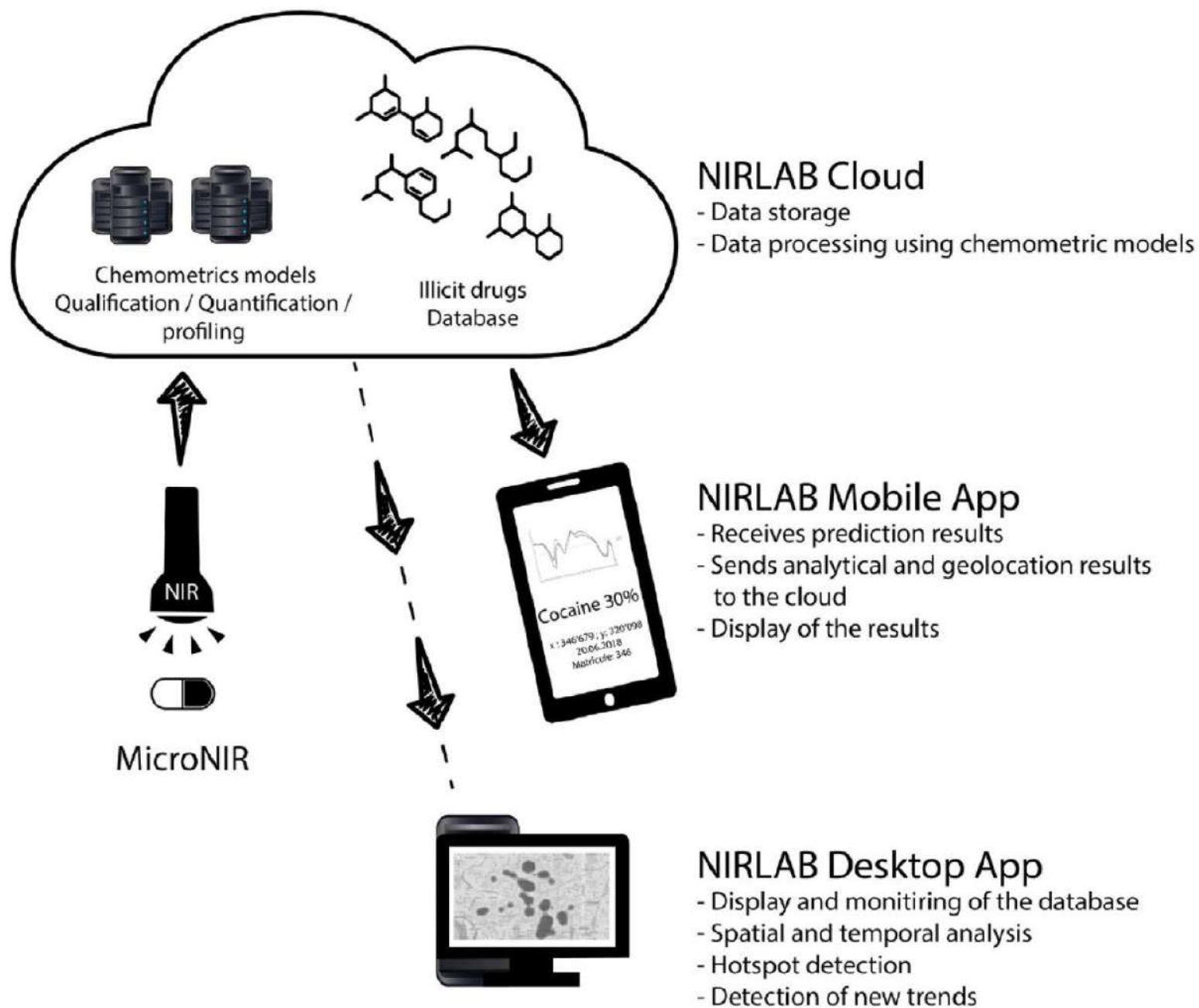
Bluetooth portable device



Mobile App "NIRLab"



Desktop App
<https://nirlab.unil.ch>



Nelegální drogy: hlavní skupiny

Marihuana

- Qualification :
 - High-CBD, High-THC flowers
- Quantification :
 - total THC ($\pm 2\%$)
 - total CBD ($\pm 2\%$)
 - Total CBN (estimate)
- Limit of detection: 1%
- Forms:
 - Dry flowers
 - Resins

Cocaine

- Qualification :
 - HCl and Base form
- Quantification :
 - Cocaine HCl $\pm 10\%$ (relative)
 - Cocaine Base $\pm 10\%$ (relative)
- Limit of detection: 20%
- Forms:
 - Mixed powders

Heroin

- Qualification :
 - Base form
- Quantification :
 - Heroin Base $\pm 10\%$ (relative)
- Limit of detection: 10%
- Forms:
 - Mixed powders

Illicit Drugs : Synthetic drugs

MDMA

- Qualification :
 - MDMA HCl form
- Quantification :
 - MDMA HCl $\pm 15\%$ (relative)
- Limit of detection: 20%
- Forms:
 - Powders / Pills
 - Crystals

Amphetamines

- Qualification :
 - Methamphetamine HCl
 - Amphetamine HCl
- Quantification :
 - Meth. HCl $\pm 15\%$ (relative)
 - Amphet. : $\pm 15\%$ (relative)
- Limit of detection: 10%
- Forms:
 - Powders / Pills
 - Crystals

Ketamine

- Qualification :
 - Ketamine HCl form
- Quantification :
 - None
- Limit of detection: 20%
- Forms:
 - Powders
 - Crystals



Technology Toolbox - Narcotics

Laboratorní kvalita v terénu
Konfirmace, kvalitativní
analýza



Rychlá konfirmační a pokročilá
analýza. Kvantita ???



První linie, viditelné
množství



První linie, stopy a
AEROSOLS



MX908

TRACE DETECTION LIKE
YOU'VE NEVER SEEN BEFORE





- Drug Hunter – Best in the World
- Nothing can match MX908's combination of sensitive and selective drug coverage (fentanyl classifier – entirely unique)



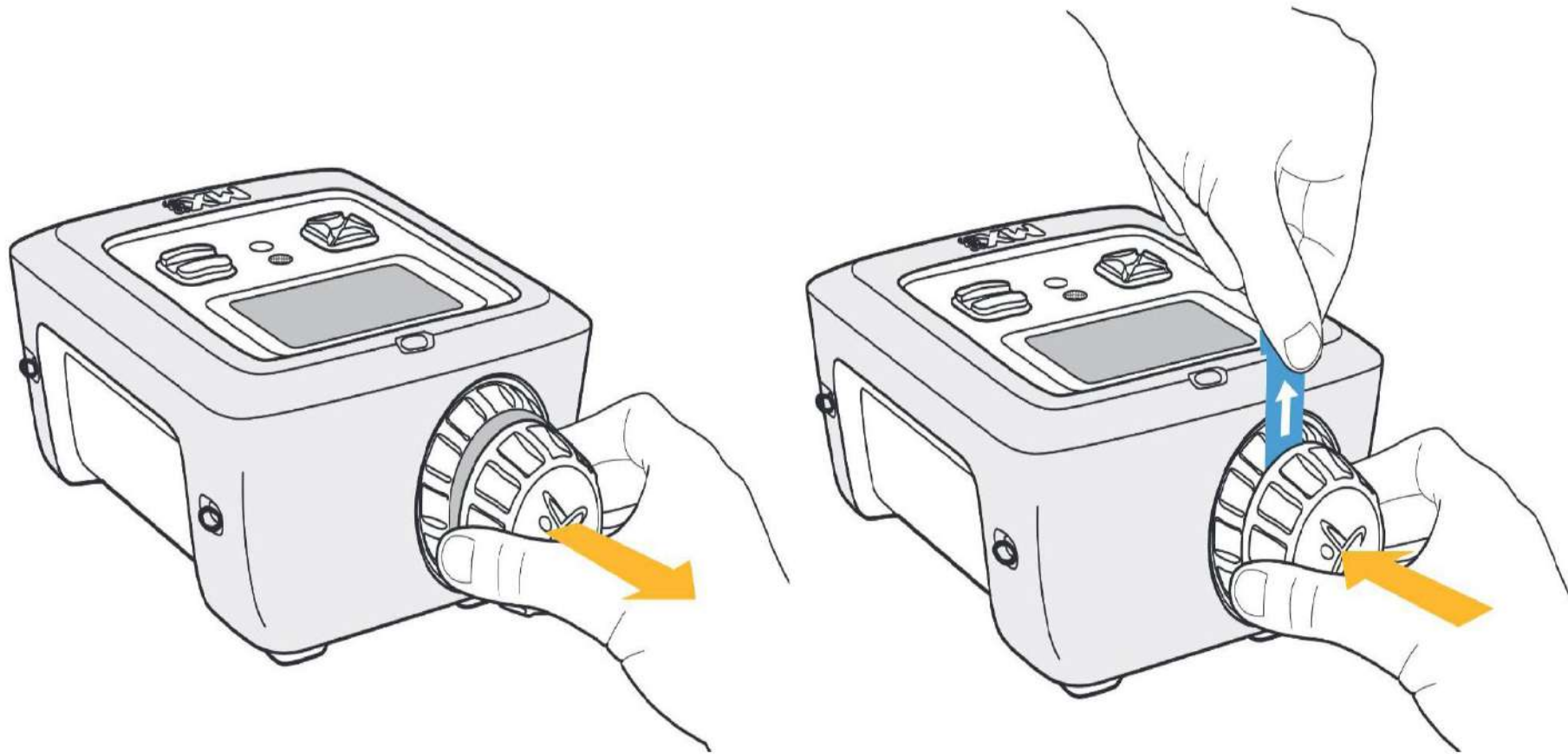
- CW Hunter – Best in the World
- MX908's traditional CWA performance combined with PBA and FGA coverage, make it the best in the world

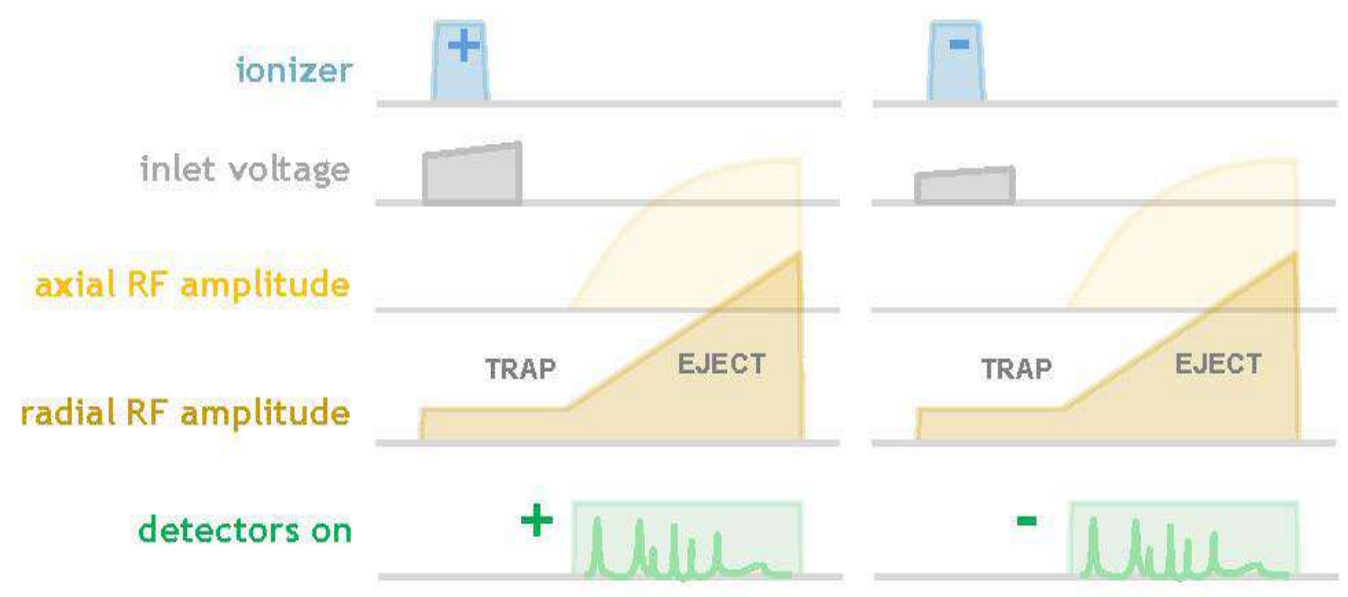
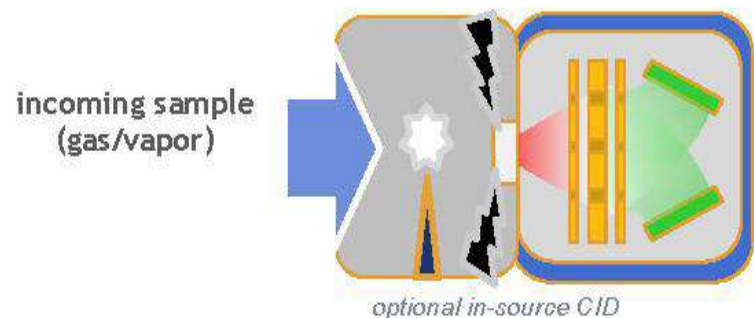


- Explosives Hunter
- Dramatic improvements in 2018, no other explosives detector matches the combination of explosives detection combined with drug and CW capabilities



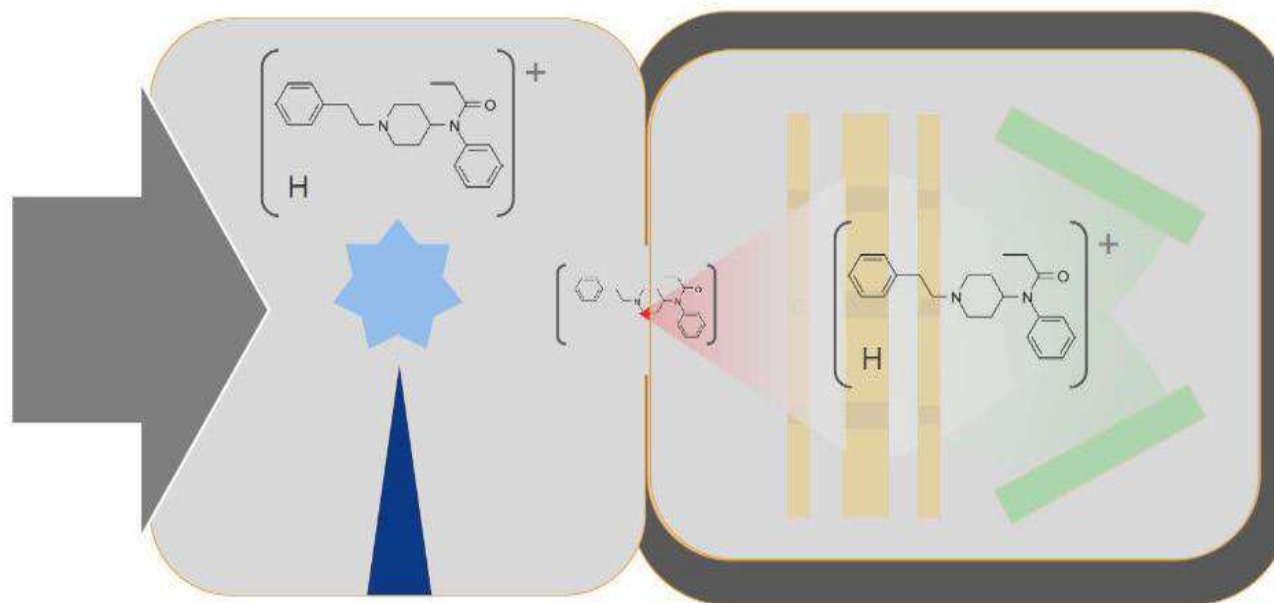
908devices // MX908 Thermal Desorption Nose



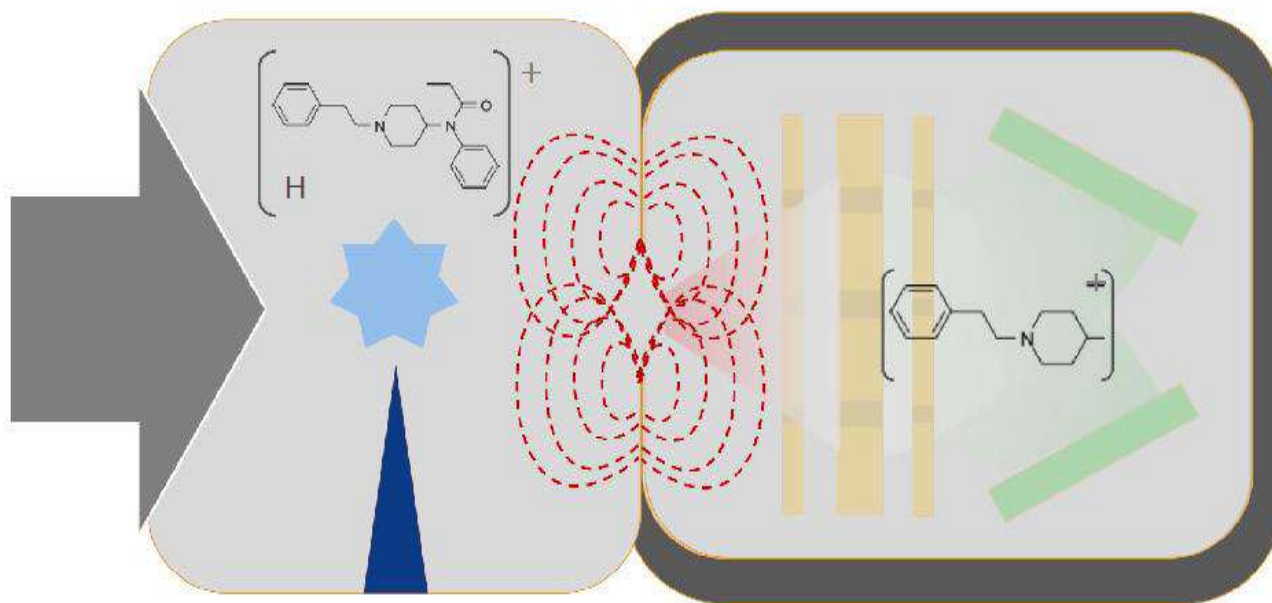


~100 milliseconds

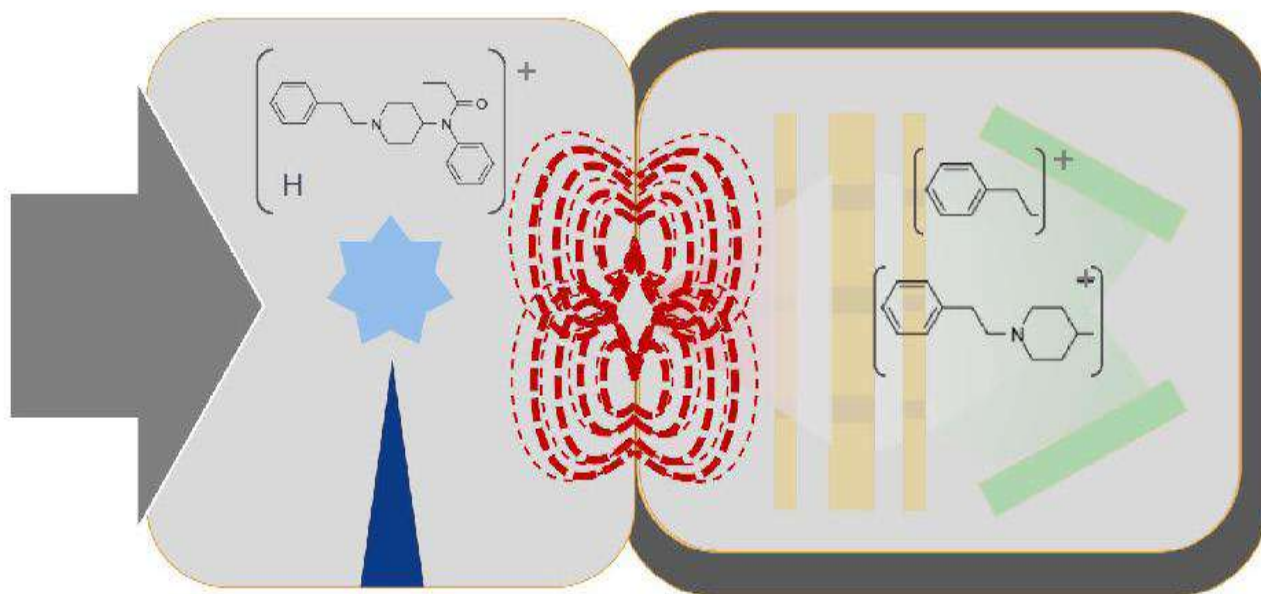
CID Collisionally Induced Dissociation



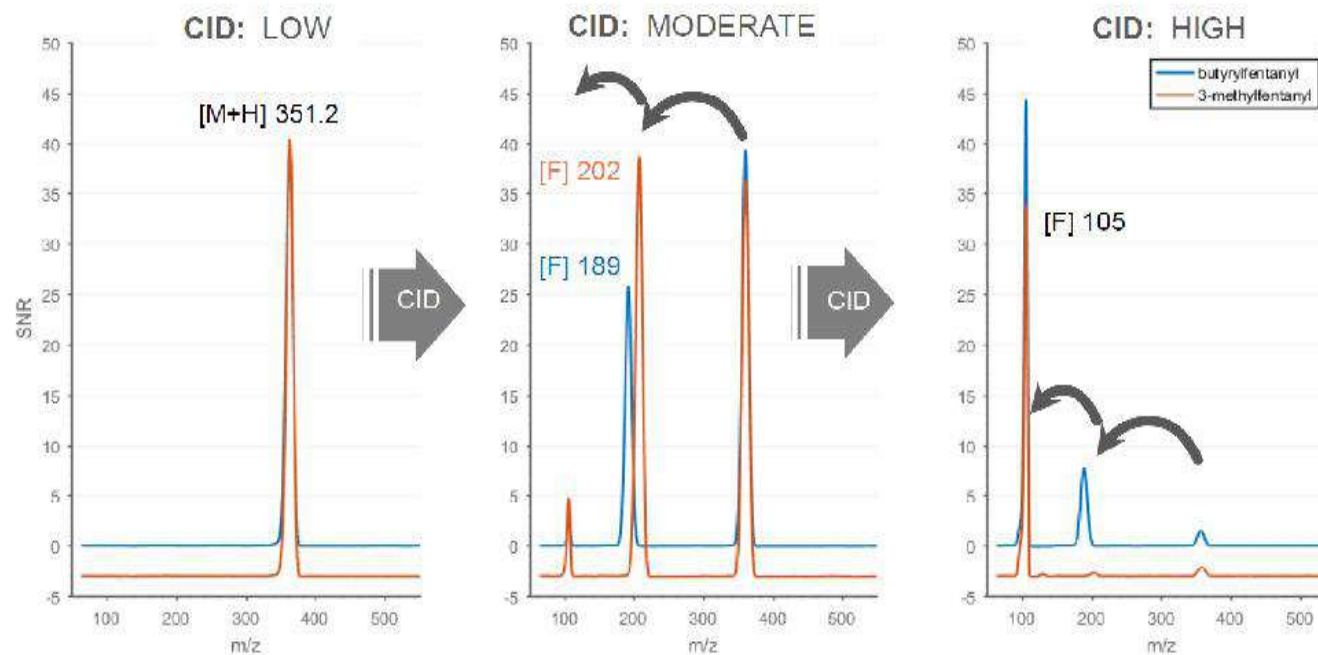
CID Collisionally Induced Dissociation



CID Collisionally Induced Dissociation

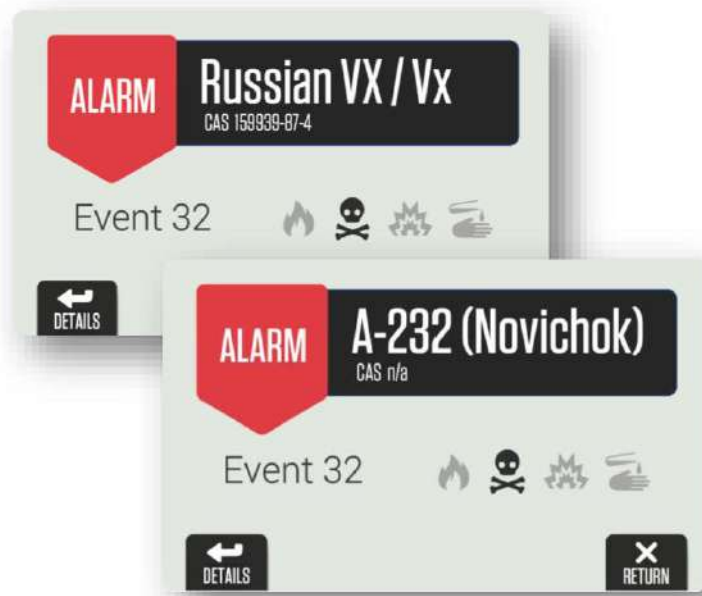


MX908 Drug Hunter: Isobar Identification



Chained probability: Joint probability of M+H, M+H yielding daughter ion 1, daughter 2, ... daughter ion *N*

CW Hunter Targets




A-Series Targets	G-Series Targets	V-Series Targets
A-230	GA	VX
A-232	GB	RVX / Vx
A-234	GD	CVX
	GF	VLX
	HD	VS
		VE
		VM
		VX acid
	Mustard Targets	
	HD	

+ Precursors & degradation products in all hazard mode



**Fentanylová krize, nejen
problém drogové scény.**

Nová CBRN hrozba



Complete solutions for your research laboratory

How Toxic is Fentanyl?

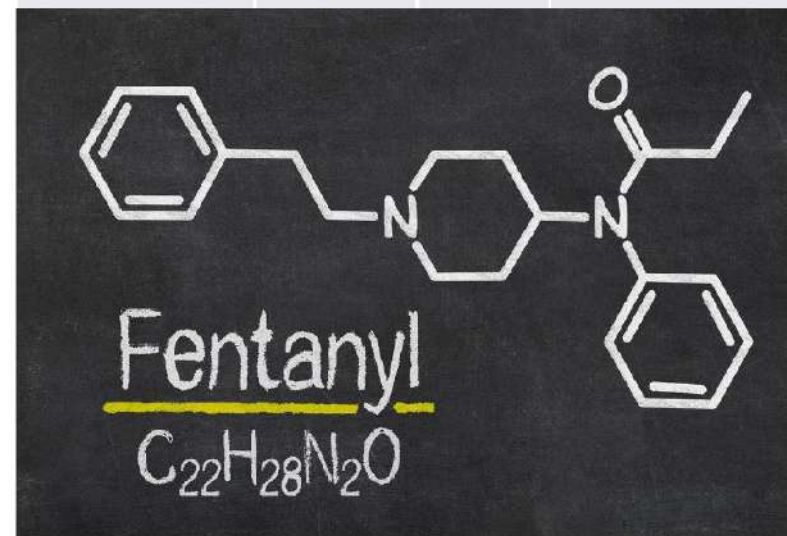
The **LD50** is the amount of an ingested substance that kills 50 percent of a test sample.

Lethality of Fentanyl: LD50 by I.V. of administration in monkeys, Fentanyl is nearly as lethal as GB (sarin).

Estimate: 190 lb / 86 kg human;
2.6 mg lethal dose

Carfentanyl – Monkey LD50 not available, but it's 100x more potent than fentanyl. Toxicity is similar to VX!

Threat	LD50 (mg/kg)	Route	Animal Model
GA	.05	IV	Monkey
Fentanyl	.03	IV	Monkey
GB	.02	IV	Monkey





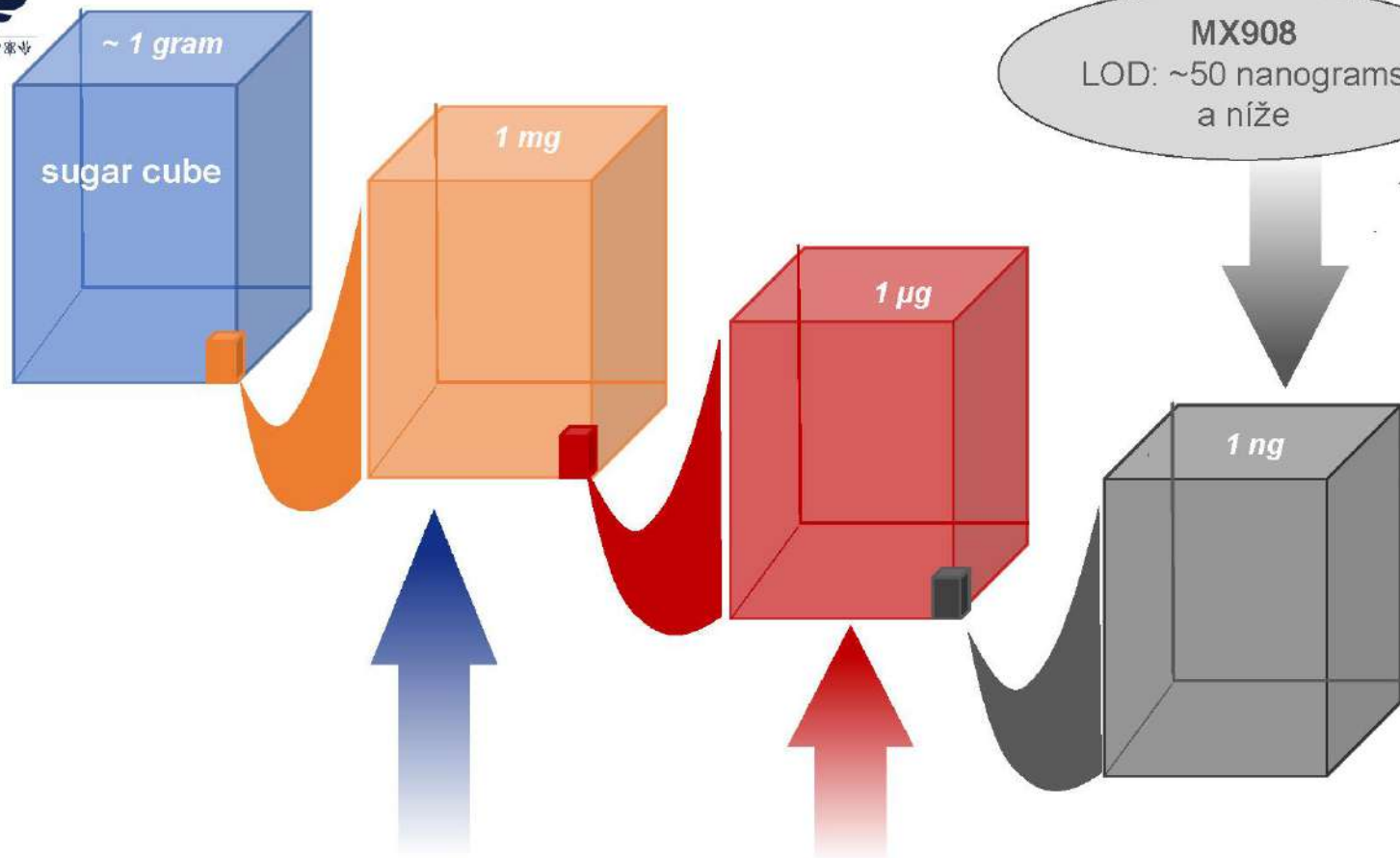
„One Pill Can Kill“ ...a tady je proč!



	Est. Lethal Dose	MX908 LOD
Aspirin	35,000 mg	
Heroin	30 mg	.0002 mg
Fentanil	2 mg	.0002 mg
Carfentanil	.02 mg	.0002 mg



Detekce Fentanylů pod letální dávkou



MX908
LOD: ~50 nanograms
a níže

Letální dávka:	Fentanyl: 2-3 miligramy Podobné krystalku soli	Carfentanyl: 20-30 mikrogramy Nejmenější částice soli ~100 mikrogramů
----------------	---	--



Oxycodone...Pravý nebo padělek?



Vlevo: Falešné pilulky oxycodonu M30 (zepředu a zezadu)

Vpravo: Legální pilulky Oxycodone M30 (přední a zadní strana)

MX908 Field Report: Low-Dose Counterfeit Pills



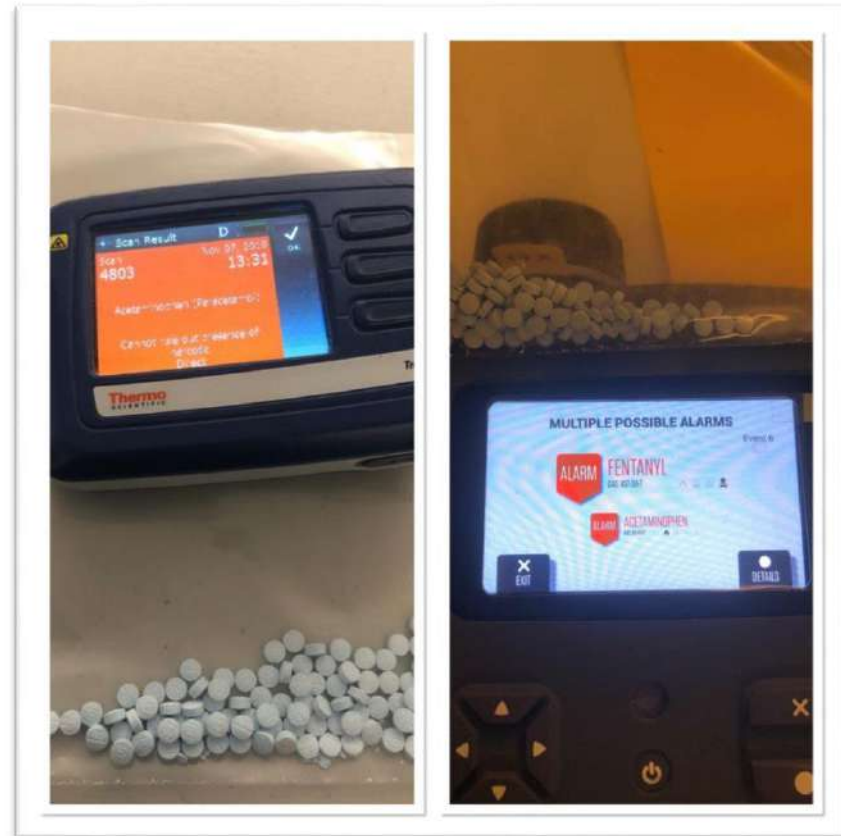
Date: November, 2019

User: Urban Police Dept (200+ sworn officers | Mass., USA)

Situation: Seized ~100 pills marked with M 30, the typical marking for oxycodone 30mg tablets. Raman device identified acetaminophen, which is not a typical cutting agent for these pills.

Technique: Officer sampled the interior of one of the pills using microsampler and swab-the-swab to minimize sample.

Result: Trace analysis with MX908 identified fentanyl in addition to confirming the acetaminophen found using Raman spectroscopy. Using both tools, officers had a clear understanding of the contents of the pills.



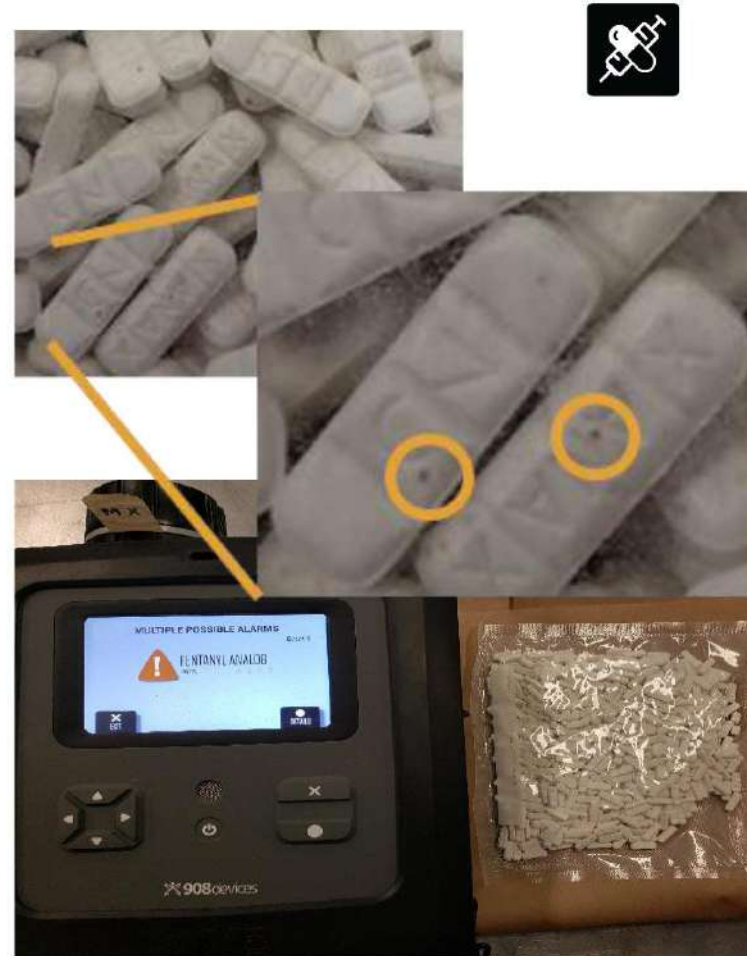
Counterfeit Xanax

Date: March 2019

Sample: (Right) Suspect counterfeit Xanax[®] seized at an international mail facility

Visually non-homogenous mixture (In this instance). White portions alarmed as acetaminophen; brown flecks observed alerted for fentanyl. Alternate technology was only able to detect acetaminophen when employed according to facility protocols.

Note: Field reports indicate that, while fentanyl should not be ruled out as present in suspect counterfeit Xanax[®], there is also a trend towards counterfeit Xanax[®] that have substituted the active ingredient of alprazolam for an alternate benzodiazepine.



Adderall[®] ...Legit or Counterfeit?



Extáze... nelegální nebo... ještě nelegálnější?



Ecstasy...Illicit or...even more illicit?



CAUTION: Pharaoh pills
4 pills - 4 different drugs

- **Yellow** pill contains **benzocaine**, a local anaesthetic used in dentistry & as a bulking agent for cocaine, but not psychoactive.
- **Blue** pill contains **4-CMC**, a cathinone with more stimulation & less euphoria than MDMA.
- **Pink** pill contains **eutylone**, a potent cathinone that can cause severe insomnia & psychosis.
- **Brown** pill contains **MDMA**.

Pills that look similar can contain completely different drugs.
Drug checking services like The Loop reduce your risk of taking an imposter drug.

#GoSlowStayLow #TimeToTest

@WeAreTheLoopUK @TheLoop_UK
 @WeAreTheLoopUK

Counterfeit Ecstasy—A Global Concern



Date: August 2019

Sample, right: Suspect MDMA which contained methamphetamine encountered in North Eastern US.

Date: Summer 2021

Sample, Left: (Photo not available) Suspect MDMA which contained Eutylone encountered in the course of an investigation in Chile.



DRUGS ●

One-third of MDMA tested at festivals actually 'dangerous' drug eutylone - KnowYourStuff

KnowYourStuffNZ, a New Zealand based organization that provides drug checking services for festivals.

“2744 samples at 27 events between April 2020 and March 2021 and found only 66 percent of MDMA tested was actually MDMA. Instead, more than 350 samples of eutylone were found.”

In the previous year’s testing, 90% of MDMA tested was MDMA.

<https://www.newshub.co.nz/home/new-zealand/2021/07/one-third-of-mdma-tested-at-festivals-actually-dangerous-drug-eutylone-knowyourstuff.html>



Děkuji za pozornost

**III. Vzdelávací kurz pre učiteľov chémie
Ružomberok, 24-28. júna 2024**

Rozprávková vtáčia záhradka – modelový objekt praktickej ochrany vtáctva, ekovzdelávania a ekovýchovy detí a mládeže

Miroslav Saniga

Katedra biológie a ekológie, Pedagogická fakulta, Katolícka univerzita v Ružomberku, Hrabovská cesta 1, 034 01 Ružomberok, Slovenská Republika.
e-mail: miroslav.saniga@ku.sk

**„ROZPRÁVKOVÁ VTÁČIA ZÁHRADKA“ – MODELOVÝ OBJEKT PRAKTICKEJ
OCHRANY VTÁCTVA, EKO VZDELÁVANIA & EKO VÝCHOVY DETÍ A MLÁDEŽE**



Miroslav SANIGA

Katedra biológie a ekológie, Katolícka univerzita Ružomberok

Motto autora: „HLUCHÁŇ & MURÁRIK – MOJE NADOVŠETKO“
Motto návštevníkov: „PRÍRODA – NAŠE NADOVŠETKO“



Vstupenka: „LÁSKA K PRÍRODE“



Výstupenka: „VÄČŠIA LÁSKA K PRÍRODE“



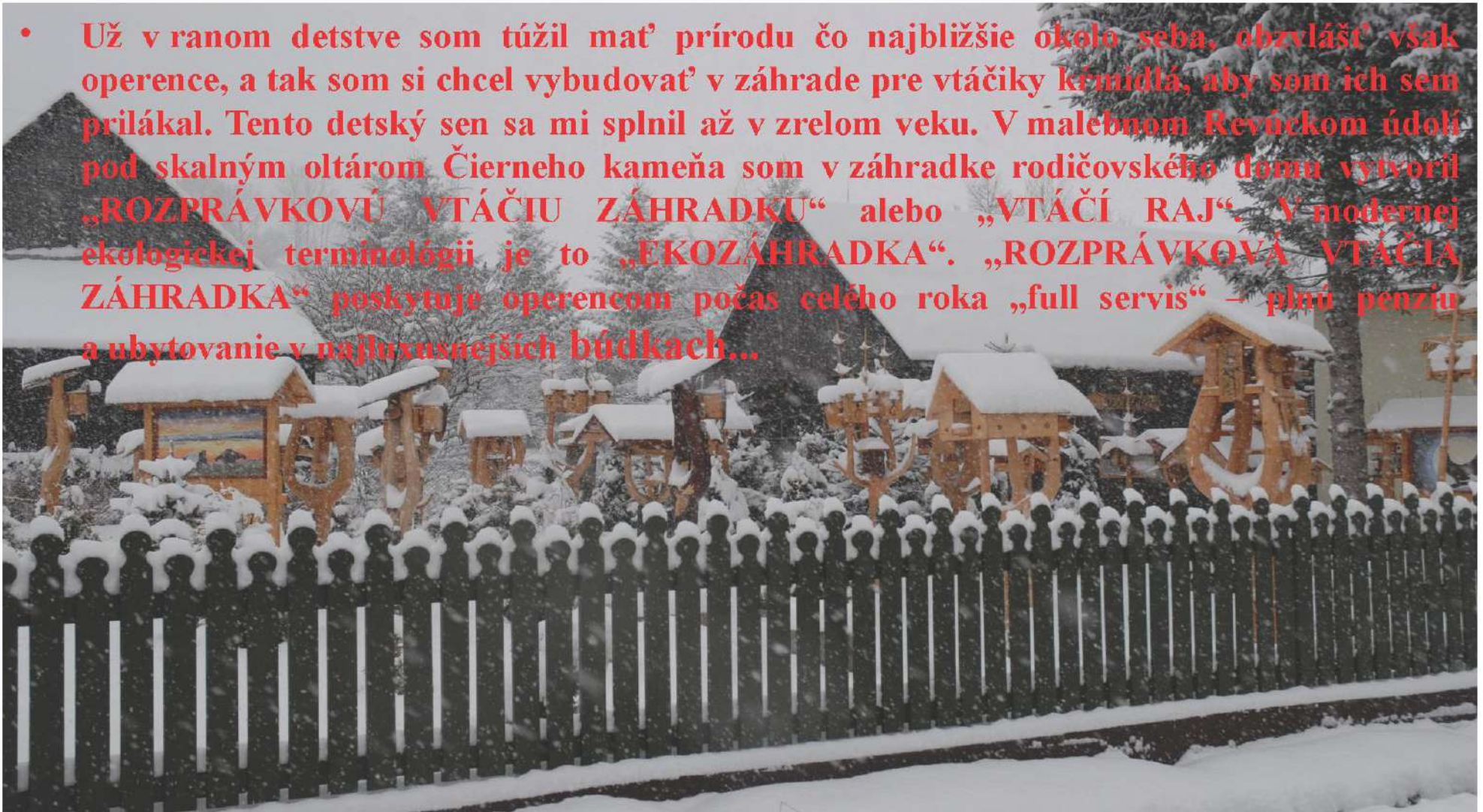
Zodpovednosť človeka za prírodu...

- Človek ako najrozumnejší tvor planéty Zem je zodpovedný za zachovanie úžasného prírodného systému, ktorý sa na nej kreoval tisícky rokov. Osud prírody je v našich rukách. To, aký vzťah ku prírode nadobudnú naše deti, záleží na nás dospelých. Už od útleho veku je potrebné kultivovať vzťah malého človečika k prírode. Vtáky, ktoré sú nám príjemné už na pohľad pekným operením a nežne sa nám prihovárajú aj svojim spevom, sú vhodným objektom, prostredníctvom ktorého možno u detí formovať pozitívny vzťah k prírode. Naším deťom treba ukázať pekný príklad nášho vrúcneho vzťahu k prírode a takýmto praktickým spôsobom sa pokúsiť zasiať v ich vnímavých srdiečkach semienko lásky k prírode a jej obyvateľom.



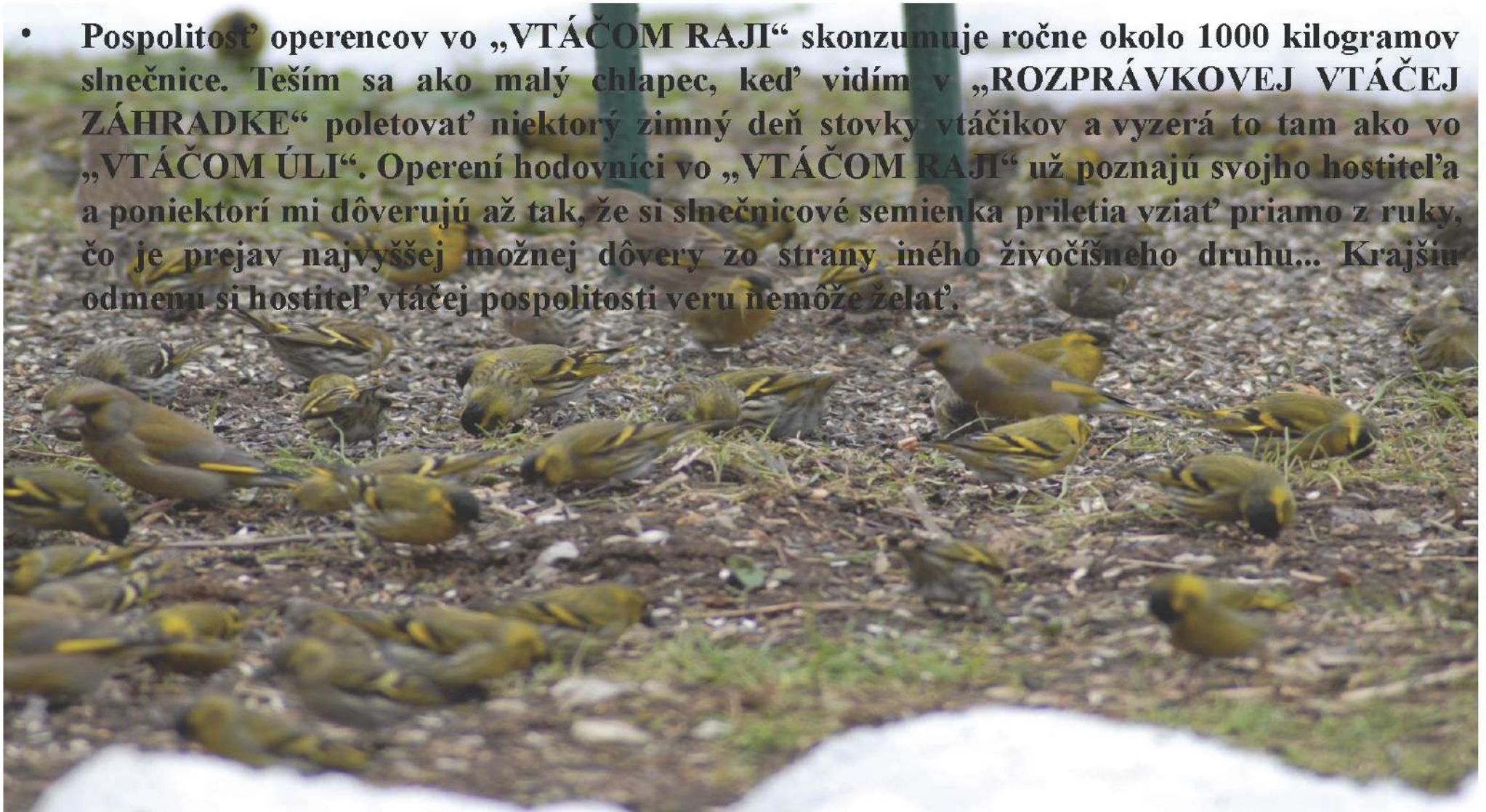
Myšlienka o vtáčeí záhradke...

- Už v ranom detstve som túžil mať prírodu čo najbližšie okolo seba, obzvlášť však operence, a tak som si chcel vybudovať v záhrade pre vtáčiky krmidlá, aby som ich sem prilákal. Tento detský sen sa mi splnil až v zrelom veku. V malebnom Revúckom údolí pod skalným oltárom Čierneho kameňa som v záhradke rodičovského domu vytvoril „ROZPRÁVKOVÚ VTÁČIU ZÁHRADKU“ alebo „VTÁČÍ RAJ“. V modernej ekologickej terminológii je to „EKOZÁHRADKA“. „ROZPRÁVKOVÁ VTÁČIA ZÁHRADKA“ poskytuje operencom počas celého roka „full servis“ – plnú penziu a ubytovanie v najluxusnejších búdkach...



Operení hodovníci...

- Pospolitosť operencov vo „VTÁČOM RAJI“ skonzumuje ročne okolo 1000 kilogramov slnečnice. Teším sa ako malý chlapec, keď vidím v „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKE“ poletovať niektorý zimný deň stovky vtáčikov a vyzerá to tam ako vo „VTÁČOM ÚLI“. Operení hodovníci vo „VTÁČOM RAJI“ už poznajú svojho hostiteľa a poniektorí mi dôverujú až tak, že si slnečnicové semienka priletia vziať priamo z ruky, čo je prejav najvyššej možnej dôvery zo strany iného živočíšneho druhu... Krajšiu odmenu si hostiteľ vtácej pospolitosti veru nemôže želať.



Poslanie „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“:

- praktické ochrana vtáctva (potravové možnosti – 60 stojanových krmidiel, príležitosti na nocovanie a hniezdenie – 130 debničkových a klátikových búdok, tridsať ihličnatých stromčekov)



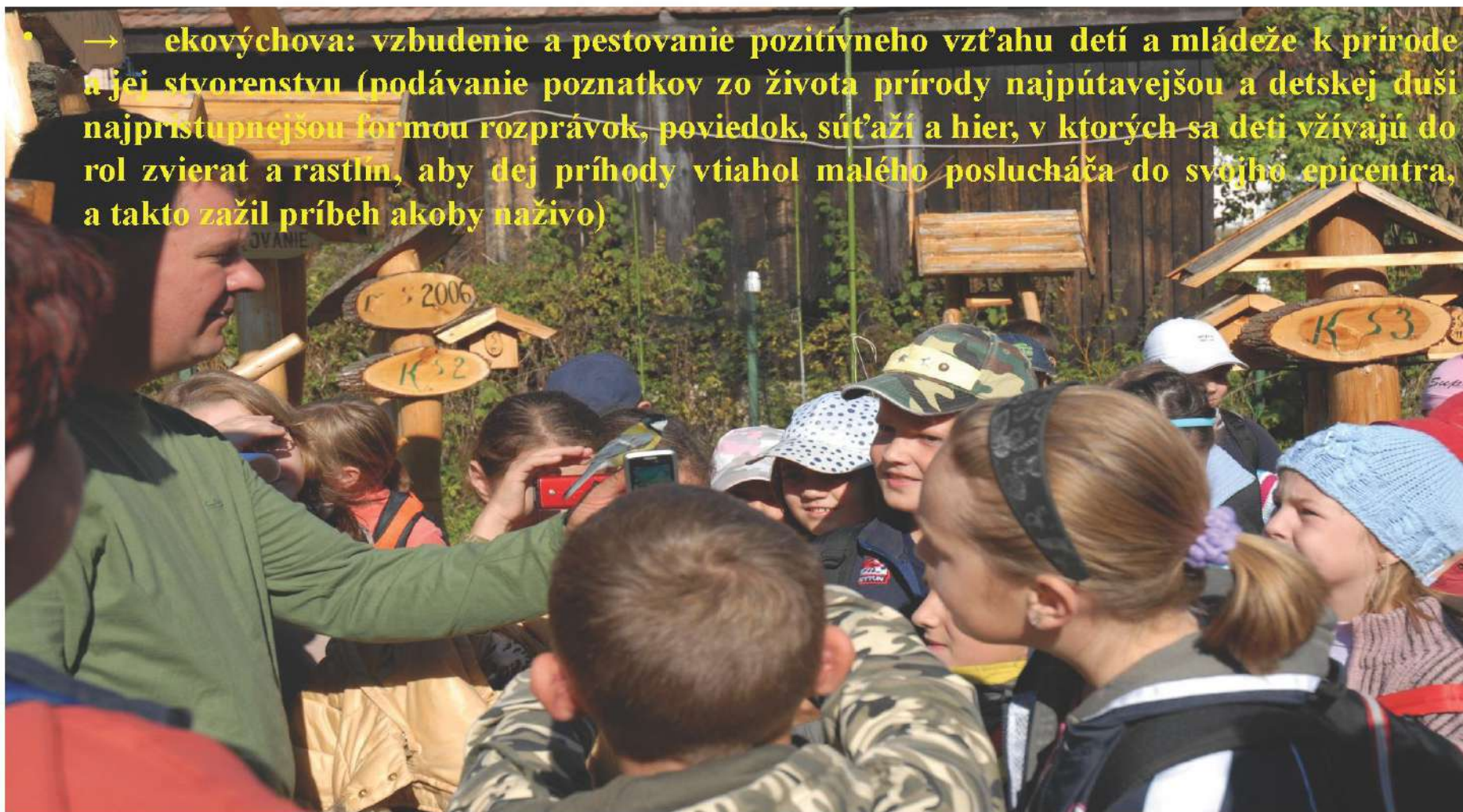
Poslanie „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“:

- ekovzdelávanie detí a mládeže v oblasti prírodných vied (60 veľkoplošných bilbordov + 60 maloplošných bilbordov s vyobrazeniami prírodnín; lyrické texty približujúce život prírodnín; poeticky ladené prednášky o zaujímavých javoch na scéne prírody v ročnom cykle; zážitkové učenie – pozorovanie vtákov pri návšteve krmidiel, hniezdení, odchyt vtákov do nárazových sietí)



Poslanie „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“:

→ ekovýchova: vzbudenie a pestovanie pozitívneho vzťahu detí a mládeže k prírode a jej stvorenstvu (podávanie poznatkov zo života prírody najpútavejšou a detskej duši najprístupnejšou formou rozprávok, poviedok, súťaží a hier, v ktorých sa deti vžívajú do rol zvierat a rastlín, aby dej príhody vtiahol malého poslucháča do svojho epicentra, a takto zažil príbeh akoby naživo)



**Návštevník „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“ dobrovoľne
podstúpi liečbu svojho „odprírodneného“ organizmu nasledovnými
procedúrami:**

- ~~nákazou od tvorca „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“ nevyliciteľným~~
vírusom lásky „H1M1“ (H – HLUCHÁŇ; M – MURÁRIK), ktorým správcu
„ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“ dobrotivý Stvoriteľ nainfikoval v ranom
detstve. Vírus „H1M1“ nikomu nespôsobí nijakú ujmu na zdraví, naopak, zabezpečí
každému „ROZPRÁVKOVÝ ŽIVOT V NEBESKÝCH VÝŠINÁCH“...



Návštevník „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“ dobrovoľne podstúpi liečbu svojho „odprírodneného“ organizmu nasledovnými procedúrami:

- zaštepením od pôvodcu „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“ bezhraničnou láskou k prírode prostredníctvom dvoch najúčinnnejších vakcín „M-07“ a „H-09“ (M – **MURÁRIK**; 07 – rok, v ktorom bol autor zaočkovaný dobrotivým Stvoriteľom láskou k MURÁRIKOVI; H - **HLUCHÁŇ**; 09 – rok, v ktorom bol tvorca zaočkovaný dobrotivým Stvoriteľom láskou k HLUCHAŇOVI). Zaočkovanie vakcínami „M-07“ a „H-09“ nijako neohroží nikomu **zdravotný stav**, naopak, garantuje každému „ROZPRÁVKOVÝ ŽIVOT V NEBESKÝCH VÝŠINÁCH“...



**Návštevník „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“ dobrovoľne
podstúpi liečbu svojho „odprírodneného“ organizmu nasledovnými
procedúrami:**

- → liečbou autorovými životne dôležitými a nenahraditeľnými vitamínmi „H“ (HLUCHÁŇ) a „M“ (MURÁRIK). Užívanie vitamínov „H“ a „M“ nikomu nijako neuškodí, naopak, zabezpečí každému „ROZPRÁVKOVÝ ŽIVOT V NEBESKÝCH VÝŠINÁCH“...



Návštevník „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“ dobrovoľne podstúpi liečbu svojho „odprírodneného“ organizmu nasledovnými procedúrami:

- → transfúziou krvi. Bude obdarovaný krvou tvorca „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“ so špecifickou krvnou skupinou „MH-pozitív“ (M – MURÁRIK; H – HLUCHÁŇ), ktorej všetky bunky dobrotivý Stvoriteľ naplnil do prasknutia nekonečnou láskou k prírode, s akcentom na MURÁRIKA a HLUCHÁŇA. Krvná skupina „MH pozitív“ nijako neohroží zdravie nikoho, naopak, garantuje každému „ROZPRÁVKOVÝ ŽIVOT V NEBESKÝCH VÝŠINÁCH“...



**Návštevník „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“ dobrovoľne
podstúpi liečbu svojho „odprírodneného“ organizmu nasledovnými
procedúrami:**

- transplantáciou srdiečka. Každý dostane do daru srdce pôvodcu „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“, ktoré dobrotivý Stvoriteľ už pri počatí zapálil neuhasiteľným plameňom bezhraničnej lásky k prírode, v epicentre ktorej je MURÁRIK a HLUCHÁŇ. Transplantované srdiečko, v ktorom sú uložené dva trezorové poklady autora „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“ MURÁRIK a HLUCHÁŇ, organizmus každého návštevníka prijme bez škodlivých následkov a zaručí mu „ROZPRÁVKOVÝ ŽIVOT V NEBESKÝCH VÝŠINÁCH“...



Návštevník „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“ dobrovoľne podstúpi liečbu svojho

„odprírodneného“ organizmu nasledovnými procedúrami:

- vystavením sa zvláštnemu stavu, ktorý zažíva pri stretnutí so svojou dvojčedinou láskou MURÁRIKOM a HLUCHÁŇOM tvorca „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“; zovretie srdca, vyrazenie dychu, triaška celého tela. Netreba mať však žiadne obavy, táto prirodzená reakcia organizmu každého človeka na dve NADPRIRODZENÉ STVORENIATKA MURÁRIKA a HLUCHÁŇA nenechá na ňom nijaké škodlivé účinky. Naopak, zabezpečí každému „ROZPRÁVKOVÝ ŽIVOT V NEBESKÝCH VÝŠINÁCH“...



Návštevník „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“ dobrovoľne podstúpi liečbu svojho

„odprírodného“ organizmu nasledovnými procedúrami:

- → vtiahnutím do NADPRIRODZENÉHO GRAVITAČNÉHO POĽA MURÁRIKA a HLUCHÁŇA, v ktorom žije naveky tvorca „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“, a tak sa vymaní zo zemskej príťažlivosti a vynesie na obežnú dráhu okolo NEBIES. Nemusí sa však ničoho obávať, pobyt v gravitačnom poli týchto dvoch NEBESKÝCH STVORENIATOK nikomu ani v najmenšom **neuškodí**. Naopak, keď sa ocitne v dosahu silového poľa MURÁRIKA a HLUCHÁŇA, v tom momente pocíti jeho NADPRIRODZENÉ blahodarné účinky na svoj organizmus. NADPRIRODZENÝ ČASOPRIESTOR, v ktorom jestvaže **AUTOROVO DVOJJEDINÉ NADOVŠETKO MURÁRIK a HLUCHÁŇ** **garantuje každému „ROZPRÁVKOVÝ ŽIVOT V NEBESKÝCH VÝŠINÁCH“**.



173

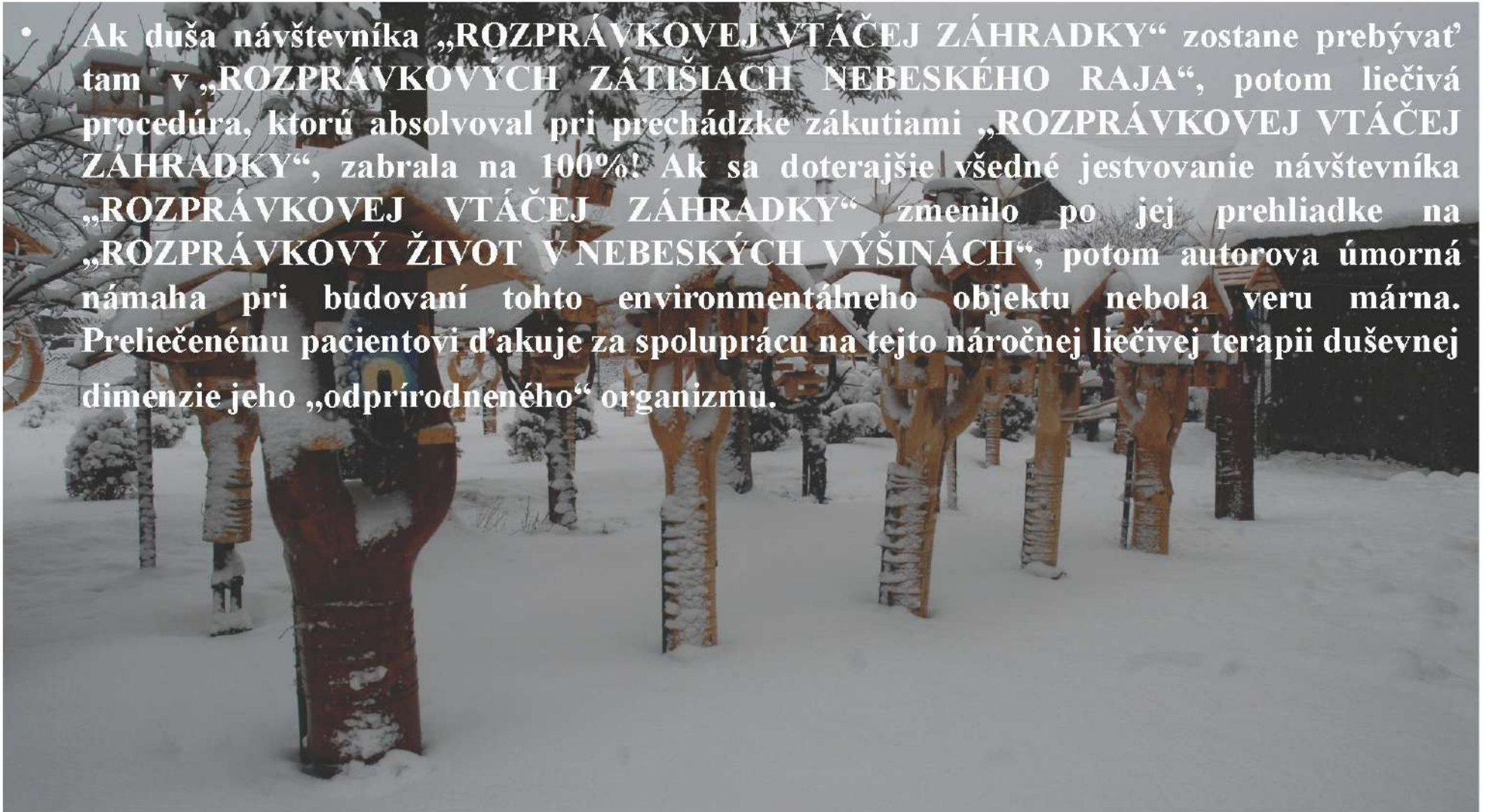
Želanie autora...

- Autorovým neskromným želaním je, aby sa návštevník „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“ pri prechádzke jej zátíšiami pomedzi stromčeky, krmidlá, búbky a bilbordy, obklopený operencami, ocitol ako na výlete kdesi ďaleko v prelestných zátíšiach „NEBESKÉHO RAJA“, odkiaľ sa mu nebude určite chcieť vrátiť späť na tento pozemský svet... Želá mu tam krásny pobyt a mnoho nezabudnuteľných zážitkov...



Pocity a stavy návštevníka...

- Ak duša návštevníka „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“ zostane prebývať tam v „ROZPRÁVKOVÝCH ZÁTIŠIACH NEBESKÉHO RAJA“, potom liečivá procedúra, ktorú absolvoval pri prechádzke zákutiami „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“, zabrala na 100%! Ak sa doterajšie všedné jestvovanie návštevníka „ROZPRÁVKOVEJ VTÁČEJ ZÁHRADKY“ zmenilo po jej prehliadke na „ROZPRÁVKOVÝ ŽIVOT V NEBESKÝCH VÝŠINÁCH“, potom autorova úmorná námaha pri budovaní tohto environmentálneho objektu nebola veru márna. Preliečenému pacientovi ďakuje za spoluprácu na tejto náročnej liečivej terapii duševnej dimenzie jeho „odprírodneného“ organizmu.



Pod'akovanie...

- Autorova najväčšia vd'aka za pomoc pri tejto zázračnej NADPRIRODZENEJ terapii patrí dobrotivému Stvoriteľovi.



Prírodovedná gramotnosť a výučba chémie

Danica Melicherčíková

Katedra chémie a fyziky, Pedagogická fakulta, Katolícka univerzita v Ružomberku, Hrabovská cesta 1, 034 01 Ružomberok, Slovenská Republika.
e-mail: danica.melichercikova@gmail.com

Úvod

Chémia je veda, ktorá ľuďstvu poskytuje v súčasnosti také množstvo informácií o prvkoch, zlúčeninách a ich reakciách v rôznych prírodných či výskumných prostrediach. Jeden človek nie je schopný všetky informácie v plnej miere absorbovať. Chemické vzdelávanie má poskytnúť však také základy, ktoré umožnia rozširovanie o nové poznatky a utvorenie správnych predstáv o zložení sveta. Preto okrem základných informácií, ktoré sú prezentované v učebniciach je žiaduce, aby študenti dostávali informácie aj o najnovších poznatkoch vedy, resp. dokázali si vysvetliť určité javy, zistenia na základe získanej chemickej, resp. prírodovednej gramotnosti. Učivo chémie sa významnou mierou podieľa na tvorbe prírodovednej gramotnosti, ale pre úplnosť musí byť synchronizované z informáciami z oblasti fyzikálnych a biologických vied. Prezentované nové vedecké poznatky nemusia byť súčasťou kontroly osvojenia si učiva. Ich hlavným poslaním by mala byť orientácia oblasti vedeckého skúmania a mala by viesť k snahe získať poznatky o javoch pozorovaných v reálnom živote.

Neúplnú predstavu môžu mať študenti aj o jadre atómu, o jeho štruktúre, resp. o tvare jadra rôznych izotopov prvkov.

Napríklad ako reagovať na niektoré informácie získané na internete. Napr. na Slovensku aj v Česku je niekoľko podnikateľských subjektov, ktoré predávajú vodíkovú vodu v plastovo-hliníkových vreckách alebo konzervách, prípadne tabletky, ktoré po vhození do vody uvoľňujú vodík.

Ďalšia otázka sa môže týkať farebnosti polárnej žiary, ktorú možno v určitých obdobiach pozorovať aj na území Slovenska.

V súčasnosti sa veda orientuje na hľadanie prenosu elektrickej energie, potrebnej v priemyselnej, či občianskej sústave, s čo najmenšími stratami, napr. vo forme uvoľneného nevyužitého tepla. Aké látky (prvky, zlúčeniny, zliatiny) môžu byť použité za určitých podmienok ako supravodivé materiály.

Prečo sa dažďové kvapky na predných sklách starších áut správajú inak ako na novšie vyrobených autách?

Poskytnúť správne odpovede na podobné otázky predložené vyučujúcemu chémie vyžadujú neustále vzdelávanie vyučujúceho v oblasti nových poznatkov prírodných vied. V minulosti túto problematiku pomáhal riešiť časopis „Prírodné vedy v škole“. V súčasnosti môžu vyučujúci získavať informácie z rôznych časopisov, napr. Quark, Zázračná planéta, Revue objavů, vědy, techniky a lidí 21. století. Získavanie informácií na internete je potrebné v niektorých prípadoch prehodnocovať. Chyby sa stávajú pri preklade informácií z cudzojazyčných článkov realizovaných neodborníkmi. Napr. pri kyslíku sa uvádza, že horí, namiesto údaju, že horenie podporuje.

Prvé poznanie je veľmi významné a výrazne ovplyvňuje schopnosť prijímať nové poznatky sledovaného javu, skutočnosti. Obtiažne je utvárať predstavy o vlastnostiach látok makrosveta, ale aj mikrosveta, ktoré sú vzdialené priamemu vnímaniu človeka svojími zmyslami.

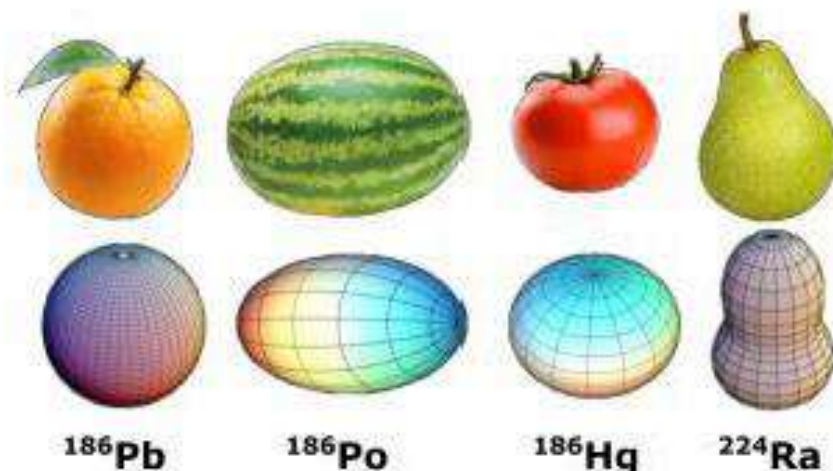
V rámci výučby chémie sa pri predstavách o atómoch venujeme pozornosť predovšetkým elektrónovému obalu, pretože elektróny majú aktívny podiel na tvorbe chemických reakcií. Keď tvoríme predstavu štruktúry atómu, jadro zakresľujeme ako kruh (guľu) s obsahom určitého počtu protónov a neutrónov. Možno spomenieme stabilitu existencie protónov a nestabilitu neutrónov. Protón je považovaný za stabilnú časticu, ale podľa niektorých teórií sa môže rozpadáť s dobou polpremeny vyše 10^{35} rokov. Jeho polomer bol v roku 2019 stanovený na 0,833 fm (0,000 000 000 000 833 mm) a hmotnosť protónu je $1,6726 \cdot 10^{-27}$ kg. Protón však

reaguje so vzniknutým elektrónom v jadre, za vzniku neutrónu a neutrína. Neutrón sa rozpadá spontánne bez dodania energie, jeho doba polpremeny je 10,6 min. Neutrón sa rozpadá na protón, elektrón a antineutríno.

V rámci chemického učiva sa však neuvádzajú informácie o rozložení protónov a neutrónov v jadre atómu. Na úrovni základnej, či strednej školy je však možné aspoň spomenúť, že tieto častice sú rozložené v priestore jadra podobne ako elektróny v elektrónovo obale atómu. Takže majú rôznu energetickú hodnotu vzhľadom na stred jadra atómu. Jadro a elektrónový obal nie sú centrovane za každých podmienok.

Poznanie štruktúry hmoty je v sústavnej pozornosti vedeckého výskumu. My učitelia, by sme mali sledovať tento vývoj poznania a nové informácie implementovať do vzdelávania, primeranou formou veku študentov, ešte skôr, ako sa stanú učebnicovou informáciou. Nové informácie by nemali byť overované formou skúšania, ale ich účelom má byť upozornenie na možnosti zmeny súčasnej predstavy hmoty. Medzi takéto informácie možno zaradiť aj nové poznatky o tvare atómového jadra izotopov prvkov.

Atómové jadro predstavuje zložitý systém, interakcie medzi protónmi a neutrónmi. Odpudivé elektrostatické sily medzi časticami so súhlasným elektrickým nábojom v malom priestore (10^{-15} m). Podľa najnovších vedeckých výskumov atómové jadrá majú nielen guľatý tvar, ale môžu mať tvar lopty na rugby, splošteného disku, hruškovitý či iný tvar. Tvar jadra sa môže meniť už pri malej zmene energie medzi stavmi jadra. Deformované jadrá existujú v základnom, ale aj vo vzbudenom stave. Potvrdili to experimenty zamerané na štúdium nízko-intenzívnych prechodov medzi hladinami v jadre atómu. Jedným z najznámejších prípadov výskytu tvarovej koexistencie jadier patria izotopy ortuti a olova.



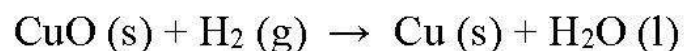
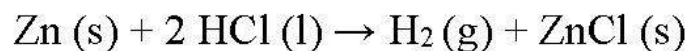
Ako reagovať na predaj vody nasýtenej vodíkom?

Všeobecne je známe, že vodík za normálnych podmienok je plynná látka. Tvorí dvojatómové molekuly (H_2), hodnota kovalentnej väzby podmieňuje jej stabilitu.



Nízku hmotnosť vodíka využil už v roku 1783 Francúz J. Chales, ktorý pomocou balóna naplneného vodíkom vystúpil do výšky 550 m nad zemský povrch. Molekula vodíka je rozmerovo najmenšia molekula, zaberá priestor menší ako $\frac{1}{2}$ plynného kyslíka. Vodík je schopný prijať elektrón na vznik hydridového aniónu (H^-), ktorý sa zlučuje takmer so všetkými prvkami PSP (okrem prvkov 18. skupiny). V prípade prechodných prvkov majú hydridy nestechiometrické zloženie (MH_x alebo M_mH_n).

Najčastejšie realizovaným pokusom na prezentovanie vzniku vodíka je reakcia zinku so zriedenou kyselinou chlorovodíkovou. Vodík sa nechá prebublávať cez vodu, prípadne sa určujú jeho redukčné vlastnosti tým, že vyredukuje meď z oxidu meďnatého, čo možno pozorovať zmenou sfarbenia.



Medzi chémiou a fyzikou je v rámci štruktúry látok významné prepojenie. Fyzika skúma hmotu, ale aj antihmotu. Antihmota má kladne nabitý antielektrón a záporne nabitý antiprotón. Štruktúre látok sa venuje výskum v CERN-e, kde sa im podarilo pomocou silných magnetov antivodík stabilizovať na krátky okamih, asi na 0,1 s.

O vlastnosti látok, teda aj vodíka sa zaujíma aj oblasť medicíny. Pre svoje malé rozmery vodík ľahko prechádza cez membrány buniek a ľahko sa dostáva na miesta, kde sa tvoria toxické hydroxylové a nitrozylové radikály, ktoré ničia bunky a ich organely. Vodík je relatívne nerozpustný vo vode, pri štandardných podmienkach možno vodu vodíkom nasýtiť do koncentrácie 0,8 mM (1,6 mg.dm⁻³). Vodík je oveľa rozpustnejší v lipidoch.

Otázkou je, aký účinok má vodík na ľudský organizmus?

V ľudskom organizme možno prítomnosť vodíka identifikovať v krvi a vo vydychovanom vzduchu. Vzniká v dôsledku normálnej fermentácie nestráviteľných sacharidov a je produkovaný črevnými baktériami. Molekulárny vodík rozpustený vo vode významne zlepšuje črevné prostredie vrátane mikrobiálneho zloženia. Najnovšie výskumy poukázali, molekulárny vodík má terapeutický potenciál vo viac ako 170 rôznych ochoreniach. Je účinný pri zvyšovaní odolnosti a zmierňovaní negatívnych vplyvov akútneho a chronického

stresu, má protizápalové účinky. Molekulárny vodík reaguje priamo v mieste vzniku agresívnych radikálov pri oxidačnom strese. Nemá nijaký vplyv na fyziológiu, teplotu, krvný tlak, pH alebo koncentráciu kyslíka. Molekulárny vodík a jeho selektívne pôsobenie pri znižovaní toxického vplyvu oxidačného stresu môže významne preventívne aj terapeuticky ovplyvniť prejavy starnutia populácie. Pozitívny účinok molekulárneho vodíka zlepšuje funkciu srdca pri jeho transplantácii, predlžuje čas skladovania srdca pri transporte. Efektívny účinok molekulárneho vodíka je aj pri infarkte myokardu, alebo mozgu. Antioxidačné, protizápalové účinky molekulárneho vodíka sú významné pri poskytovaní cytoprotekcie, rádioterapii a chemoterapii.

Vodík možno do organizmu dostávať inhalovaním molekulárneho vodíka, podávaním roztoku bohatého na H_2 sondou, intravenózne, dialyzačným roztokom, kúpaním vo vode bohatej na vodík. V roku 2017 bola inhalácia plynného vodíka schválená japonskou vládou ako povolený liek pri zástave srdca. **V našej krajine takéto použitie molekulárneho vodíka ako lieku nebolo zatiaľ schválené.**



Prečo je polárna žiara rôznofarebná?

Polárna žiare, farebný svetelný efekt na oblohe, pozorovaný v atmosfére Zeme, súvisí so slnečnou aktivitou, pri ktorej je do okolia Slnka uvoľnených viac ako miliarda nabitých častíc pohybujúcich sa rýchlosťou 200-1 200 km.s⁻¹. Slnečná aktivita nie je konštantná, jej priebeh sa mení v 11 ročnom cykle. Práve tento a budúci rok má byť slnečná erupcia na svojej maximálnej hodnote. Zem je pred účinkom týchto energetických ionizovaných zmagnetizovaných častíc chránená zemským magnetickým poľom. Ním sú častice slnečného vetra nasmerované siločiarami zemského magnetického poľa nasmerované k magnetickým pólom Zeme. Treba pripomenúť, že magnetický pól Zeme sa ročne posúva asi o 55 km smerom zo západu na východ.



Pohyb magnetického pólu Zeme

Na magnetických póloch Zeme vnikajú častice slnečného vetra s vysokou rýchlosťou do atmosféry, kde sa zrazia s atómami, molekulami vzduchu, pričom dochádza k excitácii, ionizácii a následnému vyžarovaniu fotónov s určitou vlnovou dĺžkou. Polárnu žiaru možno pozorovať asi za dva dni po slnečnej erupcii. Jej presný

časový údaj sa nedá stanoviť pretože slnečný vietor musí prekonávať rôzne, nepredvídané prekážky, čo ovplyvňuje jeho rýchlosť. Jednotlivé sfarbenia polárnej žiary súvisia s reakciami častíc slnečného vetra s časticami atmosféry v rôznych nadmorských výškach.

Ružové sfarbenie – vzniká pri reakcii molekulárneho dusíka N_2 vo výškach okolo 80 km.



Zelené sfarbenie – je najznámejšou farbou polárnej žiary. Vzniká pri interakcii častíc slnečného vetra s atomárnym kyslíkom vo výškach okolo 100-200 km.



Červené sfarbenie – objavuje sa pri interakcii častíc slnečného vetra s atomárnym kyslíkom vo výške 300 km nad povrchom Zeme.



Modré sfarbenie – možno pozorovať len pri silných geomagnetických búrkach. Podmienka jej existencie je daná tým, že Slnko alebo Mesiac odrazeným slnečným svetlom nasvietia červenú polárnu žiaru. To sa deje vo výškach až do 500 km nad zemským povrchom.



Pri silných slnečných erupciách možno polárnu žiaru pozorovať aj na našom území.

Ktoré látky majú supravodivé vlastnosti a ako sa uplatňujú v praxi?

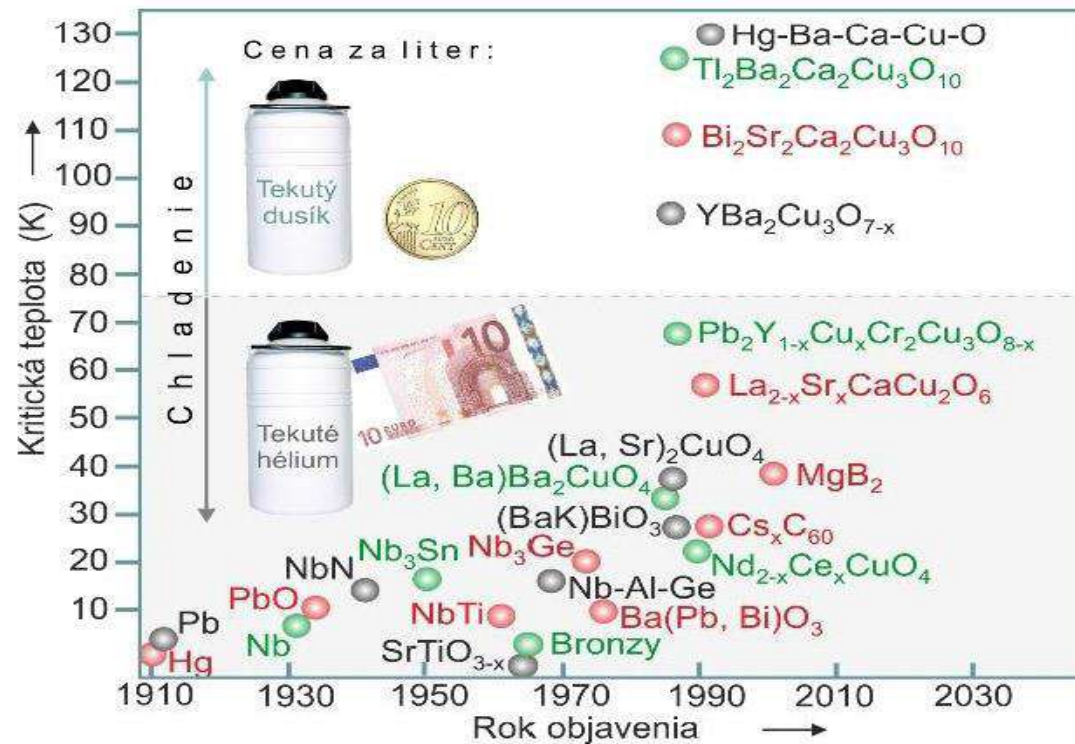
Pri prechode elektrického prúdu vodičom dochádza k strate energie vo forme tepla. Elektróny, ako základné častice prenášajúce elektrický náboj vo vodičoch, sú vibráciami kovovej mriežky čiastočne brzdené. Elektróny zrážkami s atómami strácajú časť svojej energie, čo sa prejavuje ako elektrický odpor. V Európe a v USA sa priemerne stratí len v elektrických vedeniach približne 5 % energie vo forme nevyužitého tepla. V menej rozvinutých krajinách je to až 20 %. Supravodivé materiály vedú jednosmerný elektrický prúd bez odporu vodiča, čiže nedochádza k žiadnym stratám energie. Prvé pokusy s meraním tepelnej závislosti na elektrickom odpore ortuti (Hg) realizoval Heike K. Onnes v roku 1911. Už o dva roky dostal Nobelovu cenu za objav, že elektrický odpor ortuti klesol k nule pri teplote 4,2 K (- 268,95 °C). Supravodivosť bola postupne objavená aj v ďalších materiáloch, avšak pri nízkych teplotách (chladenie tekutým héliom) a vysokých tlakoch (stovky GPa). Snahou je nájsť materiál v ktorom by sa supravodivosť prejavovala pri izbových teplotách a atmosférických tlakoch.

Supravodivosť za určitých tlakových podmienok sa sledovala aj pri jednotlivých chemických prvkoch.

1																		2																
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-right: 10px;"> n Prvok $T_c[K](P[GPa])$ </div> <div> <div style="display: flex; gap: 5px;"> <div style="background-color: #d9ead3; padding: 2px 5px;">Supravodivý pri normálnom tlaku</div> <div style="background-color: #f4cccc; padding: 2px 5px;">Supravodivý v modifikovanej forme pri normálnom tlaku</div> <div style="background-color: #fce4d6; padding: 2px 5px;">Supravodivý pri vysokom tlaku</div> </div> </div> </div>																		He																
																		3	4											5	6	7	8	9
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																	
0,0004	0,0026											11(250)	15		0,6(120)																			
11	12											13	14	15	16	17	18																	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																	
	15(150)	0,3(21)	0,4	5,3	3,2		2(21)				0,9	1,1	5,4(12)	2,7(24)	7(13)	1,4(150)																		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pb	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																	
	4(50)	2,8(15)	0,6	9,2	0,92	7,8	0,5	0,0003	3,2		0,55	3,4	3,7	3,6(8,5)	7,4(35)	1,2(25)																		
55	56											72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86								
Cs	Ba											Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
1,5(5)	5(15)											0,13	4,4	0,01	1,7	0,65	0,14	0,001		4,15	2,39	7,2	0,00053											
87	88											104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118								
Fr	Ra											Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og								
																		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
																		5,9	1,7(5)					2,7(80)								0,1		
																		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
																		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cr	Es	Fm	Md	No	Lr		
																			1,4	1,4	0,2	0,075		0,8										

Na technické využitie supravodivosti sú v porovnaní s čistými prvkami oveľa zaujímavejšie kombinácie viacerých prvkov, najmä vo forme zliatin alebo chemických zlúčenín. V roku 1973 materiál Nb₃Ge prejavil supravodivosť pri teplote 23,2 K (- 269,95 °C). Supravodivosť keramických materiálov bola objavená 1986.

V keramickom materiály (kupráte) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}$ sa supravodivosť prejavila pri teplote 92 K (181,15 °C). Pri teplote 120 K (-153,15 °C) bola supravodivosť zistená v materiály $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$, avšak pri tlaku 30 GPa. Takéto materiály už nemusia byť chladené kvapalným héliom, ale lacnejším a dostupnejším kvapalným dusíkom 77 K (- 196,15 °C). Neustále sa hľadajú materiály, ktoré by supravodivosť prejavovali pri izbových teplotách. Pri teplote 260 K (- 13,15 °C) supravodivosť vykazoval materiál LaH_{10} , avšak pri tlaku 190 GPa. Materiál, ktorý je supravodivý len pri vysokom tlaku, nemá žiadne praktické využitia. V súčasnosti sú známe už tisíce supravodičov z rôznych materiálov, ale zatiaľ ani jeden pri izbovej teplote a atmosférickom tlaku.



Supravodivé materiály sa uplatňujú pri distribúcii elektrickej energie z elektrární na miesto spotreby. Nutnosť chladenia supravodičov a relatívne vysoké začiatkové náklady sú však už v niektorých prípadoch výhodnejšie pre malé rozmery káblov a najmä oveľa nižšie straty vedením. Príkladom sú silové podzemné káble z vysokoteplotných supravodičov s dĺžkou až do 1 km, ktoré už niekoľko rokov fungujú ako prototypy v elektrických rozvodných sieťach väčších miest po celom svete. V Japonsku v roku 2015 skúšobný supravodivý bezkoľajový vlak dosiahol rýchlosť $603 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$. Supravodiče sa uplatňujú aj pri ochrane pred účinkom elektrického skratu. Ak veľkosť elektrického prúdu presiahne kritickú hodnotu, supravodivosť rýchlo prejde do nesupravodivého stavu a prudkým zvýšením jeho odporu (asi 1 000-krát rýchlejšie ako v prípade konvenčných riešení) dokáže účinnejšie ochrániť elektrický obvod pred účinkom skratu.

Čo spôsobuje rozdielne chovanie dažďových kvapiek na predných sklách starších a nových automobilov?

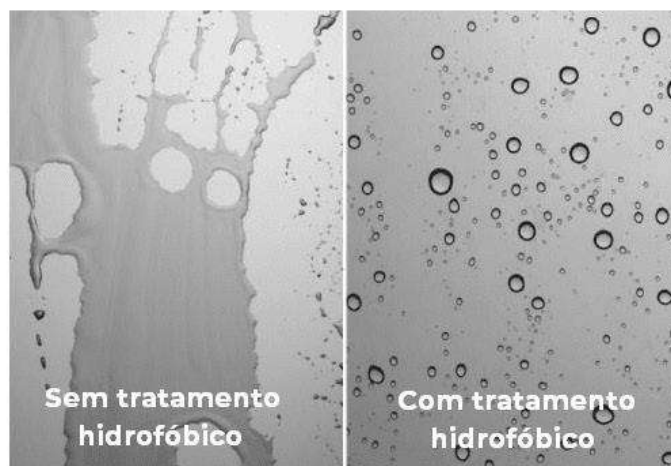
Súčasná veda na celom svete prejavuje mimoriadny Rozvoj chemických vied je podmienený aj rozvojom ostatných prírodných a technických vied. Prístroje nových parametrov umožňujú vedcom nazrieť priamo do mikrosveta. Nové možnosti k určeniu vlastností látok poskytuje aj sledovanie elektrónovej hustoty molekúl. Mikrosvet v nanorozmeroch umožnil poznať dostatočne výkonné rastrovacie a transmisijné mikroskopy. V roku 1981 bol zostrojený rastrový tunelový mikroskop, pomocou ktorého možno pozorovať jednotlivé molekuly a atómy.

Richard P. Feynman (1918-1988), nositeľ Nobelovej ceny za fyziku v roku 1965, predložil prvú predstavu o nanoštruktúrnych materiáloch na výročnom zasadnutí American Physical Society v Californii v roku 1959: „Som pevne presvedčený, že keď budeme mať určitú kontrolu usporiadania vecí v malom merítku, dosiahneme v enormne väčšej miere než doteraz poznanie možných vlastností, ktoré látky môžu mať.“ Takmer 20 rokov pred prvou realizáciou predpovedal, že materiály, ktorých štruktúru možno cielene meniť až do extrémnych oblastí, budú vykazovať nové, prekvapivé vlastnosti. R. P. Feynman vedeckej komunite predložil dve výzvy za riešenie ktorých prisľúbil finančnú odmenu 1 000 dolárov. Prvá výzva sa týkala miniaturizácie,

stavby nanomotora a druhá hromadenia informácií. Už do roka od výzvy W. McLellan vyriešil stavbu nanomotora. Zaznamenanie všetkých zväzkov encyklopédie Britannica na ploche veľkosti špendlíkovej hlavičky sa T. Newmanovi podarilo realizovať až v roku 1985. Súčasná veda v rôznych odboroch sa práve sústreďuje na mikrosvet, resp. nanosvet. Objavy v intervale 1 až 100 nm odhaľujú zaujímavé a využiteľné fyzikálne správanie látok založené na kvantových javoch.

záujem o nanoštruktúrne materiály (nanomateriály). Tempo rozvoja nanomateriálov je také vysoké, že rýchlosťou a rozsahom pravdepodobne nemá obdobu v celej histórii ľudstva. Len v Európskej únii sa danému výskumu venuje takmer 200 výskumných tímov. Výskum sa sústreďuje na nanomateriály zložené prevažne z uhlíka, nanoštruktúrne kovy, nanoštruktúrne keramické, polymérne a kompozitné materiály.

S využívaním vlastností nanomateriálov sa stretávame aj v bežnom živote a nemusíme mať o tom žiadne vedomosti. Ako príklad možno uviesť sklá používané v automobiloch. Na čelné sklo v automobiloch býva nanosená vodovzdorná (hydrofóbna) vrstva obsahujúca nanočastice kremeňa (SiO_2). Sklo získa hydrofóbne vlastnosti, takže kvapky dažďa sa na ňom nezachytávajú, stekajú. Pri daždi a pri rýchlosti $80 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ nie je potrebné aktivovať stierače. Tlak vzduchu pri pohybe auta odstráni kvapôčky vody z čelného skla.

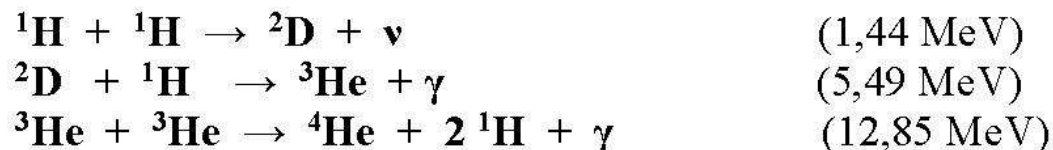


Súčasná spoločnosť ľudstva sa veľmi intenzívne zaoberá stavom prírodných podmienok. Na rozdiel od veľmi dávnej minulosti, keď človek poznával zákonitosti prírody, prispôboval sa prírodným podmienkam, súčasný človek využíva prírodu pre svoje potreby. Nestačí mu to čo príroda poskytuje opakovane pre jeho životné potreby, ako je napr. rastliny, živočíchy. Pestovaním rastlín a chovom živočíchov v ekonomicky vyspelých krajinách dochádza aj k plytvaniu nielen potravinami, ale aj k ľahostajnému prístupu k technickým zariadeniam bežného života. Čoraz komplikovanejší je problém s odpadom. Zmenou zloženia atmosféry (CH_4 , CO_2 , SO_2 atď.), narušáním zemskej kôry ťažbou surovín (ropa, zemný plyn, rudy a pod.) dochádza k nepredvídaným reakciám prírody (zmeny teploty, extrémny v klimatických podmienkach). Človek sa dostal svojím správaním, nerešpektovaním prírodného prostredia, do pozície, keď rešpektuje len svoje požiadavky bez ohľadu na ich vplyv na okolie, životné podmienky celého ľudstva. Svetové organizácie s environmentálnym zameraním podnecujú k tvorbe zákonov na udržanie prírodných podmienok. Ide najmä o regulovanie zdrojov energie, recykláciu odpadov, čistotu vodných tokov, morí a pod. Tieto aktivity budú mať úspešnosť len vtedy, ak sa zmení zmýšľanie ľudstva. V tomto veľmi významnú úlohu zohráva aj výučba, predovšetkým prírodovedných predmetov (fyziky, chémie, biológie). Výsledkom výučby je tvorba úrovne prírodovednej gramotnosti. Prírodovedná gramotnosť je tvorená poznatkami vedy o prírode, ale predovšetkým pochopením ich vzájomných vzťahov, vzájomným podmienením, ovplyvňovaním prírodných javov. Ide nielen o bežne vnímané prostredie, ale aj prostredie mikro a makro sveta.

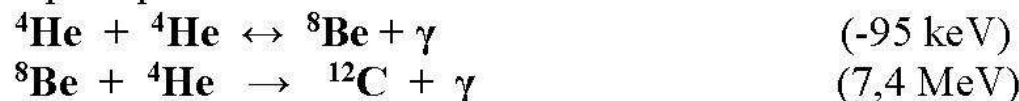
Z uvedených požiadaviek vyplýva nepretržitá aktualizácia vo vzdelávacom procese. Táto požiadavka nie je novodobá. História nás učí, že výučba sa nemôže orientovať len na individuálne poznatky vedy, ale musí sa sústrediť aj na ich vzájomné prepojenie, využívaní poznatkov k zlepšeniu životných podmienok s rešpektovaním prírodných zákonitostí. Súčasťou výučby chémie má byť osvojenie si určitých všeobecne platných zákonitostí v prírodných podmienkach, ale predovšetkým poznávanie, rešpektovanie a využívanie ich vzájomných prepojení, ale aj prehľadná a zaujímavá história získavania poznatkov. To si vyžaduje sústavné medzipredmetové prepojenie, hľadanie vhodného riešenie problémových úloh a schopnosť prezentovať svoje postoje a názory na riešenie problémov bežného života.

Vznik jednotlivých prvkov vo vesmíre skúmajú **astrochemici**.

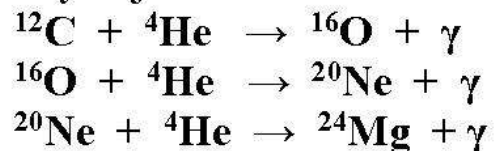
V jadrách hviezd pri teplotách 10^6 až 10^7 K prebiehajú termojadrové reakcie, pri ktorých sa vodík mení na deutérium a hélium.



Keď sa značná časť vodíka v jadre hviezdy spotrebuje, dochádza ku spaľovaniu hélia na ťažšie prvky. Dej prebieha pri teplotách 10^8 K.



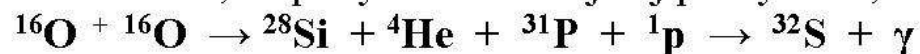
Vznik berýlia je endotermická reakcia, berýlium sa rýchlo rozpadá na dve alfa častice.



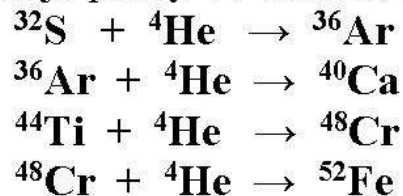
Pri veľmi vysokých teplotách môže dochádzať aj k spaľovaniu uhlíka za vzniku ${}^{23}\text{Na}$.



Spaľovaním uhlíka, resp. kyslíka vznikajú aj prvky ${}^{20}\text{Ne}$, ${}^{24}\text{Mg}$, ${}^{26}\text{Al}$, ${}^{28}\text{Si}$, ${}^{30}\text{P}$, ${}^{32}\text{S}$.



Zastúpenie prvkov v jadre hviezd závisí nielen na teplote, ale aj na väzbovej energii. Pri teplotách okolo $4 \cdot 10^9$ K vznikajú prvky V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.



Prvky vznikajú aj bombardovaním ľahších prvkov neutrónmi, napr. Sr, Zr, Ba, Po. Pri vyššej koncentrácii neutrónov vznikajú ťažšie prvky, napr. urán. V rokoch 2016 a 2017 obrovskú pozorovaciu kampaň vyvolala udalosť splynutia dvoch neutrónových hviezd. Do výskumu sa zapojila asi 1/3 všetkých profesionálnych astronómov sveta. V priebehu rozpínania po výbuchu vznikali rýchlou transmutáciou prvky – lantanoidy. Boli pozorované aj jadrá zlata a platiny. Dovtedy sme nepoznali pôvod zlata. V súčasnosti vieme, že zlato je produktom gravitačne splývajúcich neutrónových hviezd. Pri splynutí neutrónových hviezd sa do vesmírneho priestoru uvoľnilo veľké množstvo jadier tých prvkov, ktoré vznikajú termonukleárnymi reakciami vo vnútri hviezd.

Hviezda, ktorá aspoň 8-krát prevyšuje hmotnosť Slnka sa v záverečných fázach života stáva producentom ťažkých prvkov.

POZNÁMKA

Pri prvom oboznamovaní sa s históriou chémie, nie je potrebné podrobne, detailne sa venovať vzniku chemických prvkov prostredníctvom chemických rovníc. Ide len o vytvorenie predstavy o tom, ako vo vesmíre vznikajú chemické prvky, resp. zlúčeniny. Keď sa chceme venovať histórii chémie, teda obdobiám od vzniku chémie, cez obdobie alchýmie, ku obdobiu vedeckej, experimentálnej, špecializovanej chémie, možno začať tým, ako ľudstvo poznávalo jednotlivé prvky. K danému účelu je možné využiť PSP v ktorej sú uvedené obdobia objavenia jednotlivých prvkov.

Po predložení tabuľky obsahujúcej údaje o objave prvkov, vyzveme žiakov, aby našli tie, ktoré človek poznal najskôr. Sú to prvky, ktoré poznal človek v období nazývanom pred Kristom. Dospejeme so žiakmi k poznaniu, že najskôr poznal človek meď, zlato striebro. Položíme otázku, že prečo tieto prvky tak skoro objavil v prírode. Dospejeme k poznaniu, že všetky sa v prírode vyskytujú aj v rýdzom stave, samostatne, nie v zlúčenine.

Poznámka:

Niektoré kovy boli využívané už eneolite (najstaršej doby kamennej – 4 000 až 3 000 pred Kristom). V tomto období už ľudia žili usadeným spôsobom, pestujú plodiny, chovajú úžitkové zvieratá- Človek už dospel do vyššieho poznania prírody, ktorú cieľavedomejšie využíval. Kameň sa nepoužíval len na výrobu nástrojov dennej potreby a zbraní, ale slúžil aj na stavebné účely. Na sklonku doby kamennej sa človek čoraz častejšie zaujímal o suroviny abiotickej prírody. Začali používať ľahkotaviteľné a opracovateľné kovy – zlato, striebro, meď a následne aj ich zliatiny (bronz – zliatina Cu a Sn).

Zlato

V Egypte pochovali Tutanchamona v hrobke a jeho truhla obsahovala asi 1500 kg zlata. V Egypte bolo vzácnejšie striebro ako zlato, pretože sa v danej oblasti nachádzali zriedkavejšie jeho náleziská. Zlato sa nevyskytuje len v malých kúskoch. V roku 1869 bol nájdený najväčší kus zlata, ktorý vážil 85 kg. Ročná ťažba zlata na svete sa odhaduje na 2 700 až 3 000 ton. Najviac sa ťaží v Číne (460 t), ďalej v Rusku, Juhoafrickej republike, Peru, Ghane, Kanade, Austrálii, Uzbekistane a Indonézii. Najväčšou zásobárňou zlata je morská voda, ktorá obsahuje 5,5 ton zlata na 1 km³ vody. Odhaduje sa, že na Zemi je až do 2,5 miliónov ton zlata.

Z historických baní na Slovensku možno spomenúť lokality Kremnica, Banská Štiavnica, Zlatá Idka, Zlatá Baňa, Hodruša, Pezinok. Najbohatším rokom bol rok 1690, keď sa v hutách banskoštiavnickej oblasti vyrobilo 29 000 kg striebra a 605 kg zlata. Banské spoločnosti k 1.1.2011 registrovali povolenia na prieskum zásob zlata v 23 oblastiach Slovenska. Zaujímavá je lokalita Biely vrch pri Detve. Zlato sa rýžovalo aj na Dunaji (od Prievozu po Čičov) s rôznym úspechom. V roku 1934 sa vyťažilo 32 kg zlata, ale v roku 1937 to boli len 2 kg zlata.

Striebro

Striebro sa vyskytovalo v Európskej časti sveta výraznejšie ako v Afrike. Najkrajšie ukážky rýdzeho striebra sú známe z Nórska a najťažší kus rýdzeho striebra s hmotnosťou 20 000 kg bol objavený v 15. storočí

v Sasku. Na Slovensku sa striebro ťažilo v Kremnici a Banskej Štiavnici. Z bohatstva strieborných slovenských strieborných baní vznikla v Banskej Štiavnici Banská akadémia (1743-1918) s pôsobnosťou pre celú monarchiu. V 20. storočí významným dodávateľom striebra boli Mexiko, Peru, USA, Kanada, Austrália a predovšetkým Rusko (Altaj, Ural). Spotreba striebra neustále rastie a tak sa hľadajú nové zdroje, napr. v morskej vode sa nachádza $0,3 \text{ g.m}^{-3}$.

Med'

Na sklonku doby kamennej človeka upútala zelená farba malachitu (CuCO_3), ktorý sa pri styku s ohňom menil na červenkastý kov – rýdzu med'. Historické nálezy poukazujú aj na to, že med' sa tavila v peciach na výrobu keramiky.

Historické nálezy medi z rôznych miest sveta od Ázie po Ameriku sú aj zo staršieho obdobia 5 000 rokov pred Kristom. História dala prvku aj názov. Rimania medi ťaženej na ostrove Cyprus hovorili aes Cyprium (kov z Cypru). Slovenský názov pochádza zo skomoleniny nemeckého slova „geschmeide“ (šperky). Z medi sa zhotovovali napr. sekery. Aj známy muž Ótzi, ktorého telo bolo objavené v ľadovci v roku 1991, mal pri sebe medenú sekeru.

Med' sa do Európy dostala asi 3 000 pred Kristom z Egypta, ktorý bol zásobovaný z ložísk v Arménsku a na Cypre. Najstaršia doba kamenná – eneolit- sa niekedy nazýva aj „doba medená“. Rýdza med' vzniká spravidla redukciou oxidov medi v zóne zvetrávania ložísk s prítomnými sulfidmi a sulfosolami s obsahom medi.

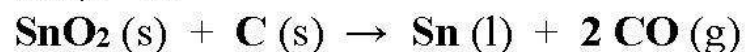
V Amerike, pri Hornom jazere sa našiel kus rýdzej medi s hmotnosťou 42 000 kg. Najväčší zvon je uložený v Kremli v Moskve. Má hmotnosť asi 200 000 kg, ale je poškodený. Najväčší zvoniaci zvon sveta, s hmotnosťou 42 000 kg je v katedrále svätého Petra v Ríme, presnejšie vo Vatikáne. Najstaršie výrobky z medi na našom území boli objavené v lokalite Tibavy. V smere z východu na západ nášho územia sa znižovala frekvencia výskytu výrobkov z medi (náramky, sekeromlaty).

V minulosti sa medená ruda na Slovensku ťažila predovšetkým v okolí Banskej Bystrice a spišskogemerskej oblasti. V už spomínanej Španej doline a tiež v Smolníku. Sláva slovenských medených hút

a hámrov siaha až do obdobia Marca Aurélia (2 stor. n. l.). Oblasť Španej doliny, Starých hôr a Ľubietovej bola dodávateľom medi do celej strednej Európy. V súčasnosti sa v baniach neťaží.

Cín

Cín je súčasťou zliatiny nazývanej bronz, ktorá dala pomenovanie dlhému obdobiu ľudskej histórie. Je pravdepodobné, že čistý cín poznali Egypťania pred 4 000 rokmi. O niečo neskôr sa vyrábal aj v Číne a Japonsku (asi 1 800 pred Kristom.). Cín sa vyrába redukciou cínovca SnO_2 koksom. Jeho teplota topenia je $231,8\text{ }^\circ\text{C}$.



Naši predkovia ho pôvodne pravdepodobne získali asi tak, že cínovcom obložili ohnisko. Cín sa nepoužíval ako čistý kov, pretože sa vyskytuje v dvoch modifikáciách (biely a sivý) odlišne reagujúcich na teplotu. Pri teplotách nižších ako $13,6\text{ }^\circ\text{C}$ je stály sivý cín, so štruktúrou podobnou diamantu. Pôsobením mrazu sa na bielom cíne objavujú sivé škvrny, ktoré sa zväčšujú, až nakoniec pokryjú celý predmet. Ide o cínový mor, zmenu bieleho cínu na sivý, pri ktorom sa predmety rozpadajú na prach. Cínový mor sa odstráni po prenesení predmetov do miestnosti nad $20\text{ }^\circ\text{C}$. Cín za normálnej teploty nereaguje s vodou, ani so vzduchom.

Do histórie sa však viac ako čistý kov zapísala jej zliatina medi a cínu, bronz. Svedčí o tom aj historické obdobie – doba bronzová. Bronzové sochy odlievali už 500 rokov pred Kristom. Známym je napr. 32 m vysoký Rodoský kolos, socha rozkročeného muža, pod ktorým plávali lode. Bronzová socha Budhu v Japonsku má hmotnosť 400 000 kg.

OTÁZKA

Z histórie poznáme, že obdobia, v ktorých žili ľudia delíme podľa určitých významných charakteristík. Poznáme **dobu železnú, bronzovú, medenú**. Vedeli by žiaci zoradiť podľa predchádzajúcich informácií ich

poradie? Správna odpoveď : najstaršia je doba medená, nasleduje doba bronzová a v súčasnosti žijeme v dobe železnej.

Akým spôsobom žili ľudia v dobe kamennej? Významné je poznanie, že koncom doby kamennej už ľudia žili usadeným spôsobom života a využívali poklady živej (biotickej) a neživej (abiotickej) prírody.

Na základe údajov z prezentovanej PSP je veľmi zreteľné, že obdobie do 17. storočia neposkytovalo veľa informácií o objavoch chemických prvkov, o ich vlastnostiach. Toto obdobie nazývame obdobím alchýmie.

Historické obdobie alchýmie sa začína približne od roku 400 pred Kristom a trvá do 17. storočia. V 4. storočí pred Kristom Alexander Macedónsky (356-323 pred Kr.) vytvoril veľkú ríšu, v ktorej sa vzájomne prepájali grécka a egyptská kultúra. Prelínanie gréckej filozofie a európskych poznatkov o výrobe kovov, mumifikácii a pod., vytvorili **myšlienkovú bázu alchýmie**. Výraz alchýmia sa začal používať po expanzii arabskej kultúry do Európy v rokoch 632-750.

Kto boli alchymisti? Čím sa alchýmia zaoberala a aké mala ciele?

Alchymisti verili v transmutáciu látok, premeny neušľachtilých kovov na zlato, hľadali elixír večného života, liek na všetky choroby, kameňa mudrcov, ktorý by zaručil večnú mladosť. Alchýmiu môžeme vnímať ako predvedeckú disciplínu, ktorá sa na základe určitých teoretických predpokladov a praktických poznatkov usilovala o uskutočnenie radikálnych premien hmoty. Známý chemik Justus von Liebig (1802-1873) sa domnieval, že „alchýmia nebola nikdy ničím odlišným od chémie. Alchýmia bola veda a zahŕňala všetky procesy, v ktorých sa chémia technicky uplatňovala“. V histórii vied a techniky považujeme alchýmiu za predchodcu chemických vied. Od 11. storočia destiláciou vín získali čistý alkohol. Objavili kyselinu dusičnú, sírovú, chlorovodíkovú, octovú. Rozlúštili tajomstvá spracovania kovov, tvorbu atramentu, farieb či kozmetiky. Alchýmiou sa zaoberali aj takí učitelia ako fyzik Isaac Newton, astronóm Tycho Brahe či filozof Tomáš Akvinský. Mnohí alchymisti pôsobili na dvoroch šľachticov a mámili od nich peniaze s prísľubom, že dokážu nájsť spôsob výroby zlata z neušľachtilých kovov. Medzi alchymistami boli aj mnísi.

Otázky

Ako sa vyvíjala alchémia v európskej oblasti? Ktorých významných učencov možno zaradiť medzi európskych alchymistov? Zachovali sa do dnešných čias niektoré pôvodné texty alchymistov?

Alchémia vznikla nezávisle v dvoch kultúrnych oblastiach, jednou bola Čína a druhou oblasť Stredomoria. Do Európy sa dostávali knižné vedomosti arabských učencov.

Aristoteles (384-322 pred Kr.) – jeden z najväčších európskych alchymistov, jeho knižné vedomosti sa rozširovali;

Abu Bakr Muhamed ibn Zakarya al Razi, známy ako **Rhazes** (866-925) – vypracoval sústavu chemikálií, syntetizoval nerastné, rastlinné a živočíšne látky;

Abú Ali Músá Džábir ibn Hajján známy pod menom **Geber** (720-800) – vo svojich spisoch opisuje rôzne chemické postupy, napr. destiláciu, sublimáciu, filtrovanie, žíhanie, ale aj chemické prístroje a zariadenia;

Abu Ali Hosejn ibn Abdolláh ibn Hasan ibn Ali ibn Síná, známy pod menom **Avicena** (980-1037), perzský učenec sa zaoberal spracovaním kovov, farbív a liečiv. Dodnes sa zachovalo asi sto jeho textov. Významné sú Kitáb aš-šifá (Kniha uzdravenia) a Al Kánún fittib (Kánon liečiteľstva);

Albert Magnus (1193-1280) preložil do latinčiny Aristelove práce, písal o kovoch, zlúčeninách síry s kovmi, popísal vlastnosti arzénu;

Alchymisti sľubovali vyrobiť zlato, priživovalo sa na tom veľa podvodníkov a preto v roku 1317 pápež Ján XXII. Dal alchýmiu do kliatby.

Philipp Aurola Theophrat Paracelsus (1493-1541) – nemecký lekár, zakladateľ lekárskej chémie (iatrochémie). Za cieľ alchymistov určil vyrábať nie zlato, ale arkánium, účinný proti chorobám. Za účelom skúmania drahých kovov navštívil aj Slovensko (Bratislavu, Banskú Bystricu a Smolník;

Gregor Bauer, známy pod názvom **Agricola** (1494-1555) – venoval sa problémom mineralógie, hutníctva a metalurgie. Jeho významným dielom je Dvanásť kníh o hutníctve;

Otázky

Boli aj na území Slovenska alchymisti? Ako sa zneužívali vedomosti alchymistov o kovoch? Rozvíjala sa alchymia na Slovensku v jej začiatkoch či skôr ku sklonku tohto obdobia? Kde je zbierka diel alchymistou, ktorú zhromaždil šľachtic Pavol Dovelicény?

Alchymisti pôsobiaci na Slovensku neprišli do priameho kontaktu s arabskou vedou a kultúrou, ako sa dialo v niektorých krajinách západnej a južnej Európy. Počiatky alchymie na Slovensku sa datujú do 14. storočia. Alchymia sa rozvíjala v kláštoroch. Záznam z roku 1475 uvádza, že v kláštore pri Letanovciach sa alchymiou zaoberal Ján zo Sedmohradska. Celé imanie bratov premárnil, zlato popretavoval, striebro na dym premenil, kláštor zbedačil a preto musel byť zbavený úradu.

Alchymistické experimenty boli realizované v 16. storočí v Červenom Kláštore mníchom Martinom Kasperborovčom. V roku 1563 bol kláštor zrušený a tak mních Martin odišiel do Olomouca a zobral si so sebou aj celé zariadenie na experimentovanie. Pred odchodom však svoje vedomosti a skúsenosti odovzdal organistovi Ondrejovi Smoczkému. Zaujímal sa o bane v Smolníku. Južne od Spišskej Novej Vsi Smoczký objavil ložisko hematitu o ktorom písal, že zastavuje krvácanie. Smoczký vo svojich spisoch spomínal aj Avicenu, Alberta Magna, Tomáša Akvinského a mnoho ďalších významných učencov, alchymistov.

Alchymisti pôsobili aj v Kežmarku a Bardejove. Aj v Bratislave, ktorá bola centrom Horného uhorska, pôsobilo niekoľko alchymistických skupín a dielní. Alchymisti sa sústredili aj na dvore uhorského kráľa Mateja Korvína (1443-1490). Počas Korvínovej vlády pôsobil na pôde Academie Istropolitany vo funkcii profesora J. Müller-Regiomontanus (1436-1476), ktorý sa ako polyhistor zaoberal i alchymistickým bádáním.

Zo spisov alchymistov čerpali poznatky aj rôzni špekulanti, podvodníci, ktorí sa zamerali na falšovanie peňazí. V dejinách súdnictva sa zachovalo niekoľko ukážok stíhania falšovateľov peňazí. Napr. v Bratislave zadržali v roku 1437 i. Kolweisa, ktorý židovským obchodníkom platil falošnými peniazmi. V roku 1478 bol na smrť odsúdený H. Schefftenberger za falšovanie peňazí. Po bitke pri Moháči (1526), keď sa rozpútal boj o uhorský trón, falšovanie peňazí sa tolerovalo na mnohých hradných panstvách. Sú dokumenty o falšovaní

peňazí na hrade Krásna Hôrka, Muráň, v Hričovskom Podhradí, Trebišove, Vranove nad Topľou, Lipovci, ako aj v Uhrovci.

O územie Slovenska sa v 16. storočí zaujímalí mnohí zahraniční alchymisti. Dôvodom bola cementačná voda v Španej Doline a Smolníku. Ak sa do danej vody vložilo železo, zmenilo sa na meď. Zázračné schopnosti sa dávali do súvislosti s transmutáciou kovov. Kežmarský rodák D. Fröhlich v diele *Medulla geographiae practicae* píše, že v „Smolníku sa meď získa transmutáciou železa“.⁴ Voda zo Smolníka obsahovala síran meďnatý, ktorý pri styku so železom vylučoval meď.



O nezvyčajných vlastnostiach smolnickej vody písal aj alchymista G. Agricola a mnoho iných. G. Agricola v jednom zo svojich diel píše: „Tam sa voda tohto druhu čerpá zo studní a púšťa sa do žľabov, cez ktoré preteká a rozožiera železo, ktoré tamojší baníci tam nakladajú, zmení sa jeho farba a železo sa obráti na meď.“ V transmutáciu kovov veril aj známy významný anglický učenec Sir Isaac Newton (1642-1727) a v tejto oblasti realizoval aj svoje experimenty.

Slovensko lákalo zahraničných alchymistov aj svojimi mnohými minerálnymi prameňmi. V roku 1537 navštívil nemecký lekár a alchymista T. B. Paracelsus von Hohenheim (1493-1541) aj Bratislavu. Radní páni ho úctivo uvítali a bohato hostili, pretože očakávali, že im vyrobí zlato alebo prezradí tajomstvo transmutácie. Paracelsus určitý čas strávil aj v Banskej Bystrici. V meste si zriadil laboratórium, v ktorom robil pokusy s kyselinou sírovou, antimónom, ortuťou, meďou, striebrom a zlatom. Paracelsove diela prekladal v Košiciach žijúci Georg Joachim Rheticus (1514-1574), ktorý v dejinách vedy je zaradený medzi astronómov, pretože bol stúpencom Koperníkovho heliocentizmu.

Experimenty alchymistov boli veľmi náročné na financovanie. Dokladujú to napr. informácie o pôsobení dvoch slávnych anglických alchymistov na dvore kežmarského šľachtica Alberta Laského. Dr. John Dee (1527-1607), ktorý bol aj dvorným astrológom cisára Rudolfa II. a Edward Kelley (1555-1595) odišli z Kežmarku, keď panstvo prišlo o majetok.

Sedemnásťte storočie sa často považuje za obdobie vrcholenia „klasickej“ alchýmie. Práve z tohto obdobia sa zachovalo veľa rukopisov, ktoré svedčia o prítomnosti alchýmie na Slovensku. Medzi alchymistov

17. a 18. storočia možno zaradiť ostrihomského arcibiskupa grófa Juraja Lippayho (1600-1666) narodeného v Bratislave. Popredným slovenským alchymistom sa stal Ján Čúzi-Čech, narodený v Lučenci v rodine biskupa reformovanej cirkvi. Vo výpočte významných alchymistov nemožno prehliadnúť ani Mateja Bela (1684-1749), či jeho priateľa Dávida Gömöra (1708-1759), ktorý pôsobil v Bratislave. Trenčiansky župan Štefan Pavol Bácsmegyi, ktorý pôsobil na Slovensku ako fyzikus a lekár, zahynul v roku 1735 pri jednom zo svojich alchymistických pokusov. Pokračovateľom alchymistov pôsobiacich v červenom Kláštore bol mních Cyprián, vlastným menom Franz Ignatz Jäschke. Šľachtic P. Dolevicényi (1743-1823) zo Slovenskej Vsi bol tak nadšený knihou *Chemie* od S. Kriebela (1747-1811), že začal zbierať práce alchymistov. Diela, ktoré nemohol kúpiť prepisoval. Svoju zbierku 287 alchymistických diel odkázal knižnici evanjelického lýcea v Kežmarku.

Otázka

Ktorý jav pozorovaný na Slovensku podporoval reálnosť transmutácie kovov?

Mali alchymisti snahu svoje objavy, poznania prezentovať aj iným alchymistom?

Mali alchymisti spoločne uznávané pomenovanie jednotlivých nimi používaných látok?

O období vedeckej chémie možno hovoriť vtedy, keď problémom skúmania nie je transmutácia kovov a hľadanie „kameňa mudrcov“, ale predovšetkým skúmanie vlastností a zloženia látok nachádzajúcich sa v bezprostrednej blízkosti človeka, využívaných pri výrobe pracovných a obranných nástrojov.

Chemici už mali svoje laboratória vybavené dostupnými technickými zariadeniami tej doby. Neboli už viazaný na mecenášov ako alchymisti. Obdobie najmä v 18. a 19. storočí je charakterizované objavovaním chemických prvkov, poznávaním ich fyzikálnych a chemických vlastností. Roky objavenia prvkov a ich autorov sú uvedené v tabuľkách 2, 3. V tomto období neboli objavené všetky prírodné prvky. V 20. storočí bolo objavených 17 chemických prvkov, sú vyznačené v tabuľke 1. Ale ešte aj v 21. storočí dochádzalo k objaveniu prvkov. Išlo predovšetkým o prvky, ktoré sa v bežnej prírode nenachádzajú, pretože sú rádioaktívne s veľmi krátkou dobou polpremeny. Na ich príprave sa podieľal veľký kolektív prírodovedcov a bol využitý urýchľovač.

Tabuľka 2 Objavy a objavitelia chemických prvkov v 15. až 18. storočí

Značka prvku	Názov prvku	Rok objavu	Objaviteľ
Bi	bizmut	1450	B. Valentin
Pt	platina	1557	J. C. Scalinger
P	fosfor	1669	H. Brand
H	vodík	1671	R. Boyle
Co	kobalt	1735	G. Brandt
Ni	nikel	1751	A. F. Cronstedt
Mg	horčík	1755	J. Black
F	fluór	1771	C. W. Scheele
N	dusík	1772	D. Rutherford, C.W. Scheele, H. Cavendisch
O	kyslík	1773	C. W. Scheele
Cl	chlór	1774	C. W. Scheele
Mn	mangán	1774	C. W. Scheele
Mo	molybdén	1778	C. W. Scheele
W	volfrám	1781	C. W. Scheele
Te	telúr	1782	E. J. Müller von Reichenstein
Be	berýlium	1789	N. L. Vauquelin
Zr	zirkónium	1789	M. H. Klaproth
Cr	chróm	1797	N. L. Vauquelin

Tabuľka 1 Obdobia objavenia jednotlivých chemických prvkov

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
H 1671																	He 1868	
Li 1817	Be 1789											B 1808	C p. Kr.	N 1772	O 1773	F 1771	Ne 1898	
Na 1807	Mg 1755											Al 1827	Si 1824	P 1669	S 1 600 p. Kr.	C 1774	Ar 1894	
K 1808	Ca 1808	Sc 1937	Ti 1825	V 1801	Cr 1797	Mn 1774	Fe 1 200 p. Kr.	Co 1735	Ni 1751	Cu 5 000 p. Kr.	Zn 1 200 p. Kr.	Ga 1895	Ge 1886	As 1840	Se 1817	Br 1826	Kr 1898	
Rb 1861	Sr 1808	Y 1828	Zr 1789	Nb 1801	Mo 1778	Tc 1937	Ru 1844	Rh 1803	Pd 1803	Ag 4 000 p. Kr.	Cd 1817	In 1863	Sn 4 000 p. Kr.	Sb 4 000 p. Kr.	Te 1782	I 1811	Xe 1898	
Cs 1860	Ba 1808	La 1923	Hf 1922	Ta 1824	W 1781	Re 1925	Os 1884	Ir 1804	Pt 1557	Au 5 000 p. Kr.	Hg 500 p. Kr.	Tl 1861	Pb 3 000 p. Kr.	Bi 1450	Po 1898	At 1940	Rn 1900	
Fr 1939	Ra 1910	Ac 1899	Rf 1964	Db 1994	Sg 1974	Bh 1979	Hs 1984	Mt 1982	Ds 1994	Rg 1994	Cn 1996	Nh 2004	Fl 1998	Mc 2004	Lv 2001	Ts 2010	Og 2006	
p. Kr.		0-17. storočie					18. storočie				19. storočie			20. storočie			21. storočie	

LITERATÚRA

1. Bryson B.: *Stručná história takmer všetkého*. Bratislava : IKAR, 2021. ISBN 978-80-551-7828-8
2. Hovorka, D., Illášová, Ľ.: *Anorganické suroviny doby kamennej*. Nitra : Univerzita Konštantína Filozofa, 2002. 190 s. ISBN 80-8050-553-5
3. Jesenský, M.: *História alchymie na Slovensku*. Bratislava : Balneoterma, 2009. ISBN 978-80-970156-3-3
4. Lichner, M. a kol.: *Banská Štiavnica – Svedectvo času*. Banská Bystrica : Harmony, s.r.o. 2002. 256 s. ISBN 80-968547-8-X
5. Linkešová, M.: *Kapitoly z histórie chémie*. Trnava : PF TU, 2010. ISBN 978-80-8082
6. Melicherčíková, D., Melicherčík, M.: *Chemické vzdelávanie pre každého*. Banská Bystrica : FPV UMB, 2013. 161 s. ISBN 978-80-557-0417-3
7. Schreiber, H.: *Dějiny alchymie*. Praha : Brána, a.s., 2009. 264 s. ISBN 978-80-7243-388-9
8. Wernher, G.: *Die admirandis Hungariae aquis hypomnematum*. Basel 1549, Knížnica kežmarského evanjelického lýcea. Sign. 56531

Jaskynné úrovně v Plaveckom hradnom vrchu a vývoj reliéfu na tektonickom rozhraní Malých Karpát a Viedenskej Panvy

Pavel Bella^{1,2}, Pavel Bosák³, Helena Hercman⁴, Šimon Kdýr³, Petr Mikysek³, Petr Pruner³, Juraj Littva¹, Jozef Minár⁵, Michał Gradziński⁶, Wojciech Wróblewski⁶, Marek Velšmid⁷

¹ Štátna ochrana prírody Slovenskej republiky, Správa slovenských jaskýň, Hodžova 11, 031 01 Liptovský Mikuláš, Slovenská republika. E-mail:

² Katedra geografie, Pedagogická fakulta, Katolícka univerzita v Ružomberku, Hrabovská cesta 1, 034 01 Ružomberok, Slovenská republika. E-mail: pavel.bella@ku.sk

³ Geologický ústav AV ČR, v. v. i., Rozvojová 135, 165 00 Praha 6-Lysolaje, Česká republika

⁴ Institute of Geological Sciences, Polish Academy of Sciences, ul. Twarda 51/55, 00 818 Warszawa, Poland

⁵ Katedra fyzickej geografie a geoinformatiky, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, Slovenská republika,

⁶ Institute of Geological Sciences, Jagiellonian University in Kraków, Gronostajowa 3a, 30-387 Kraków, Poland

⁷ Jaskyniari Plavecké Podhradie, o. z., 906 36 Plavecké Podhradie 284, Slovenská republika

JASKYNNÉ ÚROVNE V PLAVECKOM HRADNOM VRCHU A VÝVOJ RELIÉFU NA TEKTONICKOM ROZHRAŇÍ MALÝCH KARPÁT A VIEDENSKEJ PANVY

**Pavel Bella^{1,2} – Pavel Bosák³ – Helena Hercman⁴ – Šimon Kdýr³ – Petr Mikysek³
– Petr Pruner³ – Juraj Littva¹ – Jozef Minár⁵ – Michał Gradziński⁶
– Wojciech Wróblewski⁶ – Marek Velšmid⁷**

¹ Štátna ochrana prírody Slovenskej republiky, Správa slovenských jaskýň, Hodžova 11,
031 01 Liptovský Mikuláš, Slovenská republika

² Katedra geografie, Pedagogická fakulta, Katolícka univerzita v Ružomberku, Hrabovská cesta 1,
034 01 Ružomberok, Slovenská republika

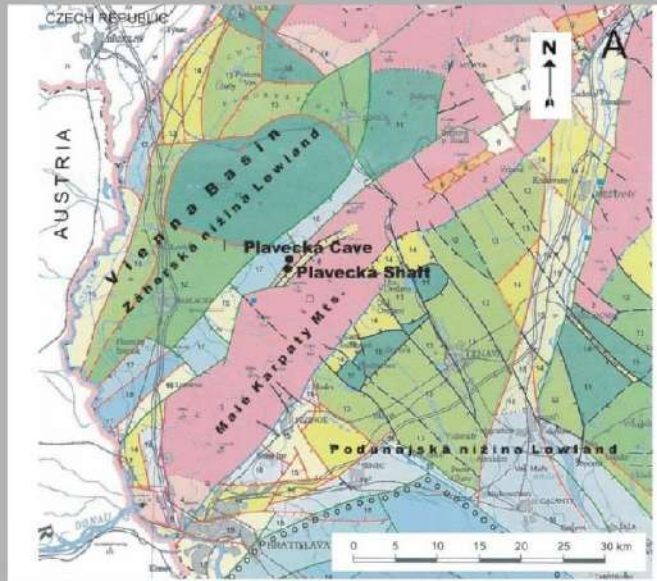
³ Geologický ústav AV ČR, v. v. i., Rozvojová 135, 165 00 Praha 6-Lysolaje, Česká republika

⁴ Institute of Geological Sciences, Polish Academy of Sciences, ul. Twarda 51/55,
00 818 Warszawa, Poland

⁵ Katedra fyzickej geografie a geoinformatiky, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského,
Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4, Slovenská republika,

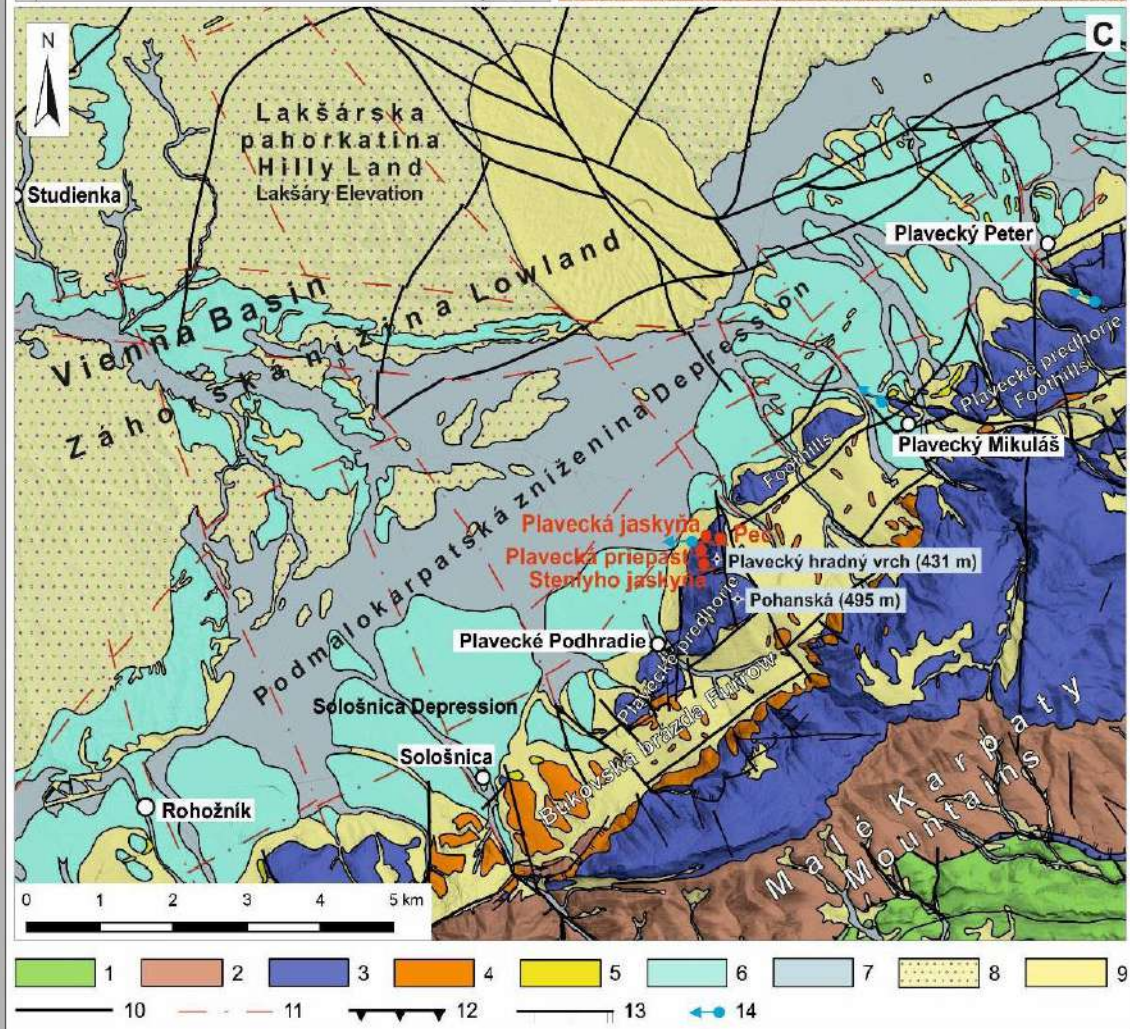
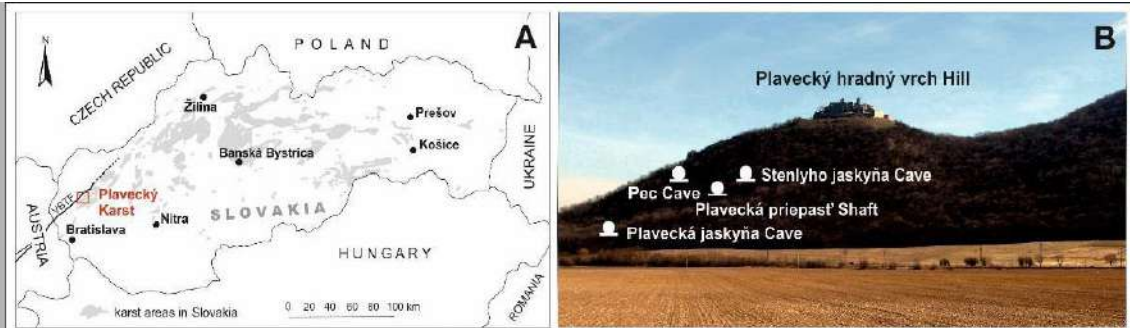
⁶ Institute of Geological Sciences, Jagiellonian University in Kraków, Gronostajowa 3a,
30-387 Kraków, Poland

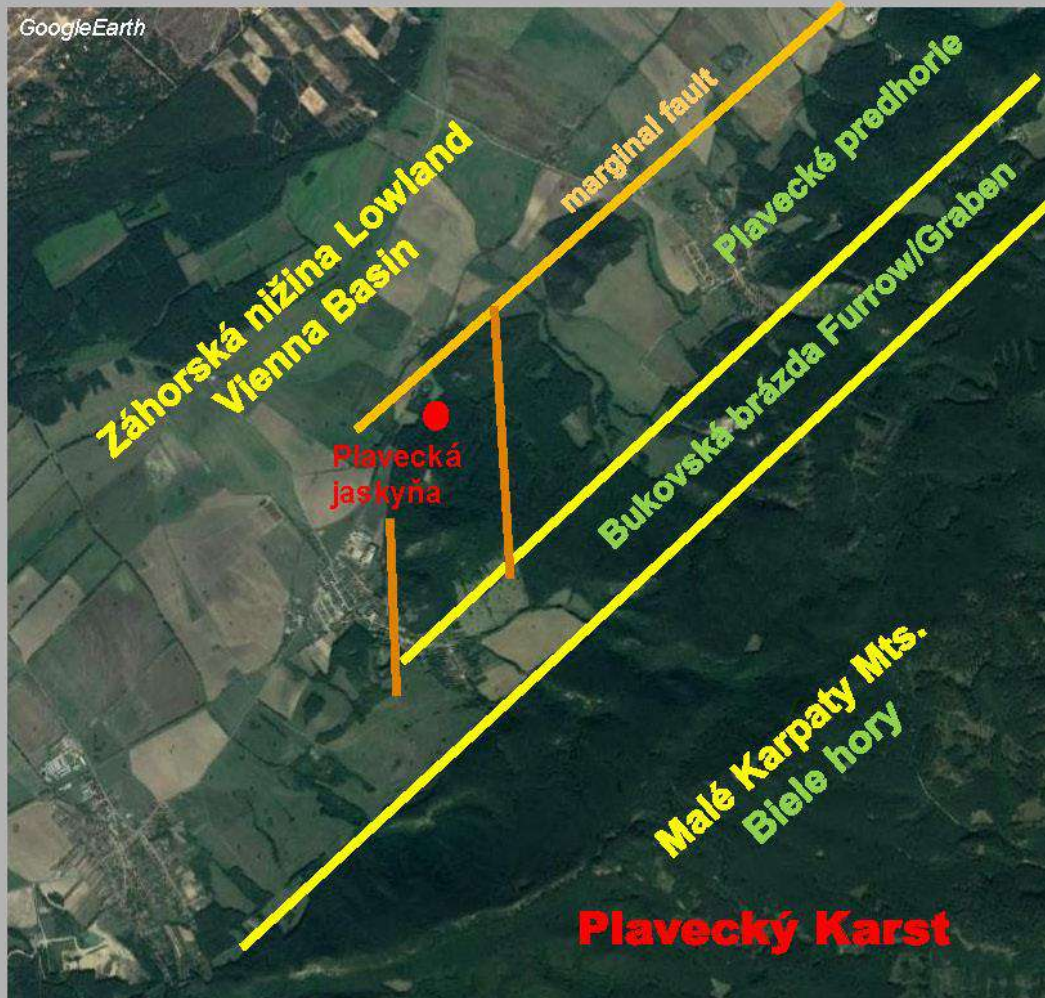
⁷ Jaskyniari Plavecké Podhradie, o. z., 906 36 Plavecké Podhradie 284, Slovenská republika



from Bella and Bosák (2012); map: Maglay et al. (1999)

Hypogene caves in the Plavecký hradný vrch Hill (Western Slovakia, Central Europe) were formed by waters ascending along faults in fractured Triassic carbonates related to the horst-graben structure at the contact of the Malé Karpaty Mountains and the NE part of the Vienna Basin.

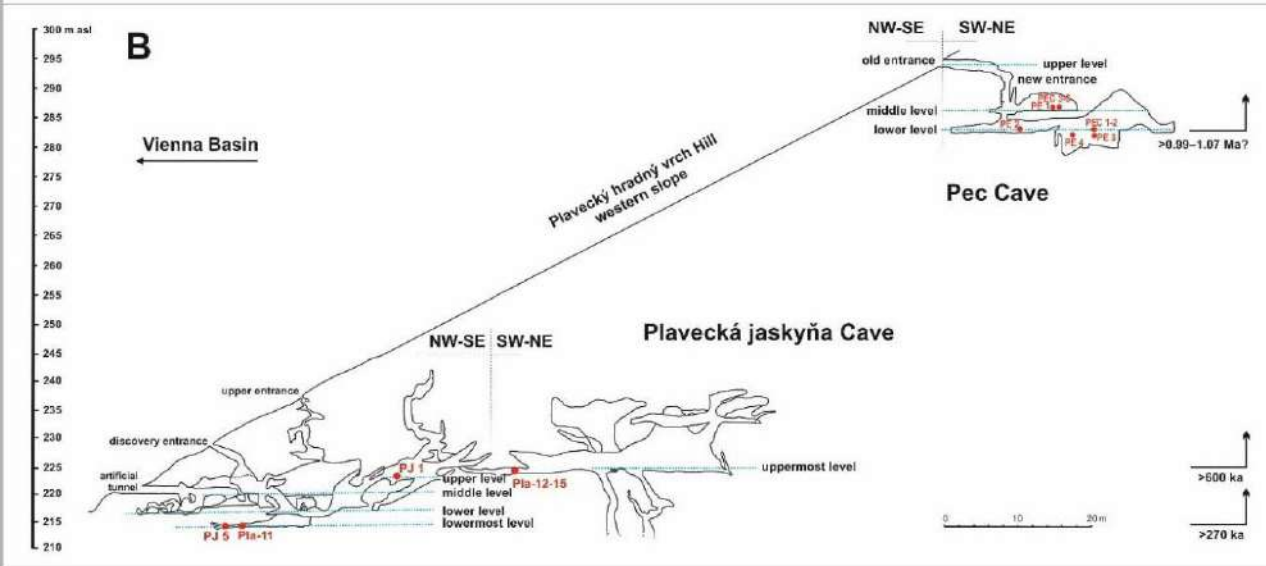
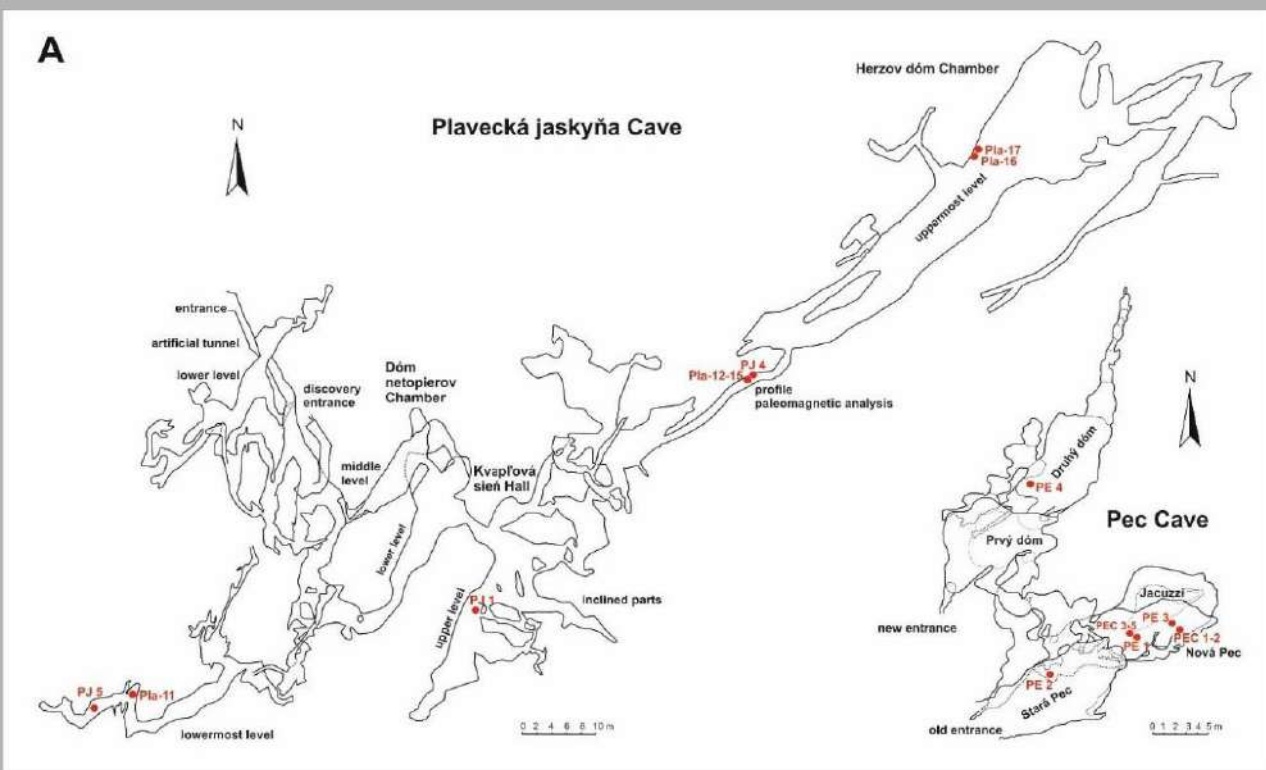


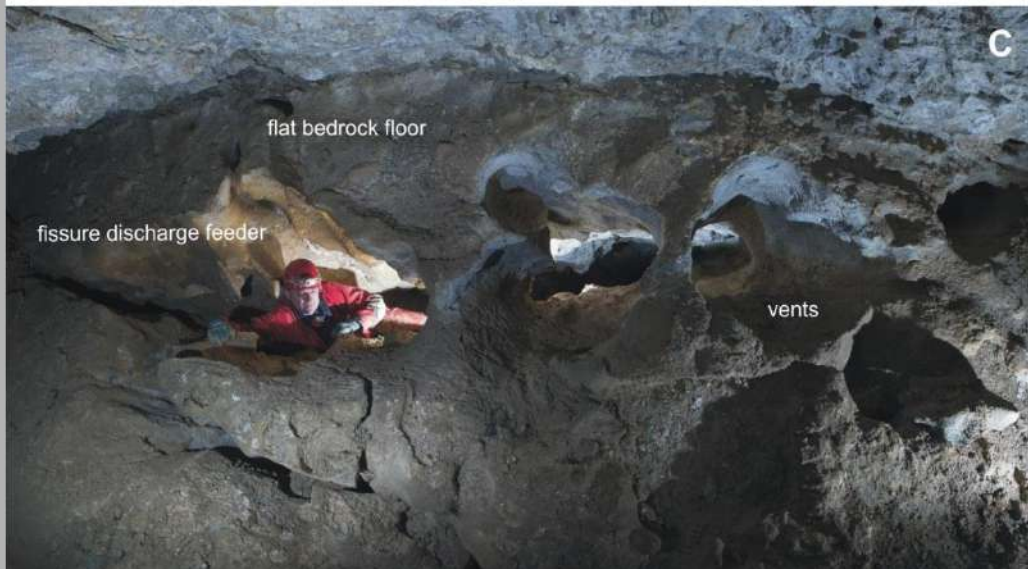
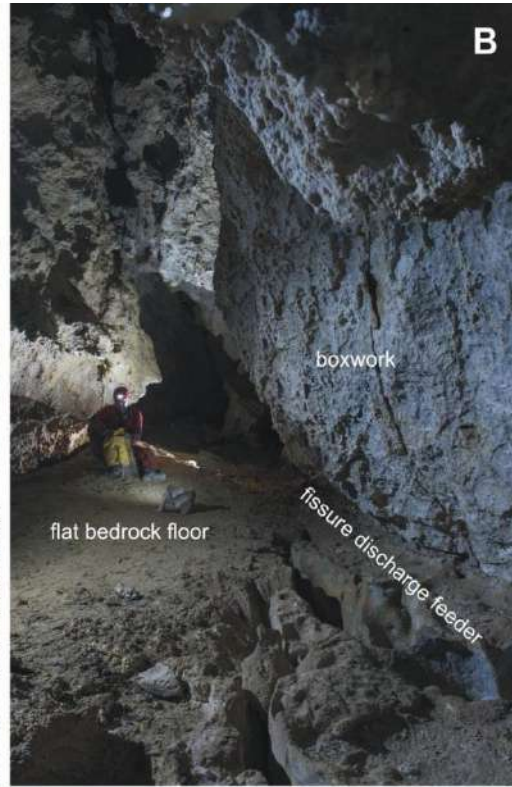
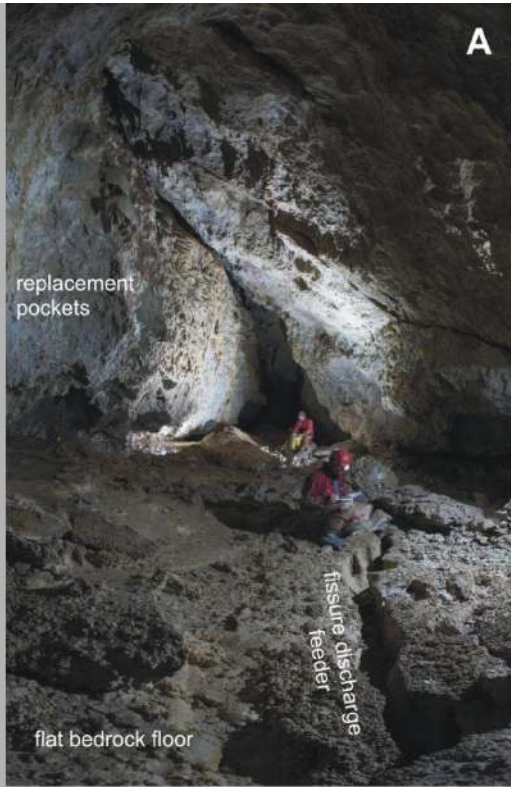


Plavecká jaskyňa belongs to the warmest caves in Slovakia with air temperature of 11 to 12.8 °C

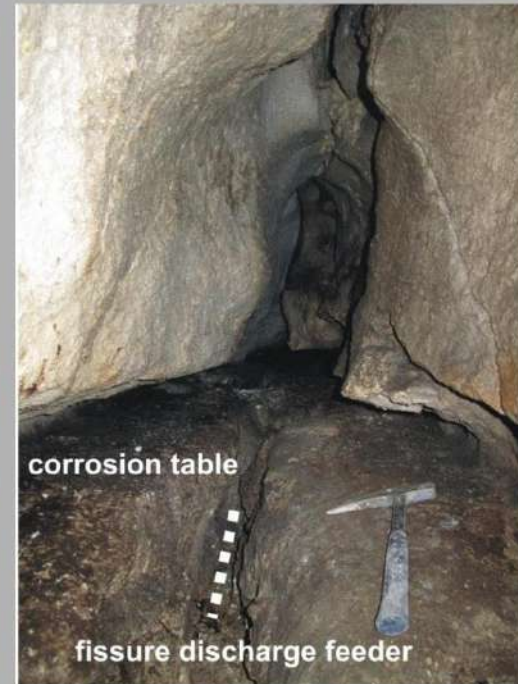
Karst sprint – water temperature 11.6 to 13.6 °C

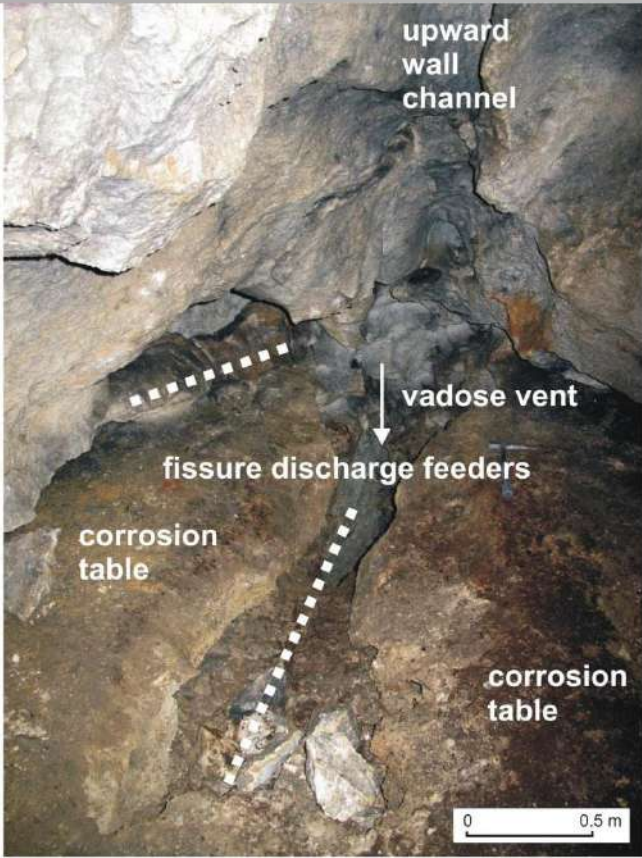
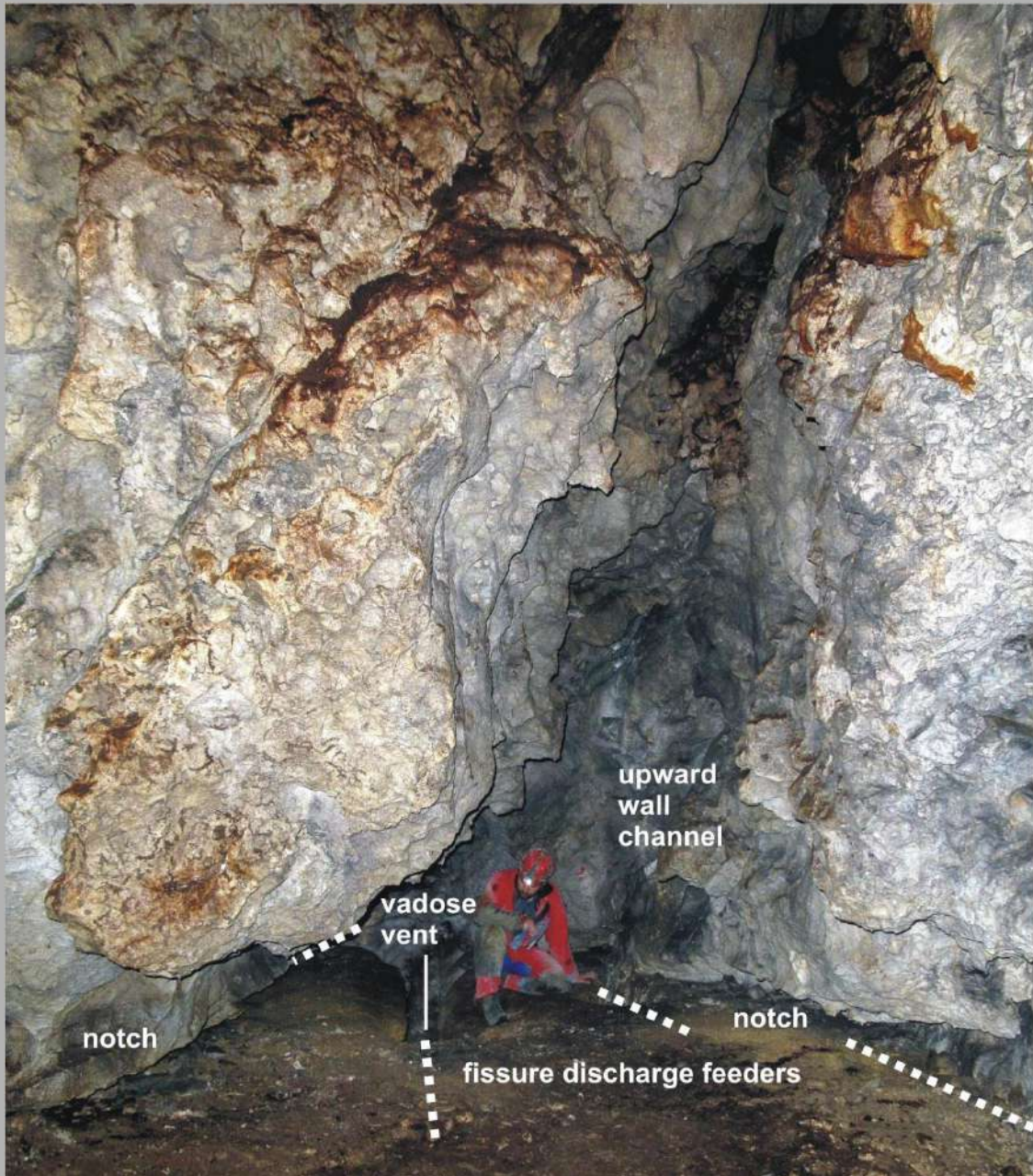


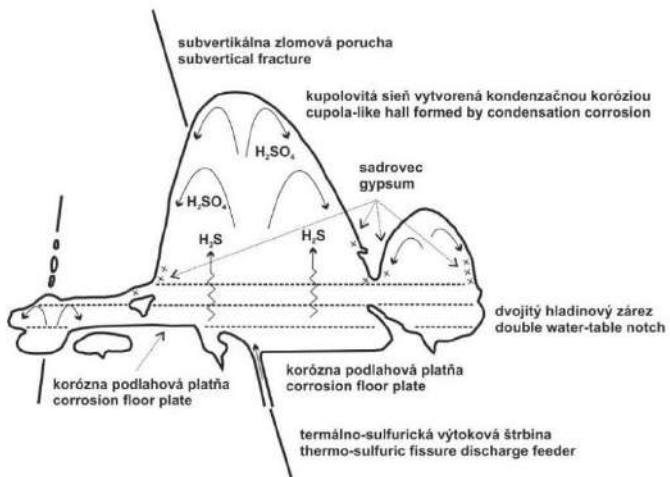




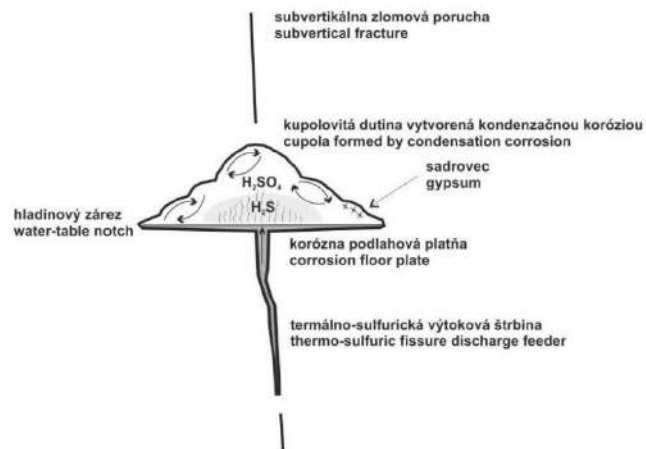
The Plavecká jaskyňa and Pec caves mostly contain mostly horizontal passages and chambers with flat corrosion bedrock floors, fissure discharge feeders, wall water-table notches, replacement pockets, and as well as some a few other speleogens associated with sulfuric acid speleogenesis.



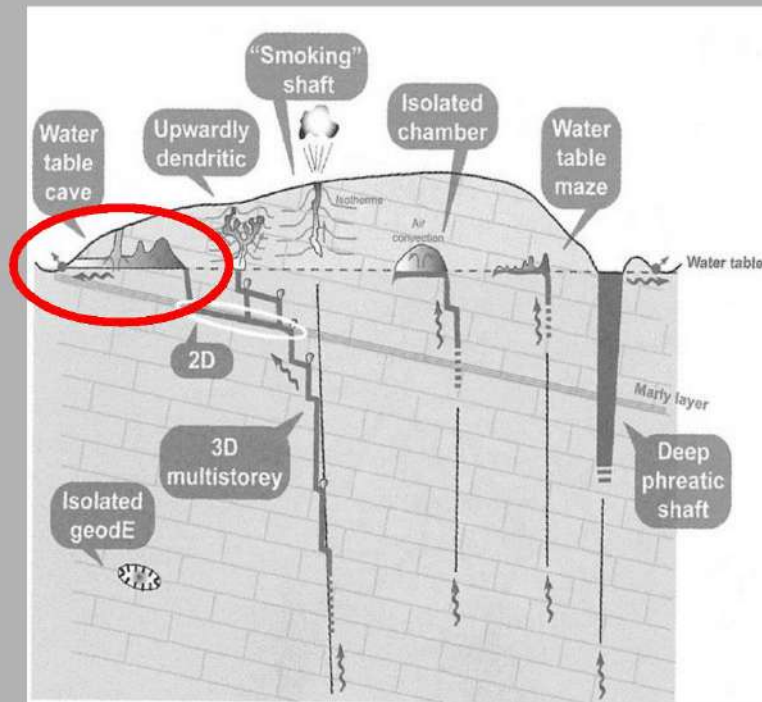




Audra (2008), Audra et al. (2009), De Waele et al. (2016)

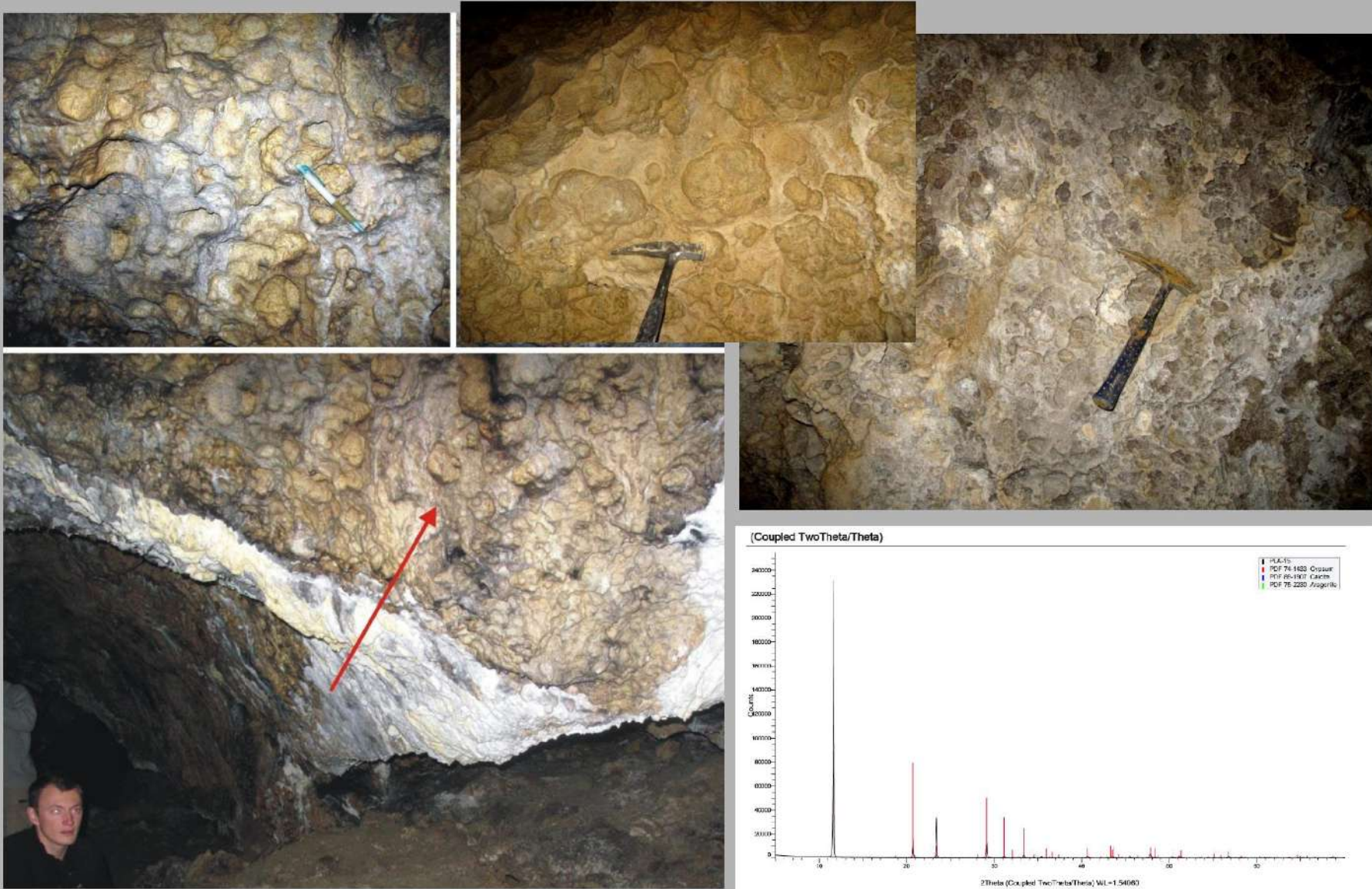


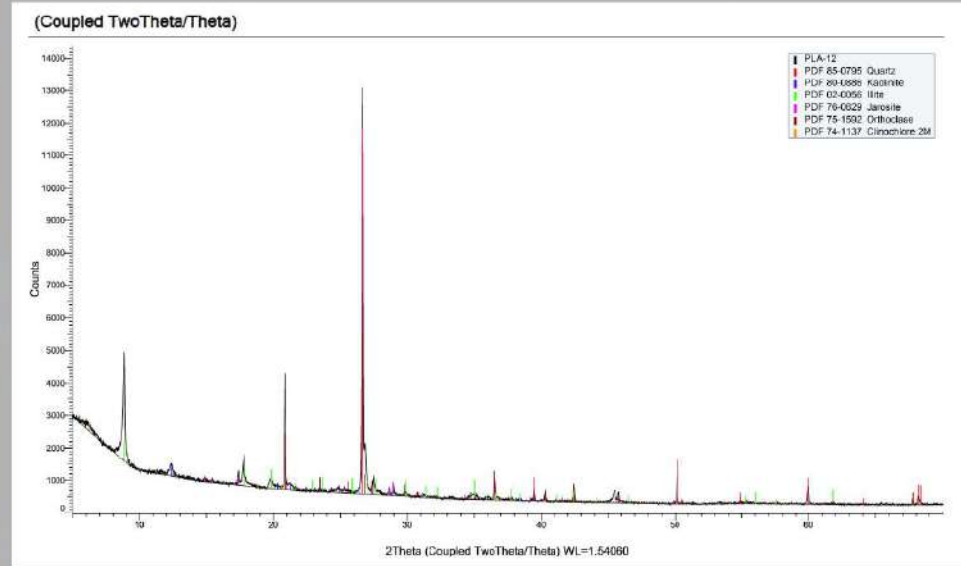
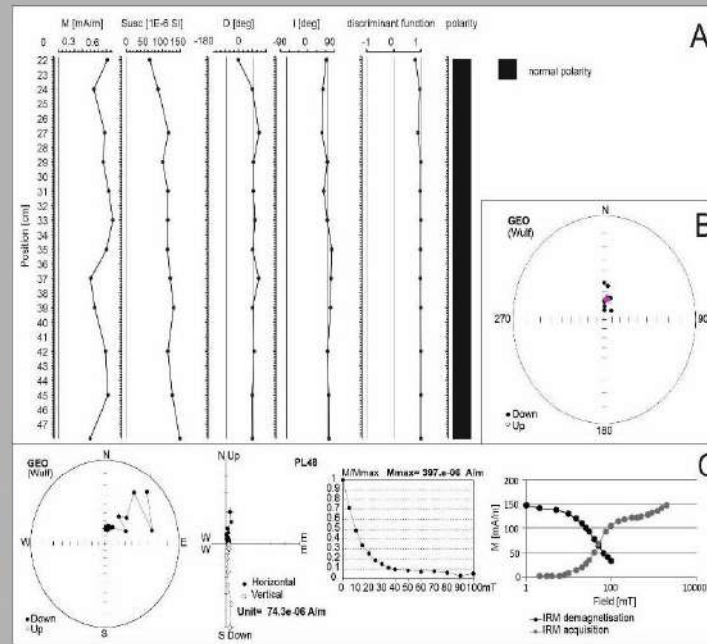
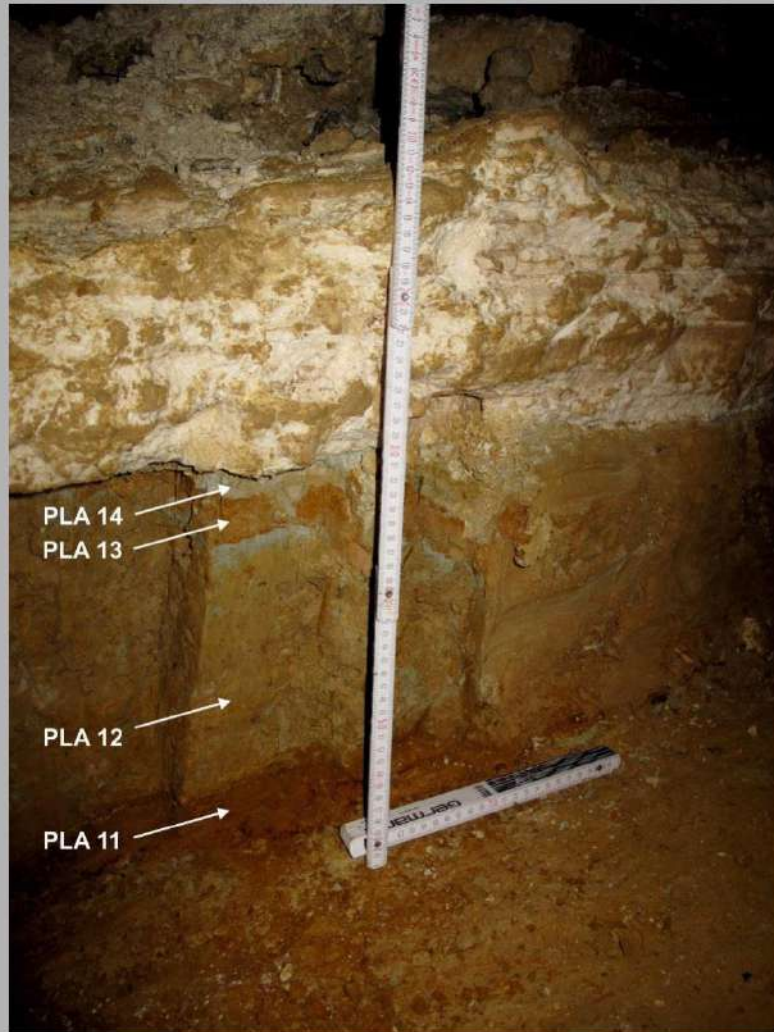
Vattano et al. (2012, 2013)



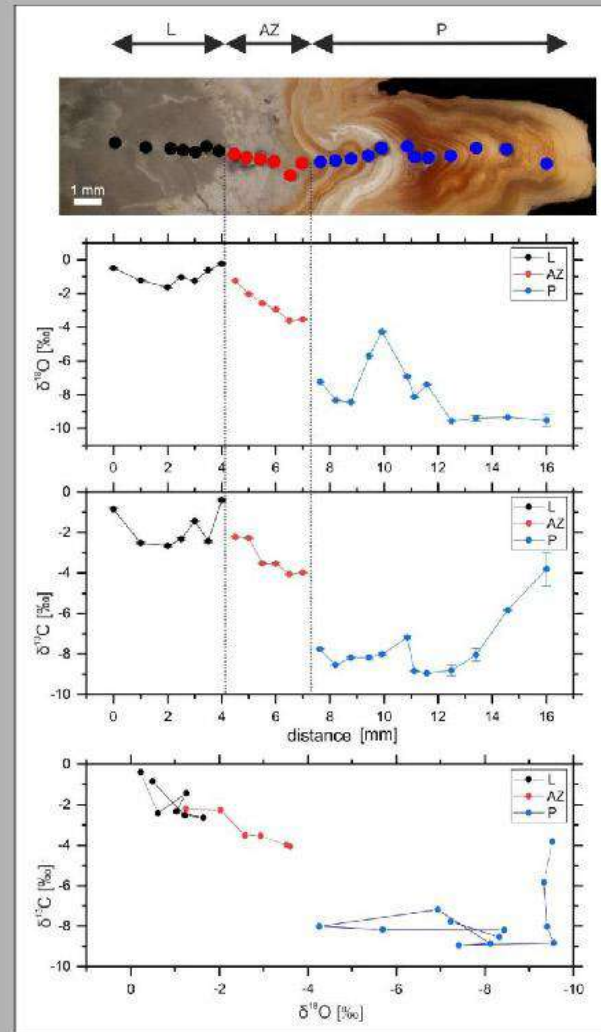
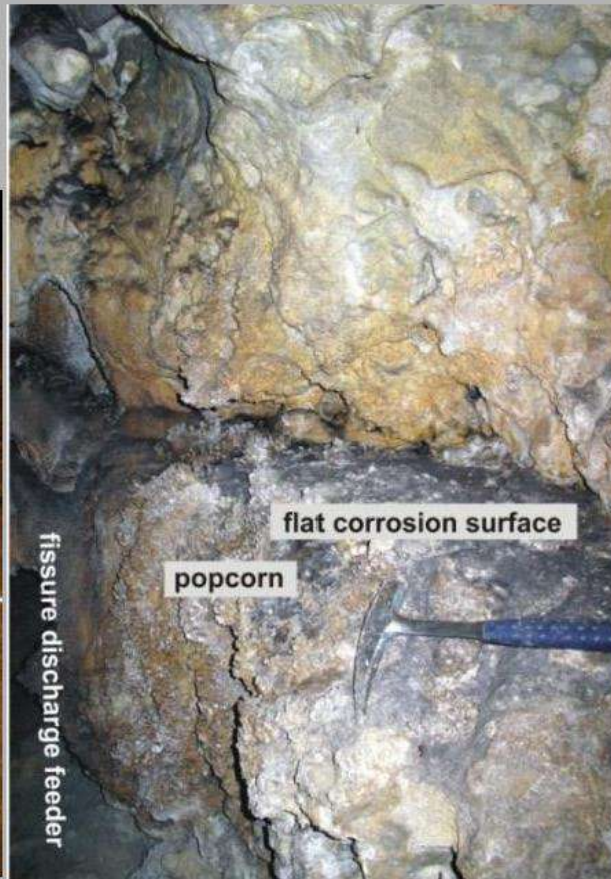
Hydrogen sulfide involved in the sulfuric acid speleogenesis was probably likely derived from anhydrites and/or hydrocarbon reservoirs with sulfate-saline connate waters in the fill of the adjacent Vienna Basin. It ascended to the surface along deep-rooted sub-vertical fault zones at the contact of the Vienna Basin with neighboring mountains.

The sulfuric low-temperature sulfuric acid development phases of the Plavecká Jaskyňa are also indicated by the presence of sulfate minerals (i.e., gypsum and jarosite).



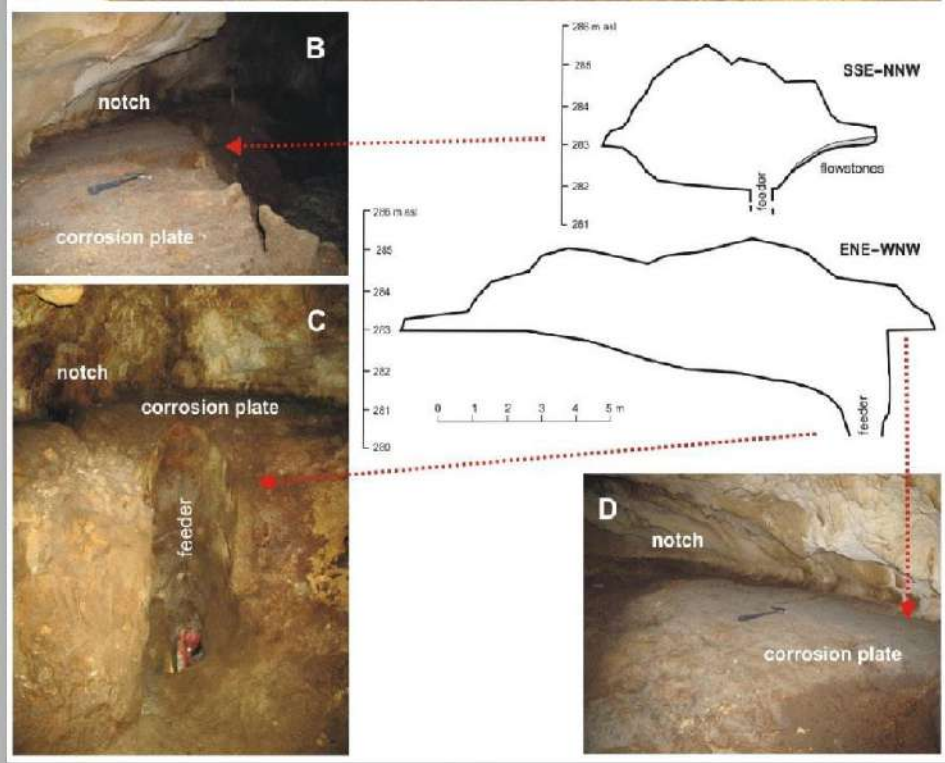
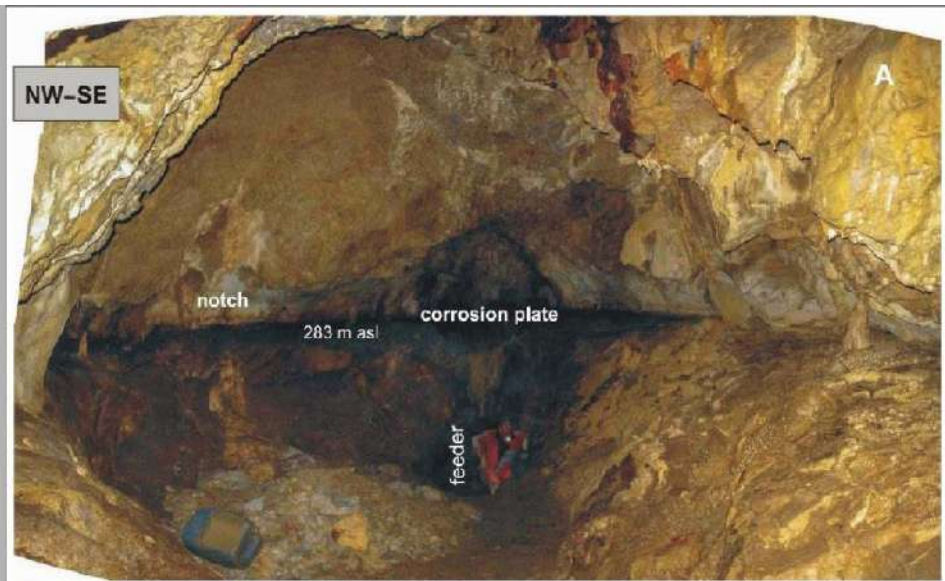


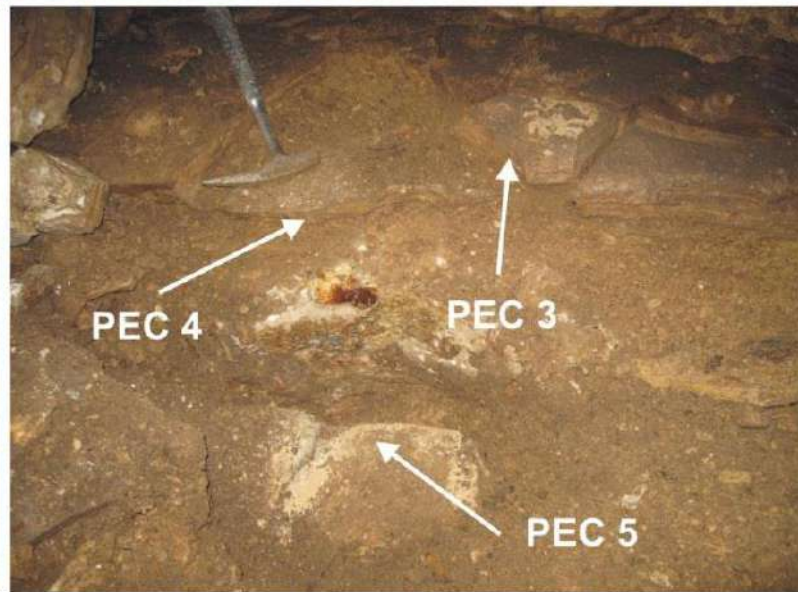
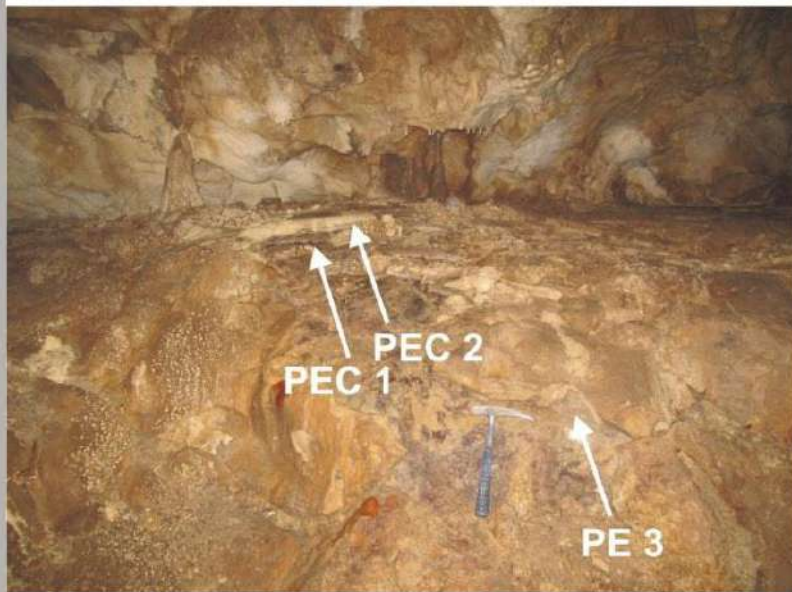
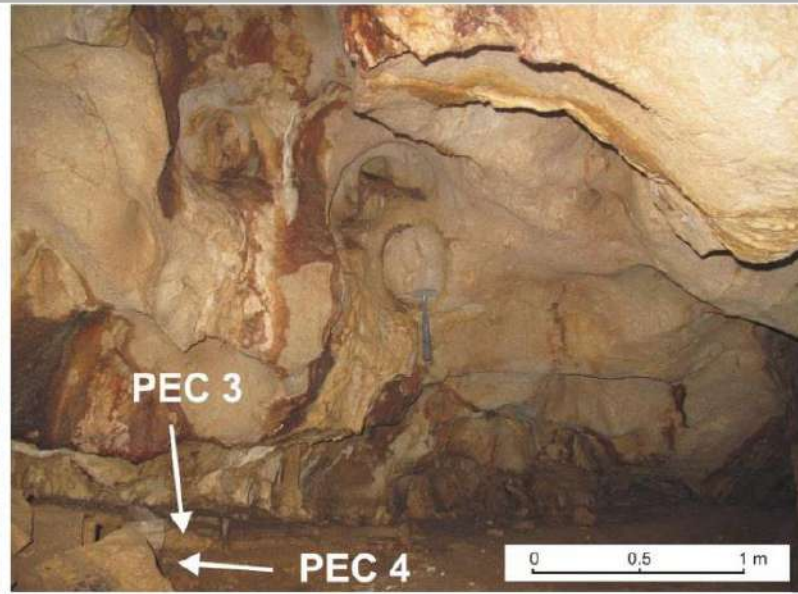
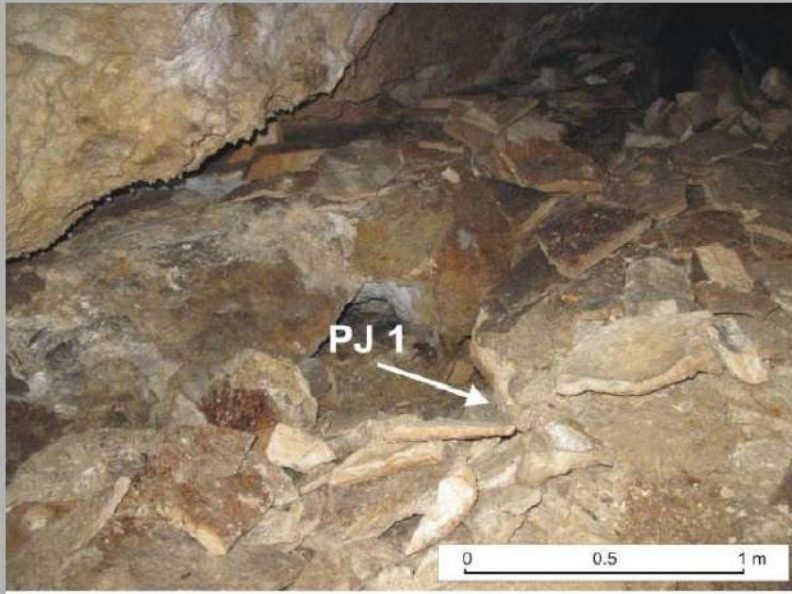
Subaerial calcite popcorn rims were precipitated from water condensation water at the edges of feeding fissures that were still active as thermal vents when the water table dropped.



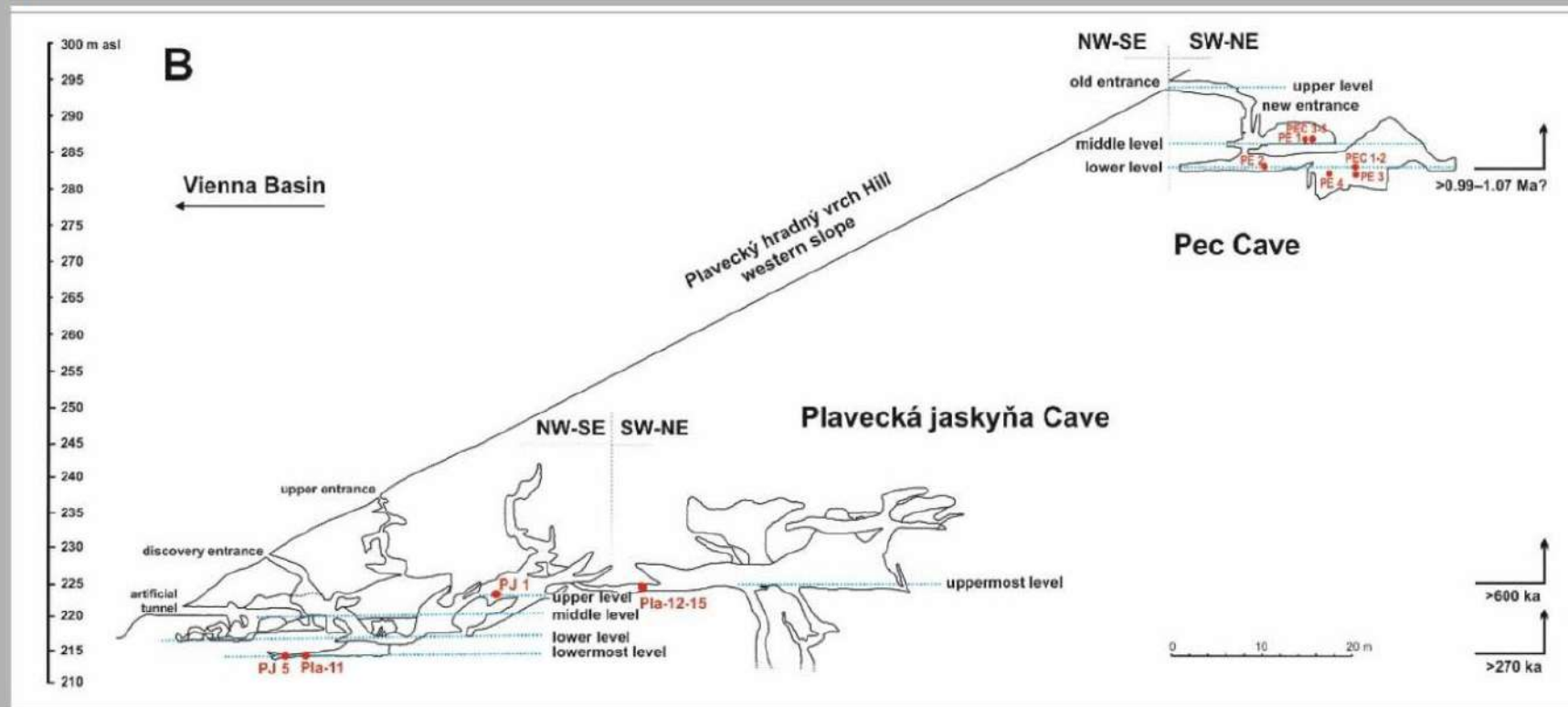
Lab. no.	Sample	U cont. [ppm]	²³⁴ U/ ²³⁸ U	²³⁰ Th/ ²³⁴ U	²³⁰ Th/ ²³² Th	Age [ka]	Corrected age [ka]
1072	Pla-11 Plavecka/popcorn: upper part	0.743±0.004	1.0673±0.003	0.146±0.002	4.08±0.05	17.2±0.2	13.9±0.3
1071	Pla-11 Plavecka/popcorn: lower part	0.424±0.003	1.1017±0.003	0.957±0.006	4.14±0.03	⁺⁹ 293 ⁻³	⁺¹⁷ 270 ⁻¹⁰

Jaskyňa Pec Cave





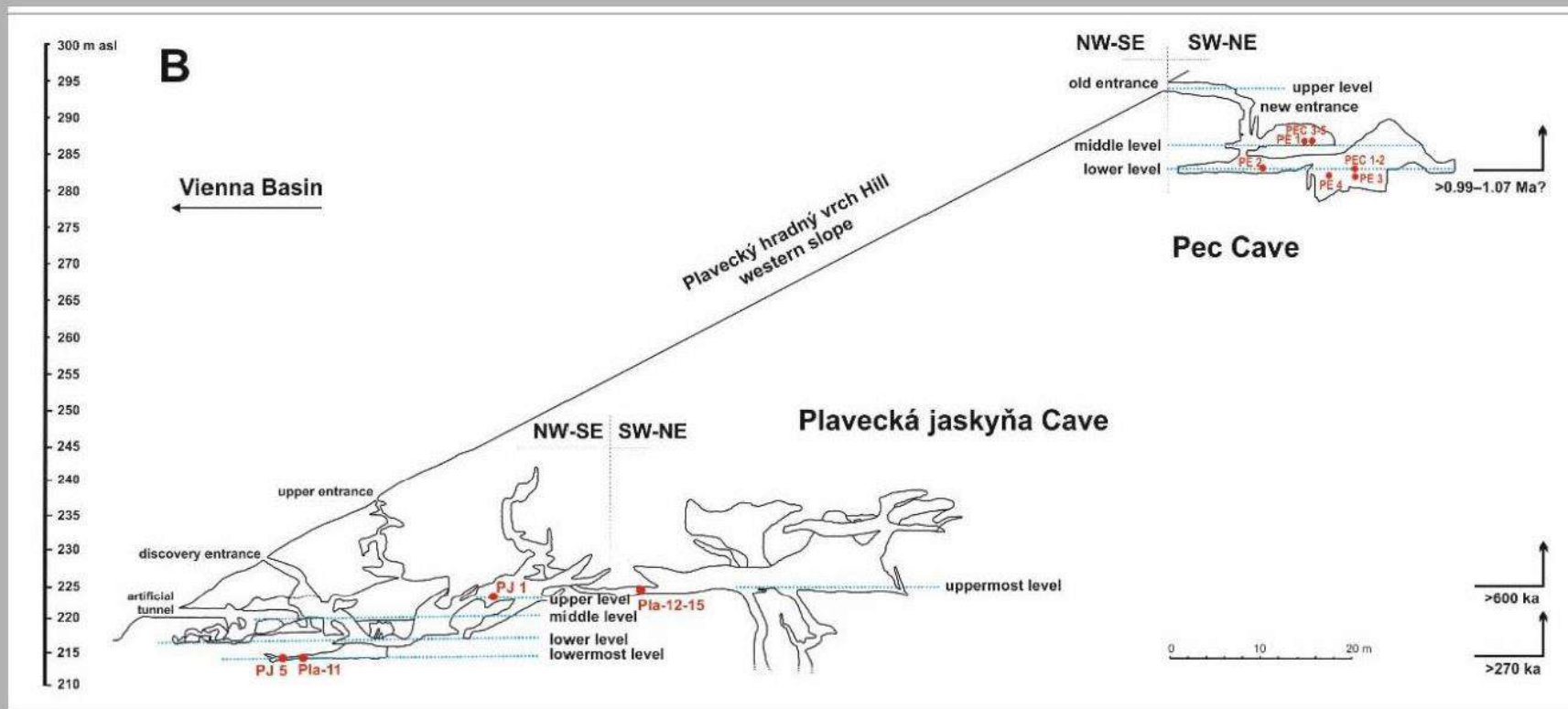
Lab. no.	Sample	U cont. [ppm]	2 σ error	²³⁸ U/ ²³⁵ U AR	2 σ error	²³² Th/ ²³⁵ U AR	2 σ error	²³⁰ Th/ ²³² Th AR	2 σ error	Age [ka]	Corrected Age* [ka]	Initial ²³⁴ U/ ²³⁸ U AR**	2 σ error
1072	Pla-11 Plavecka/ popcorn, upper part.	0.743	0.004	1.0673	0.0030	0.146	0.002	4.08	0.05	17.240.2	13.94±0.3	1.070	0.023
1071	Pla-11 Plavecka/ popcorn, lower part.	0.424	0.003	1.1017	0.0030	0.957	0.006	4.14	0.03			1.216	0.077
1334	PE 1/1	0.0943	0.0006	1.0420	0.0079	1.138	0.040	25.49	0.89	open system?			
1335	PE 1/2	0.0990	0.0006	1.0438	0.0067	0.958	0.028	6.65	0.19			1.10	0.15
1336	PE 1/3	0.0272	0.0002	0.9878	0.0062	0.919	0.039	7.38	0.31			0.97	0.17
1320	PE 2/1	0.1746	0.0012	1.0254	0.0059	1.035	0.025	27.24	0.63	>600 (< 1.2 Ma)			
1331	PE 2/2	0.2343	0.0015	1.0344	0.0046	0.5486	0.0073	20.36	0.26	86.7±1.7	84±2	1.044	0.025
1351	PE 2/3	0.2340	0.0013	1.0240	0.0036	0.897	0.018	16.22	0.32			1.046	0.097
1352	PE 2/4	0.1897	0.0010	1.0397	0.0039	0.997	0.036	23.71	0.87			1.14	0.31
1353	PE 2/5	0.3430	0.0018	1.1613	0.0032	0.9674	0.0057	14.856	0.081			1.355	0.039
1354	PE 2/6	0.4402	0.0024	0.9887	0.0024	0.7988	0.0053	37.02	0.24	176.9±2.7	174.2±3.2	0.982	0.018
1377	PE 3-1	0.1565	0.0009	1.1394	0.0036	0.8785	0.0093	23.43	0.24			1.248	0.038
1367	PE 3-2	0.1131	0.0006	1.1396	0.0051	1.0515	0.0098	54.25	0.45	>600 (< 1.2 Ma)			
1376	PE 4/1-1	0.0878	0.0005	1.1250	0.0060	0.722	0.018	49.89	1.20			1.181	0.057
1333	PE 4/2/2	1.3149	0.0075	1.0270	0.0017	0.9558	0.0031	13.932	0.044			1.065	0.024
1349	PEC 1	0.1408	0.0008	1.0192	0.0047	1.061	0.020	6.00	0.11	>600 (< 1.2 Ma)			
1365	PEC 1-1A	7.430	0.046	0.9594	0.0023	0.768	0.002	2232.12	5.79			0.9358	0.0050
1356	PEC 2-1	0.2298	0.0013	1.0274	0.0038	0.8900	0.0082	180.60	1.55			1.053	0.036
1357	PEC 2-2	0.0688	0.0006	1.0353	0.0051	0.953	0.023	15.17	0.36			1.08	0.15
1358	PEC 3-1	0.1324	0.0007	1.0511	0.0040	1.179	0.027	29.67	0.68	open system?			
1359	PEC 3-2	2.408	0.014	1.1366	0.0029	0.8808	0.0033	889.35	2.96			1.247	0.012
1360	PEC 3-2A	1.796	0.011	1.1732	0.0025	0.9386	0.0057	2024.11	12.68			1.352	0.026
1361	PEC 3-3	0.1317	0.0007	1.0266	0.0040	0.961	0.010	64.62	0.64			1.067	0.071
1321	PEC 4/1	0.2087	0.0012	1.0468	0.0045	1.031	0.016	17.99	0.27	>600 (< 1.2 Ma)			
1364	PEC 4/1-2	0.1008	0.0007	1.0453	0.0070	0.956	0.016	27.88	0.44			1.11	0.10
1322	PEC 4/2	0.2464	0.0014	1.0517	0.0032	0.9656	0.0080	120.82	0.95			1.129	0.059
1323	PEC 4/2/1	0.1128	0.0006	1.0551	0.0048	0.9529	0.0099	13.74	0.13			1.129	0.063
1324	PEC 5/1	0.2732	0.0016	1.0563	0.0033	0.9364	0.0068	17.07	0.12			1.121	0.038
1325	PEC 5/2	0.3349	0.0021	1.0770	0.0031	0.9039	0.0066	14.78	0.10			1.148	0.037
1350	PI 1/1	0.1004	0.0005	1.0714	0.0046	1.066	0.026	6.472	0.160	>600 (< 1.2 Ma)			
1330	PI 1/2	0.1043	0.0006	1.0730	0.0055	0.9831	0.013	10.906	0.130			1.19	0.10
1366	PI 5-rifts	0.2463	0.0013	1.3588	0.0033	0.9570	0.0053	4.834	0.025			1.678	0.059



PJ 5-rafts

228 ka

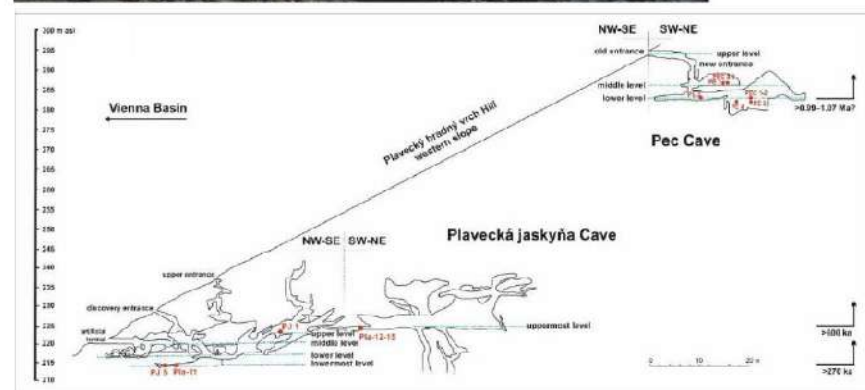
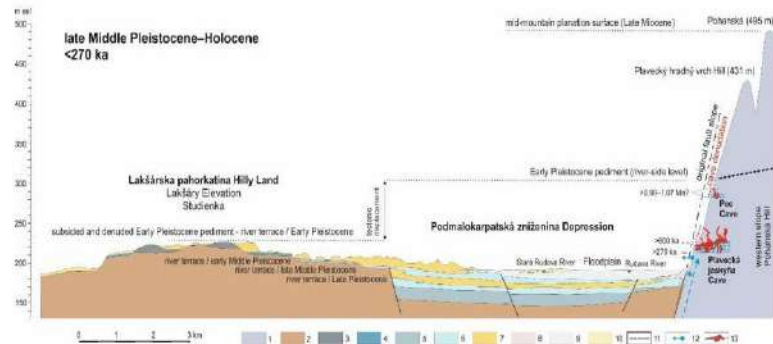
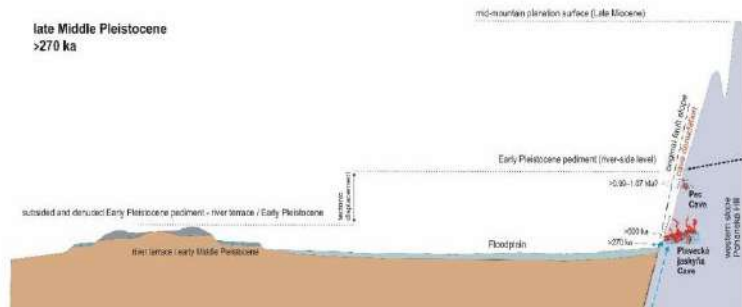
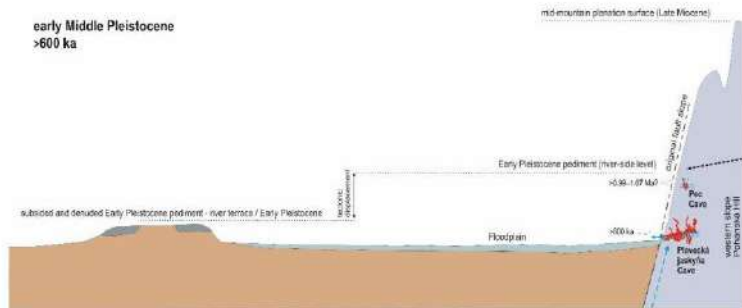
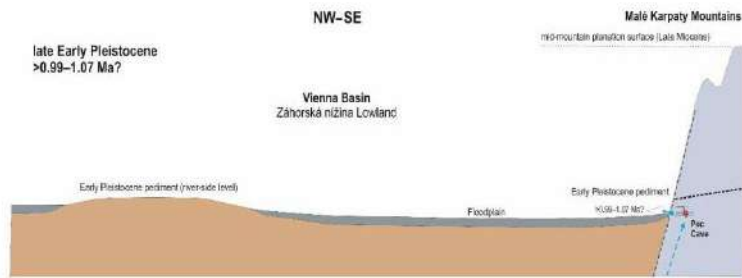
The water table in the lowermost cave level probably dropped after the tectonic reactivation of the Podmalokarpatská znížena Depression just in the front of a marginal horst structure of the Malé Karpaty Mountains.



Three cave levels at 295 to 283 m asl in the Pec Cave, and five levels at 225 to 214 m asl in the Plavecká jaskyňa corresponded to phases of stable local erosional base levels in the bordering part of the Vienna Basin, most likely during periods of strongly decelerated and/or interrupted subsidence. Cave levels separated by vertical differences of only a few meters may be also be related to the Pleistocene climatic cycles.

The subhorizontal parts of the Pec Cave are probably of late Early Pleistocene age (>0.99–1.07 Ma?). The two highest levels of the Plavecká jaskyňa developed during the early Middle Pleistocene (>600 ka). Fine-grained sediments in the passage at 225 m asl with the normal magnetic polarity contain jarosite. The middle level of the Plavecká jaskyňa at 220 m asl was formed in the mid-Middle Pleistocene, while the lower and lowermost levels formed in the late Middle Pleistocene (>270 ka).

Development phases	Cave morphology and sediments	Period/Altitude
Phreatic development of the primary conduits of the Pec Cave	Formation of fault-controlled feeders and primary larger cavities by rising carbonic waters	Early Pleistocene
Epiphreatic development of the upper, middle, and lower levels of the Pec Cave	Formation of flat corrosion bedrock floors and associated water-table notches by sulfuric dissolution, ceiling and wall speleogens originated by condensation corrosion above the water table	late Early Pleistocene (>0.99–1.07 Ma?) 283–295 m asl
Phreatic development of the primary conduits of the Plavecká jaskyňa	Formation of fault-controlled high and more or less narrow chimneys by rising carbonic low-thermal waters – the upper discovery opening and the high chimney above the north-eastern edge of Kvapľová sieň most probably representing the oldest groundwater outlets to the surface (Bella et al., 2019c)	early Middle Pleistocene ~225–236 m asl
Epiphreatic development of two highest levels of the Plavecká jaskyňa	Formation of flat corrosion bedrock floor and associated water-table notch by sulfuric dissolution, ceiling and wall speleogens originated by condensation corrosion above the water table, accumulation of fine-grained sediments, and their partly alteration to jarosite	early Middle Pleistocene (>600 ka) 223–225 m asl
Epiphreatic development of the middle level of the Plavecká jaskyňa	Formation of flat corrosion bedrock floor and associated water-table notch by sulfuric dissolution, ceiling, and wall speleogens originated by condensation corrosion above the water table	mid-Middle Pleistocene 220 m asl
Epiphreatic development of the lower and lowermost levels of the Plavecká jaskyňa	Formation of flat corrosion bedrock floors and associated water-table notches by sulfuric dissolution, ceiling and wall speleogens originated by condensation corrosion above the water table, less intense accumulation of fine-grained sediments in which a low content of alunite was found (Bella et al., 2019c)	late Middle Pleistocene (>270 ka) 214–216 m asl
	Precipitation of cave rafts (sample PJ 5) in the shallow lake (calcite speleothems), probably also the thin white layered part of popcorn (sample Pla-11) during short-lived shallow lake	~228 ka 214 m asl
Recent groundwater table	main spring near the Plavecká jaskyňa lake at the bottom of the Plavecká priepast'	208 m asl 205 m asl



Prírodovedné vzdelávanie – vplyv kritických oblastí vyučovania prírodovedných predmetov na postoje k vede a technike

Renata Bellová

Katedra chémie a fyziky, Pedagogická fakulta, Katolícka univerzita v Ružomberku, Hrabovská cesta 1, 034 01 Ružomberok, Slovenská Republika.
e-mail: renata.bellova@ku.sk

PRÍRODOVEDNÉ VZDELÁVANIE

VPLYV KRITICKÝCH OBLASTÍ VYUČOVANIA PP NA POSTOJE K VEDE A TECHNIKE

Ing. Renata Bellová, PhD.

Katedra chémie
Pedagogická fakulta

Katolíckej univerzity v Ružomberku



Problémy prírodovedného vzdelávania

- Záujem o štúdium prírodných vied
- Prírodovedná gramotnosť

V súčasnosti záujem mladých ľudí o prírodovedné a technické predmety dlhodobo klesá nielen na Slovensku (Fančovičová, Kubiátko, 2015), ale i v celosvetovom meradle (Osborne, Simon, Collins, 2015).

Klesajúci záujem mladých talentov o vedeckú kariéru je podľa Európskej komisie spôsob vyučovania týchto predmetov na základných a stredných školách (European Commission, 2007).

Učiteľ hrá vo vyučovacom procese dve funkcie: organizuje individuálnu vzdelávaciu činnosť žiaka a pôsobí ako jeden zo zdrojov, z ktorých žiaci získavajú informácie a tým ovplyvňuje jeho postoje k vede. Jeho poslaním je nájsť rovnováhu medzi umožnením žiakov diskutovať o probléme a zasahovaním do diskusie.

Efektívny dialóg (Kinchin, 2003; [McLaughlin](#) et al., 2016) umožňuje učiteľom a žiakom aktívne sa podieľať na rozvíjaní spoločného porozumenia tým, že sa prekrývajú ich úlohy a učiteľ koná v triede ako partner (Wormstead, Becker, Congalton, 2002; Bonwell, Eison 1991).

Problém klesajúceho záujmu o štúdium prírodných vied na Slovensku pretrváva a význam vedy a techniky rýchlo narastá. Zavádzanie inovácií by malo smerovať k využívaniu prirodzeného spôsobu poznávania sveta.

Žiaci ako dôvody nezájmu uvádzajú náročnosť a nedôležitosť daných predmetov pre ich život a budúce povolanie (Held et al., 2011).

Do edukačného prostredia sa tak dostáva klasické vedecké skúmanie, ktoré má za cieľ riešiť problém motivácie aj problém kvality vzdelávania, ako i rozvoj schopností vedecky pracovať (Brestenská, 2014), a to komplexne, čo by mohlo smerovať k interdisciplinárnemu prístupu a k úzkej spolupráci v rámci prírodovedných predmetov.

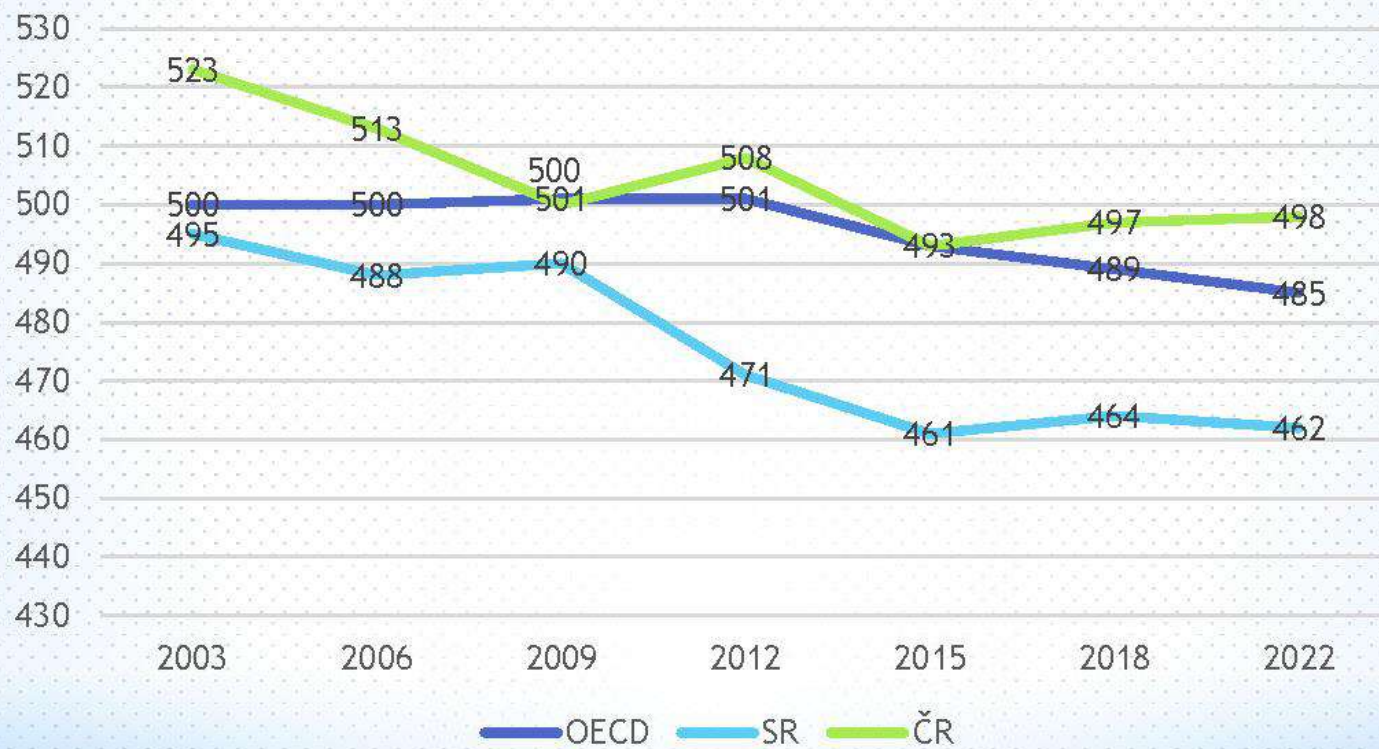
Cieľom efek. vzdelávania je nielen viesť žiakov k pochopeniu dejov prebiehajúcich v reálnom svete, ale aj naučiť ich kriticky myslieť, získavať a hodnotiť informácie (Eurydice, 2020).

Prírodovedná gramotnosť Porovnanie SR, ČR a OECD



Zatiaľ čo v predchádzajúcich cykloch PISA (2006 a 2009) bol výkon slovenských študentov pod priemerom OECD (úroveň 3), od posledných (2015, 2018, 2022) klesol na úroveň 2.

PG v číslech



Slovenskí žiaci majú osvojené veľké množstvo prírodovedných poznatkov a teórií, ale majú problémy:

- **samostatne uvažovať o prírodných javoch a súvislostiach, skúmať ich**
- **vytvárať hypotézy,**
- **hľadať a navrhovať cesty riešenia,**
- **interpretovať zistené dáta,**
- **formulovať závery,**
- **používať argumentácie pri formulácii záverov**

(Národná správa OECD PISA)

Pre každého, učiteľa je dôležité:

Či to čo učíme je potrebné pre život a prácu v rôznych oblastiach a či metódy, ktoré používame, zabezpečujú požadované vedomosti, zručnosti a postoje na budúce uplatnenie sa v reálnej praxi? (Koršňáková, 2005)

Ovplyvňujú kritické oblasti prírodovedného vzdelávania postoje k vede?

- Postoje k vede a technike
- Vyučovací proces z pohľadu 3 cieľových skupín
- Identifikácia kritických miest vo vyučovaní
- Ovplyvňujú kritické miesta postoje k vede?
- Výsledky, nové výzvy, odporúčania

Prístup zameraný na žiaka/študenta
Interdisciplinarita vo vyučovaní

Kritické oblasti prírodovedného vzdelávania

Výskumné otázky:

Aké sú rozdiely medzi postojmi k vede u učiteľov prírodných vied, budúcich učiteľov a žiakov?

Ako vnímajú všetky cieľové skupiny vyučovací proces?

Existujú kritické oblasti vo vyučovaní prírodovedných predmetov z pohľadu učiteľov, budúcich učiteľov a žiakov, ktoré súvisia s postojmi k vede?

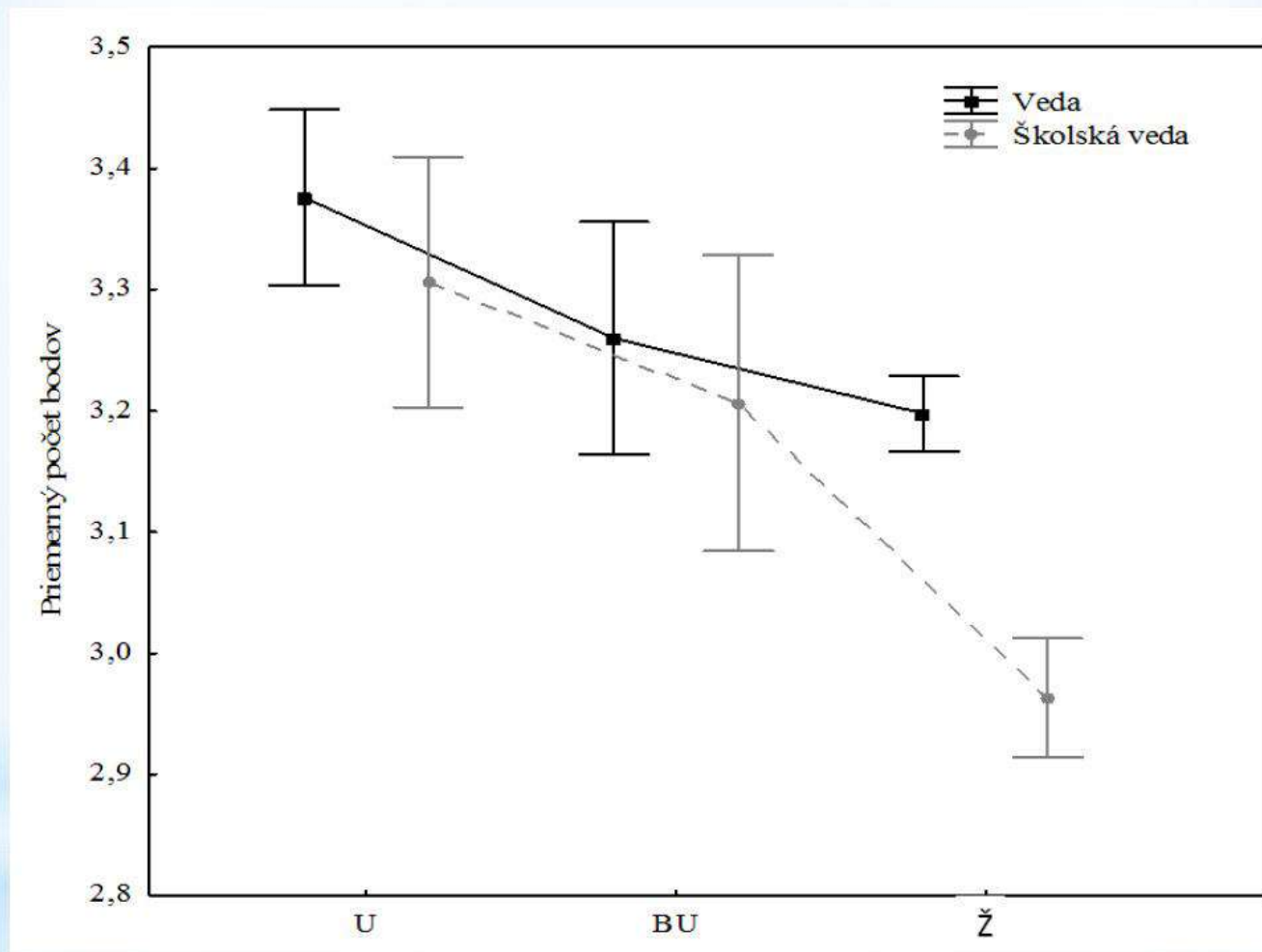
Do elektronického **dotazníkového** výskumu sa zapojilo celkom 657 respondentov - náhodný výber CRVTI SR
- základ dotazník PISA- pomocou 4 stupňovej Likertovej škály

98 učiteľov prírodných vied,
498 žiakov (63,10% boli žiaci základných škôl a 36,90% žiaci stredných škôl a gymnázií)
61 študentov vysokých škôl, pripravujúcich sa na dráhu učiteľa PP

Položka	Učitelia	Budúci učitelia	Žiaci
Veda pre spoločnosť (VS)		Priemer SD	
Veda a technika sú pre spoločnosť dôležité	3,75 0,438	3,56 0,501	3,49 0,532
Veda a technika môžu vyriešiť rôzne problémy vo svete	3,75 0,459	3,41 0,616	3,58 0,543
Krajina potrebuje vedu a techniku, aby sa rozvinula	3,62 0,53	3,51 0,566	3,51 0,554
Veda a technika pomôžu nájsť lieky na vážne choroby/ Aids, rakovina	3,55 0,520	3,36 0,606	3,35 0,631
Veda a technika sú príčinou environmentálnych problémov	3,35 0,561	3,28 0,686	3,27 0,639
Vďaka vede budú mať generácie lepšie príležitosti	3,16 0,620	3,03 0,605	2,82 0,691
Výhody vedy sú väčšie ako možné škodlivé účinky	2,50 0,803	2,67 0,870	2,37 0,729
Dôležitosť školskej vedy (ŠV)		Priemer SD	
Vyučovanie PP je dnes aktuálne	3,40 0,622	3,31 0,564	3,09 0,637
Vyučovanie PP pripravuje žiakov na každodenný život	3,36 0,662	3,25 0,699	2,9 0,808
Vyučovanie PP dáva žiakom všestranné vzdelanie	3,34 0,642	3,23 0,589	2,89 0,801
Vyučovanie PP pripravuje žiakov na budúcu prácu	3,26 0,662	3,12 0,608	2,92 0,751
Vyučovanie PP môže zvýšiť šance získať prácu	3,18 0,647	3,13 0,618	2,81 0,799

Zoznam je zoradený podľa relatívnych priemerov výsledkov učiteľa
zostupne

(4 = súhlasím, 3 = skôr súhlasím, 2 = skôr nesúhlasím a 1 = nesúhlasím)



Ako hodnotia vyučovací proces učitelia a ich študenti?

Identifikovať kritické miesta vo vyučovaní prírodovedných predmetov

6 dimenzií:

- základné prvky aktívneho vyučovania
- prvky bádateľského vyučovania
- praktická práca vo vede
- klíma v triede
- hodnotenie učiteľa
- medzipredmetové vzťahy

Názory všetkých troch cieľových skupín na vyučovacie hodiny PP

Dimenzie vyučovania	Učitelia		Budúci učitelia		Žiaci	
	Priemer SD	Poradie	Priemer SD	Poradie	Priemer SD	Poradie
Klíma v triede (KL)	3,01 0,523	1.	2,97 0,479	3.	2,87 0,524	1.
Medzipredmetové vzťahy (MV)	2,99 0,313	2.	2,92 0,314	4.	2,59 0,378	4.
Hodnotenie (H)	2,99 0,472	3.	2,82 0,382	5.	2,54 0,643	5.
Prvky bádateľského vyučovania (BV)	2,94 0,314	4.	2,98 0,323	2.	2,78 0,409	2.
Prvky aktívneho vyučovania (AV)	2,92 0,322	5.	3,00 0,523	1.	2,60 0,392	3.
Praktická práca vo vede (PP)	2,44 0,497	6.	2,34 0,517	6.	2,16 0,535	6.

Položky (otázky)	Učítelia		Budúci učítelia		Žiaci	
	Priemer	Poradie	Priemer	Poradie	Priemer	Poradie
Žiaci medzi sebou diskutujú o výsledkoch úloh (BV)	2,81	23.	3,15	22.	2,96	8.
Žiaci riešia úlohy z bežného života (AV)	2,79	24.	3,26	11.	2,43	23.
Pracujeme spoločne s odborným textom (AV)	2,79	25.	3,25	13.	2,76	14.
Hovorím žiakom, ako napredujú v danom predmete (H)	2,73	26.	3,14	23.	2,66	19.
Vyžadujem od žiakov prezentáciu riešenia úlohy (BV)	2,69	27.	3,12	25.	2,15	28.
Pracujeme v laboratóriu, kde robíme žiacke praktické pokusy (PP)	2,64	28.	2,60	31.	2,25	26.
Pripravujem žiakov na rôzne súťaže (PP)	2,63	29.	2,63	32.	2,90	30.
Chodíme do prírody, na exkurzie (PP)	2,43	30.	2,95	30.	2,14	29.
Vyžadujem od žiakov, aby svoje nápady overili výskumom (PP)	2,17	31.	2,96	29.	1,85	31.
Žiaci môžu navrhovať vlastné pokusy (PP)	2,15	32.	3,02	28.	1,70	32.

Hodnotenie najslabších položiek všetkých skupín

Položka	Poradie žiak	Poradie učiteľ	Rozdiel
Využívame informačné technológie v triede (AV)	27.	8.	19
<i>Učiteľ dáva študentom spätnú väzbu o ich silných stránkach v prírodovedných predmetoch (H)</i>	7.	23	16
<i>Študenti medzi sebou diskutujú o výsledkoch úloh (BV)</i>	8.	24.	16
Učiteľ požaduje, aby študenti predložili riešenia úloh (BV)	24.	9.	15
Učiteľ nás žiada, aby sme z experimentov vyvodili závery (PP)	28.	13.	15
Učiteľ nám umožňuje navrhnúť postupy riešenia úloh (BV)	30.	18.	12
<i>Po zadaní úlohy pracuje každý individuálne (BV)</i>	16.	27.	11
Odborný text čítame s porozumením (AV)	25.	14.	11
<i>Študenti riešia problémové úlohy, ktoré si vyžadujú návrhy riešení (BV)</i>	15.	25.	10
<i>Učiteľ hovorí študentom, ako napredujú v predmete (H)</i>	19.	29.	10

Najväčšie názorové rozdiely

Zisťovali sme prípravu učiteľov na svoje hodiny a na ich názory na Štandardy PP.

Čo ovplyvňuje učiteľov prírodovedných predmetov pri ich krátkodobej príprave na svoje vyučovanie?

- (85 %) je ovplyvnená Štandardami (ISCED 2,3),
- ďalej vlastnými nápadmi (67 %),
- nápadmi z internetu (61 %)
- dôležité otázky v spoločnosti (41 %)
- školské učebnice (40 %)
- 21 % pri príprave svojich hodín konzultuje témy so svojimi kolegami
- 18 % učiteľov zaujímajú priania žiakov
- najmenej ich ovplyvňujú priania rodičov (8 %)
- a kontakty s firmami, ktoré sa zaoberajú vedou (7 %).

Zodpovedajú predpísané štandardy potrebám žiakov?

43 % pozitívne (8 % *rozhodne súhlasím* a 41 % *čiastočne súhlasím*).

Sú štandardy dobre obsahovo spracované?

pozitívnu odpoveď len 35 % učiteľov (12 % *rozhodne súhlasím* a 23 % *čiastočne súhlasím*).

Ako ste spokojný s časovou dotáciou na váš predmet?

pozitívne 54 % učiteľov (23 % *rozhodne súhlasím* a 31 % *čiastočne súhlasím*).

Z toho vyplýva nespokojnosť takmer polovice učiteľov s časovou dotáciou a s Obsahovým štandardom PP, ktorý určuje učebný obsah, na ktorom sa predpísaný výkon realizuje, vymedzuje základné učivo a pojmy, ktoré by mal žiak aktívne používať.

Ako využívajú učitelia prírodovedných predmetov medzipredmetové vzťahy vo svojich predmetoch?

Na otázku, či učiteľ vyžaduje od žiakov vedomosti aj z iných predmetov počas vyučovania?

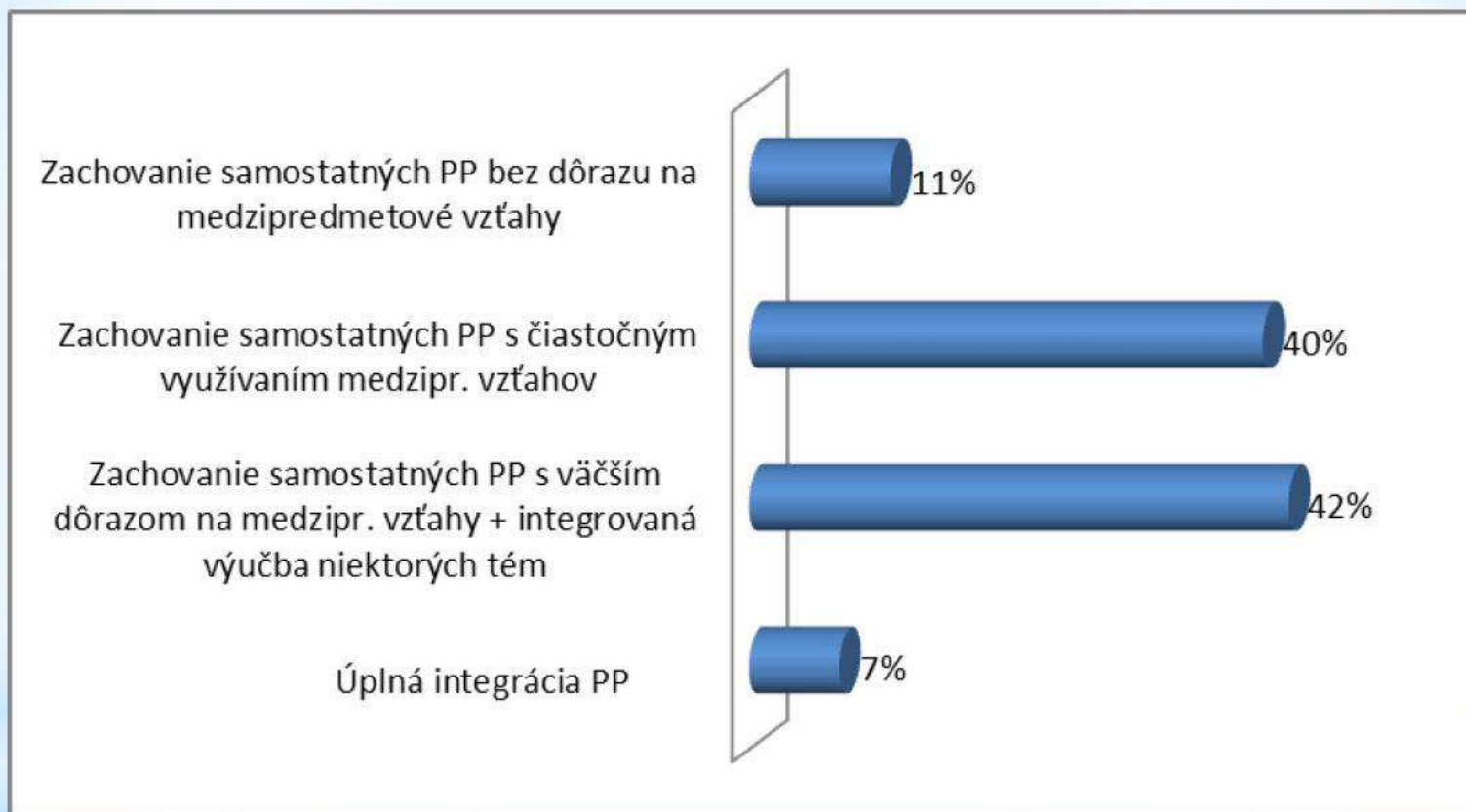
odpovedalo 11 % učiteľov *veľmi často*, 52 % *často*, 32 % *zriedkavo* a len 5 % *nikdy*.

V tejto súvislosti nás zaujímalo, či potrebovali niekedy žiaci na vyučovaní vedomosti (zručnosti) z iného predmetu, ale vzhľadom na učebné plány, to ešte nepreberali?

Tu odpovedali učitelia *veľmi často* 12 %, *často* 35 %, *niekedy* 44 % a *nikdy* 9 %.

Prekážky učiteľov pri využívaní medzipredmetových vzťahov





Názory učiteľov na stupeň integrácie prírodovedných predmetov

Súvisia kritické oblasti vo vyučovaní PP s postojmi k vede?

Pri celkovom hodnotení dimenzií vyučovania, žiaci aj učitelia hodnotili klímu v triede najpozitívnejšie, ale korelačná analýza nepotvrdila výrazný vplyv na formovanie postojov žiakov k vede pri tejto dimenzii.

Korelačná analýza ukázala, že **plánovanie hodín u učiteľov** signifikantne **súvisí** takmer so všetkými premennými vyučovania. **Najsilnejší vzťah** má plánovanie učiteľov s dimenziou **praktická práca žiakov**.

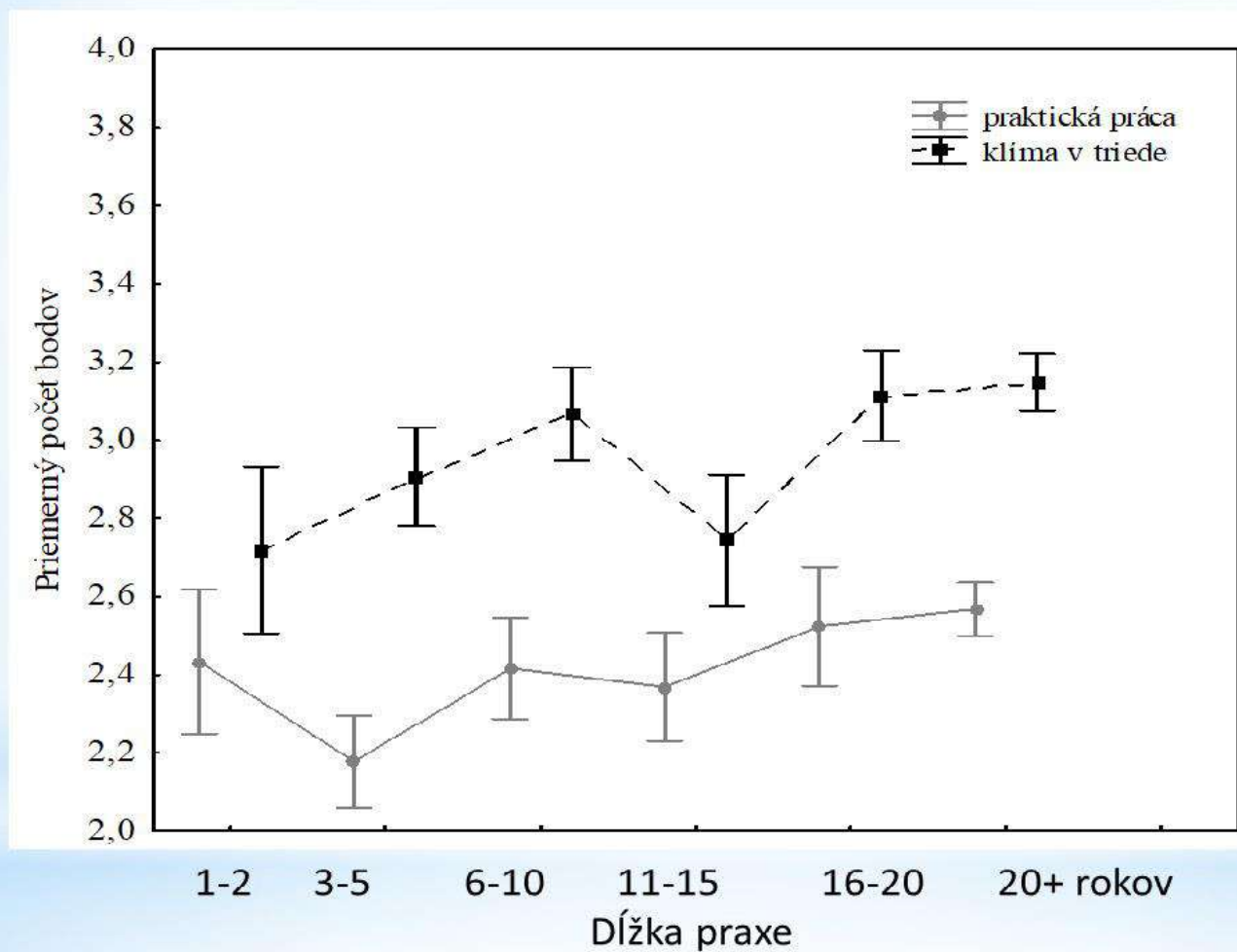
Zistili sme, že **najsilnejší vplyv u žiakov** na ich postoje k vede má práve **dimenzia praktická práca** a taktiež **dimenzia základné prvky aktívneho vyučovania**.

Korelačná analýza –

Dĺžka praxe učiteľa - koreluje s **vedou**, preto môžeme zhodnotiť, že učitelia s dlhšou praxou majú lepší vzťah ku školskej vede.

Učitelia počas svojej pedagogickej praxe si postupne uvedomujú význam vedeckých poznatkov v škole, z toho predpokladáme, že starší učitelia pozitívnejšie vplývajú na postoje žiakov k vede a technike.

Pri sledovaní vzťahu **dĺžky praxe učiteľa s vyučovaním**, sme zistili silné korelácie najmä s dimenziami praktická práca a klíma v triede.



Porovnanie rozdielov dimenzie praktická práca vo vede, dimenzie klíma v triede v závislosti od dĺžky praxe učiteľov

Celkové zhodnotenie výsledkov výskumu:

Pozorujeme tu určitý rozpor medzi veľkou snahou učiteľov pri plánovaní svojich hodín, sústredení na praktické aktivity a skutočným priebehom vyučovacieho procesu (keďže praktická práca vyšla ako kritická oblasť).

Tento problém by mohol súvisieť s hodnotením kurikulárnych dokumentov - Štandardov, pri ktorých učitelia nie sú úplne stotožnení s obsahom, časovou dotáciou, ako i s ďalšími problémami, ktoré konkretizovali.

Je to dlhodobý problém, ktorý musia učitelia riešiť, aby časovo zvládali vyučovanie PP.

Návrhy

Pri vyučovaní PP je potrebné dbať na vyvážený pomer teoretického a praktického poznávania.

Problémy so zabezpečením praktických aktivít je možné riešiť napr. zvýšením podielu vyučovania prebiehajúceho mimo budovy školy. V tejto súvislosti navrhujeme *využívať vo väčšej miere vytvárať v rámci vyučovania situácie, v ktorých žiaci študujú a pracujú v zmiešaných (prospechovo, vekovo, záujmovo...) skupinách, pretože práve tu sa otvára priestor na diskusie o výsledkoch úloh, o postupoch riešenia, o zdôvodneniach.*

Navrhujeme vytvárať v rámci vyučovania situácie, v ktorých sa žiaci učia jeden od druhého. Malo by byť súčasťou bežného vyučovania: kladenie otázok (žiakov učiteľovi aj medzi žiakmi navzájom), diskusie s učiteľmi aj medzi žiakmi, formulovanie vlastných názorov, ich prezentácia, obhajoba, zdôvodňovanie argumentmi, prípadne overovanie praktickými, bádateľskými aktivitami.

Navrhujeme učiteľom zamerať sa i na problémové úlohy, pretože práve tu sa formuje vedecké myslenie a žiak hľadá spôsoby riešenia problémov, s ktorými sa možno stretnúť v skutočných situáciách.

Navrhujeme vytvoriť vo vyučovaní priestor na komentovanie **aktuálneho diania**. Nájsť v kurikulu časový priestor na to, aby učitelia mohli na hodinách reagovať na aktuálne dianie doma a vo svete, komentovať významné udalosti a využívať ich na prepojenie učiva s každodenným životom a týmto spôsobom motivovať žiakov a pozitívne ovplyvniť ich postoje k aktuálnym otázkam vedy.

Dôležitým cieľom vyučovania je rozvíjať nielen prírodovednú gramotnosť, ale zamerať sa viac na **čitateľskú gramotnosť** na základe práce s vedeckým textom. Žiaci by mali porozumieť textu a použiť informácie na riešenie konkrétnych úloh.

Zlepšenie existujúceho stavu by mohlo spočívať v účinnejšej **spolupráci učiteľov** pri vytváraní a zadávaní komplexných prác, na ktorých by žiaci mohli pracovať v rámci viacerých vyučovacích predmetov. Využitím **komplexných aktivizujúcich** metód by žiakom atraktívnym spôsobom dali možnosť lepšie pochopiť súvislosti medzi jednotlivými predmetmi a lepšie

Vaše názory resp. pripomienky k našim návrhom - spätná väzba

Či je možné realizovať predložené návrhy vo vašich podmienkach?

1. Ako by ste zvýšili praktické aktivity vo všeobecnosti?
2. Implementujete do vyučovania problémové úlohy?
3. Aktuálne dianie s každodenným životom je súčasťou Vášho vyučovania?
4. Ako je možné posilňovať aj čitateľskú gramotnosť v rámci PP?
5. Spolupráca učiteľov je na to vhodná a dostatočná?
6. Komplexné interdisciplinárne úlohy?

Odprezentovaný výskum bol uverejnený v časopise:



Research in Science & Technological Education



ISSN: (Print) (Online) Journal homepage: <https://www.tandfonline.com/loi/crst20>

Are attitudes towards science and technology
related to critical areas in science education?

Renata Bellová, Mária Balážová & Peter Tomčík

Pre našich žiakov nie je ani také dôležité to, čo sa budú učiť, ale ako.

Podstatné sú učebné činnosti, ktoré učiteľ zaradí do edukačného procesu a aký vzdelávací **prístup** zvolí.

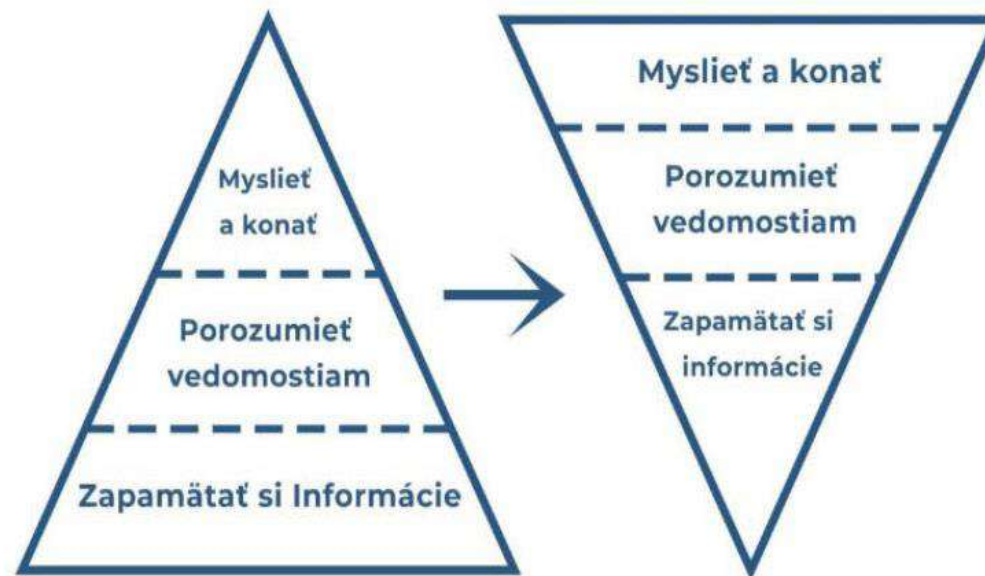
Nespokojnosť učiteľov s kurik. dokumentami - (formalizmus)

Vzdelávanie je výrazne zaťažené akademickými tradíciami tak v oblasti **kurikula (obsahu – čo učíme)**, ako aj v oblasti **vyučovacích metód (ako učíme)**.

Hľadať možnosti zlepšenia situácie -

Modernizovať vzdelávací systém, aby bol zmysluplný.

Vízia vzdelávania pre 21. storočie

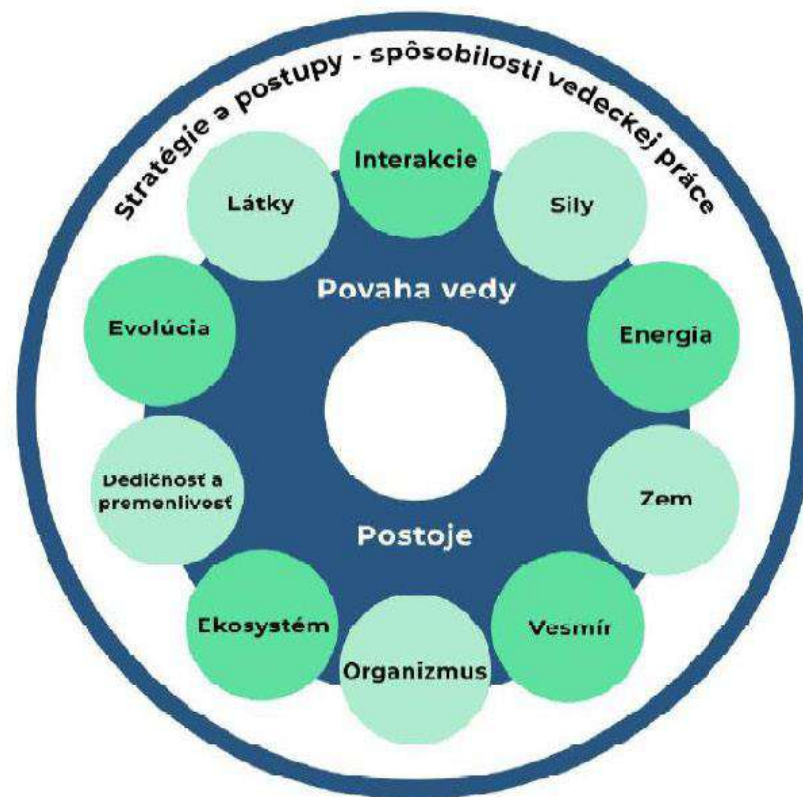


Obrázok 1 Obrátené kurikulum – vizualizácia zmeny v obsahu vzdelávania

Vyučovanie- oblasť Človek a príroda

Škola môže obsah vzdelávania v 3. cykle (6. - 9. ročník) realizovať ako integrovaný vyučovací predmet alebo ako samostatné vyučovacie predmety Bio, Ch, F.

Rozvoj prírodovednej gramotnosti je realizovaný poznávaním reálnych javov a procesov a má dominantne činnostný a induktívny charakter.



Vo svete je veľmi moderné vzdelávanie

STEM (Science Technology Engineering Math), ktoré je integráciou viacerých disciplín a zameriava sa na to, ako implementovať najlepšie postupy pre výučbu prírodovedných predmetov, techniky, inžinierstva a matematiky.

STEM (Breiner, 2012) zahŕňa obsah, zručnosti a spôsoby myslenia každej disciplíny, ale zahŕňa aj pochopenie interakcií medzi disciplínami a spôsobmi, ktorými sa navzájom podporujú a dopĺňajú. Pre každú disciplínu vo vzdelávaní je dôležité budovať pojmy s lepším porozumením každého žiaka.

Skúmanie prírody si vyžaduje komplexný a interdisciplinárny prístup, a tým i úzku **spoluprácu jednotlivých prírodovedných disciplín** a odstraňovanie bariér medzi nimi.

Dobre integrované vyučovanie **poskytuje študentom** príležitosti učiť sa v relevantnejších a stimulujúcich podmienkach, podporuje využívanie zručností kritického myslenia na vyššej úrovni, zvyšuje spôsobilosti vedeckej práce, zlepšuje zručnosti pri riešení problémov a zvyšuje retenciu.

Formovanie kompetencií učiteľa prekračujúcich rámec určitého predmetu sa javí v súčasnosti ako kľúčová úloha v didaktickej príprave učiteľov.

„Všetci jednotlivci majú v sebe schopnosť viesť svoj vlastný život spôsobom, ktorý je osobne uspokojivý a spoločensky konštruktívny
podporovať jednotlivca v hľadani jeho vnútornej múdrosti a dôvery ... “

Carl R. Rogers

**Ďakujem za
pozornosť**

Senzory na báze diamantu dopovaného bórom

Eva Culková

Katedra chémie a fyziky, Pedagogická fakulta, Katolícka univerzita v Ružomberku, Hrabovská cesta 1, 034 01 Ružomberok, Slovenská Republika.
e-mail: eva.culkova@ku.sk

SENZORY NA BÁZE DIAMANTU DOPOVANÉHO BÓROM

doc. Ing. Eva Culková, PhD.

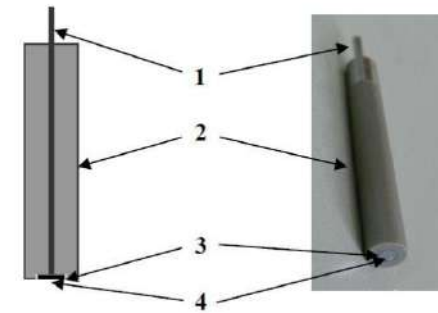
*Katedra chémie a fyziky, Pedagogická fakulta, Katolícka
univerzita v Ružomberku, Hrabovská cesta 1, 034 01 Ružomberok*

Ciele prednášky

- nové princípy elektroanalytických metód pre stanovenie rôznych analytov anorganickej a organickej povahy s použitím chemicky nemodifikovanej elektródy z diamantu dopovaného bórom
1. priama rozpúšťacia analýza ťažkých kovov (Zn a Sb)
 2. stanovenie anorganických látok na základe kombinácie elektrochémie s chemickou reakciou (F^- , Sn^{2+} a Ag^+)
 3. stanovenie organických molekúl omeprazolu a cetirizínu ako významných liečiv v našom živote

Diamant dopovaný bórom (BDD)

- atraktívny, elektricky vodivý materiál
- aby bol diamant vodivý, musí sa dopovať
- stupeň dopovania bórom 0,1 % atómov
- iné dopanty: dusík, fosfor a síra
- vysoká tvrdosť, vysoká tepelná kapacita



BDD elektróda:

1. elektrický kontakt,
2. telo elektródy,
3. kremiková doštička s diamantovým filmom,
4. aktívny povrch elektródy.

Diamantové elektródy majú

- veľmi široké potenciálové okno vo vodných a nevodných elektrolytoch
- vysoká chemická stabilita aj vo veľmi agresívnych médiách
- veľmi nízku kapacitu elektrickej dvojvrstvy, veľmi nízky prúd pozadia a vysoko opakovateľný prúdový signál

Stanovenie zinku vo vzorkách z gumárskeho priemyslu na BDD elektróde

Detekcia zinku

- zinočnaté katióny môžu byť katodicky redukované na kov akumulovaný na povrchu elektródy a potom anodicky rozpustené ASV technikou

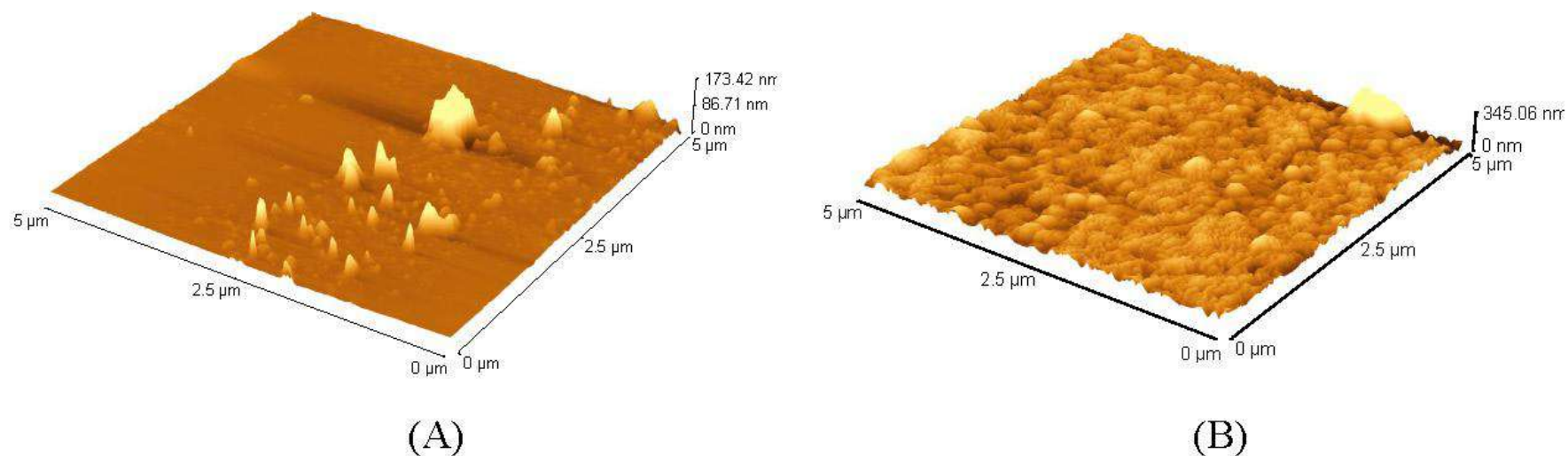
Depozičný proces

- založený na progresívnej nukleácii
- optická a ex-situ AFM mikroskopia

Základný elektrolyt – 0,1 mol L⁻¹ KCl

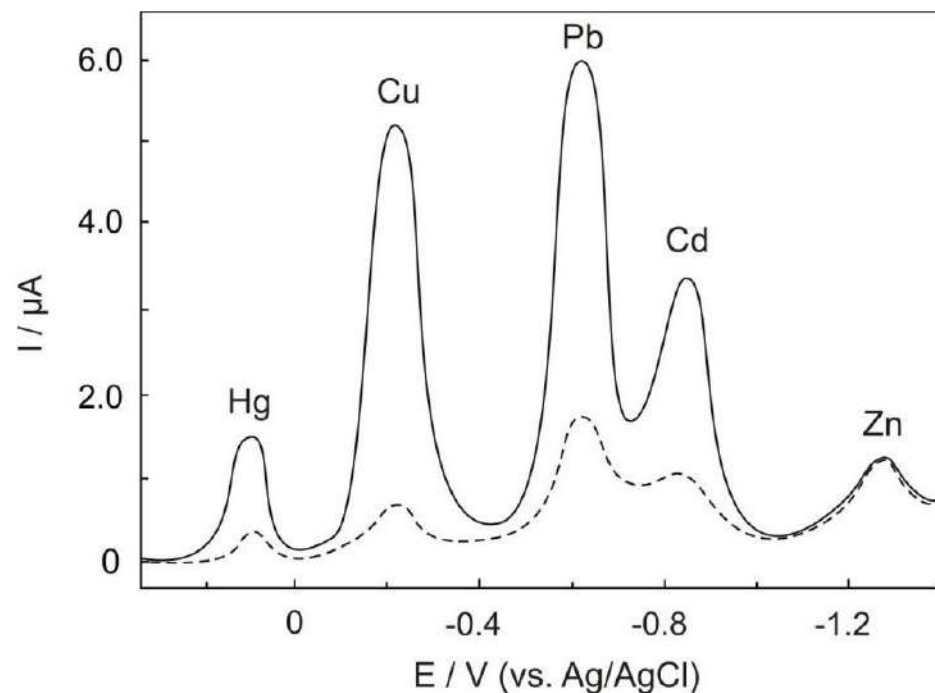
Reálne vzorky – kusy odpadu z gumy z výroby pneumatík,
odpadová a riečna voda

Mechanizmus depozície zinku



Obr. 1 (A) Ex-situ AFM 3D snímka nanočastíc zinku vytvorených z $1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ roztoku Zn^{2+} iónov, (B) Ex-situ AFM 3D snímka BDD elektródy morfológie zrn pre depozíciu zinku z $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ roztoku Zn^{2+} iónov. Podmienky: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl ako základný elektrolyt, čas depozície 120 s, potenciál depozície $-1,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ elektróde.

Interferenčná štúdia



Obr. 2 DPAS voltampéromogramy predstavujú signál $1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ roztoku Zn^{2+} v $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ na BDD elektróde v prítomnosti ďalších ťažkých kovov ako možných interferujúcich činidiel. Prerušovaná čiara: Hg^{2+} ($1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) a Cu^{2+} , Pb^{2+} a Cd^{2+} ($1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$); plná čiara: Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} v 100-násobnom nadbytku (všetky s koncentráciou $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). DPV podmienky: potenciál depozície -1,7 V vs. Ag/AgCl elektróde, čas depozície 120 s, amplitúda pulzu 100 mV, šírka pulzu 50 ms a polarizačná rýchlosť 25 mV s^{-1} .

Tabuľka 1: Analýza reálnych vzoriek s obsahom zinku (n = 4 pre obidve metódy).

Vzorka	Obsah Zn* [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	SD [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	Obsah Zn** [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	SD [$\mu\text{g kg}^{-1}$]
A	$1,5 \times 10^6$	$1,8 \times 10^5$	$1,8 \times 10^6$	$1,9 \times 10^5$
B	8	1	10	1
C	45	5	42	4

A: Kusy odpadu z gummy z výroby pneumatík z Continental Matador Rubber Company, Púchov, Slovensko

B: Riečna voda (vzorka odobraná z rieky Váh blízko mesta Púchov)

C: Odpadová voda

* stanovené navrhnutou metódou DPASV

** stanovené AAS ako referenčnou nezávislou technikou

Stanovenie antimónu v prírodnej vode na katodicky predupravenej pracovnej elektróde

Detekcia antimónu

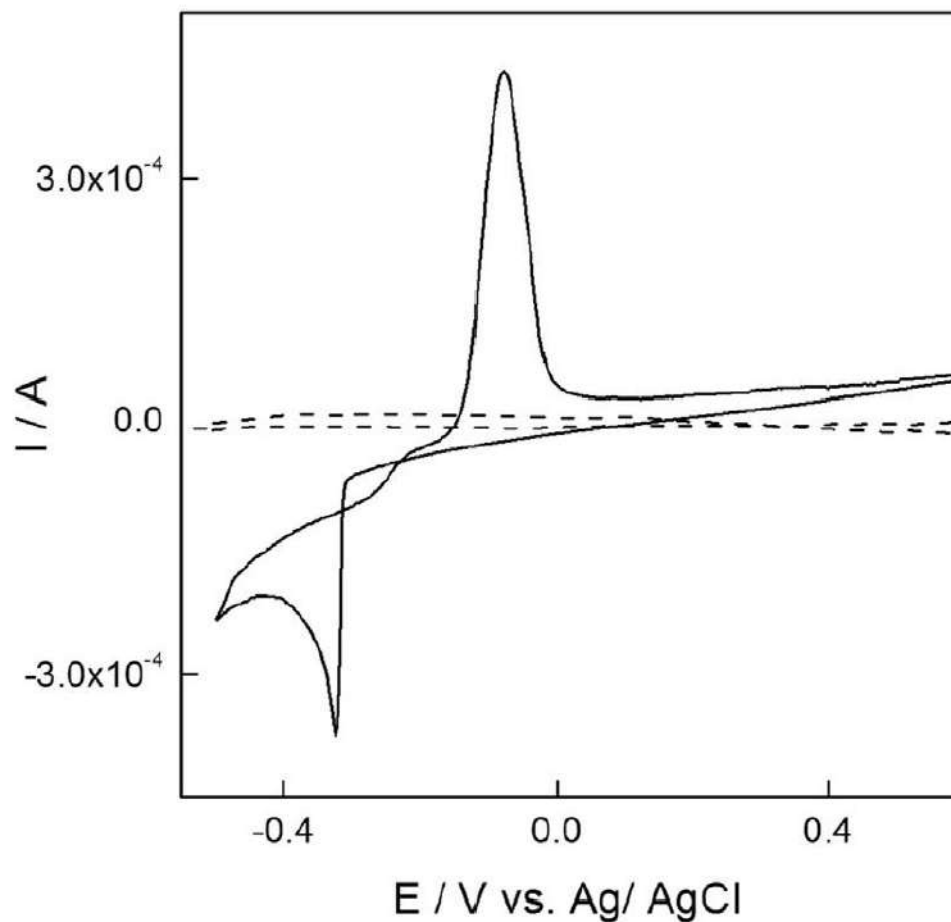
- Antimón ako environmentálne dôležitý prvok pochádza z erodovaných usadenín (depozitov) kovových rúd.
- obidve redoxné formy antimónu Sb(III) a Sb(V) majú odlišné elektrochemické vlastnosti

Základné elektrolyty

- HClO_4 ($c = 6 \text{ mol L}^{-1}$)
- HCl ($c = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $c = 6 \text{ mol L}^{-1}$)
- $\text{HCl} + \text{KBr}$ ($c = 1 \text{ mol L}^{-1}$)
- H_2SO_4 ($c = 3 \text{ mol L}^{-1}$, $c = 6 \text{ mol L}^{-1}$)
- HNO_3 ($c = 3 \text{ mol L}^{-1}$)

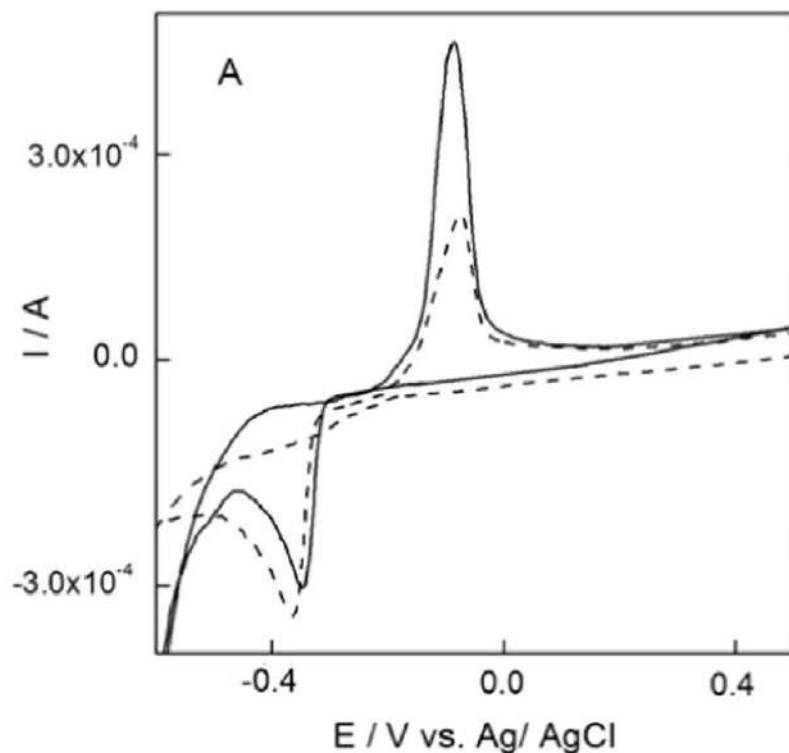
Reálne vzorky – prírodné vody tečúce v blízkosti bývalej antimónovej bane v Dúbrave (štôlna, potok, studňa)

Elektrochemické správanie Sb(III) na povrchu BDD elektródy

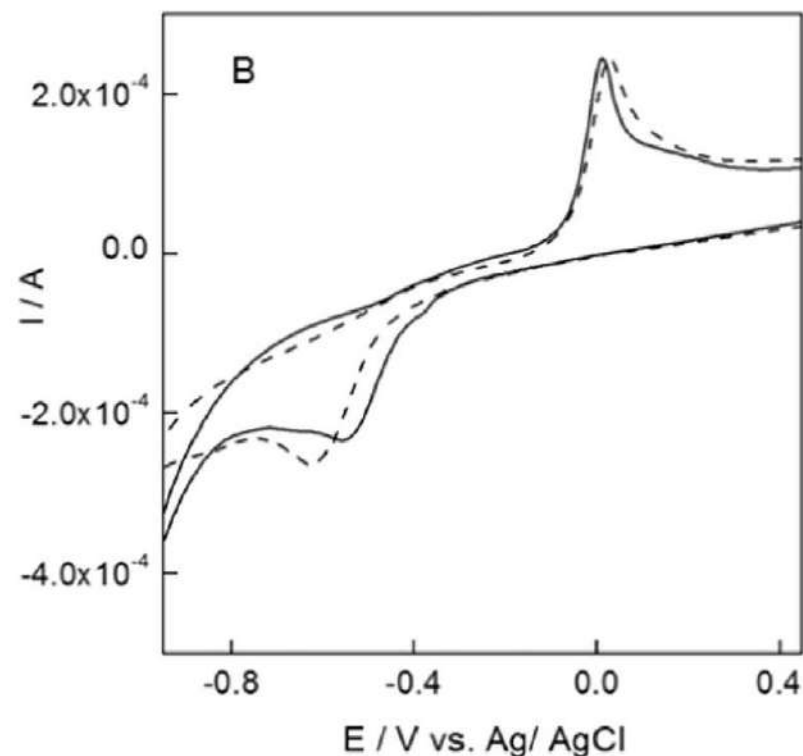


Obr. 3– Cyklické voltampérogramy 5×10^{-3} mol L⁻¹ roztoku SbCl₃ v 6 mol L⁻¹ HClO₄ (plná čiara), 6 mol L⁻¹ HClO₄ (prerušovaná čiara) na BDDE pri polarizačnej rýchlosti 100 mV s⁻¹.

Interferenčná štúdia – vplyv As(III) na signál Sb(III)

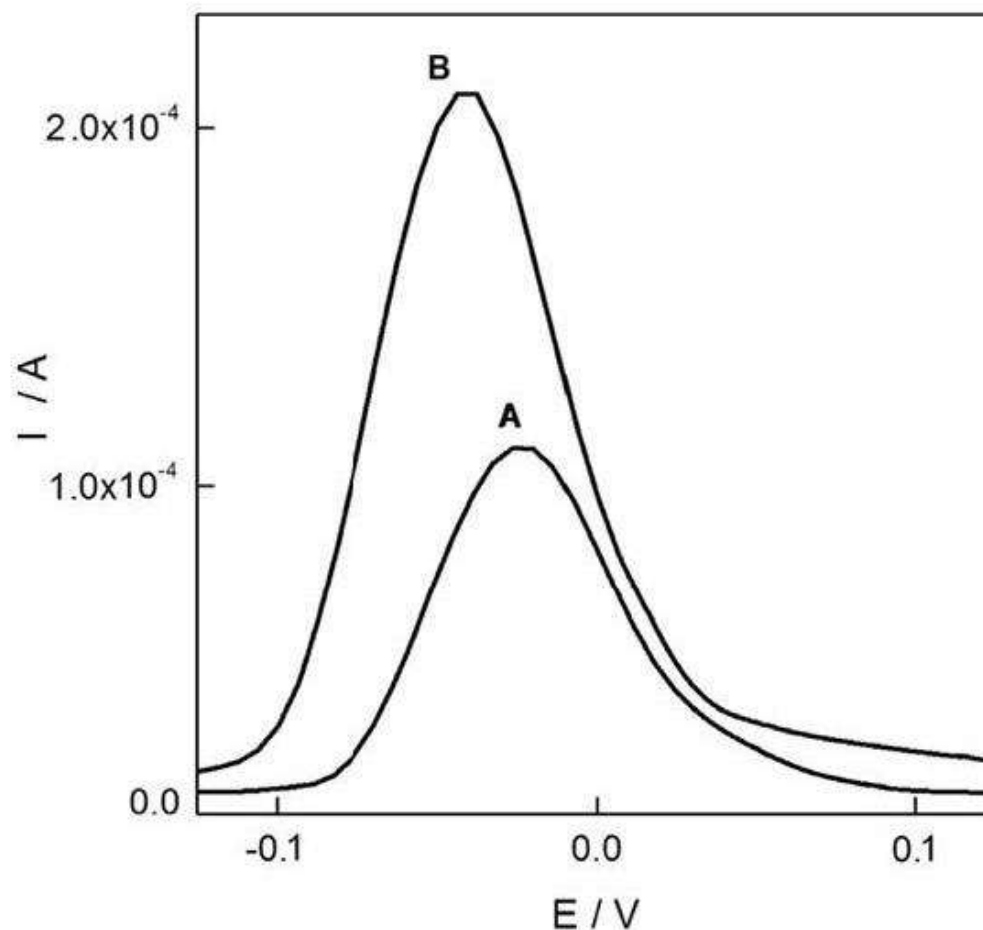


Obr. 4A – Cyklické voltampérogramy $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ roztoku SbCl_3 v $6 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ (plná čiara), a $10 \mu\text{L}$ prídavok $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ As(III)}$ (prerušovaná čiara) na BDDE pri polarizačnej rýchlosti 120 mV s^{-1} .



Obr. 4B – Cyklické voltampérogramy $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ roztoku SbCl_3 v $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ + $2 \text{ mL } 0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ (plná čiara), a 1 mL prídavok $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ As(III)}$ (prerušovaná čiara) na BDDE pri polarizačnej rýchlosti 120 mV s^{-1} .

Špeciácia Sb



Obr. 5 A – DPAS voltampérogram 1×10^{-5} mol L⁻¹ roztoku SbCl₃ a 1×10^{-5} mol L⁻¹ roztoku SbCl₅ v 6 mol L⁻¹ HClO₄. B – DPAS voltampérogram 1×10^{-5} mol L⁻¹ roztoku SbCl₃ a 1×10^{-5} mol L⁻¹ roztoku SbCl₅ v 6 mol L⁻¹ HClO₄ po redukcii Sb(V) na Sb(III). DPASV parametre: polarizačná rýchlosť 25 mV s⁻¹, modulačná amplitúda 40 mV, modulačný čas 50 s, potenciál depozície -1 V vs. Ag/AgCl a čas depozície 240 s.

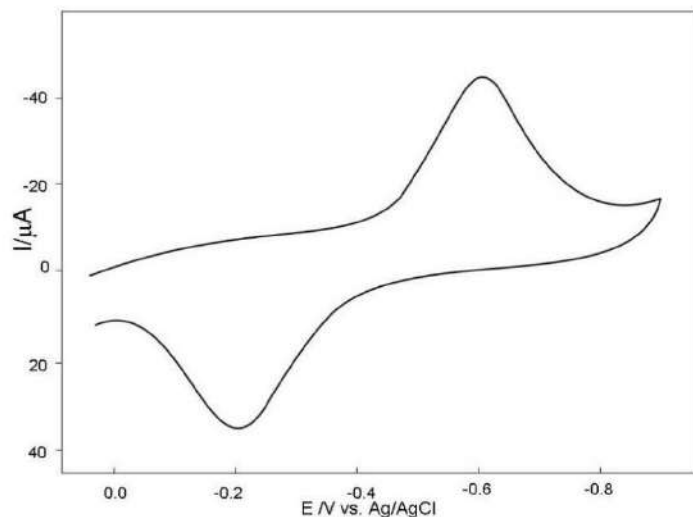
Nepriame stanovenie fluoridov pomocou tvorby komplexov [FeF₆]³⁻ a [CeF₆]²⁻

Princíp metódy - komplexácia elektroaktívnych látok s fluoridovým iónom za tvorby elektroinaktívnych hexafluoridokomplexov znižujúcich tak difúzny prúd voľného kovu na BDD elektróde podľa nasledujúcich reakcií:

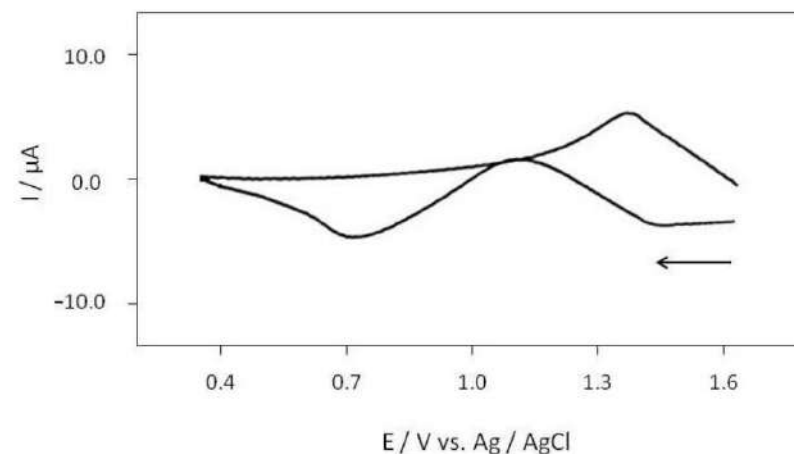


Základné elektrolyty – H₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹), HCl (0,1 mol L⁻¹), NaCl (0,2 mol L⁻¹) a Na₂SO₄ (0,2 mol L⁻¹); *Reálne vzorky* – pitné vody obsahujúce prírodné F⁻

Elektrochemické správanie redoxných systémov Fe³⁺/Fe²⁺ a Ce⁴⁺/Ce³⁺ na povrchu BDD elektródy



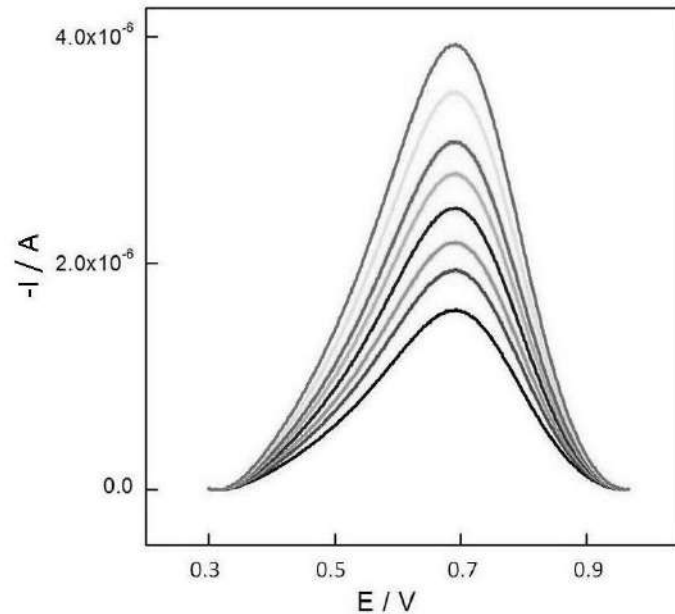
(A)



(B)

Obr. 6 (A) Cyklický voltampérogram 1×10^{-4} mol L⁻¹ FeCl₃ v 0,2 mol L⁻¹ NaCl na BDD elektróde. Polarizačná rýchlosť 100 mV s⁻¹. (B) Cyklický voltampérogram v 1×10^{-3} mol L⁻¹ Ce(SO₄)₂ v 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ na BDD elektróde. Polarizačná rýchlosť 100 mV s⁻¹.

Analytické charakteristiky



Obr. 7 Vplyv LSV odozvy BDD elektródy pre redukciiu Ce(IV) prídavkami fluoridu. Roztok objemu 20 mL obsahoval $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Ce}(\text{SO}_4)_2$ v $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Najvyššia krivka je bez fluoridu, nižšie krivky: pipetované $100 \text{ } \mu\text{L}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaF}$; najnižšia krivka: pipetované $700 \text{ } \mu\text{L}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaF}$. Polarizačná rýchlosť 100 mV s^{-1} . Signál pozadia bol odpočítaný.

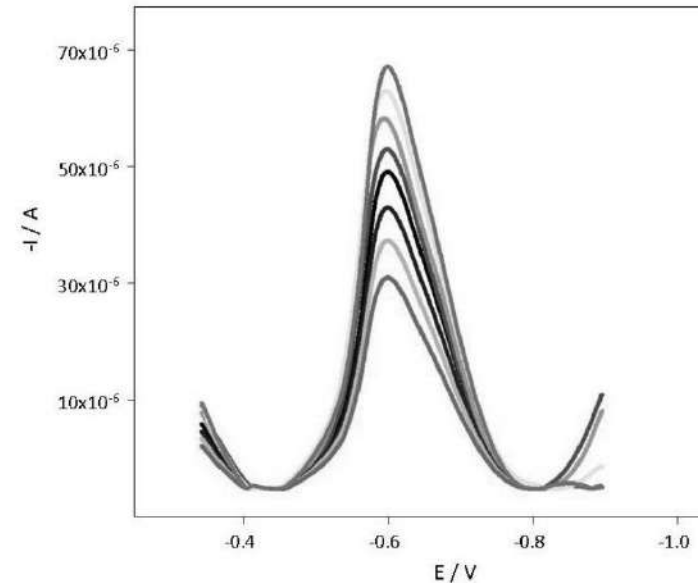
Parametre kalibračnej krivky:

$$A = 3,91 \times 10^{-7} \text{ A}$$

$$B = 6,39 \times 10^{-4} \text{ A L mol}^{-1}$$

$$R^2 = 0,998$$

$$\text{LOD} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$



Obr. 8 Vplyv LSV odozvy BDD elektródy pre redukciiu Fe (III) od prídavkov fluoridu. Roztok objemu 20 mL obsahoval $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3$ v $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. Najvyššia krivka bola zaznamenaná bez prídavku fluoridu, nižšie krivky: pipetované $5 \text{ } \mu\text{L}$ $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaF}$; najnižšia krivka: pipetované $35 \text{ } \mu\text{L}$ $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaF}$. Polarizačná rýchlosť 100 mV s^{-1} . Signál pozadia bol odpočítaný.

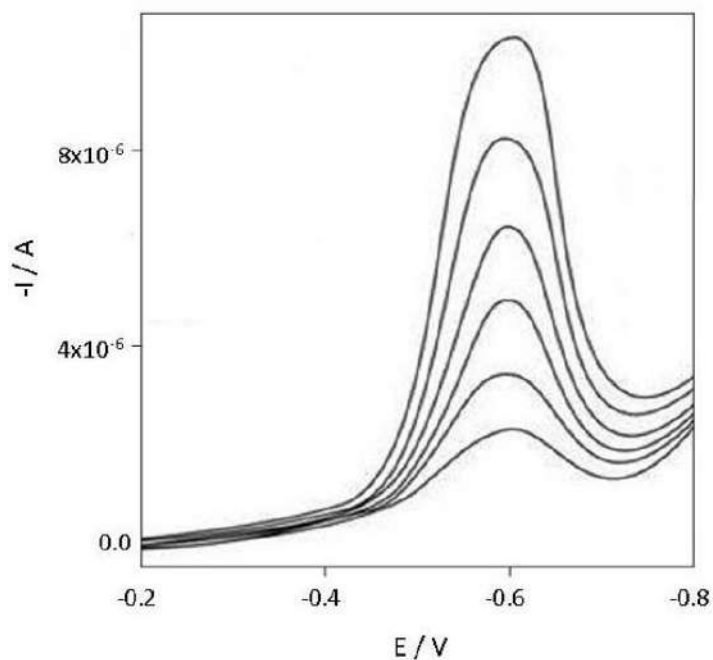
Parametre kalibračnej krivky:

$$A = 7,4 \times 10^{-6} \text{ A}$$

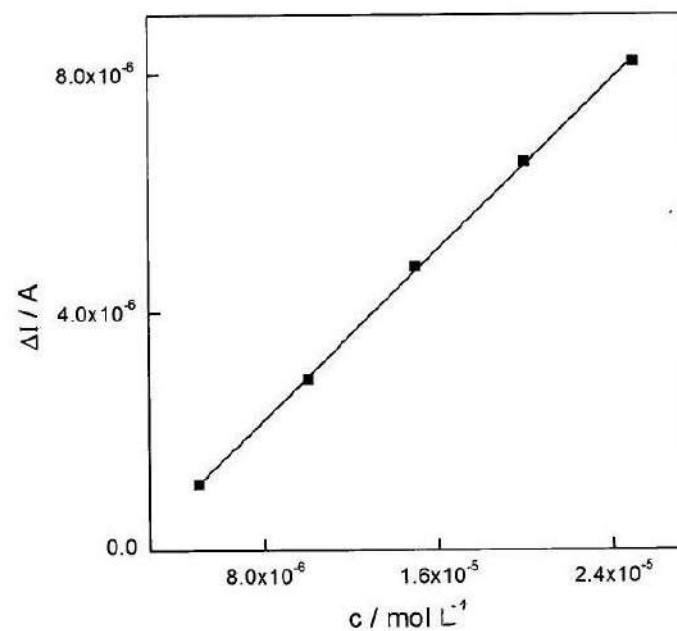
$$B = 0,42 \text{ A L mol}^{-1}$$

$$R^2 = 0,994$$

$$\text{LOD} = 5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$



(A)



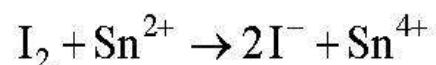
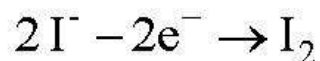
(B)

Obr. 9 (A) SW voltampéromy 1×10^{-5} mol L⁻¹ FeCl₃ v 0,2 mol L⁻¹ NaCl na BDD elektróde s rozličnými koncentraciami fluoridu. Najvyššia krivka: bez fluoridu 0, nižšie krivky: 0,5; 1; 1,5; 2; a najnižšia krivka: $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ F⁻. Optimalizované SWV parametre: frekvencia - 25 Hz, amplitúda pulzu - 50 mV a potenciálový krok - 5 mV. (B) Kalibračná krivka experimentu opísaného na obr. 9 A.

•

Stanovenie cínu v kordoch pneumatík využitím redoxného systému $I_2/2I^-$

Princíp metódy – elektrochemická generácia jódu z jodidu a následná oxidácia Sn(II) na Sn(IV)



Základné elektrolyty ($c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$)

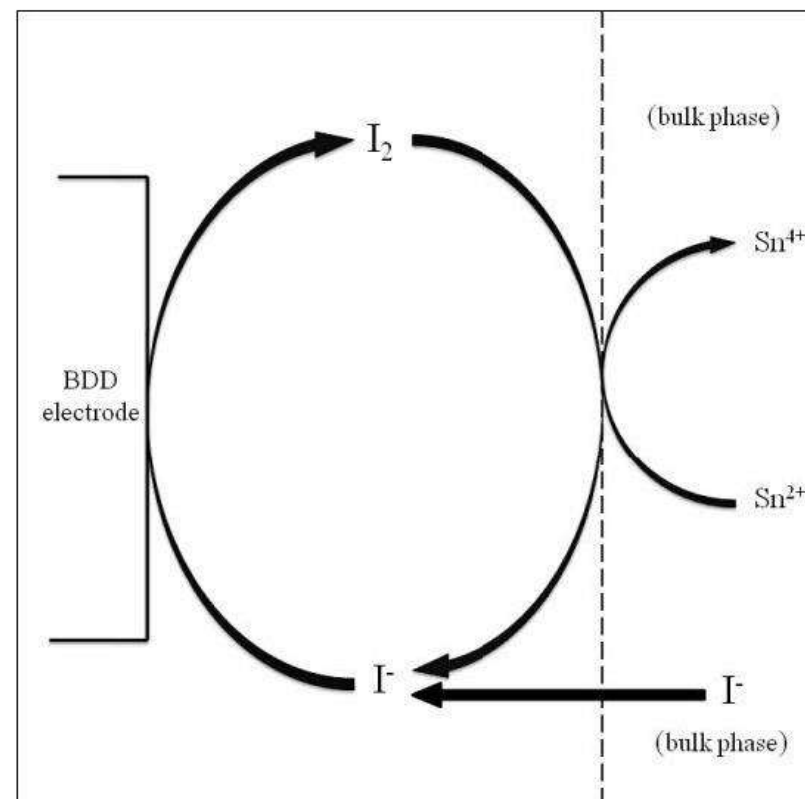
-HCl (pH=1), HClO₄ (pH=1)

-H₃PO₄ (pH=1,7), NaH₂PO₄·H₂O (pH=4,6),

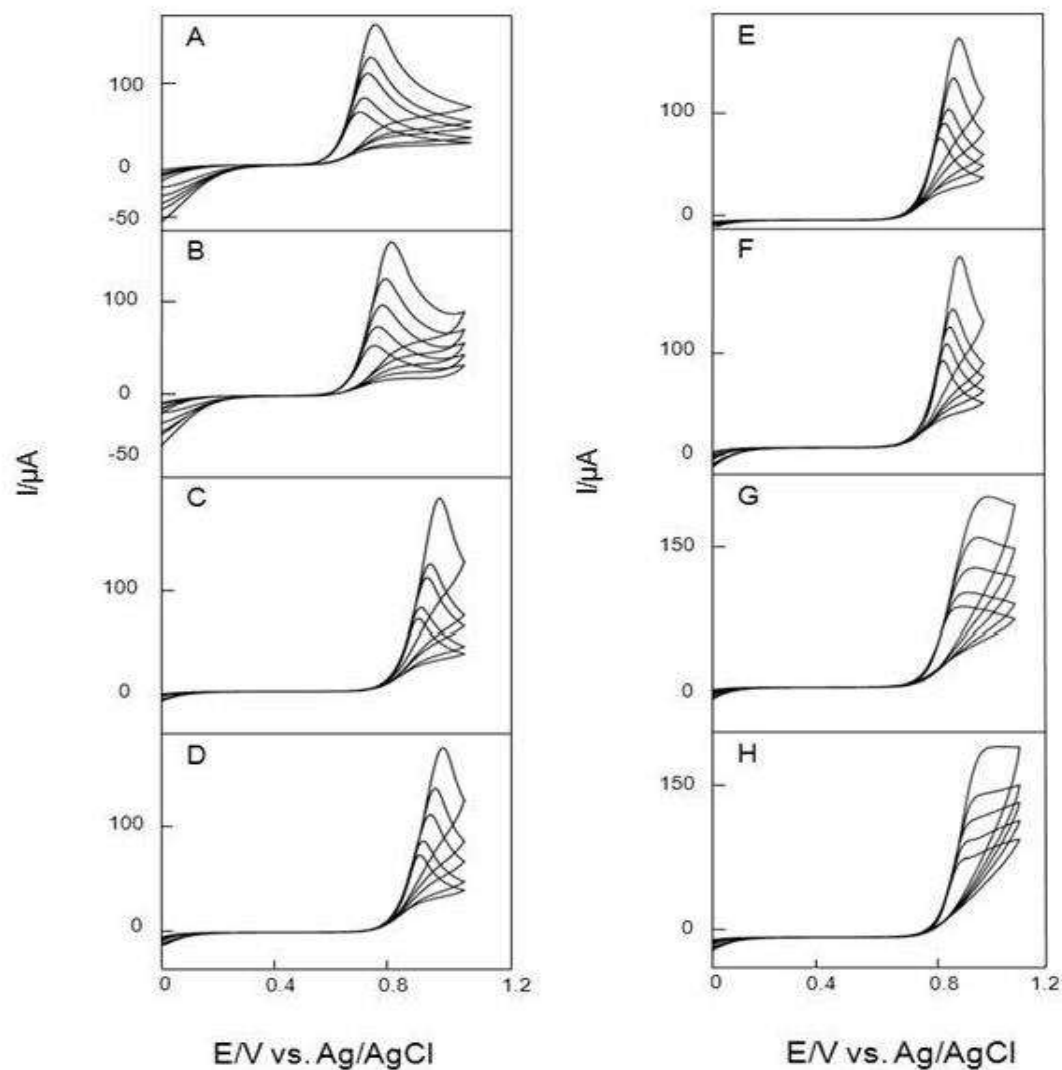
-ABS (pH=4,7), KCl (pH=7)

-NaHCO₃ (pH=8,3) a Na₂HPO₄·12H₂O (pH=9,8)

Reálne vzorky – bronzы na výrobu pneumatikových kordov



Obr. 10 – Princíp navrhovanej metódy na detekciu Sn(II) na BDD elektróde



Obr. 11 – Cyklické voltampérogramy 5×10^{-3} mol L⁻¹ roztoku KI v rôznych základných elektrolytoch (0,1 mol L⁻¹) na BDD elektróde s polarizačnou rýchlosťou 25, 50, 100, 150, 300 mV s⁻¹. A-HClO₄, B-HCl, C-H₃PO₄, D-NaH₂PO₄, E-octanový tlmivý roztok, F-KCl, G-NaHCO₃, H-Na₂HPO₄.

Kinetika prenosu náboja

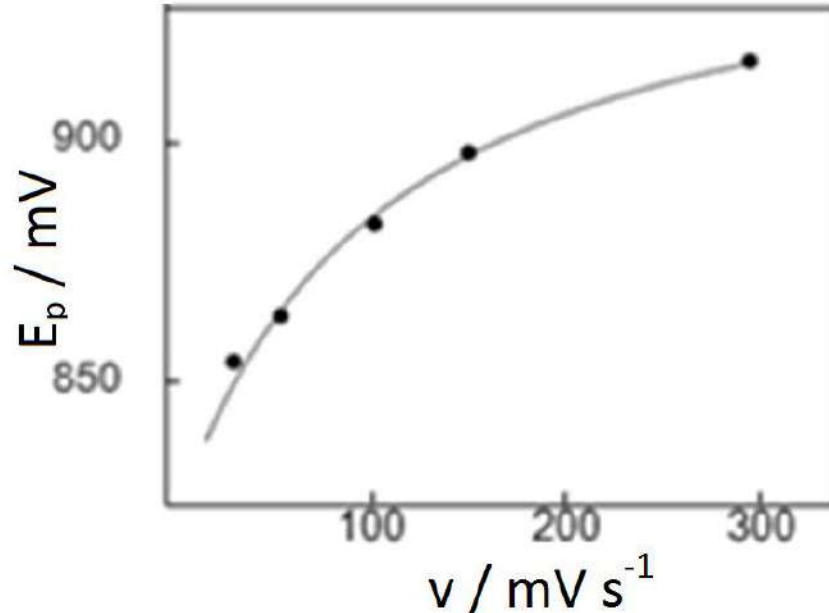
Koeficient prenosu náboja α vypočítaný podľa kritéria:

$$|E_p - E_{1/2}| = \frac{47.7}{\alpha z} \text{ mV} \text{ pri } 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Štandardná heterogénna rýchlostná konštanta (k^0) vypočítaná podľa rovnice:

$$E_p = E^{\circ'} + \frac{RT}{\alpha z F} \left[0.78 + \ln \frac{D^{1/2}}{k^0} + \ln \left(\frac{\alpha z F v}{RT} \right)^{1/2} \right]$$

Difúzny koeficient jodidu vo vode $D = 2,05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$



Obr. 12 Závislosť potenciálu píku $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ roztoku KI v $0,1 \text{ mol. L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ od polarizačnej rýchlosti na BDD elektróde.

Tabuľka 2:

Údaje charakterizujúce prenos náboja pre oxidáciu jodidu na elektróde z diamantu dopovaného bórom pre rôzne základné elektrolyty s koncentráciou 0,1 mol L⁻¹.

elektrolyt	α	SD_{α}	$E^{0'}$ [V]	$SD_E^{0'}$ [V]	k^0 [10 ³ cm s ⁻¹]
HClO ₄	0,46	0,01	0,652	0,004	4,1
HCl	0,35	0,01	0,690	0,004	2,9
H ₃ PO ₄	0,58	0,03	0,843	0,003	4,6
NaH ₂ PO ₄	0,53	0,02	0,829	0,004	2,3
ABS*	0,57	0,02	0,831	0,005	2,7
KCl	0,56	0,02	0,835	0,007	3,8
NaHCO ₃	0,37	0,01	0,898	0,005	2,2
Na ₂ HPO ₄	0,52	0,02	0,875	0,006	2,6

*octanový tlmivý roztok

Stanovenie striebra v komerčných produktoch elektrochemickou rozpúšť'acou analýzou pri zníženom potenciáli v prítomnosti tiosíranových iónov

Detekcia striebra

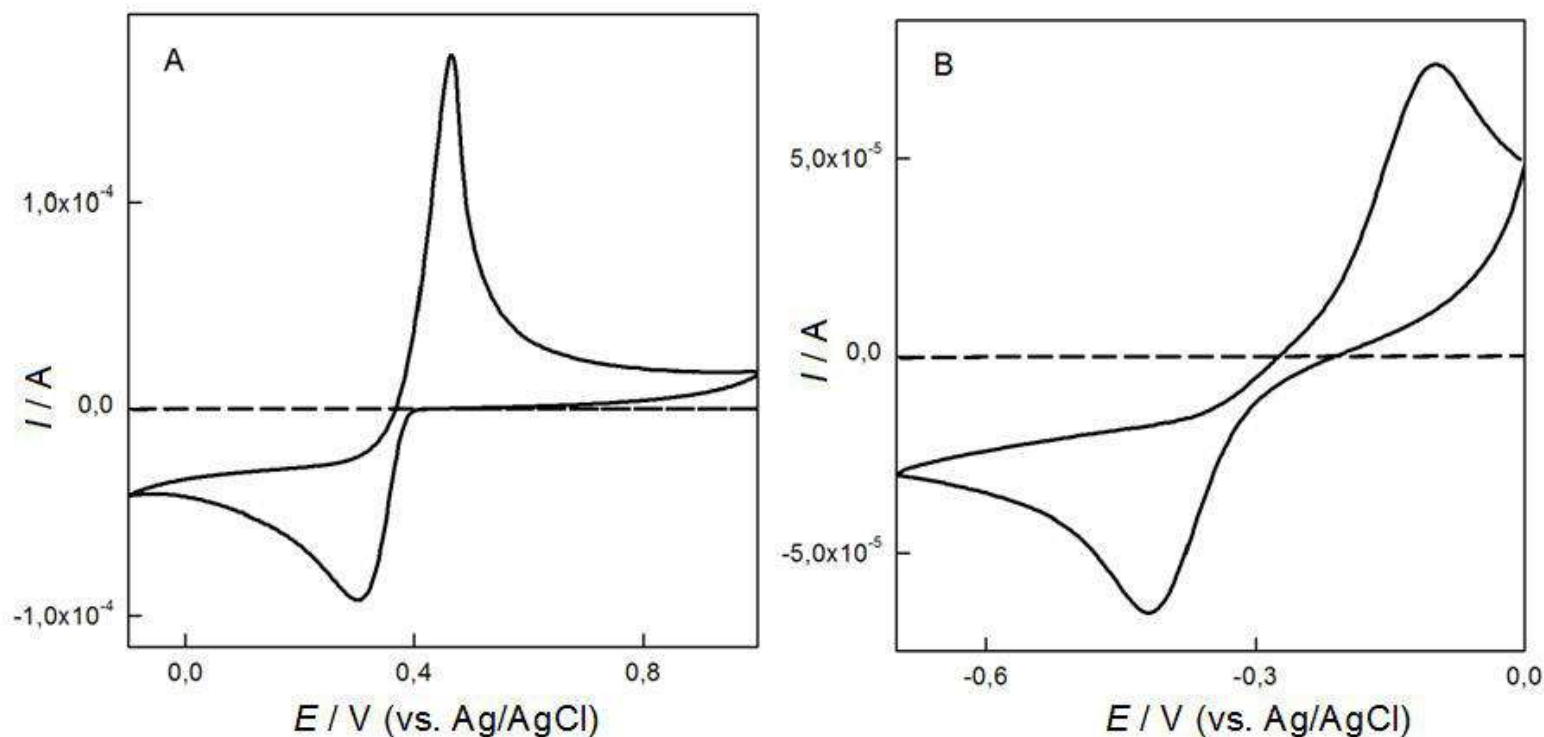
- Striebro je analyt, ktorý sa rozpúšť'a pri zníženom potenciáli za prítomnosti tiosíranových iónov.
- môže byť kombinovaná s chemickou reakciou, ktorá posúva rozpúšť'ací signál striebra ku negatívnejšiemu potenciálu, aby sa eliminovali možné interferencie

Základné elektrolyty – HNO_3 (0,1 mol L⁻¹)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 mol L⁻¹)

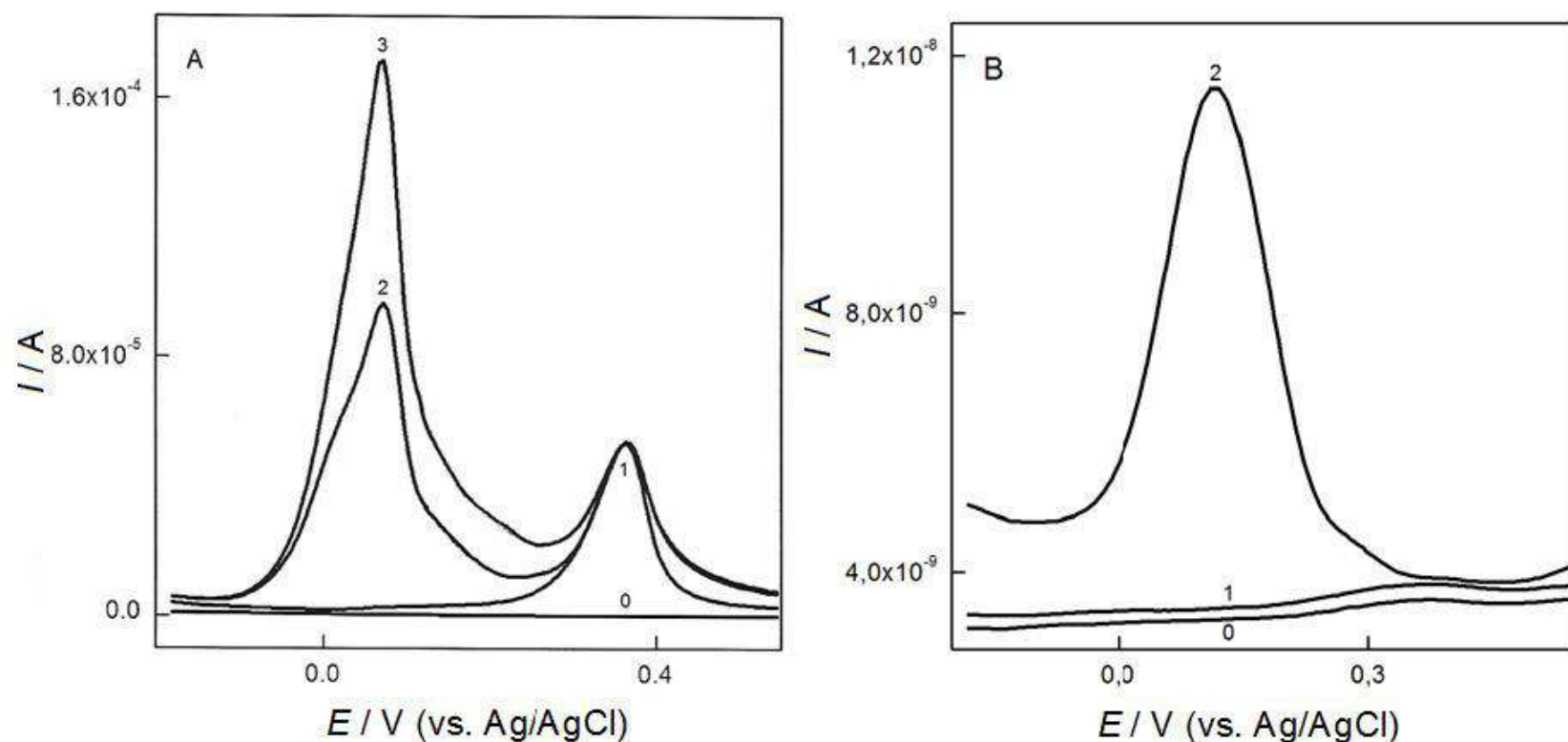
Reálne vzorky – komerčné produkty (nosový sprej, tonikum na pokožku krku, mydlo)

Elektrochemické správanie striebra na povrchu BDD elektródy



Obr. 13 Porovnanie cyklických voltampérogramov Ag^+ v rozličných roztokoch. A: Cyklické voltampérogramy $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ roztoku AgNO_3 v $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ (plná čiara) a $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ (prerušovaná čiara) na BDD elektróde pri polarizačnej rýchlosti 50 mV s^{-1} . B: Cyklické voltampérogramy $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ roztoku AgNO_3 v $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (plná čiara) a $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (prerušovaná čiara) na BDD elektróde pri polarizačnej rýchlosti 50 mV s^{-1}

Interferenčná štúdia



Obr. 14 Vyšetovanie vplyvu interferujúcich zlúčenín na detekciu Ag. DPASV parametre: polarizačná rýchlosť 10 mV s^{-1} , modulačná amplitúda 40 mV , modulačný čas 40 ms , potenciál depozície $-0,18 \text{ V vs. Ag / AgCl}$, čas depozície 240 s a rýchlosť miešania 250 ot / min . A: (0) DPAS voltampérogramy $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, (1) $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ roztok AgNO_3 v $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, (2) $2,5 \mu\text{L}$ prídavok $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ a (3) $5 \mu\text{L}$ prídavok $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ na BDD elektróde. B: (0) DPAS voltampérogramy $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$, (1) $5 \mu\text{L}$ prídavok $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ glukózy a (2) $10 \mu\text{L}$ prídavok $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ na BDD elektróde.

Štúdium a analytické využitie oxidácie a redukcie omeprazolu (OMZ) na elektróde z diamantu dopovaného bórom

Detekcia omeprazolu

- omeprazol je katodicky aj anodicky elektroaktívna molekula

Základné elektrolyty (0,1 mol L⁻¹) s pH:

3 - NaH₂PO₄ · H₂O + H₃PO₄

5 - NaH₂PO₄ · H₂O + Na₂HPO₄ · 12H₂O + H₃PO₄

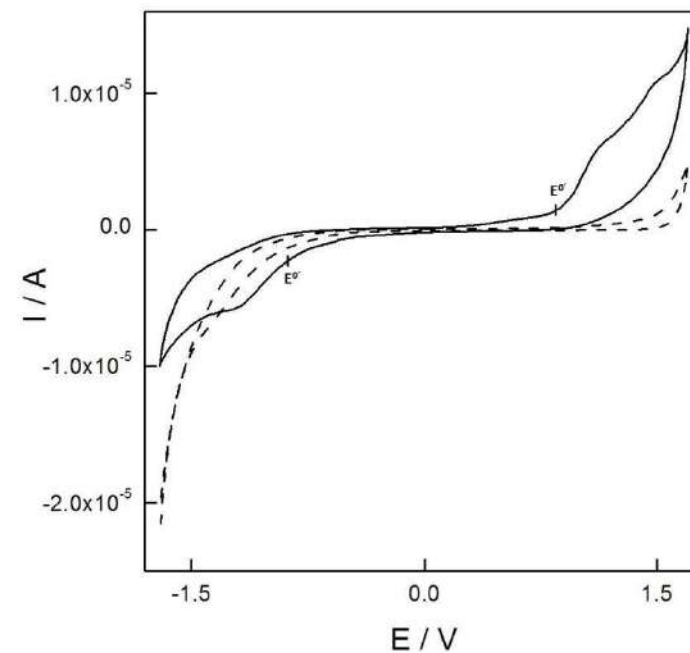
7 - NaH₂PO₄ · H₂O + Na₂HPO₄ · 12H₂O; KCl

8 - NaH₂PO₄ · H₂O + Na₂HPO₄ · 12H₂O

9 - NaH₂PO₄ · H₂O + Na₂HPO₄ · 12H₂O + NaOH

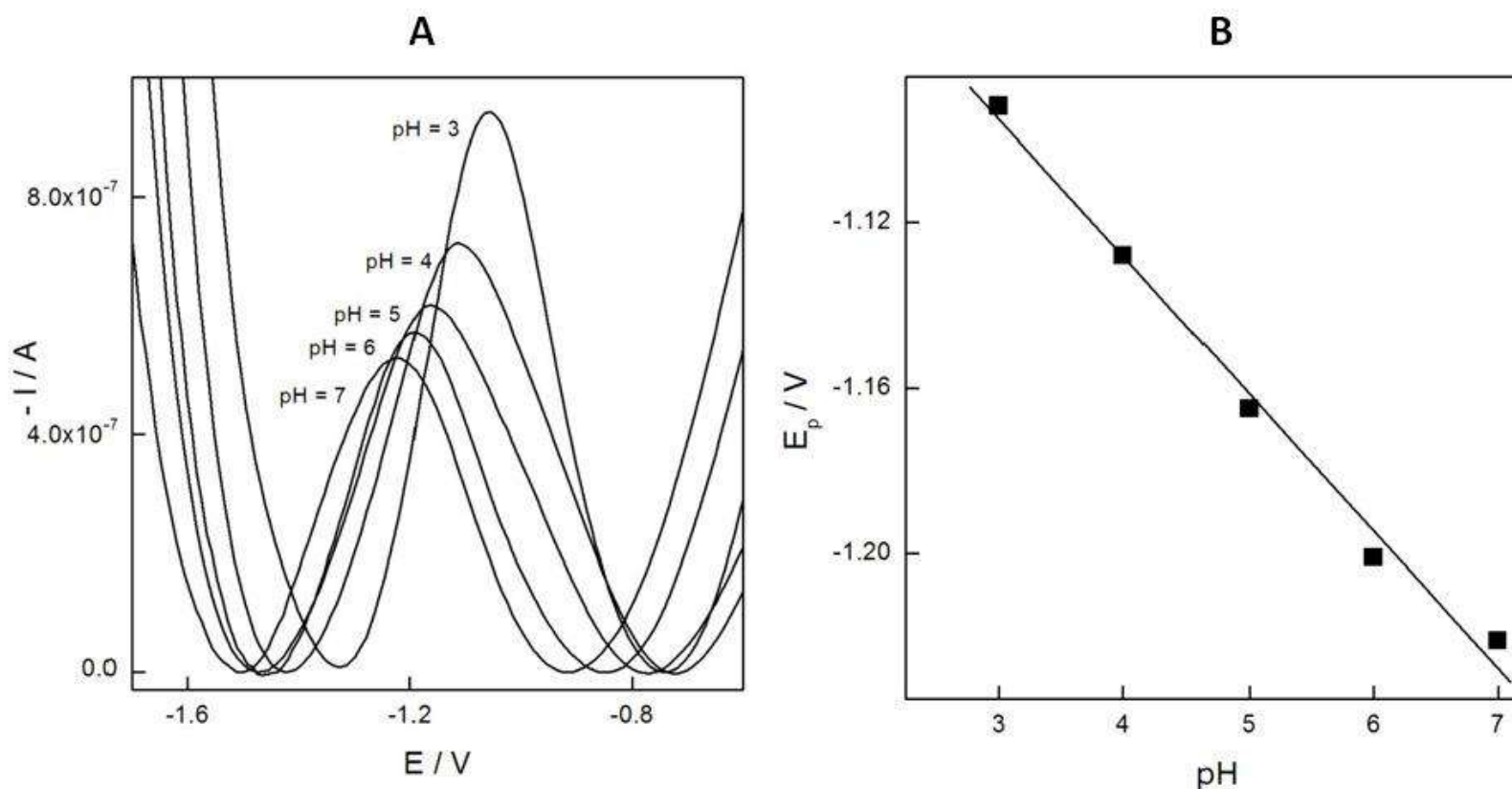
10 - Na₂HPO₄ · 12H₂O + NaOH; Na₂B₄O₇ · 10H₂O

Reálne vzorky – farmaceutické prípravky ľudský moč



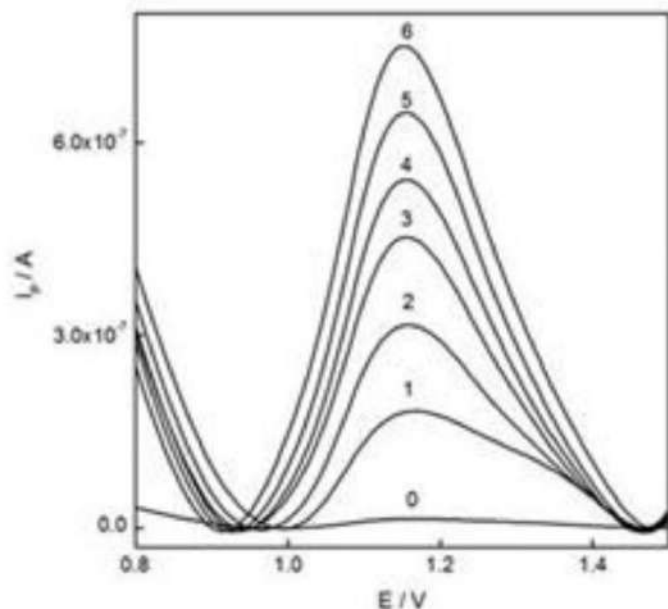
Obr. 15 - Cyklický voltampérogram $1,2 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ roztoku OMZ v 0,1 mol L⁻¹ PBS s pH=3 (plná čiara) a PBS s pH=3 (prerušovaná čiara) na BDD elektróde pri polarizačnej rýchlosti 50 mV s⁻¹.

Voľba vhodného pH



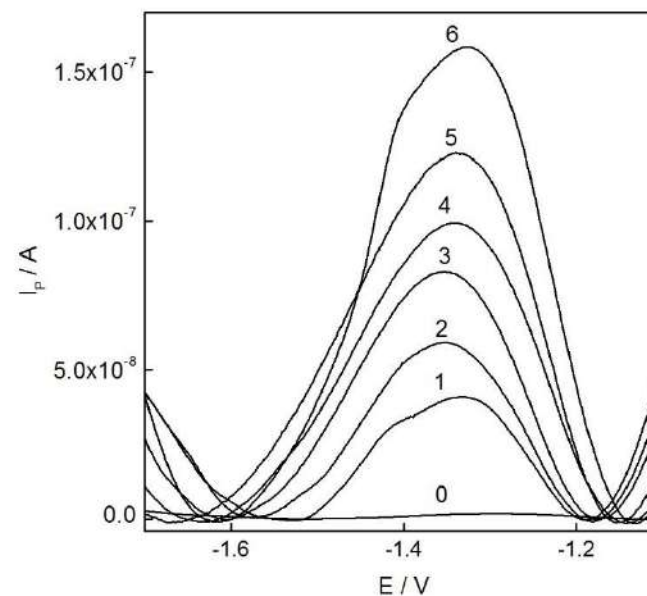
Obr. 16 A: LS voltampérogramy redukcie $1,2 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} roztoku omeprazolu pri rôznych hodnotách pH $0,1$ mol L^{-1} základného elektrolytu (PBS s hodnotami pH 3, 4, 5, 6, 7). Polarizačná rýchlosť 25 $mV s^{-1}$ na BDD elektróde. Pozadie bolo odpočítané. B: Závislosť potenciálu redukčného píku $1,2 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} roztoku omeprazolu pri rôznych hodnotách pH $0,1$ mol L^{-1} základného elektrolytu na báze zmesi Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 and H_3PO_4 na BDD elektróde. Polarizačná rýchlosť 25 $mV s^{-1}$. Pozadie bolo odpočítané.

Analytické charakteristiky oxidácie a redukcie OMZ



Obr. 17 SW voltampérogramy oxidácie OMZ na BDD elektróde – 5 μL prídavky $5,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ roztoku OMZ v $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS s $\text{pH} = 10$.

Koncentrácie OMZ: (0) 0, (1) $1,2 \times 10^{-6}$, (2) $2,3 \times 10^{-6}$, (3) $3,5 \times 10^{-6}$, (4) $4,6 \times 10^{-6}$, (5) $5,7 \times 10^{-6}$, (6) $6,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Parametre: potenciálový krok 5 mV, modulačná amplitúda 50 mV a frekvencia 25 Hz. Pozadie odpočítané.



Obr. 18 DP voltampérogramy redukcie OMZ na BDD elektróde – 10 μL prídavky $5,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ roztoku OMZ v $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS s $\text{pH} = 3$.

Koncentrácie OMZ: (0) 0, (1) $2,3 \times 10^{-6}$, (2) $4,6 \times 10^{-6}$, (3) $6,9 \times 10^{-6}$, (4) $9,3 \times 10^{-6}$, (5) $1,2 \times 10^{-5}$, (6) $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Parametre: polarizačná rýchlosť 25 mV s^{-1} , modulačná amplitúda 100 mV a modulačný čas 50 s. Pozadie odpočítané.

Tab. 3 Parametre kalibračných kriviek

	A [A]	B [A L mol ⁻¹]	R ²	LOD [mol L ⁻¹]
oxidácia	$8,70 \times 10^{-8}$	0,1	0,996	$9,1 \times 10^{-8}$
redukcia	$1,51 \times 10^{-8}$	0,01	0,987	$9,1 \times 10^{-7}$

Elektróda z diamantu dopovaného bórom ako voltampérometrický sensor pre cetirizín

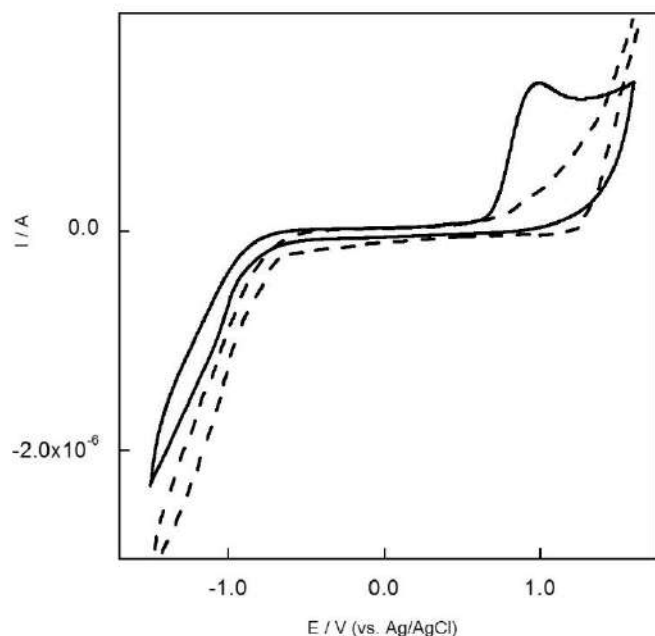
Detekcia cetirizínu

- cetirizín dihydrochlorid (CTZ) patrí do skupiny antihistaminík druhej generácie založený na piperazíne
- prvý krát na BDD elektróde

Základné elektrolyty

- 0,1 mol L⁻¹ PBS s pH = 2, 4, 6, 7, 8

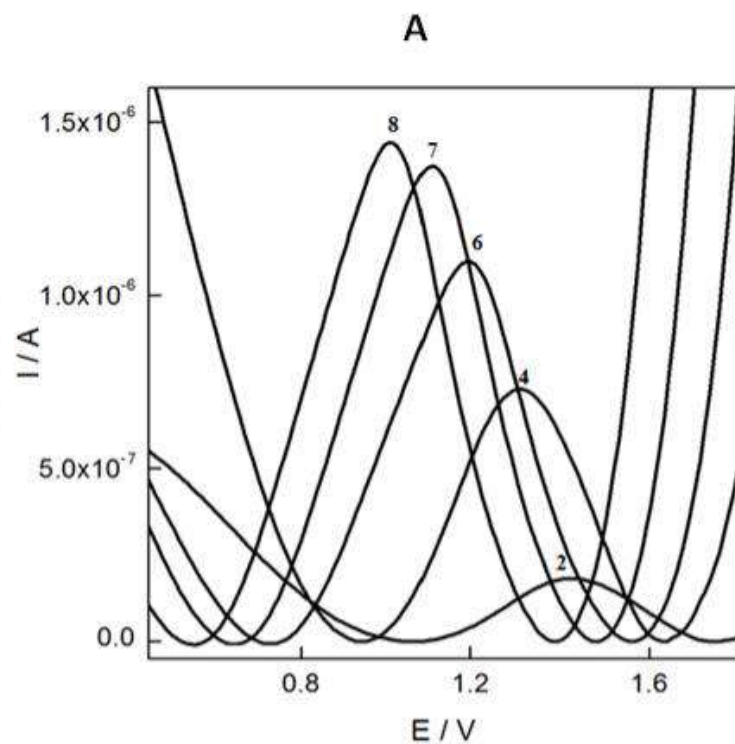
Reálne vzorky – farmaceutické prípravky, ľudský moč



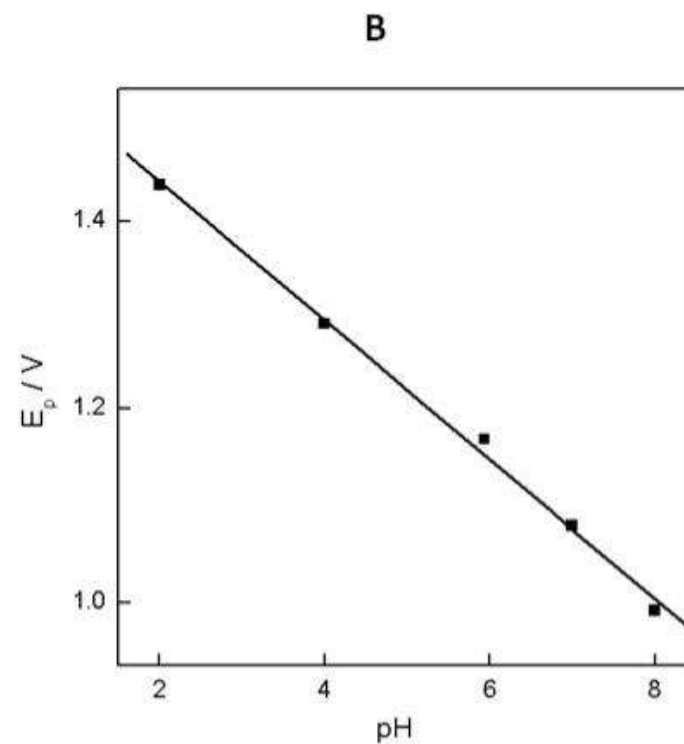
Elektrochemické správanie CTZ na BDDE

Obr. 19 Cyklické voltampérogramy 1 × 10⁻³ mol L⁻¹ roztoku CTZ v 0,1 mol L⁻¹ PBS s pH = 8 (plná čiara), 0,1 mol L⁻¹ PBS s pH = 8 (prerušovaná čiara) na BDD elektróde pri polarizačnej rýchlosti 50 mV s⁻¹.

Voľba vhodného pH

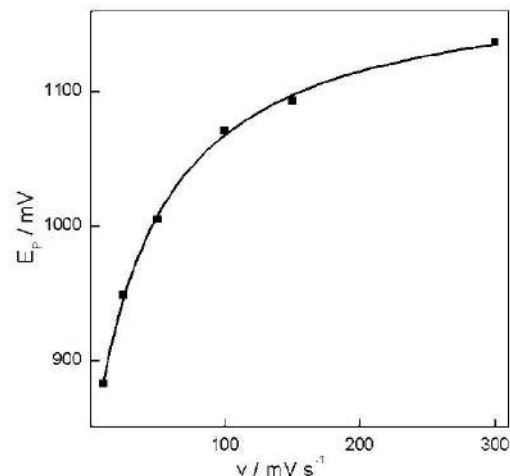


Obr. 20A LS voltampérogramy oxidácie 1×10^{-3} mol L^{-1} roztoku CTZ merané pri rôznych pH hodnotách 0,1 mol L^{-1} PBS (pH = 2, 4, 6, 7, 8) pri polarizačnej rýchlosti 50 mV s^{-1} . Pozadie bolo odpočítané.



Obr. 20B Závislosť LSV anodického potenciálu piku 1×10^{-3} mol L^{-1} roztoku CTZ od pH hodnôt 0,1 mol L^{-1} PBS (pH = 2, 4, 6, 7, 8) pri polarizačnej rýchlosti 50 mV s^{-1} . Pozadie bolo odpočítané. Parametre kalibračnej krivky: $A = 1,544 \text{ V}$, $B = 0,0662 \text{ V}$, $s_A = 1,34 \times 10^{-2} \text{ V}$, $s_B = 2,3 \times 10^{-3} \text{ V}$, $R^2 = 0,998$.

Kinetika prenosu náboja



$$E_p = A + \frac{Bv}{C + v} \quad A = E^{0'}$$

Obr. 21 Závislosť LSV anodického potenciálu píku $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ roztoku CTZ v $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PBS (pH = 8) od polarizačnej rýchlosti (10, 25, 50, 100, 150, 300 mV s^{-1}) na BDDE.

Tabuľka 4. Údaje charakterizujúce prenos náboja pre oxidáciu cetirizínu na elektróde z diamantu dopovaného bórom v rôznych základných elektrolytoch s koncentráciou $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

elektrolyt	α	SD_α	$E^{0'}$ [V]	$SD_{E^{0'}}$ [V]	k^0 [10^4 cm s^{-1}]
A	0,18	0,01	1,310	0,003	2,33
B	0,20	0,01	1,157	0,005	2,22
C	0,25	0,02	1,000	0,010	2,18
D	0,30	0,02	0,821	0,009	1,40

A-PBS pH = 2, B-PBS pH = 4, C-PBS pH = 6, D-PBS pH = 8

Závery

Vyvinuli sme jednoduchú metódu pre stanovenie zinku

- mechanizmus depozície – optická a AFM mikroskopia
- DPASV technika s $\text{LOD} = 4,7 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$
- selektívna – bez vplyvu interferentov (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} a Cd^{2+})

Vyšetrilo sa elektrochemické správanie antimónu na BDD elektróde

- špeciácia Sb - stanovenie Sb(III) a celkovej koncentrácie antimónu, z čoho sa potom stanoví koncentrácia elektroinaktívneho Sb(V)
- interferencia - As(III) – eliminácia v NaH_2PO_4 s prídavkom EDTA

Prispeli sme k rozvoju reakčnej elektrochémie kombinovanej s BDD elektródou

- Metóda využíva tvorbu elektroinaktívnych flouridokomplexov $[\text{FeF}_6]^{3-}$ a $[\text{CeF}_6]^{2-}$ znižujúcich difúzny prúd voľného kovu na BDD elektróde
- dynamická technika, rýchlejšia a presnejšia alternatíva oproti ISE analýze
- pomocou redoxného systému $\text{I}_2/2\text{I}^-$ sa jód elektrochemicky generuje z jodidu a následne reaguje s Sn(II) v difúznej vrstve pracovnej elektródy
- Elektrogenerácia I_2 charakterizovaná:
 - $\alpha = 0,58 - 0,35$
 - $k^0 = 4,6 - 2,2 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$
 - $E^{0'}$ - pozitívny posun so vzrastom pH (0,65 – 0,90)
- rýchlejšia a lacnejšia alternatíva k optickým metódam

Možná aplikácia aj v stripping analýze

- Možná interferencia – posun rozpúšťacieho signálu striebra (pri citlivosti zníženej o dva poriadky) smerom k negatívnejším potenciálom komplexovaním strieborných iónov s iónmi $S_2O_3^{2-}$ (z $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2S_2O_3$ ako základného elektrolytu)

Čo sa týka stanovenia organických látok

- *Oxidácia OMZ*
 - Kinetika prenosu náboja:
 - $E^{0'}$ - negatívny posun so vzrastom pH (1,07 – 0,89 V) - mechanizmus
- *Redukcia OMZ*
 - Kinetika prenosu náboja:
 - $E^{0'}$ - negatívny posun so vzrastom pH (-0,95 do -1,18 V) -mechanizmus

Tieto procesy sú ovplyvnené hodnotou pH roztoku a sú limitované difúziou.

- vývin jednoduchej elektroanalytickej metódy pre detekciu CTZ vo farmaceutických prípravkoch a ľudskom moči na nemodifikovanej BDD elektróde
- Kinetika prenosu náboja je ireverzibilná
- $E^{0'}$ - negatívny posun so vzrastom pH (1,310 – 0,821 V) – mechanizmus
- LOD = $1,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$

Ďakujem za pozornosť

Úvod do protolytických rovnováh

Peter Tomčík

Katedra chémie a fyziky, Pedagogická fakulta, Katolícka univerzita v Ružomberku, Hrabovská cesta 1, 034 01 Ružomberok, Slovenská Republika.
e-mail: peter.tomcik@ku.sk

Úvod do protolytických rovnováh

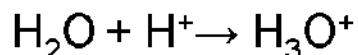
- súvisia s prenosom protónu H^+ .
- nestabilná častica
- okamžite viaže na jednu, alebo viac molekúl vody a tvorí oxóniový kation H_3O^+ , alebo zložitejšie kationy.
- v analytickej chémii sa zvykne písať pre jednoduchosť iba H^+ .

Podľa vzťahu k protónu sa rozpúšťadlá rozdeľujú na:

- protofilné** – viažu protón (napr. kvapalný amoniak NH_3)
- protogénne**- uvoľňujú protón (napr. ľadová kyselina octová CH_3COOH)
- aprotné**- nemajú nijaký vzťah k protónu a ani ho sami neobsahujú (napr. tetrachlórmetán CCl_4)
- amfiprotné** - môžu protón prijať aj odovzdať (napr. voda H_2O)

Najčastejším rozpúšťadlom v analytickej chémii je voda - amfiprotné rozpúšťadlo

môže protón prijať



alebo ho uvoľniť



uvažujme, že voda disociuje podľa tejto rovnice, ak sú aktivné koeficienty rovné jednej, rovnovážna konštanta sa vyjadří takto

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \times 10^{-16}$$

Rovnovážna koncentrácia vody $[H_2O]$ je $1000/18$ t.j. $55,56$ mol/l a úpravou dostaneme vzťah pre iónový súčin vody

$$K_v = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

Pri konštantnej teplote je súčin rovnovážnych koncentrácií $[H^+]$ a hydroxylových aniónov $[OH^-]$ konštantný a pri 25 °C sa rovná práve hodnote 1×10^{-14} .

- prebytok $[H^+]$ iónov – kyslý roztok
- prebytok $[OH^-]$ iónov - zásaditý roztok
- ak $[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ - je neutrálny roztok.

-Sorensen v roku 1909 vodíkový exponent pH

$$pH = -\log a(H_3O^+) = -\log a(H^+)$$

$$pH = -\log (\gamma \cdot [H_3O^+]) = -\log(\gamma [H^+])$$

kde γ je príslušný aktivitný koeficient.

Pri nízkych koncentráciách sa aktivitné koeficienty blížia k jednotke

$$pH = -\log [H^+]$$

výpočet $[H^+]$ je veľmi komplikovaný.

- napíšu rovnovážne chemické rovnice
- zistí sa aké častice (katióny, anióny a molekuly) sa nachádzajú v danom roztoku.
- nájde rovnaký počet rovníc, čo zabezpečuje riešiteľnosť systému.
- komplikované riešenie
- vzťahy pre výpočet pH len pre často používané a jednoduché protolytické systémy

Protolytické rovnováhy v roztoky silných protolytov

- vychádzame z Arrheniovej teórie
- silný protolyt je vo svojom vodnom roztoku úplne disociovaný
- disociáciou poskytne H^+ ióny - silná kyselina
- alebo ióny OH^- - silná zásada.

a) roztok silnej jednosýtnej kyseliny

napr. HCl je úplne disociovaná



časť rozpúšťadla je takisto disociovaná



na rovnováhe sa budú zúčastňovať tieto častice:

katióny: $[H^+]$

anióny: $[OH^-]$, $[Cl^-]$

$[H^+]$ pochádza z vody aj kyseliny

$[OH^-]$ len z vody

$[Cl^-]$ len z kyseliny.

-Neuvažujeme [HCl] ani [H₂O] .

-Na popis rovnováhy potrebujeme teda tri rovnice

1. Ak je kyselina chlorovodíková úplne disociovaná, platí [HCl] = 0 a rovnovážna koncentrácia chloridových aniónov sa rovná analytickej koncentrácii HCl

$$[\text{Cl}^-] = c_{\text{HCl}}$$

2. roztok je elektroneutrálny $\sum_{i=1}^n c_i z_i = 0$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

po dosadení dostaneme

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + c_{\text{HCl}}$$

3. Iónový súčin vody musí ostať zachovaný a preto pre [OH⁻] platí

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_v}{[\text{H}^+]}$$

po dosadení dostaneme

$$[\text{H}^+] = \frac{K_v}{[\text{H}^+]} + c_{\text{HCl}}$$

Výpočet smeruje ku kvadratickej rovnici v normovanom tvare

$$[\text{H}^+]^2 - c_{\text{HCl}}[\text{H}^+] - K_v = 0$$

a rovnovážna koncentrácia $[\text{H}^+]$ sa vypočíta podľa vzťahu

$$[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{HCl}} + \sqrt{c_{\text{HCl}}^2 + 4K_v}}{2}$$

-exaktný vzťah pre výpočet $[\text{H}^+]$

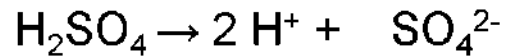
Ak $[\text{OH}^-]$ je omnoho menšie ako c_{HCl} dostaneme známy jednoduchý vzťah

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}}$$

Ak je koncentrácia $c_{\text{HCl}} < 10^{-6}$ mol/l, hodnota pH získaná použitím tejto rovnice je zo zásaditej oblasti, čo svedčí, že chyba určenia $[\text{H}^+]$ je veľká.

b) roztok silnej dvojsýtnej kyseliny

Ak máme dvojsýtnu silnú kyselinu (napr. H_2SO_4 , alebo H_2CrO_4), predpokladá sa, že je úplne disociovaná do druhého stupňa podľa tejto rovnice



V roztoku nie sú prítomné nedisociované molekuly H_2SO_4 ani hydrogensíranové ióny a platí

$$[\text{SO}_4^{2-}] = c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

Potom podmienka elektroneutrality sa môže vyjadriť ako

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + 2 [\text{SO}_4^{2-}]$$

po dosadení z predchádzajúcich rovníc dostaneme

$$[\text{H}^+] = K_{\text{V}}/[\text{H}^+] + 2 c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

Čo je exaktná kvadratická rovnica

$$[\text{H}^+]^2 - 2 c_{\text{H}_2\text{SO}_4} [\text{H}^+] - K_V = 0$$

ktorej riešenie je

$$[\text{H}^+] = [2c_{\text{H}_2\text{SO}_4} + \text{SQRT}(4 c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2 + 4 K_V)]/2$$

ak je koncentrácia H_2SO_4 väčšia ako $1 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$ možno rovnovážnu koncentráciu protónov vypočítať podľa jednoduchého vzťahu

$$[\text{H}^+] = 2 c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

c) roztok silnej jednosýtnej zásady

Silnými jednosýtnymi zásadami sú silné alkalické hydroxidy napr. NaOH a KOH. Podľa Arrheniovej teórie vo vodnom roztoku úplne disociujú podľa rovnice



Vo vodnom roztoku budú mať vplyv na rovnováhu ióny H^+ pochádzajúce z disociácie vody, Na^+ pochádzajúce z disociácie silného hydroxidu a ióny OH^- , ktoré pochádzajú aj z vody aj z hydroxidu.

V systéme nebudú prítomné nedisociované molekuly NaOH, lebo zásada je úplne disociovaná a nedisociované molekuly vody nebudú mať vplyv na rovnováhu.

Potrebujeme podobne ako v predchádzajúcich prípadoch tri rovnice.

1. z úplnej disociácie silnej zásady vyplýva podmienka

$$[\text{Na}^+] = c_{\text{NaOH}}$$

2. Iónový súčin vody musí ostať zachovaný

$$K_v = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

3. podmienka elektroneutrality roztoku

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

po dosadení z predchádzajúcich rovníc dostaneme kvadratickú rovnicu

$$c_{\text{NaOH}} + [\text{H}^+] = K_V/[\text{H}^+]$$

ktorú upravíme na normovaný tvar

$$[\text{H}^+]^2 + c_{\text{NaOH}} [\text{H}^+] - K_V = 0$$

pre $[\text{H}^+]$ platí

$$[\text{H}^+] = [-c_{\text{NaOH}} + \text{SQRT}(c_{\text{NaOH}}^2 + 4 K_V)]/2$$

Rovnice sú exaktnými vzťahmi, ak je koncentrácia silnej jednosýtnej zásady vyššia ako $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ možno $[\text{H}^+]$ oproti c_{NaOH} zanedbať a rovnica nadobudne tvar

$$c_{\text{NaOH}} = K_V/[\text{H}^+]$$

A úpravou dostaneme jednoduchý vzťah pre výpočet $[\text{H}^+]$ silnej jednosýtnej zásady

$$[\text{H}^+] = K_V/c_{\text{NaOH}}$$

d) roztok silnej dvojsýtnej zásady

Silnou dvojsýtnou zásadou je napr. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
Tieto látky disociujú úplne až do druhého stupňa podľa rovnice



Na popis rovnováhy potrebujeme tri rovnice, pretože tri druhy iónov sa zúčastňujú rovnováhy.

Prvé dve rovnice sú analogické rovniciam ktoré sme si odvodili pre silné jednosýtne zásady.

1. z úplnej disociácie silnej dvojsýtnej zásady vyplýva podmienka

$$[\text{Ca}^{2+}] = c_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$$

2. pre rovnovážnu koncentráciu hydroxylových iónov platí

$$[\text{OH}^-] = K_v / [\text{H}^+]$$

3. podmienka elektroneutrality roztoku bude vyzerat' inak, pretože ión Ca^{2+} je dvojmocný.

$$2 [\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

po dosadení z predchádzajúcich rovníc dostaneme kvadratickú rovnicu, ktorá je tak ako v predchádzajúcich prípadoch exaktným vzťahom pre výpočet $[H^+]$ v roztoku silnej dvojsýtnej zásady

$$2 c_{\text{ca(OH)}_2} + [H^+] = K_V / [H^+]$$

rovniciu upravíme na normovaný tvar

$$[H^+]^2 + 2 c_{\text{ca(OH)}_2} [H^+] - K_V = 0$$

Riešenie vypočítame pomocou diskriminanta

$$[H^+] = \frac{-2c_{\text{ca(OH)}_2} + \sqrt{4c_{\text{ca(OH)}_2}^2 + 4K_v}}{2}$$

Ak je koncentrácia silnej dvojsýtnej zásady vysoká, platí

$$2 c_{\text{ca(OH)}_2} = K_V / [H^+]$$

a úpravou dostaneme zjednodušený vzťah, ktorý sa používa najčastejšie

$$[H^+] = K_V / 2 c_{\text{ca(OH)}_2}$$

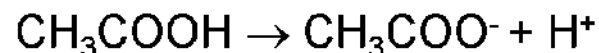
Protolytické rovnováhy v roztokoch slabých protolytov

- využíva sa Brönstedova teória kyselín a zásad.
- slabá kyselina vo svojom roztoku uvoľňuje protón (disociuje).
- Na rozdiel od silnej kyseliny disociácia slabej kyseliny nie je úplná
- ustaluje sa rovnováha, ktorú určuje jej disociačná konštanta K_K .
- slabá zásada protón viaže. (protonizuje).
- protonizácia, v prípade slabej zásady takisto nie je úplná
- ustaluje sa rovnováha podľa príslušnej protonizačnej konštanty K_Z^H

a) vodné roztoky slabých jednosýtnych kyselín

- príkladom slabej jednosýtnej kyseliny je kyselina octová,

- na rozdiel od silných kyselín nedisociuje úplne, ale v súlade s rovnováhou, ktorá sa ustáli podľa hodnoty je disociačnej konštanty.



- Pri disociácii vzniká octanový anión, ktorý je Brönstedovou zásadou.
- Spolu s kyselinou octovou tvoria konjugovaný pár.
- Disociačná konštanta kyseliny octovej je rovnovážna konštanta rovnice disociácie, vyjadrená cez rovnovážne koncentrácie (aktivitné koeficienty považujeme pre jednoduchosť za jednotkové)

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = K_K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

- z tejto rovnice vyplýva, čím je hodnota disociačnej konštanty vyššia, tým vyššie sú rovnovážne koncentrácie H^+ a CH_3COO^- a tým je disociácia väčšia.
- Čím viac kyselina disociuje, tým je silnejšia.
- Keďže hodnoty disociačných konštánt sú veľmi malé čísla, zaviedla sa veličina $\text{p}K_K$, ktorá predstavuje záporný dekadický logaritmus hodnoty disociačnej konštanty.
- Pre kyselinu octovú možno nájsť v tabuľkách hodnotu $\text{p}K = 4,75$ z toho vyplýva, že disociačná konštanta $= 10^{-4,75} = 1,78 \times 10^{-5}$.

Pri odvodení vzťahu pre výpočet $[H^+]$ berieme do úvahy okrem disociácie kyseliny aj autoprotolýzu vody,

-v roztoku bude nenulová rovnovážna koncentrácia týchto častíc:

-neutrálne molekuly: H_2O (nemá vplyv na rovnováhu), CH_3COOH ,

-anióny: CH_3COO^- , OH^- ,

-katióny: H^+ .

Na popis sústavy potrebujeme teda 4 rovnice:

1. Prvou rovnicou je vzťah pre iónový súčin vody

$$K_V = [H^+] [OH^-] \Rightarrow [OH^-] = K_V/[H^+]$$

2. Ďalej platí podmienka elektroneutrality roztoku

$$[H^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-] \Rightarrow [CH_3COO^-] = [H^+] - K_V/[H^+]$$

3. látková bilancia kyseliny octovej hovorí, že súčet rovnovážnych koncentrácií súčastí pochádzajúcich z kyseliny octovej sa rovná analytickej koncentrácii kyseliny octovej

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = c_{CH_3COOH}$$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{CH}_3\text{COOH}} - [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_{\text{CH}_3\text{COOH}} - K_{\text{V}}/[\text{H}^+] + [\text{H}^+]$$

4. Poslednou rovnicou je vzťah pre disociačnú konštantu kyseliny octovej

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = K_{\text{K}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Dosadzovacou metódou výpočet smeruje k vzťahu

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\left\{ [\text{H}^+] - \frac{K_{\text{V}}}{[\text{H}^+]} \right\} \cdot [\text{H}^+]}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} - [\text{H}^+] + \frac{K_{\text{V}}}{[\text{H}^+]}}$$

Potom možno postupovať štyrmi spôsobmi:

1. exaktné riešenie pre $[\text{H}^+]$ vedie ku kubickej rovnici

$$[\text{H}^+]^3 + K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot [\text{H}^+]^2 - (K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOH}} + K_{\text{V}}) \cdot [\text{H}^+] - K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{\text{V}} = 0$$

z ktorej možno vypočítať koncentráciu $[\text{H}^+]$ iteračným spôsobom.

- je to všeobecný vzťah pre výpočet rovnovážnej koncentrácie vodíkových iónov vo vodnom roztoku slabej kyseliny. Pre nulovú koncentráciu slabej jednosýtnej kyseliny je riešenie $10^{-7} \text{ mol. dm}^{-3}$, (čo platí pre samotné rozpúšťadlo).

2. Ak možno zanedbať $[\text{OH}^-]$ voči $[\text{H}^+]$

(spravidla ak je koncentrácia slabej kyseliny vyššia ako $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), dostaneme:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} - [\text{H}^+]}$$

čo možno upraviť na kvadratickú rovnicu v normovanom tvare

$$[\text{H}^+]^2 + K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot [\text{H}^+] - K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0$$

Rovnica je riešiteľná napr. pomocou diskriminanta (fyzikálne významný koreň je kladný).

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^2 + 4K_{\text{CH}_3\text{COOH}} c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}}{2}$$

3. Ak možno zanedbať $[\text{H}^+]$ a teda aj $K_v/[\text{H}^+]$

oproti $c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (úbytok kyseliny disociáciou), ale $[\text{H}^+]$ oproti $K_v/[\text{H}^+]$ nemožno zanedbať (uvažuje sa autoprotolýza vody), dostaneme

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{\left([\text{H}^+] - \frac{K_v}{[\text{H}^+]}\right) \cdot [\text{H}^+]}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

ktorého riešením je kvadratická rovnica bez lineárneho člena

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} c_{\text{CH}_3\text{COOH}} + K_{\text{v}}}$$

Tento vzťah je všeobecným vzťahom pre výpočet $[\text{H}^+]$ pre veľmi slabé kyseliny s $\text{pK} > 8$

4. Ak možno zanedbať aj $[\text{H}^+]$ voči $c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (úbytok kyseliny disociáciou)
aj autoprotolýzu vody

potom dostaneme:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

a teda

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Táto rovnica sa najčastejšie používa pri výpočte $[\text{H}^+]$ slabých kyselín.

V prípade veľmi slabých kyselín s $\text{pK} > 8$ sa môže použiť ak je koncentrácia veľmi slabej kyseliny s $\text{pK} = 8$ vyššia ako $2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, s $\text{pK} = 9$ vyššia ako $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, s $\text{pK} = 10$ vyššia ako $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ atď. Ak tomu tak nie je musí sa pre výpočet $[\text{H}^+]$ použiť kvadratická rovnica bez lineárneho člena. Rovnica sa používa aj pre bežné slabé kyseliny, ak koncentrácia kyseliny je aspoň 500 krát väčšia ako je hodnota disociačnej konštanty príslušnej slabej kyseliny.

Ak toto nie je splnené pre výpočet sa musí použiť kvadratická rovnica.

b) vodné roztoky viacsýtných slabých kyselín

-Viacsýtne slabé kyseliny uvoľňujú viac protónov vo viacerých stupňoch.

-Príkladom môže byť kyselina uhličitá H_2CO_3 ,

-neúplne disociuje v dvoch stupňoch

I. stupeň



a rovnovážna konštanta pre tento stupeň sa rovná

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \text{p}K_1 = 6,35$$

II. Stupeň



s príslušnou rovnovážnou konštantou do druhého stupňa

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \text{p}K_2 = 10,33$$

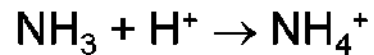
- v systéme bude viacej látok ako v prípade jednosýtnych slabých kyselín
- počet matematických rovníc bude tiež väčší
- Výpočet smeruje k rovnici vyššieho rádu ako je kubická rovnica
- Preto sa v praxi pri výpočte zanedbáva disociácia do druhého a ďalších stupňa
- a viacsýtna kyselina sa považuje za jednosýtnu
- platia vzťahy pre jednosýtnu kyselinu
-
- Zanedbanie viacnásobnej disociácie môžeme urobiť len vtedy ak je rozdiel pK pre jednotlivé stupne väčší ako 3,

c) vodný roztok slabej jednosýtnej zásady

- slabá zásada je taká chemická substancia, ktorá vo vodnom roztoku prijíma protón
- protonizácia nie je stopercentná, ale ustal'uje sa rovnováha
- medzi protonizovanou a deprotonizovanou formou podľa príslušnej protonizačnej konštanty. Budeme hovoriť len o slabých jednosýtnych zásadách.

Najčastejšie sa ako príklad slabej jednosýtnej zásady uvádza amoniak NH_3

amoniak protonizuje podľa rovnice



Rovnovážnou konštantou tejto reakcie je protonizačná konštanta

$$K_{\text{NH}_3}^{\text{H}} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}$$

V tabuľkách sa protonizačná konštanta uvádza ako jej dekadický logaritmus $\log K_{\text{NH}_3}^{\text{H}}$.

-amoniak je táto hodnota rovná 9,24,

-v porovnaní s disociačnou konštantou kyselín je protonizačná konštanta obrovské číslo.

Vo vodnom roztoku amoniaku bude od nuly odlišná rovnovážna koncentrácia:

neutrálne molekuly : [H₂O] (nemá vplyv na rovnováhu), [NH₃]

anióny : [OH⁻]

katióny : [H⁺] , [NH₄⁺]

Na opis sústavy potrebujeme 4 rovnice:

1. Podobne ako vo všetkých predchádzajúcich prípadoch iónový súčin vody musí ostať zachovaný

$$K_v = [H^+] \cdot [OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_v}{[H^+]}$$

2. Podmienka elektroneutrality roztoku

$$[H^+] + [NH_4^+] = [OH^-] \Rightarrow [NH_4^+] = \frac{K_v}{[H^+]} - [H^+]$$

3. Látková bilancia amoniaku

$$[NH_3] + [NH_4^+] = c_{NH_3} \Rightarrow [NH_3] = c_{NH_3} - [NH_4^+] = c_{NH_3} - \frac{K_v}{[H^+]} + [H^+]$$

c_{NH_3} = analytická koncentracia amoniaku

4. Vzťah pre protonizačnú konštantu amoniaku $K_{NH_3}^H$

$$K_{NH_3}^H = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]}$$

Dosadzovacou metódou výpočet smeruje k rovnici

$$K_{NH_3}^H = \frac{\frac{K_v}{[H^+]} - [H^+]}{\left\{ c_{NH_3} - \frac{K_v}{[H^+]} + [H^+] \right\} \cdot [H^+]}$$

možno postupovať 4 spôsobmi

1. Exaktné riešenie smeruje ku kubickej rovnici v normovanom tvare,

$$K_{\text{NH}_3}^{\text{H}} [\text{H}^+]^3 + (K_{\text{NH}_3}^{\text{H}} c_{\text{NH}_3} + 1) [\text{H}^+]^2 - K_{\text{NH}_3}^{\text{H}} K_{\text{v}} [\text{H}^+] - K_{\text{v}} = 0$$

všeobecný vzťah, zložité riešenie

2. Ak môžeme zanedbať $[\text{H}^+]$ oproti $[\text{OH}^-]$, vzťah prejde na kvadratickú rovnicu

$$K_{\text{NH}_3}^{\text{H}} = \frac{\frac{K_{\text{v}}}{[\text{H}^+]}}{\left\{ c_{\text{NH}_3} - \frac{K_{\text{v}}}{[\text{H}^+]} \right\} \cdot [\text{H}^+]}$$

ktorá má po úprave na normovaný tvar

$$K_{\text{NH}_3}^{\text{H}} c_{\text{NH}_3} [\text{H}^+]^2 - K_{\text{NH}_3}^{\text{H}} K_{\text{v}} [\text{H}^+] - K_{\text{v}} = 0$$

ktorej riešenie predstavuje kladný koreň diskriminanta

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{NH}_3}^{\text{H}} K_{\text{v}} + \sqrt{(K_{\text{NH}_3}^{\text{H}} K_{\text{v}})^2 + 4K_{\text{NH}_3}^{\text{H}} K_{\text{v}} c_{\text{NH}_3}}}{2K_{\text{NH}_3}^{\text{H}} c_{\text{NH}_3}}$$

3. Ak môžeme zanedbať $[\text{OH}^-]$ voči c_{NH_3} , ale $[\text{H}^+]$ oproti $[\text{OH}^-]$ zanedbať nemôžeme (ako prípade veľmi slabých kyselín) dostaneme vzťah

$$K_{\text{NH}_3}^{\text{H}} = \frac{\frac{K_{\text{v}}}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+]}{c_{\text{NH}_3} [\text{H}^+]}$$

čo je kvadratická rovnica bez lineárneho člena

$$(K_{\text{NH}_3}^{\text{H}} c_{\text{NH}_3} + 1)[\text{H}^+]^2 - K_{\text{v}} = 0$$

Jej riešenie je

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{v}}}{K_{\text{NH}_3}^{\text{H}} c_{\text{NH}_3} + 1}}$$

4. Ak môžeme zanedbať $[\text{H}^+]$ a súčasne $[\text{OH}^-]$ oproti c_{NH_3} , dostaneme najjednoduchší vzťah

$$K_{\text{NH}_3}^{\text{H}} = \frac{\frac{K_{\text{v}}}{[\text{H}^+]}}{c_{\text{NH}_3} [\text{H}^+]}$$

ktorého riešenie pre $[\text{H}^+]$ je

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{v}}}{K_{\text{NH}_3}^{\text{H}} c_{\text{NH}_3}}}$$

Túto rovnicu môžeme použiť vtedy ak je koncentrácia slabej zásady väčšia ako koncentrácia vypočítaná z rovnice

$$\log c = \log 469,89 + \log K^H - 14$$

pre amoniak ako najbežnejšiu slabú zásadu vychádza táto koncentrácia $8.2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Ak je koncentrácia amoniaku nižšia ako uvedená hodnota, pre výpočet sa používa kvadratická rovnica.

d) vodný roztok hydrolyzovanej soli

Soli sú zlúčeniny, ktoré vznikajú pri neutralizácii t.j. keď reaguje kyselina so zásadou. Spravidla rozlišujeme štyri druhy solí:

1. soľ silnej kyseliny a silnej zásady napr. NaCl
- táto soľ nehydrolyzuje a preto pH jej roztoku bude rovné 7.
2. soľ slabej kyseliny a slabej zásady- tieto soli z hľadiska titračných metód malý význam.
3. soľ silnej zásady a slabej kyseliny-zásaditá soľ
4. soľ slabej zásady a silnej kyseliny - kyslá soľ

Posledné dva typy solí sú veľmi významné v analytickej chémii: dôležitý je výpočet pH

d1) Výpočet pH vodného roztoku octanu sodného

- Predpokladá sa , že táto soľ je úplne disociovaná
- v roztoku neexistujú molekuly nedisociovaného octanu sodného
- rovnovážna koncentrácia $[\text{Na}^+]$ sa rovná jeho analytickej koncentrácii $=c_s$

- v roztoku octanu sodného sú nenulové rovnovážne koncentrácie týchto častíc:
 - nedisociované častice: $[\text{CH}_3\text{COOH}]$
 - katióny: $[\text{H}^+]$, $[\text{Na}^+]$
 - anióny: $[\text{OH}^-]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$

Systém možno opísať nasledovnými rovnicami:

1. Ak je soľ úplne disociovaná, platí

$$[\text{Na}^+] = c_s$$

2. Iónový súčin vody musí byť zachovaný

$$K_v = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{OH}^- = \frac{K_v}{[\text{H}^+]}$$

3. Podmienka elektroneutrality roztoku

(pre jednomocné častice platí: súčet koncentrácií katiónov a aniónov je rovnaký)

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

4. Látková bilancia octanu

(súčet koncentrácií častíc obsahujúcich octanový anión sa rovná analytickej koncentrácii octanu sodného)

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = c_s$$

- pre rovnovážnu koncentráciu octanových aniónov dostaneme

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_s + [\text{H}^+] - \frac{K_v}{[\text{H}^+]}$$

po dosadení pre rovnovážnu koncentráciu kyseliny octovej dostaneme

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_s - c_s - [\text{H}^+] + \frac{K_v}{[\text{H}^+]} = \frac{K_v}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+]$$

5. Disociačná konštanta = K_k vznikutej kyseliny octovej je definovaná takto:

$$K_k = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

exaktné riešenie vedie ku kubickej rovnici, ktorá je všeobecným vzťahom pre výpočet pH hydrolyzovanej zásaditej soli

$$[H^+]^3 + (c_s + K_k) \cdot [H^+]^2 - K_v \cdot [H^+] - K_k \cdot K_v = 0$$

Ak je koncentrácia protónov omnoho menšia ako koncentrácia OH⁻ čo platí skoro vždy okrem extrémne zriedených roztokov ($c_s < 10^{-6}$ M) vzťah

$$K_k = \frac{\left\{ c_s + [H^+] - \frac{K_v}{[H^+]} \right\} \cdot [H^+]}{\frac{K_v}{[H^+]} - [H^+]}$$

prejde na

$$K_k = \frac{\left\{ c_s - \frac{K_v}{[H^+]} \right\} \cdot [H^+]}{\frac{K_v}{[H^+]}}$$

ktorej normovaný tvar je kvadratická rovnica

$$c_s [H^+]^2 - K_v [H^+] - K_k \cdot K_v = 0$$

riešiteľná napr. pomocou diskriminantu. Riešenie má tvar

$$[\text{H}^+] = \frac{K_v + \sqrt{K_v^2 + 4c_s K_k K_v}}{2c_s}$$

Ak môžeme zanedbať $K_v/[\text{H}^+]$ a teda aj $[\text{H}^+]$ oproti $c_{\text{CH}_3\text{COONa}}$, ale $K_v/[\text{H}^+]$ oproti $[\text{H}^+]$ nemožno zanedbať, vzťah sa zjednoduší na tvar

$$K_k = \frac{c_s \cdot [\text{H}^+]}{\frac{K_v}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+]}$$

čo je kvadratická rovnica bez lineárneho člena. Jej riešenie je

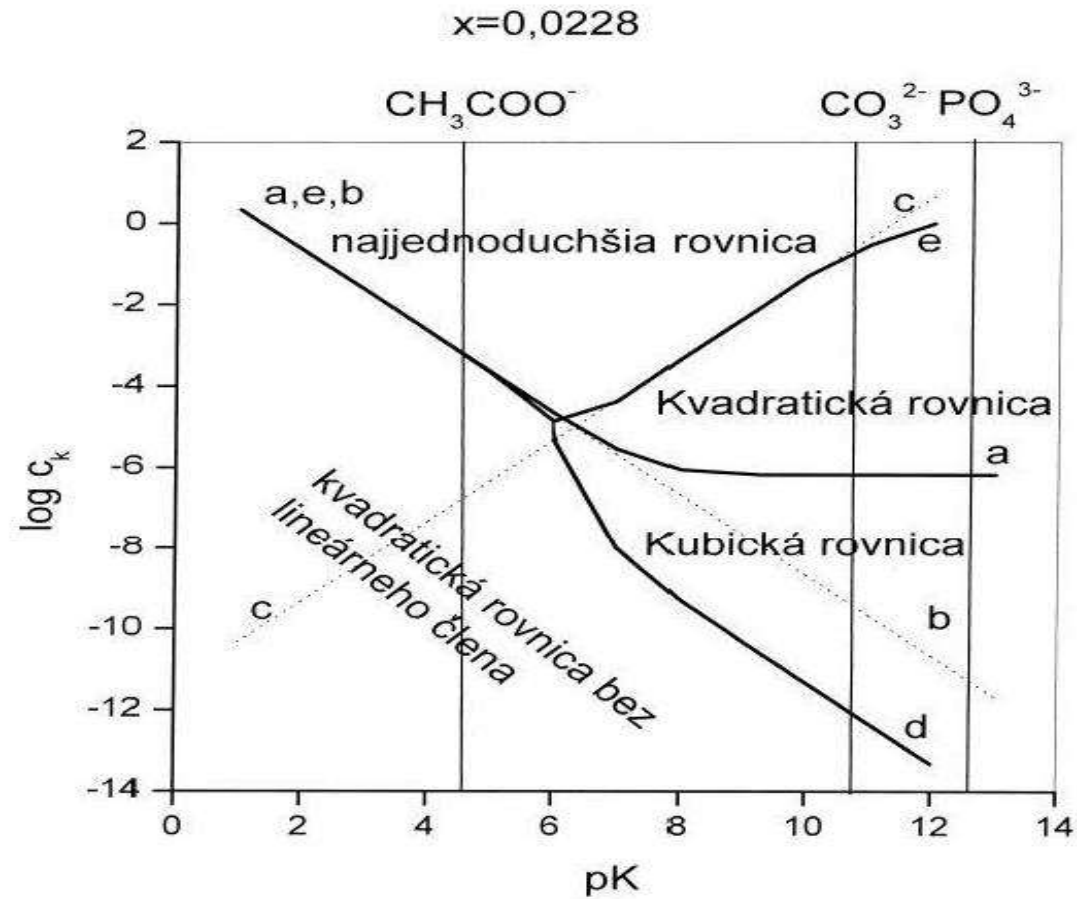
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_k K_v}{c_s + K_k}}$$

Najjednoduchším prípadom pri praktických výpočtoch je, že okrem zanedbania rovnovážnej koncentrácie protónov oproti rovnovážnej koncentrácii hydroxidových aniónov môžeme zanedbať aj rovnovážnu koncentráciu hydroxidových aniónov oproti analytickej koncentrácii octanu sodného c_s . Vzťah možno zjednodušiť takto:

$$K_k = \frac{c_s \cdot [\text{H}^+]}{\frac{K_v}{[\text{H}^+]}}$$

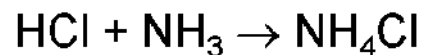
Po úprave dostaneme najjednoduchší vzťah

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_k K_v}{c_s}}$$

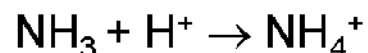
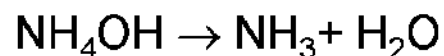


d2) Výpočet pH vodného roztoku chloridu amónneho

-kyslá soľ - vzniká pri reakcii kyseliny chlorovodíkovej a amoniaku podľa rovnice



a vo svojom vodnom roztoku hydrolyzuje takto



pri hydrolyze vzniká slabý hydroxid amónny, ktorý zoslabuje silno kyslý účinok vznikajúcej silnej kyseliny HCl, preto pH roztoku bude kyslé, ale nie ako v prípade, keď sa silná kyselina nachádza v roztoku samotná. Hydroxid amónny okamžite uvoľňuje amoniak, ktorý ako slabá zásada protonizuje.

Vo vodnom roztoku chloridu amónneho sú nenulové rovnovážne koncentrácie týchto častíc:

nedisociované častice: $[\text{NH}_3]$,

katióny: $[\text{H}^+]$, $[\text{NH}_4^+]$,

anióny: $[\text{OH}^-]$, $[\text{Cl}^-]$.

-Ďalej predpokladáme, že soľ je úplne disociovaná.

-v roztoku neexistujú molekuly nedisociovaného chloridu amónneho, preto

-rovnovážna koncentrácia Cl^- sa rovná jeho analytickej koncentrácii = c_s .

-Na popis tohto protolytického systému potrebujeme, päť rovníc a to:

1. Keďže soľ je úplne disociovaná platí, ako sme spomenuli vyššie

$$[\text{Cl}^-] = c_s$$

2. Ako pri každej protolytickej rovnováhe musí byť zachovaný iónový súčin vody

$$K_v = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_v}{[\text{H}^+]}$$

3. Podmienka elektroneutrality roztoku

-(ako sme spomenuli vyššie, pre jednodomé častice platí:

-súčet koncentrácií katiónov a aniónov je rovnaký)

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

úpravou dostaneme pre rovnovážnu koncentráciu amóniového katiónu

$$[\text{NH}_4^+] = c_s + \frac{K_v}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+]$$

4. Látková bilancia chloridu amónneho

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = c_s$$

po dosadení a úpravou pre rovnovážnu koncentráciu amoniaku dostaneme

$$[\text{NH}_3] = c_s - [\text{NH}_4^+] = c_s - c_s - \frac{K_v}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] = [\text{H}^+] - \frac{K_v}{[\text{H}^+]}$$

5. Protonizačná konštanta $K^{\text{H}}_{\text{NH}_3} = K^{\text{H}}$ vzniknutého amoniaku:

$$K^{\text{H}} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}$$

Dosadením za amoniak a amóniový katión dostaneme vzťah

$$K^{\text{H}} = \frac{c_s + \frac{K_v}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+]}{\left[[\text{H}^+] - \frac{K_v}{[\text{H}^+]} \right] \cdot [\text{H}^+]}$$

ktorý v normovanom tvare predstavuje kubickú rovnicu

$$K^H [H^+]^3 + [H^+]^2 - (K_V K^H + c_s)[H^+] - K_V = 0$$

exaktný vzťah – iteračné algoritmy-nepohodlné

- hľadáme aproximatívne riešenia

Ak je koncentrácia $[OH^-]$ omnoho menšia ako koncentrácia $[H^+]$, vzťah prejde na tvar

$$K^H = \frac{c_s - [H^+]}{[H^+]^2}$$

ktorý predstavuje kvadratickú rovnicu v normovanom tvare

$$K^H [H^+]^2 + [H^+] - c_s = 0$$

Jej riešením je vzťah

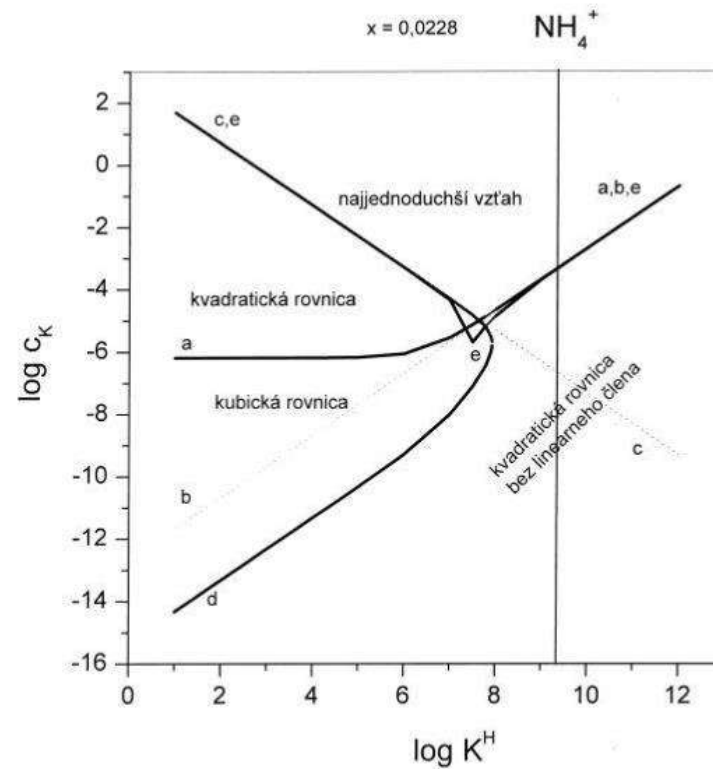
$$[H^+] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K^H c_s}}{2K^H}$$

Ak popri prvom predpoklade možno predpokladať, že aj $[H^+] \ll c_s$ dostaneme

$$K^H = \frac{c_s}{[H^+]^2}$$

a získa sa najjednoduchší vzťah pre $[H^+]$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{c_s}{K^H}}$$



Pri soliach silnej kyseliny a slabej zásady s vyšším $\log K^H$

možno zanedbať $[H^+]$ oproti c_s , ale $[H^+]$ oproti $K_v/[H^+]$ nemožno zanedbať

$$K^H = \frac{c_s}{\left[[H^+] - \frac{K_v}{[H^+]} \right] \cdot [H^+]}$$

čo je kvadratická rovnica bez lineárneho člena, ktorej riešením je vzťah

$$[H^+] = \sqrt{\frac{c_s - K_v K^H}{K^H}}$$

e) *Výpočet pH tlmivých roztokov*

- udržujú pH roztokov na konštantnej hodnote.
- Sú to spravidla zmesi slabých kyselín a ich zásaditých solí, alebo slabých zásad a ich kyslých solí.
- zložky tvoria konjugovaný pár.
- Tlmivé roztoky sú odolné voči prídavku silnej kyseliny, alebo silného hydroxidu, avšak množstvo látky, ktorá sa snaží zmeniť pH tlmivého roztoku je limitované a volá sa tlmivá kapacita tlmivého roztoku.

Tlmivý roztok, ktorý tlmí v kyslej oblasti

- príkladom je acetátový tlmivý roztok
- Je to je zmesou kyseliny octovej a jej konjugovanej zásady, ktorou je najčastejšie octan sodný.

Tlmiaci účinok možno vysvetliť na nasledujúcich reakciách:

octan sodný je úplne disociovaný



aj kyselina octová neúplne disociuje



Silná kyselina reaguje s octanom na kyselinu octovú, ktorá je omnoho slabšia

Silná zásada OH^- reaguje s protónom uvoľneným s kyseliny na vodu a ostáva octan

Aké pH má roztok s koncentráciou c_K kyseliny octovej a c_S octanu sodného?

V takomto roztoku sú prítomné častice:

- katióny H^+ a Na^+ ,
- anióny OH^- a CH_3COO^-
- a neutrálne častice CH_3COOH .

Na riešenie tohto systému potrebujeme 5 rovníc a to:

1. Octan sodný je úplne disociovaný a preto platí

$$[\text{Na}^+] = c_s$$

2. Aj v tomto prípade musí byť zachovaný iónový súčin vody

$$K_v = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_v}{[\text{H}^+]}$$

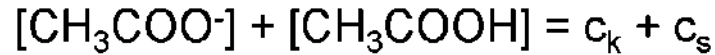
3. Pre tento systém platí podmienka elektroneutrality v tomto tvare

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-]$$

a pre rovnovážnu koncentráciu octanu platí

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_s + [\text{H}^+] - \frac{K_v}{[\text{H}^+]}$$

4. Octanový anión môže pochádzať aj z octanu aj s kyseliny octovej, rovnako aj nedisociované molekuly kyseliny octovej môžu byť z pôvodnej kyseliny octovej aj sa môžu vytvoriť z octanového aniónu



Z tohto vzťahu pre rovnovážnu koncentráciu nedisociovaných molekúl kyseliny octovej

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_k + c_s - c_s - [\text{H}^+] + \frac{K_v}{[\text{H}^+]} = c_k - [\text{H}^+] + \frac{K_v}{[\text{H}^+]}$$

5. Vzťah pre disociačnú konštantu kyseliny octovej

$$K_k = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Dosadením dostaneme všeobecný vzťah pre výpočet pH tlmivého roztoku $\text{pH} < 7$

$$K_k = \frac{\left\{ c_s + [\text{H}^+] - \frac{K_v}{[\text{H}^+]} \right\} [\text{H}^+]}{c_k - [\text{H}^+] + \frac{K_v}{[\text{H}^+]}}$$

V analytickej praxi sa tlmiivé roztoky pripravujú v relatívne vysokých koncentráciách rádu 0,1 M, to znamená, že c_s a c_k sú omnoho vyššie ako $[H^+]$ aj $[OH^-]$ a preto vzťah sa zjednoduší na

$$K_k = \frac{c_s}{c_k} [H^+]$$

úpravou dostaneme Hendersonovu-Hasselbachovu rovnicu pre výpočet $[H^+]$ kyslého tlmiivého roztoku

$$[H^+] = K_k \frac{c_k}{c_s}$$

z tejto rovnice po logaritmizácii dostaneme

$$\log [H^+] = \log K_k + \log \frac{c_k}{c_s}$$

po vynásobení mínus jednotkou dostaneme

$$-\log [H^+] = -\log K_k - \log \frac{c_k}{c_s}$$

berúc do úvahy že, $-\log \frac{c_k}{c_s} = \log \frac{c_s}{c_k}$

$$\text{pH} = \text{p}K_k + \log \frac{c_s}{c_k}$$

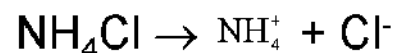
ak sú koncentrácie kyseliny a soli rovnaké vtedy $\text{pH} = \text{p}K$

Amoniakálny tlmivý roztok

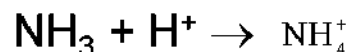
- udržiava hodnotu pH v zásaditej oblasti.
- Skladá sa z amoniaku ako slabej jednosýtnej zásady a jej konjugovanej kyslej soli, ktorou je chlorid amónny.

Tlmiaci účinok roztoku a jeho odolnosť voči prídavku silnej kyseliny, alebo zásady neprekračujúcu jeho tlmivú kapacitu možno vysvetliť na nasledujúcich rovniciach:

chlorid amónny je úplne disociovaný



a amoniak protonizuje



Silná kyselina reaguje s amoniakom na amónnu soľ, ktorá je omnoho slabšia kyselina

Silná zásada OH^- reaguje s amónnou soľou na slabý hydroxid amónny a ten sa rozpadá na amoniak a vodu

Aké pH má roztok s koncentráciou c_2 amoniaku a c_5 chloridu amónneho?

V amoniakálnom tlmivom roztoku sú prítomné tieto častice:

- katióny H^+ a NH_4^+
- anióny OH^- a Cl^-
- neutrálne častice NH_3 .

Na riešenie tohto systému potrebujeme takisto 5 rovníc a to:

1. Chlorid amónny je úplne disociovaný a preto platí

$$[Cl^-] = c_s$$

2. Vzťah pre iónový súčin vody

$$K_v = [H^+][OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_v}{[H^+]}$$

3. Pre amoniakálny tlmivý roztok platí podmienka elektroneutrality

$$[NH_4^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

z tohto vzťahu pre rovnovážnu koncentráciu amóniového katiónu platí

$$[\text{NH}_4^+] = c_s - [\text{H}^+] + \frac{K_v}{[\text{H}^+]}$$

4. Amóniový katión môže pochádzať aj z amoniaku aj z chloridu amónneho, rovnako aj molekuly amoniaku môžu byť z pôvodného amoniaku ako aj sa môžu vytvoriť z amóniového katiónu, preto látková bilanciu amoniaku môžeme zapísať takto

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = c_z + c_s$$

Z tohto vzťahu pre rovnovážnu koncentráciu amoniaku vyplýva

$$[\text{NH}_3] = c_z + c_s - c_s + [\text{H}^+] - \frac{K_v}{[\text{H}^+]} = c_z + [\text{H}^+] - \frac{K_v}{[\text{H}^+]}$$

5. Vzťah pre protonizačnú konštantu amoniaku

$$K^H = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}$$

dosadením dostaneme všeobecný vzťah pre výpočet pH tlmivého roztoku pre $\text{pH} > 7$

$$K^H = \frac{c_s - [H^+] + \frac{K_v}{[H^+]}}{\left\{ c_z + [H^+] - \frac{K_v}{[H^+]} \right\} [H^+]}$$

Ak sú koncentrácie c_s a c_z vysoké, možno oproti nim zanedbať $[H^+]$ aj $[OH^-]$ a vzťah sa zjednoduší na

$$K^H = \frac{c_s}{c_z [H^+]}$$

úpravou dostaneme Hendersonovu-Hasselbachovu rovnicu pre výpočet $[H^+]$ zásaditého tlmivého roztoku

$$[H^+] = \frac{1}{K^H} \frac{c_s}{c_z}$$

z tejto rovnice po logaritmizácii dostaneme

$$\log [H^+] = -\log K^H + \log \frac{c_s}{c_z}$$

po vynásobení mínus jednotkou dostaneme

$$-\log [H^+] = \log K^H - \log \frac{c_s}{c_z}$$

z toho pre hodnotu pH, berúc do úvahy že platí, $-\log \frac{c_s}{c_z} = \log \frac{c_z}{c_s}$ dostaneme

$$\text{pH} = \log K^{\text{H}} + \log \frac{c_z}{c_s}$$

Pri rovnakej koncentrácii slabej zásady a jej konjugovanej kyseliny

(v tomto prípade kyslej soli), druhý člen rovnice sa rovná nule

a pH je rovné hodnote $\log K^{\text{H}}$ slabej zásady, ktorá je zložkou tlmivého roztoku.

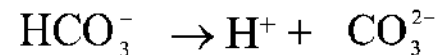
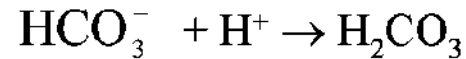
V prípade amoniakálneho tlmivého roztoku bude pri rovnakom množstve amoniaku a chloridu amónneho pH rovné $\log K_{\text{NH}_3}^{\text{H}}$ teda približne 9,24.

Výpočet pH roztoku amfolytu

-je látka, ktorá je schopná za istých okolností protón odštiepiť, ale aj prijať.

-sóda bikarbóna, hydrogenuhličitan sodný NaHCO_3

- obsahuje hydrogenuhličitanový anión, ktorý má amfolytický charakter.



-vo vodnom roztoku hydrogenuhličitanu sodného so známou koncentráciou c_A sú prítomné tieto častice:

-katióny H^+ , Na^+ ,

-anióny OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-}

- a neutrálne molekuly H_2CO_3

. - potrebujeme 6 rovníc na popis uvedeného protolytického systému

1. Hydrogenuhličitan sodný je úplne disociovaný ($[\text{NaHCO}_3]=0$)

$$[\text{Na}^+] = c_A$$

2. Zachovaný musí byť iónový súčin vody

$$K_v = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_v}{[\text{H}^+]}$$

3. V podmienke elektroneutrality sa zohľadňuje fakt, že uhličitanový anión je dvojmocný

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

z tejto rovnice dostaneme

$$c_A + [\text{H}^+] - \frac{K_v}{[\text{H}^+]} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

predpokladajme, že analytická koncentrácia amfolytu je vysoká, a preto môžeme oproti nej zanedbať $[\text{H}^+]$ aj $\frac{K_v}{[\text{H}^]}$

potom dostaneme

$$c_A = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

4. Bilancia amfolytu bude vyzerat' takto

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = c_A$$

Keď do tejto rovnice dosadíme za c_A z predchádzajúcej rovnice dostaneme

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

z toho vyplýva dôležitá rovnosť

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

5. Vzťah pre disociačnú konštantu kyseliny uhličitej do I. stupňa

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

6. Vzťah pre disociačnú konštantu kyseliny uhličitej do II. stupňa

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Urobme súčin týchto disociačných konštánt

$$K_1 K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

keďže platí rovnica dôležitá rovnosť dostaneme

$$K_1 K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

po vykrátení rovnakých členov v čitateli a menovateli dostaneme

$$K_1 K_2 = [\text{H}^+]^2$$

z toho pre výpočet $[\text{H}^+]$ dostaneme

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

Výhodnejšie je logaritmovať túto rovnicu

$$\log K_1 + \log K_2 = 2 \log [H^+]$$

po vynásobení mínus jednotkou dostaneme

$$-\log K_1 - \log K_2 = 2 (-\log [H^+])$$

úpravou dostaneme najčastejší vzťah pre výpočet pH vodného roztoku amfolytu

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

pH amfolytu závisí od hodnôt disociačných konštánt do prvého a druhého stupňa príslušnej slabej kyseliny.

V prípade NaHCO_3 bude pH rovné hodnote

$$pH = \frac{6,35 + 10,33}{2} = 8,34$$

v prípade hydrogensiričitanu sodného bude pH úplne iné, pretože kyselina siričitá je omnoho silnejšia než kyselina uhličitá (nižšia hodnota pK_1 aj pK_2).

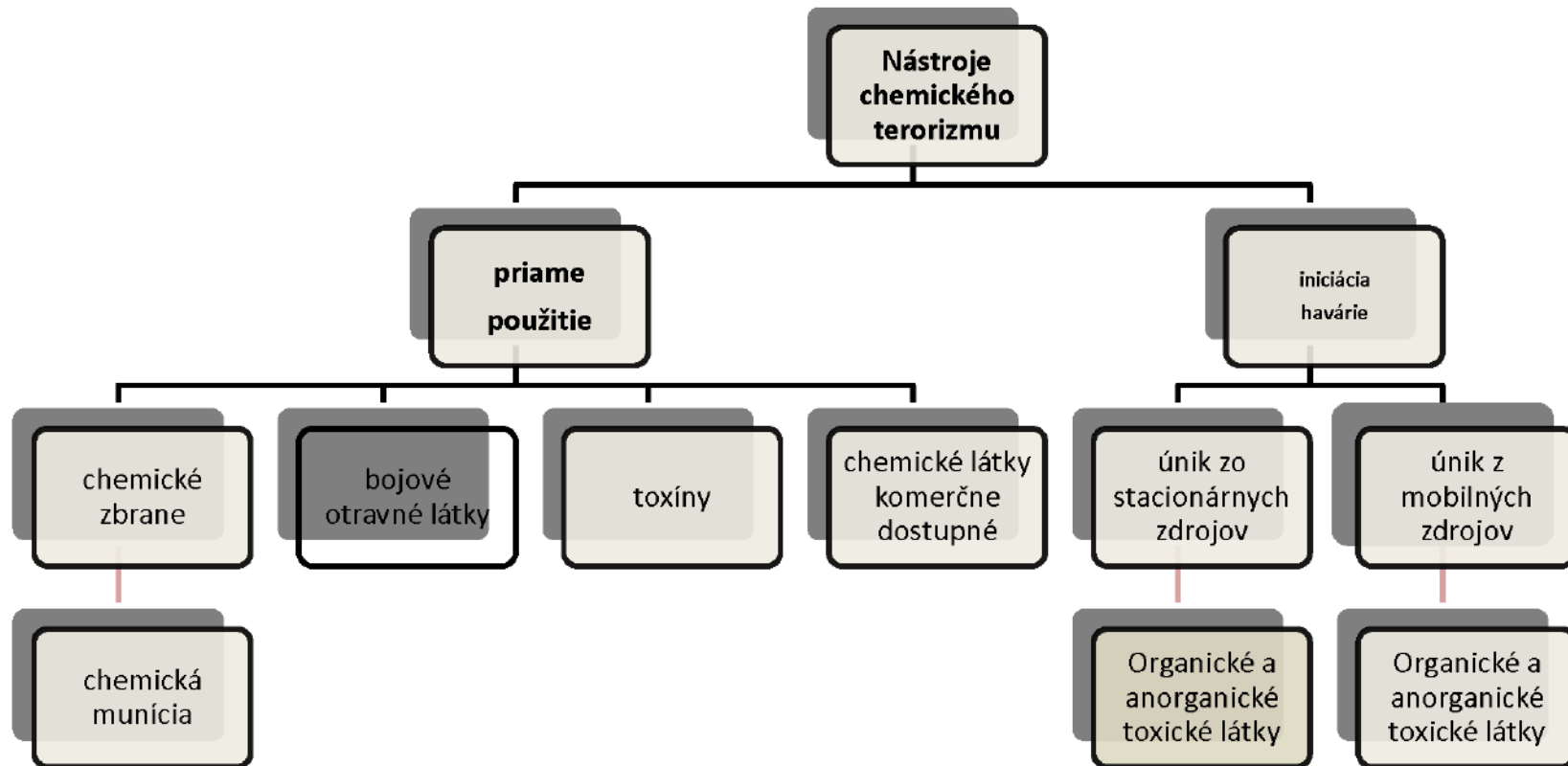
$$\frac{1,91 + 7,18}{2} = 4,55$$

Potenciálne nástroje chemického terorizmu

Jaroslav Durdiak

Katedra laboratórných vyšetrovacích metód v zdravotníctve, Fakulta zdravotníctva, Katolícka univerzita v Ružomberku, Námestie Andreja Hlinku 48, 034 01 Ružomberok, Slovenská Republika. e-mail: jaroslav.durdiak@gmail.com

Potenciálne nástroje chemického terorizmu



**Chemické zbrane ako
potenciálne nástroje
chemického terorizmu**

V roku 1993 boli CHZ definované pre účely **Zmluvy o zákaze vývoja, výroby, hromadenia zásob a použitia chemických zbraní a o ich zničení**. CHZ znamenajú samostatne alebo spoločne:

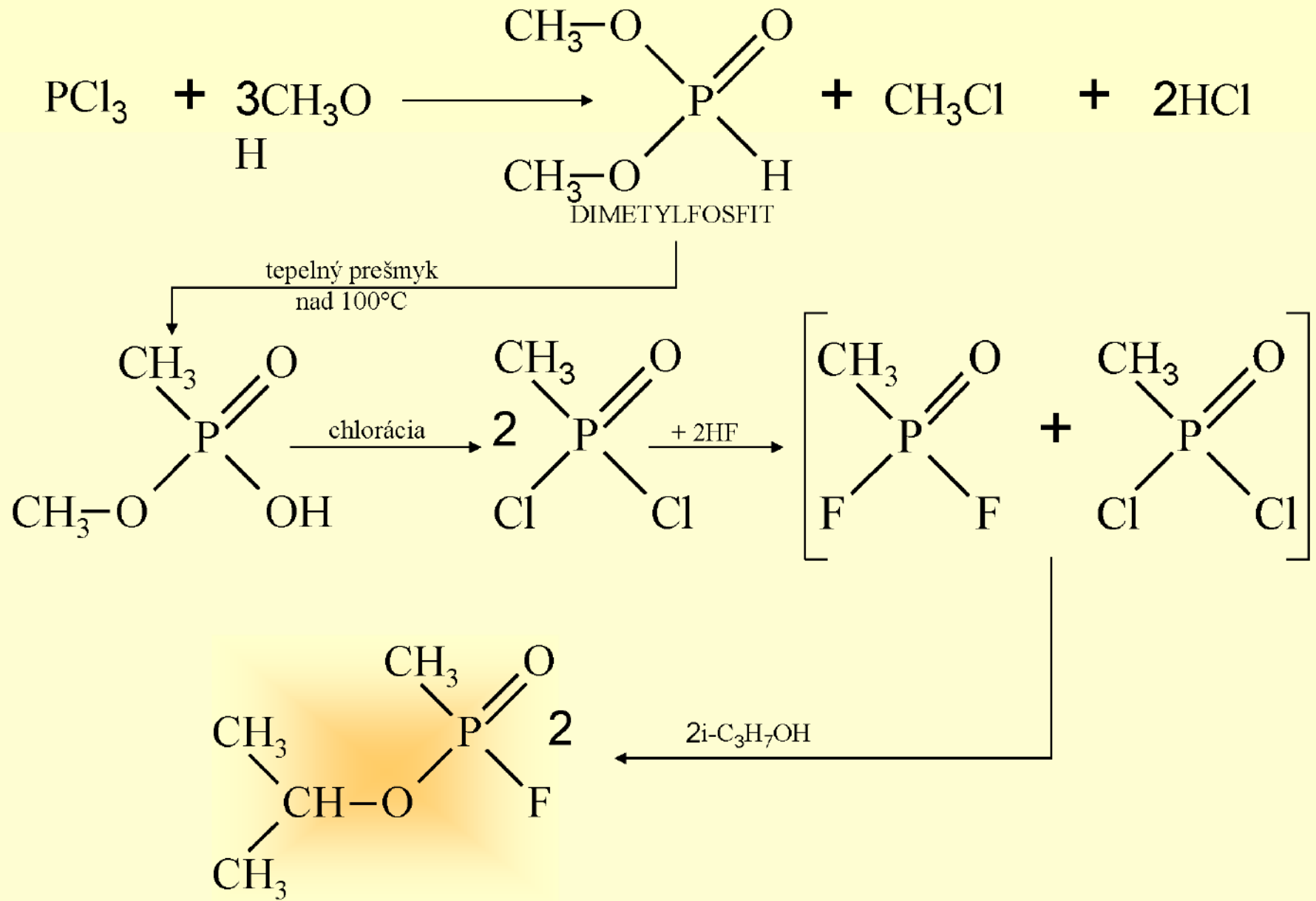
- bojové toxické chemické látky a ich prekurzory;
- muníciu a prostriedky určené na usmrtenie, alebo iné poškodenie zdravia prostredníctvom toxických chemických látok;
- ľubovoľné zariadenia určené na priame použitie v návaznosti na použitie už uvedenej munície.

Za príčiny záujmu teroristických skupín a bojové TCHL možno v rozhodujúcej miere považovať:

- relatívnu nízku výrobnú cenu;
- zodpovedajúce fyzikálne, fyzikálno-chemické, chemické a toxikologické vlastnosti;
- relatívne ľahká dostupnosť, vyplývajúca z nenáročnosti ich chemickej syntézy;
- možnosť využitia pracovných nehôd a havárií na ich skryté použitie;
- vznik situácií, ktoré sú charakterizované strachom a následnou panikou civilného obyvateľstva.

Pre teroristické účely najvhodnejšie chemické látky s nervovoparalytickým účinkom, ktoré sú obecné označované ako G – látky. Medzi ne patria nasledovné organické zlúčeniny fosforu

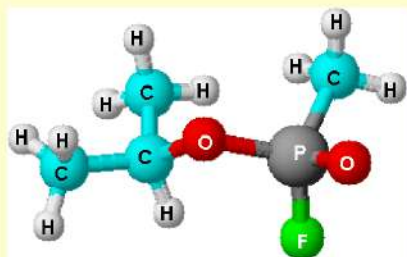
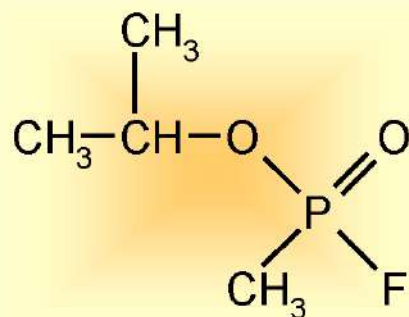
- cyklosin (cyklohexylmetylfluorofosfonát);
- sarin (O-izopropylmetylfluorofosfonát);
- soman (O-pinakolylmetylfluorofosfonát);
- tabun (O-etyldimetylamidokyanofosfát).



Za rozhodujúcu hrozbu zo širokého spektra G-látok možno považovať z hľadiska chemického terorizmu predovšetkým sarin a soman.

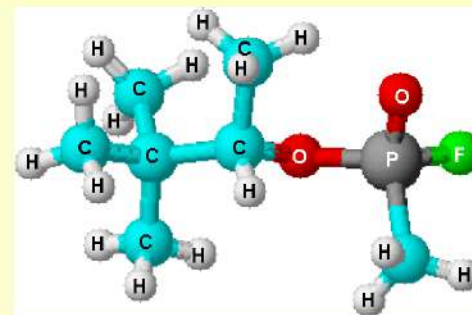
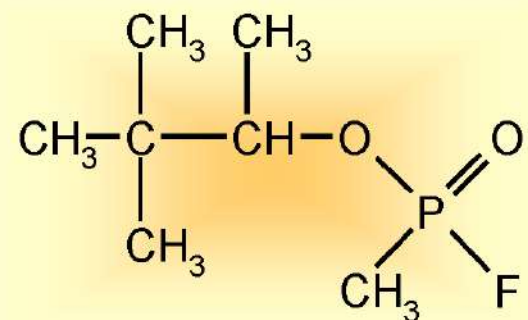
Sarin GB-GAS

(O-izopropylmetylfluorofosfonát)



Soman GD-GAS

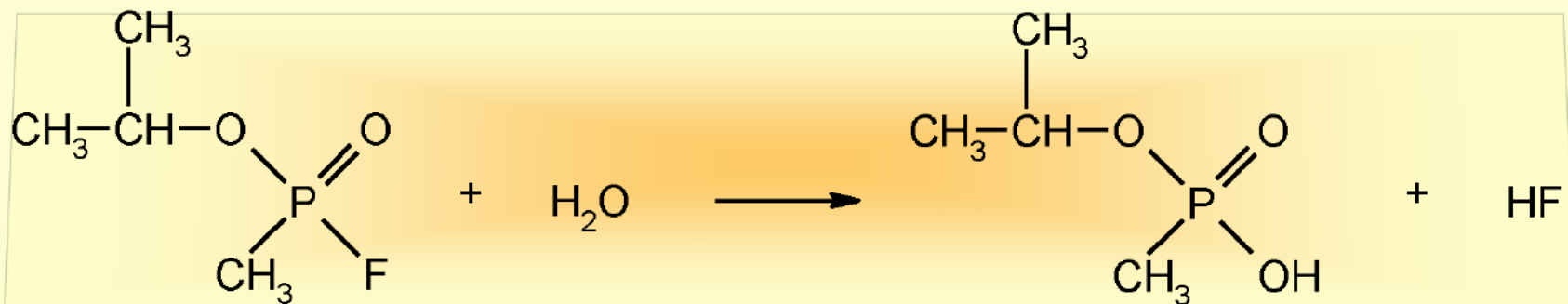
(O-pinakolylmethylfluorofosfonát)



Vybrané fyzikálno-chemické vlastnosti NPL látok

VLASTNOSŤ	JEDNOTKA	SARIN	SOMAN
Teplota rozkladu	°C	108 - 190	150 - 170
Teplota varu	°C	146	167
Teplota tuhnutia	°C	-56	-42
Hustota	g.cm ⁻³	1,094	1,035
Výparnosť	g.m ⁻³	16,4/25°C 13,2/20°C	3/20°C
Rozpustnosť	vo vode %	dobrá	1,6 - 1,8
	v org. rozpúšťadlách	dobrá	dobrá
Hutnosť pár	bezrozmerné číslo	4,86	6,33
Stálosť v teréne	hodiny	v lete 2 - 6	v lete 6 - 8
		v zime 6 - 12	v zime i niekoľko dní

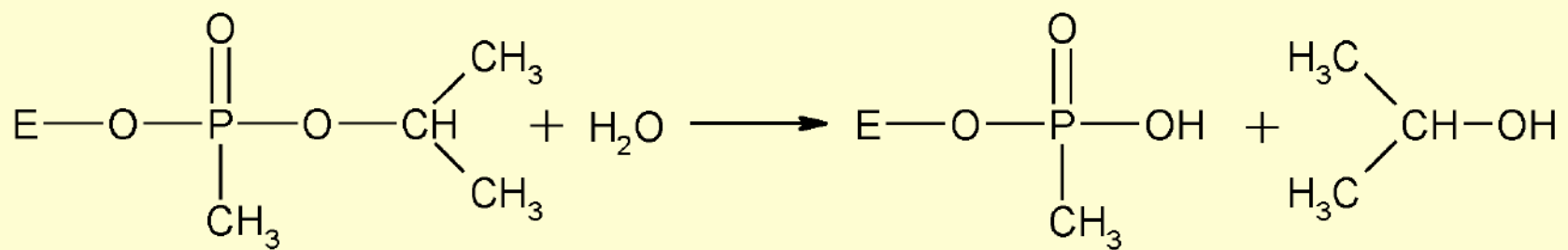
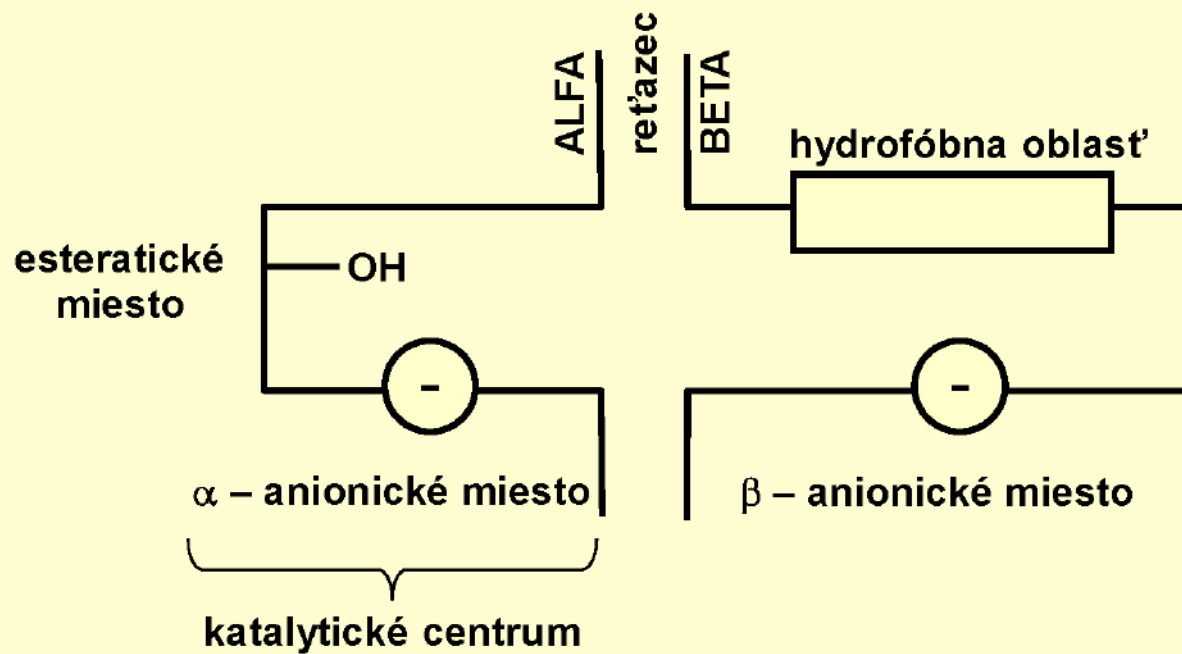
Rýchlosť a ochotu hydrolyzovať vyjadrujú konštanty rýchlosti hydrolýzy, ktoré u sarinu dosahujú hodnoty $6,06 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a u somanu $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Priebeh samotnej hydrolýzy dokumentuje uvedená reakčná schéma:



Výparnosť- 16 mg.l⁻¹

	ICt ₅₀ (mg.min.l ⁻¹)	ECt ₅₀ (mg.min.l ⁻¹)	LCt ₅₀ (mg.min.l ⁻¹)	LCt ₉₀₋₁₀₀ (mg.min.l ⁻¹)
SARIN	0,0004	0,013	0,03	0,07
SOMAN	0,002	0,05	0,08	0,1

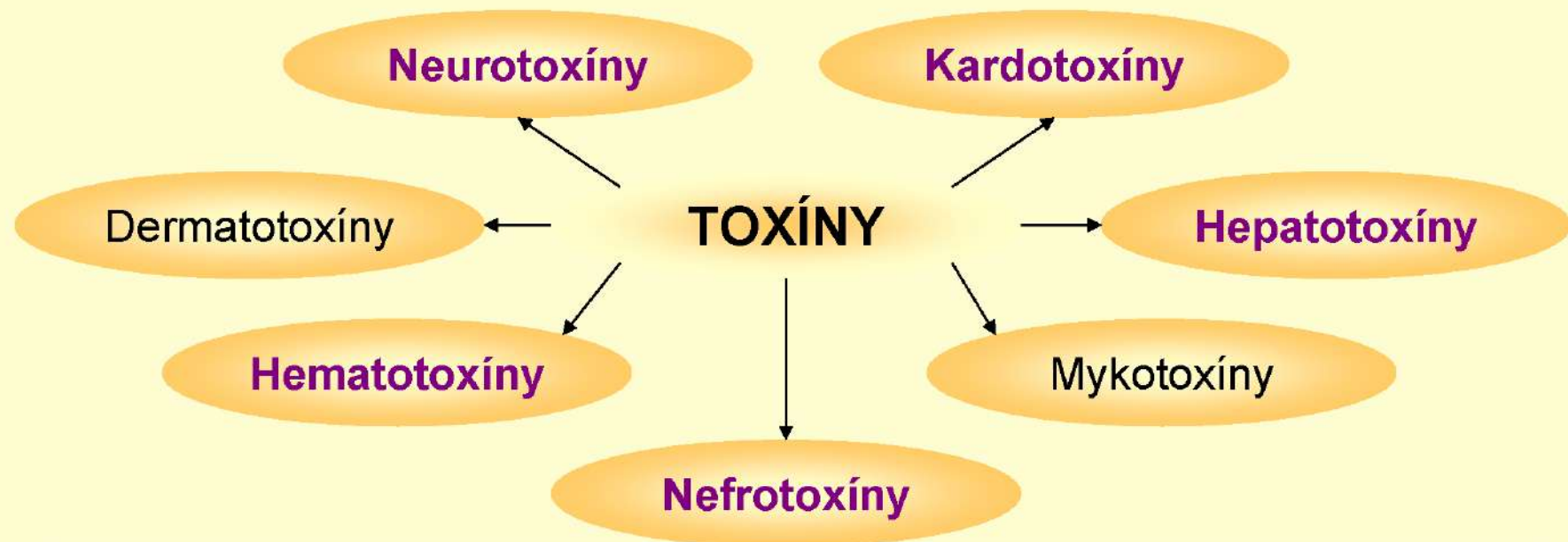
- perkutálna otrava LD₅₀ = 7 mg.kg⁻¹
- perorálna otrava LD₅₀ = 0,2 - 0,5 mg.kg⁻¹
- spojivková otrava = 0,05 mg.kg⁻¹
- perkutálna otrava LDt₅₀ = 0,7 mg.min.kg⁻¹
- prienik cez odev EDt₅₀ = 5 mg.kg⁻¹



Toxíny - jeden z potenciálnych nástrojov chemického terorizmu

- možnosť byť umelo syntetizované;
- nedochádza k **množeniu** v tele hostiteľa ako u PBN ani k **prenosu** z infikovanej osoby na vnímavého hostiteľa;
- nevyznačujú sa inkubačnou dobou, ale **DOBOU LATENCIE** (čas, ktorý je potrebný na prienik toxínu do organizmu, na príslušné receptory).

Toxíny - rozmanité členenie aj z toxikologického hľadiska



Vo väčšine prípadov majú **združený účinok**, pričom niektorý z účinkov je viac či menej prevažujúci

Toxíny - podľa pôvodu sú rozdelené do rôznych kategórií

- živočíšne toxíny;
- rastlinné toxíny;
- bakteriálne toxíny;
- mykotoxíny.

Intoxikáciu organizmu môže vyvolať mnoho toxínov, ale podstatne menej je ich možné použiť aj reálne na konkrétne teroristické účely.

Vhodnosť toxínov použiteľných reálne k terostickým akciám limitujú konkrétne faktory.

- dostupnosť alebo jednoduchá produkcia v dostatočnom množstve;
- schopnosť toxínu usmrtiť, alebo dočasne vyradiť živú silu;
- možnosť použitia formou aerosólu;
- stabilita behom skladovania;
- odolnosť voči vonkajšiemu prostrediu.

Formy intoxikácia cieľovej populácie pri teroristických akciách:

- **Aerosólom** - je možné šíriť aj toxíny, ktoré sa za prirodzených podmienok týmto spôsobom šíria minimálne, alebo sa nešíria vôbec;
- **Vodou** - uplatňuje sa pri šírení toxínov vtedy, keď si toxín zachováva toxické účinky i pri veľkom zriedení.

Jednou z brán vstupu chemických látok do organizmu je **pokožka**. Proti vniknutiu toxínov do ľudského organizmu však vytvára pomerne dobrú bariéru.

Vstupnou bránou môže byť tiež **sliznica a očné spojivky**.

Botulotoxín

☞ produkovaný baktériou **Clostridium botulinum**

Štyri hlavné skupiny tejto baktérie produkujú antigénne odlišné toxíny A-G s identickými farmakologickými vlastnosťami.

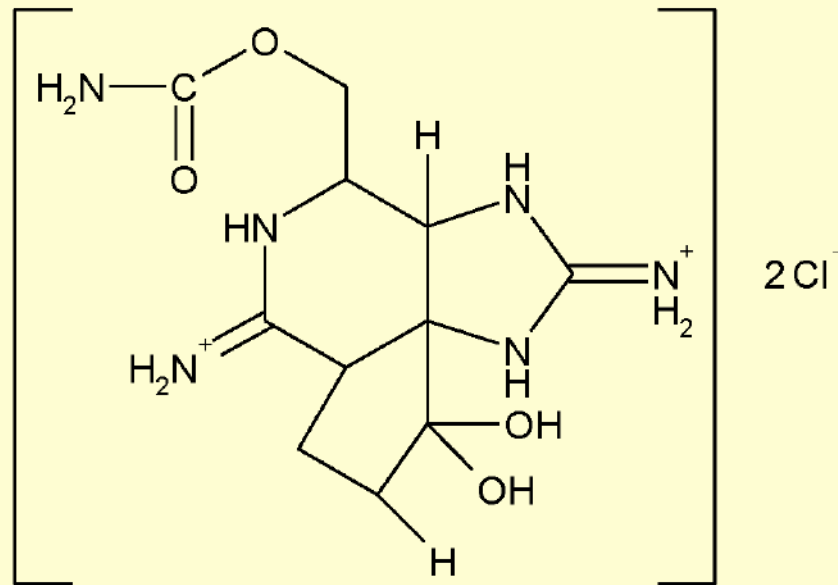
Epidemiologické charakteristiky botulizmu v prirodzených, teda mierových podmienkach neplatia pre výskyt tejto intoxikácie v prípade jej umelého vyvolania prostredníctvom aerosólu.

Botulotoxín môže byť, ako nástroj terorizmu, použitý vo všetkých svojich typoch. Najväčší význam sa prikladá z hľadiska praktického využitia botulotoxínu typu A.

Saxitoxín

Je jedným z najtoxickejších a najúčinnějších toxínov. V roku 1975 bola vyriešená jeho štruktúra. Je to biela amorfna látka, empirického vzorca $C_5H_{10}N_7O_4 \cdot 2HCl$. Pochádza z morskej riasy

Saxidomus giganteus.



Saxitoxín - vyznačuje sa:

- termostabilitou;
- rozpustnosťou vo vode - inaktivácia pri pH > 7;
- citlivosťou voči kyslíku.

Porovnanie toxicity saxitoxínu a NPL

	TOXIKÁCIA INHALAČNOU CESTOU		
	sarin	soman	saxitoxín
LC ₅₀ (mg.min.l ⁻¹)	0,08	0,03	0,005
	PERORÁLNA INTOXIKÁCIA		
LD ₅₀ (mg.kg ⁻¹)	0,2-0,5	0,05-0,1	0,01-0,05

U saxitoxínu prichádzajú do úvahy rôzne formy jeho použitia.

- pôsobenie prostredníctvom aerosólu;
- možnosť využitia malokalibrovej munície;
- ako mixtová zbraň.

K príznakom otravy saxitoxínom obvykle patrí:

- pocit znecitlivenia pier, jazyka a končekov prstov, ktorý sa môže prejaviť už behom niekoľkých minút po prieniku toxínu do organizmu;
- pocit znecitlivenia končatín a šije;
- zvyšujúca sa porucha svalovej koordinácie a vznik paralýzy;

Smrť spravidla nastáva zlyhaním respiračných svalov a nastáva za 2 až 12 hodín. Pokiaľ jedinec prežije prvých 24 hodín, je jeho vyhliadka na uzdravenie dosť veľká.

Nie je doposiaľ k dispozícii žiadny špecificky účinný antitoxín ani iné antidotum.

Ricín

Získava sa zo semien rastliny *Ricinus communis*.
Je považovaný za predstaviťa **supertoxických biogénnych jedov**.

Už v minulosti bol totiž podrobne študovaný a hodnotený ako potenciálna bojová TCHL.

Ricín je mohutným inhibítorom biosyntézy bielkovín a má priamy vplyv na obličky a pečeň. Spôsobuje aglutináciu červených krviniek, hemolýzu a embóliu.

Charakteristické je pomerne dlhé bezpríznakové obdobie, ktoré v závislosti na dávke a stave organizmu trvá niekoľko hodín až dní.

Letálna dávka (LD_{50}) = $3 - 5 \cdot 10^{-3} \text{ mg.kg}^{-1}$, s dobou latencie 18 - 24 hod

Letálna koncentrácia (LCt_{50}) pre osoby má hodnotu $0,03 \text{ mg.min.l}^{-1}$.

Ricín

vyvoláva:

- bolestivé pálenie v ústach a hrdle;
- miestne dráždenie sliznice a svaloviny tenkého čreva;
- zvracanie, niekedy s prímiesou krvi;
- hnačky;
- kŕče a smrť do 10 - 12 dní.

**Chemické zlúčeniny
infraštruktúry- reálny nástroj
chemického terorizmu**

V dôsledku teroristického pôsobenia môže dôjsť:

- k úniku anorganických látok;
- k úniku organických látok;
- k iniciácii rozsiahlych požiarov, pričom termickými procesmi pesticídov, insekticídov, herbicídov vznikajú zvlášť nebezpečné kontaminanty (fosgén, difosgén, uhľovod., dioxíny, dibenzofurány a iné.)

PREHLAD ZDROJOV OHROZENIA NCHL NA TERITÓRIU SR

- **120 zdrojov NCHL republikového významu:**
 - *viac ako 100 ton NCHL*
- **30 objektov skladujúcich a manipulujúcich s NCHL:**
 - *viac ako 50 ton NCHL*
- **Viac ako 100 obt. skladuj. a manipulujúcich s NCHL:**
 - *viac ako 1 tona NCHL*

Na území SR

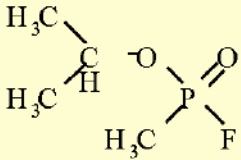
Spolu cez 250 zdrojov ohrozenia

Fyzikálno chemické charakteristiky amoniaku a chlóru

NCHL	BOD VARU [°C]	TEPLOTA VZPLANUTIA [°C]	TEPLOTA VZNIETENIA [°C]	d	ROZPUST. VO VODE [g.l ⁻¹]	HUSTOTA [kg.m ⁻³]	TEPLOTA TUHNUTIA [°C]	MEDZA VÝBUŠ. [obj. %]
amoniak	-33,4	nehorľavý	650	0,59	pri 20 ⁰ C 531 Pri 50°C 230	pri -33,4 °C 681	-77,74	16-27

NCHL	BOD VARU [°C]	TEPLOTA VZPLANUTIA [°C]	TEPLOTA VZNIETENIA [°C]	d	ROZPUST. VO VODE [g.l ⁻¹]	HUSTOTA [kg.m ⁻³]	TEPLOTA TUHNUTIA [°C]	MEDZA VÝBUŠ. [obj. %]
chlór	-33,8	nehorľavý	-	2,5	pri 20 ⁰ C 7 223	pri -40 °C 1 507 pri 0 °C 3 214	-101	-

**POROVNANIE TOXICITY BOJOVÝCH TCHL S TOXIKOLOGICKÝMI
VLASTNOSŤAMI NCHL**

Bojová TCHL			Priemyselná NCHL		
Názov TCHL	LC _{t50} [mg.l ⁻¹]	t [min]	Názov NCHL	LC _{t50} [mg.l ⁻¹]	t [min]
FOSGÉN COCl ₂	0,5	1	AMONIAK NH ₃	20	5
YPERIT S(CH ₂ -CH ₂ -Cl) ₂	1,5	1	CHLÓR Cl ₂	1,24	10
SARIN 	0,1	10	SÍROVODÍK H ₂ S	0,97	5

Látka	Polomer smrteľného pásma pre 10t	Polomer pásma ohrozenia pre 10t
Formaldehyd	1,964 km	9,119 km
Amoniak	0,928 km	4,308 km
Chlór	3,452 km	16,022 km
Oxid siričitý	0,461 km	2,140 km
Sirovodík	4,355 km	20,216 km
Látka	Polomer smrteľného pásma pre 50t	Polomer pásma ohrozenia pre 50t
Formaldehyd	5,745 km	26,665 km
Amoniak	2,713 km	12,596 km
Chlór	10,093 km	46,850 km
Oxid siričitý	1,348 km	6,257 km
Sirovodík	12,735 km	59,111 km

5. CHEMICKÝ TERORIZMUS



Herbicídy - sú hodnotené ako nebezpečné TCHL,

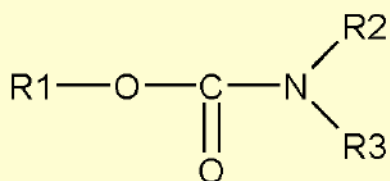
Ich použitie na teroristické účely sa líši od ich mierového použitia v týchto aspektoch

- cieľ, ktorý má byť dosiahnutý;
- použitou koncentráciou;
- spôsobom aplikácie.

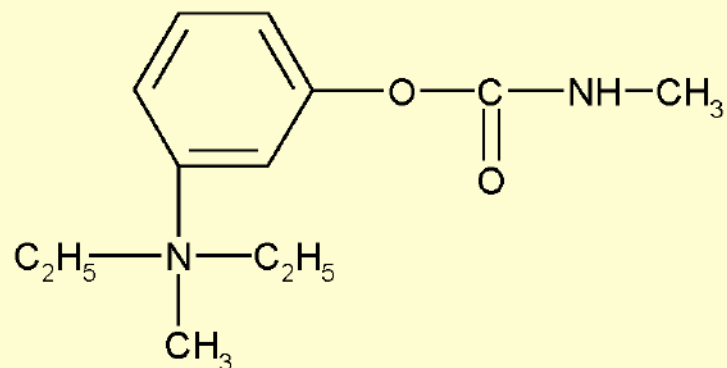
Herbicídy - z chemického hľadiska ich možno začleniť do týchto skupín:

1. Deriváty fenolu (DNBP, DINOSEB)
2. Deriváty fenoximastných kyselín (2,4D, 2,4,5,-T)
3. Deriváty diazínov a triazínu (PYRAZON, BROMACIL)
4. Deriváty močoviny (BUTURON, CHLOROXUNON)
5. Karbamáty (ESTER KYSELINY KARBAMIDOVEJ)
6. Chlorované mastné kyseliny (MONO a TRICHLOROCTOVÁ KYSELINA)
7. Kvantérne amóniové soli (DIQUAT, PARAQUAT)
8. Ostatné herbicídy (PICLORAM, KYS. KAKODYLOVÁ)

Karbamáty - obecného vzorca:



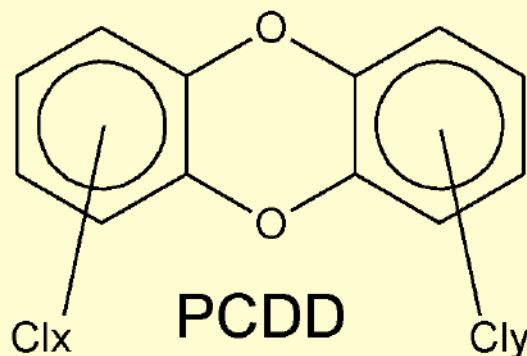
R1 – arylové alebo alkylové skupiny
R2, R3 – H alebo alkylové skupiny



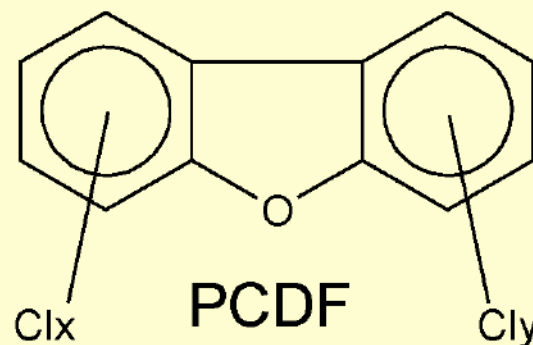
Ide o látky, ktoré inhibujú aktivitu acetylcholinesterázy a boli zavedené i v chemickej munícii. K zníženiu toxicity dochádza pri štiepení väzby C–N, kým rozštiepenie väzby C–O zabezpečuje účinné odmorenie.

Halogenované dioxíny a dibenzofurány

– supertoxické syntetické jedy:



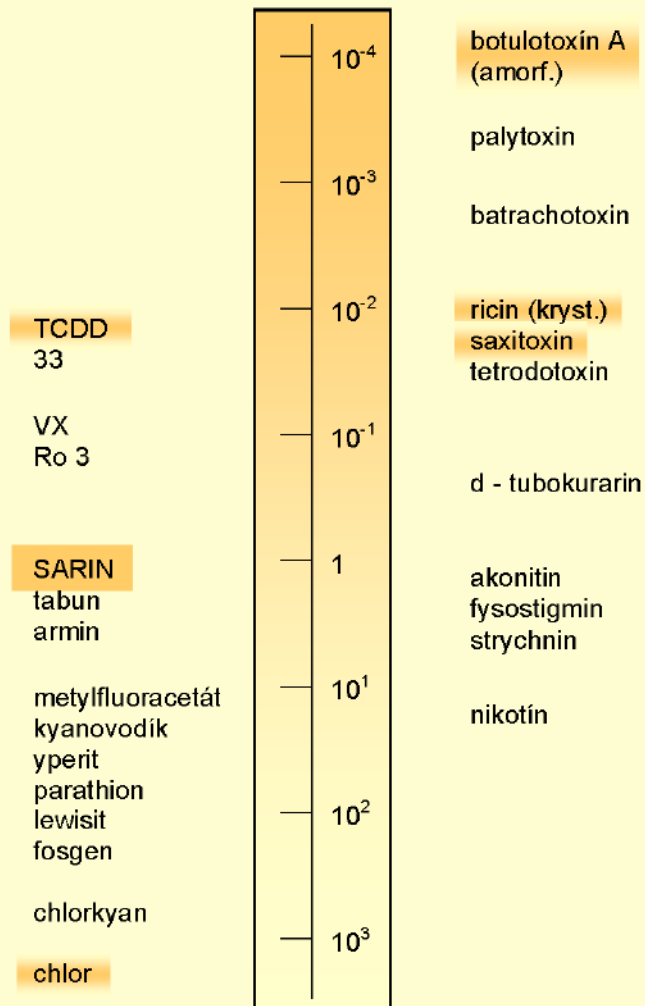
$$x + y = 1 - 8$$



Počet polohových izomérov PCDD je 75

Počet polohových izomérov PCDF je 150

Vznikajú: - z chlorovaných aromatických uhľovodíkov;
- pri termických procesoch org. CHL obsahujúcich Cl₂



Porovnanie toxicity vybraných zlúčenín syntetického a prírodného pôvodu

Včelárstvo na Slovensku

Jozef Macko

Katedra biológie a ekológie, Pedagogická fakulta, Katolícka univerzita v Ružomberku, Hrabovská cesta 1, 034 01 Ružomberok, Slovenská Republika.
e-mail: jozef.macko@ku.sk

VČELÁRSTVO NA SLOVENSKU

Ing. Jozef Macko, PhD.

STRUČNÝ SYSTÉM

- *Rad: Hymenoptera – blanokrídlovce*
- **Na hrudi 2 páry blanitých krídel s hustou žilnatinou. Larvy sú apódne, tzv. beznôžky,**
 - **Nadčel'ad': Apoidea (včely)**
 - **Nadčel'ad': Vespoidea (osy)**
 - **Nadčel'ad': Formicoidea (mravce)**



APOIDEA (VČELY)

OCHLPENÉ BLANOKRÍDLOVCE (650 DRUHOV)



a) **solitérne včely** – hniezda majú v suchom dreve a v hrubých dutých byliach. Zberacie košíky na peľ sú po bokoch bruška na spodnej strane

b) **sociálne včely (Apidae)** – u nás žijú zástupcovia troch rodov:

- *Apis* s jediným druhom *A. mellifera* (včela medonosná);
- *Bombus* 25 druhov *B. terrestris* (č. zemný)



APIS MELLIFERA
VČELA MEDONOSNÁ





PREČO CHOVÁME VČELU?



- 75% plodín
- 4€/včelstvo

PRODUKTY



MED

15-20% vody (slovenská norma hovorí do 18% vody)

30-38% fruktózy (cukor hroznový)

26-33% glukózy (cukor ovocný)

1-10% sacharózy (cukor repný, najmenej obsiahnutý v kvetových medoch okrem agátového a čistcového)

1-10% vyšších cukrov

0,1-1,0% minerálnych látok (draslík, sodík, vápnik, horčík, železo, fosfor, síra, mangán, zinok, meď)

0,1-0,6% enzýmov (glukózooxidázou, fosfatáza, invertáza, diastáza, kataláza)

0,1-0,5% organických kyselín (k.glukonová, k.citrónová, k.jablečná, k.jantarová, k.mravenčí, k.šťavelová a ďalšie)

0,1-0,5% aminokyselín (fenylalanín, prolín, alanín, valín, cysteín, lyzín a ďalšie)

0,1% vitamínov (B1, B2, B3, biotín, C, kys.pantotenová)

hormonálne látky (adrenalin, acetylcholin, noradrenalin, dopamin a látky z materskej kašičky)

farbivá (rutín, kverutin a iné flavonoidy a antokyány)

vonné látky (diacetyl, acetaldehyd, propionaldehyd a 50 ďalších)

MED - SUPERPOTRAVINA

kryštalizácia je prirodzená vlastnosť medu. V každom mede prebieha tento proces – skôr, či neskôr. Tento fakt sa tiež využíva ako jeden z indikátorov pravosti medu.

To, ako dlho proces kryštalizácie prebieha, závisí od pomeru **glukózy** (hroznový cukor) a **fruktózy** (ovocný cukor) v mede. Aký je pomer týchto dvoch prírodných cukrov, závisí od druhu medu - od druhu rastliny, z ktorej je nektár resp. medovica získavaná. Každý má rozdielny pomer glukózy a fruktózy.

Každý med ale obsahuje vyšší pomer fruktózy a to, o koľko je vyšší, určuje dĺžku jeho kryštalizácie

Repkový med skryštalizuje do niekoľkých dní - nízky obsah fruktózy

Agátový med môže zotrvať v tekutom stave aj viac ako rok - vysoký obsah fruktózy (v pomere ku glukóze).

(Glukóza má vlastnosť tvorby kryštálikov, fruktóza nie?)

PRAVOSŤ MEDU



na stanovenie antibakteriálnej aktivity medov je

**AKREDITOVANOU
METODIKOU**

MIC = minimálna inhibičná koncentrácia

Zlatá

Etiketa znázorňujúca testovaný med s **najvyšším** antibakteriálnym potenciálom



 Medové laboratórium 

Strieborná

Etiketa znázorňujúca testovaný med s **vyšším** antibakteriálnym potenciálom



 Medové laboratórium 

Bronzová

Etiketa znázorňujúca testovaný med s **vysokým** antibakteriálnym potenciálom



 Medové laboratórium 

Biela

Etiketa znázorňujúca med otestovaný v Medovom laboratóriu s antibakteriálnym potenciálom.



 Medové laboratórium 

VOSK



PROPOLIS

Včely zbierajú živice z púčikov a kôry stromov. Vďaka enzýmom v slinách včiel a zmiešaním s voskom vzniká propolis.

Využitie v úli - dezinfekcia

Zloženie surového propolisu je premenlivé.

Živicové látky 50 %

Vosky 30 %

Balzamy a éterické oleje 10 %

Peľ 5 %

Iné organické látky a minerály 5 %

APITERAPIA



MATERSKÁ KAŠIČKA

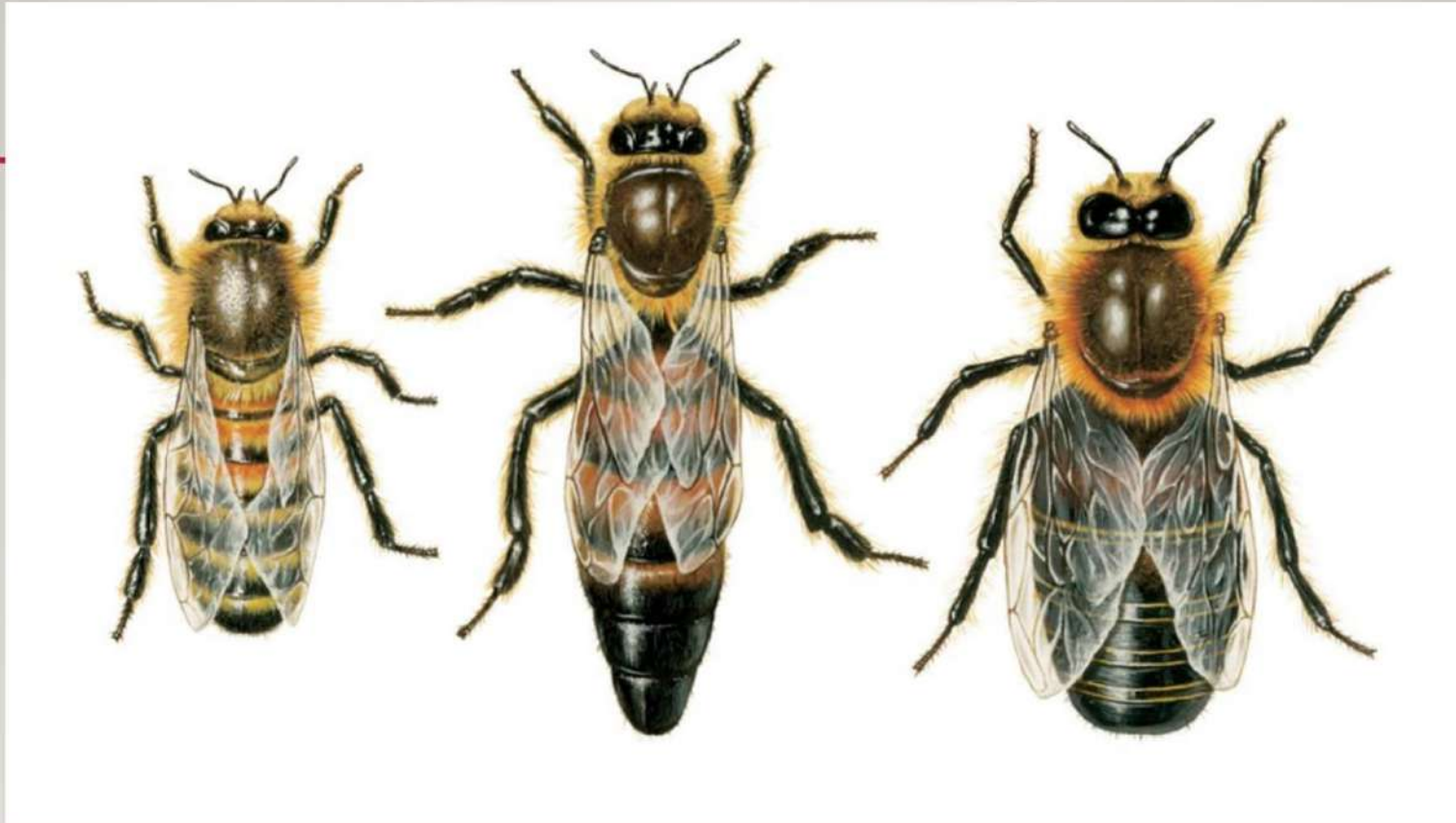
Včeliu materskú kašičku poznali už Egypťania a Rimania a používali ju na kozmetické účely. Materská kašička je vylučovaná z hltanových žliaz včely robotnice, ktoré má uložené v hlave. Schopnosť tvoriť materskú kašičku majú včely mladušky, šesť až štrnásť dňové. Najviac materskej kašičky sa nachádza v materskej bunke.

Materská kašička - obsahuje rôzne živiny, ako sú vitamíny, minerály, aminokyseliny, peptidy a ďalšie biologicky aktívne zlúčeniny. Je známa pre svoje širokospektrálne prospešné účinky na zdravie.

Materská kašička - je spojená so zlepšením imunitného systému, podporou rastu, zdravým vývinom a má širokospektrálne účinky na rôzne zdravotné problémy.



VČELIA RODINA – SOCIETA - SUPERORGANIZMUS



VČELIA MATKA



VÝVOJ *APIS MELLIFERA*

Vajíčko - kladie matka do buniek plástov alebo do materskej misky

Larva - je biela , stočená v bunke. Neskôr larvu zaviečkujú a zakuklí sa.

Kukla - štádium kukly trvá u matky 5 dní a u robotníc a trúdov 8 dní.

Dospolec – vylieza z bunky po prehryznutí viečka.

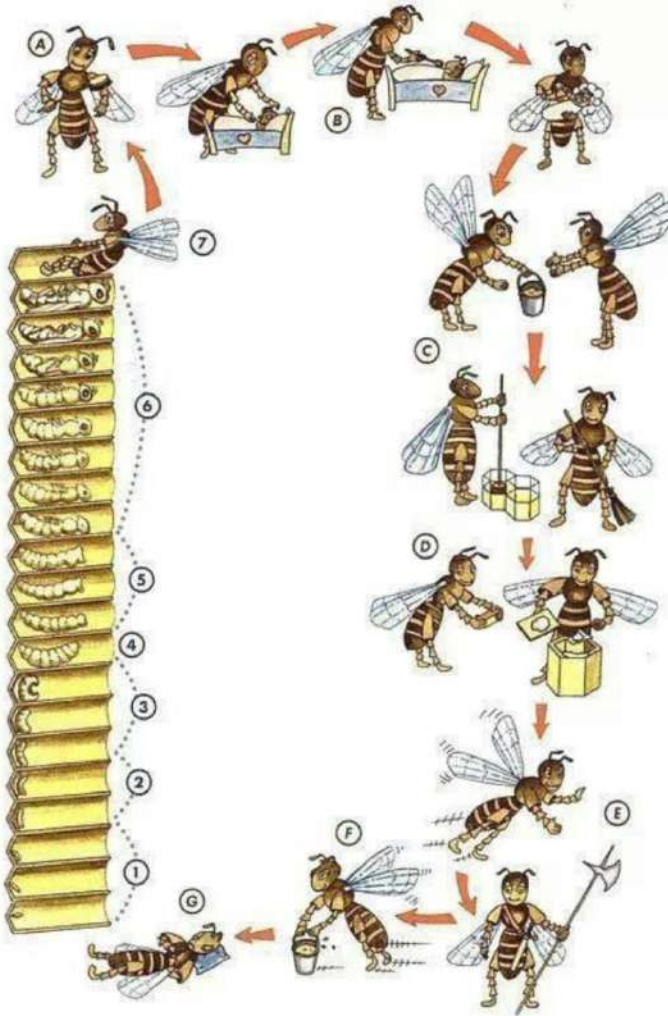
Celkový vývoj: matky trvá **16 dní (3-5-8)**
robotnice **21 dní**
trúda **24 dní**

Matka žije 2 až 6 **rokov**, robotnice 1 až 4 mesiace (v lete len niekoľko týždňov) trúdy žijú asi 30 až 60 dní.

VÝVOJOVÁ STÁDIA VČELÍHO PLODU

DEN	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.
MATKA				X	X	X	X	Z			X				X	L								
	1.	2.	3.	1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	1.	1.	2.	3.	4.	5.								
DĚLNICE				X	X	X	X		Z			X								X	L			
	1.	2.	3.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.			
TRUBEC				X	X	X	X			Z				X									X	L
	1.	2.	3.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.

FÁZE OTEVŘENÉHO PLODU		vajíčko - embryonální vývoj		FÁZE ZAVÍČKOVANÉHO PLODU		vzpřímená larva - larva se zapřádá do kokonu	
		stočená larva - larvální vývoj				předkukla - začátek metamorfózy	
						kukla - průběh a konec metamorfózy	
bez znaku	fáze růstu a vývoje	X	fáze svlékání	Z	zakuklení	L	líhnutí



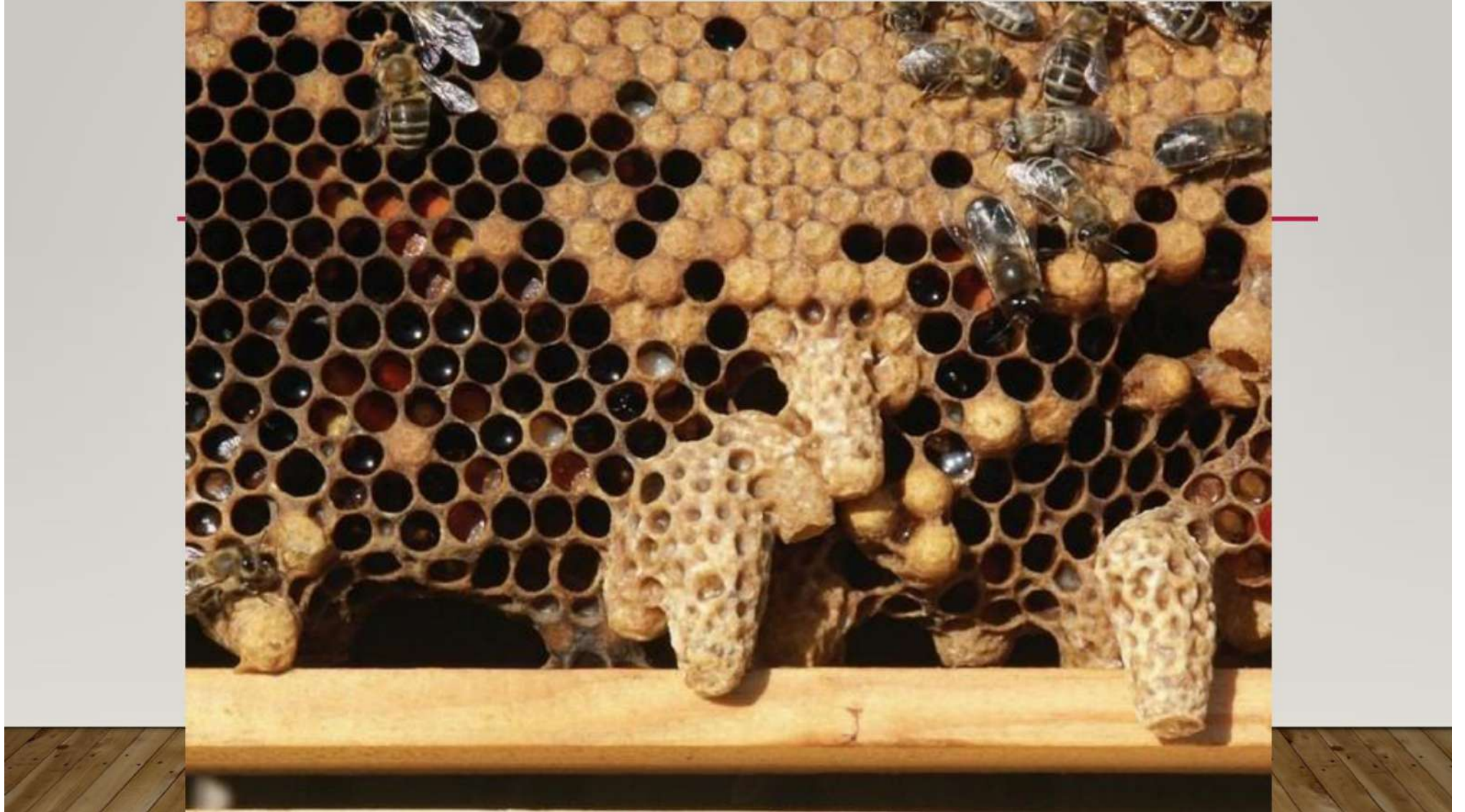
- 1. Œuf : du 1^{er} au 3^e jour
- 2. Larve nourrie de gelée : du 4^e au 6^e jour
- 3. Larve nourrie de pollen et de miel : du 6^e au 8^e jour
- 4. Opération de la cellule : 9^e jour

- 5. Transformation en nymphe : du 10^e au 12^e jour
- 6. Insecte parfait : du 13^e au 21^e jour
- 7. Naissance : 21^e jour





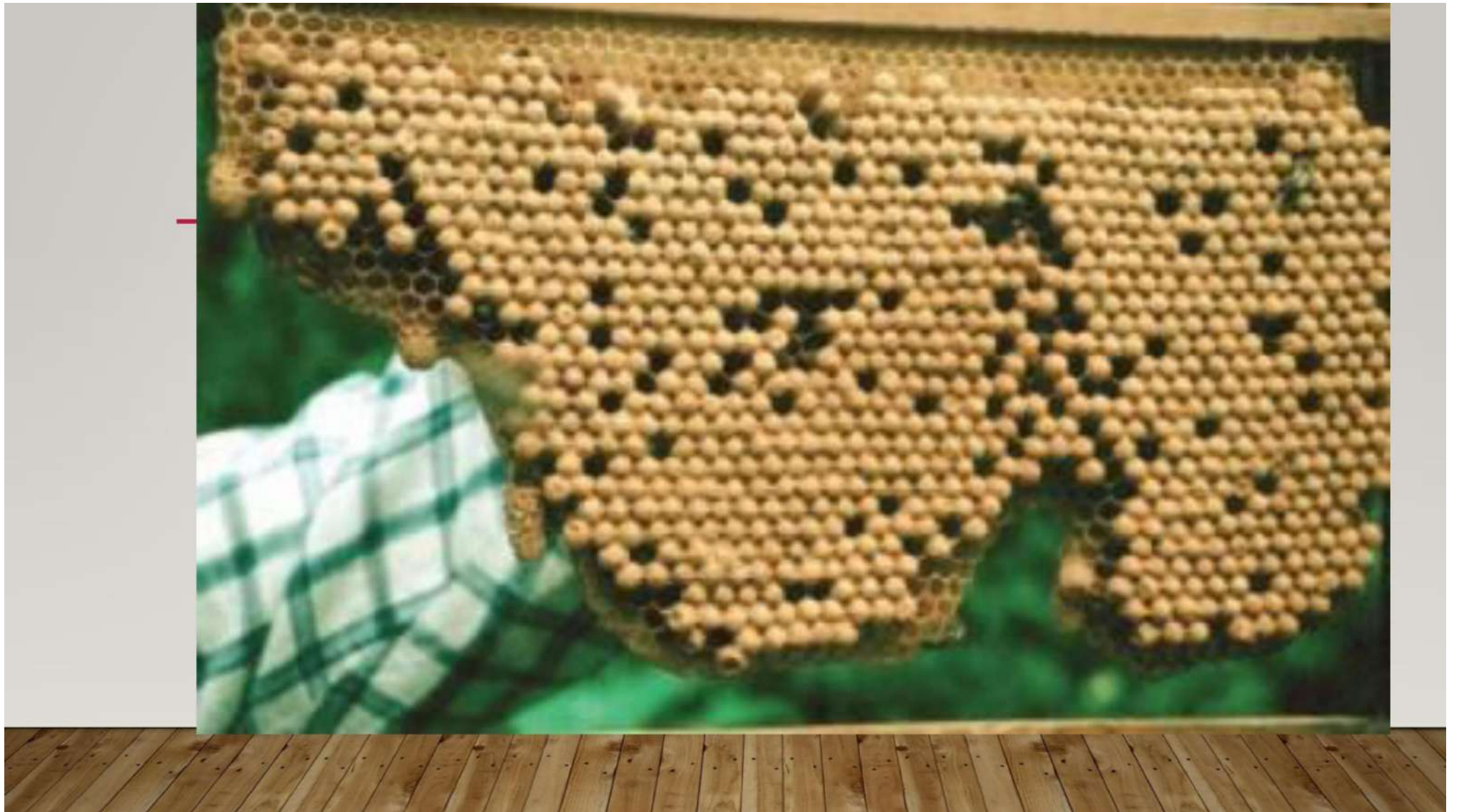




ROJ



© - lubomir hlasek
www.hlasek.com
Apis mellifera e0227



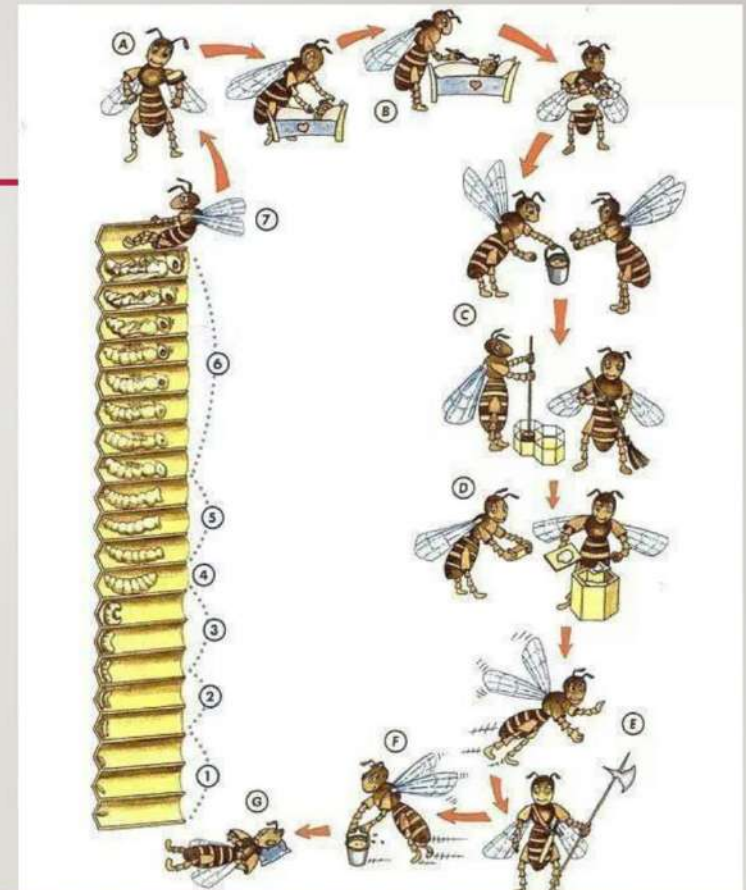
ŽIVOT VČELSTVA

Matka - jej úlohou je klásť vajíčka, čím zabezpečuje obnovu včelstva

Trúď - ich úlohou je oplodniť mladé matky; pomáhajú zahrievať včelí plod.

Robotnice - vykonávajú pre včelstvo všetky ostatné potrebné práce,

Deň	Štádium	Činnosť
po 2-3 hodinách	čistička	čistenie buniek
4. Deň	kŕmička	zásobovanie lariev potravou
6. Deň	dojička	kŕmenie matky materskou kašičkou
12. Deň	stavitel'ka	stavanie včelieho diela
18. Deň	strážkyňa letáča	stráženie vchodu do úľu
21. Deň	lietavka	nosenie potravy do úľu (nektár, medovica, peľ, voda)

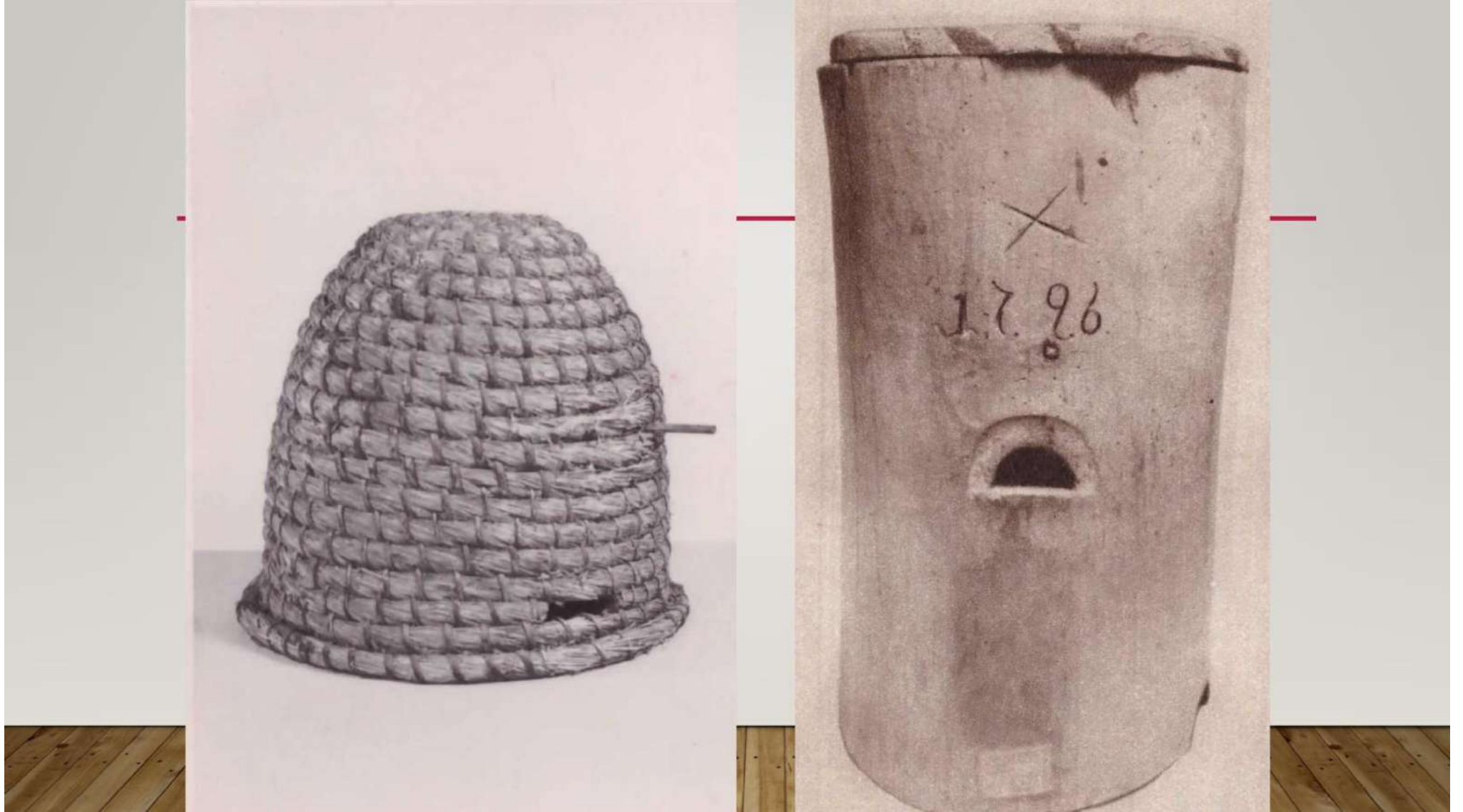


HISTÓRIA VČELÁRSTVA



Včely sú na Zemi 40 miliónov rokov (150 miliónov rokov).

Mezolitická skalná maľba lovca medu, ktorý zberá med a vosk z včelieho hniezda na strome. At Cuevas de la Araña en Bicorp. (Datovaný okolo 8000 pred n. l.)

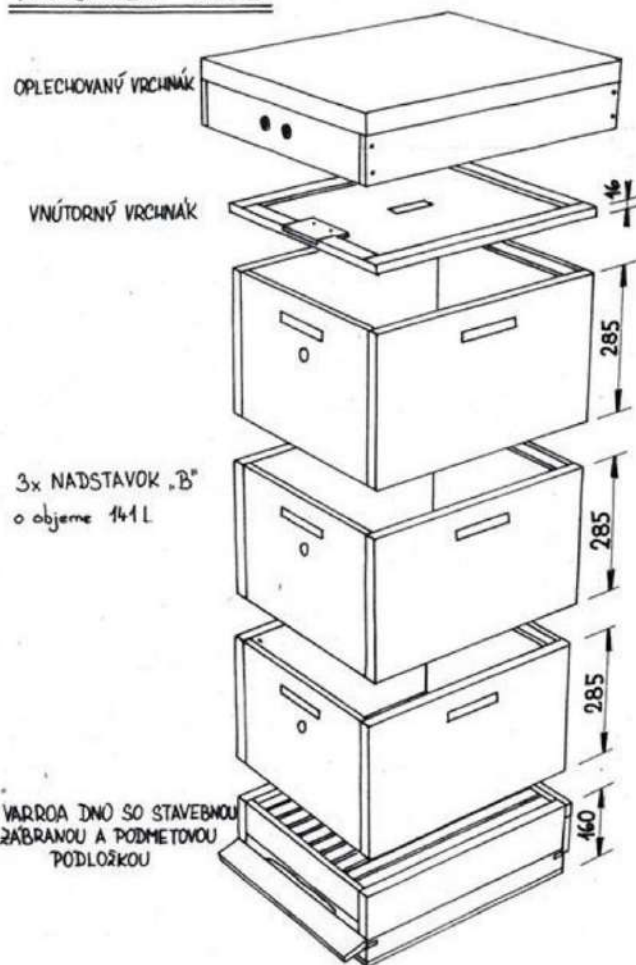




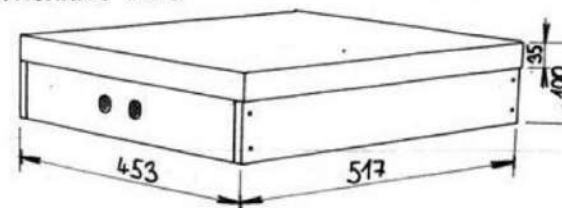
ÚĽOVÁ ZOSTAVA



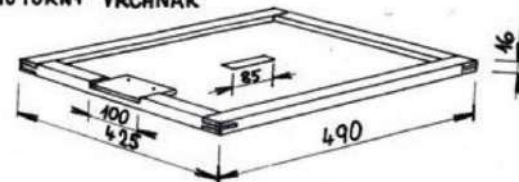
VND SYSTÉM 3ND B



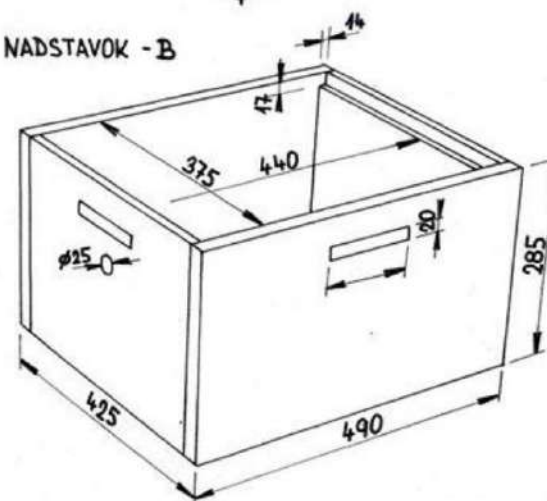
VRCHNÁK NA B



VNÚTORNÝ VRCHNÁK



NADSTAVOK - B



autor: JAROSLAV PÁSLER

TECHNOLÓGIA VČELARSTVA



TECHNOLÓGIA VČELARSTVA



© VERBUM – vydavateľstvo KU

Zborník prednášok

v rámci projektu Erasmus⁺
ChemIQSoc

Digitalizácia chemických experimentov pre zlepšenie kvality a podporu výučby chémie na stredných školách
2021-1-SK01-KA220-VET-000027995

Editori:

Ing. Renata Bellová, PhD.
prof. Ing. Peter Tomčík, PhD.

Počet strán: 846

VERBUM – vydavateľstvo Katolíckej univerzity v Ružomberku
Hrabovská cesta 5512/1A, 034 01 Ružomberok
<http://uv.ku.sk>, verbum@ku.sk

ISBN 978-80-561-1116-1

