

SPEKTROSKOPICKÁ SPOLEČNOST JANA MARKA MARCI



**Thermo**  
S C I E N T I F I C



Generálním sponzorem Spektroskopické společnosti Jana Marka Marci je firma ThermoFisher Scientific s.r.o. spolu s partnery PragoLab s.r.o. a Nicolet CZ s.r.o.

**BULLETIN**  
**SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI**  
**JANA MARKA MARCI**

162

únor 2014

<http://www.spektroskopie.cz>  
e-mail sekretariátu: [immss@spektroskopie.cz](mailto:immss@spektroskopie.cz)  
telefonní číslo sekretariátu: 722 554 326

**P.F. 2014**

*Redakční rada Bulletinu přeje všem členům Spektroskopické společnosti Jana Marka Marci do nového roku hodně štěstí, zdraví a úspěchů v práci i v osobním životě. Předem děkujeme za Vaše příspěvky a upozornění na zajímavé akce u nás i v zahraničí.*

**95. schůze hlavního výboru Společnosti**

Dne 9. prosince 2013 se konala schůze hlavního výboru naší Společnosti, z jejíhož programu uvádíme hlavní body:

- zpráva o hospodaření za rok 2013 a plán na rok 2014
- zpráva o činnosti redakční rady Bulletinu

- odborná činnost v r. 2013:
  - kurz Měření vibračních spekter 21.-25. 1. 2013, VŠCHT, Praha 6, Technická 5 (30 účastníků)
  - kurz Interpretace vibračních spekter 28.1.-1. 2. 2013, VŠCHT, Praha 6, Technická 5 (40 účastníků)
  - 28. konference NMR, 21.-24. 4. 2013, Valtice (87 účastníků)
  - Kurz ICP, 27.-30. 5. 2013, Brno, Masarykova univerzita, Univerzitní Kampus Bohunice (56 účastníků)
  - workshop Speciální analýza 2013, 3.-6.6.2013, Skalka u Ježova (32 účastníků)
  - seminář Radioanalytické metody IAA 13, 26.6.2013, FJFI ČVUT Praha
  - Škola molekulové spektrometrie (spektrofotometrie, luminiscenční spektrometrie a chiroptické metody), 12.-14. června 2013,

Brno, Masarykova univerzita, Univerzitní Kampus Bohunice (41 účastníků)

- 14. ročník Školy hmotnostní spektrometrie, 16.-20. září 2013, Jeseník, Priessnitzovy léčebné lázně (253 účastníků)
- akce připravované v r. 2014:
  - kurz Měření vibračních spekter 20.-24.1. 2014, VŠCHT, Praha 6, Technická 5
  - kurz Interpretace vibračních spekter 27.1.-31. 1. 2014, VŠCHT, Praha 6, Technická 5
  - ESAS 2014 a 15. Česko-slovenská spektroskopická konference 16.-21.3. 2014, Praha
  - 29. konference NMR, duben 2014, Valtice
  - seminář Radioanalytické metody IAA 14, červen 2014
  - 15. ročník Školy hmotnostní spektrometrie, 14.-19.9. 2014, Frymburk
  - Evropská konference o environmentální chemii (EMEC 15), 3.-6.12. 2014, Brno
- Informace o průběhu organizace a registrace na ESAS 2014 a 15. Česko-slovenskou spektroskopickou konferenci
- prezentace příspěvků účastníků soutěže mladých spektroskopiků a vyhlášení výsledků.

## 14. Škola hmotnostní spektrometrie v Jeseníku

*Josef Cvačka*

Ve dnech 16. až 20. září 2013 se v areálu Priessnitzových léčebných lázní v Jeseníku uskutečnil již 14. ročník Školy hmotnostní spektrometrie. Na organizaci letošního ročníku spolupracovala Spektroskopická společnost Jana Marka Marci s Ústavem organické chemie a biochemie AV ČR, v.v.i. v Praze. Škola hmotnostní spektrometrie tradičně slouží především k předávání nových znalostí a zkušeností v rychle se vyvíjejícím oboru hmotnostní spektrometrie. Je koncipovaná jako výukový kurz s přednáškami různé úrovně náročnosti, a je tak vhodná nejen pro nováčky v oboru, ale i pro zkušené specialisty. Škola je současně prostorem pro odborné diskuse a navazování profesních kontaktů.

Odborný program letošního ročníku měl podtitul „Od základů k „omikám““ a zahrnoval přednášky věnované základním principům hmotnostní spektrometrie, způsobům ionizace a analýzy iontů, spojení chromatografických a elektromigračních

technik s hmotnostní spektrometrií a kvantifikaci analytů. Klíčovou součástí programu byly také příspěvky věnované využití hmotnostní spektrometrie v proteomice a metabolomice a interpretaci a zpracování dat. Stejně jako v předchozích třech letech proběhlo slavnostní vyhlášení vítěze Ceny Vladimíra Hanuše a Petra Sedmery v kategorii Hmotnostní spektrometrie. Vítěz letošního ročníku, doc. Mgr. Jan Preisler, Ph.D. z Masarykovy Univerzity v Brně, poté představil oceněnou práci v příspěvku nazvaném „Tepelné odpařování diodovým laserem pro hmotnostní spektrometrii indukčně vázaného plazmatu“.



*Foto: Vladimír Vrkoslav*

Škola hmotnostní spektrometrie kromě odborných přednášek tradičně nabídla i společenské a sportovně-poznávací programy. V rámci společenských večerů vystoupila skupina Jelení loje se svou kabaretní show, Šermířský spolek Jeseník spolu se skupinou scénického šermu Folleto a k poslechu i tanci zahrála místní kapela KM Band. Odborný i večerní společenský program se odehrával v kongresovém sálu Priessnitzových léčebných lázní a přilehlých prostorách. Účastníci byli ubytováni v několika lázeňských domech v bezprostředním okolí kongresového sálu a mohli tak plně vychutnat příjemnou lázeňskou atmosféru. Středeční dopoledne bylo již tradičně odpočinkové a nabídlo možnost relaxovat a poznávat Lázně Jeseník i jejich překrásné okolí. Pro zájemce byly zorganizovány výlety na přečerpávací vodní elektrárnu Dlouhé stráně, na Rejvíz a hornický skanzen u Zlatých Hor a do jeskyně Na Pomezí. K příjemně strávenému dopoledni napomohlo i slunečné počasí v jinak spíše zamračeném a deštivém týdnu.

Letošní ročník Školy hmotnostní spektrometrie přilákal rekordních 253 účastníků, kteří vyslechli 49 přednášek od 34 lektorů. Všem přednášejícím je nutné poděkovat za skvělou práci při přípravě a prezentaci svých příspěvků. Velký dík patří také organizátorům letošního ročníku a pracovníkům

Priessnitzových léčebných lázní, kteří věnovali svůj čas a úsilí zajištění této poměrně rozsáhlé a logisticky náročné akce. Na závěr bych chtěl poděkovat partnerům z komerční sféry, bez jejichž finanční a další podpory by nebylo pořádání školy v současném formátu vůbec myslitelné. Hlavními partnery letošního ročníku byly společnosti AB SCIEX, Bruker, HPST, Thermo Fisher Scientific, Waters a LECO, dále přispěly společnosti Chromservis, Labicom, PE Systems, Shimadzu, Sigma-Aldricha a IonBench. Patnáctý ročník Školy hmotnostní spektrometrie v roce 2014 připravuje Spektroskopická společnost Jana Marka Marci ve spolupráci s Masarykovou Univerzitou v Brně. Na viděnou na příštím ročníku Školy!

### Soutěž o nejlepší práci mladých autorů v oboru spektroskopie, ročník 2013

*Tomáš Matoušek*

Každoročně je jedním z hlavních bodů programu prosincové schůze Hlavního výboru Spektroskopické společnosti představení mladých spektroskopiků, kteří se přihlásili do Soutěže o nejlepší práci mladých autorů.

Za posledních několik let jsme si už zvykli na velmi vysokou úroveň prací v obou kategoriích. Do první kategorie se přihlásili tři autoři diplomových prací. První i druhá cena putují na Fyzikální ústav MFF UK **Mgr. Šárce Gregorové** mapující buňky pomocí Ramanovy mikrospektroskopie a **Mgr. Martinu Golanovi** studujícímu struktury guaninových kvadruplexů pomocí neresonanční Ramanovy spektroskopie. Třetí cenu pak získal **Mgr. Karel Marschner**, který se na Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i. věnoval optimalizaci generování hydridů pro atomovou fluorescenční spektroskopii.

Do kategorie publikovaných prací a jejich souborů byly přihlášeny celkem 4 příspěvky. Nejvíce svou prezentací oslovila porotu **Zuzana Morávková, Ph.D.** z Ústavu Makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., která prezentovala soubor prací věnovaný studiu polymerů anilínu pomocí vibrační spektroskopie. Druhou cenu si odnesl **Ing. Petr Štěpánek** z Ústavu organické chemie AV ČR, v.v.i., za sdělení popisující analýzu struktury fullerenu pomocí magnetického cirkulárního dichroismu. Třetí skončil **Ing. Jan Koucký** z Ústavu analytické chemie VŠCHT, s dvojicí prací popisující mikrovlnné studie izotopologů radikálu FCO<sub>2</sub>. Čtvrtý soutěžící svou

podle posudků také vynikající práci bohužel nemohl představit.

Recenzentům soutěžních prací děkujeme, že si v hektickém čase konce roku našli čas na vypracování posudků. Generálním sponzorem soutěže byla i letos firma [Thermo Fisher Scientific](#) společně s partnery [Pragolab](#) a [Nicolet CZ](#), vítězům tak můžeme gratulovat i k finančním odměnám a oceněným v kategorii B popřát úspěšnou účast na konferencích s podporou cestovních grantů ve výši od 10 do 30 tisíc Kč.

Souhrny oceněných prací přinášíme níže.



### Ramanova mikrospektroskopie a mapování jednotlivých buněk

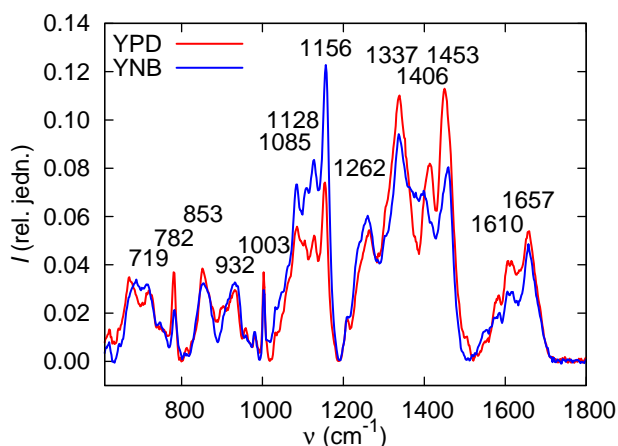
*Šárka Gregorová, 1. cena v kategorii diplomových prací*

Ramanova mikrospektroskopie umožňuje díky kombinaci Ramanovy spektroskopie a konfokální mikroskopie měřit spektra Ramanova rozptylu ze zvoleného místa vzorku s prostorovým rozlišením v řádu  $\mu\text{m}^3$ . Při vhodně zvoleném experimentálním uspořádání ji lze využít k nedestruktivnímu studiu přirozeného chemického složení biologických objektů *in vivo*.

V této diplomové práci byly metodou Ramanovy mikrospektroskopie studovány vakuoly patogenní kvasinky druhu *Candida albicans*. *C. albicans* je nejčastějším původcem kvasinkových onemocnění člověka [1]. Jakožto oportunistický patogen se přirozeně vyskytuje u velkého procenta zdravých jedinců na sliznicích a v gastrointestinálním traktu, aniž by způsobovala onemocnění [2]. V případě oslabení hostitele však může dojít k rozvoji nemoci

v rozsahu od relativně četných a málo nebezpečných povrchových mykóz až po život ohrožující systémovou kandidózu [3]. Ukazuje se, že kvasinková vakuola je důležitou organelou pro adaptaci buněk na nepříznivé podmínky [4] a její poškození má vliv na virulenci kvasinek [5].

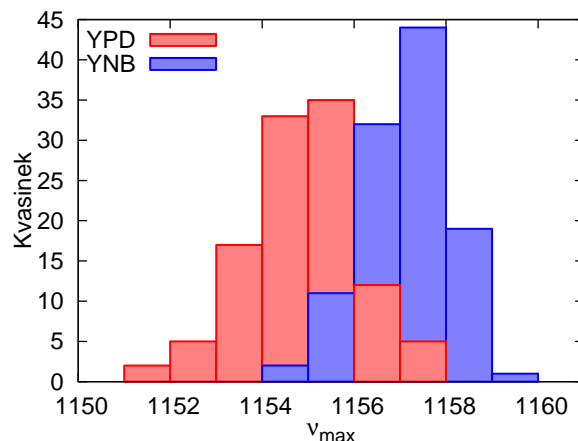
Cílem této diplomové práce bylo optimalizovat podmínky měření chemického složení vakuol kvasinek a zpracování získaných spekter a zjistit, jak se toto chemické složení liší v závislosti na podmínkách kultivace buněk. Práce navazuje na již publikované pilotní experimenty provedené v naší laboratoři [6]. V rámci této práce byly naměřeny rozsáhlé soubory spekter vakuol kvasinek ve dvou různých fázích růstu buněčné kultury a buněk pěstovaných na dvou různých kultivačních médiích. Série naměřených spekter byly zpracovány pomocí vícerozměrné statistické metody rozkladu do singulárních hodnot. Tato metoda umožnila analýzu spekter vakuol a rozdílů mezi spektry jednotlivých buněk i mezi skupinami různým způsobem kultivovaných buněk. Spektra byla interpretována na základě tabulek nejdůležitějších Ramanových pásů biomolekul, získaných rešerší literatury.



Obr. 1: První subspektra faktorové analýzy spekter vakuol buněk pěstovaných na dvou různých kultivačních médiích (YPD a YNB). První subspektra odpovídají průměrným spektrům

Bylo zjištěno, že použité kultivační médium má vliv na složení vakuol kvasinek (obr. 1), méně významný vliv má též fáze růstu buněčné kultury. V obou případech nejvyšší variabilitu v intenzitě v rámci jedné buněčné kultury i mezi jednotlivými skupinami buněk vykazuje pás polyfosfátu okolo  $1155\text{ cm}^{-1}$ . Překvapivě se různí též poloha tohoto pásu na vlnočtové škále, a to až o více než  $8\text{ cm}^{-1}$  (obr. 2). Tento posuv, který, pokud je nám známo, nebyl dosud *in vivo* pozorován, jsme studovali *in vitro* na modelu hexametafosfátu sodného. Ukázalo se, že na

polohu studovaného pásu má vliv přítomnost a koncentrace dvojmocných kationtů v roztoku.



Obr. 2: Histogram poloh maxima pásu  $(\text{PO}_3)^-$  vibrací polyfosfátu pro buňky pěstované na dvou různých kultivačních médiích (YPD a YNB)

Reference:

[1] Pfaller Michael, et al. (2012). Epidemiology and outcomes of candidemia in 3648 patients: data from the Prospective Antifungal Therapy (PATH Alliance®) registry, 2004-2008. *Diagnostic Microbiology and Infectious Disease* 74(4), 323–331.  
 [2] Kim, Joon a Peter Sudbery (2011). *Candida albicans*, a major human fungal pathogen. *The Journal of Microbiology*. 49(2), 171–177.  
 [3] Kalvodová, Dagmar a Jiří Manych (1996). Fungi. In *Lékařská mikrobiologie: bakteriologie, virologie, parazitologie*. Bednář, Marek et al. Praha: Marvil. Kapitola 26, s. 344–360. ISBN 80-238-0297-6.  
 [4] Li, Sheena Claire a Patricia M. Kane (2009). The yeast lysosome-like vacuole: Endpoint and crossroads. *Biochimica et Biophysica Acta - Molecular Cell Research*. 1793(4), 650–663.  
 [5] Lee, Samuel A. et al. (2009). *Candida albicans* VPS4 is Required for Secretion of Aspartyl Proteases and In Vivo Virulence. *Mycopathologia*. 167(2), 55–63.  
 [6] Bednářová Lucie, et al. (2012). Raman Microspectroscopy of the Yeast Vacuoles. *Spectroscopy: An International Journal*. 27(5–6), 503–507.

### Studium struktury guaninových kvadruplexů pomocí neresonanční Ramanovy spektroskopie

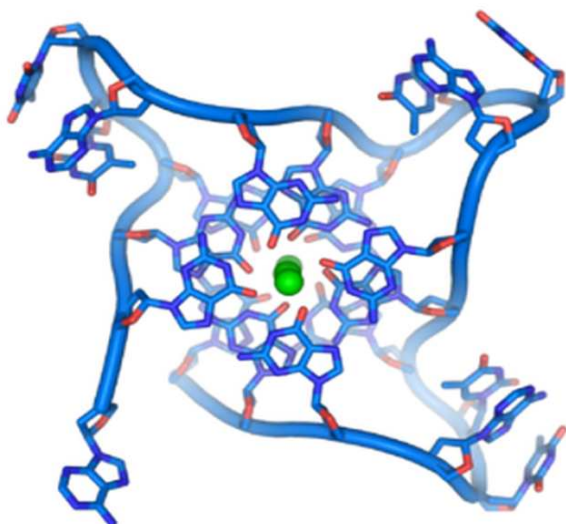
Martin Golan, 2. cena v kategorii diplomových prací

Úseky lidských telomerových sekvencí obsahující alespoň 4 guaninové subsekvence jsou schopny

formovat konformačně variabilní intrastrandové kvadruplexy. Dřívější studie využívající konvenční Ramanovu spektroskopii uvádí, že sekvence  $G_3(TTAG_3)_3$  o milimolárních koncentracích ve fosfátovém pufru s přidáním ionty  $Na^+$  o iontové síle 150 mM zaujme antiparalelní konformaci bez ohledu na délku stání vzorku či jeho annealing, kdežto ionty  $K^+$  vedou k postupnému přechodu do „3+1“, případně paralelní konformace.

Výsledky měření sekvence  $AG_3(TTAG_3)_3$  taktéž o milimolárních koncentracích pomocí tzv. Photonic Crystal Fibre-enhanced Raman Spectroscopy (PCFRS) naopak udávají, že v přítomnosti sodíku i v přítomnosti draslíku (iontová síla roztoků 100 mM) se po dvoudenním stání vytvoří struktura paralelní. Tato práce zkoumá sekvenci  $AG_3(TTAG_3)_3$  metodami konvenční Ramanovy spektroskopie a Ramanovy spektroskopie kapkově nanášených povlaků v rozsahu koncentrací od jednotek do stovek milimolů v oligodeoxyribonukleotidech. Dochází k závěru, že struktura ve fosfátovém pufru s ionty  $Na^+$  je antiparalelní i navzdory dlouhému stání a annealingu, kdežto v přítomnosti draselných iontů je a zůstane v konformaci „3+1“.

Byly navrženy dvě hypotézy o příčině rozdílů mezi výsledky získanými pomocí PCFRS a konvenční Ramanovy spektroskopie: kontaminace vzorků použitých v PCFRS studii ionty  $K^+$ , a vysychání vzorků v dutých vláknech použitých při PCFRS. Provedené experimenty je však nepotvrzují, jejich původní verze tedy byly de facto vyvráceny.



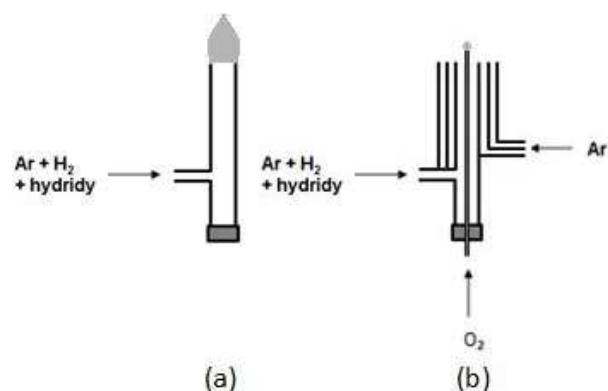
Pohled do centrálního kanálku kvadruplexu

## Optimalizace podmínek generování a atomizace arsanů pro speciální analýzu metodou atomové fluorescenční spektrometrie

*Karel Marschner, 3. cena v kategorii diplomových prací*

Toxicita arsenu závisí na formě (specii), ve které se vyskytuje, např. anorganické formy (arsenitany a arseničnany) jsou více toxické než organické methylované formy a některé formy jsou dokonce považovány za netoxické (arsenobetain). Proto je určení speciace arsenu velmi důležité, především v toxikologických a biochemických studiích.

Pro speciální analýzu arsenu se v současnosti nejvíce využívá metody HPLC-ICP-MS. Alternativní metodou je atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) ve spojení s generováním hydridů, která umožňuje dosáhnout srovnatelných mezí detekce za podstatně nižší provozní i pořizovací cenu. Aby bylo možné stanovit analyt pomocí AFS, je nutné převést analyt na volné atomy. Standardním atomizátorem, který se v AFS používá, je miniaturní difúzní plamen (MDF). Pokročilejším atomizátorem pro AFS je tzv. „flame in gas shield“ atomizátor (FIGS). Oba atomizátory jsou zobrazeny na obr. 1.



Obr. 1: Schéma (a) miniaturního difúzního plamene (MDF) a (b) „flame in gas shield“ atomizátoru (FIGS)

V této diplomové práci byly stanoveny dva hlavní cíle. Prvním cílem byla optimalizace experimentálních parametrů a porovnání analytických vlastností těchto dvou atomizátorů hydridů. Druhým cílem bylo optimalizovat podmínky generování pro účely speciální analýzy troj- a pětimocných anorganických forem arsenu a jeho pětimocných organických metabolitů.

Po zoptimalizování všech relevantních experimentálních parametrů obou atomizátorů (jako např. průtok a složení plamenových plynů,

pozorovací výška, atd.) bylo zjištěno, že FIGS vykazuje přibližně 2x vyšší citlivost a přibližně 4x nižší mez detekce než MDF.

V uspořádání průtokové injekční analýzy nebylo možné docílit stejné účinnosti generování pro troj- a pětimocnou anorganickou formu arsenu. Dále bylo zjištěno, že v dávkovém uspořádání generátoru při dostatečně dlouhém přidávání roztoku tetrahydridoboritanu se obě anorganické formy arsenu generují se stejnou účinností nezávisle na koncentraci kyseliny a koncentraci tetrahydridoboritanu, pokud je množství kyseliny takové, aby mohl zreagovat veškerý přidaný tetrahydridoboritanu. Za optimálních podmínek (1M HCl a 1% roztok tetrahydridoboritanu) bylo možné generovat se stejnou účinností i metylované pětimocné formy arsenu. Ke generování pouze trojmocné anorganické formy arsenu bylo použito generování z prostředí TRIS pufru o pH 6. Díky tomu, že účinnost generování pro trojmocnou a pětimocné formy je stejná, není nutné sestavovat kalibrační závislosti pro každou formu, ale lze použít pouze jedna kalibrační závislost jedné stabilní formy (arseničnan) pro všechny formy. Sumu koncentrací pětimocné anorganické a organické formy lze tedy vypočítat z rozdílu (v tomto uspořádání není možné rozlišit jednotlivé pětimocné metylované formy, tento nedostatek by šel odstranit připojením vymrazovací pasti). Mez detekce ( $3\sigma$ ) pro celkový arsen byla 15 pg/ml a pro trojmocnou anorganickou formu arsenu 5 pg/ml.

### **Studium karbonizace vodivého polymeru, polyanilinu a oligomerů anilinu pomocí vibrační spektroskopie**

*Zuzana Morávková, 1. cena v kategorii publikovaných prací*

Vodivé polymery, jako polyanilin (PANI), se pro svou potenciální aplikovatelnost těší již několik desetiletí velké pozornosti výzkumníků. Předpokládá se jejich použití např. v senzorech, membránách palivových článků, případně jako materiál elektrod nebo nosičů katalyzátorů. PANI vyniká svou dobrou vodivostí, snadnou přípravou, redoxními vlastnostmi a stabilitou. I přesto je ale jeho degradace problémem, kterým je třeba se zabývat.

Zahříváním PANI na teploty nad 600 °C v inertním prostředí vzniká neuspořádaný grafitický materiál s obsahem dusíku, který je potenciálně využitelný

např. jako nosič katalyzátorů nebo materiál pro elektrody superkapacitorů.

Soutěžní soubor prací se zabývá tepelnou degradací PANI a materiálů s ním souvisejících metodami vibrační spektroskopie. Infračervená a Ramanova spektra degradovaného PANI pomohla podhalit mechanismus prvních fází degradace PANI. Ramanova spektroskopie je pak účinným nástrojem pro studium uhlíkových materiálů a jejich uspořádanosti.

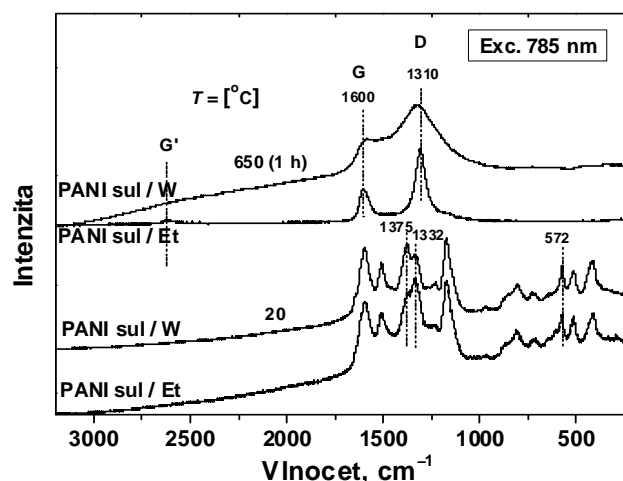
Jako první problém bylo zvoleno studium změn molekulární struktury granulární PANI báze při zahřívání na různé teploty v dusíkové atmosféře.<sup>1</sup> U vzorků vystavených působení teplot do 400 °C je pozorován vznik nových vazeb, které byly přiřazeny fenazinu podobným zesíťovaným strukturám. U vzorků vystavených vyšším teplotám jsou v Ramanových spektrech pozorovány široké pásy typické pro grafitické materiály. Tyto pásy byly přiřazeny neuspořádanému grafitickému materiálu obsahujícímu dusík. Byly stanoveny optimální podmínky pro karbonizaci PANI báze, které pak byly použity v několika následujících pracích.

Pokračovali jsme použitím jiné formy PANI, konkrétně in-situ připravených tenkých vrstev PANI hydrochloridu na keramických a křemíkových podložkách.<sup>2</sup> U PANI hydrochloridu dochází nejprve k deprotonaci, a to při teplotách okolo 200 °C. Ukázalo se, že tenká vrstva oligomerů anilinu na povrchu podložky je tepelnou degradací zasažena méně než vrchní vrstva polymeru, neboť je do jisté míry chráněna karbonizovanou vrstvou polymeru.

Od tenkých vrstev je jen malý krůček k pokrytí nanomateriálů, v našem případě mnohostěnných uhlíkových nanotrubeček.<sup>3,4</sup> Nanotrubečky byly pokryty in-situ v průběhu oxidace anilinu ve směsném rozpouštědle voda/ethanol; u části vzorků bylo následně pokrytí PANI hydrochloridem převedeno na bázi pomocí hydroxidu amonného. Ohřevem těchto kompozitních materiálů byly získány uhlíkové nanotrubečky koaxiálně pokryté vrstvou neuspořádaného grafitického materiálu s obsahem dusíku. Ukázalo se, že PANI báze získaná chemickou deprotonací má nižší tepelnou odolnost, než PANI hydrochlorid, což bylo v rozporu s původním předpokladem, že není podstatné, jestli byla deprotonace provedena chemicky nebo tepelně. Dalším zajímavým pozorovaným jevem byl vliv pokrytí na stabilitu molekulární struktury samotné uhlíkové nanotrubečky při vystavení teplotě 650 °C. Nanotrubečky pokryté PANI hydrochloridem poskytl po tepelném působení uspořádanější grafitický

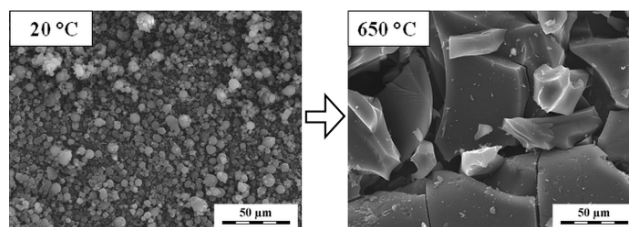
materiál než samotné uhlíkové nanotrubičky vystavené vysoké teplotě.

Při pokrývání uhlíkových nanotrubiček byl jako pomocná složka pro lepší disperzi nanotrubiček v reakčním médiu použit ethanol, který má vliv na tepelnou stabilitu PANI.<sup>5</sup> Karbonizací PANI hydrochloridu připraveného v přítomnosti ethanolu vzniká materiál, jehož Ramanova spektra odpovídají mnohem uspořádanějšímu uhlíkovému materiálu než ostatní studované vzorky.



Ramanova spektra PANI připraveného ve vodě a ve směsném rozpouštědle voda/ethanol a produkty jejich karbonizace.

S PANI, jeho morfologiemi a degradací úzce souvisí oligomery anilinu, proto jsme se zabývali i jejich degradací a karbonizací.<sup>6</sup> Na rozdíl od PANI u nich nedochází k zachování jejich morfologie, mikrokuličky se mění v pláty okolo 160 °C. S touto změnou je spojena i změna Ramanových spekter a rentgenových difraktogramů. Pomocí FTIR spektroskopie plynů unikajících v průběhu termogravimetrické analýzy byla detekována přítomnost monomeru. Bylo vyvozeno, že oligomerní kuličky se skládají ze slupky tvořené vyššími oxidovanými oligomery, a jádra tvořené převážně monomery a nižšími oligomery. Při ohřevu se obsah jádra uvolňuje a po opětovném zchlazení se samouspořádává v pozorované pláty. V tomto případě studium produktů tepelné destrukce oligoanilinových mikrokuliček umožnilo pochopení jejich původního složení.



Skenovací elektronová mikroskopie oligomerů anilinu (vlevo) a produktů jejich karbonizace (vpravo).

Nedílnou součástí materiálového výzkumu je i testování vlastností nutných pro použití v aplikacích, proto jsme se zabývali reologickými vlastnostmi suspenzí karbonizovaných vodivých polymerů.<sup>7,8</sup> Z hlediska Ramanovy spektroskopie je zajímavý vývoj molekulární struktury dvou různě oxidovaných forem poly(*p*-fenylendiaminu) v průběhu karbonizace. Přestože karbonizace probíhala v dusíkové atmosféře, měla na Ramanovo spektrum výsledného materiálu podobný vliv jako oxidace, tj. vznikaly vazby v současné době přiřazované zesíťovaným strukturám typu fenazinu. Přítomnost těchto struktur se předpokládá i u oxidovaných oligomerů anilinu, velmi podobná spektra byla pozorována při karbonizaci oligomerů anilinu.<sup>6</sup>

Studium stability a karbonizace vodivých polymerů je stále velmi živé téma skýtající množství nezodpovězených otázek, proto se jím hodláme v naší skupině i nadále zabývat.

#### Reference:

1. Rozlívková Z., Trchová M., Exnerová M., Stejskal J. *Synthetic Metals* 2011, 161 (11–12), 1122–1129.
2. Morávková Z., Trchová M., Exnerová M., Stejskal J. *Thin Solid Films* 2012, 520 (19), 6088–6094.
3. Morávková Z., Trchová M., Tomšík E., Čechvala J., Stejskal J. *Polymer Degradation and Stability* 2012, 97 (8), 1405–1414.
4. Tomšík E., Morávková Z., Stejskal J., Trchová M., Šálek P., Kovářová J., Zemek J., Cieslar M., Prokeš J. *Chemical Papers* 2013, 67 (8), 1054–1065.
5. Morávková Z., Trchová M., Tomšík E., Stejskal J. *Chemical Papers* 2013, 67 (8), 919–932.
6. Morávková Z., Trchová M., Tomšík E., Zhigunov A., Stejskal J. *Journal of Physical Chemistry C* 2013, 117 (5), 2289–2299.
7. Sedlačík M., Pavlínek V., Mrlík M., Morávková Z., Hajná M., Trchová M., Stejskal J. *Materials Letters* 2013, 101, 90–92.

8. Plachý T., Sedlačík M., Pavlínek V., Morávková Z., Hajná M., Stejskal J. *Carbon* 2013, 63, 187–195.

### Identifikace fullerenu pomocí spektroskopie magnetického cirkulárního dichroismu

*Petr Štěpánek, 2. cena v kategorii publikovaných prací*

Spektroskopie magnetického cirkulárního dichroismu (MCD) využívá jevu, kdy molekula absorbuje odlišně vlevo a vpravo cirkulárně polarizované záření v přítomnosti statického magnetického pole orientovaného podél směru šíření paprsku. Tento jev lze – na rozdíl od elektronového cirkulárního dichroismu (ECD) – pozorovat u všech molekul.

Metodika měření MCD spekter má své počátky již v 60. letech minulého století a od té doby nalezla tato metoda aplikace především ve studiích porfyrinových a ftalokyaninových derivátů a v určování struktury kovových center v metalo-proteinech. Interpretace MCD spekter je však velice obtížná bez použití sofistikovaných teoretických postupů. Ačkoliv byly vyvinuty metody, které umožňují nahlédnout do elektronové struktury molekul bez použití náročných numerických metod<sup>1</sup>, často jsou aplikovatelné jen na určité skupiny molekul. Až v poslední době se začaly doslova explozivně rozvíjet obecně použitelné teoretické postupy výpočtu založené především na DFT (density functional theory – teorie funkcionálu hustoty).

V této práci jsme se zaměřili na možnost použití spektroskopie MCD pro analýzu fullerenu. Ukázali jsme, že tato metoda ve spojení s teoretickými simulacemi spekter je citlivá na rozlišení stechiometrie a izomerních forem fullerenu.

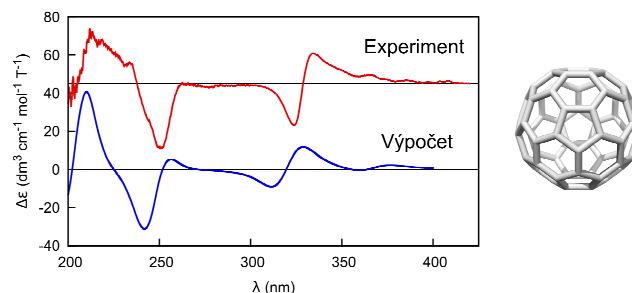
Fullereny představují fascinující alotropickou formu uhlíku s potenciálním využitím v mnoha technologiích, od lékařství přes solární články až po nano-elektroniku. Mnoho z těchto aplikací vyžaduje konkrétní tvar a strukturu fullerenu. Fullereny však existují v mnoha formách lišících se jak stechiometrií, tak geometrií. V současné době nejrozšířenější metodou identifikace fullerenu je <sup>13</sup>C nukleární magnetická rezonance (NMR). Tato metoda ovšem často vyžaduje dlouhé akumulací časy (v řádu týdnů) nebo izotopové obohacování vzorku, což činí vzorek sám o sobě řádově dražším a identifikaci jako takovou komplikovanou. Proto

jsme se pokusili prozkoumat levnější a méně komplikovanou metodu.

Naše práce<sup>2</sup> prezentuje MCD jako slibnou alternativu k <sup>13</sup>C-NMR pro identifikaci fullerenu. Nejprve prezentujeme MCD spektra dvou nejrozšířenějších fullerenu C<sub>60</sub> a C<sub>70</sub>. Jak se ukázalo, tyto dva fullereny poskytly výrazně odlišné signály. Dále jsme se pokusili problém prozkoumat z teoretické stránky a změřená spektra jsme modelovali pomocí kvantově-chemických výpočtů na DFT úrovni. Byla pozorována perfektní shoda mezi teorií a experimentem (obr. 1) umožňující přiřazení experimentálních a teoretických pásů.

Na základě této vynikající shody jsme dále teoreticky předpověděli MCD spektra řady fullerenu, o kterých je známo, že existují a byly laboratorně připraveny. Vypočtená spektra pro různé fullereny vykazují velmi charakteristické rysy a je možno pozorovat, že MCD spektra umožňují rozlišit jak mezi různými fullereny, tak mezi jednotlivými izomery fullerenu o určité stechiometrii.

Naše výsledky ukazují, že MCD spektroskopie představuje slibnou metodu pro identifikaci fullerenu v roztoku vyžadující menší množství vzorku a kratší akumulací časy než dnes běžně používaná metoda <sup>13</sup>C-NMR. Nedávné obrození zájmu o teoretické výpočty MCD spekter pak nadále zvyšuje potenciál této metody nejen v oblasti studia fullerenu.



Obr 1: Porovnání experimentálního a teoretického MCD spektra fullerenu C<sub>60</sub>.

1. (a) Michl J. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6801, 1978; (b) Michl J. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6812, 1978
2. Štěpánek P., Straka M., Andrushchenko V., Bouř P. *J. Chem. Phys.* **138**, 151103, 2013



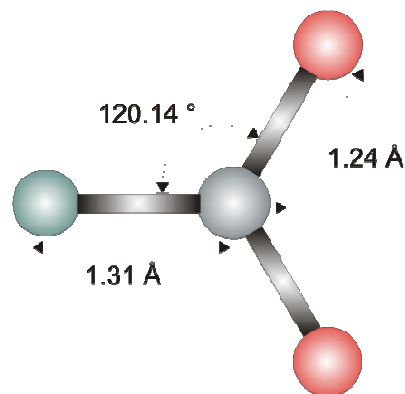
## Mikrovlňná studie izotopologů radikálu $\text{FCO}_2$ :

Jan Koucký, 3. cena v kategorii publikovaných prací

Fluoroformyloxylový radikál  $\text{FCO}_2$  je považován za atmosférický polutant, který vzniká jako meziprodukt stratosférické degradace freonů. Pro jeho zdárnou identifikaci v atmosféře je potřeba najít analytickou nebo fyzikálně chemickou metodu umožňující relativně snadnou detekci. Vzorkování atmosféry pomocí chromatografie se nejeví jako nejvýhodnější, proto se ke slovu dostává spektroskopie nabízející i dálkovou detekci. Velmi vhodnou technikou splňující distanční měření je např. mikrovlňná spektrometrie. Díky ní je možné porovnat frekvence jednotlivých rotačních přechodů atmosférických molekul s laboratorními daty a provést tak jejich jednoznačnou identifikaci. V souboru dvou publikací [1,2], které navazují na studie z let 2003-2008 [3 - 5], jsou popsána vůbec první měření a analýzy mikrovlňných spekter dvou izotopologů ( $\text{FC}^{18}\text{O}_2$  a  $\text{FC}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ .) fluoroformyloxylového radikálu. Vzhledem k nestabilitě studovaných specií byly radikály připraveny pyrolýzou příslušného dimeru, tj. bis(fluoroformyl)peroxidu, při teplotě 570 K. Pro usnadnění odhadu jednotlivých rotačních přechodů byly vypočteny i poměry mezi teoretickými výpočty (DFT a CCSD), které spolu s předchozími experimentálními daty posloužily ke škálování predikcí přechodů jednotlivých izotopologů, např. pomocí rovnice (1):

$${}^{18}X_{\text{škálovaná}} \cong {}^{18}X_{\text{vypočtená}} \left( \frac{{}^{16}X_{\text{naměřená}}}{{}^{16}X_{\text{vypočtená}}} \right), \quad (1)$$

kde horní indexy značí izotopy kyslíku  ${}^{18}\text{O}$  a  ${}^{16}\text{O}$  a  $X$  rotační konstantu. Analýza těchto rotačních spekter poskytla zcela unikátní sadu molekulárních parametrů, jakými jsou rotační a centrifugálně distorzní konstanty (natahování vazeb v důsledku vyšší energie) a konstanty jemného (díky spinu nepárového elektronu) a hyperjemného (díky nenulovému jadernému spinu fluoru) štěpení. Vzhledem k přímému vztahu rotačních konstant k momentům setrvačnosti byly pak vypočteny i jednotlivé strukturní parametry, tedy délka vazby  $\text{F}-\text{C}$  a  $\text{C}-\text{O}$  a úhel  $\text{FCO}$  (obr. 1). Kromě kombinace substituční a efektivní geometrie radikálu byla díky *ab initio* výpočtům odvozena i rovnovážná geometrie pomocí již dříve zmíněného škálování.



Obr. 1: Strukturní parametry radikálu  $\text{FCO}_2$

- [1] Koucký, J.; Kolesníková, L.; Uhlíková, T.; Varga, J.; Kania, P.; Beckers, H.; Willner, H.; Urban, Š. The Fluoroformyloxyl Radical Geometry and Ground-State Rotational Spectra of the Free  $\text{FC}^{18}\text{O}_2$  Radical. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 094309–9.
- [2] Koucký J.; Kania P.; Uhlíková T.; Kolesníková L.; Beckers H.; Willner H.; Urban Š. Geometry and Microwave Rotational Spectrum of the  $\text{FC}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  Radical. *J Phys Chem. A* **2013**, *117*, 10138-10143
- [3] Zelinger, Z.; Dréan, P.; Walters, A.; Moreno, J. R. A.; Bogey, M.; Pernice, H.; von Ahsen, S.; Willner, H.; Breidung, J.; Thiel, W.; et al. Gas-phase Detection of the  $\text{FCO}_2$  Radical by Millimeter Wave and High Resolution Infrared Spectroscopy Assisted by *ab initio* Calculations. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1214–1220.
- [4] Zelinger, Z.; Bailleux, S.; Babánková, D.; Šimečková, M.; Stříteská, L.; Kolesníková, L.; Musil, P.; Kania, P.; Urban, Š.; Beckers, H.; et al. High Resolution Rotational Spectrum of  $\text{FCO}_2$  Radical (Extension to Lower Frequencies). *J. Mol. Spectrosc.* **2007**, *243*, 292–295.
- [5] Kolesníková, L.; Varga, J.; Beckers, H.; Šimečková, M.; Zelinger, Z.; Nová Stříteská, L.; Kania, P.; Willner, H.; Urban, Š. Detailed Study of Fine and Hyperfine Structures in Rotational Spectra of the Free Fluoroformyloxyl Radical  $\text{FCO}_2$ . *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 224302–8.

# SPECTRO CS S.R.O.

Certifikace dle ISO 9001: 2009, Certifikát TÜV SÜD Czech číslo: 05.094.716

☎ 596 762 840, Fax: 596 762 849, info@spectro.cz , www.spectro.cz

Rudná 1361/51, Ostrava – Zábřeh, 700 30

**specialisté v oboru spektrometrie nabízejí:**

## RUČNÍ A MOBILNÍ SPEKTROMETRY:

### SPECTROISORT

- ruční přístroj, napájený z akumulátoru, analýza NL, Nástr. a Cr oceli včetně C
- oblouk na vzduchu (bez argonu nebo radioaktivního zdroje záření)
- analýza a určení jakosti za 4s, metoda Fingerprint (otisk prstu), ICAL

### SPECTROTEST CCD

- mobilní spektrometr s parametry laboratorního přístroje
- analýza včetně N, C, B, As, Sn, P a S v oceli, měření obsahu C na vzduchu

### SPECTROXSORT

- nový ruční RTG spektrometr, analýza a třídění kovů, půd a odpadů, RoHS
- bezpečný, spolehlivý, rychlý, SDD detektor - rozlišení méně než 160 eV

## STACIONÁRNÍ – LABORATORNÍ JISKROVÉ SPEKTROMETRY:

### SPECTROMAXx

- rozsah vln. délek 140 až 670 nm, provedení stolní a s podstavcem
- analýza Fe, Ni, Al, Cu, Zn, Pb, Sn, Co, Ti a Mg báze. Libovolná vlnová délka
- ICAL - recalibrace všech programů jediným vzorkem

### SPECTROLAB

- spektrometr nejvyšší kategorie s hybridním opt. systémem (PMT a CCD)
- extrémně nízké limity detekce (jednotky mg/kg u stopových prvků)
- analytické moduly pro všechny báze v jediném přístroji
- rozsah vlnových délek 120 – 780 nm, včetně analýzy N, O a H, SSE

## AUTOMATICKÉ SYSTÉMY:

### NUCLEUS

- bezobslužná provozní laboratoř, umístění v kontejneru pro nečisté prostředí

## PŘÍSTROJE S ICP:

### SPECTROARCOS

- simultánní analýza všech čar mezi 130-770 nm za méně než 2 sekundy
- unikátní 3x750 mm optický systém, spektrální rozlišení 8 pm (130 – 340 nm)
- měření prvků včetně C, N, Br, I, Cl a suspenzí (tzv. „slurry“ technika)
- simultánní analýza, 400 mm CCD optika, ICAL

### SPECTROGENESIS

### SPECTROBLUE

- jednička na trhu v poměru cena/výkon, 750mm optika, spektrální rozsah 160-285nm s rozlišením 8pm

### SPECTROMS

- unikátní simultánní hmotový spektrometr

## RTG SPEKTROMETRY:

### SPECTROXEPOS

- stolní RTG spektrometr pro analýzu od Na po U

### SPECTROMIDEX

- nový RTG spektrometr pro analýzu drahých kovů, M-verze s velkou komorou

### SPECTROPHOENIX II

- malé, stolní, levné analyzátoř včetně systémů on-line

### SPECTROIQ II

- nový stolní RTG spektrometr pro nízké limity Na, Mg, Al, Si, P, S a Cl

## SPEKTROMETRY S DOUTNAVÝM VÝBOJEM:



- SRN

### SPECTRUMA GDA 750 (550)

- spektrometr s doutnavým výbojem, optika 750 mm, DC (HF) zdroj GD
- měření vrstev (pokovení, nitridování, nauhličení atd. ), USU - analýza nepravidelných tvarů, drátů, aj.

### SPECTRUMA GDA 650(150HR)

- GDA spektrometr s unikátní 400 mm CCD optikou, DC (HF) zdroj GD

## ZAŘÍZENÍ PRO MĚŘENÍ ČÁSTIC A SYPNÝCH HMOT: SEISHIN – Japonsko

### PITA-3

- Nový typ přístroje pro stanovení velikosti částic 0,8 – 1000 µm, mokřý způsob měření, obrazová analýza

### DALŠÍ PŘÍSTROJE

- hustoměry, tryskové mlýny, třídičky, rozsevačky

## ZAŘÍZENÍ PRO TRIBOTECHNIKU FIRMY:



- USA

### FluidScan Q<sup>1000</sup>

- ruční, výkonný IČ spektrometr

### LNF Q<sup>200</sup>

- analyzátoř velikosti částic v kombinaci s identifikací částic pomocí knihoven

### SPECTROIL Q<sup>100</sup>

- opticko emisní spektrometr s rotační diskovou elektrodou pro analýzu olejů

### Ferografy, Fuel Snifer, Viskozimetry

- chemické složení nečistot a aditiv, viskozita, ředění palivem atd.

### Mobilní laboratoř

## ZAŘÍZENÍ OD FIRMY FLUXANA

Zařízení pro přípravu materiálů – TAVIČKY, certifikované referenční materiály a spotřební materiál pro XRF

## CERTIFIKOVANÉ REFERENČNÍ MATERIÁLY:

Firem: MBH Analytical a B.A.S. (GB), Hydro a SUS (SRN), Alcan (CH), Aluminium Pechiney (F), a.j.

Zastoupení v SR: SPECTRO APS, spol s r.o.

www.spectroaps.sk

## NABÍDKA PUBLIKACÍ SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI JMM

2. Podzimní škola rentgenové mikroanalýzy 2012 - sborník přednášek na CD	199,- Kč
Škola luminiscenční spektrometrie 2011 - sborník přednášek na CD	199,- Kč
Podzimní škola rentgenové mikroanalýzy 2010, sborník přednášek na CD	199,- Kč
Inorganic Environmental Analysis	161,- Kč
Referenční materiály (přednášky)	93,- Kč
Názvosloví IUPAC (Part XII: Terms related to electrothermal atomization; Part XIII: Terms related to chemical vapour generation)	35,- Kč
Kurz ICP pro pokročilé	245,- Kč
5. kurz ICP spektrometrie 2009	350,- Kč
6. kurz ICP spektrometrie 2011	350,- Kč
Kurz AAS pro pokročilé (1996)	120,- Kč
Metodická příručka pro uživatele FTIR	149,- Kč
Skripta Kurz HPLC/MS (2001)	100,- Kč
12. Spektroskopická konference	190,- Kč
13. Spektroskopická konference (2007 Lednice)	130,- Kč
Sborník přednášek ze semináře Radioanalytické metody IAA '03	62,- Kč
Sborník přednášek ze semináře Radioanalytické metody IAA '04	78,- Kč
AAS II – kurz pro pokročilé (2006)	435,- Kč
Sborník přednášek ze semináře Radioanalytické metody IAA '05	126,- Kč

---

### Spektroskopická společnost Jana Marka Marci

se sídlem: Thákurova 7, 166 29 Praha 6 e-mail: [immss@spektroskopie.cz](mailto:immss@spektroskopie.cz)

<http://www.spektroskopie.cz>

Adresa pro zasílání korespondence: Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2,  
611 37 Brno

Adresa sekretariátu pro osobní kontakt: Univerzitní kampus Bohunice, pavilon A14

Úřední hodiny: úterý 10 – 12 h, čtvrtek 10 – 12 h

Telefon: 549 49 1436, fax: 549 49 2494, mobil: 722 554 326, tajemnice Markéta Koželouhová

#### redakční rada:

prof. RNDr. Josef Komárek, DrSc. (předseda)

Doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc., prof. RNDr. Viktor Kanický, DrSc.

tech. redakce: Mgr. Rostislav Červenka

redakční uzávěrka: 10. 1. 2014

uzávěrka příštího čísla: 10. 4. 2014