

Výroční zpráva Ústavu analytické chemie AV ČR za rok 2003

1. Vědecká činnost pracoviště a uplatnění jejích výsledků

a) Stejně jako v předchozích letech spadala vědecká činnost UIACH AV ČR v roce 2003 do oblasti separačních a spektrálních metod analytické chemie. Měřeno publikovanými výsledky byl rok 2003 pro ústav opět velmi úspěšný; součet impaktních bodů publikací ústavu, po odečtení alikvotního podílu spoluautorů z jiných pracovišť, činil cca 57 (předchozí údaje byly 36 v roce 2001 a 55 v roce 2002).

b) Nejvýznamnější výsledky dosažené v jednotlivých oblastech činnosti ústavu jsou:

Oblast separace, charakterizace a mikropreparace biopolymerů a částic

Vyvinuli jsme postup pro přípravu vzorku a reprodukovatelnou separaci vybraných mikrobiálních kmenů a biopolymerů pomocí isoelektrické fokusace (IEF) s optickou detekcí na modifikované křemenné kapiláře (**B**). Při studiu biologických i syntetických makromolekul s využitím spojení separačních a hmotnostně spektrometrických metod byla pozornost zaměřena na přípravu frakcí separovaných chromatografickými metodami pro hmotnostní spektrometrii MALDI-TOF. Zařízení pro off-line spojení superkritické fluidní chromatografie (SFC) se spektrometrii MALDI-TOF bylo modifikováno pro použití i v kapalinové chromatografii (HPLC–MALDI-TOF). Kombinace MALDI-TOF se sterickou exkluzní chromatografií (SEC) byla využita k charakterizaci různých druhů oligosacharidů (dextransy, škroby, inuliny) v různých druzích ovoce a zeleniny (**B**). Nově vyvinuté mikrofluidické zařízení bylo využito k detekci apoptózy jednotlivých kardiomyocytů (**B**).

Oblast teorie a metodologie elektromigračních metod

Pokračující výzkum systémových jevů v elektroforéze vyústil ve vyřešení závažného problému kvantitativního vyhodnocení analýz s nepřímou UV absorbanční detekcí (**B**, Anotace č. 1). Významného pokroku bylo dosaženo v metodologii kapilární elektroforézy v oblasti stopové analýzy za přítomnosti majoritních iontových složek, což je typická situace v oblasti biochemických a klinických analýz. Dále byly řešeny aktuální problémy kapilární elektrochromatografie, které se týkají automatizace analýzy, kolonové technologie a detekčních technik. Pokračoval také vývoj a aplikace barevných a fluorescenčních markerů isoelektrického bodu.

Oblast stopové prvkové analýzy

Předběžné výsledky kolekce stibanu na povrchu křemenového atomizátoru jsou velmi slibné pro ultrastopovou analýzu antimonu atomovou absorpční spektrometrií – zatím se podařilo dosáhnout 40-násobného snížení detekčního limitu (**B**). Pro spojení elektrochemického generování s kolekcí hydridů v grafitovém atomizátoru byla sestavena unikátní aparatura využívající jediné kapiláry pro dávkování modifikátoru i hydridu do grafitového atomizátoru. Na základě studia vlivu relevantních experimentálních parametrů byla optimalizována celá analytická procedura stanovení selenu touto technikou (**B**, Anotace č. 2). Radioaktivní izotop ^{124}Sb připravený ozáření v nukleárním reaktoru byl použit ke studiu vlivu nejdůležitějších experimentálních parametrů na účinnost generování stibanu redukcí tetrahydroboratem. K ověření přesnosti a správnosti sériových radiometrických měření byla provedena srovnávací měření aktivity spektrometrií záření gama s vysokým rozlišením (**B**).

Oblast superkritické fluidní extrakce a chromatografie

Aktivita ve sféře superkritické fluidní extrakce (SFE) byla soustředěna na využití přímé kontinuální extrakce vodných médií oxidem uhličitým (**B**, Anotace č. 3). Využití vysokotlaké kapalinové extrakce (PFE) zahrnovalo především stanovení hořkých kyselin, důležitých chuťových komponent piva, ve chmelu a chmelových peletách. Rovněž byly zahájeny konstrukční práce na vývoji laboratorního zařízení pro extrakce horkou (subkritickou) vodou. Rozvoj metod přípravy mikronáplňových chromatografických kolon pokračoval výběrem a testováním vhodných činidel pro deaktivaci komerčních sorbentů. Termodynamické aplikace superkritické fluidní chromatografie byly soustředěny na systémy, ve kterých je stacionární fází iontová kapalina (**B**).

Oblast analytické chemie životního prostředí

Byla zahájena studie emisí biogenních sloučenin z porostů smrku ztepilého pod dlouhodobým vlivem zvýšeného obsahu oxidu uhličitého v atmosféře. Byly rozvíjeny metody vzorkování uhlíkatých atmosférických aerosolů s využitím difuzního denuderu (**B**). Byla vypracována metodika stanovení těžkých polycyklických aromatických uhlovodíků (s molekulovou hmotností přesahující 278 Da) v životním prostředí, využívající vysokoúčinné kapalinové chromatografie a dvou pokročilých variant hmotnostní spektrometrie. Ke stanovení vysokomolekulárních polyaromátů v životním prostředí byla také využita metoda ionizace elektrosprejem s přísadkou stříbra ve spojení kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (**B**). Pasivní vzorkovače na bázi semipermeabilních membrán (SPMDs) byly použity pro vzorkování polycyklických aromatických uhlovodíků ve vodách a v ovzduší průmyslově kontaminované oblasti závodu DEZA Valašské Meziříčí a jeho okolí. Kinetika příjmu semivolatilních polutantů z atmosféry do pasivního vzorkovače byla popsána pomocí matematického modelu (**B**).

d) Den otevřených dveří Ústavu analytické chemie AV ČR jsme uspořádali v pátek 7.11.2003. Zúčastnilo se jej 30 studentů 4. ročníku Střední průmyslové školy chemické v Brně, kteří se mohli podrobně seznámit s pokročilými separačními a spektrálními metodami analytické chemie. Do oblasti popularizačních aktivit zčásti spadá také informační brožura, která podává přehled o výzkumné činnosti ústavu v letech 1999-2003.

f) Dva pracovníci ústavu, kteří v roce 2003 úspěšně obhájili své Ph.D. disertace, byli atestováni a zařazeni do kvalifikačního stupně „*mladší vědecký pracovník*“. Ústav analytické chemie AV ČR s jistým ulehčením uvítal úspěšné dokončení výstavby nové budovy společenskovo-vědních pracovišť, kterou měl ÚIACH na starosti a která čas od času komplikovala činnost všech pracovišť v areálu Brno–Veverčí. Doufáme, že se podaří dosáhnout dohody s ústavu společenských věd o financování provozu budovy.

2. Vědecká a pedagogická spolupráce pracoviště s vysokými školami

a) Vědecká spolupráce ústavu s českými vysokými školami probíhala převážně v rámci 6 společných grantových projektů (5 × GA ČR, 1 × GA AV ČR), které významně přispěly k výsledkům shrnutým v části 1.b) této zprávy, a zahrnovala Universitu Karlovu (2 projekty), Masarykovu universitu v Brně (3 projekty), Universitu Pardubice (1 projekt) a Mendelovu zemědělskou a lesnickou universitu v Brně (1 projekt).

b) Ústav analytické chemie AV ČR se zatím nepodílí na činnosti žádného výzkumného centra a nemá společná pracoviště s vysokými školami.

c) Akreditace doktorského studijního programu Chemie se studijním oborem Analytická chemie, který je uskutečňován Přírodovědeckou fakultou UP v Olomouci a Ústavem analytické chemie AV ČR, je platná do 15. srpna 2006. V návaznosti na příslušnou rámcovou smlouvu mezi AV ČR a VUT v Brně, resp. mezi AV ČR a MZLU v Brně má Ústav analytické chemie AV ČR uzavřeny smlouvy o spolupráci při uskutečňování doktorských studijních programů s Fakultou chemickou VUT v Brně, resp. s Agronomickou fakultou MZLU v Brně. Neformální spolupráce při výchově doktorandů probíhá s Universitou Pardubice. Na základě těchto kooperací se v ústavu během roku 2003 školilo 23 doktorandů. Kromě toho v laboratořích ústavu a pod odborným vedením pracovníků ústavu pracovalo na svých diplomových pracích celkem 17 diplomantů. Ve snaze o posílení motivace mladých pracovníků (do 33 let) prezentovat vlastní výsledky na mezinárodních i tuzemských konferencích a tím získávat zkušenosti a kontakty jsme v roce 2003 zorganizovali 3. kolo "Soutěže mladých pracovníků UIACH AV ČR o finanční podporu účasti na symposiích".

3. Spolupráce pracoviště s dalšími institucemi a s podnikatelskou sférou

a) Kooperace Ústavu analytické chemie AV ČR s dalšími mimovysokoškolskými a mimoakademickými výzkumnými pracovišti je podpořena 4 projekty financovanými z veřejných prostředků:

Spolupráce s Fakultní nemocnicí v Brně probíhá v rámci projektu Programu podpory cíleného výzkumu a vývoje IBS4031209 *Kombinace mikročipu s hmotnostní spektrometrií pro vysoce efektivní populační a selektivní screening vrozených metabolických poruch* (příjemcem je UIACH AV ČR).

Spolupráce se Státní rostlinolékařskou správou probíhá v rámci grantu GA AV ČR IAA4031302 *Využití rychlé elektroforetické separace s velmi citlivou fluorimetrickou detekcí pro identifikaci mikroorganismů* (příjemcem je UIACH AV ČR, dalším spolupříjemcem je Masarykova universita v Brně).

Výsledky těchto spoluprací jsou zahrnuty v části 1.b) této zprávy.

Spolupráce s Výzkumným ústavem pivovarským a sladařským, a.s. probíhá v rámci projektu Ministerstva zemědělství ČR QD1005 *Vliv distribuce velikosti škrobových zrn na technologickou kvalitu ječmene* (příjemcem je Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, a.s., UIACH AV ČR je spolupříjemcem). Spolupráce s Výzkumným ústavem potravinářským (Praha) probíhá v rámci projektu Ministerstva zemědělství ČR QD1023 *Analýza glutenu (lepku) a sledování kvality bezlepkových potravin a surovin* (příjemcem je Výzkumný ústav potravinářský, dalšími spolupříjemci jsou UIACH AV ČR, MBU AV ČR, Sdružení celiaků ČR a Immunotech, a.s.). Nejvýznamnější výsledky těchto projektů zahrnují návrh a realizaci prototypu detekční cely pro field-flow frakcionaci (QD1005) a proteomickou identifikaci prolaminů (QD1023).

b) Výsledky výzkumu a vývoje pro ekonomickou sféru byly realizovány v rámci 4 hospodářských smluv:

Ve spolupráci se společností Test-Line, Clinical Diagnostics, s.r.o., Brno, byly ověřeny struktury syntetizovaných proteinů.

Ve spolupráci se společností Alltracel Laboratories, s.r.o., Tišnov, byly určeny struktury terapeutik na bázi synteticky oxidovaných 1,4- β -D-glukanů.

Ve spolupráci s Katedrou hygieny a výživy Vysoké školy pozemního vojska Vyškov byly zkoumány časové změny složení sýrů v konzervovaných bojových dávkách potravin. Ve spolupráci se společností VULM, a.s. (Výzkumný ústav léčiv, Modra, Slovenská republika), byly identifikovány nečistoty v nově syntetizovaných léčivech.

c) Činnost ústavu v oblasti aplikovaného výzkumu zatím nevedla ke vzniku nových firem.

d) V roce 2003 Ústav analytické chemie AV ČR neposkytl státním orgánům žádná písemně zpracované odborné expertizy (pokud sem samozřejmě nepočítáme řadu individuálních stanovisek jednotlivých pracovníků ústavu, především posudky grantových přihlášek a habilitačních, disertačních a diplomových prací).

4. Mezinárodní vědecká spolupráce pracoviště

a) Ústav se v roce 2003 podílel na řešení následujících projektů v rámci mezinárodních vědeckých programů:

Subgrid Scale Investigations of Factors Determining the Occurrence of Ozone and Fine Particles, Evropská komise, program INCO Copernicus, No. EVK2-CT-1999-0052 SUB-AERO.

Characterization and Sources of Carbonaceous Atmospheric Aerosols, Belgian Federal Office for Scientific, Technical and Cultural Affairs (OSTC), EV/02/11A a BL/02/CR01.

b) Mezi nejvýznamnější vědecké výsledky, získané v rámci mezinárodní spolupráce, patří část výsledků v oblasti optimalizace a predikce separačních podmínek v kapilární zónové elektroforéze (Eindhoven University of Technology, Eindhoven, Holandsko a Universita v Bernu, Švýcarsko), v oblasti studia mechanismu atomizace v AAS (spolupráce s Istituto per i Processi Chimico-Fisici del C.N.R., Pisa, Itálie), v oblasti metod charakterizace proteinů ječmene (spolupráce s Universitou ve Vídni) a v oblasti vývoje rychlých metod pro stanovení kvality škrobových zrn z různých druhů obilovin (spolupráce s universitami ve Ferrare a Bologni).

c) Dne 14.11.2003 uspořádal Ústav analytické chemie AV ČR společně s Českou proteomickou společností při České společnosti pro biochemii a molekulární biologii a s českým zastoupením společnosti Applied Biosystems seminář *Proteomika a MALDI-TOF/TOF MS*, který se uskutečnil v rámci dvouletého cyklu seminářů Brno–Analytica. Z celkového počtu 75 účastníků bylo 5 zahraničních.

d) V rámci dlouhodobých vědeckých spoluprací navštívili Ústav analytické chemie AV ČR v roce 2003 tito významní zahraniční vědci: Prof. Wolfgang Thormann (elektromigrační metody, Universita v Bernu, Švýcarsko), Dr. Alessandro D'Ulivo a Dr. Leonardo Lampugnani (atomová spektrometrie, Istituto per i processi chimico-fisici del C.N.R., Pisa, Itálie).

e) Pokračovaly spolupráce v rámci dvoustranných dohod se společností Gyros (Uppsala, Švédsko) na společném vývoji mikrofabrikovaných zařízení a se společností ABI (Framingham, USA) v oblasti výzkumu bioanalytického využití hmotnostní spektrometrie.

5. Předpokládané hlavní okruhy vědecké činnosti pracoviště v roce 2004

Oblast separace, charakterizace a mikropreparace biopolymerů a částic

Hlavní pozornost bude zaměřena na přípravu vzorků peptidů získaných enzymatickým štěpením bílkovin separovaných pomocí gelové elektroforézy pro hmotnostní spektrometrii MALDI-TOF s cílem zlepšit fragmentaci peptidů a tím zvýšit úspěšnost proteomické identifikace bílkovin. Kombinace separačních metod a hmotnostní spektrometrie budou rozvíjeny zdokonalováním současné instrumentace a kvalifikovaným výběrem vhodných aplikací v oblasti biologických i syntetických makromolekul. Vlastní speciální zařízení pro přímé nanášení separovaných frakcí analytů na terčík pro MALDI-TOF MS bude použito při studiu in-source indukovaných kondenzačních reakcí silikonových olejů spojením superkritické fluidní chromatografie a MALDI-TOF MS. Tvorba a degradace škrobových polymerů bude studována pomocí kombinace sterické exkluzní chromatografie a MALDI-TOF MS. Budou zahájeny práce na spojení elektromigračních metod a hmotnostní spektrometrie s ionizací elektrosprejem a off-line spojení mikrokapalinové chromatografie s MALDI-TOF MS. K separaci a identifikaci čistých kultur mikroorganismů a biopolymerů, vhodných pro popis fenotypových atributů patogenů, využijeme elektroforetických technik s fluorescenční detekcí.

Oblast teorie a metodologie elektromigračních metod

Badatelský výzkum v oblasti kapilární elektroforézy bude zaměřen do čtyř směrů:

- (i) studium migračního chování rozhraní generovaných vnesením vzorku do základního elektrolytu, se zřetelem na možnost cíleně vyvolávat samozaostřující efekty a tím dosahovat vyšších citlivostí analýz,
 - (ii) zvýšení selektivity a citlivosti analýz pomocí jak optimalizovaných známých tak i nově vyvinutých preseparačních a prekoncentračních technik v on-line kombinaci s kapilární elektroforézou,
 - (iii) praktické problémy spojené se znalostí jak instrumentálních parametrů i jejich správných hodnot (např. teploty elektrolytu v kapiláře) tak i jejich vlivu na průběh separací a správnost dosažených výsledků, včetně vymezení hranic možností pro nejčastěji používané pufrů a vzorky se složitou maticí, a
 - (iv) studium interakcí analytů s komponentami používaných pufrů a dalších aditiv, jako např. chirálních selektorů, včetně studia využití klastrových sloučenin pro chirální separace.
- Kromě toho bude dále vyvíjena metodika automatizovaného dávkování vzorku pro kapilární elektrochromatografii, příprava organopolymerních a sol-gel monolitických kolon pro CEC, laserově indukovaná detekce pro kapilární separační metody s využitím světlovodné kapiláry a konfokální mikroskopie.

Oblast stopové prvkové analýzy

Bude studován mechanismus kolekce stibanu na povrchu křemene a atomizace následně uvolněného analytu v multiatomizátoru. Možnosti této velmi slibné techniky budou ověřeny i pro některé další analyty, jmenovitě pro arsen a selen. Radioaktivní indikátor ^{58}Co bude připraven ozařováním v jaderném reaktoru a aplikován pro studium generování těkavé formy kobaltu reakcí analytu s NaBH_4 . Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) bude využita pro speciální analýzu. Bude pokračovat další vývoj multiatomizátoru pro atomovou absorpční spektrometrii.

Oblast superkritické fluidní extrakce a chromatografie

Zdokonalování mikronáplňových kolon pro superkritickou fluidní chromatografii (SFC) bude pokračovat optimalizací metod deaktivace náplně. Termodynamické aplikace SFC budou soustředěny na studium mezifázové distribuce netěkavých látek v „zelených“ dvoufázových rozpouštědlových systémech tvořených superkritickým oxidem uhličitým a vybranými iontovými kapalinami. Kapalinová extrakce za zvýšených teplot a tlaků (PFE) bude využita především k extrakcím vzorků afrických čajů (honeybush, rooibos) s cílem ověřit použitelnost PFE jako techniky přípravy vzorku při identifikaci a kvantifikaci nutričně významných složek čajů. Bude průběžně zdokonalován ověřovací model speciálního PFE extraktoru pro použití horké (subkritické) vody jako extrakčního média. Aplikace přímé kontinuální superkritické fluidní extrakce pro analýzy vodných médií s významem v potravinářství a sledování stavu životního prostředí budou dále rozvíjeny především v kombinaci s kapalinovou chromatografií.

Oblast analytické chemie životního prostředí

Bude pokračovat studium emisí biogenních sloučenin z porostů smrku ztepilého pod dlouhodobým vlivem zvýšené koncentrace atmosférického oxidu uhličitého. Dříve vyvinuté metody vzorkování uhlíkatých atmosférických aerosolů s využitím difuzního denuderu budou využity k charakterizaci zdrojů tohoto typu kontaminace atmosféry. Bude provedeno zhodnocení dosavadních výsledků pasivního vzorkování vysokomolekulárních polycylických aromatických uhlovodíků s využitím semipermeabilních membrán (SPMDs).

V Brně dne 14. ledna 2004

RNDr. Josef Chmelík, CSc.
ředitel UIACH AV ČR

UIACH – anotace významného výsledku 1:

Boček, P.:

Kvantitativní analýza kapilární zónovou elektroforézou s nepřímou optickou detekcí bez nutnosti kalibrace

Kapilární elektroforéza dovede rychle a účinně analyzovat i velmi komplikované vzorky obsahující důležité látky z oblasti biochemie i medicíny. Nejužívanějším detektorem sloužícím pro kvalitativní i kvantitativní vyhodnocení je UV absorbanční detektor a vyhodnocení látek, které absorbují UV záření je prakticky rutinní záležitostí. Celá řada důležitých látek však toto záření neabsorbují a pro jejich detekci je nutné užít nepřímý detekční mod. Kvantitativní vyhodnocení pak vyžaduje náročné kalibrace pro každou individuální komponentu, což representuje celou řadu experimentálních měření. Pracovníci vyřešili problém kvantitativního vyhodnocení analýz těchto látek na základě nového teoretického přístupu, který eliminuje potřebu individuálních kalibrací. Na základě jedné analýzy vzorku obohaceného o jeden vhodný standard lze ze získaného jediného záznamu analýzy vyhodnotit kvantitativně všechny analyzované látky.

Calibrationless quantitative analysis by indirect UV absorbance detection in capillary zone electrophoresis

Capillary electrophoresis is capable to analyze rapidly and efficiently even very complicated samples coming from biochemistry and medicine. One of the most useful detectors for capillary electrophoresis is UV absorbance detector that serves in a routine way for evaluation of analytes which absorb UV radiation. There are, however, series of important analytes that do not absorb UV light and for their detection an indirect detection mode must be used. Quantitative evaluation then requires cumbersome and time-consuming calibrations for each individual component to be analyzed. The authors solved this problem in a new progressive way that eliminates the need of individual calibrations. The method it is based on a theoretical approach and on introduction of the conversion factor which may be calculated by using data directly available from an analysis record. Hence, one analysis of a sample enriched with a suitable standard enables one to perform quantitative analysis of all analyzed components of a sample in question.

Beckers, J.L., Boček, P.: Calibrationless quantitative analysis by indirect UV absorbance detection in CZE. The concept of the conversion factor. - ELECTROPHORESIS 2003, v tisku, production number EL-5739.

UIACH – anotace významného výsledku 2:

Šíma, J., Dědina, J.:

Elektrochemické generování hydridů pro stopovou a ultrastopovou analýzu

Pro generování hydridů (HG) se zatím používá chemického přístupu, tj. redukce okyseleného vzorku roztokem NaBH_4 . Alternativním přístupem je elektrochemické HG, které nepotřebuje redukční činidlo a proto umožňuje podstatné omezení kontaminace. Proto je elektrochemické HG ideální pro stopovou a ultrastopovou analýzu, zvláště pak ve spojení s kolekcí hydridů v grafitovém atomizátoru. K tomu byla sestavena unikátní aparatura využívající jediné kapiláry pro dávkování modifikátoru i hydridu do grafitového atomizátoru a byly studovány interference při elektrochemickém generování selenovodíku. Pomocí radioindikátoru ^{75}Se byla exaktně stanovena účinnost elektrochemického HG a podrobně byl popsán transfer analytu v průběhu generování hydridu a jeho transportu do atomizátoru.

Výše uvedené poznatky otevírají cestu k rozvoji elektrochemického HG pro potřeby stopové a ultrastopové prvkové analýzy.

Electrochemical hydride generation for trace and ultratrace elemental analysis

Presently, reduction of analyte by tetrahydroborate in acidic medium is employed almost universally for hydride generation (HG). The essential advantage of the electrochemical HG, which is an alternative to the $\text{BH}_4^-/\text{acid}$ reduction, is that it does not require any other reagent beside the acid. Analyte concentration in blanks can therefore be made very low. This makes electrochemical HG promising for ultratrace elemental analysis notably in connection with in-situ trapping in graphite furnaces (GF). A novel experimental approach utilizing a silica capillary for the sampling of both hydride and Pd modifier to the graphite atomizer was described, and interferences in the electrochemical HG of SeH_2 were studied. By using the ^{75}Se radiotracer, SeH_2 generation efficiency was exactly determined and ways in which the analyte can be lost during generation and transport to the atomizer were tracked.

These findings make a significant contribution to the development of electrochemical HG for trace and ultratrace elemental analysis.

Šíma, J., Rychlovský, P.: Electrochemical selenium hydride generation with in situ trapping in graphite tube atomizers. – Spectrochimica Acta B 58: 919-930 (2003).

Junková, G., Šíma, J., Rychlovský, P.: Interferences of selected transition and noble metals and hydride forming elements in electrochemical hydride generation of H_2Se . – Chemical Papers-Chemické Zvesti 57: 192-196 (2003).

Šíma, J., Rychlovský, P., Dědina, J.: The efficiency of the electrochemical generation of volatile hydrides for atomic absorption spectrometry. – Spectrochimica Acta B, in press (2003).

UIACH – anotace významného výsledku 3:

Karásek, P., Mikešová, M., Planeta, J., Pól, J., Varaďová Ostrá, E., Roth, M.:

Přímá kontinuální superkritická fluidní extrakce vodných médií

Vyvinuli jsme plně automatizovanou aparaturu pro přímou extrakci vodných směsí superkritickým oxidem uhličitým ve vertikálně umístěné plněné koloně. Toto zařízení má mnohostranné využití. V souprůdém uspořádání, kdy vodná fáze i oxid uhličitý protékají kolonou stejným směrem, může zařízení sloužit k přesnému měření distribučních koeficientů málo těkavých látek mezi obě fáze systému. V protiprůdém uspořádání může zařízení sloužit jako užitečná technika úpravy vzorku, která je ve spojení s vhodnou chromatografickou metodou použitelná k analýzám širokého okruhu prakticky významných vodných směsí. Ve spojení s plynovou chromatografií jsme zmíněný extraktor využili v rozsáhlé studii 121 vzorků 21 odrůd jihomoravských vín; v rámci studovaného okruhu odrůd bylo možno i poměrně úspěšně určit „neznámou“ odrůdu. Ve spojení s kapalinovou chromatografií pak extraktor umožnil spolehlivou analýzu vodných roztoků pyrethrinů, „zelených“ přírodních insekticidů, získávaných z květů *Chrysanthemum cinerariaefolium* Vis.

Direct continuous supercritical fluid extraction of aqueous media

A fully automated apparatus featuring a vertically mounted packed column was developed for direct extraction of aqueous media with supercritical carbon dioxide. There are multiple opportunities to apply the apparatus. In cocurrent mode when both water and carbon dioxide flow through the column in the same direction, the extractor may be employed for precise measurements of the partition coefficients of low-volatility substances between the two phases. In countercurrent mode, the extractor provides for a sample treatment technique that can be combined with a suitable chromatographic method to analyze a wide variety of important aqueous mixtures. In an off-line combination with gas chromatography, the extractor was employed in an extensive study of 121 wine samples of 21 wine varieties produced in South Moravia. Within the range of varieties included, we even scored a fair success in identifying an “unknown” wine variety. In an on-line coupling to liquid chromatography, the extractor enabled a reliable analysis of aqueous solutions of pyrethrins, “green” natural insecticides from *Chrysanthemum cinerariaefolium* Vis. flowers.

Karásek, P., Pól, J., Planeta, J., Roth, M., Vejrosta, J., Wičar, S.: Partition coefficients of environmentally important phenols in a supercritical carbon dioxide–water system from cocurrent extraction without analysis of the compressible phase. – Anal. Chem. 74: 4294-4299 (2002).

Pól, J., Wenclawiak, B. W.: Direct on-line continuous supercritical fluid extraction and HPLC of aqueous pyrethrins solutions. – Anal. Chem. 75: 1430-1435 (2003).

Karásek, P., Planeta, J., Varaďová Ostrá, E., Mikešová, M., Goliáš, J., Roth, M., Vejrosta, J.: Direct continuous supercritical fluid extraction as a novel method of wine analysis: comparison with conventional indirect extraction and implications for wine variety identification. – J. Chromatogr. A 1002: 13-23 (2003).