

**UNIVERZITA MATEJA BELA
V BANSKEJ BYSTRICI**

FAKULTA PRÍRODNÝCH VIED

**ACTA UNIVERSITATIS
MATTHIAE BELII**

SÉRIA CHÉMIA

No. 15

Banská Bystrica
2014

*Toto číslo je venované nášmu dlhoročnému spolupracovníkovi
pánovi doc. RNDr. Ivanovi Ružičkovi, CSc.,
ktorý tento rok dožíva v zdraví osemdesiat rokov svojho života.*

Redakčná rada Acta Universitatis Matthiae Belii Banská Bystrica – séria chémia č. 15

prof. RNDr. Milan Melicherčík, PhD. (predseda redakčnej rady)

doc. RNDr. Miroslav Medved', PhD.

doc. RNDr. Fridrich Gregáň, PhD.

doc. RNDr. Jarmila Kmeťová, PhD.

doc. Ing. Dagmar Samešová, PhD.

RNDr. Zuzana Melichová, PhD.

Vedecký redaktor: prof. Ing. Juraj Tölggyessy, DrSc.

Výkonný redaktor: RNDr. Marek Skoršepa, PhD.

Recenzenti: prof. Ing. Juraj Tölggyessy, DrSc.

prof. RNDr. Milan Melicherčík, PhD.

doc. RNDr. Ružena Čižmáriková, CSc.

RNDr. Andrej Antušek, PhD.

PaedDr. Mária Orolínová, PhD.

BELIANUM, Vydavateľstvo Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici
Fakulta prírodných vied Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici, 2014

ISBN 978-80-557-0818-8

OBSAH

Úvod	6
Medved', M.: Katedra chémie v rokoch 2004 - 2014 (Príspevok k 60. výročiu založenia katedry chémie)	7
Katrenčíková, E., Budzák, Š.: Stanovenie fytotoxicity vybraných alkoholov	17
Nagyová, I., Gašová, K.: Využitie elektroforetických techník s fotometrickou detekciou v analýze prioritne sledovaných polutantov - fenolu a jeho derivátov vo vodách	25
Melichová, Z., Ivanková, K.: Štúdium adsorpcie medi na prírodný zeolit	35
Lušteková, K., Tirčová, B.: Distribúcia rádionuklidov v spaľovni rádioaktívnych odpadov	44
Karabelly, J.: Vyhľadávanie daktyloskopických stôp chemickými a fyzikálno-chemickými metódami	54
Suchá, D., Medved', M.: Štúdium izotopových efektov na vibrácie malých molekúl	58
Gregáň, F., Šeršeň, F.: Syntéza niektorých hydroxybenzaldehydov	71
Kmet'ová, J.: Pedagogická prax a sebareflexia študenta učiteľstva chémie	77
Skoršepa, M., Tortosa, M.: Faktory ovplyvňujúce motivačnú orientáciu žiakov v počítačom podporovanom laboratóriu	84
Skoršepa, M., Tortosa, M.: Čiastková štúdia z overovania nových aktivít pre počítačové prírodovedné laboratórium	92
Iliaš, M.: Efektívne využívanie systému Moodle a tvorba e-learningového obsahu	98
Melicherčíková, D., Melicherčík, M.: Nové trendy vo výskume verus výučba chémie	117
Lichvárová, M.: Motivácia študentov k štúdiu chémie na FPV UMB	127

CONTENTS

Introduction	6
Medved', M.: Department of Chemistry in the period of 2004 - 2014 (A contribution to the 60th anniversary of establishment of the department)	7
Katrenčíková, E., Budzák, Š.: Determination of phytotoxicity of selected alcohols	17
Nagyová, I., Gašová, K.: Using of electrophoretic techniques with photometric detection in analysis of priority monitored pollutants - phenol and its derivatives in water	25
Melichová, Z., Ivanková, K.: The study of copper adsorption on natural zeolite	35
Lušteková, K., Tirčová, B.: Distribution of radionuclides in radioactive waste incinerator	44
Karabelly, J.: Search fingerprint traces of chemical and physico-chemicals methods	54
Suchá, D., Medved', M.: The study of isotope effects on vibrations of small molecules	58
Gregáň, F., Šeršeň, F.: Synthesis of selected hydroxybenzaldehydes	71
Kmet'ová, J.: Educational practice and self-reflection of a student of chemistry teacher training program	77
Skoršepa, M., Tortosa, M.: Students' motivational orientation in computer based laboratory: affecting factors	84
Skoršepa, M., Tortosa, M.: Partial study on evaluating the newly-designed activities for computerized science laboratory	92
Iliaš, M.: Effective usage of Moodle and co-creation of the e-learning content	98
Melicherčíková, D., Melicherčík, M.: New trends in research versus chemistry teaching	117
Lichvárová, M.: Motivation of students to chemistry studies at FNS MBU	127

ÚVOD

Jubilejné päťnásť čísla „Acta Universitatis Matthiae Belii, Ser. Chem.“, ktoré dostáva čitateľ do rúk, vychádza pri príležitosti 60. výročia existencie Katedry chémie, Fakulty prírodných vied Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici. Katedra chémie Fakulty prírodných vied patrí medzi najstaršie odborné pracoviská Univerzity Mateja Bela. Prvýkrát bola založená 4. 9. 1954 pri vzniku Vyšsnej školy pedagogickej v Banskej Bystrici, ktorá nadviazala na existenciu pobočky Pedagogickej fakulty Slovenskej Univerzity v Bratislave. Pri príležitosti 50. výročia katedra chémie vydala „Pamätnicu Katedry chémie 1954-2004“, ktorú v tomto čísle doplnujeme o najnovšie informácie v článku „Katedra chémie v rokoch 2004-2014“. Táto publikácia nám ponúka výsledky práce učiteľov, vedeckovýskumných pracovníkov na projektoch našej katedry, ako aj v rámci spolupráce, na ktorej sa podieľajú, resp. podieľali naši pracovníci v iných domácich aj zahraničných organizáciách (grantové projekty: COST Action CM1002, LPP-COMENIUS 517587-LPP-1-2011-1-ES-COMENIUS-CMP, APVV-0059-10, APVV SK-PL-0028-09, VEGA č. 2/0065/11, KEGA č. 034KU-4/2011, KEGA č. 122-016UMB-4/2010). Ani toto číslo sa neodlišuje od tradičnej štruktúry, ktorá vyplýva z vedeckovýskumného zamerania členov katedry chémie.

Podľa obsahu časť prezentovaných prác môžeme zaradiť do kategórie prác vedecko-experimentálnych, časť do vedecko-teoretických a časť k prácам didakticko-pedagogickým. Práce vedecké, založené na teoretických a experimentálnych výskumoch reprezentuje pestrá paleta prác, ktoré odrážajú vedecké zameranie členov katedry chémie z oblasti: environmentálnej chémie (Fytotoxicita vybraných alkoholov, Využitie elektroforetickej techník s fotometrickou detektcou v analýze prioritne sledovaných polutantov – fenolu a jeho derivátov vo vodách, Štúdium adsorpcie medi na prírodný zeolit, Distribúcia rádionuklidov v spaľovni rádioaktívnych odpadov, Vyhľadávanie daktyloskopických stôp chemickými a fyzikálno-chemickými metódami), z oblasti počítačovej chémie (Štúdium izotopových efektov na vibrácie malých molekúl), a z oblasti organickej chémie (Syntéza niektorých hydroxybenzaldehydov). Práce didakticko-pedagogického charakteru sledujú predovšetkým možnosti využitia nových vedeckých poznatkov vo vyučovaní chémie, úroveň prírodovednej gramotnosti žiakov, úlohu chemického pokusu vo výučbe chémie a možnosti ďalšieho vzdelávania učiteľov (Pedagogická prax a sebareflexia študenta učiteľstva chémie, Faktory ovplyvňujúce motiváčnu orientáciu žiakov v počítačom podporovanom laboratóriu, Čiastková štúdia z overovania nových aktivít pre počítačové prírodovedné laboratórium, Efektívne využívanie systému Moodle a spoluvorba e-learningového obsahu, Nové trendy vo výskume verus výučba chémie, Motivácia študentov k štúdiu chémie na FPV UMB).

Pretože na prechádzajúce čísla Acta Universitatis Matthiae Belii, Ser. Chem., sme získali ohlasy z iných univerzít a tiež aj zo zahraničia, redakčná rada sa zhodla na tom, aby všetky články mali okrem slovenského abstraktu aj anglické.

Dúfame, že články uverejnené v našom zborníku prispejú k ďalšiemu prehľbeniu odborných a metodických poznatkov u našich čitateľov.

Autori budú vďační za každú vecnú kritiku a konštruktívne pripomienky k ich prácам.

Banská Bystrica, november 2014

prof. RNDr. Milan Melicherčík, PhD.
predseda redakčnej rady

KATEDRA CHÉMIE V ROKOCH 2004-2014

(Príspevok k 60. výročiu založenia katedry chémie)

Miroslav Medved[†]

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

1 ÚVOD

Katedra chémie Fakulty prírodných vied Univerzity Mateja Bela v akademickom roku 2014/2015 oslavuje 60. výročie svojho vzniku, čím sa zaraďuje medzi najstaršie katedry na našej univerzite. Založenie katedry sa spája so vznikom Vyšej školy pedagogickej (4. 9. 1954) v Banskej Bystrici, ktorá nadviazala na existenciu pobočky Pedagogickej fakulty Slovenskej Univerzity v Bratislave. Tá od roku 1949/1950 plnila v Banskej Bystrici funkciu konzultačného strediska pre doplňujúce a diaľkové štúdium učiteľov. Chémia sa začala vyučovať ihneď po vytvorení Vyšej školy pedagogickej na spoločnej Katedre biológie a chémie, a to v priestoroch bývalého Gymnázia A. Sládkoviča (dnešná budova EF UMB). Od začiatku sa katedra zameriavala na prípravu učiteľov chémie a biológie pre stredný stupeň všeobecno-vzdelávacích škôl.

V priebehu ďalších rokov sa udialo viacero dôležitých zmien, ktoré výrazne prispeli k postupnej profilácii personálneho zloženia, vzdelávacieho systému i vedeckovýskumnnej činnosti katedry. Podrobny opis týchto udalostí zaznamenaných ich priamymi účastníkmi môžeme nájsť v publikácii Pamätnica Katedry chémie 1954-2004, ktorú zostavila Mgr. Z. Višňovcová pod gesciou prof. O. Tomečka, doc. K. Cejpeka a doc. M. Melicherčíka v roku 2005.¹ Na tomto mieste si pripomeňme len tie najdôležitejšie momenty našej histórie.

S platnosťou od 1. septembra 1961 sa Vyššia škola pedagogická v Banskej Bystrici transformovala na Pedagogický inštitút. V tomto roku vznikla Katedra chémie a biológie aj na Pedagogickom inštitúte v Martine (1958-1965). Práve tu sa pod vedením RNDr. M. Kleina začala formovať skupina pedagógov - chemikov, ktorí mali onedlho významne ovplyvniť vývoj učiteľského vzdelávania v oblasti chémie aj v Banskej Bystrici. Stalo sa tak v roku 1964, keď po zrušení Pedagogického inštitútu v Martine do Banskej Bystrice prišli kolegovia RNDr. M. Klein a O. Tomeček. V tom čase už v Banskej Bystrici existovala samostatná katedra chémie, ktorá sa odčlenila od bývalej spoločnej katedry biológie a chémie 1. septembra 1962. Prvým vedúcim katedry sa stal Ing. I. Vaňo. V roku 1964 sa Katedra chémie stala organizačnou zložkou samostatnej Pedagogickej fakulty, jedinej v Stredoslovenskom kraji, ktorá vznikla zlúčením Pedagogických inštitútorov v Martine a v Banskej Bystrici. RNDr. M. Klein a O. Tomeček svojím príchodom výrazne posilnili bystrický kolektív, v ktorom už vtedy okrem iných pôsobili Š. Jágerská (od roku 1962/1963) a I. Ružička (od roku 1964). Význam pracoviska zvýšilo aj založenie pobočky Slovenskej chemickej spoločnosti pri SAV v Banskej Bystrici. Jeho členovia sa od začiatku aktívne podielali na organizovaní Chemickej olympiády v Stredoslovenskom kraji a ďalších podujatí zameraných na šírenie vedeckých poznatkov a výmeny skúseností v oblasti chémie a jej didaktiky.

V sedemdesiatych rokoch musela katedra čeliť procesu tzv. normalizácie. Viacerým jej členom bol z politických dôvodov znemožnený odborný rast, boli presúvaní k iným katedrám a po roku 1980 dokonca hrozilo aj zlikvidovanie materiálno-technického vybavenia katedry a demontáž laboratórií. Koncom sedemdesiatych rokov došlo k ukončeniu výstavby novej budovy fakulty na Tajovského ulici. V roku 1976 sa dostala Pedagogická fakulta v Banskej Bystrici na úroveň ostatných univerzitných fakúlt. Od roku 1977/1978 začala pripravovať svojich študentov aj pre vyučovanie na gymnáziách, stredných odborných školách a odborných učilištiah. V priebehu ďalších rokov fakulta rástla personálne, odborne,

materiálno-technicky, nadviazala viaceré medzinárodné kontakty a získala si tak pevné miesto medzi fakultami v Československu. V rokoch 1985-1989 znova nastalo pre katedru chémie t'ažké obdobie, nakol'ko vďaka neujasnenej koncepcii prípravy budúcich učiteľov chémie bola katedra nútená obmedziť svoju činnosť a fungovala v rámci oddelenia na katedre biológie. V roku 1989 obnovila svoju činnosť opäť ako samostatná katedra pod vedením RNDr. O. Tomečka, CSc..

Nová história katedry chémie sa začala písat zriadením Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici v roku 1992. Z bývalej Pedagogickej fakulty vznikli dve fakulty – Pedagogická fakulta a Fakulta humanitných a prírodných vied. Dňa 1. júla 1995 sa druhá z nich rozdelila na dve samostatné fakulty, pričom katedra chémie pod vedením doc. Tomečka sa prirodzene stala súčasťou Fakulty prírodných vied. Katedra v týchto rokoch nadviazala na dlhorocnú tradíciu s učiteľským vzdelávaním a úspešne pripravovala magistrov chémie pre základné, stredné i odborné chemické školy. V súvislosti so strategickým zámerom fakulty rozšíriť možnosti neučiteľských odborných študijných programov, bola v roku 1997 vo Vedeckej rade FPV UMB schválená Ekochémia ako jedna zo špecializácií študijného odboru Environmentálna ekológia. Zakladateľmi tejto študijnej špecializácie boli a prof. Ing. J. Tölgessy, DrSc., akademik Európskej akadémie vied a umení, ktorý bol zároveň aj jej prvým garantom. V roku 2002 sa stal garantom špecializácie doc. RNDr. M. Melicherčík, PhD., ktorý sa habilitoval v roku 1993 na PriF UK v Bratislave v odbore Fyzikálna chémia. Jej koordinátorom bola doc. Ing. D. Samešová, PhD.. V akademickom roku 2002/2003 sa špecializácia transformovala na špecializáciu Environmentálna chémia. Spoločenská potreba vzdelávania v tejto oblasti sa prejavila mimoriadnym záujmom absolventov stredných škôl o túto v tom čase na Slovensku jedinečnú špecializáciu. K 1. 9. 2004 študovalo na katedre chémie v piatich ročníkoch popri 30 študentoch odboru Učiteľstvo chémie až 45 študentov Environmentálnej chémie. Napriek počiatočnému optimizmu pri založení jednooborového štúdia chémie a vynaloženému mimoriadnemu úsiliu garantov i ďalších členov katedry v prvých rokoch jeho realizácie zameraného najmä na prípravu nových študijných materiálov sa z dlhodobého hľadiska čím ďalej tým viac ukazovalo nevyhnutné podporiť študijný program aj kvalitným výskumom a medzinárodnou vedeckou spoluprácou v oblasti environmentálnej chémie. To však vyžadovalo nielen zmeny vo vedeckovýskumnom zameraní členov katedry, ale hlavne dobudovanie potrebnej výskumnej infraštruktúry. Tieto úlohy, ku ktorým sa v ďalších rokoch pridal oveľa tvrdšie konkurenčné prostredie slovenských ale aj českých vysokých škôl pri získavaní študentov a demografický vývoj na Slovensku, sa ukázali kl'účové pre nasledujúce roky existencie katedry. Naviac koncom roka 2004 (1. novembra 2004) vo veku 70 rokov náhle zomrel prof. RNDr. et Dr.h.c. Otto Tomeček, PhD., jeden zo zakladateľov a dlhorocný vedúci katedry chémie, bývalý rektor Univerzity Mateja Bela (UMB) v Banskej Bystrici, ktorý si získal pevné miesto medzi významnými predstaviteľmi slovenskej vedy a vysokého školstva.

2 KATEDRA CHÉMIE V ROKOCH 2005 - 2008

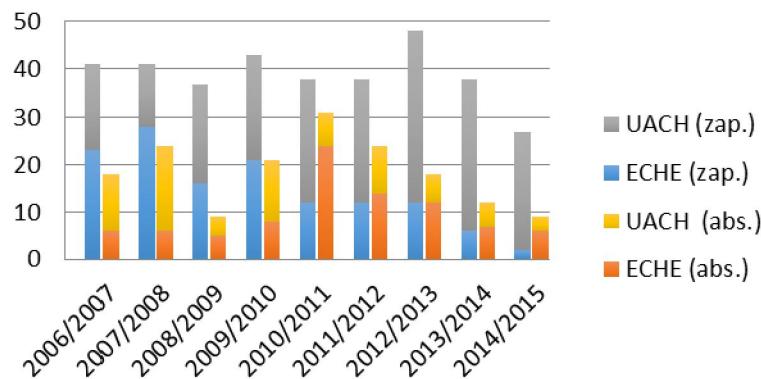
Od 1. októbra 2004 pôsobil vo funkcií vedúceho katedry chémie doc. RNDr. M. Melicherčík, PhD.. Na začiatku roka 2005 mala katedra 22 členov, z toho 1 profesora, 4 docentov, 8 odborných asistentov, 1 vedeckého pracovníka, 4 interných doktorandov, 3 technických pracovníkov a sekretárku katedry. Kvalita garantov študijných špecializácií, dobrá kvalifikačná štruktúra pracoviska a kvalitné publikáčné výstupy najmä v oblasti didaktiky chémie sa odrazili v tom, že katedra chémie mala v tom čase akreditáciu na habilitačné a inauguračné konanie v odbore Teória vyučovania predmetov všeobecnovzdelávacej a odbornej povahy v špecializácii Teória vyučovania chémie. Jeho garantom bol po roku 2004 doc. RNDr. M. Melicherčík, PhD.. V období rokov 1997-2005 v tejto špecializácii na UMB inaugurovalo 6 profesorov a habilitovalo 15 docentov zo Slovenska i zahraničia. Okrem toho

od roku 2005 získala katedra akreditáciu bakalárskeho a magisterského študijného programu Environmentálna chémia pod študijným odborom Chémia. Vďaka tomu tak mala katedra akreditáciu na rigorózne pokračovanie nielen z teórie vyučovania chémie (PaedDr.) ale aj z environmentálnej chémie (RNDr.). Dôležitými udalosťami v roku 2005 z hľadiska kvalifikačného rastu bolo predovšetkým inauguračné konanie doc. Melicherčíka v odbore Fyzikálna chémia na Fakulte prírodných vied, UKF v Nitre a k zachovaniu učiteľstva chémie v Banskej Bystrici po nevyhnutnej generačnej výmene významne prispeli aj habilitačné konania Dr. Kmet'ovej a Dr. Lichvárovej v špecializácii Teória vyučovania chémie.

V oblasti výskumu sa katedra tradične orientovala predovšetkým na didaktiku chémie a dejiny chémie, ale jednotlivci sa venovali aj iným tématam (najmä vďaka spolupráci s PriF UK v Bratislave), napr. štúdiu kinetiky a mechanizmu oscilačných reakcií (prof. Melicherčík), organickej syntéze (doc. Gregáň), kvantovo-chemickým výpočtom (Dr. Medved''), novým smerom racionálnej výživy (doc. Cejpek) a problematike chémie životného prostredia (prof. Tölggyessy, doc. Samešová, Dr. Melichová, Dr. Nagyová). V oblasti environmentálnej organickej chémie pôsobil na katedre v akademickom roku 2005/2006 prvý hostujúci profesor zo zahraničia – prof. Michael de Rosa, Dr. z Pennsylvania State University (USA). Vedenie katedry si v tomto období uvedomovalo akútnu potrebu posilniť predovšetkým experimentálny chemický výskum (aj v kontexte možnosti realizácie kvalitných diplomových prác študentov environmentálnej chémie), preto požadovalo zapájanie sa všetkých svojich členov do grantových schém (VEGA, KEGA, APVV). Pracovníci, ktorí sa s tým nestotožnili, sa rozhodli radšej odísť. Vďaka podpore vedenia fakulty a OZ Príroda pod vedením jeho predsedu doc. Cejpeka sa podarilo v roku 2006 na katedru zakúpiť kvalitný analytický prístroj na atómovú absorpčnú spektrometriu AVANTA Σ , ktorý sa spolu s prístrojmi pre izotachoforézu a zónovú elektroforézu stal základom novozriadeného Laboratória environmentálnych analýz (ENVILAB). Napriek pomerne bohatej publikačnej činnosti členov katedry a snahe zapájať sa do domáčich a zahraničných projektov (tab. 1), reálne zrkadlo poskytujúce porovnanie kvality výskumu v oblasti chémie na FPV s úrovňou na iných slovenských vysokých školách poskytla až komplexná akreditácia v roku 2008, v ktorej sa hodnotilo šesťročné obdobie 2002-2007. V tomto hodnotení získala katedra chémie úroveň C, čo sice stačilo obhájenie práva poskytovať VŠ vzdelávanie prvého a druhého stupňa v študijnom programe Environmentálna chémia, ale na ďalšie šesťročné obdobie to znemožnilo možnosť pripraviť chemický doktorandský študijný program. Naviac, keďže výsledok v akreditácii sa stal dôležitým parametrom pri pridelovaní rozpočtových finančných prostriedkov na fakultu, aj katedra chémie (spolu s katedrou fyziky, katedrou geografie a pedagogickými vedami) týmto výsledkom negatívne prispela k hodnoteniu celej fakulty a na niekoľko rokov (spolu so znižujúcim sa počtom študentov chémie) si stážila možnosť nielen personálneho ale aj materiálneho rozvoja. V kontexte komplexnej akreditácie v roku 2008 je sice potrebné uviesť, že kritériá hodnotenia pre oblasť chémie boli oveľa prísnejšie ako pre mnohé iné odbory, na druhej strane toto hodnotenie reálne poukázalo na slabé stránky pracoviska, ktorými bola predovšetkým chýbajúca moderná prístrojová infraštruktúra a s ňou spojená absencia kvalitných výskumných projektov a na ne nadväzujúcich medzinárodne akceptovaných publikačných výstupov. Napriek uvedenému nie veľmi uspokojivému výsledku v akreditácii možno obdobie rokov 2005-2008 z hľadiska rozvoja výskumu v oblasti chémie hodnotiť ako začiatok novej etapy, v ktorej sa popri tradičnej orientácii na oblasť didaktiky chémie začal klásť dôraz aj skutočný chemický výskum. Boli vytvorené zárodky výskumných tímov vo vytypovaných oblastiach (environmentálna chémia, teoretická a počítačová chémia, organická syntéza a didaktika chémie) a pracovníci boli povzbudzovaní a motivovaní publikovať v renomovaných chemických časopisoch.

V personálnej oblasti došlo v tomto období k niekoľkým zmenám. Od roku 2006 prešla doc. Samešová na čiastočný úväzok (hlavný pracovný pomer mala na FEE na TU vo

Zvolene), čím došlo k oslabeniu výskumného tímu v oblasti environmentálnej chémie. V tom istom roku na katedru nastúpil Mgr. Šimon Budzák, čo viedlo k zintenzívneniu spolupráce tímu teoretickej a počítačovej chémie s prof. O. Kysel'om pôsobiacim na katedre na čiastočný úvazok. Koncom roka 2008 na PriF UK v Bratislave habilitoval Dr. Medved' v odbore Teoretická a počítačová chémia.



Obr. 1 Počet zapísaných študentov a absolventov chemických študijných programov v rokoch 2006-2014.

Z hľadiska počtu aj kvality študentov boli roky 2005-2008 pre katedru chémie pomerne úspešné (obr. 1), aj keď pomaly sa už začal prejavovať jeho pokles spojený predovšetkým s nepriaznivým demografickým vývojom na Slovensku, zníženým záujmom mladých ľudí o prírodné vedy (najmä fyziku a chémiu) a čoraz väčšou atraktivitou vysokých škôl v Českej republike (najmä pre dobrých študentov).

3 KATEDRA CHÉMIE V ROKOCH 2008 - 2014

Od 1. októbra 2008 až doposiaľ pôsobí vo funkcií vedúceho katedry doc. RNDr. Miroslav Medved', PhD., ktorý sa snažil nadviazať na stratégiu rozvoja katedry z predchádzajúcich rokov s hlavným cieľom dosiahnuť lepší výsledok v najbližej komplexnej akreditácii. V oblasti výskumu išlo najmä o stabilizáciu a posilnenie výskumných tímov a usmernenie ich aktivít vo vzťahu k príprave výskumných projektov a publikačných výstupov a v nadväzovaní kontaktov s renomovanými pracoviskami v zahraničí. V roku 2010 sa začal na katedre organizovať vedecký seminár s názvom Chémia pod Urpínom, na ktorom členovia katedry dodnes pravidelne referujú o najnovších výsledkoch svojho výskumu. Od roku 2013 sa tento seminár organizuje ako jedna z aktivít odbornej skupiny Slovenskej chemickej spoločnosti pri SAV „Chémia a výučba chémie“ so sídlom v Banskej Bystrici, ktorá bola založená v tom istom roku a jej predsedom je prof. RNDr. Milan Melicherčík, PhD. V oblasti štúdia bolo strategickým zámerom zachovanie a rozvoj študijného programu Environmentálna chémia. Dôležitým rozhodnutím, na ktorom sa zhodli členovia katedry, bola snaha budovať dobré meno absolventov chemických študijných programov na UMB spojená s cieľom udržať kvalitu štúdia a absolventov na dobrej úrovni aj za cenu nižšieho počtu absolventov. V neposlednom rade bolo potrebné venovať úsilie modernizácii laboratórií, ktoré už dávno nespĺňali požiadavky pre chemické vzdelávanie a výskum.

Personálne obsadenie

Začiatkom roka 2009 mala katedra 12 pedagogických zamestnancov pracujúcich na plný úvazok, z toho 1 profesora, 5 docentov na plný úvazok, 4 odborných asistentov a 2 asistentov, teda oproti roku 2005 (13 pedagogických zamestnancov a 1 vedecký pracovník) došlo k miernemu zníženiu celkového počtu (tab. 2). Kritickým parametrom však bol počet a vek

profesorov a docentov „nedidaktikov“ – 1 profesor vo veku 60 rokov, 1 docent vo veku 64 rokov a 1 docent (38 rokov). Hlavným cieľom preto bolo usmerniť kvalifikačný rast odborných asistentov najmä v oblasti environmentálnej a analytickej chémie, prípadne nájsť odborníka z týchto oblastí na úrovni docenta, prípadne odborníka s PhD. tesne pred habilitáciou. Žiaľ, kvôli zlej finančnej situácii ale aj slabej výskumnnej infraštruktúre, sa v nasledujúcich rokoch takýchto odborníkov nepodarilo nájsť, respektíve po krátkom pôsobení na katedre odišli.

Tab. 2

Zoznam zamestnancov pôsobiacich na katedre chémie v období 2005-2014 na ustanovený pracovný čas

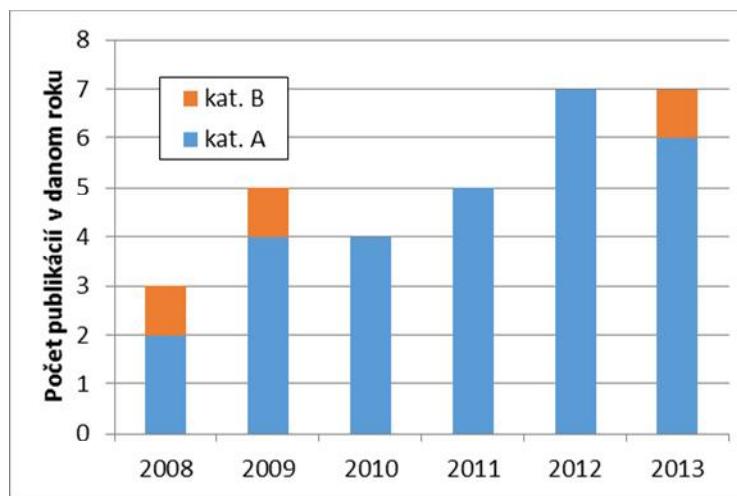
Titl. meno a priezvisko	Rozpäťie rokov pôsobenia na katedre
prof. RNDr. Milan Melicherčík, PhD.	01.01.1980 - súčasnosť
prof. Ing. Ján Kurucz, PhD.	01.01.2014 - súčasnosť
doc. Ing. Kamil Cejpek, PhD.	01.09.1992 – 31.05.2010
doc. RNDr. Fridrich Gregáň, CSc.	01.02.2006 - súčasnosť
doc. RNDr. Miroslav Iliaš, PhD.	01.02.2010 - súčasnosť
doc. RNDr. Jarmila Kmet'ová, PhD.	01.09.1998 - súčasnosť
doc. RNDr. Mária Lichvárová, PhD.	01.10.1994 - súčasnosť
doc. RNDr. Miroslav Medved', PhD.	01.09.1996 - súčasnosť
Doc. PaedDr. Danica Melicherčíková, PhD.	01.10.2008- 31.08.2009
doc. RNDr. Ivan Ružička, CSc.	15.09.1980 - 15.01.2010
doc. Ing. Dagmar Samešová, PhD.	01.09.2000 - 31.08.2006
RNDr. Šimon Budzák, PhD.	01.10.2006 - súčasnosť
RNDr. Oľga Daxnerová, PhD.	29.09.1997 - 30.09.2007
RNDr. Jana Gáliková, PhD.	20.09.2011 – 31.08.2012
RNDr. Zuzana Melichová, PhD.	01.01.1995 - súčasnosť
Ing. Iveta Nagyová, PhD.	15.09.1991 - súčasnosť
RNDr. Marek Skoršepa, PhD.	01.12.2004 - súčasnosť
RNDr. Dagmar Vaculčíková, PhD.	01.09.1998 – 31.08.2013
RNDr. Nadežda Gajdošová	01.09.1996 – 31.08.2005
Mgr. Miroslav Melicherčík	01.09.2007 - 30.09.2008
Mgr. Lucia Piliarová	01.10.2008 – 31.08.2011
Mgr. Barbora Tirčová, PhD.	01.09.2012 - súčasnosť
Nepedagogickí pracovníci	
Milota Tomečková	03.05.1971 – 31.05.2007
Anna Masárová	01.10.1995 - súčasnosť
Mgr. Ivana Petránová	01.09.1997 - súčasnosť
Bc. Daniela Pivolusková	01.09.2007 - súčasnosť

Bez kvalitného prístrojového vybavenia sa nepodarilo ani členom výskumného tímu (Dr. Melichovej a Dr. Nagyovej) v tejto oblasti habilitovať. Na druhej strane sa najmä vďaka úsiliu Dr. Nagyovej, ktorá sa aktívne zapojila do realizácie projektu „Obnova a budovanie

infraštruktúry pre ekologický a environmentálny výskum na Univerzite Mateja Bela v Banskej Bystrici“ (ITMS 26210120024), podarilo výrazne zlepšiť prístrojové vybavenie katedry (pozri nižšie). Pomerne ťažkú situáciu v získavaní kvalitných odborníkov komplikovala a aj dodnes komplikuje zlá finančná situácia. Vďaka nej nebolo možné zvyšovať počet členov katedry, a tak noví kolegovia – doc. Iliaš (2010) a Dr. Tirčová (2012) prišli na katedru po odchode dlhorocných kolegov - doc. Ružičku (2010), doc. Cejpeka (2011) a Dr. Vaculčíkovej (2013) po dovršení ich dôchodkového veku. Na základe nového strategického zámeru katedry pripraviť nový atraktívny študijný program Forenzná a kriminalistická chémia boli vďaka podpore vedenia fakulty v roku 2013 na katedru prijatí Mgr. Karabelli (na čiastočný úvazok) s niekoľkoročnými skúsenosťami z jeho pôsobenia v Policajnom zbore SR a hlavne prof. Ing. Ján Kurucz, PhD., ktorý sa stal garantom nového ŠP. Napriek uvedeným zmenám katedra pocituje v personálnej oblasti značnú poddimenzovanosť a len čas ukáže, či sa s touto situáciou dokáže vysporiadat’.

Veda a výskum

Hoci všeobecne platí, že vždy sa dá niečo zlepšiť, dá sa povedať, že v oblasti vedy a výskumu zaznamenala katedra v rokoch 2008-2013 výrazný pokrok, čo sa celkovo prejavilo aj v hodnotení v rámci komplexnej akreditácie, keď katedra dosiahla v oblasti chémie úroveň B+. Dôležitým faktorom pritom bolo, že k tomuto výsledku prispeli všetky výskumné tímy pôsobiace na katedre, a teda rastúca kvalita je v súčasnosti oveľa viac diverzifikovaná ako pred šiestimi rokmi. Kvalitatívny aj kvantitatívny nárast publikácej činnosti je evidentný z obr. 2. Zoznam riešených projektov uvedený v tab. 3 dokumentuje okrem iného intenzívnejšiu spoluprácu s renomovanými zahraničnými pracoviskami, a to najmä v oblasti teoretickej a počítačovej chémie a v oblasti didaktiky chémie. Vďaka projektu COST bola dokonca katedra chémie poverená organizáciou významnej medzinárodnej konferencie Advances in Computational Chemistry (COST CODECS final meeting, Bratislava, 23.-27. októbra 2014). O niečo pomalšie sa rozbieha aj zahraničná spolupráca v oblasti environmentálnej chémie, a to najmä s Katedrou analytickej chémie PřF UK v Prahe.



Obr. 2 Počet publikácií členov katedry chémie v období 2008-2013 podľa kritérií komplexnej akreditácie v roku 2014

K výraznému zvýšeniu aktívnej medzinárodnej spolupráce v oblasti teoretickej a počítačovej chémie prispel aj projekt Mobility – podpora vedy, výskumu a vzdelávania na UMB (26110230082) s podporou Európskeho sociálneho fondu v rámci OP Vzdelávanie, v rámci ktorého sa v rokoch 2013-2014 zrealizovalo viacero výmenných výskumných stáží, pričom na katedru zavítali na krátkodobé a dlhodobé pobuty viacerí svetovo uznaní vedci

(prof. D. Jacquemin, Université de Nantes, FR; prof. P. Bagus, University of North Texas, USA; Dr. Ephraim Eliav, Tel Aviv University, Izrael; Dr. Philippe Carbonniere, IPREM/ECP, UMR, Pau, Francúzsko; Dr. Heribert Reis, National Hellenic Research Centre, Atény, Grécko).

V oblasti didaktiky chémie treba vyzdvihnuť skutočnosť, že v rokoch 2012-2013 bola vďaka autorskému kolektívu pod vedením doc. Kmeťovej vydaná úplná séria troch moderných učebních chémie pre žiakov gymnázií so štvorročným aj osemročným štúdiom, čím naša katedra významne prispela k naplneniu reformy vzdelávania v oblasti prírodovedných predmetov na Slovensku. Za ďalší dôležitý krok môžeme považovať aj nadviazanie úzkej spolupráce s viacerými zahraničnými pracoviskami v rámci medzinárodného projektu LLP-COMENIUS s názvom „The acquisition of science competencies through ICT real time experiments“, ktorého zodpovedným riešiteľom je Dr. Skoršepa.

Tab. 3

Zoznam riešených domácich a zahraničných projektov riešených na katedre chémie v období 2008-2013

Typ grantu	Číslo grantu	Názov úlohy	Zodp. riešiteľ	Doba trvania
COST	Action CM1002	COntergent Distributed Environment for Computational Spectroscopy (CODECS)	Doc. RNDr. M. Medved', PhD.	2010-2014
LLP-COMENIUS	517587-LLP-1-2011-1-ES-COMENIUS-CMP	The acquisition of science competencies through ICT real time experiments	RNDr. M. Skoršepa, PhD.	2012-2014
APVV	SK-PL-0028-09	LR-DFT výpočty nelineárnych optických vlastností veľkých molekulových systémov	Doc. RNDr. M. Medved', PhD.	2010-2011
APVV	APVV-0059-10	Interakcie v bio a nanosystémoch	Doc. RNDr. M. Medved', PhD.	2011-2014
VEGA	1/0789/08	Štúdium sorpčných vlastností prírodných a umelých sorbentov pre vybrané ľahké kovy a toxicke prvky	Ing. I. Nagyová, PhD.	2008-2010
VEGA	1/4467/07	Klik chemický prístup pri racionálnom hľadaní nových biologicky aktívnych nosných štruktúr – potenciálnych antineoplastických liečiv	Prof. RNDr. M. Melicherčík, PhD.	2007-2009
VEGA	1/0356/09	Štúdium nelineárnych optických vlastností konjugovaných oligomerov na báze C, N a B	Doc. RNDr. M. Medved', PhD.	2009-2011
VEGA	2/0065/11	Porovnanie kontaminácie krajinných zložiek v dôsledku historickej ľažby Cu-ložísk v okolí Banskej Bystrice	RNDr. Z. Melichová, PhD.	2011-2013
KEGA	3/4148/06	Elektronická databáza počítačom podporovaných experimentov ako súčasť virtuálneho laboratória pre vyučovanie chémie	RNDr. M. Skoršepa, PhD.	2006-2008
KEGA	3/4202/06	Elektrochemické experimenty a úlohy vo vzdelávaní	RNDr. Z. Melichová, PhD.	2006-2008
KEGA	3/5267/07	Úlohy a modely usmerňovania riešenia úloh z anorganickej chémie pre gymnázia	Doc. RNDr. J. Kmet'ová, PhD.	2007-2009
KEGA	122-016UMB-4/2010	Vplyv prostredia a účinky látok na ľudský organizmus	Prof. RNDr. M. Melicherčík, PhD.	2010
KEGA	034KU-4/2011	Možnosti motivačných a projektových aktivít v gymnaziálnom učive chémie	prof. RNDr. M. Melicherčík, PhD.	2011-2013

Vzdelávanie

Kým v oblasti výskumu v období rokov 2008-2014 katedra chémia napredovala, v oblasti vzdelávania sme zaznamenávali čoraz hlbší prepad, a to nielen v počte prihlásených študentov (obr. 1), ale v priemere aj ich pripravenosť na vysokoškolské štúdium chémie bola v porovnaní s predchádzajúcim obdobím slabšia. Niektoré príčiny celospoločenského charakteru sme už spomenuli. K nim je potrebné ešte pridať menší záujem absolventov stredných škôl o učiteľské povolanie spojený predovšetkým s dehonestujúcim postavením a nedostatočným ohodnotením profesie učiteľa na Slovensku a nepremyslené reformy vzdelávacieho systému, na ktorý doplatili najmä prírodné vedy a matematika. Napriek uvedeným skutočnostiam sa katedre chémie podarilo udržať dobrú kvalitu absolventov nielen učiteľského štúdia ale aj environmentálnej chémie, ktorá sa prejavila v akademickom svete (napr. viacerí študenti úspešne absolvovali doktorandské štúdium na PriF UK a UACH SAV) i v súkromnej sfére, čo výrazne prispelo k šíreniu dobrého mena katedry.

Neúprosný pokles počtu uchádzačov o štúdium chémie na UMB viedol v roku 2013 k zásadnému rozhodnutiu pripraviť nový atraktívny študijný program Forenzná a kriminalistická chémia. Jeho cieľom je príprava absolventov pre prax, ktorí budú schopní samostatne pracovať predovšetkým v oblasti chemickej analýzy a vykonávať základné odborné úkony na úseku kriminalistiky, civilnej ochrany, hasičského a záchranného zboru a ozbrojených zložiek. Po niekoľkomesačnom úsilí a konzultáciách s odborníkmi z akademického prostredia aj praxe sa pod garanciou prof. Kurucza podarilo tento ŠP akreditovať a prví uchádzači o štúdium by mali byť prijatí v akademickom roku 2015/2016.

Infraštruktúra

Infraštruktúra katedry a jej rozvoj vychádza z priestorových a finančných možností katedry a fakulty. Vzhľadom na to, že zdroje získané z výskumných projektov KEGA, VEGA a APVV prakticky nie je možné využívať na rozvoj infraštruktúry, bola katedra v období do roku 2009 odkázaná na finančnú podporu vedenia fakulty z mimorozpočtových zdrojov. Vďaka strategickému zámeru vedenia fakulty podporiť rozvoj najmä experimentálnej infraštruktúry sa v roku 2010 podarilo pripraviť a rozbehnúť rekonštrukciu zastaraných laboratórií. V roku 2009-2010 sa tak podarilo zrealizovať rekonštrukciu troch laboratórií aj s váhovňou a prípravňou a v nasledujúcom roku s podporou štrukturálnych fondov aj rekonštrukciu laboratória fyzikálnej chémie. Výrazná modernizácia prístrojového vybavenia všetkých laboratórií a renovácia ďalších priestorov (m.č. 312 a 311) bola umožnená vďaka ďalšiemu štrukturálnemu projektu v rámci OP Výskum a vývoj s názvom „Obnova a budovanie infraštruktúry pre ekologický a environmentálny výskum na Univerzite Mateja Bela v Banskej Bystrici“ (ITMS 26210120024).

Katedra chémie v súčasnosti disponuje celkovo 23 miestnosťami, z toho je 1 moderne vybavená prednášková miestnosť (cca 60 osôb) s dataprojektorom, 1 knižnica, 4 kompletne zrekonštruované chemické laboratóriá, 1 špecializované laboratórium environmentálnych analýz (ENVILAB), 1 váhovňa, 1 prípravňa, 4 sklady a 10 pracovní. Knižnica je využívaná aj ako seminárna miestnosť, na obhajoby diplomových prác a štátne záverečné skúšky ako aj študovňa pre členov katedry a študentov. Je vybavená dataprojektorom a interaktívnu tabuľou. Umiestnený je tu knižný fond katedry chémie, ktorý pozostáva z 1786 knižničných jednotiek.

Chemické laboratóriá sú vybavené laboratórnymi stolmi s rozvodmi, vody, plynu a elektriny a kameninovými výlevkami, centrálnou vzduchotechnikou a digestormi. Všetky laboratóriá prešli v rokoch 2009-2011 kompletou rekonštrukciou, vrátane výmeny rozvodov plynu, elektriny, vody, odpadu a výmeny digestorov a laboratórneho nábytku v súlade so súčasne platnou legislatívou.

V súčasnosti sú na katedre tieto laboratóriá:

1. Laboratórium anorganickej chémie a didaktiky školských pokusov,
2. Laboratórium organickej chémie a biochémie,
3. Laboratórium fyzikálnej chémie,
4. Laboratórium analytickej chémie,
5. Laboratórium inštrumentálnych analýz (ENVILAB)

V laboratóriu anorganickej chémie sa nachádzajú predvažovacie digitálne váhy, elektrické meracie prístroje, odstredivka, deionizačný prístroj, chladnička na chemikálie.

V laboratóriu organickej chémie a biochémie sa pracuje okrem iného so zábrusovými destilačnými a extrakčnými prístrojmi, topnými hniezdami, vodnými kúpeľmi, odstredivkami, sušiarňou, vákuovými rotačnými odparkami, prístrojom na stanovenie teploty topenia látok a homogenizátorom. Pre účely biochemických cvičení sa využívajú spektrofotometre. Umiestnená je tu sušiareň, umývačka skla, chladnička pre skladovanie chemikálií a špeciálne bezpečnostné skrine na skladovanie horľavých látok a kyselín s odťahom.

V laboratóriu fyzikálnej chémie je moderný počítačom riadený polarograf, kruhový polarimeter, refraktomer, spektrofotometer, Höpplerov viskozimetr, pH meter, acidimeter, konduktometer. V laboratóriu je umiestnený termostat, sušiareň, odstredivka, magnetické miešačky, merací systém Vernier, prístroj METEX, predvažovacie a analyticke váhy. Výsledky fyzikálnochemických meraní sa vyhodnocujú na počítačoch umiestnených priamo v laboratóriu.

Laboratórium analytickej chémie je vybavené pre základnú aj pokročilú chemickú analýzu. V každom laboratórnom stole je vybavenie pre gravimetrickú a odmernú analýzu. Pracuje sa tu s pH metrami, konduktometrami, s fotometrami, spektrofotometrami a plynovým chromatografiom. Laboratórium je ďalej vybavené sušiarňou, muflovou pecou, elektromagnetickými miešačkami, odstredivkami, trepačkou, zdrojom jednosmerného napätia a elektrickým meracím prístrojom. Analytické laboratórium je prepojené priamo s váhovňou, ktorá je vybavená predvažovacími váhami a analytickými váhami.

Prípravňa slúži jednak ako pracovňa technických pracovníkov, jednak sa tu pripravujú roztoky pre laboratórne cvičenia. Je vybavená laboratórnym stolom s rozvodom vody a elektriny a váhovým stolom s elektronickými analytickými váhami.

Laboratórium inštrumentálnych analýz (ENVILAB) je vybavené laboratórnymi stolmi s rozvodmi vody a elektriny. Pracuje sa tu s nasledujúcimi prístrojmi: moderným atómovým absorpcným spektrometrom (AAS Avanta), FTIR spektrometrom s Ramanovským modulom (iS50), CHNS analyzátorom, plynovým (GSMS) a kvapalinovým chomatografiom (HPLC), izotachoforézou, digitálnymi spektrofotometrami UV-VIS (M 40), digitálnym spektrofotometrom, digitálnym pH-metrom, automatickými byretami, titrátorom, RTL mikroskopom. Laboratórium je vybavené moderným deionizátorom vody zn. DEMIVA. Umiestnené sú tu predvažovacie a analytické váhy.

Katedra chémie disponuje 4 skladmi, v ktorých sú skladované tuhé chemikálie, kvapalné chemikálie, horľavé kvapaliny, chemické sklo a pomôcky. Pre uloženie jedov je k dispozícii trezor.

Pre účely kvantovochemických výpočtov a molekulového modelovania má katedra k dispozícii (v spolupráci s katedrou informatiky a fyziky) výpočtový klaster. Klaster SIVVP umiestnený na Univerzite Mateja Bela v Banskej Bystrici momentálne ponúka 288 výpočtových jadier s celkovým výkonom viac ako 3 TFLOP. Výpočtový výkon poskytuje 24 výpočtových uzlov tvorených servermi IBM System x iDataPlex dx360 M3. Každý výpočtový uzol je osadený dvomi procesormi Intel Xeon X5670, 48 GB RAM a dvomi pevnými diskami, z ktorých je vytvorené pole RAID 0 s celkovou kapacitou 1,2TB. Dva výpočtové uzly obsahujú grafické výpočtové akcelerátory nVidia Tesla M2070 s 448 CUDA

jadrami a 6 GB RAM. Výpočtové uzly sú navzájom prepojené sieťou 40 Gbps InfiniBand. Sieť InfiniBand zabezpečuje aj pripojenie výpočtových uzlov k dátovým úložiskám.

Z uvedeného vyplýva, že výskumná infraštruktúra na katedre chémie je v súčasnosti na veľmi dobrej úrovni. Klúčovou úlohou pre súčasné vedenie katedry a jej zamestnancov je preto zabezpečiť jej efektívne využívanie a nepremrhať ponúknutú šancu realizovať aj experimentálny výskum na špičkovej úrovni.

LITERATÚRA

1. VIŠŇOVCOVÁ, Z. a kol.: *Pamätnica Katedry chémie 1954-2004*. Zvolen : Bratia Sabovci, s.r.o., pre FPV UMB, 2005, 80 s., ISBN 80-89029-91-4.

STANOVENIE FYTOTOXICITY VYBRANÝCH ALKOHOLOV

Erika Katrencíková, Šimon Budzák

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Naša práca sa zaobrá testovaním fytotoxicity alifatických alkoholov na *Sinapis alba*, pričom sledovaným parametrom bola klíčivosť semien. Stanovené boli hodnoty IC₅₀ pre jednotlivé alkoholy – etanol, n-propanol, n-butanol a t-butanol. Najtoxickejším z testovaných alkoholov bol n-butanol a naopak najmenej toxickým je t-butanol a z radu n-alkoholov je najmenej toxickým etanol. Určili sme tiež závislosť fytotoxicity od viacerých deskriptorov. Fytotoxicita alkoholov výrazne závisela od tlaku pár, odparovacieho čísla, rozdeľovacieho koeficientu oktanol-voda a molekulového objemu. Naopak dipólový moment, vytváraný osmotický tlak a energia najnižšieho neobsadeného orbitalu E(LUMO) nie sú vhodné deskriptory na opis fytotoxicity skúmaných alkoholov.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: fytotoxicita; *Sinapis alba*; klíčivosť; alifatické alkoholy; deskriptor

1 ÚVOD

Záujem poznáť účinky látok na živé organizmy sa v priebehu 20. storočia postupne presúval z účinkov na človeka a zvierat aj na rastlinstvo. Prvotným dôvodom tohto posunu bol vývoj nových účinnejších herbicídov. Neskôr, s rozvojom ekológie a nášho chápania interakcií medzi zložkami ekosystémov, sa prehľbil záujem o poznanie účinkov bežne používaných látok na rastlinstvo. Väčšie množstvo prác sa pôvodne zaoberalo hlavne účinkami látok na polnohospodársky významné rastliny. Dnes na základe týchto pôvodných prác existujú štandardizované fytotoxikologické testy bežne používané na skríning napr. odpadových vôd. Aplikáciou fytotoxikologických testov sa zaobrá množstvo vedeckých prác publikovaných v medzinárodných časopisoch.

Z anorganických látok sú zaujímavé práce testujúce fytotoxicitu dvoch jednoduchých anorganických látok NaF a NaCl. Kým prvá látka je pre človeka a cicavce toxická (napr. LD₅₀ pre potkana 52 mg·kg⁻¹) na dosiahnutie akútnej toxických efektov sú potrebné oveľa vyššie dávky NaCl (LD₅₀ pre potkana 3000 mg·kg⁻¹). Efekt NaF na klíčenie a rast *Cyamopsis tetragonoloba* bol študovaný v rozpätí koncentrácií 0 – 30 µM po 5 µM. Experiment bol ukončený po 15 dňoch a sledovala sa klíčivosť, dĺžka koreňa a hmotnosť vážená za sucha. Pri koncentrácií 5 µM bola inhibícia dĺžky koreňa 23,7% a pri 25 µM 65,8%. Taktiež aj hmotnosť biomasy so zvyšujúcou sa koncentráciou NaF lineárne klesala. Pri koncentrácií rovnej 30 µM došlo ku kompletnému potlačeniu klíčenia a rastu.¹

V prípade NaCl, ktorý má tiež vplyv na fytotoxicitu, ako to popisuje práca zaobrajúca sa štúdiom vplyvu salinity na niektoré agro-fyzikálne parametre v rastlinách 5 odrôd cukrovej repy, boli rastliny vystavené štyrom koncentráciám soli (0, 50, 100, 200 mM NaCl) po dobu 30 dní v pieskovej kultúre a následne boli merané fyziologické odozvy. Vysoké koncentrácie spôsobili pokles rastových parametrov ako listová plocha, hmotnosť listov a koreňov vážených za čerstva aj za sucha. Tieto zmeny boli spojené s poklesom relatívnej vlhkosti a koncentrácie K⁺ v listoch. Naopak, koncentrácia Na⁺ a Cl⁻ v rastlinách bola zvýšená, rovnako ako obsah prolínu. Zistené bolo taktiež zníženie aktivity nitrátreduktázy pri všetkých odrodách. Rozdiely medzi odrodami boli pri najvyšších koncentráciách viditeľné takmer pri všetkých pozorovaných parametroch.²

Pri fytotoxicite soli zohráva významnú úlohu obsah vápnika, ktorý zmierňuje účinok salinity na klíčenie *Phragmites karka*. Klíčivosť semien bola testovaná voči obsahu soli (0, 100, 200, 300, 400, 500 mM NaCl), teplote (10/20 °C, 15/25 °C, 20/30 °C, 25/35 °C, noc/deň), pričom režim bol 12 h svetla a 12 h tmy, alebo v úplnej tme s 0, 5, 10, 25 mM CaCl₂. Salinita, vysoká teplota (25/35 °C) a absencia svetla znižovali klíčivosť, zatiaľ čo

vápenaté kationy, vo všeobecnosti dokázali zvrátiť tento efekt, a to hlavne pri chladnejšom teplotnom režime. Záverom teda je, že vápenaté pôdy v okolí *Phragmites karka* by mohli pomôcť zmierniť vplyv salinity na klíčenie a uľahčiť jej prežitie.³

Ďalším článkom, ktorý sa venoval tematike fytotoxicity kuchynskej soli je štúdia, ktorej cieľom bolo určiť, či je klíčenie a rast semien ovplyvnené hlavne prítomnosťou soli(iónov Na^+ a Cl^-) alebo iba zmenou osmotického tlaku roztokov. U semien slnečnice (*Helianthus annuus*) bola hodnotená tolerancia klíčenia a rastu semenáčikov voči soli (NaCl) a obdobiu sucha, vyvolanému prístrojovo. Pri rovnakých hodnotách osmotických tlakov boli semená schopné klíčiť vo všetkých koncentráciách NaCl , ale nie po vystavení najvyššiemu osmotickému tlaku vyvolanému prístrojovo. Inhibícia klíčenia je teda spôsobená skôr osmotickým tlakom než toxicitou soli.⁴

Okrem anorganických látok sú testované taktiež organické a hlavne tie, ktoré vznikajú v rôznych odvetviach priemyslu vo významnom množstve. Veľmi podobná našej práci, v zmysle podobných chemikálií, je štúdia bioaktivity alkoholov v plynnom skupenstve na klíčenie a rast semien reďkovky. Experimenty boli vykonané v atmosféri metanolu, etanolu, 2-propanolu a t-butanolu. Semená boli vystavené koncentráciám 0, 50, 100, 175, 250 a 500 ppm alkoholu počas piatich dní. Toxicá koncentrácia zasahujúca 10% skúmanej populácie (TC_{10}) bola pre t-butanol a etanol stanovená na hodnotu 25 – 40 ppm, teda tri krát nižšia ako pri metanole a 2-propanole, kde je TC_{10} rovné 110 – 130 ppm. TD_{50} pre metanol bola 285 ppm a pre 2-propanol 260 ppm, čo sú hodnoty približne o 100 ppm vyššie ako pri t-butanole a etanole. Chronické vystavenie dávke 400 ppm t-butanolu, etanolu a 2-propanolu bolo pre rastliny vysoko toxicke. Pri koncentrácií 500 ppm uvedených 3 alkoholov semien nevykličili. Reďkovka bola viac tolerantná voči metanolu, u ktorého hodnota TD_{90} bola 465 ppm.⁵

Ďalšou skupinou organických látok, na ktorých boli prevedené testy toxicity sú karboxylové kyseliny. Skúmaných bolo šesť kyselín (mravčia, octová, propiónová, maslová, pentánová, a kapronová). Fytotoxicita bola skúmaná akútymi (72 alebo 120 hodín) a subchronickými (21 dní) testami na klíčenie semien, rast semenáčikov a rast rastlín na *Lepidium sativum* a *Lolium multiflorum*. Výsledky ukázali, že toxicita týchto karboxylových kyselín narastá s dĺžkou uhlíkového reťazca. Kyselina mravčia (C1) je najmenej a kapronová kyselina (C6) najviac toxicá. Hodnoty EC_{50} pri akútnej toxicite pre klíčenie u *Lepidium sativum* sa pohybovali medzi 1,9 a 4,2 mM a u *Lolium multiflorum* medzi 1,8 a 6,4 mM. V štúdiach subchronickej toxicity boli hodnoty EC_{50} pre klíčenie v rozmedzí 11 až 46 mM u *Lepidium sativum* a 18 až 127 mM pre *Lolium multiflorum*.⁶

Perfluoroktansulfonát (PFOS) je látka používaná vo viacerých priemyselných aplikáciach (impregnácia materiálov, litografia, hydraulická kvapalina) a vzhľadom na svoju perzistentnosť aj rozšírená v životnom prostredí. Práca o účinkoch PFOS, analyzovala klíčivosť, proces rastu a rôzne fyziologické ukazovatele na čínskej kapuste (*Brassica rapa pekinensis*). Inhibícia rastu bola pozorovaná od koncentrácie 85 mg.dm⁻³ PFOS. Obsah chlorofylu, rozpustených bielkovín, aktivita enzýmov katalázy, peroxidázy a superoxidizmutázy v listoch boli znížené už pri koncentrácií 51 mg.dm⁻³ PFOS. Zvýšená koncentrácia PFOS taktiež vyústila ku zvýšeniu obsahu voľného prolinu v listoch sadeníc.⁷

Z výsledkov testovania skupín podobných organických zlúčenín sú často vytvorené QSAR modely, umožňujúce predikciu toxicity ďalších látok i bez testovania. V práci Wang *et al.*⁸ porovnávali vplyv aromatických látok obsahujúcich dusík na klíčenie *Cucumis sativus*. Následne bol na základe týchto výsledkov zostavený QSAR model. Bolo zistené, že pomocou energie najnižšieho neobsadeného orbitalu *E*(LUMO) je možné úspešne modelovať toxicitu testovaných chemikálií. Tento fakt bol spôsobený predovšetkým mechanizmom toxicity skúmaných látok, ich *in vivo* redoxnými reakciami.⁸ Na rovnakej rastline bol skúmaný vplyv 42 štruktúrne odlišných substituovaných fenolov na rýchlosť klíčivosti semien. QSAR model

bol zostavený na základe hydrofóbnosti (rozdeľovací koeficient – oktanol/voda, logP) a elektrofility (energia najnižšieho neobsadeného molekulového orbitalu, $E(\text{LUMO})$). Pri použití logP ako jediného deskriptoru bola získaná rovnica s $r^2=0,84$. Zahrnutie deskriptora $E(\text{LUMO})$ výrazne zvýšilo predikčnú silu, kde r^2 mal už hodnotu 0,93. Hodnota pKa sa v tejto štúdii neukázala ako významný faktor.⁹ Rovnakými deskriptormi - logP a $E(\text{LUMO})$ je popisovaný QSAR model v ďalšej štúdii. Testovanou rastlinou bola opäť *Cucumis sativus*. Okrem klíčivosti bol však hodnotený tiež rast koreňa.¹⁰ QSAR model bol vytvorený aj na základe štúdia fotoindukovanej toxicity polycylických aromatických uhl'ovodíkov (PAU). Vytvorený bol pomocou fotosenzitívnych a fotomodifikačných reakcií (fotooxidáciou a/alebo fotolýzou) chemických látok na viacerých druhoch *Lemna gibba*. Fotosenzitivita a fotomodifikácia aditívne prispievajú k toxicite. Toxicita 16 PAU na *Lemna gibba* bola meraná ako inhibícia produkcie listov pri stimulácii slnečným žiareniom. Ako fotofyzikálne deskriptory pre každý PAU boli vybrané účinnosť absorbcie fotónu, relatívna absorpcia a miera fotomodifikácie. Hodnoty fotomodifikácie pri PAU ukázali miernu koreláciu s toxicitou, zatiaľ čo fotosenzitívny faktor odvodený na základe ostatných uvedených hodnôt pre každý PAU ukázal iba slabú koreláciu s ich toxicitou. Deskriptor aj pomocou rýchlosťi fotomodifikácie výrazne koreloval s toxicitou.

Vychádzajúc z citovaných prác je našim cieľom stanoviť fytotoxicitu niektorých alifatických alkoholov miešateľných s vodou a analyzovať, ktoré z dostupných destriptorov najlepšie vystihujú trendy v tejto malej skupine látok.

2 METÓDY

Testovacím organizmom bola Horčica biela (*Sinapis alba*). Používali sme nasledovné chemikálie: destilovaná voda, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ a etanol (99,8 %) zakúpený od firmy CentralChem. n-propanol(99,8 %) bol zakúpený od firmy Lachema, n-butanol (99,9 %) od dodávateľa Reachim a t-butanol(99,8 %) od Reanal Budapešť.

V našej práci sme vychádzali z metodológie práce Fargašová *et al.*¹¹, postupov uvedených v norme STN 83 830346 (Skúšanie nebezpečných vlastností odpadov: Ekotoxicita, Skúšky akútnej toxicity na vodných organizmoch a skúšky inhibície rastu rias a vyšších kultúrnych rastlín) a OECD 20847 (Guideline for testing of chemicals: Terrestrial plants, Growth test). V nasledujúcom texte ich v krátkosti zhŕnieme.

Do Petriho misky s priemerom 14 cm sme na dno vložili filtračný papier a rovnomerne rozmiestnili 50 semien. Pridali sme 10 ml roztoku s danou koncentráciu a misku sme prikryli. Každá koncentrácia látky bola testovaná minimálne 3 krát. Dĺžka expozície bola 72 hodín, pri izbovej teplote, bez prístupu svetla. Teplota podľa našich meraní kolísala v intervale 21-23 °C.

Semená horčice sme vystavili rôznym koncentráciám testovanej látky. Prvá séria testov bola vždy orientačná skúška, pri ktorej sme testovali škálu koncentrácií so širším intervalom a pokúsili sa určiť, kde približne je hodnota IC_{50} . Z orientačnej vzorky sme stanovili hornú a dolnú hranicu intervalu, kde sa môže IC_{50} nachádzať a medzi týmito hranicami sme zvolili škálu koncentrácií s užším intervalom. Zistené údaje sme ďalej štatisticky analyzovali a interpretovali, pričom sledovaným parametrom bola klíčivosť semien. Pri každom testovaní sme vždy sadili porovnávaciu vzorku obsahujúcu len destilovanú vodu. Priemerná klíčivosť nami použitých semien vo vode bola cez 99 %.

Percento nevyklíčených semien sme vždy určovali voči porovnávacej vzorke (slepej obsahujúcej iba vodu). Na lineárizáciu vztahu dávka-odpoveď sme použili probitovú transformáciu,¹² ktorú sme spolu s ďalšou štatistickou analýzou realizovali v programme SPSS.¹³

2.1 Testovanie metodológie voči známym hodnotám

Postup a metodiku opísane v prechádzajúcej časti bolo nutné najskôr odskúšať na látke so známym hodnotou IC_{50} pre *Sinapis alba*. Zvolenou toxickejšíou látkou bolo Pb^{2+} vo forme $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$. Výsledky testov klíčivosti sú zaznamenané v **Chyba! Nenašiel sa žiadnen zdroj odkazov.**, závislosť medzi logaritmom koncentrácie a odpoved'ou (klíčivost'ou) na **Chyba! Nenašiel sa žiadnen zdroj odkazov.** spolu s následnou linearizáciou tohto vzťahu.

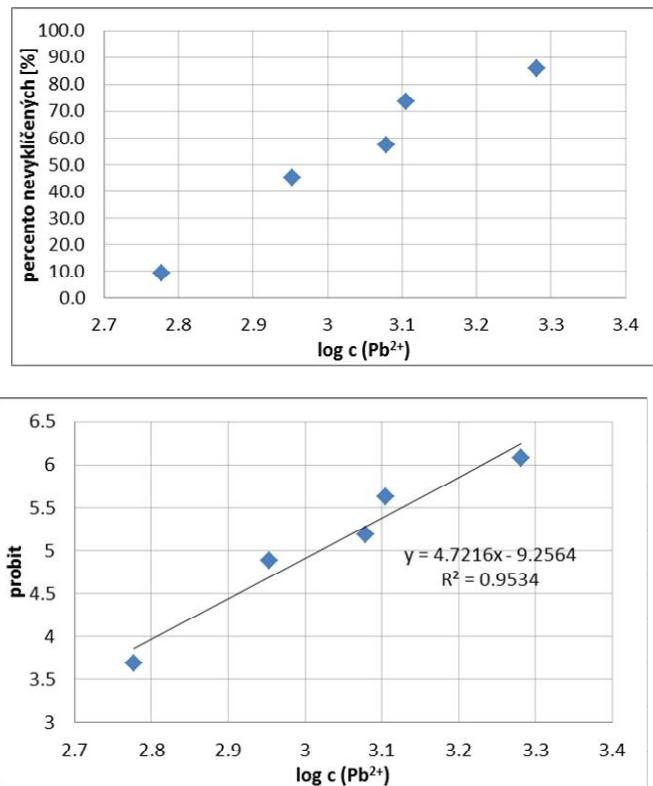
Tab. 1

Výsledky klíčivosti semien v závislosti od koncentrácie olovnatých katiónov

$c(Pb^{2+})$ [mg.dm $^{-3}$]	log(c)	Priemerný počet nevykľičených semien	Percento nevykľičených semien	Probit
1197,8	3,078	28,3	57,5	5,188
898,2	2,953	22,3	45,3	4,882
598,8	2,777	4,7	9,5	3,687
1274,3	3,105	36,3	73,7	5,634
1911,4	3,281	42,3	85,9	6,074

Pomocou softvéru SPSS sme určili hodnotu IC_{50} na 1042,6 (989,44 - 1096,14; 95 %) mg.dm $^{-3}$ Pb^{2+} . Porovnávacia hodnota bola $IC_{50} = 1148,16$ mg.dm $^{-3}$ (957,19 - 1380,38; 95 %) ako ju uvádzia Fargašová *et al.*¹¹. Náš interval spoľahlivosti je užší, čo je pravdepodobne spôsobené väčším počtom testovaných vzoriek. Zároveň je náš výsledok podmnožinou intervalu spoľahlivosti sledovanej práce. Na základe toho môžeme konštatovať výbornú zhodu medzi nami implementovanou metodológiou a referenčnou pracou.¹¹

Zdrojom odlišnosti v našej práci mohli však byť aj: pravdepodobne odlišné odrody horčice bielej, prípadne teplotné rozdiely. Tu by sme chceli upozorniť, že sme naše experimenty neuskutočnili v termostate.



Obr. 1 Závislosť dávka-odpoveď pre olovnaté katióny. a) závislosť percenta nevykľičených semien od logaritmu koncentrácie. b) lineárizácia pomocou probitovej transformácie

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

V Tabuľke 2 možno nájsť hodnoty IC_{50} pre jednotlivé skúmané alkoholy spolu so zodpovedajúcim 95 % intervalom spoľahlivosti. Najtoxickejším alkoholom pre rastliny je n-butanol a naopak najmenej toxickejším zo skúmanej skupiny je jeho izomér t-butanol. Z radu n-alkoholov je najmenej toxickejším etanol.

Tab. 2
 IC_{50} skúmaných alkoholov a 95% interval spoľahlivosti

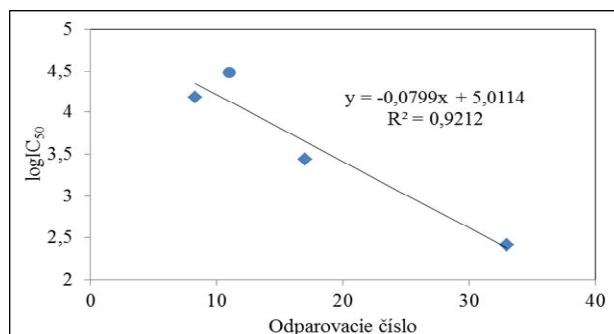
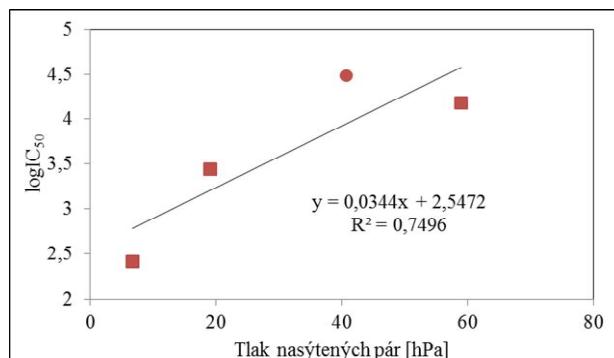
Látka	IC_{50} [mg.dm ⁻³]	Interval spoľahlivosti [mg.dm ⁻³]
Etanol	14971,7	13712,7 - 16665,8
n-propanol	2732,0	1591,2 - 3247,5
n-butanol	257,6	114,9 - 484,8
t-butanol	30397,8	28878,2 - 31896,6

Okrem presného stanovenia IC_{50} sme sa pokúsili nájsť príčiny zmien fytotoxicity v homologickom rade primárnych alkoholov a terciárneho butanolu. Prvou otázkou, ktorú sme analyzovali bolo, či celá fytotoxicita alkoholov nie je spôsobená len závislosťou od osmotického tlaku – π , čo testovali napríklad aj Kayaa *et al.*⁴ Ako vidieť z Tab. 3 zdrojom toxicity alkoholov nemôže byť generovanie zvýšeného osmotického tlaku. Rôzne IC_{50} zodpovedajú rôznym, často veľmi malým osmotickým tlakom.

Tab. 3
Fyzikálno-chemické deskriptory skúmaných alkoholov. Detailnejší popis jednotlivých deskriptorov je v texte.

Látka	Osmotický tlak látky [10 ⁻³ Pa]	Tlak pár [kPa]	Odparovacie číslo	LogP	Molekulový objem [10 ⁻³⁰ m ³]	Dipólový moment [D]
Etanol	793,3	5,7	8,3	-0,40	54,02	1,69
n-propanol	111,0	2,0	17	0,21	70,82	1,68
n-butanol	8,5	0,7	33	0,84	87,62	1,66
t-butanol	1001,2	4,1	11	0,70	86,84	1,70

Ďalšou vlastnosťou, na ktorej by mohla závisieť toxicita alkoholov je ich prchavosť. Tú sme charakterizovali pomocou dvoch veličín – tlaku pár nad kvapalinou pri 20°C a odparovacieho čísla. Závislosť IC_{50} od tlaku pár zobrazuje Obr. 2. Podobne, ako tlak pár, aj odparovacie číslo, definované ako pomer času za ktorý sa úplne odparí určité množstvo skúmaného rozpúšťadla pri teplote 20 °C a doby, za ktorú sa úplne odparí rovnaké množstvo referenčného rozpúšťadla za rovnakých podmienok, v našom prípade dietyléteru, dobre vystihuje toxicitu testovaných alkoholov. Ako zobrazuje závislosť na Obr. 2 čím vyššie je odparovacie číslo, tým je alkohol toxickejšou látkou. Rovnako i vyšší tlak pár znamená menšiu toxicitu látky. Napriek tomu, že experiment bol realizovaný v uzavretých nádobách dá sa predpokladať, že toxicke účinky alkoholov boli ovplyvnené dobou ich zotrvenia v zmesi s vodou.



Obr. 2 Závislosť logaritmu IC_{50} od tlaku nasýtených pár látky (hore) a odparovacieho čísla látky(nízšie). Krúžkom je znázornený bod zodpovedajúci t-butanolu.

Štruktúra je jednou z hlavných vlastností látky ktoré ovplyvňujú jej toxickej účinky. Môže byť popísaná na základe rôznych deskriptorov. Prvým z nich je rozdeľovací koeficient oktanolvoda. Závislosť logaritmu IC_{50} od logaritmu rozdeľovacieho koeficientu $-logP$ zobrazuje Obr. 3. Tento graf ukazuje, že so stúpajúcou rozpustnosťou v oktane, simulujúcom bunkové membrány, stúpa fytotoxicita daného primárneho alkoholu. Jednoduchší prestup cez membrány umožňuje toxickejšie pôsobenie na bunky klíčiaceho rastlinného semena. Ako vidíme IC_{50} u t-butanolu do tejto závislosti nepatrí.

Molekulový objem sa používa na popis vplyvu veľkosti molekuly na jej transport do bunky rôznymi mechanizmami. V našom prípade s veľkosťou molekuly toxicita stúpa, čo sa dá pozorovať v Tab. 2. Je to však zrejme spojené iba so zmenou rozdeľovacieho koeficientu a nie priamo s veľkosťou molekuly, keďže študované látky predstavujú relatívne malé molekuly, jednoducho transportovateľné cez biologické membrány do vnútra bunky. Túto úvahu potvrdzuje aj relatívne malá zmena molekulového objemu medzi n-butanolom a t-butanolom, ktorá však prináša výraznú zmenu fytotoxicity.

Dipólový moment je vektorovou veličinou, ktorá popisuje nesymetrické rozdelenie elektrického náboja v molekule. Na základe dipólového momentu sa dajú molekuly najväčšejšie rozdeliť na polárne a nepolárne. Čím je látka menej polárna, tým ľahšie prestupuje cez bunkové membrány. Keďže hodnoty dipólového momentu sa signifikantne neodlišujú a pohybujú sa v rozmedzí 1,66 – 1,7 D, žiadna výrazná závislosť voči logaritmu IC_{50} sa neprejavila.

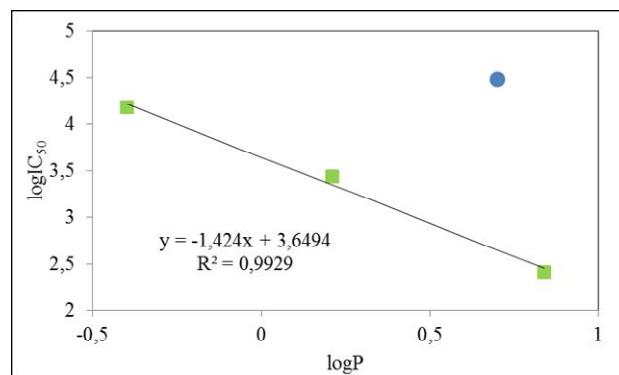
Závislosť od deskriptorov popisujúcich štruktúru látky takmer vždy výborne koreluje (r^2 je ~0,99) s toxicitou n-alkoholov, no t-butanol (zobrazovaný v grafoch krúžkom), do tejto lineárnej závislosti nepatrí ani pri rozdeľovacom koeficiente, molekulovom objeme a ani pri dipólovom momente. Tento jav môže byť spôsobený iným spôsobom metabolizácie primárnych alkoholov na rozdiel od terciárneho alkoholu.

Na základe prác Wang *et al.*⁸⁻¹⁰ sme sa pokúsili vytvoriť aj závislosť medzi energiou najnižšieho neobsadeného orbitalu $E(LUMO)$ a IC_{50} . Pri testovaných alkoholoch však $E(LUMO)$ a IC_{50} nekorelovali.

To, že toxicita karboxylových kyselín s dĺžkou uhl'ovodíkového reťazca narastá popisujú aj Himanen *et al.*⁶, kde toxicita rástla v homologickom rade od kyseliny mravčej až po kyselinu kaprónovú. Ukazuje to aj práca, ktorú publikovali Stutte *et al.*⁵, kde hodnota TC_{50} pre metanol v plynnom skupenstve je rovná 285 ppm a pre etanol, taktiež v plynnom skupenstve 150-160 ppm.

4 ZÁVER

V našej práci sme určili hodnotu koncentrácie, ktorá inhibuje klíčenie 50 % semien *Sinapis alba* IC_{50} pre olovnaté katióny na 1042,65 (989,4 - 1096,1; 95 %) mg.dL⁻³. Táto hodnota predstavuje výbornú zhodu s referenčnou prácou.¹¹ Našim hlavným cieľom však bolo testovanie fytotoxicických efektov skupiny alifatických alkoholov. Pre etanol bola výsledná hodnota IC_{50} 15172,6 (13712,7 - 16665,8; 95%) mg.dL⁻³ a pre n-propanol 2441,4 (1591,2 – 3247,5; 95 %) mg.dL⁻³. Hodnotu IC_{50} u n-butanolu sme stanovili na 286,1 (114,9 – 484,81; 95 %) mg.dL⁻³ a u t-butanolu na 30416,3 (28878,2 – 31896,6; 95 %) mg.dL⁻³.



Obr. 3 Závislosť logaritmu IC_{50} od logaritmu rozdeľovacieho koeficientu ($logP$). Krúžkom je znázornený bod zodpovedajúci t-butanolu, ktorý neboli zahrnutý do lineárnej závislosti.

Najfytotoxickejším alkoholom zo sledovaných je n-butanol a naopak najmenej toxickým je t-butanol. Z radu n-alkoholov je najmenej toxickým etanol. Fytotoxicita alkoholov teda s dĺžkou uhl'ovodíkového reťazca narastá potvrdzuje Stutte *et al.*,⁵ kde hodnota TC₅₀ pre metanol v plynnom skupenstve je vyššia ako pre etanol a analogicky fytotoxicita karboxylových kyselín narastá s dĺžkou reťazca v homologickom rade od kyseliny mravčej až po kyselinu kaprónovú.⁶

Pokúšali sme sa tiež nájsť príčiny zmien fytotoxicity v homologickom rade primárnych alkoholov a terciárneho butanolu. Ako sme ukázali, zdrojom toxicity alkoholov nemôže byť generovanie zvýšeného osmotického tlaku. Fytotoxicita však výrazne závisela od tlaku pár a tiež od odparovacieho čísla, pre ktoré platí, že čím vyššie odparovacie číslo, tým je alkohol toxickejšou látkou. Táto závislosť však platí len pre rad n-alkoholov. Keďže štruktúra je jednou z hlavných vlastností látky, ktoré ovplyvňujú jej toxicné účinky, pokúsili sme sa závislosť fytotoxicity hodnotiť aj na základe deskriptorov, ktoré ju popisujú. Prvým z nich je rozdeľovací koeficient oktanol-voda, pri ktorom so stúpačou rozpustnosťou v oktanole stúpa fytotoxicita daného primárneho alkoholu. Hodnota pre t-butanol do tejto závislosti nepatrí. Ďalším z deskriptorov je molekulový objem. V našom prípade s veľkosťou molekuly toxicita stúpa. Keďže hodnoty dipólového momentu sa od seba pri testovaných alkoholoch signifikantne neodlišujú, žiadna výrazná závislosť voči logaritmu IC₅₀ sa neprevádzila. Odchýlky od lineárnych závislostí spôsobuje najmä t-butanol, čo môže byť spôsobené iným spôsobom metabolizácie primárnych a terciárneho alkoholu. Skúmali sme taktiež závislosť toxicity od energie najnižšieho neobsadeného orbitalu E(LUMO). Pri testovaných alkoholoch však E(LUMO) s IC₅₀ nekoreloval.

Naša práca otvára ďalšie zaujímavé možnosti a smery výskumu v tejto oblasti. Keďže sledovaným parametrom v tejto práci bolo iba klíčenie semien, ďalej by mohla byť preskúmaná inhibícia rastu koreňa a výhonkov, hmotnosti rastliny a obsahu fotosyntetických pigmentov so zvyšovaním koncentrácie alkoholov. Ďalším zaujímavým smerom výskumu by mohlo byť určenie mechanizmu toxicity alkoholov a taktiež analýza obranných mechanizmov rastliny voči alkoholom.

LITERATÚRA

1. SABAL, D., KHAN, T., SAXENA, R.: Effect of sodium fluoride on Cluster Beann (*Cyamopsis Tetragonoloba*) seed germination and seedling growth. In *Research report Fluoride*, vol. 39, 2006, no. 3, pp. 228-230.
2. GHOULAMA, C., FOURSYA, A., FARESB, K.: Effects of salt stress on growth, inorganic ions and proline accumulation in relation to osmotic adjustment in five sugar beet cultivars. In *Environmental and Experimental Botany*. vol. 47, 2002, no. 1, pp. 39-50.
3. ZEHRA, A. et al.: Role of calcium in alleviating effect of salinity on germination of *Phragmites karka* seeds. In *South African Journal of Botany*. vol. 78, 2012, pp. 122-128.
4. KAYAA, M. D. et al.: Seed treatments to overcome salt and drought stress during germination in sunflower (*Helianthus annuus L.*). In *European Journal of Agronomy*. vol. 24, 2006, no. 4, pp. 291-295.
5. STUTTE, G. W., ERASO, I., ANDERSON, S.: Bioactivity of volatile alcohols on the germination and growth of radish seedlings. In *HortScience*. vol. 41, 2006, no. 1, pp. 108-112.
6. HIMANEN, M. et al.: Phytotoxicity of low-weight carboxylic acids. In *Chemosphere*. vol. 88, 2012, no. 4, pp. 426-431.
7. DE-YONGA, Z., XIU-YINGB, S., XIAO-LUA, X.: The effects of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on Chinese cabbage (*Brassica rapa pekinensis*) germination and development. In *Procedia Engineering*. vol. 18, 2011, pp. 206-213.

8. WANG, X. et al.: Quantitative structure–activity relationships: Comparative inhibition of nitrogen-containing aromatics on germination of *Cucumis sativus*. In *Environmental Toxicology and Chemistry*. vol. 20, 2009, no. 4, pp. 913-916.
9. WANG, X. et al.: Mechanism-based quantitative structure–activity relationships for the inhibition of substituted phenols on germination rate of *Cucumis sativus*. In *Chemosphere*. vol. 46, 2002, no. 2, pp. 241-250.
10. WANG, X. et al.: Validation of germination rate and root elongation as indicator to assess phytotoxicity with *Cucumis sativus*. In *Chemosphere*. vol. 44, 2001, no. 8, pp. 1711-1721.
11. FARGASOVA, A.: Effect of Pb, Cd, Hg, as, and Cr on Germination and Root-Growth of *Sinapis-Alba* Seeds. In *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. vol. 52, 1994, no. 3, pp. 452-456.
12. FINNEY, D. J.: *Probit Analysis*. Cambridge : Cambridge University Press, 1947. 256 p.
13. SPSS for Windows 7.0. Chicago, IL: SPSS Inc.

DETERMINATION OF PHYTOTOXICITY OF SELECTED ALCOHOLS

ABSTRACT: This work deals with testing the phytotoxicity of alcohols on *Sinapis alba*. We followed the germination of seeds. IC₅₀ were evaluated for each of alcohols: ethanol, n-propanol, n-butanol and t-butanol. The most toxic of the tested alcohols was n-buthanol, while t-buthanol showed the smallest value of IC₅₀. Ethanol was the least toxic among the n-alcohols. It was found that phytotoxicity of studied alcohols depends on many descriptors like vapour pressure, evaporation number, partition coefficient octanol-water and molecular volume. However, dipole moments, osmotic pressure and the energy of the lowest unoccupied orbital E(LUMO) are not suitable for description of phytotoxicity of tested alcohols.

KEY WORDS: phytotoxicity; *Sinapis alba*; germination; alcohols; descriptor

VYUŽITIE ELEKTROFORETICKÝCH TECHNÍK S FOTOMETRICKOU DETEKCIOU V ANALÝZE PRIORITNE SLEDOVANÝCH POLUTANTOV - FENOLU A JEHO DERIVÁTOV VO VODÁCH

Iveta Nagyová, Katarína Gašová

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Predložená práca sa zaoberá analýzou prioritne sledovaných polutantov, fenolu a jeho derivátov (2-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP, PCP, 2-NP, 4-NP, 2,4-DNP, 2,4-DMP) vo vzorkách vody. V práci je spracovaný prehľad pôvodných prác s využitím ITP, CZE a chromatografických metód na analýzu uvedených derivátov fenolu a fenolu. Cieľom práce bol návrh novej metodiky pre analýzu uvedených organických polutantov pomocou elektroforetických techník s fotometrickou detekciou v kombinácii s 15 spacerami neabsorbujúcimi UV žiarenie a elektrolytickými systémami pracujúcimi pri pH = 10.00. Prezentované sú možnosti a limity použitia spojenia ITP-ITP a ITP-CZE pre analýzu uvedených fenolických polutantov.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: kapilárna izotachoforéza, kapilárna zónová elektroforéza, fenol a deriváty fenolu, spacery

1 ÚVOD

Veľkú skupinu organických látok vo vodách tvoria fenol a jeho deriváty. Podľa novej legislatívy REACH je väčšina z nich zaradená do kategórie potenciálnych karcinogénov, a americká Agentúra pre životné prostredie US EPA má 9 z derivátov fenolu, vrátane fenolu zaradených medzi 126 prioritne sledovaných látok.

Väčšina z týchto látok dráždia pokožku, sú škodlivé pri inhalácii a orálnom požití a spôsobujú akútne toxicitu. Nepriaznivé účinky na ľudský organizmus sa prejavujú poškodením tkanív slizníc, dýchacích ciest, očí a pokožky. Môžu byť príčinou vzniku kašľa, laryngitídy až pneumónie. Vo vodnom prostredí môžu spôsobiť dlhodobé nepriaznivé zmeny a pre vodné organizmy sú vo väčšine prípadov toxické. Podrobne sú vlastnosti uvedených 9 derivátov fenolu, vrátane fenolu uvedené v práci¹.

Fenoly sa do životného prostredia dostávajú prírodnou a antropogénnou cestou². Jednoduché rastlinné fenoly, rastlinné triesloviny, ligníny a humínové látky patria medzi fenoly prirodzeného pôvodu. Medzi antropogénne zdroje patria napríklad: výluhy zo skládok odpadov, pri použití fenolov v chemickom priemysle a ich aplikácii do produktov, samotná výroba fenolov ako aj výroba plastov, kaprolaktamu a bisfenolu A, kde sa používajú³.

Využitie nachádza fenol ako slimicid vo vodárenských systémoch, prostriedok na zamedzenie rastu baktérií a hubového slizu, ako dezinfekčný prostriedok a pri výrobe liečiv, predovšetkým na bolest' v krku a na kožné choroby².

Maximálna limitná hodnota pre tieto zlúčeniny podľa US EPA a EÚ pre pitné vody je 0,5 mg·dm⁻³.

Limitné hodnoty pre fenol a jeho deriváty ako aj fenolový index v pitných, povrchových a rôznych druhoch odpadových vód podľa v súčasnosti platnej legislatívy SR⁴⁻⁵ sú uvedené v Tab. 1 a pohybujú sa v rozsahu od 0,1 µg·dm⁻³ do 1 mg·dm⁻³ a vyžadujú rôzne citlivé metódy ich stanovenia.

Ako analytické techniky pre stanovenie fenolu a jeho derivátov v rozličných matriciach sa v súčasnosti využívajú plynová chromatografia (GC) a vysokoúčinná kvapalinová chromatografia (HPLC), avšak pre stanovenie stopových koncentrácií je nevyhnutné ich kombinovať s vhodnými predúpravnými technikami ako extrakcia kvapalina-kvapalina, či extrakcia na tuhej fáze (SPE). Využitie GC vyžaduje naviac derivatizáciu vzorky⁶. Prehľad prác zameraných na chromatografické techniky v analýze fenolu a jeho derivátov je uvedený

v našej predchádzajúcej práci⁶ ako aj v ďalších prácach^{1,7}. Podľa v súčasnosti platnej legislatívy v SR⁴⁻⁵ sú doporučené metódy stanovenia pre vybrané deriváty fenolu, GC s detektorom elektrónového záchytu (ECD) alebo hmotnostným detektorom (MS)⁸.

Tab. 1

Prehľad limitných hodnôt fenolu a jeho derivátov v pitných, povrchových a rôznych druhoch odpadových vôd podľa platnej legislatívy SR⁵⁻⁶

Druh vody	Ukazovateľ	Hodnota	Jednotka	Typ limitu
Povrchová voda ⁴	2-CP	0,1	µg·dm ⁻³	
Povrchová voda ⁴	2,4-DCP	0,1	µg·dm ⁻³	
Povrchová voda ⁴	2,4,6-TCP	0,1	µg·dm ⁻³	
Povrchová voda ⁴	PCP	1,0	µg·dm ⁻³	
Povrchová voda ⁴	Fenolový index	0,02	mg·dm ⁻³	
Povrchová voda určená pre odber pre pitnú vodu ⁴	Fenolový index	0,1	mg·dm ⁻³	MH
Povrchová voda určená pre odber pre pitnú vodu ⁴	2-CP	0,1	µg·dm ⁻³	MH
Povrchová voda určená pre odber pre pitnú vodu ⁴	2,4-DCP	0,1	µg·dm ⁻³	MH
Povrchová voda určená pre odber pre pitnú vodu ⁴	2,4,6-TCP	0,1	µg·dm ⁻³	MH
Povrchová voda určená pre odber pre pitnú vodu ⁴	PCP	2,0	µg·dm ⁻³	MH
Imisné ukazovatele ⁴	Fenolový index	0,4	mg·dm ⁻³	
Imisné ukazovatele ⁴	2-CP	0,1	µg·dm ⁻³	
Imisné ukazovatele ⁴	2,4-DCP	0,1	µg·dm ⁻³	
Imisné ukazovatele ⁴	2,4,6-TCP	0,1	µg·dm ⁻³	
Odpadové vody z tepelného spracovania uhlia ⁴	Fenoly	1,0	mg·dm ⁻³	
Odpadové vody zo spracovania ropy a ropných produktov ⁴	Fenoly	0,4	mg·dm ⁻³	
Voda určená pre ľudskú spotrebú ⁵	2,4-DCP	0,002	mg·dm ⁻³	MH
Voda určená pre ľudskú spotrebú ⁵	2,4,6-TCP	0,01	mg·dm ⁻³	MH
		0,2	mg·dm ⁻³	NMH

NMH – najvyššia medzná hodnota; MH – medzná hodnota; význam symbolov ukazovateľov – vid. Tab. 2

Elektroforetické techniky sa v súčasnosti veľmi často používajú na stanovenie analytov nachádzajúcich sa v komplexných matriciach (voda, pôda, biologický materiál). V kombinácii so selektívou fotometrickou detekciou a s použitím spacerov, umožňujú stanovenie analytov na stopovej a ultrastopovej úrovni.

Iónogenná povaha fenolov a ich derivátov umožňuje použitie kapilárnych elektroforetických techník pre separáciu aj stanovenie.

Prehľad prác zameraných na elektroforetické techniky v analýze fenolu a jeho derivátov je uvedený v našej predchádzajúcej práci⁶ ako aj v ďalších prácach^{1,9-11}. Väčšina autorov sa zamerala na analýzu derivátov fenolu jedného druhu (napr. nitroderiváty⁹, chloroderiváty¹⁰, bromoderiváty¹¹).

Kaniansky et al.⁹ využili β -cyklodextrín a polyvinylpyrolidón, ako komplexotvorné činidlá pre CZE separáciu desiatich nitrofenolov v dažďovej, pitnej a úžitkovej vode. Rodríguez et al.¹⁰ stanovovali fenolové polutanty v pitnej vode pomocou CZE. Nosný elektrolyt bol zložený z 0,04 mol dm⁻³ tetraboritanu disodného, pri pH = 10. Pri týchto podmienkach sa väčšina chlórofenolov dobre separovala, až na 2-CP a 2,4-DCP. Len malou zmenou hodnoty pH nosného elektrolytu na 9,8 sa celá zmes odseparovala. Knob a Marák¹¹ využili na stanovenie brómovaných fenolov vo vzorkách pitných a povrchových vód spojenie kapilárnej izotachoforézy (ITP) a kapilárnej zónovej elektroforézy (CZE) s využitím fotometrického detektora (220 nm).

On-line spojenie ITP-CZE umožňuje využitie výhod oboch metód. Metódou ITP sa analyt, nachádzajúci sa v nízkej koncentrácií vo vzorke, zakoncentruje do úzkej zóny s ostrým rozhraním, v ktorej je jeho koncentrácia daná Kohlrauschovou regulačnou funkciou. ITP teda tvorí ideálnu zakoncentrovaciu a injekčnú metódu pre zónovú elektroforézu. Vysoká separačná účinnosť kapilárnej zónovej elektroforézy umožňuje viaczložkovú analýzu látok, ktoré sa vyznačujú podobnými fyzikálno-chemickými vlastnosťami. Toto spojenie dvoch techník umožňuje zníženie detekčného limitu 10³ až 10⁴ násobne oproti samotnej CZE⁶. Samotná izotachoforéza môže byť realizovaná ako preparatívna, kedy poskytuje možnosť pomocou frakcionačného ventilu „vystrihnúť“ potrebnú časť zakoncentrovaného elektrolytu, čím sa umožní jeho analýza pomocou inej metódy (napr. hmotnostnej spektrometrie).

Cieľom predloženej práce bolo predovšetkým štúdium možností a limitov využitia techník ITP-ITP a ITP-CZE v kombinácii s fotometrickou detekciou a spacerami pre stanovenie fenolu a jeho derivátov vo vodách. Práca nadväzuje na štúdium analýzy vybraných derivátov fenolov (2,6-dinitrofenol; 2,4-dinitrofenol; m-nitrofenol; p-chlórofenol) a fenolu metódou ITP-ITP s fotometrickou detekciou pri vlnovej dĺžke 254 nm a so zmesou 15 spacerov, nami vykonané v minulých rokoch, kde sa potvrdila možnosť využitia tejto metódy na skupinovú separáciu derivátov fenolov a fenolu podľa ich pK hodnôt⁶.

V našej práci bolo pre štúdium vybraných 9 prioritne sledovaných, americkou Agentúrou pre životné prostredie US EPA, derivátov fenolov vrátane fenolu. Tieto, okrem fenolu zahŕňajú aj chloro-, nitro- a alkyl- deriváty fenolu (Tab. 2), vyznačujúce sa širokým rozpätím pK hodnôt (3,96-10,6), vyžadujúce separáciu v silne alkalickej oblasti pri pH = 10,00, aby bola zabezpečená aspoň ich čiastočná disociácia a tak zabezpečená ich migrácia. Zároveň sa vyznačujú maximom absorpcie UV žiarenia v širšom rozsahu vlnových dĺžok. Vhodne zvolená skupina látok neabsorbujúcich v UV oblasti žiarenia, spacerov, vytvárajúca pohyblivostný gradient, v ktorom migrujú analyty, má umožniť lepšiu separáciu, rozlíšenie a detekciu analytov pri použití uvedených elektroforetických techník.

Spacery sa používajú pri riešení problému, aký môže nastať v stopovej ITP. Stopový analyt nemusí byť fotometricky detekovateľný, keď migruje v hraničnej vrstve medzi dvojicou zložiek príslušných efektívnych pohyblivosti (tzv. „spájkový režim“), ak aspoň jedna z týchto zložiek dáva odozvu fotometrického detektora. Dvojica spacerov nedávajúca odozvu fotometrického detektora, oddelí tento analyt od rušiacich zložiek a to tak, že jeden z nich sa pohybuje tesne pred analytom a druhý spacer tesne za ním. Tak sa inak nedetekovateľný analyt stáva detekovateľným.

Tab. 2
Fyzikálno-chemické vlastnosti študovaných derivátov fenolu a fenolu (* v H₂O)

Názov	Označenie	pKa	M _m (g.mol ⁻¹)	Rozpustnosť (g.dm ⁻³)*
2-chlórofenol	2-CP	8,22 (20°C)	128,56	28,50
2,4-dichlórofenol	2,4-DCP	7,40 (20°C)	163	4,50
2,4,6-trichlórofenol	2,4,6-TCP	6,30 (20°C)	197,45	0,80
2-nitrofenol	2-NP	7,52 (20°C)	139,11	16,00
4-nitrofenol	4-NP	7,29 (25°C)	139,11	2,10
2,4-dinitrofenol	2,4-DNP	3,96 (20°C)	184,11	6,00
2,4-dimetylfenol	2,4-DMP	10,6 (20°C)	122,16	5,00
pentachlórofenol	PCP	5,55 (30°C)	266,34	0,02
fenol	P	10,00 (25°C)	94,11	67,00

2 METÓDY

Analýza zmesi fenolu a jeho derivátov sa vykonávala technikami ITP-ITP a ITP-CZE v dvojkolónovom usporiadani analyzátora. Prvá kolóna je predseparačná, ktorá umožňuje predseparačný krok analýzy, druhá je analytická kolóna, v ktorej dochádza k separácii a analytickej detekcii. Vodivostný detektor predseparačnej kolóny umožňuje vyhodnotiť makrozložky. Analytická kolóna je vybavená vodivostným a fotometrickým detektorem, ktorým sa vyhodnotia mikrozložky.

2.1 Metodika práce

2.1.1 Prístroje a zariadenia

Elektroforetickej analyzátor EA 100 (Villa Labeco, Spišská Nová Ves, SR) bol použitý v dvojkolónovom usporiadani. Injektovaný objem vzorky bol 30 µl. V predseparačnej kolóne s dĺžkou 9 cm a priemerom 0,8 mm bol použitý hnací prúd 200 µA a vodivostný detektor. V analytickej kolóne s dĺžkou 16 cm a priemerom 0,3 mm bol použitý hnací prúd 40 µA a vodivostný a fotometrický detektor. Ako selektívny fotometrický detektor bol použitý UV-VIS detektor Safir od firmy ECOM Praha, ČR, pracujúci v oblasti vlnových dĺžok 190 až 800 nm. Dáta boli zaznamenávané a vyhodnocované pomocou softwaru Win. Aces verzia 1.53, Dušan Kaniansky Consulting, Bratislava, SR. Meranie absorpcných spektier derivátov fenolu a fenolu sa vykonávalo na UV/VIS spektrometri s diódovým poľom 8453 od firmy Agilent, USA

2.1.2 Chemikálie a roztoky

Hydroxyethylcelulóza (HEC) 4000 (Serva) bola pridávaná ako aditívum do vodiaceho a nosného elektrolytu.

Chemikálie na prípravu roztokov elektrolytov, spacerov a štandardy fenolu a jeho derivátov, čistoty p.a a vyššej, boli od dodávateľov: Serva (Heidelberg, Nemecko), Sigma (St.Louis, MO, USA), Merck (Darmstadt, Nemecko), Fluka-Chemie (Buchs, Švajčiarsko), Lachema (Brno, ČR).

Demineralizovaná voda na prípravu roztokov elektrolytov bola pripravená pomocou prístroja Demiwa a jej merná vodivosť nebola vyššia ako 1µS.cm⁻¹. Pred použitím na prípravu roztokov elektrolytov, spacerov a vzoriek analytov, demineralizovaná voda bola zbavená CO₂ použitím ultrazvuku počas 15 minút.

Roztoky elektrolytov boli pripravované denne čerstvé, vždy rovnakým spôsobom, aby sa zabezpečila reprodukateľnosť ich prípravy. Po pridaní vodiaceho iónu (HCl) a aditíva (HEC) do demineralizovanej vody bol CO₂ odstránený ultrazvukom. Potom bol pridaný

protiión do požadovanej hodnoty pH. Roztoky elektrolytov boli udržiavané v exikátore nad granulami KOH. Zakončujúci elektrolyt v elektródovej nádobke prístroja bol chránený pred absorpciou CO₂ injekčnou striekačkou naplnenou granulami KOH.

2.1.3 Roztoky spacerov

Zásobné roztoky spacerov boli pripravené z chemikálií čistoty p.a. a vyššej, získaných od hore uvedených dodávateľov. Použitá bola zmes spacerov: 1-ADA, 2-kyselina asparágová, 3-kyselina glutámová, 4-kyselina 2-aminoadipová, 5-kyselina 2-aminopimelová, 6-glycylglycín, 7- asparagín, 8-MES, 9-metionínsulfoxid, 10-DIPSO, 11-TAPSO, 12-norvalín, 13-norleucín, 14-β-alanín, 15-prolín. Koncentrácie zásobných roztokov spacerov boli 1.10⁻³ – 1.10⁻² mol·dm⁻³. V zásobnom roztoku obsahujúcom všetky spacery mali jednotlivé spacery koncentráciu 1,5.10⁻⁴ mol·dm⁻³. Skladované boli v ependorfkách a uložené v exikátore nad granulami KOH. Čísla spacerov predstavujú zároveň ich migračné poradie pri analýze metódou ITP-ITP v uvedených elektrolytických systémoch (Tab. 3).

2.1.4 Roztoky derivátov fenolu a fenolu

Zásobné roztoky študovaných derivátov fenolov a fenolu boli pripravené z chemikálií získaných od hore uvedených dodávateľov. Ich koncentrácie v zásobných roztokoch boli v rozmedzí 2.10⁻⁴-10⁻³ mol·dm⁻³. Študované boli deriváty fenolov a fenol uvedené v Tab. 2.

2.1.5 Elektrolytické systémy použité pre ITP- ITP a ITP-CZE analýzu

Elektrolytické systémy použité pre ITP- ITP a ITP-CZE analýzu sú uvedené v Tab. 3.

Tab. 3
Elektrolytický systém pre ITP-ITP a ITP-CZE analýzu

Rozpúšťadlo	H ₂ O
Vodiaci anión	Cl ⁻
Konzentrácia (mmol·dm ⁻³)	10
Protiión	Etanolamín
Aditívum	HEC
Konzentrácia (%), w/v)	0,2
pH	10,00
Zakončujúci anión	OH ⁻
<hr/>	
Nosný elektrolyt pre CZE analýzu	
Rozpúšťadlo	H ₂ O
Anión	Glycín
Konzentrácia (mmol·dm ⁻³)	10
Protiión	Etanolamín
Aditívum	HEC
Konzentrácia (%), w/v)	0,1
pH	10,00

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Cieľom predloženej práce bolo štúdium možností a limitov využitia ITP-ITP a ITP-CZE v kombinácii s fotometrickou detekciou a spacerami pre analýzu 9 prioritne sledovaných derivátov fenolu vrátane fenolu vo vodách.

9 prioritne sledovaných, US EPA a EÚ, derivátov fenolu a fenolu zahŕňajú chlóro-, nitro- a alkyl- deriváty fenolu, vyznačujúce sa širokým rozpätím pK hodnôt (3,96-10,6). Pre zabezpečenie ich úplnej alebo aspoň čiastočnej disociácie potrebnej pre ich migráciu, separácia bola vykonaná v silne alkalickej oblasti pri pH = 10,00. Uvedené analyty sa vyznačujú maximom absorpcie žiarenia v širšom rozsahu vlnových dĺžok v UV oblasti žiarenia. Pracovali sme s UV-VIS fotometrickým detektorm Safír s voliteľnou vlnovou dĺžkou v rozsahu 190-800 nm. Pracovalo sa pri vybraných vlnových dĺžkach 210, 254, 280, 295 nm.

V elektrolytickom systéme uvedenom v Tab. 3 bolo určené poradie migrácie zmesi 15 UV žiarenie neabsorbujúcich látok, ktoré boli použité ako spacer pre ITP-ITP a ITP-CZE separácie derivátov fenolov a fenolu. Použitý bol elektroforetický analyzátor so spojenými kolónami v režime ITP-ITP, pričom v predseparačnej kolóne bol použitý vodivostný a v analytickej kolóne vodivostný aj fotometrický detektor pri vlnovej dĺžke 254 nm. Zásobné roztoky spacerov boli dávkované cez septum pomocou mikrostriekačky Hamilton tak, aby ich výsledná koncentrácia v zmesi bola $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm $^{-3}$. Migračné poradie spacerov je uvedené v časti 2.1.3.

Metódou ITP-ITP bolo určené poradie migrácie fenolu a jeho derivátov s použitím vybranej zmesi 15 spacerov, v ktorej každý spacer mal koncentráciu $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm $^{-3}$. Fenol a jeho deriváty (jednotlivo aj v zmesiach) boli dávkované cez septum pomocou mikrostriekačky Hamilton a zmes spacerov cez dávkovací kohút objemu 30 µl. Z izotachoforeogramov bolo vidieť, že niektoré deriváty fenolu migrujú v zmesných zónach. Poradie je nasledovné:

1. (2-NP + 4-NP); 2. (2,4-DNP); 3. (2,4,6-TCP + 2,4-DCP+ 2-CP) 4. (PCP) 5. (P); 6. 2(4-DMP).

Minimálne detekovateľné koncentrácie pre jednotlivé deriváty fenolu a fenol pre vlnovú dĺžku 254 nm sú v rozmedzí $3.33 \cdot 10^{-7}$ - $4.09 \cdot 10^{-5}$ mol·dm $^{-3}$, čo predstavuje 0,054 – 5,258 mg·dm $^{-3}$.

Jednou z možností ako zvýsiť citlivosť analýzy a tým znížiť detekčný limit je použitie vlnovej dĺžky absorpčného maxima daného analytu. Pomocou UV/VIS spektrometra s diódovým poľom 8453 od firmy Agilent, USA, boli zmerané absorpčné spektrá v UV-VIS oblasti (190-550 nm) pre každý analyt, pri jeho koncentráciu $1 \cdot 10^{-4}$ mol·dm $^{-3}$.

Z výsledkov sumy absorbancií všetkých derivátov fenolou a fenolu sa zstrojil graf zaznamenávajúci závislosť sumy ich absorbancií od vlnovej dĺžky.

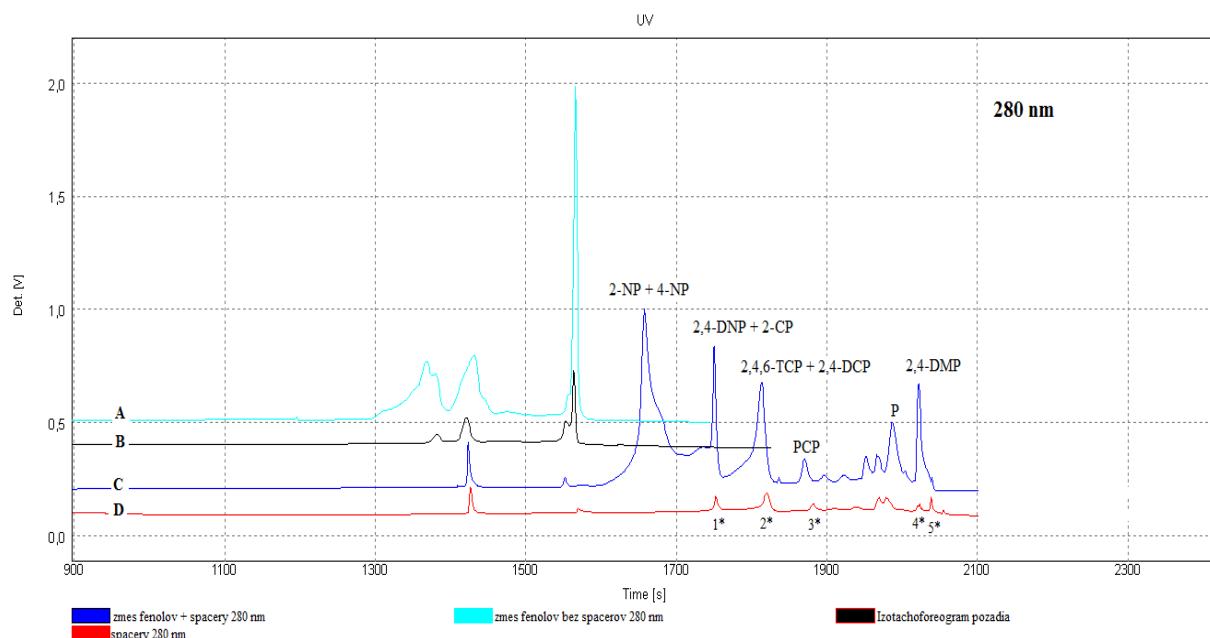
Z grafu je možné určiť vlnovú dĺžku zodpovedajúcu maximálnej absorpcii všetkých meraných fenolov súčasne. Táto závislosť má 3 maximá vlnových dĺžok žiarenia: 1. maximum sumy: 194 nm, 2. maximum sumy: 209 nm, 3. maximum sumy: 280 nm.

ITP-CZE analýza sa vykonávala najprv pri vlnovej dĺžke 295 nm, potom pri 280 nm (Obr. 1 a Obr. 2) v elektrolytickom systéme uvedenom v Tab.3.

Bolo určené poradie migrácie fenolu a jeho derivátov s použitím vybranej zmesi 15 spacerov, v ktorej každý spacer mal koncentráciu $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm $^{-3}$. Fenol a jeho deriváty (jednotlivo aj v zmesiach) boli dávkované cez septum pomocou mikrostriekačky Hamilton a zmes spacerov cez dávkovací kohút objemu 30 µl. Z elektroforeogramov bolo vidieť, že niektoré deriváty fenolu migrujú v zmesných zónach. Poriadie zistené zo záznamu z UV fotometrického detektora je nasledovné:

1. (2-NP + 4-NP); 2. (2,4-DNP + 2-CP); 3. (2,4,6-TCP + 2,4-DCP); 4. (PCP) 5. (P) 6. (2,4-DMP).

Minimálne detekovateľné koncentrácie pre jednotlivé deriváty fenolu a fenol pre vlnovú dĺžku 295 nm a pre separáciu individuálnych látok sú v rozmedzí $3.33 \cdot 10^{-7}$ – $4.09 \cdot 10^{-6}$ mol.dm $^{-3}$, čo predstavuje 0,053 – 3,233 mg.dm $^{-3}$.



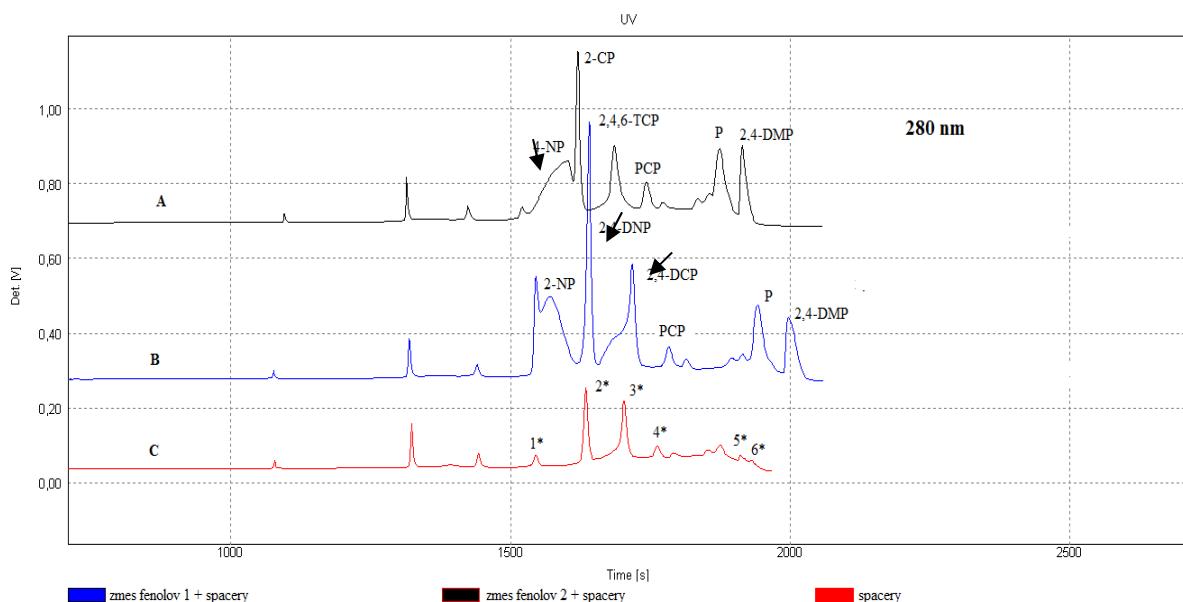
Obr. 1 ITP-CZE separácia zmesi derivátov fenolu a fenolu so zmesou spacerov a bez spacerov pri vlnovej dĺžke 280 nm

(A) Elektroforeogram z analytickej kolóny získaný v separácii zmesi derivátov fenolu a fenolu ($5 \cdot 10^{-6}$ mol.dm $^{-3}$) metódou ITP-CZE. (B) Elektroforeogram pozadia - nečistoty pochádzajúce z roztokov elektrolytov. (C) Elektroforeogram z analytickej kolóny získaný v separácii zmesi derivátov fenolu a fenolu ($5 \cdot 10^{-6}$ mol.dm $^{-3}$) metódou ITP-CZE s použitím zmesi spacerov ($1,5 \cdot 10^{-4}$ mol.dm $^{-3}$). (D) Elektroforeogram pozadia - záznam z analytickej kolóny, kde 1*, 2*, 3*, 4*, 5* predstavujú nečistoty migrujúce v migračných pozíciah analytov 2,4-DNP + 2-CP; 2,4,6-TCP + 2,4-DCP; PCP; P; 2,4-DMP, pochádzajúce z roztokov elektrolytov a zmesi spacerov.

Elektroforeogramy zo separácie zmesi 8 derivátov fenolu a fenolu, pri vlnovej dĺžke žiarenia 280 nm, so spacerami a bez spacerov ako aj samotného fotometrického pozadia, so spacerami a bez spacerov sú znázornené na Obr. 1.

Pre potvrdenie migračných pozícii sme vytvorili dve zmesi fenolov. Zmes derivátov fenolu a fenolu 1 obsahovala látky: 2-NP; 2,4-DNP; 2,4-DCP; PCP; P; 2,4-DMP a zmes derivátov fenolu a fenolu 2 obsahovala látky: 4-NP; 2-CP; 2,4,6-TCP; PCP; P; 2,4-DMP. Na elektroforeogramoch (A) a (B) na Obr. 2 pri vlnovej dĺžke 280 nm je znázornené poradie jednotlivých analytov, pričom každý tvorí vlastný pík.

Porovnaním izotachforeogramov získaných pri vlnovej dĺžke 295 a 280 nm môžeme konštatovať zníženie signálov jednotlivých analytov, ale aj signálov nečistôt pri vlnovej dĺžke 280 nm oproti 295 nm. Z tohto dôvodu sa ITP-CZE separácia pri vlnovej dĺžke 280 nm ukázala ako najvhodnejšia.



Obr 2 ITP-CZE separácia zmesí derivátov fenolu a fenolu 1 a 2 so zmesou spacerov pri vlnovej dĺžke 280 nm

(A) Elektroforeogram z analytickej kolóny získaný v separácii zmesi derivátov fenolu a fenolu 2 ($5 \cdot 10^{-6}$ mol·dm $^{-3}$) metódou ITP-CZE s použitím zmesi spacerov ($1,5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm $^{-3}$). (B) Elektroforeogram z analytickej kolóny získaný v separácii zmesi zmesi derivátov fenolu a fenolu 1 ($5 \cdot 10^{-6}$ mol·dm $^{-3}$) s použitím zmesi spacerov ($1,5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm $^{-3}$) (C) Elektroforeogram pozadia - záznam z analytickej kolóny, kde 1*, 2*, 3*, 4*, 5* a 6* predstavujú nečistoty migrujúce v pozíciiach analytov zmesi 1: 2-NP; 2,4-DNP; 2,4-DCP; PCP; P; 2,4-DMP a v pozíciiach analytov zmesi 2: 4-NP; 2-CP; 2,4,6-TCP; PCP; P; 2,4-DMP, pochádzajúce z roztokov elektrolytov a zmesi spacerov.

4 ZÁVER

Cieľom práce bolo a posúdenie možností a limitov kombinácie ITP-ITP a ITP-CZE pre stanovenie fenolu a jeho derivátov. Použité boli vybrané elektrolytické systémy, pracujúce v oblasti pH = 10,00, vzhľadom širokému rozpätiu pK hodnôt analytov.

Metóda ITP-ITP v usporiadani so spojenými kolónami separuje analyty podľa hodnôt pKa, dôležitú úlohu tu zohráva tiež mоловá hmotnosť analytov, ktorá sa pohybuje od hodnoty 94,11 do 266,34 g·mol $^{-1}$. Navrhnutý elektrolytický systém pre ITP-ITP analýzu derivátov fenolu a fenolu s UV detekciou pri 254 nm a s použitím 15 UV žiarenie neabsorbujúcich spacerov, je vhodný len pre ich skupinovú charakterizáciu. Dosiahnuté boli detekčné limity v rozpäti $3,33 \cdot 10^{-7}$ – $4,09 \cdot 10^{-5}$ mol·dm $^{-3}$, čo predstavuje $0,054$ – $5,258$ mg·dm $^{-3}$.

Metóda ITP-CZE v usporiadani so spojenými kolónami separuje analyty taktiež podľa hodnôt pKa, aj tu dôležitú úlohu zohráva tiež mоловá hmotnosť analytov. Navrhnutý elektrolytický systém pre ITP-CZE analýzu fenolov s UV detekciou pri 280 nm a s použitím 15 UV žiarenie neabsorbujúcich spacerov, je vhodný len pre ich skupinovú charakterizáciu. Dosiahnuté boli detekčné limity v rozpäti $3,33 \cdot 10^{-7}$ – $4,09 \cdot 10^{-6}$ mol·dm $^{-3}$, čo predstavuje $0,053$ – $3,233$ mg·dm $^{-3}$.

ITP-CZE technika, kde sa uplatňuje ITP svojou vysokou separačnou kapacitou a zakoncentrovacou schopnosťou a CZE svojou vysokou rozlišovacou schopnosťou a nízkymi detekčnými limitmi, poskytuje možnosti dosahovania ešte nižších detekčných limitov, ako boli v práci dosiahnuté. Pre ďalšiu optimalizáciu v práci boli navrhnuté nasledovné odporučenia.

UV detekcia pri vlnovej dĺžke 280 nm v kombinácii s UV žiarenie neabsorbujúcimi spacerami sa ukázala ako najvhodnejšia, vzhľadom k najnižšiemu fotometrickému pozadiu aj

napriek nižšej absorpcii analytov v tejto oblasti spektra. Výber optimálnej vlnovej dĺžky pre všetky analyty, a teda aj dosiahnutie vyššej citlivosti a nižších detekčných limitov pre jednotlivé analyty, by bol možný pri použití detektora s diódovým poľom. Najvýraznejšie absorpčné maximum takmer pre všetky študované analyty je pri vlnovej dĺžke 190-220 nm. Keďže počet komigrantov, v migračných pozících analytov, absorbujúcich v oblasti vlnových dĺžok 190 – 220 nm je výrazne väčší ako pri väčších vlnových dĺžkach (napr. 280 nm) a ich absorpcia žiarenia je tiež vyššia, zvýši sa fotometrické pozadie a zvýši sa detekčný limit analytu napriek tomu, že sa zvýši aj absorpcia žiarenia analytom. Uvedená skutočnosť sa prejavuje najvýraznejšie v migračných pozících analytov 2,4-DNP; PCP a 2,4-DCP. V tejto oblasti by bolo možné dosiahnuť vyššiu citlivosť a teda nižšie detekčné limity pre analyty migrujúce v pozících s nízkym fotometrickým pozadím.

Rovnako zväčšenie separačnej kapacity napr. predĺžením kolóny ako aj malou zmenou pH k nižším hodnotám, by mohlo dôjsť k lepšej diferenciácii analytov s veľmi blízkymi pK hodnotami a tak oddeleniu existujúcich zmesných zón. Tento zásah však môže s najväčšou pravdepodobnosťou viest' aj k zmene poradia spacerov.

Po aplikovaní navrhovaných doporučení je predpoklad, že kombinácia ITP-CZE poskytne detekčné limity potrebné pre stanovenie uvedených analytov na koncentračných úrovniach podľa odporúčaní US EPA, EÚ ako aj legislatív SR⁴⁻⁵ pre pitné, povrchové a rôzne druhy odpadových vôd. V súčasnosti sú v SR pre analýzu vybraných derivátov fenolu vo vodách doporučené metódy GC s detektorm elektrónového záchrifu (ECD) alebo hmotnostným detektorm (MS)⁸, ktoré vyžadujú predúpravu vzorky, ktorá robí tieto metódy časovo náročnejšie oproti ITP-CZE (čas analýzy cca 30 minút), ktorá predúpravu vzorky nevyžaduje.

LITERATÚRA

1. GAŠOVÁ, K.: *Stanovenie vybraných organických polutantov s využitím elektroforetickej technik s fotometrickou detekciou*. Banská Bystrica: FPV UMB, 2014. 84 s. Diplomová práca.
2. Fenoly. Dostupné na internete: [online]. [Cit. 2014-04-10]. Dostupné na internete: <http://arnika.org/fenoly>
3. Integrovaný registr znečišťovania. Dostupné na internete: [online]. [Cit. 2014-04-10]. Dostupné na internete: <http://www.irz.cz/node/37>
4. NV SR 398/ 2012, ktorými sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.
5. NV SR 496/ 2010, ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebú a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebú.
6. NAGYOVÁ, I., KANIANSKY, D., MARÁK, J.: Využitie spacerov v stopovej analýze fenolov metódou kapilárnej izotachoforézy. In: *Acta Universitatis Matthiae Belii*, no. 2, 1998, s. 55-65.
7. Envirocompendium. Dostupné na internete: [online]. [a.s.]. [Cit. 2014-04-10]. Dostupné na internete: <http://www.chem.agilent.com/Library/applications/Enviro_Compendium%202009%20-%20Water.pdf>
8. STN EN 12673: Kvalita vody. Stanovenie niektorých vybraných chlórfenolov vo vode metódou plynovej chromatografie (75 7534)
9. KANIANSKY, D. et al.: Determination of nitrophenols by capillary zone electrophoresis in a hydrodynamically closed separation compartment. *Journal of Chromatography A*, vol. 772, 1997, pp. 327-337.
10. RODRÍGUEZ, I., TURNES, M. I.: Determination of phenolic pollutants in drinking water by capillary electrophoresis in the sample stacking mode. *Journal of Chromatography A*, vol. 778, 1997, pp. 279-288.

11. KNOB, R. et al.: Determination of brominated phenols in water samples by on-line coupled isotachophoresis with capillary zone electrophoresis, *Journal of Chromatography A*, vol. 1217, 2010, pp. 3446-3451.

USING OF ELECTROPHORETIC TECHNIQUES WITH PHOTOMETRIC DETECTION IN ANALYSIS OF PRIORITY MONITORED POLLUTANTS - PHENOL AND ITS DERIVATIVES IN WATER

ABSTRACT: The work deals with analysis of priority monitored pollutants, phenol and its derivatives (2-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP, PCP, 2-NP, 4-NP, 2,4-DNP, 2,4-DMP) in water samples. The work summarized an overview of applications which used ITP, CZE and chromatographic methods for analysis of these derivatives of phenol and phenol. The aim of the work was the proposition for a new methodology for the analysis of organic pollutants using of electrophoretic techniques with photometric detection in combination with 15 UV radiation non-absorbing spacers and electrolytic systems working at pH = 10.00. The possibilities and the limits of the coupling of the ITP-ITP and ITP-CZE for analysis of phenolic pollutants are presented.

KEYWORDS: capillary isotachophoresis, capillary zone electrophoresis, phenol and phenol derivatives, spacers

ŠTÚDIUM ADSORPCIE MEDI NA PRÍRODNÝ ZEOLIT

Zuzana Melichová^a, Marianna Ivanková^a

^aKatedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Príspevok sa zaoberá štúdiom adsorpcie medi na prírodný zeolit z lokality Nižný Hrabovec. Experimenty prebiehali v uzavretom systéme pri laboratórnej teplote použitím neupravovaného zeolitu ZeoCem Micro 100 a ZeoCem Micro 200. Sledoval sa vplyv pH, množstva zeolitu, kontaktného času a koncentrácie medi. Koncentrácia medi bola stanovená metódou AAS. Na jej adsorbovanie má výrazný vplyv pH prostredia, s rastúcou hodnotou pH ako aj s rastúcim množstvom použitého adsorbantu sa percento adsorbovaného kovu zvyšuje a klesá adsorbované množstvo medi na jednotku zeolitu. Množstvo adsorbované na jednotku adsorbantu v rovnováhe sa zvyšuje s rastúcou začiatocnou koncentráciou kovu v roztoku a znižuje sa percento adsorpcie. Boli zostrojené Freundlichove a Langmuirove adsorpčné izotermy. Langmuirova adsorpčná izoterma lepšie vystihuje adsorpčné vlastnosti použitého adsorbantu. Z nameraných výsledkov vyplýva, že za daných podmienok sa med' bude adsorbovať lepšie na zeolit ZeoCem Micro 200.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: adsorpcia, med', zeolit, izotermy

1 ÚVOD

Med' sa vo vodách nachádza vo viacerých rozpustných formách v závislosti od zloženia vody (ako jednoduché Cu^{2+} hydratované ióny, uhličitanové komplexy, hydroxidokomplexy, organické komplexy s aminokyselinami, polypeptidmi a humínovými látkami). Pre vodné organizmy je silne toxicák. Koncentrácia medi $> 0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ negatívne ovplyvňuje organoleptické vlastnosti vody (chut').¹ V Zákone o vodách č. 364/2004 Z.z. je zaradená do skupiny látok, ktoré majú škodlivý vplyv na vodné prostredie.² Vody obsahujúce vyššie koncentrácie medi častokrát pochádzajú z priemyselných odvetví, kde sa med' vyrába resp. spracováva alebo z ťažby nerastných surovín obsahujúcich med'.

Problematike úpravy a čistenia vód sa dlhodobo venuje veľká pozornosť. Na odstraňovanie toxicických kovov z vody sa využívajú viaceré metódy (napr. chemické zrážanie, iónová výmena, filtračia, elektrochemické metódy, adsorpcia), ktoré často nedosahujú dostatočnú účinnosť čistenia a navyše sú finančne nákladné. Preto sa v poslednom období nahrádzajú novými, prípadne doplnkovými postupmi, ktoré sú prijateľnejšie ako tradičné postupy nielen z ekonomickejho, ale aj z environmentálneho hľadiska.³⁻⁴

Zeolity sú hydratované aluminosilikáty s poréznou trojrozmernou štruktúrou. Základnými stavebnými jednotkami sú tetraédre $[\text{SiO}_4]^{4-}$ a $[\text{AlO}_4]^{5-}$, v ktorých je atóm kremíka a hliníka uložený centrálne a v rodoch tetraédrov sú umiestnené atómy kyslíka. Tetraédre sú vzájomne pospájané atómami kyslíka spoločnými pre dva susediace tetraédre. Záporný náboj je neutralizovaný kladnými nábojmi kovových katiónov. Maximálnu veľkosť molekúl, ktoré sa môžu v zeolite vymieňať, predurčuje priemer vstupných otvorov. Póry nachádzajúce sa v zeolitoch majú molekulárne rozmer 0,4 – 1 nm. Objem pórov môže byť až 50% objemu materiálu.⁵

Vlastnosti zeolitov (povrchová chemická aktivita, veľký merný povrch, schopnosť vymieňať ióny, nízka cena) sa využívajú v polnohospodárstve, v rôznych priemyselných odvetviach, ale aj v environmentálnych aplikáciach, napr. na odstraňovanie kovov a iných znečistujúcich látok z odpadových vód.⁴⁻⁶

V práci bol použitý prírodný zeolit, obsahujúci prevažne klinoptilolit, z lokality Nižný Hrabovec. Povrchové vlastnosti, vplyv teploty na prírodný a chemicky modifikovaný zeolit z tejto lokality študovala Földesová et al.⁷⁻⁸, ktorá sa venovala aj adsorpčii a desorpčii chrómu.⁹ Využitím prírodných aj modifikovaných zeolitov na odstraňovanie železa, medi,

mangánu, hliníka a zinku z banských vôd sa vo svojich prácach podrobne zaoberala Bálintová et al.¹⁰⁻¹²

Cieľom práce bolo študovať vplyv rôznych parametrov (pH roztoku, kontaktný čas, množstvo adsorbenta, koncentrácia roztoku), ktoré pôsobia na sorpciu Cu²⁺ iónov zo synteticky pripravených roztokov a zistíť sorpčné schopnosti prírodného zeolitu z lokality Nižný Hrabovec.

2 METÓDY

Zásobné roztoky medi boli pripravené z CuSO₄ · 5H₂O (p.a., Merck) a deionizovanej vody (DEMIWA). Adsorpčné experimenty prebiehali v uzavretých 250 cm³ Erlenmayerových bankách pri laboratórnej teplote zmiešaním 0,5 g zeolitu so 100 cm³ roztoku Cu²⁺ iónov danej koncentrácie. Ak bolo potrebné, začiatočné hodnoty pH boli upravené príďavkom malého množstva 0,1 mol·dm⁻³ HNO₃ alebo NaOH. Meranie pH sa uskutočnilo pomocou pH metra Multi 340i (WTW) s elektródou Sen Tix 41. Banky boli uzavreté a zmesi boli počas experimentov miešané konštantnou rýchlosťou (200 ot·min⁻¹) pomocou elektromagnetickej miešačky. Na konci meraní (po 4 hodinách) boli suspenzie centrifugované a bola zistená konečná hodnota pH.

Pre zistenie časovej závislosti sa použilo 5,0 g adsorbentu a 1000 cm³ roztoku so začiatočnou koncentráciou 50 mg·dm⁻³ Cu²⁺ iónov. Hodnota pH roztoku bola upravená na 5 príďavkom potrebného množstva HNO₃. Experimenty boli uskutočnené v plastovej flăashi, ktorej obsah bol premiešavaný konštantnou rýchlosťou (200 ot·min⁻¹). V určitých časových intervaloch sa odoberalo po 3 cm³ suspenzie, ktorá bola centrifugovaná 10 min. Všetky merania boli najmenej dvakrát zopakované.

Koncentrácie medi v roztoku pred a po adsorpcii boli stanovené spektromerom AAS AVANTA Σ s plameňovou atomizáciou (GBC Scientific), zdroj žiarenia: výbojka s dutou katódou, s napájacím prúdom 3,00 mA, vlnovou dĺžkou 222,60 nm (do 50 mg·dm⁻³) a 249,20 nm (do 500 mg·dm⁻³), typ plameňa vzduch/acetylén (prietok vzduchu 11,50 dm³·min⁻¹ a acetylénu 1,10 dm³·min⁻¹). Vyhodnotenie výsledkov ako aj obsluha prístroja bola uskutočnená softwarom GBC Avanta ver.2.0. Relatívne chyby meraní AAS boli menšie ako 5 %. Všetky experimenty sa vykonali v chemickom laboratóriu Envilab na Katedre chémie FPV UMB v Banskej Bystrici.

Množstvo medi adsorbované na jednotku zeolitu v čase t (q_t) resp. v rovnováhe (q_e) a percento adsorpcie ($Ads.(\%)$) bolo vypočítané použitím vzťahov:

$$q_t = \frac{(c_o - c_t)V}{W} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(c_o - c_e)V}{W} \quad (2)$$

$$Ads.(\%) = \frac{c_o - c_t}{c_o} \cdot 100 \quad (3)$$

kde q_e je množstvo medi adsorbované na jednotku zeolitu v rovnováhe (mg·g⁻¹), q_t je množstvo medi adsorbované na jednotku zeolitu v čase t (mg·g⁻¹), c_o je začiatočná koncentrácia kovového iónu v roztoku (mg·dm⁻³), c_t je koncentrácia kovového iónu v roztoku v čase t (mg·dm⁻³), c_e je rovnovážna koncentrácia kovového iónu v roztoku (mg·dm⁻³), V je objem roztoku (dm³), W je množstvo použitého zeolitu (g) a $Ads.(\%)$ je adsorpčné percento (%).

Závislosť adsorbovaného množstva kovového iónu od jeho rovnovážnej koncentrácie v roztoku, meraná pri konštantnej teplote, sa nazýva adsorpčná izoterma. V praxi sa najčastejšie využívajú Freundlichova a Langmuirova izoterma.

Freundlichova izoterma:

$$q_e = K_F \cdot c_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

kde K_F je konštanta vzťahovaná k adsorpčnej kapacite a n je empirický parameter vyjadrujúci intenzitu adsorpcie, ktorý sa mení s heterogenitou adsorbantu.

Langmuirova izoterma:

$$q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot c_e}{1 + b \cdot c_e} \quad (5)$$

kde Q_m udáva maximálnu monovrstvovú adsorpčnú kapacitu a b je rovnovážna konštanta závislá od sorpčnej energie.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

3.1 Zloženie adsorbentov

V práci sa použili zeolity s označením ZeoCem Micro 100 ($< 100 \text{ } \mu\text{m}$) a ZeoCem Micro 200 ($< 200 \text{ } \mu\text{m}$) obsahujúce prevažne klinoptilolit. Jedná sa o prírodný zeolit, z lokality Nižný Hrabovec (Slovensko), ktorého chemické a mineralogické vlastnosti sú uvedené v tabuľkách 1 a 2.¹³

Tab.1

Chemické zloženie zeolitu (hodnoty sú uvedené v hmot. %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	Si/Al
65,0-71,3	11,5-13,0	2,7-5,2	2,2-3,4	0,7-1,9	0,6-1,2	0,2-1,3	0,1-0,3	4,8-5,4

Tab.2

Mineralogické zloženie zeolitu (hodnoty sú uvedené v hmot. %)

klinoptilolit	kristobalit	ílová slúda	plagioklas	rutil	kremeň
84	8	4	3-4	0,1-0,3	stopy

Pred použitím boli adsorbenty sušené pri teplote 105° C dve hodiny a následne uložené v exsikátore.

3.2 Závislosť od pH

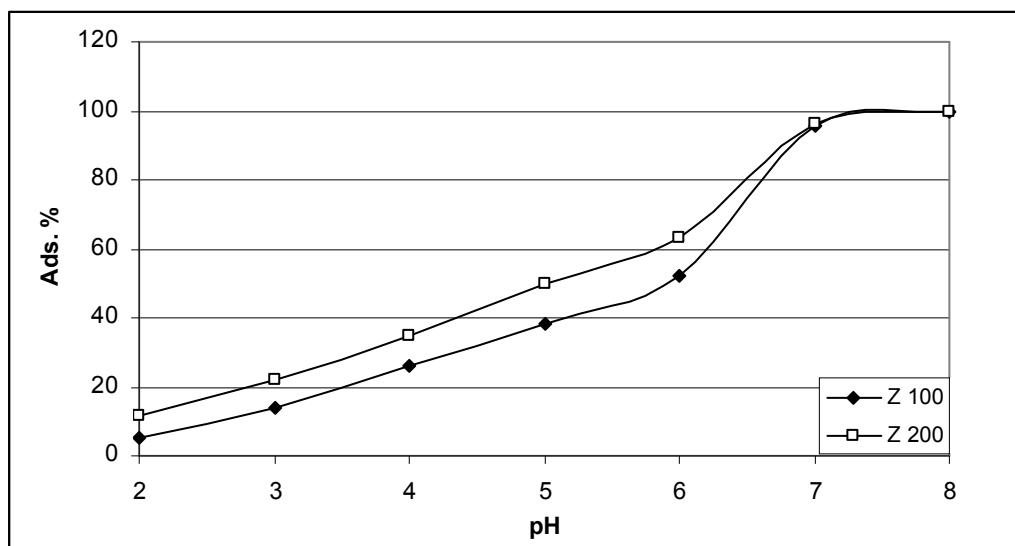
Vplyv pH na adsorpciu medi bol sledovaný v intervale pH 2 – 8, začiatočná koncentrácia roztoku Cu²⁺ iónov bola 50 mg·dm⁻³, množstvo použitého zeolitu s veľkosťou zrn 100 μm a 200 μm bolo 0,5 g na 100 cm³ roztoku. Každé meranie trvalo 4 hod. Ako vidieť z Obr. 1, adsorpcia medi sa s rastúcim pH zvyšuje.

ZeoCem Micro 100 adsorboval pri hodnote pH 2 len 5,38 % Cu²⁺ iónov, čo možno zdôvodniť adsorpciou H⁺ iónov, pri hodnote pH 7 to bolo 95,66 % a pri hodnote pH 8 už 100%, čo je však spôsobené zrážaním a vznikom meďnatých komplexov, ktoré sa začínajú tvoriť pri hodnote pH 7, čomu zodpovedá aj modré sfarbenie suspenzie v bankách.

Podobné výsledky sme získali aj realizovaním experimentu so ZeoCem Micro 200. Adsorbované percento Cu²⁺ iónov je silne závislé od pH, zvyšuje sa so vzrástajúcim pH. ZeoCem Micro 200 adsorboval pri hodnote pH 2 11,79 % Cu²⁺, pri hodnote pH 7 to bolo

98,8% a pri hodnote pH 8 už 100 %. Aj tu platí prednostné adsorbovanie H^+ iónov pri nízkej hodnote pH a zrážanie a tvorba komplexov pri vyšších hodnotách pH.

Pri nízkych hodnotach pH roztoku pozorujeme nízke percento nasorbovaného množstva medi, čo môžeme pripisať výraznému konkurenčnému vplyvu H^+ iónov, ktoré sú v nadbytku a zabraňujú naviazaniu kladne nabitych kovových iónov. Tým dôjde k elektrostatickému odpudzovaniu medzi međnatými iónmi a kladne nabitymi väzbovými miestami. Výsledkom je nízka sorpčná účinnosť adsorbentov. Pri vyšších hodnotach pH sa povrch adsorbentov nabíja negatívne v dôsledku deprotonácie a elektrostatické odpudzovanie sa znižuje so zvyšovaním pH. Dochádza však nielen k sorpcii, ale tiež k tvorbe nerozpustných hydroxidokomplexov medi, čo sa prejavilo aj modrým sfarbením suspenzie.



Obr. 1 Závislosť adsorbovaného množstva Cu od pH pre ZeoCem Micro 100 (Z 100) a 200 (Z 200)

3.3 Závislosť od množstva adsorbentu

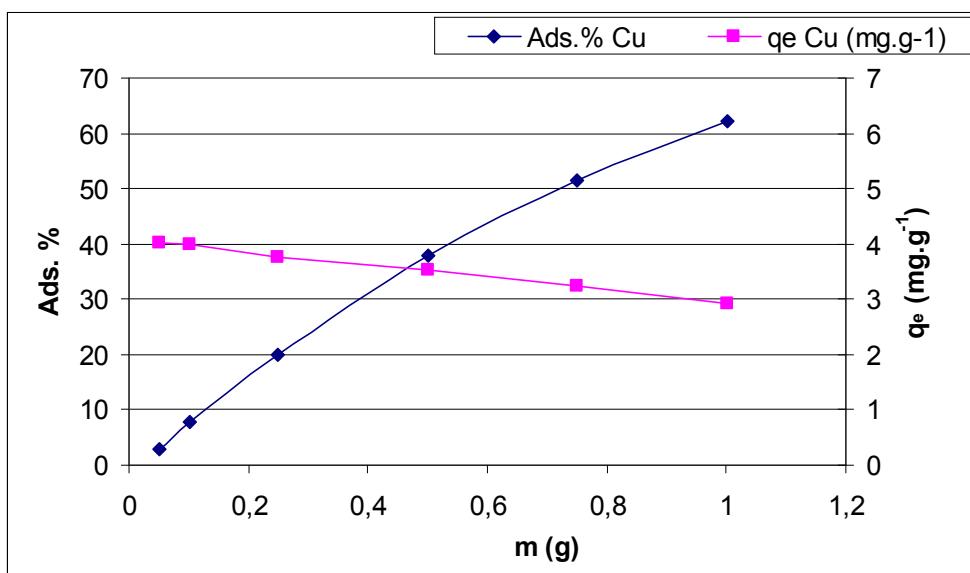
Závislosť od množstva adsorbentu bol sledovaný s použitím zeolitu s veľkosťou zrn 100 a 200 μm (Obr. 2-3). Čím väčšie množstvo zeolitu sa použilo pre experiment, tým viac Cu^{2+} iónov sa adsorbovalo na adsorbent.

Pri použití 0,05 g ZeoCem Micro 100 sa adsorbovalo iba 3,0 % Cu^{2+} , kým pri použití 1 g zeolitu sa adsorbovalo už 62,16 % kovu. Naopak, koncentrácia Cu^{2+} v tuhej fáze na jednotku zeolitu sa znižovala, pri 0,5 g zeolitu sa na tuhú fázu adsorbovalo 4,03 mg. g^{-1} a pri použití 1 g zeolitu to bolo 2,92 mg. g^{-1} .

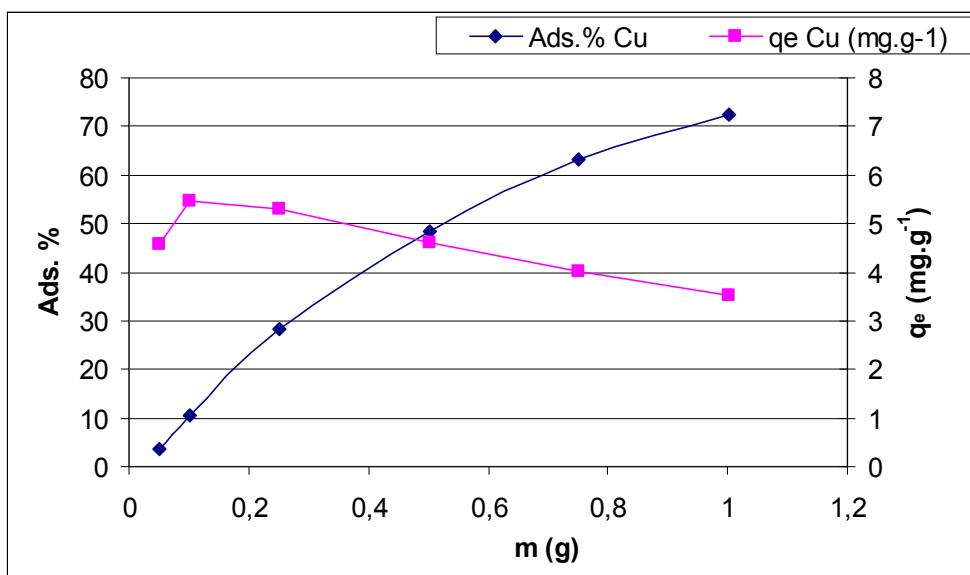
V prípade 0,05 g ZeoCem Micro 200 sa adsorbovalo 3,65 % Cu^{2+} , zatiaľ čo pri použití 1 g zeolitu to bolo už 72,44 %. Koncentrácia Cu^{2+} v tuhej fáze na jednotku zeolitu sa znižovala, pri 0,5 g zeolitu sa na tuhú fázu adsorbovalo 4,56 mg. g^{-1} a pri použití 1 g zeolitu to bolo 3,52 mg. g^{-1} .

Z Obr. 2 a 3 je vidieť, že adsorpčná kapacita daného adsorbenta postupne klesá s rastúcim množstvom tuhých častic adsorbenta. Povrch adsorbenta pozostáva z miest s určitou väzbovou energiou. Pri nízkej dávke adsorbentu sú všetky typy povrchových miest úplne vystavené adsorpcii a povrchové miesta dosahujú nasýtenie rýchlejšie, čo viedie k vyššej adsorpčnej kapacite. Pri vyšších koncentráciách tuhých častic adsorbentu sa dostupnosť vyšších energetických miest znižuje so zväčšujúcim sa podielom obsadených nižších energetických miest, čo má za následok nižšiu adsorpčnú kapacitu adsorbentu.

Okrem toho, väčšie množstvo adsorbentu zvyšuje pravdepodobnosť kolízie medzi pevnými časticami, dochádza k agregácii častíc, čo spôsobuje zníženie celkovej plochy povrchu a zvyšuje difúzne dĺžky dráhy, ktoré prispievajú k zníženiu adsorpčnej kapacity Cu^{2+} iónov na danom adsorbente.¹⁴



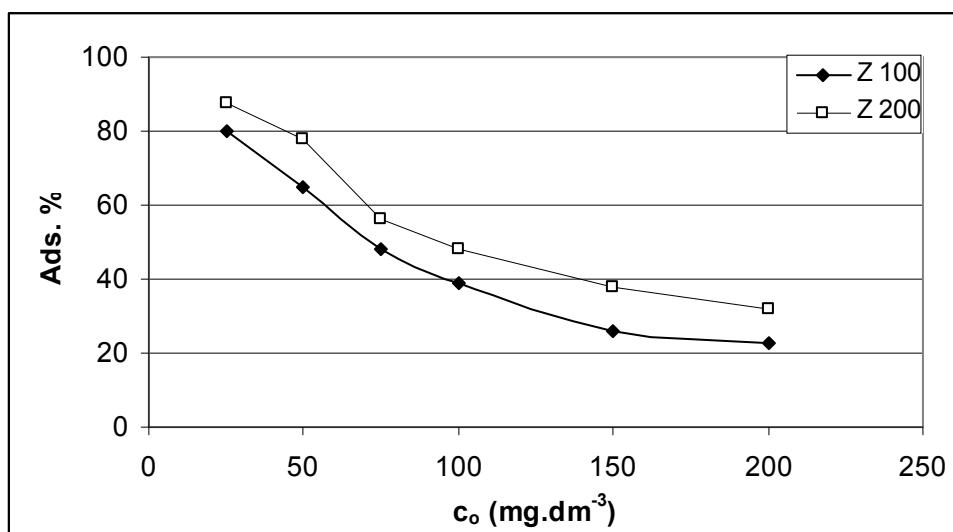
Obr. 2 Závislosť adsorbovaného množstva Cu a koncentrácie v tuhej fáze od hmotnosti – pre ZeoCem Micro 100



Obr. 31 Závislosť adsorbovaného množstva Cu a koncentrácie v tuhej fáze od hmotnosti – pre ZeoCem Micro 200

3.4 Závislosť od začiatočnej koncentrácie medi

Vplyv začiatočnej koncentrácie na adsorpciu medi sme sledovali v intervale koncentrácií 25 - 200 mg.dm⁻³, hodnota pH roztoku bola upravená na 5 a množstvo použitého adsorbentu bolo 0,5 g na 50 cm³ roztoku Cu^{2+} iónov (Obr. 4).



Obr. 4 Závislosť adsorbovaného množstva Cu od začiatočnej koncentrácie pre ZeoCem Micro 100 (Z 100) a 200 (Z 200)

S narastajúcou začiatočnou koncentráciou Cu^{2+} iónov v roztoku sa znižuje adsorpčné percento a zvyšuje množstvo medi adsorbované na jednotku zeolitu v rovnováhe. Pri koncentrácií 25 mg·dm⁻³ sa adsorbovalo na adsorbent ZeoCem Micro 100 v priemere 79,94 % Cu^{2+} , pri koncentrácií 200 mg·dm⁻³ to bolo len 22,96 %. Pri koncentrácií 25 mg·dm⁻³ sa na tuhú fázu adsorbovalo v priemere 1,96 mg·g⁻¹, pri koncentrácií 200 mg·dm⁻³ to bolo 4,43 mg·g⁻¹.

Ak sme použili ZeoCem Micro 200, zistili sme, že pri koncentrácií 25 mg·dm⁻³ sa adsorbovalo 87,45 % Cu^{2+} , zatiaľ čo pri koncentrácií 200 mg·dm⁻³ sa adsorbovalo v priemere 31,70 % kovu. Pri koncentrácií 25 mg·dm⁻³ sa na tuhú fázu adsorbovalo v priemere 2,12 mg·g⁻¹, pri koncentrácií 200 mg·dm⁻³ to bolo 5,28 mg·g⁻¹.

Porovnaním výsledkov závislosti sorpčnej schopnosti od začiatočnej koncentrácie sa ako lepší sorbent preukázal zeolit s veľkosťou zfn 200 μm .

3.5 Adsorpčné izotermy

Na vyjadrenie závislosti adsorbovaného množstva kovového iónu od jeho rovnovážnej koncentrácie v roztoku sme pre obidva adsorbenty zostrojili Langmuirove a Freundlichove adsorpčné izotermy, ktoré sa používajú na kvantitatívne vyjadrenie adsorpcie. Zo zostrojených adsorpčných izotermi sme zistili adsorpčné parametre.

Zlogaritmovaním rovnice pre Freundlichovu adsorpčnú izotermu (rovnica 4) sme získali lineárnu závislosť, zo smernice ktorej sme zistili empirický parameter n , vyjadrujúci intenzitu adsorpcie. Z úseku na osi y sme vypočítali Freundlichovu konštantu k_f (Tab. 3).

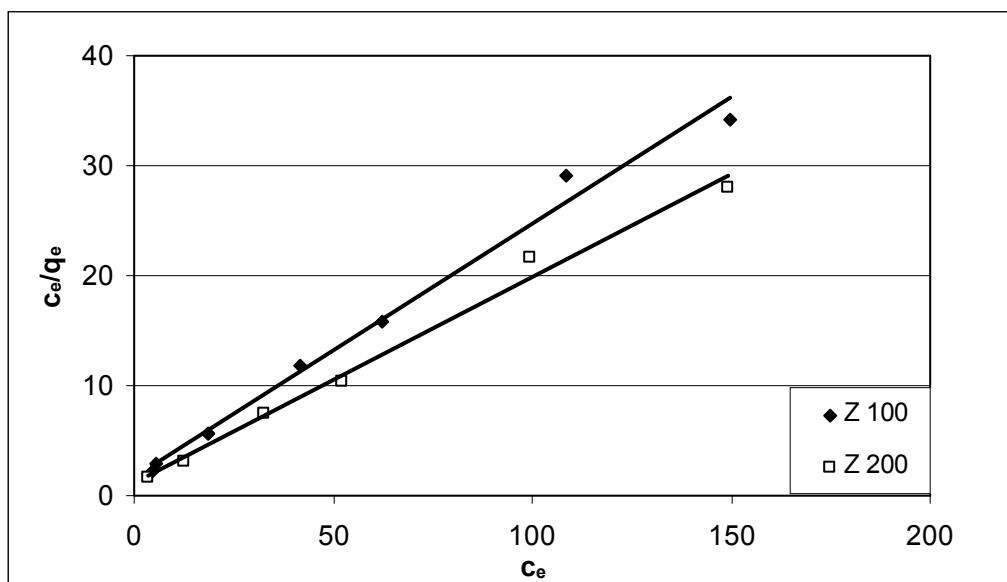
Tab.3

Parametre Langmuirovej a Freundlichovej adsorpčnej izotermy

	Langmuirova izoterma			Freundlichova izoterma		
	q_m (mg·g ⁻¹)	b (dm ³ ·g ⁻¹)	R^2	n	k_f (dm ³ ·g ⁻¹)	R^2
Z 100	4,4033	0,1235	0,9818	4,686	1,545	0,854
Z 200	5,28262	0,1843	0,9918	4,3497	1,87	0,8871

Z linearizovaného vzťahu Langmuirovej adsorpčnej izotermy, ktorá vyjadruje závislosť $c_e/q_e = f(c_e)$, sme zo smernice vypočítali maximálnu sorpčnú kapacitu sorbentu q_m a pomocou nej z úseku na osi y maximálnu monomolekulovú kapacitu b . Vypočítané hodnoty sú uvedené v Tab. 3.

Langmuirova adsorpčná izoterma (Obr. 5) lepšie vystihuje adsorpčné vlastnosti oboch adsorbentov,^{6,15,16} o čom svedčia aj hodnoty korelačných koeficientov, ktoré sú uvedené v Tab. 3.

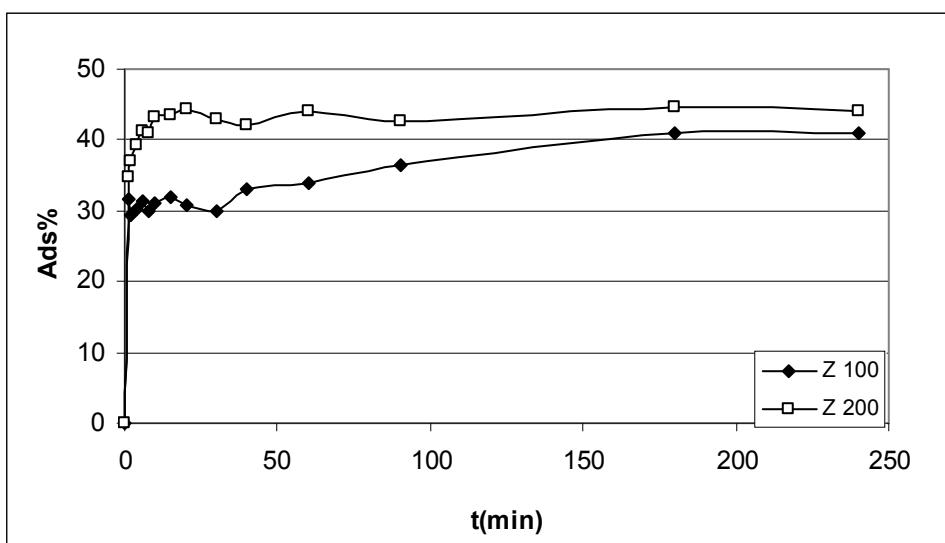


Obr. 5 Langmuirove adsorpčné izotermy

3.6 Závislosť od času

Závislosti adsorbovaného množstva Cu^{2+} iónov na zeolity (100, 200 μm) sú graficky znázornené na Obr. 6. Začiatočná fáza adsorpcie je rýchla, po jednej minúte sa adsorbovalo 30,94 % Cu^{2+} na ZeoCem Micro 100. Sorpčná schopnosť ZeoCem Micro 200 je väčšia a preto sa aj maximum adsorbovaného množstva dosiahlo skôr a to po 20 minútach, kedy sa adsorbovalo 44,41 % Cu^{2+} iónov. Ďalej dochádzalo len k minimálnym zmenám v adsorbovanom množstve.

Cu^{2+} ióny sa rýchlo naadsorbujú na adsorbent a potom sa asymptoticky blížia k stavu nasýtenia. Celý sorpčný postup sa skladá z dvoch odlišných fáz: začiatočnej rýchlej a následne oveľa pomalšej adsorpcie. Rýchly začiatočný pokles Cu^{2+} iónov v roztoku, je prisudzovaný k rýchlemu šíreniu Cu^{2+} iónov z roztoku do vonkajších plôch jednotlivých adsorbentov. Následné spomalenie sorpčného procesu je pripočítané dlhšej difúznej dráhe Cu^{2+} iónov do vnútra pórmu adsorbentu alebo výmene s katiónmami vo vnútornom povrchu. Rýchla sorpčná kinetika sorbentov sa dá využiť pri kontinuálnom čistení odpadových vôd.¹⁷



Obr. 6 Časová závislosť adsorbovaného množstva Cu pre ZeoCem Micro 100 (Z 100) a 200 (Z 200)

4 ZÁVER

Na štúdium adsorpcie medi sme použili zeolit z oblasti Nižný Hrabovec s označením ZeoCem Micro 100 a ZeoCem Micro 200. Sledovali sme závislosť adsorpcie medi z roztoku od začiatočnej koncentrácie kovu, od množstva použitého prírodného sorbentu, od pH roztoku a od času. Zostrojili sme Freundlichove a Langmuirove adsorpčné izotermy. Langmuirova adsorpčná izoterma lepšie vystihuje adsorpčné vlastnosti použitých sorbentov. Z kinetických závislostí sme zistili, že optimálny čas na ustálenie rovnováhy v adsorpčnom systéme sú 4 h.

Z nameraných závislostí vyplýva, že vhodnejším sorbentom za daných podmienok je zeolit ZeoCem Micro 200 s adsorpčnou kapacitou $5,28 \text{ mg.g}^{-1}$ pre med'. Tieto experimentálne výsledky naznačujú potenciálne využitie adsorbentu pri odstraňovaní medi z odpadových vôd.

LITERATÚRA

- PITTER, P.: *Hydrochemie*. 4. aktualizované vyd. Praha : Vydavatelství VŠCHT, 2009. 592 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
- Zákon o vodách č. 364/2004 Z. z., v znení zákona č.384/2009 Z. z. a o zmene zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov (vodný zákon).
- SABOVÁ, L., CHMIELEWSKÁ, E., GÁPLOVSKÁ K.: Príprava a využitie kombinovaných adsorbentov na zeolitovej báze pri odstraňovaní oxyaniónových polutantov z vôd. *Chem. Listy*, vol. 104, 2010, pp. 243–250.
- FU, F., WANG, Q.: Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, vol. 92, 2011, pp. 407–418.
- CHMIELEWSKA, E.: Environmentálne vlastnosti zeolitov, retrospektívny a vyhliadky. In *Odpady* č. 6, vol. 10, 2010, EPOS, ISSN 1335-7808, 9–11 s.
- PANATOYOVA, M.I. Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite, In *Waste Management*, vol. 21, 2001, pp. 671–676.
- FÖLDEŠOVÁ, M., HUDEC, P.: Štúdium povrchových vlastností slovenského prírodného zeolitu – klinoptilolitu fyzikálnou adsorpciou dusíka, In *Petroleum and Coal*, vol. 49, 2007, pp. 34–40.
- FÖLDEŠOVÁ, M. et al.: Influence of temperature on natural and chemically modified zeolites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 229, 1998, 117–121.

9. FOLDESOVÁ, M., DILLINGER, P., LUKÁČ, P.: Adsorption and desorption of Cr(III) on natural and chemically modified Slovak zeolites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 245, 2000, no. 2, pp. 435–439.
10. BÁLINTOVÁ, M., PETRILAKOVÁ, A., SINGOVSZKA E.: Study of Metal ion Sorption from Acidic Solutions. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 46, 2012, no. 6, pp. 727–731.
11. HOLUB, M., BÁLINTOVÁ, M., PAVLÍKOVÁ, P., PALASCAKOVÁ, L.: Study of Sorption Properties of Zeolite in Acidic Conditions in Dependence on Particle Size. *Chemical Engineering Transactions*, vol. 32, 2013, pp. 559–564.
12. BÁLINTOVÁ, M., HOLUB, M., SINGOVSZKA E.: Study of Iron, Copper and Zinc Removal from Acidic Solutions by Sorption. *Chemical Engineering Transactions*, vol. 28, 2012, pp. 175–180.
13. Zeocem, a.s. *Enviro / Zeolit na ochranu životného prostredia*. [online]. [cit. 2014-02-05]. Dostupné na internete <<http://www.zeocem.com/sk/produkty/enviro>>
14. MALAMIS, S., et al.: A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 252-253, 2013, pp. 428-461.
15. KOCAOBA, S., ORHAN, Y., AKYÜZ, T.: Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination*, vol. 214, 2007, pp. 1–10.
16. SPRYNSKY, M. et al.: Influence of clinoptilolite rock on chemical speciation of selected heavy metals in sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149, 2007, pp. 310–316.
17. YANGA, S., et al.: Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 183, 2010, pp. 632–640.

THE STUDY OF COPPER ADSORPTION ON NATURAL ZEOLITE

ABSTRACT: The copper adsorption on natural zeolite from the locality Nižný Hrabovec was studied. The adsorption experiments were carried out under a batch process at room temperature using untreated zeolite ZeoCem Micro 100 and ZeoCem Micro 200 with the copper concentration, amount of adsorbent, pH and time as the variables. The concentration of copper was determined by AAS. Adsorption was strongly dependent on the pH of the medium; with increasing pH as also with increasing amounts of the adsorbent, the percentage of adsorbed metal increases and decreases the amount of copper adsorbed per unit of zeolite. Amount adsorbed per unit of adsorbent at equilibrium increases with increasing initial metal concentration in the solution and reduces the percentage of adsorption. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms were constructed. Langmuir adsorption isotherm better describes the adsorption properties of the adsorbent. From the measured results show that under the given conditions, the copper will be better adsorbed on zeolite ZeoCem Micro 200.

KEY WORDS: adsorption; copper; zeolite; isotherms

DISTRIBÚCIA RÁDIONUKLIDOV V SPAĽOVNI RÁDIOAKTÍVNYCH ODPADOV

Lušteková Katarína^a, Tirčová Barbora^a

^aKatedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

^aKatedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: V príspevku je riešená problematika distribúcie rádionuklidov v spaľovni rádioaktívnych odpadov. Pozornosť je upriamená na aktivitu alfa a gama rádionuklidov na vstupe a vo výstupných zložkach spaľovne. Analýzou experimentálnych výsledkov získaných od pracovníkov spoločnosti JAVYS, a.s. bolo určené, v ktorých stupňoch spaľovne sa jednotlivé rádionuklidy zachytávajú a následne boli bilancované dominantné rádionuklidy ^{241}Am , ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{137}Cs . Výpuste alfa aj gama rádionuklidov z komínov BSC do ovzdušia predstavujú veľmi nízke hodnoty, ktoré sa dajú považovať za zanedbateľné. Pri spaľovaní RAO vznikajú okrem rádioaktívnych vypustí i neaktívne znečistujúce látky, v najväčších koncentráciách oxidy dusíka a naopak v najmenších koncentráciách SO_2 . Ostatné znečistujúce látky – ľahké kovy, HCl a HF sú vypúšťané len v stopových koncentráciách.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: rádioaktívny odpad; BSC; spaľovanie; rádionuklidy

1 ÚVOD

Rádioaktívne odpady (RAO) sú vzhľadom na obsah aktívnych nuklidov zdrojom ionizujúceho žiarenia a pre túto ich vlastnosť sa radia do kategórie nebezpečných odpadov. Na základe rôznych programov a systémov sa vyvinula klasifikácia RAO podľa ich chemických, fyzikálnych a rádiologických vlastností. Tieto systémy viedli k vytvoreniu rôzneho rozdelenia RAO, ktoré sa môže lísiť štát od štátu a dokonca aj medzi zariadeniami v tom istom štáte. Najrozšírenejšie je rozdelenie podľa úrovne aktivity, skupenstva, doby polpremeny prevládajúcich rádionuklidov, pôvodu odpadov a technológie spracovania.¹ Rozdelenie RAO do tried podľa aktivity je definované vo vyhláške ÚJD SR č. 30/2012, Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o požiadavkách pri nakladaní s jadrovými materiálmi, RAO a vyhoretným jadrovým palivom.²

Hlavnou úlohou spracovania nebezpečných, vrátane rádioaktívnych odpadov je zredukovanie ich objemu a hmotnosti. To je možné dosiahnuť napr. spaľovaním. Spaľovanie horľavých materiálov sa používa za účelom redukcie objemu odpadov obsahujúcich organické materiály a získania formy vhodnej pre fixáciu v matrici (napr. cemetácia). Tieto techniky sú aplikovateľné na slabo kontaminované alebo silno kontaminované pevné horľavé odpady (polyméry, organické ionexy, textil, papier) ako aj organické kvapaliny (kontaminované oleje). Dosahuje vysoký koeficient redukcie objemu (100-110) a hmotnostnej redukcie (10-12). Dekontaminačný faktor pre α a β aktivitu presahuje 105 a pre $\text{S}-35$ je približne 103. Výsledné produkty sú vysokoaktívny uhlíkatý zvyšok (so špecifickou aktivitou presahujúcou aktivitu vstupných produktov faktorom okolo 100) a produkty spaľovania, ktoré sú dodatočne spaľované.³ Spaľovanie z veľkej časti zahŕňa proces splyňovania a následného spaľovania plynných produktov. Aby bolo zabezpečené úplne spaľovanie, teplota by mala byť udržiavaná v rozhraní 700 °C až 1100 °C.^{4,5}

Pri spaľovaní RAO je potrebné veľkú pozornosť venovať produktom spaľovania ktoré sa uvoľňujú do životného prostredia, pretože môžu vyžarovať také množstvo radiácie, pred ktorým je potrebné chrániť ľudí i životné prostredie. RAO sa považujú za zneškodené iba vtedy, keď koncentrácia rádionuklidov poklesla na bezvýznamnú úroveň rádioaktívnej premenou a zdravie človeka nimi nebude ohrozené.⁶ V súčasnosti majú povolenie pre finálnu činnosť nakladania s RAO v našej krajine tieto 2 jadrové zariadenia:

- Jadrové zariadenie Technológie na spracovanie a úpravu RAO – Jaslovské Bohunice (TSÚ RAO)
- Jadrové zariadenie Finálne spracovanie kvapalného RAO – Mochovce (FS KRAO).

RAO z prevádzky, či JE v SR patria medzi veľmi nízko, nízko, príp. stredneaktívne odpady. Výnimku tvoria niektoré vysoko aktívne kvapalné i pevné odpady, ktoré pochádzajú z JE.^{7,8}

2 METÓDY

Pre určenie distribúcie jednotlivých rádionuklidov v spaľovni rádioaktívnych odpadov boli použité výsledky experimentálnych meraní poskytnuté pracovníkmi BSC RAO, ktoré spracováva spáliteľné pevné a kvapalné RAO, lisovateľné pevné RAO, nespáliteľné a nelisovateľné RAO a iné kvapalné RAO, napr. koncentráty, kontaminované kvapaliny a kaly.⁹ Z rádionuklidov, ktoré pochádzajú z energetiky – najmä z JE Jaslovské Bohunice a JE Mochovce, sa monitorujú v plynných a kvapalných výpustiach hlavne aerosoly, vzácne plyny, trícium, korózne a štiepne produkty. V produkovanom odpade, ktorý vzniká počas prevádzky JE sú monitorované a analyzované najmä rádionuklidy s dlhou dobu polpremeny (napr. ¹³⁷Cs, ²³⁸Pu).¹⁰ Sledované boli dominantné rádionuklidy – ²⁴¹Am, ²³⁸Pu, ²³⁹, ²⁴⁰Pu, ¹³⁷Cs.

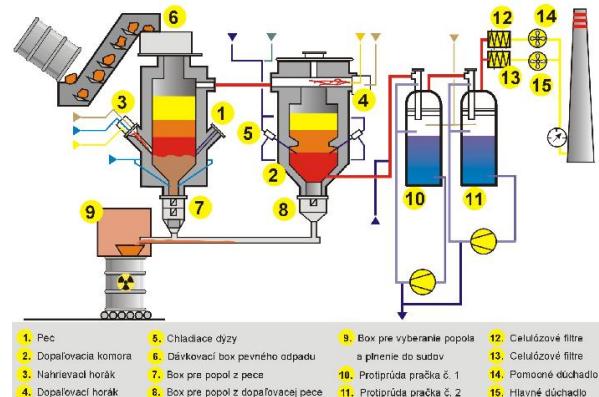
2.1 Spaľovacie zariadenie

Technológiu pre spaľovňu v Bohunickom spracovateľskom centre dodala nemecká spoločnosť NUKEM. Typická NUKEM spaľovňa okrem RAO spaľuje aj drevo, papier, gumené a iné bežné odpady. Pre tento typ spaľovacieho zariadenia platí že objemová beta/gama aktivita RAO môže byť maximálne $1,5 \cdot 10^9 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$, pričom priemerná objemová beta/gama aktivita je $9,0 \cdot 10^7 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$. Objemová alfa aktivita týchto odpadov môže byť maximálne $1,5 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$, pričom priemerná objemová alfa aktivita je $90 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$.^{5,11} V spaľovni sa d'alej spaľujú aj kontaminované kvapalné spáliteľné odpady. Ich objemová beta/gama aktivita môže byť maximálne $1,8 \cdot 10^{10} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ a objemová alfa aktivita zodpovedá maximálne hodnote $2,5 \cdot 10^6 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$. Kapacita zariadenia predstavuje $50 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ pevného odpadu alebo $30 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ pevného odpadu, keď sa bude súčasne spaľovať $10 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ kvapalného odpadu.

Spaľovacie zariadenie v BSC RAO

(obr. 1) sa skladá z ventilátora prívodného vzduchu, šachtovej pece, dopaľovacej komory, nahrievacieho horáka, horáka dopaľovacej komory, dávkovacieho čerpadla, Big – Blastera (vzduchové delo, slúžiace k prekypreniu pahreby a k odstráneniu spekancov), elektroohrieváka, filtra prívodného vzduchu a chladiacej slučky A a B.

Pevný spáliteľný odpad sa v spodnej časti šachtovej pece spaľuje za súčasného pridávania zmesi vzduch/para (pre vzduch podstechiometricky pri 800°C). Dymové spaliny, ktoré vznikajú pri podstechiometrickom spaľovaní obsahujú spáliteľné plyny a pevné čiastočky. Vzduch sa k nim privádzza cez nahrievací horák nad spaľovaným odpadom. Tangenciálne privádzanie vzduchu zabezpečuje dobré premiešanie s dymovými spalinami, ktoré prúdia smerom nahor. Tu dochádza k nadstechiometrickému spaľovaniu pri teplote 1000°C . Spaľovanie kvapalných spáliteľných odpadov sa uskutočňuje pomocou



Obr. 1 Schéma spaľovacieho zariadenia BSC RAO v JB

nahrievacieho horáka. Pec sa nahrieva na prevádzkovú teplotu vykurovacou naftou. Spaliny zo spaľovania sa prepierajú v dvojstupňovom systéme pračiek. Prvá pračka nazývaná aj ako kyslá má označenie BK 40001 (pH pracej kvapaliny je v rozmedzí 0,5 – 3) a druhá zásaditá (pH pracej kvapaliny je v rozmedzí 7 – 9) má označenie BK 40002. Hodnota pH sa udržiava a reguluje pomocou 20 % roztoku NaOH. Počas spaľovania sa z pračiek odoberajú a vyhodnocujú vzorky pracích kvapalín približne 3 x za deň. Ak soľnosť pračky, alebo aktivita pracej kvapaliny, či iný sledovaný parameter dosiahne limitnú hodnotu, dochádza k rozriedeniu pracej kvapaliny.^{5,11}

Zahriate spaliny (nasýtené vodnou parou) prúdia nakoniec cez aerosólové filtre – HEPA (BT 50001 A/B) kde dochádza k jemnej filtriации. Tu sú rádioaktívne čiastočky zachytávané s vysokou účinnosťou až 99,9 %. Aerosólový filter je dvojitý filter a zároveň je aj poslednou bariérou k zadržaniu rádionuklidov pred vstupom do ŽP. Vyhotovený je ako dvojitý, aby bolo možné zabezpečiť kontinuálnu prevádzku spaľovne.

2.2 Aktivita sledovaných dominantných rádionuklidov v jednotlivých stupňoch spaľovacieho zariadenia

Aktivita gama rádionuklidov, ktoré sa nachádzali v sudech spolu s odpadmi bola stanovená pracovníkmi BSC priamym meraním vzoriek metódou laboratórnej gamaspektrometrie. Gamaspektrometricky bol zistený dávkový príkon na povrchu sudov a tiež bola vykonaná analýza obsahu sudov. Gamaspektrometer pozostáva z polovodičového koaxiálneho HPGe detektora, ktorý je chladený kvapalným dusíkom, predzsilňovača, zdroja vysokého napäcia, analógovo – digitálneho prevodníka, zosilňovača a vyhodnocovacieho zariadenia vybaveného príslušným softvérom. Pre zistenie úrovne žiarenia v meracej miestnosti bolo vykonané merania pozadia. Kontrola účinnosti kalibrácie bola vykonaná pomocou referenčného suda s bitúmenovým produkтом so známou hmotnosťou a aktivitou, čím bola overená funkčnosť merania.

Aktivita alfa rádionuklidov fixovaných v RAO v sudech, bola stanovená pracovníkmi BSC alfaspektrometrickým meraním vzoriek po chemickej úprave a následnej rádiochemickej separácii z pôvodne odobratých vzoriek. Vzorky boli upravované pred meraním buď mikrovlnným rozkladom alebo rozpúšťaním v zmesi kyselín. Po ich rozklade sa zo vzoriek rádiochemicky vyseparovali tie alfa rádionuklidy, ktoré po rádiochemickej separácii splňali požiadavky pre alfaspektrometriu. Sledovaná bola najmä hrúbka pripravenej vzorky, ktorá je dôležitá z pohľadu samoabsorbce alfa žiarenia v samotnej vzorke. Kontroly výťažnosti rádiochemickej separácie boli realizované pridaním známej aktivity stopovacieho rádionuklidu do vzorky pred separáciou.

Laboratórne Low-level zariadenie ktoré umožňuje meranie sumárnej alfa aktivity, sumárnej beta aktivity alebo sumárnej alfa a beta aktivity súčasne, pozostáva z polovodičového PIPS detektora, zdroja napäcia, analógovo – digitálneho prevodníka, zosilňovača a vyhodnocovacieho zariadenia vybaveného príslušným softvérom. Meranie prebiehalo pod programom NDA 2000, ktorý vykonáva vizuálnu kontrolu obsahu suda, uloženie suda na plošinu, vyhodnotí a archivuje dané meranie.

Monitoring znečisťujúcich látok vypúštaných z komínov je v BSC RAO zabezpečený pomocou automatizovaného monitorovacieho systému ktorý je nainštalovaný na prevádzkovom zdroji spaľovne odpadov. Chemické zloženie rozptyľujúcich látok je nasledovné: CO, SO₂, NO_x, prach, organické látky, HCl, HF, Cd, Tl, Hg, As, Ni, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, rádionuklidy α , β , γ . Z rádionuklidov majú v spalinách najväčšie zastúpenie rádionuklidy β a γ ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, ^{110m}Ag, ¹³⁴Cs, ⁵⁴Mn, ⁹⁰Sr vo forme aerosólov.¹¹

Zariadenie na kontinuálne sledovanie emisií sa nachádza pred vstupom do komína na odvodnom potrubí. Pozostáva zo spektrometra, integrovaného analyzátoru, elektronického kontrolovaného injektoru, prachomera DURAG a z vyhodnocovacieho systému.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pre určenie distribúcie aktivity v procese spaľovania pevných a kvapalných RAO je potrebné poznáť celkovú aktivitu na vstupe a tiež aj aktivitu v jednotlivých výstupných zložkách. V procese spracovania RAO technológiou spaľovania sa aktivita spaľovaného RAO v technologickom procese rozdeľuje nasledovne: popol, voda z prania spalín, aktivita zachytená na filtroch a zbytková aktivita vypustená do atmosféry cez komín.¹¹ Údaje poskytla spoločnosť JAVYS, a.s.

3.1 Celková aktivita na vstupe

Výsledky aktivít sledovaných alfa a gama rádionuklidov na vstupe sú znázornené v Tab. 1.

Tab. 1
Aktivity rádionuklidov v dowtherme

Rádionuklid	Merná aktivita [Bq.kg ⁻¹]	Merná aktivita [Bq.dm ⁻³]	Objem dowthermu [dm ³]	Celková aktivita [Bq]
²⁴¹ Am	1,98.10 ³	2,10.10 ³	600	1,26.10 ⁶
²³⁸ Pu	8,91.10 ²	9,44.10 ²	600	5,66.10 ⁵
^{239, 240} Pu	7,78.10 ³	8,24.10 ³	600	4,94.10 ⁶
¹³⁷ Cs	-	1,41.10 ⁷	600	8,46.10 ⁹

Celková aktivita alfa nuklidov

$$\sum A_{(\alpha)} = (2,10.10^3 \text{ Bq}.\text{dm}^{-3} + 9,44.10^2 \text{ Bq}.\text{dm}^{-3} + 8,24.10^3 \text{ Bq}.\text{dm}^{-3}) \cdot 600\text{dm}^3 = 6,77.10^6 \text{ Bq}$$

Celková aktivita ¹³⁷Cs

$$A_{(\gamma)} = 1,41.10^7 \text{ Bq}.\text{dm}^{-3} \cdot 600\text{dm}^3 = 8,46.10^9 \text{ Bq}$$

3.2 Aktivita v popole

Výsledky aktivít v popole sú zaznamenané v Tab. 2.

Tab. 2
Aktivity rádionuklidov v popole

Rádionuklid	Merná aktivita [Bq.kg ⁻¹]	Množstvo popola [kg]	Celková aktivita [Bq]
²⁴¹ Am	3,09.10 ³	78,2	2,42.10 ⁵
²³⁸ Pu	7,33.10 ²	78,2	5,73.10 ⁴
^{239, 240} Pu	2,62.10 ³	78,2	2,05.10 ⁵
¹³⁷ Cs	3,72.10 ⁶	78,2	2,91.10 ⁸

Celková aktivita alfa nuklidov

$$\sum A_{(\alpha)} = (3,09.10^3 \text{ Bq}.\text{kg}^{-1} + 7,33.10^2 \text{ Bq}.\text{kg}^{-1} + 2,62.10^3 \text{ Bq}.\text{kg}^{-1}) \cdot 78,2\text{kg} = 5,04.10^5 \text{ Bq}$$

Celková aktivita ¹³⁷Cs

$$A_{(\gamma)} = 3,72.10^6 \text{ Bq}.\text{kg}^{-1} \cdot 78,2\text{kg} = 2,91.10^8 \text{ Bq}$$

3.3 Aktivita v popolčeku

Po ukončení spaľovacieho procesu bola hmotnosť filtračných vložiek zistená diferenčným vážením. Hmotnosť filtračných vložiek pred skúškou a po skúške je zaznamenaná v Tab. 3. Výsledky aktivít rádionuklidov v popolčeku zobrazuje Tab. 4.

Tab. 3
Hmotnosť filtračných vložiek

Číslo FV	Hmotnosť FV pred skúškou [kg]	Hmotnosť FV po skúške [kg]	Rozdiel hmotnosti [kg]
1	17,30	18,98	1,68
2	17,70	19,40	1,70
3	17,46	19,06	1,60
4	17,34	19,00	1,66

Hmotnosť zachytených častíc:

$$m = 1,68\text{kg} + 1,70\text{kg} + 1,60\text{kg} + 1,66\text{kg} = 6,64\text{kg}$$

Tab. 4
Aktivity rádionuklidov v popolčeku

Rádionuklid	Merná aktivita [Bq·kg ⁻¹]	Množstvo popolčeka z HEPA filtrov [kg]	Celková aktivita [Bq]
²⁴¹ Am	1,57·10 ⁵	6,64	1,04·10 ⁶
²³⁸ Pu	2,27·10 ⁴	6,64	1,51·10 ⁵
^{239, 240} Pu	1,95·10 ⁵	6,64	1,29·10 ⁶
¹³⁷ Cs	2,10·10 ⁸	6,64	1,39·10 ⁹

Celková aktivita alfa nuklidov

$$\sum A_{(\alpha)} = (1,57 \cdot 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} + 2,27 \cdot 10^4 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} + 1,95 \cdot 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}) \cdot 6,64 \text{ kg} = 2,49 \cdot 10^6 \text{ Bq}$$

Celková aktivita ¹³⁷Cs

$$A_{(\gamma)} = 2,10 \cdot 10^8 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 6,64 \text{ kg} = 1,39 \cdot 10^9 \text{ Bq}$$

3.4 Aktivita v pracej vode kyslej práčky

V Tab. 5 a v Tab. 6 sú zaznamenané vstupné a výstupné aktivity rádionuklidov v pracej vode kyslej práčky, pričom objem spalín predstavoval 80 % celkového zaplnenia.

Tab. 5

Vstupné aktivity rádionuklidov v pracej vode kyslej práčky

Rádionuklid	Merná aktivita [Bq·dm ⁻³]	Objem spalín [dm ³]	Celková aktivita [Bq]
²⁴¹ Am	2,91·10 ²	960	2,79·10 ⁵
²³⁸ Pu	29	960	2,78·10 ⁴
^{239, 240} Pu	2,97·10 ²	960	2,85·10 ⁵
¹³⁷ Cs	2,28·10 ⁴	960	2,19·10 ⁷

Celková vstupná aktivita alfa nuklidov

$$\sum A_{(\alpha)} = (2,91 \cdot 10^2 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3} + 29 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3} + 2,97 \cdot 10^2 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}) \cdot 960 \text{ dm}^3 = 5,92 \cdot 10^5 \text{ Bq}$$

Celková vstupná aktivita ¹³⁷Cs

$$A_{(\gamma)} = 2,28 \cdot 10^4 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 960 \text{ dm}^3 = 2,19 \cdot 10^7 \text{ Bq}$$

Tab. 6

Výstupné aktivity rádionuklidov v pracej vode kyslej práčky

Rádionuklid	Merná aktivita [Bq·dm ⁻³]	Objem spalín [dm ³]	Celková aktivita [Bq]
²⁴¹ Am	1,25·10 ³	960	1,20·10 ⁶
²³⁸ Pu	2,25·10 ²	960	2,16·10 ⁵
^{239, 240} Pu	2,14·10 ³	960	2,05·10 ⁶
¹³⁷ Cs	2,25·10 ⁶	960	2,16·10 ⁹

Celková výstupná aktivita alfa nuklidov

$$\sum A_{(\alpha)} = (1,25 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3} + 2,25 \cdot 10^2 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3} + 2,14 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}) \cdot 960 \text{ dm}^3 = 3,47 \cdot 10^6 \text{ Bq}$$

Celková výstupná aktivita ^{137}Cs

$$A_{(\gamma)} = 2,25 \cdot 10^6 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 960 \text{ dm}^3 = 2,16 \cdot 10^9 \text{ Bq}$$

Rozdiel celkovej výstupnej a vstupnej aktivity alfa nuklidov

$$\sum A_{(\alpha)} = 3,47 \cdot 10^6 \text{ Bq} - 5,92 \cdot 10^5 \text{ Bq} = 2,88 \cdot 10^6 \text{ Bq}$$

Rozdiel celkovej výstupnej a vstupnej aktivity ^{137}Cs

$$A_{(\gamma)} = 2,16 \cdot 10^9 \text{ Bq} - 2,19 \cdot 10^7 \text{ Bq} = 2,14 \cdot 10^9 \text{ Bq}$$

3.5 Aktivita v pracej vode alkalickej práčky

Hodnoty vstupných a výstupných aktivít rádionuklidov v pracej vode alkalickej práčky sú zobrazené v Tab. 7 a v Tab. 8.

Tab. 7

Vstupné aktivity rádionuklidov v pracej vode alkalickej práčky

Rádionuklid	Merná aktivita [Bq·dm ⁻³]	Objem spalín [dm ³]	Celková aktivita [Bq]
^{241}Am	$2,05 \cdot 10^2$	960	$1,96 \cdot 10^5$
^{238}Pu	20,40	960	$1,96 \cdot 10^4$
$^{239}, ^{240}\text{Pu}$	$2,05 \cdot 10^2$	960	$1,97 \cdot 10^5$
^{137}Cs	$1,13 \cdot 10^5$	960	$1,08 \cdot 10^8$

Celková výstupná aktivita alfa nuklidov

$$\sum A_{(\alpha)} = (2,05 \cdot 10^2 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3} + 20,40 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3} + 2,05 \cdot 10^2 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}) \cdot 960 \text{ dm}^3 = 4,13 \cdot 10^5 \text{ Bq}$$

Celková výstupná aktivita ^{137}Cs

$$A_{(\gamma)} = 1,13 \cdot 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 960 \text{ dm}^3 = 1,08 \cdot 10^8 \text{ Bq}$$

Tab. 8

Výstupné aktivity rádionuklidov v pracej vode alkalickej práčky

Rádionuklid	Merná aktivita [Bq·dm ⁻³]	Objem spalín [dm ³]	Celková aktivita [Bq]
^{241}Am	$2,14 \cdot 10^2$	960	$2,06 \cdot 10^5$
^{238}Pu	21	960	$2,02 \cdot 10^4$
$^{239}, ^{240}\text{Pu}$	$2,14 \cdot 10^2$	960	$2,06 \cdot 10^5$
^{137}Cs	$1,37 \cdot 10^5$	960	$1,32 \cdot 10^8$

Celková výstupná aktivita alfa nuklidov

$$\sum A_{(\alpha)} = (2,14 \cdot 10^2 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3} + 21 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3} + 2,14 \cdot 10^2 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}) \cdot 960 \text{ dm}^3 = 4,31 \cdot 10^5 \text{ Bq}$$

Celková výstupná aktivita ^{137}Cs

$$A_{(\gamma)} = 1,37 \cdot 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 960 \text{ dm}^3 = 1,32 \cdot 10^8 \text{ Bq}$$

Rozdiel celkovej výstupnej a vstupnej aktivity alfa nuklidov

$$\sum A_{(\alpha)} = 4,31 \cdot 10^5 \text{ Bq} - 4,13 \cdot 10^5 \text{ Bq} = 1,80 \cdot 10^4 \text{ Bq}$$

Rozdiel celkovej výstupnej a vstupnej aktivity ^{137}Cs

$$A_{(\gamma)} = 1,32 \cdot 10^8 \text{ Bq} - 1,08 \cdot 10^8 \text{ Bq} = 2,40 \cdot 10^7 \text{ Bq}$$

3.6 Záchyt aktivity v technologických uzloch spalovne

Celková aktivita jednotlivých rádionuklidov je zaznamenaná v Tab. 9. Bola stanovená na základe hmotnostného prírastku nánosu z priestoru dopaľovacej pece a jej prislúchajúcej vstupnej a výstupnej potrubnej trasy.

Tab. 9
Aktivity v technologických uzloch spaľovne

Rádionuklid	Merná aktivita [Bq·kg ⁻¹]	Hmotnosť nánosu [kg]	Celková aktivita [Bq]
²⁴¹ Am	3,06.10 ⁴	15,17	4,64.10 ⁵
²³⁸ Pu	2,87.10 ³	15,17	4,35.10 ⁴
^{239, 240} Pu	2,26.10 ⁴	15,17	3,43.10 ⁵
¹³⁷ Cs	1,59.10 ⁸	15,17	2,41.10 ⁹

Celková aktivita alfa nuklidov

$$\sum A_{(\alpha)} = (3,06 \cdot 10^4 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} + 2,87 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} + 2,26 \cdot 10^4 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}) \cdot 15,17 \text{ kg} = 8,51 \cdot 10^5 \text{ Bq}$$

Celková aktivita ¹³⁷Cs

$$A_{(\gamma)} = 1,59 \cdot 10^8 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 15,17 \text{ kg} = 2,41 \cdot 10^9 \text{ Bq}$$

V Tab. 10 sú zobrazené hodnoty aktivít na výstupe z komína, ktoré sú uvoľňované do ŽP.

Tab. 10
Aktivita na výstupe z ventilačného komína

BSC	$\Sigma A_{(\alpha)}$ [kBq]	$\Sigma A_{(\beta,\gamma)}$ [kBq]
1	1,49	21
2	0,19	7,24

Čerpanie z ročného limitu je určené na základe nameraných hodnôt na výstupe z ventilačného komína a stanovených ročných limitov alfa a gama rádionuklidov.

$$\sum A_{(\alpha)} = \frac{(1,49 \text{ kBq} + 0,19 \text{ kBq})}{8,8 \cdot 10^3 \text{ kBq}} \cdot 100 = 0,019\% \quad \sum A_{(\beta,\gamma)} = \frac{(21 \text{ kBq} + 7,24 \text{ kBq})}{9,4 \cdot 10^5 \text{ kBq}} \cdot 100 = 0,003\%$$

Celkový percentuálny podiel rádionuklidov vo výpustiach je vypočítaný ako podiel jednotlivých aktivít rádionuklidov na výstupe z ventilačného komína a aktivít na vstupe.

$$\sum A_{(\alpha)} = \frac{1,49 \cdot 10^3 \text{ Bq}}{6,77 \cdot 10^6 \text{ Bq}} \cdot 100 = 0,022\% \quad \sum A_{(\beta,\gamma)} = \frac{2,1 \cdot 10^4 \text{ Bq}}{8,46 \cdot 10^9 \text{ Bq}} \cdot 100 = 0,00025\%$$

$$\sum A_{(\alpha)} = \frac{1,90 \cdot 10^2 \text{ Bq}}{6,77 \cdot 10^6 \text{ Bq}} \cdot 100 = 0,0028\% \quad \sum A_{(\beta,\gamma)} = \frac{7,24 \cdot 10^3 \text{ Bq}}{8,46 \cdot 10^9 \text{ Bq}} \cdot 100 = 0,00009\%$$

$$\sum A_{(\alpha)} = \frac{0,022\% + 0,0028\%}{2} = 0,012\% \quad \sum A_{(\beta,\gamma)} = \frac{0,00025\% + 0,00009\%}{2} = 0,00017\%$$

3.7 Záverečná bilancia distribúcie alfa nuklidov a ¹³⁷Cs v systéme spaľovne

V Tab. 11 sú zosumarizované percentuálne hodnoty záchytu alfa nuklidov a ¹³⁷Cs v jednotlivých stupňoch spaľovne, získané na základe prerozdeľovacích koeficientov.

Tab. 11
Bilancia distribúcie alfa nuklidov a ¹³⁷Cs v jednotlivých stupňoch spaľovne

	Záchyt alfa nuklidov [%]	Záchyt ¹³⁷ Cs [%]
Popol	7,4	3,4
Popolček – nánosy na HEPA filtroch	36,8	16,5
Nánosy popola z technologických uzlov	12,6	28,5
Kyslá práčka	42,5	25,2
Alkalická práčka	0,3	0,3
Výpuste	0,012	0,00017
Bilancia distribúcie alfa nuklidov a ¹³⁷Cs [%]	99,6	73,9

Percentuálne hodnoty záchytu alfa nuklidov a ^{137}Cs v jednotlivých stupňoch spaľovne sú vypočítané ako podiel jednotlivých aktivít rádionuklidov na výstupe a aktivít na vstupe spaľovne.

3.8 Chemické zloženie výpustí z komína

Tab. 12 zaznamenáva namerané hodnoty neaktívnych znečistujúcich látok na výstupe z komína objektu spaľovne.

Tab. 12
Plynne emisie vypúšťané z BSC do ovzdušia

Znečistujúce látky	Koncentrácia [mg·m ⁻³]	Limitná hodnota [mg·m ⁻³]	%
HCl	0,0021	30	0,007
HF	0,0016	2	0,08
Hg + Tl	0,0026	0,2	1,3
Cd	0,0006	0,2	0,3
As	0,0086	1	0,86
Ni	0,0043	1	0,43
Cr	0,0006	1	0,06
Co	0,0006	1	0,06
Pb	0,0009	5	0,018
Cu	0,0006	5	0,012
Mn	0,0019	5	0,038

V Tab. 13 sú zaznačené namerané hodnoty oxidov, ktoré sa dostávajú do ovzdušia z komínov BSC.

Tab. 13
Emisie oxidov vypúšťané z BSC do ovzdušia

Oxidy	Koncentrácia [mg·m ⁻³]	Limitná hodnota [mg·m ⁻³]	%
CO	44,05	300	14,68
NO _x	392,29	500	78,46
SO ₂	36,54	100	36,54

Počas realizácie experimentu sa v spaľovni BSC spálilo 1780 kg pevných RAO a 600 dm³ dowthermu. Celkový objem vzdušnej výpusti zo spaľovania RAO zahŕňa výpustu zo vzduchotechniky celého objektu BSC. Z toho vyplýva, že v konečnom dôsledku vyššie uvedené znečistujúce látky vstupujú vo atmosféru v značne zriedenom stave.

Ako vidieť z Tab. 11, rádionuklid ^{137}Cs sa zachytával najmä v technologických uzloch spaľovne. Zachytilo sa tu 28,5 %. Zvyšok sa zachytával v kyslej práčke – 25,2 % a na HEPA filtroch – 16,5 %. Najmenej cézia sa zachytilo v alkalickej práčke, iba 0,3 %. Alfa nuklidy (^{241}Am , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu) sa zachytávali najviac v kyslej práčke a na HEPA filtroch, percentuálne to predstavovalo až 42,5 % a 36,8 %. Najmenej sa ich opäť zachytilo v alkalickej práčke, iba 0,3 %. Z výsledkov vyplýva, že najviac alfa, ale aj gama rádionuklidov sa zachytilo v prednej časti spaľovacieho zariadenia, čo je dané konštrukciou zariadenia a fyzikálnymi podmienkami v samotných peciach. Dominantný záchyt v kyslej práčke je zapríčinený usporiadáním práčiek za sebou. Prvý kontakt úletových častí, ktoré sú nositeľmi alfa a gama aktivity v mokrom prostredí je v prvej kyslej práčke, pretože tam je účinnosť prepierania spalín najvyššia.

Hodnota celkovej aktivity alfa a gama v systéme je súčtom všetkých parciálnych aktivít systému spaľovne (Tab. 11). Sumárna alfa aktivita v jednotlivých stupňoch spaľovne po scítaní bola rovná 99,6 % a pre ^{137}Cs sa hodnota rovnala 73,9 %. Predpokladáme, že nízka percentuálna hodnota v prípade ^{137}Cs mohla byť spôsobená rozptýlenou aktivitou v prostredí celého systému spaľovne. Jedná sa o čiastočky, ktoré boli zachytené napr. vo výmurovke hlavnej a dopaľovacej pece alebo v iných častiach technologických zariadení spaľovne. Chýbajúca aktivita môže zohľadňovať aj neistoty merania aktivity.

Z nameraných hodnôt aktivít rádionuklidov na výstupe a stanovených hodnôt ročných limitov bolo určené čerpanie z ročného limitu - predstavovalo nízke hodnoty v prípade alfa aj gama rádionuklidov (alfa rádionuklidy 0,019 %, gama rádionuklidy 0,003 %). Hodnota ročných výpustí pre aerosóly a zmes dlhožijúcich rádionuklidov β,γ predstavuje aktivitu $9,4 \times 10^7 \text{ Bq} \cdot \text{rok}^{-1}$, pre zmes nuklidov α $8,8 \times 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{rok}^{-1}$ a pre ^{90}Sr a ^{89}Sr to je $2,8 \times 10^6 \text{ Bq} \cdot \text{rok}^{-1}$. Ročné limity stanovené ÚJD SR sú záväzné a nemali by byť prekročené.

Z komínov BSC sa do atmosféry nevypúšťali len rádionuklidy, ale aj rôzne neaktívne znečisťujúce látky. Porovnaním hodnôt uvedených v Tab. 12 a Tab. 13 možno usudzovať že do ovzdušia boli vo väčšej miere vypúšťané oxidy. Ostatné znečisťujúce látky – ľahké kovy, HCl a HF sa dostávali z komína do ovzdušia len vo veľmi nízkych množstvach voči limitným hodnotám. V najväčších koncentráciách sa do ovzdušia dostávali oxid dusíka, najmä NOx. Ich priemerná koncentrácia vypúšťaná do atmosféry predstavovala až $392,29 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, čo percentuálne vyjadrené predstavuje 78,46 % ročného limitu. CO a SO₂ sa dostávali z komína v nízkych koncentráciách oproti limitným hodnotám. Priemerná hodnota koncentrácie pre CO bola $44,05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, prepočtom na percentá 14,68 %. a pre SO₂ bola koncentrácia $36,54 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, percentuálne teda 36,54 % ročného limitu. Ľahké kovy, HCl a HF sa vypúšťali len v stopových koncentráciách vzhl'adom na limitné hodnoty.

4 ZÁVER

Spaľovanie odpadov, vrátane RAO má niekoľko výhod i nevýhod. Medzi výhody patrí redukcia odpadov, detoxikácia – najmä horľavých karcinogénov a toxickej organických látok, zníženie (zmiernenie) vplyvu na ŽP, energetické využitie niektorých vedľajších produktov palív. Nevýhodou je vysoká cena, pretože spaľovanie je nákladné spracovanie odpadu, prevádzkové a technické problémy (zanesenie filtrov, korózie jednotlivých zariadení), únik emisií do ovzdušia (NO_x, SO₂, CO, toxické a škodlivé látky).^{4,5}

Na základe dostupných materiálov boli vykonané analýzy a bilancie distribúcie aktivity v procese spaľovania RAO v BSC. Boli stanovené prerozdeľovacie koeficienty, čím sa získali percentuálne hodnoty záchytu aktivity v jednotlivých stupňoch spaľovne (popol, práčky, filtre, výpusty). Najviac ^{137}Cs sa zachytilo v technologických uzloch spaľovne (28,5 %) a naopak alfa rádionuklidy sa zachytili najmä v kyslej práčke (42,5 %). Najmenej sledovaných rádionuklidov sa zachytilo v alkalickej práčke – v obidvoch prípadoch iba 0,3 %. Bilancia distribúcie sumárnej alfa aktivity v jednotlivých stupňoch spaľovne po prepočte bola rovná 99,6 % a pre ^{137}Cs sa hodnota rovnala 73,9 %. Zo záverečnej bilancie distribúcie rádionuklidov vyplýva, že proces čistenia spalín prebiehal dostatočne účinne, pretože aktivity rádionuklidov, ktoré sa vypúšťali do atmosféry z ventilačného komína predstavovali takmer zanedbateľné hodnoty.

BSC monitoruje aj neaktívne výpuste z komínov ktoré majú nasledovné zloženie: CO, SO₂, NO_x, HCl, HF, Cd, Tl, Hg, As, Ni, Cr, Co, Cu, Pb, Mn a rádionuklidy.

Poděkovanie Autori dăkujú RNDr. R. Jakubcovi a Ing. R. Stražovcovi za poskytnuté údaje a cenné rady, bez ktorých by príspevok nebolo možné spracovať a hlavne pracovníkom BSC, ktorí jednotlivé merania potrebné k výpočtom, realizovali.

LITERATÚRA

1. *Rozdelenie RAO*. [online]. [cit. 2013-12-20]. Dostupné na internete: <<http://www.javy.sk/sk/informacny-servis/dolezite-pojmy/rozdelenie-rao>>.
2. *Vyhľaska Úradu jadrového dozoru Slovenskej republiky č. 30/2012 Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o požiadavkách pri nakladaní s jadrovými materiálmi, rádioaktívnymi odpadmi a vyhoretným jadrovým palivom*.
3. *Bezpečné vyrádovanie jadrových elektrární: Nakladanie s RAO a vyhoretným palivom*. Project BG/04/B/F/PP-166005, Programme “Leonardo da Vinci”. [online]. [cit. 2013-12-20]. Dostupné na internete: http://81.161.242.159/npp/files/downloads/courses/course3/slovak/C3_RAOandSF_SVK.pdf
4. NIESSEN, W. R.: *Combustion and Incineration Processes*. 3. vyd. New York : Marcel Dekker, 2002. 696 s. ISBN 0-8247-0629-3.
5. JAKUBEC, R.: *Spaľovanie*. [Elektronická pošta]. [cit. 2014-01-16]. Osobná komunikácia.
6. NEČAS, V., ĎURČEK, E.: *RAO a likvidácia JE*. Učebný text pre postgraduálne rekonvalescentné štúdium: „Bezpečnostné aspekty prevádzky jadrových zariadení“. Bratislava : Fakulta elektrotechniky a informatiky STU, 2007. 118 s.
7. *Národná správa Slovenskej republiky spracovaná v zmysle dohovoru o jadrovej bezpečnosti*. [online]. Jún 2013. [cit. 2014-02-06]. Dostupné na internete: <<http://www.ujd.gov.sk/files/NS.pdf>>.
8. *Národný jadrový fond na vyrádovanie jadrových zariadení a na nakladanie s vyhoretným jadrovým palivom a rádioaktívnymi odpadmi : Stratégia záverečnej časti mierového využívania jadrovej energie v SR*. [online]. 25.10.2012. [cit. 2014-01-28]. Dostupné na internete: <<http://www.economy.gov.sk/strategia-zaverecnej-casti-mieroveho-vyuuzivania-jadrovej-energie-v-slovenskej-republike/127873s>>.
9. *Národná správa Slovenskej republiky spracovaná v zmysle spoločného dohovoru o bezpečnosti nakladania s vyhoretným palivom a o bezpečnosti nakladania s rádioaktívnym odpadom*. [online]. Apríl 2003. [cit. 2014-01-26]. Dostupné na internete: <http://www.ujd.gov.sk/files/ns/NS_april2003.pdf>.
10. FRANKOVSKÁ, J. et al.: *Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží*. Bratislava : Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, 2010. 360 s. ISBN 978-80-89343-39-3.
11. TOMÍK, L., TATRANSKÝ, P.: Návrh limitných podmienok pre spaľovňu rádioaktívnych odpadov bohunického spracovateľského centra. Technická správa. [interné materiály].

DISTRIBUTION OF RADIONUCLIDES IN RADIOACTIVE WASTE INCINERATOR

ABSTRACT: This article deals with the distribution of radionuclides in a radioactive waste incinerator. We focused on the activity of alpha and gamma radionuclides in input and output components of the incinerator. In our experiment, we found out at what temperature of incinerator individual radionuclides are captured. Based on these values, we know the final statement on the distribution of monitored radionuclides – ^{241}Am , ^{238}Pu , $^{239},^{240}\text{Pu}$, ^{137}Cs . Discharges of alpha and gamma radionuclides amounted to very low percentages into the air from BSC chimneys which can be regarded as negligible. With incineration of radioactive waste, radioactive discharges and inactive pollutants were created. The largest concentrations discharged into the atmosphere were nitrogen oxides, but on the other hand SO_2 in the smallest concentrations. Other pollutants – heavy metals, HCl and HF were discharged only at trace concentrations.

KEYWORDS: radioactive waste; BSC; combustion; radionuclides

VYHĽADÁVANIE DAKTYLOSKOPICKÝCH STÔP CHEMICKÝMI A FYZIKÁLNO-CHEMICKÝMI METÓDAMI

Ján Karabellý

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Vyhľadávanie latentných (voľným okom neviditeľných) stôp je veľmi dôležitým článkom v procese vyšetrovania. Pokiaľ sa jedná o stopy vedúce k individuálnej identifikácii, je možné pomocou nových metód objasniť presný dej, ktorý sa odohral na mieste činu. Kriminalistická prax využíva v čoraz väčšej miere nové poznatky z oblasti chémie. Novými chemickými a fyzikálno-chemickými metódami je možné identifikovať pôvodcu sporných stôp a na tomto základe objasniť priebeh trestných činov.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: kriminalistické stopy; papilárne línie; sublimácia; kyanoakrylátové pary; daktyloskopická fólia; vyšetrovanie miesta činu

1 ÚVOD

Kriminalistické stopy na mieste činu predstavujú významný faktor pre proces poznania vyšetrovanej udalosti. Hovoria o skutku, ktorý sa odohral a doplňujú obraz o priebehu činnosti páchateľa a iných osôb na mieste činu. Vyhľadávanie, zaistovanie a analýza stôp z miesta činu sú dôležité pre identifikáciu pôvodcu týchto stôp.

Pre vyhľadanie, zaistenie a následnú analýzu latentných stôp sa využívajú rôzne chemické resp. fyzikálno-chemické reakcie. Medzi jednu skupinu takýchto stôp patria aj latentné daktyloskopické stopy. Jedná sa najmä o odtlačky prstov a dlaní. Odtlačky sú vytvorené kontaktom prstov alebo dlane s povrhom, na ktorom zostane zvyšok ľudského potu a nečistôt.

Zloženie potu tvorí z 98-99 % voda, zvyšok obsahuje K, Na, Ca, Mg, Cl, aminokyseliny a kyselinu mliečnu. Pri voľbe metódy na zviditeľnenie latentných stôp je nutné vziať do úvahy druh stopy, pôvodcu stopy a predpokladaný vek stopy. Pokožka na povrchu prstov a dlaní vytvára tzv. papilárne línie, ktoré sú individuálne pre každého jedinca.



Obr. 1 Papilárne línie na prste

2 METÓDY

Medzi chemické metódy zviditeľnenia latentných daktyloskopických stôp patrí použitie dusičnanu strieborného (AgNO_3) a ninhydrínu. K vyvolaniu daktyloskopických stôp na papieri sa používa 10 %-ný roztok dusičnanu strieborného.

Podstata zviditeľnenia stopy spočíva v reakcii dusičnanu strieborného s chloridmi nachádzajúcimi sa v pote. Výsledkom je biela zlúčenina AgCl , ktorý na svetle v mieste, kde sú zvyšky potu, zmení na čiernu farbu. Tým sa vyvolá kresba papilárnych línií.¹⁻³



Obr. 2 Kresba papilárnych línii na dlaniach rúk

Na zviditeľnenie daktyloskopických stôp na papieri je možné použiť aj ninhydrín. Ten reaguje s aminokyselinami, ktoré sú súčasťou potu.



Obr. 3 Vykreslenie papilárnych línii prsta použitím ninhydrínu

Často je potrebne skúmať prítomnosť daktyloskopických stôp aj na iných povrchoch než na papieri. Pre tieto materiály je vhodná fyzikálno-chemická metóda, založená na využití párov jódumu.

Podstata uvedenej metódy spočíva v tom, že jód sublimuje zo skupenstva pevného do skupenstva plynného a tieto páry sa zachytávajú na miestach kontaktu papilárnych línii s povrchom.

Z nových fyzikálno-chemických metód je využívaný prostriedok jód – striebro, ktorý rieši fixáciu odtlačkov na rovnom hladkom povrchu. Leštená strieborná doštička sa priloží na odtlačok vyvolaný jódovými parami a potom sa vystaví intenzívnomu svetlu. Odtlačok na doštičke je stály, tmavohnedej až hnedočiernej farby.

Do policajnej praxe bola zavedená aj metóda využívajúca k zviditeľneniu daktyloskopických stôp kyanoakrylátové pary. Tieto úplne dokonale vyvolávajú latentné daktyloskopické stopy. Veľkou výhodou tejto metódy je skutočnosť, že táto metóda vyvoláva latentné stopy na všetkých možných materiáloch.

Zvlášť výhodné je využitie tejto metódy na plastických hmotách, na zbraniach, streľive, galvanizovaných kovoch, na dreve a podobne. Vyvolaný odtlačok je biely, pevný a vcelku stály. Zaistenie stopy sa uskutočňuje najmä fotograficky. V súčasnej dobe je táto metóda využívaná tak v laboratóriách ako aj v teréne.

Na princípe tejto metódy sa využíva aj tzv. „Kyanová palička“. Je to výrobok v tvare valca, ktorý obsahuje nádržku na kvapalný bután, horák a výmenné zásobníky obsahujúce kyanoakrylátové zlúčeniny. Teplom horáku sa zo zásobníkov uvoľňujú kyanoakrylátové pary, ktoré môžu pôsobiť na vyšetrované miesto ako v interiéri tak aj v exteriéri.



Obr. 4 Ukážka papilárnych línií prsta na papieri po aplikácii kyanoakrylátových pár

Ďalšou metódou na zviditeľňovanie latentných daktyloskopických stôp je metóda laserová. Metóda spočíva v ožiareni predmetu argónovým laserom, pri ktorom dochádza k luminiscencii odparovaného potu (predovšetkým bielkovín a ich ich degradačných produktoch). Nevýhodou tejto metódy je vysoký výkon laseru, ktorý môže viest' k poškodeniu materiálu.

Z týchto dôvodov sa využíva predpríprava skúmaného materiálu rôznymi organickými farbivami a inými látkami. Predpríprava vedie k tomu, že k luminiscencii dochádza už pri podstatne nižšom výkone laseru a nebezpečenstvo poškodenia skúmaného materiálu. Výhodou tejto metódy je skutočnosť, že takto možno vyhľadávať daktyloskopické stopy na rôznych objektoch, ktoré sa odlišujú svojou veľkosťou. Príkladom využitia tejto metódy je vyhľadávanie daktyloskopických stôp na automobiloch.

Po vyhľadaní daktyloskopických stôp je potrebné ich zaistenie. Viditeľné, alebo už zviditeľnené daktyloskopické stopy sa zaistujú in natura, na daktyloskopickú fóliu, fotograficky, alebo odlievaním.

In natura sa zaistujú stopy, ktoré je možné, včetne ich nosiča, odobrať a odoslať na skúmanie (zbrane, listiny, nástroje a pod.).

Na daktyloskopickú fóliu sa zaistujú stopy, ktoré boli zviditeľnené daktyloskopickými práškami. Daktyloskopická fólia je tvorená vlhkou vrstvou želatíny, nanesenej na podklad z papiera alebo plastickej hmoty, prípadne textílie. Táto vrstva je prekrytá snímateľnou priečladou, diofánovou fóliou. Podklad fólie je buď čierny alebo biely, alebo ide o priečladnú plastickú hmotu.

Nevýhodou zaistovania stôp na daktyloskopickú fóliu je to, že tento postup nie je možné opakovat' a ak zaistenie nie je dôkladne urobené, stopa je zničená a nepoužiteľná na identifikáciu.

Fotograficky sa zaistujú stopy zviditeľnené daktyloskopickými práškami, laserom a kyanoakrylátovými parami. Týmto spôsobom sa zaistujú aj stopy viditeľné.

Odlievaním sa zaistujú predovšetkým plastické stopy, ktoré sa nedajú odfotografovať. Starší spôsob využíval odlievanie sadrou, ktorá však bola iba obmedzene použiteľná.

Pri novšom spôsobe sa využívajú rôzne silikónové kaučuky. Silikónová pasta sa nanáša na skúmaný predmet a dochádza k vulkanizácii silikónového kaučuku. Tento proces trvá cca 30 – 60 minút. Po tejto dobe tvorí silikónová pasta pevnú pružnú hmotu s odtlačkom stopy.

3 ZÁVER

Pri vyhľadávaní latentných stôp je treba logicky uvažovať, ktorých predmetov sa páchatel mohol, alebo dokonca musel dotknúť a zanechal na nich stopu. Na takto vytypovaných miestach sa následne overuje možná prítomnosť latentných stôp vedúcich k objasneniu dej na mieste činu.

Miesto činu je teda začiatkom kriminalistického skúmania. Kriminalistická teória striktne definuje kto a za akých podmienok sa môže na mieste činu pohybovať. Ideálna je situácia, keď miesto činu zostáva až do príchodu polície nezmenené a teda nevznikli žiadne kriminalisticky nežiaduce zmeny.

LITERATÚRA

1. STRAUS, J., SUCHÁNEK, V., PORADA, V.: Vyhľadávaní a zajišťování kriminalistických stop na místě činu. *Sborník bezpečnostní teorie a praxe*, č. 1, 2005.
2. PORADA, V. et al.: *Kriminalistika*. Brno : CERM, 2001.
3. SUCHÁNEK, J.: *Vyhľadávaní a zajišťování stop*. Praha : PA ČR, 2004, s. 15-23.

SEARCHING FOR FINGERPRINT TRACES BY MEANS OF CHEMICAL AND PHYSICO-CHEMICAL METHODS

ABSTRACT: Forensic uses new chemical and physicochemical methods for finding latent tracks. Races help to clarify the plot at the scene. Among the most important in explaining the crime include search for tracks that lead to individual identification. Search latent fingerprint traces leading to the discovery of the offender. New methods for finding traces are useful in the laboratory and in the field.

KEY WORDS: forensic traces; search for tracks; latent tracks; visibility tracks; sublimation; cyanoacrylate vapor; fingerprint film; reinsurance feet; detecting crimes

ŠTÚDIUM IZOTOPOVÝCH EFEKTOV NA VIBRÁCIE MALÝCH MOLEKÚL

Denisa Suchá a Miroslav Medved'

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Vplyv zmeny hmotnosti jadier na vibračné frekvencie a intenzitu vibračných píkov pre molekuly H₂O a NH₃, bol študovaný pomocou teórie funkcionálnej hustoty (density functional theory, DFT) a súria korelačne konzistentných báz atómových funkcií cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVTZ a aug-cc-pVQZ. Výsledky sú porovnané s experimentálne nameranými spektrami a s teoreticky vypočítanými hodnotami iných autorov. Výsledky ukazujú, že najmenší izotopový efekt na vibračné spektrá majú centrálne atómy molekúl. Zmeny vo vibračných spektrach závisia od počtu substituovaných izotopov a tiež od hmotnosti izotopov. Zmeny izotopového zloženia spôsobujú zmeny v intenzite niektorých píkov v infračervenom a Ramanovom spektre. Výpočty boli vykonané použitím programu Gaussian09.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: vibračné spektrá, izotopové efekty, IR a Ramanova spektroskopia, voda, amoniak

1 ÚVOD

Možnosť merania vibračných spektier a ich úzky súvis so štruktúrou molekúl sú užitočné nie len v chémii, ale aj v iných vedných odboroch – napr. v geochémii, meteorológií, oceánografii a paleontológií.¹⁻³ Vibračné spektrá, či už infračervené (IR) alebo Ramanove, je možné získať priamo v laboratóriu experimentálnymi meraniami alebo tiež teoretickými výpočtami pomocou počítačových programov. Pomocou vibračných spektier je možné určiť zloženie, štruktúru a mnohé ďalšie vlastnosti sledovaných molekúl.

Metódy vibračnej spektroskopie sa začali úspešne uplatňovať hlavne v oblasti analytickej a organickej chémie koncom prvej polovice minulého storočia. Z hľadiska princípu interakcie IR žiarenia s látkou rozlišujeme IR a Ramanovu spektroskopiu. V dobe nástupu IR spektroskopie bola Ramanova spektroskopia zatlačená do úzadia hlavne z experimentálnych dôvodov (o.i. dlhé expozičné doby pri kvapalinách, nemožnosť merania pevných látok). Po zavedení laserových zdrojov v 60-tych rokoch došlo k vyrovnaniu a dnes sú obe metódy rovnocenné, naviac v mnohých aspektoch komplementárne.⁴

Vibračná spektroskopia sa používa k štúdiu širokej škály rôznych typov vzoriek. Vzorky môžu byť skúmané v širokom rozsahu teplôt a rôznom skupenstve. Vibračná spektroskopia má veľmi širokú škálu aplikácií a poskytuje riešenia pre celý rad analytických problémov.⁵⁻⁸

Hoci niektoré vibrácie môžu byť aktívne v Ramanovej aj IR spektroskopii, tieto dva typy vznikajú z rôznych procesov a riadia sa rôznymi výberovými pravidlami. IR aj Ramanova spektroskopia zahŕňa štúdium interakcie žiarenia s molekulovými vibráciami, ale líšia sa v spôsobe, akým energia fotónu prechádza na molekulu zmenou jeho vibračného stavu.

IR spektroskopia patrí medzi absorpčné spektrálne metódy a meria prechody medzi hladinami vibračnej energie molekúl v dôsledku absorpcie IR žiarenia. Molekula pohlcuje len také kvantum žiarenia, ktorého energia sa rovná energetickému rozdielu dvoch vibračných, resp. rotačno-vibračných hladín molekuly. Ďalšie podmienky obmedzujúce absorpciu vyplývajú zo symetrie častic a symetrie vibrácií (výberové pravidlá). K tomu, aby energia z fotónu prešla na molekulu prostredníctvom absorpcie, musí molekulová vibrácia spôsobiť zmenu dipólového momentu molekuly. Inými slovami, len také molekuly, ktorým sa pri vibráciách mení dipólový moment, sú aktívne v IR oblasti. Napríklad vibrácie homonukleárnych dvojatómových molekúl sú neaktívne, pretože pri nich dipólový moment zostáva nulový, bez ohľadu na dĺžku väzby.

Podstatou Ramanovej spektroskopie je kombinačný rozptyl žiarenia. Pôvodne sa používalo viditeľné a ultrafialové žiarenie, v súčasnosti sa využíva aj žiarenie z blízkej IR oblasti.

V experimentálnom usporiadani dopadajúci monochromatický lúč prechádza vzorkou a meria sa žiarenie rozptýlené v smere kolmom na smer primárnych lúčov. Ramanov kombinačný rozptyl nastáva pri prechode žiarenia molekulou, ktorá je schopná pri vibrácii meniť svoju polarizovateľnosť. Pri nepružnej zrážke fotónu s časticou dôjde k zmene vibračného stavu častice a fotón, ktorý sa od častice odrazí, zväčší alebo zmenší svoju energiu. Táto vymenaná energia je kvantovaná. Podstatou Ramanovho žiarenia sú teda fotóny rozptýlené pri nepružných zrážkach.

V prípade, že frekvencia dopadajúceho žiarenia je vyššia ako frekvencia žiarenia, ktoré vytvoria rozptýlené fotóny, ide o Stokesove žiarenie. Vtedy sa molekula dostane na vyššiu vibračnú hladinu a fotón má energiu zníženú o rozdiel energií vibračných hladín. Sú možné aj nepružné zrážky molekuly, ktoré sú na vyššej vibračnej hladine. Vtedy vzniká anti-Stokesove žiarenie. Dopadajúce fotóny získajú energiu od vzbudených molekúl, objaví sa žiarenie s vyššou frekvenciou a molekula sa dostane do základného stavu. Táto interakcia je menej častá, keďže väčšina molekúl je pri laboratórnej teplote v základnom vibračnom stave. Časť žiarenia rozptýlená bez zmeny frekvencie sa označuje ako Rayleighov rozptyl. Ramanove píky sú symetricky rozložené okolo čiary Rayleighovo rozptylu. Využívajú sa hlavne Stokesove píky, pretože anti-Stokesove píky sú málo intenzívne.⁶⁻⁸

Pri vzniku vibračných Ramanových píkov sa mení aj rotačný stav molekuly, preto má každý pík svoju štruktúru a skladá sa z vetiev tak ako vibračno-rotačný pás v infračervenej spektroskopii.

Z hľadiska energie vibračno-rotačných stavov častíc podáva Ramanove spektrum rovnakú informáciu ako spektrum infračervené. Pretože sú však výberové pravidlá oboch spektier odlišné, spektrá sa čiastočne alebo úplne dopĺňajú. U častíc so stredom symetrie sú obe spektrá dokonale komplementárne. Ďalej sú rozdiely v intenzitách jednotlivých pásov, ktoré informujú o polarite, resp. polarizovateľnosti väzieb a častíc.

Pretože vibračné energetické hladiny sú pre každú molekulu jedinečné, IR a Ramanove spektrá poskytujú „odtlačok prsta“ konkrétnej molekuly. Frekvencie týchto molekulárnych vibrácií závisia od hmotnosti atómov, ich geometrického usporiadania a sile ich chemických väzieb. Spektrá poskytujú informácie o molekulovej štruktúre, dynamike a ich okolí.

Pre správnu interpretáciu najmä zložitejších nameraných spektier sa v súčasnosti často používa teoretický aparát počítačovej chémie. Pre spoľahlivé priradenie jednotlivých píkov vo vibračnom spektre danej látky je nevyhnutné používať overené kvalitné metódy. Najpoužívanejšie kvantovochemické metódy môžeme rozdeliť na dve základné skupiny. Prvú skupinu tvoria metódy používajúce na opis systému vlnovú funkciu, druhú skupinu metódy založené na teórii funkcionálu elektrónovej hustoty (angl. *Density Functional Theory*, DFT).^{9,10} V rámci každej skupiny môžeme výpočtové metódy hierarchicky zoradiť podľa kvality a výpočtovej náročnosti. V našej práci používame metódu B3LYP, ktorá patrí medzi tzv. hybridné DFT metódy.

Sledovanie vplyvu izotopových efektov na vibračné spektrá je často využívané v geochémii pri určovaní zloženia a štruktúry rôznych minerálov.^{1,11} Minerály sa v prírode nevyskytujú len čisté, ale tvoria aj zmesi, či už sú to zmesi rôznych zlúčenín, alebo zmesi viacerých kryštálových štruktúr jednej zlúčeniny. Poznanie vibračných spektier minerálov je veľmi prínosné pri určení, akú časť zmesi tvorí zlúčenina v takej alebo v inej kryštálovej štruktúre. Zlúčeniny tvoriace zmes neobsahujú vždy rovnaké zastúpenie izotopov. Mat' pri identifikovaní minerálu k dispozícii teoreticky vypočítané spektrá zlúčenín s rôznym zastúpením izotopov je veľmi výhodné. S pomocou takýchto spektier zlúčenín, ktoré nie sú v prírode bežné, je určenie zloženia a iných vlastností látky oveľa spoľahlivejšie.

Viacero experimentálnych aj teoretických prác^{1,11,12} sa zaobráva izotopovým zložením látok. Častokrát sa vibračné vlnočty rôznych izotopov prepočítavajú na izotopové pomery. Najbežnejšie sú ¹⁸O/¹⁶O, ²H/¹H, ¹³C/¹²C, ¹⁵N/¹⁴N. Na tieto izotopy, rozlične zastúpené vo vybraných modelových molekulových systémoch, a ich vplyv na vibrácie je zameraná aj táto práca. Získané výsledky sú porovnané s experimentálnymi hodnotami a teoretickými predpoveďami iných autorov.

2 METÓDY

2.1 Vibrácie molekúl a izotopové efekty

Základný model, ktorý opisuje vibračný pohyb molekuly je harmonický oscilátor.⁸ Za harmonický oscilátor sa dá považovať aj dvojatómová molekula. Vibračný pohyb takejto molekuly možno modelovať ako vibráciu dvoch častíc s hmotnosťami m_1 a m_2 , ktoré sú spojené pružinou so silovou konštantou vibrácie k . Do rovnovážnej polohy vracia atomy sila, ktorá je úmerná výchylke atómov.

$$F = -k \cdot (R_x - R_0) = -k \cdot q \quad (1)$$

Potenciálna energia systému je kvadratickou funkciou výchylky q :

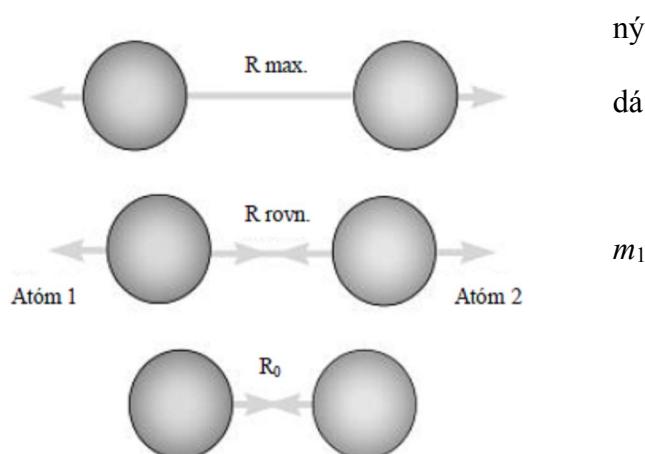
$$V = - \int_0^q F dq = \int_0^q k q dq = \frac{1}{2} k q^2 \quad (2)$$

Závislosť potenciálnej energie od medzijadrovej vzdialenosť má teda tvar symetrickej paraboly s minimom pri rovnovážnej vzdialenosťi atómov R_0 . Mierou zakrivenia potenciálnej energie v blízkosti rovnovážnej dĺžky väzby pri predĺžení väzby je silová konštantá. Veľmi zužujúcej sa potenciálovej jame (v okolí minima ostro zakrivenej) zodpovedá veľká hodnota silovej konštanty. V prípade malej hodnoty k , krivka potenciálnej energie je plytká a široká. Toto je model lineárneho harmonického oscilátora a jeho harmonický pohyb má vlnočet:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

Vlnočet vibrácie väzby klesá so zväčšujúcou sa hmotnosťou atómov a rastie so vzrástajúcou silou väzby. Veličina μ je redukovaná (efektívna) hmotnosť vibrujúcich atómov a je definovaná vztahmi:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \text{ resp. } \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (4)$$



Obr. 1 Model vibrácie dvojatómovej molekuly

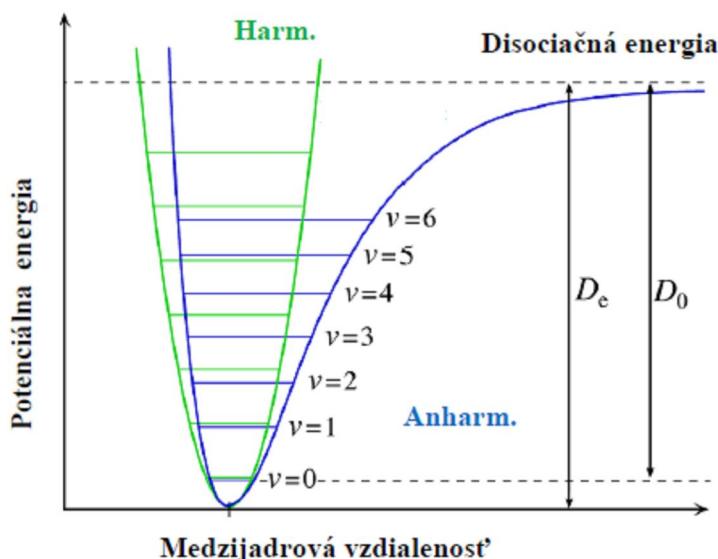
Ak je jeden atóm veľmi ťažký, redukovaná hmotnosť sa približne rovná hmotnosti ľahšieho atómu. Vibrácia je vtedy v dobrom priblížení pohybom ľahšieho atómu voči stacionárному ťažiemu atómu.

Energiu vibračného pohybu udáva vzťah:

$$E_v = h \cdot c \tilde{v} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (5)$$

kde v je vibračné kvantové číslo, \tilde{v} je vlnočet vibrácie molekuly.

Pri vyšších excitačných energiách nie je parabolická aproximácia výhodnejšia a v blízkosti disociačnej limity je úplne chybná (nedovoľuje disociáciu väzby). Anharmonický oscilátor poskytuje realistickejší model, pričom odchýlka od harmonického kmitania sa zväčšuje so zväčšujúcim sa vibračným kvantovým číslom. Pohyb je anharmonický v takom zmysle, že vratná sila nie je priamo úmerná výchylke. Energetické hladiny sú pri vyšších excitačných stavoch od seba menej vzdialené vďaka faktu, že skutočná krvka nie je tak „obmedzujúca“ ako parabola (obr. 2).



Obr. 2 Porovnanie anharmonického a harmonického oscilátora, energia D_0 je potrebná k prerušeniu väzby, D_e disociačná energia, prechod pri $v = 0$.

Zmena potenciálnej energie s posunom v blízkosti minima pripomína parabolu, no na rozdiel od paraboly pri veľkých výchylkách povoľuje disociáciu. Disociačná energia sa rovná súčtu rozdielov energií medzi vibračnými hladinami až po disociačnú limitu.

V prípade harmonického oscilátora sú dovolené len prechody na susedné hladiny (tzv. fundamentálne prechody, $\Delta v = \pm 1$). Pre anharmonický oscilátor sú povolené všetky hodnoty Δv . Prechody s $\Delta v > 1$ sú menej pravdepodobné, ak je anharmonicita len nepatrňa. Tým sa vysvetluje výskyt dodatočných absorpčných čiar, ktoré patria vyšším harmonickým frekvenciám (overtóny). Tieto frekvencie sú približne celočíselným násobkom základnej frekvencie. V skutočnosti sú o niečo menšie kvôli približovaniu energetických hladín pri vyšších vibračných kvantových číslach. Overtóny vznikajú, pretože výberové pravidlo je odvodnené na základe harmonického oscilátora a pre anharmonické vibrácie platí len približne. Prechody do vyšších vibračných stavov sú však ďaleko menej pravdepodobné ako fundamentálne, a preto sú oveľa slabšej intenzity.

Vzťah pre energiu korigovaný na anharmonicitu má tvar:

$$E_v = h\nu_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - h\chi_e \nu_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (6)$$

kde parameter χ_e sa označuje ako konštanta anharmonicity a $\chi_e \nu_e$ vyjadruje veľkosť anharmonicity.

Zohľadnenie anharmonicity pri riešení Schrödingerovej rovnice pre vibračný pohyb viacatómových molekúl nie je jednoduché, preto sa na korigovanie vlnočtov harmonických vibrácií často používajú škálovacie faktory,¹³ ktoré boli získané pre danú kombináciu metódy a bázy fitovaním experimentálnych údajov (Tab. 1).

Tab. 1

Vibračné škálovacie faktory pre metódu DFT, B3LYP a vybrané bázy.

Metóda	Báza	Škálovací faktor ¹³
DFT, B3LYP	cc-pVTZ	0,965
DFT, B3LYP	cc-pVQZ	0,969
DFT, B3LYP	aug-cc-pVTZ	0,968
DFT, B3LYP	aug-cc-pVQZ	0,969

Pre dvojatómové molekuly existuje len jeden vibračný mód, ktorým je naťahovanie väzby. Viacatómovú molekulu je možné opísť ako sústavu hmotných bodov, ktoré sú viazané chemickými väzbami. Ich vibrácie sa dajú opísť ako súčet jednoduchých harmonických pohybov, tzv. normálnych vibrácií. Pri takýchto vibráciách atómy v molekule vibrujú v rovnakej fáze a s rovnakou frekvenciou, ale kmitajú s rozdielnymi amplitúdami. Vibrácie sú charakterizované frekvenciou, smerom a veľkosťou výchylky atómov, ale ďažisko molekuly nevibruje. Normálne vibrácie sú ortogonálne, takže zmena jednej normálnej vibrácie neovplyvňuje ostatné vibračné módy.⁸

S normálnou vibráciou častice môže byť spojená periodická zmena dipólového momentu častice, ktorá vedie k absorpcii IR žiarenia. Veľkosť absorpcie závisí jednak od druhu dopadajúceho žiarenia, jednak od smeru jeho polarizácie. V plynnom alebo kvapalnom stave sa tento efekt neprejavuje v dôsledku náhodne orientovaných častic v priestore. V kryštáloch je však orientácia všetkých ekvivalentných častic rovnaká a efekt je experimentálne merateľný.

Intenzita absorpčných pásov v infračervenom spektre je úmerná štvorcu zmeny dipólového momentu. Všeobecne platí, že vibráciám značne polárnych väzieb odpovedajú silné, vibráciám nepolárnych väzieb naopak slabé infračervené absorpčné pásy. Pásy asymetrických valenčných vibrácií majú značne väčšiu intenzitu ako pásy symetrických vibrácií. Pomerne intenzívne sú tiež pásy deformačných vibrácií.

Ukazuje sa, že intenzity pásov vibrácií priradených k určitému atómovému zoskupeniu v molekule sú podstatne citlivejšie na vplyv ostatných skupín než poloha pásu. Táto závislosť intenzít na ostatných skupinách sa prejavuje zmenami intenzít aj pri izotopovej substitúcii.

Intenzita Ramanových čiar je úmerná štvorcu polarizovateľnosti molekuly. Vibráciám značne polárnych väzieb prislúchajú slabé, vibráciám nepolárnych väzieb naopak intenzívne

Ramanove čiary. Často sa dá pozorovať, že čím intenzívnejší je pás v Ramanovom spektre, tým je slabší v IR spektre.

V mnohých prípadoch je možné empiricky sa presvedčiť o type molekulových vibrácií alebo o správnosti priradenia pásov vo vibračných spektrach porovnaním spektra molekuly a jeho izotopicky substituovaného analógu. V niektorých prípadoch sa dajú takto separovať prekrývajúce sa pásy.

Všeobecný vzťah pre frekvenciu pri ľubovoľnej izotopickej substitúcii odvodili Teller a Redlich. Podľa ich produktového pravidla platí:

$$\prod_{k=1}^{3N-6} \frac{v'_k}{v_k} = \prod_{i=1}^{3N} \left(\frac{m_i}{m'_i} \right)^{1/2} \left(\frac{M'}{M} \right)^{3/2} \left(\frac{I'_x I'_y I'_z}{I_x I_y I_z} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Kde v je vlnočet, m_i – atómová hmotnosť, M – molekulová hmotnosť a I – momenty zotrvačnosti molekuly voči jednotlivým osiam (veličiny s čiarou patria izotopickým analógom).⁴

2.2 DFT metóda

Hlavným cieľom DFT metódy je poskytnúť presné výsledky pri výrazne menšom výpočtovom úsilí než pri klasických metódach založených na vlnovej funkcií. Pri DFT metóde je vlnová funkcia nahradená elektrónovou hustotou, ktorá je závislá len na troch priestorových súradničiach, je reálna a zodpovedá merateľnej veličine. Vlnová funkcia aj elektrónová hustota sú funkcie súradníckej elektrónov. Energia závislá na vlnovej funkcií alebo elektrónovej hustote je funkcionál, $E = E(\rho(r))$. Ak poznáme vlnovú funkciu, elektrónovú hustotu môžeme ľahko vypočítať.¹⁴

Zatial' čo zložitosť vlnovej funkcie sa s počtom elektrónov zvyšuje, elektrónová hustota má rovnaký počet premenných, nezávisle na veľkosti systému. Cieľom DFT metódy je navrhnuť funkcionál spájajúci hustotu elektrónov s energiou.^{9,10}

Jednotlivé DFT funkcionály spravidla obsahujú parametre, ktoré sú optimalizované na istý typ experimentálnych údajov (termochemické veličiny, kinetické charakteristiky a pod.), a preto pre väčšinu z nich chýba univerzálnosť, prípadne možnosť systematickej kontroly správnosti získaných výsledkov. To, ktorý funkcionál je vhodnejší, sa rozhoduje na základe porovnania výsledkov s experimentom, alebo s veľmi kvalitnými výpočtami. Z praktického hľadiska dávajú moderné funkcionály DFT lepšie výsledky ako Hartreeho-Fockova (HF) metóda, a mnohokrát je výpočet aj rýchlejší.

Funkcionály možno rozdeliť na lokálne (*local*), ktoré sú závislé iba na hustote, a na nelokálne (*non-local*) závislé na deriváciách hustoty. Stretávame sa aj s hybridnými funkcionálmi, ktoré obsahujú HF výmennú energiu. Čas výpočtu v takom prípade nie je kratší ako pri HF. Najjednoduchším funkcionálom je lokálny LSDA (*Local Spin Density Approximation*), ktorý dáva spravidla horšie výsledky ako HF metóda.¹⁴

Modernejšie nelokálne funkcionály dávajú už väčšinou lepšie výsledky ako HF metóda. Napr. BPW91 (podľa tvorcov Becke, Perdew, Wang) poskytuje dokonca presnejšie vibračné frekvencie ako Møllerova-Plessetova poruchová metóda druhého rádu (MP2). Najväčšie rozšírenie dosiahli hybridné funkcionály. Známy je funkcionál Becke3LYP (B3LYP), ktorý často poskytuje výsledky porovnatelné s MP2 a má menšie výpočtové nároky. Aby sa využil potenciál metódy, je nutné si zvoliť dostatočne kvalitnú bázu atómových funkcií (v prípade výpočtov vibračných frekvencií aspoň bázu 6-31G*).

Matematické výrazy v DFT funkcionáloch sú príliš zložité, a preto sa počítajú numericky, väčšinou na mriežke (grid) bodov v priestore, ktoré sú usporiadane podľa atómových jadier. Výsledok môže byť ovplyvnený kvalitou numerickej metódy.

Metódy elektrónovej hustoty boli spočiatku zostavené pre základný stav molekúl. Len nedávno sa objavili prvé práce, ktoré umožňujú počítanie vlastností aj excitovaných stavov.¹⁴

Posledný krok, ktorý je nutné urobiť pred začatím výpočtov, je zavedenie bázy atómových orbitálov. Atómový orbitál χ_j , ako jednoelektrónová funkcia, je základným vstupným údajom kvantových chemických výpočtov.¹⁴ Existujú dva typy báz atómových orbitálov, ktoré sa najčastejšie používajú vo výpočtoch elektrónovej štruktúry: STO (*Slater type orbital*) a GTO (*Gaussian type orbital*). V našej práci sme použili osvedčenú sériu korelačne konzistentných báz gaussovského typu, ktorú navrhol Dunning.¹⁵ Konkrétnie išlo o bázy cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVTZ a aug-cc-pVQZ.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

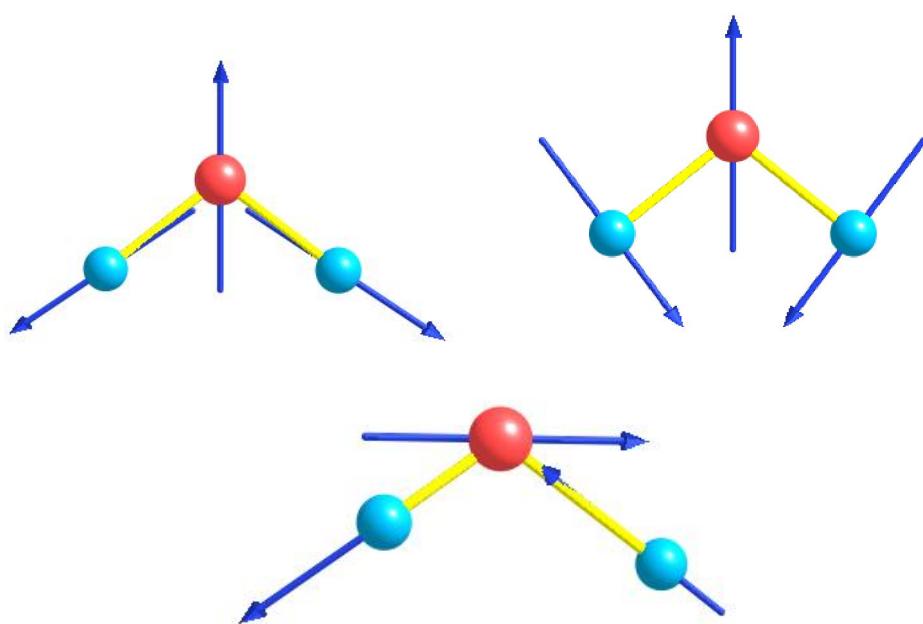
3.1 Výpočet vibračných vlnočtov pre molekulu vody a jej izotopové analógy

V tab. 2 sú uvedené experimentálne a vypočítané (B3LYP metódou) vlnočty (cm^{-1}) normálnych vibračných módov pre H_2O (obr. 2) s použitím série Dunningových báz atómových funkcií. Z tabuľky je zrejmé, že zahrnutie efektov anharmonicity vedie k výraznému skvalitneniu získaných výsledkov. Rozumným kompromisom vo vzťahu ku kvalite výsledkov a výpočtovým nárokom sa ukázala byť báza cc-pVQZ.

Tab. 2

Experimentálne a teoretické (B3LYP) vlnočty (cm^{-1}) pre H_2O ; v zátvorkách sú uvedené odchýlky od experimentálnych hodnôt.

Báza	Harm. δ	Anharm. δ	Harm. ν_1	Anharm. ν_1	Harm. ν_2	Anharm. ν_2
Exp. ¹⁶	1648	1595	3835	3657	3939	3756
cc-pVTZ	1638,78	1587,62	3803,17	3636,28	3903,63	3721,70
	(9,22)	(7,38)	(31,83)	(20,72)	(35,37)	(34,3)
cc-pVQZ	1634,14	1582,56	3808,57	3640,93	3909,03	3727,50
	(13,86)	(12,44)	(26,43)	(16,07)	(29,97)	(28,5)
aug-cc-pVTZ	1626,56	1574,29	3798,36	3633,40	3901,10	3721,79
	(21,44)	(20,71)	(36,64)	(23,6)	(37,9)	(34,21)
aug-cc-pVQZ	1628,78	1576,69	3806,73	3639,88	3908,62	3727,66
	(19,22)	(18,31)	(28,27)	(17,12)	(30,38)	(28,34)



Obr. 2 Normálne vibračné módy molekuly vody

Tab. 3 uvádzajú hodnoty pre počítané vlnočty vody s rozličným zastúpením izotopov vodíka a kyslíka v molekule, vlnočty korigované na anharmonicitu a hodnoty získané z viacerých zdrojov. Pre harmonické a anharmonické vlnočty je použitá báza cc-pVQZ.

Substitúcia vodíka za jeho ľahšie izotopy je najvýraznejšia pri symetrických valenčných vibráciách, a tiež pri nahradení oboch ľahkých izotopov vodíka pri asymmetrickej valenčnej vibrácii. Pri výmene len jedného atómu vodíka ^1H za deutérium alebo trícium je zmena hodnoty vlnočtu asymmetrickej valenčnej vibrácie oproti zvyšným posunom takmer zanedbateľná. Nahradenie izotopu kyslíka spôsobuje len veľmi malú, až bezvýznamnú zmenu vo výsledkoch, nemení sa ani intenzita v infračervenom spektre a ani aktivita v Ramanovom spektre.

Intenzita v IR spektre pri deformačnej vibrácii s postupným pridávaním hmotnosti vodíka klesá, takisto aj aktivita v Ramanovom spektre pri tejto vibrácii slabne. Pri symetrickej vibrácii je intenzita v IR spektre pri nahradení len jedného ^1H vyššia ako v pôvodnej molekule, s vyššou hmotnosťou H intenzita klesá. Pri nahradení oboch ^1H za rovnaké izotopy sa táto intenzita nemení. Aktivita v Ramanovom spektre je v oboch prípadoch zoslabená, molekuly vody s obsahom ^3H majú aktivitu slabšiu ako ich ^2H analógy. Pri asymmetrickej vibrácii je intenzita v IR zoslabená, HDO , D_2O a HTO sú na tom rovnako, pri T_2O je intenzita o niečo slabšia. Aktivita v Ramanovom spektre je u HDO a HTO silnejšia oproti H_2O , pri D_2O a T_2O je aktivita silnejšia.

V prípade deformačných a asymmetrických valenčných vibrácií vlnočty klesajú v poradí $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2^{18}\text{O} > \text{HDO} > \text{HTO} > \text{D}_2\text{O} > \text{T}_2\text{O}$, čo je spôsobené redukovanou hmotnosťou molekúl, ktorá v uvedenom poradí vzrástá. Pri symetrickej vibrácii je poradie klesajúcich vlnočtov pozmenené, $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2^{18}\text{O} > \text{HDO} > \text{D}_2\text{O} > \text{HTO} > \text{T}_2\text{O}$.

Tab. 3

Teoretické vlnočty (cm^{-1}) pri B3LYP/cc-pVQZ pre H_2O s rôznym izotopovým zložením, porovnané s hodnotami v lit., posun harmonických vlnočtov [v (izot.), $-v$ (H_2O), (cm^{-1})], teoretické intenzity v IR spektre (IR) a aktivity v Ramanovom spektri (R).

H₂O	Harm.	Anharm.	IR	R	Exp. ^{16,17}	PBE ¹¹	Ref. ^{12,18}	Teor. posun	Exp. posun
ν_1	3808,57	3640,93	4	80	3835,37	3640	3657,1	-	-
ν_2	3909,03	3727,5	52	27	3938,74	3747	3755,9	-	-
δ	1634,14	1582,56	73	3	1647,59	1586	1594,7	-	-
HDO									
ν_1	2803,16	2705,42	14	31	2823,19		2723,7	-1005,41	-1012,18
ν_2	3860,61	3682,28	31	52	3888,63		3707,5	-48,42	-50,11
δ	1432,45	1392,35	62	2	1444,53		1403,5	-201,69	-203,06
HTO									
ν_1	2351,41	2285,05	11	21			2299,8	-1457,16	
ν_2	3859,63	3690,38	31	53			3716,6	-49,4	
δ	1358,39	1321,67	62	2			1332,5	-275,75	
D₂O									
ν_1	2744,96	2658,76	3	42	2762,84	2624	2671,7	-1063,61	-1072,53
ν_2	2864,68	2766,74	32	15	2885,99	2745	2787,7	-1044,35	-1052,75
δ	1196,25	1168,85	39	1	1206,72	1161	1178,4	-437,89	-440,87
T₂O									
ν_1	2284,98	2225,75	3	29			2237,2	-1523,59	
ν_2	2419,24	2348,95	25	10			2366,6	-1489,79	
δ	1006,53	987,23	27	1			995,4	-627,61	
H₂¹⁸O									
ν_1	3800,61	3633,58	8	80	3827,59	3633	3649,7	-7,96	-7,78
ν_2	3893,02	3713,16	51	27	3922,69	3731	3741,6	-16,01	-16,05
δ	1627,32	1576,07	72	3	1640,62	1580	1588,3	-6,82	-6,97

V porovnaní harmonických vlnočtov izotopových analógov H_2O s experimentálnymi hodnotami^{16,17} môžeme konštatovať relatívnu spoľahlivosť výpočtov.

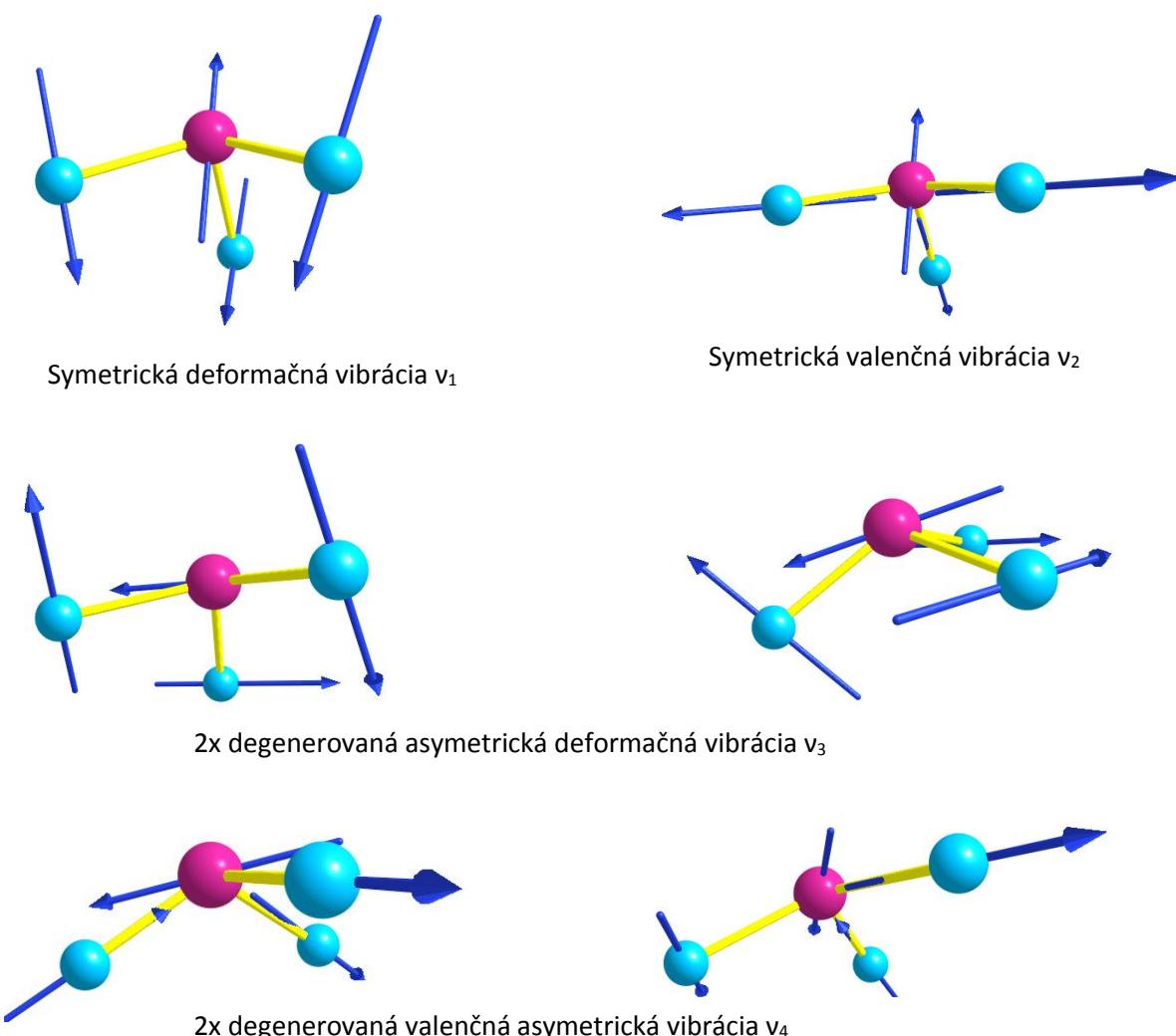
Relevantné údaje poskytuje aj prehľadný článok od Zobova¹², v ktorom sú hodnoty vlnočtov zosumarizované od viacerých autorov. Tieto čísla sú v dobrom súlade s našimi anharmonickými vlnočtami.

Teoretické anharmonické vlnočty sa veľmi dobre zhodujú s teoretickými výsledkami Meheuta¹¹. V tejto práci bola na výpočet vibračných anharmonických vlnočtov použitá metóda DFT, rovnako ako v našom prípade, avšak ich použité funkcionály boli PBE a LDA a oba dávajú dobré výsledky. V tab. 3 sú uvedené výsledky pri použití PBE, pretože tie sú s našimi výsledkami vo väčšej zhode a sú bližšie aj k experimentálnym hodnotám.

Po porovnaní teoretických a experimentálnych posunov [v (izot.), $-v$ (H_2O), (cm^{-1})] možno konštatovať, že izotopické posuny vieme reprodukovať s veľmi nízkou chybou v závislosti na type vibrácie (najväčšia chyba $\pm 9\text{cm}^{-1}$).

3.2 Výpočet vibračných vlnočtov pre molekulu amoniaku a jej izotopové analógy

Nelineárna molekula NH_3 má šesť normálnych módov vibráčného pohybu jej atómových jadier (obr. 3). Hodnoty vlnočtov normálnych vibrácií molekúl amoniaku v plynnom skupenstve a tiež porovnanie s viacerými zdrojmi uvádzajú tab. 4.



Obr. 2 Normálne vibráčne módy molekuly amoniaku

Tab. 4

Experimentálne a teoretické (B3LYP/cc-pVTZ) vlnočty (cm^{-1}) pre $\text{NH}_3(\text{g})$, intenzita v IR, aktivita v Ramanovom spektre (R).

Vibrácie	IR	R	harm.	anharm.	Exp. ¹⁹	Odhýlka
v_1 (A1)	147,5	4,5	1064,29	1027,04	950	77,04
v_2 (A1)	2	127	3458,53	3337,48	3337	0,48
v_3 (E)	17	4,5	1676,9	1618,21	1627	-8,79
v_4 (E)	0,5	45	3575,19	3450,06	3444	6,06

Symetrická deformačná vibrácia je veľmi intenzívna v IR spektre a slabo aktívna v Ramanovom spektri. Symetrická valenčná vibrácia je veľmi silne aktívna v Ramanovom spektri ale slabo aktívna v IR spektri. Valenčná asymetrická vibrácia je stredne aktívna v Ramanovom spektri, a nie je aktívna v IR spektri. Asymetrická deformačná vibrácia je rovnako slabo aktívna v Ramanovom a o málo viac intenzívna v IR spektri.

Tab. 5

Vlnočty (cm^{-1}) pre NH_3 , ND_3 , $^{15}\text{NH}_3$, porovnané s hodnotami v lit., posun anharmonických vlnočtov [v (izot.) – $v(\text{NH}_3)$, (cm^{-1})], počítané pri B3LYP/cc-pVTZ.

NH₃	Aktivita	Harm.	Anharm.	Exp. ^{19,20}	Ref. ¹⁷	Teor. posun	Exp. posun ^{19,20}
v ₁ (A1)	IR	1064,29	1027,04	950	1022,0	-	-
v ₂ (A1)	Raman	3458,53	3337,48	3337	3505,7	-	-
v ₃ (E)	IR, Raman	1676,9	1618,21	1627	1689,7	-	-
v ₄ (E)	Raman	3575,19	3450,06	3444	3573,1	-	-
ND₃							
v ₁ (A1)	IR	808,93	780,61	748	778,4	-246,4	-202
v ₂ (A1)	Raman	2470,52	2384,05	2420	2498,9	-953,43	-917
v ₃ (E)	IR	1217,37	1174,76	1191	1226,5	-443,45	-436
v ₄ (E)	Raman	2629,86	2537,81	2564	2630,0	-912,25	-880
¹⁵NH₃							
v ₁ (A1)	IR	1058,67	1021,61		1016,4	-5,43	
v ₂ (A1)	Raman	3456,29	3335,32		3503,9	-2,16	
v ₃ (E)	IR	1673,6	1615,02		1686,4	-3,19	
v ₄ (E)	Raman	3565,65	3440,85		3563,4	-9,21	

Tab. 6

Vlnočty (cm^{-1}) pre NH_2D , NHD_2 , porovnané s hodnotami v lit., posun harmonických vlnočtov [v (izot.) – $v(\text{NH}_3)$, (cm^{-1})], počítané pri B3LYP/cc-pVTZ.

NH₂D	Aktivita	Harm.	Anharm.	Ref. ¹⁷	Teor. posun	Posun ¹⁷
v ₁ (A1)	IR	981,69	947,33	943,5	-82,6	-78,5
v ₂ (E)	IR	1429,27	1379,25	1439,1	-247,63	-250,6
v ₃ (E)	IR	1644,99	1587,42	1657,2	-31,91	-32,5
v ₄ (A1)	Raman	2574,32	2484,22	2587,9	-884,21	-917,8
v ₅ (E)	Raman	3500,7	3378,18	3528	-74,49	-45,1
v ₆ (E)	Raman	3574,73	3449,61	3572,8	-0,49	-0,3
NHD₂						
v ₁ (A1)	IR	890,17	859,01	857,2	-174,12	-164,8
v ₂ (E)	IR	1272,7	1228,16	1279,2	-404,2	-410,54
v ₃ (E)	IR	1501,4	1448,85	1513,3	-175,5	-176,4
v ₄ (A1)	Raman	2521,4	2433,15	2544,1	-937,13	-1050,6
v ₅ (E)	Raman	2630,01	2537,96	2630,1	-945,18	-943
v ₆ (E)	Raman	3538,8	3414,94	3550,2	-36,39	-22,9

Posuny pri nahradení ^{15}N za ^{14}N sú malé (tab. 5), z čoho vyplýva, že centrálny atóm nemá veľký vplyv na vibračné pohyby molekuly. Pri nahradení troch izotopov vodíka sa vlnočty dosť znížili. Intenzita v IR a Ramanovom spektre sa pri zámene izotopu N nemení, avšak pri substitúcii všetkých troch ^1H za ^2H klesli intenzity v spektrach o polovicu.

Tab. 6 uvádzajú hodnoty vlnočtov pri nahradení jedného alebo dvoch izotopov vodíka. Tieto molekuly už nemajú degenerované vibrácie tak ako molekula NH_3 . Pôvodná asymetrická vibrácia v_3 sa rozložila na v_2 a v_3 a asymetrická vibrácia v_4 sa rozložila na vibrácie v_5 a v_6 . Posuny sú rôzne veľké v závislosti na typ vibrácie a umiestnení ďažšieho izotopu vodíka. Všeobecne sa naše výsledky dobre zhodujú z teoreticky počítanými hodnotami získanými z literatúry.¹⁷

4 ZÁVER

Štúdium IR a Ramanových spektier molekúl vody a amoniaku sme uskutočnili pomocou DFT metódy vychádzajúc z hybridného B3LYP funkcionálu a série Dunningových korelačne konzistentných polarizovaných split-valence báz atómových funkcií v harmonickej aj anharmonickej aproximácii. Efekty anharmonicity boli zahrnuté pomocou škálovacích faktorov optimalizovaných pre metódu B3LYP a danú bázu atómových funkcií. Na základe zistenia, že báza cc-pVTZ, respektíve cc-pVQZ, poskytuje dostatočne dobrý súhlas s experimentálnymi údajmi pre naše modelové systémy, sme tieto bázy použili na štúdium izotopových efektov na hodnoty vibračných vlnočtov pre izotopové analógy molekuly vody a amoniaku.

V súlade s naším očakávaním sme zistili, že (i) posuny vo vlnočtoch vibrácií sú oveľa výraznejšie v prípade nahradenia ľahkého atómu (vodíka), (ii) tieto posuny závisia od typu vibrácie a (iii) teoretické predpovede posunov sú v dobrej zhode s experimentálnymi údajmi.

Modelovanie vibračných spektier poskytuje dôležité informácie o štruktúre molekúl, pričom nám umožňuje teoreticky vypočítať aj vplyv zámeny jedného alebo viacerých atómových jadier v molekule za ich izotopy. V našej práci sme porovnaním s experimentálnymi údajmi overili, že prístup B3LYP/cc-pVXZ je vhodný na štúdium takýchto izotopových efektov, čo nám umožňuje jeho spoľahlivé použitie pre zložitejšie chemické systémy.

LITERATÚRA

1. HOEFS, J.: *Stable Isotope Geochemistry*. London : Springer, 2009, 285 s., ISBN 978-3-540-70703-5.
2. KOHEN, A., LIMBACH, H.-H.: *Isotope Effects In Chemistry and Biology*. Boca Raton : CRC Press, 2006, 1096 s., ISBN 0-8247-2449-6.
3. WOLFSBERG, M., VANHOOK, W. A.: *Isotope Effects: in the Chemical, Geological, and Bio Sciences*. London : Springer, 2009, 482 s., ISBN 978-90-481-2264-6.
4. MUCK, A.: *Symetrie krystalov a vibrační spektra*. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1987, 272 s.
5. WORKMAN, J., WEYER, L.: *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*. Boca Raton : CRC Press, 2007, 344 s., ISBN 978-1-57444-784-2.
6. STUART , B. H.: *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. New York : John Wiley & Sons, 2004, 242 s. ISBN 0-470-85428-6.
7. LARKIN, P.: *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. Kidlington : Elsevier, 2011, 230 s., ISBN 978-0-12-386984-5.
8. MILATA, V. a kol.: *Aplikovaná molekulová spektroskopia*. Bratislava : Vydavateľstvo STU, 2008, 602 s., ISBN 978-80-227-2960-4.
9. HOHENBERG, P.; KOHN, W.: *Physical Review* 136 (3B), 1964, B864.
10. KOHN, W.; SHAM, L. J.: *Physical Review* 140 (4A), 1965, A1133.

11. MÉHEUT, M. et al.: *Geochim. Cosm. Acta* 71, 2007, 3170-3181.
12. ZOBOV, N. F. et al.: *Chem. Phys. Lett.* 260 (3, 4), 1996, 381-387.
13. Precomputed vibrational scaling factors [online]. [Cit. 2014-06-29]. Dostupné na internete: <<http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>>.
14. JENSEN, F.: *Introduction to computational chemistry*. New York : John Wiley & Sons, 1999, 429 s., ISBN 0 471 98055 4.
15. DUNNING Jr., T. H.; *J. Chem. Phys.* 90, 1989, 1007.
16. KHACHKURUZOV G. A.: *Gos. Inst. Prikl. Khim.* 42, 1959, 51–131.
17. RICHET, P., BOTTINGA, Y., JAVOY, M.: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 5, 1977, 65–110.
18. TENNYSON, J. et al.: *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*. 110, (9-10), 2009, 573–596.
19. SHIMANOUCHI, T.: *Tables of molecular vibrational frequencies, Consolidated vol. I*. Washington, D. C. : U.S. Government Printing Office, 1972. 164 s.
20. NINET, S. et al.: *Phys. Rev. B* 74, 2006, p. 1-11.

THE STUDY OF ISOTOPE EFFECTS ON VIBRATIONS OF SMALL MOLECULES

ABSTRACT: The effects of changes in nuclear mass on vibration frequencies and intensities for H₂O a NH₃ molecules in the gas phase have been studied using the density functional theory and a series of correlation consistent polarized basis sets cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVTZ, and aug-cc-pVQZ. Our results are compared with experimental data as well as theoretical findings of other authors. It is shown that the isotopic substitutions of heavier central atoms lead to small vibrational shifts. It was also found that the magnitude of the shifts depend on the number of isotopic substitutions as well as on the type of the vibrational mode. The substitutions also affect the IR and Raman intensities. The Gaussian09 program was used throughout our study.

KEY WORDS: vibration spectra; isotopic effects; IR and Raman spectroscopy; water, ammonia

SYNTÉZA NIEKTORÝCH HYDROXYBENZALDEHYDOV

^a Fridrich Gregáň, Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica

^b František Šeršeň, Chemický ústav, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina CH2, 842 15 Bratislava

ABSTRAKT: Táto práca je zameraná na prípravu a štúdium hydroxyaldehydov ako funkčných analógov kyseliny gálovej (3,4,5-trihydroxy benzoovej). Kyselina galová je jedna z prírodných antioxidantov, ktorá sa vyskytuje vo viacerých prírodných materiáloch. Cieľom bolo syntetizovať aldehydové analógy kyseliny gálovej. Východiskovými látkami bol 1,3,5-benzéntriol a 3,4,5-trimethoxybenzaldehyd. Na rozdiel od literatúry zistili sme, že v príprave hydroxybenzaldehydov demetyláciou metoxyskupín vznikajú aj iné hydroxybenzaldehydy:(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyd, 3,4-dihydroxy-5-methoxybenzaldehyd a 3,5-dihydroxy-4-methoxybenzaldehyd).

KLÚČOVÉ SLOVÁ: hydroxybenzaldehydy, syntéza, kyselina gálová, antioxidanty

1 ÚVOD

Antioxidanty sú látky, ktoré inhibujú oxidáciu iných látok. Z praktického hľadiska ide predovšetkým o oxidačné procesy v živých organizmoch a to také, v ktorých vznikajú škodlivé látky. Tieto vznikajú najmä v procese oxidácie, ktoré prebiehajú radikálovým mechanizmom. Medzi takéto látky patria napríklad reaktívne formy kyslíka (hydroxylový radikál, superoxidový aniónradikál, singletový kyslík a peroxid vodíka), radikály halogénov, nitroxylové radikály a podobne. Jednou z funkcií antioxidantov je skutočnosť, že prednostne reagujú v oxidačnom procese s oxidačnými činidlami teda aj s radikálmi za vzniku látok, ktoré sú pre organizmus buď neškodné, alebo menej škodlivé, ako látky, ktoré by vznikli oxidáciou biologicky významných látok ako sú: DNA, lipidy, proteíny a pod., ktoré sú prítomné v živých organizmoch. Z uvedených reakčných schopností majú antioxidanty aj priliehavý názov vychytávače radikálov. Zo skupiny antioxidantov možno spomenúť kyselinu askorbovú, vitamín A, vitamín E, komerčne dostupný výrobok Detox Vita a aj kyselina gálová. Kyselina gálová sa nachádza v rastlinách a to najmä v orechoch, dubovej kôre, čajových listoch¹, avšak je možné ju pripraviť aj synteticky. Obsahuje dve funkčné skupiny: Karboxylovú a tri hydroxylové skupiny, ktoré umožňujú vytvárať rôzne deriváty medzi ktoré možno zaradiť aj analogické aldehydy, ktoré sú predmetom syntézy a štúdia vlastností takýchto hydroxybenzaldehydov rámci tohto článku. Je známe, že v rastlinách sú prítomné viaceré hydroxybenzaldehydy (v červenom víne napr. p-hydroxybenzaldehyd, 3,4-dihydroxybenzaldehyd) a majú antioxidačné účinky^{2,3}. Vplyv na antioxidačnú aktivitu má nielen počet hydroxylových skupín na benzéne, ale aj vzájomná polohová izoméria ako aj izoméria voči aldehydovej skupine. Viaceré hydroxyaldehydy sú komerčne dostupné a ostatné je možné syntetizovať z dostupných východiskových látok. Cieľ tejto práce bol odskúšanie niektorých metód prípravy hydroxybenzaldehydov.

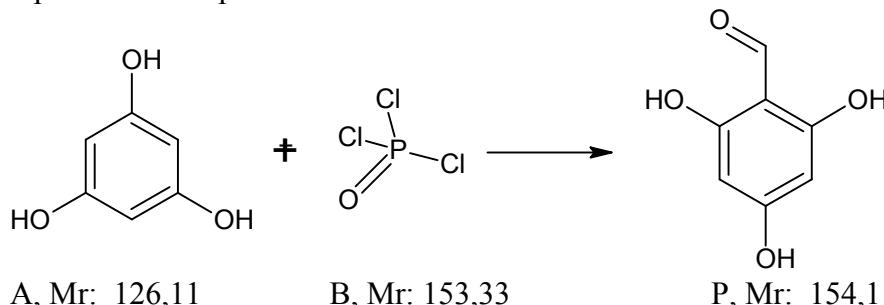
2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pri realizácii experimentálnej časti práce sme použili komerčné chemikálie a rozpúšťadlá od Merck a Aldrich. Čistotu produktov sme sledovali pomocou TLC Silica gel 60 F₂₅₄ Merck, detekcia škvŕní sa uskutočnila UV lampou (254 nm) ako aj jódovými parami. Niektoré rozpúšťadlá sme známymi postupmi upravili na bezvodé. Identifikácia syntetizovaných zlúčenín, ktoré sú opísané v literatúre sa uskutočnila porovnaním zistených a publikovaných fyzikálno-chemických konštánt. Štruktúru pripravených zlúčenín sme potvrdili ¹H NMR spektrami a aj výsledkami elementárnej analýzy. Merania sa uskutočnili spektrometrom Varian VXR-300 v deuterovanom chloroforme po oprave uvedených nepresností a deuterovanom DMSO s použitím tetramethylsilánu – TMS ako vnútorného štandardu.

Chemický posun je udávaný v ppm. Teploty topenia sa zistovali na prístroji Kofler, namerané hodnoty teploty topenia nie sú korigované. Prvková analýza sa zistovala na Vario MICRO Cube prístroji.

2.1. Príprava 2,4,6-trihydroxybenzaldehydu

2,4,6-trihydroxybenzaldehyd sme pripravili modifikovanou metódou, ktorá je popísaná v práci Xiao a spol. 1998⁴.



Trvanie reakcie: 4 h

Reakčná teplota: 0°C

Teoretický výťažok: 7,7 g

Navážky: 6,3 g (0,05 mol) (A)

7,7 g (0,05 mol) (POCl_3)

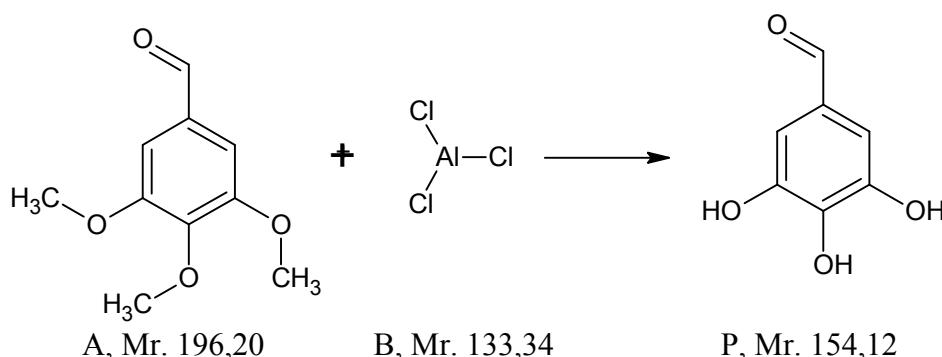
50 ml bezvodý dimetylformamid

Pracovný postup:

Do roztoku 6,3 g (0,05 mol) 1,3,5-trihydroxybenzénu (A) v 50 cm³ bezvodého dimetylformamidu sme za neustáleho miešania pridali počas 1 h 7,7 g (0,05 mol) POCl_3 pri teplote 0°C. Zmes sme následne miešali 3 h pri teplote miestnosti a vyliali do zmesi ľadu a H₂O (250 cm³). Zmes sme 12 h miešali pri teplote miestnosti. Túto zmes sme extrahovali niekoľkokrát etylacetátom. Oddelenú organickú vrstvu sme pretrepali dvakrát vodou. Organickú vrstvu sme vysušili bezvodým síranom sodným. Sušidlo sme odfiltrovali a rozpúšťadlo sme vydestilovali na RVO Surový produkt červenej farby o hmotnosti 5 g, sme prečistili stĺpcovou chromatografiou, eluent: hexán : etylacetát (2:1). Bezfarebná tuhá látka, výťažok 3,6 g (47 %) T.t. 183 – 184 °C, lit.⁵ udáva pre 2,4,6-trihydroxybenzaldehyd T.t. 183 °C. ¹H NMR (CD₃OD) : 10,11(s, 1H, CHO), 5,92(s, 2H, Har). ¹H NMR spektrum ziskanej látky je zhodné s ¹H NMR spektrom 2,4,6-trihydroxybenzaldehydu, uvedeným v lit.⁵. Prvková analýza (%) pre C₇H₆O₄ (M.r.154,12), vypočítané (zistené): C: 54.55 (54,39), H: 3,92 (3,85)

2.2 Pokus o prípravu 3,4,5-trihydroxybenzaldehydu

3,4,5-trihydroxybenzaldehyd sme sa pokúsili pripraviť podľa metódy opísanej v práci Zou a spol. 2006⁶.



Trvanie reakcie: 12 h

Reakčná teplota: 20 - 25°C

Teoretický výťažok: 3,7 g

Navážky: 4,7 g (0,024 mol) (A)

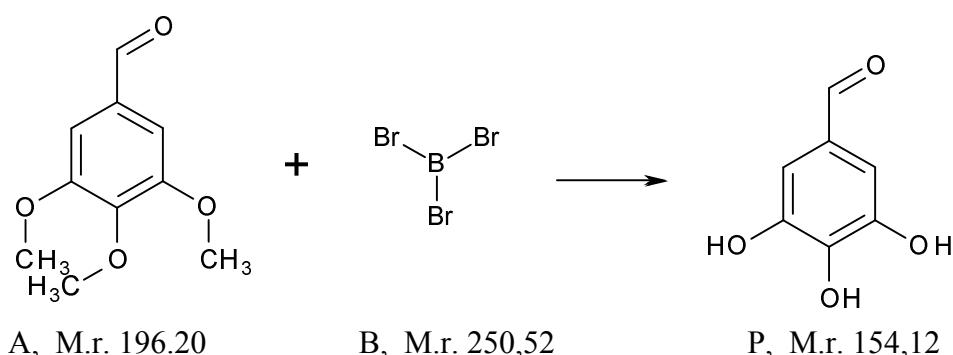
9,6 g (0,072 mol) (AlCl_3)50 cm³ (CH_2Cl_2)

Pracovný postup:

Do chladeného roztoku 4,7 g (0,024 mol) 3,4,5-trimethoxybenzaldehydu v 50 cm³ CH_2Cl_2 , sme za neustáleho miešania po častiach pridali AlCl_3 . Reakčnú zmes sme miešali 12 h pri teplote miestnosti. Následne sme ju vyliali do zmesi 150 g ľadu a 10 cm³ koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej. Zmes sme ešte ručne miešali 30 min. až do roztopenia ľadu. Potom sme zmes extrahovali trikrát s 25 cm³ CH_2Cl_2 . Oddelenú organickú vrstvu sme vysušili bezvodým Na_2SO_4 . Po prefiltrovaní sme vydestilovali rozpúšťadlo na VRO. Surový produkt sme prečistili kryštalizáciou z toluénu. Bezfarebná tuhá látka, výťažok 1,9 g (40 %). T.t. 110 - 111 °C, lit.⁷ udáva T.t. 112 – 114 °C. ¹H NMR (CDCl_3): 7.34(2H, s, Har), 3,85(6H, s, CH_3O). Prvková analýza (%): pre $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ (M.r.182,18), vypočítané (zistené): C: 54.55 (54,39), H: 3,92 (3,85). Namerané ¹H NMR spektrum zodpovedá ¹H NMR spektru uvedenom v lit.⁸. Získaná látka však nezodpovedá produktu (3,4,5-trihydroxybenzaldehyd), ktorého vznik sa očakával. Zistili sme, že izolovaná látka je 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyd.

2.3. Pokus o prípravu 3,4,5-trihydroxybenzaldehydu, činidlo BBr_3

Ked'že postup prípravy 3,4,5-trihydroxybenzaldehyd metódou opísaný v časti 2.2 neboli úspešný pokúsili sme sa ho pripraviť podľa práce Aimeric a spol. 2013⁹.



Trvanie reakcie: 5 h

Reakčná teplota: -20 °C

Teoretický výťažok: 4,6 g

Navážky: 5,0 g (0,03 mol) (A)
 8,8 g (0,035 mol) (B)
 $80 \text{ cm}^3 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$

Pracovný postup:

Do miešaného a chladeného roztoku 5,0 g (0,03 mol) 3,4,5-trimetoxybenzaldehydu (A) v $80 \text{ cm}^3 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ sme počas 30 min. prikvapká roztok 8,8 g (0,035 mol) BBr_3 tak, aby teplota reakčnej zmesi neprestúpila -20°C . Potom sme reakčnú zmes 12 h miešali pri teplote miestnosti. Reakčnú zmes sme vyliali do 300 cm^3 ľadovej vody. Organickú vrstvu sme oddelili a vodnú vrstvu sme extrahovali ešte trikrát 40 cm^3 dichlóretanu. Spojené organické vrstvy sme vysušili bezvodým Na_2SO_4 , tento sme odfiltrovali a rozpúšťadlo vydestilovali na RVO. Destilačný zvyšok polotuhú látku s hmotnosťou 4 g sme stípcovou chromatografiou, adsorbent silikagél, eluent: heptán:etylacetát (1:3) rozdelili na dva produkty P1 a P2.

Produkt P1: Bezfarebná tuhá látka, výťažok 1,5 g (33 %). T.t. $130 - 131^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 9,75(1H, s, CHO), 7,12(H, d, Har), 7,08(1H, d, Har), 7,06(1H, d, Har), 5,93(1H, s, OH), 5,42(1H, s, OH), 3,93(3H, s, CH_3). Prvková analýza (%): pre $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ (M.r.168,15), vypočítané (zistené): C: 57,14 (57,25), H: 4,80 (4,88). Namerané $^1\text{H NMR}$ spektrum zodpovedá $^1\text{H NMR}$ spektru zlúčenine 3,4-dihydroxy-5-metoxybenzaldehydu lit¹⁰. Nameraná T.t. látky P1 $130 - 131^\circ\text{C}$ tiež zodpovedá T.t. 3,4-dihydroxy-5-metoxybenzaldu $131 - 132^\circ\text{C}$, ktorú udáva Lit¹⁰.

Produkt P2: Bezfarebná tuhá látka, výťažok 1,8 g (39 %). T.t. $146 - 147^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 9,73(1H, s, CHO), 9,61(2H, s, OH), 6,87(2H, s, Har), 3,77(3H, s, OCH_3). Prvková analýza (%): pre $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ (M.r.168,15), vypočítané (zistené): C: 57,14 (57,27), H: 4,80 (4,88). Namerané $^1\text{H NMR}$ spektrum zodpovedá $^1\text{H NMR}$ spektru pre zlúčeninu 3,5-dihydroxy-4-metoxybenzaldehyd¹¹. Aj nameraná T.t. $146 - 147^\circ\text{C}$ zodpovedá hodnote T.t. $148 - 150^\circ\text{C}$, ktorú udáva lit.¹¹ pre 3,5-dihydroxy-4-metoxybenzaldehyd.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Jednou z metód syntézy hydroxybenzaldehydov je demetylácia príslušných metoxybenzaldehydov s použitím rôznych činidiel ako sú chlorid hlinitý, bromid boritý, avšak aj iných činidiel. Pomerne jednoznačný priebeh je v prípadoch ak v metoxybenzaldehydoch je prítomná iba jedna metoxyskupina, ktorá môže byť v polohe orto-, meta-, alebo para-. V takých prípadoch produktami reakcie sú príslušné monohydroxybenzaldehydy. Ak odhliadneme od prác autorov z Indie, ktorí takmer v každej, nimi realizovanej syntéze dosahujú výťažky produktov blízke hodnote 100 %^{12,13} tak výťažky hydroxybenzaldehydov v prácach iných autorov sú pod hranicu 70 %¹⁴. Napríklad s použitím činidla bromidu fosforitého na 4-metoxybenzaldehyd autori izolovali príslušný 4-hydroxybenzaldehyd vo výťažku 66 %¹⁴. Iní autori v uvedenej reakcii s použitím chloridu hlinitého v dichlórmetyne pri teplote 20°C počas 4 hodín získali 4-hydroxybenzaldehyd s výťažkom 70 %¹⁵. Pomerne vysokých výťažkov 60 – 90 % dosiahli autori¹⁶ demetyláciou mono-, di-, a trimetoxybenzaldehydov s použitím jodidu horečnatého a ultrazvukového generátora v rôznych rozpúšťadlách za vzniku hydroxybenzaldehydov, avšak vo väčšine prípadov sa demetylovala iba jedna z prítomných metoxyskupín. Jedna z ďalších možností prípravy hydroxybenzaldehydov je formylácia fenolov jednou alebo viacerými hydroxylovými skupinami. V našom prípade sme takúto formyláciu uskutočnili s použitím fosforylchloridu a nadbytku, dimetylformamidu, ktorý slúži súčasne aj ako rozpúšťadlo. Produkt - 2,4,6-trihydroxybenzaldehyd sme obdržali vo výťažku 47 %. Autori práce Zou a spol.⁶ dosiahli výťažok 72 %. V internetovej databáze Reaxys nie je uvedená ani jediná práca, v ktorej by sa autorom v prípade, keď sú tri hydroxylové skupiny v molekule benzaldehydu podarilo demetylovať všetky tri metoxyskupiny. Ani nám sa to nepodarilo

v prípade prípravy 3,4,5-trihydroxybenzaldehydu , hoci to bol jeden z cieľov tejto práce. V našej práci reakciou 3,4,5- trimethoxybenzaldehydu s chloridom hlinitým sme izolovali 4-hydroxy-3,5-dimetoxybenzaldehyd s výťažkom 40 %. Tiež reakciou—3,4,5-trimethoxybenzaldehydu s bromidom boritým sme izolovali dve zlúčeniny, v ktorých sa demetylovali z troch prítomných iba dve metoxyskupiny za vzniku 3,4-dihydroxy-5-metoxybenzaldehydu s výťažkom 33 % a 3,5-dihydroxy-4-metoxybenzaldehydu s výťažkom 39 %. Štruktúru všetkých štyroch zlúčenín sme potvrdili interpretáciou ¹H NMR spektier a prvkovou analýzou ako aj porovnaním hodnôt teplôty topenia týchto látok s hodnotami uvedenými v literatúre

4 ZÁVER

Formyláciou 1,3,5-trimethoxybenzaldehydu s použitím dimetylformamidu a fosforylchloridu s využitím postupu v literatúre⁴ sme pripravili 2,4,6-trihydroxybenzaldehyd s výťažkom 47 %. Reakciou 3,4,5-trimethoxybenzaldehydu s chloridom hlinitým v dichlórmestane sme pripravili monohydroxyderivát - 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyd s výťažkom 40 %. Reakciou 3,4,5-trimethoxybenzaldehydu s bromidom boritým v dichlórmestane vznikli dihydroxyderiváty a to: 3,4-dihydroxy-5-methoxybenzaldehyd s výťažkom 33 % a súčasne aj 3,5-dihydroxy-4-methoxybenzaldehyd s výťažkom 39 %. Aj v našej práci v súlade s doterajšími výsledkami prác viacerých autorov sme zistili, že s použitím chloridu hlinitého a bromidu boritého za daných reakčných podmienok nevznikol produkt, ktorý má všetky tri metoxyskupiny transformované na tri hydroxylové skupiny. Získané produkty budú postúpené k stanoveniu ich antioxidačnej aktivity.

Práca vznikla za podpory grantu MŠ SR VEGA č. 1/0612/11 .

LITERATÚRA

- EL GHARRAS , H. Polyphenols: Food Sources, Properties and Applications – a Review. *International Journal of Food Science and Technology*, vol.44, 2009, pp. 2512–2518.
- RODRIGEZ- DELGADO, M.A., GONZALEZ-HERNANDEZ, G., CONDE-GONZALEZ, J.E., PEREZ-TRUJILLO, J.P. Principal Component Analysis of the Polyphenol Content in Young red Wines. *Food Chemistry*, vol. 78, 2002, pp. 523–532.
- ŠERŠEŇ, F., SOKOLÍK R., CHOWANIEC P. Vzťah medzi antioxidačnou účinnosťou a obsahom fenolových zlúčenín v niektorých malokarpatských vínoch. *Zahradnictví* vol. 8, 2013, pp. 26-28.
- XIAO, L., TAN, W., LI, Y.: First total Synthesis of Kenunasone B. *Synthetic Communication.*, vol. 28, 1998, pp. 2861-2869.
- GRAYBILL, T.L., CASSILAS, E.G., PAL, K., TOWNSEND, C.A.: Silyl Triflate – Mediated Ring – Closure. *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 121, 1999, pp. 7730-7746.
- ZOU,H.B., DONG, S.Y., ZHON, C.X., HUL.H.: Design, and SHR Analysis of Cytotoxic Sinapyl Alcohol Derivates. *Bioorganic and Med.Chem.*, vol. 14, 2006, pp. 2060-2071.
- DUARTE, N., FERREIRA, M. J.. U.: Lugospholines A and B. Two New Jatropholane – Type Diterpenes. *Organic Letters.*, vol. 9, 2007, pp. 489-492.
- LEE, H.J., KHAN, M., KANG, H. Y.: Rare Natural Products from the Wood of Magnolia grandiflora. *Chemistry of Natural Compounds.* vol. 46, 2010, pp 289-290.
- Patent: WO 2013/25498 A1, 2013. MARIANI, E.: Dialkylaminoalkoxyphenylmethylen. *Farmaco.*, vol. 46, 1991, pp. 657-658.
- AIMERIC, C., PAUL, A., NORALLAH, H., LAURENT, P.: Total Synthesis of the Coumarin – Containing Natural Product Pimpinellin. *J. Org. Chem.*, vol. 78, 2013, pp. 9876-9882.
- NODE, M., KODAMA, S., HAMASHIMA, J., KATOH, T.: Biomimetic Synthesis of Galanthamine. *Chem. Pharm. Bull.*, vol. 54, 2006, pp. 1662-1679.

12. GAVANDE, N. S., KUNDU, S., BADGUJAR, N. S.: Ph₂S₂-CaH₂ in N-methyl-2-pyrrolidine as an Efficient Protocol. *Tetrahedron.*, vol. 62, 2006, pp. 4201-4204.
13. NAYAK, M.K., Chabraborti, A.K.: Chemoselective Arylalkyl Ether Cleavage by Thiophenolate Anion. *Tetrahedron Letters.*, vol. 38, 1997, pp. 8749-8752.
14. PATENT: WO 2009/54964 A1, 2009.
15. PATENT: DE 193958 .
16. BAO, K., FAN, A., DAI, I., ZHANG, W.: Selective Demethylation and Debenzylation of Arylethers. *Organic and Biomolecular Chemistry.* vol. 7, 2009, pp. 5084-5090.

SYNTHESIS OF SELECTED HYDROXYBENZALDEHYDES

ABSTRACT: This work is focused on synthesis and subsequent studies of hydroxybenzaldehydes as functional analogs of gallic acid (3,4,5-trihydroxybenzoic acid). Gallic acid is one of the natural antioxidants present in several natural materials. The aim of this work was to synthesize aldehyde analogues of gallic acid using benzene-1,2,3-triol and trimethoxybenzaldehyde as starting compounds. We found that preparation of hydroxylaldehydes by demethylation of methoxy groups leads to the production of hydroxybenzaldehydes other than those published in the literature.

KEY WORDS: hydroxybenzaldehydes, synthesis, galic acid, antioxidants

PEDAGOGICKÁ PRAX A SEBAREFLEXIA ŠTUDENTA UČITEĽSTVA CHÉMIE

Jarmila Kmet'ová

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Príspevok je venovaný problematike sebareflexie budúceho učiteľa chémie. Je potrebné a veľmi dôležité aby nielen študent, ale každý človek vnímal sebareflexiu ako proces, ktorý ho posúva vpred a aby vedel na výsledky získané sebareflexiou reagovať, analyzovať ich. Do pregraduálnej prípravy budúceho učiteľa chémie je potrebné zaradiť reflexívny program, predovšetkým v rámci predmetu didaktika chémie a pedagogická prax. Príspevok sa bližšie zaobera zaradením reflexívneho programu do pedagogickej praxe, ktorú študent vykonáva počas štúdia. Študent sa v súčinnosti s cvičným učiteľom a katedrovým koordinátorom pedagogickej praxe stáva subjektom, ktorý hodnotí sám seba, konkrétnie vypracovaním sebahodnotenia v hodnotiacom hárku z pedagogickej praxe.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: sebareflexia; študent; učiteľstvo chémie; pedagogická prax

1 ÚVOD

Úspešnosť a kvalita procesu výučby nie je náhodná, ale závisí predovšetkým od učiteľa, od jeho prístupu k práci aj žiakom. Základným determinantom, ktorý túto úspešnosť a kvalitu môže ovplyvňovať je sebareflexia učiteľa. Vedia učiteľa k vnútornému dialógu so sebou samým¹. Iba učiteľ, ktorý realizuje sebareflexiu vlastnej práce, sa môže neustále zdokonaľovať. Bez sebareflexie vlastnej edukačnej činnosti sa v súčasnej dobe nezaobíde žiadny úspešný učiteľ, nie je možné rozvíjať jeho učiteľskú profesiu. K sebareflexii dochádza však iba v prípade vlastnej potreby, učiteľ musí chcieť.

2 PODSTATA SEBAREFLEXIE

Pri sebareflexii nejde len o posúdenie svojich schopností a možností, jej zmyslom je aby človek vyvodzoval závery pre ďalší rozvoj svojej osobnosti. Je jedným z indikátorov zodpovednosti človeka – vidieť a posudzovať sa zvonka, v širších kultúrnych a sociálnych kontextoch. Posúva individuálne konanie do širších kontextov a rozširuje horizonty, v ktorých dokážeme objavovať zmysel našich činov a porozumieť činom iných ľudí. Nastane však len na základe osobnej potreby.

Ako podstatu sebareflexie môžeme vnímať akt, ktorým sa mysenie vracia samo k sebe, aby prehľbilo svoje analýzy. Taktiež ako mentálny proces spočívajúci v snahe štruktúrovať alebo reštruktúrovať určité skúsenosti, problém, súčasné znalosti, či vhlády.

Funkciou sebareflexie je pomôcť učiteľovi, aby si uvedomil svoje mentálne štruktúry, podrobil ich kritike a v prípade potreby ich reštrukturalizoval. Známe sú funkcie: poznávacia, spätnoväzbová, preventívna, rozvíjajúca a relaxačná.

Popri pojme kompetencia² – spôsobilosť sa v súčasnosti dostáva do popredia pojem – profesijné znalosti v edukácii. Znalosť je finálna komplexná informácia s naznačením jej praktického využitia. Nositeľmi znalostí sú experti. Znalosť je informácia transformovaná do roviny praktického uplatnenia a použitia. Medzi profesijné znalosti v edukácii patria:

- **teoretické znalosti** - didakticky transformované odborné znalosti, plánovanie výučby,
- **znalosti v činnosti** - skúsenostné poznanie získané v praxi, realizácia výučby,
- **kontextové znalosti** - súvislosti teórie a praxe cez reflexiu, konfrontácia praktických skúseností s výkladovými schémami teórie, hodnotenie a zlepšovanie výučby³.

Učiteľ v skutočnosti využije len tú časť teórie, ktorá je prepojená s jej praktickým využitím a sebareflexiou učiteľa sa stáva zrkadlom praxe.

Metódami pre vykonávanie sebareflexie sú napríklad: sebamonitorovanie, audio a videozáznamy, informácie od žiakov, učebné výsledky žiakov, vzájomné hospitácie učiteľov a pedagogický denník.

3 SEBAREFLEXIA V PRÍPRAVE UČITEĽA CHÉMIE

Vyššie uvedená podstata sebareflexie ako aj nadobudnutie profesijných znalostí a kompetencií v práci budúceho učiteľa jednoznačne deklarujú, že realizáciou pedagogickej praxe zreflektuje budúci učiteľ svoj potenciál stať sa úspešným a dobrým učiteľom. Priestorom pre získavanie sebareflexie je aj štúdium predmetov počas vysokoškolského štúdia, v rámci ktorých funguje tzv. reflexívny program. Ide predovšetkým o predmety didaktického charakteru. Vo vysokoškolskej príprave učiteľov sa stretávame aj s negatívnym faktorom, ktorý znižuje mieru sebareflexie študentov. Je to napríklad rôzny prístup vysokoškolských učiteľov v procese edukácie ako aj v procese diagnostiky a hodnotenia študentov. Práve v príprave budúceho učiteľa, pre ktorého je proces sebareflexie neoddeliteľnou súčasťou jeho profesijného rastu, je tento faktor determinujúci.

Reflexívny program v príprave budúcich učiteľov chémie na Fakulte prírodných vied Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici sa realizuje ešte pred samotným priebehom pedagogických praxí na cvičných školách. Jeho realizácia prebieha predovšetkým v rámci predmetov didaktického charakteru – didaktika chémie ako aj technika a didaktika školských pokusov, počítač vo výučbe chémie a tiež v rámci ďalších povinnej voliteľných predmetov, ktoré si študenti volia podľa vlastného výberu. V rámci predmetu špeciálna didaktika chémie študenti simulované vyučujú. Ich výstup zodpovedá času, ktorý je určený pre zvolenú vyučovaciu jednotku. Napríklad, vyučovacia hodina 45 minút. Učebňa je pre študenta vyučbovým priestorom akoby v škole, žiakmi sú spolužiaci. Študent v čo najväčšej snahe odučí hodinu tak akoby ju učil v podmienkach reálnej školy. Ostatní spolužiaci a didaktik robia záZNAM z priebehu hodiny, následne hodinu podrobne analyzujú. Takýto reflexívny tréningový program poskytuje študentom reálny pohľad na ich prácu a výkon ako budúceho učiteľa chémie. Dôraz je kladený na rozvoj kompetencií k profesijnému rastu, ktoré si overuje a rozvíja ešte pre výstupom v reálnych podmienkach školy v rámci pedagogickej praxe. Realizáciou simulovaných hodín študenti prechádzajú v rámci tejto činnosti jednotlivými fázami cyklu reflexie – konanie, spätný pohľad na konanie, uvedomenie si podstatných aspektov, vytvorenie alternatívnych postupov a vyskúšanie. V rámci jednotlivých fáz uplatňujú kognitívne charakteristiky (napr. prekoncept, opis, rozhovor so sebou, hľadiská, nájdenie väzieb, skúsenosť v situácii) ako aj emocionálne súvislosti (napr. pocity, postoje, motivácia, osobný záujem, vzťah k zmene či rezistencia).

Ako už bolo v príspevku uvedené, proces realizácie sebareflexie a sebahodnotenia je organickou súčasťou pedagogickej praxe. Študent je na záver konkrétnej pedagogickej praxe hodnotený cvičným učiteľom a odborovým didaktikom. Tí ho však hodnotia aj vo väzbe na vlastné sebahodnotenie, ktoré študent vykoná, zreflektuje sa po pedagogickej praxi, a písomne to zaznamená do hodnotiaceho hárku, ktorý obsahuje súbor profesijných kompetencií a kvalít študenta. Hárrok obsahuje bodové hodnotenie, podľa hodnotiacej škály 1 (nedostatočne) až 5 (výborne). Pri tvorbe hárku sme sa inšpirovali zostavením hodnotiaceho hárku kolegov z Pedagogickej fakulty Karlovej univerzity v Prahe⁴. Ide o hárrok určený predovšetkým pre hodnotenie súvislej pedagogickej praxe, na tvorbe hárku pre hodnotenie priebežnej výstupovej pedagogickej praxe pracujeme.

V rámci jednotlivých znalostí je v hárku uvedená samostatná časť určená pre sebahodnotenie študenta, ktoré študent vyplní na základe vykonania sebareflexie. Okrem iného uvádza argumenty a tiež spôsoby pre jeho ďalší profesijny rozvoj.

ZNALOSTI ŠTUDENTA	BODOVÉ HODNOTENIE (1 – nedostatočne, 5 – výborne)
1. Plánovanie výučby Študent/študentka: <ul style="list-style-type: none"> ➤ Plánuje výučbu koncepcne a systematicky vzhľadom k cieľom stanovených v štátom a školskom vzdelávacom programe a vzhľadom k individuálnym možnostiam a potrebám žiakov. <p>Indikátor: V prípravách uvádza adekvátné očakávané výstupy podľa ŠVP a ŠkVP (obsahový a výkonový štandard) a podľa učebného plánu učiteľa vzhľadom k aktuálnym cieľom vyučovacej jednotky.</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ V kontexte na výchovno-vzdelávacie ciele, charakter učiva, potreby a možnosti žiakov a edukačnému klímu volí vhodné metódy a organizačné formy výučby, vhodný obsah a premýšľa logickú nadväznosť, komplexnosť a prepojenie učiva. <p>Indikátor: V prípravách uvádza metódy, formy výučby, uplatnenie vnútropredmetových a medzipredmetových vzťahov. Uvádza špecifické ciele žiakov.</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ V kontexte na výchovno-vzdelávacie ciele, charakter učiva, potreby a možnosti žiakov a edukačnému klímu volí vhodné materiálne prostriedky – učebné pomôcky, technické zariadenia a pod. Taktiež volí vhodné začlenenie školského chemického pokusu vo väzbe na obsah učiva, vhodnosť jeho začlenenia v konkrétnych výučbových podmienkach s cieľom dodržania bezpečnosti pri práci. Školský pokus správne začlení do vyučovacej jednotky z hľadiska jeho klasifikácie podľa formy výučby, z gnozeologického hľadiska ako aj z hľadiska exaktnosti práce (pr. kvantitatívne školské pokusy v prepojení s počítačom).^{5,6} <p>Indikátor: V prípravách uvádza materiálne prostriedky, konkrétny metódy, formy výučby, uplatnenie vnútropredmetových a medzipredmetových vzťahov. Uvádza špecifické ciele žiakov.</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Plánuje, z čoho a ako učiteľ aj žiaci získajú spätnú väzbu o dosiahnutí stanovených cieľov, napr. výsledný produkt alebo záverečnú reflexiu. <p>Indikátor: V prípravách uvádza spätnoväzbové prostriedky, vhodnosť ich zaradenia do konkrétej fázy vyučovacej hodiny, spôsoby vyhodnocovania získanej spätnej väzby.</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Pri plánovaní predvída rôzne situácie, ktoré môžu počas výučby nastať, realizuje didaktickú analýzu učiva, napr. predpovedá možné spôsoby riešenia úloh žiakov, „chyby“, ktoré pri porozumení učivu môžu žiaci urobiť, písomne formuluje otázky, ktoré môžu žiakov posunúť v porozumení učiva. <p>Sebahodnotenie študenta/študentky, argumenty, spôsoby ďalšieho rozvoja</p>	
2. Komunikácia a vytváranie edukačnej klímy	
2.1 Komunikačné schopnosti	
Študent/študentka:	

➤ Počas výučby používa spisovnú slovenčinu. Vyjadruje sa jazykom pre žiaka zrozumiteľným.	
➤ Vhodne používa prostriedky neverbálnej komunikácie (úsmev, očný kontakt, priateľskú a ústretovú gestikuláciu, pohyb po triede, rešpekt k zóne osobného priestoru).	
➤ Vytvára dostatočný komunikačný priestor všetkým žiakom, snaží sa o vyváženú komunikačnú interakciu. Vytvára príležitosti pre vzájomnú komunikáciu žiakov.	
➤ Kladie otvorené otázky, ktoré aktivizujú vyššie úrovne myslenia a vyžadujú súvislejší prejav žiaka (Prečo, Čo by sa stalo, keby Ako by si vysvetlil, že Aký je tvoj názor?). Poskytuje dostaok času na premýšľanie a odpoved' . Povzbudzuje žiaka k tvorbe otázok a oceňuje jeho záujem a chut' pýtať sa.	

2.2 Rozvíjanie pozitívnej sociálnej klímy triedy

Študent/študentka:

➤ Vytvára prostredie vzájomnej úcty a rešpektu.	
➤ Zvláda kázanie v triede, ktoré je chápané ako dodržiavanie dohodnutého systému a pravidiel spolužitia a chovania sa v triede. Adekvátnie reaguje na prejavy rušivého a obťažujúceho sa chovania a zaistuje ich minimalizáciu. Pri riešení záležitostí týkajúcich sa mimo kázania jedná so žiakmi s rešpektom a úctou.	
➤ Do výučby zaraďuje také činnosti, stratégie a konceptie, ktoré napomáhajú rozvíjať spoluprácu, pozitívne vzťahy v triede a lepšiemu začleneniu sa žiakom izolovaným, odmietaným triedou a pod.	

2.3 Vytvorenie podnetného prostredia

Študent/študentka:

➤ Prispôsobuje usporiadanie triedy plánovaným činnostiam, napr. pri skupinovej práci žiakov sedí tvárou v tvár, pri diskusii sedia žiaci v kruhu.	
Sebahodnotenie študenta/študentky, argumenty, spôsoby ďalšieho rozvoja	

3. Riadenie vyučovacieho procesu

Študent/študentka:

➤ Zvláda riadenie a organizáciu výučby – vedie výučbu podľa prípravy, zároveň reaguje na vývoj situácie a na potreby a možnosti žiakov, nestráca sa však väzbu na stanovené ciele, efektívne využíva čas.	
➤ Využíva spektrum vyučovacích metód s ohľadom na výchovno-vzdelávacie ciele a potreby a možnosti žiakov.	
➤ Individualizuje podporu učebného procesu žiakov s ohľadom na ich možnosti (napr. diferencuje učivo a nároky, rešpektuje individuálne tempo učenia sa, zohľadňuje integrovaných žiakov v triede a ich obsah a stupeň integrácie, modifikuje metódy práce, kritériá a spôsoby hodnotenia).	
➤ Rozvíja vnútornú motiváciu žiakov k učeniu sa – vzbudzuje zvedavosť, záujem o učenie a poznávanie nových vecí.	

Indikátor: Formuluje zaujímavé a otvorené otázky, predkladá problémy k riešeniu, prepája učebné situácie s reálnym každodenným životom.

<ul style="list-style-type: none"> ➤ Vytvára učebné situácie vyžadujúce spoluprácu žiakov, podľa potrieb využíva aj postupy samostatného učenia a frontálne formy výučby. 	
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Podporuje aktívne učenie sa žiakov tak, že: <ul style="list-style-type: none"> • využíva nadobudnuté vedomosti, predstavy a skúsenosti žiakov pri ich učení sa, • nastoľuje problémové učebné situácie, • vedie žiakov k porozumeniu informácií z rozličných zdrojov, • učí žiakov využívať efektívne stratégie vlastného učenia sa (metakognitívne stratégie), • vytvára príležitosti k premýšľaniu, ku konfrontácii rôznych názorov a predstáv žiakov, vedie ich k argumentácii, • vedie žiakov k samostatnému vyjadrovaniu porozumenia témy a reflektovanie procesu učenia sa, • podporuje zodpovednosť a samostatnosť žiakov pri učení sa, autonómne učenie. 	

Sebahodnotenie študenta/študentky, argumenty, spôsoby ďalšieho rozvoja**4. Hodnotenie žiakov****Študent/študentka:**

- Sprostredkováva žiakom kritéria hodnotenia (žiaci vedia čo sa hodnotí a akú majú jednotlivé kritériá váhu na celkovom hodnotení), prípadne im umožňuje podieľať sa na tvorbe týchto kritérií.
- Hodnotí procesy učenia – poskytuje priebežne spätnú väzbu k učebným činnostiam a chovaniu sa žiakov popisným jazykom, hodnotí tiež postup, mieru úsilia, záujem, úroveň spolupráce, navrhuje stratégie k zlepšeniu (čo a ako je potrebné zmeniť, zlepšiť), pracuje s chybou žiaka ako s príležitosťou.
- Hodnotí výsledky žiakov vzhľadom k individuálnym možnostiam a predpokladom a oceňuje individuálny pokrok žiakov.

Sebahodnotenie študenta/študentky, argumenty, spôsoby ďalšieho rozvoja**5. Reflexia výučby****Študent/študentka:**

- Po každej odučenej vyučovacej jednotke vyhodnocuje zvolené stratégie, metódy a organizáciu výučby, vzhľadom k plánovaniu výučby, stanoveným cieľom ale aj k ich dosiahnutiu.

Sebahodnotenie študenta/študentky, argumenty, spôsoby ďalšieho rozvoja**6. Kontext výučby****Študent/študentka:**

- Zapája sa do života školy, zúčastňuje sa školských aktivít a spoločných projektov školy, napr. zúčastňuje sa pedagogických poriad, zasadnutí predmetovej komisie, rodičovského združenia, školskej akadémie atď.
- Orientuje sa v školskom vzdelávacom programe, pozná jeho ľažiskové

časti, vie opísať základnú filozofiu školy.	
➤ Sleduje spôsoby spolupráce učiteľov a rodičov.	
➤ Rozvíja zručnosti komunikácie s rodičmi, podľa možnosti.	
<i>Sebahodnotenie študenta/študentky, argumenty, spôsoby ďalšieho rozvoja</i>	
7. Profesijný rozvoj	
Študent/študentka:	
➤ Priebežne reflekтуje nielen realizáciu svojej výučby, ale aj svoje plány, to znamená opísť, analyzovať a zhodnotiť ich, vysvetliť dôvody svojho profesijného jednania, prípadne navrhovať alternatívne spôsoby práce.	
➤ Na základe reflexie plánuje svoj ďalší profesijný rast.	
➤ Pre svoj profesijný rozvoj využíva rôzne informačné zdroje, napr. literatúru, internet, rozhovory s kolegami, kurzy kontinuálneho vzdelávania, odborné prednášky atď.	
➤ Svoje odborné problémy diskutuje s kolegami – študenti, učitelia z praxe atď.	
➤ Dbá o svoje fyzické aj psychické zdravie. Má vedomosti o psychohygiene učiteľskej profesie a je si vedomý rizík.	
➤ Jedná v súlade s etikou učiteľskej profesie.	
<i>Sebahodnotenie študenta/študentky, argumenty, spôsoby ďalšieho rozvoja</i>	
Záverečné sebahodnotenie študenta/študentky a formulovanie perspektív pre ďalší profesijný rozvoj.	
Hodnotenie študenta/študentky cvičným učiteľom/ učiteľkou, vyjadrenie k sebahodnoteniu, odporúčania:	
Celkový počet bodov	
Hodnotenie A - FX	
Maximálny počet bodov: 165	
Klasifikačná stupnica:	
A: 165 – 155, B: 154 – 144, C: 143 – 132, D: 131 – 121, E: 120 – 107, FX: 106 a menej	
Hodnotenie študenta/študentky fakultným koordinátorom/koordinátorkou pedagogickej praxe, vyjadrenie k sebahodnoteniu, odporúčania:	
Hodnotenie	

4 ZÁVER

Trendy profesijnej prípravy a výkonu učiteľa v stredoeurópskom kontexte od 90-tych rokov 20. storočia identifikujú niekoľko dominujúcich tendencií, od ktorých závisí štruktúra a priority vo formulácii učiteľských kompetencií. Prvý zrod procesu získavania a overovania týchto kompetencií sa realizuje v pregraduálnej príprave učiteľa, jej obsahu a formulácii absolventa štúdia⁷. Preto je nevyhnutné venovať koncepcii a implementácii reflexívneho programu do vysokoškolskej prípravy učiteľov chémie veľkú pozornosť.

LITERATÚRA

1. HUPKOVÁ, M., PETLÁK, E.: *Sebareflexia a kompetencie v práci učiteľa*. Bratislava : Iris, 2004. ISBN: 80-89018-77-7.
2. SKORŠEPA, M., ŠMEJKAL, P.: Rozvoj kompetencií študentov a učiteľov prostredníctvom reálnych počítačom podporovaných experimentov vo vyučovaní prírodných vied. In: *Zborník z medzinárodnej konferencie "Aktuálne trendy vo vyučovaní prírodných vied, Smolenice 2012"*. Trnava : Pedagogická fakulta Trnavskej univerzity, 2012. s. 256-262.
3. KOSOVÁ, B.: Profesia a profesionalita učiteľa v teoretických súvislostiach. dostupné online <http://www.mcpo.sk/downloads/Publikacie/Ostatne/OSRIA200704.pdf>.
4. TOMKOVÁ, A., SPILKOVÁ, V., PÍŠOVÁ, M., MAZÁČOVÁ, N., KRČMÁŘOVÁ, T., KOSTKOVÁ, K., KARGEROVÁ, J.: *Rámec profesnich kvalít učitele. Hodnotičí a sebehodnotičí arch*. Praha : Národní ústav pro vzdělávání, 2012. 38 s. ISBN: 978-80-87063-64-4.
5. TORTOSA MORENO, M., GUITART MAS, J., SKORŠEPA, M., URBAN-WOLDRON, H., STRATILOVÁ URVÁLKOVÁ, E., ŠMEJKAL, P.: Los objetivos de actividades de laboratorio diseñadas para la adquisición de competencia científica mediante experimentos en tiempo real: visión del alumnado. *Enseñanza de las ciencias*. (num. extra), 2013, s. 3547-3553. ISSN 0212-4521.
6. SKORŠEPA, M., TORTOSA MORENO, M., URBAN-WOLDRON, H., STRATILOVÁ URVÁLKOVÁ, E.: Implementácia aktivít do vyučovania v počítačom podporovanom laboratóriu na stredných školách. In: *Zborník z medzinárodnej konferencie "Súčasnosť a perspektívy didaktiky chémie III, Donovaly 2013"*. Banská Bystrica : Fakulta prírodných vied UMB, 2013. s. 78-83.
7. NEZVALOVÁ, D.: *Reflexe v pregraduálnej prípravě učitele*. Olomouc : PF UP, 2000, 72 s. ISBN: 80-244-0208-4.

EDUCATIONAL PRACTICE AND SELF-REFLECTION OF A STUDENT OF CHEMISTRY TEACHER TRAINING PROGRAM

ABSTRACT: The methods of self-reflection are e.g. a self-monitoring, audio and video recording, a feedback from students, knowing the learning success of students, inspection in classes and using the pedagogical diary. Furthermore, it is needed to integrate the reflexive program into the pre-service teacher training, especially within the didactics of chemistry and pedagogical practice.

KEY WORDS: self-reflection; student; teacher training of chemistry; educational practise.

FAKTORY OVPLYVŇUJÚCE MOTIVÁČNÚ ORIENTÁCIU ŽIAKOV V POČÍTAČOM PODPOROVANOM LABORATÓRIU

Marek Skoršepa^a, Montserrat Tortosa^b

^a Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

^b Departament de Didàctica de la Matemàtica i de les Ciències Experimentals, Facultat Ciències de l'Educació, Universitat Autònoma de Barcelona (Spain)

ABSTRAKT: Príspevok sa zaobrá čiastkovou štúdiou spadajúcou pod EU projekt COMBLAB, zameraný na tvorbu nových experimentálnych aktivít pre vyučovanie prírodovedných predmetov v počítačom podporovanom laboratóriu na stredných školách. Štúdia je orientovaná na zisťovanie motivačných orientácií žiakov počas implementácie a overovania týchto aktivít. Na získanie spätnej väzby týkajúcej sa motivačných orientácií žiakov vo vzťahu k práci v počítačom podporovanom laboratóriu boli použité dva výskumné nástroje. V štúdiu prezentujeme výsledky z overovania ôsmich aktivít (4 pre vyučovanie chémie a 4 pre vyučovanie biológie), ktoré viedli k celkovému počtu 420 overovaní, realizovaných 146 žiakmi zo štyroch slovenských gymnázií. V práci sa zaoberáme najmä sledovaním vplyvu rôznych faktorov, ako sú pohlavie, predmet (chémia alebo biológia), škola, aktivita, na úroveň motivačných orientácií participujúcich žiakov. Výsledky štúdie budú použité na revíziu a zdokonalenie navrhnutých aktivít a na vytvorenie ich definitívnych verzií.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: počítačom podporované laboratórium; motivačná orientácia; vyučovanie chémie; vyučovanie biológie

1 ÚVOD

V príspevku sa zaoberáme čiastkovou štúdiou spadajúcou pod riešenie medzinárodného projektu COMBLAB (COmpetency MBL LABoratory) s názvom *The acquisition of science competencies using ICT real time experiments* (N° 517587-LLP-1-2011-1-ES-COMENIUS-CMP), na ktorého realizácii sa podieľajú pracovníci šiestich 6 inštitúcií z 5 krajín Európskej únie: (i) Universitat Autònoma de Barcelona (Španielsko), (ii) Univerzita Karlova v Prahe (Česká republika), (iii) Viedenská univerzita (Rakúsko), (iv) Universitat de Barcelona (Španielsko), (v) Univerzita Helsinky (Fínsko) a (vi) Univerzita Mateja Bela v B. Bystrici (Slovensko).¹

Jedným zo zámerov projektu je zistenie motivačnej orientácie žiakov v súvislosti s realizovanými laboratórnymi aktivitami. Zaujímalo nás, či rôzne aspekty motivačnej orientácie žiakov závisia od rôznych faktorov (napr. pohlavia, samotnej aktivity, školy, predmetu a veku) a ak áno, aká je úroveň tejto závislosti. Okrem toho sme skúmali, či existuje vzájomný vzťah medzi žiakovým vnímaním jeho motivačných orientácií pred realizáciou experimentálnej aktivity a po nej.

Kedže v našom výskume overujeme a testujeme navrhnuté experimentálne aktivity, je žiaduce, aby žiak bol dostatočne motivovaný a vyvinul primerané úsilie nielen na vyriešenie čiastkových úloh súvisiacich s danou aktivitou ale aj na jej zodpovedné ohodnotenie.^{2,3} Myslíme si, že len tak môžeme získať o overovaných aktivitách relevantnú spätnú väzbu. To je jedným z dôvodov, prečo okrem hodnotenia navrhnutých materiálov orientujeme náš výskum aj na zisťovanie rôznych aspektov a úrovne motivačných orientácií žiakov.

2 METÓDY

V príspevku uvádzame výsledky získané počas overovania experimentálnych aktivít s meracími senzormi, do ktorého bolo zapojených (zatiaľ) 146 žiakov (z toho 39 chlapcov, priemerný vek $M = 16,93$, $SD = ,70$) zo štyroch gymnázií: (i) Gymnázium Andreja Sládkoviča v Banskej Bystrici ($n = 58$), (ii) Gymnázium Mikuláša Galandu v Turčianskych Tepličach ($n = 27$), (iii) Gymnázium v Spišskej Novej Vsi ($n = 36$) a (iv) Gymnázium Jána

Chalupku v Brezne ($n = 25$). Žiadny z participujúcich žiakov (okrem jednej žiačky) nemal predchádzajúce laboratórne skúsenosti s meracími senzormi, datalogermi ani počítačom. Väčšina žiakov postupne overovala viacerou navrhnutých aktivít, z čoho v konečnom dôsledku rezultovalo 420 overovaní. Na overovaní aktivít z chémie participovalo 62 žiakov, na overovaní aktivít z biológie 117 žiakov. Niektorí žiaci sa podieľali na testovaní aktivít pre oba predmety. Zoznam overovaných experimentálnych aktivít uvádza tab. 1.

Tab. 1
Overované aktivity

Chemické aktivity	Biologické aktivity
1. Antacidá a žalúdočná kyselina. (neutralizácia, proces trávenia)	Zo života kvasiniek. (etanolové kvasenie)
2. Domáci hasiaci prístroj. (chemická kinetika)	Vstávaj semienko, je tvoj čas! (kličenie semien)
3. Tepelné elektrárne a kyslé dažde. (proces tvorby kyslých dažďov)	Čo poháňa vaše srdce? (elektrokardiograf, EKG)
4. Čistiaci prostriedok a naše ruky. (acidobázické reakcie, neutralizácia, riedenie)	Sestra, zmerajte pacientovi tlak, prosím! (krvný tlak)

Na zistenie motivačných orientácií žiakov sme použili dva výskumné prostriedky (dotazníky), ktoré sú štandardnými nástrojmi často používanými v pedagogickej, psychologickej a sociologickej praxi. Prvý z nich bol žiakom administrovaný pred realizáciou každej aktivity (pre-test), druhý po jej realizácii (post-test). Základom pre-testu bol *Motivated Strategies for Learning Questionnaire (MSLQ)*, ktorého autorom je P. Pintrich a kol.⁴ Ide o dotazník motivačných stratégii učenia pozostávajúci z niekoľkých subškál. Pre nás výskum boli zvolené tieto 4 subškály: (1) *vnútorná cielová orientácia*, (2) *vonkajšia cielová orientácia*, (3) *sebaúčinnosť v učení sa (a realizácii praktickej činnosti)* a (4) *vedomie vlastnej zodpovednosti pri učení sa*. Po realizácii každej aktivity bol žiakom administrovaný druhý dotazník (post-test), ktorého základom bol multidimenzionálny prostriedok na posudzovanie subjektívnej skúsenosti vzťahujúcej sa k cielovej aktivite - *Intrinsic Motivation Inventory (IMI)* vytvorený kolektívom autorov vedeným E. McAuleym.⁵ Z jeho šiestich pôvodných subškál sme použili nasledujúce štyri: (1) *záujem / potešenie* (posudzuje vnútornú motiváciu), (2) *uvedomenie si svojej schopnosti na vykonávanie danej aktivity* (pozitívny prediktor vnútornej motivácie), (3) *vynaloženie úsilia / dôležitosť* a (4) *význam / užitočnosť*. V oboch výskumných nástrojoch bola každá subškála reprezentovaná štyrmi položkami (deklaratívnymi výrokmi), pričom miera súhlasu respondenta sa vyjadrovala na štandardnej sedemstupňovej Likertovej škále, kde 1 - úplný nesúhlas a 7 - úplný súhlas.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Koefficienty reliability (Cronbachova alfa) pre jednotlivé subškály (tab. 2) ukazujú, že interná konzistencia odpovedí respondentov vo vnútri subškál je vyhovujúca takmer vo všetkých prípadoch ($\alpha > ,70$). Výnimkou je subškála *vedomie vlastnej zodpovednosti pri učení sa*, kde je úroveň internej konzistencie súčasne nízka, ale nie nevyhovujúca ($\alpha > ,50$). Napriek tomu však výsledky viažuce sa k tejto subškále nie je možné považovať za celkom hodnotné.

Tab. 2
Koefficienty reliability (α) pre jednotlivé subškály oboch nástrojov na motivačné orientácie žiakov

Subškála (motivácia <u>pred</u> aktivitou)	α	Subškála (motivácia <u>po</u> aktivite)	α
1. vnútorná cielová orientácia	,731	1. záujem / potešenie	,826
2. vonkajšia cielová orientácia	,779	2. uvedomenie si svojej schopnosti	,775
3. sebaúčinnosť v učení sa	,700	3. vynaloženie úsilia / dôležitosť	,805
4. vedomie vlastnej zodpovednosti pri učení sa	,594	4. význam / užitočnosť	,758

Korelačná analýza (tab. 3) poukazuje na vzájomnú previazanosť predovšetkým medzi subškálami motivačného post-testu, čo korešponduje so známou skutočnosťou, že tieto štyri subškály súvisia s vnútornou motiváciou a samoreguláciou.

Tab. 3

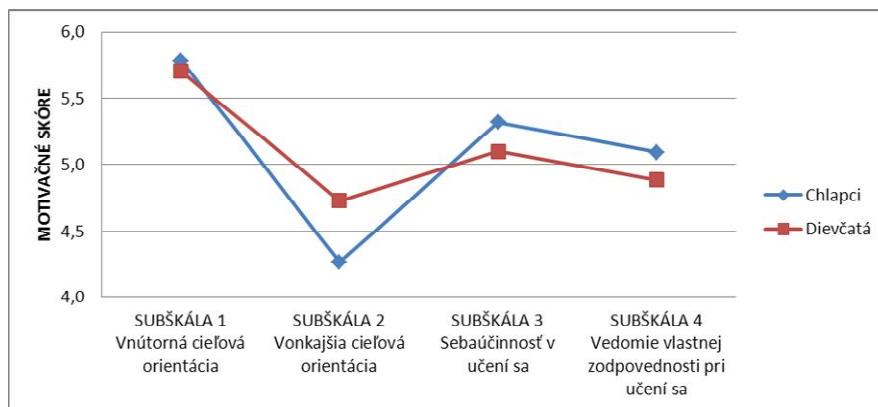
Korelačná matica (Pearson) pre všetky zvažované subškály motivačnej orientácie žiakov

Scale	Pre1	Pre2	Pre3	Pre4	Post1	Post2	Post3	Post4
Pre1	vnútorná cieľová orientácia	1						
Pre2	vonkajšia cieľová orientácia	,178**	1					
Pre3	sebaúčinnosť v učení sa	,549**	,287**	1				
Pre4	vedomie vlastnej zodpovednosti pri učení sa	,438**	,245**	,406**	1			
Post1	záujem / potešenie	,351**	,196**	,220**	,277**	1		
Post2	uvedomenie si svojej schopnosti	,257**	,282**	,289**	,253**	,595**	1	
Post3	vynaloženie úsilia / dôležitosť	,260**	,434**	,265**	,274**	,624**	,652**	1
Post4	význam / užitočnosť	,448**	,249**	,336**	,312**	,733**	,578**	,660**

** Korelácia je signifikantná na hladine 0,01 (2-tailed).

Pri sledovaní rôznych faktorov (pohlavie, samotná experimentálna aktivita, predmet – chémia alebo biológia, škola) ako potenciálnych efektorov ovplyvňujúcich motivačnú orientáciu žiakov, boli zistené nasledujúce výsledky.

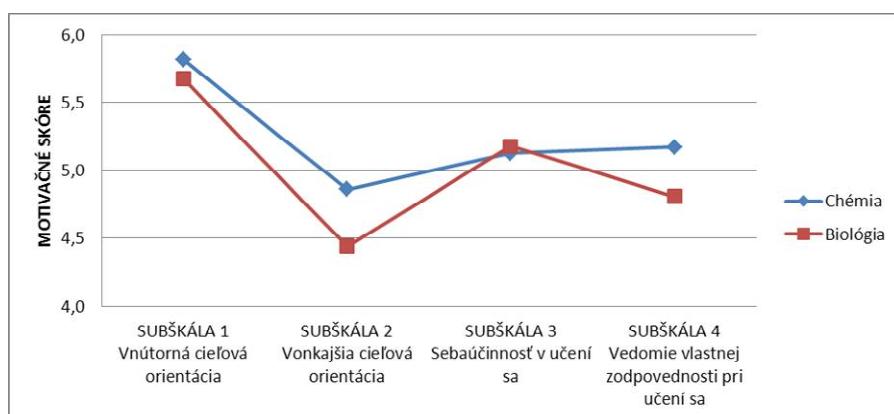
Štatistické analýzy ukázali, že pohlavie žiakov je faktorom, ktorý rozlične determinuje ich motivačnú orientáciu najmä pred realizáciou samotnej aktivity. Medzi oboma pohlaviami boli zistené štatisticky významné rozdiely v troch zo štyroch subškál motivačného pre-testu: *vonkajšia cieľová orientácia* ($F(1,418) = 10,745; p = ,001$), *sebaúčinnosť v učení sa* ($F(1,418) = 4,664; p = ,031$) a *vedomie vlastnej zodpovednosti pri učení sa* ($F(1,418) = 4,694; p = ,031$). Je zaujímavé, že kým dievčatá vykazujú vyššiu úroveň vonkajšej motivačnej orientácie v porovnaní s chlapcami ($M_{chlapci} = 4,26, SD = 1,58$; $M_{dievčatá} = 4,73, SD = 1,19$), v ostatných dvoch subškálach so štatisticky signifikantným rozdielom vykazujú vyššie priemerné skóre naopak chlapci (*subškála 3*: $M_{chlapci} = 5,32, SD = 1,05$; $M_{dievčatá} = 5,10, SD = ,91$; *subškála 4*: $M_{chlapci} = 5,09, SD = 1,01$; $M_{dievčatá} = 4,88, SD = ,84$). Priemerné skóre pre jednotlivé subškály pre-testu je zobrazené na obr. 1. Obe pohlavia si boli oveľa podobnejšie v motivačnej orientácii po realizácii aktivity, kde sme zistili štatisticky významný rozdiel medzi nimi len v jednej zo štyroch subškál post-testu: *uvedomenie si svojej schopnosti* ($F(1,418) = 7,267; p = ,003$), pričom chlapci vykazovali v tejto subškále vyššie priemerné skóre ($M_{chlapci} = 5,62, SD = ,94$; $M_{dievčatá} = 5,33, SD = ,90$).



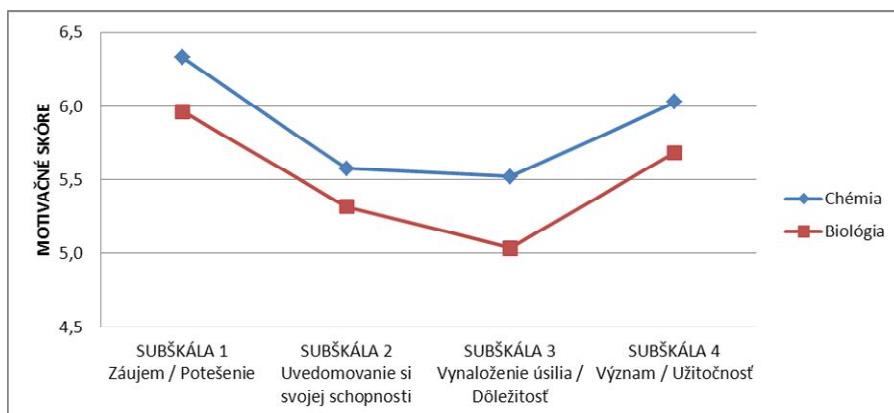
Obr. 1 Motivačné orientácie chlapcov a dievčat pred realizáciou aktivít (stredné hodnoty)

Zistili sme tiež, že žiaci z pohľadu ich motivačnej orientácie rozdielne vnímajú aktivity pre rôzne prírodovedné predmety (chémiu a biológiu), pričom štatisticky významné rozdiely

medzi predmetmi boli zistené v dvoch subškálach pre-testu (*subškála 2: F(1,418) = 10,101, p = ,002; subškála 4: F(1,418) = 17,039, p = ,000*) a vo všetkých štyroch subškálach post-testu (*subškála 1: F(1,418) = 14,952, p = ,000; subškála 2: F(1,418) = 7,855, p = ,005; subškála 3: F(1,418) = 22,327, p = ,000 a subškála 4: F(1,418) = 14,498, p = ,000*). Ako je zrejmé z obr. 2 a obr. 3, kde uvádzame stredné hodnoty motivačného skóre rozdielne generovaného chémiou a biológiou, vo všetkých týchto prípadoch bola vyššia úroveň motivačných orientácií žiakov dosiahnutá pri overovaní chemických aktivít. Je však možné, že k tomuto rozdielu prispieva aj skutočnosť, že aktivity pre chémiu boli overované skôr ako aktivity pre biológiu. Vzhľadom na to, že na overovaní úloh pre oba predmety sa čiastočne podieľala tá istá vzorka žiakov, je možné, že títo žiaci boli vo všetkých subškálach so signifikantnými rozdielmi pri svojej druhej skúsenosti v počítačom podporovanom laboratóriu (teda počas overovania biologických aktivít) menej motivovaní ako pri svojej prvej skúsenosti.



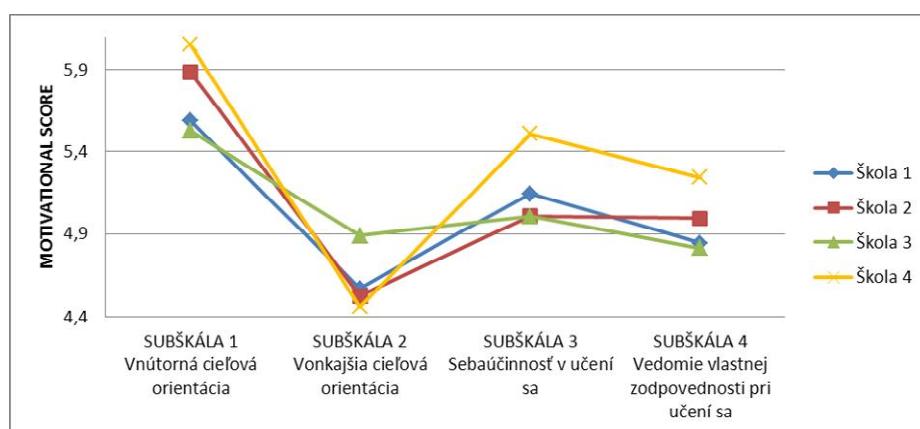
Obr. 2 Diferencie v motivačných orientáciách žiakov generované aktivitami pre rozdielne predmety pred realizáciou aktivít (stredné hodnoty)



Obr. 3 Diferencie v motivačných orientáciách žiakov generované aktivitami pre rozdielne predmety po realizácii aktivít (stredné hodnoty)

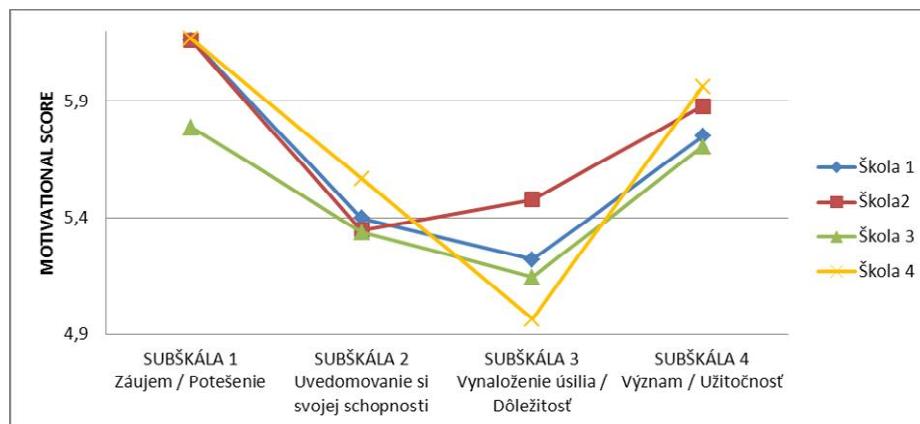
Kedže na overovaní aktivít sa podieľali žiaci z rozdielnych škôl, považovali sme za zaujímavé zistiť, či samotná škola môže fungovať ako faktor generujúci rozdiely v motivačných orientáciách žiakov. Výsledky z ANOVA analýzy ukázali, že žiaci navštievujúce rozličné školy boli naozaj rozdielne motivovaní, a to vo väčšine sledovaných subškál. Štatisticky významné rozdiely boli zistené v troch subškálach pre-testu (*subškála 1: F(3,416) = 6,477, p = ,000; subškála 3: F(3,416) = 4,916, p = ,002 a subškála 4: F(3,416) = 4,430, p = ,004*) a dvoch subškálach post-testu (*subškála 1: F(3,416) = 3,178, p = ,024; a subškála 3: F(3,416) = 3,507, p = ,015*). Príčiny tohto javu môžu byť rozličné. Najvyššie

rozdiele boli preukázané pred realizáciou samotných aktivít (dokonca minimálne na hladine významnosti ,01), čo môže súvisieť s rozličnými očakávaniami žiakov, ich predchádzajúcimi skúsenosťami s prácou v laboratóriu (nie však laboratóriu podporovanom počítačom), vzťahu k prírodovedným predmetom a pod. Určite to výrazne súvisí aj s výberom konkrétnej vzorky žiakov z jednotlivých škôl ich učiteľom. Na obr. 4 sú uvedené stredné hodnoty motivačného skóre žiakov pred realizáciou aktivity pre jednotlivé školy. Je zrejmé, že najväčšiu diferenciu, zrejme aj najviac prispievajúcu k štatisticky signifikantnej rozdielnosti, zaznamenávajú žiaci Školy 4, ktorí vo všetkých troch spomínaných subškálach vykazujú najvyššie stredné hodnoty motivačného skóre.



Obr. 4 Diferencie v motivačných orientáciách generované žiakmi rozdielnych škôl pred realizáciou aktivít (stredné hodnoty)

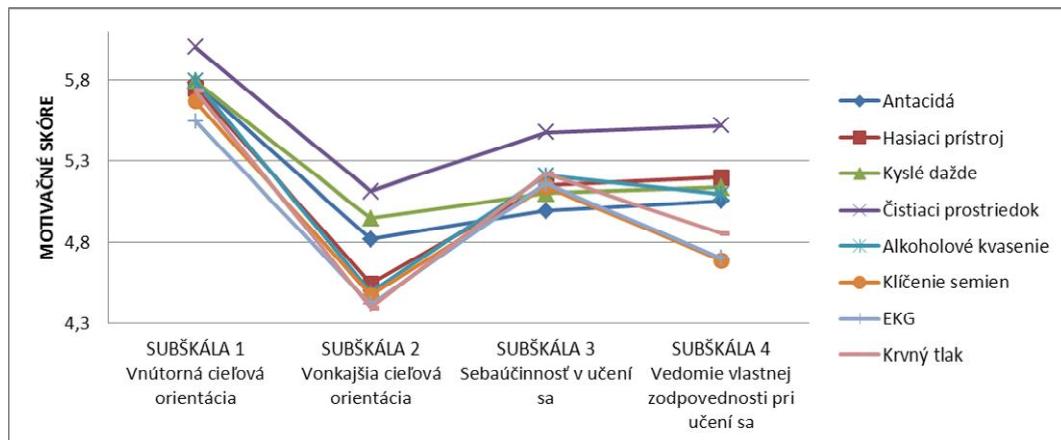
V dátach z post-testu sú rozdiely medzi školami už menej markantné, a to aj v škálach so štatisticky významným rozdielom. Obr. 5 zobrazuje stredné hodnoty motivačného skóre žiakov pre jednotlivé školy po realizácii aktivity.



Obr. 5 Diferencie v motivačných orientáciách generované žiakmi rozdielnych škôl po realizácii aktivít (stredné hodnoty)

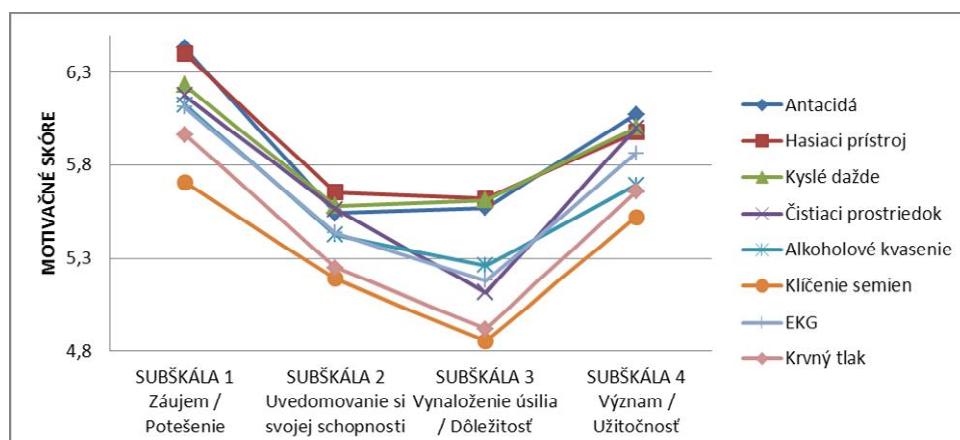
Vplyv konkrétnej aktivity na motivačnú orientáciu respondentov sa ukázal ako nevýrazný najmä pred realizáciou aktivít. Štatisticky významné rozdiely sme zistili len v poslednej subškále motivačného pre-testu (rozdiel je dokonca signifikantný aj na najprísnejšej hladine významnosti): $F(7,412) = 4,326, p = ,000$. Predpokladáme však, že vzhľadom na žiakovu počiatočnú neznalosť podrobností súvisiacich s danou aktivitou pred jej riešením, ani nie je možné zaznamenať výraznejší vplyv tohto faktora (pred aktivitou), čo je tiež v súlade s našimi predchádzajúcimi zisteniami týkajúcimi sa len chemických⁶ alebo len biologických⁷ aktivít.

Za zmienku stojí mierne vyčnievajúce priemerné motivačné skóre (vo všetkých subškálach) pre aktivitu týkajúcu sa Čistiaceho prostriedku (obr. 6). V tomto prípade predpokladáme, že vyššie motivačné skóre bolo napriek neznalosti tejto aktivity dosiahnuté už kvôli jej názvu, ktorý navodzuje dojem, že riešená problematika spadá do oblasti bežného života a je teda žiakovi oveľa bližšia, prístupnejšia, a preto na neho pôsobí atraktívnejšie a viac motivujúco.



Obr. 6 Diferencie v motivačných orientáciách pred realizáciou konkrétnych aktivít (stredné hodnoty)

Po realizácii aktivít však boli rozdiely v úrovni motivácie oveľa výraznejšie, štatisticky významné v troch zo štyroch subškál post-testu (*subškála 1*: $F(7,412) = 3,740, p = ,001$; *subškála 3*: $F(7,412) = 4,911, p = ,000$ a *subškála 4*: $F(7,412) = 2,884, p = ,006$). Domnievame sa však, že signifikantné rozdiely generované jednotlivými aktivitami súvisia skôr s rozdielmi medzi oboma predmetmi (chémiou a biológiou) ako rozdielmi medzi aktivitami ako takými. K podobnému záveru sme dospeli aj v našich predchádzajúcej štúdiách, v ktorých boli okrem dát z overovania aktivít pre chémiu a biológiu^{6,7} zahrnuté aj dátá z overovania aktivít pre fyziku⁸. Z obr. 7 je tiež evidentné, že práve k takému zisteniu môžu prispievať aj výrazne nižšie hodnoty motivačného skóre týkajúce sa dvoch biologických aktivít: (i) *Krvný tlak* a (ii) *Klíčenie semien*, ktoré rozširujú rozptyl medzi zvažovanými skupinami dát sledovaný ANOVA analýzou, čím zvyšujú štatisticky významný rozdiel medzi jednotlivými aktivitami nezávisle na tom, ku ktorému predmetu patria. V skutočnosti je však táto differencia zrejme generovaná interdisciplinárnu odlišnosťou medzi chémiou a biológiou.



Obr. 7 Diferencie v motivačných orientáciách po realizácii konkrétnych aktivít (stredné hodnoty)

4 ZÁVER

Zistili sme, že motivačné orientácie, deklarované samotnými žiakmi, vo vzťahu k realizácii aktivít v počítačom podporovanom laboratóriu, závisia od niekoľkých faktorov – pohlavia, predmetu pre ktorý sú určené (chémie a biológia), školy, z ktorého žiak navštevuje a tiež samotnej realizovanej aktivity. Úroveň ovplyvňovania rôznych aspektov motivačnej orientácie týmto faktormi je rôzna. Hoci sme sa pokúsili naznačiť možné príčiny zistených faktov, prezentované výsledky ešte nemajú definitívnu podobu. Je potrebné zrealizovať aj analýzy ďalších dát a vzťahov rezultujúcich z výskumu, aby bolo možné komplexne zhodnotiť výsledky, ktoré budú viesť k finálnej revízii navrhovaných aktivít. V záujme vytvorenia univerzálnych materiálov bude tiež nutné porovnať výsledky získané v rámci slovenskej časti výskumu s výsledkami v ostatných krajinách participujúcich na projekte, kde overovanie aktivít a analýzy získaných dát prebiehajú paralelne.

Čiastkové výsledky tejto štúdie, spolu s našimi predchádzajúcimi, vyššie spomínanými prácam, však už teraz naznačujú pozitívny efekt realizácie takéhoto druhu aktivít vo vyučovaní predmetov s experimentálnym základom.

Poďakovanie

Ďakujeme všetkým žiakom a učiteľom, ktorí sa podieľali na implementácii navrhnutých aktivít. Výskum je podporovaný projektom č. 517587-LLP-1-2011-1-ES-COMENIUS-CMP.

LITERATÚRA

1. SKORŠEPA, M., ŠMEJKAL, P.: Rozvoj kompetencií študentov a učiteľov prostredníctvom reálnych počítačom podporovaných experimentov vo vyučovaní prírodných vied. In: *Zborník z medzinárodnej konferencie "Aktuálne trendy vo vyučovaní prírodných vied"*. Trnava : Pedagogická fakulta Trnavskej univerzity, 2012. s. 256-262.
2. TORTOSA MORENO, M., SKORŠEPA, M., GUITART MAS, J., WOLDRON-URBAN, H., AKSELA M., TOLVANEN S., STRATILOVÁ URVÁLKOVÁ, E., ŠMEJKAL, P.: Design of research-based lab sheets for the acquisition of science competencies using ICT real-time experiments. Do students get the point of what they are doing? In C. P. Constantinou, N. Papadouris & A. Hadjigeorgiou (Eds.), *E-Book Proceedings of the ESERA 2013 Conference: Science Education Research For Evidence-based Teaching and Coherence in Learning*. Part 4. Nicosia, Cyprus : European Science Education Research Association. 2013, pp. 12-20. ISBN 978-9963-700-77-6.
3. TORTOSA MORENO, M., GUITART MAS, J., SKORŠEPA, M., URBAN-WOLDRON, H., STRATILOVÁ URVÁLKOVÁ, E., ŠMEJKAL, P.: Los objetivos de actividades de laboratorio diseñadas para la adquisición de competencia científica mediante experimentos en tiempo real: visión del alumnado. *Enseñanza de las ciencias*. (num. extra), 2013, pp. 3547-3553. ISSN 0212-4521.
4. PINTRICH, P. R. et al.: *A manual for the use of the Motivated Strategies for Learning Questionnaire (MSLQ)*. Michigan (US) : Ann Arbor, National Centre for Research to Improve Postsecondary Teaching and Learning. 1991, 76 p.
5. McAULEY, E., DUNCAN, T., TAMMEN, V. V.: Psychometric properties of the Intrinsic Motivation Inventory in a competitive sport setting: A confirmatory factor analysis. *Research Quarterly for Exercise and Sport*, 60, 1989, pp. 48-58.
6. SKORŠEPA, M., TORTOSA MORENO, M., URBAN-WOLDRON, H., STRATILOVÁ URVÁLKOVÁ, E.: Implementácia aktivít do vyučovania v počítačom podporovanom laboratóriu na stredných školách. In: *Zborník z medzinárodnej konferencie "Súčasnosť a perspektívy didaktiky chémie III, Donovaly 2013"*. Banská Bystrica : Fakulta prírodných vied UMB, 2013. s. 78-83.

7. SKORŠEPA, M., STRATILOVÁ URVÁLKOVÁ, E., ŠMEJKAL, P., TORTOSA MORENO, M., URBAN-WOLDRON, H.: Activities with sensors in laboratory of biology: Students' motivation and understanding the results. In: Nodzynska, M., Ciesla, P., Kania, A. (Eds.), *Experiments in teaching an learning natural sciences*. Krakow : Pedagogical University of Krakow, 2014, pp. 25-33. ISBN 978-83-7271-878-5.
8. WOLDRON-URBAN, H., TORTOSA MORENO, M., SKORŠEPA, M.: Implementing learning with sensors in science education: Students' motivational orientations toward using MBL. In Constantinou, C. P., Papadouris, N. & Hadjigeorgiou, A. (Eds.), *E-Book Proceedings of the ESERA 2013 Conference: Science Education Research For Evidence-based Teaching and Coherence in Learning*. Part 4. Nicosia, Cyprus : European Science Education Research Association. 2013, pp. 165-171. ISBN 978-9963-700-77-6.

STUDENTS' MOTIVATIONAL ORIENTATION IN COMPUTER BASED LABORATORY: AFFECTING FACTORS

ABSTRACT: The paper deals with the partial study of the European project COMBLAB aimed to design new Computer Based Laboratory activities to be used in science education in secondary and high schools in order to improve students' scientific competences. During the testing of the proposed activities with real samples of students the research data related to motivational orientation of students was collected. Two motivational tests were used as research devices and 8 activities (4 for Chemistry and 4 for Biology) were implemented and tested. By this time, 420 evaluations have been performed with 146 students belonging to 4 Slovak grammar schools. In the study, we were mainly focused on factors such as gender, educational subject, a specific school and a particular activity, potentially affecting several aspects of the self-perceived motivational orientation of participating students. The results of the study will contribute in revising and improving the proposals of designed activities to develop their final versions.

KEY WORDS: computer based laboratory; motivational orientation; chemistry education; biology education

ČIASTKOVÁ ŠTÚDIA Z OVEROVANIA NOVÝCH AKTIVÍT PRE POČÍTAČOVÉ PRÍRODOVEDNÉ LABORATÓRIUM

Marek Skoršepa^a, Montserrat Tortosa^b

^a Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Banská Bystrica

^b Departament de Didàctica de la Matemàtica i de les Ciències Experimentals, Facultat Ciències de l'Educació, Universitat Autònoma de Barcelona (Spain)

ABSTRAKT: V príspevku prezentujeme slovenskú časť parciálnych výsledkov výskumu získaných v rámci riešenia medzinárodného projektu COMBLAB, ktorého hlavným cieľom je príprava nových experimentálnych aktivít pre vyučovanie prírodovedných predmetov v počítačom podporovanom laboratóriu na stredných školách. Štúdia je orientovaná na hodnotenie pochopenia aktivít žiakmi počas ich implementácie a overovania. Prezentujeme výsledky z overovania ôsmych aktivít (4 pre vyučovanie chémie a 4 pre vyučovanie biológie), ktoré viedli k celkovému počtu 466 overovaní, realizovaných 158 žiakmi zo štyroch slovenských gymnázií. V práci sledujeme vplyv rôznych faktorov, ako sú pohlavie, predmet (chémia alebo biológia), škola, aktivita a vek žiaka na úroveň pochopenia aktivít participujúcimi žiakmi.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: počítačom podporované laboratórium (MBL); vyučovanie chémie; vyučovanie biológie

1 ÚVOD

Obsahom článku je spracovanie, interpretácia a vyhodnotenie dát získaných od žiakov počas overovania experimentálnych aktivít určených pre vyučovanie chémie a biológie v počítačom podporovanom laboratóriu, ktoré sa ešte aj dnes často označuje starším anglickým výrazom Microcomputer Based Laboratory (MBL). Práca je súčasťou medzinárodného výskumu, ktorý je realizovaný v rámci riešenia projektu COMBLAB (N° 517587-LLP-1-2011-1-ES-COMENIUS-CMP), na ktorom participuje 6 univerzít z piatich európskych krajín.^{1,2} Štúdia nadává na naše nedávno publikované práce súvisiace s týmto výskumom.³⁻⁵

2 METÓDY

Čiastkovým zámerom tejto štúdie je odpovedať na otázku, či žiaci rozumejú overovaným aktivitám. Na implementácii laboratórnych aktivít participovalo 158 žiakov (z toho 43 chlapcov, priemerný vek $M = 16,88$, $SD = ,71$) zo štyroch gymnázií: (i) Gymnázium Andreja Sládkoviča v Banskej Bystrici ($n = 70$), (ii) Gymnázium Mikuláša Galandu v Turčianskych Tepliciach ($n = 27$), (iii) Gymnázium v Spišskej Novej Vsi ($n = 36$) a (iv) Gymnázium Jána Chalupku v Brezne ($n = 25$). Žiaci nemali predchádzajúce skúsenosti s prácou v počítačom podporovanom laboratóriu. Vzhľadom na to, že prevažná väčšina z nich sa podieľala na overovaní viacerých aktivít, celkovo bolo zrealizovaných 466 overovaní. Na overovaní aktivít z chémie participovalo 74 žiakov, na overovaní aktivít z biológie 117 žiakov. Niektorí z nich realizovali aktivity pre oba predmety. V tab. 1 uvádzame zoznam overovaných aktivít.

Tab. 1

Overované aktivity

Chemické aktivity	Biologické aktivity
1. Antacidá a žalúdočná kyselina. (neutralizácia, proces trávenia)	Zo života kvasiniek. (etanolové kvasenie)
2. Domáci hasiaci prístroj. (chemická kinetika)	Vstávaj semienko, je tvoj čas! (klíčenie semien)
3. Tepelné elektrárne a kyslé dažde. (proces tvorby kyslých dažďov)	Čo poháňa vaše srdce? (elektrokardiograf, EKG)
4. Čistiaci prostriedok a naše ruky. (acidobázické reakcie, neutralizácia, riedenie)	Sestra, zmerajte pacientovi tlak, prosím! (krvny tlak)

Výskumným nástrojom na získanie spätej väzby o navrhnutých aktivitách, predovšetkým však o ich kvalite, bol dotazník obsahujúci 20 položiek skúmajúcich rôzne aspekty súvisiace s realizáciou týchto aktivít (napr. pochopenie aktivity, jej náročnosť, príťažlivosť pre žiaka, rozvoj žiakových vedomostí na základe aktivity a pod.). Dotazník bol žiakom administrovaný bezprostredne po zrealizovaní každej aktivity. V tejto štúdii sa však nezaoberáme analýzou odpovedí na všetky položky dotazníka. Sústredili sme sa len na vyhodnotenie jeho časti, konkrétnie šiestich nasledujúcich položiek, ktoré najvýraznejšie súvisia s pochopením jednotlivých aktivít žiakmi: (1) *Pochopil som ciele aktivity;* (2) *Vymenujte ciele aktivity;* (3) *Potreboval som pomoc učiteľa pri pochopení aktivity;* (4) *Bolo jednoduché získavať údaje prostredníctvom MBL;* (5) *MBL prístup mi pomohol správne interpretovať výsledky (napr. grafy);* (6) *Aktivitu by bolo možné uskutočniť aj bez MBL.*

Väčšina z týchto položiek (položky 1, 3, 4, 5 a 6) sú uzavreté a majú formu deklaratívneho výroku, pričom respondent vyjadroval mieru svojho súhlasu s týmto výrokom na 4-stupňovej Likertovej škále: 1 – úplne súhlasím, 2 – skôr súhlasím, 3 – skôr nesúhlasím, 4 – úplne nesúhlasím. Položka číslo 2 má otvorený charakter, pri kvantifikovaní získaných odpovedí bola hodnotená na stupnici: 1 – správna odpoveď, 2 – čiastočne správna odpoveď, 3 – nedostatočná odpoveď a 4 – úplne nesprávna odpoveď.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Kompletné výsledky frekvenčnej analýzy odpovedí na 6 vybraných položiek dotazníka uvádzame v tab. 2. Prevažná väčšina žiakov po realizácii jednotlivých aktivít výrazne deklarovala, že rozumeli cieľom aktivity (98,1 % súhlasných odpovedí). Tento pozitívny výsledok je však mierne skresľujúci. Keď boli žiaci v nasledujúcej položke vyzvaní, aby vymenovali ciele aktivity, ich odpovede už neboli také uspokojivé. Ukázalo sa, že v porovnaní s výsledkami odpovedí na prvú položku, len 67,1 % respondentov skutočne porozumelo cieľom aktivity (úplne správnu odpoveď dokonca uviedlo len 40 % z nich). Žiaci teda v skutočnosti hodnotia úroveň vlastného porozumenia jednotlivým aktivitám oveľa optimistickejšie v porovnaní s reálnym stavom. Uvedomujeme si, že tieto dátá predstavujú len celkový náhľad na porozumenie nami navrhnutých aktivít ako celku. Kvôli posúdeniu a hodnoteniu konkrétnych aktivít je samozrejme potrebné analyzovať zodpovedajúce dátá pre každú aktivitu individuálne ako sme ukázali napríklad v nedávno prezentovanej práci týkajúcej sa overovania aktivít pre vyučovanie biológie.⁵ V tomto príspevku sa však tomu podrobnejšie nevenujeme.

Takmer 30 % respondentov potrebovalo pomoc svojho učiteľa pri pochopení danej aktivity, pričom necelých 5 % potrebovalo výraznejšiu pomoc. Úroveň tejto pomoci je však rozdielna pre jednotlivé aktivity (tab. 3, obr. 1). Na druhej strane je pozitívne, že vyše 70 % respondentov deklarovalo len veľmi malú, alebo dokonca žiadnu, potrebu pomoci zo strany učiteľa pri pochopení aktivity.

V ďalších dvoch položkách sa jednoznačná väčšina žiakov vyjadrila, že bolo pre nich jednoduché získavať experimentálne údaje pomocou počítačom podporovaného prístupu v laboratóriu (položka 4), a že tento spôsob získavania dát im pomohol správne interpretovať ich experimentálne výsledky (položka 5). Tieto fakty sa nám potvrdili aj na základe sledovania práce žiakov pri realizácii jednotlivých aktivít, a taktiež aj pri osobných rozhovoroch so samotnými žiakmi a dokonca aj ich učiteľmi, ktorí boli počas overovania aktívnymi pozorovateľmi. Najmä fakt, že počas meraní s podporou počítača alebo dataloggera sa krivky so získavanými experimentálnymi dátami vykreslujú v reálnom čase, veľmi prispieva k zvýšeniu schopnosti žiaka správne „čítať“ a interpretovať graf. Je to v súlade aj so známymi staršími výskumami realizovanými vo vyučovaní fyziky.⁶

Tab. 2

Frekvenčná analýza odpovedí na vybrané položky dotazníka

M – celkové priemerné skóre; S – skóre; Total – celkový počet; Missing – chýbajúca hodnota; F – frekvencia; P% - percento; V% - validné percento; C% - kumulatívne percento

Položka	M	S	F	P%	V%	C%
1. Pochopil som ciele aktivity.	1,31 ± .53	1 2 3 4	332 125 6 3	71,2 26,8 1,3 ,6	71,2 26,8 1,3 ,6	71,2 98,1 99,4 100,0
		Total	466	100,0	100,0	
2. Vymenujte ciele aktivity.	2,12 ± 1,14	1 2 3 4	178 118 59 86	38,2 25,3 12,7 18,5	40,4 26,8 13,4 19,5	40,4 67,1 80,5 100,0
		Total 1	441	94,6	100,0	
		Missing	25	5,4		
		Total 2	466	100,0		
3. Potreboval som pomoc učiteľa pri pochopení aktivity.	2,92 ± ,84	1 2 3 4	23 116 202 125	4,9 24,9 43,3 26,8	4,9 24,9 43,3 26,8	4,9 29,8 73,2 100,0
		Total	466	100,0	100,0	
4. Bolo jednoduché získať údaje prostredníctvom MBL.	1,30 ± ,49	1 2 3 4	334 126 5 1	7,7 27,0 1,1 ,2	7,7 27,0 1,1 ,2	71,7 98,7 99,8 100,0
		Total	466	100,0	100,0	
5. MBL prístup mi pomohol správne interpretovať výsledky.	1,37 ± ,53	1 2 3	304 152 10	65,2 32,6 2,1	65,2 32,6 2,1	65,2 97,9 100,0
		Total	466	100,0	100,0	
6. Aktivitu by bolo možné uskutočniť aj bez MBL.	2,08 ± 1,00	1 2 3 4	169 139 110 48	36,3 29,8 23,6 10,3	36,3 29,8 23,6 10,3	36,3 66,1 89,7 100,0
		Total	166	100,0	100,0	

Použitím Kruskalovho-Wallisovo H testu sme zistili, že existujú výrazné štatisticky signifikantné rozdiely v tom, ako žiaci rozumejú rozdielnych aktivitám. Inými slovami, skutočné porozumenie cielom aktivít žiakmi je rozdielne pri rozdielnych aktivitách. Hoci v odpovediach na prvú položku sme nezistili žiadny štatisticky významný rozdiel medzi jednotlivými aktivitami (zdá sa, že vnímanie žiakov ich vlastného pochopenia aktivít je nezávislé na samotných aktivitách), v odpovediach na druhú položku (vymenovanie cielov aktivity) bol už tento rozdiel veľmi výrazný: $\chi^2(7) = 84,019, p = ,000$. Významné diferencie sme však zistili aj pri ďalších troch položkách dotazníka, uvádzame ich v tab. 3. Rozdiely v priemerných hodnotach skóre medzi jednotlivými aktivitami pre položky so štatisticky signifikantným rozdielom sú zobrazené na obr. 1.

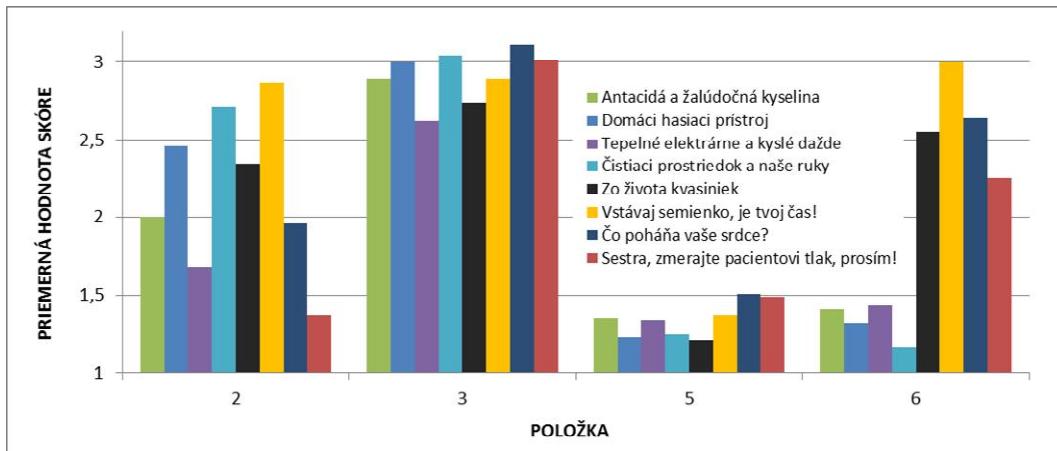
Na porovnanie odpovedí medzi chlapcami a dievčatami sme použili Mann-Whitneyho U test, pričom signifikantné rozdiely medzi oboma pohlaviami sme zistili len v dvoch zo šiestich prípadov. V položke 3 *Potreboval som pomoc pri pochopení aktivity* ($U = 19\,572,0; z = -2,235; p = ,025$) dievčatá vo všeobecnosti deklarovali väčšiu potrebu pomoci učiteľa pri realizácii jednotlivých aktivít (priemerné poradie - mean rank: $MR_{chlapci} = 254,02; MR_{dievčatá} = 225,13$). Z položky 4 ($U = 25\,667,0; z = 3,222; p = ,001$) je naopak zrejmé, že pre chlapcov bolo v porovnaní s dievčatami jednoduchšie získať údaje prostredníctvom MBL (priemerné poradie - mean rank: $MR_{chlapci} = 208,87; MR_{dievčatá} = 243,54$).

Tab. 3

Štatistické rozdiely medzi jednotlivými aktivitami na vybrané položky dotazníka
(zobrazené sú len položky so štatisticky významnými rozdielmi)

Položka	Kruskal-Wallis H, signifikancia*
2. Vymenujte ciele aktivity.	$\chi^2(7) = 84,019; p = ,000$
3. Potreboval som pomoc učiteľa pri pochopení aktivity.	$\chi^2(7) = 15,324; p = ,032$
5. MBL prístup mi pomohol správne interpretovať výsledky.	$\chi^2(7) = 17,999; p = ,012$
6. Aktivitu by bolo možné uskutočniť aj bez MBL.	$\chi^2(7) = 203,827; p = ,000$

* Zobrazené sú asymptotické významnosti.



Obr. 1 Priemerné hodnoty odpovedí pre rozdielne aktivity
(zobrazené sú len položky so štatisticky významnými rozdielmi, znenie jednotlivých položiek uvádza tab. 3)

Rovnako sme zistili štatisticky významné rozdiely v dvoch položkách dotazníka aj pri porovnávaní odpovedí v súvislosti s aktivitami pre rôzne predmety. V položke 5 ($U = 29\ 399,0; z = 2,346; p = ,019$) žiaci pri aktivitách pre chémiu výraznejšie deklarovali, že MBL prístup im *pomohol správne interpretovať výsledky* v porovnaní s aktivitami pre biológiu (priemerné poradie - mean rank: MR_{chémia} = 219,50; MR_{biológia} = 244,02). Ešte signifikantnejší rozdiel bol zaznamenaný v položke 6 ($U = 45\ 176,0; z = 13,522; p = ,000$), ktorá svedčí o tom, že žiaci považujú chemické aktivity za realizovateľnejšie aj bez digitálnych technológií v porovnaní s biologickými aktivitami (priemerné poradie - mean rank: MR_{chémia} = 140,62; MR_{biológia} = 303,33).

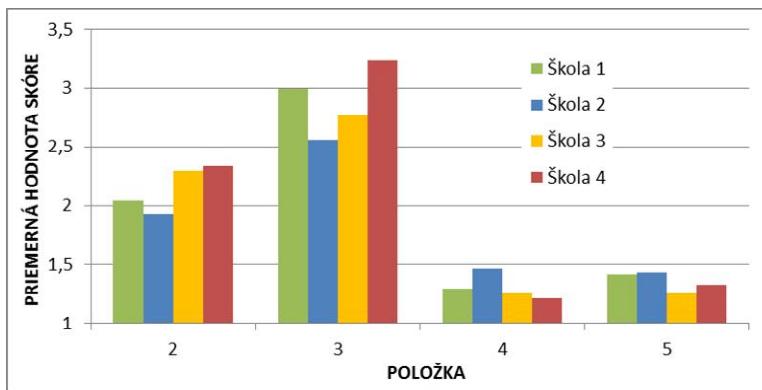
Zaujímalo nás tiež, či žiaci z rôznych škôl odpovedajú na vybrané položky dotazníka rovnako. Kruskalov-Walisov H test však odhalil 4 položky, v ktorých sa škola prejavuje ako faktor generujúci štatisticky významné rozdiely medzi odpoveďami žiakov z rôznych škôl (tab. 4, obr. 2). Z výsledkov sú zrejmé niektoré zaujímavé súvislosti. Napríklad, žiaci Školy 4, ktorí si pri vymenovaní cielov aktivít (položka 2) počínali najhoršie, zároveň vyjadrili najmenšiu potrebu pomoci od učiteľa pri pochopení aktivity. Naopak, žiaci Školy 2 potrebovali najväčšiu pomoc učiteľa, avšak dosiahli najlepšie výsledky pri vymenovávaní cielov aktivity. Zdá sa, že úloha učiteľa je pri realizácii aktivít takéhoto druhu naozaj nezastupiteľná a to aj napriek tomu, že nami navrhnuté aktivity, a k nim vytvorené pracovné listy, sú v porovnaní s tradičným vyučovaním viac orientované na žiaka, vyžadujú jeho výraznejšiu aktivizáciu a oveľa samostatnejší prístup v riešení čiastkových cielov aktívít. Pomoc učiteľa sa zrejme podpísala na pozitívnejších výsledkoch v položke 2 u žiakov, ktorí potrebu tejto pomoci deklarovali.

Tab. 4

Štatistické rozdiely medzi jednotlivými školami na vybrané položky dotazníka
(zobrazené sú len položky so štatisticky významnými rozdielmi)

Položka	Kruskal-Wallis H, signifikancia*
2. Vymenujte ciele aktivity.	$\chi^2(3) = 7,968; p = ,047$
3. Potreboval som pomoc učiteľa pri pochopení aktivity.	$\chi^2(3) = 37,400; p = ,000$
4. Bolo jednoduché získať údaje prostredníctvom MBL.	$\chi^2(3) = 13,638; p = ,003$
5. MBL prístup mi pomohol správne interpretovať výsledky.	$\chi^2(3) = 8,007; p = ,046$

* Zobrazené sú asymptotické významnosti.



Obr. 2 Priemerné hodnoty odpovedí generované rozdielnymi školami
(zobrazené sú len položky so štatisticky významnými rozdielmi, znenie jednotlivých položiek uvádzajú tab. 4.)

Na našom výskume participovali žiaci vo veku od 15 do 19 rokov. Zistovali sme preto, či aj medzi žiakmi rôzneho veku boli zaznamenané rozdielne odpovede. Štatisticky signifikantný rozdiel (Kruskalov-Wallisov H test) sme zaznamenali len v jedinom prípade, v položke 3 *Potreboval som pomoc učiteľa pri pochopení aktivity* ($\chi^2(4) = 11,127; p = ,025$). Napriek tomu, že sme najintenzívnejšiu potrebu pomoci od učiteľa očakávali od najmladších, teda pätnásťročných žiakov, následnou *post-hoc* analýzou sme pri porovnaní jednotlivých dvojíc (Pairwise Comparison) zistili, že najväčším príspevkom k celkovej diferencii v tejto položke je rozdiel medzi šestnásťročnými a sedemnásťročnými žiakmi ($\chi^2 = 43,053; p = ,019$), pričom paradoxne sedemnásťroční žiaci deklarovali vyššiu potrebu učiteľovej pomoci (priemerné poradie - mean rank: $MR_{16} = 263,45; MR_{17} = 220,40$).

4 ZÁVER

Prezentované výsledky kombinujú výskumné dátá z overovania všetkých aktivít a poskytujú teda celkový pohľad na danú problematiku. Ako sme však už naznačili v predchádzajúcim teste, na vyhodnotenie kvality jednotlivých aktivít je samozrejme nutné posudzovať ich jednotlivo, pretože každá z aktivít je svojím spôsobom špecifická. Zistili sme však, že aktivita ako taká, nie je jediným faktorom, ktorý generuje diferencie vo vnímaní rôznych aspektov jednotlivých laboratórnych úloh žiakmi. Všetky ďalšie nami skúmané faktory (pohlavie, vek, škola, predmet) signifikantne ovplyvňovali vyjadrenia žiakov minimálne v jednej zo šiestich vybraných položiek nášho výskumného nástroja.

Výsledky tejto štúdie, spolu s našimi predchádzajúcimi prácamami²⁻⁵, použijeme na zdokonalenie jednotlivých aktivít a vytvorenie ich finálnych verzíí, čo je jedným zo základných cielov projektu COMBLAB.

POĎAKOVANIE

Ďakujeme všetkým žiakom a učiteľom, ktorí sa podieľali na implementácii navrhnutých aktivít. Výskum je podporovaný projektom č. 517587-LLP-1-2011-1-ES-COMENIUS-CMP.

LITERATÚRA

1. SKORŠEPA, M., ŠMEJKAL, P.: Rozvoj kompetencií študentov a učiteľov prostredníctvom reálnych počítačom podporovaných experimentov vo vyučovaní prírodných vied. In: *Zborník z medzinárodnej konferencie "Aktuálne trendy vo vyučovaní prírodných vied"*. Trnava : Pedagogická fakulta Trnavskej univerzity, 2012. s. 256-262.
2. TORTOSA MORENO, M., GUITART MAS, J., SKORŠEPA, M., URBAN-WOLDRON, H., STRATILOVÁ URVÁLKOVÁ, E., ŠMEJKAL, P.: Los objetivos de actividades de laboratorio diseñadas para la adquisición de competencia científica mediante experimentos en tiempo real: visión del alumnado. *Enseñanza de las ciencias*. (num. extra), 2013, pp. 3547-3553. ISSN 0212-4521.
3. TORTOSA MORENO, M., SKORŠEPA, M., GUITART MAS, J., WOLDRON-URBAN, H., AKSELA M., TOLVANEN S., STRATILOVÁ URVÁLKOVÁ, E., ŠMEJKAL, P.: Design of research-based lab sheets for the acquisition of science competencies using ICT real-time experiments. Do students get the point of what they are doing? In C. P. Constantinou, N. Papadouris & A. Hadjigeorgiou (Eds.), *E-Book Proceedings of the ESERA 2013 Conference: Science Education Research For Evidence-based Teaching and Coherence in Learning*. Part 4. Nicosia, Cyprus : European Science Education Research Association. 2013, pp. 12-20. ISBN 978-9963-700-77-6.
4. SKORŠEPA, M., TORTOSA MORENO, M., URBAN-WOLDRON, H., STRATILOVÁ URVÁLKOVÁ, E.: Implementácia aktivít do vyučovania v počítačom podporovanom laboratóriu na stredných školách. In: *Zborník z medzinárodnej konferencie "Súčasnosť a perspektívy didaktiky chémie III, Donovaly 2013"*. Banská Bystrica : Fakulta prírodných vied UMB, 2013. s. 78-83.
5. SKORŠEPA, M., STRATILOVÁ URVÁLKOVÁ, E., ŠMEJKAL, P., TORTOSA MORENO, M., URBAN-WOLDRON, H.: Activities with sensors in laboratory of biology: Students' motivation and understanding the results. In: Nodzynska, M., Ciesla, P., Kania, A. (Eds.), *Experiments in teaching an learning natural sciences*. Krakow : Pedagogical University of Krakow, 2014, pp. 25-33. ISBN 978-83-7271-878-5.
6. BRASELL, H.: The effect of real-time laboratory graphing on learning graphic representations of distance and velocity. *Journal of Research in Science Teaching*, 24, 4, 1987, s. 385-395.

PARTIAL STUDY ON EVALUATING THE NEWLY-DESIGNED ACTIVITIES FOR COMPUTERIZED SCIENCE LABORATORY

ABSTRACT: The paper presents the Slovak partial results gained during working on European project COMBLAB mainly aimed to design new Computer Based Laboratory activities planned to be used in secondary science education. The study is focused on evaluation of students' understanding the activities. 8 activities were implemented and tested (4 for Chemistry and 4 for Biology) by 158 students from 4 Slovak grammar schools, which led to 466 evaluations. In the study, we observed the effect of different factors, such as gender, age, educational subject, a specific school and a particular activity, on the level of activity understanding by participating students.

KEY WORDS: computer based laboratory; chemistry education; biology education

EFEKTÍVNE VYUŽÍVANIE SYSTÉMU MOODLE A TVORBA E-LEARNINGOVÉHO OBSAHU

Miroslav Iliaš^a

^aKatedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 40, 97401 Banská Bystrica, Slovenská republika

ABSTRAKT: E-learningový systém Moodle je využívaný vo výučbe na katedre chémie FPV UMB. V príspevku uvediem niekoľko príkladov jeho efektívneho používania pre denných študentov, spolu s nameranými dátami o zlepšení ich prospechu, ako aj spôsoby koordinovanej spolutvorby vzdelávacieho obsahu kurzov. Pre tieto účely boli v univerzitnom Moodle nadefinované nové právomoci pre študentov.

KRÚČOVÉ SLOVÁ: Moodle; e-learning; výučba chemických predmetov; spoločné vytváranie vzdelávacích aktivít; nové roly

1 ÚVOD

1.1 E-learning a Moodle

E-learning chápeme ako multimediálnu podporu vzdelávacieho procesu s použitím moderných informačných a komunikačných technológií, ktoré je spravidla realizované prostredníctvom počítačových sietí. Jeho základnou úlohou je v čase i v priestore slobodný a neobmedzený prístup k vzdelávaniu¹. E-learning odkazuje k použitiu internetových technológií, k prekonaniu geografických vzdialenosťí a k následnému doručeniu riešení, ktoré zlepšia vzdelanosť a výkonnosť². Podľa inej definície, e-learning je akákoľvek forma vzdelávania s asistenciou elektronických médií³.

Moodle⁴ je v súčasnosti najpopulárnejší e-learningový nástroj. Môžeme ho charakterizovať ako softvérový systém pre vytváranie elektronických kurzov na určenom internetovom portáli, ako aj pre tvorbu samotných výučbových modulov. Podstatou celého systému sú kurzy, okolo ktorých je združená výučba. V rámci kurzov si učitelia napríklad ukladajú dokumenty, spravujú rozvíjajú pedagogické aktivity so študentmi, komunikujú s nimi a celkovo riadia celú výučbu.

Moodle je distribuovaný bezplatne ako otvorený softvér, spadajúci pod verejnú licenciu GNU⁵. Názov Moodle znamenal pôvodne skratku „Modular Object-Oriented Dynamic Learning Environment“, čo znamená modulárne, objektovo orientované prostredie pre online výučbu.

Moodle je koordinované vyvíjaný medzinárodnou komunitou v medziach tzv. sociálneho konštruktivizmu. Ide o spoločný, tvorivý prístup s dôrazom na sociálne interakcie s užívateľmi, pričom vývoj systému Moodle sa podriaďuje výhradne účelu výučby. Motívom pre tento prístupu je myšlienka, že účastníci nejakej záujmovej komunity sa najviac naučia, ak existujú interakcie medzi nimi a študijnými materiálmi, ale aj medzi ľuďmi samotnými. Rozdiel medzi tradičným prístupom a sociálne-konštruktivistickým môže byť zhromaždenie rozdielom medzi prednáškou a diskusiou. Podnety pre vývoj sa rodia a schvaľujú na prehľadných webových fórách⁶, kde skúsení užívatelia Moodle a vývojári diskutujú o jednotlivých funkcionálitách a možnostiach ich vylepšenia.

Pôvodný autorom Moodle je Martin Dougiamas, dodnes koordinujúci jeho vývoj. Prvá verzia pochádza z roku 2002. Vývojársku komunitu zastrešuje spoločnosť Moodle Pty Ltd⁷, sídliaca v austrálskom meste Perth. Komerčnú podporu poskytuje množstvo firiem z celého sveta, a niektoré z nich sú aj držiteľom certifikátu Moodle Partner. Online aktualizované štatistiky Moodle evidujú vyše 60 tisíc registrovaných portálov; najviac z nich je v Spojených štátach amerických.

1.2 Prehľad literatúry

Okrem bohatej internetovej stránky projektu s dokumentáciou a diskusnými fórami, mnohých nápmocných webových portálov, sa táto vzdelávacia technológia môže popýšiť aj kvalitnými odbornými prácami. Databáza Web of Science eviduje niekoľko desiatok citovaných prác, postavených na využívaní technológie Moodle.

Kolektív autorov z Malajzie na čele s Seluakumaranom⁸ skúmal zapojenie Moodle do výučby lekárskeho kurzu fyziológie. Autori skonštatovali zlepšenie vedomostí študentov pri výslednom hodnotení a odporučili aj iným učiteľom používať Moodle. Študenti získali ďalšiu možnosť pre samostatné vzdelávanie mimo vyučovaných hodín.

Podobne Núñez a kolektív sa vo svojej práci⁹ zamerali na implementáciu samoregulovaných tréningových programov v prostredí Moodle. Ich výsledky ukázali, že študenti, zapojení do e-learningových tréningových programov, vykazujú lepšiu kvalitu vedomostí oproti študentom nezapojeným. K podobným záverom dospeli aj Psycharis a kol.¹⁰

Autori na čele s Novo-Cortim¹¹ preukázali výhodnosť kombinovania online e-learningových aktivít spolu s tradičnou výučbou.

Romero a spoluautori^{12 13} vyvinuli automatizované operácie získavania a spracovávania rôznych štatistických dát z e-learningového systému Moodle. Ide o nové možnosti, aké ponúka tento virtuálny vzdelávací nástroj, kde na základe vyhodnocovania príslušných štatistických údajov možno zlepšovať kvalitu výučby.

Podobnú prácu publikovali Black a kol.¹⁴ s odkazom, že spracované dáta z webových logov dokážu - po adekvátnom spracovaní - poslúžiť učiteľom ako vhodná spätná väzba (feedback) od online komunity zapojených študentov. Je to sofistikovanejšia a náročnejšia forma vyhodnocovania spätnej väzby z čisto online aktivít.

Na výhody Moodle oproti iným e-learningovým systémom poukázali vo svojej práci Al-Ajlan a Zedan¹⁵. Títo autori urobili rozsiahlu porovnávaciu analýzu Moodle a iných virtuálnych vzdelávacích nástrojov na základe vhodne nastavených kritérií (napríklad dostupnosť určitých softvérových funkcionálít, bezpečnosť, početnosť a aktivita vývojárskej komunity, cena a podobne).

Ďalej existuje veľa kníh o využívaní Moodle. Mnoho ich je z pera zahraničných autorov. Zmienim šikovné manuály na tvorbu e-learningových kurzov od Cola a Fostera¹⁶, Rice¹⁷, Hollowel¹⁸, Dvorak¹⁹. Stocker²⁰ sa zameral na využívanie Moodle pre prírodovedné predmety. Barrington²¹ napísala knihu o známkovom výkaze Moodle, kde rozobrala jeho bohaté možnosti. Známkový výkaz bude zmienený v tejto práci.

Zo slovenskej literatúry je známa príručka od Švejdu a kol.²² a od Fikara²³. Najnovšia kniha o tvorbe kurzov Moodle je od českých autorov Drlíka a kol.²⁴

1.3 Zameranie príspevku

V tomto príspevku sa zameriam na využitie systému Moodle pre potreby niekoľkých predmetov, ktoré vyučuje na katedre chémie.

V nasledujúcej časti „Metódy“ sa detailnejšie opíšu vybrané komponenty Moodle, ktoré využívam v praktickom vyučovaní.

Ďalej v sekcii „Výsledky a diskusia“ prezentujem ukážky e-learningového výučbového obsahu a niektoré namerané kvantitatívne údaje, potvrdzujúce zlepšenie kvality pedagogického procesu. Je to vďaka využívaniu kontinuálne vytváraných a upravovaných aktivít v rámci kurzov Moodle.

V časti „Záver“ sú zhnuté dosiahnuté výsledky a načrtnuté perspektívy využívania Moodle na našej univerzite.

Táto práca má aj ambíciu slúžiť ako malý dokumentačný manuál k niektorým špecifickým aspektom virtuálneho prostredia Moodle. Zároveň by mala inšpirovať kolegov

učiteľov k širšiemu využívaniu tohto e-learningového systému, ktorý sa tu snažím spropagovať.

2 METÓDY

Tvorcovia elektronických kurzov v prostredí Moodle, ku ktorým sa hrdo hlásim i ja, môžu používať na zostavenie svojho elektronického vzdelávacieho obsahu niekoľko modulov, či už pôvodných, alebo rozširujúcich (tzv. add-ons). Nastavenie modulov a ich jednotlivých vytvorených inštancií možno ďalej prispôsobovať a využívať ich pre rôznorodé pedagogické situácie, aké môžu nastať v praktickom vyučovaní. V rámci štandardne poskytovaných modulov možno do vytváraných on-line kurzov vkladať jednak (statické) zdroje, a jednak aktivity.

Zdroje a aktivity je základné rozdelenie modulov. Medzi zdroje patria napríklad študijné materiály vo forme webových stránok, URL-odkazov na iné webové stránky a súbory rôznych formátov (najčastejšie pdf a docx). Aktivity sa vyznačujú možnosťou vyhodnotiť spätnú väzbu študenta. Medzi aktivity, aké využíva i autor, patria diskusné fóra, zadania (angl. Assignment), testy (angl. Quiz) s možnosťou automatického vyhodnocovania niekoľkých druhov otázok, dotazníky (angl. Questionnaire), prednášky (angl. Lesson), či iný vzdelávací obsah podľa špecifikácie SCORM alebo IMS Content Package. Moodle ďalej umožňuje obsiahlu evidenciu študijných výsledkov - známok - za vybrané aktivity. Činnosť užívateľov je zaznamenávaná v protokoloch a v súhrnných štatistikách. Ďalej je umožnená kvalitná správa študentov v kurzoch, ich delenie do skupín, a tie ďalej do zoskupení skupín. Nie sú zmienené všetky aktivity, aké sú k dispozícii v Moodle; detailnejšie je zamerané len na vybrané aktivity s dôrazom čo najlepšie ich využívať v pedagogickej praxi.

Osobitnou oblasťou je počítačové spravovanie a údržba nainštalovaného Moodle systému v jeho prevádzke. Robí to špeciálny užívateľ - administrátor. Jednotliví užívatelia môžu mať rôzne pridelené právomoci. Základná hierarchia sa skladá z týchto predefinovaných rol (právomocí), ktorých kompetencie je ľahké si domysliť: tvorca kurzov a manažér vytvára kurzy. Učiteľ s právami upravovať a učiteľ bez práv upravovať sú „bežní“ pedagógovia. Rolu študenta netreba osobitne komentovať. V rámci jedného kurzu môže byť aktívnych viacero rol. Manažér pre zvolenú kategóriu kurzov – v našom prípade je kategóriou katedra – prideluje zo zaregistrovaných užívateľov učiteľov pre kurzy. V rámci kurzov môže byť viacero učiteľov. S menšími právomocami sú v kurze zapísaní študenti kurzu. Títo, ako hlavní „pešiaci“ môžu absolvovať vybrané aktivity v kurze, pripravené užívateľmi s vyššími právomocami – najčastejšie učiteľmi (s právami úprav). Užívatelia môžu vystupovať na „najnižšej“ úrovni ako host. S pomocou systému práv Moodle sa dajú ľahko zaviesť nové roly. Typickou zadefinovanou rolou je napríklad rodič s právomocami zoznámiť sa s výsledkami konkrétneho študenta. Roly ďalej možno definovať v rôznych kontextoch. Napríklad v rámci zoskupenia kurzov, v rámci zvolených kurzov (vhodná pre zmienenú rolu rodič), či dokonca ochraničiť ich v rámci jednotlivých aktivít. Detaily systému práv sa mierne líšia v jednotlivých verziach Moodle, v poslednej verzii Moodle 2.6 je práva možné dokonca importovať a exportovať.

S cieľom zjednodušiť a uľahčiť tvorbu obsahových náplní kurzov v našom univerzitnom e-learningovom systéme Moodle autor príspevku spolu s univerzitným administrátorom, Mgr. Jozefom Siláčim, zaviedol tri nové právomoci (roly), ktoré je možné prideliť študentom na rozšírenie ich práv, a jednu novú právomoc určenú pre učiteľov. Predstavené sú v nasledujúcich sekciách.

2.1 Otázky v banke otázok a ich spolutvorba

Banka otázok (angl. Question bank) je užitočný a často využívaný nástroj e-learningového prostredia Moodle, ktorý umožňuje vytvárať, upravovať, zhromažďovať, kategorizovať rôzne typy otázok. Z nich potom učitelia môže zostavovať testy (angl. Quiz), a to jednak na on-line (dištančné) riešenie, alebo ich vytlačením (spolu so správnymi odpovedami pre učiteľa) aj na klasické písomné vypracovanie.

Otázky môžu - ako výpomoc pre učiteľov - vytvárať aj samotní študenti. Pre tento účel sa však študentom nesmie priradovať existujúca rola učiteľ, lebo v rámci nej by mali študenti právomoci až „nad mieru“. Pre tento účel bola vytvorená nová rola (právomoc) „Tvorca otázok“ (angl. Question creator). V rámci tejto roly, ktorá sa pridieľuje len v kontexte zvoleného kurzu, dostáva študent právomoci tvoriť nové a editovať vlastné otázky. Študent - tvorca otázok - nemôže svoje otázky premiestňovať, ani nemôže importovať cudzie, ktorých nie je autorom. Môže exportovať a importovať iba svoje vlastné otázky. Nevidí ani náhľady (angl. preview) iných otázok, len ich nadpisy. Tako je zabezpečené, že študent pracuje - v rámci banky otázok kurzu - iba vo svojom vlastnom „pieskovisku“, a do jeho otázok nezasahujú iní študenti, tvorcovia otázok. Naopak, učiteľ môže otázky študentov editovať, mazat a ľubovoľne ich premiestňovať. Odporúčané je, aby učiteľ každému študentovi - tvorcovi otázok - vytvoril v kurze – v jeho sekcií otázky - samostatnú kategóriu ("adresár") otázok, podľa priezviska a mena študenta, s názvom napríklad v tvare „PRIEZVISKO_Meno“.

2.1.1 Druhy testových otázok

V rámci banky otázok je k dispozícii viacero druhov otázok použiteľných do testov. O niektorých z nich bude zmienené podrobnejšie.

Pre výpočtové predmety (z autorovho okruhu - Chemické výpočty, Seminár z fyzikálnej chémie) je veľmi používaným druhom otázky tzv. výpočtová (angl. Calculated Question). V nej jej tvorca zavedie tzv. divoké znaky (angl. wildcards), čo sú symboly pre premenné, nadobúdajúce hodnoty zopred vytvorenej množiny číselných údajov. Pomocou divokých znakov – premenných, ale aj čísel a matematických funkcií, autor otázky vloží výsledný vzorec, ktorý vypočíta žiadany číselný údaj. Riešitelia výpočtovej otázky vkladajú v testoch len výsledné číslo v požadovanom formáte a s požadovanou presnosťou (prípadne aj jednotku, ak je vyžadovaná), a počítač automaticky vyhodnotí správnosť číselnej odpovede podľa svojho implementovaného vzorca. Výhodou výpočtovej otázky je generovanie rôznych hodnôt vstupných premenných, vďaka čomu má (skoro) každý študent, riešiaci danú výpočtovú otázkou, číselne jedinečné číselné hodnoty zadaných premenných. Náročnosť výpočtovej otázky vzrástá so zložitosťou konečného matematického vzorca pre získanie výsledku, zostaveného z premenných - divokých znakov, nachádzajúcich sa v zadanej otázke.

Iným, často používaným typom otázky sú viaceré odpovede. Ide o typické testové otázky s jednou alebo viacerým správnymi odpovedami. Študent v online teste označí správne odpovede otázky a počítač jednoducho vyhodnotí správnosť.

Podobnými, automaticky ľahko vyhodnotiteľnými otázkami je krátka odpoveď, kde sa porovnáva vložený reťazec (angl. string) s referenčným, alebo numerická, kde sa vkladá konkrétné číslo.

Otázky typu esej vyžadujú vloženie textu online editorom a zároveň učiteľa, ktorý správnosť odpovede vyhodnotí. Preto je lepšie použiť - kde je to možné – iné druhy otázok, kde automatické vyhodnotenie odpovedí počítačom nahradza kvalifikovanú ľudskú silu.

2.1.2 Pravidlá pre tvorbu kvalitných otázok

Dobre pripravené otázky, spolu s hotovými odpoveďami na určenom mieste otázky - všeobecná spätná väzba - môžu učitelia používať pre vytváranie online testov. Preto pre čo najlepšie vytváranie otázok uvádzam nasledovné pravidlá, zostavené z osobných skúseností:

- Každá otázka musí mať uvedený svoj jednoznačný názov, ktorý ju dostatočne vystihuje a odlišuje od ostatných otázok v databáze.
- Text otázky musí byť jednoznačný, po formálnej stránke s diakritikou, so správnymi indexami, či gréckymi písmenami alebo inými znakmi, ak sú tieto potrebné. Webový editor Moodle, v ktorom tvoríme otázku, umožňuje pohodlne napísat väčšinu zadania a používať špeciálne znaky.
- Ku každej otázke musí byť prehľadne, dôsledne a zrozumiteľne vyplnená všeobecná spätná väzba, ktorá je jej správnou odpovedou. Ak je otázka výpočtová, musí obsahovať odvodenie riešenia, vzťahy, s dostatočným slovným opisom.
- Odporúčam vo všeobecnej spätnej väzbe citovať použitú literatúru, ak ide o náročnejšie alebo rozsiahlejšie zadanie otázky.
- Ak otázka a jej všeobecná spätná väzba (t.j. jej riešenie) obsahujú rovnicu, odporúča sa použiť TeX-ovský zápis, umožnený DragMath editorom rovníc. Vložená rovnica je texte oddelená dvoma dolármi, napríklad $\$ \$x^{2f_1}y+\sin(cy^2)\} \$ \$$. Ak nefunguje DragMath editor rovníc, potom zdrojový kód rovníc získajte externe z niektorého online LaTeX editora a prekopírujte ho do okna medzi dva znaky dolár (\$).
- V texte otázky musia byť uvedené a veličinami označené všetky pomocné údaje s príslušnými jednotkami (napríklad mоловé hmotnosti, hustoty, konštanty). Text výpočtovej otázky musí obsahovať indexované značenia (symboly) použitých veličín, čísel, aby sa tieto mohli použiť v návode na riešenie vo všeobecnej spätnej väzbe. Napríklad hustote priradíme symbol ρ , hmotnosti m , objemu V a podobne.
- Výpočtová otázka musí vo svojom zadaní obsahovať informáciu o požadovanom počte desatinných miest výsledku, a ak je to nutné, aj o potrebe vložiť príslušnú jednotku. Tiež, ak je nutné pre online riešenie, musí obsahovať informáciu o formáte vkladaného číselného výsledku, ak je ten iný, ako štandardný.
- Pri výpočtových otázkach musí byť vo všeobecnej spätnej väzbe uvedené úplné riešenie v TeX-ovskom zápise - napísané čiastkové vzťahy, odvodené výsledné vzťahy, uvedené a odvodené správne jednotky.
- Pri výpočtových otázkach sa zároveň musí - v osobitnej vete - uviesť výraz pre celistvý výsledný vzťah vo forme pre počítačové spracovanie, ktorý sa potom prekopíruje do príslušného okna formulára výpočtovej otázky.
- Ak pri výpočtovej otázke zlyháva náhľad (angl. preview) na otestovanie jej funkčnosti (vyhadzuje chybu), je nutné otázku zmazať a vyhotoviť ju nanovo, so správnym zadaním vzťahov a podobne.
- Ak je výpočtová otázka veľmi jednoduchá, odporúčam ju vyjadriť vo forme výpočtovej s viacerými odpoveďami, kde jedna odpoveď aspoň zo štyroch bude správna – t.j. bude uvedený správny vzorec, ostatné tri číselné odpovede budú generované nesprávnym vzorcem, vzniknutým modifikovaním správneho vzorca. Ako možnosti pre odpovede musia byť ponúknuté iba čísla.
- Otázky vo forme eseje sú vhodné na viacslovné prepracovanejšie odpovede, ako napríklad zložitejšie názvoslovie anorganických zlúčení, elektrónové konfigurácie a iné.
- Výpočtové otázky sú vhodné pre všetky druhy chemických a iných výpočtov, kde je požadovaný práve jeden číselný výsledok. V literatúre sa vo výpočtových úlohách

niekedy požaduje viacero vypočítaných výsledkov, no pre potreby testových otázok ich treba zredukovať len na jeden najpodstatnejší.

- Pre nájdenie stechiometrických koeficientov redoxných rovníc sa odporúča typ otázky „krátka odpoved“, kde v reťazci odpovede budú samotné číselné koeficienty každej zložky reakcie v poradí zľava doprava, napr. $aA+bB=cC$, potom reťazec odpovede môže mať tvar "a*b*c". Riešiteľ úlohy potom môže písat "a-b-c", alebo "a , b, c". Pre získanie stechiometrických koeficientov chemických rovníc možno využiť aj online nástroje, napríklad tento upravovateľ²⁵.
- Podobne otázky typu krátka odpoved' sa hodia aj na písanie vzorcov anorganických látok na základe ich uvedených názvov.
- Študentmi vytvárané otázky musia byť priebežne kontrolované (a prípadne hodnotené) učiteľom, ktorý motivuje ich tvorcov k opravám, úpravám a ďalším vylepšeniam.
- Keď je otázka hotová a spĺňa všetky náležitosti uvedené vyššie, odporúča sa jej autorovi z hľadiska jej zálohovania - exportovať ju do súboru (najlepšie vo formáte xml), a ten uchovat'.

Učitelia, ktorí preberajú hotové otázky do banky otázok od študentov, ich musia skontrolovať, ak sú v nich nejaké chyby, opraviť ich (alebo dať ich opraviť študentom). Potom, keď sú otázky v poriadku, musia ich premiestniť na bezpečné miesto, mimo dosah študentov. Týmto miestom je samostatná kategória otázok v rámci katedry chémie (čo je vlastne kategória kurzov), ktorá je odlišná od kategórie otázok, prislúchajúcej každému kurzu zvlášť. Učiteľom, ktorí chcú využívať zhromažďované otázky v spoločnom priestore Moodle, je potrebné pridať novú rolu „Používateľ otázok“ (angl. Question Sharer), udeľovanú manažérom kategórie kurzov.

Ukážky vzorových testových otázok sú v časti *Výsledky a diskusia*.

2.2 Prednášky a ich spolutvorba

Súčasťou modulov v systéme Moodle je aj prednáška (angl. Lesson). Ide o populárnu aktivitu pre prezentovanie učebného obsahu, pozostávajúcu z kombinácie vzájomne pospájaných webových stránok, kde popri učive samotnom (stránky s obsahom) sú aj osobitné stránky s otázkami, ktorými sa vyhodnocuje spätná väzba absolventa online prednášky. Prednáška sa využíva, keď treba odovzdať študentom vzdelávací obsah. Látka je v prednáške rozdelená do malých častí, prezentovaných postupne. Je vhodné, ak po stránke s obsahom dostane študent otázky a ich správnym zodpovedaním postúpi do ďalšej časti prednášky.

Pre spolutvorbu prednášok učiteľ vybranému študentovi (študentom) pridelí buď šablónu (viditeľnej) prednášky, alebo inú hotovú prednášku. Zároveň učiteľ vybranému študentovi (alebo študentom) priradí novú rolu „Editor prednášok“ (angl. Lesson Editor), a to práve v kontexte pridelenej prednášky. Ak by sa táto právomoc pridelila študentovi v rámci celého kurzu, mohol by v kurze editovať akékoľvek viditeľné aktivity typu prednáška. Preto je lepšie ohraničiť právomoc editovania iba na vybranú(-é) prednášku(-y).

Ak chce učiteľ vytváranú prednášku skryť pred ostatnými študentmi, môže k nej obmedziť prístup na základe priezviska študenta (prípadne aj jeho krstného mena), editora prednášky. Takto sa zabezpečí, že nikto iný, iba dotyčný študent, môže pracovať na svojej prednáške. Ostatným študentom, ak aj majú právomoc editovať prednášky v kurze, je prístupovo ohraničená prednáška neviditeľná. Ak učiteľ vytvorené prednášky (alebo akékoľvek iné aktivity a zdroje v kurze) skryje, nebudú ich vidieť (teda ani môct modifikovať) žiadni študenti. Učitelia môžu skryté aktivity a zdroje vidieť a upravovať.

Keď je upravovaná prednáška hotová, učiteľ ju môže ďalej meniť, skryť, či importovať ju do iného kurzu. Tiež ju môže prideliť inému študentovi na úpravy a zabezpečiť tak kontinuitu v zlepšovaní e-learningových materiálov.

Aké sú požiadavky na kvalitnú prednášku ? Každá vytvorená prednáška má obsahovať niekoľko strán s učebným obsahom. Ten musí byť v pútavej obrazovo-textovej forme, s výstižným a dobre štruktúrovaným textom. Ak sú potrebné rovnice a iné matematické vzťahy, tieto musia byť vložené v TeX notácii, typickej pre Moodle. Ďalej, do každej prednášky treba vložiť i niekoľko (aspoň štyri) otázok k preberanej téme, ktoré vyhodnotia spätnú väzbu k učebnému obsahu. Ide o jednoduché typy otázok ako numerická (vloží sa iba číslo), viaceré možnosti alebo otázka typu esej. Typov otázok v prednáške je menej oproti ponuke v banke otázok; chýbajú napr. výpočtové. Pre testovanie s výpočtovými otázkami ale slúži vyššie spomenutá aktivita test, ktorý sa zostavuje z otázok dostupných v banke otázok. Do prednášok je ale možné importovať vybrané druhy otázok z banky otázok. Zatiaľ prepojenie banka otázok – otázky v prednáškach – nie je programovo urobené, no vývojárska komunita Moodle je tejto zmene naklonená, ako vyplýva z internetových diskusií. Na základe učebného textu v prednáške (spolu s video-materiálmi, viď nasledujúca podsekcia) a primeraných otázok by mal on-line „poslucháč“ dostatočne porozumieť problematike.

2.2.1 Videotutoriály v prednáške pre podporu vyučovania práce s počítačovými aplikáciami

V praxi sa často stretávame s prácou s internetom a s rôznymi počítačovými aplikáciami. Pre inštruktáž tohto druhu činnosti je vhodné vytvárať okrem písaných (webových) manuálov aj videonahrávky ukážkovej (vzorovej) počítačovej práce. Nahrávaním demonštračnej práce užívateľa na obrazovke počítača (tzv. screen-recording) sa vytvárajú videotutoriály pre jednotlivé oblasti vzdelávacej činnosti, v ktorých sa využíva výpočtová technika (softvér a internet). Inými slovami všetko, čo sa „hýbe“ na obrazovke počítača, môže byť zachytené v inštruktážnej videonahrávke. Konkrétnie, v mojej učiteľskej praxi na katedre chémie ide o predmety Základy výpočtovej techniky, Chemická informatika, Numerická matematika, Modelovanie znečistenia ovzdušia, Environmentálne modelovanie.

Je preto nanajvýš vhodné, aby prednášky, opisujúce prácu s počítačovými aplikáciami, obsahovali popri sprievodnom teste a otázkach aj didaktické videotutoriály. Tie sa stávajú dôležitým prvkom vo virtuálnom vyučovaní. Ich výhodou je, že študent si môže nahrávky hodikedy pozrieť, a podľa inštrukcií v nich (spolu s objasňujúcim textom) samostatne zopakovať postup vo vlastnom počítačovom prostredí.

Pomocou počítačových programov na nahrávanie videa sa veľmi ľahko dá zachytiť činnosť rôznych pracovných okien - bud' spustených počítačových aplikácií, alebo aj stránok webového prehliadača. Tiež je možné nahrávať iba vybranú časť obrazovky počítača, kam je možné pružne umiestňovať okná aplikácií. Existuje mnoho dostupných softvérov pre nahrávanie videa z obrazovky (angl. Screen Recording Software) v rámci operačného systému Windows, viď napríklad populárny prehľadový článok²⁶. Vhodným nástrojom na nahrávanie je voľne dostupný softvér Webinaria²⁷. Každý softvér na nahrávanie videa produkuje veľký avi-súbor. V rámci programu Webinaria Editor je možné prekonvertovať nahraté video z originálneho avi do úsporného flv formátu, vhodného na webové použitie. Ak je na disku avi-videosúbor, otvoríme si ho vo Webinaria Editore a stlačíme „Make flash video“. Nevýhodou je, že ním vytvorený flv súbor je niekedy bez zvuku, preto na konverziu radšej použite konvertor (v texte nižšie). Aby na počítači s OS Windows išlo prehrať flv-súbory štandardným programom operačného systému Windows 7 - Windows Media Player, jednou z možností je doinstalovať pre Windows dekodér (napríklad Windows 7 Codec Pack, resp. Windows 8 Codec Pack). Bez dekodéra nefunguje ani transformácia do flv-formátu v programe Webinaria. V pridruženom programe Webinaria Editor je možné vytvorený videosúbor ďalej upravovať - strihať, pridávať textové komentáre, spájať segmenty videa a iné.

Kedže „surový“ videosúbor s koncovkou avi je nepoužiteľný - pre svoju veľkosť - na nahranie (upload) na webovú stránku prednášky, musíme použiť videokonvertor. Ten nie

vždy býva zabudovaný v rámci videonahrávacieho softvéru. Asi najlepším, voľne dostupným konverzným programom pre OS Windows, ktorý odporúča autor, je Free Video Converter²⁸. Tento umožňuje prekonvertovať avi súbor do flv-videosúboru s ľubovoľnými parametrami. Ním sa dá pretransformovať veľký avi-videosúbor na menší formát flv s rozlíšením aspoň HD 720p (t.j.1280x720 pixelov) a dostatočne veľkou frekvenciou (v jednotkách fps, Frames Per Seconds).

Pre operačný systém Linux je na nahrávanie videa z obrazovky odporúčaný program Kazam Screencaster²⁹, ktorý – ako voľne dostupný – je súčasťou štandardných distribučných kanálov linuxových operačných systémov. Formát videa, ktorý zaberá najmenšiu veľkosť, a je určený pre internet má príponu webm, no je možné získať výstup aj v inom úspornom formáte. Ukázalo sa však, že najlepšie je skombinovať Kazam screen-recorder, ktorý vyprodukuje pôvodný avi videosúbor s OpenShot³⁰ programom pre spracovanie nahraných videí. Vo výstupe OpenShotu si nastavíme výstupný formát flv pre export spolu s dostatočným rozlíšením videa a jeho frekvencie.

Pri nahrávaní vybranej činnosti na obrazovke je nutné súbežne nahrávať mikrofónom kvalifikovaný zvukový sprievod. Zároveň - pre zvýšenie pedagogickej kvality - si každý autor videotutoriálu musí pripraviť stručný didaktický text k činnosti videa a k tomu niekoľko kontrolných otázok z oblasti, akej sa video týka. Tieto sa vložia do prednášky, v ktorej je aj videosúbor. Kvalitne pripravený videotutoriál musí mať dobré obrazové rozlíšenie; nahratý sprievodný zvuk musí byť zreteľne počuteľný. Aby bola videoinštruktáž zrozumiteľná, treba si pripraviť prácu s počítačovou aplikáciou „na sucho“, t.j. prejst' všetkými krokmi, až potom činnosť naostro nahrať. Tiež treba odskúšať aj funkčnosť mikrofónu a nahrávaných programov. Takisto je možné nahraté videá z rôznych fáz práce s počítačovou aplikáciou pospájať, aby sa napríklad videl pokrok v prípade časovo náročnejšej počítačovej aplikácie (napríklad dlhšie trvajúce výpočty). Napokon, v rámci ďalšieho zvyšovania kvality inštruktážnych videí je možné popracovať aj s editorom videa, postrihovať, vkladať videosekvencie, pridávať textové popisky, rôzne video-efekty, a takto zvýšiť výslednú kvalitu učebnej videopomôcky.

2.3 Dotazníky v kurze a ich spoluvorba

Ďalšou činnosťou, využívanou v tvorbe virtuálneho vzdelávacieho obsahu, je editovanie (vytváranie) vlastných (personalizovaných) dotazníkov (angl. Questionnaire). Dotazník je špecifickou aktivitou v rámci Moodle, ktorá má za cieľ zbierať rôzne dáta od respondentov v podobe odpovedí na cielené otázky.

Podobne ako v prípade aktivity prednáška, po technickej stránke učiteľ vybranému študentovi (študentom) pridelí (prázdnú) šablónu nového, viditeľného dotazníka (prípadne prídá do neho zopár vzorových otázok). Môže k nemu obmedziť prístup na základe krstného mena a priezviska daného študenta. Zároveň danému dotazníku pridelí vybraných študentov s rolou „Editor dotazníkov“ (angl. Questionnaire Editor). Túto novú rolu je odporúčané pridelovať v kontexte aktivity - daného dotazníka - lebo inak by študent mohol editovať všetky viditeľné a prístupovo neohraničené dotazníky v danom kurze.

Študent môže zhotoviť dotazník, ako súčasť výučby niektorého predmetu, a v ňom sa napríklad zamerat' sa na rôzne aspekty pedagogického procesu. Na základe svojich skúseností z absolvovaných prednášok, seminárov, alebo cvičení k danému predmetu môže zostaviť dotazníkové otázky o kvalite vyučovacieho procesu, pedagóga, materiálno-technického vybavenia, pripravenosti študentov na predmet a iné. Z odpovedí, späťnej väzby, je potom možné urobiť príslušné korekcie. Po technickej stránke sú typické tzv. radio-button otázky, napr. „Učiteľ na vyučovaní vytvára dobrú, pozitívnu atmosféru.“ a klikne sa na jednu z ponúkaných možností: „úplne súhlasím; čiastočne súhlasím; čiastočne nesúhlasím; úplne

nesúhlasím; neviem sa vyjadriť“. Ked’ je dotazník hotový, učiteľ ho môže ešte upraviť a importovať do iného kurzu.

Pre moje učiteľské potreby sa ukázalo ako najlepšie používať jeden typizovaný dotazník pre získanie späťnej väzby o kvalite vyučovania daného predmetu.

2.4 Iné aktivity

Stručnejšie prezentujem ďalšie užitočné aktivity, ktoré bývajú v Moodle kurzoch využívané.

2.4.1 Zadanie

Zadanie (angl. Assignment) je základná aktivita, umožňujúca vkladanie textu, či súborov so semestrálnymi prácami. Zadania sú najjednoduchším spôsobom, ktorý má Moodle implementovaný na odovzdávanie a hodnotenie prác študentov. Zadania umožňujú učiteľovi zostaviť viaceré hodnotené činnosti pre študentov. Napríklad preniesť jeden alebo viacero súborov. Ak treba, viac súborov sa dá skomprimovať a potom nahrať do zadania. V prípade online textu študent musí vytvoriť text pomocou bežných editovacích nástrojov (html editor). Učitelia hodnotia vložené zadania online, a ako hodnotitelia majú možnosť vpisovať poznámky a komentáre k zadaniam a k ich hodnoteniam.

V prípade klasických písomných testov, aké musia študenti často absolvovať, je odporúčaný postup vytvoriť prázdne zadanie bez možnosti vkladať hocičo študentami, a učiteľ do neho uloží len známkové výsledky za písomné testy. To preto, aby sa položka zadania objavila v známkovom výkaze a bolo teda možné ju použiť na výpočet výslednej známky v známkovom module.

2.4.2 Tvorivá dielňa

Tvorivá dielňa (angl. Workshop) je zaujímavá aktivita, umožňujúca hodnotiaci proces vkladaných objektov. Je časovo rozfázovaný, t.j. najskôr sa vkladajú zadania, potom nasleduje anonymný „peer-review“ proces vybranými študentami zo skupiny, a napokon, v poslednej fáze učiteľ pozbiera hodnotenia od editorov a zhodnotí ich.

Nevýhodou tvorivej dielne je prísné časové ohraničenie jednotlivých fáz. Pre praktické potreby by sa zišlo mať aktivitu, ktorá hned po vložení zadania (súboru, textu) určí anonymných editorov. Potom, na základe ich späťnej väzby by študent upravil svoje (napr. semestrálne) zadanie. Aj o tomto sa diskutuje na fóre Moodle s autorom modulu workshop.

2.4.2 Evidencia dochádzky

Aktivita dochádzka (angl. Attendance) je nesmierne užitočný rozširovujúci modul, určený na evidovanie dochádzky denných študentov. Pre zvolenú skupinu študentov sa vytvoria evidencie dochádzky na jednotlivé vyučovacie hodiny počas celého semestra a jednoducho sa označujú prítomní, tí s neskorým príchodom, chýbajúci - ospravedlnení a chýbajúci - neospravedlnení. Dochádzka sa, samozrejme, objaví v známkovom výkaze študenta a možno ju zohľadniť vo výpočte výsledného hodnotenia.

2.4.2 Certifikát, odznaky

Šikovným doplnkom (add-on, príspevok od tretej strany) Moodle je vydávanie neoficiálneho elektronického certifikátu. Učitelia nadefinujú jeho základné parametre (okraje, pozadie, vodotlač), spolu s textom, a najmä podmienky, za akých je možné certifikát získať. Študenti po splnení predpísaných aktivít (písomky, testy, pozreté stránky) si môžu stiahnuť pdf-súbor certifikátu.

Podobnú motivačnú funkciu, akú má certifikát, majú od Moodle verzie 2.5 virtuálne odznaky (angl. badges). Tieto obrázky rozmerov maximálne 100 krát 100 pixelov slúžia na dokumentáciu a oslavu pokroku študenta. Zvykne sa nastaviť ich udelenie za absolvovanie rôznych aktivít, účastníci si ich ukladajú v pridelenom virtuálnom priestore.

2.5 Známkový výkaz a hodnotenie študentov

Osobitnú pozornosť v si Moodle zasluhuje známkový výkaz (angl. Gradebook). Ide pôvodný modul, slúžiaci na zhromažďovanie známok za jednotlivé absolvované aktivity každého jedného študenta, zapísaného v elektronickom kurze. Známkový výkaz je miestom v systéme, v ktorom učiteľ vidí všetky hodnotené aktivity v kurze.

Jednou z jeho výhod je, že dosiahnuté známky za jednotlivé pripravené aktivity možno začleňovať do vytvorených kategórií. Ďalej, je možné uplatniť matematický vzorec na výpočet výsledného hodnotenia študentov z vybraných aktivít.

Každú známku možno zobraziť alebo skryť po nastavení v príslušných preferenciach známkového výkazu. Keďže si študenti nesmú - podľa platných nariadení - vzájomne vidieť svoje známkové hodnotenia (teda nesmú sa napríklad publikovať vo spoločnej tabuľke spolu s plnými menami študentov), je individuálny známkový výkaz v Moodle výbornou náhradou.

Ukážka zo známkového výkazu je v nasledujúcej sekcii.

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

3.1 Tvorba vzdelávacieho obsahu kurzov v Moodle

Objektom skúmania pre túto prácu sú e-learningové kurzy v Moodle, prislúchajúce jednotlivým predmetom a vybavené patričným vzdelávacím obsahom. Ten pozostáva hlavne z aktivít – testov a prednášok, a aj z vložených súborov a URL-liniek ukazujúcich na zdroje. K tomu je ešte evidencia účasti, záverečný dotazník o kvalite kurzu a certifikát.

Pre jednotlivé predmety som spolu s kolegami učiteľmi a niektorými zapojenými študentami vytvoril primerané e-learningové aktivity. Najdôležitejšími sú otázky do banky otázok, pretože z nich sa ľahko zostavujú testy, a potom prednášky, ktoré elegantne prinesú vzdelávací obsah spolu so spätnou väzbou - otázkami. Prehľad nárastu počtom týchto aktivít v kategórii kurzov našej katedry chémie počas rokov 2011-2013 je uvedený v Tab.1.

Tab. 1

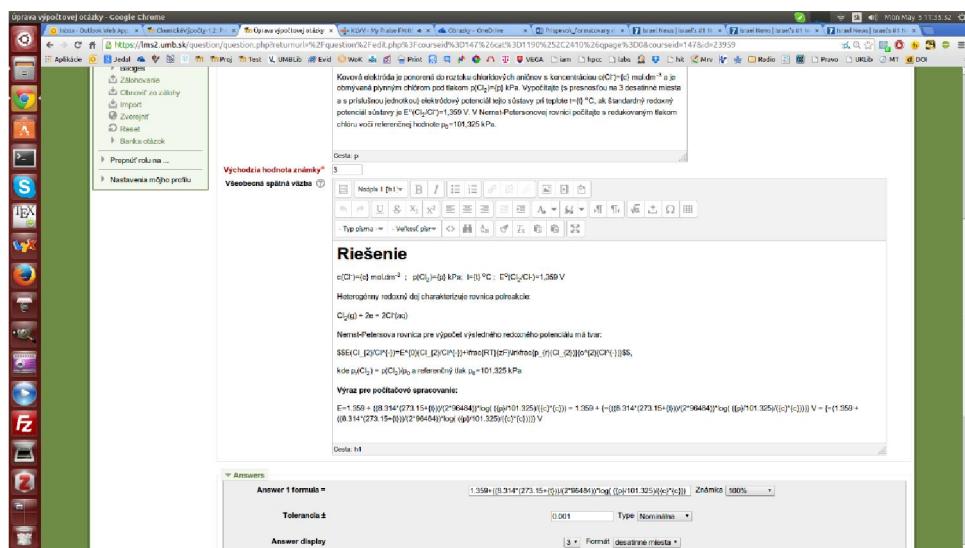
Prehľad celkového počtu otázok a prednášok v rámci Moodle kurzov katedry chémie. Stav ku 31.12.2013 v tabuľke.

Rok	celkový počet otázok v banke otázok	celkový počet prednášok v kurzoch
2011	56	1
2012	134	8
2013	260	15

3.1.1 Ukážky a opisy vybraných aktivít v Moodle

Ďalej nasledujú konkrétnie ukážky niektorých vybraných (vzorových) aktivít, ktoré boli po formálnej stránke opísané v predchádzajúcich sekciách. Technicky, ide o snímky obrazovky, zachytávajúce vybrané časti vybraných aktivít z kurzov Moodle na katedre chémie, s primeraným popisom.

Výpočtová otázka, Obr. 1, obsahuje jednoznačné zadanie, značenie veličín v zadaní, informáciu o počte desatinných miest výsledku a príslušnej jednotke. Všeobecná spätná väzba pre učiteľa - zadávateľa otázky - obsahuje podrobny návod na riešenie, výsledný vzťah, a to v notácii TeXu. Takisto je v nej informácia o jednotke a o výslednom výraze pre počítačové spracovanie, z ktorého sa získava číselný výsledok.



Obr. 1 Tvorba výpočtovnej otázky v Moodle. Časť zadanie a riešenie vo všeobecnej spätej väzbe.

V náhľade vyššie zmienenej výpočtovej otázky (Obr. 2) vyznievajú tieto atribúty jednoznačne pozitívne. Osobitne výraz pre počítačové spracovanie obsahuje vzorec na výpočet celkového elektródového potenciálu, v rámci ktorého si možno všimnúť medzivýsledky.

Kovová súlada je ponorená do roztoku chloridových aniónov s koncentráciou $a(Cl^-)=0,021 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a je obmyvaná plynným chlórom pod tlakom $p(Cl_2)=108,1 \text{ kPa}$. Vypočítajte (s prenásťou na 3 desatinné miestu a s príslušnou jednotkou) elektródový potenciál lejú súlavy pri teplote $t=13^\circ\text{C}$, ak štandardný redukčný potenciál súlavy je $E^\circ(Cl_2/Cl^-)=1,359 \text{ V}$. Nemst-Petersovej rovnici počítajte s redukovaným tlakom chlóru voči referenčnej hodnote $p_0=101,325 \text{ kPa}$.

Riešenie

$$E(Cl_2/Cl^-) = E^\circ(Cl_2/Cl^-) + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p(Cl_2)}{p_0}$$

$$E(Cl_2/Cl^-) = 1,359 + \frac{(8,314 \cdot 273,15 + 0,5) \cdot \ln(108,1/101,325)}{4 \cdot 96484} = 1,359 + (-0,01314 \cdot 273,15 / 4 \cdot 96484) = 1,359 - 0,000335 = 1,358665 \text{ V}$$

Obr. 2 Náhľad výpočtovnej otázky v Moodle

Na Obr. 3 je ukážka otázky typu krátka odpoved'. Riešiteľ vkladá reťazec (v počítačovej terminológii je to po angl. string), ktorý predstavuje vzorec komplexnej zlúčeniny. Počítač vyhodnocuje zhodu napísaného reťazca s referenčným pre správnu odpoved'. Pri otázkach typu krátka odpoved' je treba vhodne zvoliť vkladané reťazce tak, aby boli, pokial' možno, čo najjednoduchšie a z hľadiska riešenia čo najjednoznačnejšie. Inak je veľká pravdepodobnosť, že aj pri malej znakovnej odchýlke (napr. vloženie extra medzery) počítač riešiteľom vloženú odpoved' vyhodnotí ako nesprávnu.

The screenshot shows a Moodle-based question interface. At the top, it says "Preview question: Vzorec: [CoCl₂(NH₃)₄]HSO₄". Below this, there's a "Demov" link and a "ChemickéVýpočty-1,2" category. A box labeled "Otázka 1" indicates it's a short answer question ("Ukončené", "Max. hodnotenie 2,00"). The question asks for the name of the compound, and the student has typed "hydrogensíran tetraammin-dichlorokobaltitý". The correct answer is shown as "[CoCl₂(NH₃)₄]HSO₄". A note below explains the chemical formula: "[Co^{III}Cl⁻¹₂(NH₃)⁰₄]¹⁺HSO₄" is hydrogensíran tetraammin-dichlorokobaltitý, hydrogensíran tetraammin-dichlorokobaltitý(1+). Buttons at the bottom include "Začať znova", "Save", "Vyplnít správne odpovede", "Odoslať a ukončiť", and "Zatvorit náhľad". Technical information and a minimum fraction of 0 are also visible.

Obr. 3 Náhľad otázky typu krátka odpoveď v Moodle, kde sa vkladá vzorec anorganickej komplexnej zlúčeniny.

Preto je lepšie využívať typ krátka odpoveď napríklad pre vkladanie jednoduchých číselných reťazcov, ako je v náhľade ukážkovej otázky na Obr. 4. V tomto konkrétnom prípade sa vkladajú číselné stechiometrické koeficienty redoxnej reakcie v presne stanovenom poradí, oddelené jednou medzerou, alebo iným zvoleným znakom (v tomto prípade hviezda, *).

The screenshot shows another Moodle-based question interface. At the top, it says "Preview question: Upravte rovnice KMnO₄ + Fe₂(SO₄)₃ + H₂SO₄ = ...". Below this, there's a "Demov" link and a "ChemickéVýpočty-1,2" category. A box labeled "Otázka 1" indicates it's a numeric question ("Ukončené", "Max. hodnotenie 3,00"). The question asks to balance the equation. The student has typed "2 10 8 2 5 1 8". The correct answer is shown as "2KMnO₄ + 10Fe₂(SO₄)₃ + 8H₂SO₄ → 2MnSO₄ + 5Fe₂(SO₄)₃ + K₂SO₄ + 8H₂O". A note below explains the balanced equation: "Správny tvar rovnice po upravení koeficientov: 2*10*8*2*5*1*8". Redoxné polreakcie are listed: Mn(VII) + 5e = Mn(II) / *2 and 2Fe(II) - 2e = Fe₂(III) / *5. Buttons at the bottom include "Začať znova", "Save", "Vyplnít správne odpovede", "Odoslať a ukončiť", and "Zatvorit náhľad". Technical information and a minimum fraction of 0 are also visible.

Obr. 4 Náhľad otázky typu krátka odpoveď v Moodle, kde sa vkladá jednoznačne definovaný číselný reťazec.

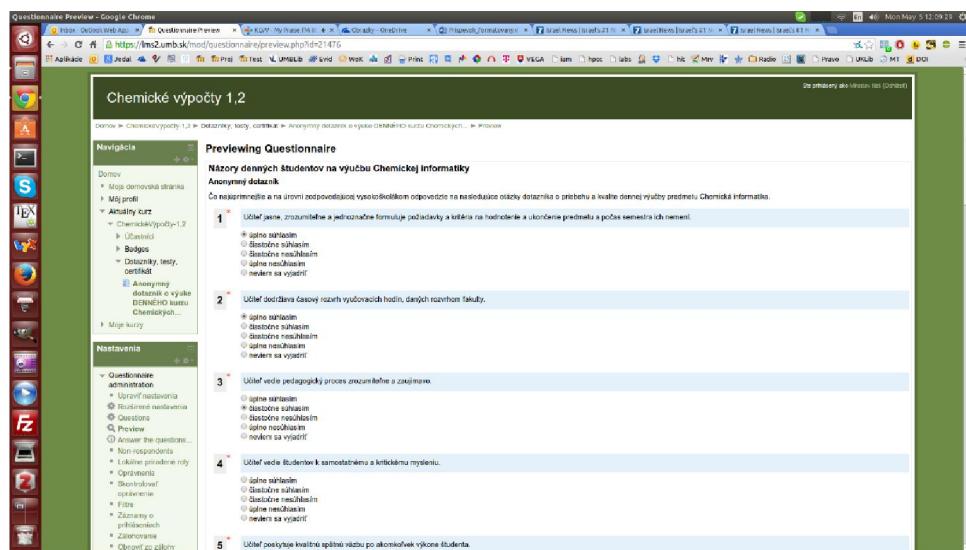
Ďalej, na Obr. 5 máme náhľad otázky typu viaceré odpovede z oblasti numerickej matematiky. V tejto konkrétnej otázke si riešiteľ musí vybrať správny vzťah medzi parametrami a , b v dvojparametrovej lineárnej regresii (čo je vzorec, ktorý má otázka implementovaná v TeX notácii). Polytomické tázky (otázky s výberom odpovede) sú najvhodnejšie pre rôzne oblasti učiva, nakol'ko existuje jednoznačnosť pri jej počítacom vyhodnocovaní.

Obr. 5 Náhľad otázky typu viaceré odpovede v Moodle

Na Obr.6 je zase ukážka zostavenia (záverečného) testu z otázok z Chemických výpočtov, zoradených vo svojich tematických kategóriach. Z banky otázok sa jednoducho povyberajú vhodné otázky do vytváraného online testu. Pripravený online test, do ktorého sa vstúpi a ktorý má nastavené všetky otázky na jednej strane, možno ľahko vytlačiť. Autorské riešenie sa získa odoslaním prázdnego testu na hodnotenie a tiež ho možno vytlačiť (bud' priamo na papier alebo do pdf-súboru).

Obr. 6 Ukážka zostavovania online testu (angl. Quiz) z dostupných otázok v banke otázok v Moodle

Na Obr. 7 je ukážka typizovaného dotazníka pre predmet Chemické výpočty. Dotazník obsahuje okolo 20 pripravených otázok, z ktorých – po dôslednom vyplnení študentami - sa dá získať dostatočná spätná väzba o kvalite vyučovania predmetu.



Obr. 7 Ukážka typického dotazníka na vyhodnotenie kvality vyučovania kurzu v Moodle

Ukážka výpočtu hodnotenia študenta v známkovom výkaze je na Obr.8. Pre získanie výsledného percentuálneho hodnotenia sa berú do úvahy iba vybrané aktivity. Ako dobrý pedagogický zvyk sa ukázalo mať vo vzorci okrem povinných častí (v tomto prípade priebežná a záverečná písomka) aj prémiové - opravné činnosti. Tieto práve zahrňujú tvorbu vzdelávacích aktivít (testové otázky, prednášky) študentami. Ak súčet výsledného hodnotenia presiahne 100 percent, vždy je upravený na 100 percent. Študent vidí vo svojom individuálnom známkovom výkaze hodnotenia jednotlivých položiek, ako aj z nich vypočítané výsledné hodnotenie v percentách, spolu s prislúchajúcou známkou (A-Fx).

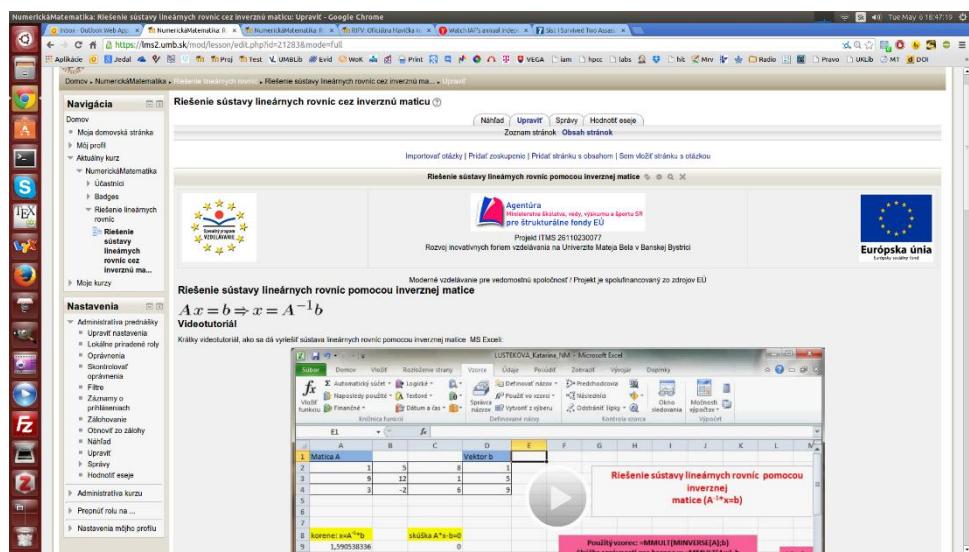
The screenshot shows the Moodle grade calculation settings for the course "Chemické výpočty-1,2". The formula for calculating the grade is:

$$\text{Výpočet} = (0,01 * [\text{Dochadzka}]) + \text{Average}([\text{PoisemestriPisomka}], [\text{KoncosemestriPisomka}]) + (0,05 * [\text{SkenovanieLiteratury}]) + (0,08 * [\text{OlazkyMoodle}]) + (0,03 * [\text{PrednaskyMoodle}])$$

The right side of the screen shows the "Identifikátory" (Identifiers) section, which lists various activities contributing to the grade.

Obr. 8 Ukážka výpočtu výslednej známky kurzu Moodle z vybraných položiek známkovania

Na Obr.9 je náhľad prednášky z predmetu Numerická matematika, obsahujúci stručný úvodný text, videotutoriál riešenia úlohy v MS Excel a sprievodné otázky. Najhodnotnejšou časťou je práve videoinštruktáz riešenia sústavy lineárnych rovníc pomocou inverznej matice.



Obr. 9 Náhľad do prednášky (angl. Lesson) z predmetu Numerická matematika

3.2 Meranie efektívnosti Moodle v praktickom vyučovaní

Pre číselné vyhodnotenie efektívnosti pripravených aktivít Moodle boli skombinované aktivity klasické, ako písomné testy, ústne skúšky a obhajoby semestralných prác, a nové, e-learningové. On-line testy z výpočtových otázok boli zostavované pre predmety Chemické výpočty 1,2 a Špeciálny seminár z fyzikálnej chémie.

V tabuľke (Tab. 2) je porovnanie výsledkov z týchto výpočtových predmetov. V prvom prípade sa na hodinách počítali a vysvetlovali iba príklady na tabuli, a v druhom prípade museli študenti počas semestra súbežne riešiť online testy s výpočtovými úlohami z rozsahu celého preberaného učiva. Percentuálne zlepšenie hodnotenia písomných testov z výpočtových seminárov z chémie (predmet Chemické výpočty 1,2, Špeciálny seminár z fyzikálnej chémie) je zrejmé. Je to preto, lebo na tabuli predvádzané príklady, ktorých riešenia si študenti zapisovali do svojich zošitov, boli zopakované - s inou množinou vstupných dát - v povinných online testoch. Študenti tak boli nútení dospiť pri riešení úloh najskôr k správnym vzorcom, a potom v nich dosadiť za premenné konkrétné čísla.

Tab. 2

Zlepšenie priemerného výsledného hodnotenia z vybraných výpočtových predmetov na základe súbežného neabsolvovania/absolvovania online testov s výpočtovými otázkami.

Predmet	bez online testov	s online testami
Chemické výpočty 1	72	85
Chemické výpočty 2	76	92
Špeciálny seminár z fyzikálnej chémie	73	89

Nasledujú predmety, kde autor skúmal skvalitnenie vyučovania prostredníctvom prednášok, obsahujúcich videotutoriály a otázky.

Ako sa zlepšila kvalita vyučovania predmetu Numerická matematika? Čažiskom je implementácia preberaných numerických metód v prostredí softvéru Microsoft Excel 2010. Tabuľkové prostredie s množstvom zabudovaných funkcií, plus možnosť makier a ďalších programovacích vymoženosťí v jazyku VBA robia MS Excel atraktívnym pre numerické metódy. Tieto zahrňujú operácie s maticami, riešenie sústav lineárnych rovníc, nelineárne rovnice, interpolácia, regresia, numerické derivovanie a integrovanie, diferenciálne rovnice. Aká je najlepšia učebná pomôcka pre prácu s MS Excel? Okrem toho, že učiteľ (autor tohto textu) ukazuje a premieta prácu na svojom počítači, a ostatní podľa neho robia na svojich

počítačoch, dá sa učebný materiál práce s Excelom elegantne umiestniť do aktivity typu prednáška. A to tak, že k textovým komentárom pribudne zmienený videotutoriál, zachytávajúci prácu na obrazovke počítača.

Pre predmet Chemická informatika obsahujú videotutoriály v prednáškach návody pre prácu s rôznymi internetovými aplikáciami, ako Web of Science, Scopus, ChemSpider, Zinc, ale aj s lokálnymi počítačovými programami, ako ACD/Labs pre kreslenie chemických vzorcov a iných objektov.

Na kurze Počítačové modelovanie molekulových systémov sa pracuje s kvantovo-chemickým softvérom HyperChem³¹. Ním sú rôznymi metódami počítané vlastnosti chemických systémov a výsledky sú následne ukladané a spracovávané do prehľadných tabuľiek Excelu.

Na predmete Modelovanie znečistenia ovzdušia sa pracuje s viacerými softvérmi na modelovanie procesov v ovzduší. Výsledky simulácií sa ukladajú sa do prehľadných tabuľkových formulárov.

V Tab. 3 vidno zlepšenie celkového hodnotenia v uvedených predmetoch na základe absolvovania prednášok obsahujúcich počítačové videotutoriály k preberaným tématam.

Tab. 3

Zlepšenie priemerného výsledného hodnotenia z vybraných výpočtových predmetov na základe súbežného neabsolvovania/absolvovania online prednášok obsahujúcich didaktické videotutoriály.

Predmet	bez prednášok	s prednáškami
Chemická informatika	78	86
Numerická matematika	63	89
Počítačové modelovanie molekulových systémov	71	92
Modelovanie znečistenia ovzdušia	69	90

Výsledná percentuálna spokojnosť študentov, záchytená v typizovaných dotazníkoch v jednotlivých vyššie zmienených kurzoch a následne spriemerovaná, je uvedená v Tab. 4. Je evidentné, že dobre pripravené a kontinuálne skvalitňované e-learningové aktivity zlepšujú celkovú spokojnosť študentov s kvalitou vyučovaného predmetom.

Tab. 4

Výsledná celková spokojnosť študentov, pracujúcich bez/s online vzdelávacími materiálmi v kurzoch Moodle, vyhodnotená z online dotazníkov pre jednotlivé predmety.

bez online materiálov	s online materiálmi
72	94

3.3 Virtuálne kurzy

V rámci projektu RIFV (ITMS 26110230077) sa na našej univerzite buduje databáza e-learningových kurzov v Moodle, určených pre dištančné vzdelávanie. Študenti, účastníci virtuálnych kurzov, nemajú možnosť komunikovať s vyučujúcim priamo ako denní študenti, a sú znevýhodnení. Táto nevýhoda sa dá – i keď čiastočne – vykompenzovať kvalitou i množstvom elektronických zdrojov a aktivít vo vytvorených kurzoch.

Ako najlepšie pripravovať virtuálne kurzy ? Z vlastných skúseností odporúčam spoločné miesto pre denné a virtuálne kurzy. Profitujú z tohto aj denní, aj virtuálni študenti: popri učení denných študentov môžeme postupne upravovať, vylepšovať existujúce a vytvárať nové materiály pre potreby virtuálneho kurzu. A opačne, z virtuálneho kurzu je možné používať vybrané zdroje alebo aktivity pre denných študentov. Nehovoriac o tom, že prostredie Moodle je vhodné pre spravovanie študentov, komunikáciu vo fórách, či miestom pre „skladovanie“ súborov.

4 ZÁVER

Moodle poskytuje veľké množstvo prostriedkov a možností, ktorými môžeme tvoriť moderné a efektívne elektronické kurzy. Moodle je takmer ideálnym e-learningovým systémom pre zlepšenie kvality vyučovania, a to z dôvodu automatizácie vyhodnocovania elektronických testov a prednášok, ktoré študenti súbežne absolvujú popri vyučovaní „tvárou v tvár“.

V práci je na základe získaných číselných údajov poukázané na zlepšenie kvality vyučovania prostredníctvom absolvovania doplnkových online aktivít. Je to v súlade s už predtým publikovanými prácami (napríklad^{9 11}). Možnosti na výber a kombinovanie aktivít v kurzoch Moodle je veľa; ja uprednostňujem integrovať testy zostavené z otázok v spoločnej banke otázok spolu s prednáškami. Slabšou stránkou tejto práce bol výber vzorky študentov pre zber údajov - boli to len tí, ktorí boli zapísaní na daný predmet. Ich počty (a vedomostná kvalita) počas jednotlivých školských rokov kolísali. Napriek tomu záver – celkové zlepšenie kvality vyučovacieho procesu vďaka e-learningu – je v globále správny.

Ďalším aspektom tejto práce je už zmienená spolutvorba elektronického vzdelávacieho obsahu – otázok pre testy, prednášok a dotazníkov. Týmto koordinovaným úsilím je možné systematicky budovať a vylepšovať databázu elektronických materiálov v kurzoch Moodle. Spolutvorba materiálov študentmi, a súbežná kontrola a usmernenia zo strany učiteľov vedú k postupnému zlepšovaniu a rozrastaniu databázy elektronického obsahu, čo sa deje na katedre chémie. Usmerňovanie študentov pri tvorbe e-learningových materiálov je minimálna námaha, aj k tomu dokáže poslúžiť primeraná videoinštruktáž od učiteľov.

Autorova skúsenosť ukazuje, že je vhodné pri dennom štúdiu využívať e-learningové aktivity pre domácu prípravu (zmienené testy, prednášky). Toto zmiešané (hybridné) vzdelávanie využíva bohatý potenciál e-learningových nástrojov s klasickým prezenčným vyučovaním, ktorá takto môže poslúžiť ako rekapitulácia a revízia pre čerstvo nadobudnuté poznatky distančnou formou. V ideálnom prípade takto vzniká úspora času pre vyučujúceho, ktorý sa takto môže zamerať na problémový obsah, či najdôležitejšie body preberaného učiva.

Výhody e-learningu sú teda časom a miestom neobmedzený prístup k vzdelávaciemu obsahu a k súvisiacim kontrolným aktivitám, ktoré sú často zvýraznené multimediálnou formou. Odpadá tu povinnosť pre študentov byť v presnom čase na určenom mieste. Ďalej je to možnosť zvoliť si vlastné tempo štúdia. Rozloženie záťaže si študujúci volí sám. Priebežná kontrola určenými aktivitami (testy, prednášky) umožní kedykoľvek zmerať kvalitu nadobudnutých vedomostí (pokiaľ, samozrejme, nie je zapnuté časové obmedzenie pre absolvovanie pripravených aktivít). Užitočným aspektom e-learningu je možnosť rýchlo aktualizovať a opravovať informácie, a to aj vďaka tu spropagovanej spolutvorbe elektronického vzdelávacieho obsahu.

Aké sú nevýhody e-learningu? Je to potreba zaškoľovania učiteľov pre nový systém, a najmä samotná príprava vzdelávacích aktivít do kurzov (čo je kompenzované, aspoň čiastočne, zapájaním študentov, ako je ukázané v tejto práci). Potom je to aj neochota meniť osobný, zaužívaný systém vyučovania na strane učiteľov, ako aj na strane študentov pracovať kontinuálne počas semestra s Moodle. Celkovo virtuálne vzdelávanie kladie vyššie nároky na študentov z hľadiska organizácie ich času. Hardvérové nároky zvyčajne nebývajú problémom, keďže vybavenosť učiteľov i študentov výpočtovou technikou a dostupnosť internetu je v dnešnej dobe výborná.

Progres je i na strane samotného systému Moodle. Jednak sa opravujú objavujúce sa chyby v implementácii³², a jednak pribúdajú nové funkcionality. Vďačným príkladom pozitívnej spätnej väzby od početných používateľov Moodle je, že v niektorom z nasledujúcich vydaní pribudne možnosť vytlačiť pripravené on-line testy v elegantnom formáte. Zatial sa testové otázky dostávajú do papierovej podoby len vytlačením príslušnej webovej stránky s testom.

Celkovo sa vývoj systému Moodle posúva od modulov, ktoré sa blížia k svojej konečnej podobe, k samotnému vzdelávaciemu obsahu a jeho „doručeniu“ študentom, čo je lepšia cesta do budúcnosti. Zámerom teda nie je ani tak vyrábať výborne vyzerajúce stránky a aktivity, ale čo najlepšie učiť študentov. Čo chceme, aby prostredníctvom elektronizácie vyučovania vedeli študenti lepšie?

Vyhliadky používania Moodle na našej univerzite sú výborné. Jednoznačne je to cesta skvalitnenia pedagogického procesu, ako aj pritiahnutia nových študentov na našu univerzitu na základe otvorených online kurzov, ako je to bežné vo vyspelom svete.

Ako autor tejto práce zároveň verím, že v slovenskej a českej e-learningovej komunite bude časom možná výmena vzdelávacieho obsahu Moodle pre všetky sféry vzdelávania.

4 POĎAKOVANIE

Ďakujem za podporu z projektu Rozvoj inovatívnych foriem vzdelávania (ITMS 26110230077). Poděkovanie patří aj PaedDr. Márie Orolínovej, PhD. za konstruktívne recenzné pripomienky.

LITERATÚRA

1. KOPECKÝ, K.: *E-learning (nejen) pro pedagogy*. Hanex, Dostupné na internete: <<http://books.google.sk/books?id=O0aLtgAACAAJ>>.80-85783-50-9. 2006. 125 p.
2. ROSENBERG, M. J.: *E-Learning: Strategies for Delivering Knowledge in the Digital Age*. McGraw-hill, Dostupné na internete: <<http://books.google.sk/books?id=Pu8cL4YYRsMC>>.9780071362689. 2000. 344 p.
3. WARD, D., ELKINS, D.: *E-Learning Uncovered: From Concept to Execution*. Alcorn, Ward, & Partners, Incorporated, Dostupné na internete: <<http://books.google.sk/books?id=2RqOQgAACAAJ>>.9781449521318. 2009. 242 p.
4. Moodle - Open-source learning platform | Moodle.org. Dostupné na internete: <<https://moodle.org/>>.
5. The GNU General Public License v3.0 - GNU Project - Free Software Foundation. Dostupné na internete: <<https://www.gnu.org/copyleft/gpl.html>>.
6. Moodle in English: Fóra. Dostupné na internete: <<https://moodle.org/mod/forum/index.php?id=5>>.
7. Moodle HQ | Moodle.com. Dostupné na internete: <<http://moodle.com/hq/>>.
8. SELUAKUMARAN, K. et al.: Integrating an open-source course management system (Moodle) into the teaching of a first-year medical physiology course: a case study. In *Adv. Physiol. Educ.* 2011, vol 35, no. 4, pp. 369–377.
9. CARLOS NUNEZ, J. et al.: Implementation of training programs in self-regulated learning strategies in Moodle format: Results of a experience in higher education. In *Psicothema*. 2011, vol 23, no. 2, pp. 274–281.
10. PSYCHARIS, S., CHALATZOGLIDIS, G., KALOGIANNAKIS, M.: Moodle as a Learning Environment in Promoting Conceptual Understanding for Secondary School Students. In *Eurasia J. Math. Sci. Technol. Educ.* 2013, vol 9, no. 1, pp. 11–21.
11. NOVO-CORTI, I., VARELA-CANDAMIO, L., RAMIL-DIAZ, M.: E-learning and face to face mixed methodology: Evaluating effectiveness of e-learning and perceived satisfaction for a microeconomic course using the Moodle platform. In *Comput. Hum. Behav.* 2013, vol 29, no. 2, pp. 410–415.
12. ROMERO, C., VENTURA, S., GARCIA, E.: Data mining in course management systems: Moodle case study and tutorial. In *Comput. Educ.* 2008, vol 51, no. 1, pp. 368–384.
13. ROMERO, C. et al.: Evolutionary algorithms for subgroup discovery in e-learning: A practical application using Moodle data. In *Expert Syst. Appl.* 2009, vol 36, no. 2, pp. 1632–1644.
14. BLACK, E. W., DAWSON, K., PRIEM, J.: Data for free: Using LMS activity logs to measure community in online courses. In *Internet High. Educ.* 2008, vol 11, no. 2, pp. 65–70.

15. AL-AJLAN, A., ZEDAN, H.: Why Moodle. In *12th Ieee Int. Workshop Future Trends Distrib. Comput. Syst. Proc.* Los Alamitos : Ieee Computer Soc, 2008. ISBN: 978-0-7695-3377-3, pp. 58–64.
16. COLE, J., FOSTER, H.: *Using Moodle: Teaching with the Popular Open Source Course Management System*. O'Reilly Media, Inc., 2008. 282 p.
17. RICE, W.: *Moodle 2.0 E-Learning Course Development*. Packt Publishing Ltd, 2011. 479 p.
18. HOLLOWELL, J.: *Moodle as a Curriculum and Information Management System*. Packt Publishing Ltd, 2011. 517 p.
19. DVORAK, R.: *Moodle For Dummies*. John Wiley & Sons, 2011. 472 p.
20. STOCKER, V. L.: *Science Teaching with Moodle 2.0*. Packt Publishing Ltd, 2011. 381 p.
21. BARRINGTON, R.: *Moodle Gradebook*. Packt Publishing Ltd, 2012. 179 p.
22. ŠVEJDA, G. et al.: *Vybrané kapitoly z tvorby e-learningových kurzov*. Nitra, Slovakia : Pedagogická fakulta Univerzity Konštantína Filozofa v Nitre, Dostupné na internete: <https://edu.ukf.sk/file.php/1/files/moodle_tvorba_kurzov_UKF_Nitra.pdf>.80-8050-989-1. 2006. 141 p.
23. FIKAR, M.: Moodle 2: príručka učiteľa. 2011, FCHPT STU v Bratislave, Dostupné na internete: <https://www.fses.uniba.sk/fileadmin/user_upload/editors/uvp/Fikar_moodle21uc.pdf>.
24. DRLÍK, M. et al.: *Moodle - Kompletní průvodce tvorbou a správou elektronických kurzů*. Computer Press, 2013. 344 p.
25. Balance Chemical Equation - Online Balancer - Chemistry Online Education. Dostupné na internete: <<http://www.webqc.org/balance.php>>.
26. VOO, B.: Top 5 Free Screen Recording Softwares For Windows. Dostupné na internete: <<http://www.hongkiat.com/blog/win-screen-recording-softwares/>>.
27. Webinaria - Free open source screen recording software. In *Webinaria*. Dostupné na internete: <<http://www.webinaria.com/index.php>>.
28. Free Video Converter | Konvertuje video formáty zdarma | Freemake. In *Free Video Convert*. Dostupné na internete: <http://www.freemake.com/sk/free_video_converter/>.
29. Kazam, screen videorecorder. In *Ubuntu Apps Dir*. Dostupné na internete: <<https://apps.ubuntu.com/cat/applications/kazam/>>.
30. OpenShot Video Editor. In *Ubuntu Apps Dir*. Dostupné na internete: <<https://apps.ubuntu.com/cat/applications/openshot/>>.
31. HyperChem Profesional. Dostupné na internete: <<http://www.hyper.com/Products/HyperChemProfessional/tabid/360/Default.aspx>>.
32. System Dashboard - Moodle Tracker. Dostupné na internete: <<https://tracker.moodle.org/secure/Dashboard.jspa>>.

EFFECTIVE USAGE OF MOODLE AND CO-CREATION OF THE E-LEARNING CONTENT

ABSTRACT: The Moodle e-learning system is used for teaching of some chemical courses at our department. In my paper I show few examples of its effective usage in teaching of daily students, and also ways of co-creation of teaching content (Moodle activities) by students. For this purpose, new user roles have been defined.

KEY WORDS: Moodle; e-learning; chemical courses; co-creation of content; new roles

NOVÉ TRENDY VO VÝSKUME VERZUS VÝUČBA CHÉMIE

Danica Melicherčíková^a, Milan Melicherčík^b

^a Katedra chémie a fyziky, Pedagogická fakulta KU, Ružomberok

^b Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: V článku sme zamerali pozornosť nielen na pokroky vedy v oblasti prípravy a využitia nanoštruktúrnych materiálov na báze uhlíka (fullerény, nanotrubičky), na báze kovov (As, Pd, Ce, Fe, Hg), či kompozitných materiálov, ale aj na využitie uvedených informácií vo vyučovacom procese. Upozorňujeme aj na to, že nanoformy testovaných látok sú významne toxickejšie ako ich klasická forma. Vlastnosti nanomateriálov v životnom prostredí sa menia vplyvom rôznych faktorov, čo stáže výskum o ich toxicite na ľudské zdravie.

KRÚČOVÉ SLOVÁ: Nanomateriály; výučba; výskum; ľudské zdravie

1 ÚVOD

História ľudstva poukazuje na to, že každé nové poznanie otvára nové záhadu, otázky, smerovanie ďalšieho výskumu. Tak je to aj v histórii chémie. Pôvodne ľudia skúmali a využívali prírodné látky (vodu, soľ, drevo, hlinu, zlato, ortuť, rastliny). Postupne, či už cielene alebo náhodne, získavali nové látky, materiály, ktoré sa v prírode nevyskytovali v takej forme, ako ich využívali (bronz, železo). Využívali vlastnosti keramiky a skla na výrobu predmetov zodpovedajúcich úrovni spoločenských aktivít.

V období alchýmie hľadali elixír mladosti a podmienky metamorfózy neušľachtilých kovov na zlato. Začiatok vedeckej chémie je datovaný do 18. storočia, kde popredné miesto si vydobyl experiment, cielené skúmanie vlastností látok za rôznych podmienok. Cieľom bolo poznávať fyzikálne a chemické vlastnosti látok, ich reaktivitu za rôznych podmienok.

Pre uplynulé storočie (20. stor.) v oblasti chémie je charakteristická syntéza nových látok a hľadanie ich využitia na základe ich vlastností. Potvrzuje to aj rýchly nárast registrovaných nových látok v databáze chemických poznatkov Chemical Abstracts Registry. V 70. rokoch 20. stor. bolo registrovaných milión látok (prírodných, syntetických). Na začiatku roku 2010 bolo registrovaných viac ako 51 miliónov chemických látok (51 583 317), s prevahou synteticky pripravených látok.

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 poznáť 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“¹. 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 1985². Súčasná veda v rôznych odboroch sa práve sústredí na

mikrosvet, resp. nanosvet. Objavy v intervale 1 až 100 nm odhalujú zaujímavé a využiteľné fyzikálne správanie látok založené na kvantových javoch.

Súčasná veda na celom svete prejavuje mimoriadny 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 tímov³. Výskum sa sústredí 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 nanesená vodovzdorná (hydrofóbna) vrstva obsahujúca nanočastice kremeňa (SiO_2). Sklo získa hydrofóbne vlastnosti, takže kvapky dažďa sa na ňom nezachytávajú, stekajú. Pri daždi a pri rýchlosťi 80 km.h^{-1} nie je potrebné aktivovať stierače.

2 NANOMATERIÁLY A VÝUČBA CHÉMIE

Chémia v oblasti vedy prináša neustále veľké množstvo nových poznatkov z ktorých mnohé sa uplatňujú rôznu rýchlosťou a rozsahom aj v bežnom živote. Mnohé odborné termíny sa používajú aj v dennej tlači, v bežnej komunikácii. Z uvedených dôvodov je potrebné realizovať zmeny rôzneho rozsahu v obsahu učiva v predmete chémia. Jedným z dôvodov je aj vznik novej špecializácie chémie, nanochémia.

Zmena obsahu učiva môže byť daná, určená pedagogickými inštitúciami a schválená ministerstvom školstva. V takom prípade vyučujúci získava informáciu v akom minimálnom rozsahu majú byť žiaci o problematike informovaní. Zároveň je aj určený tematický celok, tematický okruh, v rámci ktorého majú byť informácie poskytnuté. Prípadne vyučujúci získajú aj určité študijné materiály, či už pre svoje potreby (metodické príručky) alebo pre potreby študentov. Študijné materiály môžu mať charakter printový (tlačená forma) alebo mediálny (video, film, odkaz na internet). Dobre premyslený scenár videozáznamu a zrozumiteľný slovný komentár má väčšie predpoklady pre porozumenie ešte málo známej problematike v danom časovom limite, ako slovný výklad učiteľa bez použitia akýchkoľvek pomôcok. Jedným z dôvodov je viacmyslové vnímanie (sluch, zrak), ale aj ukážky praktického využitia, pozitívneho, či negatívneho pôsobenia na životné prostredie, či na zdravie človeka. V súčasnosti je tento variant pre školstvo v SR málo pravdepodobný. Projekt InfoVek, ktorý na internete ponúkal učiteľom mnohé prezentované pokusy, videá smerované k ochrane prírody, súbory informácií je už ukončený a jeho databáza sa nerozširuje o nové poznatky. Podobne je to aj v novšom projekte dostupnom školám, v projekte Planéta vedomostí.

Tab. 1
Postup respondentov pri riešení problémových situácií

Postup k vyriešeniu problémovej situácie	Odpovede [%]
z učiteľovo vysvetlenia	81,8
spoločnou diskusiou v triede	36,4
z poskytnutého odborného textu, kde je priama odpoveď	4,5
z odborného textu bez priamej odpovedi	4,5
študijný text je poskytnutý každému žiakovovi	0,0
študijný text je poskytnutý iba záujemcom	13,6
samoštúdiom v triede, v skupinách	9,1
individuálne samoštúdium v triede	4,5
samoštúdium v domácom prostredí	0,0
niekto si pripraví referát	9,1
odpoveď si nájdem na internete	9,1
nezaujímajú ma také problémové situácie	18,2

Súčasný školský systém v SR platný od roku 2008 poskytuje učiteľom obsahový a vedomostný štandard a predpokladá, že učiteľ prehľbi rozsah učiva podľa zamerania školy (Zdravá škola, Regionálna škola, Škola hrou ...). To si však vyžaduje kreatívneho a neustále sa vzdelávajúceho učiteľa. V takomto prípade si musí učiteľ sám vyhľadať v odbornej literatúre vhodné informácie, nadobudnúť, vyhotoviť učebné pomôcky a zvoliť najefektívnejšiu vyučovaciu metódu vzhľadom ku kognitívnej a afektívnej úrovni žiakov v danej triede.

Podľa výsledkov nášho výskumu je veľkou zriedkavosťou, aby sa žiaci na gymnáziu spontánne dožadovali od učiteľa vysvetlenia nejakého pojmu, ktorý nesúvisí s preberaným učivom. Skôr očakávajú aktivity od učiteľa. Výskumom sme sledovali záujem žiakov gymnázií o vysvetlenie problémových situácií vyplývajúcich zo života. Respondenti v prevažnej mieri uprednostňujú pasívny príjem informácií od učiteľa (Tab. 1).

V našom prípade ide o prezentáciu a pochopenie pojmov nanochémia, nanomateriály, nanotechnológie. Osvojenie si poznatkov nielen na úrovni porozumenia, ale aj na úrovni bežnej či špeciálnej aplikácie, závisí vo významnej mieri od učiteľa. Pri oboznamovaní sa z neznámovej problematikou, pri tvorbe predstáv o nových pojmoch nie je najvhodnejšie používať vyučovacie metódy, pri ktorých žiak musí sám získavať prehľadové informácie. Mohlo by totiž dôjsť ku skresleniu, vytvoreniu nesprávnej predstavy o danej problematike, čo by neskôr mohlo robiť problémy pri rozširovaní a uplatňovaní získaného poznatku. V takýchto prípadoch je vhodnejšie, aby základné informácie na vytvorenie vedecky podložených žiackych predstáv realizoval učiteľ, za prípadnej asistencie žiakov.

V učebnici chémie pre gymnázia používanej v SR⁴ sa nachádza stručná informácia o štruktúre fullerénov a niektorých fyzikálnych vlastnostiach fullerénu C₆₀, predstaveného ako s najdokonalejším guľovitým tvarom a symetriou. Navyše je v učebnici obrázok kryštálu fullerénu C₆₀, ako aj schéma štruktúry molekuly C₆₀. Obdobné informácie sa nachádzajú aj v učebnici chémie používanej v ČR vydanej po roku 2000⁵.

Niektorí učitelia si kladú otázku: Prečo je dôležité venovať pozornosť nanomateriálom v chemickom vzdelení? Jedným z dôvodov je to, že nanomateriály neostávajú len v laboratóriách, ale nachádzajú postupne široké uplatnenie aj v praxi, bežnom živote. História registruje, že nekontrolované využívanie nových látok v niektorých prípadoch viedlo k závažným globálnym environmentálnym problémom (napr. DDT, freóny, polychlorované bifenily). Druhým dôvodom je zistenie, že nanočastice uvoľnené z nanomateriálov, ľahko prenikajú do organizmu a spôsobujú rôzne ochorenia, napr. respiračného systému. Výskum sa v súčasnosti zameriava nielen na hľadanie nových nanotechnológií, nanomateriálov, ale aj na zisťovanie rozsahu toxickej účinkov nanočastic na ľudský organizmus.

3 NANOCHÉMIA

Nanochémia patrí medzi najnovšie chemické odbory, jej intenzívny rozvoj pozorujeme práve v tomto storočí. Pokroky poznania vo fyzike aplikované v technických meracích zariadeniach umožnili pohľad na štruktúru látok v úrovni molekúl, atómov, elektrónových hustôt v rozmeroch nanometrov (10^{-9} m). Na porovnanie 1 nm znamená šírku približne 10 atómov vodíka. Niektoré vírusy merajú 10-300 nm. Baktérie sú značne väčších rozmerov, ich dĺžka sa pohybuje v intervale 0,2-3 μm (200-3 000 nm).

Významným podnetom pre začiatok nanochémie bolo objavenie a neskôr syntéza fullerénov. Fullerény patria medzi alotropické modifikácie uhlíka (grafit, diamant, fullerén, uhlíková nanopena). Uhlíková nanopena, jedna z alotropických modifikácií uhlíka, je najľahšia známa pevná látka s hustotou $2-20 \text{ mg.cm}^{-3}$. Plocha 1 g nanopeny predstavuje $300-400 \text{ m}^2$ ³. Fullerén bol objavený v roku 1985 pri analýze absorpcných a emisných spektier svetla vyžiareneného z uhlíkatých hviezd. Významný podiel na objave malí americkí profesori

R. F. Curl a R. E. Smalley spolu s anglickým profesorom W. Krotom. Vedci predpokladali, že sledované čiary spektra skúmaných uhlíkových hviezd môžu mať pôvod v dlhých reťazcoch, zložených z atómov uhlíka a dusíka. Nasledovali výskumy v laboratórnych podmienkach so známymi uhlíkovými modifikáciami. Z rotujúceho grafitového disku ožarovaného impulzmi žltého svetla neodymového lasera a následnom prudkom ochladením na teplotu blízku absolútnej nule, boli pozorované spojenia atómov uhlíka do štruktúr, klastrov v tvare maličkých loptičiek. Atómy uhlíka vo fullerénoch sú usporiadane do mnohostenov tvorených aspoň 12 päťuholníkovými a šestuholníkovými cyklami (stenami). Väčšina klastrov obsahuje 60 atómov uhlíka (fullerén C_{60})⁶. Názov novo objavenej modifikácie uhlíka má pôvod v mene amerického architekta Richarda Buckminstra Fullera, ktorý z príležitosti svetovej výstavy v Montreale v roku 1967 navrhol budovy v tvare pripomínajúce uhlíkové klastre.

Existenciu stabilnej molekuly tvorenej 60 atómami uhlíka vzniknutú stočením grafitových rovín predpokladal už v roku 1966 D. Jones. Japonskí vedci E. Osawy a Z. Yoshidy existenciu molekuly C_{60} potvrdili matematicky⁵. Tieto objavy poskytli možnosť tvorby nanomateriálov s novými vlastnosťami. Keďže nové nanomateriály našli uplatnenie v praxi (priemysel, elektrotechnika, medicína, kozmetika a pod.) veľmi rýchlo napredoval aj rozvoj nanotechnológií. Nanomateriály našli uplatnenie ako prísady do plastických hmôt, farbív, lepidiel, využívajú sa aj pri dekontaminácii prostredia. Nachádzajú sa v čistiacich prostriedkoch, zubných pastách, v textiliach a pod. Rozmanitosť nanomateriálov si vyžiadala aj ich delenie hlavne podľa ich pôvodu:

- nanomateriály na báze uhlíka
- nanomateriály na báze kovov
- nanomateriály na báze polymérov
- nanomateriály na báze kompozitných materiálov.

3.1 Nanomateriály na báze uhlíka

Výskyt uhlíka na Zemi je značne významný, vyskytuje sa ako súčasť anorganických zlúčenín (0,08 % v horninách zemskej kôry), ako aj organických zlúčenín. Priemerné množstvo uhlíka v tele človeka s hmotnosťou 70 kg je 18 %⁷.

Nanomateriály zložené prevažne z atómov uhlíka sa najčastejšie vyskytujú vo forme fullerénov (Buckyballs) a nanotrubíc. V súčasnosti sa prezentuje už aj ďalšia štruktúra uhlíkových klastrov, tzv. uhlíkové cibule (carbon onions). Okolo najmenšieho fullerénu sa vytvorí ďalší a ďalší. Za pomerne krátke obdobie od objavenia fullerénu boli opísané tisíce derivátov fullerénov.

Fullerén je všeobecný názov pre sférické a elipsoidné molekuly vytvorené z uhlíkových atómov, ktoré sa vyznačujú vysokou symetriou, ich rozmery sa pohybujú najčastejšie okolo 1 nm. Fullerény sa v minimálnych množstvach vyskytujú aj vo voľnej prírode na Zemi a to v sadziach a v ložiskách uhlia.

Veľký nárast prípravy fullerénov nastal po roku 1990, keď sa v laboratórnych podmienkach pripravil fullerén. Fullerény sa získavalí zo sadzí pripravených spaľovaním benzénu, pyrolýzou naftalénu v argónovej atmosfére, najefektívnejšia metóda je však odparovaním grafitových elektród. Vedľa hlavných fullerénov C_{60} a C_{70} boli v nepatrých množstvach izolované aj fullerény s väčším množstvom atómov uhlíka v molekule C_{76} , C_{78} , C_{84} a vyššie³. Najmenší počet atómov uhlíka vo fulleréne je 20. Kryštalická zmes fullerénov sa nazýva fullerit. Fullerit je mäkký ako grafit ($\rho = 1,68 \text{ g.cm}^{-3}$), nevedie elektrický prúd, sublimuje pri teplote 434°C a topí sa pri teplote $1\ 180^\circ\text{C}$ ⁶. Priemer molekuly fullerénu C_{60} je približne 0,7 nm. Molekulu tvorí 32 šestuholníkových stien³. Zaujímavé je, že zahrievaním fellerénov nad $1\ 500^\circ\text{C}$ v bezkyslíkatej atmosfére získame opäť grafit. Fullerény sú nepolárne molekuly, rozpustné sú najmä v nepolárnych aromatických rozpúšťadlách (benzén, toluén, 1-chlórnaftalén). Farba roztoku C_{60} je spravidla červeno-fialová, farba roztoku C_{70} je červená.

Kryštáliky C₆₀ sú hnedočiernej až čiernej farby. Hustota je nižšia ako pri skôr objavených modifikáciách uhlíka. Medzi jednotlivými molekulami v kryštáliku fullerénu pôsobia van der Waalsove sily. Fullerény majú veľký objem a vnútorný priestor možno vyplniť rôznymi materiálmi. V dutom skelete fullerénu (napr. C₆₀) môžu byť implantované aj liečivá, najmä také, ktorých priame podávanie by bolo zdraviu nebezpečné.

Pri vysokých teplotách a tlakoch sa fullerén mení na diamant, tak ako aj grafit. Pri izbovej teplote je C₆₀ elektrický izolant. Dopovaním C₆₀ určitým množstvom draslíka (Rb, Cs) sa stáva elektricky vodivým, pri nízkych teplotách vykazuje až supravodivosť³.

Tab. 2

Hustoty jednotlivých modifikácií uhlíka

Modifikácia uhlíka	Hustota [g.cm ⁻³]
diamant	3,51
grafit (tuha)	2,26
fullerén C ₆₀	1,72
uhlíková nanopena	0,002-0,02

Schopnosť fullerénov podliehať adičným reakciám (najmä schopnosť vychytávať voľné radikály) viedla k ich uplatňovaniu v kozmetických prípravkoch proti starnutiu, vráskam a na popáleniny. Fullerény môžu však vychytávať voľné radikály, tzv. antioxidanty aj v rôznych materiáloch, napr. polyméroch³.

Medzi nanomateriály na báze uhlíka okrem fullerénov patria aj nanotrubičky, ktoré v laboratórnych podmienkach vyrobili v roku 1991. Pôvodne boli nanotrubičky vytvárané stočením grafitových rovín. Nanotrubičky majú tvar šesthranov, ich dĺžka môže byť aj niekoľko µm. Môžu existovať jednotlivo alebo sú vrstvené. Nanotrubičky sú pevnejšie ako oceľ, sú výbornými tepelnými vodičmi, majú vlastnosti polovodičov alebo elektrických vodičov. Elektrická vodivosť sa pri nanotrubičkách dá docieliť aj interkaláciou (lat. intercalare = vsunúť), vypĺňaním nanotrubičiek kovom (Cr, Ni, Cd), čím sa získa vodivý drôtik s priemerom niekoľkých nm. Súčasná technológia dokáže nanotrubičky spájať a vytvárať tak odolné, pevné vlákna. Vlákna sa uplatňujú napríklad pri výrobe ochranných viest. Nanomateriály na báze uhlíka majú vysokú sorpčnú schopnosť, oveľa vyššiu ako aktívne uhlie. Vnútorný priestor je možné naplniť rôznymi látkami, čím vznikajú materiály rôznych vlastností. Môžu sa využívať napríklad na uchovávanie plynu. V 1 g nanomateriálu možno uchovať až 5,8 dm³ vodíka⁶. Môžu slúžiť aj na prenos kvapalín, na spevňovanie, vystužovanie plastov. Vysoká absorpcná schopnosť nanotrubičiek sa testuje pri odstraňovaní toxických látok, napr. dioxánov, polycyklických aromatických uhlíkovodíkov, pesticídov, farmaceutík. Z nanotrubičiek sa dajú vytvoriť nielen tenké vlákna, ale aj tenké fólie, ktoré majú schopnosť sálať teplo (využitie dobrej tepelnej vodivosti) alebo svietiť (využitie optických vlastností). Súčasná technológia tvorby nanotrubičiek umožňuje vytvárať miniatúrne otvory alebo pokrývať materiál tenkou vrstvou na zmenu odolnosti voči prostrediu. Významné uplatnenie nachádzajú v senzoroch, ako časti nanorobotov alebo ako vodiče. Dajú sa využívať ako diódy, tranzistory, čo umožňuje ďalšiu miniaturizáciu elektronických zariadení. Nanotrubičky sú najlepšie známe emitory elektrónov (10-x lepšie ako doposiaľ známe materiály). Využívajú sa pri konštrukcii plochých obrazoviek a displejov, tzv. Field Emission Display (FED). Využívajú sa aj pri konštrukcii zdrojov X-žiarenia. Sú vhodným zdrojom pre elektrónové mikroskopy³. Jeden z nápadov je využívať nanomateriálové senzory na zisťovanie čerstvosti potravín, liekov. Najnovší vývoj sa totiž zaoberá využitím nanomateriálov zakomponovaných do vnútornej strany plastových obalov. Využila by sa veľká reaktívnosť nanomateriálov na identifikáciu chemických látok, ktoré identifikujú skazenosť potravín (napr. etanol) alebo zisťovanie prítomnosti baktérií. Je však používanie nanomateriálov v potravinovom priemysle zdravotne nezávadné? Ani jedna

z najvýznamnejších reakcií pre život na Zemi, fotosyntéza sa nezaobišla bez experimentovania s nanotrubičkami. Chloroplasty, v ktorých fotosyntéza prebieha, využívajú len časť slnečného žiarenia. Rastliny nedokážu absorbovať svetelné žiarenie s vlnovou dĺžkou patriacou zelenej farbe a nevyužívajú ani infračervené žiarenie. Vedcom sa podarilo prostredníctvom uhlíkových nanotrubičiek s nanočasticami oxidu céru zefektívniť činnosť chloroplastov, čím produkovali viac kyslíka do prostredia. Výkon chloroplastov bol trojnásobný oproti účinku pôvodných chloroplastov rastliny. Navyše nanočastice céru sú pomerne efektívnym lapačom kyslíkových radikálov.

3.2 Nanomateriály na báze kovov

V strojárenských konštrukciách, napriek rozmanitosti plastických látok, majú kovy nezastupiteľné postavenie. Neustále sa však zvyšujú nároky na vlastnosti kovov a ich zliatin. Napríklad súčiastky by mali mať nižšiu hmotnosť¹, ale zvýšenú pevnosť² a tuhosť³. Zníženie hmotnosti auta o 200 kg vedie k zníženiu spotreby paliva asi 1 dm³ na 100 km³. Pevnosť kovových materiálov možno zvyšovať pridávaním rôznych keramických častíc alebo vlákien do kovovej matrice. Tento postup je nielen technologicky, ale aj ekonomicky nevýhodný.

Koncom 20. storočia bol navrhnutý nový prístup pri zlepšovaní vlastností materiálov. Princíp spočíva na zmene štruktúry materiálov na atómovej úrovni, vrátane odlišného usporiadania atómov v kryštálovej mriežke (napr. grafit, diamant).

Kovové súčiastky nie sú zhotovené z jedného kryštálu, ale zo zhluku kryštálov, tzv. zín, v ktorých sú atómy pravidelne usporiadane. Priemer zrna býva zvyčajne niekoľko µm. Keď sa však zmení veľkosť zín (kryštálov) na úroveň nm, dochádza k zmene kvality vlastností. Ak veľkosť zín bude mať rozmeru pod 50 nm, možno očakávať až trojnásobný nárast pevnosti². Pri paládiu (Pd) sa dosiahol až päťnásobný nárast pevnosti za predpokladu, že veľkosť zín sa zmenšila z 50 nm na 12 nm. Podobné výsledky boli zaznamenané aj pre ultrajemné zliatiny medi s nóbiumom (CuNb20), prípadne hliníka s titánom (AlTi20)⁹. V zliatine CuNb20 má medeň 80 % zastúpenie a niób 20 % zastúpenie.

K zmenám vlastností (hustoty, pružnosti, pevnosti, húževnatosti) možno dospiť aj zmenou kryštalickej štruktúry. To sa realizuje odlievaním roztavenej zliatiny pri veľmi vysokej rýchlosťi ochladzovania. Pri rýchlosti ochladzovania $1 \cdot 10^6 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ sa chaoticky pohybujúce atómy v tavenine nedokážu usporiadať do pravidelnej mriežky. Vzniká amorfna štruktúra atómov, obdoba skla, preto sa takýto materiál nazýva kovové sklo (metallic glass). Takáto štruktúra sa dá vhodným zahrievaním čiastočne alebo úplne skryštalizovať. Veľmi rýchle ochladenie sa dá zabezpečiť len na tenkých kovových pásoch alebo jemných práškoch, ktoré sa ďalej lisujú do objemnejších súčiastok.

Pri hľadaní nového spôsobu liečby bežných a pooperačných rán si brnenskí vedci Mendelovej univerzity spomenuli na známe účinky nanočastic na báze striebra (koloidného striebra). Koloidné striebro veľmi dobre účinkuje práve proti toxínom baktérie *Staphylococcus aureus*, vyvolávajúcim hnisavé ochorenia. Pozornosť zamerali aj na nanočastice selénu a dospeli k poznaniu, že nanočastice selénu sú voči baktériám účinnejšie ako antibiotiká. Použitie nanočastic selénu by mohlo vyriešiť liečbu ochorení spôsobených rezistentnými baktériami, baktériami odolnými voči antibiotikám. Selénové nanočastice svojimi účinkami na baktérie predčili účinky nanočastic striebra. Súčasný výskum zameriavajú na hľadanie spôsobu ako nanočastice selénu fixovať na rôznych materiáloch (obväzy, gély, podlahové krytiny a pod.). Nanočastice by sa podľa odborníkov mohli pridať aj do podlahových krytin a obkladov stien v laboratóriach a nemocničach.

V Českej republike sa na sanáciu znečistených území použila metóda využívajúca nanočastice železa. Veľkosť nanočastic sa pohybuje v intervale 10-100 nm. Veľký merný povrch nanočastic železa a veľká chemická povrchová reaktívnosť ich umožňuje využiť pri čistení odpadových vôd od rozličných rozpustných látok (ťažké kovy, polokovy, fosfáty)⁸.

Laboratórne a terénné štúdie poukázali na možnosť využitia nanočastíc elementárneho železa pri odstraňovaní kontaminantov v podzemných vodách, napr. polychlorovaných bifenylov, tetrachlómetánu, organohalogénových pesticídov, dusičnanov a ďažkých kovov (Cr, Pb)^{9,10}.

Aj kozmetické prípravky využívajú nové technológie na báze kovových nanomateriálov. Nanoprášky oxidu železitého Fe₂O₃ sa používajú ako základný materiál do rúžov a líčidiel.

3.3 Nanomateriály na báze polymérov

V súčasnosti je veľmi rozšírené používanie polymérnych látok vo všetkých odvetviach výroby. Výskum hľadá stále nové polymérne látky, ktoré spĺňajú požadované vlastnosti. Vlastnosti polymérov sa upravujú napr. aj fullerénmi v hlavnom alebo postrannom reťazci. Získavajú sa tak polyméry využiteľné v elektrotechnike, či na konverziu slnečnej energie (fotodetektory, solárne články). Touto problematikou sa veľmi intenzívne zaoberejú aj slovenskí výskumníci. Na technickej univerzite v Košiciach vedecký tím využil tzv. kovovú penu na technológiu využiteľnú v rámci solárnej a tepelnej energie a prenosu tepla.

Na zosilnenie polymérnych materiálov sa využívajú aj dobré mechanické vlastnosti nanotrubičiek. Nanotrubičky nachádzajú významné uplatnenie na príprave kompozitných materiálov.

3.4 Nanomateriály na báze kompozitných materiálov

Najprv si treba objasniť pojem kompozity. Latinský výraz composita znamená zložený. Kompozitné materiály sú vytvorené z dvoch alebo viacerých chemicky rozdielnych zložiek. Jedna zložka je kontinuálna (kov, keramika alebo polymér), označovaná ako matrica. Druhú zložku označujeme ako plnivo, pretože je dispergovaná v matrici. Plnivá zlepšujú vlastnosti kompozitu. Napríklad uhlíkové a sklenené vlákna zlepšujú pevnosť polymérov. Ak častic plniva majú rozmery menšie ako 100 nm, hovoríme o nanokompozitných materiáloch. Pritom obsah plniva nepresahuje 5 % hmotnostných.

Medzi vlastnosťami, ktorými sa odlišujú kompozity a nanokompozity patrí horľavosť. Napr. pri príprave nehorľavého materiálu sa pridáva Mg(OH)₂ v množstve 60 % a s veľkosťou častic plniva priemerne 10 µm. Polymérne nehorľavé materiály sa dajú pripraviť pri obsahu nanoplniva menšom ako 2 %³. Ďalšími vylepšenými vlastnosťami polymérnych nanokompozítov sú pevnosť, tepelná odolnosť, elektrická a tepelná vodivosť. Malé množstvo plniva výrazne nezvyšujú hmotnosť, hustotu materiálu. Zlepšenie vlastností polymérnych nanokompozítov je nepriamoúmerné veľkosti častic plniva a nepriamoúmerné mernému povrchu.

V laboratórnych podmienkach boli pripravené nanokompozity z celej škály polymérov, počínajúc bežnými typmi termoplastov (polyolefiny, polyamidy, polyakryláty, polyestery), reaktoplastmi (epoxidové živice, polyuretány), elastomérmi (polybutadién a jeho kopolyméry), ale aj biodegradovateľnými polymérmi (kyselina polymliečna, polykaprolaktón) až špeciálne typy polymérov (polypyrol) a polyméry s vysokou tepelnou odolnosťou a polyméry na báze kvapalných kryštálov.

Polymérne nanokompozity začala používať v deväťdesiatych rokoch minulého storočia automobilová firma Toyota. V automobilovom priemysle sa používajú nanokompozity na báze polyamidov a vrstvených plnív. V potravinárskom priemysle nachádzajú uplatnenie nanokompozity na báze polypropylénu a polyetyléntereftaľátu. V elektrotechnickom priemysle a v medicíne sa potenciálne aplikujú polymérne nanokompozity s plnivom na báze uhlíkových nanotrubičiek.

4 VPLYV NANOMATERIÁLOV NA ĽUDSKÉ ZDRAVIE

Vraví sa, že história sa opakuje. Minulé storočie, z hľadiska chémie, možno nazvať storočím plastov. Boli objavené nové materiály takých kvalít, že bolo nimi možné nahradíť mnohé prírodné materiály (kovy, keramika, drevo), ktorých vlastnosti sa výrobňami technológiemi nedali veľmi ovplyvniť. Časom však búrlivý záujem o plasty ochabol, pretože nastal problém s plastovým odpadom. Začiatok tohto storočia je fascinovaný nanomateriálmi, ich vlastnosťami a možnosťami použitia. Mimoriadny záujem o nanoštruktúrne materiály potvrdzuje skutočnosť, že ich vývojom sa vo svete, v prvých rokoch tohto storočia, venujú stovky výskumných týmov (viac ako 400 v USA, 175 v krajinách Európskej únie a 100 v Japonsku)³.

Nehrozí však po určitom období využívania nanomateriálov nejaký environmentálny problém? Výskum prináša informácie, že nanočastice nachádzajúce sa v životnom prostredí pre svoje malé rozmerne ľahlo prenikajú do organizmu a ohrozujú zdravie. Do organizmu prenikajú predovšetkým respiráciou, ale aj pokožkou a tráviacou sústavou. Nanočastice sa môžu z dýchacieho systému veľmi ľahko dostať do krvného obehu a následne do ďalších orgánov tela. V závislosti od veľkosti častíc môžu byť nanočastice pre ľudský organizmus toxickejšie ako azbest. Štúdie, ktoré sledovali zdravotný stav robotníkov exponovaných aerosolom s nanočasticami, poukázali na ich negatívny účinok na pľúca, pokles pľúcnych funkcií a vznik obstrukčných a fibrotických ochorení¹¹. Za hlavné a dôležité fakty pri ovplyvňovaní vývoja zvýšenej pľúcnej toxicity sa považovali veľkosť častíc, veľkosť povrchu a ich počet. Na bunkových kultúrach bolo potvrdená cytotoxicita.

Kedže čoraz viac nanomateriálov nachádza uplatnenie v praxi, zvyšuje sa pravdepodobnosť ich výskytu v životnom prostredí v nežiadúcich koncentráciách. Nanomateriály nachádzajú uplatnenie aj vo výrobkoch, predmetoch, ktoré bežne používame. Nanočastice sa postupne uvoľňujú z výrobkov obsahujúcich nanomateriály. Doposiaľ nie je uzákonené uvádzanie druhu a množstva nanomateriálu vo výrobkoch. Málokto má napríklad informácie o tom, že aj vo vakcínach sa používajú nanočastice Al(OH)₃, na ktoré sa viaže cielený antigén. Hliník z vakcíny sa v priebehu niekoľkých dní dostáva do lymfatických uzlín, neskôr ho možno identifikovať v slezine. Za niekoľko mesiacov sa však objavuje aj v mozgu, prevažne v šedej mozgovej hmote¹²⁻¹⁴. Mnohé výskumy naznačujú, že prítomnosť hliníka v mozkových bunkách sa spája s Alzheimerovou chorobou⁷.

Dalším príkladom výskytu nanočastíc sú opaľovacie krémy. Súčasťou opaľovacích minerálnych filtrov ultrafialového žiarenia sú oxidy zinku a titánu (ZnO, TiO₂). Ich prítomnosť v opaľovacom kréme pri natieraní zanecháva na pokožke bielu vrstvu. Použitím nanočastíc uvedených oxidov vo filtroch UV žiarenia sa biela vrstva na pokožke nevytvára. Nanočastice TiO₂ s priemerom 20 nm spôsobili krysám zápal pľúc. Pri veľkosti 250 nm takéto účinky neboli pozorované. Z uvedeného vidieť, že riziká používania nanočastíc vznikajú len za určitých situácií, podmienok.

Ak sa použijú magneticky aktívne nanočastice, získa sa ideálny prostriedok pre cielený transport liečiv v ľudskom tele¹⁵. Ak sú nanočastice obsiahnuté v povrchových vrstvách predmetov (napr. v súčasnosti používané autolaky obsahujúce nanočastice) a sú vystavené mechanickým, chemickým, fyzikálnym, biologickým a poveternostným podmienkam, dochádza k uvoľňovaniu častíc do okolitého prostredia. Ide predovšetkým o vzduch a vodu. V čističkách vód sa nanočastice neregistrujú. Bioaktívne nanočastice môžu byť zneužité na vojnové a teroristické účely. Preto pod záštitou OSN sa zhromažďovanie údajov o účinku nanočastíc na živé organizmy. Vlastnosti nanočastíc uvoľnených do životného prostredia môžu ovplyvňovať mnoho faktorov (pH, teplota, koncentrácia), ale aj ich veľkosť, tvar, hmotnosť, chemické zloženie, veľkosť ich povrchu, náboj povrchu, rozpustnosť a pod.

5 ZÁVER

Veda o uhlíku a jeho rôznych štruktúrnych modifikáciách, veda o nanočasticiah je v súčasnosti jednou z najintenzívnejšie sa rozvíjajúcich vedných oblastí. Poskytuje veľké množstvo nových poznatkov. Nové poznatky sa do školských učebníc dostávajú až odstupom času. Niekedy sa o nových poznatkoch dozvedáme oveľa skôr náhodne z médií, než cielene pri vzdelávaní. Hoci poznatky o toxicite nanomateriálov sú neúplné, doteraz realizované experimenty však dokazujú, že nanoforma testovaných látok je výrazne toxickejšia ako forma klasická. Len časť kreatívnych, neustále sa vzdelávajúcich učiteľov implantuje nové vedecké poznatky do procesu vzdelávania. Orientujú sa predovšetkým na tie vedecké poznatky s ktorými sa bežný občan môže stretnúť v živote. Prepojením teórie s praxou dostáva chemické vzdelávania vyššiu úroveň poznávania, ale predovšetkým si žiaci uvedomia, že ku kvalitnému prežívaniu je potrebné kvalitné chemické vzdelanie. Záujem o chémiu zvyšujú predovšetkým informácie o účinkoch látok v domácom a prírodnom prostredí na ľudský organizmus. Aj poznanie vlastností nanomateriálov umožní každému lepší, kvalifikovanejší výber tovarov z hľadiska ochrany svojho zdravia, ochrany prírody.

LITERATÚRA

1. FEYNMAN, R. P., LEIGHTON, R. B., SANDS, M.: *Feynmanovy přednášky z fyziky s řešenými příklady 1/3*. Havlíčkův Brod : Fragment, 2000. 732 s. ISBN 80-7200-405-0
2. KRATOCHVÍL, M.: *Cesty chémie od atómu v molekule k nanotechnológiám*. Brno : VUTIUM, 2009. 361 s. ISBN 978-80-214-3630-5
3. BALOG, M., TATARKO, M. et al.: *Odhodené tajomstvá chémie*. Bratislava : VEDA, 2007. 526 s. ISBN 978-80-224-0957-5
4. KMEŤOVÁ, J., SKORŠEPA, M., MÄČKO, P.: *Chémia pre 2. ročník gymnázia so štvorročným štúdiom a 6. ročník gymnázia s osemročným štúdiom*. Bratislava : Expol – Pedagogika, 2012. 184 s. ISBN 978-80-8091-271-0
5. FLEMR, V., DUŠEK, B.: *Chemie /obecná a anorganická/ I pro gymnázia*. Praha : SPN, 2001. 120 s. ISBN 80-7235-147-8
6. KMEŤOVÁ, J. KOLÁŘ, K.: *Fullereny – nová modifikácia uhlíka*. Banská Bystrica : FPV UMB, 2004. 116 s. ISBN 80-89029-83-3
7. MELICHERČÍK, M., MELICHERČÍKOVÁ, D.: *Bioanorganická chémia – chemické prvky a ľudský organizmus*. Bratislava : Príroda, 1997. 190 s. ISBN 80-07-01028-9
8. FRANKOVSKÁ, J., KORDÍK, J., SLANINKA, I. et al.: *Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží*. Bratislava : Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, 2010. 360 s. ISBN 978-80-89343-39-3
9. ČERNÍK, M.: *Chemicky podporované in situ sanačné technológie*. Praha : VSCHT, 2010. ISBN 978-80-7080-765-5
10. ČERNÍK, M., KVAPIL, P.: Využití nanotechnologií v sanační praxi. In: *Sanační technologie IX*, Luhačovice : Vodní zdroje – Ekomonitor, 2006, s. 90-94. ISBN 80-86832-20-1
11. WARHEIT, D. B. et al.: Health effects related to nanoparticle exposures: Environmental, health and safety considerations for assessing hazards and risk. *Pharmacology & Therapeutics*, vol. 120, 2008, p. 35-42.
12. PARK, S., LEE, Y. K., JUNG, M., KIM, K. H., CHUNG, N., AHN, E. K., LIM, Y., LEE, K. H.: Cellular toxicity of various inhalable metal nanoparticles on human alveolar epithelial cells. *Inhalation Toxicology*, vol. 19, no. s. 1, 2007, p. 59-65.
13. MUŠKOVÁ, M.: Povinné očkovanie vo svetle tretieho tisícročia. *Lekárnik*, 19, č. 1, 2014, s. 16-20.

14. STRUNECKÁ, A., PATOČKA, J.: *Doba jedová*. Praha : Triton, 2011, 295 s. ISBN 978-80-7387-469-8
15. KRAFČÍK, A.: *Magnetické nanočastice ako funkcionálne nanosystémy pre magnetickú separáciu, cielenie liečív a génovú terapiu*. Bratislava : FMFI UK, 2012. Autoreferát dizertačnej práce.

NEW TRENDS IN RESEARCH VERSUS CHEMISTRY TEACHING

ABSTRACT: In this paper we focus our attention not only to the progress in science in the field of preparation and use of carbon-based nanostructure materials (fullerenes, nanotubes), metal-based (As, Pd, Ce, Fe, Hg), or composite materials, but also the use of the information above in the learning process. We note also that nanoforms of tested substances are significantly more toxic than their classical form. Properties of nanomaterials in the environment are modified by various factors, which makes difficult to do research on their toxicity on human health.

KEY WORDS: nanomaterials; teaching; research; human health

MOTIVÁCIA ŠTUDENTOV K ŠTÚDIU CHÉMIE NA FPV UMB

Mária Lichvárová

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica

ABSTRAKT: Záujem o štúdium prírodných vied a učiteľstva prírodovedných predmetov na Slovensku v ostatnom období značne poklesol. Príspevok prezentuje možnosti motivácie študentov KCH FPV UMB k štúdiu chémie v študijných programoch Učiteľstvo chémie a Environmentálna chémia v bakalárskom i magisterskom štúdiu, ktoré boli zistované za ostatné dva akademické roky.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: štúdium chémie; učiteľstvo chémie; žiak; motivácia; environmentálna chémia

1 ÚVOD

Z aktuálnych dokumentov pre rozvoj našej spoločnosti vyplýva, že na trhu práce je nedostatok absolventov technických a prírodných vied a že práve títo absolventi môžu významne prispieť k realizácii predstavy o znalostnej ekonomike a rastúcej konkurencieschopnosti na trhu práce. S týmto konštatovaním úzko súvisí aj príprava učiteľov prírodovedných predmetov, matematiky a informatiky. Verejnoscť o správnosti tejto predstavy presvedčená nie je. Záujem o štúdium prírodovedných a technických smerov ako aj o učiteľstvo prírodovedných predmetov u nás neustále klesá. Podobná situácia je aj v Českej republike.

Z jednotlivých štatistik a medzinárodných meraní jednoznačne vyplýva, že záujem o štúdium učiteľstva prírodovedných predmetov, matematiky a informatiky neustále klesá, že uchádzači o toto štúdium dosahujú väčšinou nižšiu úroveň študijných dispozícii a vo vysokej miere boli neúspešní pri prijímaní na iné vysoké školy. Je zrejmé, že práca v školstve neláka talentovannejších mladých ľudí a pri voľbe povolania zohráva veľkú úlohu nízky spoločenský status a finančné ohodnotenie tohto náročného povolania. (Kričfaluši, 2013, Kmeťová, 2013)

Vládni činitelia ako aj jednotlivé ministerstvá by mali zaujať jednotný postoj k proklamovaným hodnotám spoločnosti, teda k tomu, čo určitá spoločnosť hodnotí ako významné, cenné, o čo sa treba usilovať, čo treba chrániť. Postoje ľudí k hodnotám, teda hodnotová orientácia, silno ovplyvňujú život jedinca, jeho zaradenie do spoločnosti, jeho motiváciu a celoživotný cieľ. To zohráva veľmi dôležitú úlohu aj pri voľbe povolania.

Na Katedre chémie FPV UMB v Banskej Bystrici sa zabezpečuje vzdelávanie a odborná príprava učiteľov chémie pre základné, stredné a odborné školy v kombinácii s inými prírodovednými a humanitnými predmetmi v študijnom programe Učiteľstvo chémie v bakalárskom aj magisterskom štúdiu. Okrem učiteľského štúdia sa na katedre pripravujú špecialisti v oblasti environmentálnej chémie v študijnom programe Environmentálna chémia v bakalárskom aj magisterskom štúdiu. Záujem o štúdium na týchto študijných programoch z roka na rok klesá tak, ako na všetkých vysokých školách s podobným zameraním na Slovensku aj v Čechách. V realizovanom výskume u študentov našej katedry sme chceli zistiť, čo motivuje žiakov k výberu štúdia uvedených študijných programov. Vieme, že ak má žiak záujem o určitý predmet, potom má k nemu kladný postoj, kladný emočný vzťah. Potreba poznávania a spoločenského uznania vedú žiaka k štúdiu tohto predmetu a potom cieľom žiaka je dobre ovládať predmet, pokračovať v jeho štúdiu na vysokej škole a dosiahnuť kvalifikáciu v príslušnom odbore, čo predstavuje pre neho vysokú hodnotu.

2 METODIKA VÝSKUMU

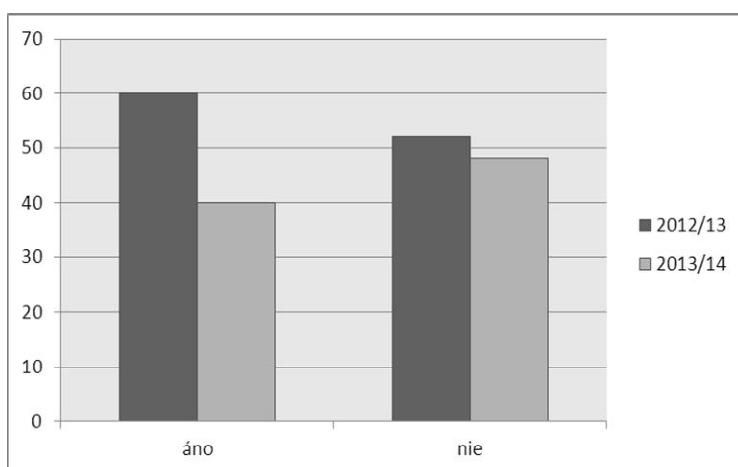
Realizovaným výskumom sme chceli zistiť či naši študenti chceli pôvodne študovať zvolený odbor, čo ich motivovalo k výberu štúdia na danom odbore, či sú spokojní so svojim výberom školy a čo ich najviac zaťažuje pri štúdiu.

Výskum bol realizovaný v novembri a decembri v akademickom roku 2012/13 a 2013/14. Výskumnú vzorku tvorilo 127 respondentov. V akademickom roku 2012/13 to boli študenti všetkých ročníkov bakalárskeho a magisterského studijného programu Učiteľstvo chémie (bakalárske štúdium – 49, magisterské štúdium – 7) a Environmentálna chémia (bakalárske štúdium – 20, magisterské štúdium – 9) v počte 85. V akademickom roku 2013/14 sa do výskumu zapojili len študenti prvých ročníkov bakalárskeho a magisterského štúdia studijného programu Učiteľstvo chémie (v počte 27 a 9) bakalárskeho štúdia studijného programu Environmentálna chémia v počte 6 študentov.

Na získanie požadovaných údajov sme použili anonymný dotazník vlastnej konštrukcie spoločný pre oba studijné odbory. Kvantifikovateľné výsledky výskumu sú graficky znázornené a uvedené v percentách. Do príspevku boli vybrané výsledky niekoľkých položiek dotazníka.

3 VÝSLEDKY VÝSKUMU A DISKUSIA

V jednej dichotomickej položke dotazníka sme sa respondentov pýtali, či chceli pôvodne študovať svoj odbor.

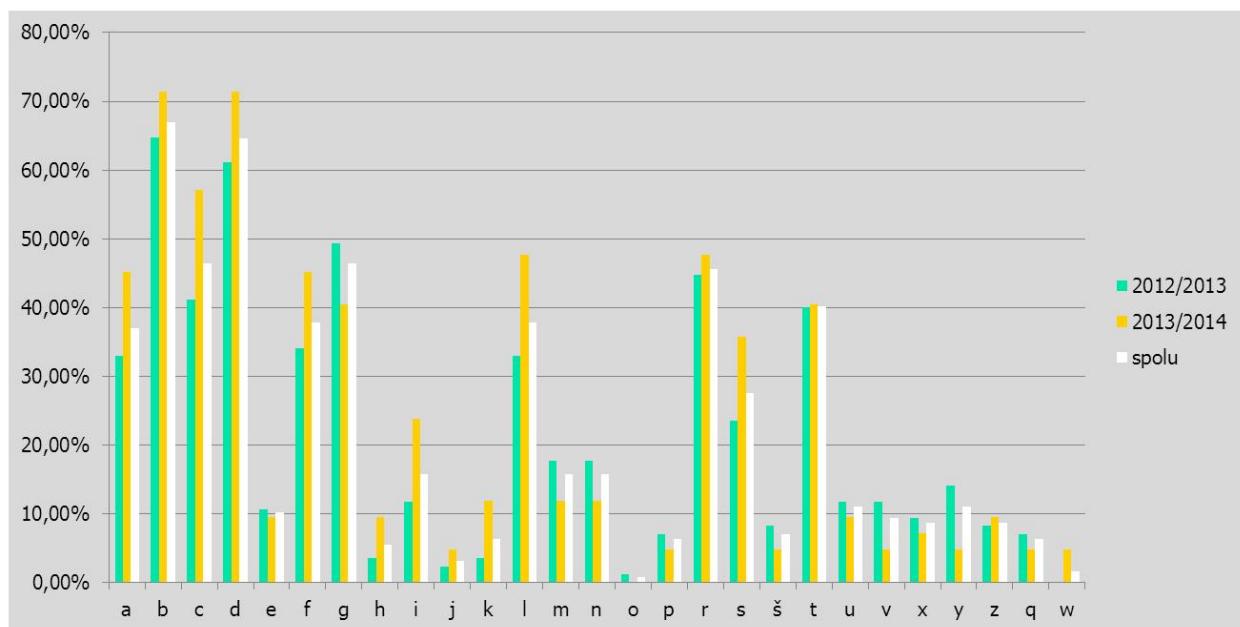


Obr. 1 Výsledky položky: „Chceli ste pôvodne študovať svoj odbor?“

Z analýzy výsledkov tejto položky vyplýva, že v akademickom roku 2012/13, teda ked' do výskumu boli zapojení študenti všetkých ročníkov štúdia, 60 % opýtaných chceli pôvodne študovať svoj odbor. Je to pomerne nízke percento, ak zoberieme do úvahy to, že väčšina študentov už svoj odbor študuje viac ako jeden rok. Je potrebné poznamenať, že až 82,76 % študentov studijného programu Environmentálnej chémie chcelo pôvodne študovať svoj odbor a iba 17,24 % ho študovať nechcelo, u studijného programu Učiteľstvo chémie iba 48,21 % študentov chcelo pôvodne byť učiteľom chémie. Viac ako polovica týchto študentov učiteľmi chémie nechcela byť.

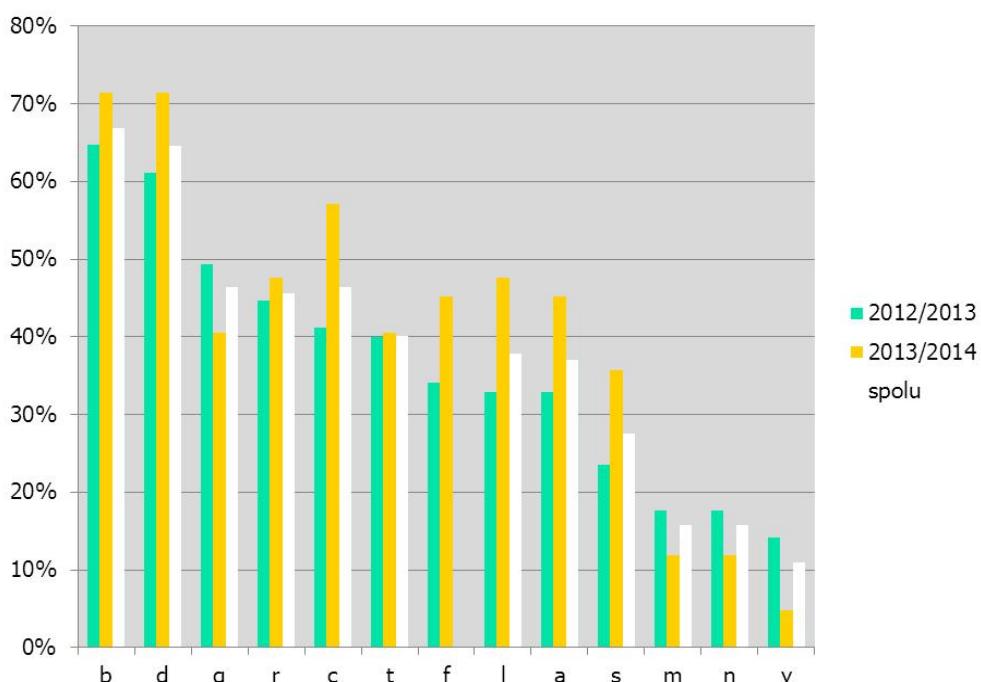
V akademickom roku 2013/14 tieto údaje sú odlišné. Svoj odbor chcelo pôvodne študovať len 47,62 % opýtaných. Keďže všetci respondenti sú študentmi prvého ročníka, potom viac ako polovica respondentov ide na vysoké školy študovať to, o čo nemá záujem. Až 66,66 % študentov prvého ročníka bakalárskeho štúdia programu Environmentálna chémia a 52,38 % študentov učiteľstva nechcelo študovať tento odbor. Tieto výsledky jednoznačne potvrdzujú fakt, že prírodné vedy a učiteľstvo prírodovedných predmetov idú študovať tí, ktorých toto štúdium je len náhradou za iný odbor, kde sa z nejakých dôvodov študovať nedostali.

V nasledujúcej položke: „Čo bolo vašou motiváciou k výberu štúdia svojho odboru?“ si respondenti mohli vyberať viac alternatív z ponúkaných možností.



Obr. 2 Výsledky položky: „Čo bolo vašou motiváciou k výberu štúdia svojho odboru?“

Ako vidíme z obrázka 2, každú položku z ponúkaných možností si zvolil aspoň jeden respondent.



Obr. 2a Výsledky položky: „Čo bolo vašou motiváciou k výberu štúdia svojho odboru?“ b/ chémia bola mojom obľúbeným predmetom na SŠ; d/ rozumel som učivu chémie na SŠ; g/ rád som robil pokusy; r/ budúce povolanie; c/ rozumel som učivu chémie na ZŠ; t/ prijatie bez prijímacích pohovorov; f/ môj učiteľ chémie na SŠ mi bol vzorom; l/ chcel som byť lekárom; a/ chémia bola mojom obľúbeným predmetom na ZŠ; s/ chcel som byť učiteľom; m/ chcel som byť farmaceutom; n/ bola to zvedavosť; y/ chodil som do chemického krúžku;

Ak usporiadame jednotlivé položky zostupne podľa počtu respondentov (obr. 2a, 2b), ktorí si ich zvolili v akademickom roku 2012/13, tak môžeme konštatovať, že najväčšou motiváciou pre žiakov k štúdiu daného odboru je obľúbenosť predmetu a porozumenie učivu chémie na strednej škole a menej na základnej škole. Dôležitú úlohu v motivácii študentov zohráva chemický pokus, nevyhnutnosť poznatkov z chémie pre ich budúce povolanie, ale aj prijatie na vysokú školu bez prijímacích pohovorov. Dôležitú úlohu v motivácii študentov zohráva ich učiteľ chémie na strednej škole a tiež vzťah k učiteľskému povolaniu.



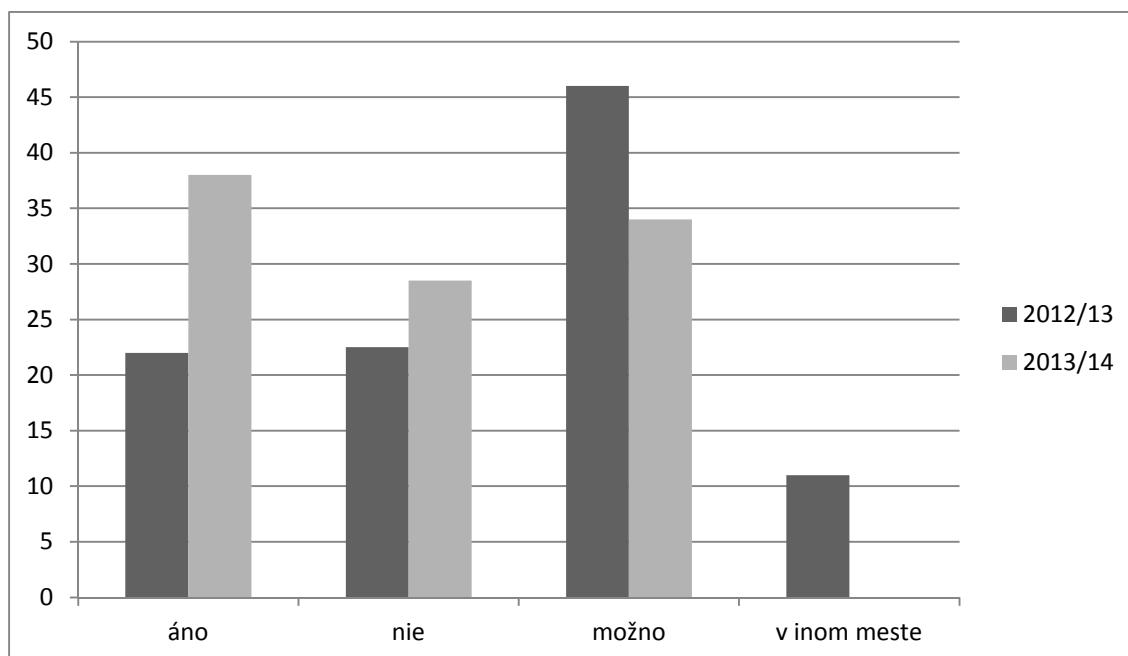
Obr. 2b Výsledky položky: „Čo bolo vašou motiváciou k výberu štúdia svojho odboru?“ i/ môj učiteľ chémie na SŠ robil pokusy; u/ východisko z núdze; v/ environmentalistika ma zaujíma; e/ môj učiteľ chémie na ZŠ mi bol vzorom; x/ robil som chemickú olympiádu; z/ zúčastňoval som sa mimoškolských aktivít s chemickou problematikou; š/ informácie od známych; p/ rodičia; q/ bol som na dni otvorených dverí na tejto škole; h/ môj učiteľ chémie na ZŠ robil pokusy; k/ bola to potreba; j/ bola to nutnosť; o/ študovať chémiu išiel môj kamarát, teda aj ja.

Mimoškolské aktivity zamerané na chémiu zohrávajú tiež dôležitú úlohu v motivácii študentov. Aj keď chemickú olympiádu riešia zvyčajne nadaní žiaci, predsa je tiež vhodnou motiváciou a takto študenti študujú aj u nás. Ukazuje sa, že aj dni otvorených dverí na vysokých školách tiež podnetia študentov k záujmu o štúdium.

Výsledky tejto položky upriamujú našu pozornosť na skutočnosť, že učiteľ chémie, jeho spôsob výučby, pedagogický takt, zanietenosť pre chémiu je dominantným motivačným činiteľom pre študentov k štúdiu chémie. Na druhej strane výsledky ukazujú, že iba necelých 50 % respondentov, ktorí prišli študovať učiteľstvo chémie, chcelo toto učiteľské povolanie pôvodne vykonávať. Teda ostáva na vysokoškolských pedagógoch ako dokážu vzbudit záujem aj u ostatných študentov učiteľstva o učiteľské povolanie.

Výsledky položky: „Ste spokojní so svojím výberom školy dnes?“ nasvedčujú tomu, že študenti prvých ročníkov, to jest v akademickom roku 2013/14 prejavujú väčšiu spokojnosť s výberom vysokej školy ako študenti všetkých ročníkov v predchádzajúcim akademickom roku. Dokonca 75,86 % študentov študijného programu Environmentálna chémia je spokojných so svojím výberom školy, kým v študijnom programe Učiteľstvo chémie je toto percento značne nižšie. Len 54,12 % budúcich učiteľov je spokojných so svojim výberom

budúceho povolania. Veľmi potešujúcim je fakt, že v akademickom roku 2013/14 až 88,88 % respondentov (čo je osem z deviatich študentov) prvého ročníka magisterského štúdia v programe Učiteľstvo chémie je spokojných s výberom svojho budúceho povolania. To znamená, že po skončení školy je veľká šanca, že pôjdu vykonávať povolanie, ktoré študovali. V dnešnej dobe, keď status učiteľa v spoločnosti je veľmi nízky, je to zrniečko nádeje, že s nich budú dobrí učitelia chémie, a teda vychovajú budúcich pokračovateľov vo svojich šlapajach.



Obr. 3 Výsledky položky: „Ste spokojní so svojim výberom školy dnes?“

4 ZÁVER

Rozhodovanie o výbere povolania mladých ľudí má pre ich ďalší osobnostný rozvoj obzvlášť veľký význam. Kvalitná príprava na základných a stredných školách má osloboďovať voľbu povolania od náhodnosti a živelnosti. Má viesť k tomu, aby sa proces voľby uskutočňoval racionálnejšie a účelnejšie. Čo sa však týka voľby učiteľského povolania, súčasná výchova a vzdelávanie na stredných školách nedostatočne orientuje mládež na túto profesiu. Aj keď si uvedomujeme, že človek počas života môže zmeniť svoje zamestnanie, či odbor, nazdávame sa, že záujem o určitú profesiu nevzniká náhodne. Výsledky nášho výskumu poukazujú na to, že práve učiteľ je tým rozhodujúcim činiteľom, ktorý môže svojim pedagogickým taktom napomôcť žiakom v ich rozhodovaní sa pri voľbe vysokej školy a tým aj budúceho povolania. Určite tu zohráva veľkú rolu spoločenské postavenie učiteľa, ekonomický faktor, rodina a možnosť prijatia na vysokú školu bez prijímacích pohоворov.

LITERATÚRA

1. KRIČFALUŠI, D.: Vzdľávaní učitelu chemie. In: *Súčasnosť a perspektívy didaktiky chémie III*. Zborník z medzinárodnej konferencie. Banská Bystrica: FPV UMB, 2013. s. 31-35. ISBN 978-80-557-0546-0.

2. KMEŤOVÁ, J.: Vzdelávanie učiteľov chémie v SR. In: *Súčasnosť a perspektívy didaktiky chémie III.* Zborník z medzinárodnej konferencie. Banská Bystrica: FPV UMB, 2013. s. 25-30. ISBN 978-80-557-0546-0.

MOTIVATION OF STUDENTS TO CHEMISTRY STUDIES AT FNS MBU

ABSTRACT: Interest in natural science studies and teacher training in natural science subjects has recently significantly decreased in Slovakia. Article presents motivation possibilities of DCH FNS MBU students to chemistry studies at study programmes: Teacher Training in Chemistry and Environmental Chemistry in bachelor degree study and master degree study which were collected in past two academic years.

KEY WORDS: study of chemistry, teacher training in chemistry, pupil, motivation, environmental chemistry;

Názov:	ACTA UNIVERSITATIS MATTHIAE BELII BANSKÁ BYSTRICA - séria chémia č. 15
Autori:	podľa textu
Vedecký redaktor:	prof. Ing. Juraj Tölggyessy, DrSc.
Výkonný redaktor:	RNDr. Marek Skoršepa, PhD.
Náklad:	70 ks (CD)
Rozsah:	133 strán
Formát:	A4 (CD)
Vydanie:	prvé
Vydavateľ:	BELIANUM, Vydavateľstvo UMB v Banskej Bystrici Fakulta prírodných vied UMB v Banskej Bystrici, 2014

ISBN 978-80-557-0818-8