

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

STUDIUM VLIVU INTERFERENTŮ NA SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ TENZIDŮ.

STUDY OF THE EFFECT OF INTERFERENTS ON SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION
OF SURFACTANTS.

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. PETRA OSINOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. VERONIKA ŘEZÁČOVÁ, Ph.D.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: **FCH-DIP0884/2014** Akademický rok: **2014/2015**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Bc. Petra Osinová**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)
Vedoucí práce **Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.**
Konzultanti:

Název diplomové práce:

Studium vlivu interferentů na spektrofotometrické stanovení tenzidů.

Zadání diplomové práce:

- 1.Literární rešerše na téma tenzidy a možnosti jejich stanovení.
- 2.Spektrofotometrické stanovení tenzidů.
- 3.Studium vlivu interferentů na spektrofotometrické stanovení tenzidů.
- 4.Zpracování a vyhodnocení získaných výsledků.

Termín odevzdání diplomové práce: 31.7.2015

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Petra Osinová
Student(ka)

Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tenzidy patří mezi povrchově aktivní látky mající schopnost snižovat povrchové napětí, čímž usnadňují odstranění nečistot. Tenzidy lze rozdělit do čtyř základních skupin: anionické, kationické, neionické a amfolytické.

V České republice jsou v současnosti nejvíce používány tenzidy anionické, které se dostávají do odpadních vod z různých čistících a pracích prostředků.

Tato diplomová práce se zabývá spektrofotometrickým stanovením anionických tenzidů a studiem vlivu interferentů na toto stanovení.

ABSTRACT

Surfactants are surface-active agents decreasing surface tension to simplify removing dirt. Surfactants can be divided into four basic classes: anionic, cationic, non-ionic and amfolytic.

In Czech Republic there are mostly used anionic surfactants nowadays which get into waste water through detergents.

The thesis deals with the spectrophotometric determination of anionic surfactants and the study of interferences to this method.

KLÍČOVÁ SLOVA

Tenzidy, interference, stanovení tenzidů methylenovou modří, spektrofotometrie.

KEY WORDS

Surfactants, interference, determination of anionic surfactants by methylene blue, spectrophotometry.

OSINOVÁ, P. *Studium vlivu interferentů na spektrofotometrické stanovení tenzidů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studentky

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat vedoucí mojí práce za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost při odborných konzultacích. Mé poděkování patří také Ing. Martě Skoumalové, za její obětavost, ochotu a odborné rady během provádění experimentů.

OBSAH

| | |
|------------------------------------------------------------|----|
| 1. ÚVOD | 7 |
| 2. TEORETICKÁ ČÁST..... | 8 |
| 2.1. Tenzidy | 8 |
| 2.1.1. Klasifikace tenzidů | 9 |
| 2.1.2. Fyzikální a chemické vlastnosti tenzidů..... | 14 |
| 2.1.3. Legislativa | 17 |
| 2.1.4. Metody stanovení tenzidů..... | 17 |
| 2.2. Extrakce | 23 |
| 2.2.1. Klasifikace extrakce | 24 |
| 2.2.2. Proces extrakce | 24 |
| 2.2.3. Extrakce kapaliny kapalinou | 25 |
| 2.3. Optické metody..... | 26 |
| 2.3.1. Spektrofotometrie | 27 |
| 2.4. Standard a studované interferenty..... | 33 |
| 2.4.1. Dodecylsírán sodný | 33 |
| 2.4.2. Ajatin | 34 |
| 2.4.3. Diklofenak | 35 |
| 2.4.4. Dusičnan sodný..... | 36 |
| 2.4.5. Fenol | 37 |
| 2.4.6. Huminové látky | 38 |
| 3. CÍL PRÁCE..... | 39 |
| 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST..... | 40 |
| 4.1. Používané přístroje a zařízení | 40 |
| 4.2. Software pro zpracování dat | 40 |
| 4.3. Používané chemikálie | 40 |
| 4.4. Používaný standard | 40 |
| 4.5. Stanovované interferenty | 40 |
| 4.6. Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří..... | 40 |
| 4.7. Oblast využití normy..... | 40 |
| 4.8. Princip stanovení..... | 41 |
| 4.9. Pracovní postup..... | 41 |
| 4.10. Kalibrační roztoky..... | 41 |
| 4.11. Rušivé vlivy..... | 41 |
| 5. VÝSLEDKY A DISKUZE | 42 |

| | | |
|------|--------------------------------------------|----|
| 5.1. | Kalibrační funkce..... | 42 |
| 5.2. | Studium interference vybraných látek | 44 |
| 5.3. | Vliv ajatinu..... | 45 |
| 5.4. | Vliv diklofenaku | 49 |
| 5.5. | Vliv dusičnanů | 51 |
| 5.6. | Vliv fenolu | 54 |
| 5.7. | Vliv huminových kyselin..... | 57 |
| 6. | ZÁVĚR..... | 59 |
| 7. | SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ | 60 |
| 8. | SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK | 66 |
| 9. | OBRAZOVÁ PŘÍLOHA | 67 |

1. ÚVOD

Povrchově aktivní látky neboli tenzidy, jsou díky svým unikátním vlastnostem látky s širokým rozsahem praktických aplikací. Snižují povrchové napětí, a tím odstraňují nečistoty z povrchů. Je to skupina látek, která se dennodenně dotýká našich životů mnoha způsoby. Jsou využívány při výrobě pracích a čisticích prostředků, barev, pesticidů, kosmetiky a mnoha dalších produktů.

Dalo by se říci, že bez tenzidů si nelze představit další existenci společnosti, jelikož jsme se stali závislí na produktech technologického vývoje. Obtížně bychom si představovali náš každodenní život bez čisticích prostředků, prostředků pro osobní hygienu, konzervačních látek a také dalších látek využívaných v průmyslové výrobě.

Jako velmi široce používané látky se tenzidy dostávají do povrchových a odpadních vod a mají negativní vliv na jednotlivé ekosystémy. Jejich přítomnost v odpadních vodách může způsobovat nežádoucí jevy jako například eutrofizace, pění, nebo úhyn vodních organismů, čímž narušují rovnováhu životního prostředí.

Tato práce byla soustředěna na charakterizaci tenzidů a shrnutí dostupných analytických technik, využívaných ke stanovení tenzidů. Tenzidy se rozdělují do čtyř tříd: anionické, kationické, neionické a amfolytické. V ČR se nejvíce používají tenzidy anionické, proto je tato práce zaměřena na stanovení anionických tenzidů methylenovou modří dle normy ČSN EN 903 (75 7534) s využitím UV-VIS spektrofotometrie.

Při tomto stanovení se mohou projevovat nežádoucí vlivy dalších látek tzv. interference, které mohou významně ovlivnit výsledek stanovení. A proto je cílem této diplomové práce studium vlivu interferujících látek na stanovení anionických tenzidů. Tedy ověření vlivu látek, uvedených v odborné literatuře jako, interferenty a zjištění povahy této interference.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Tenzidy

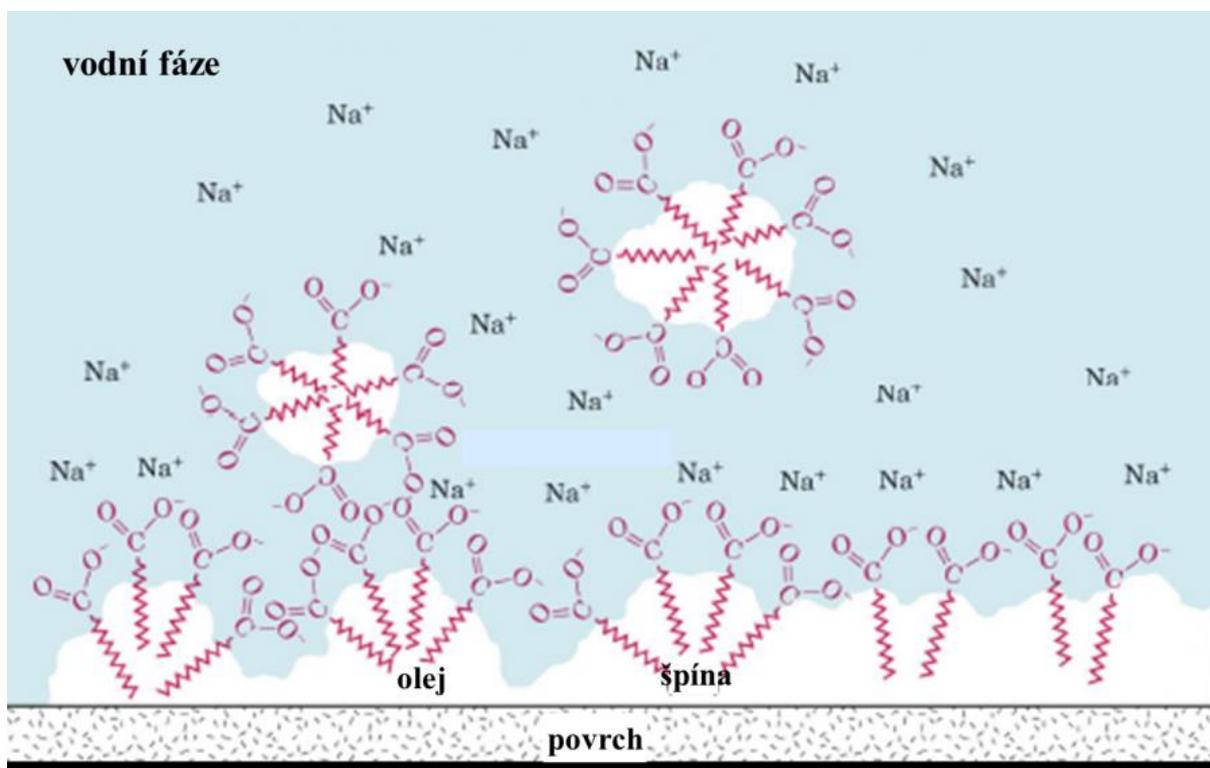
Tenzidy (z latinského *tensio*) jsou povrchově aktivní látky (PAL), které snižují povrchové napětí fázového rozhraní. Povrchová aktivita tenzidů se projevuje pěněním jejich roztoků. Jsou hlavní složkou pracích, čistících, dispergačních, pěnicích a emulgačních prostředků. Pro práci a čistící prostředky, které obsahují kromě tenzidů i další přísady se používá termín detergenty [1].

Povrchově aktivní látky neboli tenzidy jsou obecně látky s bipolární, případně amfipatickou strukturou, protože molekula tenzidu je tvořena skupinou nepolární, tzv. hydrofobní, a polární, tzv. hydrofilní. Právě amfipatická povaha tenzidů je odpovědná za jejich schopnost adsorbovat se již při nízkých koncentracích na fázovém rozhraní a snižovat tak mezifázovou, resp. povrchovou energii.

V soustavě kapalina – plyn se v důsledku této adsorpce snižuje povrchové napětí a v soustavě kapalina – kapalina, resp. kapalina – tuhá látka se snižuje mezifázové napětí na fázovém rozhraní.

Pojem mezifázové rozhraní tedy značí hranici mezi dvěma nemísitelnými fázemi a termín povrchové rozhraní označuje rozhraní, kde jedna fáze je plynná, obvykle vzduch.

V případě, že se tenzidy dostanou do vodného roztoku, orientují své hydrofobní skupiny tak, aby jejich kontakt s molekulami vody byl minimální. Molekuly vody jsou proto obklopeny molekulami tenzidu takovým způsobem, že jejich hydrofobní skupiny směřují převážně směrem do vzduchu a hydrofilní skupiny se orientují směrem na molekuly vody, viz Obrázek 1. Amfipatická struktura tenzidů proto způsobuje nejen soustředování tenzidů v povrchové vrstvě ale i snížení povrchového napětí vody [1, 2].



Obrázek 1: Orientace hydrofobních a hydrofilních skupin tenzidů [3]

2.1.1. Klasifikace tenzidů

Tenzidy můžeme klasifikovat z několika hledisek:

- na základě jejich iontového charakteru,
- na základě jejich hodnoty HBL (hydrofilně hydrofobní rovnováhy),
- na základě jejich hydrofobní složky,
- na základě biologické degradability,
- na základě jejich aplikačního použití,
- na základě jejich hydrofobní složky [4].

2.1.1.1. Klasifikace tenzidů na základě jejich iontového charakteru

Podle iontového charakteru, tj. ionicity jsou správné následující termíny pro označení tenzidů: tenzidy ionické, které se dále dělí na anionické, kationické a amfolytické, a tenzidy neionické. Anionické tenzidy disociují na povrchově aktivní anion, kationické na povrchově aktivní kation, neionické nedisociují a rozpouštějí se solvatací většího počtu hydrofilních skupin a amfolytické tenzidy mohou nabývat aniontového nebo kationtového charakteru podle hodnoty pH prostředí, amfolytické tenzidy jsou někdy řazeny do samostatné skupiny [1].

Ionické tenzidy

Ve skupině ionických tenzidů dochází po rozpuštění ve vodě k tvorbě iontů, které se vytvoří oddálením částí původní molekuly v místě iontové vazby a vytvořením solvatovaného obalu kolem každého z iontů; přesněji kolem každého místa, ve kterém je lokalizován náboj, a to účinkem vody, která je polárním a dobře solvatujícím prostředím [1, 5].

Anionické tenzidy

Anionické tenzidy představují 70 až 75 % celkové světové spotřeby a řadí se tak mezi nejužívanější tenzidy poslední doby. K nejdůležitějším podskupinám anionických tenzidů patří mýdla, alkyl-sulfáty, alkansulfonany, alkensulfonany, alkylbenzen-sulfonáty, a v menší míře i fosfáty [6, 7].

Anionické tenzidy jsou ve vodném prostředí disociovány na amfifilní anion a na kation, kterým zpravidla bývá kation alkalického kovu (Na^+ , K^+) nebo amoniový kation (NH_4^+) [8].

Mýdla

Mýdla jsou nejstarší a nejdéle používané anionické tenzidy; jedná se o sodné nebo draselné soli vyšších karboxylových kyselin. Kyseliny jsou obvykle přírodního původu (obvykle C_{16} až C_{18}) s přímým řetězcem; tato struktura je příčinou jejich snadné biologické rozložitelnosti [1].

Alkyl-sulfáty (alkylsírany)

Alkyl-sulfáty jsou vyráběny sulfatací vyšších alifatických alkoholů C_{10} až C_{18} . Vzniklé sloučeniny mají obecný vzorec $\text{R-CH}_2\text{-O-SO}_3\text{Na}$ a jsou charakteristické postavením sulfátové skupiny $-\text{O-SO}_3\text{Na}$ na konci řetězce. Síra je u těchto sloučenin vázána esterově, což je také hlavním důvodem, proč sulfátová skupina podléhá snadno hydrolýze. Pokud je alkyl lineární, podléhají alkyl-sulfáty snadnému biologickému rozkladu [1]. Sodné soli alkyl-sulfátů se používají výhradně jako prací prostředky, které mají nejlepší prací účinnost při pH v rozmezí 8–10. V neutrálním prostředí jsou alkyl-sulfáty použitelné jako změkčovací prostředky [9].

Alkylsulfonany a alkensulfonany

Jsou vyráběny sulfonací vyšších alkanů a alkenů. Vzniklé sloučeniny mají obecný vzorec $R_1-CH(SO_3Na)-R_2$. Sloučeniny jsou charakteristické vazbou -C-S-, která na rozdíl od vazby -C-O-S- nepodléhá hydrolyze. Pokud je alkyl lineární, jsou poměrně snadno biologicky rozložitelné. Alkylsulfonany jsou používány především do kapalných mycích prostředků [4].

Alkylbenzen-sulfonáty

Alkylbenzen-sulfonáty (ABS) jsou hojně používané jako detergenty. Průmyslová příprava spočívá v alkylování benzenu uhlovodíkovými frakcemi C_{10} a C_{18} a jeho následné sulfonaci [4].

Skupinu alkylbenzen-sulfonátů lze rozdělit podle charakteru alkylového řetězce na dva základní typy: lineární alkylbenzen-sulfonáty a rozvětvené alkylbenzen-sulfonáty [4].

Dnes je upřednostňována výroba lineárních alkylbenzen-sulfonátů (LABS), jejich biologická rozložitelnost je za aerobních podmínek přijatelná, na rozdíl od ABS s rozvětvenými alkyly [1].

V praxi se používají zejména LABS s alkyly délky $C_{12}-C_{15}$. LABS jsou často základním tenzidem pro práškové prací prostředky a kapalně mycí a prací prostředky; sulfatované neionické tenzidy nacházejí velké uplatnění především v kosmetických přípravcích [1, 10].

Kationické tenzidy

Kationickými tenzidy se nazývají sloučeniny s jednou nebo více funkčními skupinami, které ve vodném roztoku disociují, přičemž vznikají kladně nabitě organické ionty. Pozitivně nabitou povrchově aktivní částí molekuly se výrazně adsorbují na negativně nabitých površích látek, např. na povrchu půdy, skla, tkanin a jiných látek, kterým udělují hydrofobní charakter. Proto se prakticky neuplatňují v detergenčním procesu [1].

Kationické tenzidy jsou vyráběny v menším rozsahu než anionické tenzidy, představují méně než 10 % celkové světové produkce tenzidů. Díky jejich vlastnostem však jejich ekonomická důležitost roste [5]. Tyto látky jsou výhodné pro svoje baktericidní a dispergační vlastnosti. Jsou to látky s antistatickými a změkčovacími účinky, které mají komerční význam v textilním průmyslu, rovněž jsou využívány v kosmetickém průmyslu [4, 5]. Z kationických tenzidů mají největší význam kvartérní amoniové a pyridinové soli (chloridy nebo metho-sulfáty) mající v molekule alespoň jeden dlouhý hydrofobní řetězec např.:

- Hexadecyltrimethylamonium-chlorid $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Cl^-$
- Hexadecylpyridinium-bromid $C_{16}H_{33}C_5H_5N^+Br^-$
- Dodecyldimethylbenzylamonium-chlorid $C_{12}H_{25}(CH_3)_2C_6H_5N^+Cl^-$

Amoniové soli mají většinou jeden až tři delší alkyly. Bylo zjištěno, že optimální avivážní efekt mají kationické tenzidy se dvěma alkyly C_{18} a dvěma krátkými alkyly (methyl), např. di(methyl)distearylamonium-chlorid [šmidrkal]. Z amoniových solí s baktericidními účinky je významný např. hexadecyltri(methyl)amonium-bromid, který je hlavní součástí antiseptického přípravku Septonex [11].

Amoniové soli jsou obtížně biologicky rozložitelné. Pro zlepšení biologické rozložitelnosti byly tyto klasické kvartérní amoniové soli nahrazeny v recepturách avivážních prostředků tzv. „esterquaty“, jejichž typickým zástupcem je hydroxyethyl(methyl)bis-(stearoyloxyethyl)amoniummetho-sulfát [10].

Amfolytické tenzidy

Amfolytické tenzidy jsou charakterizovány přítomností dvou hydrofilních skupin, kyselá (karboxylová, sulfonová) a zásaditá (aminová, amoniová), které molekule udělují amfoterní charakter. V alkalickém prostředí se chovají jako anionické a v kyselém prostředí jako kationické tenzidy. Mezi hlavní typy patří alkylbetainy, sulfobetainy, N-alkylaminopropionové kyseliny. Díky amfolytickému charakteru je možno tyto tenzidy kombinovat jak s kationickými, tak i s anionickými tenzidy [1, 10].

Tyto směsi mají mnoho užitečných vlastností; díky přítomnosti anionických tenzidů mají vynikající čisticí schopnosti a amfolytické tenzidy zajišťují mírnější dráždivost a dobrou pěnotvornost [12].

Uplatnění nacházejí v kosmetickém průmyslu, a to jako avivážní a antistatické prostředky s mikrobicidními účinky [10].

Jednou z nevýhod je jejich nerozpustnost ve většině organických rozpouštědel včetně ethanolu [2].

Alkylbetainy

Alkylbetainy s obecným vzorcem $RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ nevykazují mnoho z charakteristických vlastností ostatních amfolytických tenzidů, zejména co se týče jejich rozpustnosti v zásaditých roztocích. Dokonce i při vysokém pH tyto betainy nenabývají žádných významných vlastností anionického charakteru. Při pH 7 nejsou téměř dráždivé k pokožce. Jsou využívány při zpracování textilií jako rovnající a smáčecí prostředky. Kromě toho jsou také obsaženy v detergentech, antistatických a avivážních prostředcích [6, 9, 13].

Sulfobetainy

Sulfobetainy se vzorcem $RN^+(CH_3)_2CH_2SO_3H^-$ mají sulfoskupinu namísto karboxylové. Snižují prací teplotu bez snížení pracího efektu a vykazují také avivážní a antistatický efekt. Sulfobetainy nacházejí uplatnění především v různých speciálních odvětvích, např. pro kontrolu statického náboje ve filmech do fotoaparátů [6, 9].

β -N-alkylaminopropionové kyseliny

β -N-alkylaminopropionové kyseliny s obecným vzorcem $RN^+H_2CH_2CH_2COO^-$ jsou velmi dobře rozpustné ve vodných roztocích silných kyselin a zásad i v přítomnosti elektrolytů, např. NaCl. Z vodných roztoků se snadno adsorbují na pokožku, textilie, vlákna a kovy. Využívají se jako inhibitory koroze, baktericidní prostředky, alkalická čisticí prostředky a jsou také součástí kosmetiky [13].

Neionické tenzidy

Neionické tenzidy jsou sloučeniny, které ve vodném roztoku nedisociují. Rozpustnost těchto sloučenin ve vodě umožňují funkční skupiny v molekule, které mají vysokou afinitu k vodě [4].

Neionické tenzidy obsahují jako polární skupiny aminoskupiny, etherové a hydroxylové skupiny, které tvoří s molekulami vody vodíkové můstky, což umožňuje jejich rozpustnost ve vodě [11].

Mezi neionické tenzidy patří především adukty alkylenoxidů, a to ethylenoxidu, popř. propylenoxidu, s etherovým, aminovým, amidovým nebo esterovým můstkem, který spojuje hydrofilní polyalkylenoxidovou část molekuly s částí hydrofobní. Hydrofilní část je tvořena kumulovanými hydrofilními skupinami a ve vodě nedisociuje. Afinita vůči molekulám vody je

podmíněna její hydratační schopností. Hydrofobní část neionických tenzidů tvoří alifatický uhlovodíkový řetězec. Počet molekul ethylenoxidu, vázaných na hydrofobní část, se pohybuje v širokém rozmezí, tj. od 3 do 30 [1].

Mezi hlavní neionické tenzidy na bázi alkylenoxidů patří:

Alkohol-ethoxyláty

Alkohol-ethoxyláty s obecným vzorcem $R(OC_2H_4)_xOH$ se používají vedle dodecylbenzen-sulfonátu sodného a sodného mýdla (z mastných kyselin C_{18} až C_{22}) jako třetí základní tenzid v práškových pracích prostředcích. Nadále jsou využívány jako emulgátory v kosmetice. V posledních letech jsou využívány v nepěnivých mycích a pracích prostředcích alkohol ethoxyláty, které mají na konci oxyethylenového řetězce oxybutylenové skupiny. Toto hydrofobnější ukončení hydrofilní části molekuly zajišťuje sníženou pěnivost uvedených neionických tenzidů [13].

Alkylfenoethoxyláty

Alkylfenoethoxyláty s obecným vzorcem $RC_6H_4(OC_2H_4)_xOH$ mají horší biologickou rozložitelnost. Své uplatnění tak nacházejí pouze ve speciálních průmyslových čistících prostředcích. Jejich specifickou vlastností jsou vynikající solubilizační účinky [10, 13].

Ačkoliv jsou zcela biologicky odbouratelné za aerobních podmínek, rychlost jejich biodegradace je však pomalejší než u ostatních neionických tenzidů, např. lineárních alkohol ethoxylátů. Meziprodukty aerobní biodegradace jsou pro ryby a ostatní vodní organismy toxičtější než původní alkylfenol ethoxyláty [13].

Aminoalkoholy

Aminoalkoholy s obecným vzorcem $RN^+(CH_3)_2OH$ jsou postupně v recepturách nahrazovány jinými typy tenzidů, protože nejčastěji používaný diethanolamin může v kyselém prostředí tvořit nitrosamin, který má karcinogenní účinky [11].

Aminoxidy

Aminoxidy s obecným vzorcem $RN^+(CH_3)_2O$ jsou další významnou skupinou neionických tenzidů, avšak jako neionické se chovají jen v neutrálním a alkalickém prostředí, při hodnotách $pH < 3$ se chovají jako kationické tenzidy. Aminoxidy s nasycenými alkyly jsou stále v přítomnosti silných oxidačních činidel (peroxid vodíku, chlornan sodný), což umožňuje jejich použití např. v mycích prostředcích obsahujících chlornan [11].

Alkylpolyglykosidy

S rozvojem výroby se alkylpolyglykosidy zařadily mezi nejperspektivnější tenzidy [13]. Mají hydrofilní i hydrofobní část molekuly připravenou z obnovitelných rostlinných surovin a jsou rychle a dokonale biologicky rozložitelné. Alkylový řetězec je vázán glykosidickou vazbou, která je stabilní vůči hydrolýze v neutrálním a alkalickém prostředí; lze je bez problémů použít do práškových pracích prostředků a do mycích prostředků pro pevné povrchy s vyšší hodnotou pH . Hydrofobní část molekuly alkylpolyglykosidu tvoří ethoxylovaný mastný alkohol, který se vyrábí z rostlinných tuků např. kokosového tuku. Hydrofilní část molekuly pochází z kukuřičného, pšeničného, nebo bramborového škrobu. Byly vypracovány dva technologické postupy – jednostupňový (tzv. přímá syntéza) a dvoustupňový (tzv. transacetalizační proces). Přímá syntéza je jednodušší z hlediska výrobního zařízení [10, 11].

2.1.1.2. Klasifikace tenzidů na základě jejich hodnoty HBL

Hodnotu HLB definoval v roce 1949 Griffin jako hydrofilně hydrofobní rovnováhu mezi polární a nepolární částí tenzidů. Tento poměr podmiňuje afinitu molekuly k vodě a k slabě polárním organickým rozpouštědlům.

Hodnota HLB je bezrozměrné číslo, podle kterého můžeme rozdělit tenzidy do následujících skupin: emulgátory, smáčedla, detergenty a solubilizátory. Rozsah hodnot HBL je uveden v následující Tabulce 1 [4].

Tabulka 1: Hodnoty HLB hlavních aplikačních skupin tenzidů [4]

| Rozsah HBL | Aplikační skupina |
|------------|------------------------|
| 3 až 6 | Emulgátory (voda/olej) |
| 7 až 9 | Smáčedla |
| 8 až 18 | Emulgátory (olej/voda) |
| 13 až 15 | Detergenty |
| 15 až 18 | Solubilizátory |

2.1.1.3. Klasifikace tenzidů na základě jejich hydrofobní složky

Hydrofobní složku tenzidů tvoří zbytky uhlovodíků a jejich kyslíkových derivátů, které můžeme rozdělit do několika skupin:

1. alifatické uhlovodíky s řetězcem C₈–C₂₀,
2. alicyklické uhlovodíky,
3. aromatické uhlovodíky,
4. polymerní aromatické uhlovodíky,
5. alkylované aromatické sloučeniny,
6. polymerní lineární makromolekulární sloučeniny,
7. ostatní hydrofobní zbytky.

Toto rozdělení vychází ze systematického dělení dle hydrofobního konce molekuly tenzidu [4].

2.1.1.4. Klasifikace tenzidů na základě jejich biologické degrability

Rozložitelnost tenzidů se posuzuje podle biologické spotřeby kyslíku nebo podle výsledku pokusu biologického rozkladu aktivovaným kalem a následné reakce s methylenovou modří. Podle výsledků těchto zkoušek se tenzidy rozdělují do skupin, viz Tabulka 2 [4].

Tabulka 2: Rozdělení tenzidů podle jejich biologické odbouratelnosti [4]

| | |
|---------------------------------|-----------------------------------------------|
| Lehce biologicky odbouratelné | tzv. měkké, odbouratelné na 90–95 % |
| Středně biologicky rozložitelné | rozklad je pomalý |
| Těžce biologicky odbouratelné | tzv. tvrdé, odbouratelné na 35 % během 14 dnů |

2.1.1.5. Klasifikace tenzidů na základě jejich aplikačního použití

Tenzidy můžeme rozdělovat podle druhu průmyslového odvětví, ve kterém se používají (farmacie, textil, papírenství, potravinářství, kosmetika, chemie), nebo podle jejich charakteristické funkce (smáčedla, prací prostředky, emulgátor, aviváže atd.) [4].

2.1.2. Fyzikální a chemické vlastnosti tenzidů

2.1.2.1. Adsorpce

K adsorpci tenzidů dochází tam, kde tenzidy přicházejí do styku s povrchem nebo fázovým rozhraním. Adsorpce má velký význam při flotaci v odvětvích jakými jsou například zpracovávání rud, těžba ropy, sanace půd, čisticí a prací procesy, separační procesy nebo smáčení. Adsorpce jako taková může nastat v důsledku elektrostatických interakcí, Van der Waalsových interakcí, vzniku vodíkových vazeb nebo v důsledku solvatace a desolvatace adsorbátu. Míra adsorpce tenzidů je ovlivněna především samotným typem používaného tenzidu. Fyzikální vlastnosti mezifázového rozhraní hrají důležitou roli ve všech přírodních jevech a průmyslových procesech. Mohou být také důležité pro určení vlastností samotných disperzí, jako jsou pěny, emulze a suspenze, které obsahují velké mezifázové plochy. Mezi faktory ovlivňující adsorpci patří struktura tenzidu, vliv adsorbentu, pH roztoku či teplota [4, 14, 15].

2.1.2.2. Smáčení

Smáčení je schopnost kapalné fáze rozprostírat se po tuhém povrchu. Smáčením se tedy rozumí vytvoření nového fázového rozhraní tuhé a kapalné fáze namísto původního fázového rozhraní tuhé a plynné fáze. Pokud dojde ke snížení povrchového napětí mezi oběma fázemi prostřednictvím tenzidů přítomných v kapalině, tento děj to pozitivně ovlivní. Smáčení je složitý jev závislý na mnohých faktorech, při kterých rozhodující úlohu hrají: povrchové napětí kapaliny, volná povrchová energie, mezipovrchové napětí na rozhraní fází, charakter fyzikální a chemické struktury povrchu tuhé fáze, koncentrace tenzidu, teplota atd. Smáčení má praktický význam při povrchových úpravách pórovitých substrátů, např. při zušlechťování dřeva, papíru, přírodních a syntetických kůží apod. [4, 5].

2.1.2.3. Pěnivost

Pěna je soubor plynných komůrek oddělených od sebe jemnými vrstvičkami kapaliny, které vznikají shlukováním bublinek z dispergovaného plynu. Tyto bubliny plynu mohou mít sférický tvar, pokud se nacházejí v celém objemu kapaliny a volně se pohybují jako kapičky ve zředěných emulzích. Při vzájemném dotyku těchto bublin dochází k porušení jejich tvaru a vytvářejí se mnohobuněčné pěny, ve kterých jsou jednotlivé filmy téměř ploché. Při dostatečně velkých rozměrech dojde k vytvoření mnohostranné buňky navzájem oddělené tenkými lamelami kapaliny. Povrchové napětí působí proti vzniku povrchových filmů, a proto mají roztoky v přítomnosti tenzidů s nejnižším povrchovým napětím největší pěnotvornou schopnost. Povrchové napětí působí proti vzniku povrchových filmů, a proto roztoky v přítomnosti tenzidů s nejnižším povrchovým napětím mají největší schopnost tvorby pěny. K omezení pěnivosti se používají látky, které se mohou rozprostřít na povrchu roztoku s pěnou, a tím tvoří nasycenou vrstvu a brání dalšímu pění [4].

2.1.2.4. Suspenze

Suspenze jsou heterogenní soustavy, obsahující jemně rozptýlenou tuhou fázi v kapalině, která je kontinuální fází. Soustavu nazýváme suspenzí tehdy, když velikost dispergovaných částic přesáhne horní mez koloidních rozměrů (1 až 500 nm) [4].

2.1.2.5. Solubilizace

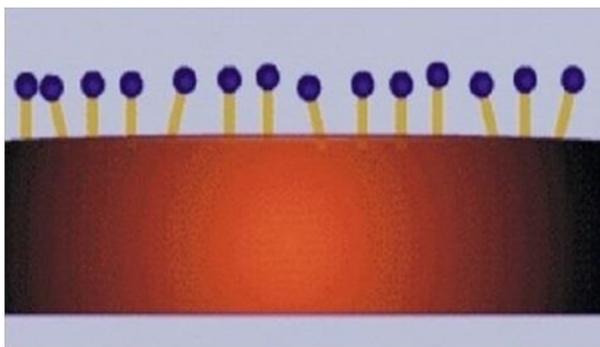
Solubilizace je děj, jehož výsledkem je vytvoření izotropního roztoku u látky jinak nerozpustné. K tomuto jevu dochází přidáním jedné nebo více amfifilních sloučenin. Díky své amfipatické struktuře se tenzidy rozpouštějí v mnoha rozpouštědlech. Při rozpouštění ve vodě se hydrofilní skupina hydratuje a hydrofobní část molekuly je vytlačována z roztoku. Rozpustnost tenzidů závisí na jejich chemické struktuře. Roli hraje délka řetězce a výskyt dvojných vazeb. Se zvyšováním teploty se rozpustnost zvětšuje. Solubilizace je důležitá operace ke zvýšení koncentrace látek, které jsou v určitém prostředí za běžných podmínek nerozpustné, resp. omezeně rozpustné, a proto jsou solubilizační metody významné v technické praxi. Mají speciální význam ve farmacii a využívají se také při výrobě pesticidů [4, 5].

2.1.2.6. Emulze

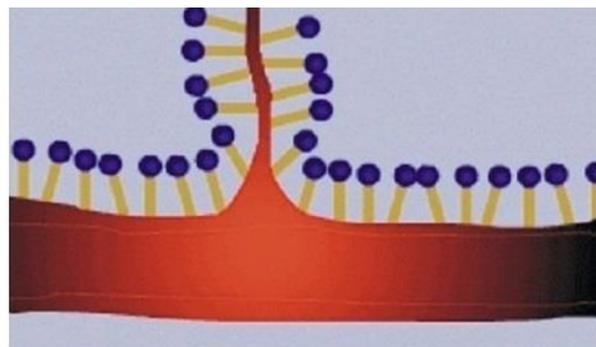
Emulze je disperzní soustava dvou vzájemně nemísitelných kapalin. Vzniká dispergováním malých kapek jedné kapaliny v druhé. Podle velikosti kapek rozlišujeme koloidní nebo hrubě dispergované emulze. K vytvoření emulze je zapotřebí látky zvané emulgátor. Emulgátor se adsorbuje na povrchu kapek a obaluje je pružným filmem, čímž zabraňuje jejich spojení. Emulgátory jsou většinou povrchově aktivní látky snižující povrchové napětí. Emulze mohou být typu olej ve vodě, voda v oleji a emulze vyššího řádu [4, 13].

2.1.2.7. Detergence

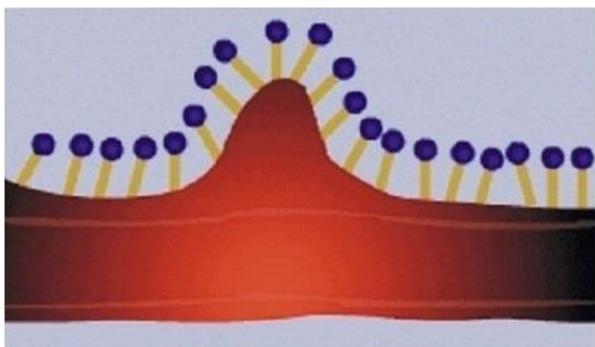
Detergence je proces, při kterém dochází k odstranění tuhých i kapalných částic z tuhého povrchu kombinovaným využitím mechanické práce a účinku tenzidu, tj. praní a čištění. Je to proces odstraňování nečistoty ze substrátu v přítomnosti látek, které snižují přilnutí nečistoty k substrátu. Nečistoty jsou poutány řadou sil. Tyto síly mohou být mechanické, kapilární, elektrostatické nebo Van der Waalovy. Samotná detergence se skládá z rozpouštění látky, její adsorpci na povrchu, emulgaci, dispergaci a nakonec stabilizaci. V první části detergence se povrch smáčí, poté se nečistota oddělí od substrátu a nakonec čištění teprve dochází k dalším výše uvedeným jevům, viz Obrázek 2. Poté se částičky tenzidu v roztoku stabilizují, aby se nečistota nemohla na předmětu znovu usadit. Detergence může probíhat i v nevodném prostředí. Tohoto bývá využíváno ve strojním průmyslu [4].



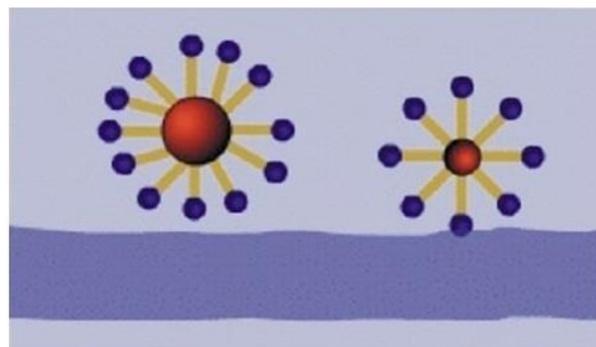
1. krok: smáčení povrchu tenzidem.



3. krok: oddělování nečistot.



2. krok: nahromadění tenzidu a počátek oddělování nečistot z povrchu zboží.



4. krok: dispergace/emulagce, čistý povrch.

Obrázek 2: Jednotlivé fáze odstranění nečistot s využitím tenzidů [16]

2.1.2.8. Biodegradabilita

Biologická rozložitelnost neboli biodegradabilita je schopnost organické látky podléhat biologickému rozkladu působením mikroorganismů. Degradaci tenzidů dělíme do dvou stupňů, na primární degradaci a totální degradaci. Při primární degradaci dochází ke změnám chemické struktury látky, které postačují k eliminaci povrchově aktivních vlastností. Při totální degradaci jsou látky kompletně odstraněny ze životního prostředí. Dochází k jejich přeměně na konečné produkty, kterými jsou voda, oxid uhličitý, anorganické soli nebo další látky, které jsou přirozenými vedlejšími produkty biologické aktivity. Mezi mechanismy biodegradace můžeme zařadit řadu rozkladných chemických reakcí katalyzovaných enzymy. Například β a ω -oxidace alkylu, oxidace aromatického jádra, hydrolýza, oxidace na mastné kyseliny, degradace pomocí bakterií *Escherichia coli*. Asi nejlépe odbouratelná jsou mýdla, poté v závislosti na délce a větvení řetězce alifatické uhlovodíky [4, 6, 17, 18].

2.1.2.9. Toxicita

Toxicita tenzidů je významnou charakteristikou, vzhledem k širokému využívání těchto látek. Tenzidy se obvykle dostávají do organismu při praní v prádelnách a domácnostech a z potravin, které obsahují jako přísady tenzidové přípravky. Mohou se také do přímého styku s pokožkou dostat při používání výrobků pro osobní hygienu, např. šamponů, pracích a čisticích prostředků a kosmetických preparátů [4].

Toxicita tenzidů závisí především na chemické struktuře tenzidů [1] a posuzuje se podle následujících kritérií:

- orální toxicita při LD₅₀,
- účinky na pokožku a oči,
- účinky na vodní organismy.

LD (z latinského pojmu *letalis dosis*) znamená smrtelnou dávku. LD₅₀ tedy znamená dávku, při které zahyne 50 % organismů [4].

Předpokládá se, že kationické tenzidy jsou toxičtější než anionické a anionické tenzidy více toxické než neionické. Vysoká koncentrace tenzidů byla zjištěna v kalech. Biologický rozklad tenzidů v sedimentu je proces rizikový pro životní prostředí [4].

Tenzidy mohou být degradovány za aerobních podmínek, nicméně některé z nich jsou perzistentní i za anaerobních. Anaerobní degradaci alkylfenoletoxylátů se dokonce zvyšuje toxicita v důsledku vzniku alkylfenolů, které mají estrogení vliv a proto jsou ve většině zemí zakázány, nebo alespoň omezeno jejich používání [19].

Celkově lze říci, že v současné době vyráběné a používané anionické tenzidy jsou z hlediska lidské toxikologie prakticky nezávadné [4].

2.1.3. Legislativa

Tenzidům a detergentům je v legislativě České republiky i Evropské unie věnována zvláštní pozornost. Vzhledem k masivnímu a plošnému používání zauímají tenzidy ve srovnání s jinými chemickými látkami výjimečné postavení. Nejvýznamnější je v současnosti Nařízení vlády č. 648/2004 O detergentech [20], a to především v souvislosti se zavedením povinnosti posuzovat úplnou biodegradabilitu tenzidů namísto primární. Jako další nesporný přínos lze hodnotit zavedení jednotných metod testování biodegradability všech typů tenzidů a nastolení závazných pravidel pro uvádění složení, dávkování a dalších informací o detergentu na obalech. Pravdou je, že několik důležitých aspektů nadále zůstává právně neošetřených. Např. obsah fosforečnanů v detergentech (toto je ponecháno v kompetenci členských států EU), anaerobní biologická rozložitelnost tenzidů a biodegradabilita ostatních (povrchově neaktivních) složek detergentů [21].

2.1.4. Metody stanovení tenzidů

Nejčastější metodou pro stanovení všech skupin tenzidů je spektrofotometrická metoda. V současné době jsou k dispozici také metody pro stanovení jednotlivých tenzidů. K těmto metodám patří kapalinová a plynová chromatografie. V praxi se tyto metody využívají spíše pro detailní vědecké studie [22].

2.1.4.1. Skupinové metody stanovení

Skupinové metody stanovení tenzidů ve vodách jsou nejčastěji využívány pro stanovení neionických tenzidů. Tyto metody mají několik nedostatků:

- Pokud se ve vodě vyskytují tenzidy v nízké koncentraci a v přítomnosti interferující látky, je nutné provést separaci tenzidů ze vzorku, čímž dojde k jejich zakoncentrování.
- Citlivost metody závisí na množství ethoxylových jednotek v řetězci tenzidu. Se zvyšujícím se počtem těchto jednotek citlivost roste. (Pokud je však počet ethoxylových jednotek menší než tři, metoda stanovení je necitlivá)
- Metody neposkytují informace o struktuře tenzidů ani o délce jejich řetězce [22].

Skupinové metody stanovení jsou založeny na reakci polyoxyethylenového řetězce tenzidů, ve kterém etherově vázané atomy kyslíku reagují jako polyoxoniové sloučeniny, které za daných podmínek mají zásaditý charakter. Při reakci dochází k protonaci atomu kyslíku ve vazbě $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ a vytvoří se oxoniová sůl, která podléhá nukleofilní substituci za vzniku komplexní sloučeniny s vhodným anionem. Vzniklý komplex je poté nutné izolovat ze vzorku a stanovit gravimetricky nebo fotometricky [22].

2.1.4.2. Titrační metody

Titrace je kvantitativní metoda, využívaná v analytické chemii ke stanovení koncentrace analytu ve vzorku. Zakládá se na stanovení neznámé koncentrace známého objemu vzorku (titru) změřením objemu titračního standardu o známé koncentraci (odměrného roztoku), který byl spotřebován, aby látky právě a beze zbytku zreagovaly. K určení bodu ekvivalence se používá indikátor nebo potenciometrie či konduktometrie [23].

Titrační stanovení neionických tenzidů

Neionické tenzidy je možné stanovit titrací s tetrakis(4-fluorofenyl)-borátem. Pro směs neionických a anionických tenzidů se využívá stanovení dvoufázovou titrací, čímž se zabrání tvorbě iontových párů anionických tenzidů s iontem kovu v komplexu. Přídavkem dichlorethanu neionické tenzidy přejdou do organické fáze, zatímco anionické tenzidy zůstávají ve vodném roztoku.

Nevýhodou dvoufázové titrace je neostrý přechod indikátoru (Victoria Blue) v organické fázi. Tento problém lze vyřešit použitím jiné indikace bodu ekvivalence, např. potenciometricky [22].

Potenciometrická titrace neionických tenzidů je založena na tvorbě komplexů mezi tenzidem a dvoumocným kationem, jehož koncentrace je sledována příslušnou selektivní elektrodou. Jako titrační činidlo se používá např. roztok kationických tenzidů. Během titrace je důležité udržovat konstantní chemický potenciál titračního činidla, aby nedocházelo ke změnám složení micel a koncentraci volných tenzidů [22].

Titrační stanovení anionických tenzidů

Pro stanovení vyšších koncentrací anionických tenzidů se využívá odměrná metoda dvoufázové titrace. Metoda je založena na interakci ionického tenzidu obsaženého ve vzorku vody s ionickým tenzidem, který se používá jako titrační činidlo. Titrace probíhá ve dvoufázovém prostředí, tzn. systém voda-málo polární organické rozpouštědlo. Nezbytnou podmínkou je, aby tenzid odměrného roztoku měl opačný náboj než stanovovaný tenzid ve vzorku vody. Produktem titrace je výsledná sloučenina, která nenes náboj, ale má přesné stechiometrické složení a je velmi málo rozpustná ve vodě. Díky relativně snadnému provedení je tato metoda využívána v průmyslové praxi [24, 25].

2.1.4.3. Spektrofotometrické metody

Molekulová absorpční spektrometrie je metoda založená na měření a interpretaci elektronových spekter molekul látek, které absorbují elektromagnetické záření v rozsahu 200-800 nm. Jedná se o jednu z nejstarších a zároveň nejspolehlivějších analytických metod, vhodnou jak ke kvantitativní, tak ke kvalitativní analýze [26].

Spektrofotometrické stanovení je využíváno především pro stanovení anionických tenzidů. Přídavkem vhodného činidla se tyto látky převádějí na elektroneutrální barevný komplex, který je možno vytřepat do organického rozpouštědla a poté stanovit fotometricky. Neionické tenzidy se stanovují fotometricky odlišným postupem. Extrakce neionických tenzidů je komplikovaná. A to z důvodu dobré rozpustnosti hydrofilní části molekuly ve vodě [19].

Spektrofotometrické stanovení anionických tenzidů

Stanovení anionických tenzidů methylenovou modří podle Lohgwella a Maniece je nejdéle používanou metodou pro sumární stanovení anionických tenzidů [čsn MM]. Ačkoli se nejedná o nejpřesnější metodu stanovení, je tato metoda uvedena jako ČSN EN 903(75 7534) [27]. Princip metody spočívá v reakci anionického tenzidu s methylenovou modří za tvorby barevného iontového páru extrahovatelného do organického rozpouštědla. Metoda je založená na reakci sulfatovaných a sulfonovaných anionických tenzidů s kationickým barvivem. Ve vodném prostředí vytvoří iontový asociát s poměrem molekul 1:1. Důležitým faktorem pro fotometrické stanovení je stálost barevného komplexu a jeho snadná extrahovatelnost do organického rozpouštědla [27, 28].

Při stanovení může docházet k následujícím chybám:

- ***Pozitivní chyba stanovení***

Pozitivní chybu může způsobovat přítomnost organických sulfátů a sulfonů, karboxylátů, fenolů a jiných organických iontů, zejména dusičnanů, kyanidů sulfidů apod., které reagují s methylenovou modří za vzniku komplexů a jsou snadno rozpustné v organickém rozpouštědle, čímž zvyšují hodnotu výsledku stanovení [27].

- ***Negativní chyba stanovení***

Negativní chybu mohou způsobovat kationické tenzidy, které jsou spolu s anionickými obsaženy ve vodě a namísto methylenové modří reagují s anionickými tenzidy za vzniku asociátů a bílkoviny reagující s anionickými tenzidy za vzniku sloučenin, které již s methylenovou modří nereagují [27].

Spektrofotometrické stanovení kationických tenzidů

Metoda stanovení kationických tenzidů je založena na tvorbě barevných iontových párů s anionickým barvivem. V případě, že jsou přítomné kationické tenzidy společně s anionickými, je nejprve třeba izolovat kationické tenzidy ze vzorku, aby bylo možné tyto tenzidy stanovit spektrofotometricky [24].

Kationické tenzidy tvoří v kyselém vodném prostředí barevný iontový pár s anionickým barvivem (bromfenolovou modří). Vzniklý komplex má žlutou barvu a je snadno extrahovatelný do trichlormethanu, zatímco nezreagované barvivo zůstává rozpuštěno ve vodném roztoku. Intenzita zabarvení trichlormethanového extraktu je úměrná koncentraci stanovovaného kationického tenzidu [28].

Spektrofotometrické stanovení neionických tenzidů

Metoda stanovení neionických tenzidů Dragendorffovým činidlem dle normy ISO 7875-2 je používána především v Evropě [28].

Neionické tenzidy se sráží Dragendorffovým činidlem (směs tetrajodobismutitanu draselného, chloridu vápenatého a kyseliny octové) a vzniklá sraženina se oddělí a rozpustí ve vinanu amonném. Obsah bismutu se stanoví potenciometrickou titrací odměrným roztokem pyrrolidinu-1-yl dithiokarboxylanu sodného. Zjištěná koncentrace je ekvivalentní koncentrací stanovovaných tenzidů [29]. Pro stanovení koncentrace bismutu existuje více alternativních metod, např. atomová absorpční spektrometrie v UV oblasti spektra [29].

2.1.4.4. Polarografie

Polarografie je elektrochemická metoda založená na sledování proudu na proměnlivém vnitřním napětí při elektrolýze zkoumaného roztoku s použitím rtuťové elektrody jako indikační elektrody [23].

Polarografie se používá pro stanovení skupiny tenzidů. Stanovení je založeno na shromažďování tenzidů na rozhraní voda-rtuť rtuťových kapek a změně vlastností elektrody. Odezva závisí na hmotnostní koncentraci bez ohledu na to, jestli jde o kationické, anionické nebo neionické tenzidy [22, 30].

2.1.4.5. Chromatografické metody

Principem chromatografických metod je dělení směsi látek na jednotlivé složky pomocí fyzikálně-chemických mechanismů. U plynové a kapalinové chromatografie se využívá mechanismu zadržování neboli retence analytů stacionární fází [19].

Vzorek je dávkován do proudu mobilní fáze, který jej „unáší“ přes stacionární fázi, na níž dochází k separaci analytů. Ty dále putují k detektoru, který indikuje jejich přítomnost. Čas, který analyt setrvává v systému, se nazývá retenční čas, a je kvalitativní charakteristikou dané látky. Odezva této látky na detektoru je pak přímo úměrná jejímu množství [31].

Kapalinová chromatografie

Kapalinová chromatografie se využívá především k separaci směsí látek, které jsou netěkavé, nebo málo těkavé. K separaci využívá různé systémy pevné stacionární fáze nebo kapalně stacionární fáze, ukotvené na inertním nosiči a kapalně mobilní fáze. Kapalinový chromatograf je tvořen zásobníky mobilní fáze, směšovacími zařízeními, čerpadlem, dávkovacím zařízením, kolonou a detektorem [32, 33].

Kapalinová chromatografie je metoda využívaná pro stanovení neionických tenzidů. Její výhodou je možnost zakoncentrování sledované složky a díky programovatelnému složení eluentu (gradientové eluce) lze provést separaci jednotlivých složek. Tato metoda umožňuje získat informace o rozložení délek řetězců neionických tenzidů ve vzorku [22].

Anionické tenzidy, lineární alkylbenzen-sulfáty mohou být pomocí HPLC stanovené s použitím detektoru s diodovým polem a pomocí hmotnostní spektrometrie s ionizací rychlými atomy. Alkylsulfáty mohou být separované na syntetizovaných síťovaných aminofluoruhlíkových polymerech na křemenné koloně s využitím vodivostní i fotometrické detekce [34].

Kationické tenzidy jsou lépe stanovitelné na HPLC než na GC, protože pomocí HPLC je možné analyzovat intaktní molekuly. Separace imidazolinových kationických tenzidů je prováděna za použití UV detektoru. Kationické tenzidy je možné separovat na základě různých délek alkylových substitucí [34].

Plynová chromatografie

U plynové chromatografie je mobilní fází plyn, tzv. nosný plyn. Vzorek je dávkován do proudu tohoto plynu a ten jej dále unáší kolonou. V koloně se pak složky separují na základě různých schopností poutat se na stacionární fázi. Složky opouštějící kolonu jsou indikovány detektorem. Získaný signál se vyhodnocuje a z časového průběhu intenzity signálu se určí druh a kvantitativní zastoupení vzorku [35, 36].

Jedná se o účinnou metodu detekce neionických tenzidů. K jejím slabším patří vysoké požadavky na dostatečnou těkavost analyzovaných sloučenin a překrývání píků homologů a oligomerů, což vede k nesnadnému rozlišení výsledků a vzniku nepřesností [37].

Neionické tenzidy s nízkým stupněm ethoxylace lze stanovit přímo díky jejich vyšší těkavosti. Vysoce ethoxylované tenzidy musí být nejprve převedeny na více těkavé deriváty, jako jsou např. acetáty, methylestery atd. Detekce se nejčastěji provádí plamenově ionizačním detektorem, nebo s využitím hmotnostní spektrometrie [37, 38].

Anionické tenzidy je nutno před stanovením derivovat. Detekce se často provádí pomocí MS derivatizace diazomethanem. Umožňuje detekci plamenově ionizačním detektorem [37].

Spojením plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí lze stanovit například anionické alkylbenzenové tenzidy s dlouhým řetězcem, a to lineární i rozvětvené. Anionické alkylbenzensulfonáty lze stanovit pomocí plynové chromatografie až po přeměně na sulfonylfluoridové deriváty. Může se použít i pro stanovení neionických tenzidů typu ethoxylátů na kolonkách z taveného křemene [7, 25].

Také kationické tenzidy kvůli nízké volatilitě vyžadují derivatizaci. Někdy bývá využívána Hofmannova degradační metoda, která mění kvarterní ammonium hydroxidy na terciální aminy a olefiny; jako detektor bývá využívána hmotnostní spektrometrie [7].

Tenkovrstvá chromatografie

Pro stanovení neionických tenzidů lze využít i techniku tenkovrstvé chromatografie. Vzorky jsou zakoncentrovány, aby se ukládaly na jednom konci média, kde jsou posléze vysušeny. Při použití této techniky velmi záleží na složení vyvíjecího činidla, používá se směs ethylacetátu, kyseliny octové a vody; směs butanolu a vody nebo směs chloroformu, methanolu a vody. Záleží také na volbě materiálu chromatografické desky, nejčastěji se používá silikagel nebo Al_2O_3 . Jako způsob detekce zviditelnění skvrn se používá Dragendorffovo činidlo, páry jodu nebo modernější technika autoradiografie [22, 25].

2.1.4.6. Elektroforéza

Kapilární elektroforéza je separační metoda využívající k dělení látek jejich různou pohyblivost v elektrickém poli. Na základě různé elektroforetické mobility se po zapojení stejnosměrného napětí pohybují různě nabití ionty k opačně nabitým elektrodám [39]. Důležitou veličinou je elektroosmotický tok, díky němuž je umožněn pohyb celé soustavy.

Elektroosmotický tok

Elektroosmotický tok (EOF) vzniká působením stejnosměrného elektrického pole na difúzní část elektrické dvojrůstvy na rozhraní pevné a kapalně fáze u vnitřní stěny kapiláry. Vznik elektrické dvojrůstvy je důsledkem selektivní adsorpce jednoho druhu iontů na stěnu kapiláry nebo disociace ionogenních skupin na vnitřním povrchu kapiláry.

Adsorbované nebo disociací vzniklé ionty vytváří na stěně imobilizovanou část elektrické dvojrůstvy, zatímco v její difúzní části směrem do roztoku zůstává přebytek volného náboje. Tím se v blízkosti stěny vytváří potenciální rozdíl, jehož část vyskytující se v difúzní oblasti elektrické dvojrůstvy se nazývá elektrokinetický potenciál nebo také zeta potenciál. Působením stejnosměrného pole v podélném směru kapiláry se uvádí do pohybu nejen difúzní část elektrické dvojrůstvy, ale prostřednictvím vnitřního tření v kapalině rovněž veškerý roztok přítomný v kapiláře. Elektroosmotický tok unáší všechny přítomné ionty stejnou rychlostí, tj. z hlediska separace působí jako neselektivní síla, významně však ovlivňuje výslednou migrační rychlost přítomných analytů a tím i účinnost separace a dobu analýzy [40, 41].

Jedná se o metodu, která v dnešní době nemá široké využití v praxi. K jejím přednostem patří malé nároky na spotřebu rozpouštědel. Metodou CZE je možné separovat nízkomolekulární i vysokomolekulární látky a látky s různou délkou řetězce. Jednotlivé skupiny tenzidů se působením elektrického pole separují jedna od druhé. Anionické tenzidy míří k zápornému pólu, kationické tenzidy ke kladnému pólu. Neionické tenzidy se nepohybují [42, 43].

2.2. Extrakce

Extrakce je separační proces probíhající mezi dvěma fázemi, které jsou vzájemně nemísitelné. Tyto fáze mohou být různého skupenství. Tato metoda je velmi vhodná pro izolaci tepelně nestálých látek. Lze ji totiž provádět při laboratorních i nižších teplotách. Separované látky se rozdělují mezi jednotlivé fáze na základě rozdělovacích koeficientů pro dané fáze. Se zvětšujícím se rozdílem mezi rozdělovacími koeficienty roste i kvalita vzájemné separace daných fází.

Extrakce nachází uplatnění při zakoncentrování analytu do menšího objemu extrakčního činidla. Další uplatnění nachází při selektivním oddělení analytu od ostatních složek směsi nebo v odstranění rušících složek od analytu [44].

Základním zákonem separačních metod je Gibbsovo fázové pravidlo, viz vztah 1.

$$F + v = s + 2 \quad (1)$$

Kde F počet fází, s počet složek v systému a v počet stupňů volnosti.

Zde lze uvést modelový příklad extrakce se dvěma fázemi, se zanedbáním plynné fáze a rozdělením jedné složky za konstantního tlaku a teploty, kdy systém bude mít právě jeden stupeň volnosti [44].

Pokud je určena koncentrace analytu v jedné fázi, získáme i hodnotu v druhé fázi. Rozdělení látky mezi dvě fáze bylo popsáno Nernstovým zákonem. Ten říká, že pokud se látka dělí mezi dvě nemísitelné fáze, pak je při konstantním tlaku a teplotě rovnovážný poměr koncentrací látky v obou fázích konstantní. Tento fakt popisuje koncentrační distribuční koeficient, viz Vztah 2.

$$K_{D,c} = \frac{[X]_{org}}{[X]_{aq}} \quad (2)$$

kde $K_{D,c}$ je koncentrační distribuční koeficient, $[X]_{org}$ relativní koncentrace analytu v organické fázi a $[X]_{aq}$ je relativní koncentrace ve vodné fázi [44, 45, 46].

2.2.1. Klasifikace extrakce

Podle zúčastněných fází

- Plyn – kapalina (headspace, GLE) - jedná se o extrakce těkavých látek plynem z kapaliny.
- Kapalina – kapalina (LLE) - extrakce je v současnosti nahrazována SPE (extrakcí na tuhou fázi).
- Tuhá fáze – kapalina (SLE, selektivní rozpuštění, loužení) - touto metodou se získávají např. alkaloidy, hormony a barviva; loužení je velice užívané v biologii, biochemii a v dalších odvětvích chemie.

Podle způsobu provedení

- Jednostupňová – k ustanovení rovnováhy mezi fázemi dojde jedenkrát (příkladem této metody je roztřepávání v dělicí nálevce).
- Mnohostupňová – proces ustanovení rovnováhy se několikrát opakuje v oddělených krocích.
- Kontinuální – způsob provedení extrakce, kdy fáze jsou při protiproudém pohybu v neustálém kontaktu (příkladem je Soxhletova extrakce a extrakce kapaliny kapalinou).

Podle charakteru extrahovaných látek

Extrakce organických látek
Extrakce kovových chelátů
Extrakce iontových asociátů [44].

2.2.2. Proces extrakce

Proces extrakce je možné rozdělit do tří na sebe navazujících operací:

Úprava vzorku do extrahované formy

Záleží, zda je stanovovaná látka organického nebo anorganického původu.

- Organické látky – je možné je extrahovat do vhodně zvoleného organického rozpouštědla, kdy je nutné zohlednit polaritu rozpouštědla.
- Nepochární organické látky – extrahují se nepolárními (hydrofilními) rozpouštědly málo mísitelnými s vodou.
- Polární organické látky – je nutné je převést do lépe extrahované formy vedlejšími asociačními reakcemi a disociačními ději nebo jinými chemickými reakcemi, protože vhodné organické rozpouštědlo polárního (lipofilního) charakteru je často mísitelné s vodou, což ztěžuje extrakci.

- Anorganické látky – ionty anorganických látek nepřecházejí do nepolárních rozpouštědel, je tedy nutné je převést chemickou reakcí na nepolární látky – nepolární komplexy[44].

Extrakce

Při extrakci dochází k ustavení rozdělovací rovnováhy mezi fázemi.

Rozdělení látky mezi dvě heterogenní fáze se řídí Gibbsovým zákonem fází. Rozdělovací rovnováha je kvantitativně popsána distribuční konstantou a rozdělovacím poměrem [44].

Některé parametry důležité pro extrakci:

- volba vhodného rozpouštědla,
- minimální mísitelnost použitých fází,
- rychlost ustavení rozdělovací rovnováhy,
- cena,
- čistota.

Izolace stanovené látky z organické fáze

Případná izolace, reextrakce či odpaření rozpouštědla se provádí v případě, kdy nelze stanovit oddělené látky přímo v organické fázi.

Nastane-li tato situace, látky jsou převedeny do vodné fáze odpařením těkavého organického rozpouštědla a následně provedena reextrakce (přidáním minerálních kyselin) [44].

2.2.3. Extrakce kapaliny kapalinou

Tento typ extrakce stále patří mezi důležité separační metody, protože umožňuje rychlé, jednoduché a selektivní dělení různých látek v téměř neomezených koncentracích [36].

Základním pravidlem pro účinnou extrakci je najít dvě kapaliny různé polarity, které spolu nereagují. Současně musí platit, že rozpustnost extrahované látky v kapalině, z níž ji chceme extrahovat, je o hodně menší, než v kapalině, do které ji chceme převést. Ve většině případů se převádí analyt z vodného roztoku do organického rozpouštědla, které se s ním nemísí, takže se vytvoří dvě zřetelně ohraničené vrstvy [36].

Samotný proces se provádí buď manuálně, vytřepáváním v dělicí nálevce nebo kontinuálně v extraktoru. Extrakce analytů z vodných roztoků je důležitou základní operací v laboratořích organické chemie a využití nachází při stanovení netěkavých organických látek a těžkých kovů.

Tyto je předtím nutné převést na cheláty, jinak by extrakce neproběhla. Vzhledem k intenzivnímu zbarvení některých komplexů kovů je výhodné následné spektrometrické stanovení [36].

2.3. Optické metody

Společným znakem těchto metod je mechanismus založený na interakci hmoty a elektromagnetického záření. Dále lze tyto metody dělit na:

- Spektroskopické (atomová emisní nebo absorpční analýza, hmotnostní spektrometrie, rentgenová a ramanova spektrometrie, luminiscenční analýza)
Pro mechanismus těchto metod je typické, že při interakci s elektromagnetickým zářením excitují nebo deaktivují atomy, molekuly, ionty či radikály a hmota se zářením si vyměňují energii, proto jsou spojeny s absorpcí nebo emisí elektromagnetického záření.
- Nespektroskopické (refraktometrie, interferometrie, polarimetrie)
Při průchodu záření vzorkem dochází pouze ke změnám jeho určitých vlastností (rychlost, rovina polarizace) [46].

Absorpce a emise

Při absorpci světelného (elektromagnetického) záření nastává interakce elektrické složky světla s elektrickým polem molekuly. To je vytvářeno pohybujícími se elektrony kolem jednotlivých jader atomů. Elektrony se pohybují v orbitalech, jejichž energie jsou kvantovány. Jestliže elektrony zaujmají nejnižší energetické stavy, říkáme, že jsou v základním stavu. Podmínkou absorpce světelného záření je existence dalších kvantových stavů molekuly, kterým říkáme excitované stavy. Absorbuje-li molekula světelné záření, zaujmou elektrony vyšší energetické hladiny a dostanou se tak do excitovaného stavu [46].

Při emisi dochází nejprve k excitaci atomů nebo molekul na vyšší energetickou hladinu. Poté se molekuly nebo atomy vrací do základního stavu a při tom dochází k emisi záření. Ozáříme-li vzorek světelným pulsem, vyzáření se děje po různě dlouhou dobu. Luminiscence s krátkým dosvitem je označována jako fluorescence (menší než 10^{-5} s), luminiscence s dlouhým dosvitem jako fosforescence (větší než 10^{-4} s) [46].

Při absorpci záření molekula přejde na některou vibrační hladinu excitovaného stavu. Jedná se o velmi rychlý proces, trvající řádově 10^{-14} – 10^{-15} s. Molekuly v excitovaném stavu se přebytku energie rychle zbavují a přecházejí do základního vibračního stavu daného elektronového stavu, a to nezářivými přechody (nazývané vibrační relaxace) [46].

2.3.1. Spektrofotometrie

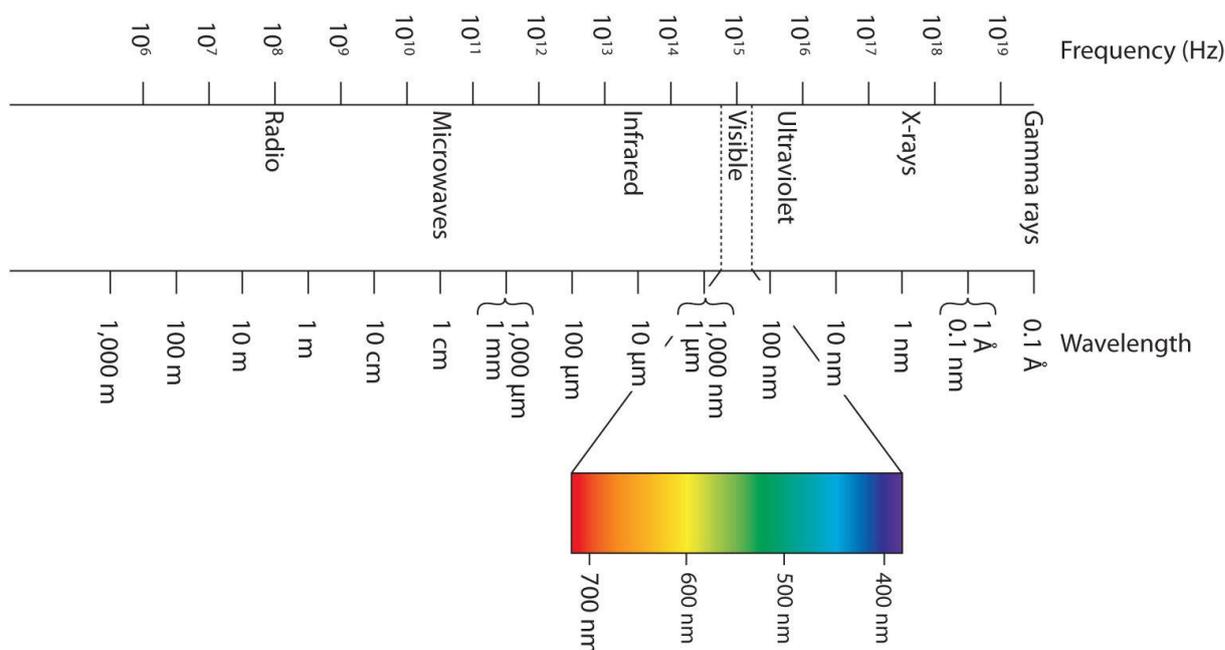
V současné době považujeme molekulovou absorpční spektrální analýzu za jednu z nejvyužívanějších metod pro stanovení látek v roztocích, zejména díky její rychlosti, experimentální nenáročnosti, přesnosti a citlivosti [47].

2.3.1.1. Princip UV-VIS – spektrofotometrie

Molekulová absorpční spektrometrie je metoda založená na měření a interpretaci elektronových spekter molekul látek, které absorbují elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 200 až 800 nm, viz Obrázek 3. Tato analytická metoda je vhodná jak ke kvalitativní, tak ke kvantitativní analýze [26].

Látky, které absorbují záření s vlnovou délkou menší než 380 nm (UV oblast) se jeví oku jako bezbarvé. Látky absorbující z bílého slunečního záření vlnové délky v rozsahu 380–770 nm se jeví jako barevné [26].

Electromagnetic Spectrum



Obrázek 3: Elektromagnetické spektrum [48]

Pokud na vzorek v kyvetě dopadá monochromatické záření, viz Obrázek 4, je prošlý zářivý tok ochuzen o odražené, rozptýlené a absorbované záření. Při předpokladu, že rozhodující část úbytku připadá na absorpci, je relativní část prošlého záření tzv. transmittance T (Vztah 3) určena poměrem prošlého zářivého toku I a dopadajícího zářivého toku I_0 , viz Obrázek 4.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3)$$

Transmittance (propustnost) nezávisí na velikosti dopadajícího zářivého toku. Pokud je absorpce nulová, je transmittance rovna jedné. Dekadický logaritmus převrácené hodnoty propustnosti se nazývá absorbance A (vztah 4):

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (4)$$

Kvantitativní vyhodnocení je založeno na Lambert-Beerově zákoně, který vyjadřuje vzájemný vztah mezi tloušťkou absorbující vrstvy, koncentrací absorbující složky a vlastní velikostí absorpce, vyjádřenou jako absorbance (vztah 5)

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (5)$$

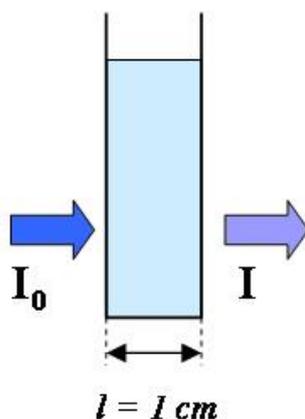
kde:

A ...absorbance

ε ...molární absorpční koeficient [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

c ...koncentrace absorbující složky [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

l ...tloušťka absorbující složky[cm] [26, 49, 50].

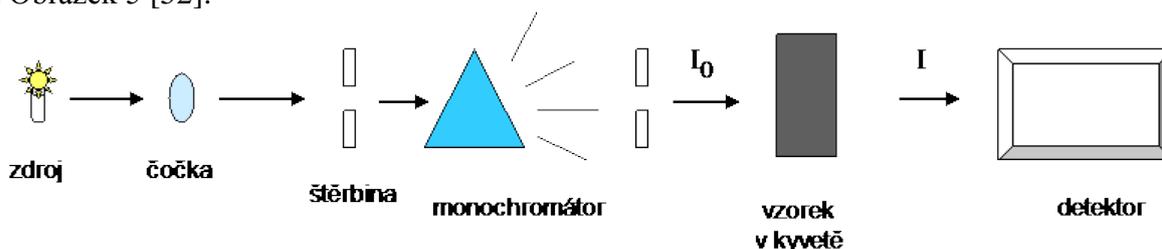


Obrázek 4: Absorpce světla při jeho průchodu vzorkem [51]

2.3.1.2. Spektrofotometr

K měření absorpce elektromagnetického záření v UV-VIS oblasti spektra slouží spektrofotometry, které mohou být konstruovány jako jednopaprskové nebo dvoupaprskové.

U dvoupaprskových spektrofotometrů, je paprsek vycházející z monochromátoru rozdělen na dva paprsky, z nichž jeden prochází kyvetou se vzorkem a druhý kyvetou naplněnou referenčním vzorkem (blank). U jednopaprskového paprsek střídavě prochází oběma kyvetami, viz Obrázek 5 [52].



Obrázek 5: Uspořádání jednopaprskového spektrofotometru [53]

Zdroje světla

- výbojky (vodíková, deuteriová, xenonová) - pro blízkou ultrafialovou (UV) oblast,
- žárovky - žhavená wolframová spirála - pro viditelnou (VIS) a infračervenou (IČ) oblast,
- spektrální lampy (monochromatické záření) - rtuťová výbojka, křemenné halogenové lampy.

Monochromátor

- vstupní štěrbina
- disperzní prvek
- zaostřovací soustava
- výstupní štěrbina

Monochromátory jsou optická zařízení, jimiž se ze spektra mechanicky vymezí jeho určitá část. Disperzním prvkem v monochromátoru je hranol nebo mřížka. Vymezení úzkého pásu monochromatického záření je dáno výstupní štěrbinou. Požadovaná vlnová délka se nastavuje přímým otáčením disperzního prvku. Nejvyšší kvalita monochromatického záření se definuje jako "efektivní spektrální šířka pásu".

Možnost plynulé změny vymezení monochromatického záření je využívána pro snímání spekter. Přístroje tohoto typu jsou nazývány spektrofotometry.

Kyvety

Pro fotometrická měření se používají kyvety skleněné a plastové (pro viditelnou oblast spektra) nebo křemenné pro měření v ultrafialové oblasti. Tloušťka kyvety bývá obvykle 1 cm (při manuálním měření, analyzátory s fotometrickou detekcí používají kyvety menších rozměrů), běžné je i používání průtokových kyvet a průtokových cel [54].

2.3.1.3. Fotometrická detekce

Fotometrická detekce je založena nejčastěji na fotoelektrickém efektu, kdy energie záření se přeměňuje na měřitelnou elektrickou energii [55, 57].

Fotoelektrický jev – neboli Fotoefekt je fyzikální jev, při němž jsou elektrony uvolňovány (vyzařovány, emitovány) z látky (nejčastěji z kovu) v důsledku absorpce elektromagnetického záření (např. rentgenové záření nebo viditelného světla) látkou. Emitované elektrony jsou pak označovány jako fotoelektrony a jejich uvolňování se označuje jako fotoelektrická emise (fotoemise).

Vnější fotoelektrický jev – je emise elektronů z pevných látek a kapalin a je vyvolána absorpcí záření v

Vnitřní fotoelektrický jev – je změna populace elektronových energetických hladin v pevné látce – dochází k ní po absorpci optického záření (přírůstek počtu uvolňovaných elektronů)

Je známo několik typů fotoelektrických detektorů:

Fotovodivostní detektor

Funguje na principu zvětšení vodivosti materiálu účinkem optického záření (v důsledku vnitřního fotoelektrického jevu).

Fotokatoda

Je základem vakuové fotodiody. Fotokatoda je tvořena tenkou vrstvou materiálu. Dopadající záření uvolňuje fotoelektron z katody do vakua (založeno na vnějším fotoelektrickém jevu).

Fotonásobič

Je využíván k detekci velmi slabých signálů.

Scintilátor spolu s fotokatodou přemění dopadající foton na elektron, který je urychlován napětím mezi diodami a vyvolává tak na nich sekundární emisi elektronů. Po sérii zesílení dopadají elektrony na anodu.

Vakuová dioda

Zařízení se skládá z fotokatody a anody. Elektrony uvolněné zářením z fotokatody jsou urychlovány přiloženým napětím.

Polovodičová fotodioda

Tento detektor využívá vnitřní fotoelektrický jev a jednosměrnou vodivost na PN přechodu polovodičové diody. Působením optického záření vznikají v PN přechodu volné nosiče. Proud v závěrném směru je úměrný intenzitě dopadajícího záření.

Schottkyho fotodioda

Je využívána k měření slabých a krátkých signálů. U této diody je využíván přechod kov-polovodič, který má podobné vlastnosti jako přechod u PN u polovodičů.

Lavinový detektor

Jedná se o polovodičovou součástku, která využívá vysokého elektrického pole k urychlení volných nábojů na dostatečnou energii k ionizaci atomů v polovodiči a k zesílení fotoproudu. Používá se k měření krátkých a slabých signálů.

Detektor s diodovým polem

Jeden detektor je nahrazen polem miniaturních polovodičových diod. Záření všech vlnových délek je po průchodu vzorkem rozloženo monochromátorem a dopadá na diodové pole, kde je detekováno všemi fotodiodami současně [47, 55, 56].

CCD

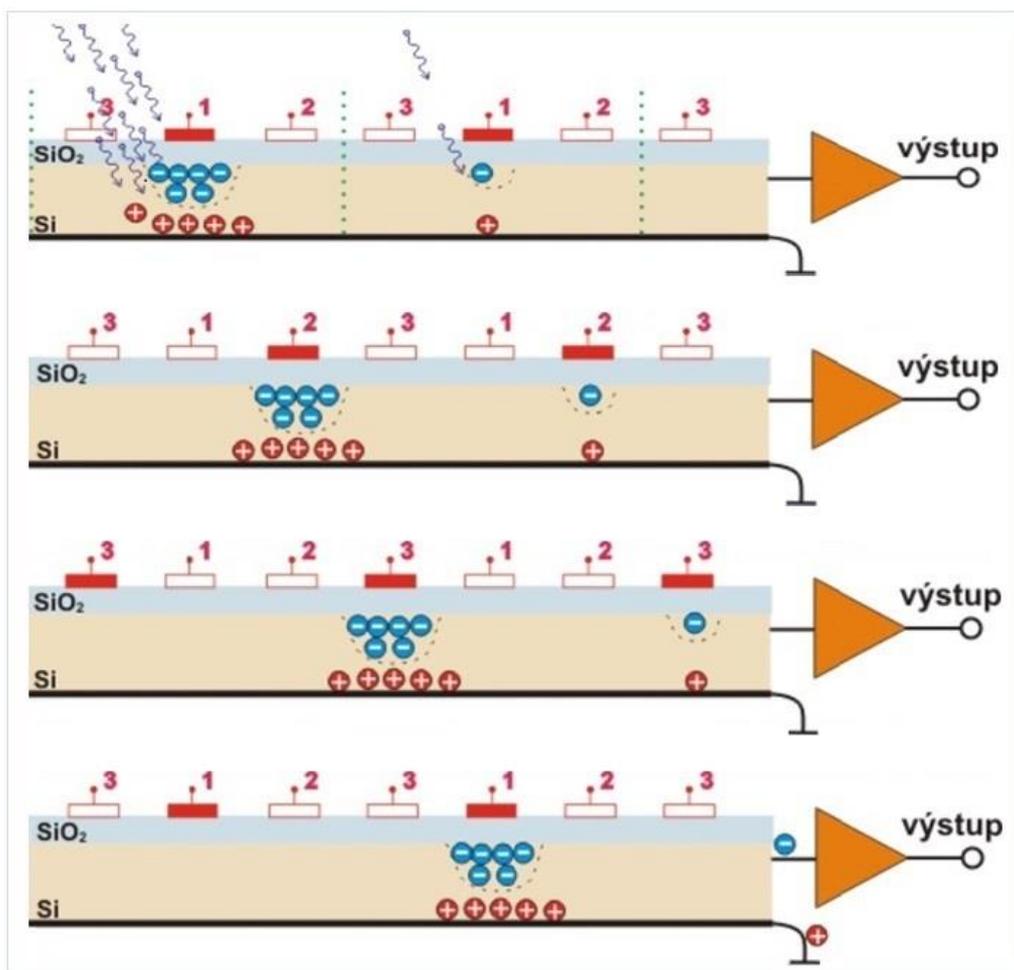
Z anglického názvu technologie Charge Coupled Device neboli nábojově vázané prvky. Tento typ detektoru byl využíván ve spektrofotometru při měření této diplomové práce, proto jeho princip bude vysvětlen podrobněji.

CCD využívá podobně jako všechny ostatní světlo citlivé součástky fyzikálního jevu známého jako fotoefekt. Tento jev spočívá v tom, že částice světla foton při nárazu do atomu dokáže převést některý z jeho elektronů ze základního do tzv. Excitovaného stavu. Odevzdá mu přitom energii E (vztah 6):

$$E = \nu \cdot h \quad (6)$$

kde ν je frekvence fotonu (u viditelného světla v řádu stovek THz) a h je tzv. Planckova konstanta.

Signál v CCD tedy vzniká dopadem světla na fotocitlivé prvky. U CCD je ovšem elektroda od polovodiče izolována tenoučkou vrstvičkou oxidu křemičitého SiO_2 , který se chová jako dokonalý elektrický izolant, takže fotoefektem uvolněné elektrony nemohou být odvedeny pryč [55, 56].



Obrázek 6: Princip funkce CCD detektoru [57]

Na elektrody, označené na Obrázku 6, se přivede kladné napětí a na CCD se nechá působit světlo. Dopadající fotony excitují v polovodiči elektrony, které jsou pak přitahovány ke kladně nabitým elektrodám. Po elektronech zbydou v polovodiči tzv. díry, které vůči svému okolí vykazují kladný náboj a ty jsou naopak přitahovány elektrodou na spodku CCD. Hranice jednotlivých pixelů jsou na obrázku znázorněny svislými tečkovanými čarami. Jelikož na pixel vlevo dopadlo více fotonů, je u jeho elektrody shromážděno více elektronů než u pixelu vpravo.

Po uzavření závěrky se začne na množiny elektrod 1, 2 a 3 přivádět trojfázový hodinový signál. To v praxi znamená, že na elektrodách 2 se začne pozvolna zvyšovat napětí, zatímco na elektrodách 1 se souběžně snižuje. Díky tomu jsou shluky elektronů přitahovány pod elektrody 2. Následně se celý děj opakuje mezi elektrodami 2 a 3, dále mezi 3 a 1 a tak stále dokola. Shluky elektronů z jednotlivých pixelů se tak posouvají přes sousední pixely směrem k výstupnímu zesilovači (na obrázcích vpravo). Tento zesilovač pak zesílí malý proud, odpovídající počtu nacytaných elektronů v jednotlivých pixelech a tento signál je potom vyhodnocen [55, 57].

2.4. Standard a studované interferenty

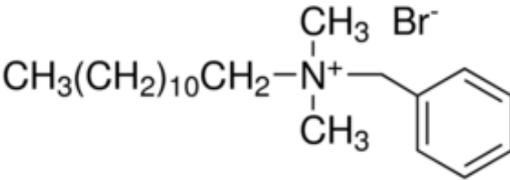
2.4.1. Dodecylsírán sodný

| | |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Systematický název | Dodecylsírán sodný |
| Strukturní vzorec | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{ONa}$ |
| Sumární vzorec | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ |
| Molekulová hmotnost | $288,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Registrační číslo CAS | 151-21-3 |
| Teplota tání | $204-210^\circ\text{C}$ |

[58]

Dodecylsírán sodný nazývaný též laurylsírán sodný je anionický tenzid. Tenzidy ze skupiny alkylsulfátů se obvykle používají ve směsi sulfátů sodných. Zejména dodecylsírán sodný snižuje povrchové napětí vodných roztoků, proto bývá používán jako emulgátor tuků, smáčedlo, dále v pracích prostředcích a kosmetice, má i farmaceutické využití a vyskytuje se v zubních pastách. Využití má i ve výzkumu proteinové biochemie [59, 60].

2.4.2. Ajatin

| | |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Systematický název | Benzyl(dimethyl)dodecylamonium-bromid (Ajatin) |
| Strukturní vzorec |  |
| Sumární vzorec | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ |
| Molekulová hmotnost | 384,44 g·mol ⁻¹ |
| Registrační číslo CAS | 7281-04-1 |
| Teplota tání | 50-55 °C |

[58]

Benzyl(dimethyl)dodecylamonium-bromid je kationický tenzid na bázi kvartérní ammoniové soli. Účinná látka v 1% roztoku používána jako desinfekční přípravek známá pod komerčním názvem Ajatin, má baktericidní a bakteriostatický účinek. Je toxický při požití, nevykazuje žádný charakter karcinogenu. Při expozici na člověka způsobuje podráždění očí, při vdechování může podráždit sliznice a horní cesty dýchací. Benzyl(dimethyl)dodecylamonium-bromid je velmi dobře biologicky odbouratelný [59, 61].

Ekotoxicita Ajatinu

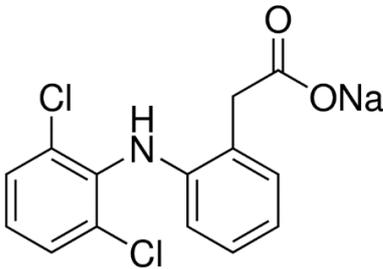
LC₅₀, 96 hod., ryby (*Poecilia reticulata*), 1384,0 mg.l⁻¹

EC₅₀, 48 hod., dafnie (*Daphnia magna Straus*), 3,6 mg.l⁻¹

IC₅₀, 72 hod., řasy (*Scenedesmus subspicatus*), 7,4 mg.l⁻¹ [61].

Ajatin byl vybrán jako zástupce z řady kationických tenzidů. K ověření tvorby komplexu kationických a anionických tenzidů a tím vzniku sloučeniny, která netvoří komplex s methylenovou modří [27, 62].

2.4.3. Diklofenak

| | |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Systematický název | Sodná sůl kyseliny 2-[2-(2,6-dichlorofenylamino)fenyl]octové |
| Strukturní vzorec |  |
| Obchodní název | Diclofenacum natricum |
| Sumární vzorec | $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ |
| Molekulová hmotnost | $318,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Registrační číslo CAS | 15307-79-6 |
| Teplota tání | 284°C |

[58]

Diklofenak je bílý nebo lehce nažloutlý krystalický prášek, který je slabě hygroskopický, mírně rozpustný ve vodě, snadno rozpustný v methanolu, dobře rozpustný v 96% ethanolu, těžce rozpustný v acetonu a prakticky nerozpustný v etheru [63].

Diklofenak patří mezi nesteroidní antiflogistika. Na zvířecím modelu byl prokázán protizánětlivý účinek inhibicí syntézy prostaglandinů. U člověka diklofenak snižuje bolest, zmenšuje otoky a snižuje horečku vzhledem k protizánětlivému působení [64].

Po perorálním podání se diklofenak kompletně absorbuje z gastrointestinálního traktu distálně od žaludku. Přibližně 30 % dávky je vyloučeno v metabolizované formě stolicí. Přibližně 70 % je eliminováno ledvinami jako farmakologicky inaktivní metabolity [64].

Diklofenak byl vybrán z důvodu jeho stanovení stejnou metodou jako anionické tenzidy [65, 66].

2.4.4. Dusičnan sodný

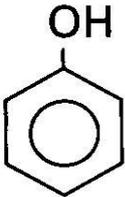
| | |
|-----------------------|---------------------------------------|
| Systematický název | Dusičnan sodný |
| Sumární vzorec | NaNO_3 |
| Molekulová hmotnost | $84.99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Registrační číslo CAS | 7631-99-4 |
| Teplota tání | 306°C |

[58]

Dusičnan sodný je chemická sloučenina, vyskytující se v přírodě v podobě nerostu nitronatritu, který je znám též pod označením chilský ledek nebo nitratinín. Je bezbarvý, bílý nebo lehce zbarvený do žluta nebo také do hněda. Tvoří celistvé agregáty a vyskytuje se i v krystalech romboedrického typu. Je dobře rozpustný ve vodě, proto se vyskytuje především v suchých oblastech. Nitronatrit slouží od začátku 18. stol. jako jediné přírodní dusíkaté hnojivo. Dnes je z více než 90% nahrazený syntetickým ledkem a dalšími dusíkatými hnojivy. Dále se NaNO_3 používá při výrobě skla, na zpracování kovu, nebo kalení oceli [67].

Dusičnan sodný byl vybrán z důvodu uvedení jako možný interferent v odborné literatuře [27, 62].

2.4.5. Fenol

| | |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Systematický název | fenol |
| Strukturní vzorec |  |
| Sumární vzorec | C ₆ H ₆ O |
| Molekulová hmotnost | 94,11 g·mol ⁻¹ |
| Registrační číslo CAS | 108-95-2 |
| Teplota tání | 40,5°C |

[58]

Fenol je pevná bezbarvá krystalická látka s charakteristickým zápachem.

Akutní toxicita: LD50, orálně, potkan (mg.kg⁻¹): 317

Možná nebezpečí při pravděpodobných způsobech expozice na člověka: při požití: popáleniny, nebezpečí perforace jícnu a žaludku; při vdechování: vstřebávání, popáleniny sliznic, kašel, dušnost, poškození; styk s kůží: popáleniny, nebezpečí vstřebávání přes pokožku; styk s očima: popáleniny, nebezpečí oslepnutí. Fenol je snadno biologicky odbouratelný a eliminovatelný

[68].

Byl vybrán z důvodu uvedení jako možný interferent v odborné literatuře [27, 62].

2.4.6. Huminové látky

Jsou přírodní organické látky (NOM–*Natural Organic Matter*). Jedná se o složitou směs aromatických a alifatických uhlovodíkových struktur s mnoha typy funkčních skupin (např. amidové, karboxylové, hydroxylové, ketonické a další funkční skupiny) s různými fyzikálními a chemickými vlastnostmi.

Vzhledem k různorodé struktuře se relativní molekulová hmotnost těchto látek pohybuje v rozmezí několika stovek až desítek tisíců g mol^{-1} . Huminové látky se ve vodě vyskytují jako jednotlivé molekuly nebo jsou vzájemně spojené slabými vazebnými interakcemi do supramolekulárních struktur. Mohou se vyskytovat i jako micelární koloidy.

Rozlišujeme tři skupiny huminových látek, a to huminové kyseliny, fulvokyseliny a huminy.

Huminové kyseliny jsou rozpustné v zásadách, ale nerozpustné v kyselinách, při hodnotě pH 1 se huminové kyseliny z roztoku sráží. Huminové kyseliny obsahují 50–57 % uhlíku, 34–38 % kyslíku, 4–6 % vodíku a také dusík a síru.

Ve většině přírodních vod se při běžných hodnotách pH huminové látky vyskytují jako negativně nabitě, povrchově aktivní makromolekuly. Jejich záporný náboj je dán přítomností funkčních skupin, zejména karboxylových a hydroxylových [69].

Huminové látky byly vybrány ke studiu interference z důvodu jejich zajímavé nedefinované struktury se zápornými skupinami [70].

3. CÍL PRÁCE

Cílem této práce bylo studium vlivu vybraných látek na stanovení anionických tenzidů methylenovou modří dle normy ČSN EN 903 (75 7534). Bylo vybráno 5 látek, u nichž bylo možné předpokládat rušivý vliv na toto stanovení, a to: ajatin, diklofenak, dusičnan sodný, fenol a huminové kyseliny.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Používané přístroje a zařízení

Jednopaprskový UV-VIS spektrofotometr Specord 50 Plus
Analytické váhy Scaltec SPB 31, Germany
pH metr ion Lab 730, WTW Series, WTW, Germany
Běžné laboratorní vybavení
Sušárna

4.2. Software pro zpracování dat

MS Office Excel 2013
MS Office Word 2013
Win ASPEKT PLUS

4.3. Používané chemikálie

Chloroform (Lachema, Česká republika)
Methylenová modř (p.a. Penta, Česká republika)
Kyselina sírová (93% Lachema, Česká republika)
Hydrogenuhličitan sodný(p.a. Lachema, Česká republika)
Bezvodý uhličitan sodný(p.a. Lachema, Česká republika)
Kyselina dusičná (65% Lachema, Česká republika)

4.4. Používaný standard

Dodecylsírán sodný (p.a. Lachema, Česká republika)

4.5. Stanovované interferenty

Benzyldimethyldodecylamonium bromid – Ajatin (p.a., Fluka, Česká republika)
Diklofenak (p.a. Lachema, Česká republika)
Dusičnan sodný(p.a. Lachema, Česká republika)
Fenol (p.a. Lachema, Česká republika)
Huminové kyseliny (ÚFCH, FCH, VUT v Brně)

4.6. Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří

Pro stanovení aniontových tenzidů, dodecylsíránů sodného, byla použita norma ČSN EN 903 (75 7534).

4.7. Oblast využití normy

Norma je použitelná pro analýzu pitné, povrchové a odpadní vody. Je vhodná pro stanovení primární biologické rozložitelnosti tenzidů při pokusech v přirozených nebo syntetických biologických médiích. Dále se používá v laboratorních modelech a čistírnách odpadních vod.

Při analýze odtoků z městských ČOV zahrnuje toto stanovení nejen syntetické, ale do značné míry i anionické povrchově aktivní látky přirozeného původu.

Metoda je použitelná pro koncentrační rozmezí od 0,1 mg·l⁻¹–5,0 mg·l⁻¹. Mez detekce pro roztok standardu v destilované vodě je 0,05 mg·l⁻¹.

4.8. Princip stanovení

Anionické tenzidy tvoří v alkalickém prostředí barevné komplexy s methylenovou modří. Tyto komplexy se extrahují chloroformem a extrakt se následně promývá kyselým roztokem methylenové modří. Rušivé vlivy by měly být odstraněny extrakcí komplexu anionického tenzidu s methylenovou modří z alkalického prostředí s následujícím promýváním extraktu kyselým roztokem methylenové modří. Absorbance separované organické fáze se obvykle měří při vlnové délce $\lambda_{\max} = 650 \text{ nm}$ proti chloroformu. Vyhodnocení se provede podle kalibrační křivky.

4.9. Pracovní postup

Do odměrné baňky se napipetuje potřebný objem roztoku standardu dodecylsírany sodného a interferentu. Obsah baňky je doplněn na 100 ml a následně převeden do dělicí nálevky. Do dělicí nálevky je poté přidáno 5 ml neutrálního roztoku methylenové modří, 10 ml tlumivého roztoku a 15 ml chloroformu. Protřepává se mírně a rovnoměrně převážně v horizontální poloze dvakrát za sekundu po dobu 1 min. Po dokonalém oddělení vrstev se otáčením dělicí nálevky uvolní kapičky chloroformu, které ulpěly na stěnách nálevky. Po 2 minutovém odsazování je chloroformová vrstva vypuštěna do druhé dělicí nálevky, která obsahuje 110 ml vody, a 5 ml roztoku kyselé methylenové modří. Protřepává se jako v předchozím kroku rovnoměrně a nepříliš intenzivně.

Po 2 minutovém odsazování se chloroformová vrstva zfiltruje přes vatou do odměrné baňky o 50 ml. Extrakce alkalického a kyselého roztoku se ještě dvakrát opakuje s dalšími 10 ml chloroformu. Chloroformový extrakt se doplní na 50 ml a změří se jeho absorbance.

4.10. Kalibrační roztoky

Jako standard je použit dodecylsírany sodný.

Kalibrační roztoky se připravují pipetováním pracovního roztoku o koncentraci $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ do 100 ml odměrných baňek. Po extrakci jsou absorpční spektra každého kalibračního roztoku v rozsahu vlnových délek 500–750 nm.

4.11. Rušivé vlivy

Na stanovení dle ČSN mohou mít rušivý vliv sloučeniny obsahující silnou anionickou skupinu a hydrofobní část. Ta může tvořit extrahovatelný iontový asociát s kationtem methylenové modří.

Aktivně mohou reagovat s methylenovou modří např. organické sulfáty a sulfonany, karboxyláty, fenoly a anorganické ionty jako kyanidy, thiokyanany, sulfidy a dusičnany.

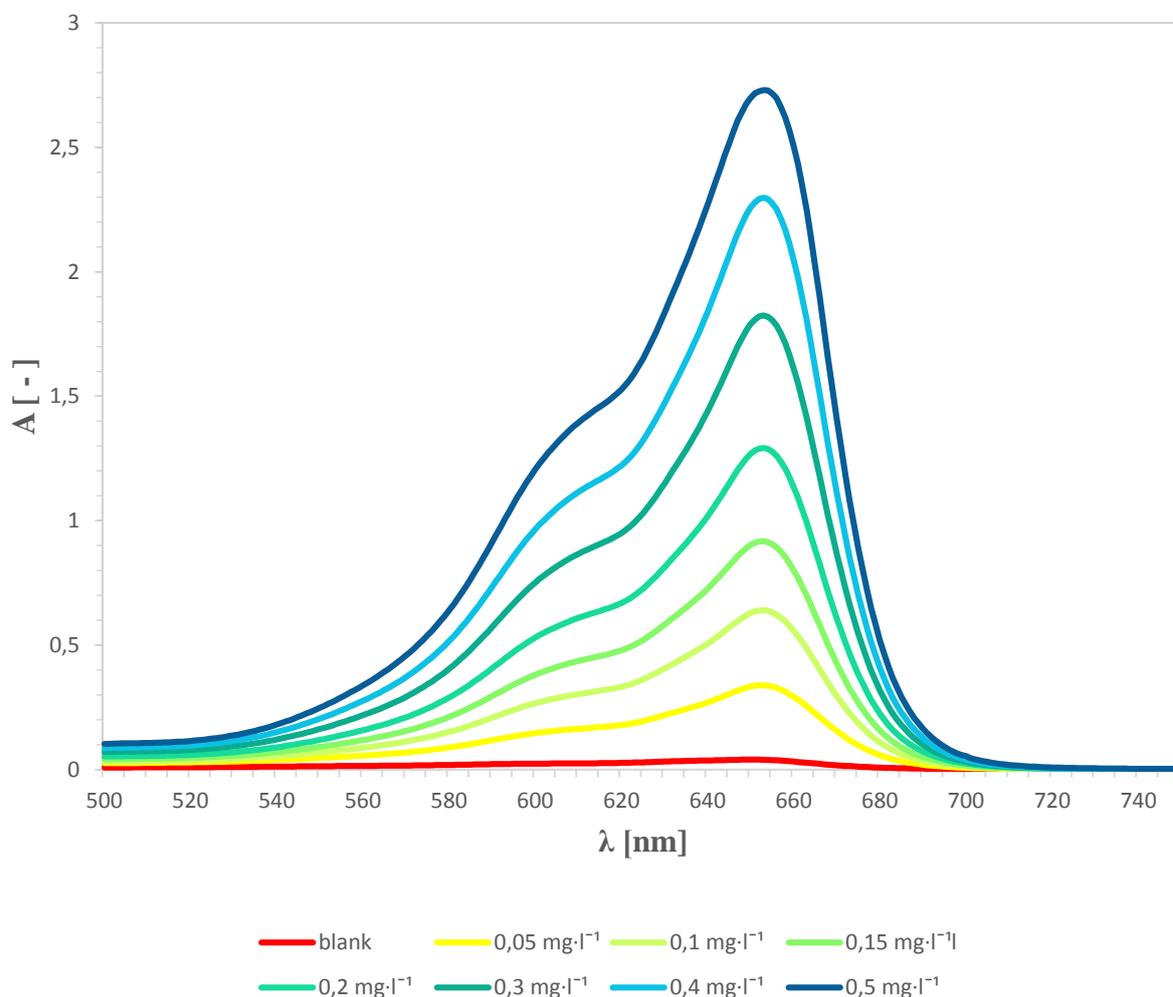
Rušivě nepůsobí běžné součásti splaškových odpadních vod a odtoků z čistíren, včetně amoniakového dusíku, močoviny a konzervačních činidel (formaldehyd a chlorid rtuťnatý).

Všechny přirozeně reagující látky nemohou být odstraněny. Tyto látky jsou souhrnně označovány jako aktivní látky reagující s methylenovou modří (MBAS) [27].

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1. Kalibrační funkce

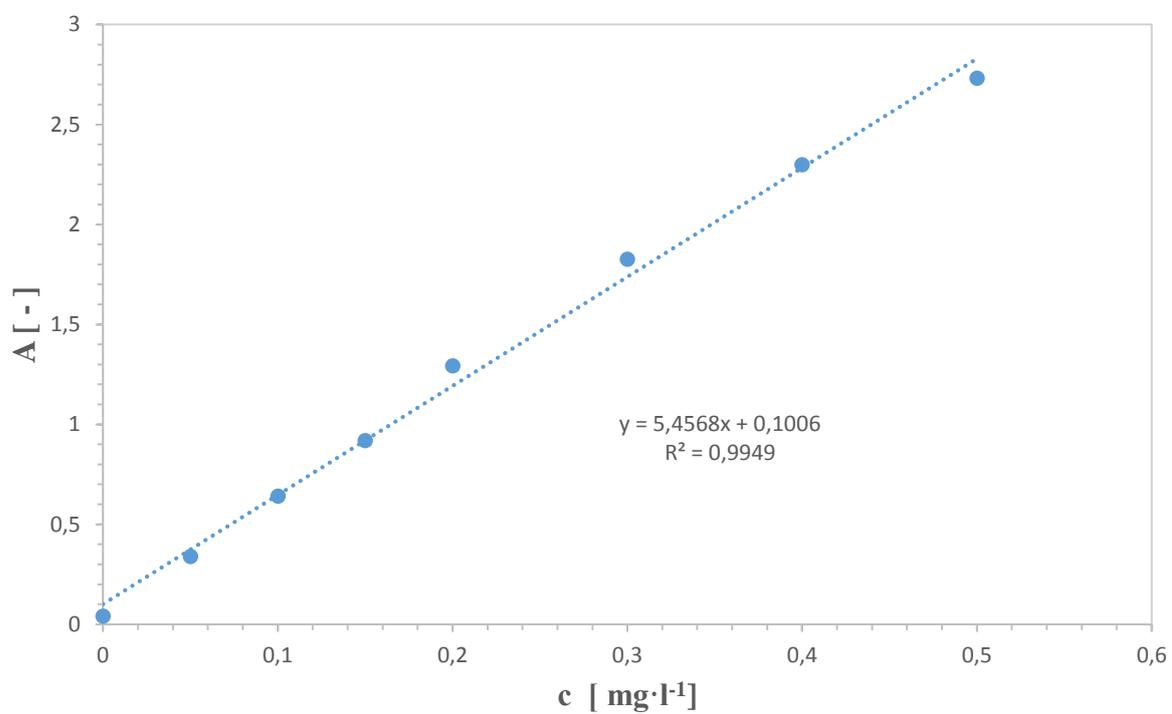
Kalibrační závislost byla sestavena v koncentračním rozsahu 0–0,50 mg.l⁻¹ standardu ze 2 kalibračních řad připravovaných a měřených v rozdílných dnech. V Grafu 1 jsou zobrazena absorpční spektra kalibračních roztoků. Data pro sestavení kalibrační křivky získaná z Grafu 1 pro $\lambda_{\max} = 650$ nm jsou shrnuta v Tabulce 3. Kalibrační závislost je lineární, viz Graf 2, hodnota korelačního koeficientu této závislosti je $R = 0,9974$. Směrnice kalibrační závislosti 5,4568 odpovídá hodnotě absorpčního koeficientu komplexu dodecylsírany sodného a methylenové modři vyjádřené v l mg⁻¹.cm⁻¹. Hodnota molárního absorpčního koeficientu $\epsilon(\lambda_{\max}) = 1,85 \cdot 10^6$ l.mol⁻¹.cm⁻¹.



Graf 1: Absorpční spektra kalibračních roztoků

Tabulka 3: Jednotlivé body kalibrační křivky

| c [mg l ⁻¹] | A ₆₅₀ |
|-------------------------|------------------|
| 0,00 | 0,0396 |
| 0,05 | 0,3389 |
| 0,10 | 0,6402 |
| 0,15 | 0,9177 |
| 0,20 | 1,2925 |
| 0,30 | 1,8245 |
| 0,40 | 2,2980 |
| 0,50 | 2,7301 |



Graf 2: Kalibrační závislost dodecylsíranu sodného

5.2. Studium interference vybraných látek

V první fázi této práce byla proměřena spektra standardní látky – tenzidu dodecylsíranu sodného a sestavena kalibrační křivka.

Pro následující studium vlivu interferentů byly vybrány jen určité koncentrace standardu, k nimž se vždy přidávalo různé množství studované látky tj. interferentu. Byly vybrány dvě nejnižší koncentrace ($0,05$ a $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), a to z důvodu předpokládané pozitivní chyby.

Jen v jednom případě byla použita koncentrace ($0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) protože literární údaje nasvědčovaly tomu, že se bude jednat o negativní chybu.

Koncentrace standardu byla stejná ve všech roztocích každé měřené sady a její hodnota je uvedena vždy v popisku grafu. Jednotlivé koncentrace interferentů jsou rovněž vyjádřeny v legendě grafů. Během měření byl dodržen stejný postup pro všechna stanovení.

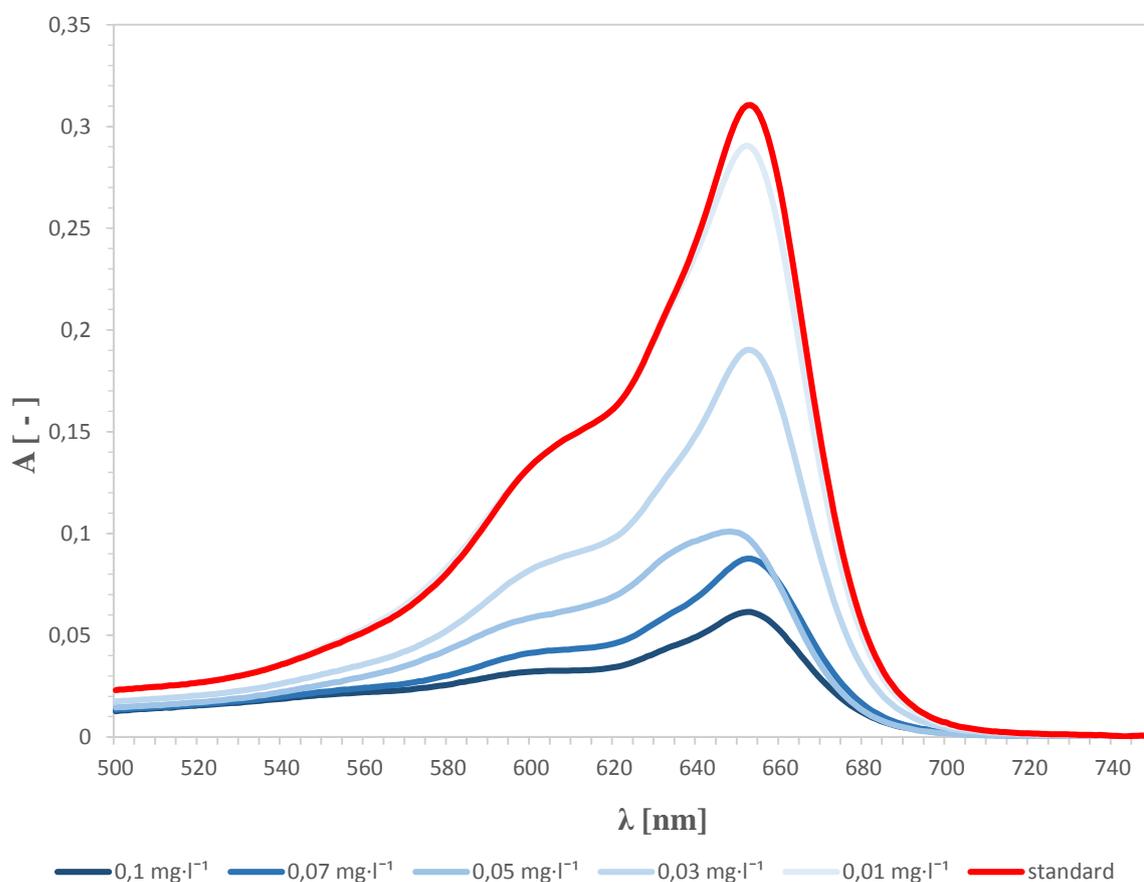
5.3. Vliv ajatinu

První sada měření byla provedena se standardem tj. dodecylsíránem sodným o koncentraci $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a interferentem tj. ajatinem v rozsahu koncentrací $0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ – $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Po vytřepání v neutrální fázi byl pozorovatelný úbytek modrého zbarvení organické fáze, viz Obrázek 7 (Příloha). Intenzita zbarvení již na první pohled slábla s rostoucí koncentrací ajatinu v extraktu. Ajatin se tak stal podezřelý na negativní interferenci. I po ukončení obou extrakčních kroků bylo možné vizuálně pozorovat v extrakčních baňkách snižující se intenzitu modrého zbarvení se zvyšující se koncentrací přidaného ajatinu.

Po proměření jednotlivých spekter bylo patrné, že ajatin ovlivňuje měření nepřímo úměrně, viz Graf 3. S rostoucí koncentrací ajatinu se snižovala naměřená absorbance.

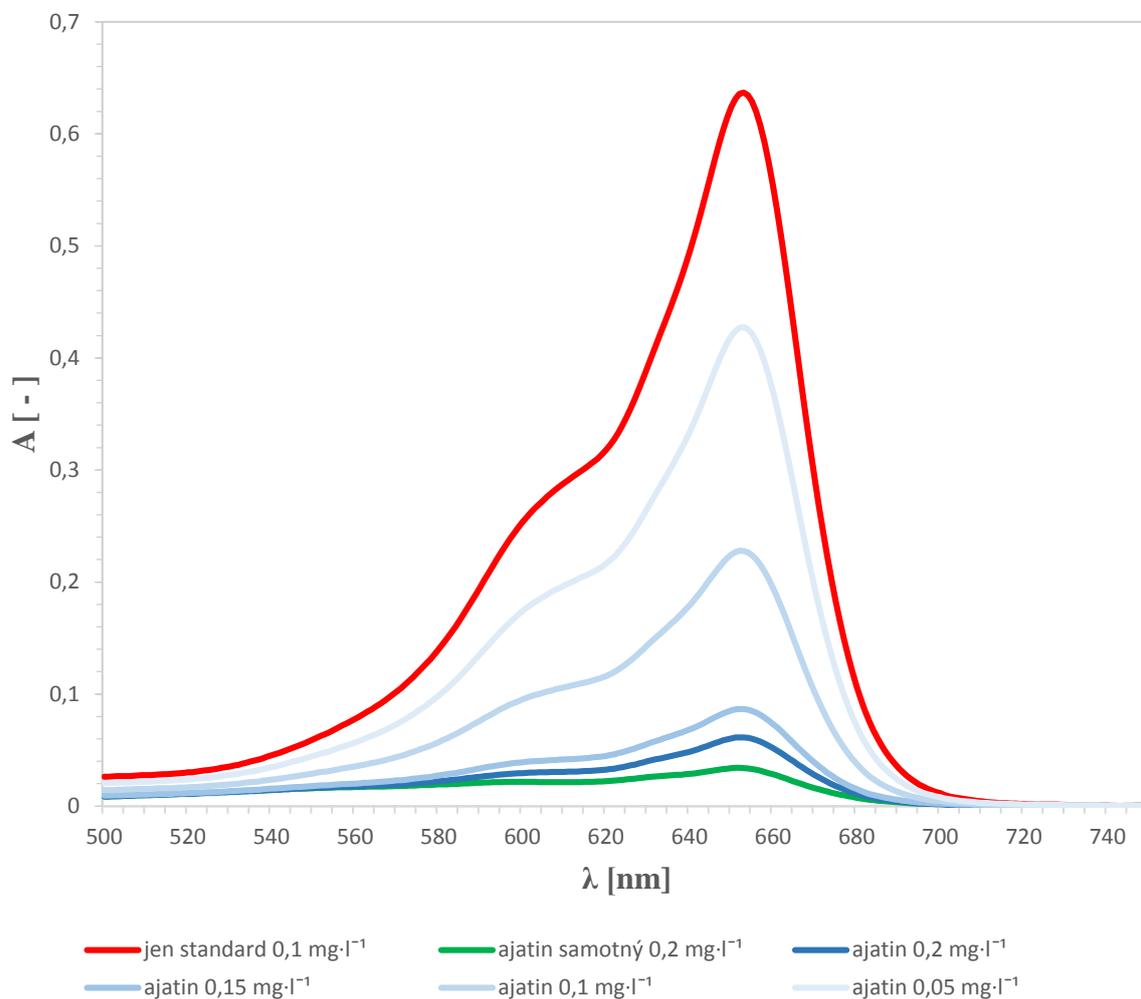
Aby bylo možné prokázat s jistotou vliv ajatinu na stanovení tenzidů, byla provedena ještě další sada měření.



Graf 3: Absorpční spektra ajatinu při nižších koncentracích a tenzidu ($0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

Druhá sada měření byla provedena se standardem o koncentraci $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a interferentem v rozsahu koncentrací $0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ – $0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Zde byl opět pozorován stejný trend jako při prvním měření, tj. se zvyšující se koncentrací ajatinu byla naměřena nižší absorbance, viz Graf 4.



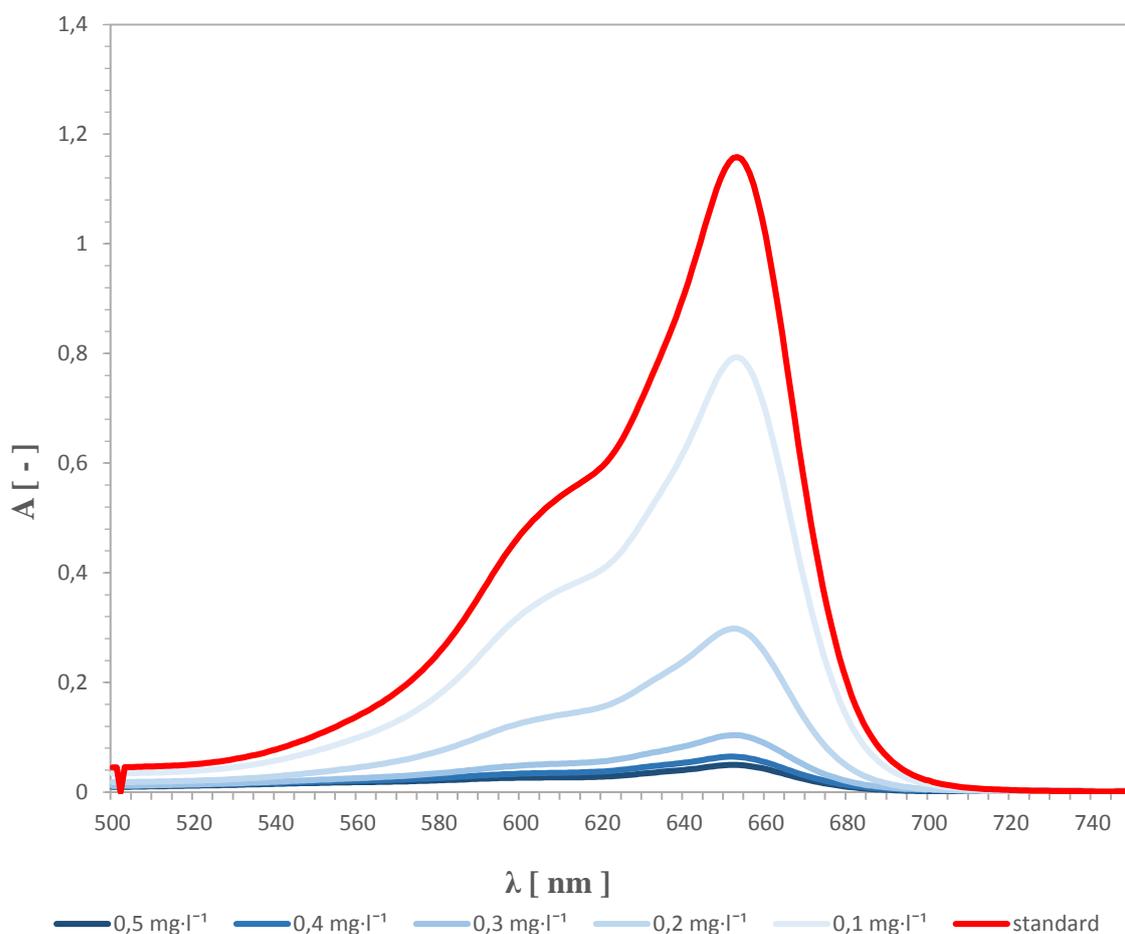
Graf 4: Absorpční spektra ajatinu při vyšších koncentracích a tenzidu ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

Třetí sada měření byla provedena se standardem o koncentraci $0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a interferentem v rozsahu koncentrací $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ – $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

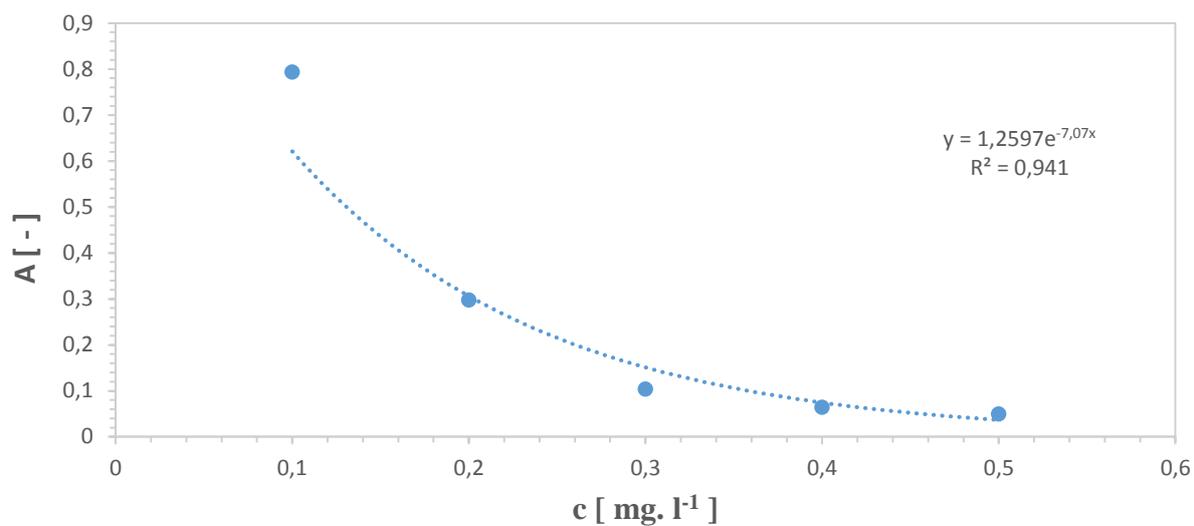
Zde byl opět pozorován stejný vliv přítomnosti ajatinu jako při prvních dvou sadách měření. Se zvyšující se koncentrací ajatinu byla naměřena nižší absorbance, viz Graf 5.

Z bodů jednotlivých absorpčních maxim poslední sady měření byla sestrojena křivka, viz Graf 6. Tato křivka neměla lineární, ale exponenciální tvar. Bylo usouzeno, že to je z důvodu velké koncentrace interferentu, který reagoval se zvoleným standardem a zůstalo tak malé množství aniontů tenzidu, které by mohlo ještě vytvořit komplex s methylenovou modří. Rozdíl v hodnotě mezi posledními dvěma body s vysokými koncentracemi ajatinu je minimální.

Tato měření potvrdila, že pro daný rozsah koncentrací má ajatin skutečně vliv na stanovení anionických tenzidů methylenovou modří a vykazuje negativní interferenci.



Graf 5: Absorpční spektra ajatinu při nejvyšších koncentracích a tenzidu ($0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)



Graf 6: Závislost naměřené absorbance barevného komplexu tenzid-methylenová modř na množství přidaného ajatinu

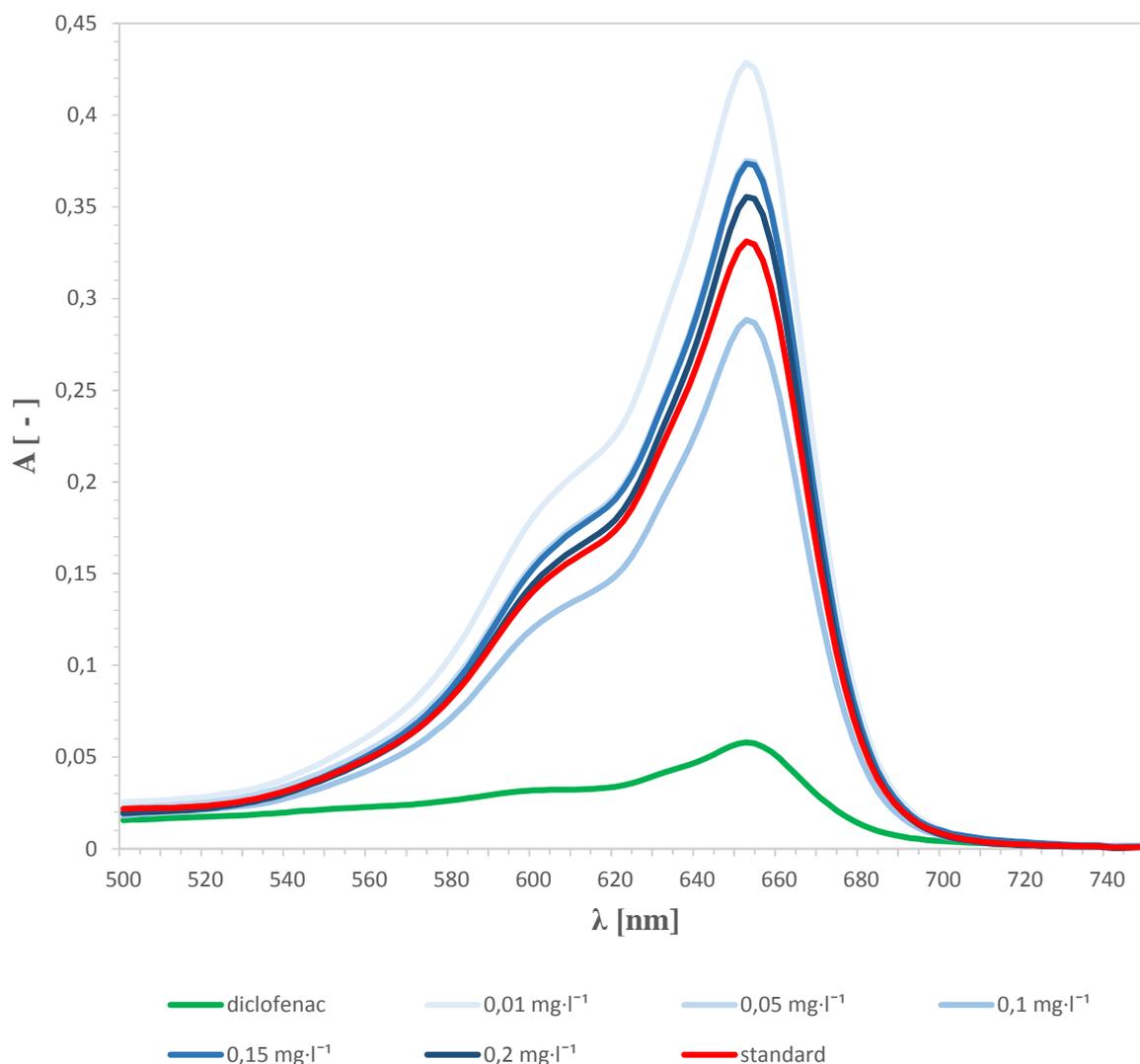
5.4. Vliv diklofenaku

První sada měření byla provedena se standardem tenzidu dodecylsíránem sodným o koncentraci $0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a interferentem tj. diklofenakem v rozsahu jeho koncentrací $0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ – $0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Po vytřepání v neutrální fázi a odsazení bylo možné pozorovat stupňující se intenzitu modrého zbarvení extraktu. Bylo tedy možné předpokládat, že dochází k tvorbě komplexu interferent - methylenová modř. Alespoň po vizuální stránce vše nasvědčovalo tomu, že množství přidaného diklofenaku ovlivňovalo pozitivně vznik komplexu přímo úměrně, viz Obrázek 8 (Příloha). Po vytřepání v kyselé fázi měla usazená organická fáze vizuálně ve všech baňkách stejnou barvu. Druhým krokem bylo proměření spekter jednotlivých extraktů a samotného diklofenaku.

Hodnoty absorpčních maxim náhodně oscilovaly a nebyla zde pozorována žádná závislost, viz Graf 7.

A proto bylo provedeno druhé stanovení s výraznějším koncentračním rozpětím studovaného interferentu.



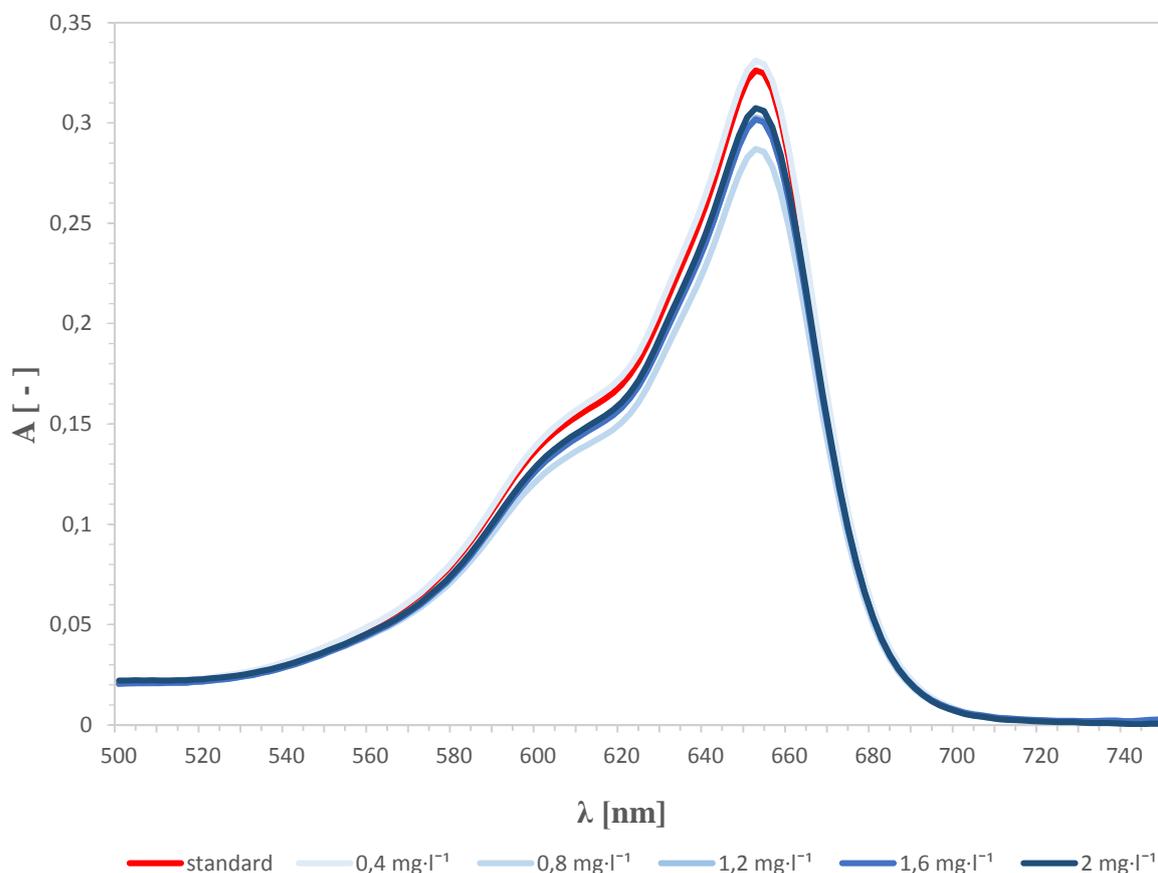
Graf 7: Absorpční spektra diklofenaku při nižších koncentracích a tenzidu ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

Druhá sada měření byla provedena se standardem o koncentraci $0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a interferentem v rozsahu koncentrací $0,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ – $2,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Po vytřepání v neutrální fázi a odsazení bylo možné pozorovat stupňující se intenzitu modrého zbarvení organické fáze. Bylo tedy možné předpokládat, že dochází k tvorbě komplexu interferent - methylenová modrá. Po vytřepání v kyselé fázi měla usazená organická fáze ve všech baňkách stejnou intenzitu modrého zbarvení.

Získaná spektra taktéž nepotvrdila žádnou závislost na přidaném interferentu, viz Graf 8. Hodnoty náhodně oscilovaly jako v předchozí sadě měření. Toto je běžný jev vzhledem k dvoustupňové extrakci.

Lze tedy říci, že za daných podmínek a pro dané koncentrace diklofenaku nebyla prokázána jeho interference při stanovení tenzidů methylenovou modří. Rušení by se mohlo uplatnit v případě jednostupňové extrakce, tzn. bez extrakce kyselou fází.



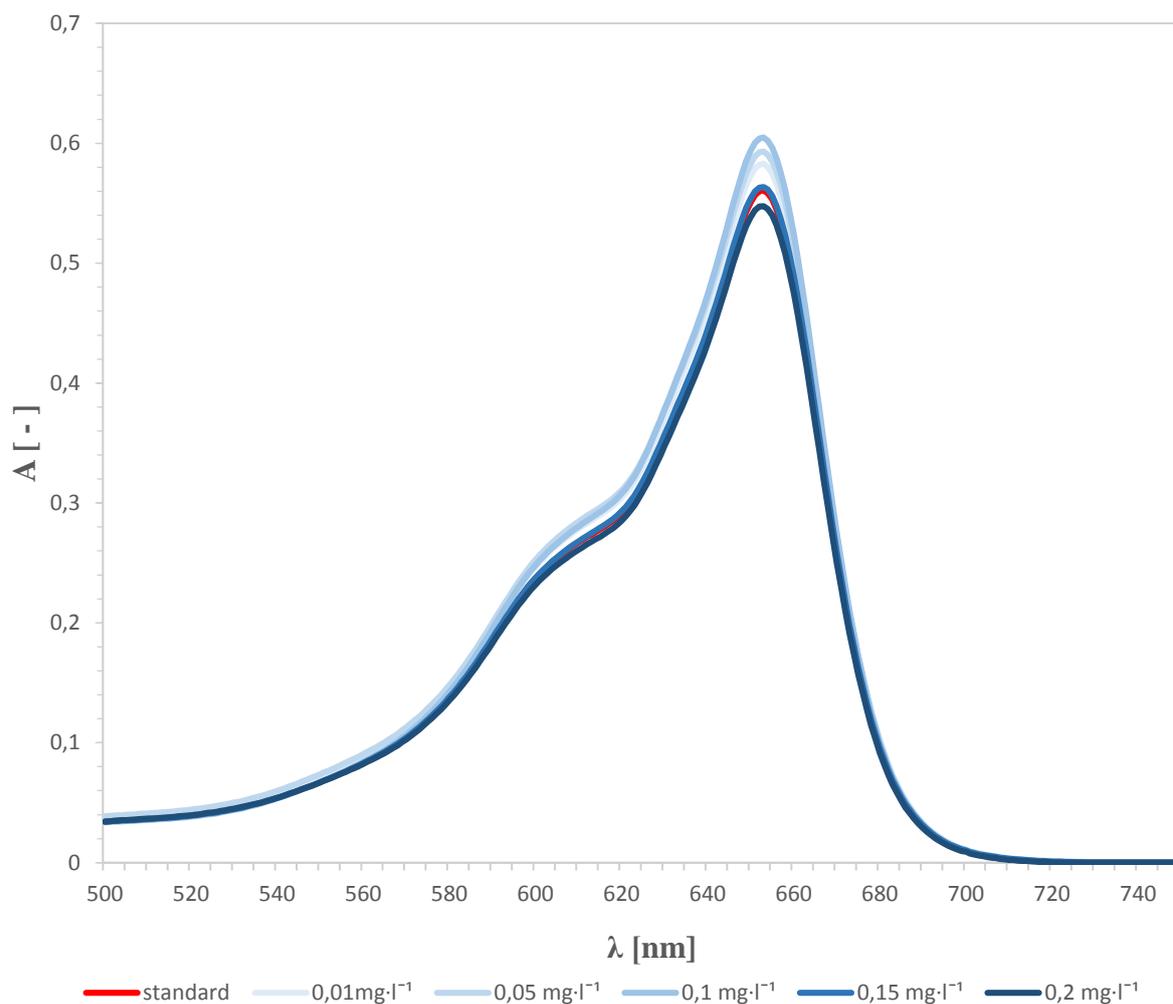
Graf 8: Absorpční spektra diklofenaku při vyšších koncentracích a tenzidu ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

5.5. Vliv dusičnanů

První sada měření byla provedena se standardem tj. dodecylsíránem sodným o koncentraci $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a interferentem tj. dusičnanem sodným v rozsahu koncentrací $0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ - $0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Po první extrakci neutrální fázi nebyly vizuálně patrné žádné rozdíly mezi jednotlivými extrakty. Po druhé extrakci v kyselé fázi taktéž nebylo možné vizuálně pozorovat žádný rozdíl mezi extrakty. Výsledný extrakt měl vždy stejnou barvu pro všechny koncentrace dusičnanů. Po následném proměření spekter, viz Graf 9, bylo zjevné, že není žádná závislost mezi koncentrací přidávaného interferentu tj. dusičnanů a naměřenou absorbancí.

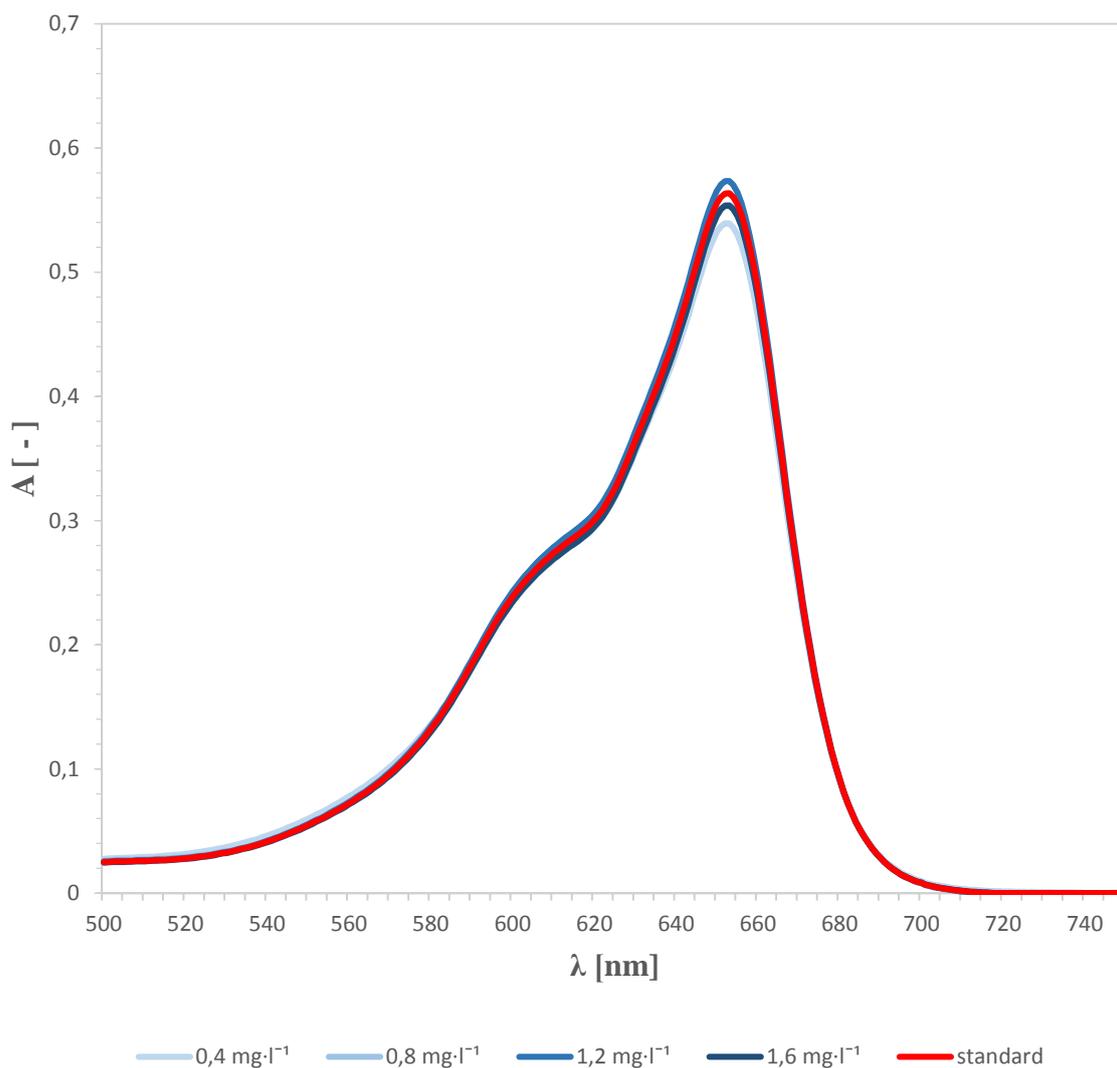
Hodnoty maxim náhodně oscilovaly. Toto je běžný jev vzhledem k nižší přesnosti tohoto stanovení.



Graf 9: Absorpční spektra dusičnanu sodného při nižších koncentracích a tenzidu ($0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

Druhá sada měření byla provedena se standardem o koncentraci $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a interferentem v rozsahu koncentrací $0,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ – $1,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Vizuálně nebylo možné pozorovat žádný rozdíl v barvě mezi jednotlivými extrakty po ukončení první extrakce neutrální fází, ani po ukončení druhé extrakce kyselou fází. Po následném proměření spekter se ukázalo, že hodnoty maxim náhodně oscilují a výrazně se vzájemně neliší, viz Graf 10. Vzhledem k literárním údajům, kde je uvedeno, že dusičnany mají vliv na toto stanovení, byla provedena ještě třetí sada měření s velmi koncentrovanými roztoky dusičnanu sodného.

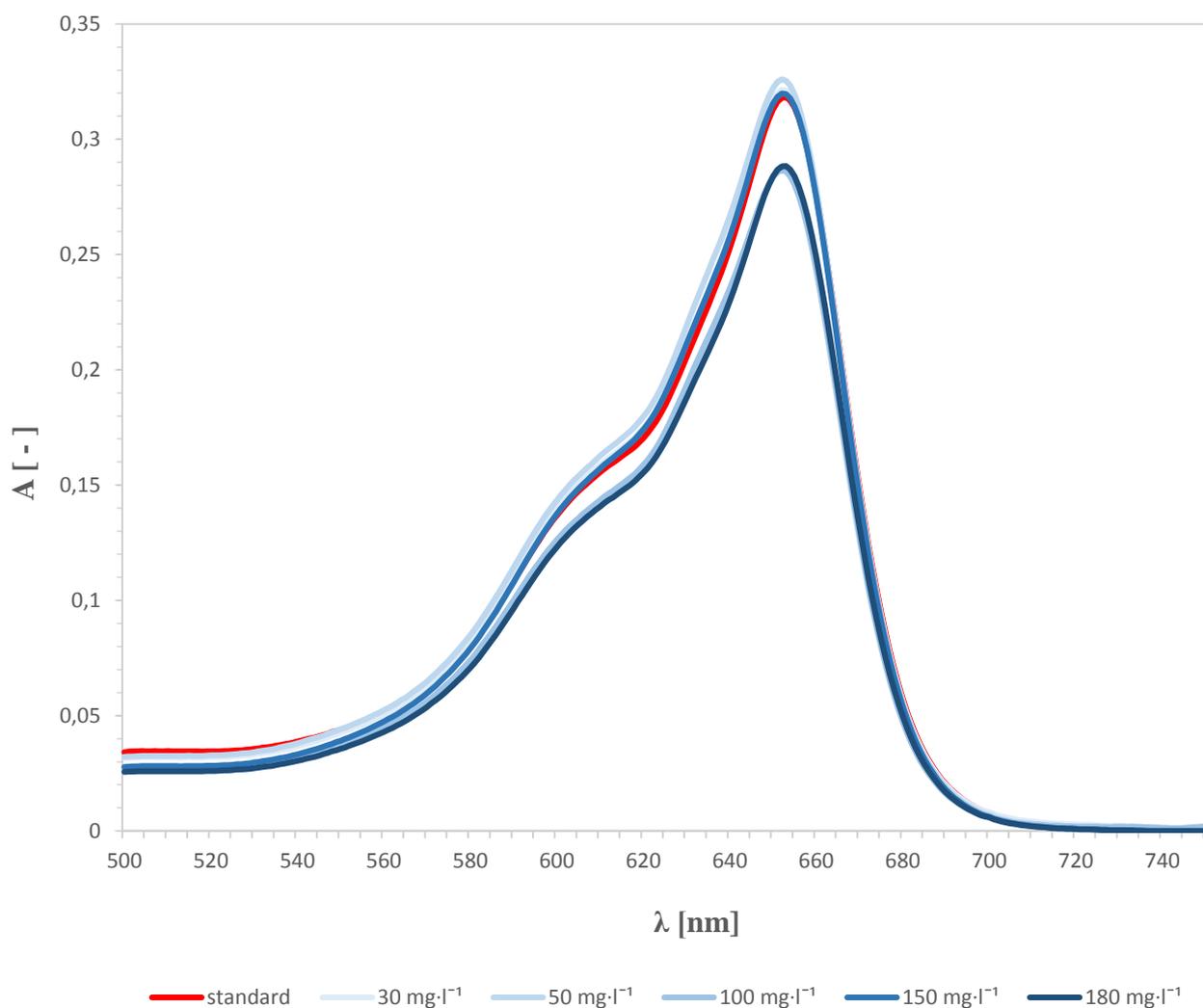


Graf 10: Absorpční spektra dusičnanu sodného při vyšších koncentracích a tenzidu ($0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

Třetí sada měření byla provedena se standardem o koncentraci $0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a interferentem v rozsahu koncentrací $30 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ – $180 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Po změření spekter ani zde nebyla patrná žádná závislost na přidaném interferentu. Hodnoty maxim náhodně oscilovaly a nebyla zde pozorována žádná závislost, viz Graf 11.

Lze tedy říci, že za daných podmínek a pro dané koncentrace dusičnanu sodného nebyla prokázána jeho interference na stanovení tenzidů methylenovou modří.



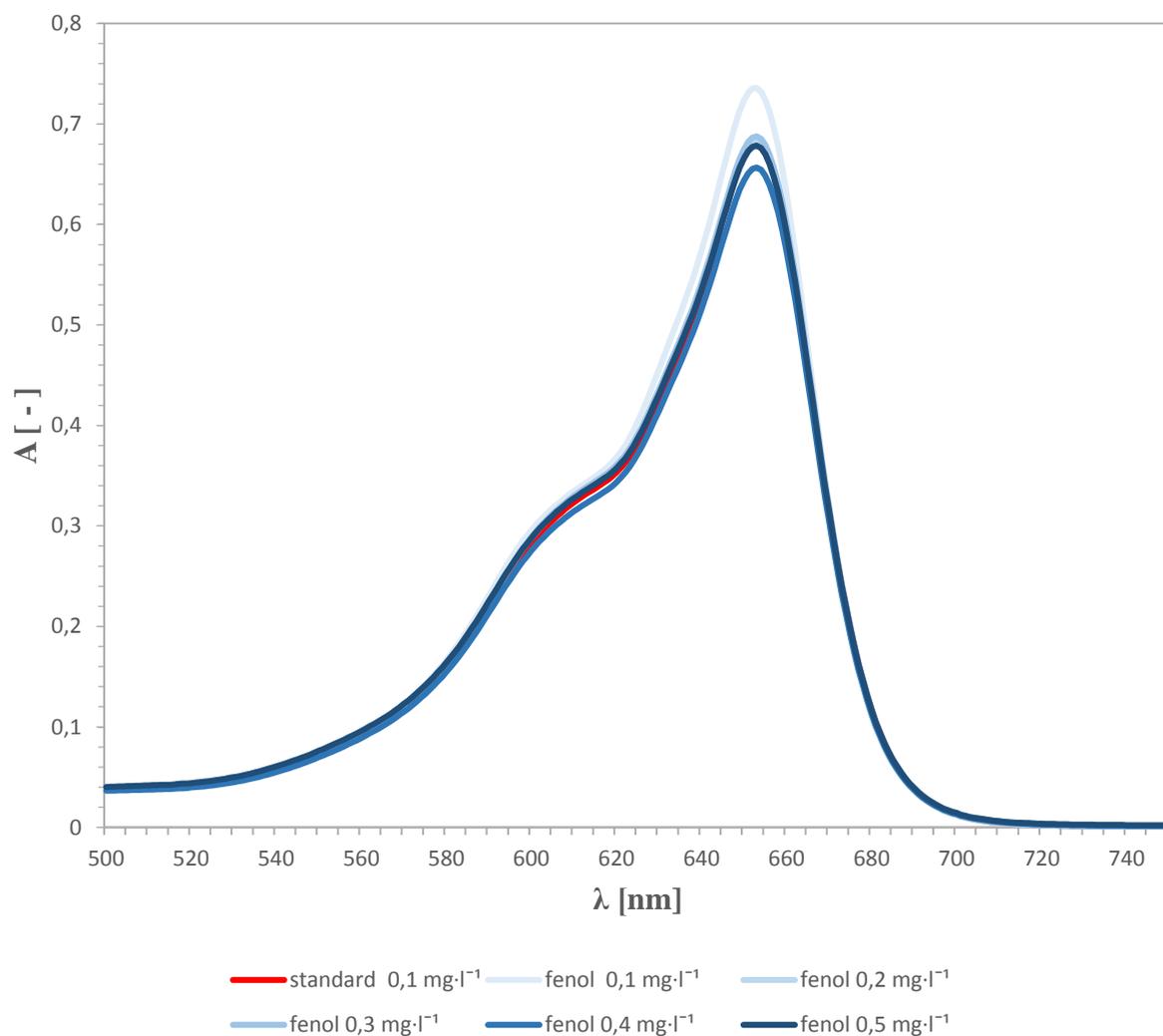
Graf 11: Absorpční spektra dusičnanu sodného při nejvyšších koncentracích a tenzidu ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

5.6. Vliv fenolu

První sada měření byla provedena se standardem tj. dodecylsíránem sodným o koncentraci $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a interferentem tj. fenolem v rozsahu koncentrací $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ – $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Po první extrakci neutrální fázi nebylo možné vizuálně pozorovat žádné odlišnosti mezi jednotlivými extrakty. Po druhé extrakci v kyselé fázi taktéž nebyl vizuálně pozorovatelný žádný rozdíl. Výsledný extrakt měl vždy stejnou barvu pro všechny koncentrace fenolu.

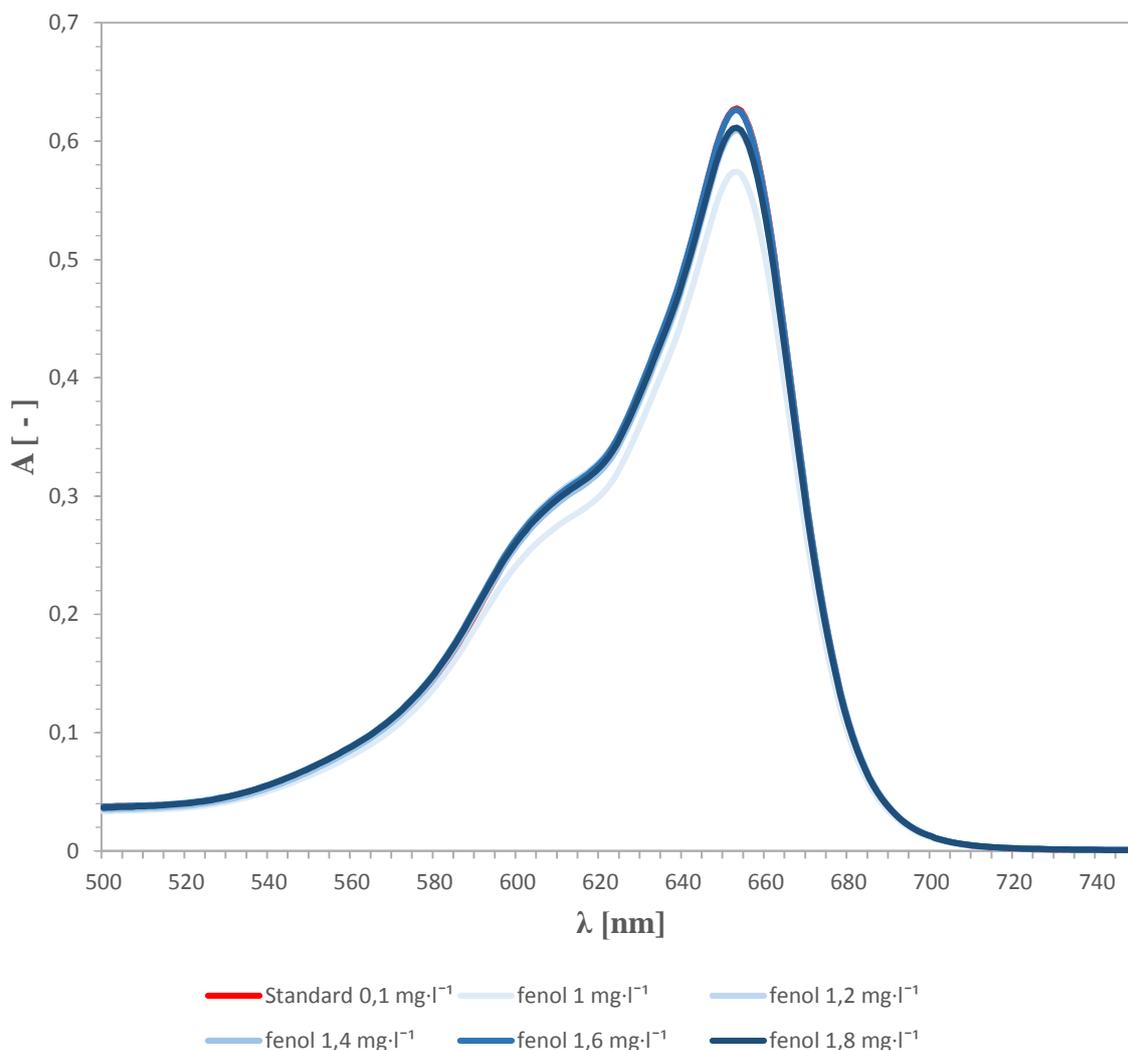
Po následném proměření spekter, viz Graf 12, bylo zjevné, že není žádná závislost mezi koncentrací přidávaného interferentu tj. fenolu a naměřenou absorpencí.



Graf 12: Absorpční spektra fenolu při nižších koncentracích a tenzidu ($0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

Druhá sada měření byla provedena se standardem o koncentraci $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a interferentem v rozsahu koncentrací $1,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ – $1,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Druhé měření bylo provedeno pro vyšší koncentrace fenolu. Vizuálně nebylo možné sledovat žádný rozdíl v barvě mezi jednotlivými extrakty po ukončení první extrakce neutrální fází, ani po ukončení druhé extrakce kyselou fází. Po následném proměření spekter se ukázalo, že hodnoty maxim náhodně oscilují a výrazně se vzájemně neliší, viz Graf 13. Vzhledem k existenci literatury, kde je uvedeno, že fenol má mít vliv na tuto zkoušku, byla provedena ještě třetí sada měření s vyššími koncentracemi fenolu.



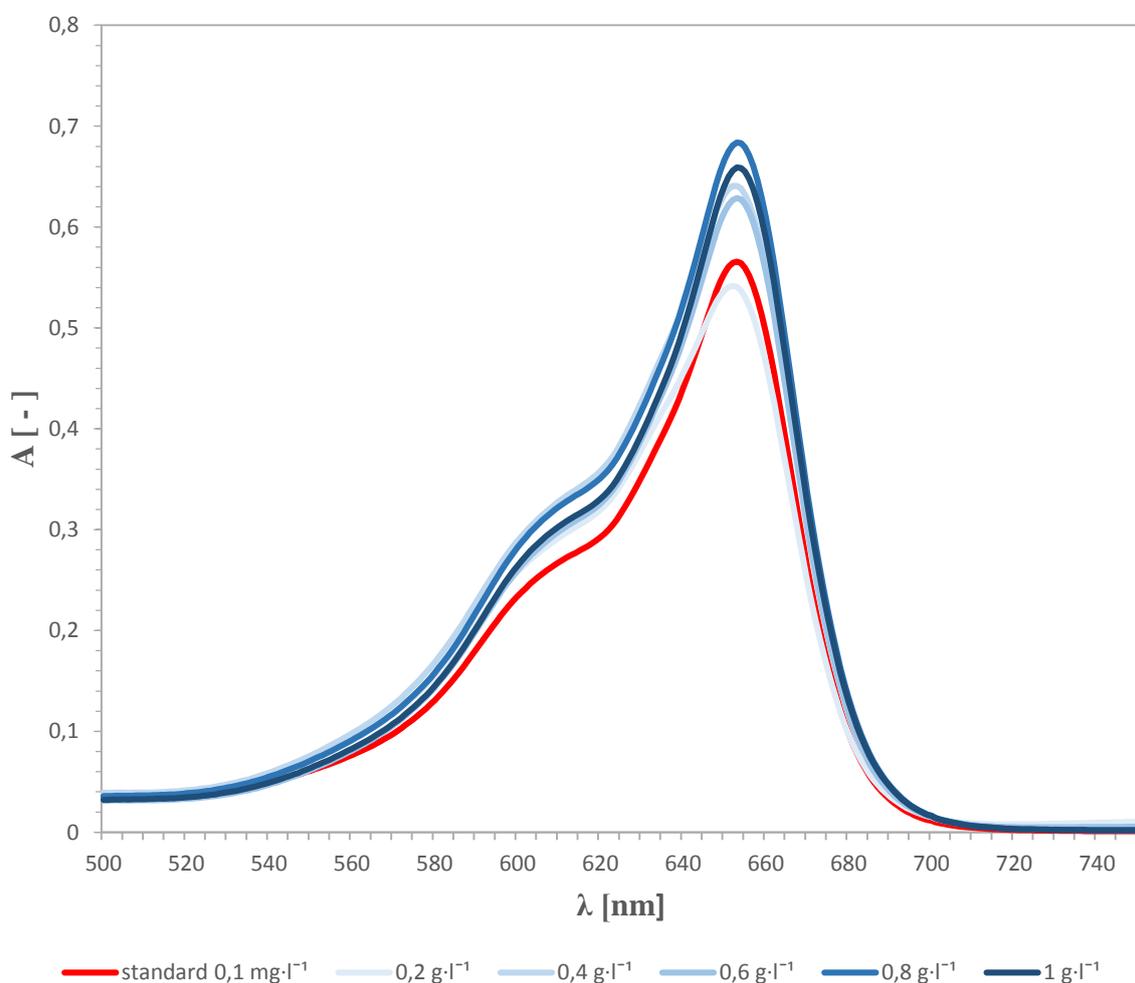
Graf 13: Absorpční spektra fenolu při vyšších koncentracích a tenzidu ($0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

Třetí sada měření byla provedena se standardem o koncentraci $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a interferentem v rozsahu koncentrací $0,2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ – $1,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Po první extrakci neutrální fází bylo možné pozorovat rostoucí intenzitu zbarvení extraktu s rostoucí koncentrací fenolu, viz Obrázek 9. Zároveň bylo možné sledovat úplné vymizení modré barvy v dělicí nálevce po odpuštění extraktu s nejvyšší koncentrací fenolu $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Lze tedy usoudit, že methylenová modř beze zbytku zreagovala, viz Obrázek 10. A tudíž by nemělo smysl provádět další měření s koncentracemi fenolu vyššími než $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Po druhé extrakci kyselou fází měly všechny extrakty opět stejnou barvu.

Přístrojové měření ukázalo, že hodnoty maxim i zde náhodně oscilují ale s poměrně širokým rozptylem, viz Graf 14. Není zde žádná závislost a nelze určit, o jaký typ interference by se mohlo jednat. Možnost interference zde nelze s jistotou vyloučit, ale ani potvrdit.

Lze tedy říci, že za daných podmínek a pro dané koncentrace fenolu nebyl prokázán jeho vliv na stanovení tenzidů methylenovou modří.



Graf 14: Absorpční spektra fenolu při nejvyšších koncentracích a tenzidu ($0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

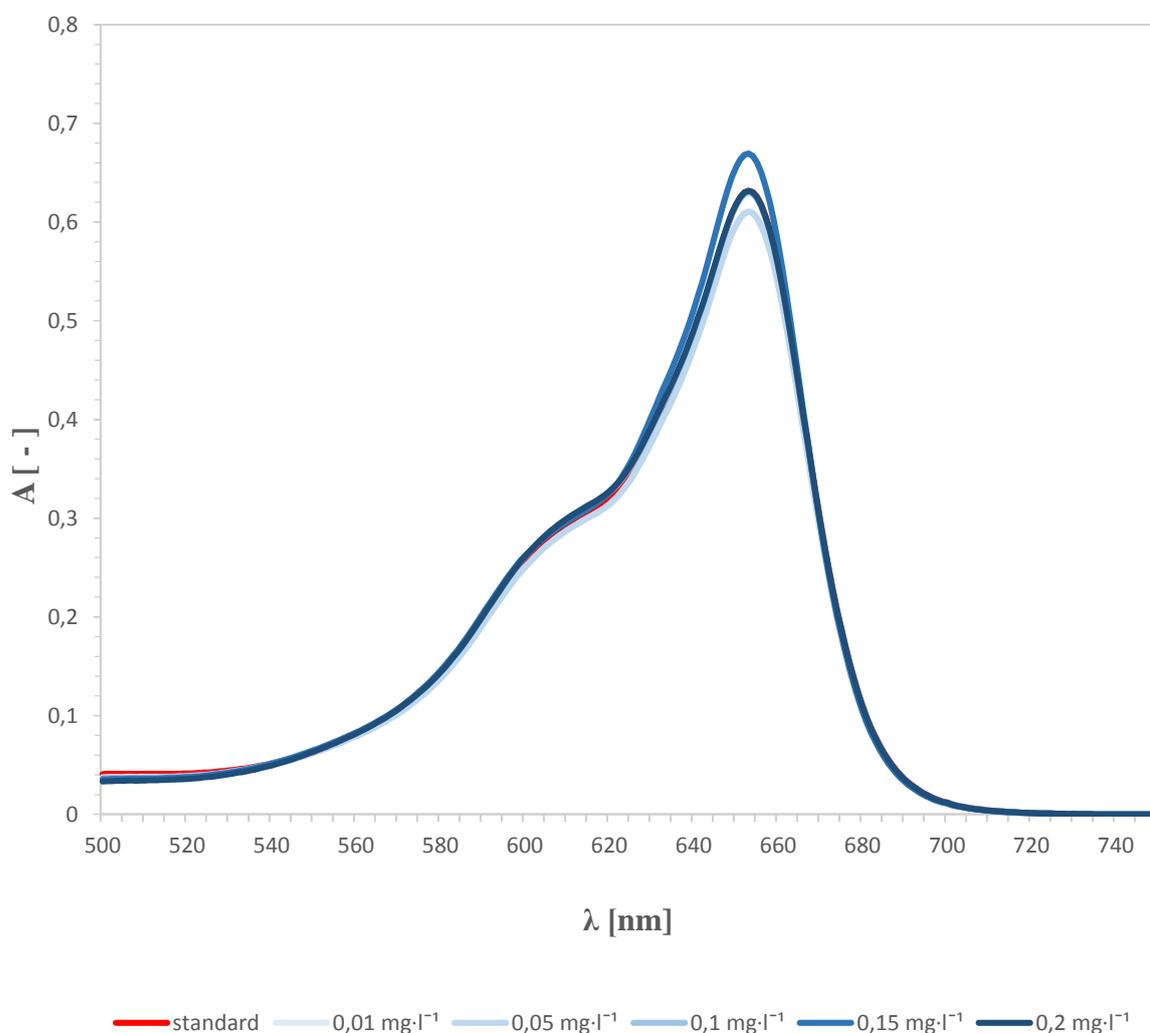
5.7. Vliv huminových kyselin

Směs huminových kyselin o neznámém obsahu huminových látek byla získána z ÚSCH FCH.

První sada měření byla provedena se standardem, tj. dodecylsíránem sodným, o koncentraci $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a interferentem tj. huminovými kyselinami v rozsahu koncentrací $0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ – $0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Po první extrakci neutrální fázi nebylo možné vizuálně pozorovat žádné odlišnosti mezi jednotlivými extrakty. Po druhé extrakci v kyselé fázi taktéž nebyly žádné vizuální rozdíly. Výsledný extrakt měl vždy stejnou barvu pro všechny koncentrace huminových kyselin.

Po následném proměření spekter, viz Graf 15, bylo zjevné, že není žádná závislost mezi koncentrací přidávaného interferentu tj. huminovými kyselinami a naměřenou absorbancí. Druhé měření bylo provedeno s vyššími koncentracemi huminových kyselin.

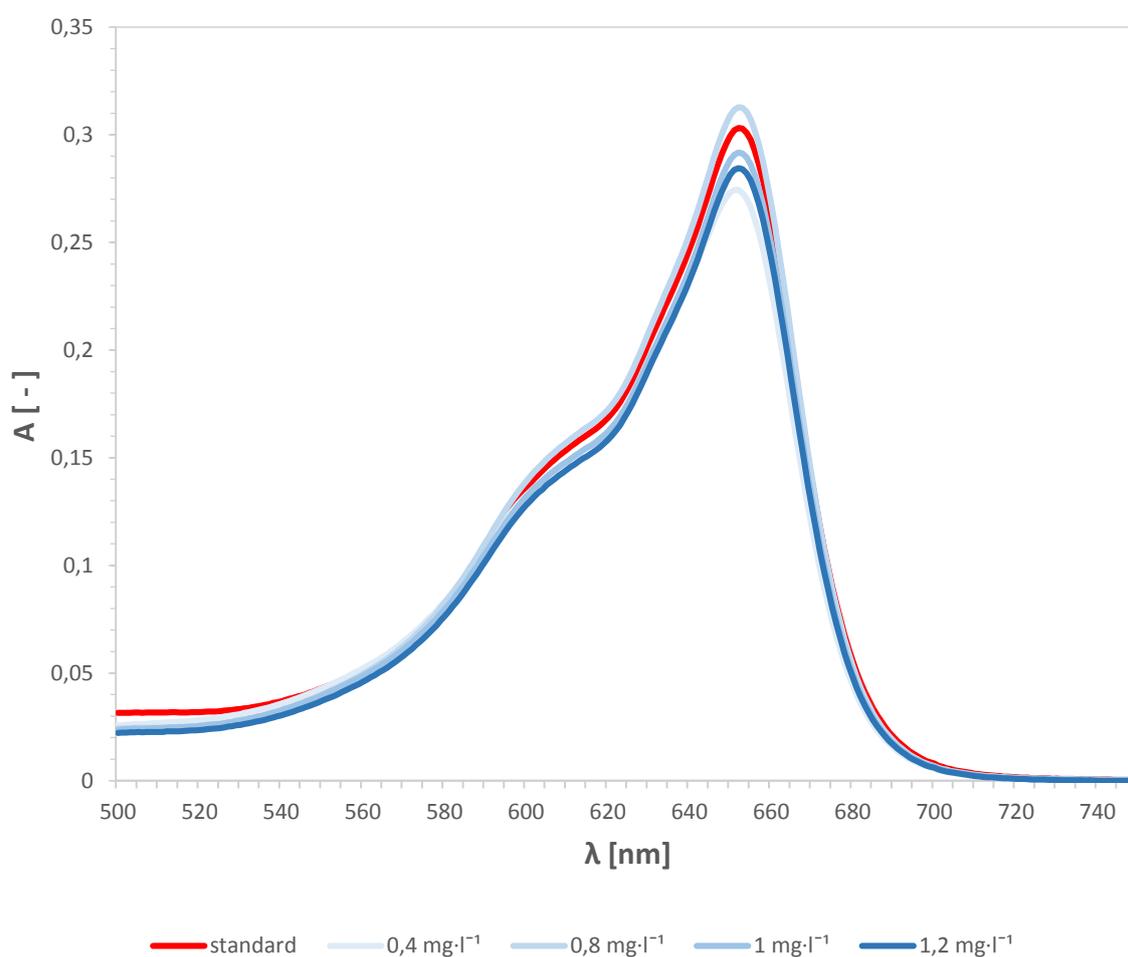


Graf 15: Absorpční spektra huminových kyselin při nižších koncentracích a tenzidu ($0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

Druhá sada měření byla provedena se standardem o koncentraci $0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a interferentem v rozsahu koncentrací $0,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ – $1,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Po první extrakci neutrální fází bylo možné vizuálně pozorovat rostoucí intenzitu zbarvení extraktu s rostoucí koncentrací huminových kyselin. Barva nebyla modrá, ale měla naředlý zákal, viz Obrázek 11 (Příloha). Po druhé extrakci kyselou fází vymizelo modré zbarvení a zůstala jen tmavá sraženina, která byla dokonale zachycena na vatě, viz Obrázek 12 (Příloha) a Obrázek 13 (Příloha) a roztoky v extračních baňkách měly vizuálně shodnou barvu. Po proměření spekter se ukázalo, že rozptyl mezi jednotlivými měřeními je velmi malý, viz Graf 16.

Lze tedy říci, že za daných podmínek a pro dané koncentrace huminových kyselin nebyla prokázána jejich interference při stanovení tenzidů methylenovou modří.



Graf 16: Absorpční spektra huminových kyselin při vyšších koncentracích a tenzidu ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

6. ZÁVĚR

Předložená diplomová práce byla zaměřena na studium vlivu interferentů na stanovení anionických tenzidů methylenovou modří dle normy ČSN EN 903 (75 7534) s využitím jednopaprskového UV-VIS spektrofotometru Specord 50 Plus. Principem tohoto stanovení je tvorba komplexu reakcí methylenové modře s tenzidem. Bylo provedeno studium vlivu vybraných látek, mezi které patřily ajatin, diklofenak, dusičnan sodný, fenol a huminové kyseliny. Jako standard pro toto stanovení byl vybrán dodecylsírán sodný. Jako extrakční činidlo byl použit chloroform.

Práce byla rozdělena na teoretickou a praktickou část. V teoretické části byla zpracována rešerše na téma klasifikace tenzidů a možné metody jejich stanovení. Dále pak teorie extrakce a spektrofotometrie, které byly využity v praktické části při stanovení anionických tenzidů. V poslední kapitole teoretické části byly představeny látky podezřelé z interference a byla zde zdůvodněna jejich volba do této studie.

Cílem praktické části této práce bylo ověřit, zdali vybrané látky mají vliv na toto stanovení.

Pro každou látku, podezřelou z interference, byla provedena sada měření se standardem a přidavkem této látky v různých koncentracích a samotným standardem bez přidavku interferující látky. Během tohoto stanovení byly vizuálně pozorovány rozdíly mezi jednotlivými extrakty v každém kroku měření. Pokud zde bylo možné vizuálně pozorovat rozdíly mezi jednotlivými extrakty, byla pořízena fotografie a tento jev byl diskutován v kapitole Výsledky a diskuze. Nejdůležitějším výstupem pak bylo spektrofotometrické měření absorbancí v rozsahu 500–750 nm a vynesení těchto výsledků do grafů.

Z naměřených výsledků bylo možné prokázat interferenci první stanovované látky, tj. ajatinu, kde měření potvrdila, že pro daný rozsah koncentrací má ajatin skutečně vliv na stanovení anionických tenzidů methylenovou modří a vykazuje negativní interferenci.

V případě diklofenaku, fenolu a huminových kyselin lze říci, že za daných podmínek a pro dané koncentrace těchto látek nebyla prokázána jejich interference při stanovení tenzidů methylenovou modří. Po první extrakci neutrální fázi zde bylo pozorováno stupňující se zbarvení extraktu se zvyšující se koncentrací zkoumané látky. Bylo zde podezření na možnou pozitivní chybu. Po druhé extrakci však vzorky měly shodnou barvu a následné spektrofotometrické měření nepoukazovalo na žádnou závislost mezi koncentrací přidávaných interferentů a naměřenou absorbancí. Rušení by se mohlo uplatnit v případě jednostupňové extrakce, tzn. bez extrakce kyselou fází.

V případě dusičnanu sodného nebyl vizuálně pozorován žádný rozdíl mezi jednotlivými extrakty, a to v žádném kroku měření. Taktéž z naměřených dat nebylo možno usoudit na žádnou závislost mezi naměřenými absorbancemi a koncentrací přidávaného dusičnanu sodného.

Využití UV/VIS spektrofotometrie při stanovení anionických tenzidů se jeví jako metoda relativně jednoduchá. Jednou z nevýhod je časově zdlouhavé manuální provedení dvoustupňové extrakce a vysoká spotřeba rozpouštědla, tj. chloroformu, který je škodlivý pro životní prostředí. Výsledky této práce přinesly uspokojivé zjištění, že navzdory uvedení jako interferenty, nebylo u 4 látek z 5 možné prokázat interferenci v koncentracích, které je možné očekávat v odpadní vodě. Potvrdila se tak účinnost druhé, tzn. kyselé extrakce na potlačení vlivu těchto látek. Tato metoda má tedy oprávněně své místo v analytické praxi.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PITTER, P. *Hydrochemie*. 3. přepr. vyd. Praha: VŠCHT, 1999, 568 s. ISBN 80-708-0340-1
- [2] MILTON, J. R. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Hoboken : John Wiley & Sons, Inc., 2004. ISBN 0-471-47818-0
- [3] BARTOVSKÁ, L. a M. ŠIŠKOVÁ. *Co je co v povrchové a koloidní chemii: výkladový slovník* [online]. 1. Praha: VŠCHT, 2005 [cit. 2015-02-24]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/
- [4] BLAŽEJ, A. et al. *Tenzidy*. Bratislava: Alfa, 1977, 481 s.
- [5] PILCHER, J.: *Technologie základních organických látek, tenzidy, barviva a pigmenty*. 1. vyd. Brno: Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, 1987. 81 s.
- [6] MYERS, D. *Surfactant science and technology*. 3rd ed. Hoboken, N J.: J. Wiley, 2006, 380 p. ISBN 04-716-8024-9.
- [7] KNEPPER, T, D. BARCELÓ a P. VOOGT. *Analysis and fate of surfactants in the aquatic environment*. 1st ed. Boston: Elsevier, 2003, 994 p. Comprehensive analytical chemistry, v. 40. ISBN 04-445-0935-6.
- [8] SALAGER, J. L. *Surfactants types and uses.: Teaching aid in surfactant science & engineering*. [online]. 2002 [cit. 2015-03-05]. Dostupné z: <http://www.scribd.com/doc/28435989/Surfactant-Classification>
- [9] MACHAŇOVÁ, Dagmar. *Předúprava textilií I*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2005, 190 s. ISBN 80-7083-971-6.
- [10] ŠMIDRKAL, J.: Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy* [online]. 1999, roč. 93 [cit 2015-04-01], s. 421-427. Dostupný z www: http://www.chemickelisty.cz/docs/full/1999_07_421-427.pdf.
- [11] KIZLINK, J. 2005. *Technologie chemických látek: chemický průmysl, koroze, konstrukční materiály, technické plyny, anorganické a organické produkty, dřevo, zpracování uhlí, výroba paliv, petrochemie, pesticidy, tenzidy, plasty a kaučuk, různé přísady, katalyzátory, výbušniny, biotechnologie, doprava*. 3. přeprac. a dopl. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 282 s. ISBN 80-214-2913-5.
- [12] SOONTRAVANICH, S., J. A. MUNOZ, J. F. SCAMEHORN, J. H. HARWELL a D. A. SABATINI. Interaction Between an Anionic and an Amphoteric Surfactant. Part I: Monomer–Micelle Equilibrium. *Journal of Surfactants and Detergents* 2008, **11**(4): 251-261. DOI: 10.1007/s11743-008-1080-8.

- [13] ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3rd ed. Hoboken: Wiley Interscience, 2004, 444 s. ISBN 04-714-7818-0.
- [14] SCHRAMM, L L., E. N. STASIUK a D. G. MARANGONI. 2 *Surfactants and their applications. Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)*. 2003, vol. 99: 3-48. DOI: 10.1039/b208499f. ISSN 0260-1826.
- [15] POUCHÝ, J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. 3. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-674-6.
- [16] TRIBOLÓGIA : Odmaštění v galvanotechnice. *Tribotechnika* [online]. 2008 [cit. 2015-05-26]. Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-62014/odmasteni-v-galvanotechnice.html>
- [17] BAREŠ, M.: *Chemie a technologie tensidů a detergentů*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1982. 270 s.
- [18] SCOTT, M. J. a M. N. JONES. 2000. The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*. **1508**(1-2): 235-251. DOI: 10.1016/S0304-4157(00)00013-7. ISSN 00052736. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304415700000137>
- [19] YING, Guang-Guo. *Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment*. Environment International [online] 2006, č. 32, 417 – 431 Dostupné z: www.sciencedirect.com.
- [20] EVROPSKÁ UNIE. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES): o detergentech. 648/2004.
- [21] KUJALOVÁ, H., M. HEJNICOVÁ a V. SÝKORA. Právní předpisy o tensidech a detergentech. *Chemické Listy* [online]. 2011, roč. 105 [cit.2015-04-11], s. 441-451. Dostupný z www: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_06_445-451.pdf
- [22] JANDOVÁ, J. a P. SCHEJBAL. Přehled metod stanovení neiontových tensidů v povrchových a odpadních vodách. *Chemické Listy*. 2001, č. 95, s. 387-391.
- [23] GARAJ, J., BUSTIN, D., HLADKÝ, Z.: *Analytická chemia*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1987. 744 s
- [24] HORÁKOVÁ, M., LISCHKE,P., GRÜNWARD, A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1986. 392 s. ISBN 04-614-86.
- [25] KALAVSKÁ, D. a I. HOLOUBEK. *Analýza vod*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1989, 262 s. Edícia chemické literatury. ISBN 8005000650.

- [26] NĚMCOVÁ, I.; ČERMÁKOVÁ, L.; RYCHLOVSKÝ, P. *Spektrometrické analytické metody*. 2. Praha: Karolinum, 2004. 166 s. ISBN 80-246-0776-X.
- [27] ČSN EN 903 (75 7534): 1996. Jakost vod. Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří (MBAS). (ISO 7875-1:1984, modifikovaná). 06. 1996.
- [28] HORÁKOVÁ, M. 2000. *Analytika vody*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 283 s. ISBN 80-708-0391-6.
- [29] ČSN ISO 7875-2 (75 7535): 1996. Jakost vod. Stanovení neiontových PAL Dragendorffovým činidlem. (ISO 7875-2:1984, modifikovaná). 02. 1996.
- [30] SWISHER, R. *Surfactant biodegradation*. 2nd ed., rev. and expanded. New York: M. Dekker, c1987, xxiv, 1085 p. ISBN 0824769384.
- [31] ČÁSLAVSKÝ, J. Pokroky v chromatografii a jejich využití při analýze vod.: Sborník konference Pitná voda 2010: 10. pokračování konferencí Pitná voda z údolních nádrží: 17.5 - 20.5.2010 v Táboře. České Budějovice: W&ET Team, 2010, s. 205-210. ISBN 978-80-254-6854-8.
- [32] HOLZBECHER, Z. a J. CHURÁČEK. *Analytická chemie*. Vyd. 1. Praha: SNTL, 1987, 663 s.
- [33] NOVÁKOVÁ, L. a M. DOUŠA. *Moderní HPLC separace v teorii a praxi*. 1. vyd. Praha: Lucie Nováková, 2013, 299 s. ISBN 978-80-260-4243-3.
- [34] CULLUM, D. C. *Introduction to surfactant analysis*. 1st ed. New York: Blackie Academic, 1994, 352 p. ISBN 07-514-0025-4.
- [35] PERTILE, E. a V. ČABLÍK. *Instrumentální metody analýzy*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2006, 238 s. ISBN 80-248-1049-2.
- [36] ŠTULÍK, K., ŠEVČÍK, J., JELÍNEK, I., PACÁKOVÁ, V., COUFAL, P., a Z. BOSÁKOVÁ. *Analytické separační metody*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2004, 264 s. ISBN 80-246-0852-9.
- [37] KELLNER, R., MERMET, J. M., OTTO, M., WIDMER, H. M.: *Analytical Chemistry*. New York: Wiley-VCH, 1998. 916 s. ISBN 3-527-28881-3
- [38] SALVADOR, A.; CHISVERT, A. *Analysis of cosmetic products*. 1st ed. London: Elsevier, 2007, xvii, 487 p. ISBN 0444522603.
- [39] HEYROVSKÝ, J., KŮTA, J.: *Základy polarografie*. 1. vyd. Praha: NČSAV, 1962
- [40] KAŠIČKA, V.: Teoretické základy a separační principy kapilárních elektromigračních metod. *Chem.Listy*. 1997, č. 91, s. 320-329

- [41] *Elektroanalytické metody: sborník přednášek z kurzu*. 1. vyd. Český Těšín: 2 Theta, 2001, 316 s. Analytical standards and equipment. ISBN 80-86380-07-6.
- [42] VOGT, C. a K. HEINIG. Trace analysis of surfactants using chromatographic and electrophoretic techniques. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1999, **363**(7): 612-618 DOI: 10.1007/s002160051260
- [43] PIERA, E., P. ERRA a M.R. INFANTE. Analysis of cationic surfactants by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A* . 1997, **757**(1-2): 275-280 DOI: 10.1016/s0021-9673(96)00663-2.
- [44] COUFAL, P. Extractions, GPC, IEC and AC. *Domovská stránka Petr Coufal* [online]. Praha, 1996 [cit. 2015-03-27]. Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/~pcoufal/extrachr.html>
- [45] VOLKA, K. a kol. 1997. *Analytická chemie II*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 236 s. ISBN 80-708-0227-8.
- [46] KŘÍŽENECKÁ, S. a V. SYNEK. *Základy analytické chemie*. Vyd. 1. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí, 2014, 143 s. ISBN 978-80-7414-804-0.
- [47] OPEKAR, F. *Základní analytická chemie*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2010, 203 s. ISBN 978-80-246-1775-6.
- [48] Chapter 8 Section A: Light. *www.peoi.org* [online]. 2013 [cit. 2015-05-06]. Dostupné z: <http://www.peoi.org/Courses/Coursesp/chemintro/contents/frame8a.html>
- [49] SOMMER, L.. *Základy analytické chemie II*. Vyd. 1. Brno: VUTIUM, 2000, 347 s. ISBN 80-214-1742-0.
- [50] SÝKORA, D; FÄHNRIK, J. *Kapalinová chromatografie a absorpční UV spektrofotometrie*. [online]. Praha: VŠCHT. [cit.2015-05-08]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/anl/lach1/6_LC.pdf
- [51] Multi-Volume Analysis of Nucleic Acids Using the Epoch™ Spectrophotometer System. *BioTek* [online]. 2015 [cit. 2015-06-16]. Dostupné z: <http://www.biotek.com/resources/articles/nucleic-acids-using-epoch.html>
- [52] SVĚTLÍK, J.. *Molekulová spektroskopie a optické metody*. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského Bratislava, 2006. 81 s. ISBN 80-223-2173-7.
- [53] Stanovení koncentrace kreatininu v moči. KVASNICOVÁ, V. a P. BALÍNOVÁ. *Praktická cvičení z lékařské chemie a biochemie* [online]. [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: http://old.lf3.cuni.cz/chemie/cesky/praktika/uloha_B1.htm

- [54] Ministerstvo zdravotnictví České republiky. STRAKA, L. *Číselníky* [online]. 2004 [cit. 2015-04-26]. Dostupné z: <http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD/hypertext/AJBDN.htm>
- [55] VRBOVÁ, M., H. JELÍNKOVÁ a P. GAVRILOV. *Úvod do laserové techniky*. Dot. 1. vyd. Praha: České vysoké učení technické, 1998, 228 s. ISBN 80-01-01108-9.
- [56] KENYON, I. *The light fantastic: a modern introduction to classical and quantum optics*. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2011, xxi, 710 p. ISBN 9780199584604.
- [57] FBMI-ČVUT. *Detektory optického záření: učební text*. Praha, 2010. Dostupné také z: https://www.fbmi.cvut.cz/files/predmety/30/public/Cistopis_%20detektory%20.pdf
- [58] *Sigma-aldrich: katalog* [online]. 2015 [cit. 2015-05-18]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/AdvancedSearchPage.do>
- [59] HAMPL, F. a J. PALEČEK. *Farmakochemie*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2002, 413 s. ISBN 80-708-0495-5.
- [60] *ChemSpider* [online]. 2015 [cit. 2015-04-18]. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.8677.html>
- [61] *Bezpečnostní list: Ajatin* [online]. [cit. 2015-04-18]. Dostupné z: http://www.bowling-velkoobchod.cz/media/attachments/file_31.pdf
- [62] CHEMETRICS, INC. *Technical Data Sheet: Detergents (Anionic Surfactants, MBAS) Methylene Blue Method*. Midland, 2013.
- [63] Lékopis - Diclofenacum natricum. *Lékopis* [online]. 1997 [cit. 2015-04-18]. Dostupné z: http://www.lekopis.cz/Kap_6_1_Diclofenacum_natricum.htm
- [64] Příbalový leták DICLOFENAC. *Příbalový leták* [online]. 2013 [cit. 2015-04-18]. Dostupné z: <http://www.pribalovy-letak.cz/1287-diclofenac-al-retard>
- [65] ČAPKA, L. *Využití spektrofotometrie pro stanovení reziduí léčiv ve vodách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 87 **Chyba! Záložka není definována.**s. Vedoucí diplomové práce MVDr. Helena Zlámalová Gargošová, Ph.D.
- [66] ČAPKA, L., ZLÁMALOVÁ-GARGOŠOVÁ, H., VÁVROVÁ, M., URBÁNKOVÁ, L.: Využití UV/VIS spektrofotometrie pro stanovení diklofenaku. *Chemické listy* [online]. 2013,
- [67] Dusičnan sodný - NaNO₃. *PGchem* [online]. 2007 [cit. 2015-04-18]. Dostupné z: <http://www.pgchem.sk/sk/ponuka/3/dusicnan-sodny-nano3-1-kg>
- [68] *Bezpečnostní list: Fenol* [online]. [cit. 2015-04-28] Dostupné z: http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/f/bezplist_415.pdf

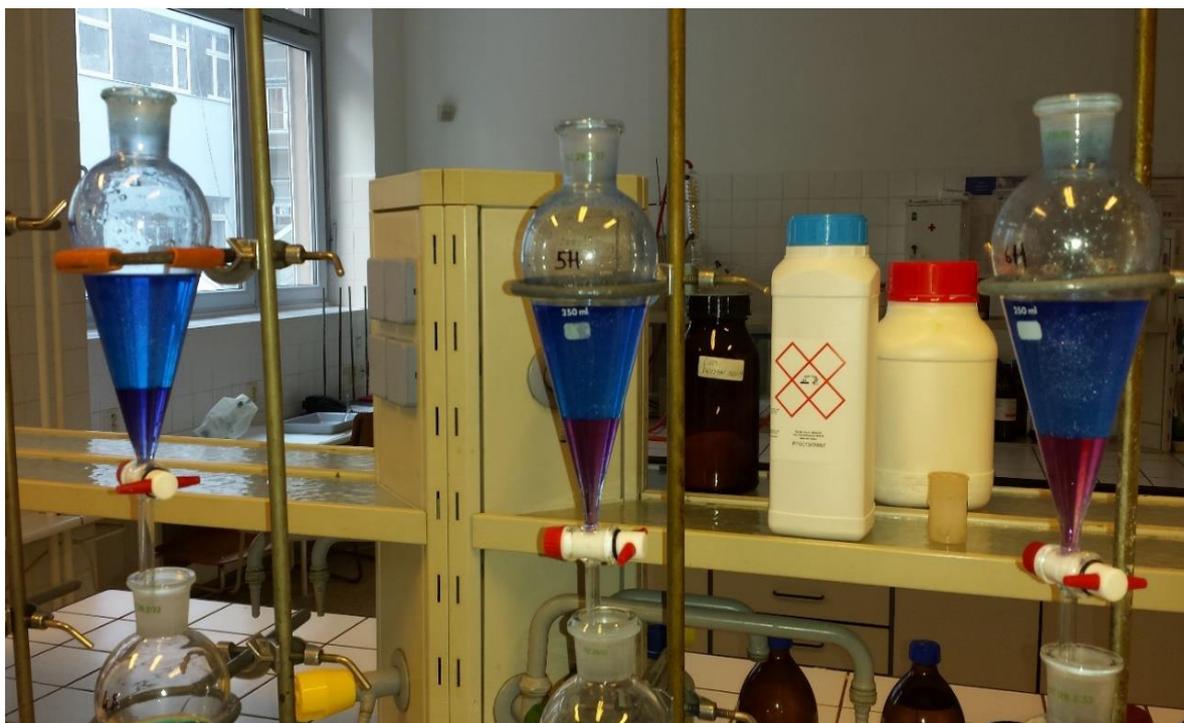
[69] PIVOKONSKÝ, M., L. PIVOKONSKÁ, P. BUBÁKOVÁ a V. JANDA. Úprava vody s obsahem huminových látek. *Chemické listy*. 2010, 104, s. 1015-1022.

[70] KUMKE, M. U., H. G. LÖHMANNSRÖBEN a T. H. ROCH. Fluorescence spectroscopy of polynuclear aromatic compounds in environmental monitoring. *Journal of Fluorescence*. 1995, 5(2): 139-152. DOI: 10.1007/BF00727531. ISSN 1053-0509.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

| | |
|------|------------------------------------------------------------------------------|
| ABS | alkylbenzen-sulfonáty |
| CCD | zařízení citlivé na elektrický náboj (z angl. <i>Charge-coupled device</i>) |
| CZE | kapilární zónová elektroforéza |
| ČOV | čistírna odpadních vod |
| ČSN | česká státní norma |
| DF | diklofenak |
| EOF | elektroosmotický tok |
| GC | plynová chromatografie |
| GLE | extrakce plyn-kapalina |
| HBL | hydrofilně hydrofobní rovnováha |
| HPLC | vysokoúčinná kapalinová chromatografie |
| IČ | oblast infračerveného záření |
| ISO | mezinárodní norma kvality |
| LABS | lineární alkylbenzen-sulfonáty |
| LD | smrtná dávka |
| LLE | extrakce kapalina-kapalina |
| MBAS | aktivní látky reagující s methylenovou modří |
| MS | hmotnostní spektrometrie |
| NOM | přírodní organické látky |
| PAL | povrchově aktivní látky |
| SLE | extrakce tuhá fáze-kapalina |
| SPE | extrakce na tuhou fázi |
| UV | oblast ultrafialového záření |
| VIS | oblast viditelného záření |

9. OBRAZOVÁ PŘÍLOHA



Obrázek 7: První extrakce při stanovení vlivu ajatinu



Obrázek 8: První extrakce při stanovení vlivu diklofenaku



Obrázek 9: První extrakce při stanovení fenolu



Obrázek 10: Zbytek methylenové modři po odpuštění extraktu při stanovení fenolu



Obrázek 11: První extrakce při stanovení vlivu huminových kyselin



Obrázek 12, 13: Stanovení vlivu huminových kyselin po druhé extrakci. Záchyt sraženiny na vatovém filtru