

Odstraňování bis-(2-ethylhexyl) ftalátu sorpcí v přítomnosti tenzidu.

Bc. Jiří Rosík, DiS.

Diplomová práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav chemie
akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří ROSÍK, DiS.**
Osobní číslo: **T10686**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Řízení technologických rizik**

Téma práce: **Odstraňování bis-(2-ethylhexyl) ftalátu sorpcí v přítomnosti tenzidu**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární rešerši ohledně sorpce bis-(2-ethylhexyl) ftalátu.
2. Zaměřte se především na sorpci na uhlíkatý adsorbent a pokuste se zjistit, které látky obsažené v odpadních vodách (například PAL) ovlivňují tuto sorpci.
3. Výsledky literární rešerše kriticky zhodnoťte.
4. Zvolte vhodný adsorbent (například Chezacarb S) a proveďte sorpce v přítomnosti těchto látek.
5. Zvolte optimální podmínky adsorpce.
6. Dosažené výsledky kriticky zhodnoťte.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Zdroj informací z počítačových databází (dle domluvy s vedoucím práce), například Web of Science a další.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Josef Houser, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

14. února 2011

Termín odevzdání diplomové práce:

20. května 2011

Ve Zlíně dne 14. února 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



prof. Ing. Antonín Klásek, DrSc.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně19.5.2011

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce pojednává o odstraňování bis-(2-ethylhexyl) ftalátu (DEHP) sorpcí v přítomnosti neionického tenzidu (Brij 35) ve vodném prostředí. Byla provedena sorpce na uhlíkatý adsorbent (Chezacarb SH). Byl sledován vliv tenzidu při odstraňování ftalátu. Pro stanovení DEHP byla použita UV spektroskopie. Byla sledována účinnost sorpce při zvyšujících se koncentracích sorbentu DEHP (9 - 3.360 mg.l⁻¹) a vliv tenzidu v koncentracích 5-140 mg.l⁻¹ na sorpci. Zjištěná účinnost dosahovala velmi dobrých hodnot 95,0-99,9%. Při maximální koncentraci 3.360 mg.l⁻¹ DEHP byla maximální použitelná koncentrace tenzidu Brij 35 70 mg.l⁻¹ (0,06mmol.l⁻¹). Při vyšší koncentraci tenzidu nebylo možno provádět extrakci do n-hexanu.

Klíčová slova: Bis-(2-ethylhexyl) ftalát, DEHP, sorpce, adsorpce, riziko, UV spektroskopie,

ABSTRACT

My dissertation deals with removing of bis-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) by means of sorption in a presence of non-ionic tenside (Brij 35) in water environment. Sorption was performed regarding to carbonaceous adsorbent (Chezacarb SH). I observed the influence of tenside during removing of phthalate. UV spectroscopy was used to determinate DEHP. I studied efficiency of sorption at increasing DEHP sorbent concentration (9 - 3.360 mg.l⁻¹) and influence of tenside with concentration of 5-140 mg.l⁻¹ on sorption. The stated efficiency reached very good values of 95,0-99,9%. The maximum applicable Brij 35 tenside concentration of 70 mg.l⁻¹ (0,06 mmol.l⁻¹) was at the maximum DEHP concentration of 3.360 mg.l⁻¹. It was not possible to perform extraction to n-hexane at any higher tenside concentration.

Keywords: Bis-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP, sorption, adsorption, hazard, UV spectroscopy,

Zde bych chtěl poděkovat svému vedoucímu diplomové práce Ing. Josefu Houserovi, Ph.D., za jeho připomínky, odborné vedení a rady vztahující se k tématu diplomové práce. Rád bych poděkoval laborantkám za ochotu při realizaci experimentální části a všem dalším, kteří mě podporovali.

Motto: Nikdy není tak zle, aby nemohlo být hůř.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně 18.5.2011

.....

Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD	10
TEORETICKÁ ČÁST	11
1 BIS 2-(ethylhexyl ftalát)	12
1.1 CHEMICKÉ VLASTNOSTI	12
1.2 POUŽITÍ	13
1.2.1 ANALÝZA DEHP.....	13
1.3 RIZIKA SPOJENÁ S DEHP	14
1.3.1 RIZIKA PRO ZVÍŘATA.....	14
1.3.2 RIZIKA PRO ČLOVĚKA.....	14
1.4 REGULACE	15
1.4.1 LIMITY PRO PODZEMNÍ VODU.....	16
1.4.2 LIMITY PRO POVRCHOVOU VODU.....	16
1.4.3 LIMITY PRO PŮDU.....	16
1.4.4 LIMITY PRO OVZDUŠÍ.....	16
2 ADSORPCE	17
2.1 ADSORPČNÍ ROVNOVÁHA	18
2.1.1 LANGMUIROVA ADSORPČNÍ IZOTERMA.....	18
2.1.2 FREUNDLICOVA ADSORPČNÍ IZOTERMA.....	19
2.2 RYCHLOST ADSORPCE	20
2.3 IZOTERMNÍ ADSORPCE V NEHYBNÉ VRSTVĚ ADSORBENTU	20
2.4 DESORPCE	21
3 ADSORPCE FTALÁTŮ	22
3.1 ADSORPCE NA UHLÍKATÝ ADSORBENT	23
3.2 NOVÉ BIOLOGICKÉ METODY	25
3.3 VYUŽITÍ UV/H₂O₂	25
4 TENZIDY	26
4.1 ROZDĚLENÍ TENZIDŮ	26
4.1.1 ANIONICKÉ TENZIDY.....	27
4.1.2 KATIONICKÉ TENZIDY.....	28
4.1.3 AMFOTERNÍ TENZIDY.....	28
4.1.4 NEIONICKÉ TENZIDY.....	29

PRAKTICKÁ ČÁST	31
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
5.1 LABORATORNÍ VYBAVENÍ.....	32
5.2 CHEMIKÁLIE	33
5.3 PŘÍPRAVA STANDARDŮ A ZÁSOBNÍCH EMULZÍ	34
5.3.1 PŘÍPRAVA STANDARDŮ DEHP PRO KALIBRACI	34
5.3.2 PŘÍPRAVA ZÁSOBNÍ EMULZE BIS-(2-ETHYLHEXYL) FTALÁTU	35
5.3.3 PŘÍPRAVA ZÁSOBNÍ EMULZE BRIJ 35.....	35
5.4 STANOVENÍ DEHP	35
5.4.1 STANOVENÍ BIS -(2-ETHYLHEXYL FTALÁTU) UV SPEKTROMETRIÍ.....	35
5.4.2 NALEZENÍ VHODNÉ VLNOVÉ DÉLKY	35
6 POSTUPY.....	38
6.1.1 KALIBRACE DEHP	38
6.1.2 EXTRAKCE DEHP	38
6.1.3 ADSORPCE DEHP NA CHEZACARB SH	38
6.1.4 ADSORPCE DEHP NA CHEZACARB SH V PŘÍTOMNOST TENZIDU BRIJ 35	39
6.1.5 SLEPÝ POKUS.....	40
7 DISKUZE	41
7.1 EXTRAKCE DEHP Z VODNÉ EMULZE DO N-HEXANU.....	41
7.2 SORPCE DEHP NA CHEZACARB SH PŘI ROSTOUCÍ KONCENTRACI DEHP	42
7.4 SORPCE DEHP PŘI ROSTOUCÍ KONCENTRACI BRIJ 35	44
7.5 SORPCE DEHP NA CHEZACARB SH PŘI KONSTANTNÍ KONCENTRACI BRIJ 35.....	45
7.7 SORPCE DEHP NA CHEZACARB SH S VYŠŠÍM ZATÍŽENÍM	47
ZÁVĚR.....	50
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	51
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	55
SEZNAM OBRÁZKŮ	56
SEZNAM TABULEK	57

ÚVOD

Jednou z významných škodlivých látek, které se vyskytují v životním prostředí je bis-(2-ethylhexyl) ftalát (DEHP). Jde o ester kyseliny ftalové. Ftaláty jsou používány jako změkčovadla při výrobě měkčeného PVC. Jedna z možností jak se DEHP dostává do vody je vyluhování. I když ftalátů je mnoho, DEHP je v prostředí zastoupen nejvíce. Ftaláty představují riziko zejména po dlouhodobé expozici. Jsou karcinogenní a estrogenní. Limity ftalátu jsou nastaveny v požadavcích na jakost povrchových vod [1].

Konečný dopad a rizika spojená se zdravím jsou stále nevyřešena. Ftaláty se v prostředí vyskytují již mnoho let, ale teprve až studie v polovině devadesátých let se jimi zabývaly více. Došlo k pokusu o zjištění množství ftalátů ve složkách životního prostředí. Snahou bylo také eliminovat jejich únik do prostředí [2].

Ftaláty nadále představují možná rizika. S jejich produkcí tato rizika rostou. Naštěstí vznikají nové a nové studie zabývající se ftaláty. Zkoumají možné dopady na lidské zdraví. Cílem této práce je zjistit účinnost sorpce DEHP na uhlíkatý sorbent a vliv neionického tenzidu na sorpci DEHP.

Továrny vyrábějící, nebo zpracovávající DEHP jsou reálným zdrojem lokální kontaminace půd a spodních vod. Ftaláty jsou málo rozpustné ve vodě, proto se uvažuje o aplikaci povrchově aktivních látek (čerpání spodních vod) s následným odstraněním DEHP sorpcí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

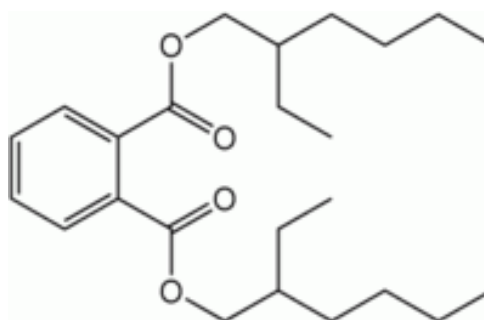
1 BIS (2-ETHYLHEXYL FTALÁT)

Bis-(2-ethylhexyl) ftalát (DEHP) je ester kyseliny ftalové s lipofilním charakterem. Tato látka je za běžných podmínek ve formě bezbarvé kapaliny se slabým zápachem. Jeho chemický název je bis-(2-ethylhexyl) ester kyseliny 1,2 - benzenedikarboxylové, název dle IUPAC je bis-(2-ethylhexyl) ftalát; dále též bis-(2-ethylhexyl) ester kyseliny ftalové. Používaná synonyma jsou bis-(2-ethylhexyl) 1,2-benzendikarboxylát; bis-(2-ethylhexyl) orthoftalát, DEHP; dioktyl ftalát; di-sec oktyl ftalát; ethylhexyl ftalát; 2-ethylhexyl ftalát; oktyl ftalát; di (2-ethylhexyl) ester kyseliny ftalové; dioktyl ester kyseliny ftalové.

1.1 Chemické vlastnosti

Strukturní vzorec $C_{24}H_{38}O_4$

Chemický vzorec viz obrázek 1



Obrázek 1: Chemický vzorec DEHP

Relativní molekulová hmotnost	390,56 g.mol ⁻¹
Bod varu	384°C
Metling point	-55°C
Rozpustnost	částečně rozpustný ve vodě (0,285 mg/l při 24°C)
Těkavost	tlak páry 8,6 10 ⁻⁴ Pa 25°C
Hustota	0,981 g cm ⁻³ [4]

1.2 Použití

Nejpoužívanějším a také nejlépe prozkoumaným ftalátem je DEHP, který je považován za nejproblematictější z hlediska nežádoucích zdravotních účinků. Ftaláty se zhruba z 90 % využívají jako změkčovadla polymerů, převážně polyvinylchloridu (PVC). Změkčení původně tvrdého PVC pomocí ftalátů zvyšuje jeho pružnost a zlepšuje jeho zpracovatelnost. Měkčené PVC se používá v řadě spotřebních výrobků od obalů přes stavební materiály (podlahové krytiny, hadice, kabely) až po hračky nebo zdravotnické pomůcky. Ftaláty nejsou na polymeru PVC pevně chemicky vázány a proto se z něj mohou postupně uvolňovat. Z tohoto důvodu patří ftaláty k běžným kontaminantům vnitřního ovzduší [3].

DEHP se používá jako změkčovadlo v plastových výrobcích (zdravotnické pomůcky - hadičky, vaky apod.; podlahové krytiny, tapety, obalové materiály včetně potravinových, hračky, ubrusy, polstrování, koupelňové závěsy, pláštěnky, obuv, drobné součástky v automobilovém průmyslu, spotřební elektronice, apod.). V České republice DEHP vyrábí firma DEZA Valašské Meziříčí.

1.2.1 Analýza DEHP

Detekce a kvantifikace velmi nízkých hladin di(2-ethylhexyl) ftalátu jsou limitovány přítomností látek jakou jsou kontaminaty ve většině laboratorních přístrojích a reagentech. Stanovení di(2-ethylhexyl) ftalátu ve vzduchu, vodě, půdě a jídle se obvykle provádí pomocí plynové chromatografické analýzy, pro stanovení v jídle se používá vysokoúčinná kapalinová chromatografie HPLC. DEHP je obvykle extrahován ze vzorků z přírodního prostředí pomocí organických rozpouštědel jako je hexan, dichlormethan nebo acetonitril. Vzorky vzduchu jsou čerpány přes pevný sorbentní materiál a desorbovány pomocí sirouhlíku [4]. Takzvaná purge-and-trap metoda byla vyvinuta pro separaci DEHP z tuků v potravinách [5].

1.3 Rizika spojená s DEHP

1.3.1 Rizika pro zvířata

Dostupné studie na zvířatech hovoří o schopnosti DEHP vyvolávat abnormální sexuální vývoj, především pohlavního ústrojí samčích mláďat savců. Zdokumentovány byly např. vrozené vývojové vady prostaty a penisu, vyústění močové trubice, retence varlat, změny v produkci spermií, snížení hmotnosti varlat, nadvarlat, prostaty atd. Dále se prokázaly také nežádoucí účinky DEHP na vývoj pokusných zvířat - nitroděložní odúmrtě, zvýšené riziko uhynutí po porodu, retardace nitroděložního a postnatálního vývoje, změny ovarií, kosterní a kardiovaskulární vývojové vady. Ve studiích na zvířatech bylo též zaznamenáno zastavení ovulace, polycystické vaječníky, atrofie ledvin, narušení funkcí jater a snížení srdeční frekvence a krevního tlaku.

Dle práce Graye z US Environmental Protection Agency představují vysoké dávky ftalátů riziko ve smyslu tradiční toxikologie, zatímco nízké dávky dramaticky mění hranice. Bratova práce ukazuje, že samčí reprodukční vývoj je velmi citlivý na některé ftaláty, kdy DEHP v dávkách daleko pod těmi, jež se dříve testovaly, produkuje změny v samčích pohlavních vlastnostech, je-li expozice *in utero*. Tyto změny zahrnují zvýšení vrozených defektů a jiných indikací demaskulinizace [6].

1.3.2 Rizika pro člověka

Expozice člověka ftalátům začíná již během nitroděložního vývoje, neboť i gravidní ženy jsou v běžném životě vystaveny ftalátům. Ty byly analyticky prokázány v potravinových výrobcích, ovzduší, pitné vodě či vzorcích prachu z domácností a kanceláří. Z hlediska průměrného dospělého Evropana je nejdůležitější expoziční cestou konzumace potravin bohatých na tuk, např. oleje, mléka, sýrů, masa a ryb.

Za obzvláště znepokojivou je považována expozice ftalátům v případě gravidních žen, předčasně narozených dětí a novorozenců. DEHP je schopen prostupovat placentární bariérou a působit na plod, což potvrzují i analýzy

pupečnickové krve. Ženy podstupující určité lékařské zákroky během těhotenství mohou být vystaveny podstatně vyšším dávkám ftalátů, než činí průměrná expozice populace [3]. DEHP rovněž poškozují ledviny a játra, kde se hromadí.

Z hlediska karcinogenity není DEHP dle IARC klasifikován jako lidský karcinogen [7].

Zprávy z amerického National Toxicology Program ze srpna 2000 hovoří o vlivu DEHP na vývoj Sertoliho buněk, buněk v mužském pohlavním ústrojí, které jsou centrem pro tvorbu spermií. Poškozené Sertoliho buňky během vývoje vedou k poruchám spermií v dospělosti, včetně nízkého počtu spermií. DEHP nezpůsobuje poškození Sertoliho buněk přímo, poškození je způsobeno jeho metabolitem, monoethylhexylftalátem (MEHP). Na přelomu 2002/2003 byly provedeny tři studie DEHP a jeho vlivu na snížení kvality spermatu. Byli testováni muži vystavení dávkám ne větším než jsou běžně v životním prostředí. Jedna studie prokázala poškození DNA ve spermiích, další dvě (jedna z USA a druhá z Indie) poukázaly na snížení kvality spermií [6].

1.4 Regulace

DEHP je evropskou směrnicí EU 67/548/EHS o klasifikaci a označování nebezpečných látek řazen mezi látky toxické pro reprodukci, tzv. látky reprotoxické [8]. Doposud nejznámější a nejvýraznější regulace se týká používání DEHP a dalších pěti nejběžnějších ftalátů (DIDP, DINP, DBP, BBP a DNOP) v hračkách a výrobcích pro péči o děti do 3 let věku, které bylo do určité míry zakázáno Evropskou komisí rozhodnutím 1999/815/ES. DEHP byl v rámci směrnice 2003/15/EHS o kosmetických výrobcích zařazen na „černou“ listinu karcinogenních, mutagenních a reprotoxických látek, které nejsou nadále v kosmetice povoleny.

Úřad pro hodnocení zdravotních rizik ze životního prostředí státu Kalifornie zařadil DEHP na seznam rizikových látek a výrobky obsahující DEHP musí být od roku 2004 opatřeny varováním pro spotřebitele [9].

DEHP je uveden v Seznamu prioritních látek v oblasti vodní politiky v Příloze X rámcové směrnice 2000/60/ES, a to jako prioritní látka, která představuje významné riziko pro vodní prostředí [9].

1.4.1 Limity pro podzemní vodu

Limity pro podzemní vodu podle Metodického pokynu MŽP ČR (Věstník MŽP 3/1996) pro ftaláty (suma) v $\mu\text{g/l}$: A = 1, B = 5, C = 10. Vysvětlivky k limitům Metodického pokynu MŽP z roku 1996: Překročení limitů kategorie A v zeminách (a podzemních vodách) se podle Metodického pokynu MŽP ze dne 3. 7. 1996 posuzuje jako znečištění příslušné složky životního prostředí vyjma oblastí s přirozeným vyšším obsahem sledovaných látek. Překročení limitů B se posuzuje jako znečištění, které může mít negativní vliv na zdraví člověka a jednotlivé složky životního prostředí a které vyžaduje další opatření. Překročení limitů C představuje znečištění, které může znamenat významné riziko ohrožení zdraví člověka a složek životního prostředí. Překročení limitu C zároveň vyžaduje dekontaminaci území pro daný účel [10].

1.4.2 Limity pro povrchovou vodu

10 $\mu\text{g/l}$ (nařízení č. 61/2003 Sb., příloha č. 3, kategorie nebezpečné a zvlášť nebezpečné látky) [10].

1.4.3 Limity pro půdu

Limity pro zeminy podle Metodického pokynu MŽP ČR (Věstník MŽP 3/1996) pro ftaláty (suma) v mg/kg sušiny: A = 0,01, B = 30, C (obyt.) = 40, a C (prům.) = 80 [10].

1.4.4 Limity pro ovzduší

Limit pro ovzduší není stanoven.

2 ADSORPCE

Adsorpce je separační proces, jehož principem je hromadění plynné látky ze směsi plynů nebo rozpuštěné látky v kapalině (adsorbátu) na povrchu pevné látky (adsorbentu) účinkem mezipovrchových přitažlivých sil [11].

K adsorpci se využívají přírodní a syntetické materiály amorfni nebo mikrokrytalické struktury. Je to např. aktivní uhlí, aktivní oxid hlinitý, silikagel, molekulová síta (přírodní či syntetické hlinitokřemičitany s velmi pravidelnou strukturou velmi jemných pórů) a syntetické pryskyřice.

Přidá-li se adsorbent k roztoku adsorbátu dochází působením přitažlivých sil adsorbentu k hromadění molekul adsorbátu v tenké povrchové vrstvě kapaliny na povrchu adsorbentu, která je relativně nehybná vůči ostatnímu roztoku. Koncentrace adsorbátu proto v ostatním roztoku klesá, při jednostupňovém uspořádání (jdnostupňové adsorpci) z původní koncentrace c_0 (před přidáním adsorbentu) až na hodnotu blížíci se rovnovážné koncentraci c_r .

Pro kvantitativní vyjádření adsorpce je nutné znát adsorbované látkové množství hmotnostní jednotkou adsorbentu. Většinou není znám objem povrchové vrstvy na povrchu adsorbentu, ani množství v ní obsaženého adsorbátu, je definována tzv. zdánlivá specifická adsorpce určité složky, případně směsi látek vztahem:

$$a = \frac{V_r}{m_{abs}} * (c_0 - c_r)$$

kde a je látkové nebo hmotnostní množství adsorbátu, V_r je objem roztoku, m_{abs} je hmotnost přidaného adsorbentu, c_0 a c_r jsou počáteční a rovnovážné látkové nebo hmotnostní koncentrace adsorbátu [12].

Rozlišují se dva druhy adsorpce:

1. fyzikální adsorpce - adsorbované molekuly na povrchu drží mezimolekulové (van der Waalsovy) síly, tato adsorpce bývá vratná, adsorpční tepla jsou malá.

2. chemisorpce - je pevnější než fyzikální adsorpce, je tvořena chemickými vazbami, uvolňuje se mnohem více tepla než při adsorpci fyzikální a její rychlost roste exponenciálně s teplotou podobně jakou rychlost chemické reakce [11].

Průběh adsorpce je charakterizován adsorpční rovnováhou, která určuje maximální množství látky, které je za daných podmínek možné adsorbovat a rychlostí adsorpce (kinetikou), která určuje rychlost tohoto děje.

2.1 Adsorpční rovnováha [13]

Adsorpční rovnováha je popsána funkční závislostí naadsorbovaného množství na koncentraci, tedy adsorpčními izotermami nebo izobarami, podle toho zda proces probíhá za konstantní teploty nebo za konstantního tlaku. Častěji se používají adsorpční izotermy, z nichž nejjednodušší a nejznámější jsou Langmuirova a Freundlichova.

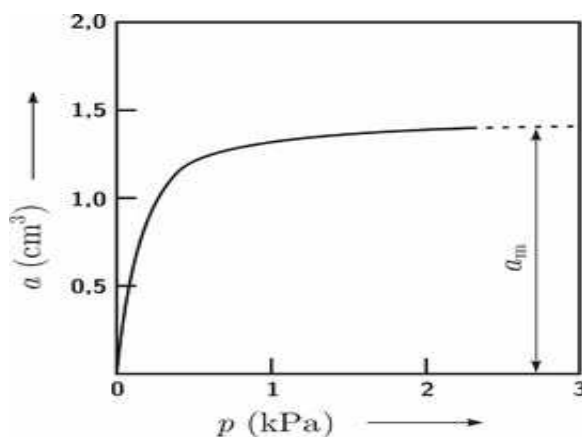
2.1.1 Langmuirova adsorpční izoterma

Langmuirova izoterma je vztah, který kvantitativně popisuje rovnováhu při adsorpci molekul na povrch tuhého adsorbentu při izotermických podmínkách. Tento vztah pak modeluje povrch adsorbentu jako inertní s konečným počtem adsorpčních center, která jsou všechna stejná a adsorpční teplo, které se při adsorpcích uvolňuje není závislé na adsorbovaném množství a . Tomuto modelu odpovídá rovnice:

$$a = a_m \frac{bp}{1+bp}$$

kde a je adsorbované množství na jednotku adsorbentu, a_m je maximální adsorbovatelné množství látky při daných podmínkách, které se zjistí experimentálně, b je adsorpční koeficient podle Langmuira a p je tlak adsorbované složky. Pro případ adsorpce z kapaliny se místo tlaku p v rovnici objeví koncentrace c .

Při odvození sám Langmuir předpokládal, že molekuly se na adsorbent váží jen v jedné vrstvě, dále že jednotlivé adsorpční místa jsou energeticky rovnocenné a že při rovnováze se rychlost adsorpce rovná rychlosti desorpce. Obrázek 2 uvádí příklad Langmuirovy izotermy.



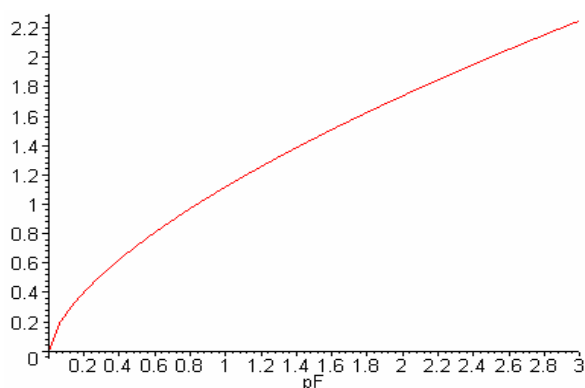
Obr. 2 Langmuirova izoterma

2.1.2 Freundlichova adsorpční izoterma

Freundlich modeluje povrch adsorbentu podobně, avšak adsorpční teplo je závislé na adsorbovaném množství a . Freundlichova adsorpční izoterma je empirická (navržená) rovnice, kdy jde o tvar analytického vyjádření závislosti adsorbovaného množství plynu na tuhém adsorbentu na jeho rovnovážném tlaku za konstantní teploty:

$$a = K * p^{\frac{1}{n}}$$

kde p je rovnovážný tlak, a adsorbované množství, K a n jsou konstanty. Hodnota konstanty K klesá s rostoucí teplotou, konstanta n je vždy větší než jedna a s rostoucí teplotou se blíží jedné. Freundlichova izoterma, na rozdíl od Langmuirovy izotermy, není lineární ani při nízkých tlacích a při vysokých tlacích nevykazuje limitní hodnotu adsorbovaného množství. Příklad Freundlichovy izotermy je znázorněn na obrázku 3.



Obr. 3 Freundlichova izoterma

2.2 Rychlost adsorpce

Rychlost adsorpce se obvykle považuje za lineárně závislou na vzdálenosti od rovnováhy. Rychlost adsorpce je vyjádřena rovnicí :

$$\frac{da}{dt} = k(a_{rov.} - a)$$

kde t je čas a k je rychlostní konstanta, a je adsorbované množství

2.3 Izotermní adsorpce v nehybné vrstvě adsorbentu [14]

Izotermní adsorpce v nehybné vrstvě adsorbentu popisuje děj, který nastává při protékání tekutiny nehybnou vrstvou adsorbentu, zde je důležitá závislost koncentrace složky jak na místě tak na čase v aparátu se spojitým kontaktem fází. Kvantitativní popis poskytuje kombinace materiálové a entalpické bilance adsorbované složky s vyjádřením fázové rovnováhy a s rovnicí kinetiky procesu.

Jestliže se adsorpce provádí v nehybné vrstvě adsorbentu, probíhá neustáleně. Koncentrace adsorbující se složky A závisí na místě a na čase jak ve vrstvě, tak v tekutině procházející vrstvou. Na začátku přichází přiváděná směs do styku s ještě čerstvým adsorbentem a převážná část složky A se adsorbuje v okolí místa přívodu tekuté směsi do vrstvy. Její koncentrace c_A (hmotnostní koncentrace složky A v určitém místě a okamžiku) klesá ve směru proudění exponenciálně až blízko k nulové hodnotě. Adsorbent se postupně sytí přiváděnou adsorbovanou složkou

a oblast nasyceného adsorbentu se zvětšuje ve směru proudění přiváděné směsi. Po jisté době se v místě přívodu tekutiny dosáhne fázové rovnováhy a tato oblast je složkou A nasycena a přestává ji adsorbovat. Tekutina prochází nasycenou oblastí s původní koncentrací a adsorpce nastává ve stále větší vzdálenosti od vstupu tekutiny.

Oblast, která začíná u místa přívodu suroviny, je nasycená adsorbovanou složkou A, takže v tekutině zůstává původní koncentrace c_{AF} (adsorpce ještě nenastává). Můžeme ji nazvat *zónou nasycení*. Pak následuje oblast, kde je koncentrace složky A v adsorbentu menší než rovnovážná a začíná adsorpce složky z tekutiny. Koncentrace složky v tekutině postupně klesá z původní až na mizivou hodnotu. Tato oblast se nazývá *adsorpční zóna*. Za ní následuje třetí oblast, kterou protéká tekutina zbavená složky A. V této oblasti již adsorpce neprobíhá. Je to *zóna čerstvého adsorbentu*.

Adsorpce ve vrstvě tedy nastává pouze v adsorpční zóně, která se obvykle uvažuje v mezích $0,95 > (c_A / c_{AF}) > 0,05$. Tato oblast se během adsorpce posunuje směrem ke konci vrstvy, tj. narůstá oblast s rovnovážnou koncentrací adsorbentu (zóna nasycení) a zmenšuje se oblast s jeho zanedbatelnou koncentrací (zóna čerstvého adsorbentu).

Dokud je adsorpční zóna uvnitř vrstvy, z adsorbéru odchází tekutina neobsahující adsorbovanou složku A. Když dosáhne druhého konce vrstvy, objeví se v odcházející tekutině složka A a její koncentrace začne narůstat. Proces se ukončí, když tato koncentrace dosáhne maximální přípustné hodnoty, např. $c_{Ae} = 0,05 c_{AF}$.

2.4 Desorpce

Po adsorpci je nutné adsorbent regenerovat opačným procesem - desorpcí, nebo adsorbent vyměnit. Desorpce probíhá za jiných podmínek, rovnováha je obrácena na druhou stranu a absorbovaná látka se naopak z pevného povrchu adsorbentu uvolňuje [11].

3 ADSORPCE FTALÁTŮ

Mechanismus sorpce ftalátů je pravděpodobně založen na působení van der Waalsových sil a hydrofobních interakcí [15]. Pro adsorpci ftalátů bylo již v minulosti testováno mnoho adsorbentů organického i anorganického původu, mezi které patří např. aktivní uhlí, aktivní uhlí modifikované dusičnanem měďnatým nebo jodidem tetrabutylamonným, triacetát celulosy [16], nitrocelulósová vlákna [17], biomasa aktivovaného kalu a mořských řas, nemodifikovaný chitosan [16] i chitosan modifikovaný α -cyclodextrinem [19] nebo molybdenanem [20], β -cyclodextrin [21], oxidy manganu [22], kaolinit, boehmit - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, goethit - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, montmorillonit, Ca - montmorillonit a kalcit [15].

Také byly testovány tzv. biosorbenty mezi nimiž první místo zaujímá biomasa mořských řas. Adsorpci DEHP na tuto biomasu popisují ve své práci Chan [21]. Použitými typy biomasy byly řasy *Sargassum siliquastrum*, *S. angustifolium* a *S. hemiphyllum* (těženy v moři), a také směs řas sbíraná na pláži a označená jako „beached seaweed“. Směs „beached seaweed“ byla vybrána pro další studium jako ekonomicky nejvýhodnější, přestože vykazovala nejnižší adsorpční schopnost mezi použitými biosorbenty. Jako porovnávací vzorek biosorbentu byla zvolena i biomasa *S. siliquastrum* s nejvyšší zjištěnou adsorpční kapacitou. Pro tyto dva typy biosorbentů pak byla provedena optimalizace podmínek biosorpce, zejména byly sledovány tyto parametry: pH, koncentrace biomasy, velikost částic biomasy, rychlost míchání, koncentrace DEHP a teplota. V experimentech se zvýšenými dávkami biosorbentů (z 25 na 50, 100, 200 a 300 mg biomasy na 50 ml roztoku DEHP) vypočtené hodnoty „adsorpční kapacity“ logicky s rostoucí dávkou (koncentrací) sorbentu klesaly (vzhledem k jeho nadbytku), ale účinnost adsorpce rostla a dosáhla cca 98 % při dávce biosorbentů 300 mg (tj. při jejich koncentraci 6 g.l^{-1}) a koncentraci DEHP 5 mg.l^{-1} .

Dále bylo autory prokázáno, že při nižších hodnotách pH je dosaženo nejvyšší účinnosti adsorpce. Nicméně s rostoucí koncentrací biomasy vliv pH klesal, takže maximální účinnosti adsorpce bylo dosaženo při $\text{pH} = 5$

a dávce biosorbentu 300 mg: pro „beached seaweed“ 98,38 % a pro *S.siliquastrum* 99,09 %. pH se tedy stává méně významným faktorem za přítomnosti velkého množství biomasy. Lze tedy konstatovat, že využití biomasy pro adsorpci DEHP z vodného prostředí je perspektivním způsobem dekontaminace reálných odpadních vod. Avšak je nutno vzít v úvahu, že schopnost biomasy sorbovat ftaláty je daná především jejím původem, charakterem a předúpravou. Biosorpci pak ovlivňuje především hodnota pH a koncentrace ftalátů. K desorpci biosorbentu může být v řadě případů využít methanol [23] a biosorbent lze opět použít, aniž by došlo k vážnému snížení účinnosti biosorpce [24].

Díky extrémně nízké rozpustnosti ve vodě, kdy se data pohybují od $\mu\text{g.l}^{-1}$ [25] až k 11 mg.l^{-1} [26] je efektivní odstranění DEHP z kontaminované podzemní vody komplikované.

3.1 Adsorpce na uhlíkatý adsorbent

Jedním z uhlíkatých sorbetů, který lze použít pro adsorpci ftalátů, je aktivní uhlí. Ayranci a kolegové [27] testovali použití aktivního uhlí pro sorpci kyseliny ftalové a jejích tří esterů ve vodném prostředí, v 1 M H_2SO_4 a 0,005 M NaOH. Nejlépe probíhala sorpce v prostředí H_2SO_4 a nejhůře v roztoku NaOH. Je známo, že adsorpční kapacita aktivního uhlí při adsorpci nebezpečných látek může být zvýšena jeho modifikací vhodnými chemikáliemi. Adsorpce ftalátů na aktivní uhlí a modifikované aktivní uhlí byla testována také v práci Adhouma a kolektivu [28]. Sorpčním materiálem bylo aktivní uhlí, které sloužilo jako srovnávací standard, a aktivní uhlí modifikované jodidem tetrabutylamonným (TBA) nebo dusičnanem měďnatým. Sorpční schopnost aktivního uhlí byla testována na modelovém roztoku ftalátů ve formě anhydritu kyseliny ftalové. Z dosažených výsledků je patrné, že dochází ke snížení adsorpce s rostoucí hodnotou pH. Množství adsorbovaného ftalátu při hodnotě $\text{pH}=1,5$ je mírně vyšší než u $\text{pH}=4$. Snížení naadsorbovaného množství ftalátů s rostoucí hodnotou pH je ve shodě s již publikovanými výsledky a je to přisuzováno převládajícímu

formování aniontů v podobě $C_8H_5O_4^-$ a $C_8H_4O_4^{2-}$ při pH větším jak $pH=3$ a $pH=5,4$. Z dosažených výsledků vyplývá, že hodnoty adsorbovaného množství ftalátů jsou vyšší ($93,5 \text{ mg.g}^{-1}$), je-li uspořádání testů statické. Tento rozdíl je autory přisuzován konkurenční adsorpci organických a minerálních látek přítomných v průmyslové odpadní vodě. Modifikované aktivní uhlí dosáhlo mnohem vyšší adsorpční kapacity než čisté aktivní uhlí. Výsledky vypovídaly o hodnotě adsorbovaného množství ftalátů na Cu^{2+} 117 mg.g^{-1} a TBA modifikované aktivní uhlí mělo hodnotu 92 mg.g^{-1} . Cu-modifikované aktivní uhlí mělo vyšší adsorpční kapacitu pro ftalát (cca 2,12 krát) než u čistého aktivního uhlí. Obdobně u TBA modifikovaného aktivního uhlí se zvýšila kapacita (1,67 krát) oproti čistému aktivnímu uhlí bez modifikace. Uváděné výsledky poukazují na to, že modifikace aktivního uhlí 12 mg Cu ($188,9 \mu\text{mol}$) mělo za následek značné zvýšení sorpční kapacity aktivního uhlí pro odstranění ftalátů ($62 \text{ mg} = 418,9 \mu\text{mol}$). Po vypočítání molárního poměru ftaláty/ Cu^{2+} (2,21) bylo zjištěno, že adsorpce ftalátů na Cu - modifikované aktivní uhlí je spojená s chemisorpcí za vzniku komplexu Cu-ftalát ve formě $Cu(\text{Pht})_2$. Což naznačuje, že v tomto případě nebude možná regenerace adsorbentu. Na druhé straně, zvýšení účinnosti sorpce ftalátů na aktivní uhlí modifikované TBA je autory práce vysvětleno pomocí elektrostatických sil mezi kladným nábojem na TBA na naadsorbovaném uhlíku a negativním nábojem přítomným na ftalátu. Na závěr lze tedy konstatovat, že modifikace aktivního uhlí Cu nebo TBA, výrazně upravila adsorpční kapacitu aktivního uhlí a tím došlo v obou případech k 98 % odstranění ftalátů z reálné odpadní vody [28, 24].

V práci Houser, Růžičky a Dvořáčkové [29] zabývající se testováním adsorpce DEHP na uhlíkaté adsorbenty Chezcarb a jednoho na bázi polypropylen/polyethylen s názvem Reo Fb je zjištěna účinnost sorpce při koncentraci DEHP pod 10 g.l^{-1} v rozmezí 99,8-99,9 %. Při vyšší koncentraci DEHP 16 g.l^{-1} bylo dosaženo lepší účinnosti sorpce v případě Chezcarbu S. Pokud se testovala podzemní voda s přítomností ftalátové fáze (jako reálný systém), bylo dosaženo nepatrně nižší účinnosti adsorpce. V těchto

případech byl neúčinnější Chezacarb SH s účinností 99,88 %. Závěrem této práce bylo zjištění, že uhlíkaté sorbenty Chezacarb S a zvláště Chezacarb SH vykazují vysokou sorpci DEHP. Sorbent Reo Fb se projevil jako méně vhodný pro dekontaminaci podzemní vody především díky vysokému obsahu železitých flokulantů. Cena Chezacarbu SH 2 - 3 EUR/kg a to, že je schopný adsorbovat 10 kg DEHP na 1 kg, z něj činí vhodný a levný materiál pro efektivní odstranění nečistot z kontaminované spodní vody.

3.2 Nové biologické metody

Další možností odstranění DEHP by se v budoucnu mohlo stát využití nových bakteriálních kmenů nebo hub při biologickém čištění. Izolace bakterií, schopných degradovat těžko odstranitelnou látku jako je DEHP, se jeví jako možná cesta pro efektivní odstraňování dalších látek odolných vůči hydrolýze a fotokatalýze. Zdá se, že metabolická degradace DEHP je jeho hlavní degradační cestou v celém životním prostředí, kde je hojně rozšířen jak v odpadních vodách, tak v půdách a žijících organismech. V tomto kontextu by mohla být biodegradace odpadních vod obsahujících DEHP na ČOV slibnou technikou dokazující, že mechanismus biodegradace a faktory ovlivňující biodegradační poměry mohou být stanoveny a využity [30].

3.3 Využití UV/H₂O₂

Při UV/H₂O₂ procesu generuje peroxid díky fotolýze oxidativní částice (OH radikály), které rychle a nespecificky oxidují široké spektrum organických polutantů.

Studie UV/H₂O₂ degradace DEHP [31] prokázala, že proces je ovlivněn intenzitou UV záření i koncentracemi H₂O₂ a DEHP. Nejvyšší efektivity odbourání DEHP bylo dosaženo při jeho počáteční koncentraci 1,04 mg/l, UV intenzitě 133,9 W/cm² a počáteční koncentraci H₂O₂ 30 mg/l.

4 TENZIDY

Tenzidy jsou organické látky, které jsou schopny se hromadit již při nízké koncentraci na fázovém rozhraní a tím snižovat mezifázovou energii soustavy [32]. Tenzidy jsou též někdy označovány jako povrchově aktivní látky, jelikož usnadňují smáčení povrchu a odstraňování nečistot. Jsou nejdůležitější součástí čistících a pracích prostředků.

Tenzidy mají schopnost ovlivňovat fotochemické reakce, jsou u nich pozorovány katalytické účinky i vlastnosti analogické vlastnostem biologických membrán. V analytické chemii přítomnost povrchově aktivních látek příznivě ovlivňuje měřené parametry, což mnohdy vede k vypracování nových postupů a metod stanovení.

Jak již bylo řečeno, tenzidy mění energetické poměry na fázovém rozhraní, což se projevuje snížením povrchového napětí kapalin a adsorpcí monomeru tenzidu na fázovém rozhraní. Tenzidy mají také asociační schopnosti, kdy při určité koncentraci (tzv. kritické micelární) jejich monomery asociují za vzniku větších agregátů.

Molekula tenzidu je vždy složena z polární a nepolární části různého charakteru. Nepolární (hydrofobní) část se orientuje na nepolární prostředí (nečistota) a polární (hydrofilní) na polární prostředí (voda) a dochází k zániku mezipovrchového rozhraní.

4.1 Rozdělení tenzidů

Tenzidy se rozdělují dle iontového charakteru (náboje) hydrofilní, polární skupiny na **ionogenní** a **neionogenní**. Iontový charakter molekuly tenzidu se projeví až po vložení tenzidu do vodného prostředí, kdy dochází k disociaci molekul tenzidu.

Tenzidy ionogenní se dále dělí na anionické (anion aktivní), kationické (kation aktivní) a amfolytické. Anionické tenzidy ve vodném prostředí mají záporný náboj, tyto tenzidy tvoří cca 55 % světové produkce, zatímco

kationické tenzidy mají ve vodném prostředí kladný náboj, tvoří 10 % světové produkce [33]. Amfolytické tenzidy mají buď kladný či záporný náboj, rozhodující je pH vodného prostředí. Amfolytické tenzidy tvoří cca 2-5% světové produkce [33].

Neionogenní tenzidy nemají výrazně lokalizovaný náboj hydrofilní skupiny - její polární část je zde dána například větším počtem kyslíkových atomů v molekule. Rozpustnost neionogenních tenzidů ve vodě je dána přítomností hydrofilních skupin, např. $-OH$, $-NH_2$, $-(CH_2-CH_2-O)_n-$. Neionogenní tenzidy tvoří cca 30 % světové produkce [33].

4.1.1 Anionické tenzidy

Nejrozšířenějším anionickým tenzidem je dobře biologicky rozložitelný lineární natrium-sek-alkylbenzensulfonát, LAS, jehož střední délka alkyly je nejčastěji C_{12} . LAS nahradil do poloviny šedesátých let používaný a velmi špatně biologicky rozložitelný rozvětvený alkybenzensulfonát (alkyl tvořil tetramer propylenu) [34].

Dalšími velmi často používanými anionickými tenzidy jsou α -olefinsulfonáty (AOS), které se používají především do kapalných mycích prostředků. Také se používají parafinsulfonáty či přesněji sekundární alkansulfonáty (SAS), které mají nízkou detergenční účinnost, ale výbornou smáčecí účinnost, a proto je jejich hlavní oblast použití v kapalných pracích, mycích a smáčecích prostředcích [32].

Nejstarším a nejdéle používaným anionickým tenzidem je však mýdlo. Mýdlo je chemickým složením sodná sůl vyšších karboxylových kyselin ($C_{10}-C_{22}$). Tento tenzid je zastoupen v recepturách toaletních i ostatních kusových mýdel a tvoří zde podstatnou část. Mýdlo je také obsaženo v práškových pracích prostředcích, kde kromě toho působí i jako oděšovač [35].

V analytické chemii se jako anionické tenzidy používají decylsulfát sodný, decylsulfonát sodný, dodecylsulfát sodný (SDS), dodekanoát sodný, kyselina cholová, kyselina deoxycholová [36].

4.1.2 Kationické tenzidy

Kationem u většiny kationických tenzidů je kvartérní dusíkový atom, což znamená, že jde o kvartérní amoniové soli, a to chloridy nebo methosulfáty. Kationické tenzidy se vyznačují silným desinfekčním a antiseptickým účinkem. Největší účinek mají v kyselém prostředí.

Kvartérní 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. dimethyldistearylamonium-chlorid. 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)amonium-methosulfát [32].

Kationické tenzidy se dále používají do kondicionálních přípravků pro vlasovou kosmetiku. Jsou to např. kvartérní amoniové soli, jejichž jeden substituent tvoří peptid, např. částečně hydrolyzovaný pšeničný lepek.

Dále se používají především v analytické chemii decylamoniumbromid, dodecyltrimethylamoniumbromid (DTAB), cetylpyridiniumbromid (CPB), tetradecyltrimethylamoniumbromid (TTAB), cetyltrimethylamoniumbromid (CTAB), N-(α -karbethoxypentadecyl)-trimethylamoniumbromid (Septonex) a benzyltetradecyldimethyl-amoniumchlorid (Zephiramin) [38].

Soli alkylaminů (např. C_{12} - C_{18}) jsou rovněž kationaktivními tenzidy, ale pouze v kyselé oblasti, při středních a vyšších hodnotách pH ztrácejí kationický charakter (sůl aminu přechází na amin, který se vyloučí z roztoku).

4.1.3 Amfoterní tenzidy

Amfoterní tenzidy obsahují v nedisociovatelné části své molekuly jak anion tak kation, čímž je dána jejich unikátní vlastnost a sice možnost kombinovat je v recepturách s kationickými i s anionickými tenzidy.

Hlavním zástupcem amfoterních tenzidů je 1-(3-lauroylaminopropyl)-1,1-dimethylacetobetain, jež tvoří nepostradatelnou součást dnešních receptur šamponů. Kombinace alkylpolyglykolsulfátu s betainem tvoří

tenzidový základ téměř veškerých kosmetických mycích prostředků, tj. vlasových i tělových šamponů, tekutých mýdel a koupelových pěn. Kromě toho se tato kombinace tenzidů používá buď jako hlavní nebo vedlejší tenzidový systém v mycích prostředcích na nádobí. Betain ve výše uvedených prostředcích nejen snižuje dermální dráždivost a stabilizuje pěnivost, ale působí i jako regulátor viskozity. Tato vlastnost, v kombinaci se zahušťováním chloridem sodným umožňuje vyrábět přípravky o poměrně nízkém obsahu tenzidů, které ale díky vysoké viskozitě vypadají jako koncentráty [34].

V analytické chemii se využívá 3-(dodecyldimethylamonio)-1--propansulfonát a 1-(trimethylamonio)tetradekanoát [38].

4.1.4 Neionické tenzidy

Hlavní neionické tenzidy jsou na bázi oxyethylenátů (AE) mastných alkoholů, jež se používají vedle natrium-dodecylbenzensulfonátu a sodného mýdla jako třetí základní tenzid v práškových pracích prostředcích. V současnosti se používá většinou oxyethylenát alifatického alkoholu C₁₂-C₁₅ se 6-9 moly ehylenoxidu [32].

Neionické tenzidy mají řadu podskupin, např. alkylpolyglykosidy APG (např. oktylglukosid), ethoxylované mastné aminy (např. PEG-2-oleamine), amidy (např. kokamid DEA), alkohelethoxyláty, atd.

V analytické chemii se využívá polyoxyethylen(3)dekanol, polyoxyethylen(9,5)oktylfenol (ozn. Triton X-100) a polyoxyethylen-(23)dodekanol (ozn. Brij 35). [36]

4.1.4.1 BRIJ 35

Brij-35 je neionický tenzid používaný pro izolaci funkčních membránových komplexů. Obvykle se používá ve vysokoúčinné kapalinové chromatografii HPLC. Brij-35 se také používá k zabránění vzniku nespecifických vazeb při filtraci gelu a podpoře afinity u chromatografie.

Odstranění Brij-35 z roztoku pomocí dialýzy je celkem složité, lze ho odstranit pomocí gelu Extracti-Gel D. Brij-35 je kompatibilní s BCA proteinovým vzorkem a má charakteristicky nízkou UV absorbanční na hladině 280 nm [37].

Vlastnosti

Skupenství:	pevné
Vůně a vzhled:	bílá voskovitá pevná látka
Bod varu:	100°C
Bod tání:	40-42°C
Bod vzplanutí:	148,9°C
Specifická hmotnost:	1,05
Molekulová hmotnost:	1225g
Kritická koncentrace micel (CMC):	0,09 mmol.l ⁻¹ (0,01103% w/v)
CAS číslo:	9002-92-0 [38]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Laboratorní vybavení

Seznam laboratorního vybavení		Počet kusů
Analytické váhy SARTORIUS R180D		1
Analytické váhy SCALTEC SBC32		1
Dělicí nálevka	500 ml	4
Držák		4
Erlenmayerova baňka	50 ml	12
Erlenmayerova baňka	500 ml	6
Erlenmayerova baňka	1000 ml	4
Gumový bezpečnostní balónek		1
Kádinka	500 ml	1
Kádinka	50 ml	1
Laboratorní lžička		1
Lodička porcelánová		1
Odměrná baňka	100 ml	4
Odměrná baňka	25 ml	10
Odměrný válec	100 ml	1
Pipeta nedělená, tvar válcově rozšířený	1 ml	1
Pipeta nedělená, tvar válcově rozšířený	2 ml	1
Pipeta nedělená, tvar válcově rozšířený	3 ml	1
Pipeta nedělená, tvar válcově rozšířený	5 ml	1
Pipeta nedělená, tvar válcově rozšířený	10 ml	1
Pipeta nedělená, tvar válcově rozšířený	15 ml	1
Pipeta nedělená, tvar válcově rozšířený	20 ml	1
Pipeta nedělená, tvar válcově rozšířený	50 ml	1
Pipeta nedělená, tvar válcově rozšířený	100 ml	1
Skleněná nálevka		8
Stojan kovový		3
Stojan na pipety		1
Stojan na zkumavky		1
Stříčka PE		1
Sušicí pec		1
Svorka kovová		4
Třepačka Heidolph		1
Ultrazvuková lázeň (Tesla)		1
UV-VIS spektrometr UNICAM UV 500 (Thermo Spectonic, UK)		1
Zkumavky se zábrusem	25 ml	24

5.2 Chemikálie

$C_{24}H_{38}O_4$	Bis-(2-ethylhexyl) ftalát (DEHP) Fluka Mr = 390,57
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	n-hexan Merck Mr = 86,18
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	n-hexan LOBA FEINCHEMIE Mr = 86,178
Na_2SO_4	Síran sodný bezvodý LACHEMA n.p.Brno Mr = 142,04
H_2O	Destilovaná voda Mr = 18,02
$(C_2H_4O)_{23}C_{12}H_{25}OH$	BRIJ 35 Mr = 1199,54
Aktivní uhlí	Chezacarb SH UNIPETROL RPA

5.3 Příprava standardů a zásobních emulzí

5.3.1 Příprava standardů DEHP pro kalibraci

Byl vytvořen zásobní roztok o koncentraci přibližně 1000 mg.l^{-1} . Do 100 ml odměrné baňky bylo pipetováno 100 mg DEHP. Rozpuštěno a doplněno n-hexanem po rysku.

Ze zásobního roztoku byl vytvořen pracovní roztok (PR). Do 100 ml odměrné baňky bylo pipetováno 10 ml zásobního roztoku a doplněno n-hexanem po rysku. Ze zásobního roztoku byly vytvořeny standardy o koncentracích $4 - 100 \text{ mg.l}^{-1}$.

Standardy:

Standard c = 80 mg.l^{-1}

Pipetováno 20 ml PR do 25 ml odměrné baňky

Standard c = 60 mg.l^{-1}

Pipetováno 15 ml PR do 25 ml odměrné baňky

Standard c = 40 mg.l^{-1}

Pipetováno 10 ml PR do 25 ml odměrné baňky

Standard c = 20 mg.l^{-1}

Pipetováno 5 ml PR do 25 ml odměrné baňky

Standard c = 12 mg.l^{-1}

Pipetováno 3 ml PR do 25 ml odměrné baňky

Standard c = 8 mg.l^{-1}

Pipetováno 2 ml PR do 25 ml odměrné baňky

Standard c = 4 mg.l^{-1}

Pipetováno 1 ml PR do 25 ml odměrné baňky

5.3.2 Příprava zásobní emulze Bis-(2-ethylhexyl) ftalátu

Byla volena různá koncentrace zásobní emulze pro experimenty. Ftalát byl navážen na analytických vahách do 100 ml odměrné baňky. Přidána destilovaná voda, protřepáno a poté byl obsah odměrné baňky doplněn po rysku destilovanou vodou a dán na 10 s do ultrazvukové lázně a řádně protřepán. Před dalším použitím byl obsah baňky protřepán a sonifikován.

5.3.3 Příprava zásobní emulze Brij 35

Byla volena různá koncentrace zásobní emulze pro experimenty. Tenzid byl navážen na analytických vahách do 100 ml odměrné baňky. Přidána destilovaná voda, protřepáno a poté byl obsah odměrné baňky doplněn po rysku destilovanou vodou a dán na 10 s do ultrazvukové lázně a řádně protřepán.

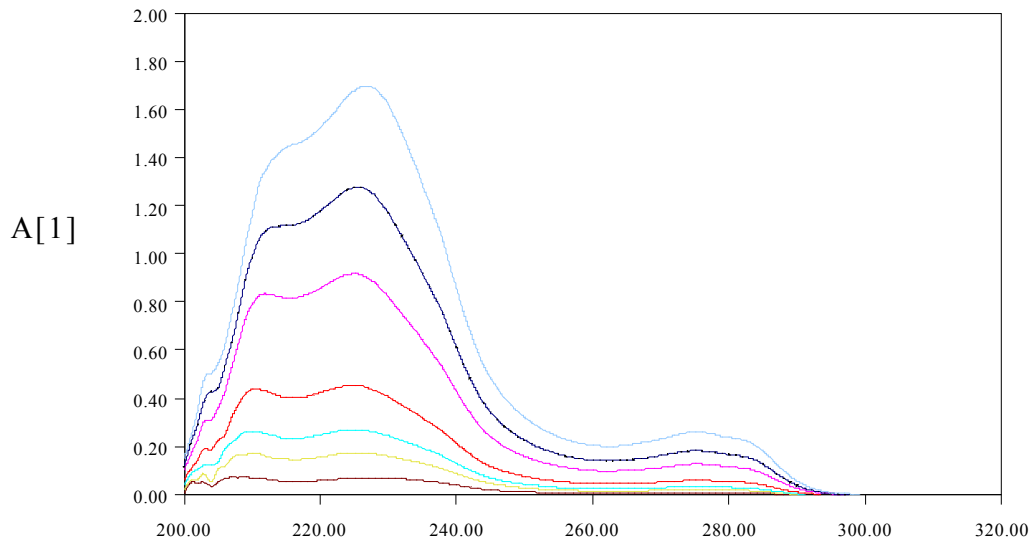
5.4 Stanovení DEHP

5.4.1 Stanovení Bis -(2-ethylhexyl ftalátu) UV spektrometrií

Jako vhodná metoda pro stanovení ftalátu (DEHP) byla zvolena UV spektroskopie. Tato metoda je založena na měření absorbance. Metoda není selektivní, na rozdíl od plynové chromatografie, proto bylo použito jako PAL neionického tenzidu Brij 35, který v rozsahu 200-240 nm neabsorbuje.

5.4.2 Nalezení vhodné vlnové délky

Byly vytvořeny kalibrační roztoky DEHP, které byly rozpuštěny v n-hexanu. Pro sestavení kalibrační křivky byl použit rozsah koncentrací od 4 mg.l^{-1} až 100 mg.l^{-1} . Vlnová délka pro měření byla zvolena v rozmezí 200 – 320 nm. Jako optimální hodnota pro sestavení kalibrační závislosti byla zvolena vlnová délka 224 nm (obr.4, $A=f(\lambda)$).

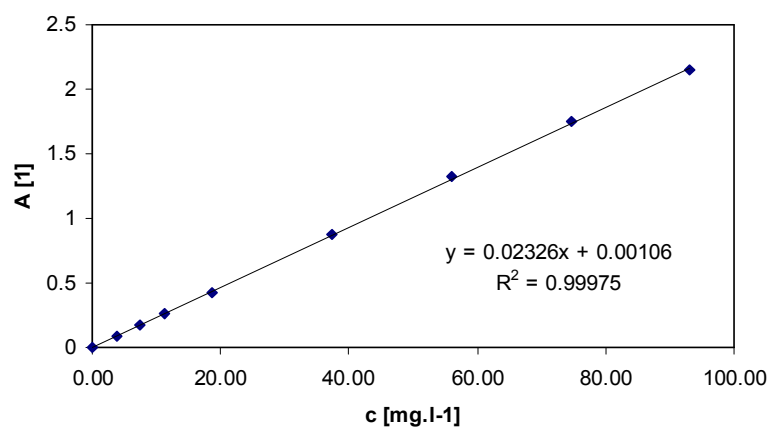


Obr. 4 Absorpční spektra DEHP v n-hexanu

5.4.2.1 Kalibrační křivka I při vlnové délce 224 nm

Tab. I: Hodnoty kalibrační závislosti (Obr.5)

Koncentrace DEHP [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	A ($\lambda = 224 \text{ nm}$)
93,20	2,146
74,56	1,745
55,92	1,324
37,28	0,875
18,64	0,429
11,48	0,259
7,46	0,172
3,73	0,0820
0.00	0

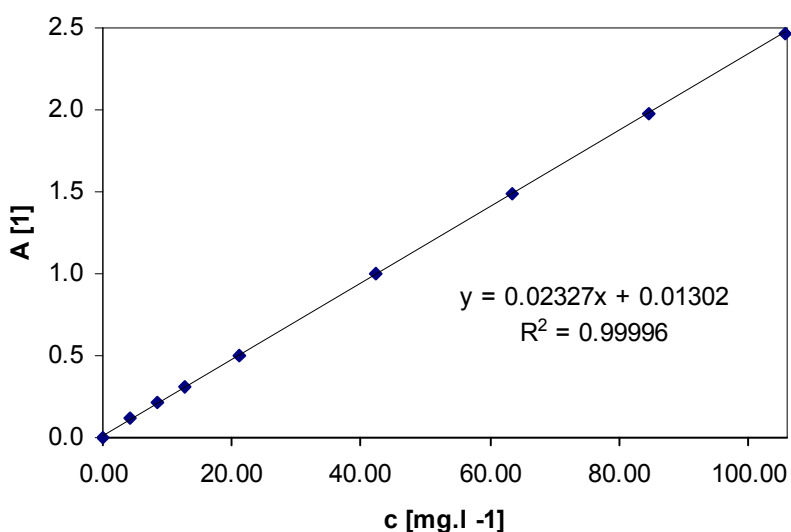
Obr. 5 Kalibrační křivka DEHP v n-hexanu (LOBA), při $\lambda = 224 \text{ nm}$

5.4.2.2 Kalibrační křivka II při vlnové délce 224 nm

Při použití nového n-hexanu od jiného výrobce byla ověřena kalibrační závislost (tab.2, obr.6). Z kalibrační křivky je patrné, že kalibrační křivka II byla ještě přesnější než kalibrační křivka I (dle kvadrátu korelačního koeficientu; v prvním případě $R^2 = 0,99975$, ve druhém $R^2 = 0,99996$). Směrnice se prakticky nelišily. Ve druhém případě byl o něco větší úsek lineární závislosti.

Tab. II: Hodnoty kalibrační závislosti (Obr.6)

Koncentrace DEHP [mg.l^{-1}]	A ($\lambda = 224 \text{ nm}$)
105,60	2,468
84,48	1,979
63,36	1,487
42,24	1,001
21,12	0,503
12,67	0,312
8,45	0,210
4,22	0,119
0,00	0,000



Obr. 6 Kalibrační křivka DEHP v n-hexanu (MERCK), při $\lambda = 224 \text{ nm}$

6 POSTUPY

6.1.1 Kalibrace DEHP

Ve zvolených koncentracích bylo provedeno měření v oblasti UV spektra na přístroji UV-VIS spektrometr UNICAM UV 500, při vlnové délce 200 - 320 nm.

6.1.2 Extrakce DEHP

Pro zjištění účinnosti extrakce byl vybrán n-hexan, protože je uváděn jako vhodné extrakční činidlo. Bylo provedeno několik pokusů a zjištěna poměrně dobrá extrakční účinnost. Byla vytvořena zásobní emulze DEHP (20 mg do 100 ml odměrné baňky). Z této zásobní emulze byl pipetován 1 ml a přidáno 99 ml destilované vody do 500 ml Erlenmayerovy baňky. Provedena 3x extrakce n-hexanem. Extrakt vysušen Na_2SO_4 a změřen při vlnové délce 200 – 380 nm.

Pro zjištění potřebného času pro extrakci DEHP byl vyzkoušen pokus s rozestupem času po 1h, (1h, 2h, 3h). Mezi 2h – 3h nebyl patrný velký rozdíl, 1h nebyla dostačující, proto byl zvolen čas 2h.

6.1.3 Adsorpce DEHP na Chezacarb SH

Do 500 ml Erlenmayerovy baňky byla pipetována emulze DEHP, nebo 0,2 g - 1,0 g DEHP. Navážka byla odečtena na tři desetinná místa. Bylo přidáno 300 ml destilované vody a promícháno na třepačce (0,5 h) a na 10 s dáno do ultrazvuku. Následovalo přidání cirka 0,5000 g sorbentu Chezacarb SH. Erlenmayerova baňka se uzavřela a obsah se dal třepat na třepačku na 6 hodin.

Potom byl obsah přefiltrován přes skelnou vatu do 500 ml Erlenmayerovy baňky. Z tohoto filtrátu bylo odpipetováno 100 ml. Byl přidán n-hexan a následovalo intenzivní protřepání (2h). Tento obsah se převedl do 500 ml dělicí nálevky a zde byla oddělena vodná fáze od hexanové fáze. Hexanová fáze byla přepuštěna do 50 ml Erlenmayerovy

baňky. Vodná fáze byla podrobena druhé respektive třetí extrakci s n-hexanem.

Extrakty byly vysušeny síranem sodným a změřeny na spektrometru oproti n-hexanu v oblasti 200-380 nm a byla zjištěna absorbance. Z hodnot absorbance pomocí kalibrančí přímky byly vypočteny koncentrace.

6.1.4 Adsorpce DEHP na Chezacarb SH v přítomnosti tenzidu BRIJ 35

Bylo provedeno několik pokusů (A,B,C) DEHP v přítomnosti tenzidu BRIJ 35. Měnilo se množství zásobního roztoku DEHP a množství BRIJ 35.

V experimentu A bylo 5 ml zásobního roztoku DEHP, 5 ml zásobního roztoku BRIJ 35, 90 ml destilované vody. Roztok byl opalescentní a po protřepání téměř nepěnil. V roztoku se vyskytovaly „mastné“ skvrny. V tomto případě nešel DEHP extrahovat.

V experimentu B bylo 5 ml zásobního roztoku DEHP, 55 ml zásobního roztoku BRIJ 35 a 40 ml destilované vody. Tento roztok byl opět opalescentní a po protřepání bylo patrné mírné pění. Charakter podobný gelu. Ani v tomto případě nebylo možné provést extrakci hexanem.

V experimentech C bylo 15 ml až 100 ml zásobního roztoku DEHP, 15 ml zásobního roztoku BRIJ 35, 270 ml vody. Třepáno půl hodiny. Následovalo přidání 0,5000 g Chezacarb SH. Následně třepáno 6 hodin. Po protřepání obsah přefiltrován přes skelnou vatu a 100 ml odpipetováno do 500 ml Erlenmayerovy baňky. Bylo přidáno 20 ml n-hexanu opět třepáno (2h) a po oddělení opět přidáno 20 ml n-hexanu a protřepáno. Obě hexanové části byly vysušeny síranem sodným. Byla zjištěna koncentrace DEHP v extraktu.

6.1.5 Slepý pokus

Byla pipetována emulze Brij 35 do 500 ml Erlenmayerovy baňky bez DEHP. Obsah byl doplněn destilovanou vodou do 300 ml, promíchán a třepán na třepačce (0,5 h) a 10 sekund sonifikován. Následovalo přidání cirka 0,5000 g sorbentu Chezacarb SH. Erlenmayerova baňka se uzavřela a obsah se dal třepat na třepačku na 6 hodin.

Potom byl obsah přefiltrován přes skelnou vatu do 500 ml Erlenmayerovy baňky. Z tohoto filtrátu bylo odpipetováno 100 ml. Byl přidán n-hexan a následovalo intenzivní protřepání (2h). Tento obsah se převedl do 500 ml dělicí nálevky a zde byla oddělena vodná fáze od hexanové fáze. Hexanová fáze byla přepuštěna do 50 ml Erlenmayerovy baňky. Vodná fáze byla opětovně extrahována n-hexanem.

Extrakty byly vysušeny síranem sodným a změřeny na spektrometru oproti hexanu v oblasti 200-380 nm a byla zjištěna absorbance.

7 DISKUZE

7.1 Extrakce DEHP z vodné emulze do n-hexanu

V první části prezentované práce byla sledována účinnost extrakce DEHP do n-hexanu. Koncentrace DEHP byla v rozsahu 1,85 až 1,99 mg.l⁻¹ (tab.III). Průměrná účinnost extrakce byla 88,13 % (78,2 – 100,5 %). Extrakce byla většinou provedena 3x. Průměrná hodnota absorbance při 1. extrakci činila 0,154, při 2. extrakci 0,036 a u třetí extrakce byla průměrná hodnota absorbance 0,014. Rozptyl účinnosti je pravděpodobně způsoben tím, že se nejedná o roztok, ale o emulzi, čímž je reprodukovatelnost horší.

Tab.III: Účinnost extrakce DEHP z vodné emulze do n-hexanu

Navážka DEHP na 100 ml emulze [mg]	19,6	19,7	19,7	19,6	19,9	19,9	19,6	19,6
Koncentrace emulze DEHP [mg.l ⁻¹]	196	197	197	185	199	199	196	196
Pipetáž emulze DEHP [ml]	1	1	1	1	1	1	1	1
Celkový objem [ml]	100	100	100	100	100	100	100	100
Koncentrace DEHP aktuální [mg.l ⁻¹]	1,96	1,97	1,97	1,85	1,99	1,99	1,96	1,96
Koncentrace DEHP aktuální [mmol.l ⁻¹]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Látkové množství DEHP [mg]	0,2	0,2	0,2	0,19	0,2	0,2	0,2	0,2
Absorbance v hexanu 1.extrakce A ₁ =	0,15	0,17	0,12	0,15	0,16	0,16	0,16	0,17
Absorbance v hexanu 2.extrakce A ₂ =	0,05	0,02	0,05	0,02	0,02	0,03	0,04	0,05
Absorbance v hexanu 3.extrakce A ₃ =	-	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03
Nalezeno v hexanu 1.extrakce [mg.l ⁻¹]	6,47	7,03	4,79	7,02	7,51	7,46	6,91	6,95
Nalezeno v hexanu 2.extrakce [mg.l ⁻¹]	2,12	0,74	2,12	1,03	0,99	1,28	1,43	1,99
Nalezeno v hexanu 3.extrakce [mg.l ⁻¹]	-	0,05	0,78	0,31	0,45	0,26	0,66	0,91
Nalezeno v hexanu 1.extrakce [mg]	0,13	0,14	0,1	0,14	0,15	0,15	0,14	0,14
Nalezeno v hexanu 2.extrakce [mg]	0,04	0,01	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04
Nalezeno v hexanu 3.extrakce [mg]	-	0	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Nalezeno v hexanu celkem [mg]	0,17	0,16	0,15	0,17	0,18	0,18	0,18	0,2
Účinnost extrakce [%]	87,7	79,5	78,2	90,5	89,9	90,4	91,7	100,5

7.2 Sorpce DEHP na chezacarb SH při rostoucí koncentraci DEHP

V další části diplomové práce byla zkoumána sorpce DEHP na Chezacarb SH (množství cirká 0,5g na 300 mililitrů). Aktuální koncentrace DEHP byla cirká 10 mg.l^{-1} (tab. IV-A). Účinnost sorpce se pohybovala v rozahu 96,45 – 100,2 %.

Při zvýšené koncentraci DEHP cca na 33 mg.l^{-1} se účinnost sorpce pohybovala v rozmezí 80,13 až 97,03 % (tab. IV-A, B) s průměrnou hodnotou 92,5 %.

Při zvýšené koncentraci až na cca 3300 mg.l^{-1} byla účinnost větší jak 99,9 % (tab. IV-B).

Tab. IV-A: Sorpce DEHP na Chezacarb SH při rostoucí koncentraci DEHP

Navážka DEHP na 100 ml emulze [mg]	18,7	18,7	19,7	19,7	18,1	19,6	9,90	20,65
Koncentrace emulze DEHP [mg.l^{-1}]	187	187	197	197	181	196	99	206.5
Pipetáž emulze DEHP [ml]	15	15	15	15	50	50	100	50
Navážka Chezacarbu SH [mg]	0,502	0,503	0,521	0,512	0,519	0,519	0,517	0,520
Celkový objem [ml]	300	300	300	300	300	300	300	300
Koncentrace DEHP aktuální [mg.l^{-1}]	9,35	9,35	9,85	9,85	30,17	32,67	33,00	34,42
Koncentrace DEHP aktuální [mmol.l^{-1}]	0,024	0,024	0,025	0,025	0,077	0,084	0,085	0,088
Látkové množství DEHP [mg]	2,81	2,805	2,96	2,96	9,05	9,80	9,90	10,33
Absorbance v hexanu 1.extrakce $A_1=$	0,038	0,044	0,06	0,02	0,65	0,17	0,11	0,08
Absorbance v hexanu 2.extrakce $A_2=$	0,009	0,010	0,02	0,018	0,06	0,13	0,1	0,03
Absorbance v hexanu 3.extrakce $A_3=$	-	-	0,01	0,008	-	-	-	-
Nalezeno v hexanu 1.extrakce [mg.l^{-1}]	0,97	1,23	1,79	0,11	27,77	7,25	4,53	3,64
Nalezeno v hexanu 2.extrakce [mg.l^{-1}]	-0,28	-0,23	0,15	0,11	2,21	5,31	4,02	1,47
Nalezeno v hexanu 3.extrakce [mg.l^{-1}]	-	-	-0,19	-0,32	-	-	-	-
Nalezeno v hexanu 1.extrakce [mg]	0,02	0,02	0,04	0,00	0,56	0,15	0,09	0,07
Nalezeno v hexanu 2.extrakce [mg]	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,04	0,11	0,08	0,03
Nalezeno v hexanu 3.extrakce [mg]	-	-	0,00	-0,01	-	-	-	-
Nalezeno v hexanu celkem [mg]	0.01	0.02	0.04	0,00	0,60	0,25	0,17	0,102
Odstraněno [mg]	2,76	2,75	2,85	2,96	7,25	9,05	9,4	10,02
Odstraněno [%]	98,52	97,87	96,45	100,2	80,13	92,13	94,82	97,03

Tab. IV-B: Sorpce DEHP na Chezacarb SH při rostoucí koncentraci DEHP

Navážka DEHP na pokus [mg]			192	495	1002	995	1007	991
Navážka DEHP na 100 ml emulze [mg]	20,65	20,65	-	-	-	-	-	-
Koncentrace emulze DEHP [mg.l ⁻¹]	206,5	206,5	-	-	-	-	-	-
Pipetáž emulze DEHP [ml]	50	50	0	0	-	-	-	-
Navážka Chezacardu SH [mg]	0,506	0,515	0,512	0,504	0,515	0,514	0,518	0,507
Celkový objem [ml]	300	300	300	300	300	300	300	300
Koncentrace DEHP aktuální [mg.l ⁻¹]	34,42	34,42	640	1650	3340	3317	3357	3303
Koncentrace DEHP aktuální [mmol.l ⁻¹]	0,09	0,09	1,64	4,22	8,55	8,49	8,59	8,46
Látkové množství DEHP [mg]	10,33	10,33	192	495	1002	995	1007	991
Absorbance v hexanu 1.extrakce A ₁ =	0,17	0,12	0,12	0,15	0,24	0,15	0,17	0,11
Absorbance v hexanu 2.extrakce A ₂ =	0,04	0,01	0,07	0,04	0,03	0,055	0,05	0,03
Nalezeno v hexanu 1.extrakce [mg.l ⁻¹]	8,14	5,57	4,97	6,172	9,54	5,96	6,82	3,94
Nalezeno v hexanu 2.extrakce [mg.l ⁻¹]	1,86	0,45	2,81	1,474	0,76	2,21	2,03	1,04
Nalezeno v hexanu 1.extrakce [mg]	0,16	0,11	0,10	0,12	0,19	0,12	0,14	0,08
Nalezeno v hexanu 2.extrakce [mg]	0,04	0,01	0,06	0,03	0,02	0,04	0,04	0,02
Nalezeno v hexanu celkem [mg]	0,20	0,12	0,16	0,15	0,21	0,16	0,18	0,10
Účinnost extrakce [%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Odstraněno [mg]	9,73	9,96	191,5	494,5	1001	995	1006	991
Odstraněno [%]	94,19	96,5	99,76	99,91	99,94	99,95	99,95	99,97

7.4 Sorpce DEHP při rostoucí koncentraci Brij 35

V následující části práce byla sledována sorpce DEHP na Chezacarb SH v přítomnosti neionického tenzidu Brij 35. Aktuální koncentrace DEHP byla okolo 10 mg.l^{-1} , koncentrace tenzidu byla 11 respektive 42 mg.l^{-1} . jak je vidět z tab. V při koncentraci tenzidu 11 mg.l^{-1} byla účinnost extrakce prakticky stejná (97,14 a 99,53 %) jako při absenci tenzidu (97,87 a 98,52 %). Při zvýšené koncentraci tenzidu na 42 mg.l^{-1} došlo dokonce k nepatrnému zvýšení účinnosti (98,19 resp. 100,38 %).

Tab. V: Sorpce DEHP při rostoucí koncentraci tenzidu Brij 35

Navážka DEHP na 100 ml emulze [mg]	18,7	18,7	18,7	18,7	19,7	19,7
Navážka Brij 35 na 100 ml roztoku [mg]	22	22	22	22	84,2	84,2
Koncentrace emulze DEHP [mg.l^{-1}]	187	187	187	187	197	197
Koncentrace roztoku Brij 35 [mg.l^{-1}]	220	220	220	220	842	842
Pipetáž emulze DEHP [ml]	15	15	15	15	15	15
Pipetáž roztoku Brij 35 [ml]	0	0	15	15	15	15
Navážka Chezacardu SH [mg]	0,5	0,5	0,51	0,51	0,53	0,51
Celkový objem [ml]	300	300	300	300	300	300
Koncentrace DEHP aktuální [mg.l^{-1}]	9,35	9,35	9,35	9,35	9,9	9,9
Koncentrace Brij 35 aktuální [mg.l^{-1}]	0	0	11	11	42	42
Koncentrace DEHP aktuální [mmol.l^{-1}]	0,0239	0,0239	0,0239	0,0239	0,0252	0,0252
Koncentrace Brij 35 aktuální [mmol.l^{-1}]	0,0000	0,0000	0,0092	0,0092	0,0351	0,0351
Látkové množství DEHP [mg]	2,81	2,805	2,81	2,805	2,96	2,96
Látkové množství Brij 35 [mg]	0	0	3,3	3,3	12,63	12,63
Absorbance v hexanu 1.extrakce $A_1=$	0,038	0,044	0,022	0,037	0,03	0,02
Absorbance v hexanu 2.extrakce $A_2=$	0,009	0,010	0,014	0,025	0,02	0,01
Absorbance v hexanu 3.extrakce $A_3=$	-	-	-	-	0,02	0,01
Nalezeno v hexanu 1.extrakce [mg.l^{-1}]	0,97	1,23	0,28	0,93	0,71	0,15
Nalezeno v hexanu 2.extrakce [mg.l^{-1}]	-0,28	-0,23	-0,06	0,41	0,20	-0,11
Nalezeno v hexanu 3.extrakce [mg.l^{-1}]	-	-	-	-	-0,02	-0,23
Nalezeno v hexanu 1.extrakce [mg]	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00
Nalezeno v hexanu 2.extrakce [mg]	-0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Nalezeno v hexanu 3.extrakce [mg]	-	-	-	-	0,00	0,00
Nalezeno v hexanu celkem [mg]	0,01	0,02	0,00	0,03	0,02	0,00
Účinnost extrakce [%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Odstraněno [mg]	2,76	2,75	2,79	2,72	2,90	2,97
Odstraněno [%]	98,52	97,87	99,53	97,14	98,19	100,38

7.5 Sorpce DEHP na Chezacarb SH při konstantní koncentraci Brij 35

Při koncentraci tenzidu 11 resp. 14 mg.l^{-1} (tab.VI-A, B) byla sledována účinnost sorpce v závislosti na rostoucí koncentraci DEHP v rozsahu 0 (slepý pokus) až 3 360 mg.l^{-1} . Účinnost sorpce s rostoucí koncentrací DEHP mírně stoupala, což je dáno především tím, že rostla počáteční koncentrace DEHP, avšak rovnovážná koncentrace byla prakticky stejná. Průměrná účinnost sorpce DEHP byla cirká 98,3 % (při vyloučení dvou hodnot).

Tab.VI-A: Sorpce DEHP na Chezacarb SH při konstantní koncentraci Brij 35

Navážka DEHP na ml emulze [mg]	19,6	19,6	17,6	18,7	18,7	9,9
Navážka Brij 35 na 100 ml roztoku [mg]	21,2	20,2	21,2	22	22	21,2
Koncentrace emulze DEHP [mg.l^{-1}]	196	1916	176	187	187	99
Koncentrace roztoku Brij 35 [mg.l^{-1}]	212	212	212	220	220	212
Pipetáž emulze DEHP [ml]	0	0	15	15	15	100
Pipetáž roztoku Brij 35 [ml]	15	15	15	15	15	15
Navážka Chezacarb SH [mg]	0,51	0,5	0,51	0,51	0,51	0,51
Celkový objem [ml]	300	300	300	300	300	300
Koncentrace DEHP aktuální [mg.l^{-1}]	0,00	0,00	8,80	9,35	9,35	33,00
Koncentrace Brij 35 aktuální [mg.l^{-1}]	11	11	11	11	11	11
Koncentrace DEHP aktuální [mmol.l^{-1}]	0,00	0,00	0,02	0,0239	0,0239	0,08
Koncentrace Brij 35 aktuální [mmol.l^{-1}]	0,01	0,01	0,01	0,0092	0,0092	0,01
Látkové množství DEHP [mg]	0,000	0,000	2,64	2,81	2,805	9,9
Látkové množství Brij 35 [mg]	3,18	3,18	3,18	3,3	3,3	3,18
Absorbance v hexanu 1.extrakce $A_1=$	0,011	0,003	0,108	0,022	0,037	0,08
Absorbance v hexanu 2.extrakce $A_2=$	0,001	0,000	0,078	0,014	0,025	0,09
Nalezeno v hexanu 1.extrakce [mg.l^{-1}]	0,31	-0,03	4,49	0,28	0,93	3,46
Nalezeno v hexanu 2.extrakce [mg.l^{-1}]	-0,12	-0,16	3,20	-0,06	0,41	3,67
Nalezeno v hexanu 1.extrakce [mg]	0,01	0,00	0,09	0,01	0,02	0,07
Nalezeno v hexanu 2.extrakce [mg]	0,00	0,00	0,06	0,00	0,01	0,07
Nalezeno v hexanu celkem [mg]	0,00	0,00	0,15	0,00	0,03	0,14
Účinnost extrakce [%]	Blank	Blank	0,0	0,0	0,0	0,0
Odstraněno [mg]	0,0	0,0	2,18	2,79	2,72	9,5
Odstraněno [%]	Blank	Blank	*82,52	99,53	97,14	95,68

V prvních dvou sloupcích (tab.VI-A) jsou hodnoty slepého pokusu, který nešel provést bez sorbentu Chezacarbu SH, proto je slepý pokus realizován pouze v jeho přítomnosti. Z toho vyplývá, jak bude diskutováno později, že dochází k sorpci tenzidu na Chezacarb SH. Kdyby k sorpci nedocházelo, nešla by provádět extrakce.

Tab.VI-B: Sorpce DEHP na Chezacarb SH

Navážka DEHP na pokus [mg]	-	-	198	488	1007	1008
Navážka DEHP na 100 ml emulze [mg]	17,6	18,0	-	-	-	-
Navážka Brij 35 na 100 ml roztoku [mg]	21,2	21,2	20,2	20,2	84,2	84,2
Koncentrace emulze DEHP [mg.l ⁻¹]	176	180	-	-	0	0
Koncentrace roztoku Brij 35 [mg.l ⁻¹]	212	212	212	212	842	842
Pipetáž emulze DEHP [ml]	50	50	0	0	-	-
Pipetáž roztoku Brij 35 [ml]	15	15	15	15	5	5
Navážka Chezacarbu SH [mg]	0,51	0,51	0,52	0,51	0,52	0,51
Celkový objem [ml]	300	300	300	300	300	300
Koncentrace DEHP aktuální [mg.l ⁻¹]	29,33	30,00	660,00	1627	3357	3360
Koncentrace Brij 35 aktuální [mg.l ⁻¹]	11	11	11	11	14	14
Koncentrace DEHP aktuální [mmol.l ⁻¹]	0,08	0,08	1,69	4,17	8,59	8,60
Koncentrace Brij 35 aktuální [mmol.l ⁻¹]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Látkové množství DEHP [mg]	8,8	9,000	198	488	1007	1008
Látkové množství Brij 35 [mg]	3,18	3,18	3,18	10,6	4,21	4,21
Absorbance v hexanu 1.extrakce A ₁ =	0,130	0,66	0,12	0,14	0,24	0,15
Absorbance v hexanu 2.extrakce A ₂ =	0,07	0,07	0,06	0,02	0,08	0,1
Absorbance v hexanu 3.extrakce A ₃ =	-	-	-	-	0,05	0,05
Nalezeno v hexanu 1.extrakce [mg.l ⁻¹]	5,44	28,37	4,92	5,914	9,75	5,70
Nalezeno v hexanu 2.extrakce [mg.l ⁻¹]	2,68	2,64	2,42	0,612	2,56	3,68
Nalezeno v hexanu 3.extrakce [mg.l ⁻¹]	-	-			1,36	1,49
Nalezeno v hexanu 1.extrakce [mg]	0,11	0,57	0,10	0,12	0,20	0,11
Nalezeno v hexanu 2.extrakce [mg]	0,05	0,05	0,05	0,01	0,05	0,07
Nalezeno v hexanu 3.extrakce [mg]	-	-	-	-	0,03	0,03
Nalezeno v hexanu celkem [mg]	0,16	0,62	0,15	0,13	0,25	0,19
Účinnost extrakce [%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Odstraněno [mg]	8,3	7,14	197,6	487,61	1006,3	1007,4
Odstraněno [%]	94,46	*79,33	99,78	99,92	99,93	99,94

7.7 Sorpce DEHP na Chezacarb SH s vyšším zatížením

Při relativně vysoké koncentraci DEHP (cirka 1 650 mg.l⁻¹) byla sledována sorpce s rostoucí koncentrací tenzidu Brij 35 (0-132 mg.l⁻¹) jak je patrné v tab.VII-A. Účinnost sorpce se pohybovala nad 99,9 %. Rostoucí koncentrace tenzidu tedy neměla negativní vliv na samotný proces sorpce.

Protože roztoky po sorpci šly dobře extrahovat, lze z toho vyvodit závěr, že převážná část tenzidu se rovněž adsorbovala na Chezacarb SH.

Tab. VII - A: Sorpce DEHP na Chezacarb SH

Navážka DEHP na pokus [mg]	495	488	502	493	495	500	502
Navážka Brij 35 na 100 ml roztoku [mg]	20,2	20,2	20,2	20,7	19,8	19,8	19,8
Koncentrace roztoku Brij 35 [mg.l ⁻¹]	212	212	212	207	198	198	198
Pipetáž roztoku Brij 35 [ml]	0	15	30	50	100	150	200
Navážka Chezacardu SH [mg]	0,50	0,51	0,52	0,52	0,51	0,5	0,51
Celkový objem [ml]	300	300	300	300	300	300	300
Koncentrace DEHP aktuální [mg.l ⁻¹]	1650	1627	1673	1643	1650	1667	1673
Koncentrace Brij 35 aktuální [mg.l ⁻¹]	0	10,6	21,2	34,5	66	99	132
Koncentrace DEHP aktuální [mmol.l ⁻¹]	4,22	4,17	4,28	4,21	4,22	4,27	4,28
Koncentrace Brij 35 aktuální [mmol.l ⁻¹]	0,00	0,01	0,02	0,03	0,06	0,08	0,11
Látkové množství DEHP [mg]	495	488	502	493	495	500	502
Látkové množství Brij 35 [mg]	0	10,6	21,2	34,5	66	99	132
Absorbance v hexanu 1.extrakce A ₁ =	0,15	0,14	0,09	0,090	0,11	0,13	0,16
Absorbance v hexanu 2.extrakce A ₂ =	0,04	0,02	0,01	0,018	0,07	0,02	0,05
Nalezeno v hexanu 1.extrakce [mg.l ⁻¹]	6,172	5,914	3,888	3,716	4,664	5,224	6,776
Nalezeno v hexanu 2.extrakce [mg.l ⁻¹]	1,474	0,612	0,267	0,612	2,810	0,569	2,121
Nalezeno v hexanu 1.extrakce [mg]	0,12	0,12	0,08	0,07	0,09	0,10	0,14
Nalezeno v hexanu 2.extrakce [mg]	0,03	0,01	0,01	0,01	0,06	0,01	0,04
Nalezeno v hexanu celkem [mg]	0,15	0,13	0,08	0,09	0,15	0,12	0,18
Odstraněno [mg]	494,54	487,61	501,75	492,74	494,55	499,65	501,47
Odstraněno [%]	99,91	99,92	99,95	99,95	99,91	99,93	99,89

Pokud byla zdvojnásobena koncentrace DEHP (cca 3 300 mg.l⁻¹) bylo opět dosaženo účinnosti přes 99,9 %. Jak je vidět v tab.VII-B, jsou účinnosti bez tenzidu a s tenzidem (14 mg.l⁻¹) stejné. Mírně potíže nastaly při koncentraci 70 mg.l⁻¹ Brij 35. Roztok (emulze) byla opalescentní, ale to extrakci příliš nevadilo (účinnost 99,89 %). Po přidání dalších 0,7 g

Chezcarbu SH opalescence zcela zmizela a účinnost vzrostla na 99,97 %. Lze tedy předpokládat, že Brij 35 se sorbuje současně s Chezcarbem SH.

Tab. VII - B: Sorpce DEHP na Chezcarb SH

Navážka DEHP na pokus [mg]	1002	995	1007	991	1007	1008	1008	1012
Navážka Brij 35 na 100 ml roztoku [mg]	84,2	84,2	84,2	84,2	84,2	84,2	84,2	84,2
Koncentrace roztoku Brij 35 [mg.l ⁻¹]	0	0	0	0	842	842	842	842
Pipetáž roztoku Brij 35 [ml]	0	0	0	0	5	5	25	25
Navážka Chezcarbu SH [mg]	0,51	0,51	0,52	0,51	0,52	0,51	0,5	1,21
Celkový objem [ml]	300	300	300	300	300	300	300	300
Koncentrace DEHP aktuální [mg.l ⁻¹]	3340	3317	3357	3303	3357	3360	3360	3373
Koncentrace Brij 35 aktuální [mg.l ⁻¹]	0	0	0	0	14	14	70	70
Koncentrace DEHP aktuální [mmol.l ⁻¹]	8,55	8,49	8,59	8,46	8,59	8,60	8,60	8,64
Koncentrace Brij 35 aktuální [mmol.l ⁻¹]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,06	0,06
Látkové množství DEHP [mg]	1002	995	1007	991	1007	1008	1008	1012
Látkové množství Brij 35 [mg]	0	0	0	0	4,21	4,21	21,05	21,05
Absorbance v hexanu 1.extrakce A ₁ =	0,24	0,15	0,17	0,11	0,24	0,15	0,41	0,12
Absorbance v hexanu 2.extrakce A ₂ =	0,03	0,055	0,05	0,03	0,08	0,1	0,03	0,030
Absorbance v hexanu 3.extrakce A ₃ =	-	-	-	-	0,05	0,05	-	-
Nalezeno v hexanu 1.extrakce [mg.l ⁻¹]	9,54	5,96	6,82	3,94	9,75	5,70	16,98	4,67
Nalezeno v hexanu 2.extrakce [mg.l ⁻¹]	0,76	2,21	2,03	1,04	2,56	3,68	0,67	0,63
Nalezeno v hexanu 3.extrakce [mg.l ⁻¹]	-	-	-	-	1,36	1,49	-	-
Nalezeno v hexanu 1.extrakce [mg]	0,19	0,12	0,14	0,08	0,20	0,11	0,34	0,09
Nalezeno v hexanu 2.extrakce [mg]	0,02	0,04	0,04	0,02	0,05	0,07	0,01	0,01
Nalezeno v hexanu 3.extrakce [mg]	-	-	-	-	0,03	0,03	0,00	0,00
Nalezeno v hexanu celkem [mg]	0,21	0,16	0,18	0,10	0,246	0,188	0,353	0,106
Účinnost extrakce [%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Odstraněno [mg]	1001	995	1006	991	1006	1007	1007	1012
Odstraněno [%]	99,94	99,95	99,95	99,97	99,93	99,94	99,89	99,97

Tento předpoklad potvrzuje pokus s koncentrací tenzidu 140 mg.l⁻¹ jak je vidět v následující tab.VIII (první a druhý sloupec). Relativně vysoká koncentrace tenzidu (0,117 mmol.l⁻¹) znemožnila extrakci do n-hexanu, kdy obě fáze nebylo možno rozdělit. Jak je dále vidět, již koncentrace 8 mg.l⁻¹ tohoto tenzidu znemožní extrakci ať je či není přítomen DEHP (2 respektive 0 mg.l⁻¹). Vysvětlení pravděpodobně nelze hledat v tom, že byla překročena kritická micelární koncentrace (0,09 mmol.l⁻¹). Je zajímavé, že v tomto

případě se podstatně sníží sorpční kapacita oproti sorpční kapacitě při absenci tenzidu jak je uvedeno v literatuře [29], kdy se uvádí až $16\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Tab. VIII: Nerealizovatelné experimenty

Navážka DEHP na pokus [mg]	998	1003	-	-	-	-
Navážka DEHP na 100 ml emulze [mg]	-	-	19,7	19,6	19,7	19,6
Navážka Brij 35 na 100 ml roztoku [mg]	84,2	84,2	80	20,2	80	20,7
Koncentrace emulze DEHP [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	-	-	197	196	197	196
Koncentrace roztoku Brij 35 [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	842	842	800	202	800	207
Pipetáž emulze DEHP [ml]	0	0	1	1	0	0
Pipetáž roztoku Brij 35 [ml]	50	50	1	15	1	5
Navážka Chezacarbu SH [mg]	0,5114	0,5251	0	0	0	0
Celkový objem [ml]	300	300	100	100	100	100
Koncentrace DEHP aktuální [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	3327	3343	1,97	1,96	0,00	0,00
Koncentrace Brij 35 aktuální [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	140	140	8,0	30,3	8,0	10,4
Koncentrace DEHP aktuální [$\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$]	8,52	8,56	0,01	0,01	0,00	0,00
Koncentrace Brij 35 aktuální [$\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$]	0,12	0,12	0,01	0,03	0,01	0,01
Látkové množství DEHP [mg]	998	1003	0,197	0,196	0,00	0,00
Látkové množství Brij 35 [mg]	42,1	42,1	0,8	3,03	0,8	1,035
Účinnost sorpce [%]	Nelze extrahovat		Nelze extrahovat		Nelze extrahovat	

ZÁVĚR

Účinnost odstraňování bis-(2-ethylhexyl) ftalátu z vodného prostředí za pomoci adsorbentu Chezcarb SH se jeví jako velmi vysoká, hodnoty se pohybují od 98 – 99,9 %. Přítomnost tenzidu Brij 35 zásadním způsobem neovlivnilo účinnost odstraňování bis-(2-ethylhexyl) ftalátu z vodného prostředí, pokud jeho koncentrace nepřekročila hodnotu 140 mg.l^{-1} při koncentraci DEHP 3300 mg.l^{-1} . Byla-li koncentrace DEHP 1650 mg.l^{-1} , koncentrace tenzidu 132 mg.l^{-1} nenastaly žádné potíže.

Nevýhodou byla nemožnost měření DEHP v případech, kdy nebyl přidáván Chezcarb SH, a emulze byla tvořena tenzidem, DEHP, vodou a n-hexanem. Tato „směs“ byla opalescentní a měla charakter gelu, proto nebylo reálné provést extrakci.

Lze konstatovat, že Chezcarb SH je na sebe schopen vázat jak DEHP, tak i tenzid do koncentrace 1650 mg.l^{-1} DEHP a 132 mg.l^{-1} Brij 35. Pokud byl Chezcarb SH přítomen, roztok byl čirý a bylo snadno proveditelné měření.

Na závěr lze konstatovat, že přítomnost neionického tenzidu pro zvýšení rozpustnosti DEHP ve starých půdních zátěžích je reálné. Nevýhodou je však snížení kapacity sorbetu. V odpadních vodách jsou hodnoty DEHP podstatně nižší než bylo testováno a lze předpokládat, že potíže se sorpcí by byly minimální.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PORTER L., BŘÍZOVÁ P., FRANCE E.: Podklady pro Ministerstvo životního prostředí k provádění Protokolu o PRTR - přehled metod měření a identifikace látek sledovaných podle Protokolu o registrech úniku a přenosu znečišťujících látek v únicích do vody, HYDROPROJEKT CZ a.s., MŽP Praha, 2007. [cit. 2011-05-02], Dostupné na URL:
http://www.irz.cz/dokumenty/irz/metody_mereni/voda/di_2ethylhexyl_ftalat.pdf
- [2] FTALÁTY - kontaminanty životního prostředí, [cit. 2011-05-02], Dostupné na URL: <http://www.phytosanitary.org/project.php?idp=74>
- [3] ŠUTA, Miroslav. Rizika ftalátů a jak se jim vyhnout. Veronica : časopis pro ochranu přírody a krajiny. Zář 2008, XXII, 5, s. 30. ISSN 1213-0699.
- [4] THE INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC) , DI(2-ETHYLHEXYL) PHTHALATE, 2001, [cit. 2011-05-05], Dostupné na URL:
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol77/mono77-6.pdf>
- [5] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, Toxicological Profile: Di(2-ethylhexyl) Phthalate, Atlanta, GA, Department of Health and Human Services, 1993
- [6] COLBORN, THEO; DUMANOSKI, DIANNE; MYERS, John Peterson. Our Stolen Future [online]. New York: Plume Book, 1997, 6.11.2006 [cit. 2011-03-21]. About phthalates, s. . Dostupné z URL:
<http://www.ourstolenfuture.org/NEWSCIENCE/oncompounds/phthalates/phthalates.htm#debate>
- [7] KUNCOVÁ H., PETRLÍK J., Di(2-ethylhexyl)ftalát (DEHP), [cit. 2011-05-02], Dostupné na URL:
<http://arnika.org/chemicke-latky/di-2-ethylhexyl-ftalat-dehp>
- [8] SMĚRNICE KOMISE 93/21/EHS ze dne 27. dubna 1993, kterou se po osmnácté přizpůsobuje technickému pokroku směrnice Rady 67/548/EHS o sbližování právních a správních předpisů týkajících se klasifikace, balení a označování nebezpečných látek, [cit. 2011-05-05], Dostupné na URL:
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/cs/dd/13/12/31993L0021CS.pdf>

- [9] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, Toxic Substances Portal - Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), Atlanta, GA, Department of Health and Human Services, September 2002, last updated: 3. 3. 2011, [cit. 2011-05-06], Dostupné na URL:
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=377&tid=65>
- [10] MŽP ČR 2004: Di(2-ethylhexyl)ftalát (DEHP). Část G: Programy pro jednotlivé relevantní nebezpečné látky. Ministerstvo životního prostředí ČR, Praha 2004.
- [11] KLOUDA P.: Fyzikální chemie. 1. vyd. Ostrava: 1997, 179 s., ISBN 80-902155-2-
- [12] PONEC V., KNOR Z., ČERNÝ S.: Adsorpce na tuhých látkách, Praha, SNTL, 1968
- [13] ŠIMEK L., HRNČIŘÍK J.: Fyzikální chemie I, 2. vyd., Brno: VUT, Vutium, 1997, ISBN 80-214-0950-9
- [14] ADSORPCE, [cit. 2011-05-02], Dostupné na URL:
www.vscht.cz/uchi/ped/chi/chi.ii.text.k24.adsorpce.pdf
- [15] SULLIVAN, K.F., ATLAS, E.L., GIAM, C.S. 1982. Adsorption of Phthalic Acid Esters from Seawater. Environ. Sci. Technol. 1982, 16, 428-432.
- [16] KOSOBUTSKAYA A. A., TOVKALO L. G. 1982. Sorption of dimethyl phthalate by cine film on a cellulose triacetate support, Tekhnika Kino i Televideniya, 1982, 7, 19.
- [17] LEWIS T. J., ROBERTS G.M. 1982. Sorption of diethylphthalate by nitrocellulose fibers, Applied Polymer Science, 1982, 27, 2751-60.
- [18] CHEN, C.Y., CHUNG, Y.C. 2006, Removal of Phthalate Esters from Aqueous Solutions by Chitosan Bead. Journal of Environmental Science and Health Part A. 2006, 41, 235-248.
- [19] CHEN, C.Y., CHEN, C.C., CHUNG, Y.C. 2007a. Removal of phthalate esters by β -cyclodextrinlinked chitosan bead. Bioresource Technology. 2007, 98, 2578-2583.
- [20] CHEN, C.Y., CHUNG, Y.C. 2007b. Removal of Phthalate Esters from Aqueous Solution by Molybdate Impregnated Chitosan Beads Environmental Engineering Science. 2007, in press.

- [21] SHOJI, M., SATOSHI, ., YASUHIRO, T., KEIKO, T., KENJIRO, H. 1998. Removal of Phthalic Acid Ester from Aqueous Solution by Inclusion and Adsorption on α -Cyclodextrin, *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 782-787.
- [22] MATOCHA C. J., SPARKS D. L. 1997. Sorption kinetics of phthalate on manganese oxides, *Book of Abstracts 213th ACS National Meeting*, San Francisco, April 13-17, 1997.
- [23] CHAN, H.W., LAU, T.C., ANG, P.O., VU, M., WONG P.T. 2004. Biosorption of di(2-ethylhexyl)phthalate by seaweed biomass. *Journal of Applied Phycology.* 2004, 16, 263-274.
- [24] HOUSER, J., KOUTNÝ M., RŮŽIČKA J., DVOŘÁČKOVÁ M., JULINOVÁ M., SLAVÍK R., VYSKOČILOVÁ J., Studie k problematice změkčovadel na bázi dialkylftalátů. Zlín, 2008. 24 s. Oborová práce. Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [25] PROKŮPKOVÁ G., HOLADOVÁ K., POUSTKA J., HAJŠLOVÁ J.: Development of a solid-phase microextraction method for the determination of phthalic acid esters in water. *Anal. Chim. Acta*, Vol. 457, Issue 2, pp. 211-223, 2002. ISSN 0003-2670.
- [26] FANG H.H.F., ZHENG H.: Adsorption of phthalates by activated sludge and its biopolymers. *Environmental technology*, Vol. 25, pp. 757-761, 2004.
- [27] AYRANCI, E.A., BAYRAM, E. 2005. Adsorption of phthalic acid and its esters onto high-area activated carbon-cloth studied by in situ UV-spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials.* 2005, 122, 147-153.
- [28] ADHOUM, N., MONSER, L. 2004. Removal of phthalate on modified activated carbon: Application to the treatment of industrial wastewater. *Separation and Purification Technology.* 2004, 38, 233-239.
- [29] HOUSER J., RŮŽIČKA J., DVOŘÁČKOVÁ M.: Adsorption of bis(2-ethylhexyl)phthalate, 13th International Research/Expert Conference „Trends in the Development of Machinery and Associated Technology“ TMT 2009, Hammamed, Tunisia 216-21 October 2009

- [30] CALIMAN, F. A., GAVRILESCU M. (2009). "Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment - A Review." *Clean-Soil Air Water* 37 (4-5): 277-303
- [31] JESSICA D., ROBERT M., FREDERIC S., ARNAUD B., DELPHINE L., JEAN-PIERRE T., PATRICK K. (2007). "Do sewage treatment plant discharges substantially impair fish reproduction in polluted rivers?" *Science of the Total Environment* 372(2-3): 497-514
- [32] ŠMIDRKAL, J. TENZIDY A DETERGENTY DNES. *Chem. Listy.*, 1999, 93
- [33] REZNIK, GABRIEL O. et al. (2010). "Use of sustainable chemistry to produce an acyl amino acid surfactant". *Applied Microbiology and Biotechnology* 86 (5): 1387–97
- [34] BAREŠ M., ZAJÍC J.: *Chemie a technologie tenzidů a detergentů*. VŠCHT, Praha 1988.
- [35] BLAŽEJ A.: *Tenzidy*. ALFA, Bratislava 1977.
- [36] ÚSTAV CHEMIE a biochemie A-303 [online]. 2003 [cit. 2011-04-28]. Využití tenzidů v analytické chemii. Dostupné z URL: http://users.prf.jcu.cz/sima/vybrane_kapitoly/tenzidy_anal.htm
- [37] EVERYTHINGBIO.COM : an all encompassing biology resource [online]. 2005-2007 [cit. 2011-04-28]. Definition of Brij-35. Dostupné z URL: <http://www.everythingbio.com/glos/definition.php?word=Brij-35>
- [38] MATERIAL SAFETY DATA SHEET : BRIJ-35 . Georgetown, Ontario: Caledon Laboratories Ltd., March 4, 1999. 2 s. [cit. 2011-04-28]. Dostupné z URL:<http://www.caledonlabs.com/upload/msds/2530-5e.pdf> , PRODUCT CODE NUMBER(S): 2530-5.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AOS	a-olefinsulfonát
BBP	Benzylbutyl ftalát
CPB	Cetylpyridiniumbromid
CTAB	Cetyltrimethylamoniumbromid
DBP	Di-butyl ftalát
DEHP	Bis(2-ethylhexyl) ftalát
DIDP	Di-isodecylftalát
DINP	Di-isononyl ftalát
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
DNOP	Di(n-oktyl)-ftalát
DTAB	Dodecyltrimethylamoniumbromid
HPLC	High-performance liquid chromatography
IARC	International Agency for Research on Cancer
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAS	Lineární natrium-sek-alkylbenzensulfonát
MEHP	Monoethylhexyl ftalát
PVC	Polyvinylchlorid
SAS	Sekundární alkansulfonáty
SDS	Dodecylsulfát sodný
TBA	Tetrabutylamonný
TTAB	Tetradecyltrimethylamoniumbromid
UV-VIS	Ultraviolet-visible spectrophotometry

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Chemický vzorec DEHP.....	12
Obrázek 2: Langmuirova izoterma.....	19
Obrázek 3: Freundlichova izoterma.....	20
Obrázek 4: Absorpční spektra DEHP v n-hexanu.....	36
Obrázek 5: Kalibrační křivka DEHP v n-hexanu (LOBA) při $\lambda = 224$ nm.	36
Obrázek 6: Kalibrační křivka DEHP v n-hexanu (MERCCK), při $\lambda = 224$ nm.	37

SEZNAM TABULEK

Tab.I: Hodnoty kalibrační závislosti.....	36
Tab.II: Hodnoty kalibrační závislosti	37
Tab.III: Účinnost extrakce DEHP z vodné emulze do n-hexanu.....	41
Tab.IV-A: Sorpce DEHP na Chezacarb SH při rostoucí koncentraci DEHP.....	42
Tab.IV-B: Sorpce DEHP na Chezacarb SH při rostoucí koncentraci DEHP.....	43
Tab.V: Sorpce DEHP při rostoucí koncentraci tenzidu Brij 35.....	44
Tab.VI-A: Sorpce DEHP na Chezacarb SH při konstantní koncentraci Brij 35.	45
Tab.VI-B: Sorpce DEHP na Chezacarb SH při konstantní koncentraci Brij 35	46
Tab.VII-A: Sorpce DEHP na Chezacarb SH.....	47
Tab.VII-B: Sorpce DEHP na Chezacarb SH.....	48
Tab.VIII: Nerealizovatelné experimenty	49