

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2017

Bc. Lada Nováková

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Problematika separace Clopyralidu a klofibrové kyseliny z vodných roztoků

Bc. Lada Nováková

Diplomová práce

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lada Nováková**
Osobní číslo: **C15483**
Studijní program: **N2807 Chemické a procesní inženýrství**
Studijní obor: **Ochrana životního prostředí**
Název tématu: **Problematika separace Clopyralidu a klofibrové kyseliny z vodných roztoků**
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši na oblast využití sorpce při odstraňování chlorovaných biocidů Clopyralidu a klofibrové kyseliny z odpadních vod. Pozornost zaměřte na možnosti dalšího zpracování použitých sorbentů a možné způsoby degradace na sorbentech zachycených biocidů.
2. Experimentálně ověřte možnosti využití adsorpce Clopyralidu a klofibrové kyseliny na granulované aktivní uhlí a efekt použití kationaktivních tenzidů na účinnost a sorpční kapacitu používaného sorbentu. Ověřte možnosti jednoduché recyklace nasyceného sorbentu, případně možnosti destrukce na sorbentu zkoncentrovaných AOX.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte, proveďte jejich diskusi a z dosažených výsledků vyvoďte závěry.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu" v platném znění.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.

Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

6. února 2017

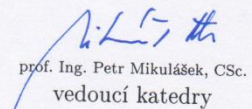
Termín odevzdání diplomové práce:

12. května 2017



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 6. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s částečným zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne

Lada Nováková

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu práce doc. Ing. Tomášovi Weidlichovi, Ph.D. za jeho pomoc, cenné rady a odborné vedení diplomové práce. Rovněž bych chtěla poděkovat Ing. Michaele Štěpánkové za pomoc při měření AOX.

ANOTACE

Tato práce je v teoretické části zaměřena na stručný popis dvou biocidů a na problematiku jejich eliminace. Dále je v této části rozebírána problematika sorpce pomocí různých druhů sorbentů a využití v kombinaci povrchově aktivních látek a iontových kapalin.

V experimentální části byla ověřena sorpční schopnost jednotlivých sorbentů na eliminaci obou biocidů z vodných roztoků a zároveň byla porovnána jejich účinnost. Též byla ověřena účinnost povrchově aktivních látek a iontových kapalin. Pro hodnocení obsahu organického znečištění byly sledovány parametry chemické spotřeby kyslíku ($CHSK_{Cr}$) a adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX).

KLÍČOVÁ SLOVA

klofibrová kyselina, Clopyralid, aktivní uhlí, iontové kapaliny, sorpce

TITLE

Separation of Clopyralid and clofibric acid from aqueous solution

ANNOTATION

This work is focused on a brief description of two biocides and on the issue of their elimination in the theoretical part. In this part the sorption problems are analyzed using various types of sorbents and utilization in the combination of surfactants and ionic liquids.

In the experimental part the sorption capacity of the individual sorbents for the elimination of both biocides from aqueous solutions was verified and at the same time their effectiveness was compared. The effectiveness of surfactants and ionic liquids has also been verified. The parameters of chemical oxygen demand (COD) and adsorbable organically bound halogens (AOX) were monitored for the evaluation of the organic pollution content.

KEYWORDS

clofibric acid, Clopyralid, active carbon, charcoal, ionic liquid, sorption

OBSAH

ÚVOD.....	17
TEORETICKÁ ČÁST	18
1 KLOFIBROVÁ KYSELINA.....	18
1.1 Výskyt v medicíně.....	18
1.1.1 Historie.....	18
1.1.2 Mechanismus účinku fibrátů.....	19
1.2 Výskyt v zemědělství	20
1.3 Problematika eliminace klofibrové kyseliny.....	20
2 CLOPYRALID	21
2.1 Výroba Clopyralidu.....	21
2.2 Výskyt Clopyralidu ve vodách.....	22
2.3 Clopyralid jako účinná složka Lontrelu	22
3 DEGRADACE REZIDUÍ PESTICIDŮ V EKOSYSTÉMU.....	23
3.1 Biologická degradace	23
3.2 Chemická degradace	23
3.3 Fotochemická degradace	23
4 ADSORPCE NA AKTIVNÍ UHLÍ.....	24
4.1 Adsorpce a aktivní uhlí	24
4.2 Struktura aktivního uhlí.....	24
4.3 Rozdělení a využití aktivního uhlí	25
4.3.1 Granulované uhlí.....	25
4.3.2 Práškové uhlí.....	25
4.3.3 Zrněné uhlí	26
4.4 Výroba aktivního uhlí	27
4.5 Reaktivace aktivního uhlí.....	28
4.6 Regenerace aktivního uhlí.....	28

5	SEPARACE POLÁRNÍCH KONTAMINANTŮ Z VOD S POMOCÍ IONTOMĚNIČŮ	28
5.1	Ionexy.....	28
5.2	Dělení ionexů	29
5.2.1	Katexy.....	29
5.2.2	Anexy.....	29
5.3	Použití ionexů.....	30
5.4	Regenerace ionexů	30
5.5	Anex Lewatit MonoPlus 500 M.....	31
6	IONTOVÉ KAPALINY	31
6.1	Fyzikálně-chemické vlastnosti iontových kapalin	32
6.2	Využití iontových kapalin	32
6.2.1	Chemický průmysl	32
6.2.2	Využití iontových kapalin v oblasti ochrany životního prostředí.....	32
7	POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY	33
7.1	Chemické složení tenzidů	33
7.2	Dělení tenzidů	33
7.2.1	Aniontové tenzidy.....	34
7.2.2	Kationtové tenzidy.....	34
7.2.3	Amfoterní tenzidy	34
7.2.4	Neiontové tenzidy	34
7.3	Použití tenzidů a jejich toxicita	35
	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
8	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	36
9	TESTOVANÉ SORBENTY	36
10	TESTOVANÉ KVARTÉRNÍ SOLI A IONTOVÉ KAPALINY.....	36
11	POMŮCKY	37

12	VYHODNOCENÍ OBSAHU ORGANICKÉHO ZNEČIŠTĚNÍ.....	38
12.1	Stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX).....	38
12.1.1	Princip stanovení AOX.....	38
12.2	Stanovení chemické spotřeby kyslíku ze získaných vzorků.....	39
12.3	DC voltametrie - stanovení zbytkových koncentrací Clopyralidu	39
13	ODSTRAŇOVÁNÍ KLOFIBROVÉ KYSELINY - PRACOVNÍ POSTUPY.....	40
13.1.1	Výpočet teoretické hodnoty parametrů AOX a CHSK zásobního roztoku klofibrové kyseliny	40
13.1.2	Ukázka výpočtu účinnosti eliminace parametru CHSK v procentech.....	41
13.1.3	Ukázka výpočtu účinnosti eliminace parametru CHSK v mg	41
13.1.4	Ukázka výpočtu účinnosti eliminace parametru AOX v procentech.....	41
13.1.5	Ukázka výpočtu účinnosti odstranění parametru AOX v mg	41
13.2	Odstraňování klofibrové kyseliny s použitím Aliquatu 336.....	42
13.3	Odstraňování klofibrové kyseliny pomocí sorpce na GAU	42
13.4	Eliminace klofibrové kyseliny pomocí různých sorbentů	42
13.5	Porovnání účinnosti povrchově aktivních látek pro odstraňování klofibrové kyseliny 44	
13.6	Sorpce klofibrové kyseliny na PAU za spolupůsobení iontových kapalin.....	46
13.7	Porovnání účinnosti sorpce klofibrové kyseliny při různých násadách PAU	46
13.8	Porovnání účinnosti sorpce při různých násadách PAU a $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ 46	
13.9	Ověření účinnosti regenerovaného GAU ve skleněné koloně.....	49
13.9.1	Data o protečených objemech jednotlivých vzorků klofibrové kyseliny, demi vody a impregnačního činidla za časový interval	50
13.10	Odstranění klofibrové kyseliny z alkalického roztoku s pomocí iontových kapalin 58	
13.11	Izolace iontových párů klofibrové kyseliny s kvartérními amoniovými solemi	58

14	ODSTRAŇOVÁNÍ CLOPYRALIDU Z VODNÉHO ROZTOKU - PRACOVNÍ POSTUPY.....	60
14.1.1	Ukázka výpočtu zbytkové koncentrace Clopyralidu v procentech.....	60
14.2	Sorpce Clopyralidu na PAU za spolupůsobení iontových kapalin.....	60
14.3	Porovnání účinnosti sorpce Clopyralidu při různých násadách PAU	60
14.4	Porovnání účinnosti sorpce při různých násadách PAU a $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ 62	
14.5	Sorpce Clopyralidu za spolupůsobení různých činidel na PAU.....	62
14.6	Ověření sorpčních vlastností provozního GAU impregnovaného iontovými kapalinami.....	65
14.7	Odstraňování Clopyralidu z vodného roztoku s použitím iontových kapalin	65
14.8	Ověření účinnosti regenerovaného GAU ve skleněné koloně.....	67
14.8.1	Příprava impregnačního roztoku.....	67
14.8.2	Data o protečených objemech jednotlivých eluátů s obsahem Lontrelu, impregnačních činidel a demí vodou za časový interval	68
14.9	Separace Clopyralidu pomocí anexu Lewatit.....	75
14.10	Příprava Lontrelem nasyceného GAU a následné ověření účinnosti impregnace sorbentu iontovými kapalinami	77
14.11	Stanovení zbytkových koncentrací Clopyralidu.....	81
14.12	Izolace iontových párů Clopyralidu s kvartérními amoniovými kationty.....	86
15	MOŽNOSTI DESTRUKCE NA SORBENTU ZACHYCENÝCH AOX	88
15.1	Odstraňování klofibrové kyseliny pomocí KMnO_4 a jeho následná eliminace pomocí práškového hliníku.....	88
15.2	Regenerace nasyceného GAU klofibrovou kyselinou pomocí $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a NaBH_4	88
15.3	Ověření účinnosti regenerace GAU.....	88
15.4	Regenerace iontoměniče z reakce s 10 mM roztokem Lontrelu	89
15.5	Druhé použití regenerovaného iontoměniče.....	89

16	DISKUZE	91
17	ZÁVĚR	98
18	LITERATURA	100
19	PŘÍLOHY	107

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1 <i>Chemická struktura Clopyralidu</i>	21
Obrázek 2 <i>Ukázka granulovaného aktivního uhlí vyrobeného z kokosového ořechu</i>	25
Obrázek 3 <i>Ukázka struktury práškového aktivního uhlí</i>	26
Obrázek 4 <i>Ukázka zrnitého aktivního uhlí</i>	27
Obrázek 5 <i>Strukturní jednotka silně kyselého katexu</i>	29
Obrázek 6 <i>Strukturní jednotka slabě kyselého katexu</i>	29
Obrázek 7 <i>Strukturní jednotka silně bazického katexu</i>	30
Obrázek 8 <i>Strukturní jednotka slabě bazického katexu</i>	30
Obrázek 9 <i>Struktura tenzidu</i>	33

SEZNAM GRAFŮ A TABULEK

Tabulka 1 <i>Koncentrace nalezených farmak v povrchových a odpadních vodách v ng/l</i>	21
Tabulka 2 <i>Informace o použitých činidlech do 50 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametrů CHSK, AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel</i>	43
Tabulka 3 <i>Informace o použitých činidlech do 50 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, doba míchání - 60 min, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametrů CHSK, AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel</i>	45
Tabulka 4 <i>Informace o použitých činidlech a navážkách PAU do 50 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, doba míchání - 19 hod, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametrů CHSK, AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel</i>	47
Tabulka 5 <i>Informace o použitém množství PAU do 50 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, doba míchání - 24 hod, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametrů CHSK, AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel</i>	47
Tabulka 6 <i>Vliv množství použitého činidla a PAU přidávaných do 50 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH na účinnost separace AOX, doba míchání - 19 hod, reakční směs zpracována filtrací přes skládaný filtr, filtráty analyzovány stanovením AOX</i>	48
Tabulka 7 <i>Odstraňování klofibrové kyseliny v adsorpční koloně - informace o činidlech, navážka GAU - 50 g, rychlostech průtoku a příslušných protečených objemech, výsledky AOX a CHSK</i>	55
Tabulka 8 <i>Informace o použitých činidlech a navážkách PAU do 50 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, hodnotě pH, doba míchání - 22 hod, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametrů CHSK, AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel</i>	59

Tabulka 9 <i>Informace o použitých činidlech do 100 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, doba míchání - 70 min pro reakci klofibrové kyseliny s kvartérními sloučeninami a 20 min pro reakci s 50 ml CH₂Cl₂, zpracování reakční směsi - dělicí nálevka, charakterizaci reakční směsi.....</i>	59
Tabulka 10 <i>Informace o činidlech dávkovaných do 10 ml vodného roztoku 10 mM Lontrelu, doba míchání 19 hodin, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametru AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel.....</i>	61
Tabulka 11 <i>Informace o činidlech dávkovaných do 10 ml vodného roztoku 10 mM Lontrelu a 90 ml demi vody, doba míchání 24 hodin, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametru AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel.....</i>	61
Tabulka 12 <i>Vliv množství použitého činidla a PAU přidaných do 10 ml vodného roztoku 10 mM Lontrelu a 70 ml demi vody na účinnost separace AOX, doba míchání 19 hodin, reakční směs zpracována filtrací přes skládaný filtr, filtráty analyzovány stanovením AOX a zbytkové koncentrace Clopyralidu.....</i>	63
Tabulka 13 <i>Informace o činidlech dávkovaných do 10 ml vodného roztoku 10 mM Lontrelu, navážka PAU - 1 g, doba míchání 17,20 hodin, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametru AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel a zbytkové koncentrace Clopyralidu.....</i>	64
Tabulka 14 <i>Informace o činidlech dávkovaných do 10 ml vodného roztoku 10 mM Lontrelu, navážky GAU - 10 g, doba míchání 60 min, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametrů CHSK, AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel a zbytkové koncentrace Clopyralidu po procesu sorpce.....</i>	66
Tabulka 15 <i>Informace o činidlech dávkovaných do 10 ml vodného roztoku 10 mM Lontrelu, doba míchání 84 min, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametru AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel a zbytkové koncentrace Clopyralidu po procesu sorpce.....</i>	66
Tabulka 16 <i>Odstraňování Clopyralidu v adsorpční koloně - informace o činidlech, navážky GAU - 50 g, rychlostech průtoku a příslušných protečených objemech, výsledky AOX, CHSK a zbytkové koncentrace Clopyralidu, obsah kationaktivních tenzidů.....</i>	72

Tabulka 17 <i>Odstraňování Clopyralidu na anexu - informace o činidlech, objem zalkalizované vody o pH 8,01 - 200 ml, doba míchání před dekantací - 18 hodin, po dekantaci - 45 min, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametru AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel a zbytkové koncentrace Clopyralidu.....</i>	76
Tabulka 18 <i>Odstraňování Clopyralidu v míchané kádince - informace o činidlech, vstupní navážka GAU - 50 g, době míchání a charakterizaci reakční směsi, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametrů CHSK, AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel, zbytkové koncentrace Clopyralidu a obsahu kationaktivních tenzidů.....</i>	79
Tabulka 19 <i>Výsledky zbytkových koncentrací Clopyralidu z měření jednotlivých vzorků DC voltametrií</i>	83
Tabulka 20 <i>Informace o použitých činidlech do 100 ml zásobního roztoku 10 mM Clopyralidu v 50 mM NaOH, době míchání - 70 min pro reakci Clopyralidu s kvartérními sloučeninami a 20 min pro reakci s 50 ml CH₂Cl₂, zpracování reakční směsi - dělicí nálevka, charakterizaci reakční směsi</i>	87
Tabulka 21 <i>Informace o použitých činidlech do 25 a 100 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametrů CHSK, AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel</i>	90
Tabulka 22 <i>Regenerace + 2. použití ionexu, informace o činidlech, doba míchání - 1 hodina, zpracování reakční směsi - filtrace přes skládané filtry, charakter reakční směsi - bezbarvá, výsledky AOX a účinnost jednotlivých činidel, výsledky zbytkové koncentrace Clopyralidu po procesu sorpce.....</i>	90
Graf 1: <i>Spotřeba hypolipidemik v ČR v období 1989-2003.....</i>	19
Graf 2: <i>Separace klofibrové kyseliny v koloně plněné GAU impregnovaným R4NX, účinnost vypočítána dle naměřených CHSK.....</i>	95
Graf 3: <i>Separace Clopyralidu v koloně vyjádřená pomocí účinnosti zbytkových koncentrací.....</i>	96
Graf 4: <i>Separace Clopyralidu v míchané kádince vyjádřená pomocí účinnosti zbytkových koncentrací</i>	97

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

ŽP - životní prostředí

OV - odpadní vody

ČOV - čistírna odpadních vod

PPAR- α - peroxizomový proliferační faktor α

MCCP - mecoprop

AU - aktivní uhlí

VOC - těkavé organické látky

AOX - adsorbovatelné organicky vázané halogeny

CHSK - chemická spotřeba kyslíku

GAU - granulované aktivní uhlí

PAU - práškové aktivní uhlí

ICP-AES - atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

MIEX - magnetické polymerní ionexy

HPLC - vysokoúčinná kapalinová chromatografie

VOC - těkavé organické sloučeniny

DC - direct current

NMR - nukleární magnetické resonance

ÚVOD

Jedním z hlavních problémů, který významně ovlivňuje složky životního prostředí (ŽP), je mimo jiné, znečištění odpadních vod (OV) z různých druhů průmyslu nebo způsobené lidskou činností. Toto znečištění se projevuje následnou kontaminací vod povrchových, podzemních ale i pitných. Přičemž značně velkým problémem je nedokonalá eliminace přítomných kontaminantů na čistírnách odpadních vod (ČOV). Tento fakt má dosti zásadní význam nejen pro současnou populaci, ale i pro budoucí generace.

Cílem této práce bylo jednak přiblížit problematiku kontaminace vodního recipientu z pohledu dvou vybraných biocidů a způsoby jejich degradace. Tyto dvě sledované látky mají ve své struktuře stejný halogen a karboxylovou skupinu. Klofibrát či klofibrová kyselina patří dnes již mezi látky zakázané a to jak z pohledu medicíny tak zemědělství. Především díky perzistentnímu chování této kyseliny, jsou koncentrace ve vodách neustále monitorovány. V některých literaturách se udává, že v přírodě přetrvává až po dobu 21 let. Naopak Clopyralid či jeho soli, jsou látky stále používané a to především jako selektivní herbicid. Vzhledem k jeho toxicitě a velmi dobré propustnosti přes půdu do vodních recipientů, je ve *vyhlášce MŽP a MZe 5/2011* stanovena povolená koncentrace tohoto biocidu v podzemních vodách. Významný rozdíl mezi klofibrovou kyselinou a Clopyralidem je z pohledu výskytu ve složkách životního prostředí. Clopyralid a jeho soli přetrvávají v ŽP minimálně 2 měsíce, v některých případech pak maximálně 1 rok.

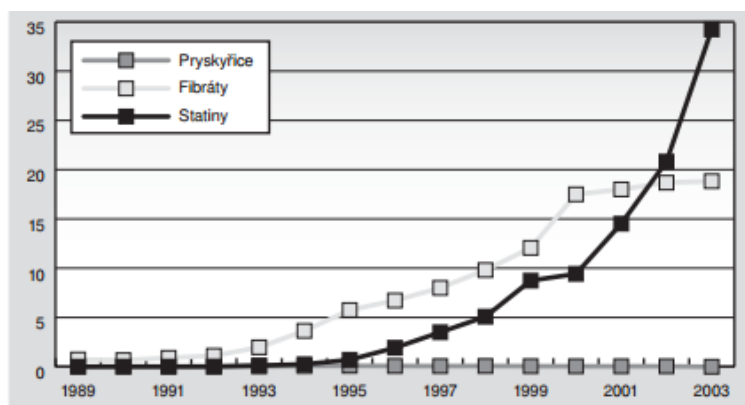
V práci je také pojednáno o možnosti využití sorpce na separaci vybraných biocidů za účelem snížení organického znečištění. Výhodou sorbentů jako je aktivní uhlí či ionexy je možnost jejich regenerace a znovunavrácení sorpčních vlastností. V oblasti účinnosti aktivního uhlí na eliminaci různých druhů biocidů, existuje již nespočet prací, ve kterých jsou například uvedeny výsledky z porovnávání účinnosti uhlí vyrobeného z různých materiálů, nebo důsledky vlivu tvrdosti vody či pH na sorpci. Proto byla pozornost zaměřena na porovnání účinků mezi granulovaným a práškovým uhlím na dané biocidy. Navíc v případě granulovaného uhlí byly testovány i podmínky simulující reálné použití jak adsorpčních kolon, tak i míchaných reaktorů v laboratorním měřítku. Vzhledem k přítomným karboxylovým skupinám jsou oba biocidy na ČOV odstraňovány pouze z 50-70 %. Proto v experimentální části byl také sledován vliv především kvartérních amoniových solí na jejich eliminaci. Stejně tak byla rozebrána i oblast povrchově aktivních látek, též známých jako tenzidy.

Nemoc, která úzce souvisí s tímto onemocněním je tzv. hyperlipidemie neboli abnormální zvýšení hladiny tuků v krvi. Fibráty se prokázaly jako látky vhodné pro léčbu hyperlipidemie, kdy se na začátku vývoje této skupiny léčiv ve velké míře využíval zejména klofibrát [5].

V současné době (v České republice) patří klofibrát již na seznam zakázaných léčiv a to především pro svoji chronickou toxicitu. Ten totiž u pacientů vyvolával vznik cholelithiázy neboli žlučových kamenů. Nyní je klofibrát nahrazen již vhodným druhem fibrátů jako je fenofibrát či ciprofibrát [4]. Zároveň bylo i zjištěno, že kromě své toxicity je klofibrová kyselina endokrinním disruptorem, neboť zasahuje do syntézy cholesterolu. Vzhledem k tomu, že tato kyselina je poměrně perzistentní a jedná se o kyselý metabolit díky své karboxylové skupině, hraje důležitou roli při její eliminaci hodnota pH [6].

Pro ilustraci je zde uveden graf 1, který zobrazuje neustále rostoucí spotřebu fibrátů v letech 1989-2003. Kromě fibrátů je zde uvedena bilance pro další hypolipidemika a to pro pryskyřice a statiny [5].

Graf 1: Spotřeba hypolipidemik v ČR v období 1989-2003 [5]



Na ose y je zobrazeny údaje o spotřebě jako počet dávek na 1 000 obyvatel a den

1.1.2 Mechanismus účinku fibrátů

Přesný mechanismus, jak fibráty v lidském těle působí, zatím není plně objasněn. Nicméně se ale předpokládá, že svojí vazbou na aktivovaný receptor prostřednictvím peroxizomovým proliferačním faktorem α (PPAR- α) působí na geny, jejichž vlivem dochází k regulaci metabolismu lipidů. Tato regulace pak přispívá k poklesu triacylglycerolů či cholesterolu v krvi, čímž se projevuje hlavní funkce fibrátů [7].

1.2 Výskyt v zemědělství

Klofibrová kyselina a její soli se také používaly a v některých státech stále používají jako účinný herbicid známý jako mecoprop sloužící na hubení plevelu. Mecoprop, který bývá ve zkratce označován jako MCPP byl poprvé syntetizován v roce 1964. Na základě toxikologických testů byla u něj prokázána mírná toxicita, kdy přímý kontakt může vyvolat podráždění očí nebo zákal rohovky. Nicméně chronická toxicita prokázána nebyla. Herbicid se po aplikaci na danou rostlinu velmi snadno uvolňuje do půdy a dostává se tak do podzemních zdrojů vod. Přesto, že se udává, že je MCPP poměrně dobře biologicky odbouratelný, je podle Tab. 1 vidět nedostatečná eliminace klofibrové kyseliny po procesu čištění [3,8].

1.3 Problematika eliminace klofibrové kyseliny

Podle informací, které poskytl VÚV TMG je průměrná spotřeba klofibrové kyseliny okolo 10 tun/rok, avšak účinnost na ČOV z hlediska její eliminace je poměrně nízká při porovnání s ostatními látkami. Odstranění klofibrové kyseliny z vodního recipientu představuje pouhých 40 až 60 % [9].

Velký vliv na rozpustnost látek ve vodě má rozdělovací konstanta oktanol-voda. Ta totiž určuje, na kolik budou mít léčiva tendenci setrvávat ve vodním prostředí a na kolik budou sorbována na sediment. Platí, že léčiva s vyšší molekulovou hmotností a $\log K_{ow} > 5$ se snadněji sorbují na sedimenty, zatímco léčiva s $\log K_{ow} < 2,5$ zůstávají ve vodě [10 s. 5]. Disociace látek ve vodě je také do značné míry ovlivněna výskytem karboxylových skupin v jádře dané sloučeniny. Jejich přítomnost negativně působí na eliminaci daných látek, proto je většinou účinnost na ČOV nižší než 70 %. Vzhledem k tomu, že ve struktuře klofibrové kyseliny se právě tato skupina nachází, lze tak vysvětlit její nízkou účinnost odstranění (40-60 %). Na základě výzkumu byl pro klofibrovou kyselinu stanoven rozdělovací koeficient $\log K_{ow} < 0$ [11,12].

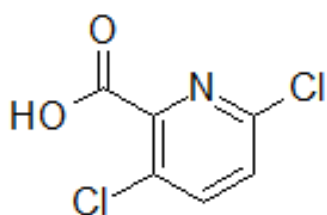
Nalezené koncentrace klofibrové kyseliny (a dalších známých léčiv) v povrchových a odpadních vodách jsou uvedeny pro ilustraci v Tab. 1. Přesto že v České republice je již použití klofibrátu zakázáno a stejně tak aplikace mecopropu, právě díky perzistentnímu chování se stále určité koncentrace ve vodním recipientu vyskytují. Díky tomu, že klofibrová kyselina je z hlediska toxikologie považována za endokrinní disruptor, pak právě výskyt této kyseliny představuje problém v pitných vodách (nalezená koncentrace 0,017 $\mu\text{g/l}$) [13].

Tab. 1: Koncentrace nalezených farmak v povrchových a odpadních vodách v ng/l [13]

Analyt	Povrchová voda	Odpadní voda	
		Přítok na ČOV	Odtok z ČOV
Kyselina salicylová	122–1 450	11 000–67 000	384–3 900
Karbamazepin	6,6–58,2	184–1 270	277–932
Kyselina klofibrová	< 1	< 10–19,6	< 10–18,3
Diklofenak	7,5–41,5	187–995	246–893
Ibuprofen	11,4–216	4 670–21 900	46–634
Estron (E1)	< 0,5–2,4	26,7–88,9	< 2–9,8
17β-estradiol (E2)	< 2	10,0–31,7	< 6
17α-ethynylestradiol (EE2)	< 4	< 10	< 10

2 CLOPYRALID

Clopyralid neboli 3,6-dichlor-2-pyridin-karboxylová kyselina se řadí do skupiny selektivních herbicidů, které jsou využívány pro odstranění širokolistých plevelů. Poprvé byl syntetizován v USA v roce 1987 ve firmě *Dow AgroSciences* [14]. Clopyralid patří do kategorie pyridinových sloučenin, které jsou chemicky stabilní a odolné vůči biodegradaci. Vzhledem k velmi dobré rozpustnosti ve vodě, poměrně lehce prostupuje do půd, ze kterých se následně snadno dostává do podzemních vod. Rozpustnost Clopyralidu ve vodě je významně ovlivněna hodnotou pH [15,16]. 3,6-dichlor-2-pyridin-karboxylová kyselina se využívá díky své reaktivitě jako součást herbicidních přípravků jako je Lontrel, Reclaim, Stinger a Transline. Chemická struktura této kyseliny je uvedena na Obr. 1 [17].



Obr. 1: Chemická struktura Clopyralidu

2.1 Výroba Clopyralidu

Clopyralid je převážně využíván ve formě svých solí (triethylamoniová, monoethanolaminová a draselná sůl), které se při styku s prostředím (rostliny, půdou, vodou) transformují na kyselinu, která je následně uvolňována ve vodním recipientu. Jak udává výrobce, Clopyralid by se měl po době expozice rozkládat do 2 měsíců za vzniku

CO₂ jako hlavního produktu. Kromě kontaminace ve vodním recipientu, představuje problém i možná expozice do ovzduší [17]. Bylo zjištěno, že vliv slunečního záření na degradaci Clopyralidu je stejně negativní jako již uvedená hydrolýza [18].

2.2 Výskyt Clopyralidu ve vodách

Podle nedávných výsledků uvedených časopise v *Environmental health perspectives* byla nalezena nadlimitní koncentrace Clopyralidu v pitných vodách. Podle evropské směrnice 98/ 83/ EC je povolené množství této látky v pitných vodách 0,1 µg/l. Ve Velké Británii byla naměřena koncentrace Clopyralidu o více jak dvojnásobek než je povolené množství (0,23 µg/l), v severní Americe pak byly dokonce objeveny řádově tisíce µg/l. Tento herbicid by měl být z vod eliminován a to především pro jeho toxické vlastnosti, které mají negativní vliv jednak na živočichy, tak i na lidský život (u lidí zvyšuje pravděpodobnost výskytu vrozených vad) [15,16]. Jak uvádí Český hydrometeorologický ústav v *hydrologické bilanci množství a jakosti vody České republiky*, v roce 2013 byla překročena limitní koncentrace Clopyralidu v podzemních vodách v lokalitě Skalička, naměřená hodnota kyseliny byla 8,4 µg/l. Povolená koncentrace Clopyralidu v podzemních vodách je podle *vyhlášky 5/2011 Sb. o vymezení hydrogeologických rajonů a útvarů podzemních vod, způsobu hodnocení stavu podzemních vod a náležitostech programů zjišťování a hodnocení stavu podzemních vod ze dne 20. prosince 2010* vydanou MŽP a MZe 0,1 µg/l [19].

2.3 Clopyralid jako účinná složka Lontrelu

Herbicidní přípravek Lontrel je hnědá kapalina o pH 6,94, jejíž hlavní účinnou složku představuje Clopyralid, který díky absorpci zasahuje do metabolismu cílové skupiny rostlin (plevelů) a do vývoje kořenového systému. Clopyralid postupně zabraňuje využití slunečního záření v procesu fotosyntézy, přísunu vody a živin čímž dochází k úhynu rostliny. Lontrel je přípravek vyráběný firmou Dow *AgroSciences*. Jedná se o vodný koncentrát, kdy je výrobcem uvedena přítomnost dvou sloučenin, soli Clopyralidu s monoethanolaminem a tenzid alkylfenolalkoxylát. Předností tohoto herbicidu je snadná příprava pro aplikace, používá se na hubení plevelů jako je jetel, jitrocel, pampeliška či bodlák a dalších cílových skupin. Podle bezpečnostního listu je Lontrel toxický pouze pro vodní organismy nikoliv pro člověka, z hlediska dlouhodobého působení. U člověka pak při přímém kontaktu může vyvolat podráždění očí. Po aplikaci na danou skupinu rostlin snadno prostupují soli Clopyralidu půdou až do podzemních vod, ve kterých se postupně hromadí. Jak v půdě, tak ve vodním recipientu je přednostně uplatňována degradace prostřednictvím mikrobů [18,20,21].

3 DEGRADACE REZIDUÍ PESTICIDŮ V EKOSYSTÉMU

Každý druh pesticidu (insekticid, herbicid či fungicid) po aplikaci na danou cílovou skupinu následně podléhá degradaci. Přesto, že jsou pesticidy degradovány, je prokázán jejich výskyt či jejich reziduí v potravním řetězci. Díky tomu mohou tak bezprostředně působit na lidské zdraví. Ačkoli bylo prokázáno, že pesticidy a jejich rozkladné produkty nezpůsobují akutní účinky, je třeba zabývat se otázkou, jaké budou následky jejich dlouhodobého působení. Procesů odbourávání těchto látek je v ekosystému hned několik. Rychlost degradace je do značné míry ovlivněná a závislá na podmínkách v daném prostředí či na charakteru jednotlivých pesticidů. Procesy odbourávání biocidů mohou být biologické, chemické a fyzikální [22,23].

3.1 Biologická degradace

Biologická nebo též mikrobiální degradace, je závislá především na přítomnosti mikroorganismů v systému. Aby byla zajištěna eliminace biocidu, je důležité dostatečné okysličení půdy a přítomnost živin. Vliv na mikrobiální degradaci má ale také i teplota, vlhkost půdy a její hodnota pH [24].

3.2 Chemická degradace

Chemická degradace využívá pro odbourání pesticidů určitých chemických reakcí. Může se jednat o reakci redoxní nebo je využíváno procesu hydrolýzy. Výhodou hydrolýzy je možnost průběhu jak ve vodním systému, tak i v půdě [22,24].

Jestliže pesticidy podléhají výše zmiňovaným degradacím, stávají se z nich stabilnější polární sloučeniny, které se díky pozměněným vlastnostem (fyzikálním a chemickým) mohou snadněji akumulovat do podzemních vod [24].

3.3 Fotochemická degradace

Fotochemická degradace pro rozklad reziduí využívá vliv slunečního záření. Probíhá buď jako přímý proces, kdy nastává termický rozklad, nebo se jedná o degradaci nepřímou za působení volných radikálů. Je tedy zřejmé, že tento druh degradace probíhá pouze na povrchu půdy. Značný vliv na rozklad biocidů má v tomto případě jednak intenzita slunečních paprsků a délka jejich expozice [22,24].

4 ADSORPCE NA AKTIVNÍ UHLÍ

Aktivní uhlí (AU) patří mezi nejvyužívanější adsorpční medium, které se používá pro separaci znečišťujících látek z kapalin a plynů v široké oblasti chemického průmyslu. Využívá se ale také v potravinářství pro zpracování nápojů a potravin. Nejčastěji se AU vyrábí z kokosových skořápek, ořechů, z uhlí nebo z rašeliny [25]. Mimo to, se pro výrobu AU využívá i procesu zplyňování a to těžkých ropných zbytků. Firma Unipetrol pak tento druh uhlí prodává pod názvem CHEZACARB AC [26].

4.1 Adsorpce a aktivní uhlí

Jedná se o vysoce porézní uhlík, který využívá jednak svého velkého sorpčního povrchu, ale také zároveň mechanismu fyzikální adsorpce. Pomocí níž dochází k záchytu znečišťujících látek z vod nebo z odpadních plynů. Adsorpce je zde podmíněna pouze Van der Waalsovými přitažlivými silami, kdy mezi AU a sorbovanými látkami neprobíhá chemická interakce. Díky těmto přitažlivým silám dochází k adsorpci kontaminantů z čištěného media na povrch aktivního uhlí a poté k difúzi do vnitřní vrstvy pórů. Tato pórovitá uhlíkatá látka se získává procesem karbonizace a následnou aktivací. Kromě fyzikální adsorpce zde může působit i tzv. chemisorpce, kdy mezi AU a danou znečišťující látkou vzniká chemická vazba a dochází tak ke změně struktury sorbované látky [25].

4.2 Struktura aktivního uhlí

Molekulovou strukturu je možné přirovnat struktuře grafitových destiček, kdy stěny uhlí jsou tvořeny póry. Obecně pak rozlišujeme tři skupiny pórů lišících se mezi sebou průměrem:

- mikropóry - poloměr menší než 100 nm
- mezopóry - poloměr mezi 100 nm až 1000 nm
- makropóry - poloměr větší než 1000 nm

Mezopóry a makropóry je možné souhrnně označit jako transportní póry, které dopravují organické molekuly k aktivním centřům AU neboli k mikropórům. Obecně pak platí, že látky organického a anorganického původu o velké molekulové hmotnosti jsou lépe zachytávány než látky s molekulovou hmotností nižší [25, 27].

4.3 Rozdělení a využití aktivního uhlí

AU se vyrábí v běžně dostupných modifikacích, které se liší *ve velikosti částic* [25, 27]

- granulované
- práškové
- zrnité

ale i v použití (např. impregnované používané pro sorpci rtuti, sférické, tkaninové...) [28]

4.3.1 Granulované uhlí

Díky granulované formě (Obr. 2) lze toto uhlí využít jako náplně do adsorpčních kolon při procesu čištění odpadní vody či různých chemikálií. Uplatňuje se ale především pro čištění plynů či vzduchu. Granulované uhlí se v případě čištění vzduchu prokázalo jako velmi účinné při eliminaci uhlovodíků. Běžně se vyrábí v různých velikostech [29].



Obr. 2: Ukázka granulovaného aktivního uhlí vyrobeného z kokosového ořechu [29]

4.3.2 Práškové uhlí

Práškové aktivní uhlí našlo uplatnění především pro čištění odpadních vod. Zpravidla bývá využíváno při neočekávaném zhoršení kvality vody na ČOV, která je způsobena náhlým výskytem biocidů. Zároveň je účinné i pro čištění kapalin v různých odvětvích jako je potravinářský, chemický či farmaceutický průmysl. Jeho struktura je zobrazena na Obr. 3. Na základě velikosti pórů je možné se setkat se několika druhy tohoto AU [28,29].



Obr. 3: Ukázka struktury práškového aktivního uhlí [29]

V článku publikovaným v *Chemical Engineering Journal* se skupina vědců - Mestre S. Ana, Nabico André, Figueiredo L. Patrik, Pinto L. Moisés, Santos Solodade a Fonseca Isabel, zabývala vlivem pH na eliminaci klofibrové kyseliny. Ve svém experimentu sledovali účinnost eliminace kyseliny při pH 3 a 8 za použití dvou druhů PAU. První druh uhlí byl vyroben z kokosových skořápek označovaný pod výrobní zkratkou CP 900. Druhé použité uhlí bylo získáno ze dřeva označované jako VPLUS. Ve svém výzkumu pracovali s vyššími koncentracemi, než jsou běžně ve vodách detekovány a kromě vlivu pH sledovali také působení tvrdosti vody na eliminaci klofibrové kyseliny. Jako modelová voda byla použita voda demineralizovaná, středně tvrdá a tvrdá, kde obsah Ca^{2+} a Mg^{2+} byl detekován pomocí atomové emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-AES [30].

Podle výsledků prezentovaných v článku bylo prokázáno, že vliv tvrdosti vody na eliminaci klofibrátu je významný neboť platí, že čím je tvrdost vody větší, tím lepší je sorpce klofibrové kyseliny na PAU a je tak dosaženo lepší účinnosti v eliminaci. Skupina vědců pak tento fakt vysvětluje tím, že tvrdost vody je vyvolána již zmiňovanými Ca^{2+} a Mg^{2+} ionty v závislosti na jejich koncentraci. Ovšem především přítomnost vápenatých iontů ve vodě vede ke vzniku charakteristických komplexů, které se následně lépe sorbují na PAU. Jako vhodné pH pro velmi tvrdé vody se osvědčilo pH 8. V případě testování pH 8 na demineralizované vodě byla účinnost adsorpce minimální a proto se doporučuje použít pro adsorpci pH 3. Při porovnání PAU na účinnost eliminace klofibrové kyseliny bylo lepších výsledků dosaženo s CP 900, kde hraje roli jednak velikost mikropórů, ale i jejich počet [30].

4.3.3 Zrněné uhlí

Tento typ aktivního uhlí se jednak využívá v oblasti úpravy vod, kde se aplikuje jako náplň v adsorpčních kolonách. Podle vysoké hodnoty hustoty a aktivity se jedná o uhlí té

nejvyšší kvality, které má dlouhou dobou životnosti (Obr. 4). Díky jeho struktuře se uplatňuje i v chemickém průmyslu při čištění vzduchu či plynů [28,29].



Obr. 4: Ukázka zrnitého aktivního uhlí [29]

U aktivního uhlí se během výroby sledují charakteristické parametry jako: velikost částic, koeficient stejnoměrnosti, jodové číslo, hustota, celkový povrch, dechlorační půlhodnota, otěr, obsah popela, tvrdost a vlhkost, které významně ovlivňují jeho účinnost při procesu sorpce [27].

4.4 Výroba aktivního uhlí

Jak již bylo uvedeno dříve, AU je možné vyrábět z různých uhlíkatých látek. Nejčastěji jde o kokosové skořápky. Jejich velkou výhodou je, že kokosová palma při sklizení není kácena, protože produkce kokosů je třikrát do roka. Tudiž se tento zdroj pro výrobu AU řadí jako obnovitelný. Další možností výroby mohou být jak z ořechů, uhlí nebo z rašeliny. V Číně se AU vyrábí z biomasy a to především za účelem zvýšení produkce zemědělství [31]. V praxi existují dva možné postupy výroby AU, při kterých se používá nepórovitých uhlíkatých materiálů. Během výroby dochází k tzv. procesu aktivace, kdy se přetvářejí nepórovité materiály na pórovité a vznikající póry pak mají různou velikost [32].

- **aktivace v plynné fázi** - během této aktivace se využívá aplikace vodní páry za teplot 700 - 1000 °C, přičemž dochází k částečné oxidaci přítomných uhlíkatých látek. Výsledkem je AU o jemné pórovitě. Patří sem technologie pomalé a rychlé pyrolýzy [32].
- **chemická aktivace** - v tomto případě se místo vodní páry používají dehydratační činidla jako $ZnCl_2$ nebo H_3PO_4 , které působí přímo na vstupní surovinu. Teploty jsou při chemické aktivaci daleko nižší 400 - 600 °C. Výsledkem jsou rozšířené póry, které se využívají třeba pro odbarvování [32].

4.5 Reaktivace aktivního uhlí

Po určité době použití začne uhlí ztrácet své sorpční vlastnosti a je třeba provést jeho úplnou výměnu či ho regenerovat. U práškového uhlí se výhradně provádí výměna použitého uhlí za nové bez možnosti regenerace. U granulovaného uhlí se využívá možnosti reaktivace, což lze chápat jako proces, kdy uhlí získává své původní vlastnosti a je tak možné ho opětovně použít. Hlavním významem reaktivace je kromě opětovné možnosti využití uhlí v jeho cena, neboť proces regenerace je daleko levnější volbou než pořízení nového sorbentu [27].

Vlastní proces reaktivace zahrnuje 4 fáze: **sušení**, **desorpce** těkavých organických sloučenin při teplotě 250 °C, **pyrolýzu a karbonizaci** netěkavých organických sloučenin do teploty 750 °C a **aktivaci**, která probíhá při 800 °C při které dochází ke vzniku vnitřního povrchu. Poté je k reaktivovanému uhlí doplněno ještě čerstvé AU, neboť vždy během procesu reaktivace dochází k jeho úbytku. Tento pokles bývá způsoben různým střídáním teplot. Pro odběr použitého a dovoz reaktivovaného uhlí se používá speciální cisterna [27].

4.6 Regenerace aktivního uhlí

Kromě reaktivace se u GAU realizuje i jeho regenerace. Ta bývá prováděna pomocí techniky termické desorpce, díky které je uhlí navrácena jeho sorpční vlastnost. Při tomto procesu, se využívá teploty varu aktivního uhlí, při které následně dochází k uvolnění zachycené látky na jeho povrchu. Kontaminant přechází do plynné fáze, kde dochází k jeho kondenzaci par a páry vstupují do kapalné fáze. Tento roztok je následně odstraněn podle druhu kontaminantu. Pro regeneraci uhlí může být využito i jiných metod jako jsou procesy katalytické, elektrochemické či biologické. Lze ale použít i postup chemický, kde se uplatňuje extrakce aktivního uhlí díky organickým nebo anorganickým rozpouštědlům [28,33].

5 SEPARACE POLÁRNÍCH KONTAMINANTŮ Z VOD S POMOCÍ IONTOMĚNIČŮ

5.1 Ionexy

Ionexy představují látky, které mají vysokomolekulární strukturu a ve vodném prostředí zajišťují výměnu určitého iontu. Proces výměny iontů je dán na základě iontové výměny. Každý ionex nese na povrchu svého skeletu náboj, který je při disociaci uvolňován a vyměněn za jiný iont, který se označuje jako protiiont. Mezi nejčastěji využívané materiály

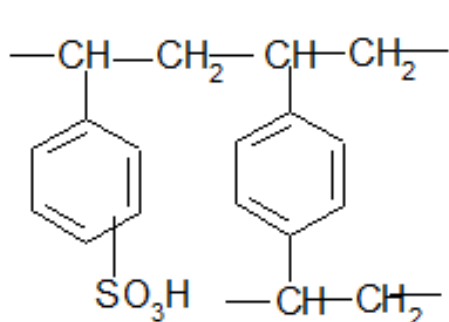
iontů se řadí syntetické vysokomolekulární organické látky, které jsou na bázi fenolformaldehydových pryskyřic, styrenu či polyakrylátu [34,35]. Základní skelet většiny ionexů vychází ze styren-divinylbenzénového kopolymeru, ke kterému jsou pak připoutány různé funkční skupiny jako karboxylová (-COOH), sulfo-skupina (-SO₃H), primární, sekundární, terciární či kvartérní dusík [34,36].

5.2 Dělení ionexů

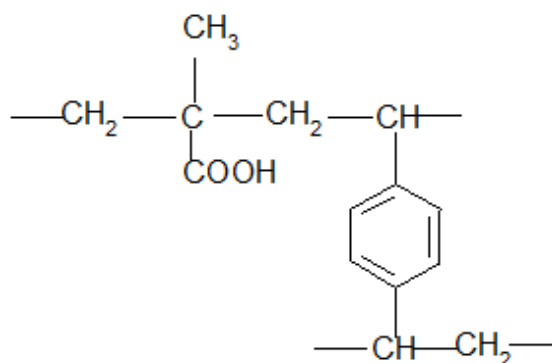
Ionexy jsou rozdělovány do dvou hlavních skupin:

5.2.1 Katexy

Jedná se o měniče iontů, tedy kationtů a lze je rozdělit na silně, středně a slabě kyselé (Obr. 5 a 6) měniče. V reálném případě dochází k tomu, že se z funkční struktury katexu uvolňuje protiiont a to buď H⁺ nebo Na⁺, který je vyměněn za jiný kationt, jenž je potřeba z daného roztoku odstranit. Výhodou ionexů je možnost jejich regenerace [34,35].



Obr. 5: Strukturální jednotka silně kyselého katexu

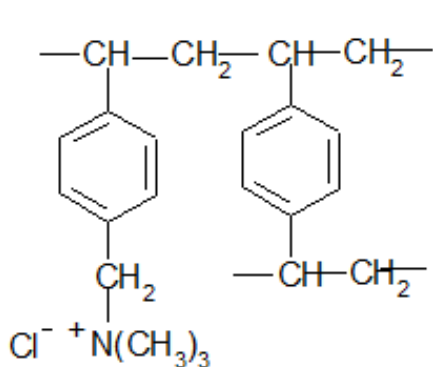


Obr. 6: Strukturální jednotka slabě kyselého katexu

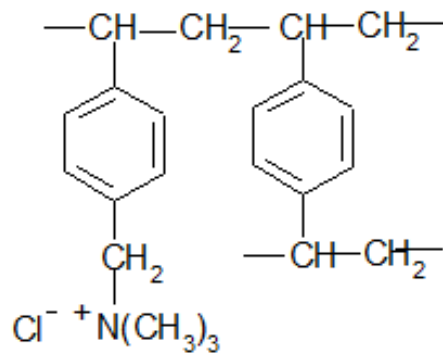
5.2.2 Anexy

Stejně jako katexy jsou anexy rozdělovány na slabě a silně bazické (Obr. 6 a 7) měniče iontů. V tomto případě dochází k výměně aniontů, kterým může být protiiont OH⁻ nebo Cl⁻ z vodného roztoku. U obou měničů iontů se jedná o stechiometrické reakce [34,35].

Důležitým parametrem, který ovlivňuje účinnosti ionexu je hodnota pH. Platí, že jak silně kyselý, tak silně bazický ionex má schopnost pracovat v celém rozsahu hodnot pH. Naopak slabě bazický anex může pracovat pouze při pH vyšším než 7 a slabě kyselý katex při pH menším než 7. [34].



Obr. 7: Strukturální jednotka silně bazického anexu



Obr. 8: Strukturální jednotka slabě bazického anexu

Dalším příkladem jsou speciální **ionexy chelátového typu**, které se vyznačují svojí vyšší selektivitou k barevným kovům a to v dané oblasti pH. Tento druh ionexu lze poznat podle iminodioctové funkční skupiny díky které jsou schopni ionty vytvořit v roztoku chelátovou vazbu [36].

5.3 Použití ionexů

Aplikace a využití ionexů má poměrně velké možnosti. Častou jsou uplatňovány při čištění vody a to zejména při jejím *změkčování*, kdy se využívá reakce s Ca^{2+} a Mg^{2+} ionty, které jsou z vody vyměňovány. Dále jsou hojně využívány při procesu *denitrifikace* pro odstraňování dusičnanů z vod. Lze se s nimi setkat i při procesu *dekarbonizace*, *deionizace* či *demineralizace* [36].

5.4 Regenerace ionexů

Výhodou ionexů je možnost jejich regenerace a opětovné použití. Jak a kdy ionex vyměnit, určuje v dané technologii tzv. užitková kapacita ionexu. Tu lze definovat jako množství vyměňovaných iontů dané látky, které je ionex schopen v daném objemu zachytit. V případě, že ionex vyčerpá tuto kapacitu, dochází k prudkému zvýšení koncentrace daného iontu v eluátu. Tomuto stavu je ale třeba předejít a proto se provádí regenerace ionexu. Ta se realizuje pomocí regeneračního roztoku, který je pro každý druh ionexu jiný. Jestliže je třeba regenerovat katexy, které pracují v H^+ cyklu, pak se využívá regenerace pomocí HCL nebo H_2SO_4 . U anexů, které pracují v OH^- cyklu se naopak využívá regenerace pomocí NaOH. A jestliže je využíváno ionexů pracujících buď Na^+ nebo v Cl^- cyklu pak se obecně používá NaCl [35].

5.5 Anex Lewatit MonoPlus 500 M

V experimentální části bylo využito silně bazického anexu pro eliminaci Clopyralidu z vodného roztoku s jeho následnou regenerací. Jedná se o anex dodávaný firmou *Lenntech BV* ve formě tzv. hnědých gelových perliček, jejichž struktura vychází již z dříve zmíněného styren-divinylbenzen kopolymeru. Používá se především pro demineralizaci vody, kdy vyměňovaným iontem je Cl^- . Výhoda tohoto ionexu spočívá v jeho stabilitě a to jak v chemické, tak v osmotické. Tento anex by měl být skladován v místě, kde nemůže reagovat se silnými oxidanty a v suchu bez možnosti přístupu slunečního záření [37].

V článku *Adsorption and removal of clofibric acid and diclofenac from water with MIEX resin* je popsána aplikace magnetických polymerních ionexů - MIEX na eliminaci klofibrové kyseliny a diklofenaku [38]. Jedná se o magnetický silně bazický, makroporézní anex tvořený polyakrylovým skeletem, magnetickým jádrem a kvartérními amoniovými skupinami [39 s. 1019-1020]. Vzhledem k tomu, že se jedná o anex, jsou přítomné bazické skupiny schopny vázat anionty. Jako funkční skupina vystupují také chloridové ionty. V práci byly testovány různé vstupní koncentrace klofibrové kyseliny (5, 10, 15 mg/l) a odlišný objem adsorbentu (0,2-1,4 ml/l) pro rozdílné hodnoty pH (3-11). Kromě odlišných hodnot pH byla testována i různá intenzita otáček (50-300 za minutu). Hodnota pH byla upravována pomocí 0,1 M HCl nebo NaOH. Připravený roztok reagoval při běžné laboratorní teplotě (298 K) po dobu 90 minut, kdy po filtraci byl zbytkový obsah koncentrací stanoven pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie - HPLC. Důležitou roli v případě adsorpce klofibrové kyseliny hraje adsorpční kapacita adsorbentu MIEX [38].

Cílem práce bylo najít optimální hodnotu vstupní koncentrace klofibrové kyseliny vhodnou pro účinnout separaci pomocí dávkovaného objemu ionexu - 1,0 ml. Na základě nalezených optimálních koncentrací kyseliny (10-15 mg/l) by pro zajištění účinnosti adsorpce mělo být pracováno při pH v rozmezí 5-9 a doba míchaní by neměla být menší než 60 minut. Přičemž účinnost adsorpce může být do značné míry ovlivněna i výskytem určitých druhů aniontů (pro obě farmaka): $\text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ [38].

6 IONTOVÉ KAPALINY

Iontové kapaliny tvoří poměrně mladou skupinu látek se zajímavými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, které nabízejí široké použití v chemii. Tyto kapaliny jsou mnohdy označovány jako soli, které mají ve své struktuře organický kation a organický či anorganický

anion. Pod názvem organický kation si lze představit především objemné nesymetrické skupiny, které obsahují kvartérní atom dusíku, případně fosforu nebo někdy i atom síry. V případě výskytu atomu dusíku se pak jedná například o pyridiniové, imidazoliové, amoniové, thiazolové, pyrrolidiniové soli. Jestliže bude ve skupině přítomen atom síry bude se pak jednat o sulfoniové soli nebo o soli fosfoniové pro atom fosforu. Mezi nejvíce využívané anionty pak nejčastěji patří tetrachloroaluminát, tetrafluoroborát, hexafluorofosfát. Dále se ale využívají i anionty jako je nitrát, acetát, trifluoracetát či trifluormethansulfonát [40,41].

6.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti iontových kapalin

Zcela typickou vlastností iontových kapalin je jejich bod tání, který je nižší než 100 °C. Mezi specifické vlastnosti těchto látek patří nízká toxicita, poměrně dobrá chemická, elektrochemická a teplotní stabilita, nehořlavost a nízká tenze par. Důležitou vlastností je možnost iontové výměny aniontů (kationtů) iontových kapalin, čímž lze připravit iontové kapaliny o požadovaných vlastnostech. Poměrně snadno u nich lze ovlivnit jejich rozpustnost, hustotu či viskozitu [40,42].

6.2 Využití iontových kapalin

6.2.1 Chemický průmysl

Iontové kapaliny v současné době v některých oblastech chemie nahrazují aplikaci klasických organických rozpouštědel, které se vyznačovaly vysokou těkavostí, a s čímž byl spojen zvýšený výskyt těchto rozpouštědel ve složkách životního prostředí. Iontové kapaliny jako rozpouštědla organických či anorganických sloučenin jsou daleko šetrnější k ŽP. Lze je také použít jako katalyzátory v organických syntézách nebo mohou být součástí biokatalytických transformací [41,42].

6.2.2 Využití iontových kapalin v oblasti ochrany životního prostředí

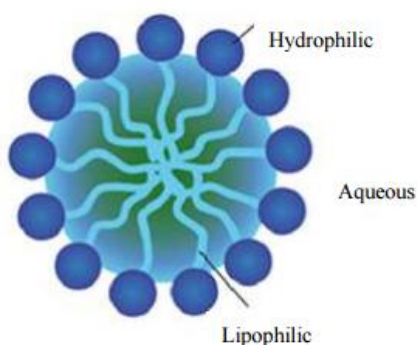
Využití iontových kapalin v oboru ekologie je poměrně blízké s pojmem zelená chemie, neboť právě tyto látky dokážou poměrně zásadně snižovat uvolňované emise VOC neboli těkavých organických sloučenin. Kromě toho se tyto sloučeniny využívají při analytických metodách jako je plynová či kapalinová chromatografie, kde se používají jako fáze stacionární nebo při voltametrii. Právě u voltametrických metod bylo zjištěno, že iontové kapaliny mohou rozšiřovat využitelný potenciálový rozsah [42].

7 POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY

Povrchově aktivní látky nebo též známé jako tenzidy je skupina látek, které ve svém okolí využívá každý člověk. Neboť představují hlavní složku v pracích a čisticích prostředcích, ale široce se používají i v různém druhu průmyslu. Tenzidy se v prostředí dvou kapalin (voda/olej) či kapaliny a plynu (voda/vzduch) dokážou nahromadit na jejich fázovém rozhraní a zároveň tím zajistit snížení povrchového napětí. Ve své struktuře mají jak polární, tak nepolární funkční skupinu (Obr. 9) a proto jsou také označovány v literaturách jako látky amfifilní. Tyto dvě skupiny jsou pak vázány k celé molekule tenzidu [43,44].

7.1 Chemické složení tenzidů

Pro polární skupinu, která je typická svojí rozpustností ve vodě a je tudíž hydrofilní (*hydrophilic*), je charakteristická přítomnost skupiny $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ a polyoxyethylenový řetězec. Lipofilní (*lipophilic*) či také nepolární část je pak nerozpustná ve vodě a ve struktuře povrchově aktivních látek se pak nachází skupiny jako $-\text{Si}$, $-\text{CF}$, $-\text{CF}_2$ a polyoxypropylenový řetězec [43]. Tenzidy během své akumulace na fázovém rozhraní využívají procesu adsorpce za vzniku adsorpční vrstvy. V této vrstvě pak lze pozorovat zvýšenou koncentraci tenzidu na rozdíl od okolního prostředí. Pro povrchově aktivní látky je kromě rozpustnosti také typická kritická koncentrace micel. Micely se začínají tvořit na fázovém rozhraní, jestliže je koncentrace tenzidů natolik vysoká, že jsou již zaplněna všechna volná místa na rozhraní. Následně molekuly tenzidu mezi sebou reagují a shlukováním vytváří micely, zároveň tak dochází ke změně fyzikálně-chemických vlastností tenzidu [45].



Obr. 9: Struktura tenzidu [43]

7.2 Dělení tenzidů

Tenzidy se nejčastěji dělí podle jejich schopnosti disociace ve vodě. Látky, které jsou ve vodě schopné disociace, jsou označovány jako iontové tenzidy. Ty lze rozdělit do tří

skupin a to na aniontové, kationtové a amfoterní. Sloučeniny, které jsou pak ve vodě nerozpustné bývají označovány jako neiontové tenzidy [45].

7.2.1 Aniontové tenzidy

Aniontové tenzidy představují nejrozšířenější a nejpoužívanější skupinu povrchově aktivních látek. Již podle názvu je zřejmé, že při jejich rozpouštění ve vodě dochází ke vzniku záporně nabitého iontu na povrchu tenzidu. V závislosti na typu aniontu bývají rozdělovány do pěti skupin a to na karboxylové, sulfonové, sulfátové a fosfátové a na soli mastných kyselin. Jedná se o tenzidy používané především jako mýdla, prací prostředky, ale také jako antistatická činidla, emulgátory či detergenty [43].

7.2.2 Kationtové tenzidy

Na rozdíl od aniontových tenzidů jsou kationtové daleko hůře biologicky rozložitelné a jejich spotřeba je výrazněji menší. Ve vodě při jejich disociaci dochází ke vzniku kladně nabitého iontu. Díky přítomnosti kvartérního atomu dusíku ve struktuře tenzidu, jsou často kationtové tenzidy označovány jako kvartérní amoniové soli. Jde především o chloridy (Cl^-) nebo methosulfáty ($\text{CH}_3^-\text{SO}_3^-$). Tyto soli jsou součástí avivážních prostředků, kde se navíc využívá i mikrobicidního účinku, používají se ale i v kosmetice či jako emulgátory a smáčedla [46].

7.2.3 Amfoterní tenzidy

U těchto tenzidů lze v jejich struktuře nalézt nedisociovanou část, ve které je přítomen jak aniont, tak kationt a ve vodném prostředí podléhají disociaci. Díky přítomnosti obou druhů iontů jsou tyto látky předurčeny pro různé použití. Často bývají kombinovány s kationtovými nebo aniontovými tenzidy. Jsou především využívány v kosmetice jako součást šampónů, nebo jako emulgátory [45,46].

7.2.4 Neiontové tenzidy

Jak již bylo uvedeno, neiontové tenzidy představují skupinu látek, které ve vodě nedisociují. Přesto, že ve vodném prostředí nedochází k jejich disociaci, je díky přítomné neiontové části molekuly jejich rozpustnost zajištěna prostřednictvím polární/hydrofobní skupiny. Hydrofilní část je tvořena ionizujícími atomy jako je kyslík, síra nebo dusík [44].

7.3 Použití tenzidů a jejich toxicita

Díky různorodým vlastnostem tenzidů lze se s nimi setkat v širokém rozmezí odvětví. Tenzidy jsou především používány jako prací a čistící prostředky, proto významný vliv těchto látek ve vodách je z textilního průmyslu, kde se průměrné koncentrace pohybují okolo 300 mg/dm^3 . V menší míře ke znečištění tenzidy přispívají i domácnosti, kde sledované koncentrace dosahují přibližně $10 - 20 \text{ mg/dm}^3$. Lze se s nimi setkat také i v kosmetice, ve farmaceutickém průmyslu a využívají se také v oblasti zemědělství a v biotechnologiích. Jsou také hojně používány při zpracování kovů a papíru nebo při zpracování ropy. Lehce vytváří disperze a pěny. Problematika těchto sloučenin ve vodním recipientu spočívá především v jejich toxicitě pro vodní organismy a živočichy. Kromě toho mohou tenzidy ve vodách i zvyšovat toxicitu jiných látek [43,47].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

8 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

- Klofibrová kyselina (Sigma-Aldrich)
- Lontrel 300 (AgroBio Opava)
- Clopyralid (Alfa Aesar)
- 0,1 M roztok $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 5 mM roztok NaBH_4
- 0,4 M vodný roztok $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- 10 % roztok NaOH
- 0,1 M KMnO_4
- Práškový hliník
- Pevný NaOH , KOH (Penta)
- Kyselá složka (0,04 M H_3PO_4 , 0,04 M H_3BO_3 , 0,04 M CH_3COOH)
- Alkalická složka (0,2 M NaOH)
- Methanol - CH_3OH
- Dichlormethan - CH_2Cl_2

9 TESTOVANÉ SORBENTY

- Granulované aktivní uhlí, regenerované i k regeneraci (Donau Carbon)
- Práškové aktivní uhlí (NSWI-17AW Čína, Silcarbon CW20)
- Silikagel
- Křemelina (Celite)
- Anex Lewatit M 500 MonoPlus

10 TESTOVANÉ KVARTÉRNÍ SOLI A IONTOVÉ KAPALINY

- Methyltrioktylamonium chlorid - Aliquat336 (Merick)
- 10 mM benzalkonium chlorid - ADBAC
- 0,05 M roztok hexadecyl-tributylfosfonium bromid - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{P}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3\text{Br}$
- 0,01 M roztok tetradecyl-tributylfosfonium chlorid - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{P}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_3\text{Cl}$
- 5 mM roztok dilauryl-dimethylamonium bromid - $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$

- 10 mM vodný roztok Aliquatu 336 + 100 mM benzalkonium chloridu rozpuštěného v 0,4 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- 50 mM roztok didecyl-dimethylamonium bromidu $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ ve 0,4 M vodném roztoku $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- 0,2 M roztok $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + 0,1 M alkyldimethylbenzylamonium chlorid - R_4NCl
- 50 mM vodný roztok Aliquatu 336 v 100 mM cetyltrimethylamonium chloridu - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$
- 10 mM vodný roztok Aliquat 336 v 100 mM vodném benzalkonium chloridu
- Cetyltrimethylamonium chlorid (Fluka) - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$
- Dilauryldimethylamonium bromid (TCI) - $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$
- Benzyl-dimethylhexadecylamonium chlorid - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ - BAC
- Tetraoktylamonium bromid - $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_4\text{NBr}$
- 1benzyl-3-methylimidazolium chlorid (Sigma-Aldrich) - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHC}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$
- Benzyl-dimethylstearylamonium chlorid (Sigma-Aldrich) - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3](\text{CH}_3)_2\text{Cl}$
- 20 % vodný roztok polydiallyldimethylamonium chlorid (Sigma-Aldrich) - polyDADMAC

11 POMŮCKY

- Odměrné baňky s míchadly (250 ml)
- Starfish nástavce, stojany, míchadla
- Nálevky, skleněné misky
- Kádinky (50ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml, 800 ml, 1000 ml)
- Odměrné válce (25 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml)
- Odměrné váhy, váženky, lžička, tyčinka
- Pipety (20 μl , 1000 μl , 2 ml, 5 ml, 10 ml)
- pH metr, pH papírky
- Filtrační papír, Büchnerovy nálevky, dělicí nálevky
- Erlenmeyerovy baňky
- Zásobní zábrusové láhve
- Skleněné kolonky opatřené fritou s teflonovým kohoutem
- Horkovzdušná sušárna, spektrofotometr, mineralizátor

- Kyvetové testy HACH LANGE - LCK 914 rozsah 5 - 60 g/l O₂, LCK 314 rozsah 15 - 150 mg/l O₂, LCK 514 rozsah 100 - 2000 mg /l O₂ a LCK 1014 o stejném rozsahu pro stanovení CHSK, LCK 014 rozsah 1000 - 10 000 mg /l O₂
- Kyvetový test HACH LANGE - LCK 331 rozsah 0,2 - 2,0 mg/l pro stanovení kationaktivních tenzidů
- Zásobní láhev s dusíkem, počítač se softwarem POLAR.PRO, polarografická nádobka, elektrody (pracovní, referentní a pomocná)
- Odpadní láhev na rtuťový odpad

12 VYHODNOCENÍ OBSAHU ORGANICKÉHO ZNEČIŠTĚNÍ

12.1 Stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX)

AOX jsou adsorbovatelné organicky vázané halogeny, tedy chlor, brom a jod, které se stávají součástí organických látek. Výsledky se vyjadřují v hmotnostní koncentraci chloridů mg/l nebo µg/l [48].

Nejvýznamnějším představitelem tohoto druhu znečištění je výroba celulózy a papíru. Chlor se v průmyslu využívá především k bělení vláken. Pro úpravu pitných vod, bazénové vody se využívá chlorace, ale i desinfekčních prostředků s obsahem chloru. Chlor totiž velmi ochotně reaguje s organickými látkami a přechází tak na chlorované látky, které dále mohou vstupovat do vodních recipientů. Mezi další zdroj lze zařadit i skládky na kterých jsou produkovány průsakové vody [49].

12.1.1 Princip stanovení AOX

Analyzovaný vzorek vody se v Erlenmeyerově baňce nejprve upravuje kyselinou dusičnou tak, aby pH vzorku bylo 2 nebo méně. Následně se přidává definované množství aktivního uhlí a baňka se umístí minimálně na hodinu do třepačky. Díky intenzivnímu třepání dochází k adsorpci látek. Suspenze se následně filtruje prostřednictvím speciálního filtru s membránou například z polykarbonátu. Pro odstranění anorganických chloridů se filtrační koláč splachuje promývacím roztokem dusičnanu [49]. Následně se aktivní uhlí nechá spálit v kyslíkové atmosféře při teplotě okolo 1000 °C. Příslušné halogenvodíky se pak určují prostřednictvím argentometrické titrace pomocí mikrocoulometru [50].

Všechny níže uvedené výsledky AOX byly analyzovány v akreditované laboratoři Univerzity Pardubice. Typ používaného analyzátoru AOX - Multi X 2500 pro vyhodnocení výsledků byl využit počítač se softwarem Multivin.

12.2 Stanovení chemické spotřeby kyslíku ze získaných vzorků

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK) je definována jako množství kyslíku odpovídající spotřebě oxidačního činidla při úplné oxidaci organických látek obsažených ve vodě [51 s 1].

Pro stanovení $CHSK_{Cr}$ byly používány kyvetové testy firmy HachLange, které umožňují spektrofotometrické vyhodnocení zbytkové koncentrace chromanu. Na základě vypočtené teoretické hodnoty CHSK pro 2 mM roztok klofibrové kyseliny v 10 mM KOH a 5 mM roztok klofibrové kyseliny v 10 mM KOH byl zvolen kyvetový test LCK 514 o rozsahu stanovení 100 - 2000 mg/l O_2 . Pipetovaný objem vzorku byl 2 ml do protřepané kyvety. Po nadávkování byla kyveta opět protřepana, aby došlo k reakci. Vzorky byly umístěny do mineralizátoru na 2 hodiny a poté byly vyhodnocovány pomocí spektrofotometru.

Stejným postupem byly zpracovány i ostatní druhy kyvetových testů, pouze se podle daného typu měnil požadavek na pipetáž vzorku.

12.3 DC voltametrie - stanovení zbytkových koncentrací Clopyralidu

Voltametrie společně s polarografií patří mezi analytické metody u kterých je sledována závislost proudu na potenciálu. Přičemž platí, že proud, který je sledován prochází skrz pracovní elektrodu, která je umístěna v analyzovaném roztoku. Naopak potenciál, který je na tuto pracovní elektrodu přiváděn, pochází z vnějšího zdroje. Výsledkem měření je pak tzv. polarizační křivka, která právě udává závislost daného proudu na potenciálu [52,53].

Veškerá realizovaná měření byla prováděna pomocí počítačem řízeného Eco-Tribo Polarographu PC-ETP (Eco-Trend Plus s.r.o., Praha) s použitím softwaru POLAR.PRO pro Windows XP verze 5.1. DC voltametrie byla prováděna v systému tříelektrodového zapojení: pracovní elektroda - visící rtuťová kapková elektroda, referentní elektroda - nasycená argentschloridová elektroda, pomocná elektroda - platinový drátek. Podmínky pro sledování voltametričeského chování Clopyralidu byly zvoleny následovně: počáteční potenciál 0 mV, konečný potenciál -1300 mV, rychlost polarizace 500 mV/s, doba akumulace 5 s.

13 ODSTRAŇOVÁNÍ KLOFIBROVÉ KYSELINY - PRACOVNÍ POSTUPY

Pro hodnocení účinnosti eliminace klofibrové kyseliny z vodného roztoku pomocí jednotlivých sorbentů a kvartérních amoniových solí bylo používáno vyhodnocení parametru AOX (adsorbovatelné organicky vázané halogeny) a/nebo parametru CHSK_{Cr} (chemická spotřeba kyslíku). Pro experimenty byl používán 2 mM nebo 5 mM zásobní roztok klofibrové kyseliny v 10 mM KOH.

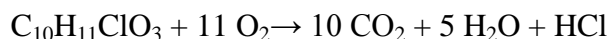
13.1.1 Výpočet teoretické hodnoty parametrů AOX a CHSK zásobního roztoku klofibrové kyseliny

Pro stanovení teoretického výpočtu AOX bylo postupováno následovně:

- v jedné molekule klofibrové kyseliny C₁₀H₁₁ClO₃ se nachází jeden chlor (Mr_{Cl} = 35,45 g/mol), pro 2 mM klofibrovou kyselinu pak teoretické AOX bude dáno jako:

$$0,002 \cdot 35,45 = 0,0709 \text{ g/l} \Rightarrow \underline{70,9 \text{ mg/l}}$$

Pro stanovení teoretického výpočtu CHSK bylo postupováno následovně:



Pro úplnou oxidaci 1 molu klofibrové kyseliny (C₁₀H₁₁ClO₃ (Mr = 214,6 g/mol) se spotřebuje 11 molů O₂, jehož molekulová hmotnost Mr_{O₂} = 32 g/mol

$$\text{CHSK}_{\text{TEORETICKÉ O}_2} = \text{Mr}_{\text{O}_2} \cdot n_{\text{O}} = 32 \cdot 11 = 352 \text{ mg/l}$$

Pro roztok klofibrové kyseliny o koncentraci 2 mmol/l vychází teoretické CHSK na 704 mg/l, neboť: 1 mmol/l 352 mg/l

$$2 \text{ mmol/l} \dots\dots\dots 704 \text{ mg/l}$$

Pro roztok klofibrové kyseliny o koncentraci 5 mmol/l vychází teoretické CHSK na 1760 mg/l, neboť: 1 mmol/l 352 mg/l

$$5 \text{ mmol/l} \dots\dots\dots 1760 \text{ mg/l}$$

13.1.2 Ukázka výpočtu účinnosti eliminace parametru CHSK v procentech

Jako ukázka výpočtu účinnosti eliminace CHSK klofibrové kyseliny byla vybrána Tab. 2.

Exp. 0312LN(0): zásobní roztok 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH - CHSK 715 mg/l

Exp. 0312LN(2): 50 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH + 1 g GAU - CHSK 127 mg/l

$(127 \cdot 100) / 715 = 17,76 \% \Rightarrow$ množství látky, které nebylo eliminováno

$100 - 17,76 = \underline{82,24 \%} \Rightarrow$ účinnost eliminace parametru CHSK

13.1.3 Ukázka výpočtu účinnosti eliminace parametru CHSK v mg

Jako ukázka výpočtu účinnosti eliminace CHSK klofibrové kyseliny byla vybrána Tab. 7.

Exp. 1403LN(0): zásobní roztok 5 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH - CHSK 1690 mg/l

Exp. 1403kolona(1): eluát po průtoku - 100 ml zásobního roztoku 5 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH - CHSK 62,7mg/l

$(1690 \cdot 0,1) - (62,7 \cdot 0,1) = \underline{162,73 \text{ mg}}$ organického znečištění bylo odstraněno, což odpovídá 96,29 %

13.1.4 Ukázka výpočtu účinnosti eliminace parametru AOX v procentech

Jako ukázka výpočtu účinnosti eliminace AOX klofibrové kyseliny byla vybrána Tab. 2.

Exp. 0312LN(0): zásobní roztok 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH - AOX 61,6 mg/l

Exp. 0312LN(1): 50 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH + 0,53 g Aliquatu 336 - AOX 0,92 mg/l

$(127 \cdot 100) / 715 = 17,76 \% \Rightarrow$ množství látky, které nebylo eliminováno

$100 - 17,76 = \underline{82,24 \%} \Rightarrow$ účinnost eliminace parametru AOX

13.1.5 Ukázka výpočtu účinnosti odstranění parametru AOX v mg

Jako ukázka výpočtu účinnosti eliminace AOX klofibrové kyseliny byla vybrána Tab. 7.

Exp. 1403LN(0): zásobní roztok 5 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH - AOX 201 mg/l

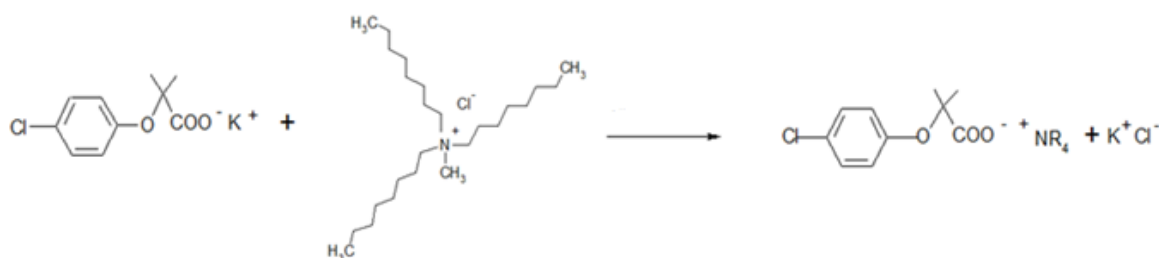
Exp. 1403kolona(1): eluát po průtoku 100 ml zásobního roztoku 5 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH - AOX 5,74 mg/l

$(201 \cdot 0,1) - (5,74 \cdot 0,1) = \underline{19,53 \text{ mg}}$ organického znečištění bylo odstraněno, což odpovídá 97,53 %

13.2 Odstraňování klofibrové kyseliny s použitím Aliquatu 336

Do 3hrdlé baňky s míchadélkem opatřené dělicí nálevkou byl předložen Aliquat 336 a zásobní roztok 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH. Reakční roztok byl míchán 40 minut při 270 otáčkách za minutu. Během reakční doby došlo k vytvoření organické a vodné fáze, které byly následně separovány pomocí děličky. U organické fáze byla provedena analýza AOX a CHSK pomocí kyvetových testů LCK 514 (pipetáž 2 ml vzorku). Informace o navážkách a výsledky stanovení jsou uvedeny v Tab. 2 (0312LN(1)).

A) reakce zásobního roztoku klofibrové kyseliny s Aliquatem 336



13.3 Odstraňování klofibrové kyseliny pomocí sorpce na GAU

Do kulaté baňky s míchadélkem bylo předloženo GAU a zásobní roztok 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH. Reakční směs byla míchána 40 minut při 250 otáčkách za minutu. Poté byl obsah baňky zfiltrován pomocí filtrace za sníženého tlaku (Büchnerova nálevka), baňka byla několikrát propláchnuta filtráty, aby bylo zajištěno kvantitativní převedení GAU. Aktivní uhlí bylo vysušeno v horkovzdušné sušárně při teplotě 120 °C. U filtrátů byla provedena analýza CHSK (LCK 514) a AOX, získané hodnoty jsou uvedeny v Tab. 2 (0312LN(2)).

13.4 Eliminace klofibrové kyseliny pomocí různých sorbentů

Do Starfish nástavce byly umístěny 3 označené baňky s míchadélky. Do každé z baněk byl nadávkován zásobní roztok 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH a dále byly přidány různé druhy činidel a sorbentů, Tab. 2. Reakční směsi 1 a 2 (1012LN(1) a 1012LN(2)) byly míchány po dobu 40 minut při 230 otáčkách za minutu a poté byla realizována filtrace přes skládané filtry, u filtrátů byla provedena analýza CHSK (LCK 514) a AOX. Reakční směs 3 (1012LN(3)) byla míchána 30 minut při 230 otáčkách za minutu, poté byla provedena dekantace roztoku od uhlí. Získaný roztok byl zfiltrován přes skládaný filtr a byla provedena analýza CHSK (LCK 514), Tab. 2.

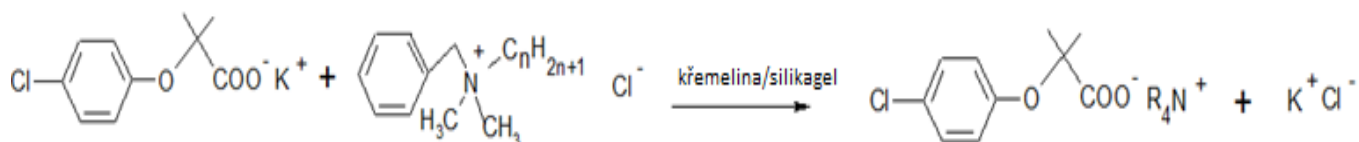
Tab. 2: Informace o použitých činidlech do 50 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametrů CHSK, AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel

Číslo exp.	Sorbent [g]	Reakční činidla [g]	Doba míchání [min]	Charakter reakční směsi	Zpracování reakční směsi	CHSK [mg/l O ₂]	Účinnost [%]	AOX [mg/l]	Účinnost [%]
0312LN(0)	-	-	-	bezbarvá	-	715	-	61,6	-
0312LN(1)	-	Aliquat 336 - 0,53	40	organická f. - žlutá, olejovitá vodná f. - světle šedivá	dělicí nálevka	1613	-	0,92	98,51
0312LN(2)	GAU - 1,00	-	40	černá - vliv AU	Büchnerova nálevka	127	82,24	7,71	87,48
1012LN(1)	silikagel - 2,07	-	40	světle šedivá	filtrace přes skládané filtry	810	-	80,7	-
1012LN(2)	silikagel - 2,04	Aliquat 336 - 0,42	40	světle šedivý zákal		387	45,87	5,70	90,75
1012LN(3)	GAU - 2,04		30	černá - vliv AU		204	71,47	18,6	69,81

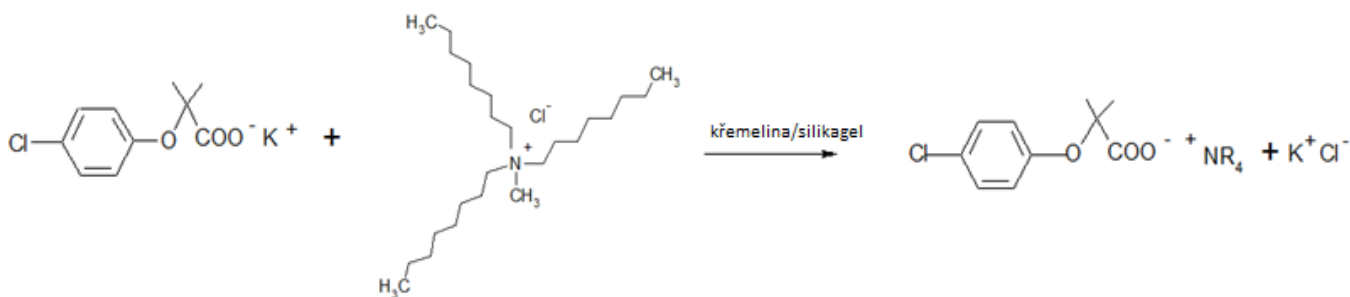
13.5 Porovnání účinnosti povrchově aktivních látek pro odstraňování klofibrové kyseliny

Do Starfish nástavce bylo umístěno 5 označených baněk s míchadélky. Do každé baňky byl předložen zásobní roztok 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, jednotlivé povrchově aktivní látky a adsorpční materiály, Tab. 3. Reakční směsi byly míchány po dobu 60 minut při 500 otáčkách za minutu a poté byla provedena filtrace přes skládané filtry. U získaných filtrátů (2402LN(1) až 2402LN(5)) byla realizována analýza CHSK (LCK 514) a AOX. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 3.

A) reakce zásobního roztoku klofibrové kyseliny s benzalkonium chloridu se sorbenty



B) reakce zásobního roztoku klofibrové kyseliny s Aliquatem 336 se sorbenty



Tab. 3: Informace o použitých činidlech do 50 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, doba míchání - 60 min, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametrů CHSK, AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel

Číslo exp.	Sorbent [g]	Kvartérní amoniové soli [ml]	Charakter reakční směsi	CHSK [mg/l O ₂]	Účinnost [%]	AOX [mg/l]	Účinnost [%]
0312LN(0)	-	-	bezbarvá	715	-	61,6	-
2402LN(1)*	křemelina - 2,01	Aliquat 336 - 0,40	světle hnědá se zákalem	848	-	0,549	99,11
2402LN(2)	křemelina - 2,03	10 mM ADBAC - 10		395	33,71	32,8	36,06
2402LN(3)*	silikagel - 2,01	Aliquat 336 - 0,41		351	41,09	1,48	97,60
2402LN(4)	silikagel - 2,05	10 mM ADBAC - 10		358	39,92	28,9	43,66
2402LN(5)	GAU - 1,00	-	černá - vliv AU	1245	-	24,1	60,88

* u vzorků 2402LN(1) a 2402LN(3) jsou uvedeny navážky Aliquatu 336 v gramech

13.6 Sorpce klofibrové kyseliny na PAU za spolupůsobení iontových kapalin

Do Starfish nástavce bylo umístěno 5 označených baněk s míchadélky. Do každé baňky byl předložen zásobní roztok 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, dále jednotlivé iontové kapaliny, PAU a určitý objem demineralizované vody, viz tabulka č. 4. Reakční směsi byly míchány po dobu 19 hodin při 300 otáčkách za minutu a poté byla provedena filtrace přes skládané filtry. U získaných filtrátů (0310LN(1) až 0310LN(5)) byla realizována analýza AOX. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 4, kdy při výpočtech účinnosti násad byla zohledněna vhodná ředění.

13.7 Porovnání účinnosti sorpce klofibrové kyseliny při různých násadách PAU

Do Starfish nástavce bylo umístěno 5 označených baněk s míchadélky. Do každé baňky byl předložen zásobní roztok 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, různá násada práškového aktivního uhlí a obsah baněk byl doplněn destilovanou vodou (Tab. 5). Reakční směsi (0312LN(0) až 0312LN(5)) byly míchány po dobu 24 hodin při 350 otáčkách za minutu, poté byla provedena filtrace přes skládané filtry do označených zásobních lahví a byla realizována analýza AOX, při výpočtech bylo opět zohledněno ředění.

13.8 Porovnání účinnosti sorpce při různých násadách PAU a $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$

Do Starfish nástavce bylo umístěno 5 označených baněk s míchadélky. Do každé baňky byl předložen zásobní roztok 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH a 5 mM dilauryldimethylamonium bromid. Obsah baněk se následně lišil různou násadou práškového aktivního uhlí, jejichž objem byl doplněn destilovanou vodou (Tab. 6). Reakční směsi (1411LN(1) až 1411LN(5)) byly míchány po dobu 19 hodin při 300 otáčkách za minutu, poté byla realizována filtrace přes skládané filtry do označených zásobních lahví a byla provedena analýza AOX. Při výpočtech účinnosti byla zohledněna vhodná ředění, Tab. 6.

Tab. 4: Informace o použitých činidlech a navážkách PAU do 50 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, doba míchání - 19 hod, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametrů CHSK, AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel

Číslo exp.	Navážka PAU [g]	Kvartérní amoniové a fosfoniové soli [ml]	Demi voda [ml]	Charakter reakční směsi	AOX [mg/l]	Účinnost [%]
0310LN(0)	-	-	-	bezbarvá	66,64	-
0310LN(1)	1,02	-	50	černá - vliv AU	1,166	96,50
0310LN(2)*	1,00	Aliquat 336 - 0,40	50		0,221	99,34
0310LN(3)	1,00	0,05 M roztok $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{P}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3\text{Br}$ - 2	48		0,499	98,50
0310LN(4)	1,00	0,01 M roztok $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{P}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_3\text{Cl}$ - 10	40		0,151	99,55
0310LN(5)	1,00	0,05 M roztok $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ - 20	30		0,223	99,33

* u vzorku 0310LN(2) je navážka Aliquatu 336 je uvedena v gramech

Tab. 5: Informace o použitém množství PAU do 50 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, doba míchání - 24 hod, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametrů CHSK, AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel

Číslo exp.	Navážka PAU [g]	Demi voda [ml]	Charakter reakční směsi	AOX [mg/l]	Účinnost [%]
0312LN(0)	-	-	bezbarvá	61,6	-
0111LN(1)	0,20	50	černá - vliv AU	26,6	13,64
0111LN(2)	0,40			14,0	54,55
0111LN(3)	0,80			2,95	90,42
0111LN(4)	1,60			0,58	98,12
0111LN(5)	2,00			0,8	97,40

Tab. 6: Vliv množství použitého činidla a PAU přidávaných do 50 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH na účinnost separace AOX, doba míchání - 19 hod, reakční směs zpracována filtrací přes skládaný filtr, filtráty analyzovány stanovením AOX

Číslo exp.	Kvartérní amoniová sůl [ml]	Navážka PAU [g]	Demi voda [ml]	Charakter reakční směsi	AOX [mg/l]	Účinnost [%]
0312LN(0)	-	-	-	bezbarvá	61,6	-
1411LN(1)	5 mM dilauryldimethylamonium bromid - 20	0,20	30	černá - vliv AU	16,2	47,40
1411LN(2)		0,40			9,23	70,03
1411LN(3)		0,80			3,05	90,10
1411LN(4)		1,60			0,71	97,69
1411LN(5)		2,00			0,58	98,12

13.9 Ověření účinnosti regenerovaného GAU ve skleněné koloně

Skleněná kolonka opatřená fritou s teflonovým kohoutem byla naplněna roztokem připraveným smícháním demi vody a vodného roztoku 50 mM Aliquatu 336 v 100 mM cetyltrimethylamonium chloridu (Tab. 7 - 1212kolona(1)). Kolona byla následně naplněna diferenčně naváženým množstvím regenerovaného GAU, které bylo ponořeno těsně pod hladinou roztoku. Po dobu 15 minut probíhalo nabobtnání a nasycení GAU roztokem kvartérních amoniových solí. Roztok byl následně vypouštěn kohoutem rychlostí 1-2 kapky za sekundu. Tento proces byl opakován dvakrát a u získaného eluátu byla provedena analýza CHSK (LCK 914 - 0,2 ml vzorku) a AOX. Kolona s uhlím byla poté propláchnuta demi vodou. Rychlost perkolace byla dodržena opět na 1-2 kapkách za sekundu. U eluátu byla též provedena analýza AOX (2102kolona(1)) a do zbylého množství byla přidána 2 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH v poměru 1:1. Rychlost prokapávání byla zachována a ze získaného eluátu byla provedena analýza AOX (2102kolona(2)). Informace o všech rychlostech průtoku a získaných objemech jsou uvedeny v Tab. 7. Následně byl připraven 5 mM zásobní roztok klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, pro všechna stanovení CHSK s klofibrovou kyselinou byl používán kyvetový test LCK 1014, který požaduje pipetáž 2 ml vzorku. Kolona s nasyceným uhlím byla opět propláchnuta destilovanou vodou. U eluátů získaných po proplachu vodou byl využíván kyvetový test LCK 314 (pipetáž 2 ml vzorku) pro stanovení CHSK. Kolona byla následně sycena zásobním roztokem 5 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, při zachování stejného průtoku perkolace. Získaná hodnota CHSK tohoto roztoku byla stanovena na 1690 mg/IO₂. Tento postup byl několikrát opakován, dokud nebylo dosaženo nasycení kolony klofibrovou kyselinou. Výsledky stanovení CHSK a vypočítané rychlosti průtoku jsou uvedeny v Tab. 7 (vzorky 1403kolona(1) až 0504kolona(3)).

Vzhledem k neustále nízkým hodnotám CHSK, které nasvědčovaly tomu, že stále nebylo dosaženo nasycení kolony klofibrovou kyselinou, byla kolona 7-krát po sobě sycena pouze 100 ml 5 mM zásobním roztokem klofibrové kyseliny v 10 mM KOH bez záznamu rychlosti průtoku. Po tomto procesu bylo dosaženo nasycení kolony klofibrovou kyselinou a proto byl opět nadávkován impregnační roztok (50 mM Aliquat 336 v 100 mM cetyltrimethylamonium bromidu ředěný demi vodou). Pro ověření účinnosti byl proces sycení kolony s GAU ještě 2-krát opakován a u získaných eluátů bylo stanoveno CHSK (1204kolona(1) až 0305kolona(4)) a pro každý druhý vzorek byl stanoven i parametr AOX. U eluátů získaných po aplikaci impregnačních roztoků byl zjištěn i obsah kation aktivních tenzidů pomocí kyvetového testu LCK 331. Tento test požaduje předložení 4,5 ml vzorku,

0,4 ml složky A a 0,2 ml složky B (obě složky byly součástí kyvetového testu). Kyvetový test se následně 2 minuty třepe a poté se nechá 30 s v klidu, aby došlo k oddělení fází, pro vyhodnocení se používá spektrofotometr. Eluáty byly vždy 100-krát ředěny vodou, v Tab. 7 jsou již uvedeny hodnoty, které odpovídají tomuto zředění.

13.9.1 Data o protečených objemech jednotlivých vzorků klofibrové kyseliny, demi vody a impregnačního činidla za časový interval

1212kolona(1) - 1. měření

- protečený objem [ml]: 10, 15, 25
- časový interval [s]: 70, 168, 424

1212kolona(1) - 2. měření

- protečený objem [ml]: 10, 15, 25
- časový interval [s]: 137, 261, 472

2102kolona(1)

- protečený objem [ml]: 80, 160, 210, 230, 238
- časový interval [s]: 300, 600, 780, 960, 1320

2102kolona(2)

- protečený objem [ml]: 110, 200, 250, 310, 352
- časový interval [s]: 300, 600, 780, 960, 1320

1403kolona(1)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80, 100
- časový interval [s]: 204, 436, 680, 953, 1926

1503kolona(2)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80, 100
- časový interval [s]: 130, 278, 438, 582, 1312

1503kolona(3)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80, 100
- časový interval [s]: 90, 190, 279, 420, 828

1603kolona(1)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80, 100
- časový interval [s]: 110, 222, 333, 448, 991

1603kolona(2)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80, 100
- časový interval [s]: 61, 126, 207, 278, 637

0404kolona(1)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80, 100
- časový interval [s]: 86, 180, 287, 392, 748

0404kolona(2)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80, 100
- časový interval [s]: 119, 268, 430, 612, 1143

0404kolona(3)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80, 100
- časový interval [s]: 99, 213, 338, 469, 870

0504kolona(1)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80, 100
- časový interval [s]: 123, 278, 432, 605, 1144

0504kolona(2)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80, 100
- časový interval [s]: 73, 156, 252, 342, 801

0504kolona(3)

- protečený objem [ml]: 30, 40, 60, 80, 100
- časový interval [s]: 123, 169, 269, 372, 1044

1204kolona(1) - 1. měření

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80
- časový interval [s]: 158, 354, 541, 799

1204kolona(1) - 2. měření

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80
- časový interval [s]: 248, 416, 667, 995

1204LN(1)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 70, 80, 100
- časový interval [s]: 169, 352, 654, 752, 939

1204kolona(2)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80
- časový interval [s]: 441, 908, 1458, 2041

1204kolona(3)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80, 100
- časový interval [s]: 157, 325, 526, 717, 1040

2604 kolona(1)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 70, 80, 100
- časový interval [s]: 171, 390, 666, 819, 1512

2604kolona(2)

- protečený objem [ml]: 40, 50, 60, 80, 100
- časový interval [s]: 391, 511, 656, 846, 1356

2604kolona(3)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80, 100
- časový interval [s]: 151, 340, 531, 750, 1218

2704kolona(1)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80
- časový interval [s]: 111, 334, 402, 567

2704kolona(2)

- protečený objem [ml]: 20, 50, 60, 80
- časový interval [s]: 110, 299, 464, 672

0205kolona(1)

- protečený objem [ml]: 20, 50, 70, 80
- časový interval [s]: 213, 464, 892, 1059

0205kolona(2)

- protečený objem [ml]: 20, 50, 60, 90
- časový interval [s]: 234, 588, 954, 1597

0205kolona(3)

- protečený objem [ml]: 20, 50, 60, 80
- časový interval [s]: 237, 506, 826, 1183

0305kolona(1) - 1. měření

- protečený objem [ml]: 10, 20, 30, 40
- časový interval [s]: 179, 256, 361, 441

0305kolona(1) - 2. měření

- protečený objem [ml]: 10, 20, 30, 40
- časový interval [s]: 185, 363, 556, 758

0305LN(1)

- protečený objem [ml]: 30, 60, 80, 100
- časový interval [s]: 237, 506, 826, 1183

0305kolona(2)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80
- časový interval [s]: 454, 941, 1482, 2080

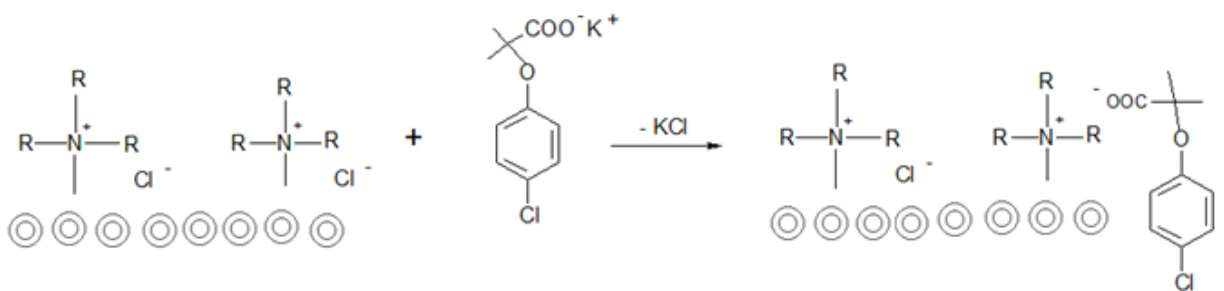
0305kolona(3)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 60, 80
- časový interval [s]: 269, 680, 1102, 1655

0305kolona(4)

- protečený objem [ml]: 20, 40, 70, 80
- časový interval [s]: 534, 728, 1032, 1171

Reakce probíhající v koloně s GAU:



GAU - ⊙

Tab. 7: Odstranění klofibrové kyseliny v adsorpční koloně - informace o činidlech, navážka GAU - 50 g, rychlostech průtoku a příslušných protečených objemech, výsledky AOX a CHSK

Číslo exp.	Sorbované organické látky [ml]	Demi voda [ml]	Rychlost průtoku [ml/s]	AOX [mg/l]	Účinnost [%] (mg odstr. AOX)	CHSK [mg/l O ₂]	Účinnost [%] (mg odstr. CHSK)
1212kolona(1) *	50 mM Aliquatu 336 v 100 mM CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br - 50	40	0,09704	16,9	-	4,45	-
			0,06114				
2102kolona(1)	-	250	0,24449	0,56	-	-	-
2102kolona(2)	2 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 180	180	0,34202	4,25	86,20 (9,56)	49,33	86,20 (110,94)
1403LN(1)	-	100	-	-	-	24,6	- 2,22
1403kolona(1) *	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,08276	5,74	97,14 (19,53)	62,7	96,29 (162,73)
1503LN(2) *	-	100	-	-	-	11,2	- 0,68
1503kolona(2)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,12968	-	-	126	92,54 (156,4)
1503LN(3)	-	100	-	-	-	39,1	- 0,30
1503kolona(3)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,95905	35,1	82,54 (16,59)	419	75,21 (127,1)
1603LN(1) *	-	100	-	-	-	10,4	- 0,097
1603kolona(1)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,16433	-	-	340	79,88 (135)
1603LN(2)	-	100	-	-	-	85,2	- 0,75
1603kolona(2)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,27598	49,3	75,47 (15,17)	655	61,24 (103,5)
0404LN(1) *	-	100	-	-	-	13,0	- 0,15
0404kolona(1)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,20032	34,89	82,64 (16,61)	266	84,26 (142,4)
0404LN(2)	-	100	-	-	-	56,4	- 0,47
0404kolona(2)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,13491	44,4	77,91 (15,66)	337	80,06 (135,3)
0404LN(3)	-	100	-	-	-	114	- 1,00
0404kolona(3)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,17061	-	-	387	77,10 (130,3)
0404LN(4)	-	100	-	-	-	116	- 0,11
0504kolona(1)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,11727	52,8	73,73 (14,82)	275	83,73 (141,5)
0504LN(1)	-	100	-	28,1	- 159	135	- 1,14
0504kolona(2)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,22545	74,8	62,79 (12,62)	696	58,82 (99,4)
0504LN(2)	-	100	-	56,4	- 375,76	147	- 1,76
0504kolona(3)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,20289	83,8	58,31 (11,72)	723	57,22 (96,7)

Číslo exp.	Sorbované organické látky [ml]	Demi voda [ml]	Rychlost průtoku [ml/s]	AOX [mg/l]	Účinnost [%] (mg odstr. AOX)	CHSK [mg/l O ₂]	Účinnost [%] (mg odstr. CHSK)
0604kolona(2)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	-	-	-	340	79,88 (135)
0604kolona(3)				-	-	120	92,90 (157)
1104kolona(1)				-	-	1169	30,83 (52,1)
1104kolona(2)				-	-	1256	25,68 (43,4)
1104kolona(3)				-	-	1357	19,70 (33,3)
1104kolona(4)				-	-	1477	12,60 (21,3)
1204kolona(1)*	50 mM Aliquat 336 v 100 mM CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br - 50	40	0,11265	32,9	-	57,1	- 2,87
1204LN(1)	-	250	0,13997				
1204kolona(2)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,04244	43,3	78,46 (15,77)	382	77,40 (130,8)
1204LN(2)	-	100	-	16,1	- 85,84	127	- 1,15
1204kolona(3)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,11445	-	-	1046	38,11 (64,6)
1204LN(3)	-	100	-	-	-	120	- 2,21
2604kolona(1)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,09558	102	49,25 (9,9)	933	44,79 (75,7)
2604LN(1)	-	100	-	-	-	84,6	- 1,33
2604kolona(2)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,08807	-	-	1670	1,18 (2)
2604LN(2)	-	100	-	22,2	88,96 (17,88)	180	- 107,04
2604kolona(3)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,11037	120	40,30 (8,1)	1137	32,72 (55,3)
2604LN(3)	-	100	-	4,82	- 50,03	49,5	- 1,05
2704kolona(1)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,15506	-	-	1101	34,85 (58,9)
2704LN(1)*	-	100	-	-	-	180	- 3,63
2704kolona(2)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,14099	128	36,32 (7,3)	1172	30,65 (51,8)
2704LN(2)	-	100	-	18,6	- 214,23	150	- 3,44
0205kolona(1)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,08353	-	-	1023	39,47 (66,7)
0205LN(1)	-	100	-	-	-	130	- 2,32
0205kolona(2)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,06792	-	-	1002	40,71 (68,8)
0205LN(2)	-	100	-	-	-	118	- 2,04
0205kolona(3)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,07529	-	-	995	41,12 (69,5)
0205LN(3)*	-	100	-	-	-	180	- 3,08

Číslo exp.	Sorbované organické látky [ml]	Demi voda [ml]	Rychlost průtoku [ml/s]	AOX [mg/l]	Účinnost [%] (mg odstr. AOX)	CHSK [mg/l O ₂]	Účinnost [%] (mg odstr. CHSK)
0205kolona(4)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 250	-	-	-	-	1018	39,76 (67,2)
0205LN(4)*	-	100	-	-	-	182	- 3,22
0305kolona(1)*	50 mM Aliquat 336 v 100 mM CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br - 50	40	0,07695	-	-	50,2	-
			0,05397				
0305LN(1)*	-	250	0,13611	-	-	163	-
0305kolona(2)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,07593	-	-	556	67,10 (113,4)
0305LN(2)*	-	100	-	-	-	167	- 1,75
0305kolona(3)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,05899	-	-	1067	36,86 (62,3)
0305LN(3)*	-	100	-	-	-	180	- 3,44
0305kolona(4)	5 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100	-	0,04138	-	-	1247	26,21 (44,3)
0305LN(4)	-	100	-	-	-	107	- 2,87

* vzorky 1403kolona(1), 1503LN(2), 1603LN(1), 0404LN(1), - CHSK pod rozsahem stanovení; vzorky 2704LN(1), 0205LN(3), 0205LN(4), 0305LN(1), 0305LN(2) a 0305LN(3) - CHSK nad rozsahem stanovení; u eluátů z impregnačních činidel (1212kolona(1), 1204kolona(1) a 0305kolona(1)) bylo CHSK stanoveno pomocí kyvetového testu LCK 914, který má rozsah stanovení 5 - 60 g/l O₂, tudíž uvedené výsledky jsou v těchto jednotkách, zároveň u těchto vzorků byl stanoven obsah kationaktivních tenzidů: 1212kolona(1) - 164 mg/l, 1204kolona(1) - 217 mg/l a 0305kolona(1) - 157 mg/l

0312LN(0) 2 mM zásobní roztok klofibrové kyseliny v 10 mM KOH: CHSK - 715 mg/l O₂, AOX - 61,6 mg/l; **1403LN(0) 5 mM zásobní roztok klofibrové kyseliny v 10 mM KOH:** CHSK - 1690 mg/l O₂, AOX - 201 mg/l

13.10 Odstranění klofibrové kyseliny z alkalického roztoku s pomocí iontových kapalin

Do dvou Starfish nástavců bylo umístěno 6 označených baněk s míchadélky. Do každé baňky byl předložen zásobní roztok 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH. Následně se obsah baněk lišil různým druhem kvartérních amoniových solí a navázkou PAU (Tab. 8). Obsah baněk byl doplněn destilovanou vodou na objem 100 ml. U míchaných roztoků bylo měřeno pH, kdy reakční směsi byly míchány po dobu 22 hodin při 300 otáčkách za minutu, poté byla realizována filtrace přes skládané filtry do označených zásobních lahví a ze získaných eluátů (2102LN(1) až 2106LN(6)) provedena analýza AOX. Pro výpočet účinnosti jednotlivých činidel bylo zohledněno odpovídající ředění.

13.11 Izolace iontových párů klofibrové kyseliny s kvartérními amoniovými solemi

Do Starfish nástavce bylo umístěno 5 označených baněk s míchadélky. Do každé baňky byl předložen zásobní roztok 2 mM klofibrové kyseliny v 10mM KOH a různé druhy kvartérních amoniových solí o látkovém množství - 0,2 mmol. Po 70 minutách míchání reakčních směsí (0703LN(1) až 0703LN(5)) bylo přidáno do každé baňky extrakční činidlo - dichlormethan. Objem baněk byl míchán 20 minut při 300 otáčkách za minutu, poté byly vodné a dichlormethanové vrstvy odděleny pomocí dělicí nálevky. Získané dichlormethanové vrstvy byly převedeny do zásobních lahví a dichlormethan byl v digestoři odpařen dosucha a vysušené vzory byly zváženy (Tab. 9). Pomocí NMR spektrometrie neboli spektroskopie nukleární magnetické resonance bylo určeno složení a struktura přítomných látek ve formě kationů a aniontů. Dále byla také pro tyto vzorky stanovena hmotnostní spektra. Veškerá spektra vzorků jsou součástí přílohy.

Tab. 8: Informace o použitých činidlech a navážkách PAU do 50 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, hodnotě pH, doba míchání - 22 hod, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametrů CHSK, AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel

Číslo exp.	Kvartérní amoniové sloučeniny [ml]	Navážka PAU [g]	Demi voda [ml]	pH	Charakter reakční směsi	AOX [mg/l]	Účinnost [%]
0312LN(0)	-	-	-	-	bezbarvá	61,6	-
2102LN(1)	0,4 M roztok $Al_2(SO_4)_3$ - 1	0,40	49	3,76	černá - vliv AU	0,47	98,47
2102LN(2)	50 mM $[CH_3(CH_2)_9]_2N(CH_3)_2Br$ ve 0,4 M roztoku $Al_2(SO_4)_3$ - 1	0,40	49	3,89	černá - vliv AU	0,88	97,14
2102LN(3)	50 mM $[CH_3(CH_2)_9]_2N(CH_3)_2Br$ ve 0,4 M roztoku $Al_2(SO_4)_3$ - 1	-	48	3,81	slabý zákal	17,5	43,18
	0,4 M roztok $Al_2(SO_4)_3$ - 1						
2102LN(4)	50 mM $[CH_3(CH_2)_9]_2N(CH_3)_2Br$ ve 0,4 M roztoku $Al_2(SO_4)_3$ - 0,5	-	48,5	3,88	bělavý zákal	16,8	45,45
	0,4 M roztok $Al_2(SO_4)_3$ - 1						
2102LN(5)	0,4 M roztok $Al_2(SO_4)_3$ - 2	-	48	3,78	bezbarvá	29,4	4,54
2102LN(6)*	10 mM roztok Aliquat 336 v 100mM ADBAC - 0,2	1,00	-	9,13	černá - vliv AU	7,78	87,37

* u vzorku 2102LN(6) bylo použito 100 ml 2 mM roztoku klofibrové kyseliny a doba míchání byla 2 hodiny

Tab. 9: Informace o použitých činidlech do 100 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, doba míchání - 70 min pro reakci klofibrové kyseliny s kvartérními sloučeninami a 20 min pro reakci s 50 ml CH_2Cl_2 , zpracování reakční směsi - dělicí nálevka, charakterizaci reakční směsi

Číslo exp.	Použitá kvartérní amoniová sůl [g]	Rozpouštědlo [ml]	Demi voda [ml]	Charakter reakční směsi	Izolovaný vzorek [g]
0703LN(1)	$CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Cl$ - 0,0728	-	-	bez sraženiny, bezbarvá	0,07
0703LN(2)	$[CH_3(CH_2)_{10}]_2N(CH_3)_2Br$ - 0,0925	demi voda - 100	-	pění, slabý zákal	0,08
0703LN(3)	$C_6H_5CH_2N(CH_3)_2(CH_2)_{15}CH_3Cl$ - 0,0792	demi voda - 100	-	bez sraženiny, bezbarvá	0,08
0703LN(4)	$[CH_3(CH_2)_7]_4NBr$ - 0,109	methanol - 20	80	bílá sraženina	0,10
0703LN(5)	$C_6H_5CHC_3H_4N_2Cl$ - 0,0471	methanol - 20	80	bez sraženiny, bezbarvá	0,04

14 ODSTRAŇOVÁNÍ CLOPYRALIDU Z VODNÉHO ROZTOKU - PRACOVNÍ POSTUPY

Pro hodnocení účinnosti eliminace Clopyralidu z vodného roztoku Lontrelu pomocí jednotlivých sorbentů a kvartérních amoniových solí byla použita analýza AOX jako souhrnný parametr pro všechny přítomné halogeny. Pro stanovení zbytkových koncentrací Clopyralidu po separaci byla pro některé vzorky využita DC (direct current) voltametrie. U některých vzorků pak byl sledován parametr CHSK. Pro experimenty byl připravován 10 mM vodný roztok Lontrelu, 10 mM roztok Clopyralidu v 50 mM NaOH a 1 mM zásobní roztok Clopyralidu jako standard pro DC voltametrii.

14.1.1 Ukázka výpočtu zbytkové koncentrace Clopyralidu v procentech

Jako ukázka výpočtu zbytkové koncentrace Clopyralidu byla vybrána Tab. 16.

Exp. 0404kolona(4): zásobní roztok 10 mM Lontrelu - c 14,1 mM

Exp. 0404kolona(4): 250 ml zásobního roztoku 10 mM Lontrelu v koloně - c 10,7 mM

$$(10,7 \cdot 100) / 14,1 = 75,89 \% \Rightarrow 100 - 75,89 = \underline{24,11 \%}$$

14.2 Sorpce Clopyralidu na PAU za spolupůsobení iontových kapalin

Do Starfish nástavce bylo umístěno 5 označených baněk s míchadélky. Do každé baňky byl předložen 10 mM vodný roztok Lontrelu, různá množství iontových kapalin, PAU a demineralizované vody, Tab. 10. Reakční směsi (0310LN(6) až 0310LN(10)) byly míchány po dobu 19 hodin při 300 otáčkách za minutu a poté byla realizována filtrace přes skládané filtry. U získaných filtrátů byla provedena analýza AOX. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 10 a při výpočtech účinnosti eliminace organického znečištění pro testované povrchově aktivní látky v kombinaci se sorbentem byla zohledněna vhodná ředění.

14.3 Porovnání účinnosti sorpce Clopyralidu při různých násadách PAU

Do Starfish nástavce bylo umístěno 5 označených baněk s míchadélky. Do každé baňky byl předložen 10 mM vodný roztok Lontrelu, různá násada práškového aktivního uhlí a destilovaná voda (Tab. 11). Reakční směsi (0111LN(6) až 0100LN(10)) byly míchány po dobu 24 hodin při 350 otáčkách za minutu, poté byla realizována filtrace přes skládané filtry do označených zásobních lahví a byla provedena analýza AOX, Tab. 11

Tab. 10: Informace o činidlech dávkovaných do 10 ml vodného roztoku 10 mM Lontrelu, doba míchání - 19 hodin, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametru AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel

Číslo exp.	Navážka PAU [g]	Kvartérní amoniové a fosfoniové soli [ml]	Demi voda [ml]	Charakter reakční směsi	AOX [mg/l]	Účinnost [%]
1411LN(0)	-	-	-	bezbarvá	813	-
0310LN(6)	1,00	-	90	černá - vliv AU	5,927	92,71
0310LN(7)*	1,02	Aliquat 336 - 0,41	90		1,793	97,79
0310LN(8)	1,01	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ P[(CH ₂) ₃ CH ₃] ₃ Br - 2	88		2,285	97,19
0310LN(9)	1,02	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ P[CH ₃ (CH ₂) ₃] ₃ Cl - 10	80		2,744	96,62
0310LN(10)	1,00	[CH ₃ (CH ₂) ₁₀] ₂ N(CH ₃) ₂ Br - 20	70		3,01	96,30

*u vzorku 0310LN(7) je navážka Aliquatu 336 uvedena v gramech

Tab. 11: Informace o činidlech dávkovaných do 10 ml vodného roztoku 10 mM Lontrelu a 90 ml demi vody, doba míchání - 24 hodin, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametru AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel

Číslo exp.	Navážka PAU [g]	Demi voda [ml]	Charakter reakční směsi	AOX [mg/l]	Účinnost [%]
1411LN(0)	-	-	bezbarvá	813	-
0111LN(6)	0,20	90	černá - vliv AU	56,0	31,12
0111LN(7)	0,40			38,9	52,15
0111LN(8)	0,80			11,0	86,47
0111LN(9)	1,60			1,76	97,86
0111LN(10)	2,00			0,57	99,30

14.4 Porovnání účinnosti sorpce při různých násadách PAU a $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$

Do Starfish nástavce bylo umístěno 5 označených baněk s míchadélky. Do každé baňky byl předložen 10 mM vodný roztok Lontrelu a 5 mM dilauryldimethylamonium bromid. Obsah baněk se následně lišil různou násadou práškového aktivního uhlí a objemem destilované vody (Tab. 12). U experimentu 1411LN(9) a 1411LN(10) bylo použito jiné aktivní uhlí - Silcarbon CW20. Reakční směsi (1411LN(6) až 1411LN(10)) byly míchány po dobu 19 hodin při 300 otáčkách za minutu, poté byla realizována filtrace přes skládané filtry do označených zásobních lahví a byla provedena analýza AOX a DC voltametrie - výsledky jsou uvedeny v Tab. 12 a 20. Při výpočtech účinnosti eliminace organického znečištění pro testované různé násady PAU byla zohledněna vhodná ředění.

14.5 Sorpce Clopyralidu za spolupůsobení různých činidel na PAU

Do dvou Starfish nástavců bylo umístěno 10 označených baněk s míchadélky. Do každé baňky byl předložen 10 mM vodný roztok Lontrelu a různá pipetáž reakčních činidel (Tab. 13). Na základě změřených hodnot pH byla následně reakční směs alkalizována 10 % roztokem NaOH pomocí byrety. Do reakčních směsí bylo následně přidáváno práškové aktivní uhlí Silcarbon CW20 a destilovaná voda. Reakční směsi (2811LN(1) až 2811LN(10)) byly míchány po dobu 17 hodin a 20 minut při 300 otáčkách za minutu. Posléze byla provedena filtrace reakční směsi přes skládané filtry do označených zásobních lahví a byla realizována analýza AOX a DC voltametrie - výsledky jsou uvedeny v Tab. 13 a 20. Při výpočtu účinnosti eliminace organického znečištění pro jednotlivá činidla bylo zohledněno vhodné ředění.

Tab. 12: Vliv množství použitého činidla a PAU přidanych do 10 ml vodného roztoku 10 mM Lontrelu a 70 ml demi vody na účinnost separace AOX, doba míchání 19 hodin, reakční směs zpracována filtrací přes skládaný filtr, filtráty analyzovány stanovením AOX a zbytkové koncentrace Clopyralidu

Číslo exp.	Reakční činidlo [ml]	Navážka PAU [g]	Charakter reakční směsi	AOX [mg/l]	Účinnost [%]	Zbytková koncentrace [mmol/l]	Účinnost dle zbytkových koncentrací [%]
1411LN(0)	-	-	bezbarvá	813	-	11	-
1411LN(6)	5 mM dilauryldimethylamonium bromid - 20	0,20	černá - vliv AU	33,9	58,30	0,443	59,72
1411LN(7)		0,40		20,5	74,78	0,267	75,72
1411LN(8)		0,80		7,91	90,27	0,0869	92,10
1411LN(9)		1,60		2,5	96,92	0,011	99,00
1411LN(10)		2,00		0,92	98,87	0	100

Tab. 13: Informace o činidlech dávkovaných do 10 ml vodného roztoku 10 mM Lontrelu, navážka PAU - 1 g, doba míchání - 17,20 hodin, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametru AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel a zbytkové koncentrace Clopyralidu

Číslo exp.	Kvartérní amoniové soli a činidla [ml]	pH (před)	10% roztok NaOH [ml]	pH (po)	Demi voda [ml]	Charakter reakční směsi	AOX [mg/l]	Účinnost [%]	Zbytková koncentrace [mmol/l]	Účinnost dle zbytkových koncentrací [%]
2811LN(0)	-	-	-	-	-	bezbarvá	813	-	11	-
2811LN(1)*	vodný roztok 0,4 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ - 1	1,59	1,8	5,53	87,2	rezavá s nerozpustnou sraženinou	70,5	13,28	1,07	2,72
2811LN(2)		1,57		5,52	87,2		4,37	94,63	0,0799	92,74
2811LN(3)	0,1 M vodný roztok Aliquatu 336 + 1 M BAC rozp. v 0,4 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ - 1	-		-	87,2		4,2	94,83	0,0912	91,71
2811LN(4)*	0,4 M Al ₂ (SO ₄) ₃ - 1	2,94	1,6	5,93	87,4	bílá s rozpustnou sraženinou	78,1	3,94	-	-
2811LN(5)		3,05		6,12	87,4		6,23	92,34	-	-
2811LN(6)	0,05 M [CH ₃ (CH ₂) ₉] ₂ N(CH ₃) ₂ Br rozp. v 0,4 M Al ₂ (SO ₄) ₃ - 1	-		-	87,4	28,6	64,82	0,626	43,09	
2811LN(7)	roztok 0,2 M Al ₂ (SO ₄) ₃ + 0,1 M roztok R ₄ NCl - 1	-	-	87,4	16,3	79,95	-	-		
2811LN(8)	roztok 0,2 M Al ₂ (SO ₄) ₃ + 0,1 M roztok R ₄ NCl - 1	-	-	86,4	1,16	98,57	-	-		
	0,4 M Al ₂ (SO ₄) ₃ - 1	-	-	86,4						
2811LN(9)	0,4 M Al ₂ (SO ₄) ₃ - 2	2,75	2,9	5,21	85,1	bezbarvá bez sraženiny	2,87	96,47	-	-
2811LN (10)	0,05 M [CH ₃ (CH ₂) ₉] ₂ N(CH ₃) ₂ Br rozp. v 0,4 M Al ₂ (SO ₄) ₃ - 2	-		-	85,1		26,8	67,04	0,521	52,64

* u vzorků 2811LN(1) a 2811LN(4) nebylo použito PAU

14.6 Ověření sorpčních vlastností provozního GAU impregnovaného iontovými kapalinami

Do Starfish nástavce bylo umístěno 5 označených baněk s míchadélky. Do třech baněk byl předložen 10 mM vodný roztok Lontrelu a do třech baněk 50 mM vodný roztok Aliquatu 336 v 100 mM cetyltrimethylamonium chloridu za přídavku stejného množství GAU. Objem baněk byl doplněn destilovanou vodou. Reakční směsi (1212LN(1) až 1212LN(5)) byly míchány po dobu 60 minut při 300 otáčkách za minutu. Posléze byla provedena filtrace reakčních směsí pomocí frit do označených zásobních lahví a byla realizována analýza AOX a CHSK (LCK 914). Použité uhlí bylo následně vloženo do označených skleněných misek a v horkovzdušné sušárně bylo při teplotě 110 °C vysušeno do konstantní hmotnosti. Vysušené GAU bylo následně zváženo (Tab. 14). U vzorků 1212LN(1), 1212LN(3) a 1212LN(5) byla stanovena zbytková koncentrace clopyralidu pomocí DC voltametrie (Tab. 14 a 20).

14.7 Odstraňování Clopyralidu z vodného roztoku s použitím iontových kapalin

Do Starfish nástavce bylo umístěno 5 označených baněk s míchadélky. Do každé baňky byl předložen 10 mM zásobní roztok Lontrelu a různý přídavek kvartérních amoniových solí a PAU. Baňky byly doplněny destilovanou vodou na objem 100 ml. Reakční směsi (103LN(1) až 103LN(5)) byly míchány po dobu 84 min při 300 otáčkách za minutu a poté byla realizována filtrace přes skládané filtry do označených zásobních lahví. U vzorků byla provedena analýza AOX a DC voltametrie (Tab. 15 a 20). Při výpočtu účinnosti eliminace organického znečištění pro jednotlivá činidla bylo zohledněno vhodné ředění.

Tab. 14: Informace o činidlech dávkovaných do 10 ml vodného roztoku 10 mM Lontrelu, navážky GAU - 10 g, doba míchání - 60 min, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametrů CHSK, AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel a zbytkové koncentrace Clopyralidu po procesu sorpce

Číslo exp.	50 mM roztok Aliquatu 336 v 100 mM ADBAC [ml]	Demi voda [ml]	Charakter reakční směsi	AOX [mg/l]	Účinnost [%]	CHSK [g/l O ₂]	Účinnost [%]	Vysušené GAU [g]	Zbytková koncentrace [mmol/l]	Účinnost dle zbytkových koncentrací [%]
1411LN(0)	-	-	bezbarvá	813	-	3,53	-	-	11	-
1212LN(1)	-	90	černá	61,7	24,11	0,687	-	8,10	1,54	-
1212LN(2)*	1	99	černá + pění	81,7	-	0,896	-	8,58	-	-
1212LN(3)	1	89	černá + pění	25,8	68,27	0,713	-	7,80	0,0406	96,30
1212LN(4)*	5	95	černá + intenzivní pění	46,8	-	3,16	-	9,59	-	-
1212LN(5)	-	50	černá + intenzivní pění	4,47	98,90	0,531	69,92	9,57	0,0772	98,60

* vzorky 1212LN(2) a 1212LN(4) neobsahovaly zásobní roztok Lontrelu, filtráty od vzorků 1212LN(1), 1212LN(4) a 1212LN(5) byly černé, ostatní bezbarvé

Tab. 15: Informace o činidlech dávkovaných do 10 ml vodného roztoku 10 mM Lontrelu, doba míchání - 84 min, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametru AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel a zbytkové koncentrace Clopyralidu po procesu sorpce

Číslo exp.	Kvartérní amoniové soli [ml]	Navážky PAU [g]	Demi voda [ml]	Charakter reakční směsi	AOX [mg/l]	Účinnost [%]	Zbytková koncentrace [mmol/l]	Účinnost dle zbytkových koncentrací [%]
1411LN(0)	-	-	-	bezbarvá	813	-	11	-
103LN(1)	50 mM [CH ₃ (CH ₂) ₉] ₂ N(CH ₃) ₂ Br ve 0,4 M roztoku Al ₂ (SO ₄) ₃ - 1	0,40	89	černá - vliv AU	2,42	97,02	0,0269	97,55
103LN(2)	0,4 M roztok Al ₂ (SO ₄) ₃ - 1	0,40	89	černá - vliv AU	3,35	95,88	0,0382	96,53
103LN(3)	10 mM roztok Aliquat 336 ve 100 mM ADBAC - 0,4 0,4 M roztok Al ₂ (SO ₄) ₃ - 1	-	88,6	bezbarvá	70,9	12,79	1,68	-
103LN(4)*	Aliquat 336 - 0,41	-	90	bělavý zákal	9,18	88,71	0,121	89,00
103LN(5)*	Aliquat 336 - 0,41	0,4	90	černá - vliv AU	2,6	96,80	0,0271	97,54

* u vzorku 103LN(4) a 103LN(5) je navážka Aliquatu 336 uvedena v gramech

14.8 Ověření účinnosti regenerovaného GAU ve skleněné koloně

Skleněná kolonka opatřená fritou s teflonovým kohoutem byla naplněna regenerovaným GAU a 5-krát sycena 10 mM vodným roztokem Lontrelu pro dosažení úplného nasycení GAU. Po každém průtoku byl odebrán vzorek eluátu (0703kolona(1) až 0703kolona(5)) pro stanovení parametru AOX a pro stanovení zbytkové koncentrace byla využita DC voltametrie (Tab. 16). Rychlost prokapávání roztoku Lontrelu byla výrazněji pomalejší než u kolony sycené klofibrovou kyselinou. Následně byla kolona promyta destilovanou vodou (2103kolona(0)) a 4-krát byla sycena 10 mM vodným roztokem Lontrelu (2103kolona(1) až 2103kolona(4)). V průběhu perkolace byl zaznamenáván protečený objem za daný čas a ze získaných eluátů byla provedena analýza AOX, DC voltametrie a pomocí kyvetových testů LCK 1014 a 014 byla sledována chemická spotřeba kyslíku. Po úplném nasycení GAU v koloně byla stanovena koncentrace Clopyralidu v eluátu stejná jako u výchozího roztoku 10 mM Lontrelu, proto byla kolona na závěr opět propláchnuta destilovanou vodou a u eluátu (2103kolona(5)) bylo zjištěno znovu CHSK. Získané hodnoty jsou uvedeny v Tab. 16.

14.8.1 Příprava impregnačního roztoku

Pro ověření správné funkce GAU v koloně byl připraven 0,5 l impregnačního roztoku obsahujícího směs 0,1 M (18,25 g) cetyltrimethylamonium bromidu a 0,05 M (10,8 g) Aliquatu 336. Tento roztok (2803kolona(1)) byl nadávkován do kolony s uhlím nasyceným Clopyralidem a po úplném zasáknutí impregnačního roztoku byl objem vypuštěn do odměrného válce. Následně byla do kolony předložena destilovaná voda, která k protečení kolonou potřebovala 42 minut, získané eluáty byly spojeny a bylo provedeno stanovení obsahu kationaktivních tenzidů pomocí LCK testu 331. Vzhledem k intenzivnímu pění byl eluát naředěn 100-krát, v Tab. 16 je uveden výsledek odpovídající již ředění. Kromě stanovení obsahu kationaktivních tenzidů byla provedena i analýza CHSK (LCK 1015), AOX a pomocí DC voltametrie byl zjištěn zbytkový obsah Clopyralidu v eluátu.

Do kolony s GAU nasycené tenzidy byl předložen 10 mM vodný roztok Lontrelu (2903kolona(1)). Následně byl objem tohoto roztoku kolonou prokapán, kdy v průběhu perkolace byl zaznamenáván protečený objem za daný čas. Tento postup byl opakován ještě 3-krát (2903kolona(2) až 2903kolona(5)), aby bylo dosaženo stejné vstupní a výstupní koncentrace Clopyralidu. Po úplném nasycení GAU Clopyralidem byla kolona promyta

destilovanou vodou (2903kolona(5)). V získaných eluátech bylo provedeno stanovení zbytkové koncentrace Clopyralidu pomocí DC voltametrie a CHSK.

Do kolony byl znovu předložen impregnační roztok 0,1 M $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ a 0,05 M Aliquatu 336, kdy u eluátu (2903kolona(6)) byl stanoven obsah kationaktivních tenzidů a celý postup sycení 10 mM vodným roztokem Lontrelu byl opakován opět do úplného nasycení kolony (0404kolona(1) až 0404kolona(4)). V průběhu sycení byl několikrát připravován nový zásobní roztok 10 mM Lontrelu, Tab. 16.

Vzhledem již k vysokým koncentracím Clopyralidu po impregnaci činidla byl tento postup zopakován ještě jednou (0504kolona(0) až 0504kolona(2)) a následně byl vyzkoušen nový impregnační roztok - 20 % vodný roztok polydiallyl-dimethylammonium bromid (1104LN(1)). Kolona byla nejprve promyta 100 ml demi vody (1104LN(0)) a poté byla sycena impregnačním roztokem, pro který byla stanovena rychlost průtoku. Eluát byl převeden do označené láhve na případnou analýzu a kolona byla opět promyta destilovanou vodou (u eluátů stanoveno pouze CHSK a AOX) - 1104kolona(1). Poté bylo provedeno sycení kolony 10 mM zásobním roztokem Lontrelu (1104kolona(2) a 1104kolona(3)). Díky vysokým koncentracím Clopyralidu byla kolona 2-krát impregnována tímto tenzidem (1104LN(2) až 1204kolona(2)). Posléze byla kolona 3-krát vypláchnuta demi vodou, sycena 20 % vodným roztokem monoethanolaminu a opět 3-krát propláchnuta demi vodou (2604LN(1) až 2604LN(6)). Po aplikaci impregnačního činidla (0,1 M cetyltrimethylammonium bromid a 0,05 M Aliquatu 336) bylo provedeno poslední sycení kolony vodným roztokem 10 mM Lontrelu (2603kolona(3) až 2704kolona(2)) a na závěr byla realizována regenerace uhlí v koloně pomocí oxidačního roztoku, který byl připraven rozpuštěním 108 g peroxodisíranu draselného ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ve 460 ml demi vody okyselené 23 ml koncentrované kyseliny sírové.

14.8.2 Data o protečených objemech jednotlivých eluátů s obsahem Lontrelu, impregnačních činidel a demi vodou za časový interval

0703kolona(2)

- protečený objem [ml]: 50, 100, 150
- časový interval [s]: 270, 626, 1040

0703kolona(3)

- protečený objem [ml]: 50, 100, 150
- časový interval [s]: 578, 1330, 2373

2103kolona(1)

- protečený objem [ml]: 50, 100, 160, 200, 250
- časový interval [s]: 310, 636, 1086, 1408, 2198

2103kolona(2)

- protečený objem [ml]: 50, 100, 160, 200, 250
- časový interval [s]: 322, 698, 1172, 1573, 2469

2103kolona(3)

- protečený objem [ml]: 50, 100, 150, 200, 250
- časový interval [s]: 230, 478, 736, 1076, 1680

2103kolona(4)

- protečený objem [ml]: 50, 110, 150, 200, 250
- časový interval [s]: 176, 405, 570, 837, 1241

2903kolona(1)

- protečený objem [ml]: 50, 110, 150, 200, 250
- časový interval [s]: 576, 1294, 1835, 2650, 3608

2903kolona(2)

- protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 100
- časový interval [s]: 101, 172, 245, 361

2903kolona(3)

- protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 100
- časový interval [s]: 83, 144, 198, 263

2903kolona(4)

- protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 100
- časový interval [s]: 78, 128, 178, 258

0404kolona(1)

- Protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 100
- časový interval [s]: 275, 403, 526, 724

0404kolona(2)

- protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 100
- časový interval [s]: 252, 447, 655, 936

0404kolona(3)

- protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 100
- časový interval [s]: 197, 338, 491, 699

0404kolona(4)

- protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 100
- časový interval [s]: 286, 495, 681, 994

0504kolona(1)

- protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 100
- časový interval [s]: 413, 695, 988, 1471

0504kolona(2)

- protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 100
- časový interval [s]: 221, 384, 547, 814

1104kolona(2)

- protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 100
- časový interval [s]: 107, 179, 246, 346

1104kolona(3)

- protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 100
- časový interval [s]: 165, 283, 408, 601

1104kolona(6)

- protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 100
- časový interval [s]: 221, 384, 547, 814

1104kolona(7)

- protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 100
- časový interval [s]: 221, 384, 547, 814

2604kolona(3)

- protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 100
- časový interval [s]: 639, 1156, 1658, 2474

2604kolona(4)

- protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 100
- časový interval [s]: 1155, 1713, 2626, 4393

2704kolona(1)

- protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 100
- časový interval [s]: 563, 985, 1431, 2115

2704kolona(2) - objem eluátu za čas byl sledován pouze pro prvních 120 ml

- protečený objem [ml]: 30, 50, 70, 120
- časový interval [s]: 299, 432, 650, 1141

Tab. 16: Odstraňování Clopyralidu na adsorpční koloně - informace o činidlech, navážky GAU - 50 g, rychlostech průtoku a příslušných protečených objemech, výsledky AOX, CHSK a zbytkové koncentrace Clopyralidu, obsah kationaktivních tenzidů

Číslo exp.	10 mM vodný roztok Lontrelu [ml]	Použité impregnační činidlo [ml]	Rychlost průtoku [ml/s]	AOX [mg/l]	Účinnost [%] (mg odstr. AOX)	CHSK [mg/l O ₂]	Účinnost [%] (mg odstr. CHSK)	Zbytková koncentrace [mmol/l]	Účinnost dle zbytkových koncentrací [%] (mmol odstr.)
0703kolona(1)	250	-	-	2,85	99,65 (202,54)	-	-	0,0385	99,65 (2,74)
0703kolona(2)			0,16305	2,55	99,69 (202,62)	-	-	0,0345	99,68 (2,74)
0703kolona(3)			0,07497	0,8	99,90 (203,05)	-	-	0,0108	99,90 (2,75)
0703kolona(4)			-	2,67	99,67 (202,58)	-	-	0,0361	99,67 (2,74)
0703kolona(5)			300	-	59,1	92,73 (266,17)	173,16	95,09 (1007,1)	0,7996
2103kolona(0)	-	Proplach 100 ml vody	-	-	-	76,3	- 0,17	0,316	-
2103kolona(1)*	250	-	0,14335	-	-	491	83,73 (631,5)	3,1	75,2 (2,35)
2103kolona(2)			0,13269	-	-	963	68,08 (513,5)	6,86	45,12 (1,41)
2103kolona(3)			0,19302	-	-	1659	45,01 (339,5)	11,3	9,6 (0,3)
2103kolona(4)			0,25185	421	48,22 (98)	2690	10,84 (81,75)	12,5	0 (0)
2103kolona(5)	-	Proplach 100 ml vody	-	-	-	319	- 10,51	13,22	-
2803kolona(1)*	-	0,1 M roztok CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br a 0,05 M Aliquatu 336 - 50 Proplach 150 ml vody	-	40,4	-	2463	-	-	-
2903kolona(1)	250	-	0,07966	-	-	1187	58,60 (420)	6,81	53,03 (1,92)
2903kolona (2)			0,28761	-	-	2302	19,70 (96)	12,9	11,03 (0,4)
2903kolona(3)			0,36061	-	-	2437	15,0 (107,5)	13,5	6,90 (0,25)
2903kolona(4)			0,38902	-	-	2483	13,39 (96)	14,7	- 1,38 (0)
2903kolona(5)	-	Proplach 100 ml vody	-	-	-	203	- 6,00	10,27	-
2903kolona(6)*	-	0,1 M roztok CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br a 0,05 M Aliquatu 336 - 50 Proplach 150 ml vody	-	79,0	-	10 857	-	-	-

Číslo exp.	10 mM vodný roztok Lontrelu [ml]	Použité impregnační činidlo [ml]	Rychlost průtoku [ml/s]	AOX [mg/l]	Účinnost [%] (mg odstr. AOX)	CHSK [mg/l O ₂]	Účinnost [%] (mg odstr. CHSK)	Zbytková koncentrace [mmol/l]	Účinnost dle zbytkových koncentrací [%] (mmol odstr.)
0404kolona(1)	250	-	0,12609	-	-	2682	7,13 (51,5)	10,5	27,59 (1,0)
0404kolona(2)			0,11115	-	-	2874	0,48 (3,5)	11,4	21,38 (0,78)
0404kolona(3)			0,14646	-	-	2685	7,03 (50,75)	12,3	15,17 (0,55)
0404kolona(4)			0,10232	657	19,19 (39)	2736	5,26 (38)	10,7	26,21 (0,95)
0504kolona(0)*	-	0,1 M roztok CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br a 0,05 M Aliquatu 336 - 50 Proplach 150 ml vody	-	233	-	10659	-	-	-
0504kolona(1)	250	-	0,07085	-	-	2627	8,37 (65,25)	11,4	21,38 (0,77)
0504kolona(2)			0,12919	663	18,45 (37,5)	2861	0,21 (6,75)	14,7	- 4,25 (0)
1104kolona(0)	-	Proplach 100 ml vody	-	45	- 42,95	236	- 97,68	0,835	-
1104LN(1)	-	20 % vodný roztok polydiallyldimethylamm onium bromid - 15 ml	-	-	-	-	-	-	-
1104kolona(1)*	-	Proplach 85 ml vody	-	136	-	2572	-	-	-
1104kolona(2)	250	-	0,28332	-	-	4623	0	12,0	14,89
1104kolona(3)			0,17411	-	-	3355	0	13,5	4,25
1104kolona(4)			-	Proplach 100 ml vody	-	77,4	-	477	-
1104LN(2)	-	20 % vodný roztok polydiallyldimethylamm onium bromid - 15 ml	-	-	-	-	-	-	-
1104kolona(5)*	-	Proplach 85 ml vody	-	275	-	2677	-	-	-
1104kolona(6)	250	-	0,30770	-	-	5787	- (-)	14,0	0,99
1104kolona(7)			0,37466	-	-	5645	- (-)	13,7	2,84
1204kolona(1)	-	Proplach 100 ml vody	-	73,0	-	1166	-	2,37	83,19
1204LN(3)	-	20 % vodný roztok polydiallyldimethylamm onium bromid - 15 ml	-	-	-	-	-	-	-

Číslo exp.	10 mM vodný roztok Lontrelu [ml]	Použité impregnační činidlo [ml]	Rychlost průtoku [ml/s]	AOX [mg/l]	Účinnost [%] (mg odstr. AOX)	CHSK [mg/l O ₂]	Účinnost [%] (mg odstr. CHSK)	Zbytková koncentrace [mmol/l]	Účinnost dle zbytkových koncentrací [%] (mmol odstr.)
1204kolona(2)	-	Proplach 85 ml vody	-	214	-	2266	-	-	-
2604LN(1)	-	Proplach 100 ml vody	-	-	-	2329	-	-	-
2604LN(2)			-	-	-	811	-		
2604LN(3)			-	-	-	1077	-		
2604kolona(1)	-	20 % monoethanolamin - 20	-	126		-	-	-	-
	Proplach 80 ml vody								
2604LN(4)	-	Proplach 100 ml vody	-	-	-	2345	-	-	-
2604LN(5)			-	-	-	2215	-		
2604LN(6)			-	-	-	1285	-		
2604kolona(2)*	-	0,1 M roztok CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br a 0,05 M Aliquatu 336 - 50	-	146	-	9065	-	-	-
	Proplach 150 ml vody								
2604kolona(3)	250	-	0,04321	545	32,96 (67)	2720	6,53 (47,5)	9,06	35,74 (1,26)
2604kolona(4)			0,02614	-	-	2464	15,33 (111,5)	14,4	-2,13 (0)
2704kolona(1)			0,05006	686	15,62 (31,75)	2704	7,08 (51,5)	14,1	0 (0)
2704kolona(2)			0,10724	-	-	2923	0,45 (-3,25)	13,9	1,42 (0,05)
2704LN(1)	-	Oxidační činidlo - 250	-	-	-	-	-	-	-

* pro vzorky 2103kolona(0) a 2803kolona(1) byla hodnota CHSK pod rozsahem stanovení; u vzorku 2903kolona(6), 0504kolona(0), 1104kolona(1) a 1104kolona(5) bylo CHSK nad rozsahem stanovení; u eluátů z použití impregnačních činidel byl stanoven obsah kationaktivních tenzidů: 2803kolona(1) - 151 mg/l, 2903kolona(6) - 107 mg/l, 0504kolona(0) - 303 mg/l a 2604kolona(2) - 172 mg/l

Změřené CHSK a stanovené koncentrace Clopyralidu DC voltametrií v připravovaných vodných roztocích 10 mM Lontrelu: 1411LN(0): CHSK - 3530 mg/l O₂, c - 11 mM, koncentrace se v průběhu času změnila 0803LN(0): c - 16,3 mM; 1603LN(0): CHSK - 3017 mg/l O₂, c - **12,5 mM**; 2203LN(0): CHSK - 2867 mg/l O₂, c - **14,5 mM**; 0404LN(0): CHSK - 2888 mg/l O₂, c - **14,1 mM**; 1104LN(0): bylo stanoveno pouze CHSK - 2910 mg/l O₂; U výchozího modelového roztoku Lontrelu používaný pro testování sorpční schopnosti kolony bylo naměřeno AOX - 813 mg/l

14.9 Separace Clopyralidu pomocí anexu Lewatit

Do Starfish nástavce bylo umístěno 5 označených baněk s míchadélky. Do každé baňky byl předložen určitý objem anexu (objem byl zároveň vážen - Tab. 17) a zalkalizované vody o pH 8,01 (měřeno pH metrem) upravené pomocí 2-3 kapek 10 % roztoku NaOH. Směsi (0803LN(1) až 0803LN(5)) byly míchány 18 hodin pro dostatečné nabobtnání anexu, poté byla provedena jeho dekantace. Do baněk s anexem byl následně předložen 10 mM zásobní roztok Lontrelu a demi voda. Po 45 minutách míchání byla vodná fáze odfiltrována a filtráty byly analyzovány, Tab. 17.

Tab. 17: Odstraňování Clopyralidu na anexu - informace o činidlech, objem zalkalizované vody o pH 8,01 - 200 ml, doba míchání před dekantací - 18 hodin, po dekantaci - 45 min, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametru AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel a zbytkové koncentrace Clopyralidu

Číslo exp.	Objem anexu [ml]	Navážka anexu [g]	Činidla po dekantaci [ml]	Charakter reakční směsi	Zbytková koncentrace [mmol/l]	Účinnost dle zbytkových koncentrací [%]
0803LN(0)	-	-	-	bezbarvá	16,3	-
0803LN(1)	5	3,15	10 mM vodný roztok Lontrelu - 50 + demi voda - 50	bezbarvá	0,443	94,56
0803LN(2)	10	6,75			-	-
0803LN(3)	15	10,01			0,0971	98,81
0803LN(4)	20	13,84			-	-
0803LN(5)	25	16,99			0,048	99,41

14.10 Příprava Lontrelem nasyceného GAU a následné ověření účinnosti impregnace sorbentu iontovými kapalinami

Do litrové baňky bylo předloženo GAU a 10 mM vodný roztok Lontrelu. Tato reakční směs byla míchána 23 hodin při 500 otáčkách za minutu. Suspenze byla po reakční době zfiltrována a GAU bylo postupně proplachováno destilovanou vodou. Objem filtrátů a destilované vody byl důkladně smíchán, aby byla provedena analýza AOX a CHSK (LCK 014 - pipetáž 0,5 ml vzorku) (Tab. 18 - 1603LN(1)). Pro stanovení CHSK z eluátů po proplachu demi vodou byl vždy používán kyvetový test LCK 1014 o rozsahu 100 - 2000 mg/l O₂. Zbytkový obsah Clopyralidu byl stanoven pomocí DC voltametrie (Tab. 18 a 19). Zachycené uhlí na filtračním papíru bylo vypláchnuto destilovanou vodou do 10 mM vodného roztoku Lontrelu v poměru 1:1. Tato směs (1603LN(2)) byla míchána po dobu 4 hodin při 500 otáčkách za minutu a poté byla opět zfiltrována. Uhlí bylo znovu proplachováno destilovanou vodou a u získaných důkladně promíchaných filtrátů byla provedena analýza AOX, CHSK a DC voltametrie (Tab. 18 a 19). Tento postup sycení byl opakován ještě jednou. Výsledky AOX a CHSK jsou uvedeny pod číslem experimentu 2203LN(1) a 2203LN(2) v Tab. 19 a zbytková koncentrace Clopyralidu je uvedena v Tab. 18 a 19.

K nasycenému GAU vodným roztokem Lontrelu byl předložen impregnační roztok 0,1 M CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br a 0,05 M Aliquatu 336 (2803LN(2)), který byl naředěn destilovanou vodou. Směs byla míchána po dobu 18 hodin při 350 otáčkách za minutu a poté byla provedena filtrace přes skládaný filtr. U získaného eluátu byl stanoven obsah kationaktivních tenzidů opět pomocí kyvetového testu LCK 331, CHSK (LCK 1014) a obsah Clopyralidu byl stanoven DC voltametrií. GAU bylo poté kvantitativně převedeno do kádinky s 10 mM vodným roztokem Lontrelu (3003LN(1)) a mícháno 24 hodin při 350 otáčkách za minutu. Po filtraci přes skládaný filtr bylo GAU proplachováno ještě 500 ml demi vody. Zachycené uhlí bylo následně kvantitativně převedeno do kádinky s 10 mM vodným roztokem Lontrelu a vypláchnuto demi vodou ředěnou v poměru 1:1. Reakční směs (0504LN(1)) byla míchána 23 hodin při 350 otáčkách za minutu, následně byla provedena filtrace přes skládaný filtr a uhlí bylo proplachováno 250 ml demi vody. U eluátu byla stanovena zbytková koncentrace Clopyralidu a AOX. Vzhledem k nízkým koncentracím Clopyralidu, které značily nenasycení GAU Clopyralidem byl zvýšen dávkovaný objem 10 mM vodného roztoku Lontrelu z 250 ml na 500 ml v poměru 1:1 k destilované vodě. Uhlí bylo tímto způsobem syceno 2-krát a u získaných eluátů byla stanovena koncentrace Clopyralidu (1104LN(1) a 1204LN(1)). Vzhledem k ředění vodou, byla předpokládána

koncentrace Clopyralidu na cca 5 mM, ovšem díky vysokým koncentracím z obou eluátů (Tab. 18) bylo uhlí znovu naimpregnováno impregnačním roztokem 0,1 M $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ a 0,05 M Aliquatu 336 za ředění 150 ml demi vody (1204LN(2)) a bylo provedeno opětovné sycení uhlí Lontrelem (2604kádinka(1) a 2704kádinka(1)). Následně byla provedena impregnace 0,1 M roztokem $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ a 0,05 M Aliquatu 336 (2704LN(2)) a byla ověřena adsorpční kapacita míchaného GAU (0205LN(1) a 0205LN(2)). Po nasycení kolony vodným roztokem Lontrelu bylo uhlí mícháno s oxidačním roztokem (108 g peroxidisíranu draselného ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ve 460 ml demi vody okyselené 23 ml koncentrované kyseliny sírové) ředěným demi vodou za účelem jeho regenerace (0205LN(3)), poté následovala poslední aplikace impregnačního činidla 0,1 M $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ a 0,05 M Aliquatu 336 (0305LN(1)) a sycení kolony 10 mM vodným roztokem Lontrelu (0305LN(2)) ředěným vodou v poměru 1:1.

Tab. 18: Odstraňování Clopyralidu v míchané kádince - informace o činidlech, vstupní navážka GAU - 50 g, době míchání a charakterizaci reakční směsi, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametrů CHSK, AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel, zbytkové koncentrace Clopyralidu a obsahu kationaktivních tenzidů

Číslo exp.	10 mM roztok Lorelu [ml]	Použité impregnační činidlo [ml]	Doba míchání [hod]	Charakter reakční směsi	AOX [mg/l]	Účinnost [%] (mg odstr.)	CHSK [mg/l O ₂]	Účinnost [%] (mg odstr.)	Zbytková koncentrace [mmol/l]	Účinnost dle zbytkových koncentrací [%] (mmol odst.)
1603LN(1)	500	demi voda 500	23	černá - vliv GAU	-	-	156	89,66 (1352,5)	0,0336	99,46 (6,22)
1603LN(2)	250	demi voda 250 + 250	4	GAU	-	-	210	79,12 (596,76)	0,169	95,94 (3,00)
2203LN(1)	250	demi voda 500	23	černá - vliv GAU	-	-	118	87,65 (628,23)	0,175	96,38 (3,49)
2203LN(2)	250	demi voda 250 + 250	4	GAU	-	-	213	77,72 (557,06)	0,268	94,46 (3,42)
2803LN(2) *	-	0,1 M roztok CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br a 0,05 M Aliquatu 336 - 50	18	bezbarvá - vliv tenzidu	22,0	-	2567	-	-	-
3003LN(1)	250	demi voda 500	24	bezbarvá	-	-	296	69,03 (494,77)	0,258	94,66 (3,43)
0504LN(1)		demi voda 250 + 250	23		68,0	74,91 (152,25)	-	-	0,747	84,11 (2,96)
1104LN(1) *		demi voda 250 + 250	7		205	49,57 (201,5)	871	40,14 (584,04)	3,46	50,92 (3,56)
1204LN(1)		demi voda 250 + 250	15		211	48,09 (195,5)	1026	29,48 (429)	5,24	25,67 (1,81)
1204LN(2) *	-	0,1 M roztok CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br a 0,05 M Aliquatu 336 - 50	18	černá	163	-	2640	-	2,86	-
2604LN(1) *	500	demi voda 250 + 250	4	šedivá	334	17,83 (72,5)	824	43,37 (631,03)	6,32	10,35 (0,73)
2704LN(1)		demi voda 250 + 250	17	bezbarvá	364	10,46 (42,52)	1069	26,53 (384,82)	6,54	7,23 (0,51)
2704LN(2) *	-	0,1 M roztok CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br a 0,05 M Aliquatu 336 - 50	23	černá	448	-	2955	-	5,01	-
0205LN(1)	500 500	demi voda 250 + 250	18	šedivá	-	-	1422	2,27 (33,03)	5,15	26,95 (1,9)

Číslo exp.	10 mM roztok Lontrelu [ml]	Použité impregnační činidlo [ml]	Doba míchání [hod]	Charakter reakční směsi	AOX [mg/l]	Účinnost [%] (mg odstr.)	CHSK [mg/l O ₂]	Účinnost [%] (mg odstr.)	Zbytková koncentrace [mmol/l]	Účinnost dle zbytkových koncentrací [%] (mmol odstr.)
0205LN(2)	500	demi voda 250 + 250	5	bezbarvá	-	-	1541	-	7,43	- 5,11 (0)
0205LN(3)	-	oxidační roztok - 190	15	černá	-	-	-	-	-	-
0305LN(1) *	-	0,1 M roztok CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br a 0,05 M Aliquatu 336 - 50	1	černá	-	-	39,4	-	-	-
0305LN(2)	500	demi voda 250 + 250	2	šedivá	-	-	1514	-	4,45	36,88 (2,6)

* u vzorku 2803LN(2), 1104LN(1), 1204LN(2) a 2604LN(1) bylo CHSK pod rozsahem stanovení; u eluátů z použití impregnačních činidel byl stanoven obsah kationaktivních tenzidů: 2803LN(2) - 257 mg/l, 1204LN(2) - 234 mg/l, 2704LN(2) - 237 mg/l a 0305LN(1) - 215 mg/l

Změřené CHSK a stanovené koncentrace Clopyralidu DC voltametrií v připravovaných vodných roztocích 10 mM Lontrelu: 1603LN(0): CHSK - 3017 mg/l O₂, c - **12,5 mM**; 2203LN(0): CHSK - 2867 mg/l O₂, c - **14,5 mM**; 0404LN(0): CHSK - 2888 mg/l O₂, c - **14,1 mM**; 1104LN(0): bylo stanoveno pouze CHSK - 2910 mg/l O₂; U výchozího modelového roztoku Lontrelu používaný pro testování sorpční schopnosti kolony bylo naměřeno AOX - 813 mg/l

14.11 Stanovení zbytkových koncentrací Clopyralidu

Do polarografické nádoby byl vždy předložen určitý objem základního elektrolytu B-R. K odstranění kyslíku z analyzovaného roztoku byl použit plynný dusík, kterým byl vždy 10 minut probubláván elektrolyt. Po přidání vzorku a standardu bylo bublání prováděno necelou minutu. Na začátku každého měření byly nejprve proměřovány píky základního elektrolytu. Poté byl předložen přírůstek sledovaného vzorku a následně byl dávkován standardní přírůstek 1 mM zásobního roztoku Clopyralidu. Pipetované objemy byly přidávány pomocí analytické pipety. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 19.

Příprava základní elektrolytu - Brittonova-Robinsonova (B-R) pufru o pH 2: do kádinky s míchadélkem byla předložena kyselá složka u které byla změřena hodnota pH. Následným přírůstkem alkalické či kyselé složky bylo pH upraveno na hodnotu 2. Během přírůstků složek bylo kádinkou mícháno a tento elektrolyt byl pro měření připravován vždy nový.

Kalibrace pH elektrody: pH elektroda byla nejprve ponořena do roztoku o pH 4, kterým bylo mícháno do ustavení hodnoty pH. Dále byl postup opakován s roztokem o pH 7 a následně byla elektroda kalibrována.

Nasycení pracovní elektrody: z elektrody byl pomocí stříkačky odstraněn zbylý roztok KCl. Kádinka s vykrystalizovaným KCl byla přivedena k ohřevu, aby se KCl rozpustil a mohl být nadávkován do elektrody. Postupným klepáním elektrody došlo k vypadávání KCl a tím k nasycení elektrody.

Pro stanovení koncentrace vodného roztoku Lontrelu a jednotlivých vzorků bylo použito vyhodnocení získaných píků změřením jejich šířky a výšky. V programu Polar 5.1 byla zvolena taková vyhodnocovací metoda, že vždy od přírůstku vzorku i standardu byl odečten elektrolyt a pomocí nově vypočítaných píků byla stanovena příslušná koncentrace Clopyralidu u analyzovaných vzorků.

Pro vyhodnocení píků bylo do programu Polar zadáváno:

- měřený objem - celkový objem v polarizační nádobce
- alikvótní objem - objem pipetovaného vzorku
- koncentrace standardu - $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l

- pipetovaný objem standardu - ten se měnil v závislosti pipetovaného množství standardu

Tab. 19: Výsledky zbytkových koncentrací Clopyralidu z měření jednotlivých vzorků DC voltametrií

Číslo exp.	Pipetovaný objem vzorku [μl]	Pipetovaný objem standardu [μl]	Objem elektrolytu [ml]	AOX [mg/l]	Účinnost [%]	Zbytková koncentrace [mmol/l]	Účinnost dle zbytkových koncentrací [%]
10 mM vodný roztok Lontrelu 1411LN(0)	20	200	20	81,3	-	11	-
	40	400					
1411LN(6)	2000	100	18	33,9	58,30	0,443	59,72
1411LN(7)	2000	100	18	20,5	74,78	0,267	75,72
1411LN(8)	5000	100	15	7,91	90,27	0,0869	92,10
1411LN(9)	10 000	100	10	2,5	96,92	0,011	99,00
1411LN(10)	1000	-	19	0,92	98,87	0	100
	2000	-	18				
	5000	-	15				
	10 000	-	10				
2811LN(1)	1000	1000	19	70,5	13,28	1,07	2,72
2811LN(2)	5000	100	15	4,37	94,63	0,0799	92,74
2811LN(3)	5000	200	15	4,2	94,83	0,0912	91,71
2811LN(6)	2000	300	18	28,6	64,82	0,626	43,09
2811LN(10)	2000	300	18	26,8	97,04	0,521	52,64
1212LN(1)	1000	300	19	61,7	24,11	1,54	-
1212LN(3)	2000	300	18	25,8	68,27	0,0406	96,30
1212LN(5)	5000	500	15	4,47	98,90	0,0772	98,60
103LN(1)	10 000	300	10	2,42	97,02	0,0269	97,55
103LN(2)	5000	300	15	3,35	95,88	0,0382	96,53
103LN(3)	1000	1000	19	70,9	12,79	1,68	-
103LN(4)	5000	500	15	9,18	88,71	0,121	89,00
103LN(5)	10 000	300	10	2,6	96,80	0,0271	97,54
10 mM vodný roztok Lontrelu 0803LN(0)	20	200	20	719	-	16,3	-
0803LN(1)	800	400	20	-	-	0,443	94,56
0803LN(3)	4000	400	20	-	-	0,0971	98,81

Číslo exp.	Pipetovaný objem vzorku [μl]	Pipetovaný objem standardu [μl]	Objem elektrolytu [ml]	AOX [mg/l]	Účinnost [%]	Zbytková koncentrace [mmol/l]	Účinnost dle zbytkových koncentrací [%]
0803LN(5)	5000	400	15	-	-	0,048	99,41
0803LN(6)	2000	500	19	28,0	96,56	0,467	97,13
0803LN(7)	2500	300	18	4,02	98,76	0,0395	99,39
10 mM vodný roztok Lontrelu 1603LN(0)	20	200	20	-	-	12,5	-
1603LN(1)	5000	300	20	-	-	0,0366	99,41
1603LN(2)	2000	300	18	-	-	0,169	95,95
2103kolona(1)	1000	1000	19	-	-	3,1	75,2
2103kolona(2)	500	800	19,5	-	-	6,86	45,12
2103kolona(3)	40	400	20	-	-	11,3	9,6
2103kolona(4)	500	800	19,5	421	48,22	12,5	-
10 mM vodný roztok Lontrelu 2203LN(0)	20	200	20	-	-	14,5	-
0404kolona(1)	40	400	20	-	-	10,5	27,59
0404kolona(2)	40	400	20	-	-	11,4	21,38
0404kolona(3)	40	400	20	-	-	12,3	15,17
0404kolona(4)	40	400	20	657	19,19	10,7	26,21
0504kolona(1)	40	400	20	-	-	11,4	21,38
0504kolona(2)	40	400	20	663	18,45	14,7	-
0504LN(1)	500	400	20	68,0	74,91	0,747	89,70
1104kolona(0)	500	400	20	45	94,46	0,835	94,09
1104kolona(2)	200	800	20	-	-	12,0	14,89
1104kolona(3)	40	400	20	-	-	13,5	4,25
1104kolona(4)	2000	800	18	77,4	90,48	11,9	15,60
1104kolona(6)	40	400	20	-	-	14,0	0,99
1104kolona(7)	40	400	20	-	-	13,7	2,84
1204kolona(1)	40	400	20	73,0	91,02	2,37	83,13
1104LN(1)	100	300	20	205	49,57	3,46	52,28

Číslo exp.	Pipetovaný objem vzorku [μl]	Pipetovaný objem standardu [μl]	Objem elektrolytu [ml]	AOX [mg/l]	Účinnost [%]	Zbytková koncentrace [mmol/l]	Účinnost dle zbytkových koncentrací [%]
1204LN(1)	200	500	20	211	48,09	5,24	27,72
1204LN(2)	2000	700	18	163	79,95	2,86	79,72
2604LN(1)	200	500	20	334	17,83	6,32	12,83
2604kolona(3)	40	400	20	545	32,96	9,06	35,74
2604kolona(4)	40	400	20	-	-	14,4	-
2704kolona(1)	40	400	20	686	15,62	14,1	-
2704kolona(2)	40	400	20	-	-	13,9	1,42
2704LN(1)	200	500	20	364	10,46	6,54	9,79
2704LN(2)	2000	1000	18	448	44,89	5,01	64,47
0205LN(1)	200	500	20	-	-	5,15	28,97
0205LN(2)	300	600	20	-	-	7,43	-
0305LN(2)	200	500	20	-	-	4,45	38,62

14.12 Izolace iontových párů Clopyralidu s kvarténními amoniovými kationty

Do Starfish nástavce bylo umístěno 5 označených baněk s míchadélky. Do každé baňky byl předložen 10 mM zásobní roztok Clopyralidu v 50 mM NaOH a různé druhy kvarténních amoniových solí o látkovém množství 1 mmol (2803LN(1) až 2803LN(5)). Po 70 minutách míchání reakčních směsí bylo přidáno do každé baňky extrakční činidlo - dichlormethan. Po dalších 20 minutách míchání byly vodné a dichlormethanové vrstvy odděleny pomocí dělicí nálevky. Vzorek č. 2803LN(1) místo dvou dělitelných fází vytvořil bílou emulzi. Proto bylo do dělicí nálevky přidáno dvojnásobné množství dichlormethanu a emulze se nechala stát týden. Získané dichlormethanové vrstvy byly převedeny do zásobních lahví a dichlormethan byl v digestoři odpařen dosucha. U vysušených vzorků byl stanoven zbytkový obsah Clopyralidu pomocí NMR spektroskopie (Tab. 20). Proces izolace párů byl pro srovnání zopakován (2704LN(1) až 2704LN(4)), ovšem bez provedení experimentu č. 5, tedy aplikace 20 % vodného roztoku polyDADMAC a vzorek s $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ nebyl po přidavku dichlormethanu vytřepán, aby nedošlo k vytvoření emulze. Pomocí NMR spektrometrie neboli spektroskopie nukleární magnetické resonance bylo určeno složení a struktura přítomných látek ve formě kationů a aniontů. Dále byla také pro tyto vzorky stanovena hmotnostní spektra. Veškerá spektra vzorků jsou součástí přílohy.

Tab. 20: Informace o použitých činidlech do 100 ml zásobního roztoku 10 mM Clopyralidu v 50 mM NaOH, době míchání - 70 min pro reakci Clopyralidu s kvarténními solemi a 20 min pro reakci s 50 ml CH₂Cl₂, zpracování reakční směsi - dělicí nálevka, charakterizaci reakční směsi

Číslo exp.	Použitá kvarténní aminová sůl [g]	Rozpouštědlo [ml]	Charakter reakční směsi	Izolovaný vzorek [g]
2803LN(1)	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Cl - 0,36	-	bezbarvá → bílá sraženina → emulze	0,32
2803LN(2)*	C ₆ H ₅ CH ₂ N[(CH ₂) ₁₇ CH ₃](CH ₃) ₂ Cl - 0,49	demi voda - 100	bezbarvá → bílá sraženina	5,1
2803LN(3)	[CH ₃ (CH ₂) ₁₀] ₂ N(CH ₃) ₂ Br - 0,46	methanol - 50	zakalená → šedivá sraženina	0,48
2803LN(4)	Aliquat 336 - 0,43	methanol - 50	zakalená → šedivá sraženina	0,44
2803LN(5)	20 % vodný roztok polyDADMAC - 0,63	methanol - 20	bez sraženiny, bezbarvá	0
2704LN(1)	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Cl - 0,36	-	bezbarvá → bílá sraženina	0,30
2704LN(2)	C ₆ H ₅ CH ₂ N[(CH ₂) ₁₇ CH ₃](CH ₃) ₂ Cl - 0,49	demi voda - 100	bezbarvá → bílá sraženina	0,23
2704LN(3)	[CH ₃ (CH ₂) ₁₀] ₂ N(CH ₃) ₂ Br - 0,46	methanol - 50	zakalená → šedivá sraženina	0,45
2704LN(4)	Aliquat 336 - 0,43	methanol - 50	zakalená → šedivá sraženina	0,39

* u vzorku 2803LN(2) byla naměřena vyšší hmotnost než by byla očekávána, nejspíš nedošlo k úplnému vydělení fází po vytřepání dichlormethanem nebo mohla být v baňce přítomna nečistota, která následně ovlivnila stanovení; u vzorků se sraženinou byla vodná fáze bílá/šedivá a dichlormethanová bezbarvá

15 MOŽNOSTI DESTRUKCE NA SORBENTU ZACHYCENÝCH AOX

15.1 Odstraňování klofibrové kyseliny pomocí KMnO_4 a jeho následná eliminace pomocí práškového hliníku

Do označené baňky umístěné ve vodní lázni byl předložen zásobní roztok 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH a 0,1 M manganistan draselný. Fialová reakční směs (0312LN(3)) byla míchána 40 minut při 500 otáčkách za minutu a poté temperována na 90 °C po dobu dalších 40 minut. Během ohřevu došlo k lehkému zhnědnutí směsi. Po reakční době byla směs zfiltrována přes skládaný filtr a byla provedena analýza CHSK (LCK 514) a AOX (Tab. 21). Vzhledem k tomu, že během oxidace pomocí KMnO_4 nedošlo k redukci manganistanu (ke změně fialového zbarvení) byla naměřená hodnota CHSK stanovovaná spektrofotometricky výrazně vyšší, než bylo předpokládáno v závislosti s výchozím roztokem, protože došlo k rušení stanovení přítomností manganistanu. Proto bylo ověřováno použití práškového hliníku po procesu oxidace klofibrové kyseliny manganistanem pro redukci přebytku manganistanu. Přebytek práškového hliníku lze snadno separovat filtrací, čímž by neměl negativně ovlivňovat výsledek stanovení CHSK. Proto byl k filtrátům předložen práškový hliník a reakční směs (1012LN(0)) byla míchána 120 minut při 230 otáčkách za minutu. Následně tato směs byla zfiltrována za pomoci frity. Ze získaných filtrátů bylo stanoveno nové CHSK (Tab. 21).

15.2 Regenerace nasyceného GAU klofibrovou kyselinou pomocí $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a NaBH_4

Do baňky s GAU nasyceným draselnou solí klofibrové kyseliny (1012LN(4)) byla předložena destilovaná voda a za míchání byl přidán 0,1 M roztok $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Po úplném rozpuštění byl k reakční směsi ještě nadávkován NaBH_4 , který vyvolal pění roztoku uvolňujícím se vodíkem. Obsah baňky byl míchán 30 minut a poté byla provedena dekantace roztoku od uhlí. GAU bylo 3-krát promyto 100 ml destilované vody a ze získaného vodného roztoku bylo stanoveno CHSK (LCK 514) a AOX, Tab. 21.

15.3 Ověření účinnosti regenerace GAU

Pro ověření účinnosti regenerovaného uhlí (1012LN(5)) byl do baňky s tímto uhlím přidán zásobní roztok 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH. Reakční směs byla míchána hodinu

při 230 otáčkách za minutu, poté byla realizována filtrace přes skládané filtry a provedena analýza CHSK (LCK 514 a 314) a AOX (Tab. 21).

15.4 Regenerace iontoměniče z reakce s 10 mM roztokem Lontrelu

Získaný anex z exp. uvedený v Tab. 18 byl zpětně převeden do baněk za přídavku 0,4 % roztoku NaOH (4,44 g NaOH na 1 l H₂O) a demi vody. Po 1 hodině míchání směsí při 250 otáčkách za minutu byl veškerý anex zfiltrován na 1 společném filtračním papíru, filtráty byly promíchány a byla provedena analýza AOX, Tab. 22 - 0803LN(6)) a DC voltametrii (Tab. 22 a 19).

15.5 Druhé použití regenerovaného iontoměniče

Veškerý smíchaný anex byl převeden do Erlenmeyerovy baňky opatřené míchadlem, ke kterému byl přidán 10 mM zásobní roztok Lontrelu a určitý objem demi vody. Po 17 hodinách míchání byla směs zfiltrována, filtráty byly převedeny do označené zásobní láhve a byla provedena analýza AOX (Tab. 22 (0803LN(7))) a stanovení zbytkové koncentrace Clopyralidu pomocí DC voltametrie (Tab. 22 a 19).

Tab. 21: Informace o použitých činidlech do 25 a 100 ml zásobního roztoku 2 mM klofibrové kyseliny v 10 mM KOH, zpracování a analytické vyhodnocení vodných filtrátů měřením parametrů CHSK, AOX a vyhodnocení účinnosti jednotlivých činidel

Číslo exp.	Regenerační činidla [g]	Reakční činidla [ml]	Doba míchání [min]	Charakter reakční směsi	Zpracování reakční směsi	CHSK [mg/l O ₂]	Účinnost [%]	AOX [mg/l]	Účinnost [%]
0312LN(0)	-	-	-	bezbarvá	-	715	-	61,6	-
0312LN(3)	-	0,1 M KMnO ₄ - 25	40 + 40 (90 °C)	fialová	filtrace přes skládaný filtr	3019	-	41,9	31,98
		2 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 25 ml							
1012LN(0)	práškový Al - 0,27	filtráty - 20	120	běžová	frita	798	-	-	-
1012LN(4)	0,1 M roztok Ni(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6 H ₂ O - 0,39	-	30	zákal + pěnění směsi	dekantace	38,7	94,59	2,595	95,79
	5 mM NaBH ₄ - 0,20								
1012LN(5)	GAU po regeneraci	2 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH - 100 ml	60	černá - vliv AU	filtrace přes skládaný filtr	394	44,90	33,4	45,78

Tab. 22: Regenerace + 2. použití ionexu, informace o činidlech, doba míchání - 1 hodina, zpracování reakční směsi - filtrace přes skládané filtry, charakter reakční směsi - bezbarvá, výsledky AOX a účinnost jednotlivých činidel, výsledky zbytkové koncentrace Clopyralidu po procesu sorpce

Číslo exp.	Objem anexu [ml]	Objem 0,4 % roztoku NaOH [ml]	Demi voda [ml]	10 mM vodný roztok Lontrelu [ml]	AOX [mg/l]	Zbytková koncentrace [mmol/l]
0803LN(6)	5	50	200	-	28,0	0,467
	10	100	150	-		
	15	150	100	-		
	20	200	50	-		
	25	250	-	-		
0803LN(7)*	75	-	300	200	4,02	0,0395

- 0803LN(7) účinnost regenerace anexu na eliminaci Clopyralidu z vodného roztoku je 99,39 %

16 DISKUZE

Pro ověřování možností odstraňování dvou biocidně působících sloučenin, draselné soli klofibrové kyseliny a soli Clopyralidu s monoethanolaminem, tedy ve vodě dobře rozpustných aplikačních forem obou biocidů z modelových vodných roztoků byla testována možnost využití tvorby a následné adsorpce málo polárních iontových párů tvořených s anionty klofibrové kyseliny či Clopyralidu s objemnými kvartérními amoniovými kationty. Vedle toho byla otestována a s publikovanými údaji srovnávána konvenční adsorpce komerčně dostupných solí klofibrové kyseliny a Clopyralidu na nepolární i polární sorbenty. Práškové aktivní uhlí (PAU, nepolární sorbent) a dále silikagel a křemelina (polární sorbenty) byly vyzkoušeny za podmínek konstantního míchání s cílem ověřit optimální množství použitého adsorbentu pro sorpci vznikajících iontových párů.

Pro kvantitativní stanovení obsahu obou biocidů ve vodných roztocích bylo používáno vyhodnocení s použitím souhrnných parametrů AOX a/nebo $CHSK_{Cr}$ a v případě Clopyralidu bylo úspěšně ověřeno a používáno voltametrické stanovení Clopyralidu.

V případě práškového aktivního uhlí jsme prokázali, že pro snížení AOX s účinností nad 90 % v jednom litru vodného roztoku obsahujícího 1 mM klofibrové kyseliny v 5 mM KOH je nutné použít nejméně 8 g práškového aktivního uhlí (Silcarbon CW20) (Tab. 5, exp. 0111LN(3)). Pro dosažení účinnosti odstranění AOX přes 98 % z téhož roztoku je nutné použít 16 g téhož práškového aktivního uhlí při době působení 24 hodin (Tab. 5, exp. 0111LN(4)). Při odstraňování AOX z vodného roztoku Lontrelu (vodný roztok soli Clopyralidu s monoethanolaminem s přísadkou tenzidů) adsorpcí na práškové aktivní uhlí bylo při aplikaci 8 g PAU uhlí do 1 litru 1 mM roztoku Lontrelu dosaženo snížení o 86 % (Tab. 11, exp. 0111LN(8)), při aplikaci 10 g/l PAU téhož roztoku bylo dosaženo snížení AOX o 92 % (Tab. 10, exp. 0310LN(6)) a při aplikaci 16 g/l bylo získáno téměř 98 % (Tab. 11, exp. 0111LN(9)) účinnosti snížení parametru AOX.

Orientační experimenty prokázaly, že při použití granulovaného aktivního uhlí byly výsledky odstraňování AOX za podmínek míchání 1 mM klofibrové kyseliny v 5 mM KOH výrazně horší. Prokázali jsme, že 5 g GAU je schopno odstranit pouze 60 % AOX (Tab. 3, exp. 2402LN(5)), při aplikaci 10 g granulovaného aktivního uhlí bylo dosaženo účinnosti odstranění AOX cca. 70 % (Tab. 2, exp. 1012LN(3)). Při pokusu snižování parametru AOX z vodného roztoku Lontrelu (vodný roztok soli Clopyralidu s monoethanolaminem s

přídavkem tenzidů) adsorpci na granulované aktivní uhlí bylo při aplikaci 10 g/l GAU do 1 litru 1 mM roztoku Lontrelu dosaženo snížení obsahu Clopyralidu přes 99 % (Tab. 14, exp. 1212LN(5)). Výše zmiňované výsledky experimentů prováděných v alkalickém prostředí ukazují na dobrou shodu s výsledky publikovanými v práci portugalských autorů [30].

Při snaze nahradit nepolární sorbent, jakým je aktivní uhlí, polárním silikagelem se ukázalo, že i při nadávkování 20 g silikagelu na 1 litr 1 mM klofibrové kyseliny v 5 mM KOH (Tab. 2, exp. 1012LN(1)) vůbec nedošlo u získaných filtrátů ke snížení parametru AOX. Proto již tento sorbent nebyl pro separaci solí studovaných biocidů používán.

Dřívější práce prokázaly, že v případě jiných organických kyselin je možné účinně a v širokém rozsahu pH separovat iontové páry těchto organických kyselin s objemnými kvartérními amoniovými a fosfoniovými kationty [54,55,56]. Cílem dalšího výzkumu proto bylo ověření možnosti využití iontových párů studovaných biocidů s objemným kvartérními amoniovými kationty. Byly připraveny a s pomocí NMR a MS charakterizovány iontové páry klofibrové kyseliny a Clopyralidu (Tab. 9 a 20) s hexadecyltrimethylamonium bromidem, dilauryldimethylamonium bromidem, benzyldimethylstearylamonium chloridem. Bylo prokázáno, že vznikající iontové páry jsou málo polární, a proto extrahovatelné z vodné reakční směsi např. dichlormethanem. Nízké polarity vznikajících iontových párů bylo následně využito pro snižování obsahu solí Clopyralidu a klofibrové kyseliny z modelových vodných roztoků tak, že po nadávkování sorpčního materiálu k vodám obsahujících sůl Clopyralidu nebo klofibrové kyseliny byl do vzniklé suspenze nadávkován zdroj objemných kvartérních amoniových kationtů (iontová kapalina nebo kationaktivní tenzid).

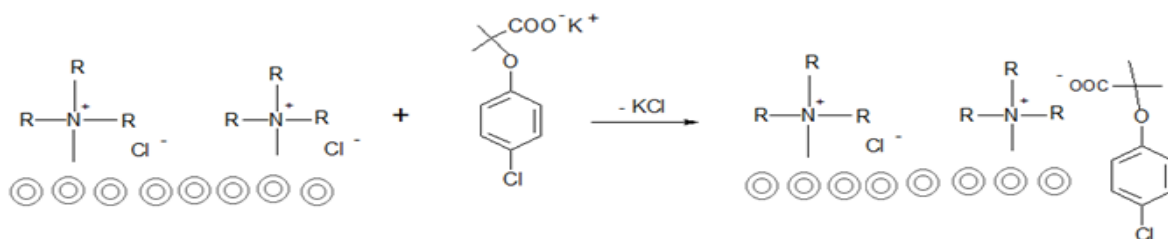
V řadě experimentů porovnávajících závislost účinnosti odstranění draselné soli klofibrové kyseliny působením iontových kapalin/kationaktivních tenzidů s různou velikostí kvartérních amoniových kationtů na práškovém aktivním uhlí, případně silikagelu nebo křemelině jsme prokázali, že nejlepších výsledků je možné dosáhnout přídavkem methyltrioktylamonium chloridu, a dále pak dilauryldimethylamonium bromidu (Tab. 3, 4 a 6). Vedle nich se jako velmi účinné ukázaly být i fosfoniové iontové kapaliny hexadecyltributylfosfonium bromid a tetradecyltributylfosfonium chlorid, které jsou však ve srovnání se studovanými kvartérními amoniovými solemi velmi drahé. Pro ověření možné interakce s polyvalentními kationty byl vliv použití iontové kapaliny testován i v přítomnosti působení anorganických koagulantů (síranu hlinitého a/nebo železitého), Tab. 13-15. Bylo prokázáno, že přídavek malého množství anorganického koagulantu zvyšuje účinnost

(Tab. 8, exp. 2102LN(1)) odstranění soli klofibrové kyseliny, avšak velký přebytek použitého koagulantu má opačný efekt (Tab. 8, exp. 2102LN(5)).

Experimenty, které porovnávaly účinnost odstranění soli Clopyralidu s monoethanolaminem (účinná forma Clopyralidu v herbicidním přípravku Lontrel) za podmínek tvorby iontových párů přidavkem iontových kapalin/kationaktivních tenzidů s různou velikostí kvartérních amoniových kationtů s následnou sorpcí prokázaly, že nejlepší iontovou kapalinou pro účinné odstranění AOX i samotného Clopyralidu je methyltrioktylamonium chlorid (hlavní složka komerčního přípravku Aliquat 336, Tab. 10, exp. 0310LN(7)).

Na základě výsledků výše uváděných experimentů bylo následně ověřováno použití iontových kapalin pro účinný záchyt Lontrelu a klofibrátu draselného na adsorpční kolony (Tab. 7 a 16) plněné granulovaným aktivním uhlím (vzorek regenerovaného GAU fy. DonauCarbon používaného pro odstraňování AOX z technologických vod v adsorpčních kolonách v podniku Synthesia, a.s.). Cílem bylo impregnací vhodnou iontovou kapalinou zlepšit sorpční kapacitu náplně aktivního uhlí pro polární sloučeniny, jakými jsou Clopyralid a klofibrová kyselina. Použitá iontová kapalina by měla iontovou výměnou aniontů způsobit tvorbu málo polárních, ve vodě omezeně rozpustných iontových párů, které budou při průtoku kontaminované vody kolonou vznikat interakcí na náplni sorbovaných iontových kapalin s Lontrelem či draselnou solí klofibrové kyseliny.

Probíhající iontová výměna klofibrové kyseliny v koloně naplněné GAU s Aliquatem 336 (schematicky znázorněn jako kvartérní aminová sůl, R_4NX):

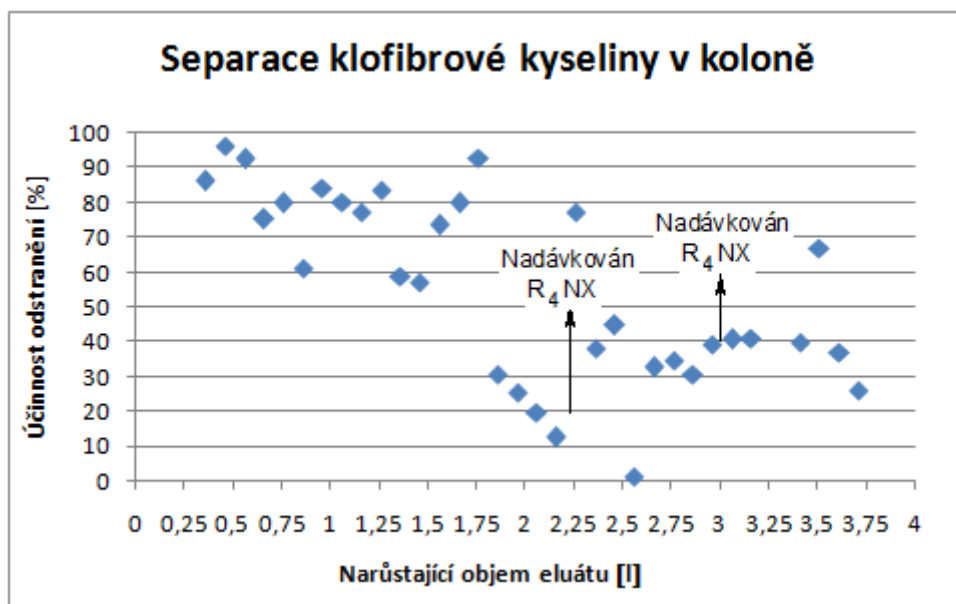


Nevýhodou nejúčinněji působících iontových kapalin (typicky kvartérní amoniové soli s nejméně 2 dlouhými alkylovými řetězci vázanými na kvartérním dusíku, dilauryldimethylamonium bromid a Aliquat 336) je však jejich vysoká lipofilita způsobená velmi objemným organickým kationtem, která způsobuje nízkou rozpustnost těchto iontových kapalin ve vodě. Aby nebylo nutné používat pro impregnaci náplně kolony roztok iontové kapaliny v těkavém organickém rozpouštědle (což by s sebou přinášelo požárně-bezpečnostní,

toxikologická a environmentální rizika) byl pro impregnaci použit vodný roztok směsi ve vodě dobře rozpustného kationtového tenzidu (cetyltrimethylamonium bromidu) a iontové kapaliny Aliquatu 336 jako hydrofobní složky, která je v koncentrovaném (0,1 M) vodném roztoku cetyltrimethylamonium bromidu dobře rozpustná (lze připravit 0,05M roztok Aliquatu 336 ve vodném 0,1 M cetyltrimethylamonium bromidu).

Pro záchyt draselné soli klofibrové kyseliny byla provedena impregnace průmyslového regenerovaného aktivního uhlí fy. Donau Carbon, používaného pro odstraňování AOX z technologických vod v podniku Synthesia, a.s.), přičemž přebytky nenasorbovaných iontových kapalin byly vypláchnuty vodou (Tab.7, exp. 1212kolona(1) a 2102kolona(1)). Následně byla prováděna perkolace impregnované sorpční náplně v koloně střídavě alkalickým roztokem klofibrátu draselného a vodou tak dlouho, dokud se naměřené hodnoty AOX a $CHSK_{Cr}$ v eluátech neblížily hodnotám v natékající kontaminované vodě. Posléze byla impregnace nasyceného nosiče vodným roztokem směsí cetyltrimethylamonium bromidu a Aliquatu 336 zopakována (Tab.7, exp. 1204kolona(1) a následující). Následovala další perkolace vodného roztoku soli klofibrové kyseliny opakovaně impregnovanou náplní kolony, která prokázala, že sorpční náplň lze takto do jisté míry reaktivovat. Tento postup byl znovu zopakován (Tab. 7, exp. kolona0305(1) a dále). Po třetí impregnaci se však již ukazuje, že kapacita sorpční náplně již výrazně klesla a bude nutné náplň vyměnit. V grafu 2 je zobrazena závislost účinnosti odstranění (vypočtená z naměřených hodnot parametru $CHSK_{Cr}$) na narůstajícím objemu eluátu.

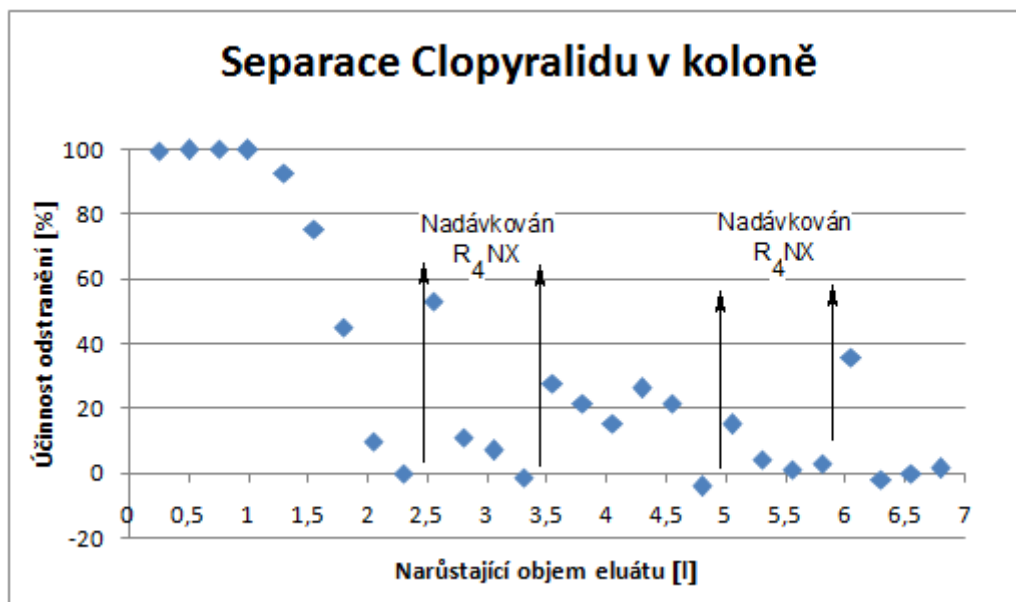
Graf 2: Separace klofibrové kyseliny v koloně plněné GAU impregnovaným R₄NX, účinnost vypočítána dle naměřených CHSK



Při odstraňování Clopyralidu z vodného roztoku Lontrelu (vodný roztok soli Clopyralidu s monoethanolaminem s přidavkem tenzidů) bylo nejdříve provedeno nasycení sorbentu (opět regenerované granulované aktivní uhlí fy. Donau Carbon, používané pro odstraňování AOX z technologických vod v podniku Synthesia, a.s.) pomocí vodného roztoku 10 mM Lontrelu (Tab. 16, exp. 0703kolona(1) až 2103kolona(5)). Doma zádrže vodného roztoku Lontrelu na sorpční náplň dosahovala maximálně řádu desítek minut. Po procesu sycení nosiče byla Lontrelem nasycená náplň naimpregnována vodným roztokem směsi cetyltrimethylamonium bromidu a Aliquatu 336, kdy přebytky nenasorbovaných iontových kapalin byly následně vypláchnuty vodou (Tab. 16, exp. 2803kolona(1)). Poté následovala perkolace vodným roztokem Lontrelu. Vzhledem k tomu, že po druhé impregnaci činidla na kolonu bylo již na výstupu dosahováno zvýšených koncentrací Clopyralidu (Tab. 16, exp. 2903kolona(1) až 1104kolona(0)), byl po třetí impregnaci směsí cetyltrimethylamonium bromidu a Aliquatu 336 sorbentu a nasycení Lontrelem pro impregnaci zkusmo použit 20 % vodný roztok polydiallyldimethylammonium bromidu. Jedná se o organický koagulant, který se běžně využívá na ČOV. Jak se však experimentálně prokázalo, tento polymer neměl prakticky žádný efekt na odstraňování Lontrelu. Následně byla ověřována možnost promytí a regenerace náplně kolony vodným roztokem 20 % monoethanolaminu (Tab. 16, exp. 2604kolona(1)) s následnou naimpregnací náplně opět směsí cetyltrimethylamonium bromidu a Aliquatu 336. Promytím kolony vodným roztokem monoethanolaminem a následnou impregnací směsí cetyltrimethylamonium bromidu a Aliquatu 336 bylo dosaženo dalšího, až

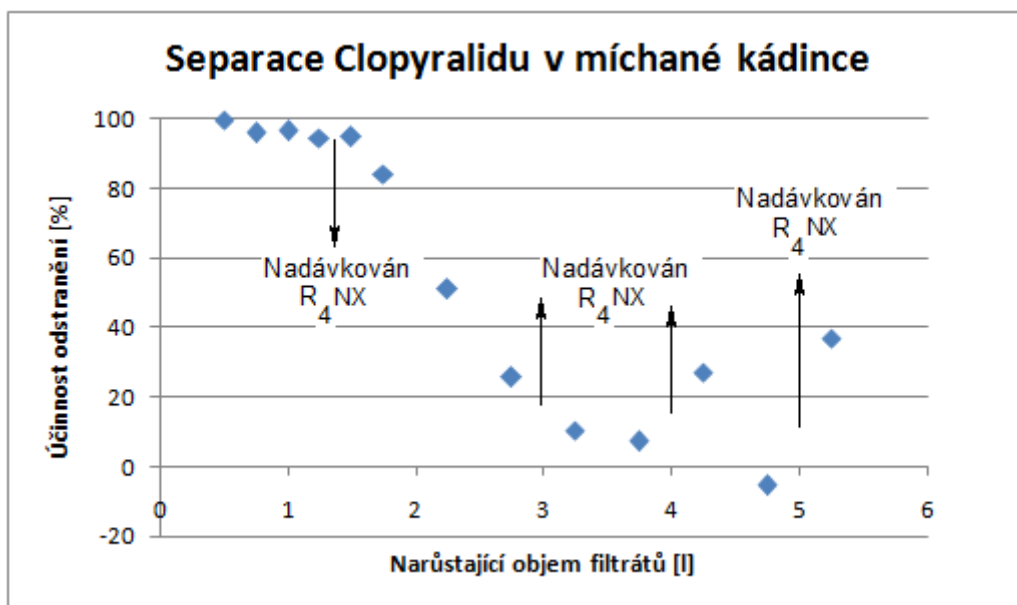
krátkodobého prodloužení životnosti adsorpční náplně. Lontrelu. V grafu 3 je zobrazena závislost účinnosti odstranění Clopyralidu (ze stanovení obsahu Clopyralidu DC voltametří) na narůstajícím objemu protékajícího eluátu před a po impregnaci adsorpční kolony.

Graf 3: Separace Clopyralidu v koloně vyjádřená pomocí účinnosti zbytkových koncentrací



Lepších výsledků z hlediska účinnosti odstranění Clopyralidu z vodného roztoku Lontrelu bylo dosahováno použitím provozního granulovaného aktivního uhlí při dlouhých časech kontaktu sorbentu s roztokem biocidu (cca. 15 hodin) v míchané nádobě. Celkem byly provedeny 4 impregnace za použití stejného množství a typu granulovaného aktivního uhlí (Tab. 18, exp 2803LN(2), 1204LN(2), 2704LN(2) a 0305LN(1)), které vykazovaly vyšší množství odstraněných solí Clopyralidu než experimenty prováděné v koloně. V grafu 4 je zobrazena závislost účinnosti odstranění (ze stanovení obsahu Clopyralidu DC voltametří) na narůstajícím objemu eluátu.

Graf 4: Separace Clopyralidu v míchané kádince vyjádřená pomocí účinnosti zbytkových koncentrací



17 ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřena na problematiku možností odstraňování dvou v EU i ČR používaných biocidních přípravků na bázi halogenovaných karboxylových kyselin (Clopyralidu a klofibrové kyseliny) z vodných roztoků. V teoretické části je popsána oblast použití klofibrové kyseliny a Clopyralidu a nastíněna problematika jejich výskytu ve vodách z hlediska jejich možného toxikologického působení. V práci je rozebírána také degradace těchto látek v ekosystému. Z důvodů obtížné biologické odbouratelnosti obou studovaných sloučenin byla následně pozornost zaměřena na problematiku odstraňování těchto látek z roztoků pomocí nejběžnějších postupů odstraňování AOX, které využívají sorpční procesy. V experimentální části byla studována možnost využití kvartérních amoniových solí pro separaci těchto látek v kombinaci se sorbenty. Jako klíčové sorbenty byly na základě laboratorního ověření vybrány dva druhy aktivního uhlí a to v technologii běžně používané granulované a práškové aktivní uhlí. Výhoda GAU spočívá v možnosti jeho regenerace.

Cílem experimentální části bylo ověřit možnosti zvýšení sorpční kapacity (respektive prodloužení životnosti) granulovaného aktivního uhlí v adsorpčních kolonách při eliminaci draselné soli klofibrové kyseliny a Clopyralidu ze zředěného vodného roztoku herbicidního přípravku Lontrel s cílem výsledky případně aplikovat a využít v technologickém procesu. Vliv na účinnosti odstranění obou biocidů bylo testováno také společně v kombinaci s kvartérními amoniovými solemi používanými pro impregnaci granulovaného aktivního uhlí. Veličiny, které byly použity pro vyhodnocení obsahu organického znečištění, byly parametry AOX a CHS_{Cr} . Vedle těchto parametrů byla pomocí rtuťové kapkové elektrody navíc sledována přesná koncentrace Clopyralidu v připraveném roztoku herbicidního přípravku Lontrelu v následně získaných eluátech.

Při sorpci draselné soli klofibrové kyseliny došlo po první impregnaci 50 g náplně aktivního uhlí na adsorpční koloně k nasorbování 2032,48 mg CHSK, což vyjádřeno v hmotnosti klofibrové kyseliny ($M_r = 214,645 \text{ g/mol}$, vypočtené CHSK = 352 g/mol) znamená záchyt 1239,38 mg klofibrové kyseliny na 50 g impregnované náplně.

Při sorpci Clopyralidu na 50 g náplně regenerovaného aktivního uhlí na adsorpční koloně bylo nasorbováno 16,45 mmol, což vyjádřeno v hmotnosti Clopyralidu ($M_r = 192 \text{ g/mol}$) znamená, že došlo k záchytu 3 158,78 mg Clopyralidu na 50 g náplně. Po impregnaci náplně bylo na koloně zachyceno 1,54 mmol, což vyjádřeno v hmotnosti Clopyralidu odpovídá záchytu 296,26 mg Clopyralidu na 50 g impregnované náplně.

Při sorpci Clopyralidu na regenerované aktivní uhlí (50 g) došlo v míchané kádince k sorpci 16,13 mmol, což vyjádřeno v hmotnosti Clopyralidu znamená záchyt 3096,96 mg Clopyralidu. Po první impregnaci aktivního uhlí v míchané kádince bylo nasorbováno 12,76 mmol, což vyjádřeno v hmotnosti Clopyralidu odpovídá záchytu 2 449,92 mg Clopyralidu na 50 g impregnovaného aktivního uhlí.

18 LITERATURA

[1] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. Clofibric acid. [online]. *PubChem*. [cit. 2017-05-07]. Dostupné z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/clofibric_acid#section=Top.

[2] VÁŇA, Miroslav, Filip WANNER, Lenka MATOUŠOVÁ a Josef K. FUKSA. Možnosti odstraňování vybraných specifických populantů v ČOV. *Vtei* [online]. 2010, **52**(2) [cit. 2017-01-30]. Dostupné z: http://www.vuv.cz/files/pdf/edicni_cinnost/vtei/vtei_2010_2.pdf. ISSN 0322 - 8916.

[3] SVOBODA, Jan, Josef K. FUKSA, Lenka MATOUŠOVÁ, Lucie SCHÖNBAUEROVÁ, Alena SVOBODOVÁ, Miroslav VÁŇA a Václav ŠŤASTNÝ. Léčiva a čistírny odpadních vod - možnosti odstraňování a reálná data. *Vtei*. [online]. 2009, **51**(2) [cit. 2017-01-30]. Dostupné z: http://www.vtei.cz/wp-content/uploads/2015/08/vtei_2010_2.pdf. ISSN: 0322-8916.

[4] LANCMANNOVÁ, Lenka. *Analýza ambulantní léčby dyslipidemií v letech 2002 - 2007*. Hradec Králové, 2009. 83 s. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Fakulta farmaceutická v Hradci Králové. Vedoucí práce: Prof. RNDr. Jiří Vlček, CSc.

[5] PAVELKOVÁ, Romana, Lucie SOBOLOVÁ a Karel URBÁNEK. Spotřeba hypolipidemik v České Republice v letech 1989-2003. *Klin Farmakol Farm* [online]. 2005, **19**(3). [cit. 2017-02-02]. Dostupné z: <http://www.klinickafarmakologie.cz/pdfs/far/2005/03/02.pdf>. ISSN: 1803-5353.

[6] MESTRE, S. Ana, André NABICO, Patrik L. FIGUEIREDO, Moisés L. PINTO, Solodade SANTOS and Isabel FONSECA. Enhanced clofibric acid removal by activated carbons: Water hardness as a key parameter. *Chemical Engineering Journal*. 2016, **286**(538-548). ISSN: 1385-8947.

[7] LÜLLMANN, Heinz, Klaus MOHR a Lutz HEIN. *Barevný atlas farmakologie*. 4 vyd. Grada Publishing a. s.: Praha, 2012, 384 s. ISBN 978-80-247-3908-3.

[8] BEYOND PESTICIDES. National Coalition Against the Misuse of Pesticides. *Chemical Watch Factsheet: Mecoprop*. [online]. 2007 [cit. 2017-02-07]. Dostupné z: <http://www.beyondpesticides.org/assets/media/documents/pesticides/factsheets/mecoprop.pdf>.

- [9] VÁŇA, Miroslav, Filip WANNER, J. FUKSA, Lenka MATOUŠOVÁ a Danica POSPÍCHALOVÁ. *Mikropolutanty a situace na čistírnách odpadních vod v ČR* [online]. [cit. 2017-03-18]. Dostupné z: <http://www.vodarenstvi.com/media/konference/vodaforum-prednasky/30-02-vana-situace-na-cov.pdf>.
- [10] BENČAROVÁ, R. Prokeš, P. PŘIBYLOVÁ. *Léčiva ve vodním prostředí řeky Dyje* [online]. 2014 [cit. 2017-03-18]. Dostupné z: http://www.gbv.cz/joomla/attachments/510_zpr%C3%A1va%20B%C5%99eclav%202014.pdf.
- [11] KOŽÍŠEK, František a Václav ČAPEK. Sborník konference Pitná voda 2008. *Léčiva v pitných vodách*. České Budějovice 2008 [online]. Státní zdravotní ústav, Praha, 2008 [cit. 2017-03-18]. Dostupný z: <http://www.wet-team.cz/files/konference/2008/PV%20Tabor/11-Kozisek,Cadek.pdf>. ISBN 978-80-254-2034-8.
- [12] WESTERHOFF, P. Y. S. W. Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environ. Sci. Technol.* 2005, **39**(17), 6649-6663. ISSN: 1520-5851.
- [13] POSPÍCHALOVÁ, Danica, Pavla MARTINKOVÁ, Roman JOBÁNEK a Miroslav VÁŇA. Stanovení léčiv v povrchových a odpadních vodách metodou kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí. *Vtei*. [online]. 2010, **52**(6) [cit. 2017-03-19]. Dostupné z: http://www.vtei.cz/wp-content/uploads/2015/08/vtei_2010_6.pdf. ISSN: 0322-8916.
- [14] National Coalition Against the Misuse of Pesticides. *Chemical Watch Factsheet: Clopyralid*. [online]. [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: <http://www.beyondpesticides.org/assets/media/documents/pesticides/factsheets/clopyralid.pdf>.
- [15] ŠOJÍČ, V. Daniela, Vanesa B. ANDERLUH, Dejan Z. ORČIĆ and Biljana F. ABRAMOVIĆ. Photodegradation of clopyralid in TiO₂ suspensions: Identification of intermediates and reaction pathways. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009, **168**(1), 94-101. ISSN: 0304-3894.

- [16] TIZAOUI, Chedly, Khaled MEZUGHI and Roger BICKLEY. Heterogeneous photocatalytic removal of the herbicide clopyralid and its comparison with UV/H₂O₂ and ozone oxidation techniques. *Desalination* [online]. 2011, **273**(1), 197-204. ISSN: 0011-9164.
- [17] DOW AGROSCIENCES. Clopyralid. *Product Safety Assessment* [online]. 2010 [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_07e6/0901b803807e65d8.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00437.pdf&fromPage=GetDoc.
- [18] TU, Mandy, Callie HURD & John M RANDALL. *Weed Control Methods Handbook: Tools & Techniques for Use in Natural Areas* [online]. 2001, 219 s [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: <https://www.invasive.org/gist/products/handbook/methods-handbook.pdf>.
- [19] ČESKÝ HYDROMETEOROLOGICKÝ ÚSTAV - ÚSEK HYDROLOGIE. *Hydrologická bilance množství vody a jakosti vody České republiky 2013* [online]. 2014 [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: http://voda.chmi.cz/opzv/bilance/zprava_bilance_13.pdf.
- [20] DOW AGROSCIENCES, s. r. o. Lontrel 300. *Bezpečnostní list* [online]. 2010 [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: http://www.agromanual.cz/download/pdf_bezpecnost/bl_lontrel_300.pdf.
- [21] DOW AGROSCIENCES, s. r. o. Lontrel. *Solutions for the Growing World* [online]. 2013 [cit. 2017-04-07]. Dostupné z: <http://www.sierrapacificturf.com/documents/Lontrel%20Information%20Sheet.pdf>.
- [22] BORŮVKOVÁ, Tereza. *Stanovení polárních pesticidů v odpadních a povrchových vodách* [online]. Brno, 2016. 104 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
- [23] KOCOUREK, František, Vladan FALTA, Jitka STARÁ, Kamil HOLÝ, Tereza HORSKÁ a Radek VÁVRA. *Minimalizace rizik pesticidů v integrované produkci jádovin* [online]. Certifikovaná metodika. Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i., 2013. 76 s. ISBN: 978-80-7427-145-8.
- [24] MIKULICOVÁ, Petra. *Analytické metody pro studium obsahu herbicidů v půdě* [online]. Brno, 2011. 96 s. Diplomová práce. Masarykova univerzita v Brně, Fakulta přírodovědecká. Vedoucí práce doc. RNDr. Zdeněk Šimek, CSc.

- [25] SHERBONDY, John and John MICKLER. What are the Properties of Activated Carbon? [online]: 2015 [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: <http://www.tigg.com/Library/Activated-Carbon-Properties-of-GAC.pdf>.
- [26] UNIPETROL GROUP. *High Conductive Carbon Black CHEZACARB® AC* [online]. [cit. 2017-05-05]. Dostupné z: <http://www.unipetrol.cz/en/OurProducts/PetrochemicalProducts/CarbonBlackCHEZACARB/Pages/default.aspx>.
- [27] KOPECKÝ, Jaroslav. Aktivní uhlí - technologie pro úpravu pitných a bazénových vod. *Vodní hospodářství* [online]. 2003 [cit. 2017-04-19], č. 7, 183-185. Dostupné z: <http://www.jako.cz/VH7-2003-AktivniUhli-valid-030709.pdf>.
- [28] KOPECKÁ, Ivana. *Adsorpce pesticidů na granulovaném aktivním uhlí při úpravě vody* [online]. Kralupy nad Vltavou, 2010. 59 s. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Fakulta přírodovědecká. Vedoucí práce RNDr. Petra Hnatůková, Ph.D.
- [29] SILCARBON, Aktivkohle GmbH. *Aktivní uhlí* [online]. 2010 [cit. 2017-04-19]. Dostupné z: <http://www.silcarbon.cz/index.html>.
- [30] MESTRE, S. Ana, André NABICO, Patrik L. FIGUEIREDO, Moisés L. PINTO, Solodade SANTOS and Isabel FONSECA. Enhanced clofibric acid removal by activated carbons: Water hardness as a key parameter. *Chemical Engineering Journal*. 2016, 286, 538-548. ISSN: 1385-8947.
- [31] WEVODA s. r. o. *Carbon filtr - jak to funguje?* [online]. Ochoz u Brna: 2016 [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: <http://www.wevoda.cz/cz/carbon-gac>.
- [32] MULTIPLY, spol. s. r.o. *Technologické informace - Aktivní uhlí* [online]. Tišnov: 2011 - 2013 [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: <http://www.multiply.cz/technicke-informace/aktivni-uhli/>.
- [33] SORBENTS HÜBNER. *Aktivní uhlí* [online]. [cit. 2017-05-05]. Dostupné z: <http://www.sorbents.cz/aktivni-uhli>.
- [34] ŠUTKA, Michal. *Chemie provozu jaderných elektráren* [online]. Praha, 15 s. Zápočtová práce. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská. [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/9778522-Ceske-vysoke-uceni-technicke-v->

praze-fakulta-jaderna-a-fyzikalne-inzenyrska-chemie-provozu-jadernych-elektren-zapoctova-prace.html.

[35] VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. *Voda v průmyslu, zemědělství a energetice. Chemie a technologie vody* [online]. [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/15837864-Chemie-a-technologie-vody.html>.

[36] ŠTAMBERG, Karel a Rostislav SILBER. *Chemie provozu jaderných elektráren* [online]. ČVUT - katedra jaderné chemie, učební texty - přepracované vydání, 2015, 65 s. [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/1390819-Chemie-provozu-jadernych-elektren.html>.

[37] Product information - Lewatit® MonoPlus M 500 OH. *Lenntech* [online]. 2012 [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: <http://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-MonoPlus-M-500-OH-L.pdf>.

[38] LU, Xian; SHAO, Yisheng; GAO, Naiyun; CHEN, Juxiang; ZHANG, Yansen; WANG, Qiongfang and LU, Yuqi. Adsorption and removal of clofibric acid and diclofenac from water with MIEX resin. *Chemosphere*. 2016, 161, 400 - 411. ISSN: 0045-6535.

[39] PIVOKONSKÝ, Martin, Lenka PIVOKONSKÁ, Petra BUBÁKOVÁ a Václav JANDA. Úprava vody s obsahem huminových látek. *Chemické listy* [online]. 2010, **104**(11) [cit. 2017-04-21]. Dostupné z: http://ww.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_11_1015-1022.pdf. ISSN: 1213-7103.

[40] HANUSEK, Jiří. Iontové kapaliny - nový směr v „zelené“ chemii. *Chemické listy - Bulletin* [online]. 2005, **36**(2) [cit. 2017-04-21]. Dostupné z: <http://chemicke-listy.cz/Bulletin/bulletin362/bulletin362.pdf>. ISSN 1213-7103.

[41] ČUBOVÁ, Kateřina. Iontové kapaliny - Nové trendy v dekontaminaci. *TecniCall* [online]. 2015, **3**/2015 [cit. 2017-04-21]. Dostupné z: http://www.tecnicall.cz/res/pdf/tecnicall/2015_3.pdf. ISSN 1805-1030.

[42] ZADAPLO, Michal, Eva BENICKÁ, Janka MYDLOVÁ, Kateřina VÍTKOVÁ a Ján KRUPČÍK. Využití iontových kapalin pro separaci látek v plynové chromatografii. *Chemické listy* [online]. 2007, **101**(3) [cit. 2017-04-21]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_03_241-245.pdf. ISSN 1213-7103.

- [43] YUAN L. C, Z. Z. XU, M. X. FAN, H. Y. LIU, Y. H. XIE and T. ZHU. Study on characteristics and harm of surfactants. *Journal od Chemical and Pharmaceutical Research* [online]. 2014, **6**(7) [cit. 2017-04-21]. Dostupné z: <http://www.jocpr.com/articles/study-on-characteristics-and-harm-of-surfactants.pdf>. ISSN: 0975-7384.
- [44] TAI TAN HO, Louis a Véronique NARDELLO-RATAJ. Detergents The main surfactants used in detergents and personal care products. *OCL- JOURNAL* [online]. 2001, **8**(2) [cit. 2017-04-24]. Dostupné z: <http://www.ocl-journal.org/articles/ocl/pdf/2001/02/ocl200182p141.pdf>. ISSN: 2257-6614.
- [45] KOREC Anton. Tenzidy. *Pharminfo* [online]. 2016 [cit. 2017-04-24]. Dostupné z: <https://www.pharminfo.cz/technologie/tenzidy>.
- [46] ŠMIDRKAL Jan. Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy* [online]. 1999, **93**(7) [cit. 2017-04-24]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1999_07_421-427.pdf. ISSN: 1213-7103.
- [47] TOMCZAK - WANDZEL, Renata, Alina DERESZEWSKA, Stanislaw CYTAWA and Krystyna MEDRZYCKA. The effect of surfactants on activated sludge process [online]. [cit. 2017-04-24]. Dostupné z: https://www.kth.se/polopoly_fs/1.650932!/JPSU16p73.pdf.
- [48] MARTÍNKOVÁ, Jiřina a kolektiv. Farmakologie pro studenty zdravotnických oborů. 1. vyd. Praha: Grada Publishing a. s., 2007, 380 s. ISBN: 978-80-247-1356-4.
- [49] ZLATOHLÁVEK, Lukáš, Michal VRABLÍK a Richard ČEŠKA. Hypolipidemická terapie v rukou praktického lékaře. *Medicina pro praxi*. [online]. 2011. **8**(7,) s. 316 - 320. [cit. 2017-02-01]. Dostupné z: http://www.medicinapropraxi.cz/artkey/med-2011070003_Hypolipidemicka_terapie_v_rukou_praktickeho_lekare.php. ISSN: 1803-5310.
- [50] LÜLLMANN, Heinz. Klaus MOHR a Lutz HEIN. *Barevný atlas farmakologie*. 4 vyd. Praha: Grada Publishing a. s., 2012. 384 s. ISBN 978-80-247-3908-3.
- [51] LINCOVÁ, Dagmar, Hassan FARGHALI a spol. *Základní a aplikovaná farmakologie*. 2. př. vyd. Praha: Galén, 2007, 672 s. ISBN: 80-7262-168-8.
- [52] OPEKAR, František, Karel ŠTULÍK a Jiří BAREK. *Elektroanalytická chemie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2005, 188 s. ISBN: 80-246-1146-5.

[53] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2. upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda 2003, 132 s. ISBN: 80-86369-07-2.

[54] WEIDLICH, Tomáš and Jana MARTINKOVÁ. Removal of acid dyes from aqueous effluents using ionic liquids. *Vlákna a textil*. 2016, **23**(3). ISSN 1335-0617.

[55] ŠIMEK, Miroslav, Petr MIKULÁŠEK, Petr KALENDA a Tomáš WEIDLICH. Possibilities for removal of chlorinated dye Mordant Blue 9 from model waste water. *Chemical Papers*. 2016 **70**(4), 470-476. ISSN: 1336-9075.

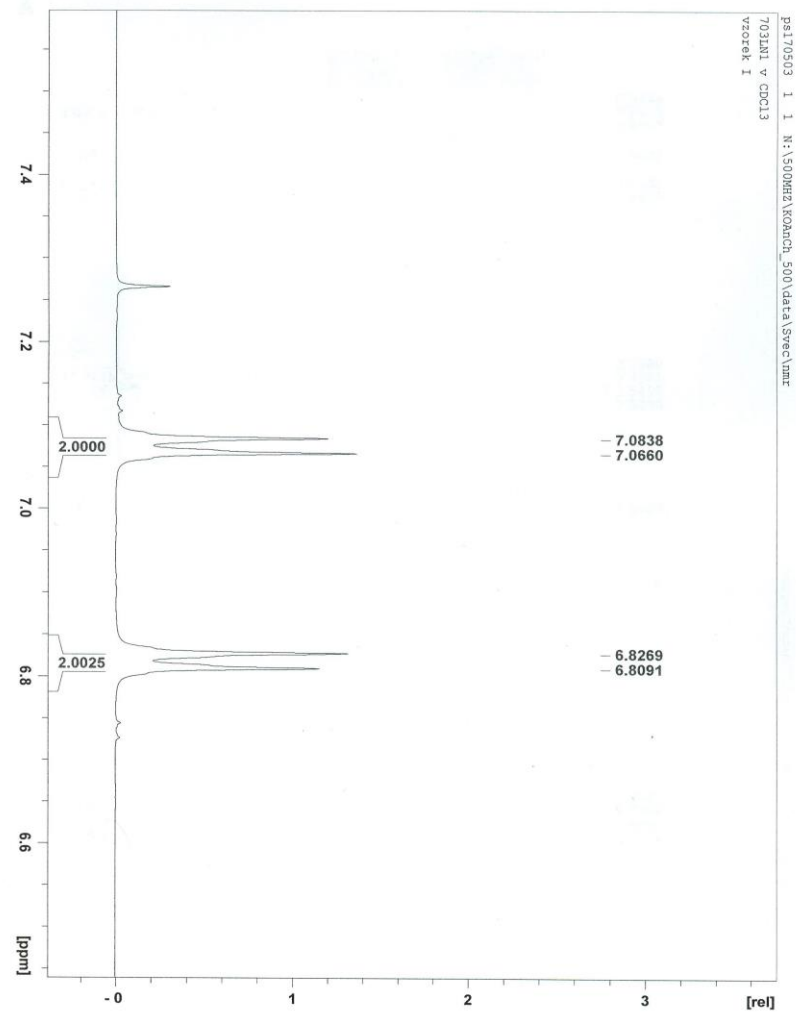
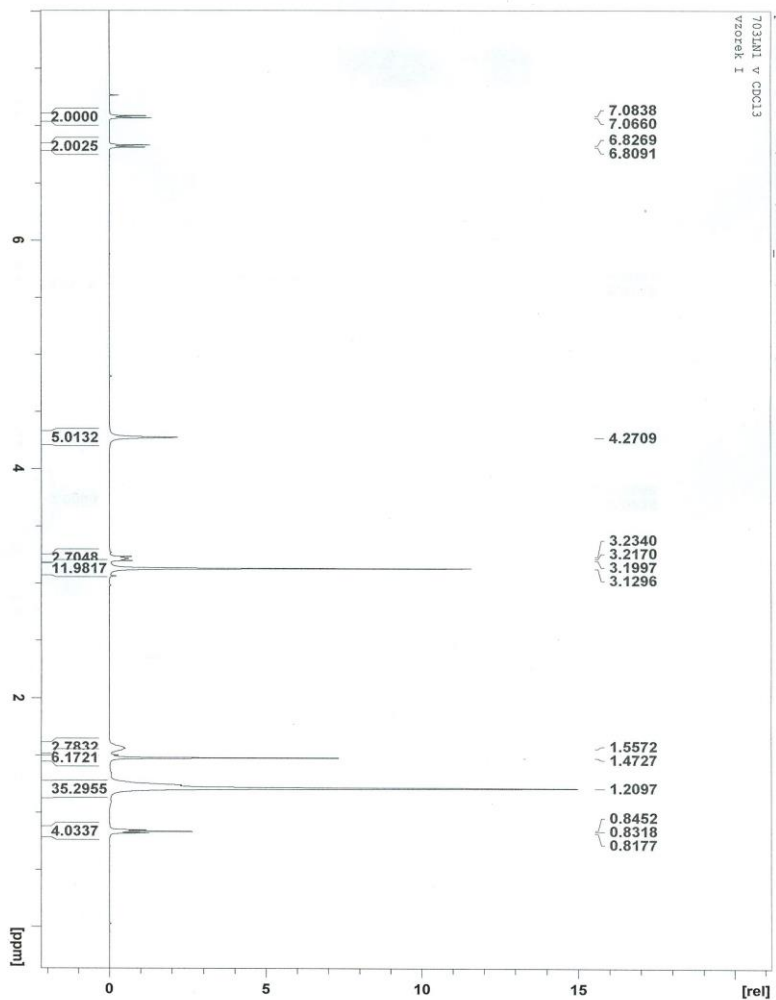
[56] WEIDLICH, Tomáš and Jana MARTINKOVÁ. Application of Tetraphenyl- and Ethyltriphenylphosphonium Salts for Separation of Reactive Dyes from Aqueous Solution. *Separation Science nad Technology*. 2012, **47**(9), 1310-1315. ISSN: 0149-6395.

19 PŘÍLOHY

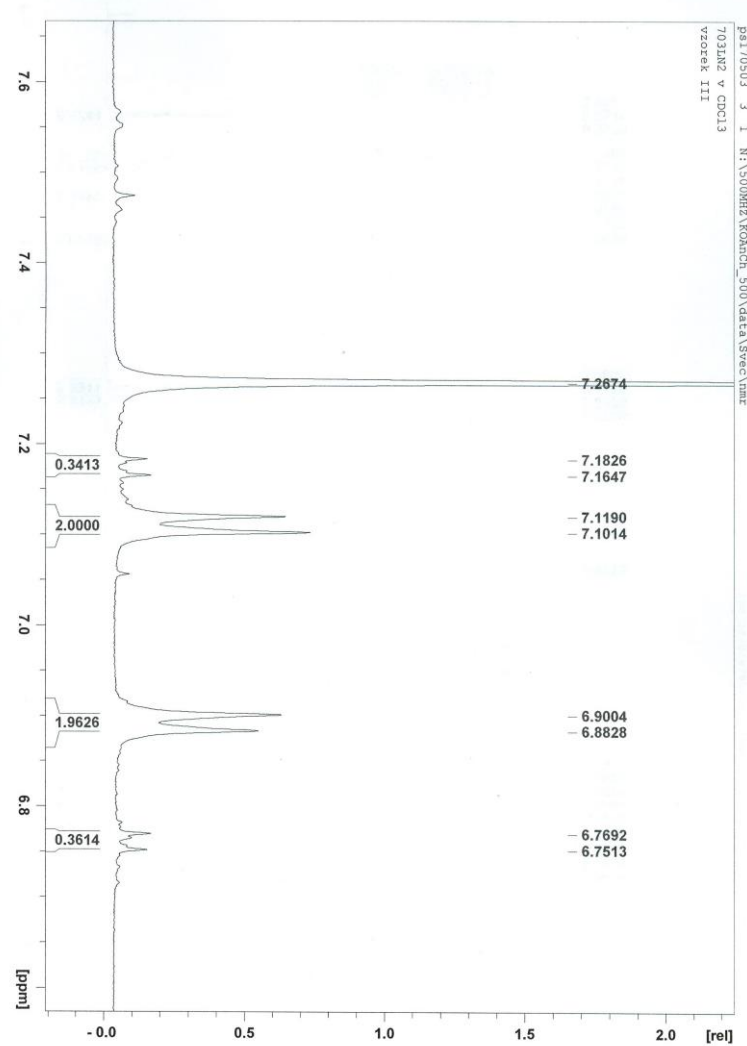
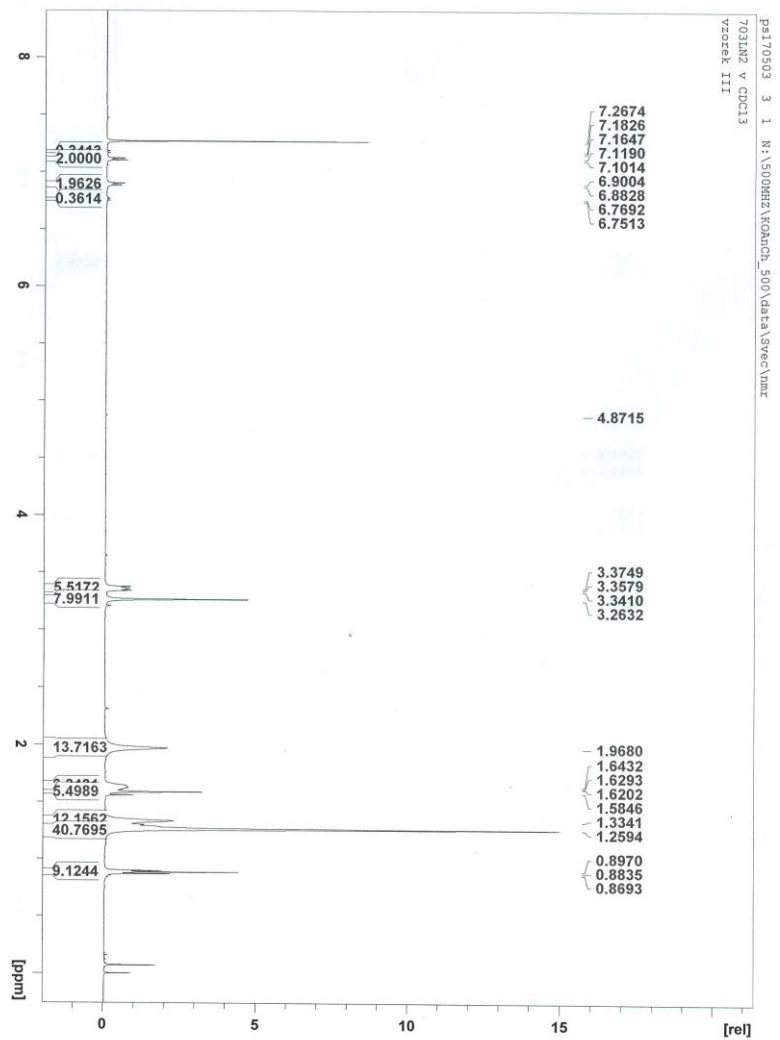
Příloha A <i>NMR spektra vzorků z izolace iontových párů klofibrové kyseliny a Clopyralidu</i>	108
Příloha B <i>Hmotnostní spektra vzorků z izolace iontových párů klofibrové kyseliny a Clopyralidu</i>	115

Příloha A NMR spektra vzorků z izolace iontových párů klofibrové kyseliny a Clopyralidu

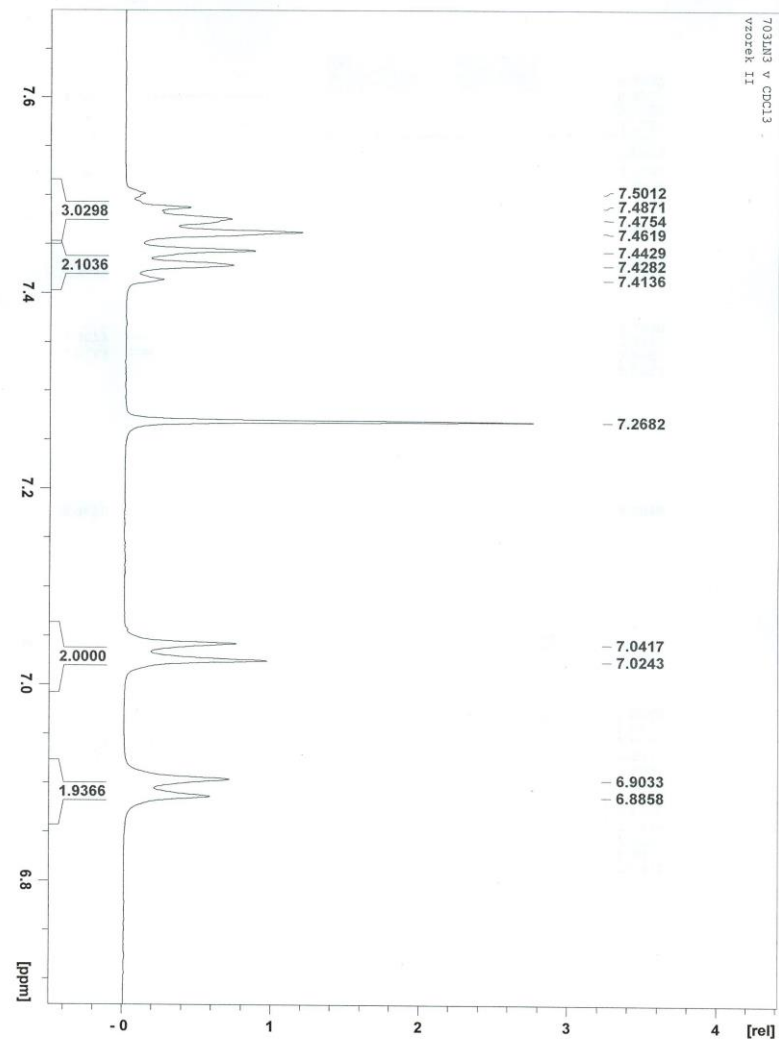
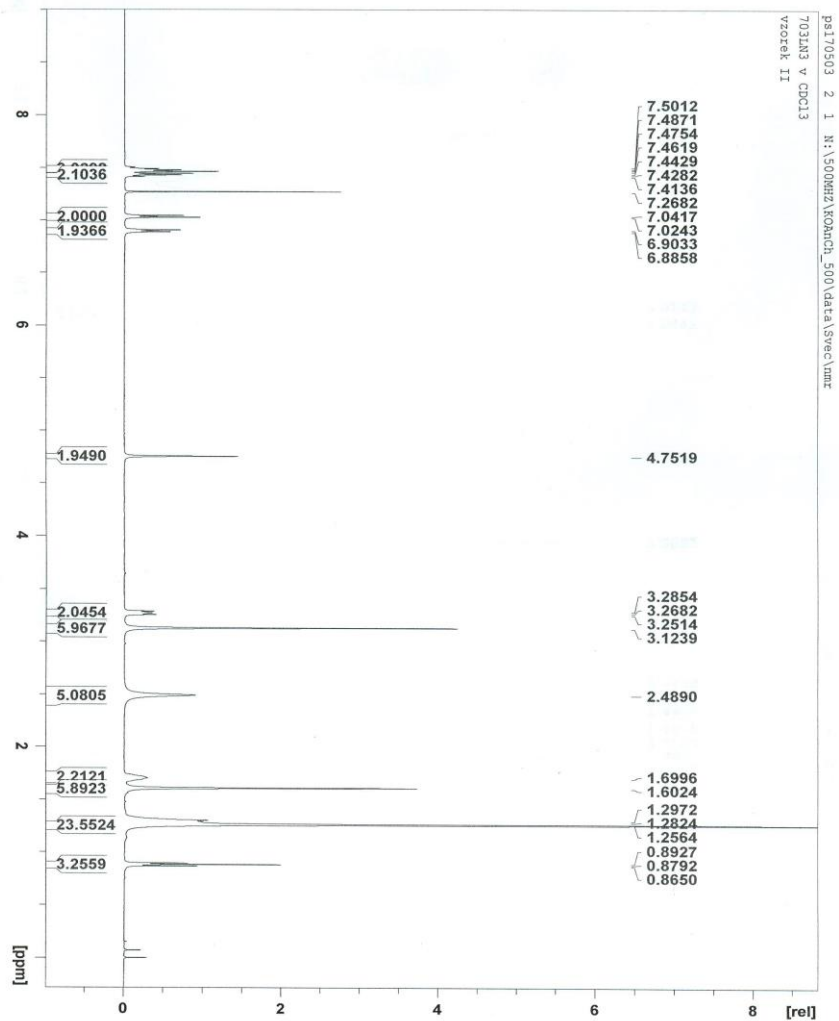
1) vzorek 0703LN(1): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl} + 2 \text{ mM klofibrová kyselina v } 10 \text{ m KOH}$



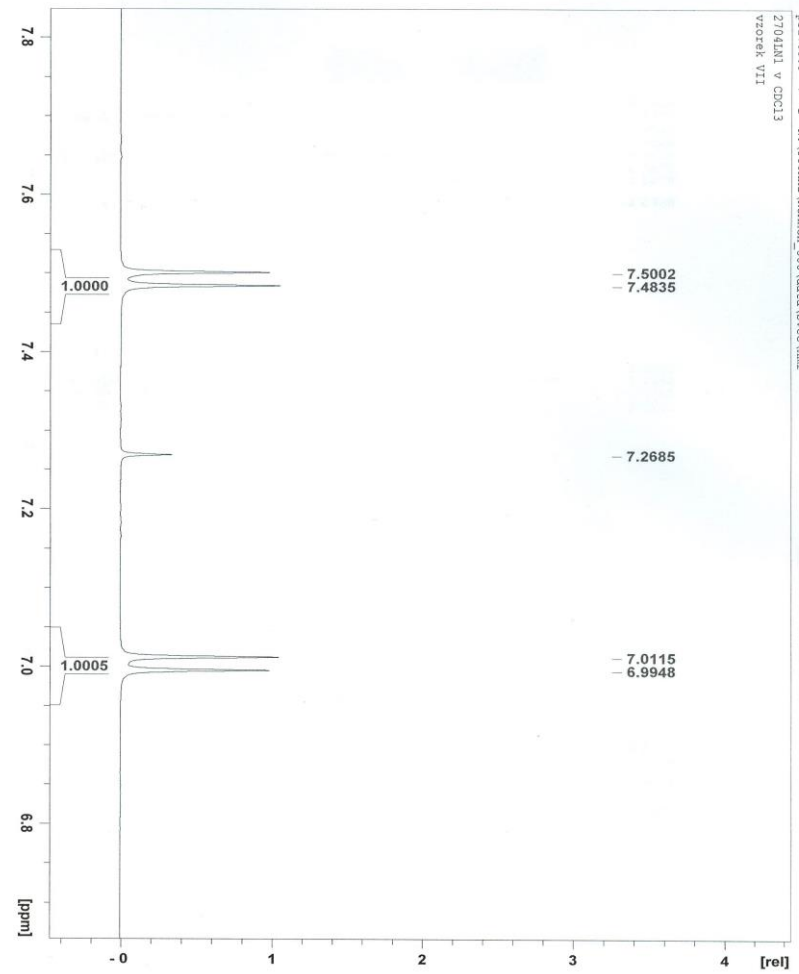
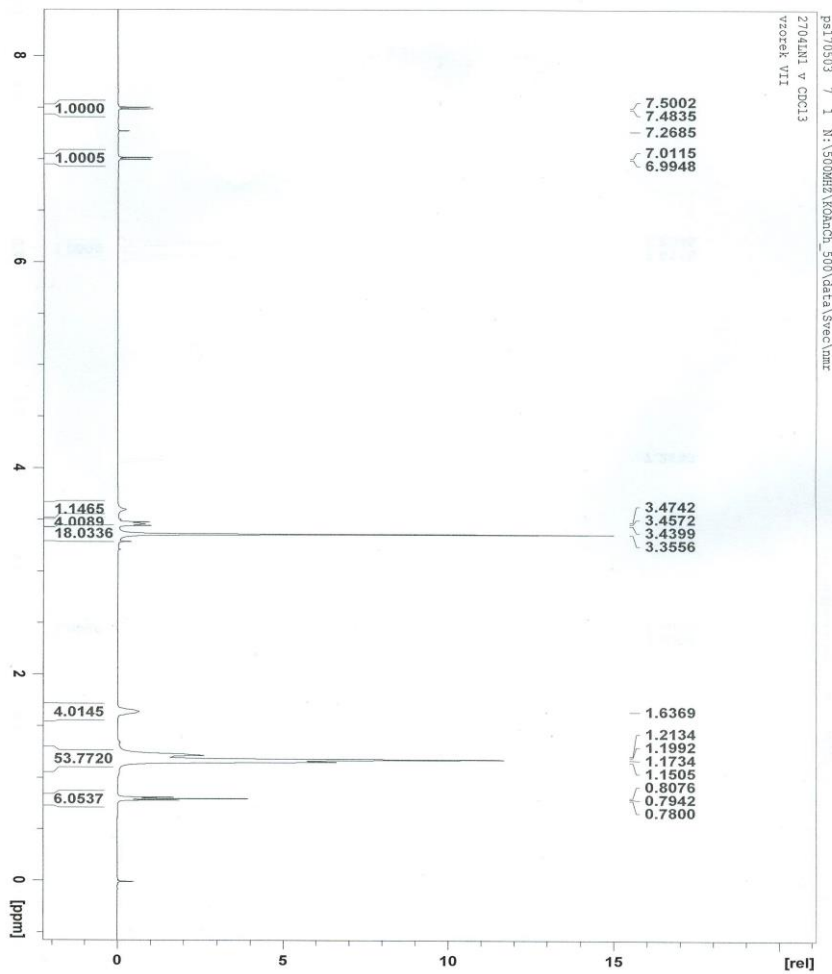
2) vzorek 0703LN(2): $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br} + 2 \text{ mM klofibrová kyselina v } 10 \text{ mM KOH} + \text{H}_2\text{O}$



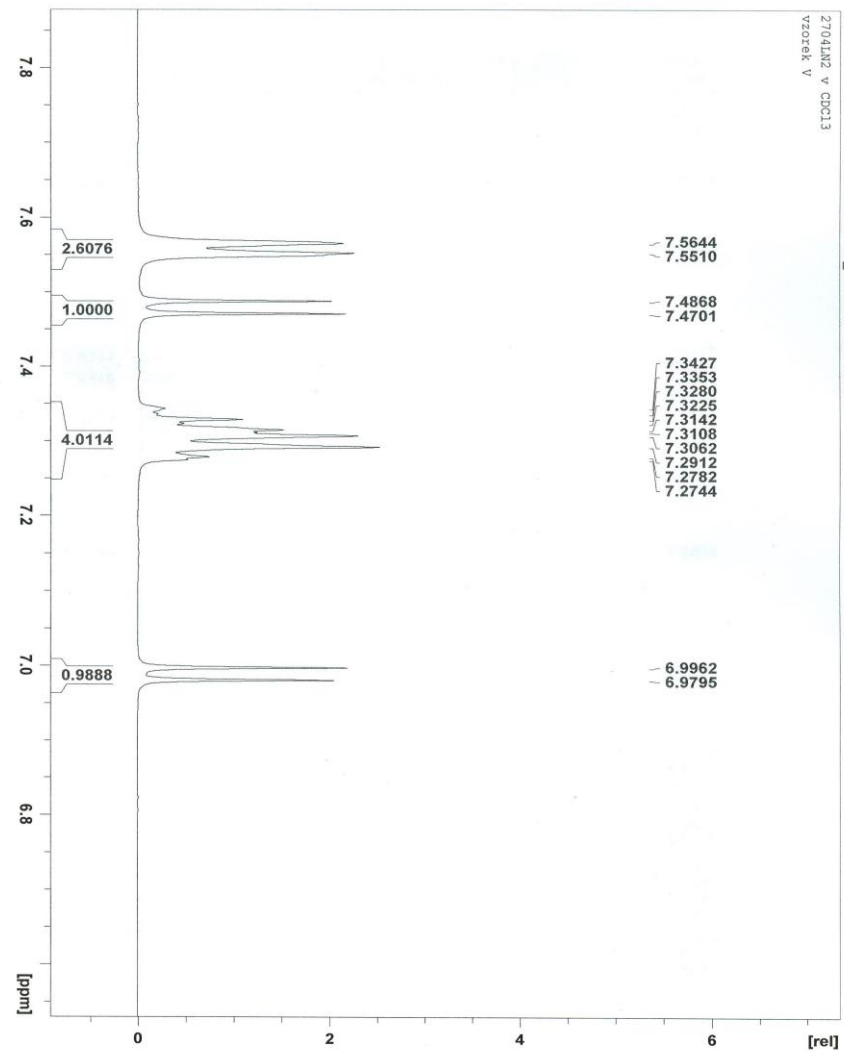
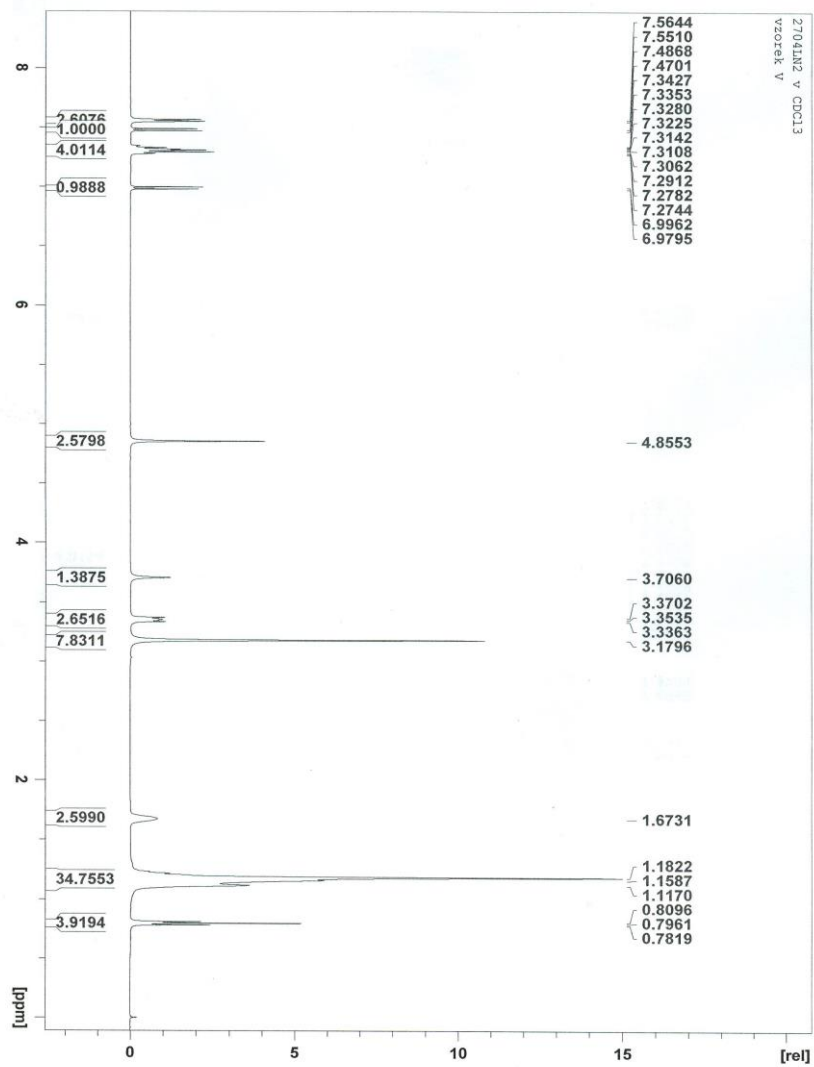
3) vzorek 0703LN(3): $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2(CH_2)_{15}CH_3Cl$ + 2 mM klofibrová kyselina v 10 mM + H_2O



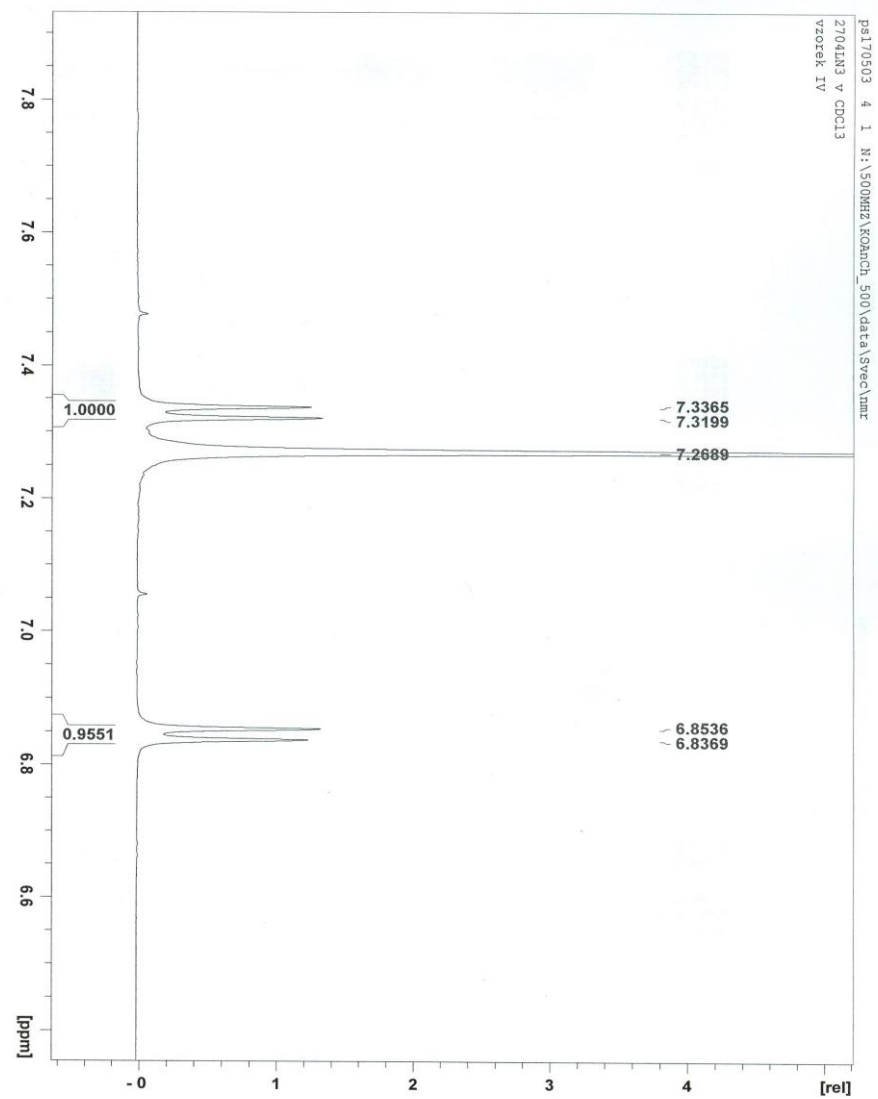
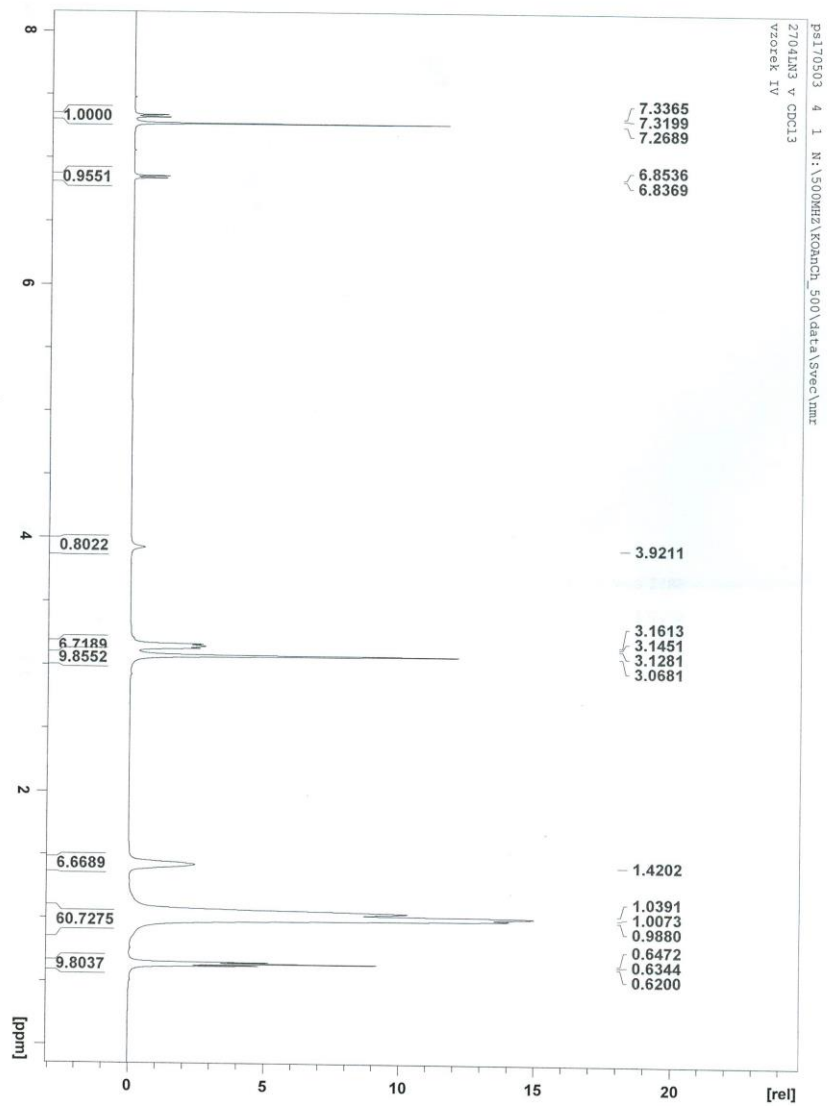
1) vzorek 2704LN(1): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ + 10 mM Clopyralid v 50 mM NaOH



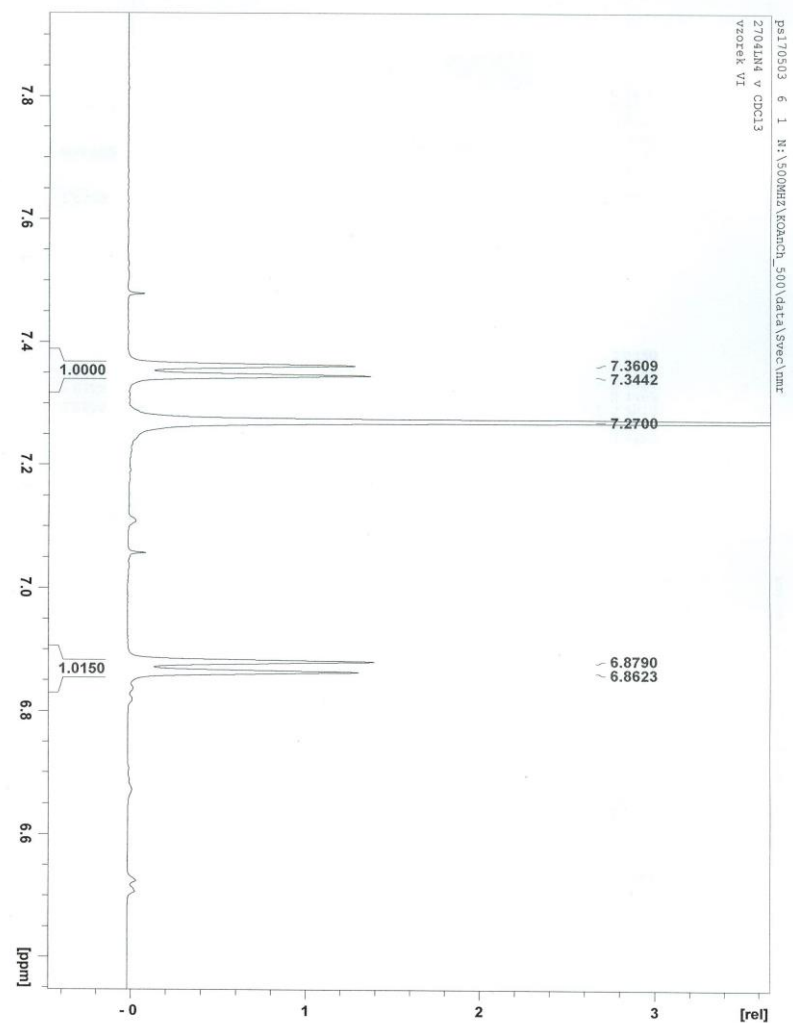
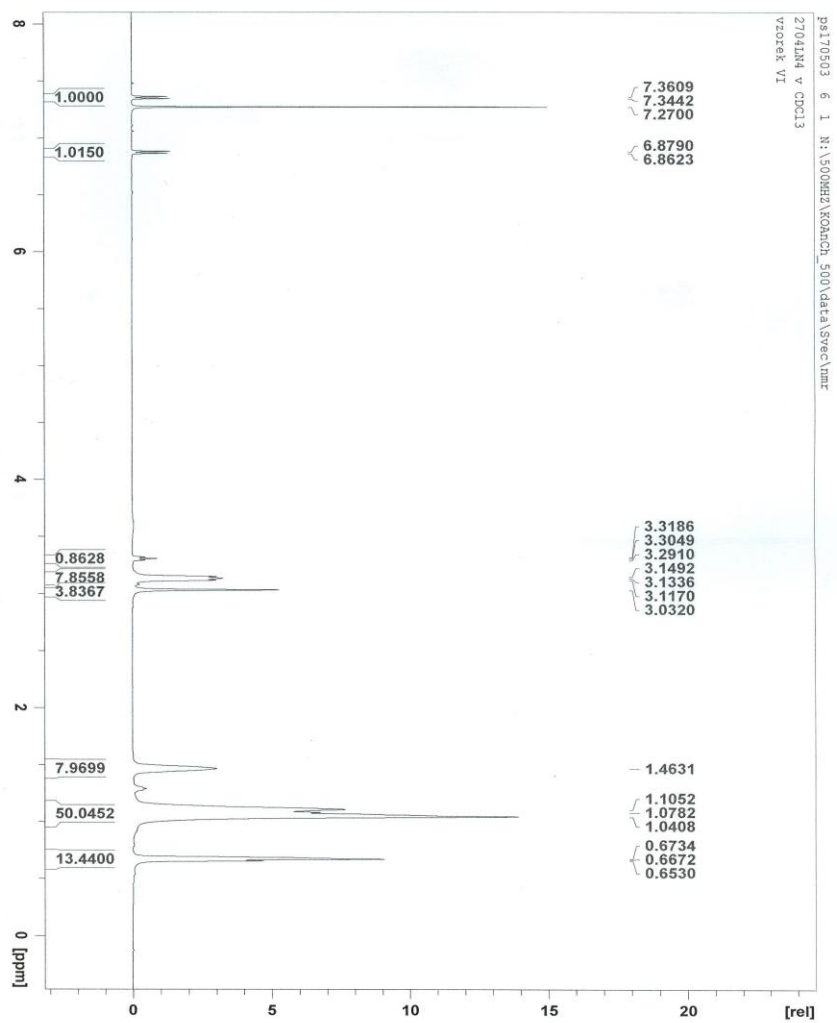
2) vzorek 2704LN(2): C₆H₅CH₂N[(CH₂)₁₇CH₃](CH₃)₂Cl + 10 mM Clopyralid v 50 mM NaOH + H₂O



3) vzorek 2704LN(3): $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ + 10 mM Clopyralid v 50 mM NaOH + CH_3OH

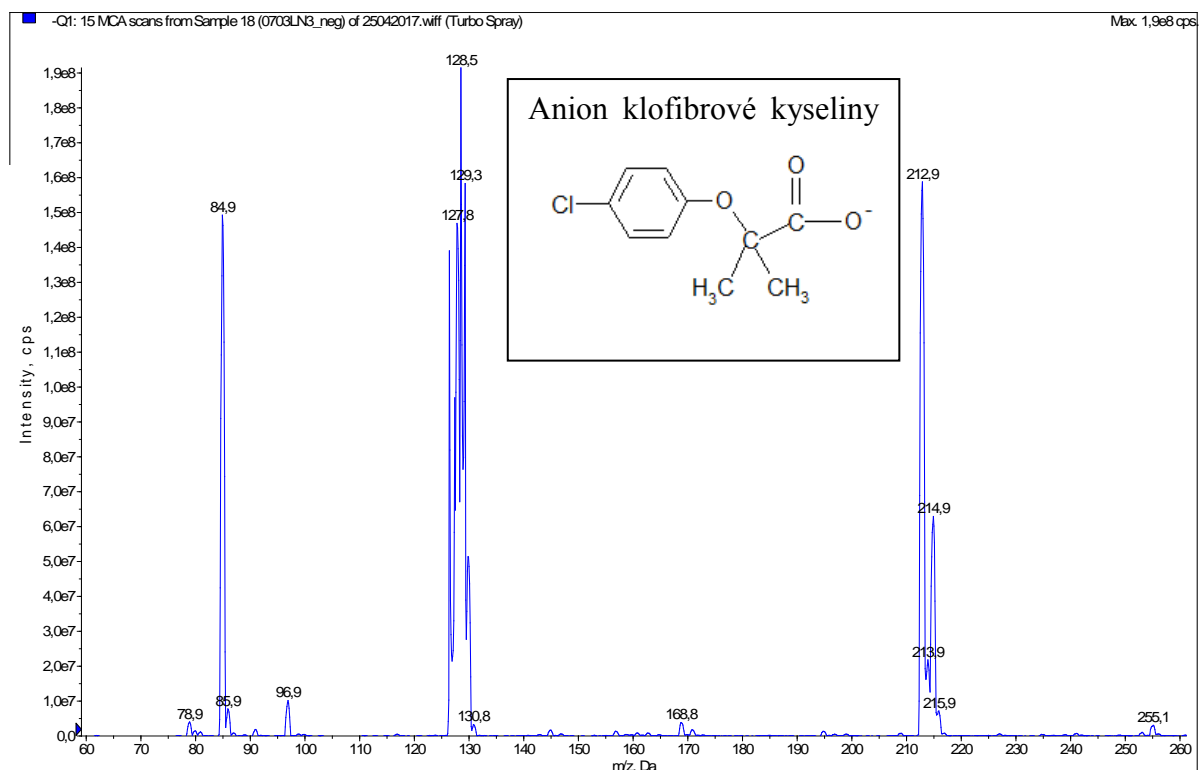


4) vzorek 2704LN(4): Aliquat 336 + 10 mM Clopyralid v 50 mM NaOH + CH₃OH

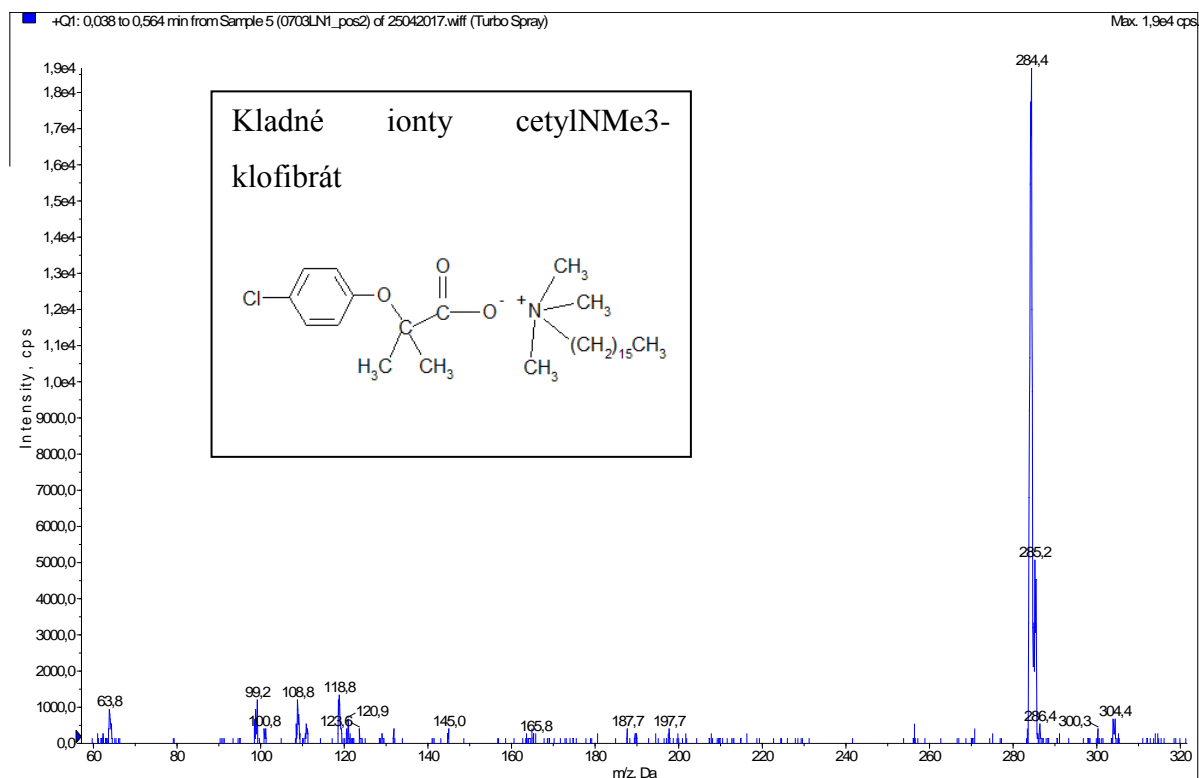


Příloha B Hmotnostní spektra vzorků z izolace iontových párů klofibrové kyseliny a Clopyralidu

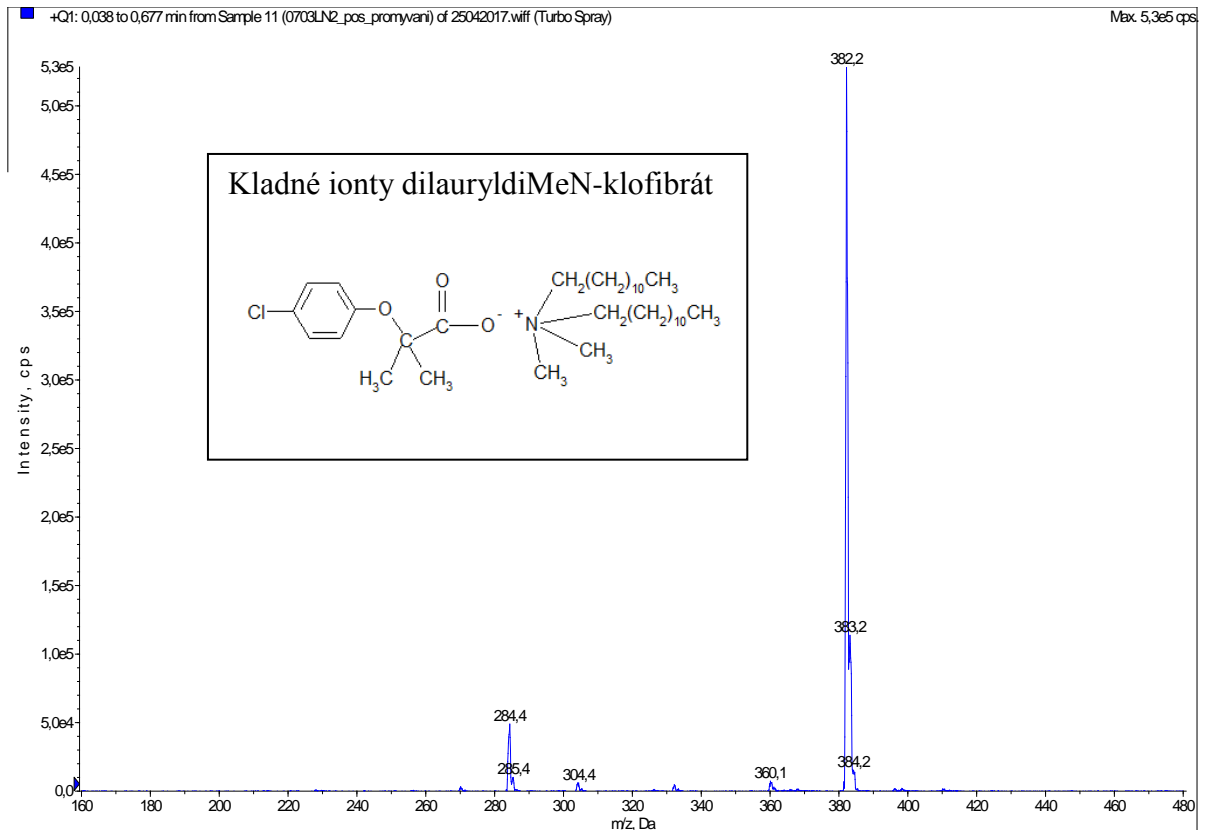
1) Anion klofibrové kyseliny



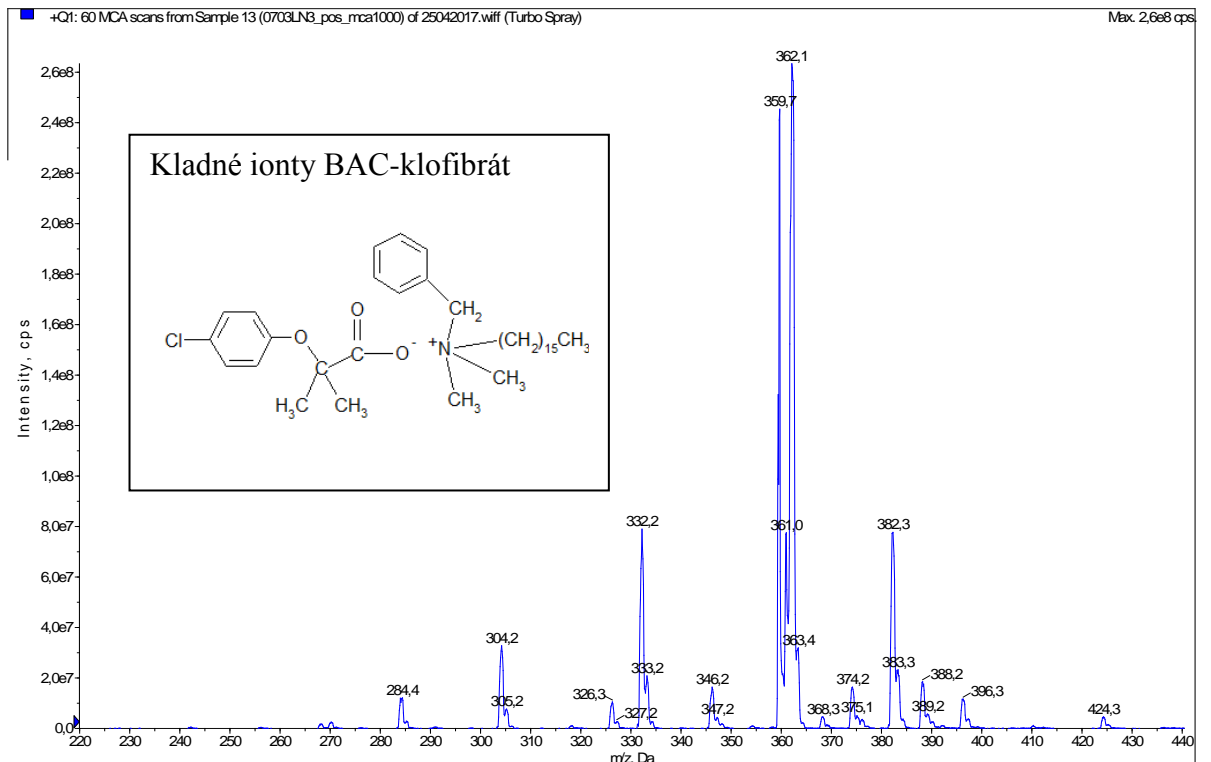
2) vzorek 0703LN(1): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ + 2 mM klofibrová kyselina v 10 mM KOH



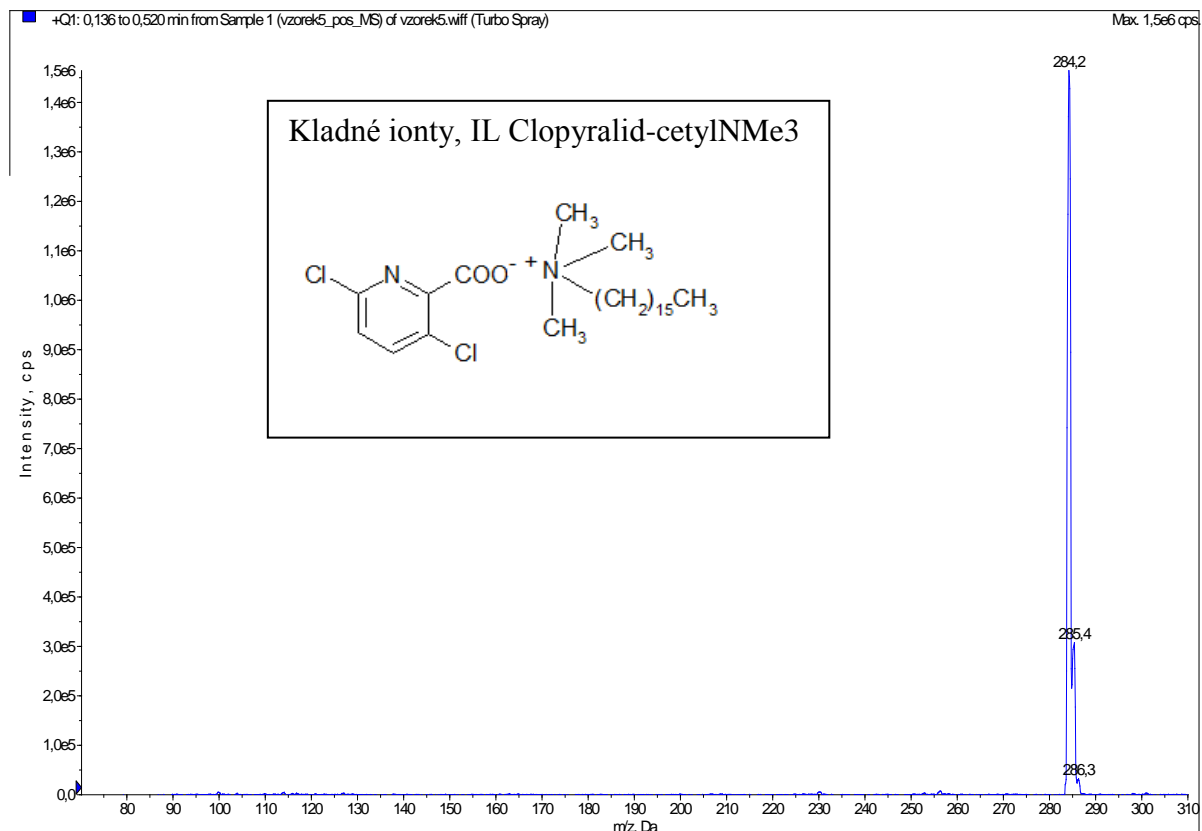
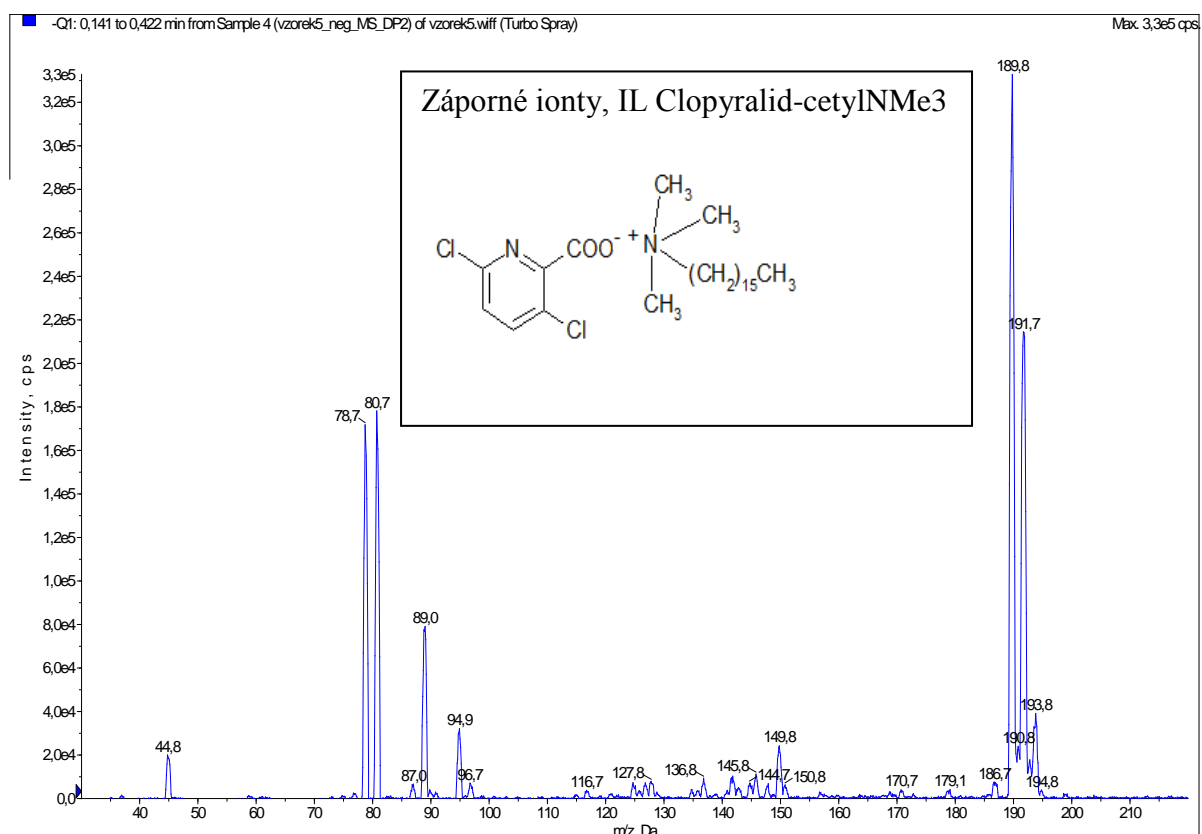
3) vzorek 0703LN(2): $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br} + 2 \text{ mM klofibrová kyselina v } 10 \text{ mM KOH}$



4) vzorek 0703LN(3): $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3\text{Cl} + 2 \text{ mM klofibrová kyselina v } 10 \text{ mM KOH}$



5) vzorek 2803LN(1): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl} + 10 \text{ mM Clopyralid v } 50 \text{ mM NaOH}$



5) vzorek 2803LN(1): C₆H₅CH₂N[CH₂]₁₇CH₃(CH₃)₂Cl + 10 mM Clopyralid v 50 mM NaOH

