

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko technologická

**Extrakce chlorovaných a nitrovaných
aromatických sloučenin z vody magnetickou
tuhou fází**
Diplomová práce

Autor: Bc. Martin Bačák
Vedoucí práce: Doc. Ing. Karel Komárek, CSc.

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra analytické chemie
Akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin BAČÁK**
Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Hodnocení a analýza potravin**

Název tématu: **Extrakce chlorovaných a nitrovaných aromatických sloučenin z vody magnetickou tuhou fází**

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

- 1) Proveďte literární rešerzi o popsáných metodách extrakce organických kontaminantů z vody před jejich stanovením.
- 2) Pro použité magneticky modifikované sorbenty nalezněte optimální podmínky extrakce.
- 3) Za nalezených optimálních podmínek proveďte stanovení studovaných látek v modelových vzorcích vod alespoň na třech odlišných koncentračních úrovních a v reálné vodě.
- 4) Získané výsledky statisticky zpracujte.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

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

Seznam odborné literatury:

Polde pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Karel Komárek, CSc.**

Katedra analytické chemie

Konzultant diplomové práce:

Ing. Michaela Elcnerová

Katedra analytické chemie

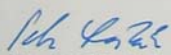
Ostatní konzultanti:

Ing. Petra Knittlová

Katedra analytické chemie

Datum zadání diplomové práce: **23. února 2009**

Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2009**


prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.

děkan

L.S.


prof. Ing. Karel Vytřas, DrSc.

vedoucí katedry

V Pardubicích dne 23. února 2009

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen 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 prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 7. 5. 2009

Bc. Martin Bačák

Dovoluji si poděkovat všem, kteří mi pomohli při tvorbě této diplomové práce. Zejména panu Doc. Ing. Karlu Komárkovi, Csc. za cenné připomínky a rady během vypracování práce. Dále pak Míše a Petře za pomoc a podporu.

Nejvíce však chci poděkovat svým rodičům za umožnění studia a podporu během něj i během celého mého života.

ANOTACE

Práce je zaměřena na extrakci organických kontaminantů ve vodě. K extrakci se používají magneticky modifikované sorbenty. Pro vybrané magnetické sorbenty byly optimalizovány parametry: doba sorpce, doba eluce, objem elučního rozpouštědla a počet elučních kroků.

KLÍČOVÁ SLOVA

magnetická extrakce; organické kontaminanty; plynová chromatografie, analýza vod

TITLE

Extraction of chlorinated and nitrated aromatic compounds from water by magnetic solid phase.

ANNOTATION

The work focuses on the extraction of organic contaminants from water. For the extraction modified magnetic particles was used. The following extraction parameters were optimized: time of sorption, time of elution, volume of elution solvent and number of repeated elutions.

KEYWORDS

magnetic extraction; organic contaminants; gas chromatography; water analyse

Obsah:

1.	<u>MAGNETICKÁ SEPARACE</u>	9
1.1	MAGNETISMUS V HMOTNÉM POLI	10
1.2	METODY PŘÍPRAVY MAGNETICKÝCH ČÁSTIC	12
1.2.1	Povrchovou modifikací magnetického materiálu	12
1.2.2	Zabudování do struktury polymeru	13
1.2.3	Zabudování do struktury anorganického	14
1.2.4	Spolusrážecí metoda	14
1.2.5	Teplotní rozklad organokovových prekursorů	15
1.3	MAGNETICKÉ SEPARÁTORY	17
1.4	VYUŽITÍ MAGNETICKÉ SEPARACE	18
2.	<u>EXTRAKČNÍ METODY</u>	23
2.1	EXTRAKCE KAPALINA-KAPALINA	23
2.2	EXTRAKCE TUHÉ LÁTKY KAPALINOU	25
2.3	EXTRAKCE TUHOU FÁZÍ	25
2.4	EXTRAKCE NADKRITICKOU TEKUTINOU	25
2.5	MIKROEXTRAKCE NA TUHOU FÁZI	26
2.6	EXTRAKCE PODPOROVANÁ MIKROVLNNÝM OHŘEVEM (MAE) A ULTRAZVUKOVÁ EXTRAKCE (USE)	27
2.7	MATRIX SOLID PHASE DISPERSION (MSPD)	28
2.8	HEADSPACE ANALÝZA (HS)	28
2.8.1	Statická headspace analýza	28
2.8.2	Dynamická headspace analýza	29
3.	<u>STANOVENÍ HALOGENOVANÝCH POLUTANTŮ VE VODĚ</u>	30
3.1	HALOGENOVANÉ SLOUČENINY	31
3.1.1	Pesticidy	31
3.1.2	Polychlorované bifenyly	33
3.1.3	Dioxiny	35
3.1.4	Chlorované aromatické látky	36
3.1.5	Substituované chlorované aromáty	38
3.2	NITROVANÉ AROMATICKÉ SLOUČENINY	41
3.2.1	Stanovení nitrovaných aromatických látek	42
4.	<u>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</u>	44
4.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	44
4.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJE	45
4.3	EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY CHROMATOGRAFICKÉ ANALÝZY GC/FID	45
4.4	PRACOVNÍ POSTUP	46
4.4.1	Základní princip	46
4.4.2	Příprava modelových vodných roztoků	46

4.4.3	Příprava suspenze sorbentu.....	47
4.4.4	Hledání optimálních podmínek pro extrakci magnetickou tuhou fází....	47
5.	<u>VÝSLEDKY A DISKUSE</u>	48
5.1	EXTRAKCE MODELOVÉ SMĚSI OBSAHUJÍCÍ P-NITROTOLUEN, 1,3-DINITROBENZEN A 2,3-DIMETHYLNITROBENZEN	48
5.1.1	Extrakce pomocí magneticky modifikovaného sorbentu HS1	48
5.1.2	Extrakce pomocí magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon	54
5.2	EXTRAKCE P-DICHLORBENZENU, P-DIBROMBENZENU A 2,4-DICHLORANILINU Z VODNÉ MODELOVÉ SMĚSI.....	60
5.2.1	Extrakce pomocí magneticky modifikovaného sorbentu HS1	60
5.2.2	Extrakce pomocí magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon	66
6.	<u>ZÁVĚR.....</u>	72
	Literatura:.....	74
	Seznam zkratk:.....	79
	Seznam tabulek	81
	Seznam grafů	83
	Seznam obrázků a schémat	85
	Seznam příloh	86

1. Magnetická separace

Analýza biologicky aktivních látek nebo xenobiotik často vyžaduje zakoncentrování analytu z velkých objemů roztoků nebo suspenzí. Tento proces je spojen s částečným čištěním analytu. Příprava vzorku je obvykle nejdélnější krok chemické analýzy, když průměrně zabírá 61 % celkového času potřebného k provedení analytického úkolu.¹ Příprava vzorku je také často zdrojem nepřesností a nesprávností celkové analýzy.²

V současnosti je značná pozornost věnována extrakci tuhou fází (solid-phase extraction, SPE), jakožto způsobu izolace a zakoncentrování požadované složky z matrice vzorku. SPE nabízí výhodnou alternativu ke konvenčním metodám přípravy vzorku, jako je například extrakce kapalina-kapalina (liquid-liquid extraction, LLE).³

Pokud není pro separaci a zakoncentrování vhodné použití SPE ani LLE, je v některých případech možné použít extrakci magnetickou tuhou fází (magnetic solid-phase extraction, MSPE). MSPE lze dělit na pozitivní a negativní. Princip pozitivní MSPE je založen na použití magnetických, nebo zmagnetizovatelných adsorbentů. Tyto adsorbenty se přidávají do roztoku obsahujícího analyzovanou složku, analyt se na něj adsorbuje a poté se z roztoku oddělí pomocí magnetického separátoru. Analyt se následně z adsorbentu eluuje a analyzuje. U negativní MSPE se ze systému odstraňují některé nežádoucí složky a dochází k obohacování sledovaných komponent.

Pro magnetickou separaci není potřeba složité vybavení. Základem jsou především magnetický separátor a vhodný magnetický sorbent nebo nosič s imobilizovanými afinitními ligandy.

V posledních letech získaly magnetické separace značnou pozornost. Jejich hlavní výhody jsou zřejmé. Metoda je rychlá, snadno automatizovatelná, přizpůsobitelná a vyhovuje environmentálním požadavkům. Jedná se o perspektivní a stále se rozvíjející metodu.

1.1 Magnetismus v hmotném poli

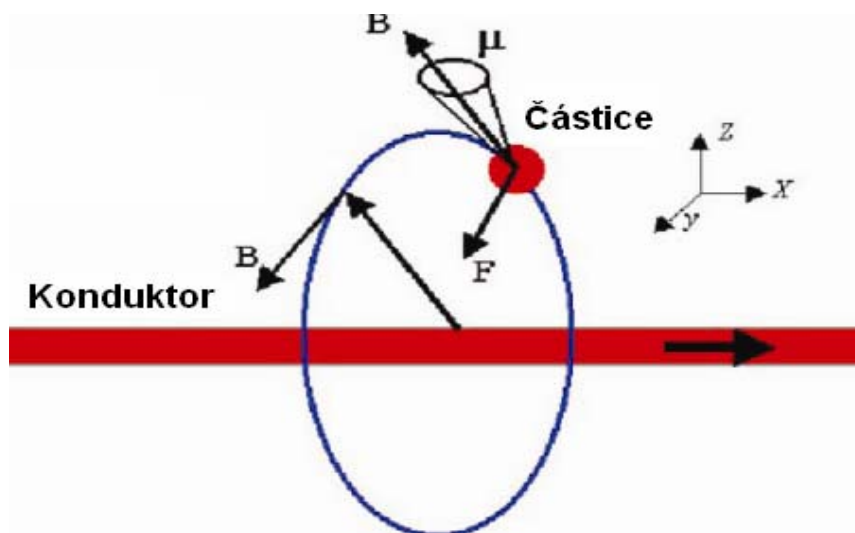
Hmotné prostředí, které je schopné ovlivnit okolní magnetické pole, se nazývá magnetikum a jako magnetikum se dá označit prakticky každá látka. Magnetika se rozdělují podle toho, jak pole ovlivňují, na látky feromagnetické, paramagnetické a diamagnetické.⁴

Vložíme-li magnetikum do vnějšího magnetického pole, dojde k jevu, jenž se nazývá magnetizací dané látky. Látka při něm získává určitý celkový magnetický moment, jenž je roven vektorovému součtu magnetických momentů všech atomů příslušného magnetika. Tento fyzikální jev charakterizuje vektorová fyzikální veličina (jejíž název je naprosto stejný) magnetizace M .⁴

Obecně jí lze definovat vztahem:

$$M = \frac{dm_c}{dV},$$

kde dm_c je celkový magnetický moment daný vektorovým součtem momentů atomů magnetika v objemu dV dané látky. Magnetizace M tak vlastně vyjadřuje vektorový součet dipólových momentů vztažený právě na jednotku objemu dielektrika.⁵



Obr. 1: Schéma interakce magnetické částice s magnetickým momentem μ v magnetickém poli B

Pro popis chování magnetik byly popsány dvě veličiny. První se nazývá magnetická susceptibilita. Jedná se o bezrozměrnou skalární veličinu, popisující vztah mezi vektorem magnetizace a intenzitou magnetického pole a je definována jednoduchým vztahem:

$$\chi_m = \frac{M}{H},$$

kde M je magnetizace a H intenzita magnetického pole.

Druhou významnou veličinou je relativní permeabilita daného prostředí, daná vztahem

$$\mu_r = \frac{B}{B_0},$$

kde B je magnetická indukce v daném prostředí a B_0 magnetická indukce ve vakuu.

Tento vztah tak udává, kolikrát je magnetická indukce v magnetiku větší, resp. menší, vůči velikosti tohoto vektoru ve vakuu.

Pomocí magnetické susceptibility χ_m a relativní permeability μ_r magnetika rozdělujeme na:

$\chi_m < 0,$	$\mu_r < 1$	pro diamagnetika
$\chi_m > 0,$	$\mu_r > 1$	pro paramagnetika
$\chi_m \gg 0,$	$\mu_r \gg 1$	pro feromagnetika

Mezi látky feromagnetické patří Fe, Ni, Co, Gd, mnohé jejich slitiny a některé oxidy Fe a Ni. Jako paramagnetické označujeme hlavně prvky, které nemají vykompenzovaný moment na vnitřních elektronových vrstvách a organické molekuly s nenavázaným valenčním elektronem (volné radikály, Na, K, ...). Diamagnetické jsou látky složené z atomů, které bez přítomnosti vnějšího magnetického pole mají vzájemně vykompenzované všechny magnetické momenty, takže celkový magnetický moment je roven nule.⁴

1.2 Metody přípravy magnetických částic⁶



Obr. 2: Magnetické mikročástice přitahované magnetem⁷

Pro přípravu magnetických nosičů a sorbentů se nejčastěji používají práškové oxidy železa magnetit (oxid železnatoželezitý, Fe_3O_4) a maghemit (gama-oxid železitý, Fe_2O_3), dále oxid chromičitý, nikl, ferity a práškové železo. Použitelné jsou i tzv. magnetické kapaliny (ferrofluids, magnetic fluids), což jsou suspenze velmi jemných magnetických částic v nemagnetické nosné kapalině. Obecné možnosti přípravy magnetických nosičů a sorbentů jsou následující:

1.2.1 Povrchovou modifikací magnetického materiálu

Magnetovec, nebo jiný magnetický materiál se povrchově modifikuje, nejčastěji silylací, kdy se silylačním činidlem nanese potřebná funkční skupina na povrch magnetického materiálu. Silylace se provádí třemi způsoby:

1) První možností je silylace v organickém rozpouštědle, kdy se magnetický materiál vloží do roztoku silylačního činidla rozpuštěného v toluenu. Po dobu 12-24 hod. se suspenze zahřívá pod zpětným chladičem, následně se magnetický materiál promyje acetonem a toluenem.

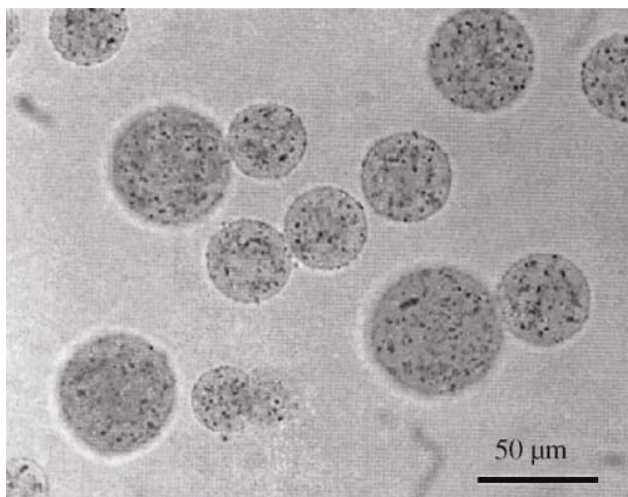
2) Při druhém, odpařovacím, postupu se v roztoku silylačního činidla v acetonu suspenduje magnetický materiál a rozpouštědlo se následně odstraní na vakuové rotační odparce. Magnetický materiál je po promytí acetonem připraven k použití.

3) Třetím postupem je silylace ve vodném prostředí, prováděná ve vodném roztoku silylačního činidla o pH upraveném na hodnotu 4,0. Suspenze se zahřívá po dobu 3-4 hod. při teplotě 75°C . Po promytí vodou jsou magnetické částice připraveny k použití.

1.2.2 Zabudování do struktury polymeru

Do struktury polymeru, nebo biopolymeru je možné zabudovat jemné magnetické částice, nebo se polymerní řetězce imobilizují na povrch magnetických částic. Jinou možností je zabudování polymerních řetězců do struktury magnetických oxidů železa v průběhu precipitace železitých a železnatých iontů v alkalickém prostředí.

W. Zhang a kol.⁸ tímto principem připravovali magnetické nanočástice. Vodný roztok chloridu železnatého a chloridu železitého (mol. poměr 1:2) a roztok směsi 25%ního hydroxidu amonného a karboxymethyl chytosanu (CMCH) o koncentraci 0,04 g.ml⁻¹ amoniaku, byly předloženy do dvou oddělených Erlenmeyerových baněk. Oba reaktanty byly pumpovány do reakčního mixéru, kde míchání usnadňuje nukleaci a růst nanočástic. Po krátké chvíli byl roztok rozstříknut do reakční nádoby. Roztok nanočástic byl zahříván na 90°C za stálého míchání při 1200 otáčkách po dobu 10 min. a při 625 otáčkách po 30-120 min. Magnetické nanočástice byly z roztoku magneticky odseparovány, 30 min. ultrazvukovány a centrifugovány při 2000 otáčkách po dobu 1 hod. Po vysušení ve vakuu 24 hod. při 90°C byly skladovány v lednici při 4°C.



Obr. 3: Mikroskopický obraz alginátových mikročástic⁹

Dalším příkladem použití je příprava magnetických alginátových mikročástic⁹ Algináty (polysacharid složený z kyselin manurátové a guluronátové) jsou přírodně se vyskytující biopolymery mající využití v biologických vědách a biotechnologiích. Ve spojení s feromagnetickými tělesy reprezentují velmi slibné materiály pro různé aplikace. Algináty také vykazují nečekanou afinitu vůči α -amyláze.

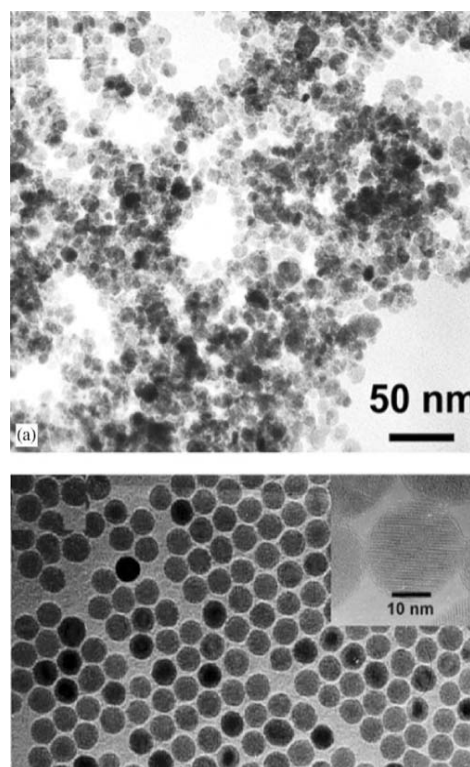
Alginátové mikročástice se připravují takto: 2 ml 2 %ního roztoku alginátu sodného byly přidány do zkumavky s 60 mg dodecylsulfátu sodného (SDS). Po důkladném promíchání a rozpuštění SDS bylo k roztoku přidáno 600 μ l ferrofluidu stabilizovaného citrátem a obsah byl znovu důkladně promíchán. Poté bylo přidáno 8 ml nasyceného vodného roztoku 1-pentanolu a celý obsah byl promíchán na vortexovém míchadle při maximální rychlosti po dobu asi 5 min. Poté byl obsah zkumavky přelit do další vortexované zkumavky obsahující 10 ml 5 %ního roztoku chloridu vápenatého a v míchání se pokračovalo další 2 min. Roztok byl ponechán v klidu po dobu 15 min., částice byly odseparovány pomocí vhodného magnetického separátoru a opakovaně promývány 5 %ním roztokem chloridu vápenatého, dokud se odplavoval 1-pentanol. Částice byly skladovány v 5 %ním chloridu vápenatém při 4°C. Tyto alginátové mikročástice se ukázaly jako výhodnější pro čištění α -amylázy, než dříve používané makročástice. Také je slibné jejich využití jako víceúčelového media pro množství enzymů s biochemickým a biotechnologickým významem.

1.2.3 Zabudování do struktury anorganického materiálu

Magnetické částice je také možné zabudovat přímo do anorganických materiálů, jako je například silikagel, nebo porézní sklo.

1.2.4 Spolusrážecí metoda

Existují dvě hlavní koprecipitační metody syntézy kulovitých nanometrických částic magnetitu v roztoku. Při prvním způsobu se suspenze hydroxidu železnatého částečně oxiduje oxidačním činidlem. V závislosti na oxidačním činidle získáme částice různých velikostí a použití. Druhou metodou je zrání stechiometrické směsi hydroxidu železnatého a železitého ve vodném prostředí, kdy získáme magnetitové, nebo maghemitové kulovité částice stejných velikostí.¹⁰



Obr. 4: Mikrostruktury částic připravených koprecipitací (a) a teplotním rozkladem prekursorů (b)^{10,11}

1.2.5 Teplotní rozklad organokovových prekursorů

Dalším postupem je prudký nástřik reagentů, nejčastěji organokovových sloučenin, na roztoky koprecipitačních činidel. Oproti spolusrážecí metodě se výrazně zlepšila kontrola velikosti jednotlivých výsledných částic.¹⁰

Nekonvenční metodou získávání magnetických částic je využití magnetotaktických bakterií objevených roku 1975 Blakemorem¹¹. Magnetotaktické bakterie tvoří skupina Gram-negativních prokaryotních, morfologicky rozličných, bakterií, schopných tvořit jemné intracelulární částice skládající se z magnetitu, nebo greigitu (Fe_3S_4). Magnetické nanokrystaly jsou pokryté fosfolipidovou membránovou vakuolou a tvoří tzv. magnetosomy. Bakteriální magnetické nanočástice získané po porušení buněčné stěny a následném magnetickém oddělení lze použít při různých bioaplikacích. Částice jsou biokompatibilní, stabilní a mohou se snadno modifikovat.¹⁰

Příklady příprav magnetických částic v praxi jsou uvedeny níže

Příprava modrého magnetitu:

Oxidy železa (II,III) (10g) byly suspendovány v 5 %ní kyselině dusičné a zahřívány v uzavřené nádobě při 100°C po dobu 60 min. Po důkladném omytí destilovanou vodou bylo přidáno 40 ml 10 %ního vodného roztoku 3-aminopropyltriethoxysilanu (pH 4,0; regulovaný pomocí HCl) do usazeného magnetitu. Suspenze byla míchána ve vodní lázni při 80°C po dobu 4 hod. Poté byl silylovaný magnetit důkladně promyt vodou, suspendován ve 200 ml vody a smíchán s 4 g tyrkysového Ostazinu V-G (C.I. Reaktive Blue 21) a 12 g chloridu sodného. Suspenze byla zahřáta na 70°C a po 15 min. bylo přidáno 10 g bezvodého uhličitanu sodného. Směs byla míchána 4 hod. při 70°C a poté ponechána bez míchání několik hodin při teplotě laboratoře. Částice modrého magnetitu byly důkladně promyty vodou a zbývající volné barvivo bylo odstraněno extrakcí methanolem v Soxhletově extraktoru. Extrahované částice poté byly opakovaně promývány směsí methanol-konc. NH_4OH (50/1; v/v) a dimethyl sulfoxidem dokud neodtéká pouze slabě modrý roztok. Promyté částice modrého magnetitu byly skladovány ve vodě při 4°C.⁶

Příprava magnetického uhlí:

Heptahydrát sulfátu železa (II) (10 mmol; 2.78 g) byl rozpuštěn ve 100 ml vody a ke směsi bylo přidáno 0,5 g jemně mletého aktivního uhlí. Suspenze byla míchána na míchačce a po kapkách po dobu 5 min. bylo přidáno 10 ml 10 %ního hydroxidu sodného k vysrážení hydratovaných oxidů železa. Poté byla suspenze promíchána a zahřívána při 100°C po dobu 1 hod. Po ochlazení byl výsledný magnetický adsorbent opakovaně promýván vodou a skladován ve vodní suspenzi při 4°C.⁶

Příprava spolusrážecí metodou:

Do roztoku 0,25 mol.l⁻¹ chloridu železnatého a 0,5 mol.l⁻¹ chloridu železitého byl přidáván NaOH (mol.l⁻¹) dokud nebylo dosaženo pH 11 při pokojové teplotě. Usazenina byla opakovaně promyta destilovanou vodou a následně byly částice alespoň třikrát magneticky separovány a znovu rozptýleny ve vodném roztoku, dokud nebylo dosaženo pH 7. Poté byl povrch těchto částic pokryt vrstvou (3-aminopropyl)triethoxysilanu silylační reakcí, aby byly získány modifikované magnetické částice. Proces se skládal z zahřátí suspenze magnetitu s glycerolem a 40 ml 10 %ního vodného roztoku (3-aminopropyl)triethoxysilanu (pH 4; upraveno ledovou k. octovou) na vodní lázni po dobu 3 hod. Po silylaci byly částice důkladně promyty destilovanou vodou, vysušeny a byl získán jemný prášek.⁷

Syntéza magnetických nanočástic:

Roztok hexahydrátu chloridu železitého a tetrahydrátu chloridu železnatého (mol. poměr 2:1) byl připraven jako zdroj železnatých a železitých iontů. Směs hydroxidu amonného (1 M, 100 ml) a roztoku citrátu sodného byla pomalu za energického míchání přidávána do směsi iontů železa. Molární poměr citrátových iontů a iontů železa (II + III) se pohyboval v rozmezí 25 % až 125 %. Reakce probíhala 2 hod. v uzavřeném systému pod ochranou atmosférou N₂ při 50°C, načež byl získán koloidní alkalický černý magnetit. Tento byl poté oxidován na maghemit.⁸

Kromě přípravy v laboratoři nabízí pro MSPE soukromé firmy také několik druhů magnetických částic. Např. firma Dynal nabízí částice Dynabeads. Dalšími výrobci jsou firmy Myltenyi Biotec, Polysciencis Inc., Thermo Scientific, Chemagen, Advanced Magnetics a další.

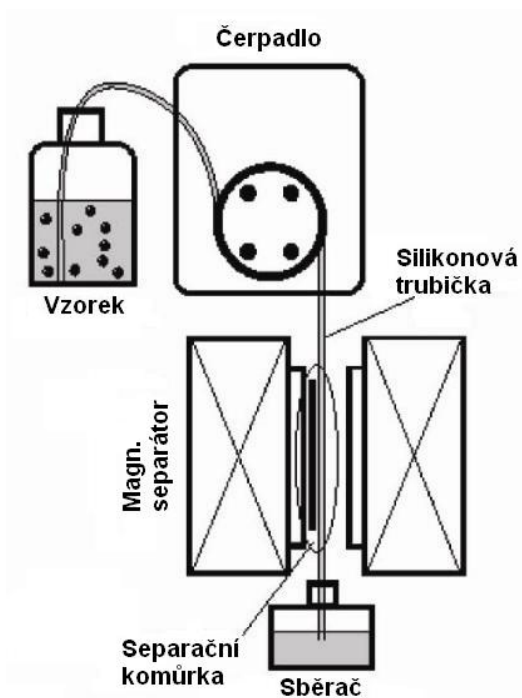
1.3 Magnetické separátory

Pro manipulaci s magnetickými nosiči a sorbenty a k jejich odseparování ze systému se používají magnetické separátory. Pro laboratorní aplikace jsou obvykle tvořeny velmi silnými permanentními magnety na bázi kovů vzácných zemin. V současné době lze zakoupit několik typů komerčních magnetických separátorů.

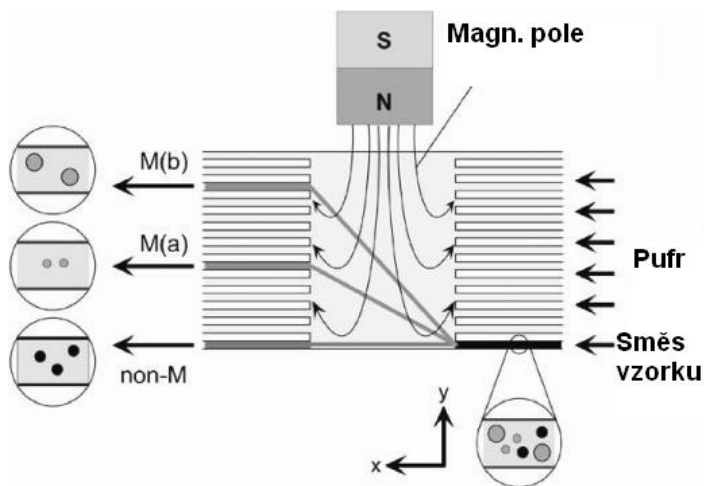
Pro rychlou, automatizovanou separaci prakticky všech typů mikročástic lze použít výrobky firmy Miltenyi Biotec. Tyto separátory byly zkonstruovány přímo pro zacházení s mnoha vzorky a dovolují izolaci až 10^7 částic za sekundu a objem vzorku od 0,2 ml do 50 ml. Firma dodává i přístroje vhodné pro klinické separace buněk.¹³

Firma Dynal dodává pro magnetickou separaci několik separátorů, kombinujících silné magnetické přitahování s ergonomickým designem, vhodných pro zkumavky, mikrozukavky a mikrotitrační destičky pro separace proteinů a nukleových kyselin z málo objemných vzorků.¹⁴ Separátory Biomag firmy Polysciences Inc. jsou rovněž volně dostupné a použitelné pro chemickou analýzu.¹⁵

Komerční magnetické separátory jsou pro laboratorní použití často dosti nákladné, někdy je však možné úspěšně je nahradit zařízením, vyrobeným v laboratoři. Příkladem mohou být výkonné separátory sestavené A. N. Ghebreskemelem a A. Bosem¹⁶, nebo O. Rotariuem a kol.⁷ pro separaci *E. coli* O157. Oba separátory jsou funkčně plně srovnatelné se separátory komerčními, v některých parametrech dokonce komerční separátory předčí.



Obr. 5: Schéma průtokového imunomagnetického separátoru¹⁷



Obr. 6: Princip free-flow magnetoforézy¹⁸

své práci zabýval Pamme.¹⁹

Pro kontinuální separaci magneticky značených buněk nebo buněčných komponent byl vyvinut postup využívající upravené zařízení pro kontinuální elektroforézu. U tohoto zařízení byly elektrody nahrazeny solenoidy. Tuto techniku autoři

nazvali "free-flow magnetophoresis".¹⁸

Miniaturizací této techniky a jejím uzpůsobením pro analýzu na čipu se ve

Pro velkoobjemové magnetické separace se používají nejčastěji bubnové separátory s podobnou konstrukcí jako zařízení používaná k odstraňování hlušiny od magnetické železné rudy, nebo vysokogradentové magnetické separátory.⁶

1.4 Využití magnetické separace

Magnetické separace se využívají v široké sféře vědních disciplín a jsou nezbytnou součástí mnoha analytických postupů. V současné době se využívají například v mikrobiologii, buněčné biologii, lékařství, molekulární biologii, biochemii, biotechnologiích nebo ekologii.⁶

Použití v mikrobiologii je výhodné díky značnému urychlení doby analýzy. V klasické mikrobiologii je možné získat výsledky nejdříve za 3-4 dny. Selektivní magnetická separace stanovených mikrobiálních buněk přímo z analyzovaného materiálu nebo z pomnožovacího media, je jedna z možností urychlení mikrobiologického rozboru. V analýze se využívá specifické reakce monoklonálních nebo polyklonálních protilátek s vybranými povrchovými strukturami izolovaných

mikrobních buněk. Komplex je odstraněn pomocí magnetického separátoru a takto izolované buňky jsou dále mikrobiologicky testovány. Výhodou imunomagnetické separace (IMS) je i možnost zachycení poškozených buněk, které by při klasických kultivačních metodách nemusely být stanoveny.

Ve spojení s metodou polymerázové řetězové reakce (polymerase chain reaction, PCR) je možné imunomagnetickou separaci využít ke stanovení patogenního rodu *Salmonella* a k identifikaci *Salmonella enterica* serovar *Typhimurium*. Spojení IMS a PCR se ukázalo jako technika dostatečně spolehlivá a zároveň rychlejší než klasická kultivační metoda.²⁰

Magnetickou separaci lze použít i pro zakoncentrování patogenů ve vzorku. Proces zahrnuje aplikaci magnetických částic s protilátkou na povrchu k oddělení patogenních mikroorganismů ze vzorku. Pomocí zakoncentrování se zvyšuje citlivost metody a snižuje se riziko nesprávného výsledku. Využitím tohoto postupu se ve své práci zabýval Rotariu a kol.¹⁷

V lékařství lze magnetické separace využít například pro obohacení krve o leukocyty a o genomovou deoxyribonukleovou kyselinu (deoxyribonucleotic acid, DNA). Pomocí magnetických nanočástic s funkční karboxylovou skupinou se DNA extrahuje z krve v různých poměrech. Obohacení může být provedeno stejnou skupinou. DNA vázaná na povrch může být použita přímo jako šablona pro PCR. Výhodou je rychlost celé operace, která může být hotova za pár minut, a také používání chemicky a biologicky bezpečných materiálů.²¹

Plasmidovou DNA z bakteriálních buněk lze přečistit za použití superparamagnetických nanočástic. V porovnání s jinými metodami její použití zkracuje dobu analýzy a poskytuje vyšší výtěžky.²²

Další perspektivní možností je využití magnetických nosičů při cílené aplikaci léčiv a radionuklidů. Tyto látky mohou být zabudovány do magnetických mikročástic připravených z biologicky rozložitelných polymerů jako například albumin, chytosan, nebo polymer kyseliny mléčné. Pomocí magnetického pole jsou následně nasměrovány do blízkosti cílových orgánů. Tato technika by mohla mít využití například při léčbě nádorových onemocnění.⁶

V buněčné biologii může magnetická separace nalézt uplatnění například při odstraňování nádorových buněk z kostní dřeně. Při léčbě nádorových onemocnění existuje nebezpečí poškození kostní dřeně. Jednou z možností, jak tento problém vyřešit, je odebrání části kostní dřeně a její opětovné navrácení po léčbě (tzv. autotransplantace). Aby se zabránilo zpětné transplantaci maligních buněk, je možné použít imunomagnetickou separaci. Magnetické částice s protilátkami proti povrchovým strukturám nádorových buněk se smíchají s odebranou kostní dření. Po navázání na nádorové buňky se částice magneticky oddělí.⁶

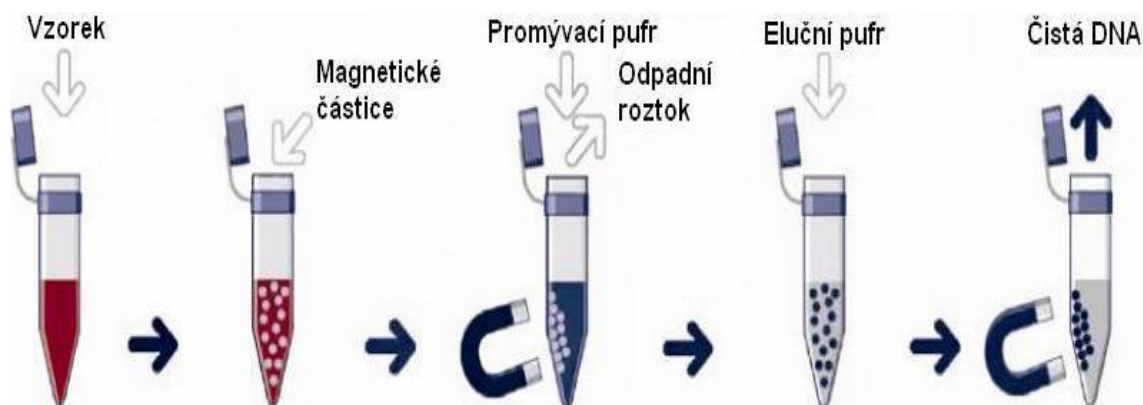
V biotechnologiích je důležitá problematika izolace a imobilizace biologicky aktivních látek, subcelulárních organel i celých buněk. Magnetické sorbenty umožňují selektivní separaci enzymů přímo z heterogenního systému, např. přímo z kultivačních medií, tkáňových kultur apod., a proto je magnetické separace perspektivním postupem v aplikované enzymologii při zpracovávání enzymů. Obdobným způsobem lze bioafinitní magnetické separace využít i k izolaci jiných biologicky aktivních látek.⁶

Příkladem použití magnetické separace v biotechnologiích je bioseparace proteinů pomocí alginátů. Algináty jsou polysacharidy vykazující vlastní biologickou afinitu k různým enzymům, jako například pektináza, lipáza, fosfolipáza D, α a β amyláza a glukoamyláza. Tato vlastnost se využívá při čištění těchto enzymů pomocí afinitní precipitace. Magnetická separace je jedna z možností, jak alginátové částice z matrice odstranit.²³

Magnetické částice mohou být také použity pro stanovení biologicky aktivních látek pomocí modifikované průtokové injekční analýzy, kde jsou magnetické nosiče nesoucí vhodný ligand zachyceny v průtokovém reaktoru pomocí elektromagnetu a vytváří tak obdobu kolonového reaktoru. Po ukončení reakce jsou elektromagnety odstaveny a částice jsou z reaktoru vymyty. Pro další analýzu se do reaktoru vpraví nová dávka magnetických částic. U postupu je výhodou odpadnutí nutnosti regenerace částic.⁶

Dalším příkladem použití v praxi je urychlení procesu izolace buněk a buněčných organel z dvoufázového systému vodných roztoků dvou polymerů, které bez katalýzy trvají příliš dlouhou dobu. Přidáním magnetické kapaliny nebo jemných částic magnetických oxidů železa se oddělení fází urychlí.⁶

V molekulové biologii je možné použít magnetických sorbentů pro separaci nukleových kyselin. Použití vhodných magnetických částic má mnoho výhod v porovnání s jinými, nemagnetickými metodami. Technika je rychlá, jednoduchá, efektivní a o mnoho více robustní. Navíc, na rozdíl od např. centrifugačních, nedochází k degradaci nukleových kyselin.²⁴



Obr. 7: Postup čištění nukleových kyselin magnetickou separací²⁴

V ekologii se používají bubnové magnetické separátory, běžně používané v průmyslu (např. při čištění železné rudy, v uhelném průmyslu a pod.) nebo průmyslové vysokogradientové magnetické separátory. Vhodné magnetické sorbenty mohou najít uplatnění při čištění vody, nebo při dekontaminačních procesech. Příkladem tohoto může být rozklad polutantů v odpadní vodě s použitím magnetických fotokatalytických částic. Částice v tomto případě efektivně rozložily simulované polutanty a následně byly efektivně odstraněny magnetem.²⁵

Magnetické sorbenty byly rovněž použity i pro další aplikace, jako např. selektivní odstraňování těžkých kovů a některých radionuklidů, k odbarvování odpadních vod papírenského průmyslu a či k zachycení ropných produktů a odstraňování organických kontaminantů.⁶

Pomocí magnetických částic lze také čistit bílkoviny. Toto odvětví se během posledních let značně rozvíjelo a doznalo značných vylepšení a právě magnetická separace v tomto odvětví představuje moderní přístup. Existující znalosti společně se

stále pokračujícím výzkumem jsou příslibem očekávaného kontinuálního postupu ve vývoji magnetických adsorbentů. Přehled o čištění bílkovin pomocí magnetické separace vypracoval Franzreb.²⁶

Modifikované metody ELISA lze použít pro stanovení pesticidů ve vodě a půdních extraktech. Specifické látky jsou imobilizovány na superparamagnetické částice. Jiným způsobem stanovení pesticidů je spojení průtokové analýzy s magnetickými částicemi nesoucími imobilizovanou acetylcholinesterázu.⁶

Při environmentální analýze se magnetická separace uplatňuje také jako prekoncentrační krok. Vhodnost tohoto kroku při stanovení polutantů organických i anorganických prokázal Bruzzoniti.²⁷

Magnetické částice našli uplatnění i při katalýze jako homogenní katalyzátor kondenzačních reakcí. Katalytickou aktivitu demonstroval ve své práci Claesson²⁸. Výhodou magnetických nosičů oproti jiným katalyzátorům je jejich velký poměr povrchu k objemu a jednoduché zpětné získávání pomocí magnetu.

2. Extrakční metody

Extrakce je z fyzikálního hlediska proces přechodu složky fázovým rozhraním mezi dvěma vzájemně nemísitelnými kapalinami. V analytické chemii se však jako extrakce označují i další metody, při nichž je složka směsi převáděna z jedné fáze (plynné, kapalně, pevné) do fáze druhé, přestože jde principiálně o jinou metodu (např. adsorpci, nebo absorpci).²⁹

Přechod částice z jedné, do druhé fáze je způsoben interakcí molekul rozpouštědla s molekulami rozpouštěné látky. Selektivita procesu je závislá na povaze sil uplatňujících se při rozpouštění. Na znalosti typu těchto interakcí je založena volba vhodného rozpouštědla.³⁰

Extrakční soustavy se rozdělují podle skupenství fází, mezi kterými složka přechází na:

Kapalina - kapalina

- v soustavě dvou kapalin se požadovaná složka dělí podle rozdělovacího koeficientu

Tuhá fáze - kapalina

- ve vhodném rozpouštědle se rozpouští požadovaná složka. Příkladem je využití Soxhletova extraktoru

Kapalina - tuhá fáze

- z roztoku se selektivně pomocí tuhé fáze separují požadované složky

Plyn - tuhá fáze

- k zachycení složky směsi se využívá adsorpce par na polymer pokrývající křemenné vlákno

2.1 Extrakce kapalina-kapalina

Základní podmínkou pro tuto metodu je ustavení fázové rovnováhy mezi dvěma nemísitelnými kapalinami. Těmito jsou výchozí vzorek s analytem a rozpouštědlo, do kterého chceme analyt převést.²⁹ V tomto případě nelze extrakci považovat za separační metodu, protože složku opět získáme pouze ve směsi. Hnací silou děje je rozdíl koncentrací extrahované složky ve fázích do odpovídající rovnovážné koncentrace.

Tato technologická operace je jednou z možností rozdělení kapalných směsí, které není možné dělit destilací nebo rektifikací pro jejich blízkou teplotu varu, tepelnou citlivost nebo tvorbu azeotropu. Proto nabyla LLE v posledních desetiletích značného významu v anorganickém i organickém chemickém průmyslu.³¹

V porovnání s SPE je výběr vhodných extrakčních podmínek složitější. Částice přecházející přes fázové rozhraní z vodné do organické fáze musí být elektroneutrální a způsob, jímž tuto podmínku splníme je u organických látek jiný, než u látek anorganických.³⁰

Klasickou extrakci kapalina-kapalina lze rozdělit:²⁹

Podle druhu extrahované látky:

Extrakce organické látky:

- pro dosažení dobrých extrakčních výtěžků obvykle stačí použití vhodného rozpouštědla

Extrakce anorganické látky:

- analyt bývá ve vodném roztoku přítomen ve formě iontů a proto nesplňuje podmínku elektroneutality při přechodu. K převodu přes fázové rozhraní je tedy potřeba náboj odstranit. Toho lze dosáhnout tvorbou elektroneutrálních chelátů nebo iontových asociátů.³⁰

Podle způsobu provedení:

- jednostupňová extrakce, kdy po smíchání kapalin dojde pouze k jednomu ustanovení fázové rovnováhy.

- vícestupňová extrakce je v podstatě pouze několikrát opakovaná oddělená jednostupňová extrakce.

- kontinuální extrakce je založena na mnohonásobném ustavení rovnováhy, kdy jsou nemísitelné fáze neustále ve styku.

Novým vývojem v analýze extrakcích kapalinou je **mikroextrakce kapalnou fází** (liquid phase microextraction, LPME), využívající nemísitelné tenké filmy ve dvou, nebo tří fázových systémů. Výhodou je několikanásobně menší spotřeba rozpouštědla a spojení extrakčního a koncentračního kroku dohromady.³²

2.2 Extrakce tuhé látky kapalinou

Extrakce tuhé látky kapalinou (vyluhování) se využívá především v analýzách v potravinářském průmyslu (extrakce tuků a olejů), v chemickém průmyslu je její uplatnění méně obvyklé.

Realizuje se nejčastěji v extrakčním přístroji, ve kterém se jednoduše opakuje extrakce. Extrahovaný tuhý materiál se často musí rozmělnit. Rozpouštědlo se volí tak, aby se v něm co nejselektivněji rozpouštěla hledaná složka a aby je bylo možno následně separovat destilací, aniž by došlo ke ztrátám analytu těkáním.

Metoda se nejčastěji používá k izolaci jedné nebo i více složek z přírodních materiálů nebo z technických produktů. Příkladem přístrojů využívaných k extrakci tuhé látky kapalinou jsou Soxhletův extraktor, nebo extraktor pole Twisselmana.³⁰

2.3 Extrakce tuhou fází

Extrakce tuhou fází je výkonná a dostupná technika pro selektivní a rychlou předúpravu vzorku. Principem je zachycení molekul látky na tuhém sorbentu z kapalného vzorku.

Oproti klasické LLE nabízí několik výhod. Zejména jde o selektivitu, nenáročnost a velkou úsporu organických rozpouštědel. Přestože je SPE relativně mladou extrakční technikou, jsou její výhody natolik značné, že je v současnosti jednou z nejpoužívanějších. Používá se zejména pro čištění extraktů a zakoncentrování.

Sorbenty používané v SPE jsou obvykle založeny na bázi chemicky modifikovaných částic silikagelu. Volbou chemické modifikace lze ovlivnit vlastnosti modifikovaného silikagelu.³⁰

2.4 Extrakce nadkritickou tekutinou

Extrakce nadkritickou tekutinou (supercritical fluid extraction, SFE) je extrakční metoda používající rozpouštědel za nadkritických podmínek. Za těchto podmínek mají rozpouštědla hustotu podobnou kapalinám, ale současně mají vysoký difúzní koeficient a viskozitu podobnou plynům. Tyto vlastnosti poskytují vyšší solvatační sílu a extrakci oproti klasickým rozpouštědlům urychlují. Další výhodou je i menší spotřeba rozpouštědel a větší analytická kapacita. Nevýhodou této metody je její vysoká pořizovací a provozní nákladnost.^{33,34}

V současnosti je možné pro SFE použít rozmanitá rozpouštědla jako CO₂, N₂O, ethan, propan, NH₃, CHCl₃ a další, ale pro své chemické vlastnosti (snadno dosažitelný kritický stav, netoxičnost, nehořlavost, inertnost) a nízkou finanční náročnost se však téměř výhradně používá CO₂.³³

SFE se v současnosti používá v mnoha oblastech. Nejčastěji při analýze vzorků environmentálních, farmaceutických a potravinářských.³⁴

2.5 Mikroextrakce na tuhou fázi

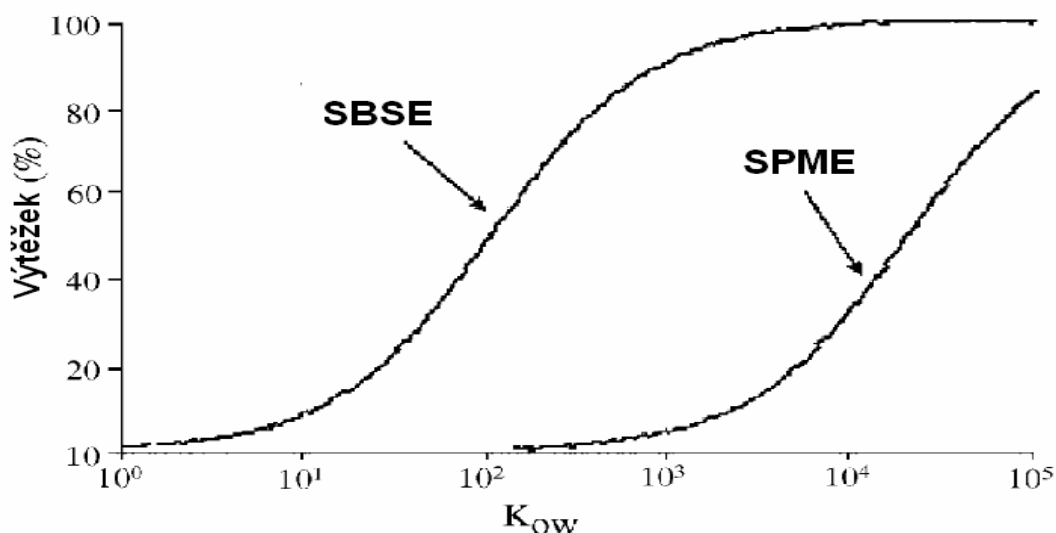
Mikroextrakce na tuhou fázi (solid-phase microextraction, SPME) byla prvně představena roku 1990 Pawliszynem³⁵ a postupně byla vylepšována a automatizována. Jedná se o metodu pro přípravu vzorku nepoužívající rozpouštědla, založenou na sorpci na křemíkové vlákno pokryté vhodnou stacionární fází. Samotný proces je dvoustupňový, kdy prvním krokem je rozdělení analytu mezi matrici a stacionární fází na vlákne a druhým následná desorpce z vlákna přímo do analytického přístroje.

SPME se nepoužívá pro úplné vyextrahování látky z matrice, ale jako extrakce za přesně daných podmínek do rovnovážného stavu. Podmínky extrakce je však potřeba optimalizovat pro každou aplikaci zvlášť a během analýzy je potřeba je neustále udržovat konstantní. Problém SPME spočívá v limitovaném objemu stacionární fáze vázané na vlákne. Hlavní výhodou SPME je úspora rozpouštědel a schopnost analyzovat malé vzorky. Metoda je také velice citlivá a je možné ji použít pro analýzu polárních i nepolárních látek v širokém rozmezí matric.³⁶ SPME se v současnosti používá pro analýzu vzorků environmentálních, potravinářských, různých aromat a farmaceutik.^{36,37}

Alternativou k sorpci na vlákne je možnost vázat stacionární fází na vnitřní stěně kapiláry, kterou vzorek s analytem opakovaně protéká. Zachycený analyt se poté desorbuje rozpouštědlem. Tato metoda dostala název **In-tube SPME** a je vhodná pro spojení s kapalinovou chromatografií.³⁷

Metoda vyvinutá pro překonání omezené extrakční kapacity SPME se jmenuje **Sorpční extrakce míchadlem (Stir bar sorptive extraction-SBSE)**. Skleněné míchadélko je pokryto tlustou vrstvou stacionární fáze, např. polydimethylsiloxan (PDMS), umožňující extrakci většího množství kontaminantů. Hlavní výhodou SBSE je možnost dosáhnout vysokého koncentračního faktoru. Z důvodu velmi omezeného výběru stacionární fáze, lze metodu ale použít pouze pro nepolární a málo polární

látky.³⁷ Porovnání výtěžnosti klasické SPME a SBSE v závislosti na K_{ow} je zobrazeno na obrázku 13.



Obr. 8: Analytická výtěžnost SPME a SBSE v závislosti na K_{ow} ³⁸

2.6 Extrakce podporovaná mikrovlnným ohřevem (MAE) a ultrazvuková extrakce (USE)

MAE je metoda používaná ke zvýšení efektivity klasické rozpouštědlové extrakce. Během extrakce se vzorek promíchává a ohřívá, což je výhodné zejména při extrakci tuhých vzorků. Kvůli zvýšené teplotě je její aplikace možná pouze u termostabilních sloučenin. Další podmínkou je použití polárních rozpouštědel, jelikož nepolární nejsou mikrovlnami ovlivňovány.³⁷

MAE se používá hlavně jako efektivnější, rychlejší a úspornější alternativa Soxhletovy extrakce, nebo dialýzy. V praxi se nejčastěji objevuje v environmentální analýze, ale lze ji použít i pro potravinářskou analýzu. MAE se používá v potravinářství například při analýze mastných kyselin, pesticidů, aromat nebo fenolických sloučenin.³⁷

Podpora extrakce ultrazvukem se využívá také ke zvýšení extrakční efektivity. Typ rozpouštědla se však na rozdíl od MAE může volit pouze na základě maximální efektivity a selektivity. Několik extrakcí lze provádět současně a není potřeba speciálního laboratorního vybavení. Technika je proto relativně finančně nenáročná. Nevýhodou USE je hlavně její problematická automatizace a nemožnost použití pro

těkavé analyty. Přítomnost vody snižuje extrakční efektivitu, proto není USE vhodná pro vodné vzorky a obvykle je potřeba vzorek předem k analýze připravit jiným způsobem.^{37,40}

2.7 Matrix solid phase dispersion (MSPD)

MSPD je další z extrakčních metod. Narozdíl od jiných metod používá mírné podmínky (laboratorní teplota, atmosférický tlak) a je tedy vhodná i pro nestabilní látky. Mírné podmínky však negativně ovlivňují účinnost extrakce. Dalšími výhodami je nízká pořizovací i provozní cena a nevelké množství organických rozpouštědel.³⁹

Základy MSPD položil před přibližně 20 lety Barker³⁹. Principem je rozmělnění a homogenizace vzorku v třecí misce. Směs je poté vložena do patry (nejčastěji z polypropylenu) a analyt se poté eluuje vhodným rozpouštědlem. Dělicí a adsorpční rovnováha je podobná rovnováhám chromatografickým. Efektivita dělení je závislá na homogenitě a tloušťce vrstvy vzorku.⁴¹

V dnešní době nepatří MSPD k hlavním metodám přípravy vzorku k analýze, ale každý rok je vyvinuto přibližně 40 nových aplikací. Většinou se metoda uplatňuje ve stopové analýze jednorázových velkoobjemových vzorku.⁴¹

2.8 Headspace analýza (HS)

Nákladná rozpouštědla mohou být nahrazeny použitím headspace analýzy. Nezbytným předpokladem je však těkavost analytu. Technika zahrnuje jednoduchou přípravu vzorku a do samotného analyzátoru (GC) jsou dávkovány pouze páry, díky čemuž nedochází k akumulaci netěkavých komponent v chromatografu. Headspace analýzu lze dělit na:

2.8.1 Statická headspace analýza

První typ zahrnuje ohřátí alikvotního podílu vzorku na danou teplotu za daný čas a následný nástřik parní fáze přímo do plynového chromatografu. Reprodukovatelnost metody vyžaduje exaktní opakování podmínek analýzy. Metoda se využívá k analýze aromat a těkavých kontaminantů potravin.³⁷

Pomocí modifikací lze stanovovat také halogenované uhlovodíky, pesticidy, nebo alkohol v pivu (**Headspace-single-drop microextraction-SDME**). **Headspace-**

SPME je metoda modifikovaná pro analýzu méně těkavých aromat, například ftalátů v kravském mléce⁴², furanu v dětské stravě⁴³ či octu⁴⁴ nebo formaldehydu v rybách⁴⁵. Pro analýzu rostlin a potravin jako káva a banány lze použít **Headspace sorptive extraction (HSSE)**.³⁷

2.8.2 Dynamická headspace analýza

U dynamické headspace analýzy je parní fáze nad vzorkem neustále odváděna do analyzátoru pomocí proudu inertního plynu. Odvodem plynu je fázová rovnováha narušována a neustále dochází k jejímu obnovování. Takto mohou být těkavé složky postupně dokonale vymyty ze vzorku.³⁷

V praxi se nejčastěji používají dva typy dynamické headspace analýzy. Při **Purge and Trap** jsou těkavé složky vystripovány ze vzorku a poté jsou zkondenzovány ochlazením anebo zachyceny na inertním nosiči. Teprve v následném kroku jsou zavedeny k analýze na chromatografickou kolonu.³⁷

Poslední vývoj v dynamické HS je **Solid phase dynamic extraction (SPDE)**. Principem je opakované nasátí vzorku do stříkačky přes jehlu pokrytou vhodnou stacionární fází (nejčastěji PDMS). Analyt ulpí na sorpční vrstvičce a poté je tepelně desorbován přímo do GC. Výhodou je velké množství dostupných sorpčních materiálů, umožňujících analýzu těkavých i středně těkavých, polárních i slabě polárních látek.³⁷

3. Stanovení halogenovaných polutantů ve vodě

Voda je nejdůležitější přírodní zdroj. Pokrývá více než 2/3 zemského povrchu a její celkový objem je odhadován na přibližně $1,5 \cdot 10^9 \text{ km}^3$. Drtivou většinu tvoří voda slaná (97 %). Moderní průmysl a zemědělství mají nepříznivý vliv na kvalitu povrchové vody, což se projevuje jak u vod pitných, tak u vod užitkových.⁴⁶

Znečištění povrchových vod je možné rozdělit na:

1) Primární znečištění:

Je způsobeno přímo látkami přítomnými ve vodě, nebo změnou vlastností vody jejich působením. Primární znečištění lze dělit podle druhu polutantů na:

- a) znečištění inertními materiály (půda, kaolin,...)
- b) znečištění organickými látkami
 - přírodního původu (splašky, huminové látky...)
 - antropogenního původu (ropné produkty, pesticidy, detergenty, fenoly, tenzidy...)
- c) znečištění anorganickými látkami
- d) bakteriální znečištění způsobené vyšším přísunem bakterií
- e) tepelné znečištění (horká voda, ohřívání vody)
- f) radioaktivní znečištění

2) Sekundární znečištění rozvojem nežádoucí mikroflóry díky zvýšenému přísunu některých vhodných živin (rozvoj řas, sinic, bakterií).⁴⁶

Organické látky patří mezi významné znečišťující látky (polutanty) vody. Jejich koncentrace jsou malé a většinou se vyskytují pouze v koncentracích stopových, ale mají velký environmentální význam kvůli své vysoké toxicitě. V dnešní době ve vodě vznikají během chlorace vody a do vody se dostávají také jako chlorovaná rozpouštědla. Během chlorace vznikají hlavně CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl a CHBr_3 . Mezi nejčastější rozpouštědla dostávající se do vody patří $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$, $\text{Cl}_2\text{C=CCl}_2$ a CH_2Cl_2 .⁴⁶

3.1 Halogenované sloučeniny

Syntetizované halogenované organické látky jsou nejčastěji pouze chlorované, ale někdy lze v molekule nalézt i jiné halogeny. Halogeny se přirozeně vyskytují pouze v některých složitějších látkách, proto jsou mechanismy jejich biologického odbourávání omezené a jsou velmi pomalé. Přetrvávání a bioakumulace v jednotlivých složkách životního prostředí je tedy značná. Jejich přeměna je možná pouze pomocí různých faktorů (UV, enzymy, a jiné), ale produkty rozkladu mohou být v některých případech ještě škodlivější než původní látky. I přes nízkou těkavost existuje možnost až globálního znečištění.⁴⁷

Chlorované látky, jakožto lipofilní sloučeniny, vstupují do různých článků potravní sítě a kumulují se především v rostlinných a živočišných tucích. Na konci potravního řetězce se tyto látky hromadí v tucích lidí. V dnešní době se v dlouhodobém pohledu koncentrace těchto látek snižuje v důsledku zákazu či omezením používání některých pesticidů, nicméně problematika stále zdaleka není vyřešena.⁴⁷

Nejvýznamnějšími představiteli halogenovaných xenobiotik jsou pesticidy, halogenovaná rozpouštědla, polychlorované bifenyly, dioxiny a freony.

3.1.1 Pesticidy

Zvyšující se počet obyvatel Země vede ke stále větším nárokům na množství vyprodukovaných potravin. Tento požadavek je možné uspokojit pouze intenzifikací zemědělství, které je mimo jiné podmíněno používáním značného a rozmanitého množství chemikálií, mezi něž patří i pesticidy.

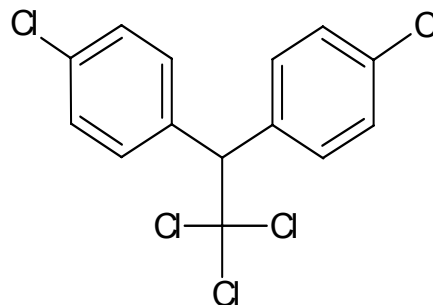
Pesticidy jsou organické látky používané k ochraně rostlin před různými negativními vlivy, ohrožujícími produkci.⁴⁸ Jednoduchá výroba a široké spektrum insekticidní účinnosti rozšířili polychlorované pesticidy do celého světa. Toto rozšíření ale způsobilo značné ohrožení životního prostředí, proto je celkový pohled na tyto látky velmi kontroverzní. V dnešní době je používání mnoha pesticidů omezeno, nebo úplně zakázáno, avšak vysoká persistence je důvod, proč je stále možné tyto polutanty v přírodě nalézt.⁴⁹

Nejvýznamnější chlorované pesticidy

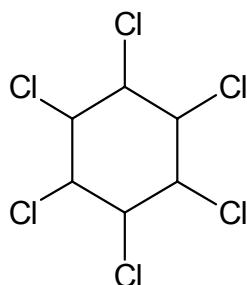
Jednou z prvních a nejznámějších používaných látek je dichlordifenytrichlorethan (DDT). Tato látka se používá od roku 1945 a začala éru intenzivního používání insekticidů. Postupně se ale začaly projevovat i negativní důsledky používání. Nebezpečnost DDT a jeho rozkladných produktů spočívá hlavně ve vysoké persistenci.

Rezidua mohou v přírodě přetrvávat desetiletí a

kumulace v živých organismech přispěla k různým civilizačním nemocem, jako například oslabení imunity a snížení plodnosti. Karcinogenita, ani mutagenita nebyly u DDT prokázány, ale byly prokázány u některých z rozkladných produktů. Přípustný denní příjem (acceptable daily income, ADI) je 0,3 mg na osobu (60 kg váhy) a Světová zdravotnická organizace (World healthy organization-WHO) odhaduje, že v současnosti se k člověku dostává přibližně 30-40 % této dávky.⁴⁹



Obr. 8: DDT



Obr. 10: HCH

Dalším příkladem je hexachlorcyklohexan (HCH), jenž se začal více používat současně s poznatky o nepříznivých důsledcích aplikace DDT. HCH se prodává jako směs izomerů, z nichž účinnou složku představuje γ -isomer, označovaný jako lindan. I on má však některé negativní vlastnosti, hlavně způsobuje zhoršení sensorických vlastností některých zemědělských produktů a rostlinných potravin svými rozkladnými produkty. HCH se proto jako insekticid používá zejména v živočišné výrobě.⁴⁷

Další významná skupina pesticidů je nazývána polychlorocyklodieny a patří do ní hlavně heptachlor, aldrin, dielrin a endrin. Chemicky příbuznou látkou je pak endosulfan.⁴⁷

Stanovení chlorovaných pesticidů

Steen a kol.⁵⁰ stanovovali ve své práci pesticidy v říční a mořské vodě pomocí plynové chromatografie (GC) spojené s hmotnostním spektrometrem (MS). V mořské vodě jsou očekávány nízké koncentrace, proto bylo zapotřebí zakoncentrování pomocí off-line SPE kombinované s vysokoobjemovým nástřikem do GC. Pomocí této metody dosahovali detekčních limitů v řádech jednotek až desetin ng.l⁻¹.

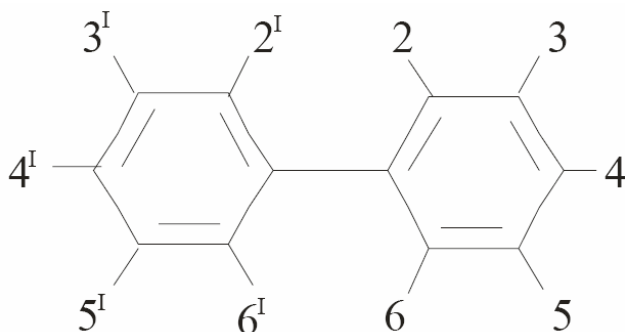
Další příklad stanovení herbicidů a insekticidů jako polutantů vod je práce T. A. Albanise a kol.⁵¹, zabývající se stanovením sezónního vlivu na množství znečišťujících látek ve vodě řeky Imathia (Řecko). Pro toto stanovení používali metody GC-MS, GC-ECD a GC-FTD.

Výsledky studia demonstrovaly vliv intenzity zemědělství na obsah kontaminujících látek a na zhoršení kvality místních vod. Zároveň prokázaly i možnost použití daných metodik pro stanovení těchto kontaminantů.

Fernandez-Alba⁵² ve svojí práci porovnával různé metody extrakcí (off a on-line LLE, SPE) s následným stanovením pomocí plynové nebo kapalinové chromatografie s několika typy detekce (ECD, FTD, MS, diode array).

Z těchto možností vyhodnotili techniku GC-MS jako nejvhodnější pro analýzu širokého spektra znečišťujících látek. Ostatní techniky byly také použitelné, ale nedosahovaly natolik dobrých výsledků.⁵²

3.1.2 Polychlorované bifenyly



Obr. 11: Strukturální vzorec PCB⁵³

Polychlorované bifenyly (PCB) je souhrnný název pro látky vzniklé chlorací bifenyly. Celkově se může navázat 1 až 10 atomů chloru, přičemž označení poly- se používá pouze pro isomery se čtyřmi a více atomy. Celkový počet kongenerů dosahuje čísla 209.

Nejvýznamnější jsou kongenery se čtyřmi až sedmi atomy chloru. Z toxického hlediska je významných pouze dvanáct.⁴⁷

Toxicita je u každého kongeneru jiná a pohybuje se od vysoké po relativně nízkou. PCB mají charakter spíše kumulativních jedů. Mutagenní účinky nejsou vysoké, ale karcinogenní jsou považovány za nebezpečné a PCB jsou klasifikovány jako karcinogeny. K člověku se PCB dostávají, díky jeho postavení na vrcholu potravního řetězce, hlavně z mléka a masa hospodářských zvířat. K hospodářským zvířatům se tyto látky dostávají z kontaminovaných krmiv, případně z napájecí vody. Zdrojem v tomto případě jsou starší nátěry sil, nátěry stájových zařízení a únik hydraulických olejů. Přechod z půdy do rostlin kořenovým systémem má mnohem menší význam, než zachytávání par PCB listy.^{47,49}

PCB se pro svoje některé fyzikální vlastnosti hojně užívaly jako přísady do barev a laků, jako teplotná media, do kondenzátorů, hydraulických zařízení a transformátorů.⁴⁷

Koncentrace ve vodách jsou velmi malé, proto je pro stanovení potřeba využívat velmi citlivých technik. Pro povrchové vody je v Evropské unii povolena hodnota 1-2 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Pro vody pitné je tato hodnota ještě desetkrát menší.⁵³

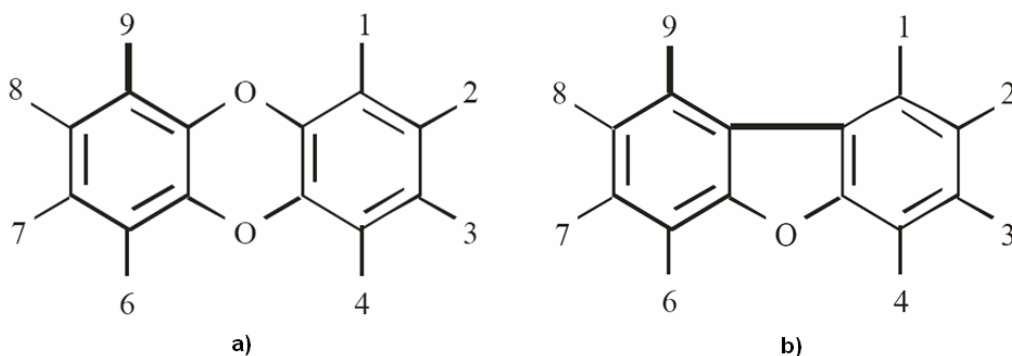
Stanovení polychlorovaných bifenyly

Analýza PCB se v praxi potýká s celou řadou problémů. Z toxikologického hlediska je významných pouze několik kongenerů, takže stanovení by nemělo udávat celkovou sumu PCB, ale pouze údaje o koncentraci těchto několika nejtoxičtějších. Navíc koncentrace PCB v přírodě bývají velmi nízké, proto je při stanovení zapotřebí používat předkoncentračního kroku.

Příprava vzorku je často nejdůležitější krok celé analýzy. V praxi se pro zakoncentrování vzorku, izolaci a čištění používá vedle jiných metod nejčastěji LLE a SPE. Pro samotné stanovení se nejčastěji používá plynová chromatografie ve spojení s vhodným detektorem, nejčastěji s detektorem elektronového záhytu, nebo hmotnostním spektrometrem.

3.1.3 Dioxiny

Je souhrnný triviální název pro polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF).



Obr. 12: Strukturální vzorce a) PCDD, b) PCDF⁴⁹

U obou může docházet k substituci 1 až 8 atomy chloru a celkově existuje 75 kongenerů PCDD a 135 kongenerů PCDF, nicméně v potravinách se vyskytují hlavně 2,3,7,8 substituované kongenery. Dioxiny jsou málo těkavé, termostabilní a ve vodě prakticky nerozpustné látky lipofilní povahy. Jsou mimořádně jedovaté, mají kumulativní účinky a některé se navíc řadí mezi potenciální karcinogeny a teratogeny. Dioxiny mají podobně jako PCB a některé pesticidy také biokoncentrační schopnost. Poločas vylučování z lidského těla je přibližně 5-6 let.⁵⁴

Nejvýznamnější zdroje kontaminace jsou spalovny tuhých komunálních odpadů, spalování olovnatého benzínu, některé metalurgické procesy a mohou také vznikat jako vedlejší produkty některých syntéz. Do potravního řetězce vstupují ulpíváním na listech plodin a sorpcí do půdy. Hlavním zdrojem dioxinů pro člověka jsou potraviny s vyšším obsahem živočišných tuků. Dalším výrazným zdrojem je i mateřské mléko.

Stanovení PCDD a PCDF

Koncentrace dioxinů ve vzorcích bývají velmi nízké ($\text{pg}\cdot\text{kg}^{-1}$) a proto je potřeba používat citlivých metod. Pro stanovení doporučuje WHO použití GC ve spojení s vysokorozlišujícím hmotnostním spektrometrem (HRMS). S touto metodou porovnal Haglund⁵⁴ postup s použitím GC a detektoru elektronového záchytu. Pro porovnání obou metod použili různé typy vzorků standardů a potravin. Výsledky obou metod byly

statisticky srovnatelné v detekčním limitech, reprodukovatelnosti, opakovatelnosti a přesnosti.

Dioxiny lze také nalézt v rybách. Jejich přítomnost našel Ashizuka⁵⁵ ve všech 45 odebraných vzorcích. Jejich koncentrace byla závislá na obsahu tuku v mase, ale podle odhadu nebyla žádná koncentrace dostatečně vysoká, aby překročila přijatelnou denní hodnotu. Ke stanovení použil spojení GC a HRMS.

Rybí tuky jsou známé produkty se zvýšeným obsahem organických polutantů. Bylo prokázáno, že rybí olej obsahuje relativně vysoké množství PCB i PCDD. Pro stanovení se nejčastěji používá spojení GC/HRMS. Hasegava⁵⁶ pro stanovení dioxinů použil bioanalytickou metodu CALUX (chemically activated luciferase gene expression). V porovnání s GC/HRMS je to metoda jednoduchá a rychlá. Při velkém množství vzorků je CALUX užitečná screeningová metoda pro stanovení dioxinů.

Mateřské mléko je v porovnání s jinými tělními vzorky, jako např. krev, nebo moč, vhodnější pro analýzu. Relativně velký obsah tuku zaručuje větší koncentrace halogenovaných xenobiotik. Stanovením persistentních organických polutantů v mateřském mléce, včetně dioxinů, se zabývala Colles se spolupracovníky⁵⁷. Ze studie vyplývá, že v Belgii se v období mezi lety 2001 až 2006 koncentrace dioxinů v těle snížila. Srovnání s ostatními zeměmi však chybí. Extrakce byla provedena směsí n-hexan/acetone a pro stanovení byla použita GC ve spojení s tandemovou MS.

3.1.4 Chlorované aromatické látky

Hlavními zástupci těchto polutantů je skupina chlorbenzenů a chlornaftalen. Chlorbenzeny mají široké spektrum použití jako rozpouštědla, pesticidy, teplotně odolná media, dezodorační prostředky, nebo jako chemické intermediáty, tudíž tyto látky patří mezi kontaminanty, které lze nalézt hlavně v okolí velkých průmyslových zástaveb. Do koloběhu vody se mohou dostávat jako pevné nebo kapalné látky z odpadních odtoků, případně jako plynné látky přímo z atmosféry.

Jelikož jsou chlorbenzeny vysoce toxické sloučeniny a pro ekologii vody představují vysoké riziko, jsou tyto látky ve vodě sledovány a kontrolovány. Proto bylo během let vyvinuto několik spolehlivých metod jejich stanovení a současný vývoj

směřuje k vývoji levných, jednoduchých a efektivních metod příprav vzorků a spolehlivým a citlivým analytickým detekčním technikám pro stanovení stopových množství sloučenin.⁵⁸

Většina toxických vlastností chlorovaných aromatických sloučenin je způsobena přítomností chloru. Dechlorace aromatických jader je však nesmírně obtížná, přesto je však s použitím elektro-oxidace a katodického zpracování představitelná.⁵⁹

Stanovení chlorovaných aromatických látek

Nízké koncentrace chlorovaných aromatických látek jsou důvodem proč je před samotným stanovením nutná příprava vzorku k analýze. K tomuto účelu bylo vyzkoušeno značné množství technik. Dříve nejčastěji používané klasické metody jako LLE^{60,61} a SPE⁶²⁻⁶⁴ byly kvůli časové a finanční náročnosti postupně nahrazovány metodami výkonnějšími a úspornějšími. Jako alternativa k těmto metodám byla pro zakoncentrování vzorku navržena, vyzkoušena a ověřena metoda SPME^{65,68}. Dalšími použitými technikami byly například LPME⁶⁹, SDME⁷⁰ nebo MAE^{71,72}.

Pro stanovení chloraromátů se nejčastěji používá GC-ECD^{69,72,73}, GC-FID⁷⁴ nebo GC-MS⁷⁰. Použitelná je i HPLC⁷¹, případně iontová pohyblivostní spektrometrie (ion mobility spectrometry, IMS)⁷⁵. Peebles⁷⁶ pak použil pro stanovení brombenzenu rotační spektrometrii.

Příklady stanovení

Spojením disperzní kapalinové mikroextrakce (dispersive liquid-liquid microextraction ,DLLME) a plynové chromatografie s detektorem elektronového záchytu dosahoval Kozani⁵⁸ detekčních limitů až ppt. Ke stanovení byly použity vzorky povrchových a studničních vod, ve kterých bylo stanovováno 11 různých chlorovaných aromatických sloučenin. Z hlediska detekčních limitů, relativní chyby stanovení a extrakčního času je DLLME vhodnější, než klasické LLE a SPE.

Pro stanovení chlorbenzenů ve vzorcích vod přímo na místě jejich odběru lze použít IMS. Metoda je velmi rychlá a nevyžaduje žádnou předpřípravu vzorku, avšak má velmi vysoké detekční limity. Použitím IMS v praxi se zabýval Borsdorf.⁷⁵

Porovnáním účinností kapalinové extrakce a mikrovlnné extrakce při stanovení trichlorbenzenů ve vzorcích ryb se ve své práci zabýval Wittmann⁷². Použití MAE snižuje spotřebou chemikálií a zároveň metodu i urychluje. Při použití LLE však bylo dosaženo výrazně nižších detekčních limitů.

Jako metodu alternativní ke klasickým metodikám stanovení lze použít spojení plynové chromatografie s kapkovou, nebo mikrokapkovou kapalinovou mikroextrakcí. LPME lze využít k analýze několika typů organických polutantů a chlorobenzeny jsou jedním z nich. Za optimálních podmínek dosahuje metoda detekčních limitů v jednotkách mikrogramů v litru a je tudíž pro stanovení použitelná.⁷³

3.1.5 Substituované chlorované aromáty

Mezi substituované chlorované aromatické látky sledované jako ukazatele jakosti vody patří mimo jiné skupina chlorfenolů, chloranilinů a chlor-nitrobenzeny.⁷⁷

Chlorfenoly a fenolické sloučeniny se v přírodě objevují jako produkty průmyslových výrob, hlavně výrob plastů, léčiv, pesticidů, papíru a petrochemického průmyslu.⁷⁸ Mohou také vznikat jako degradační produkty různých průmyslově používaných chemikálií. Chlorfenoly samotné se používají také k ochraně dřeva, k dezinfekci, nebo jako rozpouštědla. Mohou také vznikat v chlorované vodě z fenolů.

Kvůli špatné biologické odbouratelnosti dochází k akumulaci fenolů a chlorfenolů v životním prostředí. Tyto látky představují závažná zdravotní rizika a mají také značný vliv na organoleptické vlastnosti a proto jsou zařazeny mezi prioritní polutanty. Povolená celková koncentrace fenolů ve vodě je v Evropské unii stanovena na $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$. Koncentrace jednotlivých fenolů nesmí překročit $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$.^{78,79}

Stanovení chlorfenolů

Relativně silná polarita chlorfenolů a jejich nízké tenze par znesnadňují analýzu plynovou chromatografií bez předchozí derivatizace.⁸⁰ Analýza nederivatizovaných chlorfenolů bývá proto nejčastěji prováděna pomocí kapalinové chromatografie^{80,81}, nebo méně často pomocí ampérometrie⁸², voltametrie⁸³, případně kapilární

elektroforézy (capillary electrophoresis, CE) s použitím UV-VIS, FID nebo MS jako detektoru. V posledních letech nachází v analýze chlorfenolů uplatnění i chromatografie iontových párů (ion-pair liquid chromatography, IP-HPLC).⁸⁴

Pro analýzu po derivatizaci chlorfenolu bývá nejčastěji používána metoda plynové chromatografie s FID⁸⁵, ECD⁸⁶ nebo MS detektorem^{79,87,88}.

Chlorované aromatické látky jsou vysoce toxické i v nízkých koncentracích ($\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$), proto je před samotnou analýzou vhodné použít účinné koncentrační techniky. V dřívějších letech byly nejčastěji používány techniky kapalinové extrakce LLE⁸⁹ a její novější modifikace LPME.⁹⁰ V posledních letech dochází k nahrazování kapalinových extrakcí extrakcemi na bázi sorbentů, jako jsou SPE^{91,92}, SPME^{79,88} a SBSE⁸⁷.

I přes značný počet možností a kombinací analýzy, nespĺňuje ani jedna z metod plně požadavky na přípravu vzorku. Shrnutím metod a porovnáním jejich použitelností se zabýval Quintana⁸⁹.

Příklady stanovení chlorfenolů

Možným příkladem stanovení je mikroextrakce tuhou fází. Použitelnost a vhodnost SPME-GC-MS prokázal ve své práci Ribeiro⁸⁸. Metodou byly analyzovány půdní výluhy a dosahovala detekčních limitů od 0,005 do 2,5 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Lin⁹³ použil k přípravě vzorku statickou mikroextrakci kapalina-kapalina-kapalina (LLLME) s detekcí pomocí iontově párové vysokoúčinné kapalinové chromatografie s detektorem diodového pole. Optimalizací podmínek tohoto spojení bylo ve vzorcích vody dosaženo limitu stanovení 0,5 $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$.

Detekčních limitů v oblasti $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ při malém množství vzorku (5 ml) dosahoval ve své práci Fattahi⁸⁶. Pro dosažení těchto výsledků bylo použito současně DLLME a derivatizace. Takto zpracované vzorky byly podrobeny analýze pomocí GC-ECD.

Chloraniliny jsou sloučeniny hojně používané při syntézách pigmentů, farmaceutik, barviv a podobně. Do životního prostředí se dostávají z průmyslových odpadních vod. Chloraniliny se ve vodách většinou vyskytují ve velmi nízkých koncentracích, proto jim dříve nebylo věnováno příliš pozornosti. Kvůli své toxicitě však dnes již patří mezi prioritně sledované polutanty. Efektivní koncentrace (EC_{50}) pro monochloraniliny se pohybuje od $0,10 \text{ mg.l}^{-1}$ do 160 mg.l^{-1} , u dichloranilinů leží v rozmezí $0,14 \text{ mg.l}^{-1}$ až 18 mg.l^{-1} a u trichloranilinů pak mezi 1 mg.l^{-1} až 14 mg.l^{-1} .⁹⁴

Stanovení chloranilinu

Pro stanovení aromatických aminů je obvykle nezbytně nutné izolovat a zakoncentrovat organickou složku z matrice vzorku, proto byly vyvinuty analytické metody, které by toto umožňovaly. Chloraniliny jsou relativně silně polární látky, proto se taktéž u většiny stanovení uplatňuje derivatizační krok.⁹⁵

Dřívěji často používané metody přípravy vzorku ve vodném prostředí LLE^{96,97} a SPE^{98,99} byly postupně nahrazovány metodami modernějšími a účinnějšími. Mezi těmito se v současné době nejčastěji uplatňuje SPME^{100,101}, LPME⁹⁵ a LLLME^{102,103}.

K analýze připravených vzorků se nejčastěji používá HPLC¹⁰²⁻¹⁰⁴ a GC^{101,105}. Další používanou metodou je CZE^{106,107}.

Příklady stanovení chloranilinů

Relativně novou metodu, headspace mikroextrakci kapalnou fází ve spojení s iontovou kapalinou (ionic liquid - IL), použil pro stanovení chlorovaných anilinů Peng⁹⁵. Jako IL byl použit 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát ($[C_4MIM][PF_6]$). Hlavní výhodou stanovení byla dlouhodobá headspace extrakce za vysoké teploty (90°C) díky netěkavosti IL a vysoká efektivnost záchytu chlor anilinů na IL díky vysoké afinitě mezi chloraniliny a IL. Tato metoda dosahuje limitu detekce $0,5-1,0 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$.

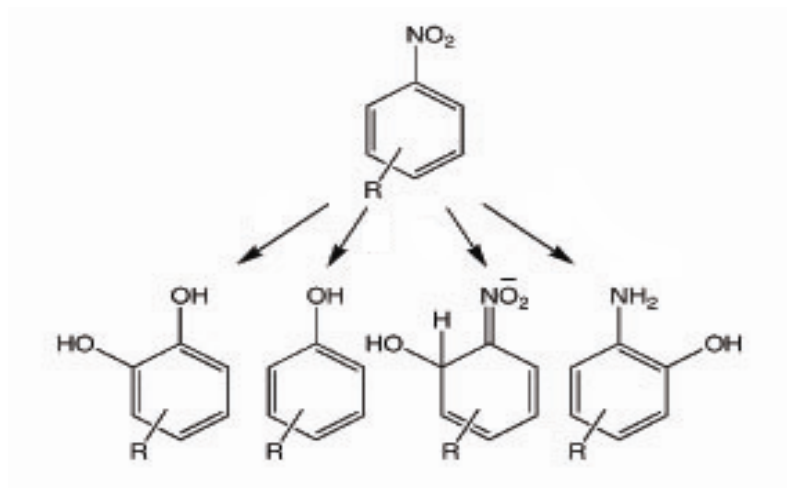
Metodu nepoužívající prekoncentrační krok použil Gennaro⁹⁴. Pro stanovení směsi mono-, di- a trichloranilinů byla použita kapalinová chromatografie s převrácenými fázemi a gradientovou elucí. Po optimalizaci separačních podmínek bylo dosaženo detekčních limitů všech složek v rozmezí mezi $0,02$ až $0,06 \text{ mg.l}^{-1}$.

3.2 Nitrované aromatické sloučeniny

Aromatické nitrované sloučeniny jsou průmyslově hojně využívané látky, tvořící samostatnou skupinu přírodních kontaminantů.¹⁰⁸ Toxicita této skupiny není příliš vysoká, ale přesto mohou její zástupci při vyšších koncentracích způsobovat zdravotní potíže. Do vod se dostávají během svého používání nebo při výrobě. Práce¹⁰⁹ demonstrovala, že veřejnost je vystavena mnohem větším koncentracím těchto látek, než se předpokládalo.

Aromatické nitrosloučeniny se nejčastěji používají v chemickém průmyslu jako meziprodukty výrob barviv, léčiv, syntetických materiálů a jiných chemikálií, ale využívají se také přímo jako rozpouštědla, pesticidy nebo trhaviny.¹⁰⁹

V přírodě jsou tyto látky, v závislosti na dalších substituentech a jiných faktorech, rozkládány pomocí biodegradace a fotolytické degradace reakčními cestami na několik typů sloučenin, které jsou však často stejně, nebo dokonce více toxické než látky původní. Schéma přeměny aromatických nitrovaných látek na různé metabolity ukazuje obr. č. 13.



Obr. 13: Schéma rozkladu aromatických nitrovaných látek na jednotlivé metabolity

3.2.1 Stanovení nitrovaných aromatických látek

Část aromatických nitrolátek je v České republice také sledovaným ukazatelem jakosti vody. Do této skupiny patří: nitrobenzen, 1,2-dinitrobenzen, 1,3-dinitrobenzen, 2-nitrotoluen, 3-nitrotoluen, 4-nitrotoluen, 2,4-dinitrotoluen, 2,6-dinitrotoluen, 1-chlor-3-nitrobenzen, 1-chlor-4-nitrobenzen, 1-chlor-2,4-dinitrobenzen, 1,4-dichlor-2-nitrobenzen, 2-chlor-4-nitrotoluen a 4-chlor-2-nitrotoluen.⁷⁷

Pro stanovení nitroaromátů ve vodě bylo vyvinuto, a v současné době se používá, široké spektrum metod. Nejčastěji se používají metody HPLC^{110,111}, GC^{112,113}, a elektrochemické metody¹¹⁴.

Příklady stanovení

Below a Lehan¹¹⁵ použili pro izolaci degradačních produktů 1-chloranilinu při stanovení ve vodných a biologických vzorcích metodu extrakce tuhou fází následovanou analýzou s použitím HPLC. Jako nejvhodnější sorbent pro izolaci za daných podmínek určili OH Chromabond (Macherey-Nagel). Další použitelné sorbenty byly PCA Chromabond (Macherey-Nagel) a SCX LiChrolut (Merck). Všechny sorbenty však musely být aktivovány methanolem.

Práce Casttla¹¹⁶ je dalším příkladem stanovení nitroaromátů v potravinářských vzorcích, konkrétně v medu. Stanovení zahrnovalo prekoncentrační statický headspace krok a následnou analýzu pomocí GC-MS. Z celkových 49 vzorků medu ani jeden nepřekročil detekční limit metody ($2 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$).

Nitrobenzen a 4-nitrofenol lze také stanovit pomocí ultrafiltrace. Efektivita separace nitrobenzenu, 4-nitrofenolu a polutantů všeobecně touto technikou závisí na hydrofobitě, kyselosti vázaného vodíku, tenzidu a membráně. Pro stanovení je vhodné použití binárních směsí kationtových a nenabytých tenzidů a hydrofilních membrán. Použitelnost této metody za vhodných podmínek prokázala Bielska¹¹⁷.

Zajímavou alternativou k chromatografickým metodám stanovení nitrobenzenů je jeho stanovení pomocí ¹H-nukleární magnetické rezonance (¹H-NMR). Katahira¹¹⁸ stanovoval touto technikou oxidační produkty nitrobenzenů s použitím 5-jodvanilínu

jako vnitřního standardu. Takto získané výsledky byly srovnatelné s výsledky získanými pomocí GC.

Diferenční pulsní voltometrii (DPV) jako metodu pro stanovení nitroaromatů použil ve své práci Zhang¹¹⁴. Jako vzorky použil odpadní vodu, filtrát ultrazvukově degradované vody, vodovodní a studniční vodu. Pro všechny vzorky byla metoda použitelná a je vhodná zejména pro vzorky s velmi nízkými obsahy nitrobenzenů. Mezi výhody DPV patří jednoduchost, nenáročnost, selektivita a hlavně dostatečná citlivost umožňující vynechat prekoncentrační krok.

Metodu detekce vybraných nitrobenzenů pomocí fluorescence 2-fenylbenzinimidazol-5-sulfonátu popsal Zhang¹¹⁹. Nitrolátky nevykazují fluorescenci, proto je pro jejich fluorescenční detekci nutné je nejprve derivatizovat. Díky fotochemické derivatizaci je metoda vhodná i pro stanovení léčiv i pesticidů. Oproti derivatizacím chemikáliemi je metoda jednoduchá a snadná, ale její aplikace je omezená pouze na látky, které lze fotochemicky převést na fluofory.

4. Experimentální část

4.1 Použité chemikálie

Tabulka č. I: Použité chemikálie

Použitá rozpouštědla	Dodavatel
methanol	Penta Chrudim
Použité standardní látky	Dodavatel
1,3-dinitrobenzen, p.a.	LACHEMA Brno
p-dichlorbenzen, p.a.	LACHEMA Brno
nitrotoluen, p.a.	LACHEMA Brno
p-kresol, p.a.	LACHEMA Brno
p-dibrombenzen, p.a.	LACHEMA Brno
2,3-dimethylnitrobenzen, p.a.	SPOLANA Neratovice
o-nitrotanilin, p.a.	SPOLANA Neratovice
2,4-dichloranilin	MERCK Schuchardt
Použité plyny	Dodavatel
Helium 4.6	Linde Technoplyn
Vodík	

Magnetické sorbenty:

- magneticky modifikované uhlí HS1
- magneticky modifikované uhlí SilCarbon

4.2 Použité přístroje

Plynový chromatograf HRGC 5300 s plamenovým ionizačním detektorem, Carlo Erba Strumentazione.

Křemenná kapilární kolona Zebron ZB-5, i.d. = 0,53 mm, $d_f = 0,3 \mu\text{m}$, $L = 15 \text{ m}$, Phenomenex

Integrační systém Clarity, DataApex, Praha

Vortex Reax Top, Heidolph Instruments GmbH&Co. KG

4.3 Experimentální podmínky chromatografické analýzy GC/FID

Pro GC/FID analýzu směsi **p-nitrotoluen**, **2,3-dimethylnitrobenzen** a **1,3-dinitrobenzen** byly zvoleny následující podmínky:

Teplota nástřiku: 260°C

Teplota kolony: 110°C (1 min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 200°C (3 min)

Teplota detektoru: 260°C

Nosný plyn: Helium, střední lineární rychlost: 71,42 cm.s⁻¹

Pro GC/FID analýzu směsi **p-dichlorbenzen**, **p-dibrombenzen** a **2,4-dichloranilin** byly zvoleny následující podmínky:

Teplota nástřiku: 260°C

Teplota kolony: 110°C (2 min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 200°C (3 min)

Teplota detektoru: 260°C

Nosný plyn: Helium, střední lineární rychlost: 70,02 cm.s⁻¹

4.4 Pracovní postup

4.4.1 Základní princip

Při studiu extrakce směsi nitrovaných aromatických sloučenin z vodné fáze bylo vneseno do zkumavky vždy stejné množství (10 ml) předem připraveného modelového roztoku. Následně bylo přidáno stále konstantní množství (0,2 ml) promíchané suspenze magnetického sorbentu. Vzniklá suspenze byla následně míchána po zvolenou dobu pomocí laboratorní třepačky vortex při 2400 rpm. Pomocí permanentního magnetu byl magnetický sorbent odseparován a vodná fáze byla odlita. K sorbentu bylo do zkumavky přidáno zvolené množství elučního činidla a tato suspenze byla po zvolenou dobu promíchána na míchadle vortex za stejných otáček. Magnetický sorbent byl následně odseparován pomocí magnetu a získaný extrakt byl odlit do cejchované vialky pro následnou analýzu plynovou chromatografií.

4.4.2 Příprava modelových vodných roztoků

➤ nitroaromátů

0,05 g p-nitrotoluenu, 2,3-dimethylnitrobenzenu a 1,3-dinitrobenzenu bylo s přesností na 0,1 mg naváženo do 10 ml odměrné baňky a doplněno po rysku methanolem. Z tohoto roztoku byly odpipetovány 3,00 ml do 0,5 l odměrné baňky a doplněno po rysku destilovanou vodou okyselenou 5%ní HCl na pH 1,2. K analýze bylo odměřeno do zkumavky vždy 10 ml tohoto roztoku a tento roztok byl podroben hledání optimálních podmínek pro extrakci.

➤ chloraromátů

0,05 g p-dichlorbenzen, p-dibrombenzen a 2,4-dichloranilin bylo s přesností na 0,1 mg naváženo do 10 ml odměrné baňky a doplněno po rysku methanolem. Z tohoto roztoku bylo odpipetováno 0,30 ml do 0,5 l odměrné baňky a doplněno po rysku destilovanou vodou okyselenou 5%ní HCl na pH 1,2. K analýze bylo odměřeno do zkumavky vždy 10 ml tohoto roztoku a tento roztok byl podroben analýze.

4.4.3 Příprava suspenze sorbentu

Suspenze magneticky modifikovaného sorbentu byla připravena v kalibrované zkumavce tak, aby po usazení byl objem tuhé fáze 2 ml a celkový objem dosahoval po rýsku 8 ml. Výsledný poměr tuhé a kapalné fáze tedy byl 1:4.

Pro extrakci bylo použito vždy 0,2 ml vodné suspenze sorbentu.

Hmotnost sušiny této suspenze byla stanovena vážkově po vysušení do konstantní hmotnosti při 105°C.

Magneticky modifikované uhlí HS1	-	17,5 mg.0,2ml ⁻¹
Magneticky modifikované sorbent Silcarbon	-	17,2 mg.0,2ml ⁻¹

4.4.4 Hledání optimálních podmínek pro extrakci magnetickou tuhou fází

V postupu extrakce byly vytipovány čtyři proměnné, které nejspíš nejvíce ovlivňují výtěžnosti extrakcí. První proměnou byla doba sorpce, tedy doba styku modelový roztok – sorbent. Druhou byla doba eluce: doba styku sorbent – methanol. Třetí proměnnou bylo množství elučního rozpouštědla. Čtvrtou pak byl počet elučních kroků. Experimenty byly provedeny tak, že tři proměnné byly vždy zafixovány a čtvrtá byla postupně měněna. Ze získaných jednotlivých závislostí výtěžnosti na proměnných byly následně vybrány nejvhodnější podmínky všech proměnných.

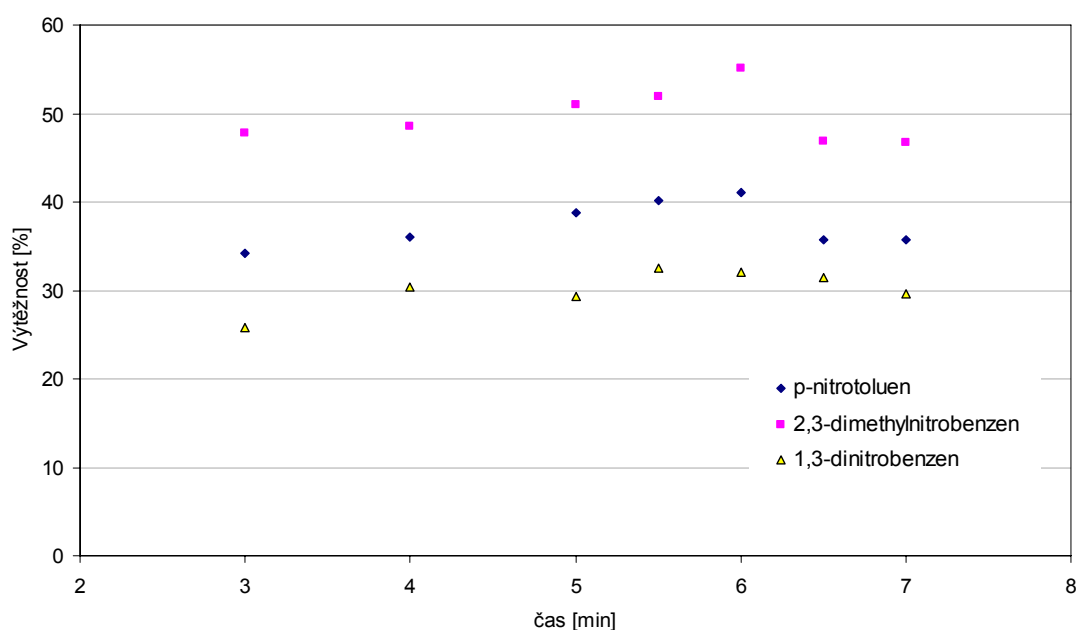
5. Výsledky a diskuse

5.1 Extrakce modelové směsi obsahující p-nitrotoluen, 1,3-dinitrobenzen a 2,3-dimethylnitrobenzen

5.1.1 Extrakce pomocí magneticky modifikovaného sorbentu HS1

5.1.1.1 Závislost výtěžku extrakce na době sorpce

Data pro konstrukci grafu jsou uvedeny v příloze č. 1.



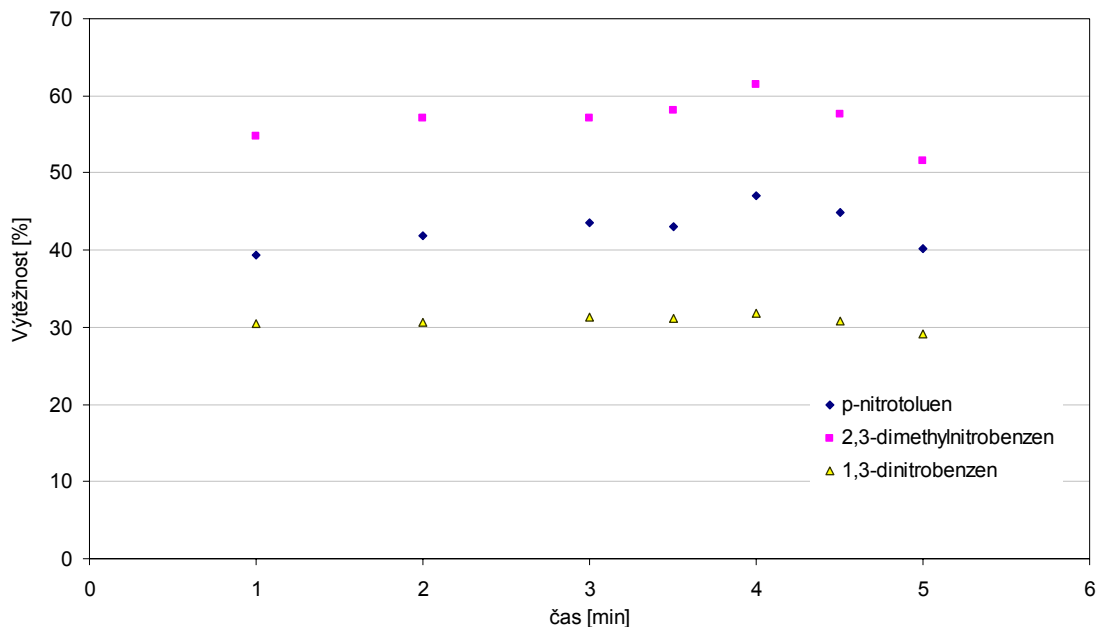
Graf č. 1: Závislost výtěžnosti extrakce na době sorpce pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1

Graf číslo 1. ukazuje závislost výtěžnosti extrakce nitroaromátů pomocí magneticky modifikovaného sorbentu HS1 na době sorpce. Jako eluční rozpouštědlo byl použit methanol. Eluce byla provedena 1ml při době eluce 1min. Z tohoto grafu byla určena jako nejvhodnější doba sorpce 6 min a v dalších experimentech byla vždy použita.

Z grafu je také vidět, že doba sorpce ovlivňuje výtěžnosti všech složek směsi.

5.1.1.2 Závislost výtěžku extrakce na době eluce

Data pro konstrukci grafu jsou uvedeny v příloze č. 2.

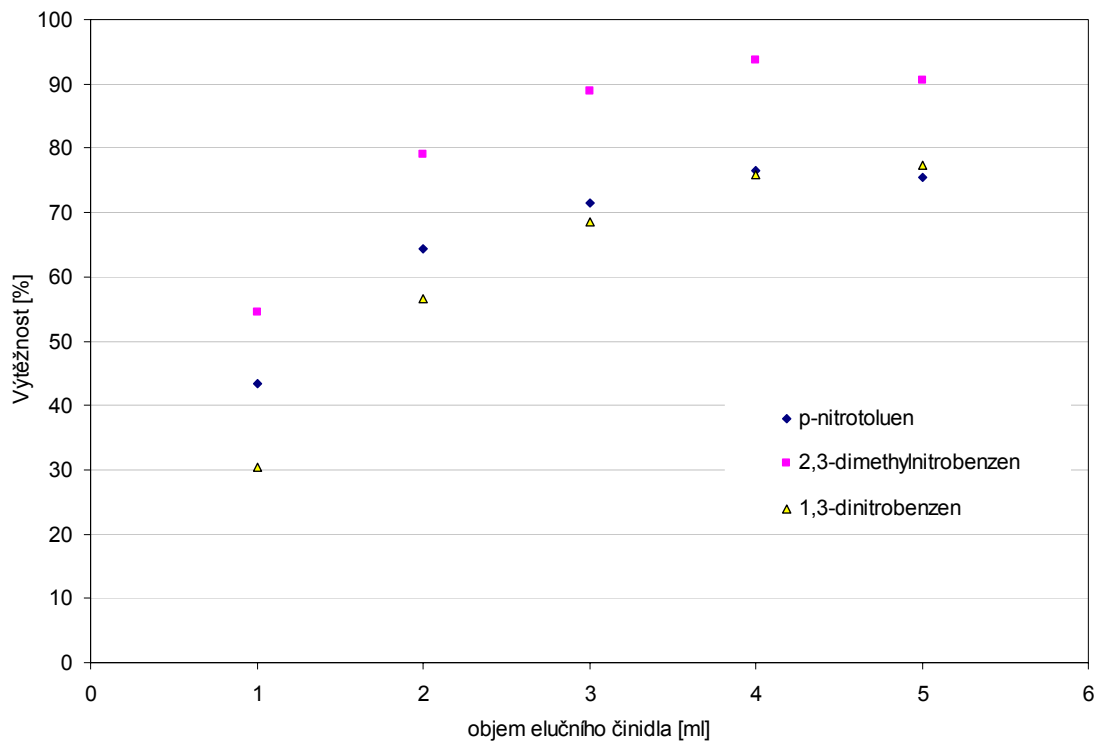


Graf č. 2: Závislost výtěžnosti extrakce na době eluce pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu HSI

V dalším experimentu byla hledána optimální doba eluce. Pro pokus byl použit čas sorpce 6 min a objem elučního rozpouštědla 1 ml. Z grafu vyplývá, že nejvhodnější eluční čas byl 4 min. Z grafu je patrné, že doba eluce ovlivňuje výtěžnost hlavně p-nitrotoluenu a 2,3-dimethylnitrobenzenu. Výtěžnost 1,3-dinitrobenzenu není na době eluce příliš závislá. Pro následující experimenty byly tedy použity časy sorpce 6 min a eluce 4 min.

5.1.1.3 Závislost výtěžku extrakce na objemu elučního rozpouštědla

Data pro konstrukci grafu jsou uvedeny v příloze č. 3.

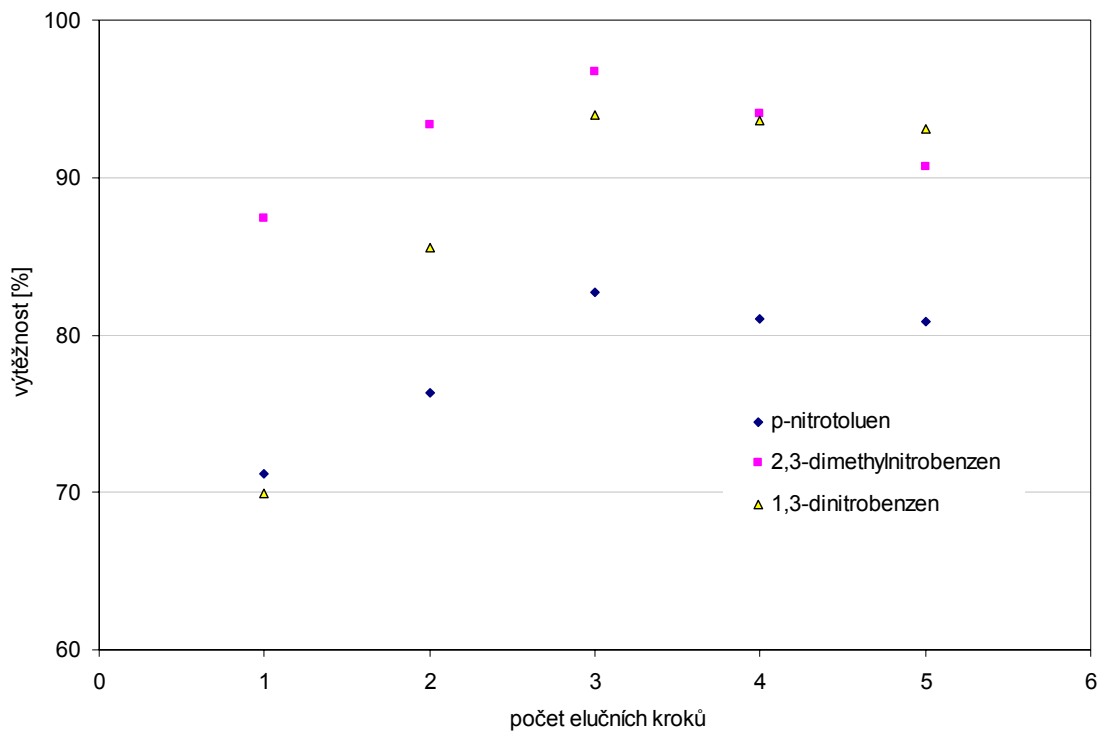


Graf č. 3: Závislost výtěžnosti extrakce na objemu elučního rozpouštědla pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1

Pro zvolenou směs nitroaromátů za podmínek: sorpce 6 min, eluce 4 min byl experimentálně nalezen nejvhodnější objem elučního činidla 4 ml. Eluce menším množstvím rozpouštědla nedosahuje dostatečných výtěžností.

5.1.1.4 Závislost výtěžku extrakce na počtu elučních kroků

Data pro konstrukci grafu jsou uvedeny v příloze č. 4.



Graf č. 4: Závislost výtěžnosti extrakce na počtu elučních kroků pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1

Pro experiment s opakováním elučních kroků byly použity 3 ml rozpouštědla. Pokusy s větším počtem opakování již nedosahovaly vyšší výtěžnosti. Výtěžnost 2,3-dimethylnitrobenzenu by neměla s množstvím elučního činidla klesat.

5.1.1.5 Výtěžky stanovení aromatických nitrovaných látek zjištěné za optimálních podmínek extrakce za použití sorbentu HS1

Data pro výpočet R.S.D. jsou uvedeny v příloze č. 5.

Tabulka č. II: Výťažnosti nitroaromátů o koncentraci 5 mg.l⁻¹ za optimálních podmínek za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1

Magneticky modifikovaný sorbent	HS1		
		výtěžek [%]	R.S.D. [%]
sorpce [min]	6		
doba eluce [min]	4		
objem elučního činidla [ml]	1		
počet elučních kroků	3		
nitrotoluen [mg.l ⁻¹]	5	94,93	4,51
dimethylnitrobenzen [mg.l ⁻¹]	5	103,77	4,82
1,3-dinitrobenzen [mg.l ⁻¹]	5	94,3	3,25

Hodnoty výtěžků jsou průměrem tří extraktů za optimálních podmínek stanovení. R.S.D. bylo vypočteno ze vztahu (1).

Tabulka č. III: Výťažnosti nitroaromátů o koncentraci 30 mg.l⁻¹ za optimálních podmínek za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1

Magneticky modifikovaný sorbent	HS1		
		výtěžek [%]	R.S.D. [%]
sorpce [min]	6		
doba eluce [min]	4		
objem elučního činidla [ml]	1		
počet elučních kroků	3		
nitrotoluen [mg.l ⁻¹]	30	82,46	3,23
dimethylnitrobenzen [mg.l ⁻¹]	30	95,56	1,67
1,3-dinitrobenzen [mg.l ⁻¹]	30	92,06	2,15

Hodnoty výtěžků jsou průměrem tří extraktů za optimálních podmínek stanovení. R.S.D. bylo vypočteno ze vztahu (1).

Tabulka č. IV: Výtěžnosti nitroaromátů o koncentraci 50 mg.l⁻¹ za optimálních podmínek za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1

Magneticky modifikovaný sorbent	HS1		
		výtěžek [%]	R.S.D. [%]
sorpce [min]	6		
doba eluce [min]	4		
objem elučního činidla [ml]	1		
počet elučních kroků	3		
nitrotoluen [mg.l ⁻¹]	50	80,45	1,92
dimethylnitrobenzen [mg.l ⁻¹]	50	93,78	1,88
1,3-dinitrobenzen [mg.l ⁻¹]	50	89,51	2,18

Hodnoty výtěžků jsou průměrem tří extraktů za optimálních podmínek stanovení. R.S.D. bylo vypočteno ze vztahu (1).

Výpočet směrodatné odchylky:

$$R.S.D. = \sqrt{\frac{\sum_{s=1}^m \sum_{j=1}^n (y_{is} - M)^2}{(n_y - 1)}} \quad (1)$$

s = číslo řady

i = číslo bodu v řadě s

m = počet řad pro bod y v grafu

n = počet bodů v každé řadě

y_{is} = datová hodnota řady s a i-tého bodu

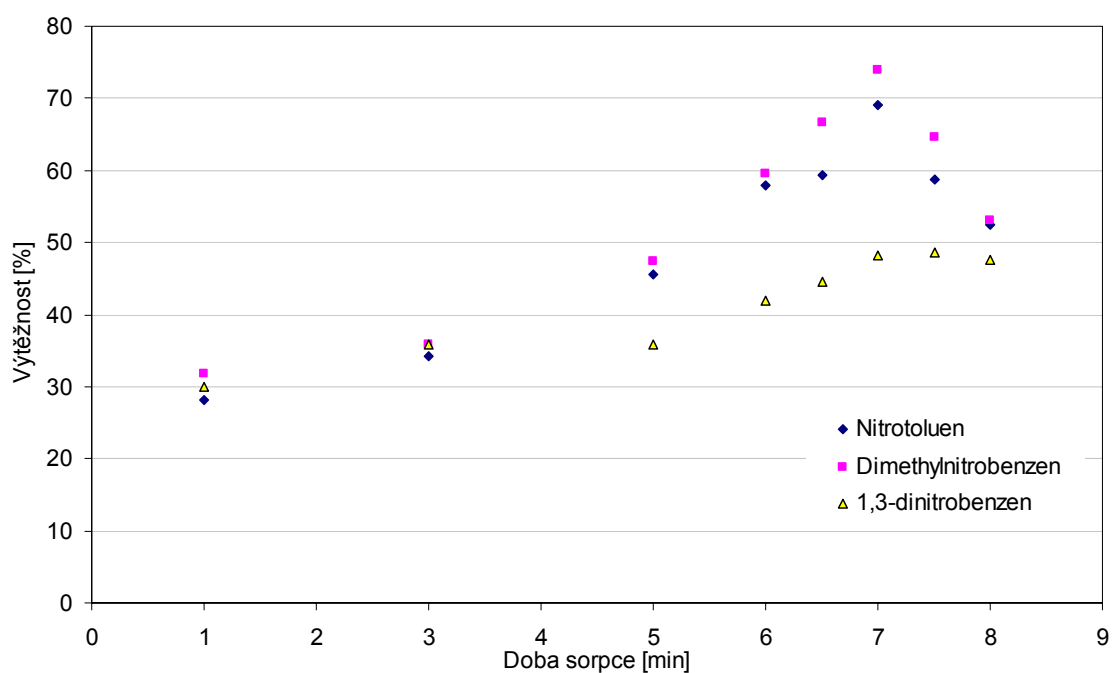
n_y = celkový počet datových hodnot ve všech řadách

M = aritmetický průměr

5.1.2 Extrakce pomocí magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon

5.1.2.1 Závislost výtěžku extrakce na době sorpce

Data pro konstrukci grafu jsou uvedeny v příloze č. 5.

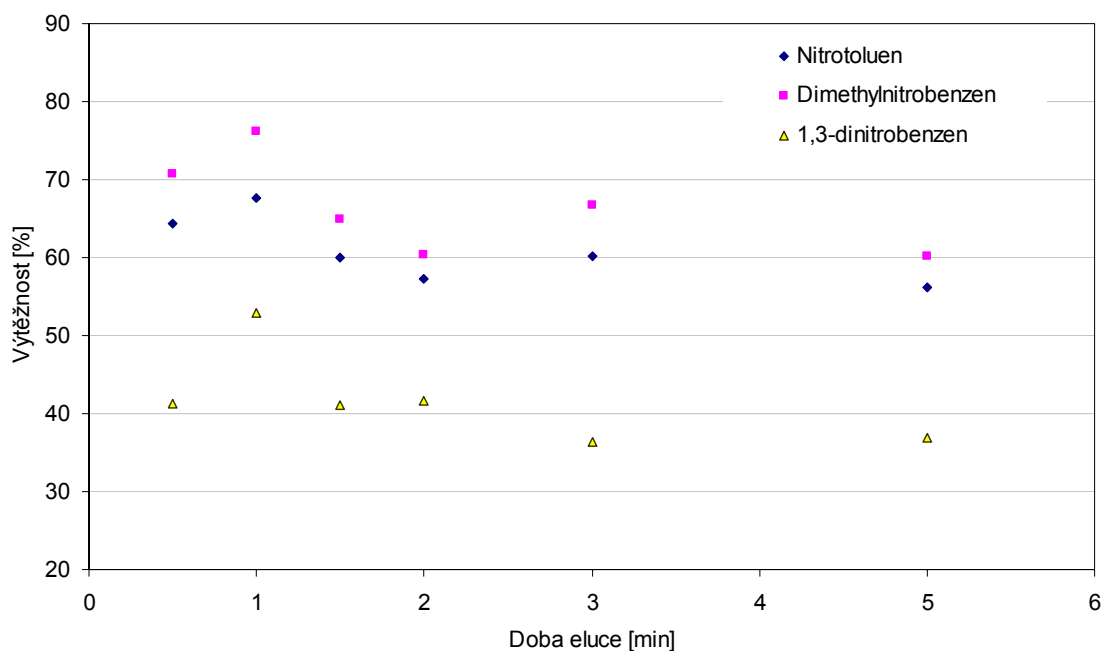


Graf č. 5: Závislost výtěžnosti extrakce na době sorpce pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon

Graf č. 5 znázorňuje závislost výtěžnosti extrakce na době sorpce. Elučním činidlem byl methanol. Eluce byla provedena 1 ml, čas eluce byl 1 min. Z výsledků experimentů byl zjištěn nejvhodnější čas 7 min. V tomto čase bylo dosaženo nejvyšších hodnot výtěžností. Z grafu je rovněž vidět, že výtěžnost 1,3-dinitrobenzenu se s delším časem sorpce prakticky již nemění, zatímco výtěžnosti dvou zbylých látek klesají.

5.1.2.2 Závislost výtěžku extrakce na době eluce

Data pro konstrukci grafu jsou uvedeny v příloze č. 6.

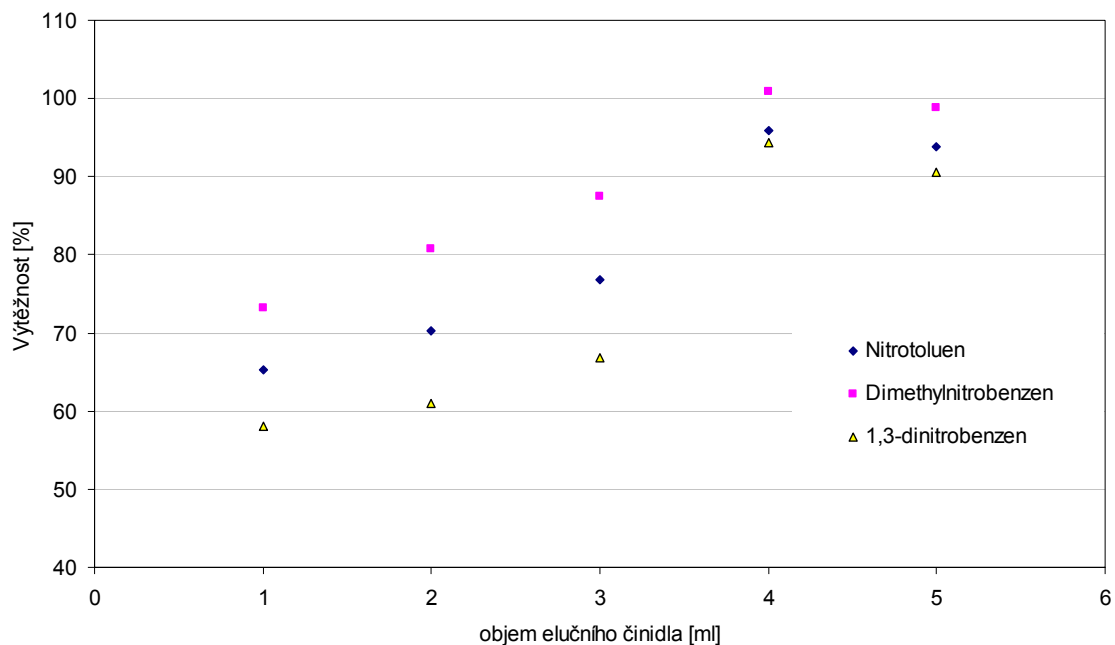


Graf č. 6: Závislost výtěžnosti extrakce na době eluce pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon

Z grafu č. 6 je patrná maximální výtěžnost extrakce nitrovaných aromatických látek z vodné modelové směsi magneticky modifikovaným sorbentem SilCarbon po 1 minutové eluci. Následující extrakce byly tedy provedeny při době sorpce 7 min a době eluce 1 min.

5.1.2.3 Závislost výtěžku extrakce na objemu elučního rozpouštědla

Data pro konstrukci grafu jsou uvedeny v příloze č. 7.

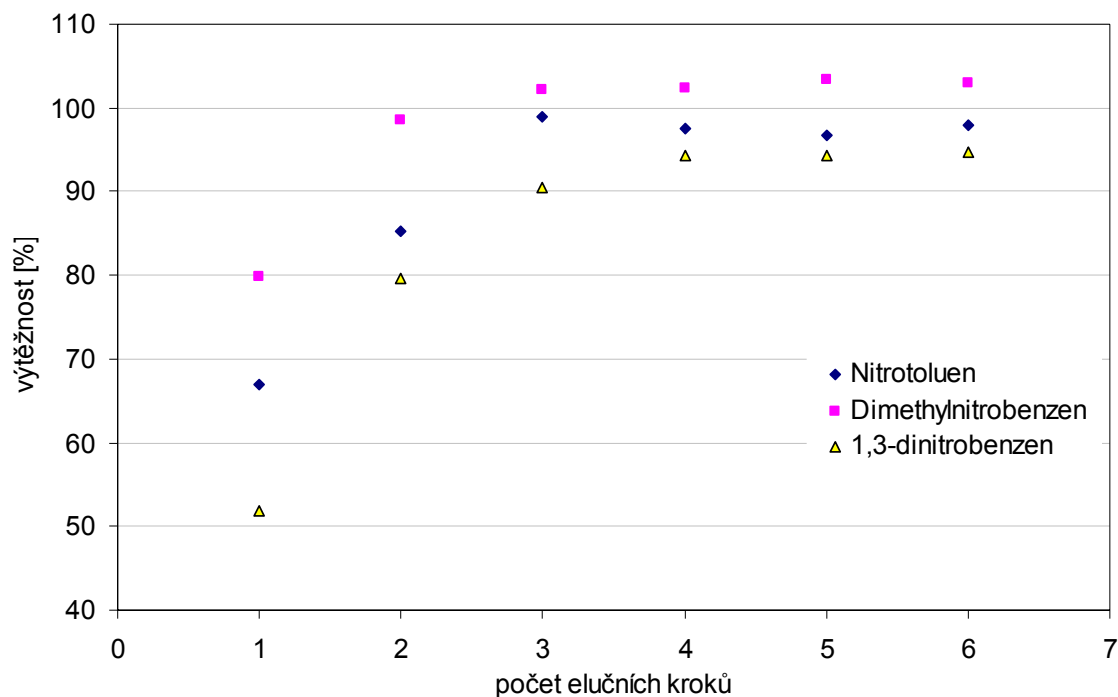


Graf č. 7: Závislost výtěžnosti extrakce na objemu elučního rozpouštědla pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon

Z grafu č. 7 je patrná maximální výtěžnost pro objem elučního činidla 4 ml. V dalším experimentu byl zvolen objem 1 ml elučního rozpouštědla tak, aby celkový objem po čtyřnásobné extrakci odpovídal tomuto optimálnímu objemu.

5.1.2.4 Závislost výtěžku extrakce na počtu elučních kroků

Data pro konstrukci grafu jsou uvedeny v příloze č. 8.



Graf č. 8: Závislost výtěžnosti extrakce na počtu opakování elučních kroků pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon

Při vyšetřování závislosti výtěžku extrakce na počtu elučních kroků bylo zjištěno, že při čtyřnásobné eluci dosahují všechny látky téměř stoprocentní výtěžnosti. Z grafu je rovněž patrné, že výtěžnost již s dalšími elučními kroky neroste. Tato měření byly provedena za již zjištěných optimálních časů sorpce a eluce, 7 min a 1 min. Objem elučního rozpouštědla byl v každém kroku opakování 1 ml.

5.1.2.5 Výtěžky stanovení aromatických nitrovaných látek zjištěné za optimálních podmínek extrakce za použití sorbentu SilCarbon

Data pro výpočet R.S.D. jsou uvedeny v příloze č. 5.

Tabulka č. V: Výtěžnosti nitroaromátů o koncentraci 5 mg.l⁻¹ za optimálních podmínek magneticky modifikovaným sorbentem SilCarbon

Magneticky modifikovaný sorbent	SilCarbon		
sorpce [min]	7	výtěžek [%]	R.S.D. [%]
doba eluce [min]	1		
objem elučního činidla [ml]	1		
počet elučních kroků	4		
nitrotoluen [mg.l ⁻¹]	5	99,38	4,55
dimethylnitrobenzen [mg.l ⁻¹]	5	101,25	2,84
1,3-dinitrobenzen [mg.l ⁻¹]	5	96,48	4,09

Hodnoty výtěžků jsou průměrem tří extraktů za optimálních podmínek stanovení. R.S.D. bylo vypočteno ze vztahu (1).

Tabulka č. VI: Výtěžnosti nitroaromátů o koncentraci 30 mg.l⁻¹ za optimálních podmínek magneticky modifikovaným sorbentem SilCarbon

Magneticky modifikovaný sorbent	SilCarbon		
sorpce [min]	7	výtěžek [%]	R.S.D. [%]
doba eluce [min]	1		
objem elučního činidla [ml]	1		
počet elučních kroků	4		
nitrotoluen [mg.l ⁻¹]	30	96,54	1,61
dimethylnitrobenzen [mg.l ⁻¹]	30	99,48	3,57
1,3-dinitrobenzen [mg.l ⁻¹]	30	93,71	5,30

Hodnoty výtěžků jsou průměrem tří extraktů za optimálních podmínek stanovení. R.S.D. bylo vypočteno ze vztahu (1).

Tabulka č. VII: Výtěžnosti nitroaromátů o koncentraci 50 mg.l⁻¹ za optimálních podmínek magneticky modifikovaným sorbentem SilCarbon

Magneticky modifikovaný sorbent	SilCarbon		
sorpce [min]	7	výtěžek [%]	R.S.D. [%]
doba eluce [min]	1		
objem elučního činidla [ml]	1		
počet elučních kroků	4		
nitrotoluen [mg.l⁻¹]	50	93,19	3,37
dimethylnitrobenzen [mg.l⁻¹]	50	98,71	3,09
1,3-dinitrobenzen [mg.l⁻¹]	50	92,38	4,80

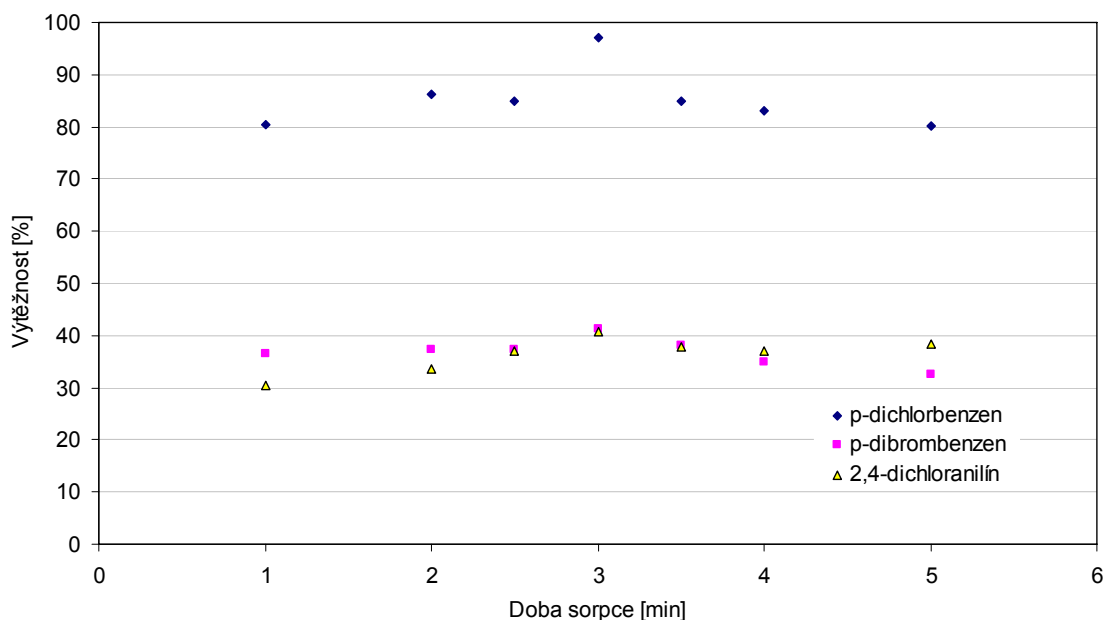
Hodnoty výtěžků jsou průměrem tří extraktů za optimálních podmínek stanovení. R.S.D. bylo vypočteno ze vztahu (1).

5.2 Extrakce p-dichlorbenzenu, p-dibrombenzenu a 2,4-dichloranilinu z vodné modelové směsi

5.2.1 Extrakce pomocí magneticky modifikovaného sorbentu HS1

5.2.1.1 Závislost výtěžku extrakce na době sorpce

Data pro konstrukci grafu jsou uvedeny v příloze č. 9.



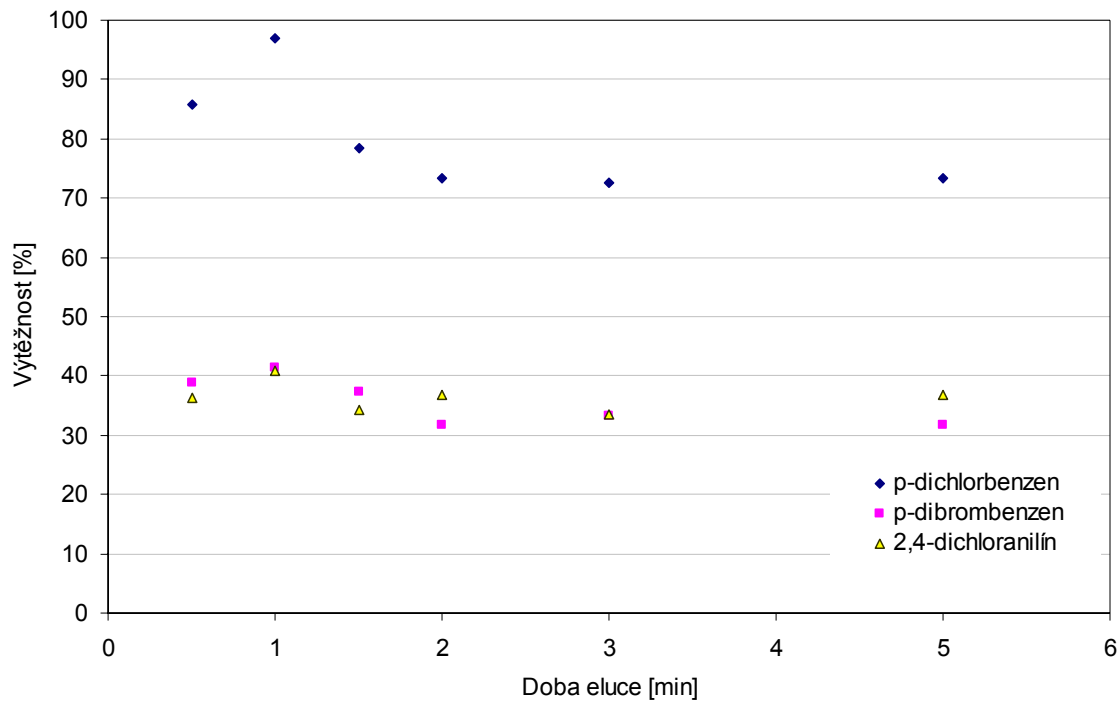
Graf č. 9: Závislost výtěžnosti extrakce na době sorpce pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1

Graf č. 9 ukazuje závislost výtěžnosti extrakce p-dichlorbenzenu, p-dibrombenzenu a 2,4-dichloranilinu na době sorpce. Eluce byla provedena 1 ml, doba eluce byla 1 min. Elučním činidlem použitým v experimentu byl methanol. Z grafu je patrné, že nejvyšších výtěžností bylo dosaženo při době sorpce 3 min. Zároveň je patrné, že výtěžnost p-dichlorbenzenu je za neoptimálních podmínek výrazně vyšší, než výtěžnosti zbylých dvou látek.

Pro další experimenty byla vždy použita doba sorpce 3 min.

5.2.1.2 Závislost výtěžku extrakce na době eluce

Data pro konstrukci grafu jsou uvedeny v příloze č. 10.

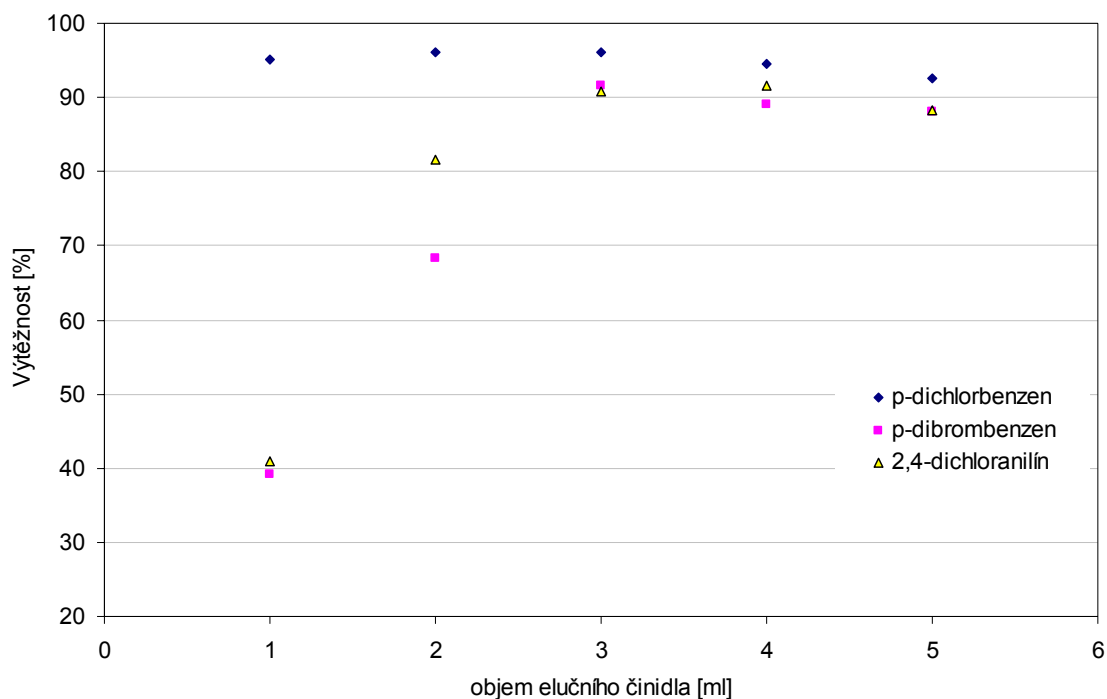


Graf č. 10: Závislost výtěžnosti extrakce na době eluce pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu HSI

Na grafu č. 10 je vidět výsledek experimentu zjišťujícího optimální čas eluce. V experimentu byl zjištěn optimální čas eluce 1 min a tento čas se dále používal ve všech dalších experimentech.

5.2.1.3 Závislost výtěžku extrakce na objemu elučního rozpouštědla

Data pro konstrukci grafu jsou uvedeny v příloze č. 11.

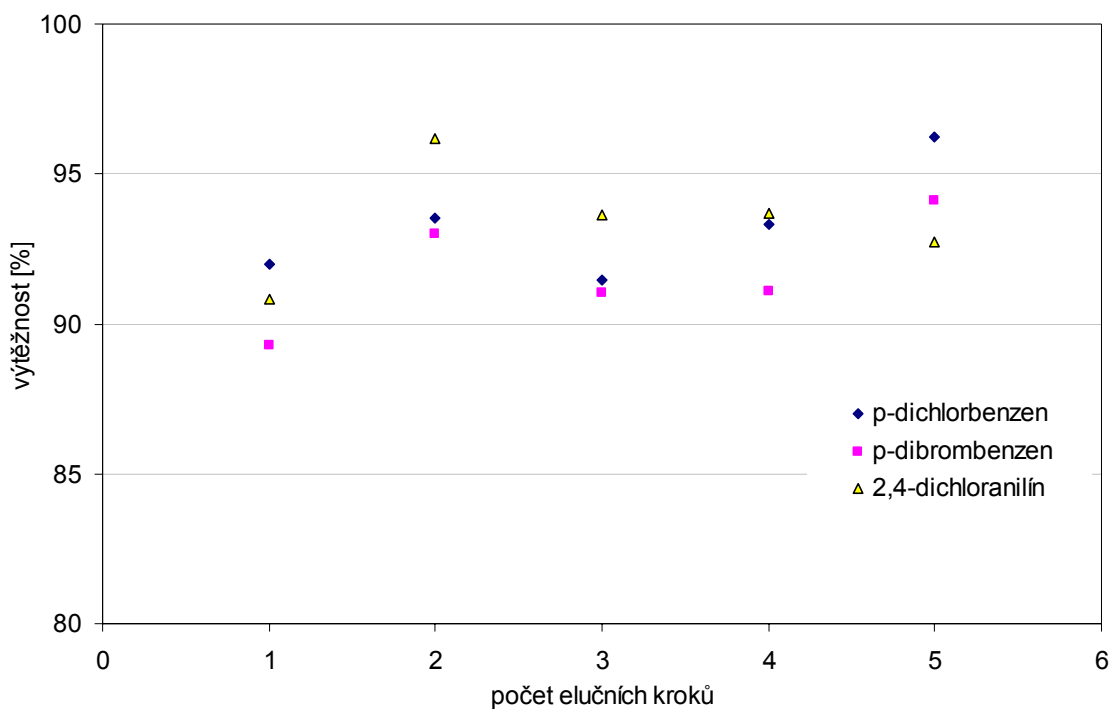


Graf č. 11: Závislost výtěžnosti extrakce na objemu elučního rozpouštědla pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu HSI

Z grafu závislosti výtěžnosti na objemu elučního činidla za podmínek doby sorpce 3 min a doby eluce 1 min lze vidět, že výtěžnost s rostoucím objemem elučního činidla stoupá pouze do objemu 3 ml. Tento objem byl vyhodnocen jako optimální a byl použit i v následujícím experimentu.

5.2.1.4 Závislost výtěžku extrakce na počtu elučních kroků

Data pro konstrukci grafu jsou uvedeny v příloze č. 12.



Graf č. 12: Závislost výtěžnosti extrakce na počtu opakování elučních kroků pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu HSI

V grafu č. 12 je zobrazena závislost výtěžnosti na počtu opakovaných elucí. Z grafu je vidět mírný nárůst výtěžnosti při dvou násobném opakování. Při větším počtu opakování již výtěžnost pouze kolísá v rozmezí relativní chyby.

5.2.1.5 Výtěžky extrakce aromatických halogenovaných látek zjištěné za optimálních podmínek extrakce za použití sorbentu HS1

Tabulka č. VIII: Výtěžnosti halogenovaných aromátů o koncentraci 1 mg.l⁻¹ za optimálních podmínek pomocí magneticky modifikovaného sorbentu HS1

Magneticky modifikovaný sorbent	HS1		
		výtěžek [%]	R.S.D. [%]
sorpce [min]	3		
doba eluce [min]	1		
objem elučního činidla [ml]	3		
počet elučních kroků	2		
p-dichlorbenzen [mg.l ⁻¹]	1	99,16	2,07
p-dibrombenzen [mg.l ⁻¹]	1	96,97	2,39
2,4-dichloranilin [mg.l ⁻¹]	1	92,76	2,59

Hodnoty výtěžků jsou průměrem tří extraktů za optimálních podmínek stanovení. R.S.D. bylo vypočteno ze vztahu (1).

Tabulka č. IX: Výtěžnosti halogenovaných aromátů o koncentraci 3 mg.l⁻¹ za optimálních podmínek pomocí magneticky modifikovaného sorbentu HS1

Magneticky modifikovaný sorbent	HS1		
		výtěžek [%]	R.S.D. [%]
sorpce [min]	3		
doba eluce [min]	1		
objem elučního činidla [ml]	3		
počet elučních kroků	2		
p-dichlorbenzen [mg.l ⁻¹]	3	97,13	2,37
p-dibrombenzen [mg.l ⁻¹]	3	97,42	2,14
2,4-dichloranilin [mg.l ⁻¹]	3	92,71	2,01

Hodnoty výtěžků jsou průměrem tří extraktů za optimálních podmínek stanovení. R.S.D. bylo vypočteno ze vztahu (1).

Tabulka č. X: Výtěžnosti halogenovaných aromátů o koncentraci 5 mg.l⁻¹ za optimálních podmínek pomocí magneticky modifikovaného sorbentu HS1

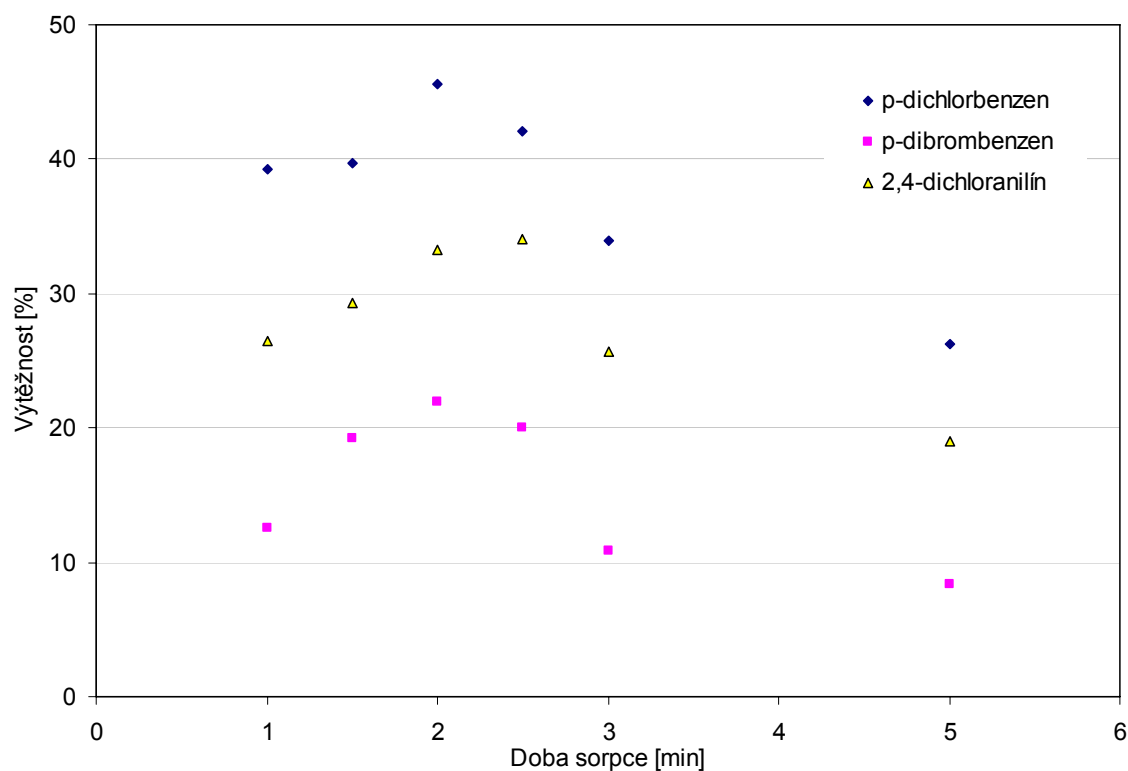
Magneticky modifikovaný sorbent	HS1		
		výtěžek [%]	R.S.D. [%]
sorpce [min]	3		
doba eluce [min]	1		
objem elučního činidla [ml]	3		
počet elučních kroků	2		
p-dichlorbenzen [mg.l ⁻¹]	5	95,75	3,30
p-dibrombenzen [mg.l ⁻¹]	5	96,16	1,93
2,4-dichloranilin [mg.l ⁻¹]	5	93,63	2,26

Hodnoty výtěžků jsou průměrem tří extraktů za optimálních podmínek stanovení. R.S.D. bylo vypočteno ze vztahu (1).

5.2.2 Extrakce pomocí magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon

5.2.2.1 Závislost výtěžku extrakce na době sorpce

Data pro konstrukci grafu jsou uvedeny v příloze č. 13.

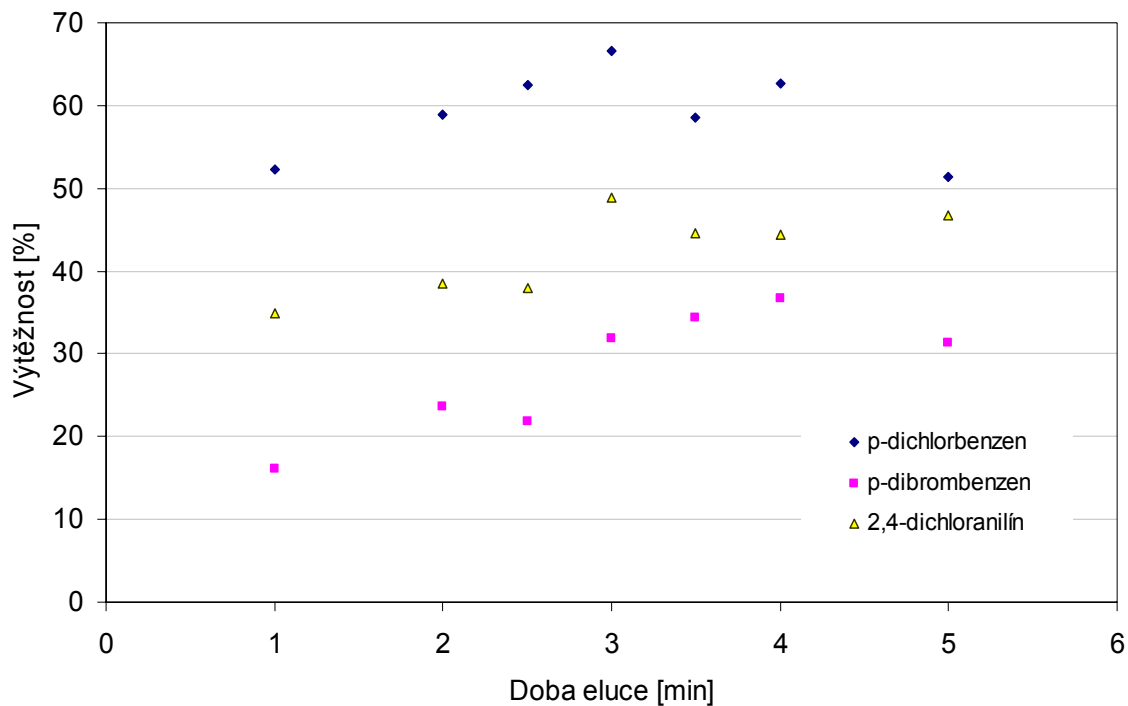


Graf č. 13: Závislost výtěžnosti extrakce na době sorpce pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon

Na grafu č. 13 je zobrazena závislost výtěžnosti extrakce p-dichlorobenzenu, p-dibromobenzenu a 2,4-dichloroanilinu na době sorpce za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon. Pro eluci bylo použito doba eluce 1 min a objem elučního činidla 1 ml. Elučním činidlem použitým v experimentu byl methanol. Největší výtěžnosti bylo dosaženo při době sorpce 2 min a tato hodnota byla používána ve všech dalších experimentech.

5.2.2.2 Závislost výtěžku extrakce na době eluce

Data pro konstrukci grafu jsou uvedeny v příloze č. 14.

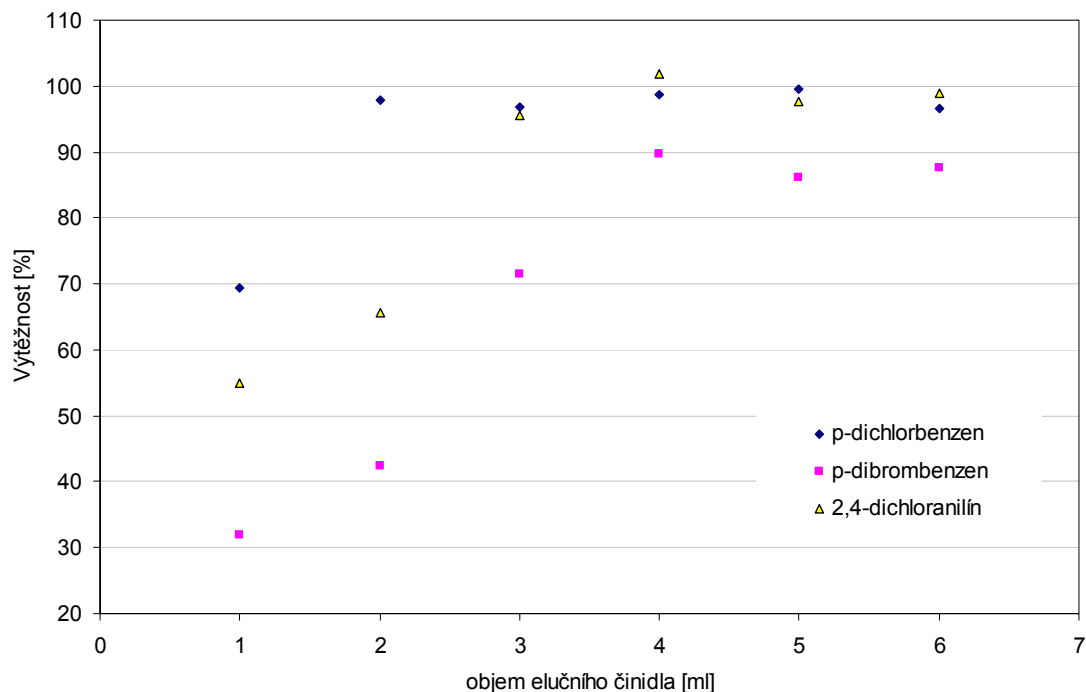


Graf č. 14: Závislost výtěžnosti extrakce na době eluce pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon

Na grafu č. 14 je vidět výsledek experimentu zjišťujícího optimální čas eluce. V experimentu byl použit čas sorpce 2 min a objem elučního činidla 1 ml. Byl zjištěn optimální čas eluce 3 min. Tento čas byl použit v dalších stanoveních.

5.2.2.3 Závislost výtěžku extrakce na objemu elučního rozpouštědla

Data pro konstrukci grafu jsou uvedeny v příloze č. 15.

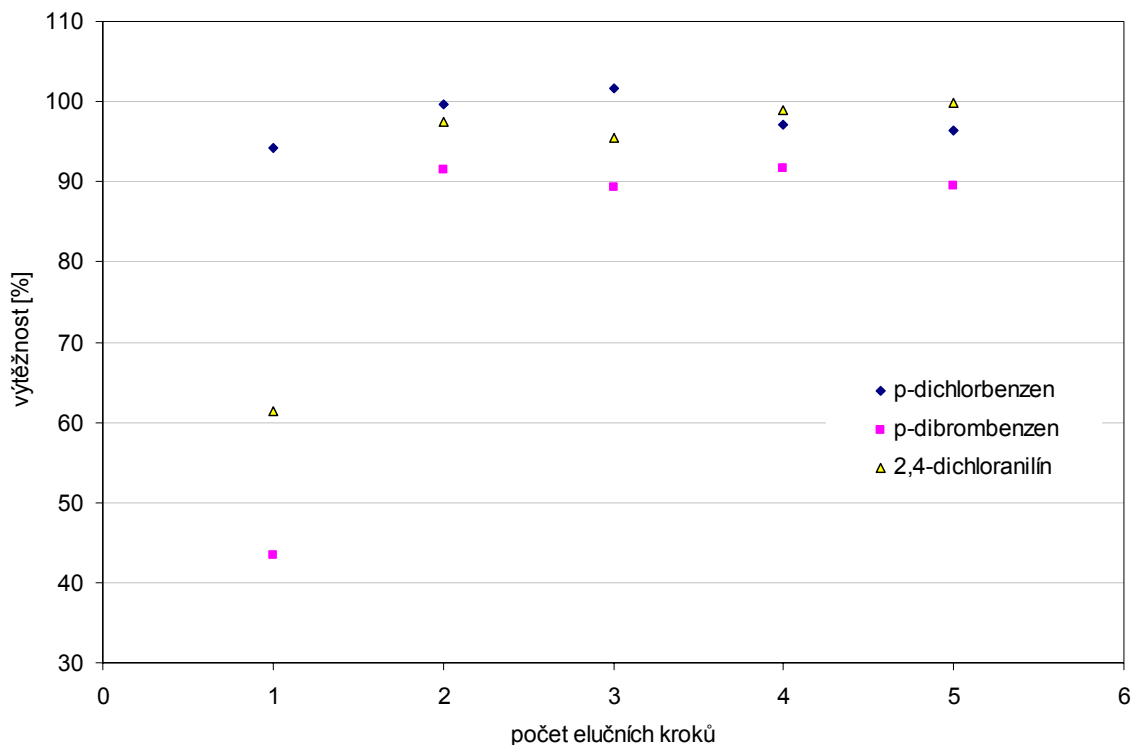


Graf č. 15: Závislost výtěžnosti extrakce na objemu elučního rozpouštědla pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon

Graf č. 15 znázorňuje závislost výtěžnosti extrakce na objemu elučního činidla za podmínek doby sorpce 2 min a doby eluce 3 min. Z grafu lze vidět, že výtěžnost roste s objemem až do hodnoty 4 ml. Tento objem byl vyhodnocen jako optimální.

5.2.2.4 Závislost výtěžku extrakce na počtu elučních kroků

Data pro konstrukci grafu jsou uvedeny v příloze č. 16.



Graf č. 16: Závislost výtěžnosti extrakce na počtu opakovaných elučních kroků 2 ml rozpouštědla pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon

Při experimentu zjišťujícím závislost výtěžku extrakce na počtu opakovaných elucí bylo zjištěno, že vícenásobnou elucí je dosaženo maximální výtěžnosti již po dvounásobném opakování. Tato měření byly provedena za již zjištěných optimálních časů sorpce a eluce, 2 a 3 min.

Objem elučního rozpouštědla v každém kroku opakování byl 2 ml. Toto množství nebylo v předcházejícím experimentu zjištěno jako optimální, ale optimálního objemu dosahuje po dvounásobné eluci. Pomocí vícenásobné eluce bylo dosaženo mírně vyšších výtěžků extrakce.

5.2.2.5 Výtěžky extrakce aromatických halogenovaných látek za optimálních podmínek za použití sorbentu SilCarbon

Tabulka č. XI: Výtěžnosti extrakcí halogenovaných aromátů o koncentraci 1 mg.l⁻¹ magneticky modifikovaným sorbentem SilCarbon za optimálních podmínek

Magneticky modifikovaný sorbent	SilCarbon		
		výtěžek [%]	R.S.D. [%]
sorpce [min]	2		
doba eluce [min]	3		
objem elučního činidla [ml]	2		
počet elučních kroků	2		
p-dichlorbenzen [mg.l ⁻¹]	1	97,50	2,40
p-dibrombenzen [mg.l ⁻¹]	1	89,32	1,86
2,4-dichloranilin [mg.l ⁻¹]	1	97,42	1,06

Hodnoty výtěžků jsou průměrem tří extraktů za optimálních podmínek stanovení. R.S.D. bylo vypočteno ze vztahu (1).

Tabulka č. XII: Výtěžnosti extrakcí halogenovaných aromátů o koncentraci 3 mg.l⁻¹ magneticky modifikovaným sorbentem SilCarbon za optimálních podmínek

Magneticky modifikovaný sorbent	SilCarbon		
		výtěžek [%]	R.S.D. [%]
sorpce [min]	2		
doba eluce [min]	3		
objem elučního činidla [ml]	2		
počet elučních kroků	2		
p-dichlorbenzen [mg.l ⁻¹]	3	96,16	3,88
p-dibrombenzen [mg.l ⁻¹]	3	91,28	2,35
2,4-dichloranilin [mg.l ⁻¹]	3	97,26	1,88

Hodnoty výtěžků jsou průměrem tří extraktů za optimálních podmínek stanovení. R.S.D. bylo vypočteno ze vztahu (1).

Tabulka č. XIII: Výtěžnosti extrakcí halogenovaných aromátů o koncentraci 5 mg.l⁻¹ magneticky modifikovaným sorbentem SilCarbon za optimálních podmínek

Magneticky modifikovaný sorbent	SilCarbon		
		výtěžek [%]	R.S.D. [%]
sorpce [min]	2		
doba eluce [min]	3		
objem elučního činidla [ml]	2		
počet elučních kroků	2		
p-dichlorbenzen [mg.l ⁻¹]	5	95,84	2,65
p-dibrombenzen [mg.l ⁻¹]	5	90,13	1,99
2,4-dichloranilin [mg.l ⁻¹]	5	97,46	3,77

Hodnoty výtěžků jsou průměrem tří extraktů za optimálních podmínek stanovení. R.S.D. bylo vypočteno ze vztahu (1).

6. Závěr

V této práci bylo navrženo, prozkoumáno a ověřeno praktické použití magneticky modifikovaných sorbentů pro extrakce vybraných nitrovaných a halogenovaných aromatických látek z modelových vodných roztoků. Pro analýzu byly použity magneticky modifikované sorbenty HS1 a Silcarbon.

Skupinu nitrovaných aromatických látek tvořily nitrotoluen, 1,3-dinitrobenzen a dimethylnitrobenzen.

Směs byla analyzována za pomoci sorbentů HS1 a Silcarbon. Pro oba sorbenty byla provedena optimalizace podmínek extrakce. Z výsledků se vhodnější pro analýzu jeví Silcarbon, se kterým bylo při optimálních podmínkách extrakce dosaženo téměř stoprocentních výtěžností u všech zkoumaných látek. Extrakcí magneticky modifikovaným sorbentem HS1 nebylo ani za optimálních podmínek extrakce dosaženo takovýchto výtěžností. V obou případech byly výsledky reprodukovatelné s nízkými hodnotami relativní chyby stanovení.

Podmínky použité pro extrakci nitrovaných aromatických látek pomocí sorbentů HS1 a Silcarbon jsou uvedeny v tabulkách č. II až VII.

Pro možnost srovnání byla provedena kapalinová extrakce. Jako extrakční činidlo byl použit toluen. Výtěžnosti získané při trojnásobné extrakci vždy 3 ml rozpouštědla a celkové době extrakce 6 minut byly následující: pro nitrotoluen $88,28\% \pm 2,77\%$, pro dimethylnitrobenzen $88,32\% \pm 2,88\%$ a pro 1,3-dinitrobenzen $92,34\% \pm 3,06\%$. Z porovnání naměřených hodnot lze vyhodnotit extrakci magnetickou tuhou fází jako vhodnější extrakční metodu.

Druhou analyzovanou skupinou byla směs halogenovaných aromatických látek. Tato směs obsahovala p-dichlorbenzen, p-dibrombenzen a 2,4-dichloranilin

Pro experimenty byly opět použity magneticky modifikované sorbenty HS1 a Silcarbon. V obou případech byla provedena optimalizace podmínek. Oba sorbenty dosahovaly vysokých výtěžků u p-dichlorbenzenu a 2,4-dichloranilinu. Nižší výtěžnost

p-dibrombenzenu mohla být způsobena přednostní sorpcí zbylých látek. Sorbenty dosahovaly srovnatelných výtěžností v obdobných extrakčních časech, přesto byl jako sorbent vhodnější pro extrakci halogenovaných aromatických látek vyhodnocen magneticky modifikovaný sorbent HS1. Při použití tohoto sorbentu bylo za neoptimálních podmínek dosahováno vyšších výtěžností.

Podmínky použité pro extrakci halogenovaných aromatických látek pomocí sorbentů HS1 a Silcarbon jsou uvedeny v tabulkách č. VIII až XIII.

Jako srovnávací metoda byla opět využita kapalinová extrakce. Extrakčním činidlem byl zvolen toluen. Kapalinovou extrakcí vodného modelového roztoku směsi bylo dosaženo výtěžností: p-dichlorbenzen $96,10\% \pm 2,80\%$, p-dibrombenzen $93,68\% \pm 2,89\%$ a 2,4-dichloranilin $92,78\% \pm 3,06\%$. Uvedené hodnoty jsou srovnatelné s hodnotami výtěžností získanými extrakcí magnetickou tuhou fází.

Naměřená data prokazují vhodnost použití magnetické tuhé fáze pro extrakci sledovaných látek. Metoda je perspektivní hlavně pro svou časovou a finanční nenáročnost a dosahovanou výtěžnost.

Literatura:

1. Fritz J.S., Dumont P.J. Schmidt L.W. *J. Chromatogr. A* 1995, vol. 691, p. 133
2. Berrueta L.A., Gallo B., Vicente F. *Chromatographia* 1995, vol. 40, p. 474
3. Šafaříková M., Šafařík I. *J. Magn. Magn. Mater.* 1999, vol. 194, p. 108
4. Čičmanec P. *Všeobecná fyzika 2: elektrina a magnetizmus*. 2. vyd., Bratislava: ALFA, 1980. 568 s.
5. Zajíc J. *Fyzika II: elektrina a magnetizmus*, Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004, 178 s. ISBN: 80-7194-641-9
6. Šafařík I., Šafaříková M. *Chem. Listy* 1995, vol. 89, p. 280
7. Yamaura M., et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 2004, vol. 279, p. 210
8. Zhang W., et al. *Scripta Mater.* 2008, vol. 59, p. 211
9. Šafaříková M., et al. *J. Biotechnol.*, 2003, vol. 105, p. 255
10. Tartaj P., et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005, vol. 290-291, p. 28
11. Hyeon T., et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, vol. 123, p. 12798
12. Blakemore R. *Science* 1975, vol. 190, p. 377
13. http://www.miltenyibiotec.com/en/PG_132_150_autoMACS_Starting_Kit.aspx.
Dostupno on-line: 18. 1. 2009
14. <http://www.invitrogen.com/site/us/en/home/brands/Dynal/Magnets.html>
Dostupno on-line: 18. 1. 2009
15. <http://www.polysciences.com/Catalog/>
Dostupno on-line: 19. 1. 2009
16. Ghrebreskemel L.N., Bose A. *J. Magn. Magn. Mater.* 2003, vol. 261, p. 66-72
17. Rotariu O., et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005, vol. 293, p. 589
18. Hartig R., et al. *Electrophoresis* 1992, vol. 13, p. 674
19. Pamme N., Eijkel J.C.T., Manz A. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006, vol. 307, p. 237
20. Salehi Z.T., et al. *Zoonoses and public health* 2007, vol. 54, p. 231
21. Xie X., et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007, vol. 311, p. 416
22. Chiang C., Sung C. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006, vol. 302, p. 7
23. Jain S., Mondal K., Gupta M.N. *Artificial cells blood substitutes and biotechnology* 2006 vol. 34, p. 127
24. Berensmeier S. *Applied microbiology and biotechnology* 2006 vol. 73, p. 495

25. Kurinobu S., et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007, vol. 310, p. 1025
26. Franzreb M., et al. *Applied microbiology and biotechnology* 2006, vol. 70, p. 505
27. Bruzzoniti M.C., Sarzanini C., Mentasti E. *J. Chromatogr. A* 2000, vol. 902, p. 289
28. Claesson M.E., et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007, vol. 311, p. 41
29. Klouda P. *Moderní analytické metody*, Ostrava: Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN: 80-86369-07-2
30. Churáček J. *Analytická separace látek*, Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1990. 384 s. ISBN: 80-03-00569-8
31. Volák Z., Kuchler M., Sákra T. *Chemické inženýrství 2*, 4. vyd., Pardubice: Univerzita Pardubice, 2007. 281 s. ISBN: 978-80-7194-947-3
32. Demeestere K., et al. *J. Chromatogr. A* 2007, vol. 1153, p. 130
33. García-Rodríguez D., Carro-Díaz A.M., Lorenzo-Ferreira R.A. *J. Sep. Sci.* 2008, vol. 31, p. 1333
34. Zougagh M., Valcárcel M., Ríos A. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2004, vol. 23, p. 399
35. Pawliszyn J., Belardi R. *Water Pollut. Res. J. Can.* 1989, vol. 24, p. 179
36. Arthur C.L., Pawliszyn J. *Anal. Chem.* 1992, vol. 62, p. 2145
37. Ridgway K., Lalljie S.P.D., Smith R.M. *J. Chromatogr. A* 2007, vol. 1153, p. 36
38. Baltussen E., et al. *J. Microcolumn Separations* 1999, vol. 11, p. 737
39. Barker S.A., Long A.R., Short C.R. *J. Chromatogr.* 1989, vol. 43, p. 353
40. Ouyang G., Pawliszyn J. *Anal. Chim. Acta* 2008, vol. 627, p. 184
41. García-López M., Canosa P., Rodríguez I. *Anal. Bioanal. Chem.* 2008, vol. 391, p. 963-974
42. Feng Y, Zhu J., Sensenstein R. *Anal. Chim. Acta* 2005, vol. 538, p. 41
43. Altaki M.S., Santos F.J., Galceran M.T. *J. Chromatogr. A* 2007, vol. 1146, p. 103
44. Bononi M., Tateo F. *Journal of Food Composition and Analysis* 2009, vol. 22, p. 79
45. Wang Q., O'Reilly J., Pawliszyn J. *J. Chromatogr. A* 2005, vol. 1071, p. 147
46. Popl M., Fährnich J., *Analytická chemie životního prostředí*. 3. vyd., Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. 262 s. ISBN: 80-7080-238-3

47. Kalač P. *Organická chemie: přírodní a kontaminující látky*, České Budějovice: Jihočeská univerzita, 1992. 85 s. ISBN: 80-85645-01-7
48. Uhlíř Z., Socha J. *Agrochemie*, Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. 192 s. ISBN: 80-85113-51-1
49. Herčík M., Dirner V. Ochrana životního prostředí VŠB- Ostrava
<http://www.hgf.vsb.cz/shared/uploadedfiles/hgf/EV-modul1.pdf>,
Staženo: 8. 12. 2008
50. Steen R.J.C., Freriks I.L. *Anal. Chim. Acta* 1997, vol. 353, p. 153
51. Albanis T.A., et al. *J. Chromatogr. A* 1998, vol. 823, p. 59
52. Fernandez-Alba M.E., et al. *J. Chromatogr. A* 1998, vol. 823, p. 35
53. Font G., et al. *J. Chromatogr. A* 1996, vol. 733 p. 449
54. Haglund Peter, et al. *Anal. Bioanal. Chem.* 2008, vol. 390, p. 1815
55. Ashizuka Y., Nakagawa R., Hori T. *Mol. Nutr. Food Res.* 2008, vol. 52, p. 273
56. Hasegawa J., et al. *Chemosphere* 2007, vol. 69, p. 1188
57. Colles A., et al. *Chemosphere* 2008, vol. 73, p. 907
58. Kozani R.R., et al. *Talanta* 2007, vol. 72, p. 387
59. Chen G., Wang Z., Xia D. *Electrochemistry Communications* 2004, vol. 6, p. 268
60. Oliver B.G., Bothen K.D. *Anal. Chem.* 1980, vol. 52, p. 2066
61. Melcher R.G., Morabito P.L. *Anal. Chem.* 1990, vol. 62, p. 2183
62. Wang Y., Lee H.K. *J. Chromatogr. A* 1998, vol. 803, p. 219
63. Barro R., et al. *J. Chromatogr. A* 2004, vol. 1045, p. 189
64. Liu G., et al. *Anal. Letters* 2004, vol. 37, p. 3085
65. He Y., Wang Y., Kee Lee H. *J. Chromatogr. A* 2000, vol. 874, p. 149
66. Paschke A., Popp P. *J. Chromatogr. A* 2004, vol. 1025, p. 11
67. Takats Z., Torkos K. *Chromatographia* 1998, vol. 48, p. 74
68. Giardina M., Ding L.H., Olesik S.V. *J. Chromatogr. A* 2004, vol. 1060, p. 215
69. Shen G., Lee H.K. *Anal. Chem.* 2003, vol. 75, p. 98
70. Vidal L., et al. *J. Chromatogr. A* 2005, vol. 1089, p. 25
71. Vidal L., et al. *Anal. Chim. Acta* 2007, vol. 592, p. 9
72. Wittmann Gyula, et al. *J. Chromatogr. A* 2003, vol. 993, p. 71
73. Tor A. *J. Chromatogr. A* 2006, vol. 1125, p. 129
74. Elder V.E., et al. *Environ. Sci. Technol.* 1981, vol. 15, p.1237

75. Borsdorf H., et al. *Anal. Chim. Acta* 2001, vol. 440, p. 63
76. Peebles S.A., Peebles R.A., *J. Mol. Struct.* 2003, vol. 657, p. 107
77. <http://voda.chmi.cz/ojv2/>
Dostupno on-line: 24. 2. 2009
78. Rodríguez I., Llompарт M.P., Cela R. *J. Chromatogr.*, 2000, vol. 885, p. 291
79. Eberlin M.N., Cesar da Silva R. *Anal. Chim. Acta* 2008, vol. 620, p. 97
80. Peng J.F., et al. *J. Chromatogr. A* 2007, vol. 1139, p. 165
81. Liu J.F., Johnsson M.B., Mayer G.B. *J. Chromatogr. A* 2005, vol. 77, p. 4800
82. Pop A., et al. *Electroanalysis* 2008, vol. 22, p. 2460
83. Saterlay A.J., Foord J.S., Compton R.G. *Electroanalysis* 2001, vol. 13, p. 13
84. Lin C., Huang S. *J. Chromatogr. A* 2008, vol. 1193, p. 79
85. Buchholz K.D., Pawliszyn J. *Anal. Chem.* 1994, vol.66, p. 160
86. Fattahi N., et al. *J. Chromatogr. A* 2007, vol. 1157, p. 23
87. Callejon R.M., Troncoco A.M., Morales M.L. *Talanta* 2007, vol. 71, p. 2092
88. Ribeiro A., et al. *J. Chromatogr. A*, 2002, vol. 975, p. 267
89. Quintana M.C., Ramos L. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2008, vol. 27, no. 5, p. 321
90. Basheer C., Lee H.K., *J. Chromatogr. A* 2004, vol. 1057, p.163
91. Jin M., et al. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2006, vol. 29, p. 1369
92. Insa S., Anticó E., Ferreira V., *J. Chromatogr. A* 2005, vol. 1089, p. 235
93. Lin C., Huang S. *J. Chromatogr. A* 2008, vol. 1193, p. 79
94. Gennaro M.C., et al. *J. Chromatogr. A* 2002, vol. 945, p. 287
95. Peng J., et al. *J. Chromatogr. A* 2005, vol. 1072, p. 3
96. Armentrout D.N., Cutie S.S. *J. Chromatogr. Sci.* 1980, vol, 18, p. 370
97. Bailey J.E., *Anal. Chem.* 1985, vol. 57, p. 189
98. Hennion M.C., Cau-Dit-Coumes C., *J. Chromatogr. A* 1998, vol. 823, p. 147
99. Knize M.G., et al. *J. Chromatogr. A* 1997, vol. 763, p. 179
100. Chang W., Sung Y., Huang S. *Anal. Chim. Acta* 2003, vol. 495, p. 109
101. Müller L., Fattore E., Benfenati E. *J. Chromatogr. A* 1997, vol. 791, p. 221
102. Zhu L., Tay C.B., Lee H.K. *J. Chromatogr. A* 2002, vol. 963, p. 231
103. Wang X., Fu L., Wei G. *J. Sep. Sci.* 2008, vol. 31, p. 2932
104. Jen J., Chang C., Yang T.C. *J. Chromatogr. A* 2001, vol. 935, p. 119
105. Chiavari G., Giumanini A.G. *J. Chromatogr. A* 1981, vol. 206, p. 555

106. Sun Y., et al. *Wat. Res.* 2009, vol. 43, p. 41
107. Zhou Q., et al. *Anal. Chim. Acta* 2004, vol. 509, p. 55
108. Hofstetter Thomas B., et al. *Environ. Sci. Technol.* 2008, vol. 42, p. 4764
109. Neumann H., van Dorp C., Zwirner-Baier I. *Toxicol. Lett.*, 1995, vol. 82-83, p. 771
110. Wróbel K., et al. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2000, vol. 22, p. 295
111. Wang S.P., Chen W.J. *J. Chromatogr. A* 2002, vol. 979, p. 439
112. Li. X., Chen J., Du L. *J. Chromatogr. A* 2007, vol. 1140, p. 21
113. Nishikawa Y., Okumura T. *Anal Chim Acta* 1995, vol. 312, p. 45
114. Zhang H., Liang S., Liu S. *Anal. Bioanal. Chem.* 2007, vol. 387, p. 1511
115. Below H., Lehan N., Kramer A. *Microchim. Acta* 2004, vol. 146, p. 129
116. Castle L., Philo M.R., Sharman M. *Food Chem.* 2004, vol. 84, p. 643
117. Bielska M., Szymanowski J. *J. Membr. Sci.* 2004, vol. 243, p. 273
118. Katahira R., Nakatsubo F. *J. Wood Sci.* 2001, vol. 47, p. 378
119. Zhang W., Wilson C.R., Danielson N.D. *Talanta* 2008, vol. 74, p. 1400

Seznam zkratek:

SPE	-	extrakce tuhou fází
LLE	-	kapalinová extrakce
MSPE	-	extrakce magnetickou tuhou fází
CMCH	-	karboxymethyl chytosan
SDS	-	dodecylsulfát sodný
PCR	-	polymerázová řetězová reakce
IMS	-	imunomagnetická separace
DNA	-	deoxyribonukleová kyselina
LPME	-	mikroextrakce kapalnou fází
SFE	-	extrakce nadkritickou tekutinou
SPME	-	mikroextrakce na tuhou fází
SBSE	-	stir bar sorptive extraction
PDMS	-	polydimethylsiloxan
MAE	-	extrakce podporovaná mikrovlnami
USE	-	extrakce podporovaná ultrazvukem
MSPD	-	matrix solid phase dispersion
HS	-	headspace analýza
SDME	-	headspace-single-drop microextraction
HSSE	-	headspace sorptive extraction
SPDE	-	solid-phase dynamic extraction
DDT	-	di-p-chlordifenytrichlorethan
HCH	-	hexachlorcyklhexan
GC	-	plynová chromatografie
MS	-	hmotnostní spektrometrie
HRMS	-	hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením

PCB	-	polychlorované bifenyly
ECD	-	detektor elektronového záchytu
FTD	-	plamenový termoionizační detektor
FID	-	plamenový ionizační detektor
PCDD	-	dibenzo-p-dioxin
PCDF	-	polychlorované dibenzofurany
ADI	-	přijatelná denní dávka
CALUX	-	chemically activated luciferase gene expression
DLLME	-	dispersive liquid-liquid microextraction
IMS	-	iontovou mobilitní spektrometrie
CE	-	kapilární elektroforéza
IP-HPLC	-	chromatografie iontových párů
LLLME	-	liquid-liquid-liquid microextraction
DAD	-	detektor diodového pole
EC ₅₀	-	efektivní koncentrace
NMR	-	nukleární magnetické rezonance
DPV	-	diferenční pulsní voltametrie

Seznam tabulek

- Tabulka č. I: Použité chemikálie
- Tabulka č. II: Výtěžnosti extrakcí nitroaromátů o koncentraci 5 mg.l^{-1} za optimálních podmínek za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1
- Tabulka č. III: Výtěžnosti extrakcí nitroaromátů o koncentraci 30 mg.l^{-1} za optimálních podmínek za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1
- Tabulka č. IV: Výtěžnosti extrakcí nitroaromátů o koncentraci 50 mg.l^{-1} za optimálních podmínek za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1
- Tabulka č. V: Výtěžnosti extrakcí nitroaromátů o koncentraci 5 mg.l^{-1} za optimálních podmínek magneticky modifikovaným sorbentem SilCarbon
- Tabulka č. VI: Výtěžnosti extrakcí nitroaromátů o koncentraci 30 mg.l^{-1} za optimálních podmínek magneticky modifikovaným sorbentem SilCarbon
- Tabulka č. VII: Výtěžnosti extrakcí nitroaromátů o koncentraci 50 mg.l^{-1} za optimálních podmínek magneticky modifikovaným sorbentem SilCarbon
- Tabulka č. VIII: Výtěžnosti extrakcí halogenovaných aromátů o koncentraci 1 mg.l^{-1} za optimálních podmínek pomocí magneticky modifikovaného sorbentu HS1
- Tabulka č. IX: Výtěžnosti extrakcí halogenovaných aromátů o koncentraci 3 mg.l^{-1} za optimálních podmínek pomocí magneticky modifikovaného sorbentu HS1
- Tabulka č. X: Výtěžnosti extrakcí halogenovaných aromátů o koncentraci 5 mg.l^{-1} za optimálních podmínek pomocí magneticky modifikovaného sorbentu HS1
- Tabulka č. XI: Výtěžnosti extrakcí halogenovaných aromátů o koncentraci 1 mg.l^{-1} magneticky modifikovaným sorbentem SilCarbon za optimálních podmínek

Tabulka č. XII: Výtěžnosti extrakcí halogenovaných aromátů o koncentraci 3 mg.l⁻¹ magneticky modifikovaným sorbentem SilCarbon za optimálních podmínek

Tabulka č. XIII: Výtěžnosti extrakcí halogenovaných aromátů o koncentraci 5 mg.l⁻¹ magneticky modifikovaným sorbentem SilCarbon za optimálních podmínek

Seznam grafů

- Graf č. 1: Závislost výtěžnosti extrakce na době sorpce pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1
- Graf č. 2: Závislost výtěžnosti extrakce na době eluce pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1
- Graf č. 3: Závislost výtěžnosti extrakce na objemu elučního rozpouštědla pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1
- Graf č. 4: Závislost výtěžnosti extrakce na počtu opakování elučních kroků pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1
- Graf č. 5: Závislost výtěžnosti extrakce na době sorpce pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon
- Graf č. 6: Závislost výtěžnosti extrakce na době eluce pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon
- Graf č. 7: Závislost výtěžnosti extrakce na objemu elučního rozpouštědla pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon
- Graf č. 8: Závislost výtěžnosti extrakce na počtu opakování elučních kroků pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon
- Graf č. 9: Závislost výtěžnosti extrakce na době sorpce pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1
- Graf č. 10: Závislost výtěžnosti extrakce na době eluce pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1
- Graf č. 11: Závislost výtěžnosti extrakce na objemu elučního rozpouštědla pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1
- Graf č. 12: Závislost výtěžnosti extrakce na počtu opakování elučních kroků pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu HS1
- Graf č. 13: Závislost výtěžnosti extrakce na době sorpce pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon
- Graf č. 14: Závislost výtěžnosti extrakce na době eluce pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon

Graf č. 15: Závislost výtěžnosti extrakce na objemu elučního rozpouštědla pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon

Graf č. 16: Závislost výtěžnosti extrakce na počtu opakování elučních kroků pro danou směs za použití magneticky modifikovaného sorbentu SilCarbon

Seznam obrázků a schémat

- Obr. 1: Schéma interakce magnetické částice s magnetickým momentem μ v magnetickém poli B
- Obr. 2: Magnetické mikročástice přitahované magnetem
- Obr. 3: Mikroskopický obraz alginátových mikročástic
- Obr. 4: Mikrostruktury částic připravených koprecipitací (a) a teplotním rozkladem prekursorů (b)
- Obr. 5: Schéma průtokového imunomagnetického separátoru
- Obr. 6: Princip free-flow magnetoforézy
- Obr. 7: Postup čištění nukleových kyselin magnetickou separací
- Obr. 8: Analytická výtěžnost SPME a SBSE v závislosti na K_{ow}
- Obr. 9: DDT
- Obr. 10: HCH
- Obr. 11: Strukturní vzorec PCB
- Obr. 12: Strukturní vzorce a) PCDD, b) PCDF
- Obr. 13: Schéma rozkladu aromatických nitrovaných látek na jednotlivé metabolity

Seznam příloh

Příloha č. 1:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.1.1
Příloha č. 2:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.1.2
Příloha č. 3:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.1.3
Příloha č. 4:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.1.4
Příloha č. 5:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.1.5
Příloha č. 6:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.2.1
Příloha č. 7:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.2.2
Příloha č. 8:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.2.3
Příloha č. 9:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.2.4
Příloha č. 10:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.2.5
Příloha č. 11:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.1.1
Příloha č. 12:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.1.2
Příloha č. 13:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.1.3
Příloha č. 14:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.1.4
Příloha č. 15:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.1.5
Příloha č. 16:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.2.1
Příloha č. 17:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.2.2
Příloha č. 18:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.2.3
Příloha č. 19:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.2.4
Příloha č. 20:	Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.2.5

Příloha

Příloha č. 1: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.1.1

Tabulka č. 1a: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-nitrotoluenu na době sorpce:

sorbent	HS1						
sorpce [min]	3	4	5	5,5	6	6,5	7
eluce [min]/[ml]	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
p-nitrotoluen [µg/ml]	30	30	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	34,23	35,97	38,75	40,11	41,09	35,66	35,78

Tabulka č. 1b: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,4-dinitrobenzenu na době sorpce:

sorbent	HS1						
sorpce [min]	3	4	5	5,5	6	6,5	7
eluce [min]/[ml]	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
dinitrobenzen [µg/ml]	30	30	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	47,79	48,62	51,01	51,96	55,09	46,82	46,69

Tabulka č. 1c: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,3-dimethylnitrobenzenu na době sorpce:

sorbent	HS1						
sorpce [min]	3	4	5	5,5	6	6,5	7
eluce [min]/[ml]	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
dimethylnitrobenzen [µg/ml]	30	30	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	25,77	30,33	29,26	32,57	32,09	31,46	29,64

Příloha č. 2: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.1.2

Tabulka č. 2a: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-nitrotoluenu na době eluce:

sorbent	HS1						
sorpce [min]	6	6	6	6	6	6	6
eluce [min]/[ml]	1/1	2/1	3/1	3,5/1	4/1	4,5/1	5/1
p-nitrotoluen [µg/ml]	30	30	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	39,31	41,90	43,57	43,05	47,03	44,90	40,24

Tabulka č. 2b: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,4-dinitrobenzenu na době eluce:

sorbent	HS1						
sorpce [min]	6	6	6	6	6	6	6
eluce [min]/[ml]	1/1	2/1	3/1	3,5/1	4/1	4,5/1	5/1
dinitrobenzen [µg/ml]	30	30	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	54,72	57,06	57,13	58,18	61,49	57,63	51,52

Tabulka č. 2c: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,3-dimethylnitrobenzenu na době eluce:

sorbent	HS1						
sorpce [min]	6	6	6	6	6	6	6
eluce [min]/[ml]	1/1	2/1	3/1	3,5/1	4/1	4,5/1	5/1
dimethylnitrobenzen [µg/ml]	30	30	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	30,43	30,67	31,29	31,15	31,75	30,83	29,11

Příloha č. 3: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.1.3

Tabulka č. 3a: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-nitrotoluenu na objemu elučního činidla:

sorbent	HS1				
sorpce [min]	6	6	6	6	6
eluce [min]/[ml]	4/1	4/2	4/3	4/4	4/5
p-nitrotoluen [µg/ml]	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	43,45	64,39	71,41	76,50	75,55

Tabulka č. 3b: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,4-dinitrobenzenu na objemu elučního činidla:

sorbent	HS1				
sorpce [min]	6	6	6	6	6
eluce [min]/[ml]	4/1	4/2	4/3	4/4	4/5
dinitrobenzen [µg/ml]	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	54,55	78,98	88,80	93,65	90,49

Tabulka č. 3c: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,3-dimethylnitrobenzenu na objemu elučního činidla:

sorbent	HS1				
sorpce [min]	6	6	6	6	6
eluce [min]/[ml]	4/1	4/2	4/3	4/4	4/5
dimethylnitrobenzen [µg/ml]	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	30,45	56,58	68,52	75,90	77,34

Příloha č. 4: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.1.4

Tabulka č. 4a: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-nitrotoluenu na počtu elučních kroků:

sorbent	HS1				
sorpce [min]	6	6	6	6	6
eluce [min]/[ml]	4/1x3	4/2x3	4/3x3	4/4x3	4/5x3
p-nitrotoluen [µg/ml]	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	71,19	76,29	82,68	80,99	80,80

Tabulka č. 4b: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,4-dinitrobenzenu na počtu elučních kroků:

sorbent	HS1				
sorpce [min]	6	6	6	6	6
eluce [min]/[ml]	4/1x3	4/2x3	4/3x3	4/4x3	4/5x3
dinitrobenzen [µg/ml]	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	87,44	93,30	96,74	94,04	90,70

Tabulka č. 4c: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,3-dimethylnitrobenzenu na počtu elučních kroků:

sorbent	HS1				
sorpce [min]	6	6	6	6	6
eluce [min]/[ml]	4/1x3	4/2x3	4/3x3	4/4x3	4/5x3
dimethylnitrobenzen [µg/ml]	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	69,89	85,55	93,98	93,59	93,08

Příloha č. 5: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.1.5

Tabulka č. 5a: Data pro výpočet R.S.D.

Extrahovaná látka	Koncentrace [mg.l⁻¹]	Výtěžnost [%]
nitrotoluen	5	97,30
		97,77
		89,73
dimethylnitrobenzen	5	108,42
		104,09
		98,79
1,3-dinitrobenzen	5	95,66
		96,64
		90,58

Tabulka č. 5b: Data pro výpočet R.S.D.

Extrahovaná látka	Koncentrace [mg.l⁻¹]	Výtěžnost [%]
nitrotoluen	30	80,65
		80,54
		86,19
dimethylnitrobenzen	30	93,63
		96,70
		96,34
1,3-dinitrobenzen	30	94,23
		89,94
		92,00

Tabulka č. 5c: Data pro výpočet R.S.D.

Extrahovaná látka	Koncentrace [mg.l⁻¹]	Výtěžnost [%]
nitrotoluen	50	79,73
		82,63
		78,99
dimethylnitrobenzen	50	92,15
		95,84
		93,36
1,3-dinitrobenzen	50	89,54
		91,68
		87,31

Příloha č. 6: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.2.1

Tabulka č. 6a: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-nitrotoluenu na době sorpce:

sorbent	SilCarbon							
sorpce [min]	1	3	5	6	6,5	7	7,5	8
eluce [min]/[ml]	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
p-nitrotoluen [µg/ml]	30	30	30	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	28,24	34,16	45,66	57,94	59,34	69,02	58,69	52,51

Tabulka č. 6b: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,4-dinitrobenzenu na době sorpce:

sorbent	SilCarbon							
sorpce [min]	1	3	5	6	6,5	7	7,5	8
eluce [min]/[ml]	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
dinitrobenzen [µg/ml]	30	30	30	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	31,87	35,81	47,36	59,50	66,72	73,98	64,55	53,13

Tabulka č. 6c: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,3-dimethylnitrobenzenu na době sorpce:

sorbent	SilCarbon							
sorpce [min]	1	3	5	6	6,5	7	7,5	8
eluce [min]/[ml]	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
dimethylnitrobenzen [µg/ml]	30	30	30	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	30,01	35,84	35,83	42,00	44,53	48,11	48,68	47,57

Příloha č. 7: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.2.2

Tabulka č. 7a: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-nitrotoluenu na době eluce:

sorbent	SilCarbon					
sorpce [min]	7	7	7	7	7	7
eluce [min]/[ml]	0,5/1	1/1	1,5/1	2/1	3/1	5/1
p-nitrotoluen [µg/ml]	30	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	64,28	67,64	60,07	57,29	60,10	56,16

Tabulka č. 7b: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,4-dinitrobenzenu na době eluce:

sorbent	SilCarbon					
sorpce [min]	7	7	7	7	7	7
eluce [min]/[ml]	0,5/1	1/1	1,5/1	2/1	3/1	5/1
dinitrobenzen [µg/ml]	30	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	70,67	76,20	64,98	60,41	66,68	60,12

Tabulka č. 7c: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,3-dimethylnitrobenzenu na době eluce:

sorbent	SilCarbon					
sorpce [min]	7	7	7	7	7	7
eluce [min]/[ml]	0,5/1	1/1	1,5/1	2/1	3/1	5/1
dimethylnitrobenzen [µg/ml]	30	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	41,29	52,92	41,06	41,64	36,28	36,85

Příloha č. 8: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.2.3

Tabulka č. 8a: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-nitrotoluenu na objemu elučního činidla:

sorbent	SilCarbon				
sorpce [min]	7	7	7	7	7
eluce [min]/[ml]	1/1	1/2	1/3	1/4	1/5
p-nitrotoluen [µg/ml]	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	65,23	70,29	76,76	95,82	93,83

Tabulka č. 8b: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,4-dinitrobenzenu na objemu elučního činidla:

sorbent	SilCarbon				
sorpce [min]	7	7	7	7	7
eluce [min]/[ml]	1/1	1/2	1/3	1/4	1/5
dinitrobenzen [µg/ml]	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	73,24	80,71	87,41	100,90	98,78

Tabulka č. 8c: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,3-dimethylnitrobenzenu na objemu elučního činidla:

sorbent	SilCarbon				
sorpce [min]	7	7	7	7	7
eluce [min]/[ml]	1/1	1/2	1/3	1/4	1/5
dimethylnitrobenzen [µg/ml]	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	58,01	60,90	66,77	94,32	90,56

Příloha č. 9: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.2.4

Tabulka č. 9a: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-nitrotoluenu na počtu elučních kroků:

sorbent	SilCarbon					
sorpce [min]	7	7	7	7	7	7
eluce [min]/[ml]	1/1x1	1/2x1	1/3x1	1/4x1	1/5x1	1/6x1
p-nitrotoluen [µg/ml]	30	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	67,02	85,31	98,91	97,48	96,81	97,93

Tabulka č. 9b: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,4-dinitrobenzenu na počtu elučních kroků:

sorbent	SilCarbon					
sorpce [min]	7	7	7	7	7	7
eluce [min]/[ml]	1/1x1	1/2x1	1/3x1	1/4x1	1/5x1	1/6x1
dinitrobenzen [µg/ml]	30	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	79,75	98,50	102,17	102,31	103,39	102,98

Tabulka č. 9c: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,3-dimethylnitrobenzenu na počtu elučních kroků:

sorbent	SilCarbon					
sorpce [min]	7	7	7	7	7	7
eluce [min]/[ml]	1/1x1	1/2x1	1/3x1	1/4x1	1/5x1	1/6x1
dimethylnitrobenzen [µg/ml]	30	30	30	30	30	30
výtěžek [%]	51,85	79,62	90,44	94,40	94,24	94,67

Příloha č. 10: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.1.2.5

Tabulka č. 10a: Data pro výpočet R.S.D.

Extrahovaná látka	Koncentrace [mg.l ⁻¹]	Výtěžnost [%]
nitrotoluen	5	94,1495
		101,603
		102,402
dimethylnitrobenzen	5	99,086
		100,204
		104,485
1,3-dinitrobenzen	5	91,9577
		97,5674
		99,9235

Tabulka č. 10b: Data pro výpočet R.S.D.

Extrahovaná látka	Koncentrace [mg.l ⁻¹]	Výtěžnost [%]
nitrotoluen	30	94,9144
		96,5897
		98,1363
dimethylnitrobenzen	30	103,276
		98,9905
		96,1849
1,3-dinitrobenzen	30	91,2277
		90,1156
		99,8084

Tabulka č. 10c: Data pro výpočet R.S.D.

Extrahovaná látka	Koncentrace [mg.l⁻¹]	Výtěžnost [%]
nitrotoluen	50	95,6309
		94,6158
		89,3514
dimethylnitrobenzen	50	100,762
		100,228
		95,147
1,3-dinitrobenzen	50	90,6779
		88,6685
		97,8126

Příloha č. 11: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.1.1

Tabulka č. 11a: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-dichlorbenzenu na době sorpce:

sorbent	HS1						
sorpce [min]	1	2	2,5	3	3,5	4	5
eluce [min]/[ml]	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
p-dichlorbenzen [µg/ml]	3	3	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	80,29	86,32	84,91	97,01	84,91	83,18	80,23

Tabulka č. 11b: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-dibrombenzenu na době sorpce:

sorbent	HS1						
sorpce [min]	1	2	2,5	3	3,5	4	5
eluce [min]/[ml]	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
p-dibrombenzen [µg/ml]	3	3	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	36,37	37,37	37,37	41,24	37,99	34,80	32,64

Tabulka č. 11c: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,4-dichloranilinu na době sorpce:

sorbent	HS1						
sorpce [min]	1	2	2,5	3	3,5	4	5
eluce [min]/[ml]	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
2,4-dichloranilin [µg/ml]	3	3	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	30,37	33,59	36,98	40,86	37,92	36,98	38,24

Příloha č. 12: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.1.2

Tabulka č. 12a: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-dichlorbenzenu na době eluce:

sorbent	HS1					
sorpce [min]	3	3	3	3	3	3
eluce [min]/[ml]	0,5/1	1/1	1,5/1	2/1	3/1	5/1
p-dichlorbenzen [µg/ml]	3	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	85,86	97,01	78,34	73,25	72,67	73,25

Tabulka č. 12b: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-dibrombenzenu na době eluce:

sorbent	HS1					
sorpce [min]	3	3	3	3	3	3
eluce [min]/[ml]	0,5/1	1/1	1,5/1	2/1	3/1	5/1
p-dibrombenzen [µg/ml]	3	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	38,87	41,24	37,40	31,63	33,14	31,63

Tabulka č. 12c: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,4-dichloranilinu na době eluce:

sorbent	HS1					
sorpce [min]	3	3	3	3	3	3
eluce [min]/[ml]	0,5/1	1/1	1,5/1	2/1	3/1	5/1
2,4-dichloranilin [µg/ml]	3	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	36,22	40,86	34,37	36,90	33,38	36,90

Příloha č. 13: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.1.3

Tabulka č. 13a: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-dichlorbenzenu na objemu elučního činidla:

sorbent	HS1				
sorpce [min]	3	3	3	3	3
eluce [min]/[ml]	1/1	1/2	1/3	1/4	1/5
p-dichlorbenzen [µg/ml]	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	95,02	95,99	96,17	94,43	92,47

Tabulka č. 13b: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-dibrombenzenu na objemu elučního činidla:

sorbent	HS1				
sorpce [min]	3	3	3	3	3
eluce [min]/[ml]	1/1	1/2	1/3	1/4	1/5
p-dibrombenzen [µg/ml]	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	39,13	68,38	91,66	89,09	88,02

Tabulka č. 13c: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,4-dichloranilinu na objemu elučního činidla:

sorbent	HS1				
sorpce [min]	3	3	3	3	3
eluce [min]/[ml]	1/1	1/2	1/3	1/4	1/5
2,4-dichloranilin [µg/ml]	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	40,90	81,52	90,77	91,68	88,29

Příloha č. 14: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.1.4

Tabulka č. 14a: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-dichlorbenzenu na počtu elučních kroků:

sorbent	HS1				
sorpce [min]	3	3	3	3	3
eluce [min]/[ml]	1/1x3	1/2x3	1/3x3	1/4x3	1/5x3
p-dichlorbenzen [μg/ml]	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	91,99	93,53	91,43	93,31	96,21

Tabulka č. 14b: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-dibrombenzenu na počtu elučních kroků:

sorbent	HS1				
sorpce [min]	3	3	3	3	3
eluce [min]/[ml]	1/1x3	1/2x3	1/3x3	1/4x3	1/5x3
p-dibrombenzen [μg/ml]	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	89,29	93,00	91,02	91,06	94,12

Tabulka č. 14c: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,4-dichloranilinu na počtu elučních kroků:

sorbent	HS1				
sorpce [min]	3	3	3	3	3
eluce [min]/[ml]	1/1x3	1/2x3	1/3x3	1/4x3	1/5x3
2,4-dichloranilin [μg/ml]	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	90,83	96,16	93,63	93,68	92,72

Příloha č. 15: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.1.5

Tabulka č. 15a: Data pro výpočet R.S.D.

Extrahovaná látka	Koncentrace [mg.l ⁻¹]	Výtěžnost [%]
p-dichlorbenzen	1	102,68
		97,79
		97,01
p-dibrombenzen	1	99,74
		95,59
		95,59
2,4-dichloranilin	1	93,73
		94,73
		89,82

Tabulka č. 15b: Data pro výpočet R.S.D.

Extrahovaná látka	Koncentrace [mg.l ⁻¹]	Výtěžnost [%]
p-dichlorbenzen	3	99,82
		95,34
		96,22
p-dibrombenzen	3	97,05
		95,47
		99,72
2,4-dichloranilin	3	94,00
		90,38
		93,74

Tabulka č. 15c: Data pro výpočet R.S.D.

Extrahovaná látka	Koncentrace [mg.l⁻¹]	Výtěžnost [%]
p-dichlorbenzen	5	97,79
		95,83
		93,64
p-dibrombenzen	5	95,59
		94,56
		98,31
2,4-dichloranilin	5	94,73
		91,02
		95,14

Příloha č. 16: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.2.1

Tabulka č. 16a: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-dichlorbenzenu na době sorpce:

sorbent	SilCarbon					
sorpce [min]	1	1,5	2	2,5	3	5
eluce [min]/[ml]	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
p-dichlorbenzen [µg/ml]	3	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	39,27	39,71	45,59	42,09	33,94	26,23

Tabulka č.16b: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-dibrombenzenu na době sorpce:

sorbent	SilCarbon					
sorpce [min]	1	1,5	2	2,5	3	5
eluce [min]/[ml]	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
p-dibrombenzen [µg/ml]	3	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	12,53	19,25	21,99	19,99	10,82	8,32

Tabulka č. 16c: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,4-dichloranilinu na době sorpce:

sorbent	SilCarbon					
sorpce [min]	1	1,5	2	2,5	3	5
eluce [min]/[ml]	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
2,4-dichloranilin [µg/ml]	3	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	26,43	29,32	33,20	34,09	25,63	18,99

Příloha č. 17: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.2.2

Tabulka č. 17a: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-dichlorbenzenu na době eluce:

sorbent	SilCarbon						
sorpce [min]	2	2	2	2	2	2	2
eluce [min]/[ml]	1/1	2/1	2,5/1	3/1	3,5/1	4/1	5/1
p-dichlorbenzen [μg/ml]	3	3	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	52,28	58,84	62,45	66,53	58,55	62,70	51,38

Tabulka č. 17b: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-dibrombenzenu na době eluce:

sorbent	SilCarbon						
sorpce [min]	2	2	2	2	2	2	2
eluce [min]/[ml]	1/1	2/1	2,5/1	3/1	3,5/1	4/1	5/1
p-dibrombenzen [μg/ml]	3	3	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	16,18	23,66	21,89	31,78	34,35	36,72	31,34

Tabulka č. 17c: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,4-dichloranilinu na době eluce:

sorbent	SilCarbon						
sorpce [min]	2	2	2	2	2	2	2
eluce [min]/[ml]	1/1	2/1	2,5/1	3/1	3,5/1	4/1	5/1
2,4-dichloranilin [μg/ml]	3	3	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	34,89	38,42	37,91	48,80	44,50	44,39	46,74

Příloha č. 18: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.2.3

Tabulka č. 18a: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-dichlorbenzenu na objemu elučního činidla:

sorbent	SilCarbon					
sorpce [min]	2	2	2	2	2	2
eluce [min]/[ml]	3/1	3/2	3/3	3/4	3/5	3/6
p-dichlorbenzen [µg/ml]	3	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	69,45	97,94	96,80	98,66	99,58	96,68

Tabulka č. 18b: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-dibrombenzenu na objemu elučního činidla:

sorbent	SilCarbon					
sorpce [min]	2	2	2	2	2	2
eluce [min]/[ml]	3/1	3/2	3/3	3/4	3/5	3/6
p-dibrombenzen [µg/ml]	3	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	31,84	42,49	71,52	89,77	86,16	87,54

Tabulka č. 18c: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,4-dichloranilinu na objemu elučního činidla:

sorbent	SilCarbon					
sorpce [min]	2	2	2	2	2	2
eluce [min]/[ml]	3/1	3/2	3/3	3/4	3/5	3/6
2,4-dichloranilin [µg/ml]	3	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	55,00	65,58	95,46	101,94	97,61	98,96

Příloha č. 19: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.2.4

Tabulka č. 19a: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-dichlorbenzenu na počtu elučních kroků:

sorbent	SilCarbon				
sorpce [min]	2	2	2	2	2
eluce [min]/[ml]	3/1x2	3/2x2	3/3x2	3/4x2	3/5x2
p-dichlorbenzen [μg/ml]	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	94,18	99,58	101,72	97,10	96,46

Tabulka č. 19b: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti p-dibrombenzenu na počtu elučních kroků:

sorbent	SilCarbon				
sorpce [min]	2	2	2	2	2
eluce [min]/[ml]	3/1x2	3/2x2	3/3x2	3/4x2	3/5x2
p-dibrombenzen [μg/ml]	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	43,47	91,49	89,38	91,62	89,47

Tabulka č. 19c: Data pro konstrukci závislosti výtěžnosti 2,4-dichloranilinu na počtu elučních kroků:

sorbent	SilCarbon				
sorpce [min]	2	2	2	2	2
eluce [min]/[ml]	3/1x2	3/2x2	3/3x2	3/4x2	3/5x2
2,4-dichloranilin [μg/ml]	3	3	3	3	3
výtěžek [%]	61,41	97,45	95,46	98,86	99,78

Příloha č. 20: Data pro konstrukci grafu v kapitole 5.2.2.5

Tabulka č. 20a: Data pro výpočet R.S.D.

Extrahovaná látka	Koncentrace [mg.l ⁻¹]	Výtěžnost [%]
p-dichlorbenzen	1	99,88
		95,07
		97,56
p-dibrombenzen	1	90,89
		87,26
		89,81
2,4-dichloranilin	1	98,11
		96,19
		97,95

Tabulka č. 20b: Data pro výpočet R.S.D.

Extrahovaná látka	Koncentrace [mg.l ⁻¹]	Výtěžnost [%]
p-dichlorbenzen	3	95,07
		92,94
		100,47
p-dibrombenzen	3	93,05
		88,61
		92,18
2,4-dichloranilin	3	95,33
		97,34
		99,10

Tabulka č. 20c: Data pro výpočet R.S.D.

Extrahovaná látka	Koncentrace [mg.l⁻¹]	Výtěžnost [%]
p-dichlorbenzen	5	92,78
		97,18
		97,56
p-dibrombenzen	5	89,47
		88,55
		92,38
2,4-dichloranilin	5	99,78
		93,11
		99,50

Příloha č. 21: Získané výtěžnosti modelového roztoku nitrovaných aromatických látek pomocí kapalinové extrakce

Tabulka č. 21: Výtěžnosti nitrovaných aromatických látek kapalinovou extrakcí

Extrahovaná látka	Koncentrace [mg.l⁻¹]	Výtěžnost [%]	R.S.D [%]
nitrotoluen	30	87,97	3,45
		85,67	
		91,20	
dimethylnitrobenzen	30	88,53	2,88
		85,34	
		91,09	
1,3-dinitrobenzen	30	92,71	3,06
		95,21	
		89,12	

Příloha č. 22: Získané výtěžnosti modelového roztoku halogenovaných aromatických látek pomocí kapalinové extrakce

Tabulka č. 22: Výtěžnosti nitrovaných aromatických látek kapalinovou extrakcí

Extrahovaná látka	Koncentrace [mg.l⁻¹]	Výtěžnost [%]	R.S.D [%]
p-dichlorbenzen	3	99,34	2,80
		94,32	
		94,65	
p-dibrombenzen	3	91,21	2,89
		92,96	
		96,87	
2,4-dichloranilin	3	93,32	3,06
		89,48	
		95,54	