

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2018

Bc. Barbora Kamenická

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Využití kationaktivních tenzidů pro separaci chlorovaných biocidních kyselin
a jejich solí z odpadních vod

Bc. Barbora Kamenická

Diplomová práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Barbora Kamenická**
Osobní číslo: **C16571**
Studijní program: **N2807 Chemické a procesní inženýrství**
Studijní obor: **Ochrana životního prostředí**
Název tématu: **Využití kationaktivních tenzidů pro separaci chlorovaných biocidních kyselin a jejich solí z odpadních vod**
Zadávací katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

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

1. Zpracujte literární rešerši na oblast problematiky odstraňování vybraných chlorovaných organických chemických specialit kyselé povahy z kontaminovaných vod s použitím adsorpce na aktivní uhlí a iontové výměny. Pozornost zaměřte především na faktory ovlivňující výkonnost těchto procesů a na možnosti recyklace nasycených sorbentů, respektive iontoměničů.
2. Experimentálně prostudujte vliv kationaktivních tenzidů jako možných kapalných iontoměničů na účinnost odstraňování modelové chlorované biocidní kyseliny, respektive její soli, z vodných roztoků.
3. S využitím vhodné (elektro)analytické techniky experimentálně ověřte a srovnajte účinnost odstraňování protizánětlivého léčiva Diklofenak a barvářského meziprojektu, tzv. kyseliny 3,4-dichloranilin-6-sulfonové, z vodných roztoků aplikováním vybraných kationaktivních tenzidů. Ověřte možnost recyklace použitých kationaktivních tenzidů reduktivní dechlorací.
4. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte, diskutujte je a pokuste se navrhnout vztah mezi strukturou použitého kationaktivního tenzidu a jeho účinností pro odstraňování studovaných biocidů.
5. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu" v platném znění.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.

Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Konzultant diplomové práce:

prof. Ing. Ivan Švancara, Dr.

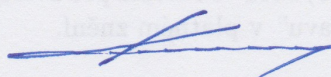
Katedra analytické chemie

Datum zadání diplomové práce:

6. února 2018

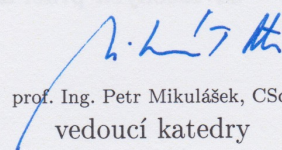
Termín odevzdání diplomové práce:

11. května 2018



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 6. února 2018

Prohlašuji:

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

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

V Moravanech dne 10.5.2018

Bc. Barbora Kamenická

Tímto bych chtěla poděkovat svému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Tomáši Weidlichovi, Ph.D. za odborné vedení, za pomoc a cenné rady při provedení experimentů a při zpracování této práce. Mé poděkování patří též prof. Ing. Ivanu Švancarovi, Dr. za vedení a konzultace v oblasti elektroanalýzy. A velké poděkování za podporu a trpělivost patří mým rodičům.

ANOTACE

Práce je zaměřena na možnosti separace chlorovaných organických specialit kyselé povahy z kontaminovaných vod, konkrétně azobarviva Mordant Blue 9, léčiva Diklofenak a barvářského meziprojektu kyseliny 3,4-dichloranilin-6-sulfonové, s použitím adsorpce na uhlíkaté sorbenty a s použitím iontové výměny působením kapalných iontoměníčů, iontových kapalin. Pro vyhodnocení koncentrací studovaných sloučenin ve vodném roztoku bylo používáno stanovení AOX, u barviva měření absorbance. Pro stanovení obsahu léčiva Diklofenak ve vodných roztocích byla prakticky ověřena citlivost voltametrie s použitím uhlíkových pastových elektrod. Bylo prokázáno, že při využití kombinace adsorpce a následné iontové výměny aplikací iontových kapalin lze výrazně zvýšit sorpční kapacitu použitých sorbentů. Dále bylo prokázáno, že iontové kapaliny použité pro odstraňování barviva Mordant Blue 9 lze opakovaně regenerovat redukcí.

KLÍČOVÁ SLOVA

Diklofenak, 3,4-dichloranilin-6-sulfonová kyselina, Mordant Blue 9, voltametrie, uhlíková pastová elektroda.

TITLE

Application of cationic surfactants for the separation of chlorinated biocidal acids and their salts from waste water.

ANNOTATION

The work is focused on the possibility of separation of acidic chlorinated organic specialties of from contaminated waters using adsorption on activated carbon and ion exchange caused by action of ion liquids. The removal efficiency of tested acid dye Mordant Blue 9, drug Diclofenac and 3,4-dichloroaniline-6-sulfonic acid was generally quantified using AOX measurement. In addition, concentration of Mordant Blue 9 was quantified using measurement of absorption and concentration of Diclofenac was measured using voltammetry with carbon paste electrodes. We proved that combination of adsorption with subsequent ion exchange by addition of appropriate ionic liquid enables significantly increase sorption capacity of used sorbent. The recycling of used ionic liquids by reduction was also verified.

KEYWORDS

Diclofenac, 3,4-dichloroaniline-6-sulfonic acid, Mordant Blue 9, voltammetry, carbon paste electrode.

OBSAH

Úvod.....	19
1 Teoretická část	20
1.1 Vybrané chlorované biocidní kyseliny a jejich soli vyráběné jako organické chemické speciality	20
1.1.1 Mordant Blue 9	20
1.1.2 3,4-Dichloranilin-6-sulfonová kyselina	20
1.1.3 Diklofenak.....	21
1.2 Problematika odstraňování chlorovaných biocidních kyselin z vod adsorpcí na uhlíkaté sorbenty	26
1.2.1 Aktivní uhlí	26
1.2.2 Biochar jako alternativní sorbent	28
1.3 Problematika odstraňování chlorovaných biocidních kyselin z vod pomocí iontové výměny.....	30
1.3.1 Kationaktivní tenzidy.....	30
1.3.2 Příklady kationaktivních tenzidů	33
1.3.3 Využití kationaktivních tenzidů pro odstraňování chlorovaných biocidních kyselin z vod	38
1.4 Možnosti analýzy chlorovaných biocidních kyselin ve vodách	40
1.4.1 Adsorbovatelné organicky vázané halogeny	40
1.4.2 Chemická spotřeba kyslíku.....	41
1.4.3 Biochemická spotřeba kyslíku	41
1.4.4 Elektroanalytické stanovení Diklofenaku	42
2 Experimentální část.....	44
2.1 Chemikálie a materiál	44
2.2 Příprava roztoků.....	46
2.2.1 Příprava roztoků vybraných chlorovaných biocidních kyselin.....	46
2.2.2 Příprava ostatních roztoků	47
2.3 Laboratorní sklo a potřeby	47
2.4 Přístroje a zařízení.....	48
3 Analýza obsahu chlorovaných biocidních kyselin.....	48
3.1 Spektrofotometrické stanovení koncentrace barviv	48

3.2	Chemická spotřeba kyslíku	48
3.3	Adsorbovatelné organické halogeny	49
3.4	Voltametrické stanovení Diklofenaku	49
4	Stanovení rozdělovacího koeficientu oktan-1-ol/voda	52
4.1	Rozdělovací koeficient pro Mordant Blue 9	52
4.1.1	Rozpustnost Mordant Blue 9 v oktan-1-olu a kalibrační řada	52
4.1.2	Stanovení log P_{ow} pro Mordant Blue 9 a iontové páry MB9 s R_4NX	53
5	Testování aplikace kationaktivních tenzidů pro izolaci solí chlorovaných organických kyselin z vodných roztoků	59
5.1	Aplikace kationaktivních tenzidů pro separaci 3,4-Dichloranilin-6-sulfonové kyseliny	59
5.1.1	Izolace DCA-6-SK s využitím cetyltrimethylamonium bromidu	59
5.1.2	Izolace DCA-6-SK s využitím benzyldimethylstearylamonium chloridu	60
5.1.3	Izolace DCA-6-SK s využitím dilauryldimethylamonium bromidu	60
5.1.4	Izolace DCA-6-SK s využitím Aliquatu 336	61
5.2	Aplikace kationaktivních tenzidů pro separaci léčiva Diklofenak	61
5.2.1	Izolace Diklofenaku s využitím hexadecyltrimethylamonium bromidu	62
5.2.2	Izolace Diklofenaku s využitím benzyldimethylhexadecylamonium chloridu	62
5.2.3	Izolace Diklofenaku s využitím trioktylmethylamonium chloridu	63
5.2.4	Izolace Diklofenaku s využitím dilauryldimethylamonium chloridu	64
5.3	Aplikace kationaktivních tenzidů pro separaci barviva Mordant Blue 9	64
5.3.1	Izolace Mordant blue 9 s využitím Rewoquatu WE 18	64
5.3.1	Izolace Mordant blue 9 s využitím Arquadu 2HT-75	65
5.3.2	Izolace Mordant blue 9 s využitím methyltrioktylamonium chloridu	66
5.3.3	Izolace Mordant blue 9 s využitím benzyldimethylstearylamonium chloridu	66
5.3.4	Izolace Mordant blue 9 s využitím hexadecyltrimethylamonium bromidu	67
5.4	Odstraňování MB9 iontovou výměnou s R_4NX a reduktivní rozklad a recyklace iontopárového činidla	68
5.4.1	Použití a recyklace iontopárového činidla Aliquat 336– experiment I	68
5.4.2	Recyklace iontopárového činidla $(Aliquat)_2MB9$ – experiment II	71
5.4.3	Recyklace iontopárového činidla MB9-benzyldimethylhexadecylamonium chlorid	79

5.4.1	Recyklace iontopárového činidla MB9-methyltrioktylamonium chlorid	82
5.4.2	Recyklace iontopárového činidla MB9-dilauryldimethylamonium chlorid	86
5.5	Aniontová výměna u R ₄ NX/DCA-6-SK s Mordant Blue 9	90
5.5.1	Aniontová výměna BDSAC/DCA-6-SK s MB9	90
5.5.2	Aniontová výměna BDHAC/DCA-6-SK s MB9	91
6	Sycení a testování sorbentů	93
6.1	Sycení a testování sorbentů s 3,4-dichloranilin-6-sulfonovou kyselinou	93
6.1.1	Sycení GAC s 3,4-dichloranilin-6-sulfonovou kyselinou v koloně a impregnace GAC tenzidy	93
6.1.2	Sycení GAC s DCA-6-SK za míchání	98
6.1.3	Impregnace nasyceného GAC tenzidy	98
6.1.4	Sorpce DCA-6-SK na biochar a na biochar za spolupůsobení tenzidů	99
6.1.5	Sorpce DCA-6-SK na použité GAC za spolupůsobení tenzidů	103
6.2	Sycení a testování sorbentů s barvivem Mordant Blue 9	105
6.2.1	Sycení GAC s MB9 za míchání	105
6.2.2	Impregnace nasyceného GAC tenzidy	106
6.2.3	Sorpce MB9 nasyceným GAC za spolupůsobení tenzidů	107
6.2.4	Sorpce MB9 nasyceným GAC s roztoky Rewoquatu WE 18	112
6.2.5	Sorpce Mordant Blue 9 na biochar za spolupůsobení kationaktivních tenzidů	113
6.3	Sycení a testování sorbentů s léčivem Diklofenak	116
6.3.1	Sycení GAC s Diklofenakem	116
6.3.2	Sorpce Diklofenaku na nasycené GAC za spolupůsobení kationaktivních tenzidů	117
6.3.3	Sorpce Diklofenaku na biochar	120
7	Ověření selektivity separace AOX iontovou výměnou ze směsného roztoku Versálová žlut' 2RLP/DCA-6-SK	120
8	Výsledky a diskuze	123
8.1	Separace barviva Mordant Blue z vodných roztoků	123
8.2	Separace 3,4-dichloranilin-6-sulfonové kyseliny z vodných roztoků	130
8.3	Odstraňování diklofenaku z vodných roztoků	133
8.4	Ověření selektivity separace AOX iontovou výměnou ze směsného roztoku Versálová žlut' 2RLP/DCA-6-SK	136

9	Závěr	137
10	Seznam literatury	140
11	Přílohy.....	149

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1 Chemická struktura barviva Mordant Blue 9 [5].....	20
Obrázek 2 Chemická struktura DCA-6-SK [ChemSketch]	21
Obrázek 3 Chemická struktura Versálové žluti 2RLP [9]	21
Obrázek 4 Chemická struktura Diklofenaku [12].....	22
Obrázek 5 Diagram proniknutí léčiv (včetně Diklofenaku) do pitných vod [28].....	25
Obrázek 6 Chemická struktura kvartérních amoniových solí [ChemSketch].....	31
Obrázek 7 Chemická struktura esterquatu [64]	32
Obrázek 8 Chemická struktura Aliquatu 336 [73].....	34
Obrázek 9 Chemická struktura benzalkonium chloridu [83].....	35
Obrázek 10 Chemická struktura cetyltrimethylamonium bromidu [89].....	36
Obrázek 11 Chemická struktura dilauryldimethylamonium chloridu [93].....	36
Obrázek 12 Chemická struktura Di-(tallow-carboxyethyl)-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfátu [94]	37
Obrázek 13 Chemická struktura Dimethyldioctylamonium chloridu [96].....	37
Obrázek 14 Chemická struktura Luviquatu FC 370 [98].....	38
Obrázek 15 Chemická struktura Luviquatu poly(diallyldimethylamonium chloridu) [99].....	38
Obrázek 16 Elektrochemická oxidace Diklofenaku [115].....	43
Obrázek 17 Graf – modifikace CPE pomocí CTAB.....	51
Obrázek 18 Graf – voltamogramy získané při měření kalibrační přímky a kalibrační přímka pro stanovení Diklofenaku s modifikovanou CPE.....	51
Obrázek 19 Kalibrační graf oktanolového roztoku MB9	52
Obrázek 20 Reakční schéma tvorby iontového páru DCA-6-SK-CTAB	59
Obrázek 21 Reakční schéma tvorby iontového páru DCA-6-SK-BDSAC	60
Obrázek 22 Reakční schéma tvorby iontového páru DCA-6-SK-DDAB	60
Obrázek 23 Reakční schéma tvorby iontového páru DCA-6-SK-Aliquat 336.....	61
Obrázek 24 Reakční schéma tvorby iontového páru DCF-HTAB	62
Obrázek 25 Reakční schéma tvorby iontového páru DCF-BDHAC	62

Obrázek 26 Reakční schéma tvorby iontového páru DCF-TMAC.....	63
Obrázek 27 Reakční schéma tvorby iontového páru DCF-DDAC.....	64
Obrázek 28 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-Arquad.....	65
Obrázek 29 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-MTAC	66
Obrázek 30 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-BDSAC	66
Obrázek 31 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-HTAB.....	67
Obrázek 32 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-Aliquat 336.....	68
Obrázek 33 Reakční schéma redukce iontového páru MB9-Aliquat 336.....	69
Obrázek 34 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-BDHAC.....	79
Obrázek 35 Reakční schéma redukce iontového páru MB9-BDHAC.....	80
Obrázek 36 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-MTAC	83
Obrázek 37 Reakční schéma redukce iontového páru MB9-MTAC	84
Obrázek 38 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-DDAC	87
Obrázek 39 Reakční schéma redukce iontového páru MB9-DDAC	87
Obrázek 40 Reakční schéma tvorby iontového páru DCA-6-SK-BDSAC.....	90
Obrázek 41 Reakční schéma aniontové výměny BDSAC/DCA s MB9.....	91
Obrázek 42 Reakční schéma tvorby iontového páru DCA-6-SK-BDHAC	92
Obrázek 43 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-BDHAC.....	92
Obrázek 44 Reakční schéma aniontové výměny DCA-BDHAC s MB9.....	93
Obrázek 45 Rozdělovací koeficienty oktan-1-ol/voda pro MB9 a jeho iontové páry	124
Obrázek 46 Sloupcový graf srovnání sorpčních kapacit testovaných sorbentů pro MB9	126
Obrázek 47 Schéma tvorby iontových párů BDHAC s DCA-6-SK nebo MB9 a aniontové výměny DCA-6-SK-BDHAC s MB9.....	127
Obrázek 48 Schéma separace barviva MB9 iontovou výměnou s následnou recyklací použitého iontopárového činidla.....	128
Obrázek 49 Chemická struktura 1-amino-2-naftol-4-sulfonové kyseliny, která vzniká redukcí azoskupiny barviva MB9	129
Obrázek 50 Srovnání účinnosti odstranění barviva MB9 s čerstvým a regenerovaným iontopárovým činidlem	130

Obrázek 51 Porovnání sorpčních kapacit testovaných sorbentů pro DCA-6-SK	131
Obrázek 52 Chemisorpce DCA-6-SK iontovou výměnou na impregnované náplni adsorpční kolony	133
Obrázek 53 Účinnost eparace DCA-6-SK adsorpcí na GAC a následně iontovou výměnou na impregnovaném GAC v laboratorní koloně.....	133
Obrázek 54 Sloupcový graf srovnání sorpčních kapacit testovaných sorbentů pro Diklofenak	135
Obrázek 55 Chemická struktura Versálové žluti 2RLP (vlevo) a DCA-6-SK (vpravo).....	136

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Použité roztoky barviva Mordant Blue 9, příprava roztoků a jejich absorbance.....	46
Tabulka 2 Použité roztoky MB9 pro stanovení log Pow	53
Tabulka 3 Vyhodnocení log Pow pro MB9	54
Tabulka 4 Vyhodnocení log Pow pro iontové páry MB9 s R ₄ NX.....	55
Tabulka 5 Výsledky log Pow pro iontové páry MB9 s R ₄ NX.....	58
Tabulka 6 Údaje o provedení experimentu – tvorba a redukce iontového páru MB9-Aliquat (experiment I).....	69
Tabulka 7 Údaje o provedení experimentu II – první recyklace s následnou redukcí iontopárového činidla Aliquat-MB9	70
Tabulka 8 Údaje o provedení experimentu III – druhá recyklace s následnou redukcí iontopárového činidla Aliquat-MB9	70
Tabulka 9 Shrnutí experimentu – recyklace iontopárového činidla MB9-Aliquat 336 (Experiment I).....	71
Tabulka 10 Údaje o provedení experimentu – tvorba a redukce iontového páru (Aliquat) ₂ MB9- (experiment II).....	74
Tabulka 11 Údaje o provedení experimentu – první recyklace a následná redukce iontopárového činidla (Aliquat) ₂ MB9	75
Tabulka 12 Údaje o provedení experimentu – druhá recyklace a následná redukce iontopárového činidla (Aliquat) ₂ MB9	76
Tabulka 13 Údaje o provedení experimentu – třetí recyklace a následná redukce iontopárového činidla (Aliquat) ₂ MB9	77
Tabulka 14 Shrnutí experimentu – recyklace iontopárového činidla (Aliquat) ₂ MB9 (Experiment II).....	78
Tabulka 15 Údaje o provedení experimentu – tvorba a redukce iontového páru BDHAC-MB9	80
Tabulka 16 Údaje o provedení experimentu – první recyklace a následná redukce iontopárového činidla BDHAC-MB9.....	81
Tabulka 17 Údaje o provedení experimentu – druhá recyklace a redukce iontopárového činidla BDHAC-MB9	81
Tabulka 18 Údaje o provedení experimentu – třetí recyklace a redukce iontopárového činidla BDHAC-MB9.....	82

Tabulka 19 Údaje o provedení experimentu – čtvrtá recyklace iontopárového činidla BDHAC-MB9	82
Tabulka 20 Údaje o provedení experimentu– tvorba a redukce iontopárového činidla MTAC-MB9	84
Tabulka 21 Údaje o provedení experimentu – první recyklace a redukce iontopárového činidla MTAC-MB9.....	85
Tabulka 22 Údaje o provedení experimentu – druhá recyklace a redukce iontopárového činidla MTAC-MB9.....	85
Tabulka 23 Údaje o provedení experimentu – třetí recyklace a redukce iontopárového činidla MTAC-MB9	85
Tabulka 24 Údaje o provedení experimentu – čtvrtá recyklace a redukce iontopárového činidla MTAC-MB9.....	86
Tabulka 25 Údaje o provedení experimentu – tvorba a redukce iontopárového činidla DDAC-MB9	87
Tabulka 26 Údaje o provedení experimentu – první recyklace iontopárového činidla DDAC-MB9	89
Tabulka 27 Údaje o provedení experimentu – druhá recyklace a redukce iontopárového činidla DDAC-MB9.....	89
Tabulka 28 Údaje o provedení experimentu – třetí recyklace a redukce iontopárového činidla DDAC-MB9.....	89
Tabulka 29 Údaje o provedení experimentu – čtvrtá recyklace a redukce iontopárového činidla DDAC-MB9.....	90
Tabulka 30 Rychlost průtoku DCA-6-SK kolonou	94
Tabulka 31 Souhrn výsledků CHSKCr a AOX ze sycení GAC pomocí DCA-6-SK v koloně	95
Tabulka 32 Průběh sycení GAC s DCA-6-SK za míchání	98
Tabulka 33 Souhrn výsledků ze sorpce DCA-6-SK na GAC a biochar	101
Tabulka 34 Souhrn výsledků ze sorpce DCA-6-SK na použité GAC za spolupůsobení tenzidů	104
Tabulka 35 Výsledky sycení GAC s MB9 – experiment I	105
Tabulka 36 Výsledky sycení GAC s MB9 – experiment II	106
Tabulka 37 Výsledky impregnace GAC nasycené MB9 tenzidy	107

Tabulka 38 Souhrn výsledků ze sorpce MB9 na nasycené GAC s tenzidy	109
Tabulka 39 Souhrn výsledků ze sorpce MB9 na nasycené GAC s Rewoquatem 18WE	111
Tabulka 40 Souhrn výsledků ze sorpce MB9 na nasycené GAC s roztoky Rewoquatu	112
Tabulka 41 Souhrn výsledků ze sorpce MB9 na biocharu a biochar impregnovaný kationaktivními tenzidy	114
Tabulka 42 Sycení GAC Diklofenakem – experiment I.....	116
Tabulka 43 Sycení GAC Diklofenakem – experiment II.....	117
Tabulka 44 Sorpce Diklofenaku na GAC za spolupůsobení tenzidů.....	118
Tabulka 45 Sorpce Diklofenaku na biochar.....	120
Tabulka 46 Sycení GAC směsným roztokem VŽ/DCA-6-SK	121
Tabulka 47 Sorpce směsného roztoku VŽ/DCA-6-SK na GAC v kombinaci s tenzidy	122
Tabulka 48 Srovnání dosažených výsledků sorpce Diklofenaku s dostupnou literaturou.....	135

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

ADBAC – alkyldimethylbenzylamonium chlorid

AOX – adsorbovatelné organické halogeny, [mg/l]

A_x – absorbance při x nm, [-]

BAC – benzalkonium chlorid, BzkoniumCl

BDHAC – benzyldimethylhexadecylamonium chlorid, BzMe2hexadecylNCl

BDSAC – benzyldimethylstearylamonium chlorid, BzMe2stearylNCl

BSK_x – biologická spotřeba kyslíku za x dní, [mg/l]

DCA-6-SK – 3,4-dichloranilin-6-sulfonová kyselina

DCF – Diklofenak

DDMAB – didecyldimethylamonium bromid

CPE – uhlíková pastová elektroda

CTAB – cetyltrimethylamonium bromid, cetylMe3NBr

DDAC – dilauryldimethylamonium chlorid, lauryl2Me2NCl

DE – decolorization efficiency, účinnost odbarvení, [%]

GAC – granulované aktivní uhlí

$CHSK_{Cr}$ – chemická spotřeba kyslíku (dichromanová metoda), [mg/l]

HTAB – hexadecyltrimethylamonium bromid, hexadecylMe3NBr

MB9 – Mordant Blue 9

MCPE – modifikovaná uhlíková pastová elektroda

MTA – methyltrioktylamonium

MTAC – methyltrioktylamonium chlorid, oktyl3MeNCl

QACs – kationaktivní tenzidy

RE_x – removal efficiency, účinnost odstranění parametru X , [%]

Úvod

Chlorované organické sloučeniny byly a jsou široce průmyslově využívány jako vysoce ceněná rozpouštědla, výchozí suroviny a intermediáty pro výrobu barviv a pigmentů, pesticidů, léčiv, zpomalovačů hoření a textilních pomocných látek, apod. Zvláště halogenované aromatické sloučeniny tvoří skupinu v životním prostředí perzistentních látek, které se do životního prostředí dostávají jak ve formě pevných odpadů, tak i ve vypouštěných vodách. Jedním z parametrů, kterým se hodnotí míra znečištění vod organickými halogenderiváty, je souhrnný parametr AOX (adsorbovatelné organické halogeny). Nevýhodou látek typu AOX je vedle jejich špatné biologické odbouratelnosti i významná biologická aktivita. Mezi látky navyšující ve vodách parametr AOX lze zařadit i chlorované biocidní kyseliny. Tyto látky se vyznačují svým biocidním účinkem na živé organismy. V důsledku bioakumulace v potravním řetězci a kontaminaci podzemních vod představují potenciální zdravotní problém [1,2].

Cílem všech technologických procesů omezujících emise halogenderivátů do životního prostředí je ekonomicky i ekologicky tyto sloučeniny z kontaminovaných odpadních proudů odstranit. Běžně používanou technologií k odstraňování organických halogenderivátů z vod je adsorpce na aktivní uhlí. Jedna z dalších možných metod použitelných pro odstraňování halogenovaných organických kyselin a jejich solí z vod je použití iontové výměny [1,2].

Cílem této práce bylo ověřit efektivitu iontové výměny na kapalné iontoměničce (iontové kapaliny) pro účinné odstranění chlorovaných organických specialit kyselé povahy z kontaminovaných vodných roztoků a potenciálně i možnost kombinovat adsorpci na uhlíkatý sorbent spolu s tvorbou ve vodě nerozpustných iontových párů iontovou výměnou vyvolanou přidávkem vhodné iontové kapaliny do vod kontaminovaných halogenovanými organickými kyselinami. Pro laboratorní výzkum byly v rámci této diplomové práce vybrány chlorované sloučeniny kyselina 3,4-dichloranilin-6-sulfonová (surovina pro výrobu barviv a pigmentů), barvivo Mordant Blue 9 a léčivo Diklofenak, přičemž pro vyhodnocování jejich obsahu ve vodných roztocích bylo používáno měření souhrnného parametru AOX, který indikuje koncentraci halogenovaných organických sloučenin přítomných ve vodách. Pro stanovení koncentrace léčiva Diklofenak ve vodných roztocích byla úspěšně ověřena elektroanalytická metoda využívající uhlíkové pastové elektrody modifikované kationaktivními tenzidy.

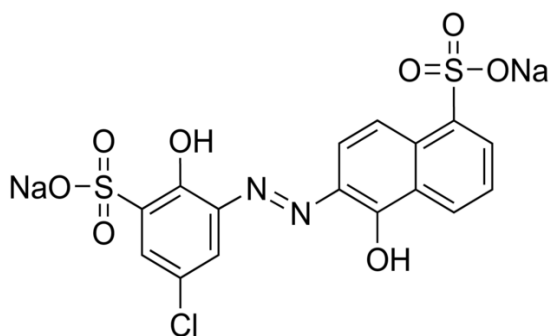
1 Teoretická část

1.1 Vybrané chlorované biocidní kyseliny a jejich soli vyráběné jako organické chemické speciality

Chlorované organické speciality jsou známé svou odolností vůči biologickému odbourávání, proto je jejich odstranění z odpadních vod doprovázeno zhoršením biodegradovatelnosti zmiňovaných vod. Mezi takové látky patří i chlorované kyselé barvivo Mordant Blue 9, léčivo Diklofenak nebo surovina pro výrobu barviv a pigmentů tzv. kyselina 3,4-dichloranilin-6-sulfonová.

1.1.1 Mordant Blue 9

Mordant Blue 9 ($C_{16}H_9ClNa_2N_2O_8S_2$, disodná sůl 6-(5-chlor-2-hydroxy-3-sulfofenylazo)-5-hydroxy-1-naftalensulfonové kyseliny, MB9, molekulová hmotnost: 502,81 g/mol, vlnová délka adsorpčního maxima ve viditelné oblasti spektra $\lambda_{max} = 516$ nm) je jednou z mnoha běžně používaných organických azobarviv. Toto kyselé chlorované barvivo je dobře rozpustné ve vodě a používá se pro barvení vlny, hedvábí a nylonu [3-6]. Výroba a aplikace halogenovaných textilních barviv jako je Mordant Blue 9 je spojena se zvýšením parametru adsorbovatelných organických halogenů (AOX) [5,6].

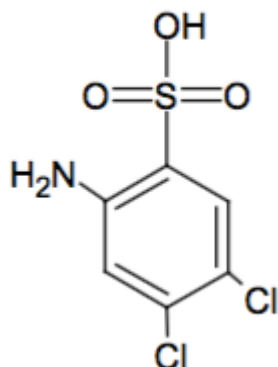


Obrázek 1 Chemická struktura barviva Mordant Blue 9 [5]

1.1.2 3,4-Dichloranilin-6-sulfonová kyselina

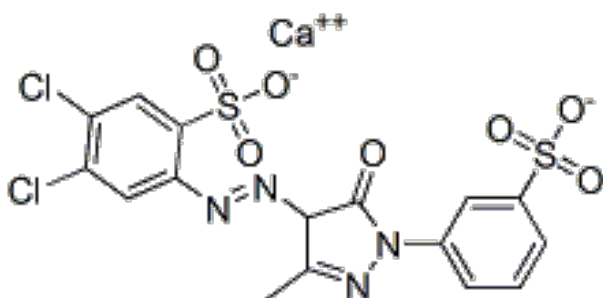
3,4-Dichloranilin-6-sulfonová kyselina ($C_6H_5Cl_2NO_3S$, 2-amino-4,5-dichlorbenzensulfonová kyselina, DCA-6-SK) je ve vodě omezeně rozpustná pevná látka používaná jako meziprodukt při výrobě barviv a pigmentů. Její molekulová hmotnost je 242,08 g/mol, bod tání je 156,65 °C, bod varu pak 400,65 °C a hustota je 1,75 g/cm³. Je to zdraví škodlivá látka při vdechování, při styku s kůží a při požití. Může způsobovat vážné

podráždění pokožky, dýchacích orgánů a očí [7,8]. Díky své polární povaze a dvěma atomům chloru vázaným ve své struktuře může tato sloučenina významně přispívat k nárůstu AOX v odpadních vodách. Proto je na problematiku jejího odstraňování z vod kladen velký důraz.



Obrázek 2 Chemická struktura DCA-6-SK [ChemSketch]

DCA-6-SK je využívána např. jako surovina pro výrobu pigmentu Versálová žluť 2RLP [9].



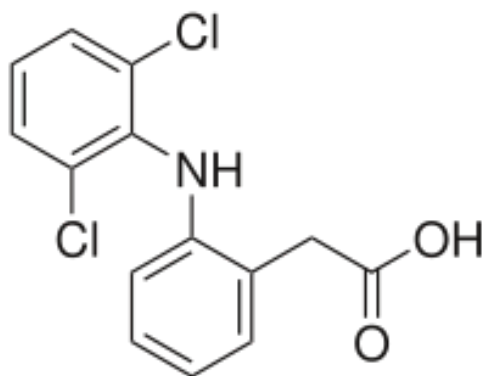
Obrázek 3 Chemická struktura Versálové žluti 2RLP [9]

1.1.3 Diklofenak

Diklofenak je registrován jako léčivo určené k léčbě bolesti a zánětu včetně artrózy a akutních muskuloskeletálních potíží. Ve světovém měřítku je Diklofenak široce používán a v České republice je Diklofenak obsažen až v 19-ti přípravcích, často i volně prodejných, v lékárnách se pak nachází například v přípravcích Olfen, Rewodina, Veral, Voltaren a nebo Diclofenac. Diklofenak je nesteroidní protizánětlivý léčivý přípravek (tzv. NSAID), které se používá při bolestivých a zánětlivých revmatických a určitých nerevmatických stádiích. [10].

Struktura, fyzikálně-chemické a toxikologické vlastnosti diklofenaku

Název Diklofenaku je odvozen z chemického názvu 2-[(2,6-dichlorophenyl)amino]fenyloctová kyselina ($C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$). Jedná se o bílý nebo slabě nažloutlý krystalický prášek. Jeho molekulová hmotnost je 318,13 g/mol, rozpustnost ve vodě při 25 °C je 23,73 mg/l, teplot tání je 280 °C a pKa je 4,2. Je slabě hygroskopický, mírně rozpustný ve vodě, snadno rozpustný v 96% ethanolu, popřípadě methanolu, méně rozpustný v acetonu a prakticky nerozpustný v etheru. Pro farmaceutické účely se z důvodu lepší rozpustnosti používá jeho sodná nebo draselná sůl, přičemž sodná sůl je rozpustnější lépe. Dva atomy chloru vázané ve struktuře diklofenaku způsobují nárůst parametru AOX ve vodách kontaminovaných touto sloučeninou. Přitom celosvětová spotřeba diklofenaku je 2400 tun ročně [10-13].



Obrázek 4 Chemická struktura Diklofenaku [12]

Diklofenak bývá aplikován ve formě tablet, čípků, gelu, očních kapek nebo může být podáván intravenosně [14].

Komerčně nejdostupnější forma Diklofenaku je jeho bezvodná sodná sůl. Ve srovnání s jinými nesteroidní protizánětlivými léčivy je pacienty dobře tolerován a jen zřídka způsobuje gastrointestinální ulcerace nebo jiné závažné vedlejší účinky. Diklofenak lze proto považovat za jeden z mála nesteroidních protizánětlivých léčiv tzv. „první volby“ používaných při léčbě akutních a chronických bolestivých a zánětlivých stavů [14]. Sodná sůl Diklofenaku je vhodná pro léčbu pacientů s aktivní revmatoidní artritidou. Bylo prokázáno, že vykazuje vyšší účinnost léčby a méně nežádoucích účinků než jiné alternativní léky [15].

Toto léčivo se může vyskytovat i jako draselná sůl, která je využívána kvůli rychlému vstřebání. Draselná sůl Diklofenaku byla vyvinuta jako tableta s cílem okamžitého uvolňování a poskytnutí rychlého nástupu účinku při perorálním podání. Podle některých studií by pak

měla mít navíc méně nežádoucích účinků a měla by mít menší nepříznivý vliv na doprovodné příznaky jako je nauzea či zvracení. Také poskytuje rychlou úlevu od bolesti (během 60 až 90 minut), je dobře snášen a snižuje frekvenci některých doprovodných příznaků u pacientů s migrénou, pravděpodobně nalezne úlohu v akutní léčbě migrény [16].

Mnoho firem vyrábí Diklofenak i jako oční kapky k léčbě akutního a chronického antibakteriálního zánětu rohovky (např. při pooperačních stavech). Diklofenak je často používán k léčbě chronické bolesti spojené s rakovinou, zejména je-li přítomen také zánět [17-20]. Diklofenak je vyráběn také ve formě gelu. Ten se pak využívá při bolestech kloubů a svalů. V alternativních případech může být podáván při bolestivých frakturách a otevřených zlomeninách k tišení bolesti a proti zánětu [21].

Ekologické aspekty výroby a použití Diklofenaku

Při syntéze Diklofenaku, podobně jako při výrobě jiných léčiv, dochází k produkci odpadních proudů. Ve výrobě Diklofenaku vznikají odpadní vody, které obsahují stopy meziproductů, pomocných činidel nebo samotného Diklofenaku. Diklofenak je perzistentní a velmi špatně biologicky rozložitelná sloučenina. Tyto odpadní vody by měly být podrobeny speciálním technikám čištění, protože neúplná degradace Diklofenaku v biologických čistírnách odpadních vod vede k jeho výskytu v povrchových a podzemních vodách a dokonce i v pitné vodě [22,23].

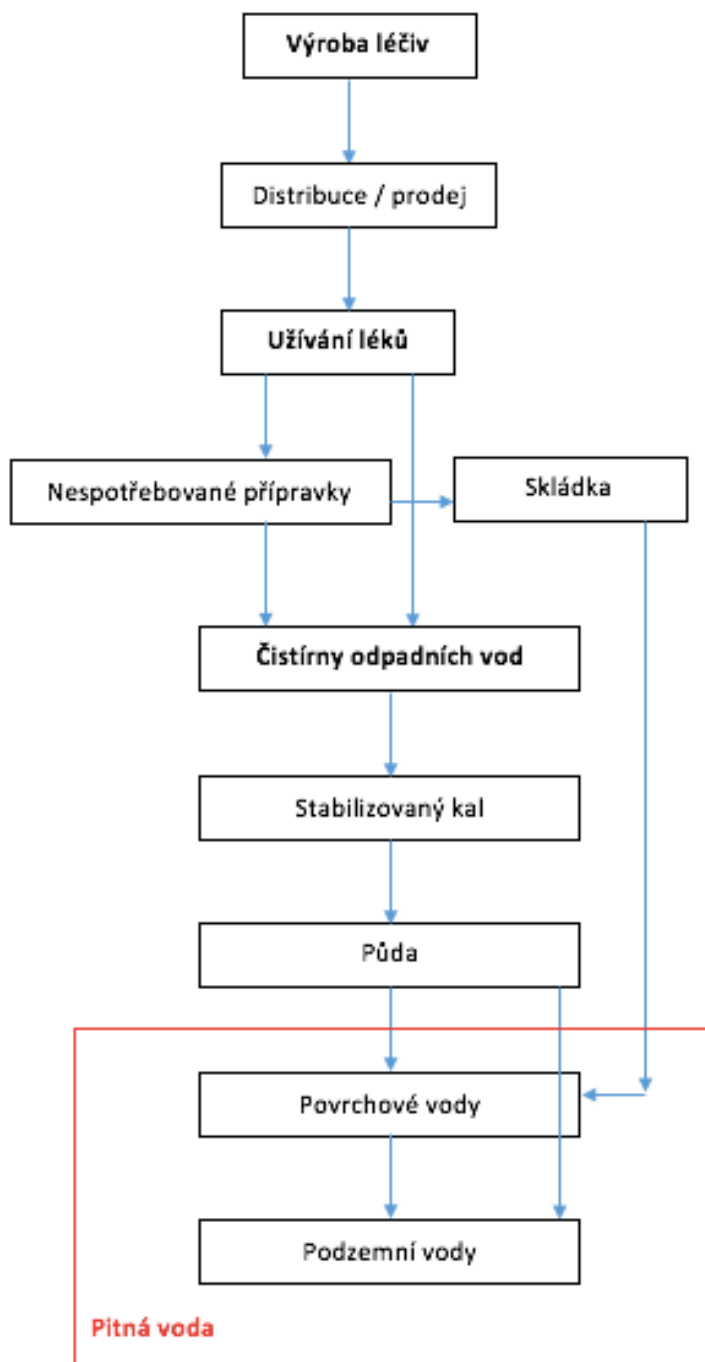
Nejvíce zřejmá cesta pro kontaminaci životního prostředí je prostřednictvím nezměněného vylučování tohoto léčiva močí a stolicí pacientů [23,24].

Dalším zdrojem Diklofenaku v životním prostředí je pak likvidace nepoužitých nebo prošlých farmaceutických přípravků. Zákon definuje nepoužitelná léčiva a stanoví postup při jejich odstranění. Nepoužitelná léčiva jsou definována jako léčiva nevyhovující jakosti, s prošlou dobou použitelnosti, uchovávaná nebo připravená za jiných než předepsaných podmínek, zjevně poškozená nebo nespotebovaná a musí být zneškodněna (odstraněna, podle zákona), včetně jejich obalů tak, aby nedošlo k ohrožení života a zdraví lidí nebo zvířat. Takové léky by se měly zpětně vracet do lékáren a následně se skládkovat či spalovat (zaleží na legislativě daného státu). V případě skládkování může dojít ke kontaminaci suchozemských či vodních systému a při spalování dochází k úniku znečišťujících plynů typických pro spalovací procesy odpadů. Dle studie, kterou provedl Státní ústav pro kontrolu léčiv v roce 2015, se zpět do lékáren s nepoužitými léky dostaví něco kolem 64 % zákazníků, 13 % je z neznámého důvodu skládá doma a zhruba 2 % zákazníků vrací nepoužitá farmaka

přímo v ordinacích. Asi 3 % pacientů pak tvrdí, že léky dávají příbuzným a známým a 18 % populace se neobtěžuje léky ani vracet, ani je někde skladovat. Osud těchto léčiv je pak zbavením se jich jako komunálního odpadu a/nebo jejich likvidací ve výlevce nebo toaletě. V případě, že léky spotřebitel likviduje posledním zmíněným způsobem, dochází tak k další kontaminaci povrchových vod léčivy [23-26].

Problematika přítomnosti léčiv v přírodních i pitných vodách je již veřejně diskutována. Například online deník iDnes.cz uveřejnil článek týkající se přítomnosti a potencionálních hrozeb léčiv, včetně Diklofenaku v řekách, kde ohrožují vodní ekosystémy. Dle zprávy by se měly v případě, že nebude prováděno dočišťování vod vypouštěných z BČOV, koncentrace léčiv ve vodách do roku 2050 zvýšit až o 65 %. Jako řešení této problematiky uvádí celosvětově snížit spotřebu léků [27].

Dle monitoringu léčiv v odpadních i pitných vodách bylo zjištěno, že se v nich Diklofenak, spolu s ostatními léčivými přípravky, nachází v řádech $\mu\text{g/l}$. Biologické čištění odpadních vod není schopné odstranit léky (a i pesticidy) a tudíž jsou tyto látky přítomny i ve vyčištěných vodách na výstupech z čistíren odpadních vod do řek. Do pitných vod se tyto těžce biologicky rozložitelné látky dostávají i přes stabilizovaný kal či skládky na než se ukládají nespotřebované přípravky. Celý mechanismus transportu léčiv do pitných vod je uveden na obrázku 5 [28]. Velmi častou technikou testovanou pro odstraňování léčiva Diklofenaku z vod je adsorpce na aktivní uhlí.



Obrázek 5 Diagram proniknutí léčiv (včetně Diklofenaku) do pitných vod [28]

1.2 Problematika odstraňování chlorovaných biocidních kyselin z vod adsorpcí na uhlíkaté sorbenty

1.2.1 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí se řadí do skupiny amorfních uhlíkatých sorbentů, které mají rozvinutou vnitřní strukturu. Vyrábí se termickým rozkladem výchozí suroviny s plyny, tedy karbonizací a následnou aktivací. Tím vzniká aktivní uhlí, které má různou porozitu a vysokou adsorpční aktivitu. Je to nepolární adsorbent, proto adsorbuje převážně nepolární organické látky a neelektrolyty [29]. Aktivní uhlí je široce používáno v různých průmyslových odvětvích jako adsorbent, katalyzátor či jejich podpora [30]. Jeho adsorpční vlastnosti jsou závislé na velikosti jeho částic, pórovitosti, obsahu popela, karbonizaci a aktivaci [31,32]. Aktivní uhlí se průmyslově vyrábí ve třech modifikacích, které jsou dělené podle zrnitosti – práškové, zrněné a granulované. Lze se avšak setkat i s jinými typy aktivního uhlí jako například sférické, impregnované, kryté polymery či tkaninové [33].

Jako vstupní suroviny se používají materiály rostlinného původu (skořápky ořechů, pecky, dřevo, piliny, uhlí, bambus). V Evropské unii je několik firem, které dokáží zabezpečit dodávky a následnou regeneraci vyčerpaného aktivního uhlí. Typickým příkladem jedním z takových dodavatelů aktivního uhlí je firma Donau Carbon [34].

Aktivní uhlí je široce využíváno pro čištění spalin, odpadních vod a v medicíně jako adsorbent. Technologicky lze pak dělit adsorpce na procesy za míchání (šaržovité čištění), perkolaci (prokapávání, pro kontinuální čištění, obvykle s fixním ložem adsorbentu ve dvou kolonách, které jsou používány střídavě pro adsorpci a propírání) a proces s pulzujícím ložem nebo pohyblivým ložem jako kontinuální perkolace, kdy odpadní voda a adsorbent prochází kolonou vzájemně v protisměru. Z odpadních vod se musí maximálně odstranit nerozpuštěné pevné látky často předřazením filtračního stupně, protože by ucpávaly a blokovaly aktivní povrch aktivního uhlí. Aktivní uhlí se používá buď v granulované formě GAC (v kolonách) nebo práškové PAC (dávkovaný do čistící nádrže) [35].

Po nasycení specifického povrchu kontaminanty už aktivní uhlí není schopné plnit svou funkci. Vzhledem k relativně vysoké ceně AC není na místě za všech okolností rovnou jeho likvidace. Adsorpce je vratný proces, a proto lze využít tzv. desorpce. V případě, že desorpci není možné uskutečnit na místě aplikace AC, odveze se aktivní uhlí ke zpracování do specializovaného zařízení. Tyto služby obvykle zajišťují přímo dodavatelé. U nich je

materiál reaktivován a vrácen k použití [29,36]. Problematické je poměrně nákladné zpracování vyčerpaného sorbentu, protože v ČR dosud není v provozu žádná desorpční jednotka na regeneraci aktivního uhlí pyrolýzním procesem s využitím tepelné desorpce/pyrolýzy sorbovaných halogenovaných organických látek. To se v praxi projevuje tak, že dle platné legislativy firma, která zajišťuje regeneraci vyčerpaného sorbentu, vyváží z ČR nebezpečný odpad a následně po regeneraci aktivního uhlí v zahraničí do ČR zpět dováží regenerovaný sorbent jako výrobek, což je mimo jiné administrativně velmi náročné. Proto se logicky nabízí buď možnost přepracování vyčerpaného sorbentu v místě spotřeby s cílem dosažení přinejmenším dílčího odstranění adsorbovaných AOX s možností prodloužení životnosti používaného sorbentu s tím, že bude použita metoda chemické degradace na sorbentu zakoncentrovaných AOX nebo využití techniky předúpravy odpadních vod před nátokem na adsorpční kolony za účelem separace většiny AOX [37].

Příkladem takového použití aktivního uhlí je čištění vod z výroby a aplikace barviv. Mnoho syntetických barviv je obtížně biodegradovatelných. Přitom se předpokládá, že po provedení procesu barvení zůstává 10-15% barviva je obsaženo odpadní vodě produkované během barvení vod [37]. Ačkoliv dle dokumentů BREF [38] existuje mnoho metod použitelných pro odstraňování barviv z vod – koagulace a flokulace, oxidace, membránová separace a další, adsorpce se díky své cenové dostupnosti stala jednou z nejpoužívanějších metod pro odstraňování barviv z odpadních vod produkovaných textilním průmyslem. Problematickým faktorem je však spotřeba tohoto sorbentu pro účinné odstranění barviv z vod (tedy provozní náklady) [39-41].

Velmi časté techniky odstraňování léčiv (včetně Diklofenaku) z vod zahrnují adsorpci na aktivní uhlí. V procesu adsorpce organických sloučenin hrají také velkou roli jejich fyzikálně-chemické vlastnosti, jako je molekulová hmotnost, velikost částic, $\log K_{ow}$, rozpustnost, pH, polarita či adsorpční kapacita [42]. Jednou z nevýhod, jak již bylo uvedeno, je malá polarita aktivního uhlí a tím ovlivnění účinnosti sorpce hodnotou pH [37]. Mnoho autorů zmiňuje i kompetitivní adsorpci organických kontaminantů. V procesu adsorpce z vodního prostředí, ve kterém je přítomno více organických látek, může být účinnost adsorpce Diklofenaku změněna tím, že se na aktivní místa adsorbentu budou přednostně vázat jiné kontaminanty. Jedním takovým příkladem je kompetitivní adsorpce Diklofenaku a kofeinu na aktivní uhlí. Vyšší hodnoty rozdělovacího koeficientu oktanol/voda u Diklofenaku zapříčiňují silnější afinitu k povrchu adsorbentu. Vyšší rozpustnost ve vodě

a nižší hodnoty $\log k_{ow}$ pak mohou způsobovat nižší hodnoty adsorpční kapacity pro kofein [42].

Přestože je aktivní uhlí komerčně využíváno jako adsorbent k odstranění kontaminantů, jeho použití je spojeno s vysokými provozními náklady. Z těchto důvodů bylo studováno i použití nekonvenčních alternativních adsorbentů, které jsou výrazně levnější. Boskovic a kol. [43] ve své práci využívali sorbent vyrobený z jablečných a višňových jader k adsorpci Diklofenaku z vodných roztoků. Saucier C. a kol. [44] využili sorbent vyrobený z kokosových skořápek, který byl chemicky aktivován pomocí mikrovln. Účinnosti odstranění Diklofenaku pomocí takto produkovaného sorbentu dosáhly více jak 97% účinnosti při použití 50 mg sorbentu na 20 ml vodného roztoku Diklofenaku o koncentraci 100 mg/l.

Marcela Andrea Espina de Franco a kol. [45] také prováděli experimenty zaměřené přímo na adsorpci Diklofenaku z vod na granulované aktivní uhlí perkolací. Maximální množství Diklofenaku adsorbovatelné na GAC pak uvádějí jako 36,23 mg Diklofenaku/g GAC při laboratorní teplotě.

1.2.2 Biochar jako alternativní sorbent

Slovo biochar je kombinace „bio“ jako biomasa a „char“ jako uhlí. Tento pojem se začal objevovat ve vědecké literatuře 20. a byl rozvinut v 21. století. Biochar, někdy v češtině nazývaný biouhel, je pyrolýzní zbytek po karbonizaci (pyrolýze) biomasy. Specifický výtěžek pyrolýzy závisí na podmínkách procesu, jako je teplota, a může být optimalizován tak, aby produkoval buď energii, nebo biochar. Teploty 400-500 °C produkují více pevného zbytku, zatímco teploty nad 700 °C zase více kapalných a plyných produktů. Typickými produkty pyrolýzy jsou 60 % biooleje, 20 % biocharu a 20 % syntézního plynu. Pyrolýzou biomasy vzniklý biochar je stabilní pevná látka, bohatá na uhlík, která může v přírodě přetrvat tisíce let. Jeho přidáním do půdy lze zvýšit úrodnost půdy či zvýšit produktivitu v zemědělství [46]. Alternativní výroba biocharu je založená na termokatalytické depolymerizaci. Tato technologie využívá k přeměně organických látek na biochar mikrovlny [47,48].

V posledních letech je aplikace biocharu uvažována jako jeden z přístupů k sekvestraci uhlíku. Pálení a přirozený rozklad biomasy a zejména zemědělského odpadu dodává do atmosféry velké množství CO_2 . Aplikace biocharu do zemědělské půdy v roli uhlíkatého sorbentu živin může po staletí v zemi uchovávat velké množství uhlíku, jehož spálením by vznikalo mnoho skleníkových plynů, což může případně snížit nebo zastavit růst

atmosférických koncentrací skleníkových plynů; současně zlepšuje kvalitu vody tím, že v roli sorbentu omezuje splachování hnojiv do povrchových i podzemních vod, adsorpcí živin s následným pomalým uvolňováním pozitivně ovlivňuje úrodnost půdy a snižuje tak energetickou náročnost zemědělství. Dle odhadů lze využíváním biocharu snížit celosvětové emise oxidu uhličitého, metanu a oxidu dusného až o 12 %. Biochar také lehce zadržuje vodu, protože je hygroskopický. Proto je v mnoha místech žádoucím půdním materiálem díky své schopnosti přivést a udržet vodu. Existuje i studie o adsorpci močoviny na biocharu. Rostliny jsou díky následnému rovnoměrnějšímu dodávání živin zdravější a do půdy je díky sníženým ztrátám způsobovaným oplachem do povrchových nebo podzemních vod možné aplikovat po ošetření aplikací biocharu méně hnojiv [48-51].

Další využití biocharu je pak jeho aplikace jako levného alternativního sorbentu pro odstraňování znečišťujících látek z vod pomocí adsorpce či biodegradace. Biochar je v průměru o 1 000 dolarů (cca 22 000 Kč) na tunu levnější než aktivní uhlí. V případě biocharu se adsorpční mechanismy a adsorpční kapacita významně liší podle surovin a způsobů přípravy. Například v publikaci Lonnappan L. a kol. [52] využívali k výrobě biocharu borovicové dřevo a hnůj, jelikož to jsou dva z nejvíce produkováných zbytků zemědělského průmyslu v kanadském Quebecu a vyžadují likvidaci popřípadě další využití. V případě odstraňování Diklofenaku pomocí adsorpce na biochar z těchto dvou materiálů dosáhly přes 99% účinnosti. Tento proces jednak vysoce účinně separoval Diklofenak z vod a jednak druhotně zhodnotil zemědělský odpad. V práci Solanky a Boyer [53] testovali možnost využití biocharu pro odstraňování léčiv (Diklofenak, Naproxen, Ibuprofen atd.) z moči a nemocničních odpadních vod. Zjistili, že většina testovaných léčiv lze z 90% odstranit adsorpcí na neaktivovaný biochar. Dále byla studována možnost adsorpce a biodegradace farmaceutik přítomných v odpadních vodách pomocí biocharu – samostatné využití biocharu a jeho využití ve filtrech obsahující horniny jako například písek. Biochar zcela nahrazuje písek a lze použít samostatně jako filtrační médium pro odstraňování farmaceutik (carbamazepine, kofein a další), při němž dochází k odstranění současným biologickým rozkladem a adsorpcí. Bylo také studováno odstraňování barviv z vod pomocí biocharu. Například odstraňování methylenové modři z vod pomocí mikročastic biocharu vyrobeného z borového dřeva, hnoje a kartonu za různých pyrolýzních podmínek bylo velice účinné. Dále vědci zjistili, že adsorpční kapacita pro toto kationtové barvivo vzrůstala s nárůstem povrchu mikročastic biocharu [54]. Efektivního odstraňování malachitové zeleně, krystalové fialové a konžské červené lze také dosáhnout adsorpcí na biocharu [55]. Další

práce týkající se adsorpce látek na biocharu se zabývali odstraňováním například dusíku, kadmia, mědi, sulfanu, niklu, olova a dalších znečišťujících látek z vod. Ve většině případů byl hlavním procesem odstraňování těchto látek adsorpce na biochar, která byla relativně účinná [56-59]. Linson Lonappan a kol. [60] testovali využití biocharu pyrolyzovaného z borovicového dřeva a z prasečího hnoje pro adsorpci Diklofenaku z vodných roztoků. Experimenty prováděli v uzavřených nádobách za míchání se zvyšujícím se množstvím biocharu na 50 ml 500 µg/l roztoku Diklofenaku. Bylo zjištěno, že při využití nejnižšího množství biocharu (1g biocharu na 1 roztoku Diklofenaku) dojde pouze k 43% odstranění léčiva. Aby byl Diklofenak odstraněn z vod téměř úplně (98,8 %) muselo být použito 20 g biocharu na litr 500 µg/l roztoku Diklofenaku u obou typů biocharu při laboratorní teplotě.

1.3 Problematika odstraňování chlorovaných biocidních kyselin z vod pomocí iontové výměny

Iontová výměna probíhá tak, že dochází k výměně iontů mezi roztokem a ionexem (měničem iontů). Ionex je většinou polymer nebo i anorganický materiál, který nese permanentní náboj. Ten je kompenzován ionty s opačným nábojem (protionty). Protionty mohou být vyměněny za ionty stejného náboje z roztoku. Ionexy se dělí na katexy (slabě, středně a silně kyselé) – z funkční struktury katexu uvolňuje protiiont a to buď H^+ nebo Na^+ a anexy (slabě a silně bazické) – k výměně aniontů, kterým může být protiiont OH^- nebo Cl^- . Ionexy jsou nejčastěji využívány pro odstraňování nežádoucích iontů z vod např. při změkčování vody, při denitrifikaci, dekarbonizaci či demineralizaci vody. Ještě před vyčerpáním sorpční kapacity ionexu je třeba jej regenerovat. Při regeneraci probíhají stejné děje jako při výměně, ale opačným směrem [61].

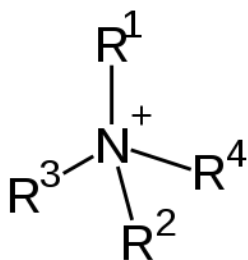
Vedle separace chlorovaných biocidních kyselin z vod klasickými iontoměníči mohou být použity tzv. kapalné iontoměníče. Mezi ně lze zařadit např. některé kvartérní amoniové soli ($R_4N^+X^-$), které mají schopnost výměny aniontu, při níž dochází ke změnám jejich fyzikálních a chemických vlastností [62].

1.3.1 Kationaktivní tenzidy

Tenzidy jsou povrchově aktivní látky, které snižují povrchovou nebo mezifázovou energii. Tenzidy se dělí z hlediska iontového charakteru hydrofilní (polární) skupiny na ionické a neionické. Ionické tenzidy se dále rozlišují na anionaktivní, kationaktivní a amfoterní tenzidy. Iontový charakter molekuly tenzidu se projeví až po vložení tenzidu do vodného prostředí [63].

Kationaktivní tenzidy (QACs) mají ve své struktuře vázán nejméně jeden dlouhý alkylový řetězec rozpustný v nepolárních sloučeninách a funkční skupinu s kationtovým charakterem (např. kvartérní amoniová sůl) a tvoří cca 10 % světové produkce tenzidů. Kationtové tenzidy jsou obecně dražší, nejsou používány pro praní, ale plní důležitou úlohu v roli avivážních prostředků. Jejich další využití je v oblasti baktericidních prostředků [63,64]. Téměř u všech kationických tenzidů je kationtem kvarternizovaný dusíkový atom, tj. tyto kationické tenzidy jsou kvarterní amoniové soli a to chloridy nebo methosulfáty. Kvartérní amoniové soli jsou iontové sloučeniny, ve kterých kationtovou část tvoří kvarterní amoniový kation obecné struktury NR_4^+ , kde R zastupuje uhlovodíkové zbytky navázané na pozitivně nabitý dusíkový atom (N). Kvarterní dusík může být také součástí aromatického nebo alifatického cyklu. Jsou to sloučeniny známé svými antiseptickými a dezinfekčními vlastnostmi a používají se jednak v čistících prostředcích pro domácnost, tak i v různých průmyslových přípravcích. Díky jejich struktuře se snadno adsorbují na kaly, půdu nebo sedimenty, které jsou většinou nabity záporně. Tři nejčastěji se vyskytující QACs v životním prostředí jsou dialkyldimethyl amonné alkytrimethyl amonné a benzylalkyldimethylamonné soli [64].

Na rozdíl od amoniového iontu primárních, sekundárních nebo terciárních kationtů, jsou kationty kvarterních amoniových solí nabitě trvale, nezávisle na pH roztoku [65].



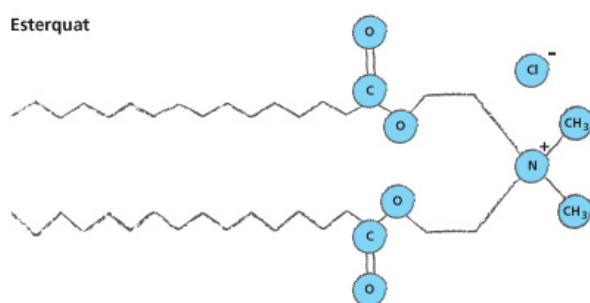
Obrázek 6 Chemická struktura kvartérních amoniových solí [ChemSketch]

Vzhledem k širokému využití QACs, ovlivňují tyto látky významně zpracování odpadních vod z různých odvětví. Kationaktivní tenzidy jsou toxické pro většinu vodních organismů včetně ryb, řas, perlooček a mikroorganismů vyskytujících se v odpadních vodách. Na druhou stranu ve směsných komunálních vodách vytvářejí s anionaktivními tenzidy, jejichž koncentrace je díky jejich masovému použití v mycích a pracích prostředcích mnohem vyšší, ve vodě nerozpustné iontové páry, které přecházejí do čistírenského kalu. Jsou to též látky aerobně biodegradabilní, přesto jejich rozklad závisí na mnoha faktorech, chemické

strukturu, množstvím rozpuštěného kyslíku, adsorpci na pevnou fázi, jejich koncentraci a přítomnosti dalších látek [66,67].

I přes jejich schopnost aerobního biologického odbourávání je jejich sorpční schopnost rychlejší, než jejich biodegradace. To je také hlavní důvod jejich akumulace ve složkách životního prostředí. Přítomnost kationaktivních tenzidů ve vodních a pozemních složkách životního prostředí lze monitorovat pomocí jejich koncentrace v povrchové vodě, odpadní vodě, čistírenských kalesích a v sedimentech [68-71].

Klasické kvartérní soli mohou být v avivážních prostředcích nahrazeny tzv. esterquaty – kvartérními sloučeninami obsahující esterovou vazbu v alifatickém řetězci. Jsou to látky odvozené od živočišných a rostlinných tuků, jsou snadno biologicky odbouratelné a vyrábějí se z triethanolaminu. Nejčastěji slouží jako změkčovadla tkanin. Díky přítomným esterovým vazbám v alifatických řetězcích je výrazně lepší kinetika biodegradace kationtových povrchově aktivních látek a tím i ke snížení doby expozice na životní prostředí. V důsledku snazší biologické degradace jsou esterquaty ekologicky vhodnější [64].



Obrázek 7 Chemická struktura esterquatu [64]

Vzhledem k toxicitě a perzistenci QACs je zapotřebí pro stanovení ve vodných vzorcích využívat přesné a citlivé analytické metody. Jednou z možností jejich stanovení je pomocí spektrofotometrie, kde se využívá barevných komplexů vytvořených s aniontovými barvivy. Pro stanovení se nejčastěji používají spektroskopické metody. Obecným principem těchto stanovení je reakce kationaktivních tenzidů s aniontovým barvivem za vzniku elektroneutrálního barevného komplexu, jenž se převede do nepolárního rozpouštědla a tam se proměřuje intenzita zbarvení. Příkladem aniontového barviva může být bromfenolová modř, která dává v kyselém prostředí s QACs žlutý komplex, jehož absorbance se měří při 420 nm. Jako standard pro stanovení kationaktivních tenzidů se používá Septonex. Tato metoda je asi nejjednodušší díky své rychlosti a díky tomu, že nevyžaduje speciální vybavení. Výsledek však může být ovlivněn látkami které přednostně tvoří barevné komplexy. Další

nevýhodou je nemožnost stanovení konkrétního tenzidu. V současnosti se proto nejvíce používají chromatografické metody spojené s různými typy detektorů, například plynová chromatografie a vysokorozlišovací kapalná chromatografie [68,72].

1.3.2 Příklady kationaktivních tenzidů

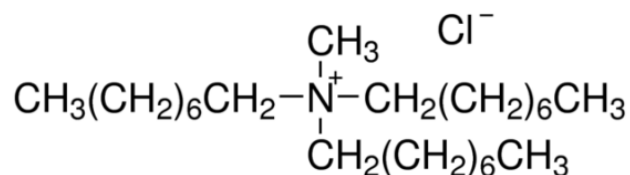
1.3.2.1 *Aliquat 336*

Aliquat 336 je kvartérní amoniová sůl používaná jako katalyzátor fázového přenosu a reakční činidlo pro extrakci kovů. Obsahuje směs C₈ (oktyl) a C₁₀ (decyl) řetězců, převládá však C₈ (trimethyloktylamonium chlorid). Je to sloučenina tvořená molekulou organického kationtu spojenou s chloridovým iontem. Jedná se o nažloutlou viskózní kapalinu prakticky nerozpustnou ve vodě, dobře rozpustná je v organických rozpouštědlech, například v isopropanolu. Vzhledem k celkovému kladnému náboji struktury molekuly může vytvářet soli s anionty v kyselé až mírně alkalické oblasti pH. Použití nachází při kapalně extrakci – čištění/separaci komplexů Cd, Co, Fe, Mo, U, V, Zn, případně čištění kyselin a solí. Dále se využívá pro odstraňování těžkých kovů z odpadní vody. Další využití je jako antistatické činidlo (textilní průmysl) [72].

Jeho molekulová hmotnost je 442 g/mol, hustota 884 kg/m³, bod tuhnutí je -14 °C, bod vzplanutí 132 °C a viskozita je 1,45 Pa.s při 30 °C a 0,197 Pa.s při 60 °C. Je dobře rozpustný v benzenu, chloroformu, isopropanolu a petroleji (100 g ve 100 g rozpouštědla při 0, 30 a 60 °C). Špatně rozpustný ve vodě (0,12 g /100 g vody při 30 °C a 0,2 /100 g vody při 60 °C) a toxický při požití. Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí a je vysoce toxický pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky [73].

Aliquatu 336 je nejvíce aplikován jako extrakční činidlo pro separaci a čištění kyselin, jejich solí, těžkých kovů a kovů vzácných zemin. Lze ho využít pro separaci a regeneraci propionové kyseliny z odpadní vody či fermentačních výluhů, k extrakci a opětovnému získávání xenonu, yttria i k efektivnímu získávání aktinoidů a lanthanoidů nebo pro separaci chromu nebo Pt(IV)/Rh(III) z kyselých vodných roztoků. Široké uplatnění Aliquatu 336 je v hydrometalurgických procesech, kde se louží kovy pomocí kyselin. Namísto neutralizace těchto kyselých výluhů mohou být kyseliny regenerovány extrakcí. Příkladem je účinná extrakce HCl z kyselých výluhů. Alternativní využití Aliquatu 336 je například při stanovení nízkých koncentrací Hg (II) z roztoků HCl či jeho použití jako extrakčního činidla v membránových kontaktorech. Nejnovější možností aplikace Aliquatu 336 je pak

odseparování a nakoncetrování Pb(II) od mědi emulzní kapalnou membránou. Další relativně novou cestou jeho využití je extrakce kyseliny máselné či extrakce thoria [74-81].



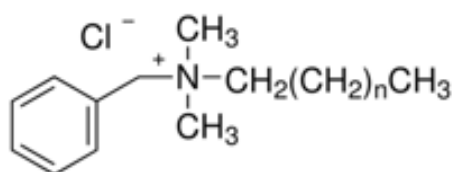
Obrázek 8 Chemická struktura Aliquatu 336 [73]

1.3.2.2 Benzalkonium chlorid

Benzalkonium chlorid (BAC; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{RCl}$ ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ to $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$)) je kvarterní amonná sůl využívaná nejčastěji jako tenzid nebo biocid. Je dobře rozpustný v etanolu a v acetonu, pomalu, ale dobře je rozpustný i ve vodě. Vyskytuje se ve formě práškové (bílý, až nažloutlý), běžně je dostupný v roztocích (50%, 80% hmot.) 50% je čistě vodný roztok, u vyšších koncentrací se přidávají modifikátory (alkoholy, PEG) pro zamezení tvorby gelu při nižších teplotách. Jeho molekulová hmotnost je 424 g/mol, hustota 980 kg/m³, bod tuhnutí 30 °C, je dobře rozpustný ve vodě (350 g/l). Může způsobovat těžké poleptání kůže a poškození očí, je to dráždivá látka, nebezpečná pro životní prostředí (obecně pro $n = 8-18$). Pro Benzyldimethylstearylammonium chlorid je výrobcem uvedena pouze možnost poleptání kůže a poškození očí [82,83].

Benzalkonium chlorid má vlastnosti povrchově aktivních látek – tenzidů. Používá se jako prací a čistící prostředky a jako změkčovadla pro textilní výrobky. Benzalkonium chlorid je také základem katalýzy fázovým přenosem, což je důležitá technologie při syntéze organických sloučenin, včetně léků. Zvláště pro svou antimikrobiální aktivitu je benzalkonium chlorid aktivní složkou mnoha spotřebních produktů např. farmaceutické produkty (oční, ušní a nosní kapky nebo spreje), jako konzervační prostředek výrobky osobní péče (dezinfekce, vlhké ubrousky, šampony, deodoranty a kosmetika), kožní antiseptika, dezinfekční prostředky, algicidy (odstraňování řas, mechu, lišejníků). Benzalkonium chlorid je často používaná konzervační látka v očních kapkách; typické koncentrace se pohybují od 0,004% do 0,01%. Silnější koncentrace mohou působit žíravě a způsobují nezvratné poškození rohovkového endotelu. V Evropské unii je BAC schválen pro použití v konzervačních přípravcích na dřevo, konzervantech pro plechové konzervy (kromě potravin a krmiv), konzervantech kapalin pro obrábění kovů, insekticidech, akaricidech, repelentech či protihnilobných přípravcích. Používá se také jako účinná látka v antiseptických přípravcích

[84-87]. Pro odstranění BAC z vod se kromě biologické degradace využívají i jiné postupy. Jedním z nich je například TiO_2 heterogenní fotokatalýza [88].

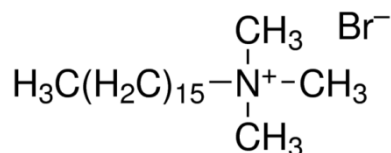


Obrázek 9 Chemická struktura benzalkonium chloridu [83]

1.3.2.3 Cetyltrimethylamonium bromid

Cetyltrimethylamonium bromid (CTAB; $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$; hexadecyltrimethylamonium bromid; cetrimonium bromid aj.) je kvartérní amoniová sůl vykazující vlastnosti povrchově aktivních látek. Je jednou ze složek lokálních antiseptik. Je to bílý prášek, skladovatelný při pokojové teplotě. Jeho molekulová hmotnost je 364,456 g/mol, jeho hustota je 2,3 g/cm³, bod tání je 248-251 °C, bod vznícení 244 °C a jeho rozpustnost ve vodě je 13 g/l při 20 °C. Vykazuje žíravé účinky na kůži a oči a může vyvolat senzibilizaci kůže. Zřídka je zdokumentována alergická kontaktní dermatitida. Pokud dojde k orálnímu požití koncentrovaných roztoků se u postiženého rozvine methemoglobinémie a hemolýza s následným úmrtím během 1-3 hodin. Koncentrované roztoky mohou způsobit popáleniny. Cetyltrimethylamonium bromid je vysoce toxický pro ryby a vodní organismy, je v životním prostředí biodegradabilní a z důvodu rozdělovacího koeficientu n-oktanol/voda se neočekává hromadění v organismu. Cetyltrimethylamonium bromid není a ani neobsahuje perzistentní, bioakumulativní či toxické složky [89,90].

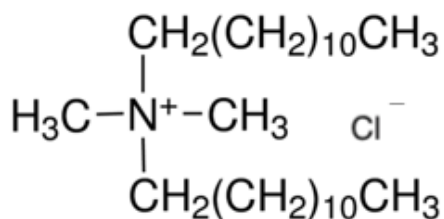
Bylo prokázáno, že cetyltrimethylamonium bromid může být potenciálně použit jako protirakovinné činidlo podporující apoptózu u nádorů hlavy. CTAB se ukázal vhodný i pro biologické použití, protože udržuje integritu vysrážené DNA během její izolace, také slouží jako důležitá povrchově aktivní činidla v pufovacím systému DNA pro extrakci membránových lipidů [91,92].



Obrázek 10 Chemická struktura cetyltrimethylamonium bromidu [89]

1.3.2.4 Dilauryldimethylamonium chlorid

Dilauryldimethylamonium chlorid (DDAC; $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{Br})$; Didodecyl dimethyl ammonium chlorid) je stejně jako kationaktivní tenzidy v předchozích kapitolách kvartérní amin. Je to bílý prášek, hyroskopický, skladovatelný při pokojové teplotě. Jeho molekulová hmotnost je 462,63 g/mol, bod tání 157-162 °C, ve vodě je prakticky nerozpustný. Dilauryldimethylamonium chlorid dráždí pokožku a vyvolává její senzibilizaci. Může způsobovat vážné podráždění očí a je zdraví škodlivý při požití. U myši byla vykázána toxicita LD₅₀ (intraperitoneální) 150 mg/kg a orální LD₅₀ (orální) 2000 mg/kg. Je uváděn jako vysoce toxický pro vodní organismy. Jeho největší využití je jako čisticí prostředek – prací prášek [93].

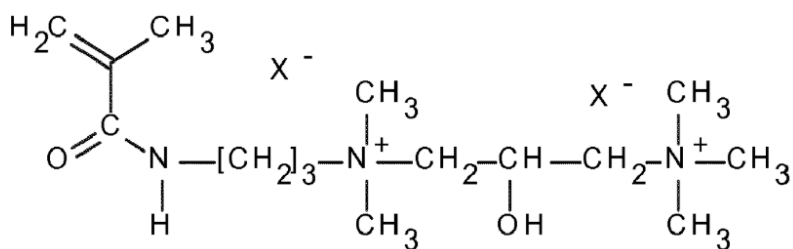


Obrázek 11 Chemická struktura dilauryldimethylamonium chloridu [93]

1.3.2.5 Rewoquat WE 18

Rewoquat WE 18 je obchodní název pro změkčovadlo, tzv. esterquat. Dle výrobce obsahuje Di-(tallow-carboxyethyl)-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfát, estery s C₁₆₋₁₈ a C₁₈ mastné kyseliny. Je to pastovitá hmota bílé až lehce žluté barvy, dispergovatelná ve vodě a hořlavý. Jeho pH je 2-3,5 a molekulová hmotnost cca 640 g/mol, bod vzplanutí je 25 °C, hustota 0,96 g/cm³. Kapalina může dráždit oči a kůži. Při požití může způsobovat nauzeu, zvracení, břišní bolesti, slabost a ztrátu vědomí. Tento produkt je velmi toxický pro ryby. Rewoquat WE 18 lze aplikovat na netkané, tkané a pletené textilní zboží,

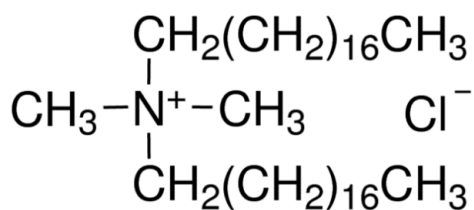
stejně jako na vlákna, nitě a příze. Dále ho lze použít například k povrchovým úpravám textilií, změkčení oděvů a netkané textilie, jako změkčovadlo v barvicí lázni atd. [94,95].



Obrázek 12 Chemická struktura Di-(tallow-carboxyethyl)-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfátu [94]

1.3.2.6 Dimethyldioktylamonium chlorid

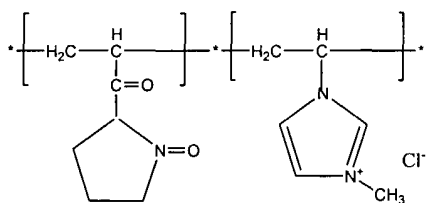
Dimethyldioktadecylamonium chlorid (DDOAC, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}]_2\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_2$, Arquad 2HT-75, Di(hydrogenated tallow)dimethylammonium chlorid) je bílá pastovitá hmota bílé až lehce žluté barvy, dispergovatelná ve vodě. Molekulová hmotnost je 586,6 g/mol, bod vzplanutí je 25 °C, bod tuhnutí je 40 °C, jeho pH je 6-9 a viskozita je 55 cP při 60 °C. Je hořlavý, kapalina může dráždit oči a kůži. Při požití může způsobovat nauzeu, zvracení, břišní bolesti, slabost a ztrátu vědomí. Tento produkt je velmi toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí. Využívá se zejména v papírenské průmyslu, textilním a kožedělném průmyslu a to jako flokulační činidlo, antistatikum, stabilizátor, emulgátor, kondicionační činidlo, dispergační činidlo nebo textilní změkčovadlo [96,97].



Obrázek 13 Chemická struktura Dimethyldioktylamonium chloridu [96]

1.3.2.7 Luviquat FC 370

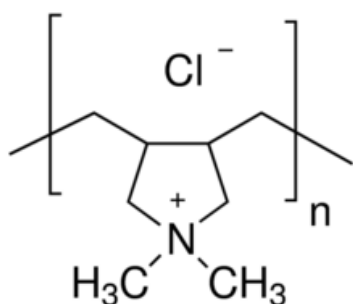
Luviquat FC 370 je 40% vodný roztok Poly[(3-methyl-1-vinylimidazolium chloride)-co-(1-vinylpyrrolidone)] distribuovaný firmou Sigma-Aldrich. Jeho hustota při 20 °C je 1,1 g/ml a pH jeho 10% vodného roztoku se pohybuje mezi 5 až 8. Je toxický pro životní prostředí. Jeho praktické využití je ve stabilizátorech kosmetických přípravků, lubrikantech a v oblasti péče o vlasy a kůži [98].



Obrázek 14 Chemická struktura Luviquat FC 370 [98]

1.3.2.8 Poly(diallyldimethylamonium chlorid)

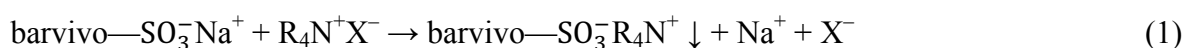
Je nejčastěji prodáván jako 10-50% vodný roztok, distribuovaný firmou Sigma Aldrich. Je omezeně rozpustný ve vodě, jeho molekulová hmotnost je typicky v rozmezí stovek až tisíců g/mol. Jedná se o kationtový polymer s vysokou hustotou náboje. Využívá se například při flokulaci, jako odbarvující činidlo, k odtranění kovů chalcidů atd. Je toxický pro životní prostředí [99].



Obrázek 15 Chemická struktura Luviquat poly(diallyldimethylamonium chloridu) [99]

1.3.3 Využití kationaktivních tenzidů pro odstraňování chlorovaných biocidních kyselin z vod

Kationaktivní tenzidy se v posledních letech uplatnily i jako alternativní řešení při separaci kyselých kontaminantů z vod. Příkladem je odstraňování kyselých barviv z vod. Metoda studovaná v práci Weidlich & Martínková [100] je založena na přidání kvartérní amonné soli s objemným lipofilním kationtem a malým anorganickým aniontem do vodného roztoku barviva, což je doprovázeno iontovou výměnou a následnou tvorbou iontových párů [98,100]. Tvorba iontových párů je popsána v chemické rovnici 1.



Snadné odstranění dehtovité sraženiny iontového páru $\text{barvivo—SO}_3^- \text{R}_4\text{N}^+$ je založeno na přidání anorganického koagulantu (soli Al^{3+} nebo Fe^{3+}) a následné sorpce iontového páru na vyprodukované vločky vhodného hydroxidu daného kovu. Vylvločovaný materiál se pak

odstraňuje sedimentací a/nebo filtrací [99,100]. Výše popsaná metoda odstraňování barviv z vod byla testována například na azobarvivu Mordant Blue 9 [101]. S použitím kationaktivních tenzidů je však spojena řada problémů, protože pokud zůstávají ve vodách, jsou biologicky špatně odbouratelné. Je proto nutné je z vod ještě před biologických čištěním. Jedním ze způsobů jejich odstranění z vod je použití extrakce, další možností jak omezit přítomnost kationaktivních tenzidů ve vodách je navázat kvartérní amoniové soli na polymery s magnetickými vlastnostmi [102].

Simončič a kol. [102] publikovali studii interakcí dvou aniontových azobarviv (Acid orange 7 a Acid Red 88) s kationtovými povrchově aktivními látkami dodecylpyridinium chloridem a cetylpyridinium chloridem. Zjistili, že výše zmíněná barviva tvoří iontové páry s testovanými surfaktanty a že zvýšení hydrofobicity surfaktantu nebo barviva zvyšuje jejich vazebnou energii. Také Mello a kol. [103] testovali možnost tvorby iontových páru barviva Reactive Blue 14 se surfaktanty. Účinnost odstranění tohoto barviva pomocí tenzidů pak byla až 86 %.

V práci Almeida a kol. [104] využívali některé iontové kapaliny (např.: tetrabutylphosphonium bromid) k izolaci Diklofenaku a dalších léčiv této skupiny (NSAID) z vodných roztoků jejich extrakcí do fáze obsahující iontovou kapalinu. Tato extrakce měla u téměř všech léčiv skoro 100% účinnost. Následně pak regenerovali fázi iontové kapaliny obohacenou s NSAID a regenerovanou iontovou kapalinu využili k recyklaci (opakovanému využití). Jako účinné „antirozpouštědlo“ léčiv využili vodu, kdy izolace NSAID z fáze iontové kapaliny byla až 91%. Po vyčištění ILS fáze byly iontové kapaliny znovu využity k izolaci léčiv ve čtyřech po sobě jdoucích cyklech, přičemž nebyly zjištěny žádné ztráty jak na účinnosti extrakce, tak na obnově léčiv.

Organické znečištění se velmi často odstraňuje z vod užitím adsorpce. Vzhledem k ceně aktivního uhlí, jeho ekonomicky nákladné regeneraci a existenci řady problémů s ním spojených (blokování pórů, hygroskopicitá, nepolární sorbent) byly vyvinuty různé modifikace aktivního uhlí k dosažení požadavků na zlepšení snižování obsahu organických polutantů ve vodách [105,106]. Impregnační aktivního uhlí pomocí vhodných iontových kapalin lze zlepšit sorpční kapacitu tohoto adsorbentu pro polární sloučeniny. Iontová kapalina pomocí iontové výměny aniontů způsobí tvorbu málo polárních, ve vodě omezeně rozpustných iontových párů. Tyto iontové páry vznikají při styku s ve vodě přítomným organickým znečištěním interakcí na aktivním uhlí sorbovaných iontových kapalin s danými AOX kontaminanty [41].

Purkait a kol. [107,108] využívali kationaktivní tenzidy i pro regeneraci nasyceného aktivního uhlí barvivem eosin a congo red. K nasycenému aktivnímu uhlí přidávali koncentrované roztoky tenzidů, došlo k desorpci barviva a interakci se surfaktantem. Tímto způsobem dosáhli až o 46 % vyšší účinnost adsorpce regenerovaným aktivním uhlím než s již nasyceným. Byla též testována adsorpce barviva Reactive Red pomocí aktivního uhlí modifikovaného octodecyltrimethylamonium chloridem. Bylo zjištěno, že takto impregnované aktivní uhlí je velice dobrý sorbent pro odstraňování tohoto barviva z vodných roztoků [109]. Chun Yang a kol. [105] použili povrchově aktivní látky pro zvýšení afinity aktivního uhlí k polárním kontaminantům jakou jsou herbicidy či léčiva.

Byly studovány modifikace i dalších sorpčních materiálů pomocí povrchově aktivních látek. Chemická modifikace jílovitého minerálu pomocí kationtového povrchově aktivního činidla vytváří organojílové adsorbenty, jenž kombinují jak vlastnosti anorganického vrstveného materiálu, tak hydrofobní prostředí organického kationtu. Takže tyto materiály vykazují zvláštní vlastnosti pro adsorpci mnoha vznikajících znečišťujících látek a v některých případech bylo zjištěno, že jsou v některých případech účinnější než aktivní uhlí. Použití některých kationtových povrchově aktivních látek je vhodné k přípravě organojílů, které následně vykazují vysokou účinnost adsorpce Diklofenaku z vod. Adsorpce pak závisí na teplotě a pH [110]. Dalším příkladem modifikace adsorpčních materiálů je modifikace zeolitů pomocí hexadecyltrimethylamonium bromidu. Výsledky studie ukázaly, že záchyt Diklofenaku na vnějším povrchu modifikovaného zeolitu pomocí tenzidů probíhá velice rychle a dochází téměř k úplnému odstraňování Diklofenaku z vod [111].

1.4 Možnosti analýzy chlorovaných biocidních kyselin ve vodách

1.4.1 Adsorbovatelné organicky vázané halogeny

Parametr adsorbovatelné organicky vázané halogen (AOX) představuje sumu organických sloučenin obsahující chlor, brom a jod, které se za přesně definovaných podmínek adsorbují na aktivní uhlí. Základním principem sumárního stanovení organických halogenderivátů je jejich spalování v proudu kyslíku (nebo směsi kyslíku a inertního plynu) při teplotě asi 1 000 °C, s koncovou mikrocoulometrickou argentometrickou titrací uvolněných halogenovodíků HCl, HBr a HI. Fluorované organické sloučeniny tímto postupem nelze stanovit vzhledem k rozpustnosti AgF, avšak existují varianty analytické koncovky, kdy lze stanovit i AOF. Výsledek AOX se udává v mg/l [71].

1.4.2 Chemická spotřeba kyslíku

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK) je parametr vyjadřující hmotnostní koncentraci kyslíku, která je ekvivalentní hmotnosti silného oxidačního činidla spotřebovaného na oxidaci oxidovatelných látek obsažených v jednom litru vody, a to za přesně vymezených reakčních podmínek zpracování vzorku. Výsledky se vyjadřují v mg/l nebo g/l kyslíku, jenž odpovídá dle stechiometrie spotřebě použitého titračního činidla. Jako oxidační činidlo pro stanovení CHSK v odpadních vodách se využívá dichroman draselný. Při stanovení $CHSK_{Cr}$ se analyzovaný objem vzorku vody vaří pod zpětným chladičem po stanovenou dobu (2 hodiny při 148 °C) se známým objemem dichromanu draselného za přítomnosti síranu rtuťnatého a za katalytického působení stříbrných iontů v silně koncentrovaném roztoku kyseliny sírové. Část dichromanu se spotřebuje na oxidaci oxidovatelných látek ve vodě. Zbylý dichroman se titruje roztokem síranu diamonno-železnatého. Velmi často se dnes využívají komerční soupravy kyvet (zkumavek), které již obsahují předpřipravené množství reakčních činidel. Jsou dodávány v různých koncentračních rozmezích a výsledná hodnota $CHSK_{Cr}$ se po dvou hodinách teploty při 148 °C v mineralizátoru stanoví spektrofotometricky [71].

1.4.3 Biochemická spotřeba kyslíku

Biochemická spotřeba kyslíku (BSK) je definována jako množství rozpuštěného kyslíku, spotřebovaného za určitý čas na aerobní rozklad organických látek ve vodě. Vyjadřuje se v mg/l. Hodnota závisí na době inkubace. Přibližně za 20 dní se rozloží 99 % biologicky rozložitelných látek. Z praktického hlediska se však inkubační doba zkracuje na 5 dní – BSK_5 . BSK závisí na mnoha faktorech – teplota, druh, koncentrace a adaptace mikroorganismů, přítomnost biogenních prvků, přítomnost toxických látek atd. Stanovení BSK_5 se provádí nejčastěji tzv. zředovací metodou [71]. Lze využít i komerčně dodávaných kyvetových testů od firmy HACH LANGE, jejichž provedení je velice jednoduché.

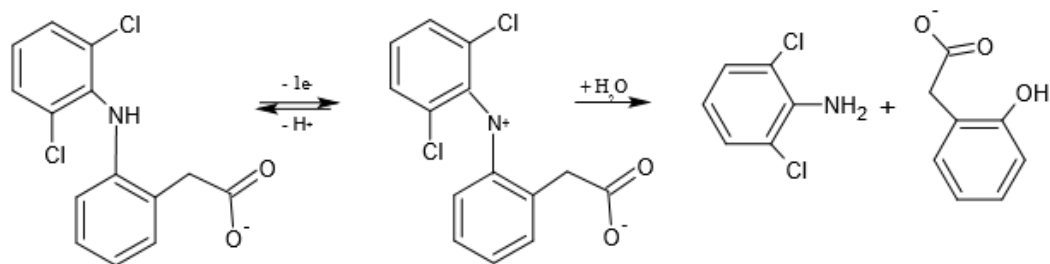
Tento ukazatel se využívá jako míra koncentrace biologicky rozložitelných organických látek, čímž se liší od CHSK, které postihuje organické látky biologicky rozložitelné i nerozložitelné [71]. Biologická odbouratelnost odpadních vod může být odhadnuta podle poměru $BSK_5/CHSK_{Cr}$:

- $BSK_5/CHSK_{Cr} < 0,2 \Rightarrow$ téměř biologicky neodbouratelná voda,
- $BSK_5/CHSK_{Cr} \sim 0,2-0,4 \Rightarrow$ dobře až středně biologicky odbouratelná voda,
- $BSK_5/CHSK_{Cr} > 0,4 \Rightarrow$ dobře biologicky odbouratelná voda [35].

1.4.4 Elektroanalytické stanovení Diklofenaku

Řada publikací pojednávající o stanovení Diklofenaku ve vodných roztocích pojednává o jeho kvantifikaci pomocí chromatografických metod. Převážně se jedná o kapalinovou nebo plynovou chromatografii s hmotnostním detektorem. Tyto metody jsou však časově a technologicky náročné a také velice pracné a drahé [112]. V několika studiích však byla studována možnost elektrochemického stanovení Diklofenaku pomocí uhlíkových pastových elektrod. Uhlíková pasta v tradičním slova smyslu je směsí uhlíkového prášku a vhodného pojiva (pastové kapaliny), jež se vyznačuje chováním, odrážející jak typ a kvalitu použitého uhlíku, tak i povahu zvolené kapaliny. Mechanické, fyzikálně-chemické a elektrochemické vlastnosti uhlíkových past mohou elektrody typu CPE přibližovat chováním k příbuzným čidlům z tuhých uhlíkových materiálů, ale kvůli přítomnému pojivu je spíše činí jedinečnými, s celou řadou zvláštních vlastností. Elektrody typu CPE se dnes řadí mezi heterogenní uhlíkové elektrody [113].

V práci Ambrosi a kol. [114] využívali pastové uhlíkové elektrody pro stanovení některých vybraných léčiv ve vzorcích vod. Nejlepší výsledky stanovení Diklofenaku byly pozorovány při využití normální pulsní voltametrie, kdy se anodický pík Diklofenaku nacházel okolo 0,7 V. Detekční limit, kterých bylo dosaženo byl v řádu $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l, avšak citlivost metody již byla nízká. Studie Guzmán-Hernández a kol. [115] dosáhli detekčního limitu stanovení Diklofenaku pomocí lineární voltametrie s použitím CPE koncentrací $19 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Anodický pík Diklofenaku se nacházel opět okolo 0,7 V. Též byla studována elektrochemická oxidace Diklofenaku při neutrálním pH na CPE. Elektrochemická oxidace Diklofenaku ve vodném médiu při pH 7, kde převládá aniontová forma tohoto léčiva je reverzibilní a probíhá přes ztrátu jednoho elektronu (viz. obrázek 16). Kromě toho chemická reakce způsobuje rozdělení Diklofenaku u atomu dusíku, čímž se získají fragmenty 2,6-dichloranilinu a 2-(2-hydroxyprop-2-enyl)fenolu [116].



Obrázek 16 Elektrochemická oxidace Diklofenaku [115]

Přestože bylo možné stanovit Diklofenak v modelových vodách, pro potřeby monitoringu tohoto léčiva v životním prostředí, kde se nachází v mnohem nižších koncentračních řádech, je tato metoda nepoužitelná [112,114].

Za účelem zvýšením citlivosti a snížením detekčních limitů byla také testována modifikace pastových uhlíkových elektrod a jejich využití pro voltametrické stanovení Diklofenaku. Postupy modifikace této CPE jsou jednoduché a umožňují použití široké škály chemických modifikátorů. Při adsorpční voltametrii s použitím modifikovaných CPE je kumulace velmi složitý proces, který souvisí s použitým modifikátorem (komplexační činidlo, iontoměnná pryskyřice) a jeho modifikací na grafitové částice na rozhraní elektroda-roztok. Modifikované CPE jsou využitelné při stanovení stopových koncentrací kovů v roztocích v důsledku vysokého stupně selektivity. Analýza organických sloučenin má však již menší využití. Pro analýzu Diklofenaku bylo testováno využití anionaktivních surfaktantů (hexadecyl sulfonová kyselina). Bylo zjištěno, že využití surfaktantu jako modifikátoru tzv. obnaží povrch CPE a je možné zvýšit citlivost voltametrické metody. Dále bylo dokázáno, že metoda má větší odezvy a optimální poměr signálu k šumu. Při modifikaci CPE surfaktanty dojde ke zvýšení hustoty grafitových částic CPE. Modifikace uhlíkové pastovité elektrody povrchově aktivní látkou hexadecylsulfonovou kyselinou umožnila vytvoření nové elektrody vykazující silné katexové výměnné vlastnosti díky modifikátoru a vykazující zvýšené přenosové rychlosti elektronů. Přítomnost povrchově aktivního činidla měla zajímavý příznivý účinek, pokud jde o stabilitu elektrod, umožňující jejich dlouhodobé použití v přítomnosti velkého množství organických rozpouštědel [116].

2 Experimentální část

2.1 Chemikálie a materiál

Byly použity následující chlorované biocidní kyseliny, popřípadě jejich soli:

- 3,4-Dichloranilin-6-sulfonová kyselina (DCA-6-SK), $M_r = 242,8$ g/mol, Synthesia a.s.
- Diklofenak, sodná sůl ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$), obsah > 97 %, $M_r = 318,13$ g/mol, Sigma Aldrich, USA
- Mordant Blue 9, obsah 50 %, $M_r = 502,81$ g/mol, Sigma-Aldrich, USA
- Versálová žlut' 2RLP, označení 7004, $M_r = 525,4$ g/mol, Synthesia a.s.

Bylo testováno použití těchto sorbentů:

- Aktivní uhlí regenerované, granulované (5.9.2013), Adsorpční kolony Synthesia
- Aktivní uhlí k regeneraci, granulované, (20.12.2013), Adsorpční kolony Synthesia
- Granulované aktivní uhlí Hydraffin CC 8X30, Donauchem s.r.o.
- Biochar Pyreg 400 °C (pyrolýza při 400 °C)
- Biochar Pyreg 500 °C (pyrolýza při 500 °C)
- Biochar NovoCarbo

Dále bylo ověřováno využití těchto kationaktivních tenzidů:

- Methyltrioktylamonium chlorid, obsah > 97 %, $M_r = 404,16$ g/mol, Sigma-Aldrich, USA
- Didecyldimethylamonium bromid, $M_r = 406,537$ g/mol, Alfa Aesar inc., Haverhill, Massachusetts, USA
- Hexadecyltrimethylamonium chlorid, obsah 98 %, $M_r = 364,45$ g/mol, Alfa Aesar inc., Haverhill, Massachusetts, USA
- Dilauryldimethylamonium bromid, obsah > 98 %, $M_r = 507,654$ g/mol, Tokyo chemical industry CO., LTD., Europe – Belgie
- Poly(dilallyldimethylamonium) chlorid, 20% vodný roztok, Sigma-Aldrich, USA
- Benzyldimethylstearylamonium chlorid, obsah 90 %, $M_r = 491,3$ g/mol, Sigma-Aldrich, USA
- Benzyldimethylhexadecylamonium chlorid, obsah 90 %, $M_r = 396,10$ g/mol, Sigma-Aldrich, USA

- Aliquat 336 ($\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_8\text{-C}_{10}\text{nAlkl})_3\text{Cl}$), $M_r = 442$ g/mol, Merck Schuchardt OHG, Německo
- Arquad 2HT-75, $M_r = 586,6$ g/mol, dodavatel Brenntag s.r.o, Praha, výrobce AkzoNobel
- Rewoquat WE 18, $M_r = 640$ g/mol, dodavatel Brenntag s.r.o, Praha, výrobce AkzoNobel
- Benzalkonium chlorid, 50% vodný roztok, $M_r = 424$ g/mol, Sigma-Aldrich, USA
- Luviquat FC 370, poly[(3-methyl-1-vinylimidazonium chloride)-co-(1-vinylpyrrolidone)], 40% vodný roztok, Sigma-Aldrich, USA

Pro potřeby všech provedených experimentů byly dále použity tyto chemikálie:

- Hydroxid sodný (NaOH), čistý, Penta s.r.o., Praha
- Hydroxid draselný (KOH), p.a., Penta s.r.o., Praha
- Kyselina sírová (H_2SO_4), 96%, Lachner, Neratovice
- Dichlormethan (CH_2Cl_2), p.a., Penta s.r.o., Praha
- Deuterovaný chloroform (CDCl_3), chloroform + 0,3% TMS, >99,8%, VWR international, USA
- Dimethyl sulfoxid-D6, s 0,3% TMS > 99,8%, Merck a.s., Česká republika
- Aceton, Sigma-Aldrich, USA
- Methylakohol, Sigma-Aldrich, USA
- Oktan-1-ol, > 99 %, Sigma-Aldrich, USA
- Prášková Al-Ni slitina, 50 % Ni a 50 % Al, Fluka, Sigma-Aldrich, USA
- Tetrahydridoboritan sodný, NaBH_4 , Tokyo Chemical Industry CO, LTD
- Glycerol, Lach Ner s.r.o., Neratovice
- Ethylenglykol, Lach Ner s.r.o., Neratovice
- Glycerolfomal, Lach Ner s.r.o., Neratovice
- Kyvetové testy HACH LANGE – LCK 914 rozsah 5 - 60 g/l O_2 , LCK 314 rozsah 15 - 150 mg/l O_2 , LCK 514 rozsah 100 - 2000 mg /l O_2 a LCK 1014 o stejném rozsahu, LCK 014 rozsah 1000 - 10 000 mg /l O_2 pro stanovení CHSK_{Cr} ,
- Kyvetový test Hach Lange– LCK 555 rozsah 4 - 1650 mg/l pro stanovení BSK
- Kyvetový test Hach Lange – LCK 331 rozsah 0,2 - 2,0 mg/l pro stanovení obsahu kationaktivních tenzidů

2.2 Příprava roztoků

2.2.1 Příprava roztoků vybraných chlorovaných biocidních kyselin

Modelové roztoky chlorovaných organických specialit byly připravovány tak, že bylo do skleněné lahve (popřípadě odměrné baňky) umístěné na elektromagnetickém míchadle opatřené magnetickým míchadlem převedeno přesně navážené množství chemikálie a k tomu bylo přidáno odměřené množství demi vody. Reakční směs pak byla míchána do úplného rozpuštění.

Roztoky barviva Mordant Blue 9

Nejčastěji byly využívány roztoky MB9 ($M_r = 502,81$ g/mol) uvedené v tabulce 1. Následně byla u takto připravených roztoků změřena absorbance při 516 nm a vhodném ředění. Naměřené absorbance u těchto roztoků jsou pouze orientační, jelikož je dle výrobce ve výrobku Mordant Blue 9 obsaženo 50 % a více barviva. Z tohoto důvodu byla u nově připraveného roztoku MB9 pokaždé změřena absorbance. U 10mM roztoku MB9 byly dále stanoveny parametry $CHSK_{Cr} = 7190$ mg/l, $BSK_5 = 1450$ mg/l a $AOX = 486$ mg/l. Z poměru naměřených parametrů $BSK_5 / CHSK_{Cr} = 0,2$ vyplývá, že voda kontaminovaná touto látkou je na hranici mezi těžce a středně biologicky odbouratelnou. Teoretické AOX 10mM roztoku MB9 je 355 mg/l a teoretické CHSK 10mM roztoku MB9 je 5680 mg/l. V experimentální části (viz. kapitola 4.1.2) je stanoven rozdělovací koeficient $\log P_{ow}$, který činí -0,25.

Tabulka 1 Použité roztoky barviva Mordant Blue 9, příprava roztoků a jejich absorbance

c_{MB9} [mM]	Navážka MB9 [g] na 1 l demi vody	$A_{516}/zředění$
1	1	0,259/100
2,5	2,5	0,582/100
4,2	Smíšení 25mM MB9 s demi vodu v poměru 1:5	0,130/1000
5	5	0,149/1000
10	10	0,276/1000
25	25	0,702/1000

Vodné roztoky 3,4-dichloranilin-6-sulfonové kyseliny

1mM roztok DCA-6-SK ($M_r = 242,8$ g/mol) byl připraven rozpuštěním 0,48 g této látky ve 2 litrech demi vody. Alkalický 20mM roztok DCA-6-SK byl připravován rozpuštěním 5 g DCA-6-SK v 50 mM NaOH (2 g NaOH v 1 litru vody) na vodní lázni za horka. U 1mM roztoku DCA-6-SK byly dále stanoveny parametry $CHSK_{Cr} = 230$ mg/l,

$BSK_5 = 51 \text{ mg/l}$ a $AOX = 67,9 \text{ mg/l}$. Z poměru naměřených parametrů $BSK_5/CHSK_{Cr} = 0,22$ vyplývá, že voda kontaminována touto látkou je na hranici mezi těžce a středně biologicky odbouratelnou. Teoretické AOX 1mM roztoku DCA-6-SK je 71 mg/l a teoretické CHSK 1mM roztoku DCA-6-SK je 216 mg/l . Rozdělovací koeficient $\log P_{ow}$ DCA-6-SK byl stanoven externě ve firmě VUOS a.s. a činí $-1,28 \pm 0,08$.

Roztoky léčiva Diklofenak

K experimentům byl připraven roztok 100mM Diklofenaku (sodné soli) tak, že bylo k 16 g sodné soli léčiva Diklofenak přidáno 450 ml demi vody, reakční směs byla rozpuštěna a následně doplněna na 500 ml demi vodou. Takto připravený 100mM roztok sodné soli Diklofenaku byl zředěn na koncentraci 25 mM pomocí demi vody. Dále byl využíván 25mM roztok Diklofenaku (sodné soli) připravený rozpuštěním 4 g ($M_r = 318,13 \text{ g/mol}$) této látky v 0,5 litrech demi vody. U 1mM roztoku Diklofenaku (100-násobně zředěný 100mM roztok Diklofenaku) byly dále stanoveny parametry $CHSK_{Cr} = 373 \text{ mg/l}$, $BSK_5 = 65 \text{ mg/l}$ a $AOX = 79 \text{ mg/l}$. Z poměru naměřených parametrů $BSK_5/CHSK_{Cr} = 0,17$ vyplývá, že voda kontaminována touto látkou je těžce biologicky odbouratelná. Teoretické AOX 1mM roztoku Diklofenaku je 71 mg/l . Teoretické CHSK 1mM roztoku je 544 mg/l . V literatuře [10] se uvádí $\log P_{ow}$ pro Diklofenak 4,51.

2.2.2 Příprava ostatních roztoků

Příprava roztoků NaOH, KOH

V demi vodě v PE lahvi se šroubovým uzávěrem, opatřené elektromagnetickým mícháním, bylo vždy rozpuštěno navážené množství pecičkového NaOH či KOH. Rozpuštění bylo prováděno v digestoři na elektromagnetickém míchadle.

Příprava roztoku 14-16% kyseliny sírové

Roztok 14-16% kyseliny sírové byl vždy připravován opatrným nadávkováním 1 objemového dílu koncentrované kyseliny sírové do 10 objemových dílů demi vody.

2.3 Laboratorní sklo a potřeby

K provedení experimentů bylo využito běžné laboratorní sklo: trojhrdlé baňky s kulatým dnem, 250ml kulaté baňky, kádinky, hodinová sklíčka, Erlenmeyerovy baňky,

nálevky, váženky, teploměry, pipety, dělicí nálevka, přikapávací nálevka, byreta, Starfish nástavec, uzávěr s GAC, zpětný chladič, frity, skládaný filtrační papír, třecí miska s tloučkem, Büchnerova nálevka, odměrné baňky, destilační nástavec, kyvety, automatické pipety, voltametrická nádobka.

2.4 Přístroje a zařízení

- Elektromagnetická míchadla (Heidolph MR, Hei-Standard)
- Analytické váhy (Kern ew 2200-2NM, Kern & sohn)
- pH metr (Orion Star 10, Maneko)
- Laboratorní sušárna s nucenou cirkulací vzduchu (VentiLine, VWR)
- Spektrofotometr DR2800 (Hach Lange)
- Mineralizátor, LT 200 (Hach Lange)
- Elektrochemický analyzátor Autolab, model PGSTAT12, Metrohm-Autolab
- Software NOVA 1.11 (software pro elektroanalýzu)
- Software ChemSketch (organická reakční schémata a struktury)

3 Analýza obsahu chlorovaných biocidních kyselin

3.1 Spektrofotometrické stanovení koncentrace barviv

Koncentrace barviv v roztocích byla vyhodnocena na základě spektrofotometrického měření pomocí Spektrofotometru DR2800 (Hach Lange). Před samotným měřením byla vždy zjištěna hodnota maximální absorbance daného barviva. Při vlnové délce maximální absorbance bylo posléze prováděno příslušné měření roztoků při vhodném zředění tak, aby se naměřená absorbance nepřesáhla hodnotu 1. Následně byla na základě ověřené platnosti Lambert-Beerova zákona a ze známé absorbance výchozího roztoku barviva vypočítána koncentrace barviva v roztoku. Účinnost úbytku barviv ve vodných roztocích byla počítána dle následujícího vztahu: $DE (\%) = [1 - (A/A_0) \times 100]$, kdy A je absorbance u měřeného roztoku a A_0 u výchozího roztoku barviva. Do výpočtu bylo vždy zahrnuto případné ředění výchozího roztoku či získaného vzorku.

3.2 Chemická spotřeba kyslíku

Chemická spotřeba kyslíku $CHSK_{Cr}$ byla stanovena pomocí kyvetových testů firmy Hach Lange. Dle předpokládaného $CHSK_{Cr}$ ve vzorku byl vybrán kyvetový test s vhodným rozmezí $CHSK_{Cr}$. Kyveta byla protřepána a bylo do ní napipetováno v návodu definované

množství. Poté byla květa opět protřepána a byla po dobu dvou hodin temperována na 148 °C. Po vychladnutí byl obsah CHSK_{Cr} stanoven spektrofotometricky pomocí Spektrofotometru DR2800, Hach Lange. Účinnost úbytku CHSK_{Cr} ve vodných roztocích byla počítána dle následujícího vztahu: $\text{RE}_{\text{CHSK}} (\%) = [1 - (\text{CHSK}/\text{CHSK}_0) \times 100]$, kdy CHSK je chemická spotřeba kyslíku u měřeného roztoku a CHSK_0 u výchozího roztoku organické látky. Do výpočtu bylo vždy zahrnuto případné ředění výchozího roztoku či získaného vzorku.

3.3 Adsorbovatelné organické halogeny

Parametr AOX charakterizující celkový obsah organických halogenderivátů ve vodných vzorcích byl stanoven externě ve firmě VUOS a.s. Účinnost úbytku AOX ve vodných roztocích byla počítána dle následujícího vztahu: $\text{RE}_{\text{AOX}} (\%) = [1 - (\text{AOX}/\text{AOX}_0) \times 100]$, kdy AOX je absorbance u měřeného roztoku a AOX_0 u výchozího roztoku organické látky. Do výpočtu bylo vždy zahrnuto případné ředění výchozího roztoku či získaného vzorku.

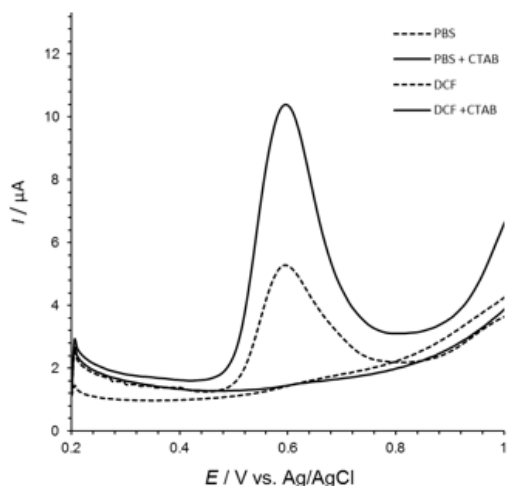
3.4 Voltametrické stanovení Diklofenaku

Veškeré voltametrické měření bylo prováděno na elektrochemickém analyzátoru Autolab (model PGSTAT12, Metrohm-Autolab) vybaveným laboratorním stojanem pro elektrody, voltametrickou nádobkou a magnetickým míchadlem. Tento analyzátor byl propojen s řídicím počítačem pomocí USB rozhraní. Tímto počítačem byl analyzátor dále řízen pomocí softwaru NOVA 1.11. K měření bylo použito tříelektrodové uspořádání – jako referenční elektroda, proti které byl vztažen potenciál, byla použita argentchloridová. Dále byla použita pomocná platinová elektroda (Pt plíšek) a uhlíková pastová elektroda (CPE) jako pracovní. Uhlíkové pastové elektrody byly připraveny tak, že byl do třetí misky navážen práškový uhlík CR50 a parafínový nebo silikonový olej v poměru 80:20. Tato směs byla v misce tloučkem homogenizována cca 10-15 minut a pístem vtlačena do teflonové trubice. Následně byl změřen odpor na konci elektrody, který se správně pohyboval okolo 10 ohmů. Elektrody byly vloženy do kádinky a konce elektrod ponořeny do destilované vody. Pro potřeby experimentů byl připraven fosfátový pufr (PBS, směs $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaCl}$) o pH 7 a roztok 0,01M Diklofenaku v 0,05M roztoku NaOH.

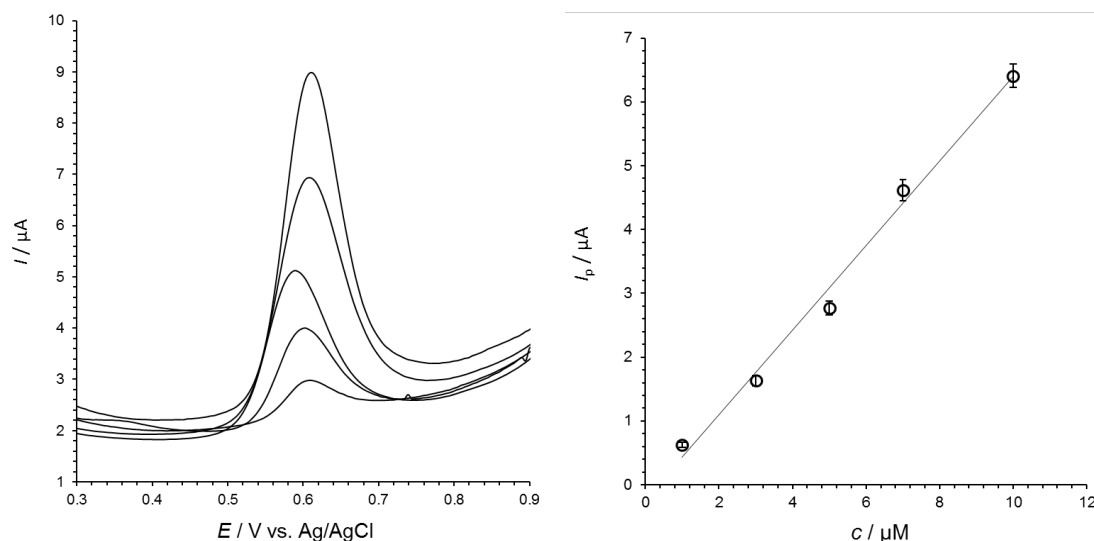
V úvodní části studie byla ověřována elektroaktivita DCF v režimu cyklické voltametrie na nemodifikované CPE. Bylo potvrzeno, že při oxidaci zkoumaná látka poskytuje dvojici

dobře vyvinutých signálů s E (1) cca + 0,6 V a E (2) + 1,1 V vs. Ag/AgCl. Proměřením závislosti signálu na pH v rozmezí pH 5 až 10 (v sérii pufrů dle Britton-Robinsona) bylo zjištěno, že optimální odezva je v neutrálním prostředí, u zásaditějších roztoků již signál klesal a druhý pík postupně vymizel. Hodnota pH 7,0 byla zvolena jako optimální, což potvrdila i měření s dalšími neutrálními médii, z nichž nejlepší se ukázal fosfátový pufr PBS. Rozbor cyklických voltamogramů ukázal, že pro elektroanalytické účely bude nejvhodnější sledování prvního píku, a to i pro příznivější základní linii u méně pozitivních potenciálů. Konečně takřka shodné velikosti odezev u měření v režimu diferenčně pulsní (DPV) a square-wave voltametrie (SWV) naznačily, že sledovaná reakce není kineticky řízena a i proto se hodí pro elektroanalytické účely. V druhé fázi měření byla studován možný efekt modifikace povrchu CPE in situ. Bylo ověřováno využití anionaktivních (dodecylsulfonát sodný, dodecylbenzensulfonová kyselina), kationaktivních (hexadecyltrimethylamonium bromid, poly(dilallyldimethylamonium chlorid) i neionogenních tenzidů (Nonidet). Jako nejvhodnější tenzid pro modifikaci CPE byl hexadecyltrimethylamonium bromid. Dokazuje to i obrázek 17, kde je patrný výrazný efekt přidavku kationaktivního tenzidu — nejlepší se ukázal HTAB (popř. CTAB), kdy se sledovaná odezva zvýšila více než dvakrát. Ideální koncentrace roztoku HTAB byla $1 \cdot 10^{-4}$ M.

Na základě předchozích měření byly sestrojeny kalibrační křivky pro koncentrační řády 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} mol/l. Přestože byly pro vyšší koncentrace analytu kalibrační grafy lineární, slepý vzorek měl s velkou pozitivní chybu. Při použití vyšších koncentrací tenzidu pak kalibrační graf již nebyl lineární. Pro potřeby stanovení Diklofenaku byl z tohoto důvodu používán kalibrační graf pro nejnižší koncentrace a měřené vzorky byly vhodně ředěny. Kalibrační graf pro koncentraci $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l je uveden na obrázku 18.



Obrázek 17 Graf – modifikace CPE pomocí CTAB



Obrázek 18 Graf – voltamogramy získané při měření kalibrační přímky a kalibrační přímka pro stanovení Diklofenaku s modifikovanou CPE

Stanovení Diklofenaku ve vzorcích bylo provedeno tak, že bylo do voltametrické nádoby odpipetováno vhodné množství (dle očekávané koncentrace Diklofenaku ve vzorku) fosfátového pufru o pH 7 a bylo provedeno měření v SWV. Poté byl přidán CTAB a po změření této směsi bylo do voltametrické nádoby přidáno vhodné množství vzorku (dle očekávané koncentrace Diklofenaku ve vzorku) a po promíchání bylo provedeno stanovení Diklofenaku. Experimentální podmínky měření: DPV; 0,1 M PBS + $1 \cdot 10^{-4}$ M CTAB; scan: + 0,2 až 1,2 V vs. ref.; $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Povrch pracovní CPE obnovován otěrem tenké vrstvy po každém měření. Veškeré měření bylo provedeno třikrát. Výsledná koncentrace byla spočítána

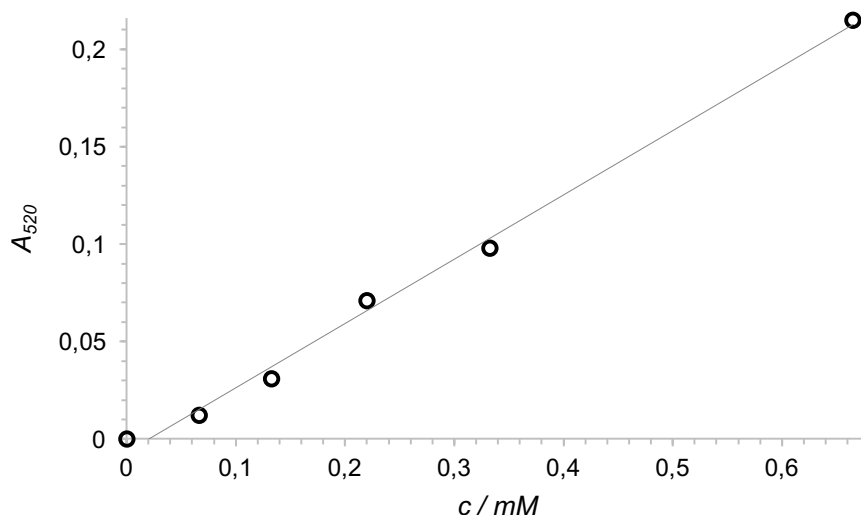
pomocí kalibrační přímky, při výpočtech bylo vždy zohledněno ředění vzorku. Výsledky jsou uvedeny v mmol Diklofenaku na litr vody.

4 Stanovení rozdělovacího koeficientu oktan-1-ol/voda

4.1 Rozdělovací koeficient pro Mordant Blue 9

4.1.1 Rozpuštěnost Mordant Blue 9 v oktan-1-olu a kalibrační řada

Do 500ml kulaté baňky bylo k 270 ml oktanolu převedeno 30 ml demi vody a tato reakční směs byla míchána 3 dny. Poté byly v dělicí nálevce odděleny fáze. Následně bylo k 200 ml oktanolu nasyceného vodou přidáno 0,5 g MB9 (0,5 mmol). Tato reakční směs byla následně míchána v 500ml kulaté baňce 3 dny. Poté byla reakční směs zfiltrována za sníženého tlaku a u filtrátu byla změřena absorbance, která při 520 nm činila $A_{520} = 0,215$. Nedošlo k úplnému rozpuštění barviva v oktanolu. Nerozpuštěný podíl MB9 byl proto rozpuštěn v 50 ml demi vody, zfiltrován přes stejnou filtrační aparaturu a u filtrátu byla změřena absorbance při 516 nm, která při 1000-násobném zředění činila $A_{516} = 0,201$. Tato absorbance odpovídá koncentraci barviva 7,3 mM, tj. 0,37 mmol. V oktanolovém roztoku MB9 se tedy nacházelo 0,13 mmol, což odpovídá koncentraci 0,65 mM. Následně byly při různých ředěních oktanolového roztoku MB9 změřeny absorbance a z nich následně sestrojena kalibrační řada (viz. obrázek 19).



Obrázek 19 Kalibrační graf oktanolového roztoku MB9

4.1.2 Stanovení log P_{ow} pro Mordant Blue 9 a iontové páry MB9 s R_4NX

K experimentům byly použity roztoky Mordant Blue 9 v demi vodě uvedené v následující tabulce 2.

Tabulka 2 Použité roztoky MB9 pro stanovení log P_{ow}

c_{MB9} [mM]	A_{516} /zředění	pH
1	0,259/100	7,5
2,5	0,582/100	7,7
5	0,149/1000	7,9
10	0,276/1000	8,3

K experimentům byly použity roztoky kvartérních amoniových solí: 2mM roztok hexadecyltrimethylamonium bromidu, 100mM roztok benzalkonium chloridu, 10mM roztok hexadecyltrimethylamonium bromidu, 10mM roztok benzyldimethylstearylamonium chloridu, 10mM roztok dilauryldimethylamonium chloridu, 10mM roztok benzyldimethylhexadecylamonium chloridu a 10mM roztok poly(diallyldimethylamonium chloridu).

Experimenty byly prováděny v kulatých baňkách umístěných na Starfish nástavci opatřených elektromagnetickým mícháním, do nichž byly předloženy kvartérní amoniové soli ve formě roztoků nebo v pevném skupenství (v případě stanovení log P_{ow} pouze u MB9 bez přídavku R_4NX), k tomu byl přidán ekvivalent kyselin sulfonových solí ve formě MB9 a stejný objem (jako vodné fáze) oktan-1-olu. Poté byly reakční směsi míchány při 400 otáčkách 2 dny. Následně byly fáze z jednotlivých baněk rozděleny v dělicích nálevkách. Vodné fáze byly zfiltrány přes skládaný filtr a bylo u nich změřeno pH a absorbance, ze které byla vypočítána zbytková koncentrace. U oktanolové fáze byla koncentrace barviva dopočítána jako zbytek, který ubyl z původně nadávkovaného vodného roztoku ve vodné fázi po ustavení rovnováhy nebo byla změřena absorbance MB9 v oktanolové fázi a na základě ověřené platnosti Lambert Beerova zákona byla vypočítána koncentrace MB9 v oktanolu (kalibrační řada oktanolového roztoku MB9 viz. kapitola 4.1.1).

Následující tabulky 3 a 4 shrnují výsledky všech provedených experimentů.

Tabulka 3 Vyhodnocení log Pow pro MB9

Exp. č.	Násada	pH vodná fáze	A _{516nm} vodná fáze / ředění x-krát	c (mmol/l) vodné fáze	c (mmol/l) oktanolová fáze	log Pow
1	20 ml 10mM MB9 + 20 ml oktan-1-olu	8,33	0,162/1000	5,87	4,13	-0,15
2	20 ml 5mM MB9 + 20 ml oktan-1-olu	7,8	0,090/1000	3,26	1,74	-0,27
3	20 ml 2,5mM MB9 + 20 ml oktan-1-olu	7,63	0,050/1000	2,14	0,35	-0,39
4	20 ml 2,5mM MB9 + 20 ml oktan-1-olu	7,93	0,036/1000	1,54	0,95	-0,2
5	20 ml 2,5mM MB9 + 20 ml oktan-1-olu	7,9	0,038/1000	1,63	0,87	-0,28
6	20 ml 2,5mM MB9 + 30 ml demi vody + 50 ml oktan-1-olu	8,34	0,175/100	0,75	0,25	-0,47
7	20 ml 2,5mM MB9 + 30 ml demi vody + 50 ml oktan-1-olu	7,59	0,184/100	0,79	0,21	-0,57
8	10 ml 2,5mM MB9 + 40 ml demi vody + 50 ml oktan-1-olu	6,34	0,191/100	0,85	0,54*	-0,2
9	10 ml 2,5mM MB9 + 40 ml demi vody + 50 ml oktan-1-olu	7,01	0,195/100	0,75	0,45*	-0,22
10	20 ml 2,5mM MB9 + 30 ml demi vody + 50 ml oktan-1-olu	7,97	0,233/100	0,89	0,56*	-0,2

* Koncentrace MB9 v oktanolové fázi měřena spektrofotometricky na základě Lambert Beerova zákona (viz. kapitola 4.1.1).

Dále byla vypočtena střední hodnota rozdělovacího koeficientu log P_{ow} pro barvivo Mordant Blue 9. Vypočtený log P_{ow} = -0,25.

Tabulka 4 Vyhodnocení log Pow pro iontové páry MB9 s R₄NX

Iontový pár	Exp. č.	Násada	pH _{v.f.}	A _{516nm} v.f. / ředění x-krát	c _{v.f.} (mmol/l)	c _{o.f.} (mmol/l)	log Pow
MB9-TMAC	1S	0,41 g (1mmol) trioktylmethylamonium chlorid + 50 ml 10mM MB9 + 50 ml oktan-1-olu	9,14	0,317	0,01	9,99	2,90
MB9-DDMAB	2S	0,53 g (1,3 mmol) didecyldimethylamonium bromid + 65 ml 10mM MB9 + 65 ml oktan-1-olu	9,07	0,753/50	1,25	8,75	0,85
MB9-DDAC	3SA	0,47 g (1 mmol) dilauryldimethylamonium chloridu + 50 ml 10mM MB9 + 50 ml oktan-1-olu	9,29	0,857/50	1,45	8,55	0,77
	3SB	40 ml 2,5mM MB9 + 20 ml 10mM dilauryldimethylamonium chloridu + 60 ml oktan-1-olu	8,06	0,051/100	0,23	1,43	0,79
	3SC	40 ml 2,5mM MB9 + 20 ml 10mM dilauryldimethylamonium chloridu + 60 ml oktan-1-olu	7,9	0,060/100	0,26	1,44	0,74
	3SD*	10 ml 2,5mM MB9 + 5 ml 10mM dilauryldimethylamonium chloridu + 50 ml oktan-1-olu + 35 ml demi vody	7,33	0,518	0,08	0,452	0,75
MB9-BDSAC	4SA	0,49 g (1mmol) benzyldimethylstearylamonium chlorid + 50 ml 10mM MB9 + 50 ml oktan-1-olu	9,09	0,741/50	1,23	8,77	0,86
	4SB	40 ml 2,5mM MB9 + 20 ml 10mM benzyldimethylstearylamonium chloridu + 60 ml oktan-1-olu	7,12	0,238/10	0,45	1,2	0,42
	4SC	40 ml 2,5mM MB9 + 20 ml 10mM benzyldimethylstearylamonium chloridu + 60 ml oktan-1-olu	7,78	0,301/10	0,58	1,11	0,28
	4SD*	10 ml 2,5mM MB9 + 35 ml demi vody + 5 ml 10mM benzyldimethylstearylamonium chloridu + 50 ml oktan-1-olu	7,02	0,019/50	0,15	0,35	0,37
	4E	2,5 g (6 mmol) benzyldimethylstearylamonium chloridu + 100 ml 2,5mM MB9 + 100 ml oktan-1-olu	7,35	0,050	2,14.10 ⁻³	2,497	3,07
	4F	2,5 g (6 mmol) benzyldimethylstearylamonium chloridu + 100 ml 2,5mM MB9 + 100 ml oktan-1-olu	8,3	0,615	0,03	2,47	1,92

Iontový pár	Exp. č.	Násada	pH_{v.f.}	A_{516nm} v.f. / ředění x-krát	c_{v.f.} (mmol/l)	c_{o.f.} (mmol/l)	log Pow
MB9- HTAB	5SA	0,37 g (1 mmol) hexadecyltrimethylamonium bromid + 50 ml 10mM MB9 + 50 ml oktan-1-olu	8,8	0,871/50	1,45	8,55	0,77
	5SB	25 ml 1mM MB9 + 25 ml 2mM hexadecyltrimethylamonium bromid + 50 ml oktan-1-olu	7,76	0,586	0,018	0,98	1,70
	5SC	10 ml 2,5mM MB9 + 25 ml 2mM hexadecyltrimethylamonium bromidu + 35 ml oktan-1-olu	7,52	0,066/50	0,14	0,57	0,61
	5SD	10 ml 2,5mM MB9 + 25 ml 2mM hexadecyltrimethylamonium bromidu + 35 ml oktan-1-olu	6,7	0,129/100	0,55	1,95	0,54
	5SE	40 ml 2,5mM MB9 + 20 ml 10mM hexadecyltrimethylamonium bromidu + 60 ml oktan-1-olu	8,05	0,171/100	0,74	0,93	0,1
	5SF	40 ml 2,5mM MB9 + 20 ml 10mM hexadecyltrimethylamonium bromidu + 60 ml oktan-1-olu	7,92	0,123/100	0,53	1,17	0,34
	6SH*	10 ml 2,5mM MB9 + 5 ml 10mM hexadecyltrimethylamonium bromidu + 35 ml demi vody + 50 ml oktan-1-olu	7,85	0,648/100	0,10	0,40	0,60
MB9-BAC	6A	20 ml 10mM MB9 + 21 ml oktan-1-olu + 1 ml 100mM benzalkonium chloridu	7,98	0,098/1000	3,55	6,45	0,26
	6B	80 ml 2,5mM MB9 + 1 ml 100mM benzalkonium chloridu + 81 ml oktan-1-olu	7,74	0,095/100	0,4	2,1	0,72
	6C	80 ml 2,5mM MB9 + 1 ml 100mM benzalkonium chloridu + 81 ml oktan-1-olu	7,3	0,112/100	0,48	2,02	0,62
	6SD	20 ml 2,5mM MB9 + 1 ml 100mM benzalkonium chloridu + 21 ml oktan-1-olu	7,68	0,069/100	0,3	2,2	0,86
	6SE	20 ml 2,5mM MB9 + 1 ml 100mM benzalkonium chloridu + 21 ml oktan-1-olu	7,1	0,96/10	0,41	2,09	0,7
MB9- BDHAC	7SA	40 ml 2,5mM MB9 + 20 ml 10mM benzyldimethylhexadecylamonium chloridu + 60 ml oktan-1-olu	7,84	0,107/100	0,46	1,21	0,42
	7SB	40 ml 2,5mM MB9 + 20 ml 10mM benzyldimethylhexadecylamonium chloridu + 60 ml oktan-1-olu	7,54	0,093/100	0,399	1,3	0,52

Iontový pár	Exp. č.	Násada	pH _{v.f.}	A _{516nm} v.f. / ředění x-krát	c _{v.f.} (mmol/l)	c _{o.f.} (mmol/l)	log Pow
	7SC	10 ml 2,5mM MB9 + 5 ml 10mM benzyldimethylhexadecylamonium chloridu + 35 ml demi vody + 50 ml oktan-1-olu	7,91	0,136/100	0,53	1,42*	0,43
	7SD	10 ml 2,5mM MB9 + 5 ml 10mM benzyldimethylhexadecylamonium chloridu + 35 ml demi vody + 50 ml oktan-1-olu	6,99	0,084/10	0,13	0,38*	0,47
MB9-Aliquat	8SA	0,41 g (1mmol) Aliquatu + 50 ml 10mM MB9 + 50 ml oktan-1-ol	9,19	0,358/50	0,6	9,4	1,20
MB9-Rewoquat	9SA	0,64 g (1 mmol) Rewoquatu + 50 ml 10mM MB9 + 50 ml oktan-1-ol	8,18	0,629/50	1,05	8,95	0,93
MB9-poly(DDAC)	10SA	10 ml 2,5mM MB9 + 5 ml 10mM poly(diallyldimethylamonium chloridu + 35 ml demi vody + 50 ml oktan-1-olu	6,99	0,359/10	0,14	0,30*	0,33
	10SB	20 ml 2,5mM MB9 + 10 ml 10mM poly(diallyldimethylamonium chloridu + 20 ml demi vody + 50 ml oktan-1-olu	7,24	0,102/10	0,39	0,71*	0,26

Vysvětlivky:

pH₀ – pH na začátku míchání

pH_{v.f.} – pH vodné fáze po oddělení od oktanolové

c_{v.f.} – koncentrace vodné fáze

c_{o.f.} – koncentrace oktanolové fáze

A₅₁₆ v.f. – Absorbance vodné fáze při 516 nm

* Koncentrace MB9 v oktanolové fázi měřena spektrofotometricky na základě Lambert Beerova zákona

Poznámky:

U experimentů číslo 5A a 8SA byly po ukončení míchání reakčních směsí po 2 dnech viditelné stopy dehtu na stěnách reakčních baněk.

Dále byly vypočteny střední hodnoty (u některých po vyřazení odlehlých hodnot) rozdělovacích koeficientů $\log P_{ow}$ pro iontové páry barviva Mordant Blue 9 s kationaktivními tenzidy reagujících za stechiometrických podmínek. Stanovené $\log P_{ow}$ jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5 Výsledky log Pow pro iontové páry MB9 s R₄NX

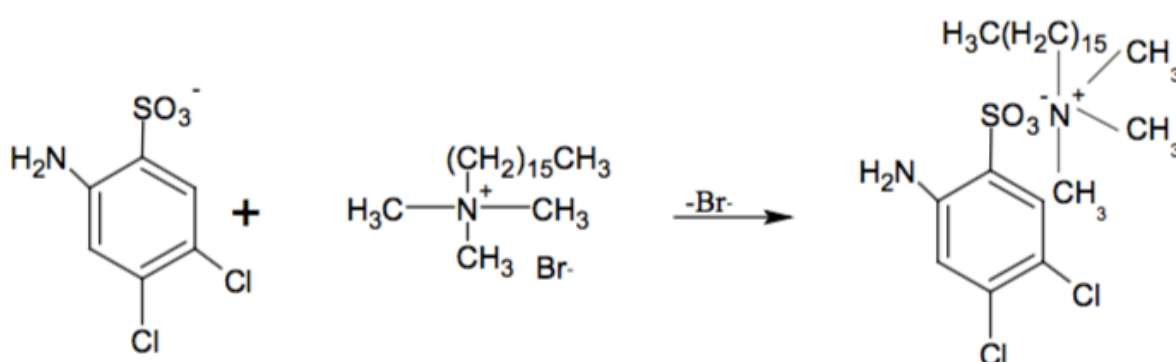
MB9-R₄NX	log P_{ow}
MB9-Triocetylmethylamonium chlorid	2,9
MB9-Didecyldimethylamonium bromid	0,85
MB9-Dilauryldimethylamonium chlorid	0,76
MB9-Benzyltrimethylstearylamonium chlorid	0,37
MB9-Aliquat 336	1,2
MB9-Rewoquat 18 WE	0,93
MB9-Hexadecyltrimethylamonium chlorid	0,61
MB9-Benzalkonium chlorid	0,71
MB9-Benzyltrimethylhexadecylamonium chlorid	0,45
MB9- poly(diallyldimethylamonium chlorid)	0,30

5 Testování aplikace kationaktivních tenzidů pro izolaci solí chlorovaných organických kyselin z vodných roztoků

5.1 Aplikace kationaktivních tenzidů pro separaci 3,4-Dichloranilin-6-sulfonové kyseliny

K experimentům byl využit 20mM roztok DCA-6-SK v 0,5mM NaOH. Rozdělovací koeficient $\log P_{ow}$ DCA-6-SK byl stanoven externě ve firmě VUOS, a.s. a činí $-1,28 \pm 0,08$.

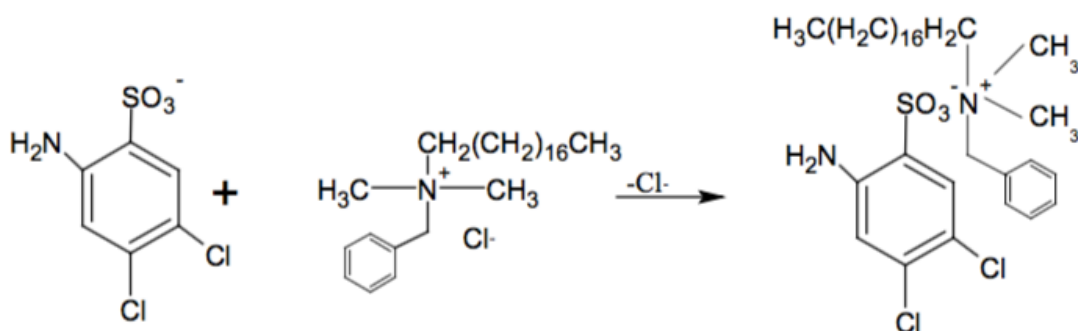
5.1.1 Izolace DCA-6-SK s využitím cetyltrimethylamonium bromidu



Obrázek 20 Reakční schéma tvorby iontového páru DCA-6-SK-CTAB

Do 250ml baňky bylo naváženo 0,71 g (2 mmol) cetyltrimethylamonium bromidu a byl rozpuštěn v 50 ml demi vody. Následně bylo do baňky přidáno 100 ml zásobního roztoku 20mM DCA-6-SK. Po přidání DCA-6-SK došlo ihned k tvorbě bílé sraženiny. Tato reakční směs byla intenzivně míchána 65 minut při 400 otáčkách a následně byla zfiltrována na Büchnerově nálevce. Sraženina z filtračního koláče byla převedena do vytárované Petriho misky a ponechána volně schnout v digestoři. Po usušení byla sraženina zvážena, její hmotnost činila 1,04 g. Relativní výtěžek reakce odpovídá 100 %. U takto izolovaného iontového páru DCA-6-SK s cetyltrimethylamoniovým kationtem byl stanoven externě ve firmě VUOS, a.s. $\log P_{ow}$, který činil $0,93 \pm 0,36$. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 20.

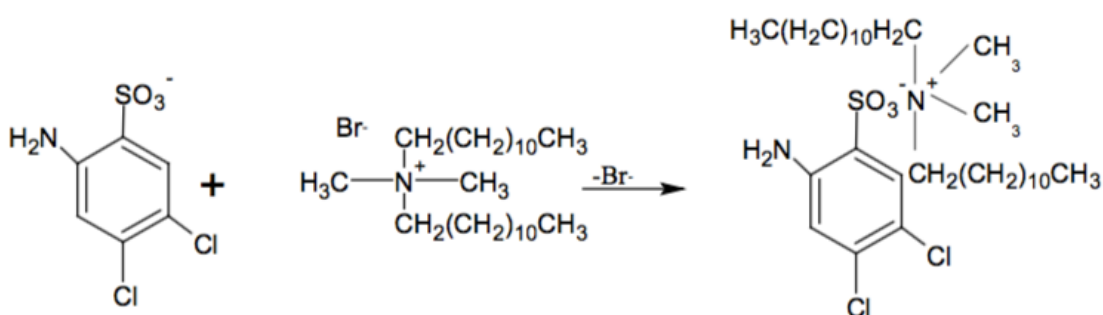
5.1.2 Izolace DCA-6-SK s využitím benzyldimethylstearylamonium chloridu



Obrázek 21 Reakční schéma tvorby iontového páru DCA-6-SK-BDSAC

Do 250ml baňky bylo naváženo 0,89 g (2 mmol) benzyldimethylstearylamonium chloridu a byl rozpuštěn v 50 ml demi vody. Následně bylo do baňky přidáno 100 ml zásobního roztoku 20mM DCA-6-SK. Po přidání DCA-6-SK došlo ihned k tvorbě bílé sraženiny. Tato reakční směs byla intenzivně míchána 60 minut při 400 otáčkách a následně byla zfiltrována na Büchnerově nálevce. Sraženina z filtračního koláče byla převedena do vytárované Petriho misky a ponechána volně schnout v digestoři. Po usušení byla sraženina zvážena, její hmotnost činila 1,24 g. Relativní výtěžek reakce odpovídá 100 %. U takto izolovaného iontového páru DCA-6-SK s benzyldimethylstearylamoniovým kationtem byl stanoven externě ve firmě VUOS, a.s. $\log P_{ow}$, který činil $1,09 \pm 0,24$. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 21. Naměřené NMR spektrum tohoto iontového páru je zobrazeno v příloze F.

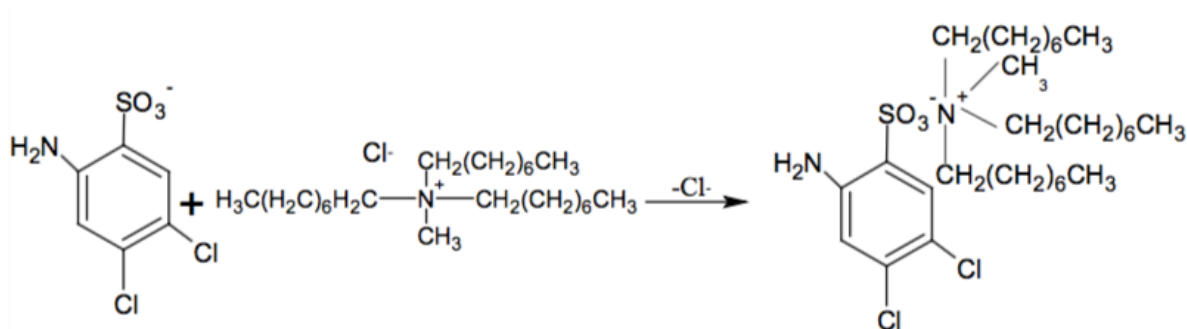
5.1.3 Izolace DCA-6-SK s využitím dilauryldimethylamonium bromidu



Obrázek 22 Reakční schéma tvorby iontového páru DCA-6-SK-DDAB

Do 250ml baňky bylo naváženo 0,83 g (1,7 mmol) dilauryldimethylamonium bromidu a byl rozpuštěn v 20 ml methanolu. Následně bylo do baňky přidáno 100 ml zásobního roztoku 20mM DCA-6-SK. Po přidání DCA-6-SK došlo ihned k tvorbě bílé sraženiny. Tato reakční směs byla intenzivně míchána 24 hodin při 400 otáčkách a následně byla zfiltrována na Büchnerově nálevce. Sraženina z filtračního koláče byla převedena do vytárované Petriho misky a ponechána volně schnout v digestoři. Po usušení byla sraženina zvážena, její hmotnost činila 1,13 g. Relativní výtěžek reakce odpovídá 100 %. U takto izolovaného iontového páru DCA-6-SK s dilauryldimethylamoniovým kationtem byl stanoven externě ve firmě VUOS, a.s. log P_{ow} , který činil $1,19 \pm 0,18$. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 22.

5.1.4 Izolace DCA-6-SK s využitím Aliquatu 336



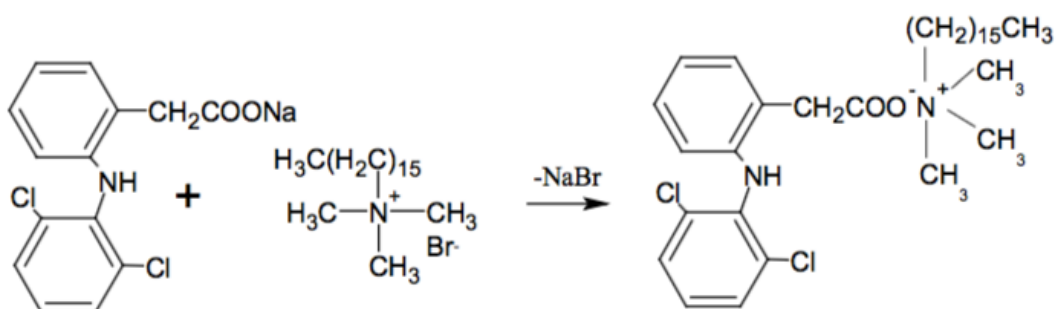
Obrázek 23 Reakční schéma tvorby iontového páru DCA-6-SK-Aliquat 336

Do 250ml baňky bylo naváženo 0,9 g (2 mmol) Aliquatu 336 a byl rozpuštěn v 20 ml methanolu. Následně bylo do baňky přidáno 100 ml zásobního roztoku 20mM DCA-6-SK. Po přidání DCA-6-SK došlo ihned k tvorbě bílé sraženiny. Tato reakční směs byla intenzivně míchána 24 hodin při 400 otáčkách a následně k ní bylo přidáno 50 ml dichlormethanu. Tato směs byla intenzivně míchána 15 minut a následně byly odděleny fáze. Dolní dichlormethanová vrstva byla převedena do vytárované kádinky a ta byla umístěna do digestoře k volnému odpaření dichlormethanu. Po odpaření hmotnost odparku činila 1,26 g. Relativní výtěžek reakce odpovídá 100 %. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 23.

5.2 Aplikace kationaktivních tenzidů pro separaci léčiva Diklofenak

K experimentům byl využit 10mM a 100mM roztok léčiva Diklofenak.

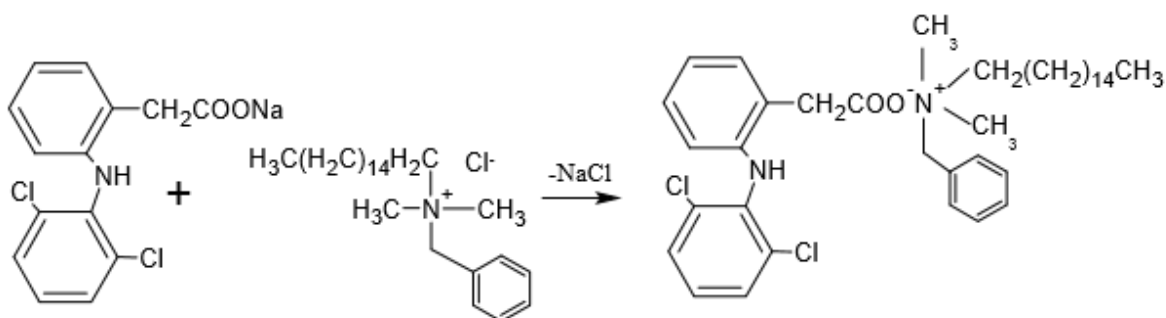
5.2.1 Izolace Diklofenaku s využitím hexadecyltrimethylamonium bromidu



Obrázek 24 Reakční schéma tvorby iontového páru DCF-HTAB

V 800ml v kádince bylo k 500 ml 10mM roztoku Diklofenaku za míchání přidáno 250 ml 10mM roztoku hexadecyltrimethylamonium bromidu. Po přidavku ihned vznikala sraženina. Tato směs byla při 900 otáčkách na elektromagnetickém míchadle míchána po dobu 40 minut. Následně bylo upraveno pH směsi ze silně alkalické oblasti na pH 8,82 pomocí 30 ml 16% kyseliny sírové. Vzniklá sraženina byla poté přefiltrována přes fritu S4 a následně byly filtráty extrahovány třikrát 100 ml dichlormethanu. Organické dichlormethanové fáze byly spojeny do vytárované kádinky se širokým hrdlem označené 2Dic.-hexa (č.1810BK) a byla ponechána odpařit. Množství odparku bylo 0,67 g. Relativní výtěžek reakce činí 23 %. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 24. Naměřené NMR spektrum tohoto iontového páru je zobrazeno v příloze G.

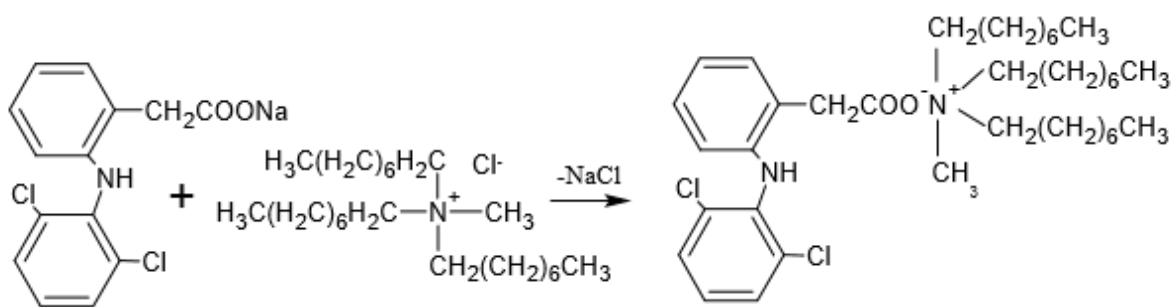
5.2.2 Izolace Diklofenaku s využitím benzyldimethylhexadecylammonium chloridu



Obrázek 25 Reakční schéma tvorby iontového páru DCF-BDHAC

Do 250ml kulaté baňky umístěné na elektromagnetickém míchadle bylo předloženo 2,45 g (6 mmol) benzyldimethylhexadecylammonium chloridu rozpuštěného ve 100 ml demi vody a 50 ml 100mM roztoku Diklofenaku s 50 ml demi vody. Směs byla pod GAC uzávěrem míchána přes noc, následně byl vzniklý iontový pár separován na fritě, propláchnut 50 ml demi vody a spojené filtráty byly doplněny na objem 500 ml a promíchány. V těchto filtrátech (63BK2) byla voltametriky stanovena koncentrace Diklofenaku 0,07 mM, což odpovídá 99,3% účinnosti odstranění. Také byl stanoven parametr AOX, který činil 6,91 mg/l, což odpovídá 99,1% účinnosti odstranění (100mM roztok Diklofenaku AOX = 7900 mg/l). Separovaný iontový pár na fritě byl vysušen prosáváním vzduchu a dále několikadenním stáním v táhnuoucí digestoři. Hmotnost činila 2,23 g. Relativní výtěžek reakce činí 68 %. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 25. Naměřené NMR spektrum tohoto iontového páru je zobrazeno v příloze H.

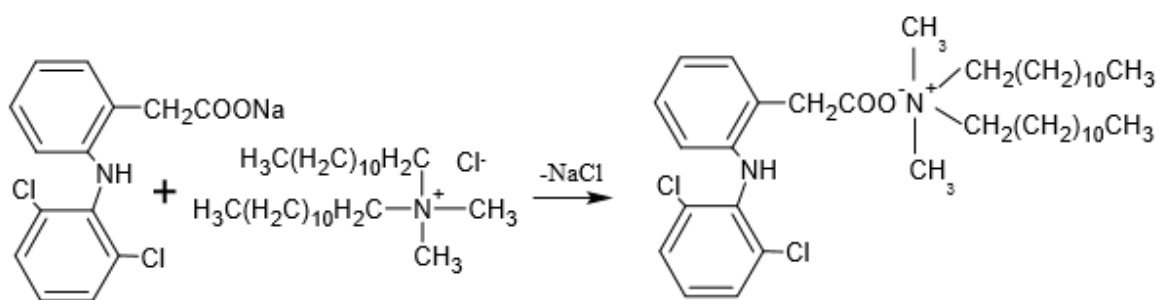
5.2.3 Izolace Diklofenaku s využitím trioktylmethylamonium chloridu



Obrázek 26 Reakční schéma tvorby iontového páru DCF-TMAC

Do 250ml kulaté baňky umístěné na elektromagnetickém míchadle byly předloženy 2 g (5 mmol) methyltrioktylammonium chloridu rozpuštěného ve 50 ml methanolu a 50 ml 100mM roztoku Diklofenaku s 50 ml demi vody. Směs byla pod GAC uzávěrem míchána přes noc, následně byl veškerý methanol oddestilován, vzniklý iontový pár separován dekantací, propláchnut 300 ml demi vody a spojené filtráty byly doplněny na objem 500 ml a promíchány. V těchto filtrátech (63BK3) byla voltametriky stanovena koncentrace Diklofenaku 0,58 mM, což odpovídá 97,1% účinnosti odstranění. Také byl stanoven parametr AOX, který činil 14,1 mg/l, což odpovídá 99,1% účinnosti odstranění (100mM roztok Diklofenaku AOX = 7900 mg/l). Ionový pár zachycený na stěnách baňky byl rozpuštěn v 30 ml dichlormethanu a ponechán odpařit v digestoři. Hmotnost činila 3,3 g. Relativní výtěžek reakce činí 99,4 %. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 26. Naměřené NMR spektrum tohoto iontového páru je zobrazeno v příloze CH.

5.2.4 Izolace Diklofenaku s využitím dilauryldimethylamonium chloridu



Obrázek 27 Reakční schéma tvorby iontového páru DCF-DDAC

Do 250ml kulaté baňky umístěné na elektromagnetickém míchadle bylo předloženo 2,3 g (5 mmol) dilauryldimethylamonium chloridu rozpuštěného ve 200 ml demi vody za horka a 50 ml 100mM roztoku Diklofenaku s 50 ml demi vody. Směs byla pod GAC uzavěrem míchána přes noc, následně byl vzniklý iontový pár separován na fritě, propláchnut 50 ml demi vody a spojené filtráty byly doplněny na objem 500 ml a promíchány. V těchto filtrátech (44BK5) byla voltametriky stanovena koncentrace Diklofenaku $6 \cdot 10^{-3}$ mM, což odpovídá 99,9% účinnosti odstranění. Také byl stanoven parametr AOX, který činil 36,1 mg/l, což odpovídá 93,1% účinnosti odstranění (100mM roztok Diklofenaku AOX = 7900 mg/l). Iontový pár na stěnách reakční baňky byl rozpuštěn v 30 ml dichlormethanu a ponechán odpařit v digestoři. Hmotnost odparku činila 3,36 g. Relativní výtěžek reakce činí 87,6 %. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 27. Naměřené NMR spektrum tohoto iontového páru je zobrazeno v příloze I.

5.3 Aplikace kationaktivních tenzidů pro separaci barviva Mordant Blue 9

K experimentům byl použit 10mM roztok MB9. Rozdělovací koeficient $\log P_{ow}$ MB9 byl experimentálně stanoven a činí $\log P_{ow} = -0,25$. Naměřené NMR spektrum barviva MB9 je zobrazeno v příloze J.

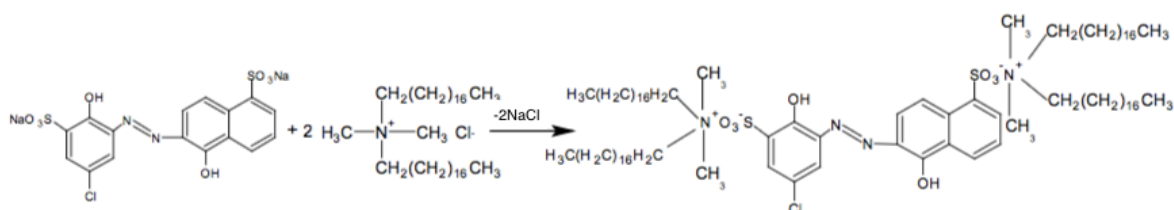
5.3.1 Izolace Mordant blue 9 s využitím Rewoquatu WE 18

V 2000ml kádince byl k 1000 ml 10mM roztoku MB9 přidán roztok obsahující 5 mmol Rewoquatu rozpuštěného v methanolu (4,43 Rewoquatu rozpuštěného v 60 ml methanolu). Tato směs byla při 900 otáčkách na elektromagnetickém míchadle míchána po dobu 40 minut. Následně bylo k reakční směsi přidáno 100 ml dichlormethanu a tato směs

byla míchána dalších 30 minut. Posléze byla převedena do dělicí nálevky a spodní dichlormethanová vrstva byla oddělena od vodné fáze. Organická dichlormethanová fáze byla poté vytřepána se 100 ml demi vody, opět byla oddělena od vodné vrstvy a převedena do vytárované zábrusové lahvičky označené 2Rewoquat-MB9 (č. 3008BKMB9) a byla ponechána odpařit. Odparek se však žádný v zábrusové lahvičce nenacházel, z čehož lze usuzovat, že extrakce nebyla účinná.

Následně bylo v 2000ml kádince k 970 ml zbylé vodné vrstvy z předchozího kroku přidán roztok obsahující 5 mmol Rewoquatu rozpuštěného v methanolu (4,19 Rewoquatu rozpuštěného v 60 ml methanolu). Tato směs byla při 900 otáčkách na elektromagnetickém míchadle míchána po dobu 30 minut. Následně bylo k reakční směsi přidáno 100 ml dichlormethanu a tato směs byla míchána dalších 15 minut. Posléze byla převedena do dělicí nálevky a spodní dichlormethanová vrstva byla oddělena od vodné fáze. Organická dichlormethanová fáze byla poté vytřepána se 100 ml demi vody, opět byla oddělena od vodné vrstvy a převedena do vytárované zábrusové lahvičky označené 2Rewoquat-MB9_2 (č. 3108BKMB9) a byla ponechána odpařit. Množství odparku bylo 4,62 g.

5.3.1 Izolace Mordant blue 9 s využitím Arquadu 2HT-75

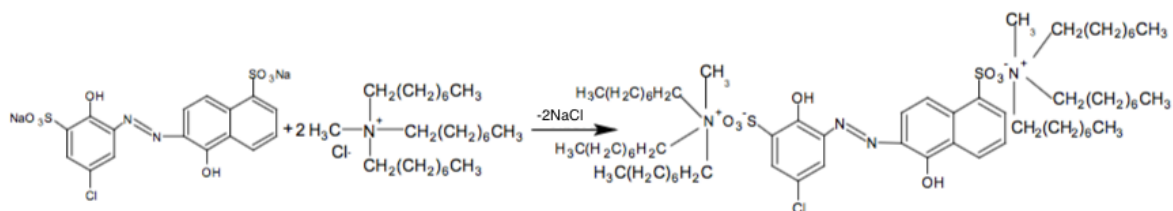


Obrázek 28 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-Arquad

V 500ml kádince byl k 100 ml 25mM roztoku MB9 přidán roztok obsahující 5 mmol Arquadu 2HT-75 rozpuštěného v methanolu (2,78 g Arquadu rozpuštěného v 60 ml methanolu za horka). Tato směs byla při 900 otáčkách na elektromagnetickém míchadle míchána po dobu 60 minut. Následně bylo k reakční směsi přidáno 100 ml dichlormethanu a tato směs byla míchána dalších 15 minut. Posléze byla převedena do dělicí nálevky a spodní dichlormethanová vrstva byla oddělena od vodné fáze. Organická dichlormethanová fáze byla poté vytřepána se 100 ml demi vody, opět byla oddělena od vodné vrstvy a převedena do vytárované zábrusové lahvičky označené 2Arquad-MB9 (č.910BK1) a byla ponechána odpařit. Množství odparku bylo 3,21 g. Relativní výtěžek reakce činí 82,4 %. Reakční schéma

tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 28. Naměřené NMR spektrum tohoto iontového páru je zobrazeno v příloze K a je ve shodě se strukturou uvedenou na obr. 28.

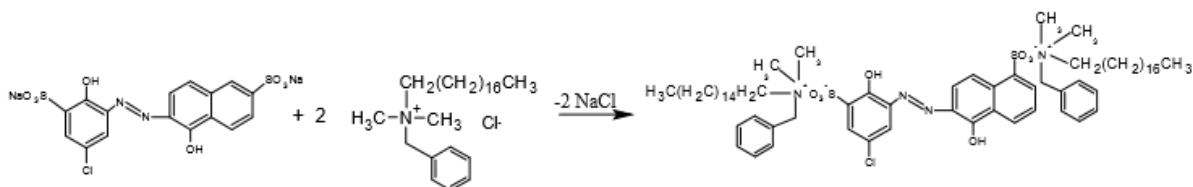
5.3.2 Izolace Mordant blue 9 s využitím methyltrioktylamonium chloridu



Obrázek 29 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-MTAC

V 500ml kádince byl k 100 ml 25mM roztoku MB9 přidán roztok obsahující 5 mmol methyltrioktylamonium chloridu rozpuštěného v methanolu (2,09 g rozpuštěného v 50 ml methanolu). Tato směs byla při 400 otáčkách na elektromagnetickém míchadle míchána po dobu 60 minut. Následně bylo k reakční směsi přidáno 100 ml dichlormethanu a tato směs byla míchána dalších 15 minut. Posléze byla převedena do dělicí nálevky a spodní dichlormethanová vrstva byla oddělena od vodné fáze. Organická dichlormethanová fáze byla poté vytřepána se 100 ml demi vody, opět byla oddělena od vodné vrstvy a převedena do vytárované zábrusové lahvičky označené 2MTAC-MB9 a byla ponechána odpařit. Množství odparku bylo 3,15 g. Relativní výtěžek reakce činí 100 %. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 29. Naměřené NMR spektrum tohoto iontového páru je zobrazeno v příloze L a je ve shodě se strukturou uvedenou na obr. 29.

5.3.3 Izolace Mordant blue 9 s využitím benzyldimethylstearylamonium chloridu

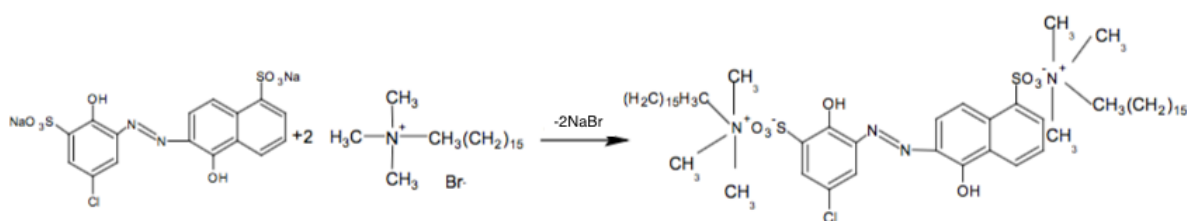


Obrázek 30 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-BDSAC

V 500ml kádince bylo k 100 ml 25mM roztoku MB9 přidáno 2,45 g (5 mmol) benzyldimethylstearylamonium chloridu. Tato směs byla při 800 otáčkách na

elektromagnetickém míchadle míchána po dobu 60 minut. Následně bylo k reakční směsi přidáno 100 ml dichlormethanu a tato směs byla míchána dalších 15 minut. Posléze byla převedena do dělicí nálevky a spodní dichlormethanová vrstva byla oddělena od vodné fáze. Organická dichlormethanová fáze byla poté vytřepána se 100 ml demi vody, opět byla oddělena od vodné vrstvy a převedena do vytárované zábrusové lahvičky označené 2BDSC-MB9 (č.111BK2) a byla ponechána odpařit. Množství odparku bylo 3,14 g. Relativní výtěžek reakce činí 91,8 %. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 30. Naměřené NMR spektrum tohoto iontového páru je zobrazeno v příloze M a je ve shodě se strukturou uvedenou na obr. 30.

5.3.4 Izolace Mordant blue 9 s využitím hexadecyltrimethylamonium bromidu



Obrázek 31 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-HTAB

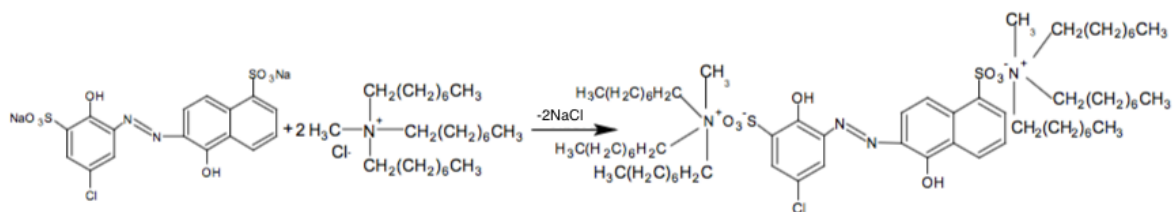
V 500ml kádince byl k 100 ml 25mM roztoku MB9 přidán roztok obsahující 5 mmol hexadecyltrimethylamonium bromidu ve vodě (1,8 g rozpuštěného v 100 ml methanolu). Tato směs byla při 800 otáčkách na elektromagnetickém míchadle míchána po dobu 60 minut. Následně bylo k reakční směsi přidáno 100 ml dichlormethanu a tato směs byla míchána dalších 15 minut. Posléze byla převedena do dělicí nálevky a spodní dichlormethanová vrstva byla oddělena od vodné fáze. Organická dichlormethanová fáze byla poté vytřepána se 100 ml demi vody, opět byla oddělena od vodné vrstvy a převedena do vytárované kádinky označené 2HTAB-MB9 (označení 711BK1) a byla ponechána odpařit. Množství odparku bylo 0,5 g. Relativní výtěžek reakce činí 17,9 %. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 31. Naměřené NMR spektrum tohoto iontového páru je zobrazeno v příloze N a je ve shodě se strukturou uvedenou na obr. 31.

5.4 Odstraňování MB9 iontovou výměnou s R₄NX a reductivní rozklad a recyklace iontopárového činidla

5.4.1 Použití a recyklace iontopárového činidla Aliquat 336– experiment I

5.4.1.1 Tvorba iontového páru a následná redukce iontopárového činidla

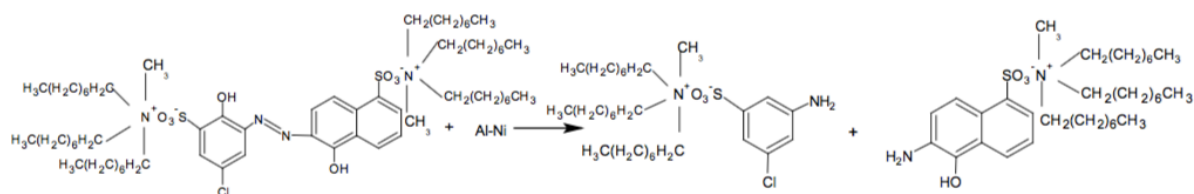
Tvorba iontového páru: Do 500ml baňky s kulatým dnem s bočním hrdlem upraveným na dělicí nálevku umístěným na elektromagnetickém míchadle bylo předloženo 4,24 g (9,6 mmol) Aliquatu 336 a k tomu bylo přidáno 500 ml 10mM roztoku MB9 ($A_{516} = 0,276$ při 1000-násobném zředění). Směs byla intenzivně při 600 otáčkách míchána 68 minut. Následně byly odděleny vrstvy. Ze spodní vodné vrstvy (označení 2108BKVV) byl odebrán vzorek, který byl přefiltrován přes skládaný filtr. U tohoto filtrátu byla změřena absorbance při 516 nm při 1000-násobném zředění, která činila $A_{516} = 0,145$. Tato naměřená absorbance odpovídá 47,5% odstranění barviva a 5,25mM koncentraci MB9. Horní organická vrstva byla třikrát promíchána s demi vodou. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 32.



Obrázek 32 Reakční schéma tvorby iontového páru (Aliquat 336)₂MB9

Redukce iontopárového činidla: Z organické vrstvy bylo odebráno 0,92 g jako vzorek iontového páru (Aliquat 336)₂MB9 do zábrusové Erlenmeyerovy baňky označené 2108BK1. Ke zbytku dehtovitého podílu v reakční baňce bylo přidáno 100 ml methanolu a tento podíl byl rozpuštěn. Následně bylo do reakční baňky přidáno 1,72 g Al-Ni slitiny a po kapkách přikapávací nálevkou roztok NaOH (6,29 g NaOH a 100 ml demi vody). Doba dávkování roztoku NaOH byla 12 minut. Reakční směs při dávkování NaOH nepěníla. Tato reakční směs byla ponechána míchat přes noc a následně byla s na baňku nasazeným zpětným chladičem přivedena k varu (v reakční směsi 69 °C). Reakční směs mírně změnila barvu k odstínům šedé. Takto byla temperována 28 minut. Následně byla směs zfiltrována přes skládaný filtr. Ni kal byl převeden do zásobní PE lahve na použitou Al-Ni slitinu. Filtráty byly poté převedeny zpět do vymyté reakční baňky a za míchání byly zahuštěny odpařením

methanolu (reakční baňka byla s nasazeným destilačním nástavcem na olejové lázni při 120 °C). K oddestilování veškerého methanolu došlo po 8 hodinách, kdy teplota na přestupníku klesla na 65 °C. Následně byla reakční směs ochlazena na laboratorní teplotu vytažením z olejové lázně a volným stáním přes noc. Poté byly v dělicí nálevce odděleny vrstvy. Vodná fáze byla zfiltrována přes skládaný filtr a u filtrátu byla změřena absorbance při 516 nm, která činila $A_{516} = 0,076$. Tato naměřená absorbance odpovídá 0,002 mM koncentraci MB9. Také byla změřena hodnota $CHSK_{Cr}$, která činila 59,8 g/l. Reakční schéma redukce tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 33. Tabulka 6 shrnuje údaje o tvorbě a redukci iontového páru $(Aliquat\ 336)_2MB9$.



Obrázek 33 Reakční schéma redukce iontového páru $(Aliquat\ 336)_2MB9$

Tabulka 6 Údaje o provedení experimentu – tvorba a redukce iontového páru MB9-Aliquat (experiment I)

Experiment	$V_{\text{demi vody}}$ [ml]	$t_{\text{míchání}}$ [min]	$A_{516}/\text{ředění x-krát}$	DE [%]	c_{MB9} [mM]
10 mM MB9	-	-	0,276/1000	-	10
Vodná vrstva po extrakci	-	68	0,145/1000	47,5	5,25
Proplach 1	500	15	0,463	-	0,01
Proplach 2	500	14	0,053	-	$1,9 \cdot 10^{-3}$
Proplach 3	500	18	0,013	-	$4,7 \cdot 10^{-4}$
Redukce s 1,72 g Al-Ni a 100 ml 1,5mM NaOH	-	28	0,076 (po redukci a odpaření MetOH)	-	0,002 (po redukci a odpaření MetOH)

5.4.1.2 Recyklace iontopárového činidla

Recyklace byla provedena celkem dvakrát stále stejným způsobem:

Opětovné využití iontopárového činidla: Ke zbytku organické fáze v reakční baňce bylo přidáno 500 ml 10mM roztoku MB9 ($A_{516} = 0,276$ při 1000-násobném zředění). Směs byla intenzivně při 600 otáčkách míchána 2-3 hodiny. Následně byly odděleny vrstvy. Ze spodní vodné vrstvy byl odebrán vzorek, který byl přefiltrován přes skládaný filtr. U tohoto

filtrátu byla změřena absorbance při 516 nm a při vhodném zředění. Organická vrstva byla třikrát promíchána s demi vodou.

Redukce iontopárového činidla: K organické fázi v reakční baňce bylo přidáno 100 ml methanolu a organická dehtová vrstva byla rozpuštěna. Poté byla reakční směs převedena do kádinky a k ní bylo pomalu přidáno přesně navážené množství NaBH₄. Směs při přidavku NaBH₄ nepěnila, následně byla míchána cca 1 hodinu. Posléze byla zahřáta k varu v otevřené kádince na vodní lázni po dobu 15 minut a následně volným mícháním ochlazená na laboratorní teplotu. Reakční směs nezměnila barvu. Ochlazená reakční směs byla převedena do 250ml baňky s kulatým dnem umístěné ve vodní lázni na elektromagnetickém míchadle. Na baňku byl nasazen destilační nástavec s předlohou a veškerý methanol byl oddestilován, dokud nebyl získán pevný podíl recyklovaného Aliquat 336 s redukováným MB9. Doba destilace činila cca 5-7 hodin. Po druhém cyklu byl z důvodu klesající účinnosti odbarvení barviva MB9 experiment ukončen. Následující tabulky 7-8 prezentují získané výsledky z každého cyklu recyklace iontopárového činidla.

Tabulka 7 Údaje o provedení experimentu II – první recyklace s následnou redukcí iontopárového činidla Aliquat-MB9

Experiment	V _{demi vody} [ml]	t _{míchání} [min]	A ₅₁₆ /ředění x-krát	DE [%]	c _{MB9} [mM]
10mM MB9	-	-	0,276/1000	-	10
Vodná vrstva po extrakci	-	125	0,231/50	95,8	0,4
Proplach 1	500	17	0,143	-	5,2.10 ⁻³
Proplach 2	500	10	0,038	-	1,4.10 ⁻³
Proplach 3	500	5	0,014	-	5,1.10 ⁻⁴
Redukce s 0,19 g NaBH ₄	-	49	-	-	-

Tabulka 8 Údaje o provedení experimentu III – druhá recyklace s následnou redukcí iontopárového činidla (Aliquat 336)₂MB9

Experiment	V _{demi vody} [ml]	t _{míchání} [min]	A ₅₁₆ /ředění x-krát	DE [%]	c _{MB9} [mM]
10 mM MB9	-	-	0,276/1000	-	10
Vodná vrstva po extrakci	-	65	0,829/100	69,9	3
Proplach 1	500	10	0,252	-	9,1.10 ⁻³
Proplach 2	500	10	0,099	-	3,6.10 ⁻³
Proplach 3	500	7	0,012	-	4,3.10 ⁻⁴
Redukce s 0,23 g NaBH ₄	-	28	-	-	-

Následující tabulka 9 shrnuje provedení experimentu:

Tabulka 9 Shrnutí experimentu – recyklace iontopárového činidla MB9-Aliquat 336 (Experiment I)

Operace	Násada	c_{MB9} [mM]	DE [%]
Tvorba iontového páru	9,6 mmol Aliquatu 336 + 500 ml 10 mM MB9	5,25	47,5
1.redukce	Iontový pár + 100 ml MetOH + 1,72 g Al-Ni + 100 ml 1,5mM NaOH	0,002	-
1.recyklace	Redukovaný iontový pár + 500 ml 10 mM MB9	0,4	95,8
2.redukce	Iontový pár + 100 ml MetOH + 0,19 g $NaBH_4$	-	-
3.recyklace	Redukovaný iontový pár + 250 ml 10 mM MB9	3	69,9
3.redukce	Iontový pár + 100 ml MetOH + 0,23 g $NaBH_4$	-	-

5.4.2 Recyklace iontopárového činidla (Aliquat)₂MB9– experiment II

5.4.2.1 Tvorba iontového páru a následná redukce iontopárového činidla

Tvorba iontového páru: Do půllitrové baňky s kulatým dnem s bočním hrdlem upraveným na dělicí nálevku umístěným na elektromagnetickém míchadle bylo předloženo 4,29 g (9,7 mmol) Aliquatu 336 a k tomu bylo přidáno 500 ml 10mM roztoku MB9 ($A_{516} = 0,276$ při 1000-násobném zředění). Směs byla intenzivně při 600 otáčkách míchána 2 dny. Následně byly odděleny vrstvy. Ze spodní vodné vrstvy (označení 711BKMB9) byl odebrán vzorek, který byl přefiltrován přes skládaný filtr. U tohoto filtrátu byla změřena absorbance při 516 nm při 1000-násobném zředění, která činila $A_{516} = 0,149$. Tato naměřená absorbance odpovídá 46% odstranění barviva a 5,4mM koncentraci MB9. Dále bylo změřeno $CHSK_{Cr}$, které činilo 3678 mg/l, což odpovídá 48,8% odstranění $CHSK_{Cr}$ (10mM MB9 $CHSK_{Cr} = 7190$ mg/l). Dále byl tento roztok podroben analýze AOX, AOX v tomto vzorku činilo 177 mg/l, což odpovídá 63,5 % odstranění AOX (10mM MB9 AOX = 486 mg/l). Horní organická vrstva byla ještě 3-krát extrahována s demi vodou pro odstranění nezreagovaného MB9.

Redukce iontopárového činidla: K iontovému páru (Aliquat 336)₂MB9 ve formě dehtovité hmoty v reakční baňce bylo přidáno 100 ml methanolu a tento podíl byl rozpuštěn. Následně bylo do reakční baňky přidáno 1,72 g Al-Ni slitiny a po kapkách přikapávací nálevkou 100 ml 1,5mM roztoku NaOH. Doba dávkování roztoku NaOH byla 16 minut. Reakční směs při dávkování NaOH nepěnila. Reakční směs mírně změnila barvu k odstínům šedé. Tato reakční směs byla ponechána míchat 3 dny a následně byla s na baňku nasazeným

zpětným chladičem přivedena k varu (v reakční směsi 69 °C). Takto byla temperována 35 minut. Následně byla směs zfiltrována přes skládaný filtr. Ni kal byl převeden do zásobní PE lahve na použitou Al-Ni slitinu. Filtráty byly poté převedeny zpět do vymyté reakční baňky a za míchání byly zahuštěny odpařením methanolu (reakční baňka byla s nasazeným destilačním nástavcem na olejové lázni při 120 °C, vakuová destilace). Následně byla reakční směs ochlazena na laboratorní teplotu vytažením z olejové lázně a volným stáním. Poté byly v dělicí nálevce odděleny vrstvy. Vodná fáze byla zfiltrována přes skládaný filtr a u filtrátu byla změřena absorbance při 50-ti násobném zředění při 516 nm, která činila $A_{516} = 0,064$. Tato naměřená absorbance 0,0023 mM koncentraci MB9. Dále bylo změřeno $CHSK_{Cr}$, které činilo 14 137 mg/l. Dále byl tento roztok podroben analýze AOX (vzorek 1311BK1), AOX v tomto vzorku činilo 19,5 mg/l a BSK_{10} tohoto roztoku činilo 12 000 mg/l. Tabulka 10 shrnuje údaje o provedení experimentu.

5.4.2.1 *Recyklace iontopárového činidla*

Recyklace byla provedena celkem třikrát stále stejným způsobem:

Opětovné použití iontopárového činidla: Ke zbytku v reakční baňce bylo předloženo 500 ml 10mM MB9 ($A_{516} = 0,276$ při 1000-násobném zředění). Směs byla intenzivně při 600 otáčkách míchána po odměřený čas. Následně byly odděleny vrstvy. Ze spodní vodné vrstvy, byl odebrán vzorek, který byl přefiltrován přes skládaný filtr. U tohoto filtrátu byla změřena absorbance při 516 nm a při vhodném ředění zředění. Dále bylo změřeno $CHSK_{Cr}$, AOX a BSK_7 . Horní organická vrstva byla ještě 3-krát extrahována s demi vodou pro odstranění nezreagovaného MB9.

Redukce iontopárového činidla: K dehtovitému podílu v reakční baňce bylo přidáno 100 ml methanolu a tento podíl byl rozpuštěn. Následně bylo do reakční baňky přidáno 1,72 g Al-Ni slitiny a po kapkách přikapávací nálevkou 100 ml 1,5mM roztoku NaOH. Reakční směs při dávkování NaOH nikdy nepěnila. Reakční směs mírně změnila barvu k odstínům šedé. Tato reakční směs byla ponechána míchat po odměřený čas a následně byla s na baňku nasazeným zpětným chladičem přivedena k varu (v reakční směsi 69 °C). Takto byla temperována 50 minut. Následně byla směs zfiltrována přes skládaný filtr. Ni kal byl převeden do zásobní PE lahve na použitou Al-Ni slitinu. Filtráty byly poté převedeny zpět do vymyté reakční baňky a za míchání byly zahuštěny odpařením methanolu (reakční baňka byla s nasazeným destilačním nástavcem na olejové lázni při 120 °C). Následně byla reakční směs ochlazena na laboratorní teplotu vytažením z olejové lázně a volným stáním. Poté byly

v dělicí nálevce odděleny vrstvy. Vodná fáze byla zfiltrována přes skládaný filtr a u filtrátu byla změřena absorbance při 516 nm a vhodném ředění. Dále bylo změřeno CHSK_{Cr} , AOX a BSK. Po třetím cyklu byl z důvodu klesající účinnosti odbarvení barviva MB9 experiment ukončen. Následující tabulky 10-13 prezentují získané výsledky z každého cyklu recyklace iontopárového činidla.

Tabulka 10 Údaje o provedení experimentu – tvorba a redukce iontového páru (Aliquat)₂MB9- (experiment II)

Experiment	V _{demi vody} [ml]	t _{míchání}	A ₅₁₆ /ředění x-krát	RE [%]	c _{MB9} [mM]	AOX		CHSK _{Cr} [mg/l]	BSK _x [mg/l]
						[mg/l]	RE [%]		
10mM MB9	-	-	0,276/1000	-	10	486	-	7190	1450 (BSK ₅)
Vodná vrstva (711BK1MB9)	-	2 dny	0,149/1000	46	5,4	177	63,5	3678	5430 (BSK ₁₄)
Proplach 1 (711BK1VV)	500	20 min	0,332	-	0,012	0,52	-	107	86 (BSK ₁₄)
Proplach 2 (711BK2VV)	500	20 min	0,047	-	1,7·10 ⁻³	0,02	-	77,3	61 (BSK ₁₄)
Proplach 3 (711BK3VV)	500	25 min	0,037	-	1,3·10 ⁻⁴	0,012	-	70,9	68 (BSK ₁₄)
Redukce s 1,72 g Al-Ni a 100 ml 1,5mM NaOH	-	3 dny	0,064/50 (měřeno po oddestilování MetOH)	-	0,023	19,5	-	14137	1200 (BSK ₁₀)

Tabulka 11 Údaje o provedení experimentu – první recyklace a následná redukce iontopárového činidla (Aliquat)₂MB9

Experiment	V _{demi vody} [ml]	T _{míchání} [min]	A ₅₁₆ /ředění x-krát	RE [%]	c _{MB9} [mM]	AOX		CHSK _{Cr} [mg/l]	BSK _x [mg/l]
						[mg/l]	RE [%]		
10mM MB9	-	-	0,276/1000	-	10	486	-	7190	1450 (BSK ₅)
Vodná vrstva (2011BK0MB9)	-	2 dny	0,135/1000	51	4,9	249	48,8	6621	5370 (BSK ₁₄)
Proplach 1 (2011BK1VV)	500	10	0,072/10	-	0,026	20,2	-	124	160 (BSK ₁₄)
Proplach 2 (2011BK2VV)	500	10	0,054	-	1,96.10 ⁻³	18	-	66,9	70 (BSK ₁₄)
Proplach 3 (2011BK3VV)	500	10	0,044	-	1,59.10 ⁻⁴	2,07	-	55,3	44 (BSK ₁₄)
Redukce s 1,72 g Al-Ni a 100 ml 1,5mM NaOH	-	2 dny	0,078 (měřeno po oddestilování MetOH)	-	0,003	1,57	-	10 921	13 241 (BSK ₂₀)

Tabulka 12 Údaje o provedení experimentu – druhá recyklace a následná redukce iontopárového činidla (Aliquat)₂MB9

Experiment	V _{demi vody} [ml]	T _{míchání} [min]	A ₅₁₆ /ředění x-krát	RE [%]	c _{MB9} [mM]	AOX		CHSK _{Cr} [mg/l]	BSK _x [mg/l]
						[mg/l]	RE [%]		
10mM MB9	-	-	0,336/1000	-	10	486	-	7190	1450 (BSK ₅)
Vodná vrstva (2411BK0MB9)	-	2 dny	0,182/1000	45,8	5,4	367	24,5	6978	4700 (BSK ₁₀)
Proplach 1 (2411BK1VV)	500	10	0,424	-	0,015	4,52	-	118	79 (BSK ₁₀)
Proplach 2 (2411BK2VV)	500	15	0,048	-	1,5.10 ⁻³	1,47	-	74,9	58 (BSK ₁₀)
Proplach 3 (2411BK3VV)	500	15	0,042	-	1,25.10 ⁻⁴	1,71	-	65	19 (BSK ₁₀)
Redukce s 1,72 g Al-Ni a 100 ml 1,5mM NaOH	-	2 dny	0,157 (měřeno po oddestilování MetOH)	-	0,005	0,926	-	58 900	3 054 (BSK ₁₄)

Tabulka 13 Údaje o provedení experimentu – třetí recyklace a následná redukce iontopárového činidla (Aliquat)₂MB9

Experiment	V _{demi vody} [ml]	T _{míchání} [min]	A ₅₁₆ /ředění x-krát	RE [%]	c _{MB9} [mM]	AOX		CHSK _{Cr} [mg/l]	BSK _x [mg/l]
						[mg/l]	RE [%]		
10mM MB9	-	-	0,336/1000	-	10	486	-	7190	1450 (BSK ₅)
Vodná vrstva (812BK0MB9)	-	2 dny	0,301/1000	10,4	8,9	365	24,8	8397	7200 (BSK ₁₄)
Proplach 1 (812BK1VV)	500	20	0,486	-	0,014	0,842	-	307	91 (BSK ₁₄)
Proplach 2 (812BK2VV)	500	10	0,079	-	2,4.10 ⁻³	0,298	-	60,9	58 (BSK ₁₄)
Proplach 3 (812BK3VV)	500	5	0,021	-	0,6.10 ⁻³	0,207	-	19	24 (BSK ₁₄)
Redukce s 1,72 g Al-Ni	-	2 dny	0,075 (měřeno po oddestilování MetOH)	-	0,002	1,57	-	10 921	13 241 (BSK ₆₀)
Opakovaná redukce s 1,72 g Al-Ni a 100 ml 1,5mM NaOH	-	1 den	0,062 (měřeno po oddestilování MetOH)	-	0,002	0,65	-	57 200	6 500 (BSK ₆₀)

Následující tabulka 14 shrnuje provedení experimentu:

Tabulka 14 Shrnutí experimentu – recyklace iontopárového činidla (Aliquat)₂MB9 (Experiment II)

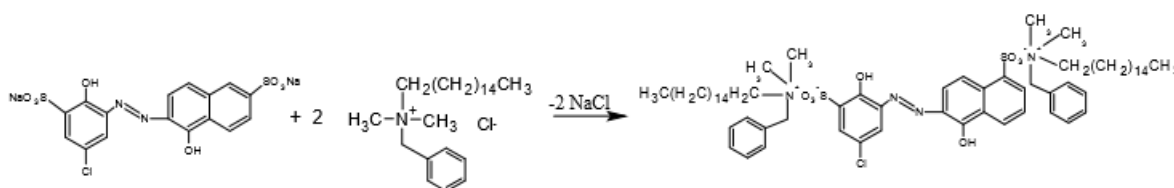
Operace	Násada	c _{MB9} [mM]	DE [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	BSK _x [mg/l]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	BSK/CHSK
-	10mM MB9	-	-	7190	1450	486	-	0,2
Tvorba iontového	9,6 mmol Aliquat 336 + 500 ml 10 mM MB9	5,4	46	3678	5430	177	63,5	1,5
1.redukce	Iontový pár + 100 ml MetOH + 1,72 g Al-Ni + 100 ml 1,5mM NaOH	0,0023	-	14 137	12 000	19,5	-	0,8
1.recyklace	Red. iontový pár + 500 ml 10 mM MB9	4,9	51	6621	5370	249	48,8	0,8
2.redukce	Iontový pár + 100 ml MetOH + 1,72 g Al-Ni + 100 ml 1,5mM NaOH	0,003	-	10 921	13 241	1,57	-	1,2
2.recyklace	Red. iontový pár + 500 ml 10 mM MB9	5,4	45	6978	4700	367	24,5	0,7
3.redukce	Iontový pár + 100 ml MetOH + 1,72 g Al-Ni + 100 ml 1,5mM NaOH	0,005	-	58 900	3 054	0,926	-	0,05
3. recyklace	Red. iontový pár + 500 ml 10 mM MB9	8,9	10,4	8398	7200	365	24,8	0,9
4.redukce	Iontový pár + 100 ml MetOH + 1,72 g Al-Ni + 100 ml 1,5mM NaOH	0,002	-	26 600	7410	1,51	-	0,3
Opakovaná redukce	Iontový pár + 100 ml MetOH + 1,72 g Al-Ni + 100 ml 1,5mM NaOH	0,0018	-	57 200	6500	0,065	-	0,1

5.4.3 Recyklace iontopárového činidla benzyldimethylhexadecylammonium chlorid

MB9-

5.4.3.1 Tvorba a následná redukce iontopárového činidla

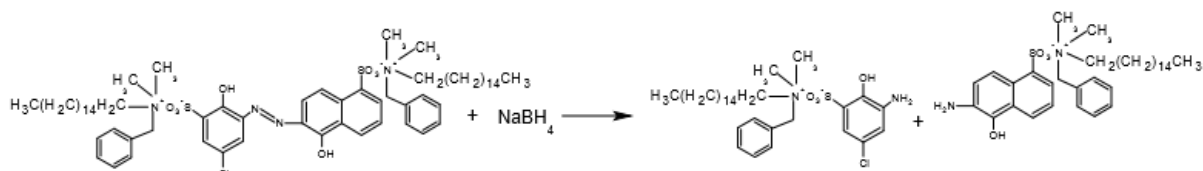
Tvorba iontového páru: Do 250ml kulaté baňky umístěné na elektromagnetickém míchadle bylo předloženo 0,49 g (1,2 mmol) benzyldimethylhexadecylammonium chloridu rozpuštěného v 50 ml methanolu a 120 ml 4,2mM MB9 ($A_{516} = 0,225$ při 1000-násobném zředění; zásobní roztok vzniklý smíšením 25mM MB9 s demi vodou v poměru 1:5). Tato reakční směs byla míchána přes noc, následně byl oddestilován veškerý methanol a po ochlazení byla směs zfiltrována přes malý skládaný filtr. Objem filtrátů byl doplněn demi vodou na 500 ml a byla změřena absorbance při 516 nm a při 100-násobném zředění, která činila $A_{516} = 0,557$. To odpovídá 75,2% účinnosti odstranění MB9. Iontový pár zachycený na filtru byl rozpuštěn v 100 ml methanolu a převeden do lahvičky označené 73BK-BDHAC-MB9. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 34.



Obrázek 34 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-BDHAC

Redukce iontopárového činidla: Methanolický roztok iontového páru (100 ml) MB9-BDHAC byl převeden do 500ml kulaté reakční baňky umístěné v olejové lázni na elektromagnetickém míchadle. Z tohoto roztoku byl odebrán 1ml vzorek, který byl 500-krát zředěn methanolem a byla u něj změřena absorbance při 540 nm, která činila $A_{540} = 0,129$. K roztoku MB9-BDHAC v 500ml baňce bylo následně postupně přidáno 0,4 g (10 mmol) NaBH_4 . Směs při přidavku nepěníla. Tato reakční směs byla míchána 2 dny. Poté byl odebrán 1ml vzorek, který byl 500-krát zředěn methanolem a byla u něj změřena absorbance při 540 nm, která činila $A_{540} = 0,087$. To odpovídá 32,5% odbarvení. Roztok měl tmavě červenou barvu. Vzhledem k tomu, že nedošlo k odbarvení a tudíž k redukci, bylo k reakční směsi přidáno 0,2 g NaBH_4 a směs byla s nasazeným vzdušným zpětným chladičem zahřáta na 15 minut k varu a následně ochlazená. Poté byl odebrán 1ml vzorek, který byl 500-krát zředěn methanolem a byla u něj změřena absorbance při 540 nm, která činila $A_{540} = 0,053$. To odpovídá 58% odbarvení. Opět tedy nedošlo k redukci iontového páru. Proto bylo k reakční směsi přidáno dalších 0,4 g NaBH_4 a směs byla s nasazeným vzdušným zpětným chladičem

zahřáta na 15 minut k varu a následně ochlazena. Poté byl odebrán 1ml vzorek a byla u něj změřena absorbance při 540 nm, která činila $A_{540} = 0,486$. To odpovídá 99,2% odbarvení. Reakční směs měla žluto-hnědou barvu. Takto zredukovaný iontový pár byl využit k opakovanému použití. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 35. Tabulka 15 shrnuje průběh výše popsanych experimentů.



Obrázek 35 Reakční schéma redukce iontového páru MB9-BDHAC

Tabulka 15 Údaje o provedení experimentu – tvorba a redukce iontového páru BDHAC-MB9

Operace	Násada	A_x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE_{AOX} [%]	Poznámky
-	120 ml 4,2mM MB9	0,225/1000	-	195	-	-
Tvorba iont. páru	0,49 g (1,2 mmol) benzyldimethylhexadecylammonium chloridu + 50 ml methanolu + 120 ml 4,2mM MB9	0,557/100	75,2	23,1	88,2	A_{516} měřena u vodné fáze po oddestilování MetOH
-	MetOH roztok iontového páru	0,128/500	-	-	-	-
Redukce iont. pár. činidla	100 ml MetOH roztoku iontového páru + 1 g (25 mmol) $NaBH_4$	0,486	99,2	-	-	A_{540} , redukce za horka, žluto-hnědá barva

5.4.3.2 Recyklace iontopárového činidla

Recyklace byla provedena celkem čtyřikrát stále stejným způsobem:

Opakované použití iontopárového činidla: K získanému methanolickeému roztoku bylo přidáno 120 ml 4,2mM MB9 ($A_{516} = 0,225$ při 1000-násobném zředění; zásobní roztok vzniklý smíšením 25mM MB9 s demi vodou v poměru 1:5). Tato reakční směs byla míchána přes noc na olejové lázni temperované na 100 °C s nasazeným sestupným chladičem a předlohou. Po oddestilování 100 ml methanolu byla směs ochlazena a zfiltrována přes skládaný filtr. Dále byla u filtrátu změřena absorbance při vhodném násobném zředění a při 516 nm. Tato vodná vrstva byla s označením ponechána pro potřeby dalších experimentů.

V tomto vzorku byl stanoven parametr AOX. Iontový pár zachycený na filtru byl rozpuštěn v 50 ml methanolu a převeden zpět do 500 ml reakční baňky.

Redukce iontopárového činidla: Methanolický roztok iontového páru (50 ml) MB9-BDHAC byl převeden zpět do 500ml kulaté reakční baňky umístěné v olejové lázni na elektromagnetickém míchadle. Z tohoto roztoku byl odebrán 1ml vzorek, který byl vhodně zředěn methanolem a byla u něj změřena absorbance při 540 nm. K roztoku MB9-BDHAC v 500ml baňce bylo následně postupně přidáno přesně odměřené množství NaBH_4 (0,4 g – 10 mmol). Po každém přidavku NaBH_4 byla směs s nasazeným vzdušným zpětným chladičem zahřáta na 15 minut k varu a následně ochlazena. Směs při přidavku nepěníla. Přidávky NaBH_4 byly prováděny dokud nedošlo k odbarvení reakční směsi (změna na žluto-hnědou barvu). Takto zredukovaný iontový pár byl využit k opakovanému použití. Po čtvrtém cyklu byl z důvodu klesající účinnosti odbarvení barviva MB9 experiment ukončen. Následující tabulky 16-19 prezentují získané výsledky z každého cyklu recyklace iontopárového činidla.

Tabulka 16 Údaje o provedení experimentu – první recyklace a následná redukce iontopárového činidla BDHAC-MB9

Operace	Násada	A_x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE_{AOX} [%]	Poznámky
-	120 ml 4,2mM MB9	0,225/1000	-	195	-	-
1.recyklace iont. pár. činidla	MetOH roztok iontového páru + 120 ml 4,2mM MB9	0,124/100	94,4	67,7	65,3	A_{516} měřena u vodné fáze po oddestilování MetOH
-	MetOH roztok iontopárového činidla	0,209/100	-	-	-	-
Redukce iont. pár. činidla	50 ml MetOH roztoku iontopárového činidla + 1 g (25 mmol) NaBH_4	0,873	95,8	-	-	A_{540} , redukce za horka, žlutá barva

Tabulka 17 Údaje o provedení experimentu – druhá recyklace a redukce iontopárového činidla BDHAC-MB9

Operace	Násada	A_x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE_{AOX} [%]	Poznámky
-	120 ml 4,2mM MB9	0,225/1000	-	195	-	-
2.recyklace iont. pár. činidla	MetOH roztok iontopárového činidla + 120 ml 4,2mM MB9	0,520/100	76,9	178	8,7	A_{516} měřena u vodné fáze po oddestilování MetOH
-	MetOH roztok iontopárového činidla	0,268/100	-	-	-	-

Operace	Násada	A _x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	Poznámky
Redukce iont. pár. Činidla	50 ml MetOH roztoku iontopárového činidla + 1 g (25 mmol) NaBH ₄	0,681	97,5	-	-	A ₅₄₀ , redukce za horka, žlutá barva

Tabulka 18 Údaje o provedení experimentu – třetí recyklace a redukce iontopárového činidla BDHAC-MB9

Operace	Násada	A _x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	Poznámky
-	120 ml 4,2mM MB9	0,225/1000	-	195	-	-
3.recyklace iont. pár. činidla	MetOH roztok iontopárového činidla + 120 ml 4,2mM MB9	0,081/1000	64	160	17,9	A ₅₁₆ měřena u vodné fáze po oddestilování MetOH
-	MetOH roztok iontopárového činidla	0,315/100	-	-	-	-
Redukce iont. pár. činidla	50 ml MetOH roztoku iontopárového činidla + 1 g (25 mmol) NaBH ₄	0,101	99,9	-	-	A ₅₄₀ , redukce za horka, žlutá barva

Tabulka 19 Údaje o provedení experimentu – čtvrtá recyklace iontopárového činidla BDHAC-MB9

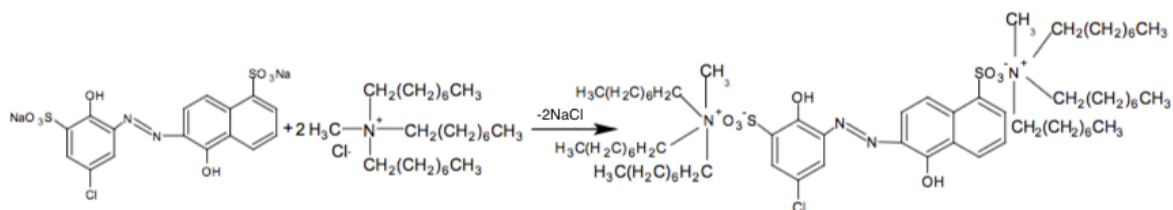
Operace	Násada	A _x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	Poznámky
-	120 ml 4,2mM MB9	0,225/1000	-	195	-	-
4.recyklace iont. pár. činidla	MetOH roztok iontopárového činidla + 120 ml 4,2mM MB9	0,133/1000	40,9	183	6,2	A ₅₁₆ měřena u vodné fáze po oddestilování MetOH

5.4.1 Recyklace iontopárového činidla MB9-methyltrioktylamonium chlorid

5.4.1.1 Tvorba a následná redukce iontového páru

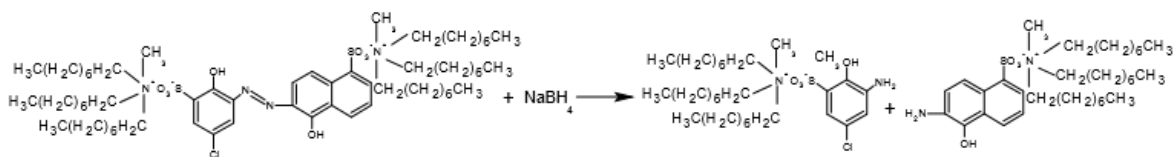
Tvorba iontového páru: Do 250ml kulaté baňky umístěné na elektromagnetickém míchadle bylo předloženo 0,51 g (1,2 mmol) methyltrioktylamonium chloridu rozpuštěného v 50 ml methanolu a 120 ml 4,2mM MB9 (A₅₁₆ = 0,130 při 1000-násobném zředění; zásobní roztok vzniklý smíšením 25mM MB9 s demi vodou v poměru 1:5). Tato reakční směs byla míchána 1 hodinu, následně byl oddestilován veškerý methanol a po ochlazení byla směs zfiltrována přes malý skládaný filtr. U filtrátů byla změřena absorbance při 516 nm, která

činila $A_{516} = 0,109$. To odpovídá 99,9% účinnosti odstranění MB9. Tato vodná vrstva byla ponechána pro potřeby dalších experimentů (označení 34BK1VV). V tomto vzorku (34BK1VV) byl stanoven parametr AOX, který činí 0,09 mg/l (AOX výchozího roztoku MB9 AOX = 195 mg/l). Iontový pár zachycený na filtru a v reakční baňce byl rozpuštěn v 50 ml methanolu a převeden zpět do reakční baňky. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 36.



Obrázek 36 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-MTAC

Redukce iontopárového činidla: Methanolký roztok iontového páru (50 ml) MB9-MTAC byl převeden do 500ml kulaté reakční baňky umístěné v olejové lázni na elektromagnetickém míchadle. Z tohoto roztoku byl odebrán 1ml vzorek, který byl 500-krát zředěn methanolem a byla u něj změřena absorbance při 550 nm, která činila $A_{550} = 0,36$. K roztoku MB9-MTAC v 500ml baňce bylo následně postupně přidáno 0,6 g (15 mmol) NaBH_4 a směs byla s nasazeným vzdušným zpětným chladičem zahřáta na 15 minut k varu a následně ochlazená. Poté byl odebrán 1ml vzorek, který byl 500-krát zředěn methanolem a byla u něj změřena absorbance při 550 nm, která činila $A_{550} = 0,241$. To odpovídá 33% odbarvení. Následně bylo k reakční směsi přidáno dalších 0,4 g (10mmol) NaBH_4 a směs byla s nasazeným vzdušným zpětným chladičem zahřáta na 15 minut k varu a následně ochlazená. Poté byl odebrán 1ml vzorek a byla u něj změřena absorbance při 550 nm, která činila $A_{550} = 0,647$. To odpovídá 99,6% odbarvení. Reakční směs měla žluto-hnědou barvu. Takto zredukovaný iontový pár byl využit k opakovanému použití. Reakční schéma redukce iontového páru zobrazuje Obrázek 37. Tabulka 20 shrnuje průběh výše popsaných experimentů.



Obrázek 37 Reakční schéma redukce iontového páru MB9-MTAC

Tabulka 20 Údaje o provedení experimentu– tvorba a redukce iontopárového činidla MTAC-MB9

Operace	Násada	A_x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE_{AOX} [%]	Poznámky
-	120 ml 4,2mM MB9	0,130/1000	-	195	-	-
Tvorba iontového páru	0,51 g (1,2 mmol) methyltrioktylamonium chloridu + 50 ml methanolu + 120 ml 4,2mM MB9	0,109	99,9	0,09	99,9	A_{516} měřena u vodné fáze po oddestilování MetOH
-	MetOH roztok iontového páru	0,36/500	-	-	-	-
Opakovaná redukce iont. pár. Činidla	100 ml MetOH roztoku iontového páru + 1 g (25 mmol) $NaBH_4$	0,647	99,6	-	-	A_{550} , Redukce za horka, žlutá barva

5.4.1.2 Recyklace iontopárového činidla

Recyklace byla provedena celkem čtyřikrát stále stejným způsobem:

Opakované použití iontopárového činidla: K získanému methanolickému roztoku bylo přidáno 120 ml 4,2mM MB9 ($A_{516} = 0,130$ při 1000-násobném zředění; zásobní roztok vzniklý smíšením 25mM MB9 s demi vodou v poměru 1:5). Tato reakční směs byla míchána přes noc na olejové lázni temperované na 100 °C s nasazeným sestupným chladičem a předlohou. Po oddestilování 100 ml methanolu byla směs ochlazená a zfiltrována přes skládaný filtr. Dále byla u filtrátu změřena absorbance při vhodném násobném zředění a při 516 nm. Tato vodná vrstva byla s označením ponechána pro potřeby dalších experimentů. V tomto vzorku byl stanoven parametr AOX. Iontový pár zachycený na filtru byl rozpuštěn v 50 ml methanolu a převeden zpět do 500 ml reakční baňky.

Redukce iontopárového činidla: Methanolický roztok iontového páru (50 ml) MB9-MTAC byl převeden zpět do 500ml kulaté reakční baňky umístěné v olejové lázni na elektromagnetickém míchadle. Z tohoto roztoku byl odebrán 1ml vzorek, který byl vhodně zředěn methanolem a byla u něj změřena absorbance při 550 nm. K roztoku MB9-MTAC v 500ml baňce bylo následně postupně přidáno přesně odměřené množství $NaBH_4$ (0,4 g – 10

mmol). Po každém přidavku NaBH_4 byla směs s nasazeným vzdušným zpětným chladičem zahřata na 15 minut k varu a následně ochlazena. Směs při přidavku nepěnila. Přidavky NaBH_4 byly prováděny dokud nedošlo k odbarvení reakční směsi (změna na žluto-hnědou barvu). Takto zredukovaný iontový pár byl využit k opakovanému použití. Po čtvrtém cyklu byl z důvodu klesající účinnosti odbarvení barviva MB9 experiment ukončen. Následující tabulky 21-24 prezentují získané výsledky z každého cyklu recyklace iontopárového činidla.

Tabulka 21 Údaje o provedení experimentu – první recyklace a redukce iontopárového činidla MTAC-MB9

Operace	Násada	A_x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE_{AOX} [%]	Poznámky
-	120 ml 4,2mM MB9	0,130/1000	-	195	-	-
První recyklace iont. pár. činidla	MetOH roztok iontopárového činidla + 120 ml 4,2mM MB9	0,118/100	90,9	12,4	93,6	A_{516} měřena u vodné fáze po oddestilování MetOH
-	MetOH roztok iontopárového činidla	0,421/500	-	-	-	-
Redukce iont. pár. činidla	100 ml MetOH roztoku iontopárového činidla + 1 g (25 mmol) NaBH_4	0,837	99,6	-	-	A_{550} , redukce za horka, žlutá barva

Tabulka 22 Údaje o provedení experimentu – druhá recyklace a redukce iontopárového činidla MTAC-MB9

Operace	Násada	A_x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE_{AOX} [%]	Poznámky
-	120 ml 4,2mM MB9	0,130/1000	-	195	-	-
Druhá recyklace iont. pár. činidla	MetOH roztok iontopárového činidla + 120 ml 4,2mM MB9	0,702	99,5	82,3	57,8	A_{516} měřena u vodné fáze po oddestilování MetOH
-	MetOH roztok iontopárového činidla	0,261/500	-	-	-	-
Redukce iont. pár. činidla	100 ml MetOH roztoku iontopárového činidla + 1,4 g (35 mmol) NaBH_4	0,999	99,2	-	-	A_{550} , redukce za horka, žlutá barva

Tabulka 23 Údaje o provedení experimentu – třetí recyklace a redukce iontopárového činidla MTAC-MB9

Operace	Násada	A_x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE_{AOX} [%]	Poznámky
-	120 ml 4,2mM MB9	0,130/1000	-	195	-	-

Operace	Násada	A_x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	Poznámky
Třetí recyklace iont. pár. čínidla	MetOH roztok iontopárového čínidla +120 ml 4,2mM MB9	0,085/500	67,3	52,2	73,2	A ₅₁₆ měřena u vodné fáze po oddestilování MetOH
-	MetOH roztok iontopárového čínidla	0,166/500	-	-	-	-
Redukce iont. pár. čínidla	100 ml MetOH roztoku iontopárového čínidla + 1,4 g (35 mmol) NaBH ₄	0,14/10	99,2	-	-	A ₅₅₀ , redukce za horka, žlutá barva

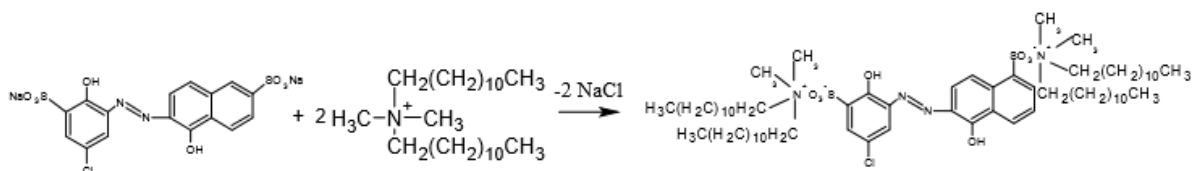
Tabulka 24 Údaje o provedení experimentu – čtvrtá recyklace a redukce iontopárového čínidla MTAC-MB9

Operace	Násada	A_x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	Poznámky
-	120 ml 4,2mM MB9	0,130/1000	-	195	-	-
Čtvrtá recyklace iont. pár. čínidla	MetOH roztok iontopárového čínidla + 120 ml 4,2mM MB9	0,143/500	45	86	55,9	A ₅₁₆ měřena u vodné fáze po oddestilování MetOH

5.4.2 Recyklace iontopárového čínidla MB9-dilauryldimethylamonium chlorid

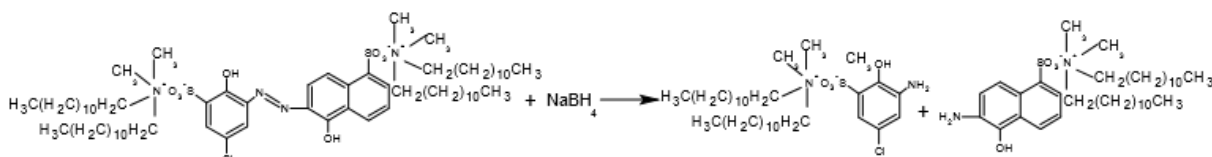
5.4.2.1 Tvorba a následná redukce iontového páru

Tvorba iontového páru: Do 250ml kulaté baňky umístěné na elektromagnetickém míchadle bylo předloženo 0,48 g (1 mmol) dilauryldimethylamonium chloridu rozpuštěného v 50 ml methanolu a 120 ml 4,2mM MB9 ($A_{516} = 0,145$ při 1000-násobném zředění; zásobní roztok vzniklý smíšením 25mM MB9 s demi vodou v poměru 1:5). Tato reakční směs byla míchána přes noc, následně byl oddestilován veškerý methanol a po ochlazení byla směs zfiltrována přes malý skládaný filtr. U filtrátů byla změřena absorbance při 516 nm a při 100-násobném zředění, která činila $A_{516} = 0,198$. To odpovídá 86,3% účinnosti odstranění MB9. Tato vodná vrstva byla ponechána pro potřeby dalších experimentů (označení 1104BK1VV). V tomto vzorku (1104BK1VV) byl stanoven parametr AOX, který činí 39 mg/l (AOX výchozího roztoku MB9 AOX = 195 mg/l). Iontový pár zachycený na filtru a v reakční baňce byl rozpuštěn v 50 ml methanolu a převeden zpět do reakční baňky. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 38.



Obrázek 38 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-DDAC

Redukce iontopárového činidla: Methanolický roztok iontového páru (50 ml) MB9-DDAC byl převeden do 500ml kulaté reakční baňky umístěné v olejové lázni na elektromagnetickém míchadle. Z tohoto roztoku byl odebrán 1ml vzorek, který byl 500-krát zředěn methanolem a byla u něj změřena absorbance při 515 nm, která činila $A_{515} = 0,425$. K roztoku MB9-DDAC v 500ml baňce bylo následně postupně přidáno 0,6 g (15 mmol) NaBH_4 a směs byla s nasazeným vzdušným zpětným chladičem zahřáta na 15 minut k varu a následně ochlazena. Poté byl odebrán 1ml vzorek, který byl 500-krát zředěn methanolem a byla u něj změřena absorbance při 515 nm, která činila $A_{515} = 0,418$. To odpovídá 1,7% odbarvení. Následně muselo být ještě stejným způsobem provedena postupně redukce pomocí dalších 1,4 g (35 mmol) NaBH_4 . Poté byl odebrán 1ml vzorek a byla u něj změřena absorbance při 515 nm, která činila $A_{515} = 0,872$. To odpovídá 99,6% odbarvení. Reakční směs měla žluto-šedou barvu. Takto zredukovaný iontový pár byl využit k opakovanému použití. Reakční schéma redukce iontového páru zobrazuje Obrázek 39. Tabulka 25 shrnuje průběh výše popsaných experimentů.



Obrázek 39 Reakční schéma redukce iontového páru MB9-DDAC

Tabulka 25 Údaje o provedení experimentu – tvorba a redukce iontopárového činidla DDAC-MB9

Operace	Násada	A_x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	Poznámky
-	120 ml 4,2mM MB9	0,145/1000	-	195	-	-
Tvorba iontového páru	0,48 g (1 mmol) dilauryldimethylamonium chloridu + 50 ml methanolu + 120 ml 4,2mM MB9	0,198/100	86,3	39	80	A_{516} měřena u vodné fáze po oddestilování MetOH
-	MetOH roztok iontového páru	0,425/500		-	-	-

Operace	Násada	A_x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE_{AOX} [%]	Poznámky
Redukce iont. pár. činidla	100 ml MetOH roztoku iontového páru + 2 g (50 mmol) $NaBH_4$	0,872	99,6	-	-	A_{515} , redukce za horka, žlutá barva

5.4.2.1 Recyklace iontopárového činidla

Recyklace byla provedena celkem čtyřikrát stále stejným způsobem:

Opakované použití iontopárového činidla: K získanému methanolickému roztoku bylo přidáno 120 ml 4,2mM MB9 ($A_{516} = 0,145$ při 1000-násobném zředění; zásobní roztok vzniklý smíšením 25mM MB9 s demi vodou v poměru 1:5). Tato reakční směs byla míchána přes noc na olejové lázni temperované na 100 °C s nasazeným sestupným chladičem a předlohou. Po oddestilování 100 ml methanolu byla směs ochlazená a zfiltrována přes skládaný filtr. Dále byla u filtrátu změřena absorbance při vhodném násobném zředění a při 516 nm. Tato vodná vrstva byla s označením ponechána pro potřeby dalších experimentů. V tomto vzorku byl stanoven parametr AOX. Iontový pár zachycený na filtru byl rozpuštěn v 50 ml methanolu a převeden zpět do 500 ml reakční baňky.

Redukce iontopárového činidla: Methanolický roztok iontového páru (50 ml) MB9-MTAC byl převeden zpět do 500ml kulaté reakční baňky umístěné v olejové lázni na elektromagnetickém míchadle. Z tohoto roztoku byl odebrán 1ml vzorek, který byl vhodně zředěn methanolem a byla u něj změřena absorbance při 515 nm. K roztoku MB9-MTAC v 500ml baňce bylo následně postupně přidáno přesně odměřené množství $NaBH_4$ (0,4 g – 10 mmol). Po každém přídávku $NaBH_4$ byla směs s nasazeným vzdušným zpětným chladičem zahřáta na 15 minut k varu a následně ochlazená. Směs při přídávku nepěníla. Přídávky $NaBH_4$ byly prováděny dokud nedošlo k odbarvení reakční směsi (změna na žluto-hnědou barvu). Takto zredukovaný iontový pár byl využit k opakovanému použití. Po čtvrtém cyklu byl z důvodu klesající účinnosti odbarvení barviva MB9 experiment ukončen. Následující tabulky 26-29 prezentují získané výsledky z každého cyklu recyklace iontopárového činidla.

Tabulka 26 Údaje o provedení experimentu – první recyklace iontopárového činidla DDAC-MB9

Operace	Násada	A _x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	Poznámky
-	120 ml 4,2mM MB9	0,145/1000	-	195	-	-
První recyklace iont. pár. činidla	MetOH roztok iontopárového činidla + 120 ml 4,2mM MB9	0,268/100	81,5	110	43,6	A ₅₁₆ měřena u vodné fáze po oddestilování MetOH
-	MetOH roztok iontopárového činidla	0,391/500	-	-	-	-
Redukce iont. pár. činidla	100 ml MetOH roztoku iontopárového činidla + 2,6 g (65 mmol) NaBH ₄	0,181/10	90,7	-	-	A ₅₁₅ , redukce za horka, žlutá barva

Tabulka 27 Údaje o provedení experimentu – druhá recyklace a redukce iontopárového činidla DDAC-MB9

Operace	Násada	A _x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	Poznámky
-	120 ml 4,2mM MB9	0,145/1000	-	195	-	-
Druhá recyklace iont. pár. činidla	MetOH roztok iontopárového činidla + 120 ml 4,2mM MB9	0,231/100	85,3	127	34,9	A ₅₁₆ měřena u vodné fáze po oddestilování MetOH
-	MetOH roztok iontopárového činidla	0,425/500	-	-	-	-
Redukce iont. pár. činidla	100 ml MetOH roztoku iontopárového činidla + 2 g (50 mmol) NaBH ₄	0,764	99,6	-	-	A ₅₁₅ , redukce za horka, žlutá barva

Tabulka 28 Údaje o provedení experimentu – třetí recyklace a redukce iontopárového činidla DDAC-MB9

Operace	Násada	A _x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	Poznámky
-	120 ml 4,2mM MB9	0,145/1000	-	195	-	-
Třetí recyklace iont. pár. činidla	MetOH roztok iontopárového činidla + 120 ml 4,2mM MB9	0,424/100	70,1	124	36,4	A ₅₁₆ měřena u vodné fáze po oddestilování MetOH
-	MetOH roztok iontopárového činidla	0,312/500	-	-	-	-
Redukce iont. pár. činidla	100 ml MetOH roztoku iontopárového činidla + 2 g (50 mmol) NaBH ₄	0,101	99,9	-	-	A ₅₁₅ , redukce za horka, žlutá barva

Tabulka 29 Údaje o provedení experimentu – čtvrtá recyklace a redukce iontopárového činidla DDAC-MB9

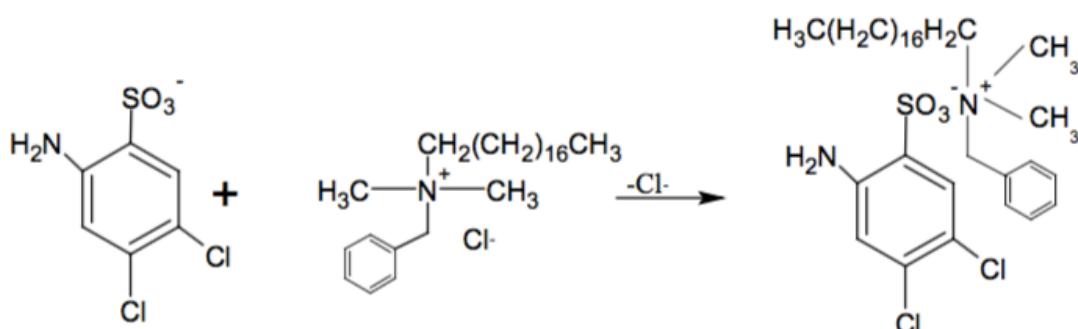
Operace	Násada	A _x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	Poznámky
-	120 ml 4,2mM MB9	0,145/1000	-	195	-	-
Čtvrtá recyklace iont. pár. činidla	MetOH roztok iontopárového činidla + 120 ml 4,2mM MB9	0,601/100	58,6	156	20	A ₅₁₆ měřena u vodné fáze po oddestilování MetOH

5.5 Aniontová výměna u R₄NX/DCA-6-SK s Mordant Blue 9

5.5.1 Aniontová výměna BDSAC/DCA-6-SK s MB9

K tomuto experimentu byl využit 1mM roztok DCA-6-SK a 1mM roztok MB9 (A₅₁₆ = 0,259 při 100-násobném zředění). Dále byl využit roztok benzyldimethylstearylamonium chloridu (0,5 mmol tj. 0,25 g BDSAC v 100 ml demi vody).

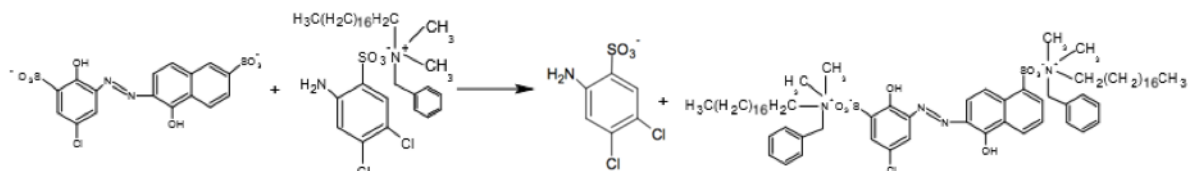
V 800ml kádince byl k 500 ml 1mM roztoku DCA-6-SK (AOX = 67,9 mg/l) za míchání přidán roztok obsahující 0,5 mmol benzyldimethylstearylamonium chloridu. Po přidavku ihned vznikala sraženina. Tato směs byla při 900 otáčkách na elektromagnetickém míchadle míchána po dobu 10 minut. Poté byla sraženina separována na fritě. U filtrátů byl stanoven parametr AOX (vzorek 2802BKIP1), který činil 1,62 mg/l. To odpovídá 97,6% odstranění DCA-6-SK. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 40.



Obrázek 40 Reakční schéma tvorby iontového páru DCA-6-SK–BDSAC

Separovaný iontový pár BDMSAC/DCA-6-SK byl následně z frity kvantitativně převeden (rozpuštěn) pomocí 100 ml methanolu do 500ml kulaté baňky. K rozpuštěnému iontovému páru bylo přidáno 250 ml 1mM MB9 (A₅₁₆ = 0,259 při 100-násobném zředění). Tato reakční směs byla míchána 2 hodiny. Poté byl veškerý methanol oddestilován na olejové

lázni (teplota lázně 120 °C, teplota na přestupníku 100 °C), reakční směs byla ochlazena a destilační zbytek byl zfiltrován na fritě. U filtrátu byla změřena absorbance při 100-násobném zředění, která činila $A_{516} = 0,110$. To odpovídá 57,5% odstranění barviva MB9.



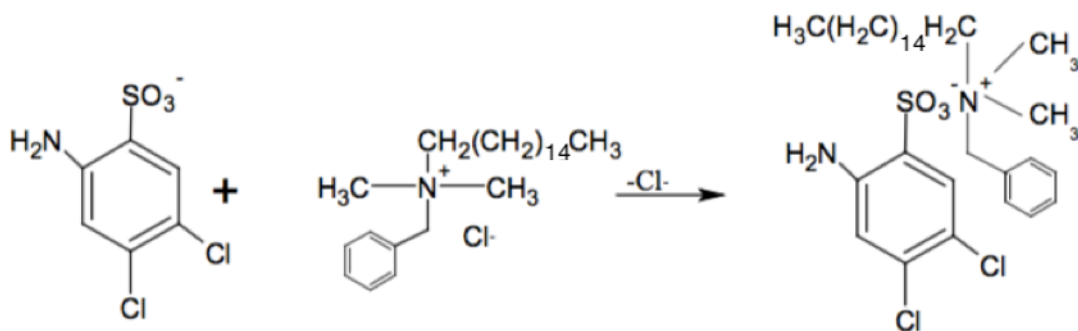
Obrázek 41 Reakční schéma aniontové výměny BDSAC/DCA s MB9

Separovaný iontový pár byl následně rozpuštěn v 100 ml methanolu, bylo k němu přidáno 250 ml 1mM MB9 ($A_{516} = 0,259$ při 100-násobném zředění). Tato reakční směs byla míchána přes noc. Poté byl veškerý methanol oddestilován na olejové lázni (teplota lázně 120 °C, teplota na přestupníku 100 °C), reakční směs byla ochlazena a destilační zbytek byl zfiltrován na fritě. U filtrátu byla změřena absorbance při 100-násobném zředění, která činila $A_{516} = 0,252$. To odpovídá 2,7% odstranění barviva MB9. Reakční schéma aniontové výměny BDSAC/DCA-6-SK s MB9 zobrazuje Obrázek 41.

5.5.2 Aniontová výměna BDHAC/DCA-6-SK s MB9

K tomuto experimentu byl využit 20mM roztok DCA-6-SK (0,242 g DCA-6-SK v 500 ml demi vody) a 4,2mM roztok MB9 ($A_{516} = 0,225$ při 1000-násobném zředění). Dále byl využit roztok benzyldimethylhexadecylamonium chloridu (12 mmol – 4,9 g BDHAC v 100 ml demi vody).

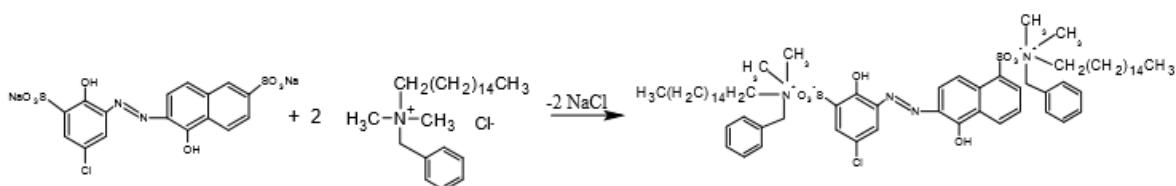
V 800ml v kádince bylo k 500 ml 20mM roztoku DCA-6-SK (AOX = 1358 mg/l) za míchání přidán roztok obsahující 11 mmol benzyldimethylhexadecylamonium chloridu. Po přidavku ihned vznikala sraženina. Tato směs byla při 900 otáčkách na elektromagnetickém míchadle míchána po dobu 10 minut. Poté byla sraženina separována na fritě. U filtrátů byl stanoven parametr AOX (vzorek 53BKIP), který činil 4,25 mg/l. To odpovídá 99,7% odstranění DCA-6-SK. Separovaný iontový pár byl vysušen na fritě prosáváním vzduchu a stáním v táhnuocí digestoři. Reakční schéma tvorby tohoto iontového páru zobrazuje Obrázek 42.



Obrázek 42 Reakční schéma tvorby iontového páru DCA-6-SK-BDHAC

Následně byl proveden srovnávací experiment účinnosti iontové výměny:

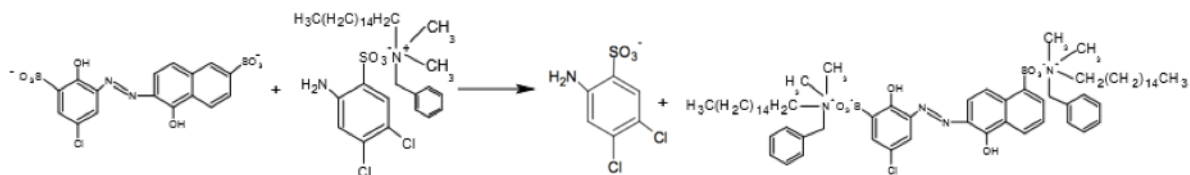
Do první 250ml kulaté baňky umístěné na elektromagnetickém míchadle bylo předloženo 0,49 g (1,2 mmol) benzyldimethylhexadecylammonium chloridu rozpuštěného v 50 ml methanolu a 20 ml 25mM MB9 naředěného 100 ml demi vody ($A_{516} = 0,225$ při 1000-násobném zředění). Tato reakční směs byla míchána přes noc, následně byl oddestilován veškerý methanol a po ochlazení byla směs zfiltrována přes malý skládaný filtr. Objem filtrátů byl doplněn demi vodou na 500 ml a byla změřena absorbance při 516 nm a při 100-násobném zředění, která činila $A_{516} = 0,557$. To odpovídá 75,2% účinnosti odstranění MB9. Iontový pár zachycený na filtru byl rozpuštěn v methanolu a převeden do lahvičky označené 73BK-BDHAC-MB9. Reakční schéma tvorby iontového páru BDHAC- MB9 zobrazuje Obrázek 43.



Obrázek 43 Reakční schéma tvorby iontového páru MB9-BDHAC

Do druhé 250ml kulaté baňky umístěné na elektromagnetickém míchadle bylo předloženo 0,95 g (1 mmol) iontového páru BDHAC-DCA-6-SK rozpuštěného v 50 ml methanolu a 20 ml 25mM MB9 naředěného 100 ml demi vody ($A_{516} = 0,225$ při 1000-násobném zředění). Tato reakční směs byla míchána přes noc, následně byl oddestilován veškerý methanol a po ochlazení byla směs zfiltrována přes malý skládaný filtr. Objem filtrátů byl doplněn demi vodou na 500 ml a byla změřena absorbance při 516 nm a při 100-násobném zředění, která činila $A_{516} = 0,760$. To odpovídá 66,2% účinnosti odstranění MB9.

Iontový pár zachycený na filtru byl rozpuštěn v methanolu a převeden do lahvičky označené 73BK-DCA-BDHAC-MB9. Reakční schéma aniontové výměny BDHAC/DCA-6-SK s MB9 zobrazuje Obrázek 44.



Obrázek 44 Reakční schéma aniontové výměny DCA-BDHAC s MB9

6 Sycení a testování sorbentů

6.1 Sycení a testování sorbentů s 3,4-dichloranilin-6-sulfonovou kyselinou

6.1.1 Sycení GAC s 3,4-dichloranilin-6-sulfonovou kyselinou v koloně a impregnace GAC tenzidy

Do litrové lahve bylo naváženo 50 g regenerovaného aktivního uhlí (GAC, 5.9.2013, Adsorpční kolony Synthesia) a přidán 1 litr 1mM roztoku DCA-6-SK (AOX = 67,9 mg/l). Tato reakční směs byla míchána 2 hodiny a 35 minut. Následně bylo kvantitativně sycené uhlí převedeno (pomocí filtrátů) na skleněnou laboratorní kolonu s fritou (rozměry kolony: průměr 4,5 cm, výška 13 cm, výška vrstvy GAC v koloně: 8 cm) a vodná fáze byla oddělena filtrací. Z vodných filtrátů bylo odebráno cca 50 ml (označení 1703BK_sorpce1) kvůli analýze obsahu AOX. AOX činilo 0,158 mg/l.

Následně bylo na GAC v koloně přidáno dalších 100 ml 1mM roztoku DCA-6-SK. Pod kolonu byl připraven odměrný válec jako předloha a pootevřením kohouty u kolony byl nechán roztok DCA-6-SK prokapat vrstvou uhlí. Při prokapávání byla zapisována rychlost průtoku, která je znázorněna v následující tabulce. Po protečení celého množství byl eluát promíchán a bylo u něj změřeno $CHSK_{Cr}$ a bylo v něm stanoveno AOX. Stejným způsobem bylo provedeno ještě dalších šest sycení (doba sycení cca za 25 minut 250 ml DCA-6-SK, viz. Tabulka 30).

Tabulka 30 Rychlost průtoku DCA-6-SK kolonou

Doba od otevření kohoutu [min]	Proteklý objem [ml]
5	70
7	90
10	98
13	100
25	250

Po sedmém sycení bylo do kolony přidáno 25 ml 0,1M roztoku cetyltrimethylamonium bromidu s 50mM roztokem Aliquatu a tento roztok byl ponechán v koloně 16 hodin. Poté byla kolona propláchnuta 75 ml demi vody. U získaného eluátu byl stanoven obsah kationaktivních tenzidů (kyvetový test), který činil 6,71 mg/l.

Poté byla provedena další sycení GAC v koloně pomocí 1mM DCA-6-SK (doba protečení vždy cca 250 ml za 25 minut. Dále byly k sycení GAC v koloně využity také filtráty 1312BK1. Z posledních 200ml eluátu byl odebrán vzorek na AOX, které činilo 3 500 mg/l. Před sycením AOX bylo 3653 mg/l. Také bylo stanoveno $CHSK_{Cr}$, které činilo 9688 mg/l. Před sycením $CHSK_{Cr}$ činilo 9964 mg/l. GAC v koloně bylo dále syceno s 1mM DCA-6-SK (doba protečení vždy cca 250 ml za 25 minut).

Do kolony bylo dále přidáno 25 ml 0,1M roztoku cetyltrimethylamonium bromidu s 50mM roztokem Aliquatu a tento roztok byl ponechán v koloně přes noc. Roztok tenzidů byl vypuštěn a bylo u něj změřeno $CHSK_{Cr}$, které činilo 3403 mg/l. Následně byla kolona propláchnuta 75 ml demi vody a bylo provedeno další sycení GAC v koloně pomocí 1mM DCA-6-SK (doba protečení vždy cca 250 ml za 25 minut).

Po protečení dalších několika litrů 1mM DCA-6-SK byla provedena impregnace se směsným roztokem 50% benzalkonium chloridu s Aliquatem 336 (označení 104BK, vzniklý smíšením 20,1 g Aliquatu 336 s 30,4 g 50% vodného roztoku benzalkonium chloridu). Poté bylo provedeno další sycení kolony 1mM roztokem DCA-6-SK.

Tabulka 31 shrnuje všechny výsledky AOX a $CHSK_{Cr}$ a množství použité DCA-6-SK k sycení.

Tabulka 31 Souhrn výsledků CHSKCr a AOX ze sycení GAC pomocí DCA-6-SK v koloně

Operace	Násada	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	RE _{CHSK} [%]	Obsah kationaktivních tenzidů [mg/l]
-	1mM DCA-6-SK	67,9	-	230	-	-
Sycení za míchání	1l 1mM DCA-6-SK + 50 g GAC	0,158	99,8	-	-	-
1. sycení v koloně	200 ml 1mM DCA-6-SK	-	-	81,3	64,7	-
2. sycení v koloně	200 ml 1mM DCA-6-SK	-	-	33	85,7	-
3. sycení v koloně	200 ml 1mM DCA-6-SK	-	-	20	91,3	-
4. sycení v koloně	400 ml 1mM DCA-6-SK	-	-	39	83	-
5. sycení v koloně	200 ml 1mM DCA-6-SK	-	-	171	25,7	-
6. sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	-	-	156	32,3	-
7. sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	0,0512	99,9	62	73	-
1. Impregnace	25 ml 0,1M cetyltrimethylamonium bromidu s 50mM Aliquatu 336	-	-	-	-	6,71
8. sycení v koloně	250 ml 1mM DCA-6-SK	4,59	93,2	62,5	72,8	-
9. sycení v koloně	200 ml 1mM DCA-6-SK	0,123	99,8	81,2	64,7	-
10. sycení v koloně	100 ml 1mM DCA-6-SK	0,0691	99,9	49,9	78,3	-
11. sycení v koloně	350 ml 1mM DCA-6-SK	0,0493	99,9	40,3	82,5	-
12. sycení v koloně	150 ml 1mM DCA-6-SK	0,2	99,7	11,4	95	-
13. sycení v koloně	250 ml 1mM DCA-6-SK	0,438	99,5	83,1	63,9	-
14. sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	0,829	98,7	92,5	59,8	-
15. sycení v koloně	250 ml 1mM DCA-6-SK	-	-	-	-	-
16. sycení v koloně	250 ml 1mM DCA-6-SK	-	-	-	-	-
17. sycení v koloně	1000 ml 1mM DCA-6-SK	8,46	87,5	-	-	-
18. sycení v koloně	1000 ml 1mM DCA-6-SK	5,1	92,4	-	-	-

Operace	Násada	AOX [mg/l]	RE_{AOX} [%]	CHSK_{Cr} [mg/l]	RE_{CHSK} [%]	Obsah kationaktivních tenzidů [mg/l]
19. sycení v koloně	1000 ml 1mM DCA-6-SK	3,2	99,7	-	-	-
20. sycení v koloně	1000 ml 1mM DCA-6-SK	7,76	88,6	-	-	-
21. sycení v koloně	1000 ml 1mM DCA-6-SK	-	-	-	-	-
22. sycení v koloně	1100 ml 1mM DCA-6-SK	-	-	-	-	-
23. sycení v koloně	1000 ml 1mM DCA-6-SK	-	-	-	-	-
24. sycení v koloně	250 ml 1mM DCA-6-SK	21,4	68,5	-	-	-
25. sycení v koloně	1000 ml 1mM DCA-6-SK	49,9	26,5	-	-	-
26. sycení v koloně	250 ml 1mM DCA-6-SK	64,1	5,6	-	-	-
28. sycení v koloně	500 ml filtrátů (označení 1312BK1, AOX = 3653 mg/l, CHSK _{Cr} = 9964 mg/l)	3500	4,2	9688	2,8	-
27. sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	61,8	8,9	257	-	-
2. Impregnace	25 ml 0,1M cetyltrimethylamonium bromidu s 50mM Aliquatu 336	-	-	-	-	-
Proplach vodou v koloně	75 ml demi vody	10,9	-	105	-	-
28. sycení v koloně	300 ml 1mM DCA-6-SK	19,1	71,9	-	-	-
29. sycení v koloně	300 ml 1mM DCA-6-SK	9,56	85,9	-	-	-
30. sycení v koloně	300 ml 1mM DCA-6-SK	27,1	60,1	-	-	-
31. sycení v koloně	300 ml 1mM DCA-6-SK	14,4	78,8	-	-	-
32. sycení v koloně	300 ml 1mM DCA-6-SK	23,6	65,2	-	-	-
33. sycení v koloně	250 ml 1mM DCA-6-SK	19,9	70,7	-	-	-
34. sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	23,6	65,2	-	-	1,32
35. sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	37	45,5	-	-	0,626
36. sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	35,9	47,1	-	-	0,543

Operace	Násada	AOX [mg/l]	RE_{AOX} [%]	CHSK_{Cr} [mg/l]	RE_{CHSK} [%]	Obsah kationaktivních tenzidů [mg/l]
37.sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	42,9	36,8	-	-	0,458
38. sycení v koloně	250 ml 1mM DCA-6-SK	34,8	48,7	-	-	-
39.sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	36,8	45,8	-	-	-
40.sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	44,5	36,5	-	-	-
41.sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	41,4	39	-	-	-
42.sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	41,2	39,3	125	45,7	-
Impregnace směsným roztokem Aliquatu 336 s BAC (označ.104BK)	3 g	-	-	-	-	-
Proplach vodou v koloně	100 ml demi vody	80,7	-	1120	-	54,2
43. sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	8,36	87,7	-	-	0,725
44.sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	26,1	61,5	-	-	-
45.sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	32	52,8	-	-	-
46.sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	30,3	55,4	-	-	-
47.sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	42	38	86	62,6	0,112
48.sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	53,3	21,5	-	-	-
49.sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	53,1	21,8	-	-	-
50.sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	57,3	15,6	-	-	-
51.sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	58,7	13,5	-	-	-
52.sycení v koloně	500 ml 1mM DCA-6-SK	58,8	13,4	186,8	18,7	0,075

6.1.2 Sycení GAC s DCA-6-SK za míchání

Do dvoulitrové lahve bylo naváženo 201,3 g granulovaného aktivního uhlí (GAC, Nové uhlí, 160.10B, 19.9.2017), následně byl přidán 1 litr demi vody a 3,6 g DCA-6-SK (přídavek č. 1) a tato směs byla míchána 3 dny. Následně byly uskutečněny další přídavky pevné DCA-6-SK (viz. Tabulka 32).

Tabulka 32 Průběh sycení GAC s DCA-6-SK za míchání

Přídavek č.	m _{DCA-6-SK} [g]	Přídavek po době [dny]
1	3,6	-
2	3,6	3
3	3,6	2
4	3,6	3
5	3,6	7
6	3,6	1
7	3,6	1
8	3,6	5
9	3,6	3
10	3,6	2
11	3,6	2
12	3,6	2

Posléze byla reakční směs zfiltrována přes fritu. Z filtrátů (označení 1312BK1) byl odebrán vzorek kvůli stanovení AOX, které činilo 3530 mg/l. U tohoto vzorku bylo také stanoveno CHSK_{Cr}, které činilo 9964 mg/l. Dále byly filtráty použity k experimentu uvedeného v předchozí kapitole 6.1.1 *Sycení GAC s DCA-6-SK v koloně*. Separované GAC bylo následně propláchnuto na fritě 600 ml demi vody a vysušeno v horkovzdušné peci. Posléze bylo převedeno do označené (1512BKGACsDCA) PE lahve pro potřeby dalších experimentů. Hmotnost nasyceného a vysušeného GAC (1512BKGACsDCA) činila 187,7 g.

6.1.3 Impregnace nasyceného GAC tenzidy

6.1.3.1 Experiment I

Impregnace

K 5 g nasyceného GAC s DCA-6-SK (označení 1512BKGAC) bylo přidáno v 250ml kulaté baňce umístěné na elektromagnetickém míchadle 10 ml směsného roztoku 75mM Arquadu s 50mM Aliquatem (8,37 g) a 90 ml demi vody. Tato směs byla míchána 38 minut.

Poté byla směs zfiltrována na fritě. U filtrátů byl změřen parametr $CHSK_{Cr}$, který činil 2128 mg/l.

Sorpce

K impregnovanému GAC směsným roztokem tenzidů pak bylo přidáno 250 ml 1mM roztoku DCA-6-SK (AOX = 67,9 mg/l). Tato směs byla míchána přes noc, poté byla zfiltrována na fritě a u filtrátů byl změřen parametr AOX (2702BK2), který činil 99,3 mg/l. Také byl stanoven parametr $CHSK_{Cr}$, který činil 404 mg/l. GAC na fritě bylo propláchnuto 500 ml demi vody a ponecháno na Petriho misce volně schnout na vzduchu (označení 2702BK GAC s DCA). Poté byla převedena do prachovnice se stejným označením.

6.1.3.2 Experiment II

Impregnace

K 50 g nasyceného GAC s DCA-6-SK (označení 1512BKGAC) bylo přidáno v 250ml Erlenmeyerově baňce umístěné na elektromagnetickém míchadle 50 ml směsného roztoku 75mM Arquadu s 50mM Aliquatem (označení 610TW) a 150 ml demi vody. Tato směs byla míchána přes noc. Poté byla směs zfiltrována na fritě. U filtrátů byl změřen parametr $CHSK_{Cr}$, který činil 5870 mg/l. Také bylo stanoveno AOX (273BK1D), které činilo 575 mg/l. Dále byl stanoven obsah kationaktivních tenzidů, který činil 22,3 mg/l.

Pro srovnání byly tyto souhrnné parametry stanoveny v směsném roztoku 75mM Arquadu s 50mM Aliquatem (označení 610TW) naředěném 3-násobným množstvím demi vody. $CHSK_{Cr}$ činilo 31,65 g/l, AOX (273BK0D) činilo 7,19 mg/l a obsah kationaktivních tenzidů byl 34,2 mg/l.

GAC na fritě bylo vysušeno v horkovzdušné sušárně do konstantní hmotnosti a následně bylo převedeno do prachovnice označené 2703BKimpr.GACnas.DCA.

6.1.4 Sorpce DCA-6-SK na biochar a na biochar za spolupůsobení tenzidů

K tomuto experimentu byl použit roztok 1mM DCA-6-SK (AOX = 67,9 mg/l), dále pak biochar pyrolýza při 400 °C, biochar pyrolýza při 500 °C a biochar NovoCarbo. Dále byl použit 2mM roztok hexadecyltrimethylamonium bromidu, směs tenzidů 50mM Arquad 2HT s 75mM Aliquatem 336 (610TW) a Rewoquat 18 WE.

Experimenty byly prováděny, tak že bylo na Starfish nástavec upevněno 5 kulatých baněk opatřených magnetickým míchadlem a do nich byly předloženy násady uvedené v tabulce č. 33. Tyto reakční směsi byly míchány při 400 otáčkách danou reakční dobu, následně byly dekantovány, zfiltrovány a u filtrátů byl stanoven parametr AOX a CHSK_{Cr} . K dekantací získaným sorbentům bylo předloženo 100 ml 1mM roztoku DCA-6-SK. Tyto směsi byly míchány dále při 400 otáčkách danou reakční dobu, následně byly dekantovány, zfiltrovány a u filtrátů byl stanoven opět parametr AOX a CHSK_{Cr} . AOX 1mM DCA-6-SK činí 67,9 mg/l a $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 230 \text{ mg/l}$.

Byla také testováno extrakce biocharu Pyreg 400 °C a Pyreg 500 °C v demi vodě. Do dvou 250ml kulatých baněk opatřených magnetickým míchadlem umístěných na elektromagnetickém míchadle bylo předloženo 1 g biocharu (Pyreg 400 °C, Pyreg 500 °C) a 100 ml demi vody. Tyto reakční směsi byly míchány při 400 otáčkách 205 minut a posléze byly zfiltrovány přes filtrační papír a byly odebrány vzorky pro analýzu AOX.

Tabulka 33 shrnuje provedení experimentu a všechny výsledky AOX a CHSK_{Cr} .

Tabulka 33 Souhrn výsledků ze sorpce DCA-6-SK na GAC a biochar

Exp. č.	Násada	Doba adsorpce	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	RE _{CHSK} [%]
-	1mM DCA-6-SK	-	67,9	-	230	-
1008BK2	100 ml 1mM DCA-6-SK + 0,5 g Biocharu Pyreg 400 °C	21 h	61,3	9,7	150	34,8
1408BKB2	Použitý Biochar z 1008BK2 + 100 ml 1mM DCA-6-SK	3 dny	62,1	8,5	73,2	68,2
1902BK1B	100 ml 1mM DCA-6-SK + 0,5 g Biocharu Pyreg 500 °C	21 h	59,6	12,2	167	27,4
1902BK2B	Použitý Biochar z 1902BK1B + 100 ml 1mM DCA-6-SK	2 dny	63,7	6,18	121	47,4
210BK2	1 g biocharu Pyreg 400 °C + 50 ml demi vody + 50 ml 1mM DCA-6-SK	205 min	27,4	19,4	-	-
210BK4	0,99 g biocharu Pyreg 500 °C + 50 ml demi vody + 50 ml 1mM DCA-6-SK	205 min	21,8	35,9	-	-
210BK5	0,99 g biocharu NovoCarbo + 50 ml demi vody + 50 ml 1mM DCA-6-SK	205 min	27,3	19,7	-	-
210BK1	1 g biocharu Pyreg 400 °C + 100 ml demi vody	205 min	0,216	-	-	-
210BK3	1,02 g biocharu Pyreg 500 °C + 100 ml demi vody	205 min	0,483	-	-	-
410BK2	1 g biocharu Pyreg 400 °C + 50 ml demi vody + 50 ml 1mM DCA-6-SK + 0,22 g Rewoquatu (0,35 mmol)	2 dny	0,191	99,4	-	-
410BK4	0,99 g biocharu Pyreg 500 °C + 50 ml demi vody + 50 ml 1mM DCA-6-SK + 0,38 g Rewoquatu (0,6 mmol)	2 dny	3,37	90,1	-	-
410BK5	0,99 g biocharu NovoCarbo + 50 ml demi vody + 50 ml 1mM DCA-6-SK + 0,24 g Rewoquatu (0,36 mmol)	2 dny	2,15	93,7	-	-

Exp. č.	Násada	Doba adsorpce	AOX [mg/l]	RE_{AOX} [%]	CHSK_{Cr} [mg/l]	RE_{CHSK} [%]
2010BK1	1 g biocharu Pyreg 400 °C + 0,4 ml směsi tenzidů 50mM Arquad 2HT s 75mM Aliquatem 336 (610TW) + 100 ml 1mM DCA-6-SK	2 dny	46,5	31,5	-	-
2010BK2	0,99 g biocharu Pyreg 500 °C + 0,4 ml směsi tenzidů 50mM Arquad 2HT s 75mM Aliquatem 336 (610TW) + 100 ml 1mM DCA-6-SK	2 dny	38,5	43,3	-	-
2010BK3	1 g biocharu NovoCarbo + 0,4 ml směsi tenzidů 50mM Arquad 2HT s 75mM Aliquatem 336 (610TW) + 100 ml 1mM DCA-6-SK	2 dny	39,9	41,2	-	-
2010BK4	1 g biocharu Pyreg 500 °C + 25 ml 2mM HTAB + 50 ml 1mM DCA-6-SK + 25 ml demi vody	2 dny	17,3	47,5	-	-
2010BK5	1,01 g biocharu NovoCarbo + 25 ml 2mM HTAB + 50 ml 1mM DCA-6-SK + 25 ml demi vody	2 dny	5,42	83,6	-	-
1303BK1D	1 g biocharu NovoCarbo + 1 ml směsi tenzidů 50mM Arquad 2HT s 75mM Aliquatem 336 (610TW) + 50 ml 1mM DCA-6-SK + 50 ml demi vody	21 hod	2,53	92,6	-	-
1303BK2D	1 g biocharu Pyreg 400 °C + 1 ml směsi tenzidů 50mM Arquad 2HT s 75mM Aliquatem 336 (610TW) + 50 ml 1mM DCA-6-SK + 50 ml demi vody	21 hod	0,275	99,2	-	-
1303BK3D	1 g biocharu Pyreg 500 °C + 1 ml směsi tenzidů 50mM Arquad 2HT s 75mM Aliquatem 336 (610TW) + 50 ml 1mM DCA-6-SK + 50 ml demi vody	21 hod	5	85,3	-	-

6.1.5 Sorpce DCA-6-SK na použité GAC za spolupůsobení tenzidů

K tomuto experimentu byl použit roztok 1mM DCA-6-SK, dále pak nasycené granulované aktivní uhlí (označení 1512BKGACsDCA), směs tenzidů 50mM Arquad 2HT s 75mM Aliquatem 336 (610TW), Aliquat 336 a 50% vodný roztok benzalkonium chloridu.

Experimenty byly prováděny, tak že bylo na Starfish nástavec upevněno 5 kulatých baněk opatřených magnetickým míchadlem a do nich bylo převedeno nasycené GAC s tenzidy naředěné demi vodou. Tyto reakční směsi byly míchány přes noc, poté byly odebrány 25ml vzorky, které byly zfiltrány přes skládaný filtr. U těchto filtrátů bylo stanoveno AOX, $CHSK_{Cr}$ a obsah kationaktivních tenzidů. K reakčním směsím v 250ml kulatých baňkách bylo následně přidáno 25 ml 1mM DCA-6-SK. Tyto reakční směsi byly míchány 7 dní a poté byly zfiltrány přes skládaný filtr a u filtrátů byl stanoven parametr AOX, $CHSK_{Cr}$ a obsah kationaktivních tenzidů. AOX 1mM DCA-6-SK činí 67,9 mg/l a $CHSK_{Cr} = 230$ mg/l.

Tabulka 34 shrnuje provedení experimentu a všechny výsledky AOX a $CHSK_{Cr}$ a obsah kationaktivních tenzidů.

Tabulka 34 Souhrn výsledků ze sorpce DCA-6-SK na použité GAC za spolupůsobení tenzidů

Exp. č.	Násada	Doba adsorpce	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	Obsah kationaktivních tenzidů [mg/l]
-	1mM DCA-6-SK	-	67,9	-	230	-
2603BKsorpce1	5 g nas. GAC (1512 GACsDCA) + 50 ml demi vody	21 hod	454	-	2220	-
2603BKsorpce11	Násada 2603BKsorpce1 po odebrání 25ml vzorku + 25 ml 1mM DCA-6-SK	2 dny	485	-	2388	-
2603BKsorpce2	5 g nas. GAC (1512 GACsDCA) + 5 ml 0,1M roztoku cetyltrimethylamonium bromidu s 50mM Aliquatem 336 + 45 ml demi vody	21 hod	17,8	-	1328	2,44
2603BKsorpce21	Násada 2603BKsorpce2 po odebrání 25ml vzorku + 25 ml 1mM DCA-6-SK	2 dny	21,1	37,8	1920	13,55
2603BKsorpce3	5 g nas. (1512 GACsDCA) + 0,84 g 50% roztoku benzalkonium chloridu (1 mmol) + 49 ml demi vody	21 hod	10,3	-	402	13,58
2603BKsorpce31	Násada 2603BKsorpce3 po odebrání 25ml vzorku + 25 ml 1mM DCA-6-SK	2 dny	29,2	14	386	16,25
2603BKsorpce4	5 g nas. (1512 GACsDCA) + 0,49 g Aliquatu 336 (1 mmol) + 50 ml demi vody	21 hod	15,1	-	274	4,5
2603BKsorpce41	Násada 2603BKsorpce4 po odebrání 25ml vzorku + 25 ml 1mM DCA-6-SK	2 dny	1,8	94,7	302	19,45
2603BKsorpce5	5 g nas. (1512 GACsDCA) + 0,51 g Aliquatu 336 (1 mmol) + 0,42 g 50% benzalkonium chloridu (0,5 mmol) + 50 ml demi vody	21 hod	12,1	-	282	21,48
2603BKsorpce51	Násada 2603BKsorpce5 po odebrání 25ml vzorku + 25 ml 1mM DCA-6-SK	2 dny	31,9	6	364	18,9

6.2 Sycení a testování sorbentů s barvivem Mordant Blue 9

6.2.1 Sycení GAC s MB9 za míchání

6.2.1.1 Experiment I

Do 1000ml označené lahve (sycení GAC s MB9) umístěné na elektromagnetickém míchadle opatřené tyčinkovým magnetickým míchadlem bylo předloženo 50 g GAC (Hydraffin CC8X30, DonauChem) a 1000 ml 5mM roztoku MB9 ($A_{516} = 0,336$ při 1000-násobném zředění). Tato reakční směs byla míchána přes noc. Následně byla zfiltrována přes fritu. U filtrátů byla změřena absorbance při vlnové délce 516 nm při 50-násobném zředění byla $A_{516} = 0,337$. To odpovídá 95% účinnosti odstranění barviva. GAC na fritě bylo propláchnuto 1750 ml demi vody a poté bylo vysušeno v horkovzdušné sušárně. Takto připravené GAC bylo následně převedeno do prachovnice (označení: GAC nas. MB9 – 1708BK). GAC pak bylo dále využito k dalším dvou sycením provedených stejným způsobem s 1mM roztokem MB9.

Tabulka 35 shrnuje průběh a výsledky sycení GAC s MB9 – experiment I.

Tabulka 35 Výsledky sycení GAC s MB9 – experiment I

Sycení č.	Násada	Doba adsorpce	A_{516} /zředění x-krát	DE [%]	Označení nasyceného GAC
1	50 g GAC + 1 l 5mM MB9 ($A_{516} = 0,336$ při 1000-násobném zředění)	21 hod	0,337/50	95	1708BK
2	11,56 g GAC 1708BK + 500 ml 1mM MB9 ($A_{516} = 0,633$ při 50-násobném zředění)	21 hod	0,459/50	27,5	1708BK1
3	8,43 g GAC 1708BK1 + 500 ml 1mM MB9 ($A_{516} = 0,259$ při 100-násobném zředění)	21 hod	0,453/50	12,5	1708BK2

6.2.1.2 Experiment II

Do 1000ml označené lahve (sycení GAC s MB9) umístěné na elektromagnetickém míchadle opatřené tyčinkovým magnetickým míchadlem bylo předloženo 50,2 g GAC (Hydraffin CC8X30, DonauChem) a 1000 ml 5mM roztoku MB9 ($A_{516} = 0,336$ při 1000-násobném zředění). Tato reakční směs byla míchána 2 dny a následně bylo odlito 880 ml reakční směsi, která byla zfiltrována. U filtrátů byla změřena absorbance při vlnové délce 516 nm byla $A_{516} = 0,573$. To odpovídá 99,8% účinnosti odstranění barviva. GAC pak bylo dále využito k dalším 5-ti sycením provedených stejným způsobem s 10mM a 1mM roztoky MB9.

Tabulka 36 shrnuje průběh a výsledky sycení GAC s MB9 – experiment II.

Tabulka 36 Výsledky sycení GAC s MB9 – experiment II

Sycení č.	Násada	Doba adsorpce	A ₅₁₆ /zředění x-krát	DE [%]	Označení GAC
1	1000 ml 5mM MB9 (A ₅₁₆ = 0,336 při 1000-násobném zředění) + 50 g GAC (Hydraffin CC8X30, DonauChem)	2 dny	0,573	99,8	-
2	GAC z sycení č. 1 + 470 ml 10mM MB9 (A ₅₁₆ = 0,634 při 1000-násobném zředění)	3 dny	0,059/50	99,6	2808BK
3	GAC 2808BK + 500 ml 1mM MB9 (A ₅₁₆ = 0,633 při 50-násobném zředění)	19 hod	0,938	97	-
4	GAC z sycení č. 3 + 500 ml 1mM MB9 (A ₅₁₆ = 0,633 při 50-násobném zředění)	21 hod	0,110/50	82,6	-
5	GAC z sycení č. 4 + 500 ml 1mM MB9 (A ₅₁₆ = 0,633 při 50-násobném zředění)	21 hod	0,154/50	75,7	2808BK2
6	GAC 2808BK2 + 500 ml 1mM MB9 (A ₅₁₆ = 0,259 při 100-násobném zředění)	21 hod	0,224/100	13,5	2808BK3

6.2.2 Impregnace nasyceného GAC tenzidy

K tomuto experimentu byl použit 1mM roztok MB9 (A₅₁₆ = 0,259 při 100-násobném zředění) a 0,8mM roztok MB9 (A₅₁₆ = 0,459 při 50-násobném zředění). K impregnaci byl použit 125mM směsný roztok obsahující 75mM Arquad s 50mM Aliquatem. Impregnováno bylo GAC nasycení s MB9, označení 1708BK2.

Impregnace bylo prováděna tak, že bylo k 5 g GAC v 250ml kulaté baňce umístěné na elektromagnetickém míchadle k němu přidáno 10 ml směsného roztoku 75mM Arquadu s 50mM Aliquatem (9,32 g) a 90 ml demi vody. Tato směs byla míchána 2 hodiny. Poté byla směs zfiltrována na fritě. U filtrátů byl změřen parametr AOX a CHSK_{Cr}. Absorbance nemohla být z důvodu zákalu změřena. Reakční směsi však neměly viditelné zbarvení.

Poté byla provedena sorpce: K impregnovanému GAC směsným roztokem tenzidů pak bylo přidáno 250 ml 1mM roztoku MB9 (A₅₁₆ = 0,259 při 100-násobném zředění). Tato směs byla míchána přes noc, poté byla zfiltrována na fritě a u filtrátů byla změřena absorbance při vlnové délce 516 nm při vhodném zředění. GAC na fritě bylo propláchnuto 500 ml demi vody a ponecháno na Petriho misce volně schnout na vzduchu a poté bylo použito k další impregnaci a sorpci provedené stejným způsobem.

Tabulka 37 shrnuje průběh a výsledky impregnaci nasyceného GAC s tenzidy.

Tabulka 37 Výsledky impregnace GAC nasycené MB9 tenzidy

Impregnace č., sorpce č./	Násada	AOX [mg/l]	A ₅₁₆ /zředění x-krát	DE [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]
Impregnace 1	5 g GAC (1708BK2) + 10 ml roztoku 75mM Arquadu s 50mM Aliquatem (610TW)	0,963	-	-	2344
Sorpce 1	GAC + 250 ml 1mM MB9 (A ₅₁₆ = 0,259 při 100-násobném zředění)	-	0,199/100	23	663
Impregnace 2	GAC + 10 ml roztoku 75mM Arquadu s 50mM Aliquatem (610TW)	1,54	-	-	2382
Sorpce 2	GAC + 250 ml 1mM MB9 (A ₅₁₆ = 0,259 při 100-násobném zředění)	-	0,207/100	9,8	754

6.2.3 Sorpce MB9 nasyceným GAC za spolupůsobení tenzidů

K experimentům byl použit 1mM (A₅₁₆ = 0,633 při 50-násobném zředění) a 0,5 mM (A₅₁₆ = 0,301 při 50-násobném zředění) roztok Mordant Blue 9. K sorpci bylo použito nasycené GAC s MB9 (označení: 1908B, GAC nas. MB9). K sorpci bylo dále použito nasycené GAC s MB9 (označení: GAC nas. MB9 – 1708BK) a nasycené (GAC s MB9 (označení: GAC nas. MB9 – 2808BK3). Také bylo testováno regenerované GAC (označení: aktivní uhlí regenerované, granulované (5.9.2013), Adsorpční kolony Synthesia).

Dále byly testovány tyto tenzidy: Aliquat 336, Rewoquat 18 WE, Arquad 2HT a směsný roztok obsahující 75mM Arquadu s 50mM Aliquatem 336 (označení 610TW).

Experimenty číslo 1A–7A byly prováděny tak, že do 250ml kulatých baněk umístěných na elektromagnetickém míchadle opatřených magnetickým míchadel byly předloženy násady uvedené níže v tabulce. Tyto reakční směsi pak byly míchány při 400 otáčkách po dobu 60-ti minut. Poté byly odebrány 10ml vzorky, které byly přefiltrovány a účinnost odstranění barviva byla hodnocena na základě změření absorbance při 516 nm a při vhodném ředění vzorku. Zbytky reakčních směsí v 250ml kulatých baňkách byly dál míchány přes noc. Poté byly směsi zfiltrány a odstranění barviva bylo hodnoceno na základě změření absorbance při 516 nm a při vhodném ředění vzorku. Také bylo změřeno CHSK_{Cr}. U 1mM MB9 bylo změřeno CHSK_{Cr} = 719 mg/l.

Experimenty 8A-17A byly prováděny stejně jako výše popsané experimenty, s tím rozdílem, že po 60 minutách nebyl odebírán vzorek a reakční směsi byly míchány přes noc.

Experimenty číslo 18A–20A byly prováděny tak, že do 250ml kulatých baněk umístěných na elektromagnetickém míchadel potřených magnetickým míchadel byly

předloženy násady uvedené níže v tabulce. Tyto reakční směsi pak byly míchána při 400 otáčkách přes noc a poté byly zfiltrvány přes frity. Odstranění barviva byla hodnocena na základě změření absorbance při 516 nm a při vhodném ředění vzorku. Biochar na fritách byl s pomocí 50 ml demi vody převeden do stejných 250ml baněk obsahující Rewoquat 18 WE. Tyto reakční směsi byly opět míhány přes noc a poté zfiltrvány. Odstranění barviva byla hodnocena na základě změření absorbance při 516 nm a při vhodném ředění vzorku.

Při využití Aliquatu 336 nebo jeho směsných roztoků byla na stěnách reakční baňky viditelná vyloučená dehtovitá hmota fialové barvy.

Tabulka 38 a tabulka 39 shrnují průběh a výsledky těchto experimentů.

Tabulka 38 Souhrn výsledků ze sorpce MB9 na nasycené GAC s tenzidy

Exp. č.	Násada	Doba adsorpce 60 minut				Doba adsorpce 21 hodin			
		A ₅₁₆ /ředění x-krát	DE [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	RE _{CHSK} [%]	A ₅₁₆ /ředění x-krát	DE [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	RE _{CHSK} [%]
-	1mM MB9	0,633/50	-	719	-	-	-	-	-
1A	120 ml 1mM MB9 + 2,01 g reg. GAC, Adsorpční kolony Synthesia	0,602/50	4,9	592	17,7	0,858	97,3	552	23,2
2A	120 ml 1mM MB9 + 2 g nas. GAC (ozn.:1908BK)	0,554/50	12,5	750	-	0,146/100	60,2	185	74,2
3A	120 ml 1mM MB9 + 2,01 g nas. GAC (ozn.:1908BK) + 0,21 g Aliquatu (0,5 mmol)	0,434/50	31,4	2335	-	0,094	99,7	199	72,3
4A	100 ml 1mM MB9 + 4 g nas. GAC (ozn.:1708BK)	0,095/100	69,9	-	-	0,998	96,8	599	16,7
5A	100 ml 1mM MB9 + 4 g nas. GAC (ozn.:1708BK) + 0,23 g Aliquatu 336 (0,5 mmol)	0,331	98,9	-	-	0,046	99,9	283	60,4
6A	100 ml 1mM MB9 + 4 g nas. GAC (ozn.:1708BK) + 0,25 g Rewoquatu WE 18 (0,4 mmol)	0,044/100	86	-	-	0,348	98,9	515	28,4
7A	100 ml 1mM MB9 + 4 g nas. GAC (ozn.:1708BK)	0,216/50	65,9	-	-	0,145/10	95,4	185	74,3
8A	100 ml 1mM MB9 + 2 g nas. GAC (ozn.:2808BK3) + 0,23 Aliquatu 336	-	-	-	-	0,045	99,9	-	-

Exp. č.	Násada	Doba adsorpce 60 minut				Doba adsorpce 21 hodin			
		A ₅₁₆ /ředění x-krát	DE [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	RE _{CHSK} [%]	A ₅₁₆ /ředění x-krát	DE [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	RE _{CHSK} [%]
9A	100 ml 1mM MB9 + 2 g nas. GAC (ozn.:2808BK3) + 4,86 g roztoku 75mM Arquadu s 50mM Aliquatem (610TW)	-	-	-	-	0,045	99,9	-	-
10A	100 ml 1mM MB9 + 2 g nas. GAC (ozn.:2808BK3) + 0,2 g Arquadu (0,34 mmol)	-	-	-	-	0,117/100	63	-	-
11A	100 ml 1mM MB9 + 2 g nas. GAC (ozn.:2808BK3) + 0,33 Rewoquatu (0,5 mmol)	-	-	-	-	0,911	97	-	-
12A	100 ml 1mM MB9 + 2 g nas. GAC (ozn.:2808BK3)	-	-	-	-	0,174/100	45	-	-
13A	100 ml 1mM MB9 + 2 g nas. GAC (ozn.:2808BK3)	-	-	-	-	0,167/100	47,2	370	48,5
14A	100 ml 1mM MB9 + 2 g nas. GAC (ozn.:2808BK3) + 0,19 g (0,332 mmol) Arquadu	-	-	-	-	0,427	98,7	301	58,1
15A	100 ml 1mM MB9 + 2 g nas. GAC (ozn.:2808BK3) + 0,30 g (0,332 mmol) Rewoquatu	-	-	-	-	0,567	98,2	634	11,8
16A	100 ml 1mM MB9 + 2 g nas. GAC (ozn.:2808BK3) + 0,16 g (0,332 mmol) Aliquatu 336	-	-	-	-	0,052	99,8	522	27,4
17A	100 ml 1mM MB9 + 2 g nas. GAC (ozn.:2808BK3) + 2,5 ml roztok 75mM Arquadu s 50mM Aliquatem (610TW)	-	-	-	-	0,08	99,7	185	74,3

Tabulka 39 Souhrn výsledků ze sorpce MB9 na nasycené GAC s Rewoquatem 18WE

Exp.č	Násada 1	Doba adsorpce	A ₅₁₆ /ředění	DE [%]	Násada 2	Doba adsorpce	A ₅₁₆ /ředění x-krát	DE [%]
-	0,5mM MB9	-	0,301/50	-	-	-	-	-
18A	100 ml 0,5mM MB9 + 1 g GAC 1708BK2	21 hod	0,258/50	14,3	GAC (1708BK2) + 100 ml 0,5mM MB9 + 0,29 g Rewoquatu (0,5 mmol)	21 hod	0,133	99,1
19A	100 ml 0,5mM MB9 + 0,99 g nas. GAC (ozn.:1708BK2) + 0,21 g Rewoquatu (0,3 mmol)	21 hod	0,223/50	98,5	GAC (1708BK2) + 100 ml 0,5mM MB9 + 0,25 g Rewoquatu (0,5 mmol)	21 hod	0,091	99,4
20A	100 ml 0,5mM MB9 + 2,03 g nas. GAC (ozn.: 1708BK2)	21 hod	0,68	95,5	GAC (1708BK2) + 100 ml 0,5mM MB9 + 0,35 g Rewoquatu (0,55 mmol)	21 hod	0,12/10	92,02

6.2.4 Sorpce MB9 nasyceným GAC s roztoky Rewoquatu WE 18

K experimentům byl použit 1mM roztok Mordant Blue 9 ($A_{516} = 0,633$ při 50-násobném zředění), GAC nasycené roztokem MB9 (označení 2808BK). Byly připraveny tyto roztoky Rewoquatu WE 18: 20 ml glycerolu s 10,31 g Rewoquatu WE 18; 20 ml diethylenglykolu s 9,95 g Rewoquatu WE 18; 25 ml glycerolformalu s 10,15 g Rewoquatu WE 18; 25 ml glycerolformalu s 10,15 g Rewoquatu WE 18.

Experimenty byly prováděny tak, že do 250ml kulatých baněk umístěných na elektromagnetickém míchadle opatřených magnetickým míchadel byly předloženy násady uvedené níže v tabulce. Tyto reakční směsi pak byly míchána při 400 otáčkách po dobu 85-ti minut. Poté byly odebrány 10ml vzorky, které byly přefiltrovány a účinnost odstranění barviva byla hodnocena na základě změření absorbance při 516 nm a při vhodném ředění vzorku. Zbytky reakčních směsí v 250ml kulatých baňkách byly dál míchány přes noc. Poté byly směsi zfiltrány a odstranění barviva bylo hodnoceno na základě změření absorbance při 516 nm a při vhodném ředění vzorku.

Tabulka 40 shrnuje průběh a výsledky těchto experimentů.

Tabulka 40 Souhrn výsledků ze sorpce MB9 na nasycené GAC s roztoky Rewoquatu

Exp. č.	Násada	Doba adsorpce 85 min		Doba adsorpce 21 hod	
		A_{516} / ředění x-krát	DE [%]	A_{516} / ředění x-krát	DE [%]
-	1mM MB9	0,633/50	-	-	-
1B	100 ml 1mM MB9 + 4 g nas. GAC (ozn.:2808BK)	0,271/50	57,2	0,135/50	78,7
2B	100 ml 1mM MB9 + 4 g nas. GAC (ozn.:2808BK) + 1,32 g roztoku Rewoquatu v glycerolu	0,133/50	78,9	0,277	99,3
3B	100 ml 1mM MB9 + 4 g nas. GAC (ozn.:2808BK) + 1,03 g roztoku Rewoquatu v diethylenglykolu	0,081/50	87,2	0,059/10	98,1
4B	100 ml 1mM MB9 + 4 g nas. GAC (ozn.:2808BK) + 1,13 g roztoku Rewoquatu v glycerolformalu	0,07/50	87,9	0,072/10	97,7

6.2.5 Sorpce Mordant Blue 9 na biochar za spolupůsobení kationaktivních tenzidů

K experimentům byl použit 0,5mM roztok Mordant Blue 9 ($A_{516} = 0,301$ při 50-násobném zředění). Jako sorbenty byl použit biochar Pyreg 400 °C, biochar Pyreg 500 °C a biochar NovoCarbo. Dále byl použit Aliquat 336, Arquad 2HT, Rewoquat 18WE, 10mM roztok benzyldimethylamonium chloridu a 10mM roztok cetyltrimethylamonium bromidu.

Experimenty 1D-7D byly prováděny tak, že do 250ml kulatých baněk umístěných na elektromagnetickém míchadle opatřených magnetickým míchadel byly předloženy násady (viz. násada 1) uvedené níže v tabulce. Tyto reakční směsi pak byly míchána při 400 otáčkách přes noc. Tyto reakční směsi byly následně zfiltrovány přes frity. Účinnost odstranění barviva byla hodnocena na základě změření absorbance při 516 nm a při vhodném ředění vzorku. Biochar na fritách byl s pomocí 50 ml demi vody převeden zpět do reakčních baněk s násadou Rewoquatu WE 18. Tyto reakční směsi (viz. násada 2) v 250ml kulatých baňkách byly dál míchány přes noc. Poté byly směsi zfiltrovány a odstranění barviva byla hodnocena na základě změření absorbance při 516 nm a při vhodném ředění vzorku. Pouze v experimentu číslo 8D bylo testováno využití biocharu NovoCarbo k sorpci 1mM MB9 ($A_{516} = 0,259$ při 100-násobném zředění) bez dalšího přídatku Rewoquatu 18 WE.

Experimenty 1E-11E byly prováděny tak, že do 250ml kulatých baněk umístěných na elektromagnetickém míchadle opatřených magnetickým míchadel byly předloženy násady uvedené níže v tabulce. Tyto reakční směsi pak byly míchány při 400 otáčkách přes noc. Tyto reakční směsi byly následně zfiltrovány přes skládaný filtr. Účinnost odstranění barviva byla hodnocena na základě změření absorbance při 516 nm a při vhodném ředění vzorku. Absorbance 0,25mM roztoku MB9 při 100-násobném zředění byla $A_{516} = 0,095$.

Při využití Aliquatu 336 nebo jeho směsných roztoků byla na stěnách reakční baňky viditelná vyloučená dehtovitá hmota fialové barvy.

Tabulka 41 shrnuje průběh a výsledky těchto experimentů.

Tabulka 41 Souhrn výsledků ze sorpce MB9 na biocharu a biochar impregnovaný kationaktivními tenzidy

Exp.č	Násada 1	A _{516nm} /ředění x-krát	DE [%]	Násada 2	A _{516nm} /ředění x-krát	DE [%]
-	0,25mM MB9	0,095/100	-	-	-	-
-	0,5mM MB9	0,301/50	-	-	-	-
-	1 mM MB9	0,259/100	-	-	-	-
1D	100 ml 0,5mM MB9 + 1,01 g Biochar Pyreg 400 °C	0,229/50	23,9	Biochar Pyreg 400 °C + 100 ml 0,5mM MB9 + 0,18 g Rewoquatu (0,3 mmol)	0,088	99,4
2D	100 ml 0,5mM MB9 + 1 g Biochar Pyreg 500 °C	0,269/50	43,9	Biochar Pyreg 500 °C + 100 ml 0,5mM MB9 + 0,41 g Rewoquatu (0,6 mmol)	0,079/50	73,8
3D	100 ml 0,5mM MB9 + 1,03 g Biochar NovoCarbo	0,216/50	28,2	Biochar NovoCarbo + 100 ml 0,5mM MB9 + 0,33 g Rewoquatu (0,5 mmol)	0,683	95,8
4D	100 ml 0,5mM MB9 + 2,01 g Biochar Pyreg 400°C	0,713	95,3	Biochar Pyreg 400 °C + 100 ml 0,5mM MB9 + 0,32 g Rewoquatu (0,5 mmol)	0,343	97,7
5D	100 ml 0,5mM MB9 + 2,01 g Biochar Pyreg 500°C	0,348	97,7	Biochar Pyreg 500 °C + 100 ml 0,5mM MB9 + 0,22 g Rewoquatu (0,3 mmol)	0,423	97,2
6D	100 ml 0,5mM MB9 + 2 g Biochar NovoCarbo	0,11/10	92,7	Biochar NovoCarbo + 100 ml 0,5mM MB9 + 0,46 g Rewoquatu (0,7 mmol)	0,308	98
7D	100 ml 0,5mM MB9 + 2,04 g Biochar Pyreg 500°C	0,617	95,9	Biochar Pyreg 500 °C + 100 ml 0,5mM MB9 + 0,17 g Rewoquatu (0,3 mmol)	0,077	99,5
8D	120 ml 1mM MB9 (A ₅₁₆ = 0,259 při 100-násobném zředění) + 2 g biocharu NovoCarbo	0,131/50	74,7	-	-	-
1E	1 g biocharu NovoCarbo + 100 ml 0,5mM MB9 + 100 ml demi vody	0,084/100	11,6	-	-	-
2E	1 g biocharu NovoCarbo + 100 ml 0,5mM MB9 + 100 ml demi vody + 0,28 g Rewoquatu (0,17 mmol)	0,121	98,7	-	-	-

Exp.č	Násada 1	A _{516nm} /ředění x-krát	DE [%]	Násada 2	A _{516nm} /ředění x-krát	DE [%]
3E	1 g biocharu NovoCarbo + 100 ml 0,5mM MB9 + 100 ml demi vody + 0,1 g Arquadu (0,14 mmol)	0,493	94,8	-	-	-
4E	1 g biocharu NovoCarbo + 100 ml 0,5mM MB9 + 100 ml demi vody + 0,09 g Aliquatu (0,1 mmol)	0,095	99	-	-	-
5E	1 g biocharu NovoCarbo + 100 ml 0,5mM MB9 + 100 ml demi vody + 10 ml 10mM benzyltrimethylstearylamonium chloridu	0,063/100	33,7	-	-	-
6E	1 g biocharu NovoCarbo + 100 ml 0,5mM MB9 + 100 ml demi vody + 10 ml 10mM cetyltrimethylamonium bromidu	0,081	99,2	-	-	-
7E	1 g biocharu NovoCarbo + 100 ml 0,5mM MB9 + 100 ml demi vody + 0,5 ml 0,2M benzalkonium chlorid	0,074/100	22,1	-	-	-
8E	1 g biocharu NovoCarbo + 100 ml 0,5mM MB9 + 100 ml demi vody + 0,7 ml směs. tenzidu cetylMe3NBr s Aliquatem	0,029/100	68,4	-	-	-
9E	1 g biocharu NovoCarbo + 100 ml 0,5mM MB9 + 100 ml demi vody + 0,8 ml roztoku 75mM Arquadu s 50mM Aliquatem (610TW)	0,087/100	8,4	-	-	-
10E	1 g biocharu NovoCarbo + 100 ml 0,5mM MB9 + 100 ml demi vody + 10 ml 0,01M poly(allyl2Me2NCl)	0,981	89,7	-	-	-
11E	1 g biocharu NovoCarbo + 100 ml 0,5mM MB9 + 100 ml demi vody + 0,06 g Aliquatu + 0,25 ml 0,2M Benzalkonium chloridu	0,041	99,6	-	-	-

6.3 Sycení a testování sorbentů s léčivem Diklofenak

6.3.1 Sycení GAC s Diklofenakem

Experiment I

Do 250ml kulaté baňky umístěné na elektromagnetickém míchadle bylo předloženo 10 g GAC Hydrffin CC a 500 ml 25mM roztoku Diklofenaku (DCF). Tato reakční směs byla míchána přes noc. Následně byla zfiltrována přes fritu, GAC bylo propláchnuto 300 ml demi vody a spojené filtráty byly doplněny na objem 500 ml demi vodou a promíchány. V těchto filtrátech byla voltametricky stanovena koncentrace Diklofenaku 1,4 mM, což odpovídá 86% účinnosti odstranění. Také byl stanoven parametr AOX, který činil 67,9 mg/l, což odpovídá 91,4% účinnosti odstranění (AOX 25mM roztoku Diklofenaku AOX = 1975 mg/l). GAC na fritě bylo vysušeno v horkovzdušné sušárně, převedeno do prachovnice a označeno 63BK, GAC nas. DCF. Stejný způsobem bylo s GAC (označení 63BK) sycení zopakováno. Tabulka 42 shrnuje provedení experimentu a všechny výsledky.

Tabulka 42 Sycení GAC Diklofenakem – experiment I

Sycení č.	Násada	c Diklofenaku [mmol/l]	RE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	Označení GAC syceného DCF
-	25mM Diklofenak	25	-	1975	-	-
1	500 ml 25mM DCF + 10 g GAC Hydrffin CC	1,4	86	67,9	91,4	63BK
2	200 ml 25mM DCF + 10 g GAC 63BK	9,8	2	54,8	93	63BK1

Experiment II

Do 1000ml kádinky umístěné na elektromagnetickém míchadle bylo předloženo 25 g GAC Hydrffin CC a 500 ml 25mM roztoku Diklofenaku. Tato reakční směs byla míchána přes noc. Následně byla zfiltrována přes fritu a těchto filtrátech byla voltametricky stanovena koncentrace Diklofenaku 0,87mM, což odpovídá 96,6% účinnosti odstranění. Také byl stanoven parametr AOX, který činil 84,6 mg/l, což odpovídá 95,7% účinnosti odstranění (AOX 25mM roztoku Diklofenaku AOX = 1975 mg/l). Dále byl stanoven parametr CHSK_{Cr}, který činil mg/l. GAC na fritě bylo vysušeno v horkovzdušné sušárně do konstantní hmotnosti (m = 26,34 g), převedeno do prachovnice a označeno 114BK1, GAC nas. DCF. K filtrátům bylo přidáno 25 g GAC Hydrffin, 4 g Diklofenaku a byly doplněny demi vodou na objem 500 ml. Tato reakční směs byla míchána přes noc, zfiltrována a byly v ní stanoveny stejné

parametry a koncentrace Diklofenaku jako při sycení číslo jedna. GAC na fritě bylo vysušeno v horkovzdušné sušárně do konstantní hmotnosti ($m = 27,02$ g), převedeno do prachovnice a označeno 114BK2, GAC nas. DCF. Tabulka 43 shrnuje provedení experimentu a všechny výsledky.

Tabulka 43 Sycení GAC Diklofenakem – experiment II

Sycení č.	Násada	c Diklofenaku [mmol/l]	RE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	RE _{CHSK} [%]
-	25mM Diklofenak	25	-	1975	-	9318	-
1 (1104BKDikl)	500 ml 25mM Diklofenaku + 25 g GAC Hydraffin CC	0,87	96,5	84,6	95,7	5603	40
2 (1104BK6Dikl)	25 g GAC Hydraffin + filtráty z 1.sycení + 4 g Diklofenaku	11,4	54,4	1120	43,3	-	-

6.3.2 Sorpce Diklofenaku na nasycené GAC za spolupůsobení kationaktivních tenzidů

K tomuto experimentu byl použit 25mM roztok Diklofenaku, připravený rozpuštěním 3,96 g Diklofenaku v 500 ml demi vody. Bylo testováno použití Aliquatu 336, 50% vodného roztoku benzalkonium chloridu, směsný roztok benzalkonium chloridu s Aliquatem (104BK), vzniklého smíšením 20,1 g Aliquatu 336 s 30,4 g 50% vodného roztoku benzalkonium chloridu. Dále pak byl testován směsný roztok 75mM Arquatu 2HT s 50mM Aliquatem 336 (610TW), Luviquat FC 370 a 10mM poly(diallyldimethylamoniumchlorid). K experimentům bylo využito GAC (Hydraffin CC) a nasycené GAC s Diklofenakem (63BK a 114BK1).

Experimenty byly prováděny tak, že bylo do 250ml kulatých baněk umístěných na elektromagnetickém míchadle převedeno 100 ml Diklofenaku a přesně odměřené množství kationaktivních tenzidů (popř. jejich směsi) a GAC. Po době míchání reakční směsi 21 hodin byly reakční směsi zfiltrány a byla u nich voltametriky stanovena koncentrace Diklofenaku, parametr AOX (AOX 25mM roztoku Diklofenaku AOX = 1975 mg/l) a CHSK_{Cr} (25mM roztok Diklofenaku CHSK_{Cr} = 9318 mg/l) a obsah kationaktivních tenzidů. GAC z experimentů 104BK1, 104BK4, 114BK1 a 114BK2 bylo vysušeno na fritě do konstantní hmotnosti a ponecháno v prachovnici se stejným označením jako jsou čísla jejich experimentů. Tabulka 44 shrnuje provedení experimentu a všechny výsledky.

Tabulka 44 Sorpce Diklofenaku na GAC za spolupůsobení tenzidů

Exp.č	Násada	$C_{\text{Diklofenaku}}$ [mmol/l]	RE [%]	AOX [mg/l]	RE_{AOX} [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	Obsah kationaktivních tenzidů [mg/l]
-	25mM Diklofenak	25	-	1975	-	9318	-
1D	5 g GAC (63BK1) + (1 mmol) 0,85 g 50% benzalkonium chloridu + (1mmol) 0,42 g Aliquatu 336 + 100 ml 25mM Diklofenaku	1	90	201	89,9	2320	227
2D	5,11 GAC (ze sorpce č. 1D) + (1 mmol) 0,86 g 50% benzalkonium chloridu + (1mmol) 0,41 g Aliquatu 336 + 100 ml 25mM Diklofenaku	0,58	94,2	197	90	3201	153,5
3D	6,99 g GAC (ze sorpce č. 2D) + 6,99 g GAC 63BK1 + (1 mmol) 0,86 g 50% benzalkonium chloridu + (1mmol) 0,41 g Aliquatu 336 + 100 ml 25mM Diklofenaku	0,8	92	236	88	401	192,3
104BK1	1 g impregnačního roztoku 104BK (Aliquat 336 s BAC) + 3 g nas. GAC (63BK1) + 100 ml 25mM Diklofenaku + 100 ml demi vody	0,79	93,7	666	66,3	2250	159
104BK2	1 g impregnačního roztoku 104BK (Aliquat 336 s BAC) + 2 g GAC (Hydraffin CC) + 100 ml 25mM Diklofenaku + 100 ml demi vody	0,98	92,2	632	68	1720	37,5
104BK3	20 ml roztoku 75mM Aliquatu s 50mM Arquadem (610TW) + 3 g nas. GAC (63BK1) + 100 ml 25mM Diklofenaku + 80 ml demi vody	0,57	95,44	484	75,5	1350	60,8
104BK4	20 ml roztoku 75mM Aliquatu s 50mM Arquadem (610TW) + 2 g GAC (Hydraffin CC) + 100 ml 25mM Diklofenaku + 80 ml demi vody	0,64	94,9	451	77,2	1800	49,8
104BK5	2 g GAC (Hydraffin CC) + 100 ml 25mM Diklofenaku + 100 ml demi vody	0,67	94,6	454	77	191	-

Exp.č	Násada	C _{Diklofenaku} [mmol/l]	RE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	Obsah kationaktivních tenzidů [mg/l]
124BK1	1 g impregnačního roztoku 104BK (Aliquat 336 s BAC) + g GAC z 104BK1+ 100 ml 25mM Diklofenaku + 100 ml demi vody	0,81	93,5	574	70,9	51200	172
124BK2	20 ml roztoku 75mM Aliquatu s 50mM Arquadem (610TW) + GAC z 104BK3 + 100 ml 25mM Diklofenaku	0,55	95,6	645	67,3	19900	148
124BK6	2 ml Luviqat FC 370 + 100 ml Diklofenaku + 98 ml demi vody + 3 g nas. GAC (114BK1)	0,8	93,6	440	77,7	225	75
124BK5	2 ml 10mM poly(diallyldimethylamonium chlorid) + 100 ml 25mM Diklofenaku + 98 ml demi vody + 3 g nas. GAC (114BK1)	0,73	94,2	333	83,1	11400	63,7
124BK4	100 ml 25mM Diklofenaku + 100 ml demi vody + 3 g nas. GAC (114BK1)	5,3	57,6	1020	48,4	84700	-

6.3.3 Sorpce Diklofenaku na biochar

Experimenty byly prováděny tak, že bylo do 250ml kulatých baněk umístěných na elektromagnetickém míchadle převedeno 200 ml 25mM roztoku Diklofenaku a k tomu bylo přidáno přesně navážené množství biocharu (Pyreg 400 °C, Pyreg 500 °C a NovoCarbo). Tyto reakční směsi byly míchány přes noc. Následně byly zfiltrány přes frity, biochar byl vždy propláchnut 300 ml (experimenty 223BK2-4) nebo 100 ml (experimenty 44BK2-4) demi vody a spojené filtráty byly doplněny na objem 500 ml (experimenty 223BK2-4) nebo 250 ml (experimenty 44BK2-4) demi vodou a promíchány. V těchto filtrátech byla voltametriky stanovena koncentrace Diklofenaku a AOX (AOX 25mM roztoku Diklofenaku AOX = 1975 mg/l. Tabulka 45 shrnuje provedení experimentu a všechny výsledky.

Tabulka 45 Sorpce Diklofenaku na biochar

Exp.č.	Násada	C Diklofenaku [mmol/l]	RE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]
-	25mM Diklofenak	25	-	1975	-
223BK2	10 g biocharu Pyreg 400 °C + 200 ml 25mM Diklofenaku	18	-	763	-
223BK3	10 g biocharu Pyreg 500 °C + 200 ml 25mM Diklofenaku	6	40	327	58,6
223BK4	10 g biocharu NovoCarbo + 200 ml 25mM Diklofenaku	34	-	586	-
44BK2	5 g biocharu Pyreg 400 °C + 100 ml 25mM Diklofenaku	0,97	90,3	63,8	96,7
44BK3	5 g biocharu Pyreg 500 °C + 100 ml 25mM Diklofenaku	0,92	90,8	51,9	97,4
44BK4	5 g biocharu NovoCarbo + 100 ml 25mM Diklofenaku	0,78	92,2	24,6	98,8

7 Ověření selektivity separace AOX iontovou výměnou ze směsného roztoku Versálová žlutí 2RLP/DCA-6-SK

Příprava roztoku Versálové žlutí 2RLP s DCA-6-SK: Do 1 litrové míchané baňky v olejové lázni byl předložen litr demi vody ve kterém bylo za míchání rozpuštěno 1,21 g (11 mmol) bezvodého uhličitanu sodného a následně suspendováno 2,63 g (5 mmol) Versálové žlutí 2RLP. Vzniklá suspenze byla míchána pod zpětným chladičem při teplotě lázně 110-115 °C po dobu 49 minut, a poté byla ochlazena na laboratorní teplotu a zfiltrována přes skládaný filtr do velké Erlenmeyerovy baňky. Filtráty byly naředěny 1 litrem demi vody. Celkový objem byl doplněn demi vodou na přesně 2000 ml a po účinném rozmíchání byl odebrán 50ml vzorek pro LC-MS analýzu (označení vzorku 604BK1VD). V tomto vzorku

bylo LC-MS analýzou stanoveno 99,8 % Versálové žluti 2RLP a 0,2 % DCA-6-SK. Po odebrání vzorku bylo k tomuto roztoku Versálové žluti 2RLP přidáno 2 mmol (0,48 g) pevného DCA-6-SK (1mM roztok) a směs byla míchána do úplného rozpuštění DCA-6-SK. Poté byl odebrán 50ml vzorek pro analýzu LC-MS (označení vzorku 604BK2VD). V tomto vzorku bylo LC-MS analýzou stanoveno 82,5 % Versálové žluti 2RLP a 17,5 % DCA-6-SK. U tohoto roztoku bylo také změřeno $CHSK_{Cr}$, které činilo 1467 mg/l a absorbance při 394 nm a při 100-násobném zředění, která byla 0,617.

Sycení GAC s roztokem VŽ2RLP/DCA-6-SK: Do 500ml Erlenmeyerovy baňky umístěné na elektromagnetickém míchadle bylo předloženo 10 g granulovaného aktivního uhlí (Hydraffin CC 8X30) a 300ml směsného roztoku VŽ2RLP/DCA-6-SK. Tato reakční směs byla míchána 2 hodiny, poté byla dekantována a zfiltrována. U filtrátů bylo naměřeno $CHSK_{Cr}$ a absorbance při 394 nm. Také byly vzorky podrobeny LC-MS analýze. S tímto GAC byla sorpce zopakována ještě 2-krát. GAC poté bylo vysušeno v horkovzdušné sušárně do konstantní hmotnosti ($m = 9,87$ g) a převedeno do prachovnice označené 1104BKGACsVŽ/DCA. Tabulka 46 shrnuje provedení experimentu.

Tabulka 46 Sycení GAC směsným roztokem VŽ/DCA-6-SK

Sycení č.	Násada	Plocha (poměr) signálů dle LC-MS		RE [%] ¹		A_{394} / zředění x-krát	DE [%]	$CHSK_{Cr}$ [mg/l] (RE $_{CHSK}$ [%])
		VŽ 2RLP	DCA-6-SK	VŽ 2RLP	DCA-6-SK			
-	Zás. roztok VŽ/DCA-6-SK (vz.604BK2VD)	26351 (82,5 %)	5608 (17,5 %)	-	-	0,617/100	-	1467
1	300 ml VŽ/DCA-6-SK + 10 g GAC Hydraffin CC	13874 (1,1 %)	149 (98,9 %)	47,3	97,3	0,375/100	39	733 (50 %)
2	GAC z 1.sycení + 300 ml VŽ/DCA-6-SK	-		-		0,414/100	33	628 (57,2 %)
3	GAC z 2.sycení + 300 ml VŽ/DCA-6-SK	19917 (97,2 %)	581 (2,8 %)	24,4	89,6	0,610/100	1,13	1018 (30,6 %)

¹ Účinnost vypočítána z pomoci LC-MS naměřených ploch píků u zásobního roztoku VŽ/DCA-6-SK a u ploch píků u jednotlivých vzorků

Ověření selektivity separace AOX iontovou výměnou ze směsného roztoku VŽ/DCA-6-SK: Do 500ml Erlenmeyerovy baňky bylo předloženo 9,87 g GAC nasyceného směsným roztokem VŽ/DCA-6-SK (exp.114BK2VD), 2 g směsného impregnačního činidla roztoku Aliquatu 336 s benzalkonium chloridem (104BK) a 300 ml směsného roztoku VŽ/DCA-6-SK. Tato reakční směs byla míchána přes noc, poté byla dekantována a zfiltrována. U filtrátů bylo naměřeno $CHSK_{Cr}$ a obsah kationaktivních tenzidů. Následně byla provedena LC-MS analýza. Separovaný GAC byl v následném kroku opět impregnován a použit pro záchyt AOX ještě ve dvou dalších sorpčních experimentech dle stejného postupu, ozn. 134BK1VD a 134BK2VD.

Tabulka 47 shrnuje provedení experimentu.

Tabulka 47 Sorpce směsného roztoku VŽ/DCA-6-SK na GAC v kombinaci s tenzidy

Exp. č.	Násada	Plocha (poměr) signálů dle LC-MS [%]		RE [%] ²		Obsah kationaktivních tenzidů ve filtrátech ($CHSK_{Cr}$) [mg/l]
		VŽ 2RLP	DCA-6-SK	VŽ 2RLP	DCA-6-SK	
Zásobní roztok	VŽ/DCA-6-SK (vzorek 604BK2VD)	26351 (82,5%)	5608 (17,5%)	-	-	- (1467)
124BKVD	2 g směsného roztoku benzalkonium chloridu s Aliquatem 336 (104BK) + nas. GAC (114BK) + 300 ml roztoku VŽ/DCA-6-SK	1668 (68, %)	777 (31,8 %)	93,7	86,1	233 (4854)
134BK1VD	2 g směsného roztoku benzalkonium chloridu s Aliquatem 336 (104BK) + GAC (124BKVD) + 300 ml roztoku VŽ/DCA-6-SK	856 (76,8 %)	258 (23,1 %)	96,8	95,4	178 (4320)
134BK2VD	2 g směsného roztoku benzalkonium chloridu s Aliquatem 336 (104BK) + GAC (134BK1VD) + 300 ml roztoku VŽ/DCA-6-SK	3410 (77,4 %)	993 (22,5 %)	87	82,3	182 (4210)

² Účinnost vypočítána z pomoci LC-MS naměřených ploch pík u zásobního roztoku VŽ/DCA-6-SK a u ploch pík u jednotlivých vzorků

8 Výsledky a diskuze

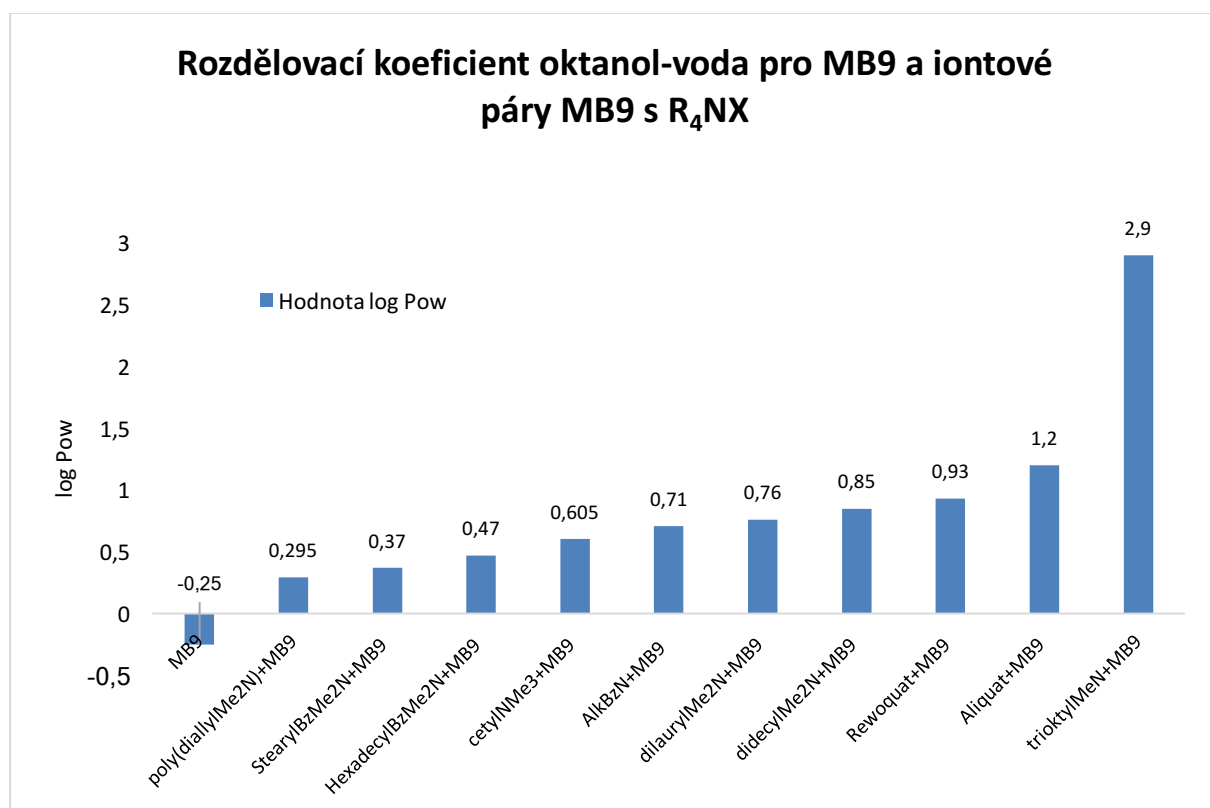
Cílem experimentální části bylo ověřit možnou separaci chlorovaných biocidních kyselin z vod pomocí kvartérních amoniových solí. Jako modelové zdroje biocidně působících chlorovaných kontaminantů byly zvoleny barvivo Mordant Blue 9, dále léčivo Diklofenak a kyselina 3,4-dichloranilin-6-sulfonová (meziprodukt používaný při výrobě barviv např. ve firmě Synthesia, a.s.). Pro separace výše zmiňovaných biocidně působících chlorovaných kyselin z modelových odpadních vod byla ověřena možnost tvorby ve vodě málo rozpustných iontových párů s vybranými kvartérními amoniovými solemi. Pro srovnání účinnosti odstraňování byla vyzkoušena i adsorpce studovaných kontaminantů z vod na aktivní uhlí a/nebo ekonomicky dostupnější biochar. Následně byly vybrané kvartérní amoniové soli použity pro impregnaci povrchu kontaminanty nasyceného aktivního uhlí a byla vyzkoušena možnost prodloužení životnosti aktivního uhlí díky separaci chlorovaných kyselin za pomoci tvorby iontových párů s kvartérními amoniovými solemi zachycenými na aktivním uhlí. Účinnost odstranění studovaných chlorovaných biocidních kyselin byla hodnocena na základě stanovení souhrnných parametrů AOX a $CHSK_{Cr}$ ve vzorcích, v případě barviva Mordant Blue 9 spektrofotometricky. Ve spolupráci s prof. Švancarou byla vyvinuta a úspěšně ověřena metoda elektroanalytického stanovení obsahu léčiva Diklofenak ve vodných roztocích s použitím uhlíkové pastové elektrody modifikované hexadecyltrimethylamonium bromidem. Tato metoda využití modifikace CPE pomocí kationaktivního tenzidu vykazovala mnohem vyšší citlivost a nižší detekční limity, než metody bez modifikace CPE.

8.1 Separace barviva Mordant Blue z vodných roztoků

Odstraňování chlorovaného kyselého barviva Mordant Blue 9 s použitím kapalných iontoměničů

Z experimentů zaměřených na stanovení rozdělovacího koeficientu oktan-1-ol/voda $\log P_{ow}$ pro iontové páry s chlorovaným kyselým barvivem Mordant Blue 9 vyplývá, že vyšší rozpustnosti iontových párů v oktan-1-olu bylo dosaženo při použití kvartérních amoniových solí se třemi dlouhými alkyly. Ze zjištěných hodnot $\log P_{ow}$ lze pozorovat, že s počtem dlouhých alkylových řetězců na kvartérním dusíku použitého kationaktivního tenzidu, roste jeho hodnota. Tato skutečnost pak zdůvodňuje pokles rozpustnosti studovaných iontových párů ve vodě. Dle výsledků (viz. obrázek 45) rozpustnost u vznikajících iontových párů MB9 ve vodě stoupá v řadě: trioktylmethylamonium chlorid < Aliquat 336 <

didecyldimethylamonium bromid < dilauryldimethylamonium chlorid < benzalkonium chlorid < hexadecyltrimethylamonium bromid < benzylhexadecyldimethylamonium chlorid < benzyldimethylstearylamonium chlorid < poly(diallyldimethylamonium) chlorid.



Obrázek 45 Rozdělovací koeficienty oktanol-voda pro MB9 a jeho iontové páry

Při experimentech testujících polaritu iontových párů kationaktivních tenzidů s Mordant Blue 9 bylo zjištěno, že pro izolaci MB9 z vod jsou nejúčinnější Rewoquat 18 WE, Arquad 2HT-75, Aliquat 336, respektive lipofilní dialkyldimethylamoniové a trialkylmethylamoniové soli, které jsou však téměř nerozpustné ve vodě. Jako přijatelný kompromis mezi rozpustností srážecího činidla ve vodě a jeho účinností pro separaci barviva MB9 se ukázal být alkylbenzyldimethylamonium chlorid (AlkBzNCl, tzv. benzalkonium chlorid). Pro separaci studovaných chlorovaných kyselin byla díky možnosti snadné přípravy a aplikace při impregnaci testována i homogenní vodná směs získaná rozpuštěním Aliquatu 336 v 50%ním vodném benzalkonium chloridu.

Srovnání účinnosti odstraňování chlorovaného kyselého barviva Mordant Blue 9 sorpcí na sorbenty a na sorbenty impregnované kationaktivními tenzidy

Sycení GAC za míchání

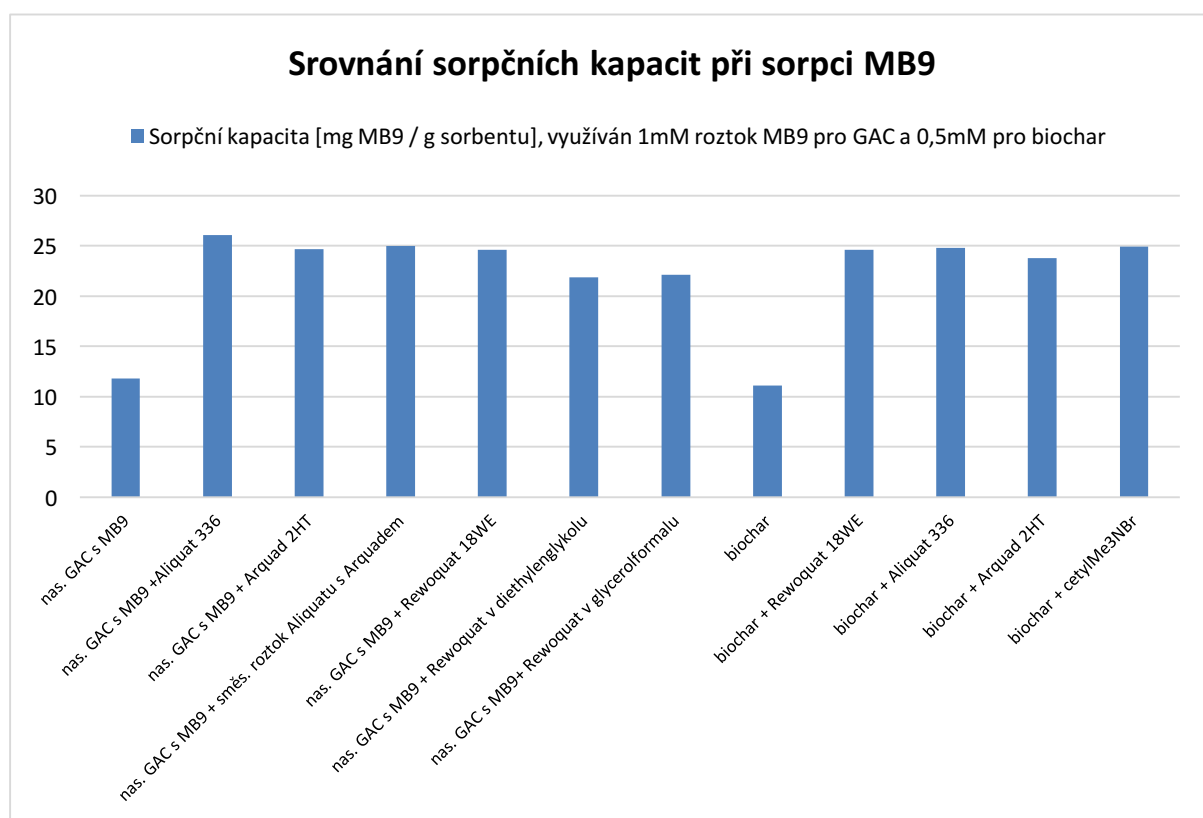
Z bilance sorpce barviva MB9 z 1mM vodného roztoku na GAC za míchání vyplývá, že na GAC bylo za podmínek míchání v uzavřené nádobě při laboratorní teplotě a době míchání 8,5 dní sorbováno 5,538 g MB9/50 g GAC, tedy 110,7 mg MB9/g GAC.

Sorpce MB9 na použité sorbenty za spolupůsobení kationaktivních tenzidů

Z experimentů testující sorpci MB9 na nasycené GAC za spolupůsobení kationaktivních tenzidů je patrné, že samotné GAC téměř nasycené s MB9 (označení 1908BK) bylo k sorpci barviva již nedostačující (12,5% odbarvení 1mM roztoku MB9 po 1 hodině a 60% odbarvení až po 21 hodinovém míchání reakční směsi s využitím 2 g nasyceného GAC). Avšak za přídavku některých QACs došlo k výraznému zvýšení účinnosti odbarvení vodných roztoků Mordant Blue 9. Například s využitím 0,5 mmol Aliquatu 336 společně s 2 g nasyceného GAC bylo odstraněno ze 100 ml 1mM roztoku MB9 více jak 99 % barviva (50,2 mg, tedy 0,099 mmol). Docházelo i k poklesu souhrnného parametru $CHSK_{Cr}$. Ke zvýšení účinnosti odbarvení o 84,2 %, oproti využití samotného nasyceného GAC, stačilo pouze za jinak stejných podmínek pouze 0,3 mmol Rewoquatu 18 WE na 1 g nasyceného GAC. Využití tohoto komerčně dostupného esterquatu se jeví jako efektivní, je mnohem ekologičtější a šetrnější kvůli své dobré biodegradabilitě, avšak nevýhodou je to, že Rewoquat 18WE není rozpustný ve vodě, bylo proto ověřováno využití jeho roztoků v různých organických kapalinách, které jsou mísitelné s vodou. Dobré výsledky podával roztok Rewoquat 18 WE v glycerolfornaldu či diethylenglykolu. S využitím těchto roztoků Rewoquatu 18 WE došlo k více jak 21% zvýšení účinnosti odstranění MB9 oproti využití samotného téměř nasyceného GAC. Dále bylo testováno využití téměř nasyceného GAC (2808BK3), které již vykazovalo pro MB9 nízké sorpční schopnosti, v kombinaci s kationaktivními tenzidy. Jako vhodný tenzid se zde jevil Aliquat 336 (0,5 mmol) či 1 ml směsného roztoku 75mM Arquadu 2HT a 50mM Aliquatu 336, jelikož docházelo k více než 99% odbarvení 1mM roztoku MB9 v kombinaci s 2 g nasyceného GAC.

Jako alternativní možnost bylo také ověřováno využití ekonomicky výhodnějšího sorbentu – biocharu, který je získáván středněteplotní pyrolýzou čistírenských kalů. Byly testovány vzorky biocharu Pyreg 400 °C, Pyreg 500 °C a NovoCarbo. Při sorpci za míchání přes noc byla sorpční kapacita při využití 1 g biocharu na 0,5mM roztok MB9 (obsahující

0,05 mmol MB9) 10 mg MB9/g biocharu. Přídavek Rewoquatu 18 WE výrazně zvyšuje sorpční schopnost všech testovaných typů biocharu, jako nejúčinnější se jeví využití 1 g biocharu Pyreg 400 °C v kombinaci s 0,18 g (0,3 mmol) Rewoquatu 18 WE, které je schopno odstranit 25,1 mg (0,05 mmol) MB9 z 0,5mM vodného roztoku. Při testování dalších kationaktivních tenzidů v kombinaci s biocharem pro odstranění MB9 bylo zjištěno, že jako účinné (více jak 90% odbarvení) se jeví také Aliquat 336, Arquat 2HT, roztok cetyltrimethylamonium bromidu nebo kombinace Aliquatu 336 s roztokem benzalkonium chloridu. Na obrázku 46 je v sloupcovém grafu uvedeno srovnání sorpčních kapacit zcela nasyceného GAC, biocharu a sorbentů za spolupůsobení kationaktivnímu tenzidů či jejich roztoků pro 1mM roztok barviva MB9 a totéž pro sorbent biochar s využitím 0,5mM roztoku MB9.

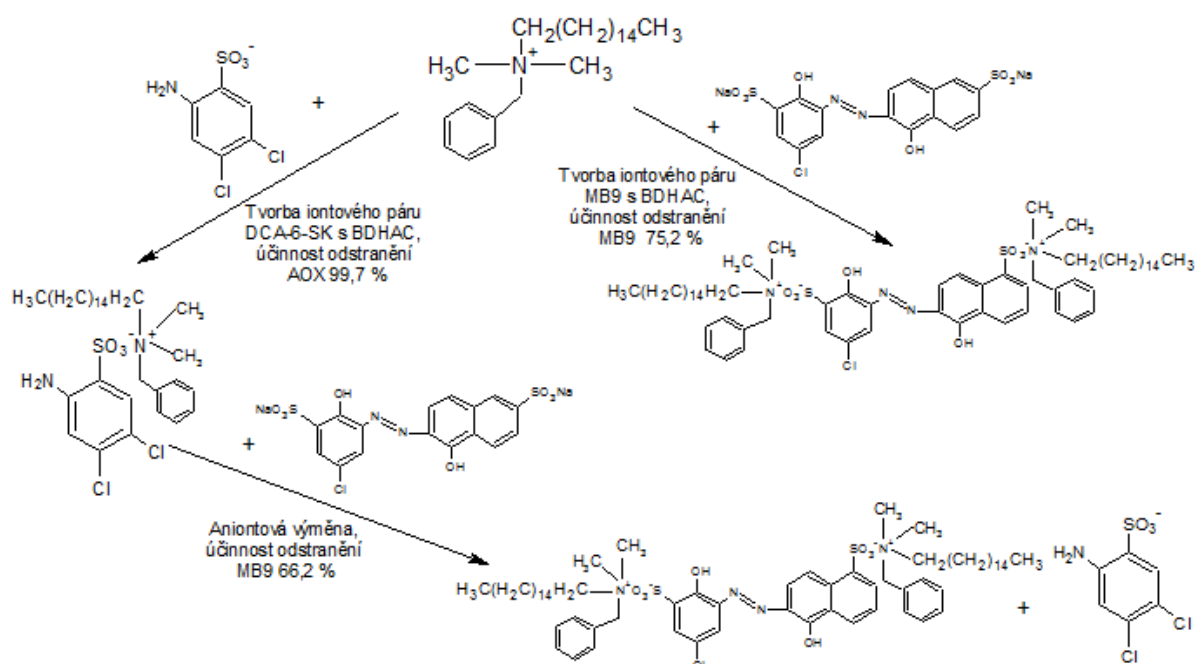


Obrázek 46 Sloupcový graf srovnání sorpčních kapacit testovaných sorbentů pro MB9

Ověření vlivu velikosti aniontu na iontovou výměnu s použitím kvartérních amoniových solí, iontová výměna mezi iontovým párem R_4N -DCA-6-SK a sodnou solí MB9

Byla testována účinnost separace MB9 pomocí iontové výměny chloridového aniontu působením komerčního benzyldimethylhexadecylamonium chloridu (BDHAC) a srovnávána s účinností separace s použitím benzyldimethylhexadecylamoniové soli DCA-6-

SK (vznikající reakcí BDHAC s DCA-6-SK, viz. obr. 47). Toto zobrazují reakční schémata níže na obr. 47.



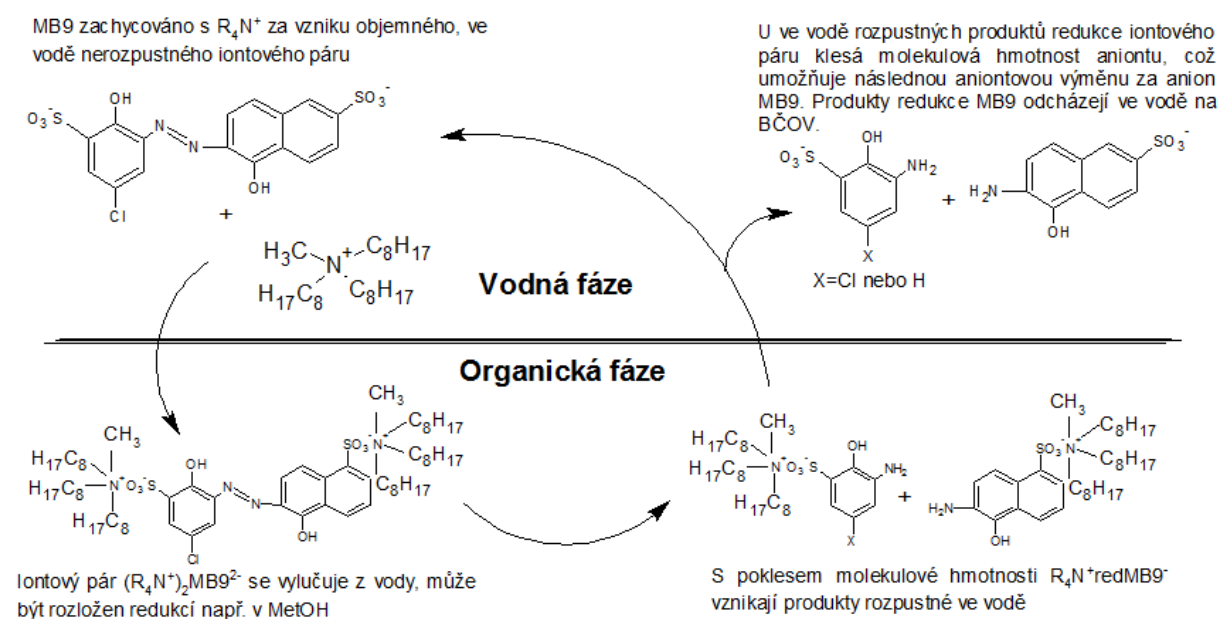
Obrázek 47 Schéma tvorby iontových párů BDHAC s DCA-6-SK nebo MB9 a aniontové výměny DCA-6-SK–BDHAC s MB9

Bylo zjištěno, že tvorba iontového páru DCA-6-SK–BDHAC je dle snížení parametru AOX ve vodné fázi velice účinná (přes 99 %). Tento iontový pár byl následně použit k aniontové výměně s MB9. Při využití 2-molárního přebytku iontového páru DCA-6-SK–BDHAC vůči MB9 bylo za podmínek 21-hodinového intenzivního míchání odstraněno z 1mM vodného roztoku MB9 66,2 % tohoto barviva. Za stejných podmínek byl proveden i experiment testující odstranění MB9 pomocí benzyldimethylhexadecylamonium chloridu, kde došlo k 75,2% odbarvení 1mM roztoku MB9.

Provedené srovnání prokazuje, že iontovou výměnu při separaci sulfonových kyselin z vod lze provést použitím kvartérní amoniové soli, jejíž anion má menší molární hmotnost, než je hmotnost aniontu separované sulfonové kyseliny. To nabízí možnost recyklovat kvartérní amoniovou sůl ze separovaného iontového páru redukcí.

Odstraňování barviva Mordant Blue 9 iontovou výměnou s kvartérními amonióvými solemi, následný reaktivní rozklad separovaného iontového páru MB9-(R₄N)₂ a recyklace iontopárového činidla

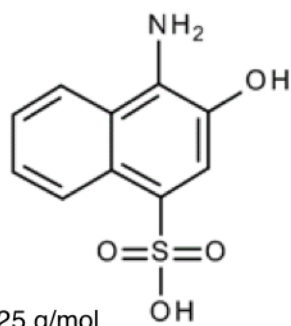
Testovaný proces tvorby a separace iontového páru (R₄N)₂MB9 reakcí kvartérní amonióvé soli s barvivem MB9, následná redukce separovaného iontového páru (R₄N)₂MB9 a recyklace redukcí regenerovaného iontopárového činidla v procesu opakované separace barviva MB9 je znázorněn na obrázku 48.



Obrázek 48 Schéma separace barviva MB9 iontovou výměnou s následnou recyklací použitého iontopárového činidla

Redukce iontových párů (Aliquat 336)₂MB9 a byla v několika případech prováděna v heterogenní fázi pomocí slitiny Al-Ni v alkalickém prostředí, ale pro lepší monitorování průběhu byla následně používána redukce pomocí NaBH₄ v roztoku alkoholu, která probíhá v homogenním prostředí. Bylo překvapivě zjištěno, že při použití regenerovaného iontopárového činidla vzniklého redukcí iontového páru (Aliquat 336)₂MB9 pro separaci MB9 je někdy dosaženo vyšší účinnosti odbarvení roztoků, tedy lepší separace MB9, než při použití výchozího Aliquatu 336. Bylo též zjištěno, že díky velmi nízké rozpustnosti ve vodě dochází při tvorbě iontového páru (R₄N)₂MB9 ke snižování souhrnných parametrů AOX a CHSK_{Cr}. Iontopárové činidlo bylo třikrát recyklováno, přičemž v posledním kroku stále docházelo k separaci MB9 z vodného roztoku a ke snížení parametru AOX.

K redukci MB9 vázaného v iontovém páru s benzyldimethylhexadecylammonium chloridem doprovázeného odbarvením reakčního roztoku muselo být použito 25 mmol NaBH_4 na 1 mmol iontového páru za zvýšené teploty. Recyklace benzyldimethylhexadecylammoniové soli ze separovaného iontového páru byla provedena celkem ve čtyřech po sobě jdoucích cyklech redukce a následného použití vzniklého iontopárového činidla, přičemž ještě ve třetím pokusu o opakované využití zredukovaného iontového páru byla účinnost odstranění MB9 68 %. Při další recyklaci již došlo pouze k 40% odbarvení roztoku MB9. Tento pokles účinnosti je pravděpodobně způsoben hromaděním aniontu aminonaftolsulfonové kyseliny (viz obr. 49) v recyklovaném iontopárovém činidle, která je díky své velké hmotnosti neochotně vyměňována za anionty MB9.

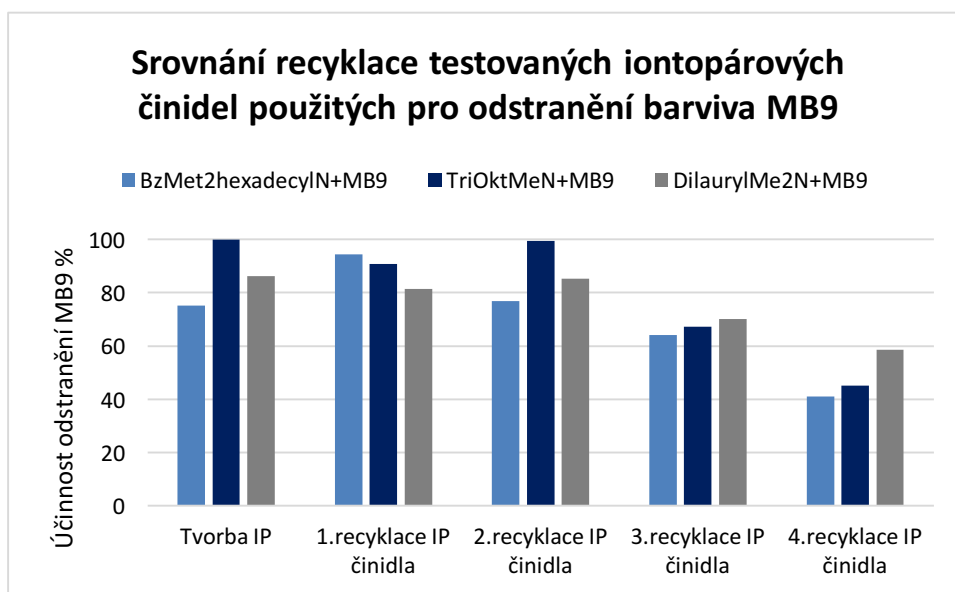


Obrázek 49 Chemická struktura 1-amino-2-naftol-4-sulfonové kyseliny, která vzniká redukcí azoskupiny barviva MB9

Z výsledků testujících redukci a opakované využití iontového páru MB9 s methyltrioktylammonium chloridem $(\text{MTA})_2\text{MB9}$ vyplývá, že při tvorbě iontového páru lze odstranit Mordant Blue 9 téměř se 100% účinností. Aby však byla v dalších recyklačních cyklech zachována tato účinnost, muselo být k redukci využito vyššího přebytku NaBH_4 – 35 mmol NaBH_4 na 1 mmol iontového páru. Účinnost odstraňování barviva MB9 pomocí zredukovaného iontového páru pak výrazně klesla až po třetí recyklaci iontopárového činidla.

Při recyklaci iontopárového činidla $(\text{dilauryldimethylamonium})_2\text{MB9}$ bylo (podobně jako v předešlém případě) dosaženo třech opakování tvorby iontového páru, jeho redukce a opakovaného použití produktů redukce pro iontovou výměnu, kdy bylo barvivo MB9 odstraňováno s velkou účinností. V posledním čtvrtém cyklu regenerace iontopárového činidla opět došlo k poklesu účinnosti zachytu MB9. K redukci muselo být využíváno cca 50 mmol NaBH_4 na 1 mmol iontopárového činidla pro dosažení úplného odbarvení reakčního roztoku (redukce azobarviva vázaného v iontovém páru), které indikovalo reduktivní rozklad iontového páru $(\text{dilauryldimethylamonium})_2\text{MB9}$.

Následující sloupcový graf na obr. 50 znázorňuje účinnost separace MB9 z vodného roztoku s pomocí zmiňovaných iontopárových činidel a následné čtyři recyklační kroky při využití methytrioktylamonium chloridu, benzyltrimethylhexadecylamonium chloridu a dilauryldimethylamonium chloridu. Jak si lze povšimnout, ve čtvrtém regeneračním cyklu vždy docházelo k poklesu účinnosti odstranění MB9. Nejvíce efektivní se jeví využití kationaktivních tenzidů se třemi dlouhými alkyly (např. methyltrioktylamonium chlorid). Ze všech zjištěných výsledků lze také konstatovat, že NaBH_4 je vhodné redukční činidlo, pro některá iontopárová činidla však musí být využito vyššího přebytku NaBH_4 .



Obrázek 50 Srovnání účinnosti odstranění barviva MB9 s čerstvým a regenerovaným iontopárovým činidlem

8.2 Separace 3,4-dichloranilin-6-sulfonové kyseliny z vodných roztoků

Srovnání účinnosti odstraňování 3,4-dichloranilin-6-sulfonové kyseliny sorpcí na sorbenty a na sorbenty impregnované kvartérními amoniími solemi

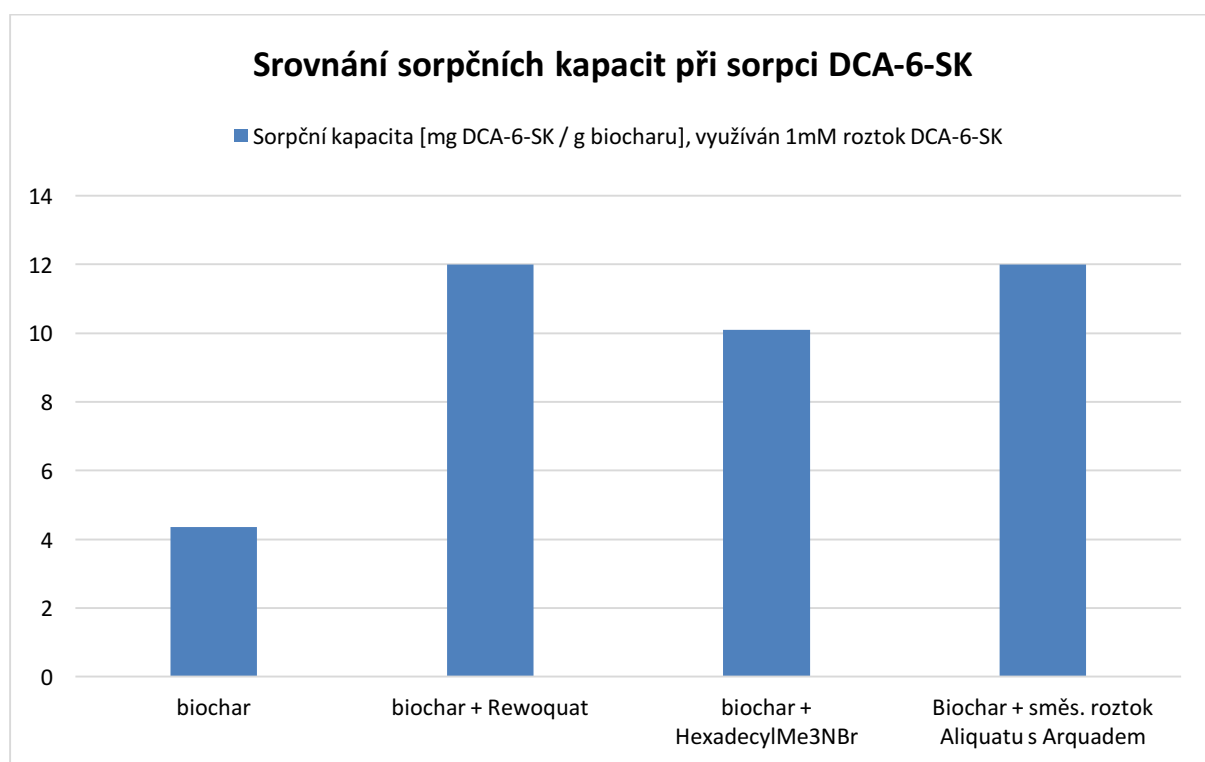
Sycení GAC s DCA-6-SK

Z bilance sorpce 1mM DCA-6-SK na GAC za míchání vyplývá, že v eluátu po nasycení uhlí s DCA-6-SK zůstalo rozpuštěno cca. 0,05 mol (12,1 g) DCA-6-SK (AOX = 3530 mg Cl/l při obsahu 2 atomů Cl ($M_r = 35,5$ g/mol) v molekule DCA-6-SK). Na GAC tedy bylo za podmínek míchání v uzavřené nádobě při laboratorní teplotě a době míchání 31 dní sorbováno 31,1 g DCA-6-SK/201,3 g GAC, tedy 154,5 mg DCA-6-SK/g GAC.

Sorpce DCA-6-SK na sorbenty za spolupůsobení kationaktivních tenzidů

Byla testována možnost impregnace GAC nasyceného 3,4-DCA-6-SK pomocí kationaktivních tenzidů a záchyt 3,4-DCA-6-SK pomocí takto impregnovaného GAC. Bylo zjištěno, že nejvíce je parametr AOX snížen aplikací Aliquatu 336 jako impregnačního činidla (více jak o 90 %), problémem při jeho potenciálním použití je však jeho nemísitelnost s vodou, která velmi komplikuje způsob impregnace náplně GAC v adsorpční koloně.

Vedle GAC bylo testováno i využití biocharu jako sorbentu (vzorky biocharu ozn. Pyreg 400 °C, Pyreg 500 °C a NovoCarbo), ale ukázalo se, že biochar pro odstraňování 3,4-DCA-6-SK z vodného roztoku není příliš účinným sorbentem. Vyšší záchyt DCA-6-SK sorpcí na biochar pak lze dle výsledků dosáhnout při násadě 1 g biocharu Pyreg 500 °C na odstraňování 12,1 mg DCA-6-SK rozpuštěného v 1mM vodném roztoku, kde bylo dosaženo pouze 35,9% účinnosti (tento biochar tedy adsorboval pouze 4,3 mg DCA-6-SK/g biocharu Pyreg 500 °C).



Obrázek 51 Porovnání sorpčních kapacit testovaných sorbentů pro DCA-6-SK

Při impregnaci 1 g biocharu (biochar Pyreg 400 °C, Pyreg 500 °C a NovoCarbo) použitím 0,4 mmol Rewoquatu 18 WE pak bylo dosaženo více než 90% účinnosti odstranění 10,9 mg DCA-6-SK z vodného roztoku o koncentraci 1mM. Jako nejúčinnější se ukázala kombinace biocharu Pyreg 400 °C impregnovaného 0,35 mmol Rewoquatu 18 WE/1g

biocharu, který z 1mM vodného roztoku odstraní 0,05 mmol DCA-6-SK/g biocharu (účinnost 99 %). Podobnou účinnost poskytovala i kombinace biocharu a vodné směsi tenzidů obsahující 75mM Arquad 2HT a 50mM Aliquatu 336, kdy bylo při odstraňování DCA-6-SK ze 100 ml 1mM vodného roztoku dosaženo až 99,2% účinnosti při násadě 1 g biocharu a 1 ml zmiňované směsi tenzidů. Velkou výhodou vodného roztoku směsi Arquadu 2HT a Aliquatu 336 oproti gelovitému Rewoquatu 18 WE je snadnost aplikace uvedeného vodného roztoku.

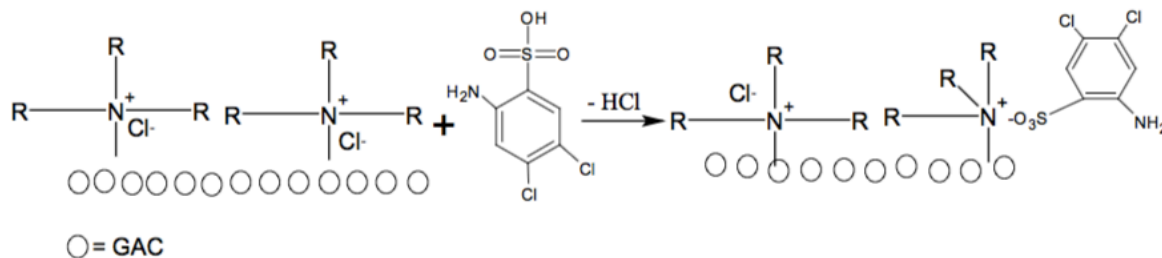
Obrázek 51 zobrazuje porovnání sorpčních kapacit biocharu a kombinace biocharu s kationaktivními tenzidy pro odstraňování DCA-6-SK z vodného roztoku.

Sycení a impregnace nasyceného GAC v laboratorní koloně při odstraňování DCA-6-SK

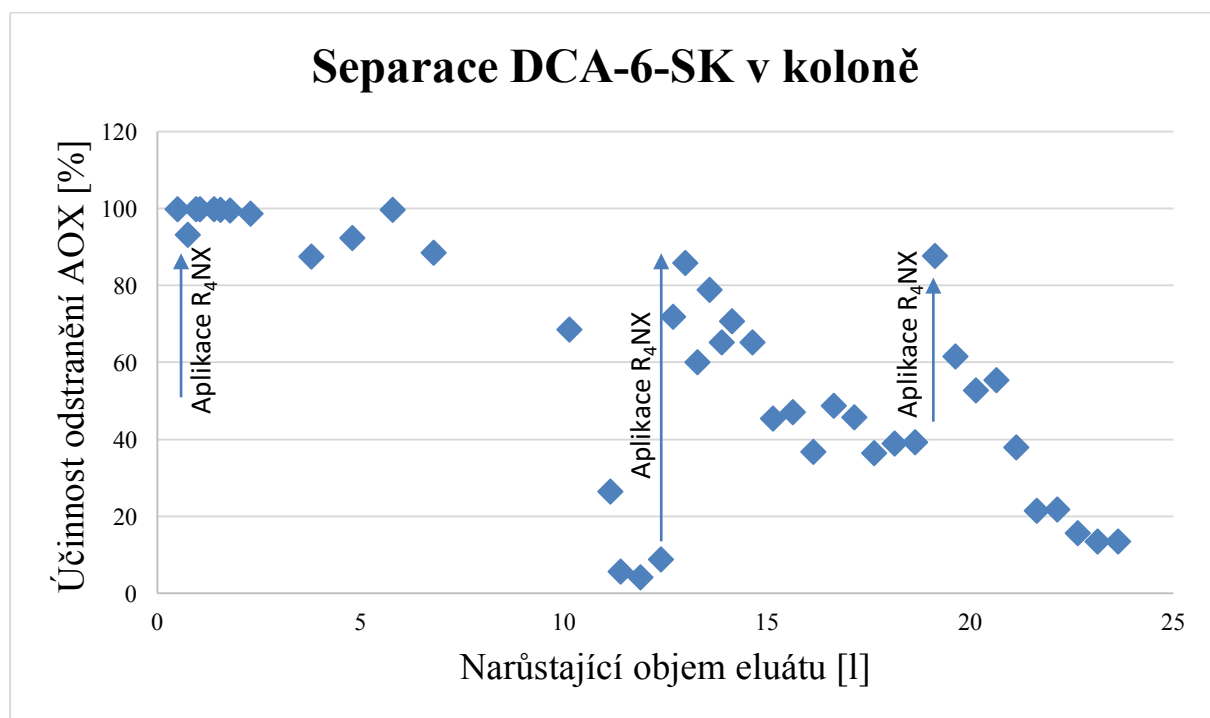
Možnost prodloužení životnosti sorpční náplně adsorpční kolony impregnací kvartérními amoniiovými solemi byla testována s použitím DCA-6-SK jako modelového kontaminantu zvyšujícího parametr AOX. Náplň kolony (GAC) byla nejprve sycena vodným roztokem DCA-6-SK. Pro následnou impregnaci náplně granulovaného aktivního uhlí byl využit vodný roztok směsi kvartérních amoniiových solí (viz. obrázek 52). Vzhledem k nerozpustnosti nejúčinnějšího (viz. kap. 8.1) trialkylmethylamonium chloridu (Aliquatu 336) ve vodě, byl pro impregnaci granulovaného aktivního uhlí v koloně použit vodný roztok Aliquatu 336 (hydrofobní složka) v 0,1M roztoku cetyltrimethylamonium bromidu (hydrofilní složka) a dále roztok Aliquatu 336 (hydrofobní složka) v 50% vodném roztoku benzalkonium chloridu (hydrofilní složka). Aliquat 336 je v uváděných vodných roztocích tenzidů dobře rozpustný, což umožňuje jeho snadnou aplikaci na sorbent v adsorpční koloně.

Během sycení GAC na adsorpční laboratorní koloně byla účinnost zachytu AOX ve formě DCA-6-SK i po protečení 2,3 litrů 1 mM vodné DCA-6-SK přes 99%. Z provedeného experimentu vyplývá, že za laboratorních podmínek je možné s využitím impregnace směsí 25 ml vodného roztoku 0,1M cetyltrimethylamonium bromidu a 50mM Aliquatu dosáhnout účinnosti zachytu DCA-6-SK přes 85% i po průtoku 10 litrů 1mM vodného roztoku DCA-6-SK, ale poté již účinnost zachytu DCA-6-SK na impregnované koloně strmě klesá. I druhá impregnace GAC v koloně směsí 25 ml vodného roztoku 0,1M cetyltrimethylamonium bromidu a 50mM Aliquatu vedla k prudkému nárůstu účinnosti odstranění DCA-6-SK (vyjádřená poklesem parametru AOX) z 8,9 % až na 85,9 %. Separace DCA-6-SK pak byla efektivní i po protečení 5 litrů 1mM vodného roztoku DCA-6-SK, dokonce i při průtoku dalších 3 litrů 1mM vodného roztoku DCA-6-SK byla účinnost odstranění DCA-6-SK kolem 40%. Po následující třetí impregnaci (druhá impregnace smíšeným roztokem Aliquatu 336

s benzalkonium chloridem) si lze opět povšimnout výrazného zvýšení účinnosti odstranění AOX. Separace DCA-6-SK byla účinná i po protečení 2 litrů 1mM vodného roztoku DCA-6-SK. Výsledky lze vidět na obrázku 53.



Obrázek 52 Chemisorpce DCA-6-SK iontovou výměnou na impregnované náplni adsorpční kolony



Obrázek 53 Účinnost separace DCA-6-SK adsorpcí na GAC a následně iontovou výměnou na impregnovaném GAC v laboratorní koloně

8.3 Odstraňování diklofenaku z vodných roztoků

Voltametrické stanovení Diklofenaku

Byla provedena studie na voltametrické stanovení Diklofenaku ve vodných roztocích s využitím CPE a následně byla testována možnost in situ modifikace CPE. Bylo zjištěno, že využití tradiční uhlíkové pastové elektrody modifikované in situ kationaktivním tenzidem k elektrochemickému stanovení široce aplikovaného léčiva Diklofenak je jednoduchý, rychlý,

přesný a účinný způsob minotoringu tohoto medikamentu přítomného ve složkách životního prostředí.

Odstraňování léčiva Diklofenak z vodných roztoků s použitím kapalných iontoměničů

Při tvorbě iontových párů R_4N -Diklofenak byly využity kationaktivní tenzidy trioktylmethylamonium chlorid, hexadecylamonium chlorid, benzyldimethylhexadecylammonium chlorid a dilauryldimethylamonium chlorid. Jako účinné se opětjevilo využití trioktylmethylamonium chloridu rozpuštěného v methanolu, což ale vytváří problém s možnými emisemi VOC Dilauryldimethylamonium chlorid rozpuštěný ve vodě za zvýšené teploty byl pro izolaci Diklofenaku též velice efektivní.

Účinnost odstraňování léčiva Diklofenak z vodných roztoků sorpcí na sorbenty a na sorbenty impregnované působením kationaktivních tenzidů

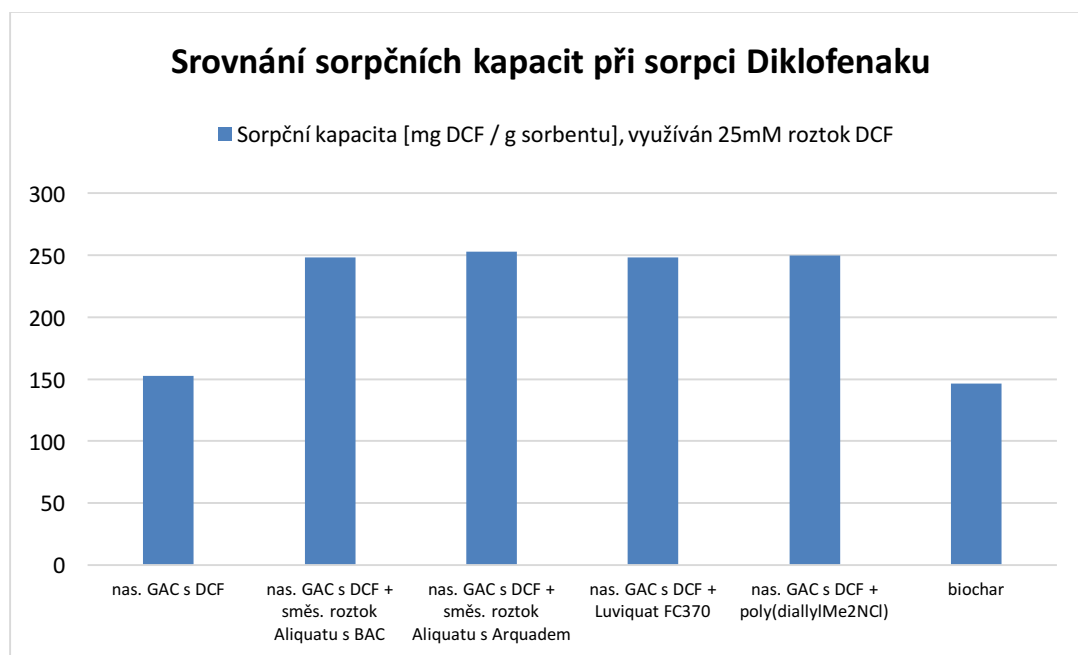
Sycení GAC s diklofenakem

Z bilance sorpce léčiva Diklofenak z jeho alkalických vodných roztoků na GAC, prováděné za míchání, vyplývá, že na GAC bylo za podmínek míchání v uzavřené nádobě při laboratorní teplotě a době míchání 3 dny sorbováno 3737 mg Diklofenaku/10 g GAC, tedy 373,7 mg Diklofenaku/g GAC. Voltametrické stanovení Diklofenaku ve vodných roztocích koresponduje se stanoveným parametrem AOX.

Sorpce Diklofenaku na sorbenty za spolupůsobení kationaktivních tenzidů

Bylo testováno zlepšení sorpční kapacity GAC téměř zcela nasyceného Diklofenakem následnou aplikací směsných vodných roztoků Aliquatu 336 s 50%ním benzalkonium chloridem a 75mM Arquadu 2HT s 50mM Aliquatem 336 a dále pomocí vodných roztoků Luviquatu FC 370 a 10mM roztoku poly(dilallyldimethylamonium chloridu). Ze zjištěných výsledků vyplývá, že přidavek všech výše zmíněných kvartérních amoniových solí zvyšuje účinnost odstranění léčiva Diklofenak na již téměř nasyceném GAC. Nejvíce efektivní bylo využití směsného roztoku 75mM Arquadem 2HT s 50mM Aliquatu 336 s využitím 3 g nasyceného GAC, kdy došlo až k 95,4% odstranění Diklofenaku z ... ml 25mM vodného roztoku sodné soli Diklofenaku. Z výsledků testujících levnější sorbent – biochar vyplývá, že k odstranění více jak 90 % Diklofenaku téhož množství stejného roztoku (2,5 mmol) je zapotřebí 5 g biocharu (NovoCarbo, Pyreg 400 °C a Pyreg 500 °C). Obrázek 54 zobrazuje

srovnání sorpčních kapacit testovaných sorbentů pro 25mM roztok Diklofenaku. Tabulka 48 srovnává dosažené výsledky s výsledky dostupné literatury.



Obrázek 54 Sloupcový graf srovnání sorpčních kapacit testovaných sorbentů pro Diklofenak

Tabulka 48 Srovnání dosažených výsledků sorpce Diklofenaku s dostupnou literaturou

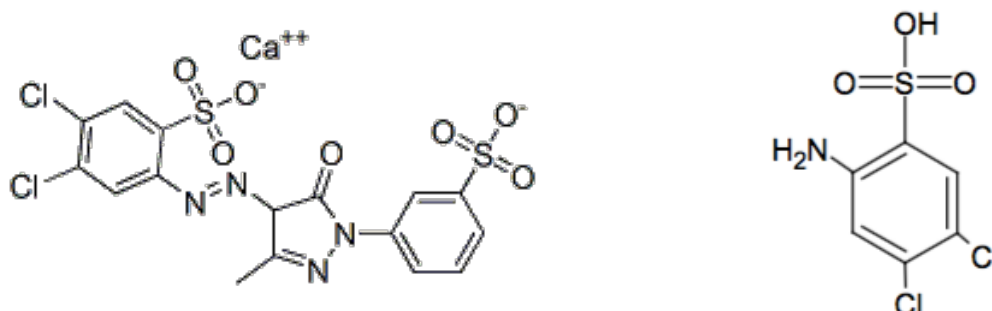
Sorbent	Použitý roztok DCF	Adsorpční kapacita [mg DCF/g sorbentu]	Literatura
GAC	10 mg/l	184,7	[42]
GAC z třešňových pecek	2 g/l	4,8	[43]
GAC z kokosových skořápek	100 mg/l	74,81	[44]
GAC	100 mg/l	36,23	[45]
Biochar (borové dřevo)	500 µg/l	0,4	[53]
Biochar	500 µg/l	0,24	[60]
GAC (Hydraffin CC)	25mM (8 g/l)	373,7	Exp. část
Biochar	25mM (8 g/l)	146,6	Exp. část
nas. GAC + 0,06 g ³ poly(diallylMe2NCl)	25mM (8 g/l)	249,6 ⁴	Exp. část
nas. GAC + 0,33 g ³ BAC s Aliquatem	25mM (8 g/l)	248,3 ⁴	Exp. část
nas. GAC + 0,18 g ³ Arquad s Aliquatem 336	25mM (8 g/l)	252,9 ⁴	Exp. část

³ Výsledek vyjadřuje gramy impregnačního činidla na gram nasyceného GAC

⁴ Výsledek vyjadřuje miligramy Diklofenaku na gram naimpregnovaného nasyceného GAC

8.4 Ověření selektivity separace AOX iontovou výměnou ze směšného roztoku Versálová žlut' 2RLP/DCA-6-SK

V kapitole 8.2 byla diskutována možnost iontové výměny menšího aniontu iontové kapaliny za větší. Proto byla ověřována selektivita separace AOX iontovou výměnou z předem připraveného směšného vodného roztoku dvou různých zdrojů AOX, konkrétně DCA-6-SK a produkt vznikajícího diazotací a následnou azokopulací na pasivní komponentu, což je azobarvivo Versálová žlut' 2RLP (chemické struktury viz. obrázek 55).



Obrázek 55 Chemická struktura Versálové žluti 2RLP (vlevo) a DCA-6-SK (vpravo)

Uvedené sloučeniny se v reálných odpadních vodách kontaminovaných AOX vyskytují, proto bylo cílem ověřit, do jaké míry dochází k případné přednostní separaci jedné z uvedených sloučenin na úkor druhé. Z výsledků sorpce připraveného směšného roztoku VŽ2RLP/DCA-6-SK vyplývá, že při adsorpci na aktivní uhlí dochází k přednostní separaci DCA-6-SK na GAC, jelikož se ve vzorcích nacházel pouze malý podíl DCA-6-SK. Avšak při testování následné iontové výměny na GAC nasyceném směsí VŽ2RLP/DCA-6-SK a následně impregnovaném směšným roztokem Aliquatu 336 s 50%ním benzalkonium chloridem byla separace DCA-6-SK od Versálové žluti 2RLP mnohem méně selektivní, i když Versálová žlut' 2RLP s větší molární hmotností byla iontovou výměnou s kvartérními amoniiovými solemi impregnace sorbována o něco účinněji než DCA-6-SK (viz. Příloha E). Toto pozorování je v souladu s dříve sledovanou iontovou výměnou menšího aniontu za anion větší (s větší hmotností), viz. Výsledky a diskuse str. 127. Důležité však bylo zjištění, že separace obou sloučenin je na impregnaci velmi účinná a že nedochází k selektivní sorpci pouze jedné ze sloučenin, což je z hlediska odstraňování široké škály sloučenin zvyšujících parametr AOX, které se v reálných odpadních vodách nacházejí, velmi žádoucí.

9 Závěr

Tato diplomová práce řeší problematiku odstraňování chlorovaných biocidně působících kyselin a jejich solí – barviva Mordant Blue 9, meziprojektu pro výrobu barviv kyseliny 3,4-dichloranilin-6-sulfonové a sodné soli léčiva Diklofenaku z odpadních vod. V teoretické části je zpracována literární rešerše zabývající se použitím a možnostmi separace těchto chlorovaných kyselin, které jsou obtížně biologicky odbouratelné a zvyšují parametr AOX, z vod. Pro jejich separaci z vodných roztoků byla v této práci srovnávána účinnost jejich adsorpce na uhlíkaté sorbenty (aktivní uhlí a biochar) a účinnost separace přidávkem kationaktivních tenzidů (iontových kapalin), které iontovou výměnou se studovanými chlorovanými kyselinami poskytují ve vodě nerozpustné iontové páry. Účinnost procesů byla hodnocena na základě stanovení parametrů AOX, $CHSK_{Cr}$ a u barviva na základě měření absorbance. Stanovení koncentrace Diklofenaku ve vodných vzorcích bylo prováděno pomocí voltametrie s využitím CPE modifikované cetyltrimethylamonium bromidem. Tato elektroanalytická metoda dosahuje nižších detekčních limitů a vyšší citlivosti než bez modifikace CPE, je rychlá a nenáročná, lze ji prakticky aplikovat pro jednoduchou analýzu v oblasti ochrany ŽP.

Pro srovnání vlivu jednotlivých komerčně dostupných kationaktivních tenzidů (iontových kapalin) na účinnost separace bylo provedeno stanovení rozdělovacích koeficientů P_{ow} pro barvivo MB9 a iontové páry, které z tohoto barviva při reakci s kationaktivními tenzidy (iontovými kapalinami) vznikají. U iontových párů vzniklých reakcí barviva s iontovými kapalinami byla úspěšně ověřena možnost recyklace použitých iontových kapalin redukcí vznikajících iontových párů. Z výsledků odstraňování MB9 iontovou výměnou a následné reduktivní dechlorace iontového páru a recyklace vznikajícího iontopárového činidla bylo zjištěno, že pro redukci z vod separovaných iontopárových párů (methyltrioktylamonium)₂MB9, (benzyl-dimethylhexadecylamonium)₂MB9, (dilauryl-dimethylamonium)₂MB9, následně rozpuštěných v methanolu, je použitelný NaBH₄. Navíc bylo prokázáno, že při reduktivním rozkladu iontových párů se zachycenými AOX vznikají produkty, které jsou ve vodě rozpustné, přitom oproti původnímu MB9 výrazně méně zvyšují parametr AOX a jsou biologicky odbouratelné.

Při odstraňování chlorovaných biocidních kyselin, popřípadě jejich solí, se jako nejúčinnější kationaktivní tenzidy ukázaly být kvartérní amoniové soli s nejméně dvěma objemnými alkylovými skupinami, tedy dialkyldimethylamoniové a methyltrialkylamoniiové

solí, jež jsou komerčně dostupné pod názvy benzalkonium chlorid, Rewoquat 18 WE, Arquad 2HT-75 a Aliquat 336. Nevýhodou posledních tří zmiňovaných kationaktivních tenzidů je jejich nerozpustnost ve vodě. Pro jejich snadnou aplikaci pro impregnace sorpční náplně pro separace studovaných chlorovaných kyselin z vod byla úspěšně otestována směs Aliquatu 336 rozpuštěného 50%ním vodním benzalkonium chloridu.

Z experimentů zaměřených na aplikaci uhlikatých sorbentů za spolupůsobení kationaktivních tenzidů pro odstraňování testovaných chlorovaných biocidních kyselin a jejich solí bylo zjištěno, že GAC je účinné pro jejich separaci z vodných roztoků. Dále bylo zjištěno, že aplikací kationaktivních tenzidů popřípadě jejich směsných roztoků, lze navýšit sorpční kapacitu již nasyceného GAC. Jako účinné tenzidy se jeví například komerčně dodávaný Aliquat 336, Arquad 2HT či snadno biodegradovatelný Rewoquat 18WE. Dále pak směsi Aliquatu 336 s Arquadem 2HT nebo s 50% roztokem benzalkonium chloridu.

Byl také testován a se sorpční účinností GAC srovnáván uhlikatý sorbent biochar, jeho sorpční kapacita oproti GAC je však výrazně menší. Přídavkem vhodného množství kationaktivních tenzidů k biocharu je ale dosahováno vysoké sorpční kapacity pro studované AOX i při použití tohoto uhlikatého sorbentu.

Z experimentů využívajícího sorpce DCA-6-SK na GAC použitého jako sorpční náplně v adsorpční koloně je zřejmé, že po nasycení GAC lze následnou aplikací kationaktivních tenzidů zvýšit celkovou sorpční kapacitu použité náplně kolony (nasyceného a s R_4NX naimpregnovaného GAC). Po impregnaci GAC směsným roztokem Aliquatu 336 s cetyltrimethylamonium bromidem byla DCA-6-SK účinně odstraňována i po protečení 5 litrů jejího 1mM vodného roztoku. Podobný účinek měla i následná impregnace směsným roztokem Aliquatu 336 s 50% benzalkonium chloridem, kdy po této impregnaci byla DCA-6-SK účinně odstraňována i po protečení dalších 2 litrů 1mM vodného roztoku DCA-6-SK.

Na základě získaných výsledků lze konstatovat, že využití kationaktivních tenzidů při separaci studovaných chlorovaných biocidních kyselin a jejich solí z vod je vysoce účinné a bude jej možné potenciálně využívat jak pro přípravu velmi účinných sorbentů pro tento druh AOX s využitím levného biocharu, tak i pro prodloužení životnosti sorpční náplně v adsorpčních kolonách.

Průmyslové využití v této diplomové práci zjištěných skutečností by mohlo přinést výrazné snížení ekonomických nákladů na odstraňování AOX na bázi chlorovaných

organických kyselin a jejich solí (typicky barviv, léčiv a jejich intermediátů)
z kontaminovaných vod.

10 Seznam literatury

- [1] CHAUDHRY, G. Rasul; CHAPALAMADUGU, S. Biodegradation of halogenated organic compounds. *Microbiological reviews*, 1991, 55.1: 59-79.
- [2] WEIDLICH T., LACINA P. (2015): Využití reduktivní dehalogenace pro jednoduchý rozklad aromatických chlorderivátů s následnou biodegradací vznikajících produktů. Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi XVIII, 14. - 15. října 2015, Hustopeče. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor, spol. s.r.o., 2015. s. 117-121.
- [3] ŠIMEK, Miroslav, et al. Possibilities for removal of chlorinated dye Mordant Blue 9 from model waste water. *Chemical Papers*, 2016, 70.4: 470-476.
- [4] *Mordant Blue 9* [online]. Sigma Aldrich [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/195219?lang=en&ion=CZ>
- [5] *Mordant Blue 9* [online]. American elements [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <https://www.americanelements.com/mordant-blue-9-3624-68-8>
- [6] *Mordant Blue 9* [online]. World dye variety [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <http://www.worlddyevariety.com/mordant-dyes/mordant-blue-9.html>
- [7] *3,4-dichloraniline-6-sulphonic acid* [online]. SCBT [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <http://www.worlddyevariety.com/acid-dyes/acid-yellow-17.html>
- [8] *3,4-dichloraniline-6-sulphonic acid* [online]. Chemical book [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4230843.htm
- [9] *Versálová žlut' 2RLP* [online]. Synthesia [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <https://pigments.synthesia.eu/cze/organicke-pigmenty/pro-plasty/versalova-zlut-2rlp>
- [10] ALTMAN, Roy, a kol. Advances in NSAID development: evolution of diclofenac products using pharmaceutical technology. *Drugs*, 2015, 75.8: 859-877.
- [11] JOHNSON, Gregory a Eric WOODWARD. Topical diclofenac sodium composition. US2017281580.
- [12] LÜLLMANN, Heinz; MOHR, Klaus; WEHLING, Martin. Farmakologie a toxikologie: 47 tabulek. GRADA Publishing as, 2004.
- [13] PÉREZ-ESTRADA, L. A., a kol. Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catalysis Today*, 2005, 101.3: 219-226.
- [14] TODD, Peter A.; SORKIN, Eugene M.: Diclofenac sodium. *Drugs*, 1988, 35.3: 244-285.

- [15] BROGDEN, R. N., a kol. Diclofenac sodium: a review of its pharmacological properties and therapeutic use in rheumatic diseases and pain of varying origin. *Drugs*, 1980, 20.1: 24-48.
- [16] MCNEELY, Wendy; GOA, Karen L.: Diclofenac-potassium in migraine. *Drugs*, 1999, 57.6: 991-1003.
- [17] RUFENAL. Bierzelt Pharmaceutical Company [online]. [cit. 2017-11-11]. Dostupné z: <http://bpc.ps>
- [18] Diclofenac potasium. PATIENT SITE – CAMBIA [online]. [cit. 2017-11-11]. Dostupné z: <http://www.cambiarx.com>
- [19] WAKAI, Abel, a kol. Topical non-steroidal anti-inflammatory drugs for analgesia in traumatic corneal abrasions. *The Cochrane Library*, 2017.
- [20] *WHO's cancer pain ladder for adults*. [online]. WHO [cit. 2017-11-11]. Dostupné z: www.who.int.
- [21] BECK, A., a kol. Influence of diclofenac (group of nonsteroidal anti-inflammatory drugs) on fracture healing. *Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery*, 2003, 123.7: 327-332.
- [22] LONAPPAN, Linson, a kol. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. *Bioresource Technology*, 2017.
- [23] SANTOS, Lúcia HMLM, a kol. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of hazardous materials*, 2010, 175.1: 45-95.
- [24] ZHANG, Yongjun; GEIBEN, Sven-Uwe; GAL, Carmen. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 2008, 73.8: 1151-1161.
- [25] Ministerstvo zdravotnictví. Zákon 378/2007 Sb. o léčivech a o změně některých souvisejících zákonů. 1. Praha: Sbírka zákonů, 2007.
- [26] *Třídění odpadu*. [online]. Zdravotnický odpad [cit. 2017-11-11]. Dostupné z: <https://www.trideniodpadu.cz/zdravotnicky-odpad>
- [27] *Chemie z léků znečišťuje světové řeky, její množství kriticky roste*. [online]. iDNES [cit. 2017-04-15]. Dostupné z: https://zpravy.idnes.cz/znecesteni-voda-reka-povodi-zivotni-prostredi-ryby-leky-odpad-p7r/zahranicni.aspx?c=A180411_100111_zahranicni_linv
- [28] HALEŠOVÁ TAĀÁNA, Pesticidy, léčiva a možnost jejich eliminace z ŽP, *Odpadové fórum*, 2018.

- [29] YANG, Ralph T. Adsorbents: fundamentals and applications. Hoboken,: *John Wiley & Sons*, 2003, 410 s. ISBN 0-471-29741-0.
- [30] MATTSON, James S.; MARK, Harry B. Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution. M. Dekker, 1971.
- [31] MARSH, Harry a F. RODRÍGUEZ-REINOSO. Activated carbon. 1st ed. Boston: *Elsevier*, 2006, 536 s. ISBN 00-804-4463-6.
- [32] *Aktivní uhlí*. [online]. Sorbents Hubner [cit. 2017-04-04]. Dostupné z: <http://www.sorbents.cz/aktivni-uhli>
- [33] MOHAN, Dinesh; SINGH, Kunwar P.; SINGH, Vinod K. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44.4: 1027-1042.
- [34] WEIDLICH, Tomáš; KAMENICKÁ, Barbora. Efektivní postup odstraňování perzistentních AOX z vod. *Waste forum*, 2017.
- [35] SLEZÁK, M. Ekologické aspekty chemických technologií a technologie zpracování odpadů, I. díl. *Univerzita Pardubice*, 2004.
- [36] *Regenerace aktivního uhlí* [online]. METLA [cit. 2017-04-04]. Dostupné z: <http://www.metla.cz/>
- [37] KAMENICKÁ, Barbora; WEIDLICH, Tomáš. Možnosti využití iontových kapalin pro separaci biocidů na bázi halogenovaných organických kyselin z vod. *Konference chemie je život. VÚT Brno*. 2017.
- [38] *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro textilní průmysl* [online]. Dokumenty BREF [cit. 2017-04-15]. Dostupné z: https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ipcc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/2017/1/BREF_textil.pdf
- [39] IQBAL, Muhammad J.; ASHIQ, Muhammad N. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139.1: 57-66.
- [40] GUPTA, V. K., et al. Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review. *Journal of environmental management*, 2009, 90.8: 2313-2342.
- [41] MARTINS, Angela; NUNES, Nelson. Adsorption of a textile dye on commercial activated carbon: a simple experiment to explore the role of surface chemistry and ionic strength. *Journal of Chemical Education*, 2014, 92.1: 143-147.
- [42] SOTELO, J. L., a kol. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, 90.7: 967-974.

- [43] BOSKOVIC, Nikola, a kol. Kinetic study of Diclofenac on low-cost activated carbon. *PSU-UNS*, 2017, 1.19: 1-4.
- [44] SAUCIER, Caroline, a kol. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of hazardous materials*, 2015, 289: 18-27.
- [45] DE FRANCO, Marcela Andrea Espina, et al. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 181: 145-154.
- [46] LEAN, Geoffery. Ancient Skills Could Reverse Global Warming. *The Independent*, December, 2008, 7: 2008.
- [47] WINSLEY, Peter. Biochar and bioenergy production for climate change mitigation. *New Zealand Science Review*, 2007, 64.1: 5-10.
- [48] HARSONO, Soni Sisbudi, a kol. Energy balances, greenhouse gas emissions and economics of biochar production from palm oil empty fruit bunches. *Resources, Conservation and Recycling*, 2013, 77: 108-115.
- [49] ABIT, Sergio M., a kol. Influence of feedstock and pyrolysis temperature of biochar amendments on transport of *Escherichia coli* in saturated and unsaturated soil. *Environmental science & technology*, 2012, 46.15: 8097-8105.
- [50] KARAGÖZ, Selhan, a kol. Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 108.1-2: 127-137.
- [51] SOLANKI, Avni; BOYER, Treavor H. Pharmaceutical removal in synthetic human urine using biochar. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2017, 3.3: 553-565.
- [52] LONAPPAN, Linson, et al. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. *Bioresource technology*, 2018, 249: 386-394.
- [53] DALAHMEH, Sahar, et al. Potential of biochar filters for onsite sewage treatment: Adsorption and biological degradation of pharmaceuticals in laboratory filters with active, inactive and no biofilm. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 192-201.
- [54] LONAPPAN, Linson, et al. Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. *Waste management*, 2016, 49: 537-544.
- [55] LIN, Yen-Chang, et al. Highly efficient adsorption of dyes by biochar derived from pigments-extracted macroalgae pyrolyzed at different temperature. *Bioresource Technology*, 2018.

- [56] DE ROZARI, P.; GREENWAY, M.; EL HANANDEH, A. Nitrogen removal from sewage and septage in constructed wetland mesocosms using sand media amended with biochar. *Ecological Engineering*, 2018, 111: 1-10.
- [57] KARUNANAYAKE, Akila G., et al. Lead and cadmium remediation using magnetized and nonmagnetized biochar from Douglas fir. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 480-491.
- [58] SAHOTA, Shivali, et al. Characterization of leaf waste based biochar for cost effective hydrogen sulphide removal from biogas. *Bioresource technology*, 2018, 250: 635-641.
- [59] MAHDI, Zainab; YU, Qiming Jimmy; EL HANANDEH, Ali. Investigation of the kinetics and mechanisms of nickel and copper ions adsorption from aqueous solutions by date seed derived biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018.
- [60] LONAPPAN, Linson, et al. Adsorption of diclofenac onto different biochar microparticles: Dataset–Characterization and dosage of biochar. *Data in brief*, 2018, 16: 460-465.
- [61] MARHOL, Milan. Měníče iontů v chemii a radiochemii, *Academia*, Praha, 1976, 433 s.
- [62] HANUSEK, Jiří. Iontové kapaliny—nový směr v “zelene” chemii. *Chem. Listy*, 2005, 99.263-294.
- [63] ŠMIDRKAL, Jan. Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy*, 1999, 93: 421-427.
- [64] SUÁREZ, Leticia, et al. Membrane technology for the recovery of detergent compounds: a review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18.6: 1859-1873.
- [65] PADRTOVÁ, T.; MARVANOVÁ, P. Kvartérní amoniové soli – syntéza a využití. *Chemické Listy*, 2017, 111: 197-205.
- [66] BRYCKI, Bogumił; WALIGÓRSKA, Małgorzata; SZULC, Adrianna. The biodegradation of monomeric and dimeric alkylammonium surfactants. *Journal of hazardous materials*, 2014, 280: 797-815.
- [67] ZHANG, Chang, et al. Quaternary ammonium compounds (QACs): a review on occurrence, fate and toxicity in the environment. *Science of the Total Environment*, 2015, 518: 352-362.
- [68] ZHANG, Chong, a kol. Evaluation and modeling of benzalkonium chloride inhibition and biodegradation in activated sludge. *Water research*, 2011, 45.3: 1238-1246.
- [69] SARKARA, B., M. MEGHARAJA, Y. XIA, G.S.R. KRISHNAMURTIA, NAIDUA, R. Sorption of quaternary ammonium compounds in soils: Implications to the soil microbial activities. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, 184:448–456.

- [70] ISMAIL, Zainab Z.; TEZEL, Ulas; PAVLOSTATHIS, Spyros G. Sorption of quaternary ammonium compounds to municipal sludge. *Water research*, 2010, 44.7: 2303-2313.
- [71] ŠELEŠOVSKÁ, R., a kol. Ekoanalýza II. *Skripta, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická*. Pardubice, 2013. ISBN 978-80-7395-633-2.
- [72] LITAIEM, Yousra; DHAHBI, Mahmoud. Physicochemical Properties of an Hydrophobic Ionic Liquid (Aliquat 336) in a Polar Protic Solvent (Formamide) at Different Temperatures. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2015, 36.5: 641-651.
- [73] *Aliquat 336* [online]. Sigma Aldrich [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/205613?lang=en&ion=CZ&gclid=EAIaIQobChMIx_WopKjY2QIVS4uyCh0zAAqdEAAYASAAEgKhNvD_BwE
- [74] WIONCZYK, Barbara, a kol. Studies on the kinetics and equilibrium of the solvent extraction of chromium (III) from alkaline aqueous solutions of different composition in the system with Aliquat 336. *Journal of hazardous materials*, 2011, 198: 257-268.
- [75] LEE, Jin-Young, a kol. Extraction and separation of Pt (IV)/Rh (III) from acidic chloride solutions using Aliquat 336. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, 15.3: 359-364.
- [76] SARANGI, K., a kol. Removal/recovery of hydrochloric acid using Alamine 336, Aliquat 336, TBP and Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, 2006, 84.3-4: 125-129.
- [77] ARANDA, Pedro R., a kol. Solid-phase preconcentration and determination of mercury (II) using activated carbon in drinking water by X-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, 2013, 42.2: 100-104.
- [78] BEY, Said, a kol. Removal of As (V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant. *Desalination*, 2010, 264.3: 193-200.
- [79] MAKKITAYA, Swarna N. Study on Reactive Extraction of Butyric Acid Using Suitable Extractant and Diluent. *PhD Thesis*. 2017.
- [80] MESLI, Meryem; BELKHOUCHE, Nasr-Eddine. Extraction and pre-concentration of lead from copper by emulsion liquid membrane technique using an ionic liquid. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 2018, 3.1: 14.
- [81] AL-AREQI, Wadeah M., a ko. Solvent extraction of thorium from rare elements in monazite thorium concentrate. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2017, 21.6: 1250-1256.

- [82] *Benzalkonium chloride* [online]. Sigma Aldrich [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/b6295?lang=en&ion=CZ&gclid=EAIaIQobChMIwd-apanY2QIVFIGyCh1UHghdEAAYASAAEgKNmfD_BwE
- [83] KAHRILAS, Genevieve A., a kol. Biocides in hydraulic fracturing fluids: a critical review of their usage, mobility, degradation, and toxicity. *Environmental science & technology*, 2014, 49.1: 16-32.
- [84] BARLETT, J. Clinical Ocular Pharmacology. *Elsevier*, 2013, 2.vydání: str. 20. ISBN 1-483-19391-8.
- [85] BAUDOUIN, C., a kol. Inflammatory Diseases of the Conjunctiva, *Thieme*, 2001 str. 141. ISBN 978-3-131-25871-7.
- [86] MAXIMILIAN Lackner a kol. Antimicrobial Surfaces. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [87] *Quarternary ammonium compounds* [online]. ECHA [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/substance-information/-/substanceinfo/100.063.913>
- [88] LOVEIRA, Elsa López, a kol. TiO₂-photocatalytic treatment coupled with biological systems for the elimination of benzalkonium chloride in water. *Separation and purification technology*, 2012, 91: 108-116.
- [89] *Hexadecyltrimethylammonium bromide* [online]. Sigma Aldrich [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=CZ&language=cs&productNumber=H9151&brand=SIGMA&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D57-09%200%26interface%3DCAS%2520No.%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Den%26region%3DCZ%26focus%3Dproduct>.
- [90] *Cetrimide bromide* [online]. Sigma Aldrich [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <https://hazmap.nlm.nih.gov/category-details?id=8087&table=copytblagents>
- [91] *CTAB* [online]. CSH Protokols [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <http://cshprotocols.cshlp.org/content/2009/3/pdb.prot5177.abstract>
- [92] ITO, Emma; a kol. Potential Use of Cetrimonium Bromide as an Apoptosis-Promoting Anticancer Agent for Head and Neck Cancer . *Molecular Pharmacology*. 76: 969–983. ISSN 1521-0111.
- [93] *Dilauryldimethylammonium chloride* [online]. ChemIDplus [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/3401-74-9>
- [94] *Rewoquat* [online]. ChemPak [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: www.chempak.net/msds/Rewoquat%20WE%2018%20US.pdf

- [95] *Rewoquat* [online]. Textile auxiliaries [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <http://www.textile-auxiliaries.com/product/textile-auxiliaries/en/products/preparation-softening-agents/pages/product-details.aspx?valueId=19888&download=custpropfile>.
- [96] *Arquad 2HT-75* [online]. Sigma Aldrich [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/64402?lang=en®ion=CZ>
- [97] *Arquad 2HT-75* [online]. AkzoNobel [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <https://sc.akzonobel.com/en/fa/Pages/product-detail.aspx?prodID=8693>
- [98] *Luviquat 370 FC* [online]. Sigma Aldrich [cit. 2018-04-14]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/59061?lang=en®ion=CZ>
- [99] *Poly(diallyldimethylammonium chloride)* [online]. Sigma Aldrich [cit. 04-24-2018]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/409014?lang=en®ion=CZ>
- [100] WEIDLICH, Tomáš a Jana MARTINKOVÁ. Způsob srážení barviv z vodných roztoků. CZ Patent: CZ20120359A. 2013, Praha, Czech republic: Úřad průmyslového vlastnictví.
- [101] ŠIMEK, Miroslav, Petr MIKULÁŠEK, Petr KALENDA a Tomáš WEIDLICH. Possibilities for removal of chlorinated dye Mordant Blue 9 from model waste water. *Chemical Papers*. 2016 70(4), 470-476. ISSN: 1336-9075.
- [102] MELO, R. P. F., a kol. Removal of Reactive Blue 14 dye using micellar solubilization followed by ionic flocculation of surfactants. *Separation and Purification Technology*, 2018, 191: 161-166.
- [102] SIMONČIČ, Barbara; ŠPAN, Jože. A study of dye-surfactant interactions. Part 1. Effect of chemical structure of acid dyes and surfactants on the complex formation. *Dyes and Pigments*, 1998, 36.1: 1-14.
- [104] ALMEIDA, Hugo FD; MARRUCHO, Isabel M.; FREIRE, Mara G. Removal of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs from Aqueous Environments with Reusable Ionic-Liquid-Based Systems. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5.3: 2428-2436.
- [105] MOHAMED, Mohamed Mokhtar. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 272.1: 28-34.
- [106] YIN, Chun Yang; AROUA, Mohd Kheireddine; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 2007, 52.3: 403-415.

- [107] PURKAIT, M. K.; DASGUPTA, S.; DE, S. Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. *Journal of environmental management*, 2005, 76.2: 135-142.
- [108] PURKAIT, Mihir K., a kol. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145.1-2: 287-295.
- [109] HUANG, Jianhua, a kol. Adsorption studies of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified attapulgite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143.1-2: 541-548.
- [110] DE OLIVEIRA, Tiago, a kol. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. *Journal of hazardous materials*, 2017, 323: 558-566.
- [111] SUN, Ken, a kol. Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactant. *Journal of hazardous materials*, 2017, 323: 584-592.
- [112] AMBROSI, Adriano, a kol. Electrochemical determination of pharmaceuticals in spiked water samples. *Journal of hazardous materials*, 2005, 122.3: 219-225.
- [113] BAREK, J. a kol. Možnosti inovací v elektroanalytické chemii, str. 49-58. *Skripta Pražského analytického centra inovací*, VŠCHT Praha, 2006.
- [114] GUZMÁN-HERNÁNDEZ, D. S., a kol. Simultaneous electrochemical quantification of naproxen, acetaminophen and diclofenac using a bare carbon paste electrode. *Analytical Methods*, 2016, 8.44: 7868-7872.
- [115] CID-CERÓN, M. M., a kol. New insights on the kinetics and mechanism of the electrochemical oxidation of diclofenac in neutral aqueous medium. *Electrochimica Acta*, 2016, 199: 92-98.
- [116] DIGUA, Khalid; KAUFFMANN, J.-M.; DELPLANCKE, J.-L. Surfactant modified carbon paste electrode: Part 1-2: Electrochemical and microscopic characterization. *Electroanalysis*, 1994, 6.5-6: 451-462.

11 Přílohy

Příloha A <i>Fotografie skleněné laboratorní kolony plněné GAC</i>	150
Příloha B <i>Fotografie Starfish nástavce s 5-ti 250ml kulatými baňkami na elektromagnetickém míchadle</i>	150
Příloha C <i>Voltamogram stanovení Diklofenaku</i>	151
Příloha D <i>Software NOVA 1.11 s voltamogramem (stanovení Diklofenaku)</i>	151
Příloha E <i>HPLC chromatogram směsi VŽ2RLP a DCA-6-SK – selektivita jejich iontové výměny na impregnované koloně</i>	152
Příloha F: <i>¹H NMR spektrum iontového páru vzniklého reakcí DCA-6-SK s BzMe2stearylNCl</i>	153
Příloha G: <i>NMR spektrum iontového páru vzniklého reakcí Diklofenaku s hexadecylMe3NBr</i>	155
Příloha H: <i>¹H NMR spektrum iontového páru vzniklého reakcí Diklofenaku s BzMe2hexadecylNCl</i>	157
Příloha CH: <i>¹H a ¹³C NMR spektra iontového páru vzniklého reakcí Diklofenaku s oktyl3MeNCl</i>	159
Příloha I: <i>¹H a ¹³C NMR spektra iontového páru vzniklého reakcí Diklofenaku s Lauryl2Me2NCl</i>	161
Příloha J: <i>¹H NMR spektrum komerčního barviva MB9 rozpuštěného v hexadeuterovaném dimethylsulfoxidu</i>	163
Příloha K: <i>¹H NMR spektrum iontového páru vzniklého reakcí MB9 s Arquadem 2HT-75..</i>	165
Příloha L: <i>¹H NMR spektrum iontového páru vzniklého reakcí MB9 s oktyl3MeNCl</i>	167
Příloha M: <i>¹H NMR spektrum iontového páru vzniklého reakcí MB9 s BzMe2stearylNCl</i> ..	169
Příloha N: <i>¹H NMR spektrum iontového páru vzniklého reakcí MB9 s hexadecylMe3NBr</i> ..	171

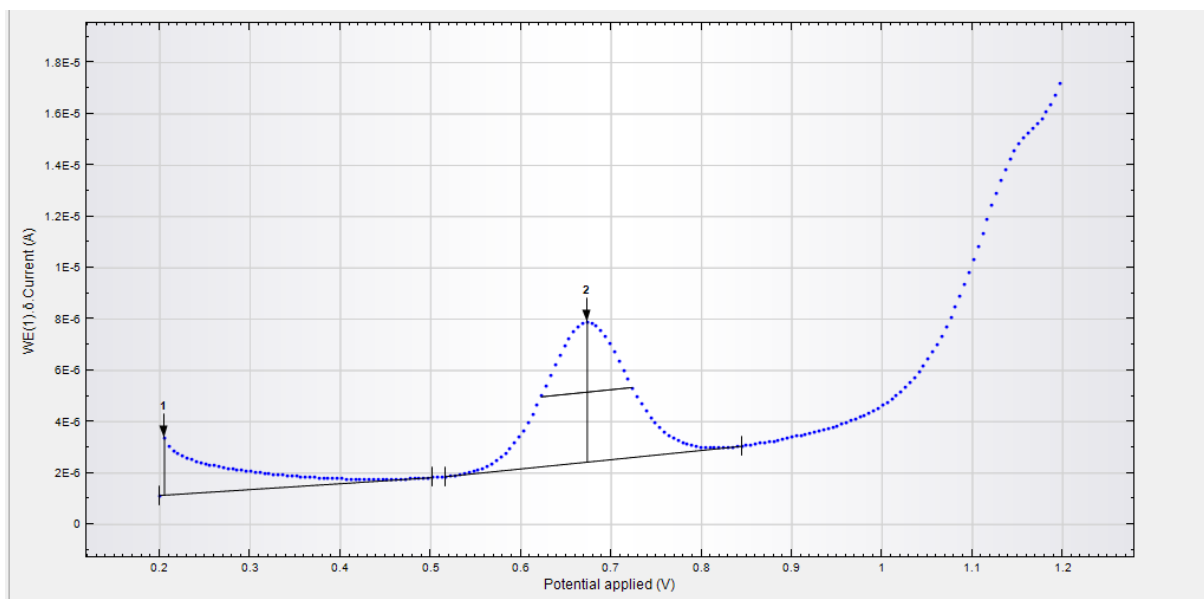
Příloha A *Fotografie skleněné laboratorní kolony plněné GAC*



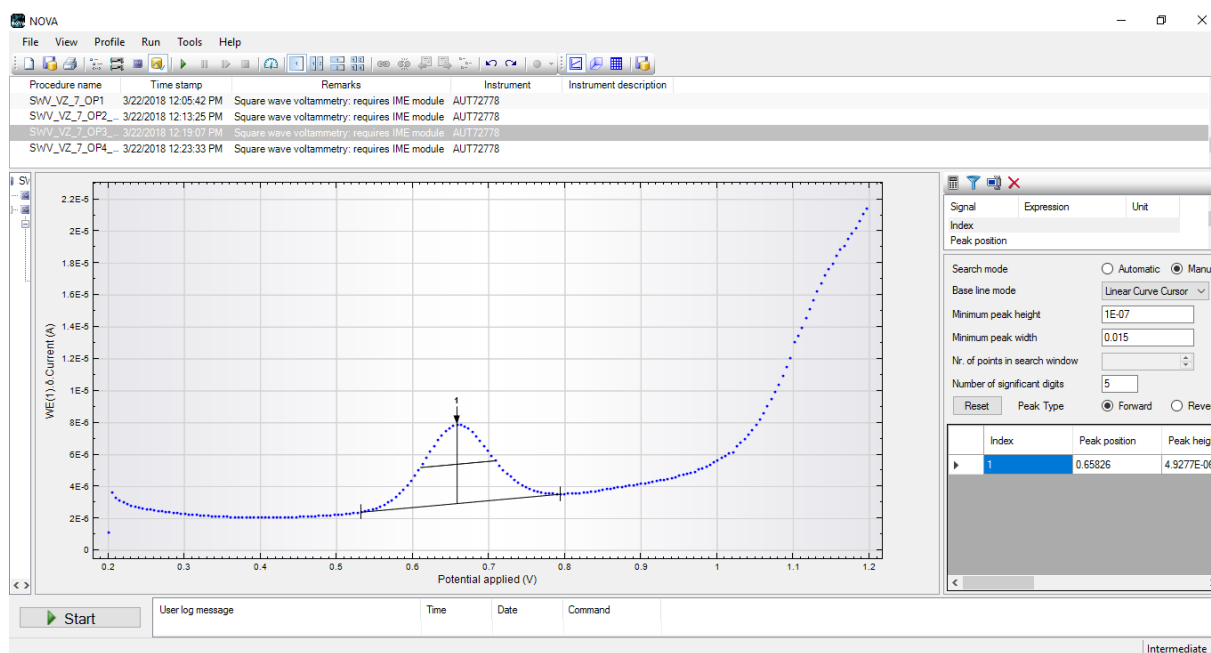
Příloha B *Fotografie Starfish nástavce s 5-ti 250ml kulatými baňkami na elektromagnetickém míchadle*



Příloha C Voltamogram stanovení Diklofenaku



Příloha D Software NOVA 1.11 s voltamogramem (stanovení Diklofenaku)



Příloha E Chromatogram směsi VŽZRLP a DCA-6-SK – selektivita jejich iontové výměry na impregnované koloně, vz. 604BK2VD je výchozí OV, 1204BK1VD eluát po sorpci na impreg.náplni

Compound Chromatogram Report - MS

Analysis Name: 604BK201.D **Instrument:** LC-MSD-Trap-XCT_plus **Print Date:** 4/27/2018 5:09:18 PM
Method: BARVIVA ITAL LC ESI SYNERGI.M **Operator:** kc **Acq. Date:** 4/27/2018 10:24:16 AM
Sample Name: 604BK2VD
Analysis Info: 604BK2VD, OA 79754, nastrik 5ul, LC-ESI positive, prtok 0.5ml/min, Hypersil Gold C4 100x3.0mm (3um), MFA: 5mM CH3COONH4, MFB: 95% MeOH + 5mM CH3COONH4, MFD: ACN, Gradient: 0min 10%B, 2min 10%B, 20min 80%B, 20.1min 80%D, 25min 100%D, 30min 100%D, 30.1min 10%B, Stop: 35min, T 40st, Target mass: 350Da, Scan 50-1200Da, Nebulizer: 50 psi, Dry gas: 10L/min, Dry Temp.: 350C, UV: 254nm

Acquisition Parameter:

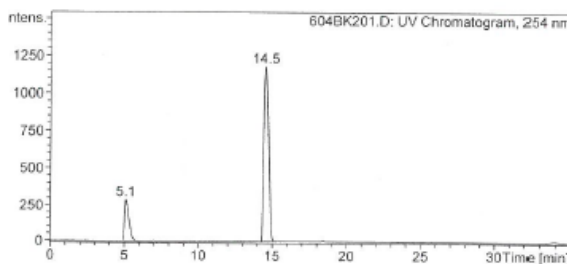
Mass Range Mode	Ultra Scan	Trap Drive	36.8	Scan Begin	50 m/z
Ion Polarity	Positive	Octopole RF Amplitude	162.2 Vpp	Scan End	1200 m/z
Ion Source Type	ESI	Capillary Exit	112.0 Volt	Averages	5 Spectra
Dry Temp (Set)	350 °C	Skimmer	40.0 Volt	Max. Accu Time	300000 µs
Nebulizer (Set)	50.00 psi	Oct 1 DC	12.00 Volt	ICC Target	-1
Dry Gas (Set)	10.00 l/min	Oct 2 DC	1.70 Volt	Charge Control	on

Compound List:

#	RT [min]	Range [min]	Height	Area	Area Frac. %
1	5.1	4.9 - 6.0	289	5608	17.5
2	14.5	14.2 - 15.1	1180	26351	82.5

3,4-DCA-G-SK
VŽ ZRLP

Chromatograms:



Analysis Name: 1204BK01.D **Instrument:** LC-MSD-Trap-XCT_plus **Print Date:** 4/27/2018 5:19:28 PM
Method: BARVIVA ITAL LC ESI SYNERGI.M **Operator:** kc **Acq. Date:** 4/26/2018 10:41:24 AM
Sample Name: 124BK1VD *5a přifidlovat - přes 0.2 µm PTFE filter*
Analysis Info: 124BK1VD, OA 79741, nastrik 5ul, LC-ESI positive, prtok 0.5ml/min, Hypersil Gold C4 100x3.0mm (3um), MFA: 5mM CH3COONH4, MFB: 95% MeOH + 5mM CH3COONH4, MFD: ACN, Gradient: 0min 10%B, 2min 10%B, 20min 80%B, 20.1min 80%D, 25min 100%D, 30min 100%D, 30.1min 10%B, Stop: 35min, T 40st, Target mass: 350Da, Scan 50-1200Da, Nebulizer: 50 psi, Dry gas: 10L/min, Dry Temp.: 350C, UV: 254nm

Acquisition Parameter:

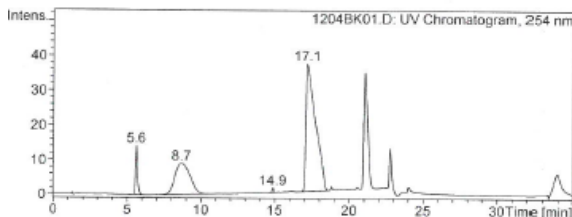
Mass Range Mode	Ultra Scan	Trap Drive	36.8	Scan Begin	50 m/z
Ion Polarity	Positive	Octopole RF Amplitude	162.2 Vpp	Scan End	1200 m/z
Ion Source Type	ESI	Capillary Exit	112.0 Volt	Averages	5 Spectra
Dry Temp (Set)	350 °C	Skimmer	40.0 Volt	Max. Accu Time	300000 µs
Nebulizer (Set)	50.00 psi	Oct 1 DC	12.00 Volt	ICC Target	500000
Dry Gas (Set)	10.00 l/min	Oct 2 DC	1.70 Volt	Charge Control	on

Compound List:

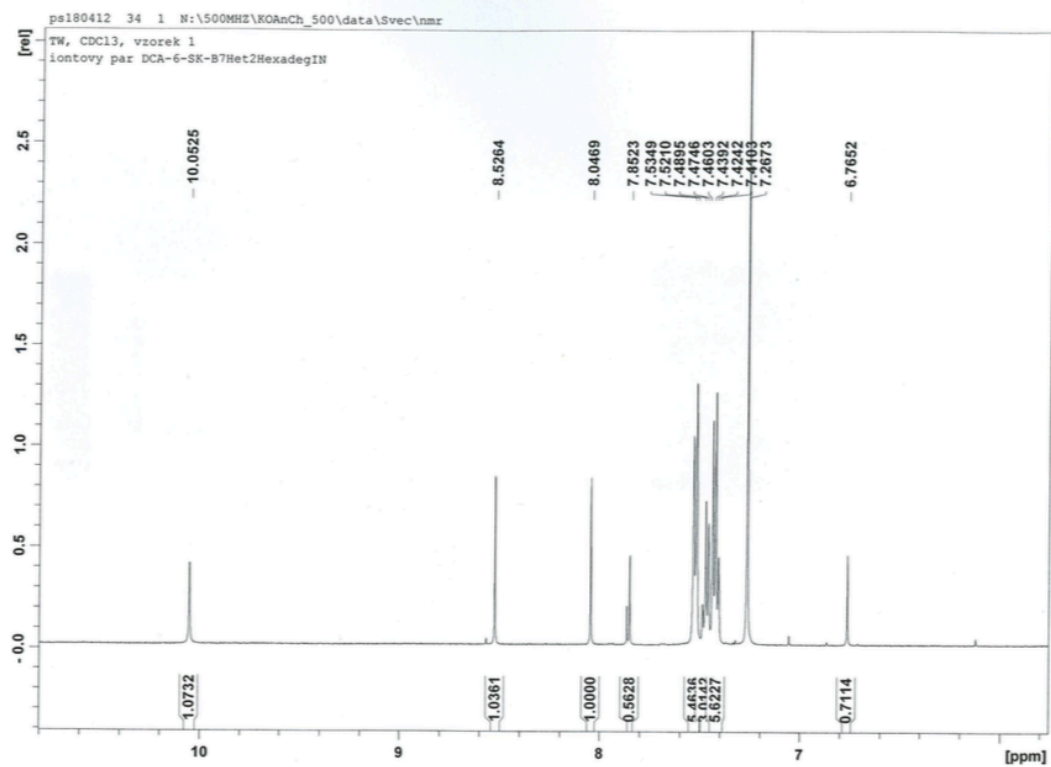
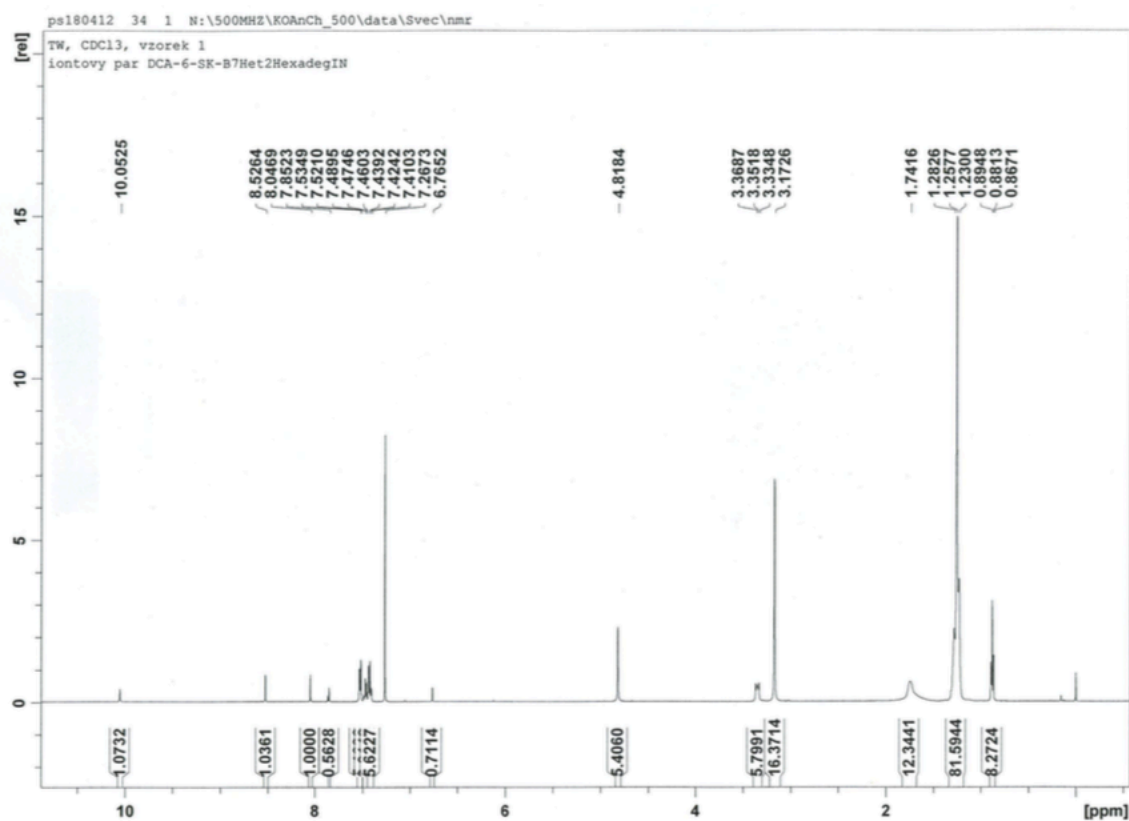
#	RT [min]	Range [min]	Height	Area	Area Frac. %
1	5.6	5.4 - 6.0	14	135	5.5
2	8.7	7.3 - 10.6	9	642	26.3
3	14.9	14.7 - 15.1	1	9	0.4
4	17.1	16.7 - 18.6	37	1659	67.9

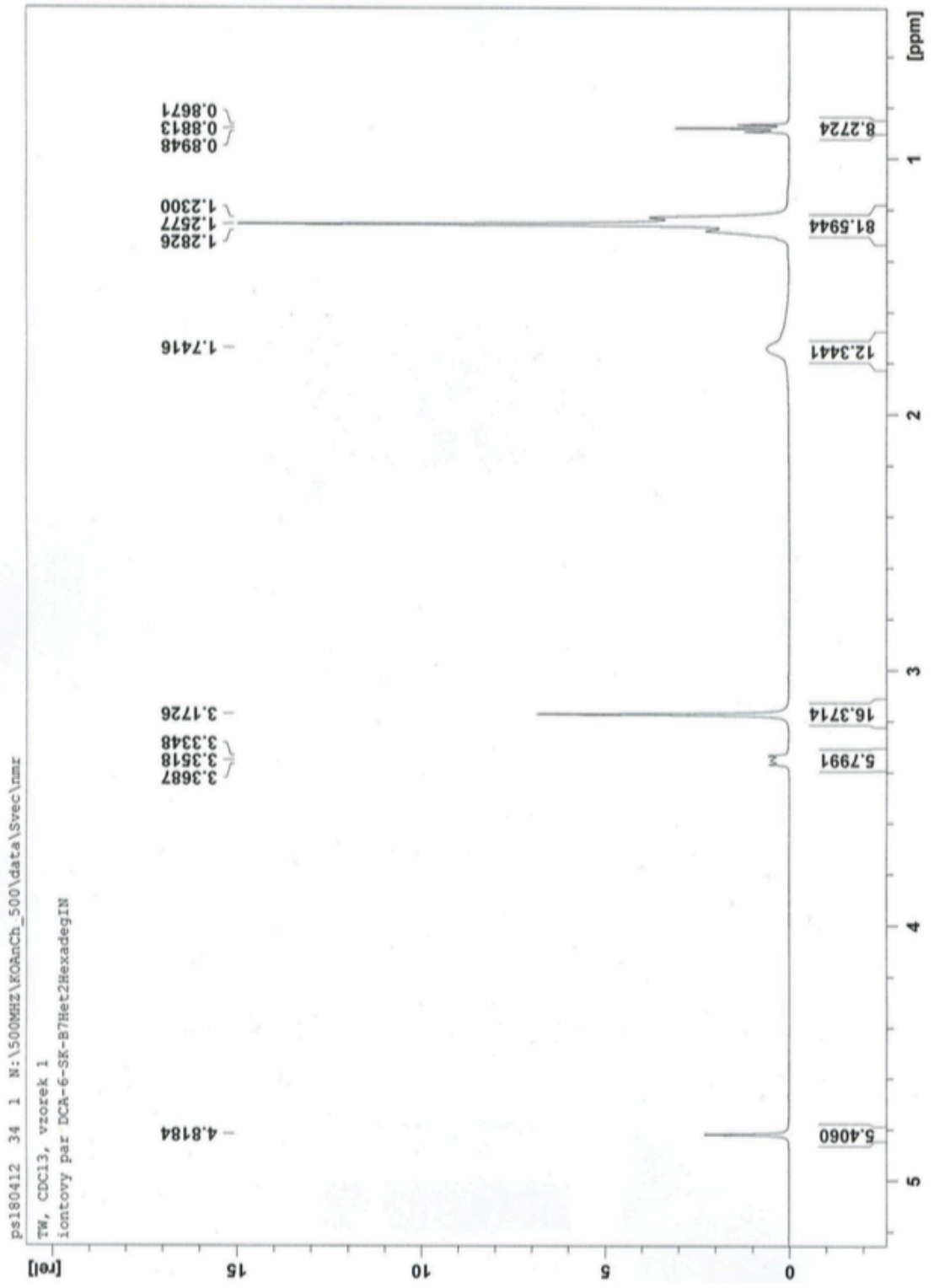
3,4-DCA-G-SK
VŽ ZRLP

Chromatograms:

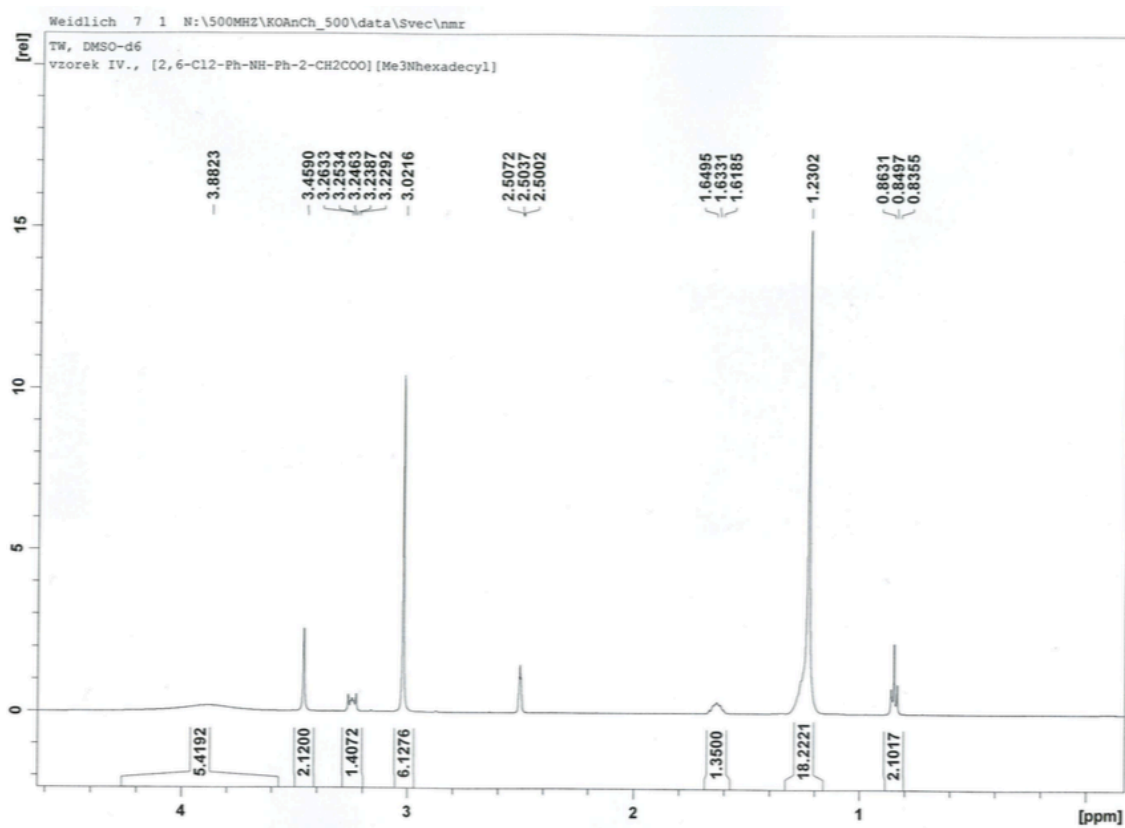
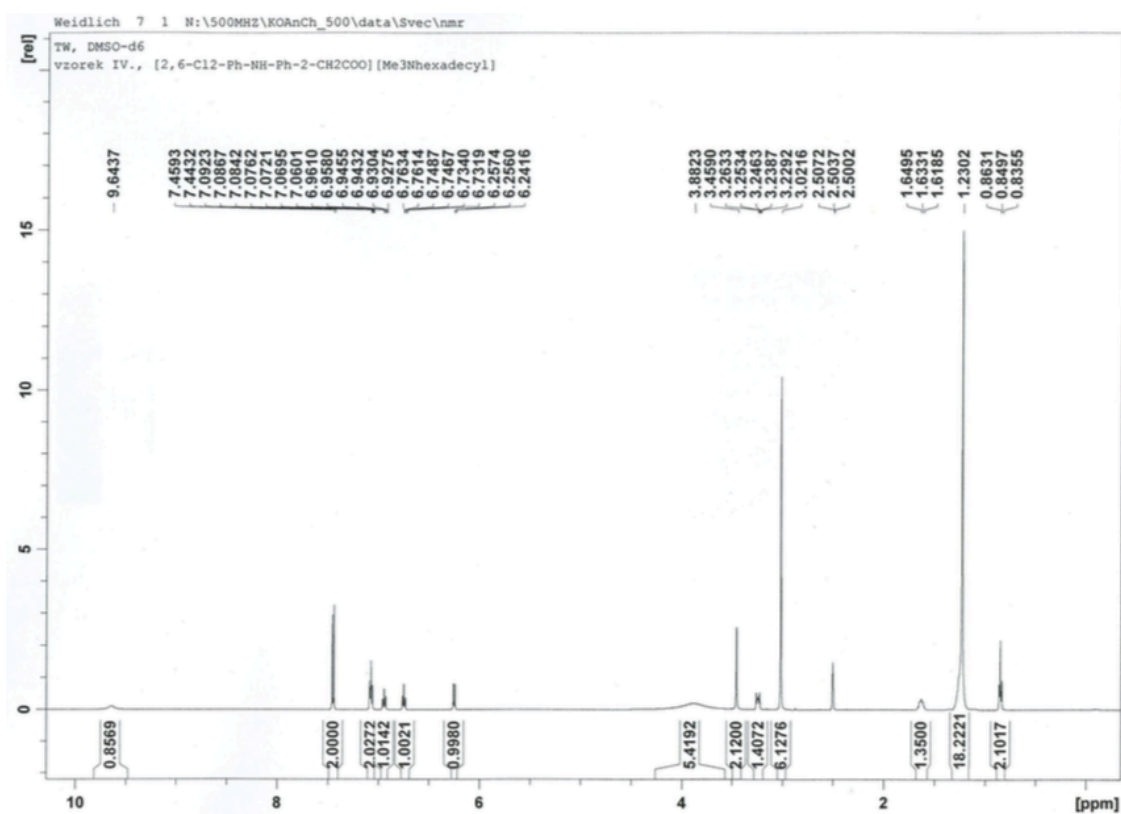


Příloha F: ^1H NMR spektrum iontového páru vzniklého reakcí DCA-6-SK s BzMe2stearylNCl

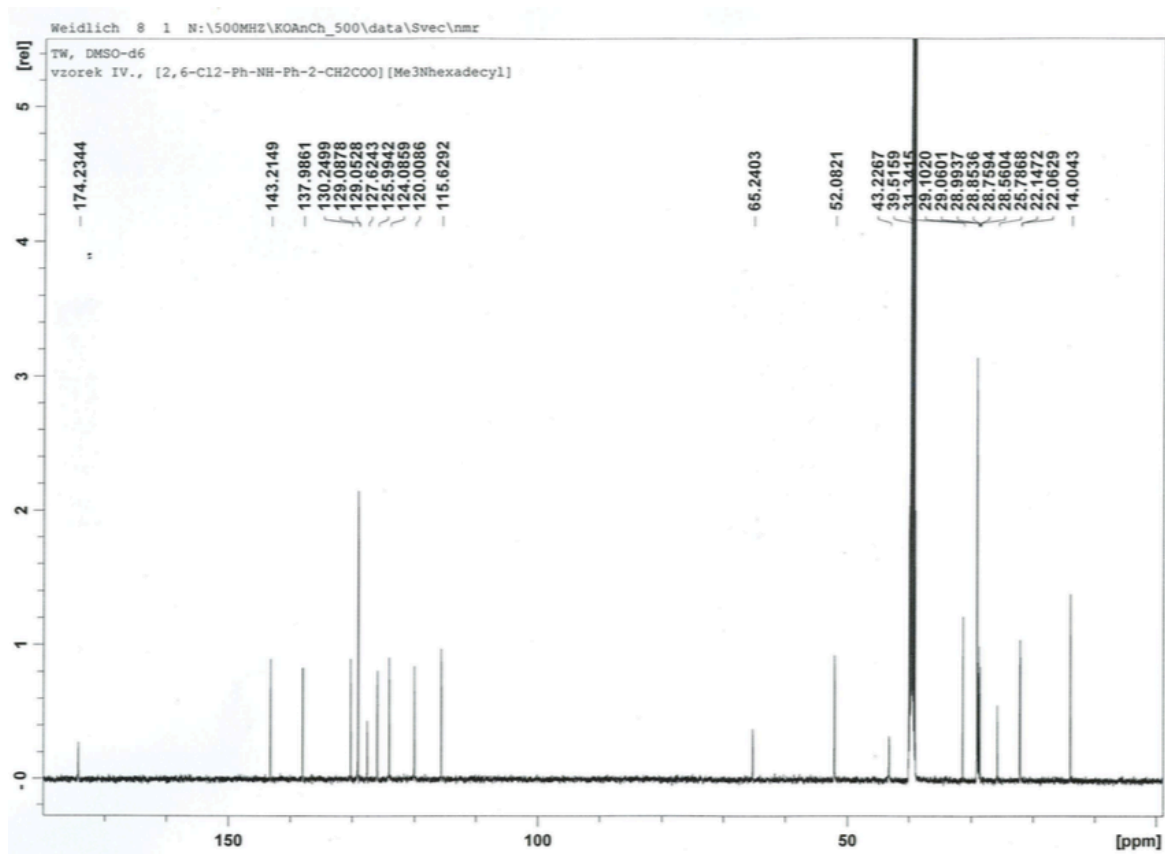




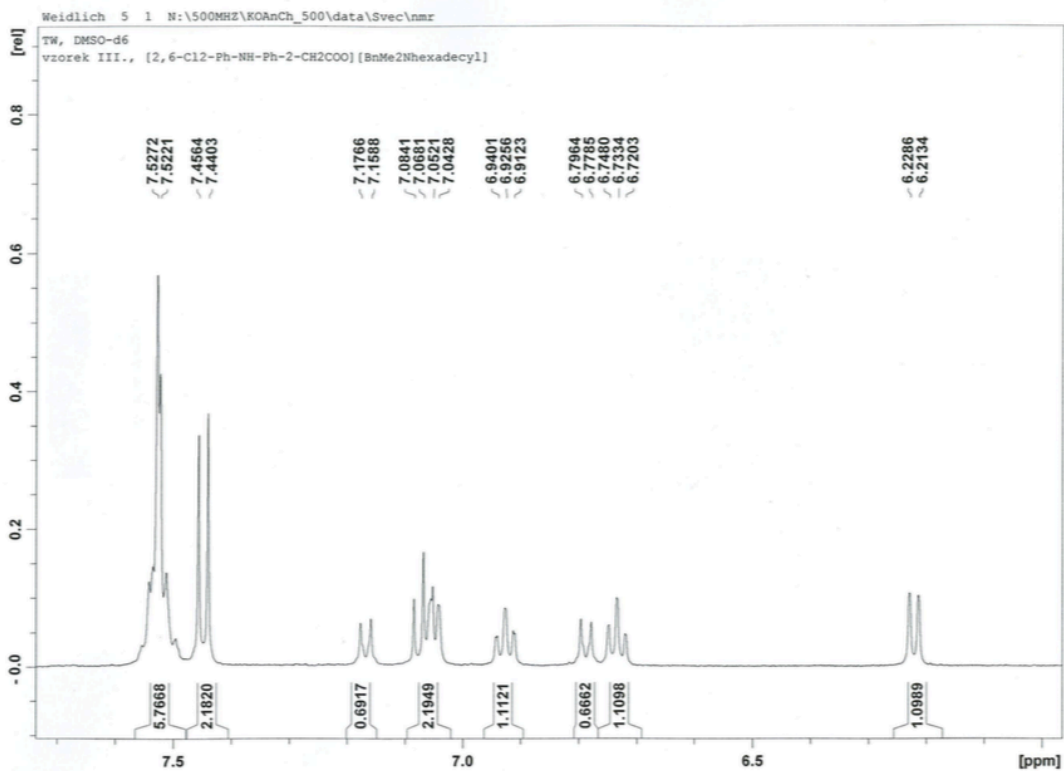
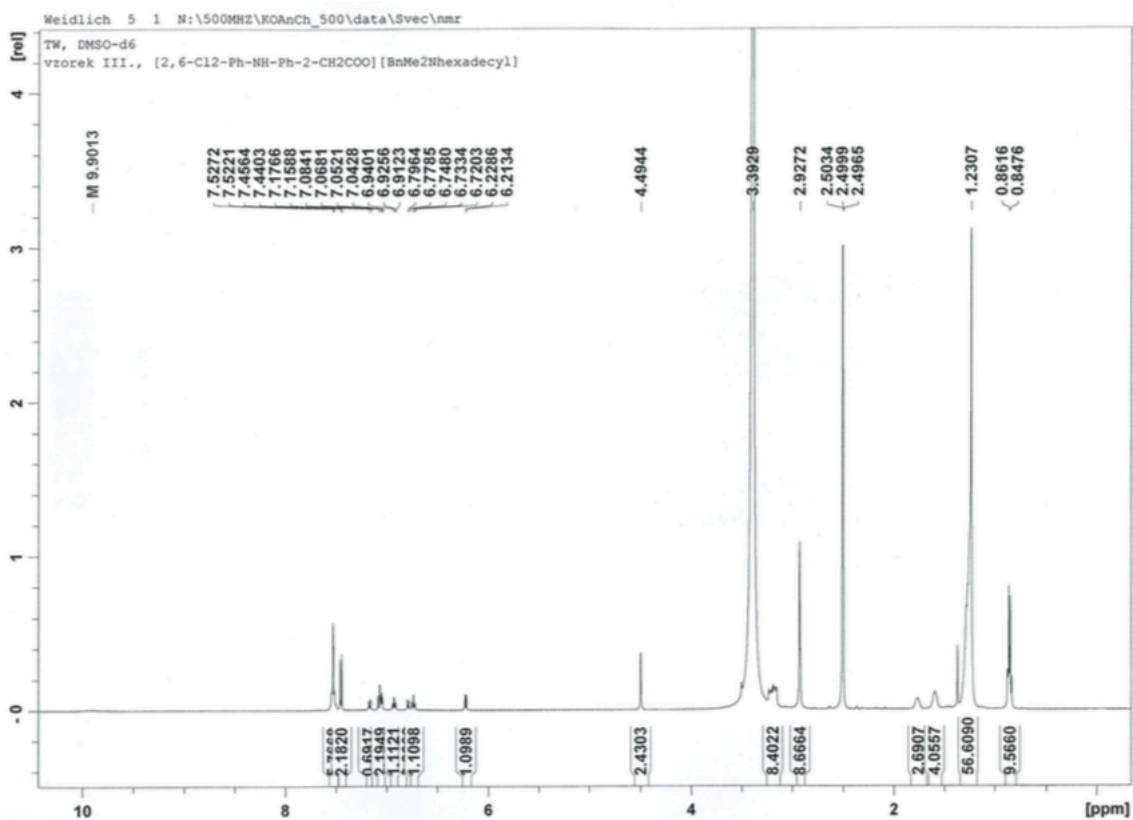
Příloha G: NMR spektrum iontového páru vzniklého reakcí Diklofenaku s hexadecylMe3NBr

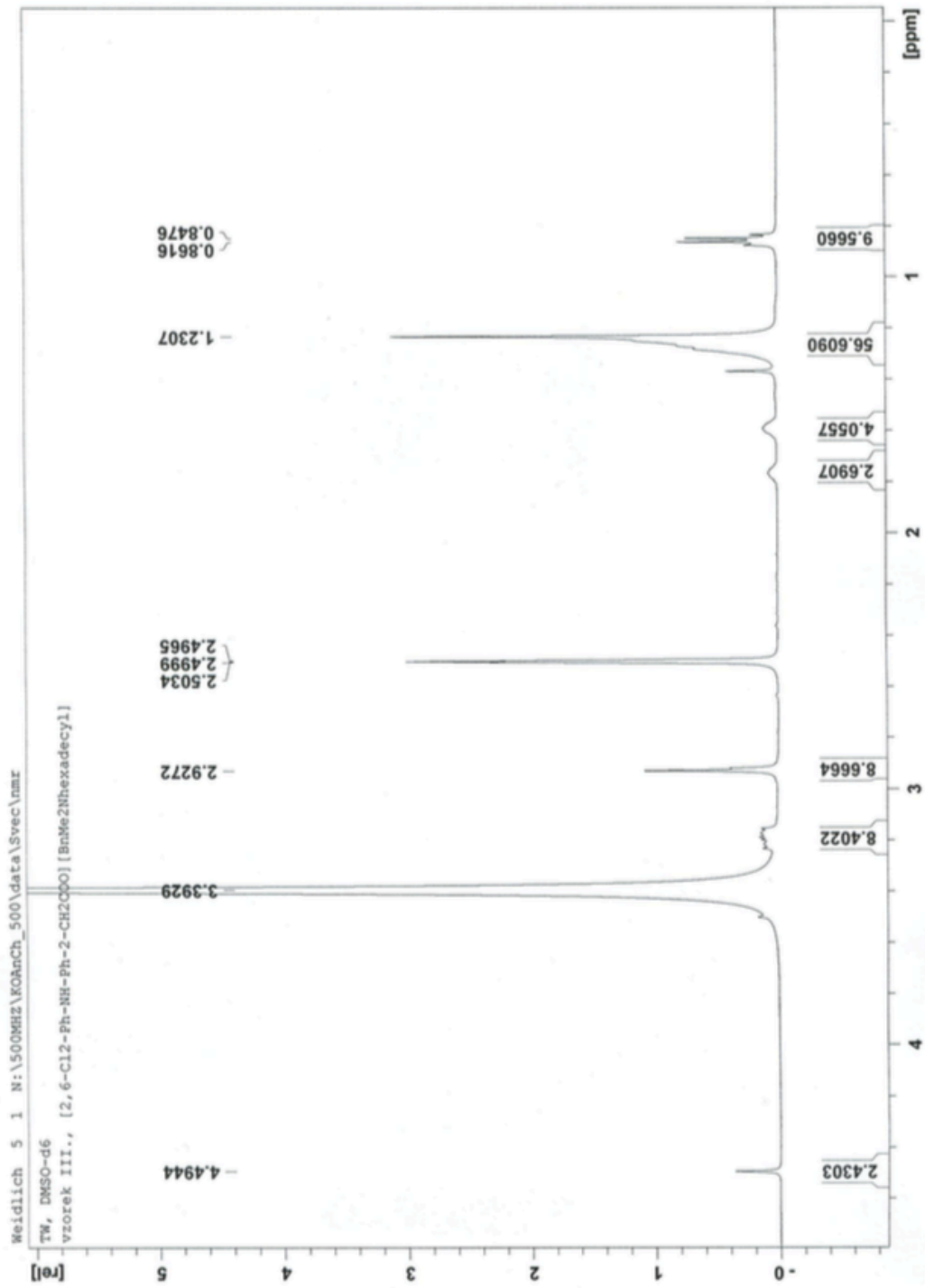


^{13}C NMR spektrum iontového páru vzniklého reakcí Diklofenaku s hexadecylMe₃NBr

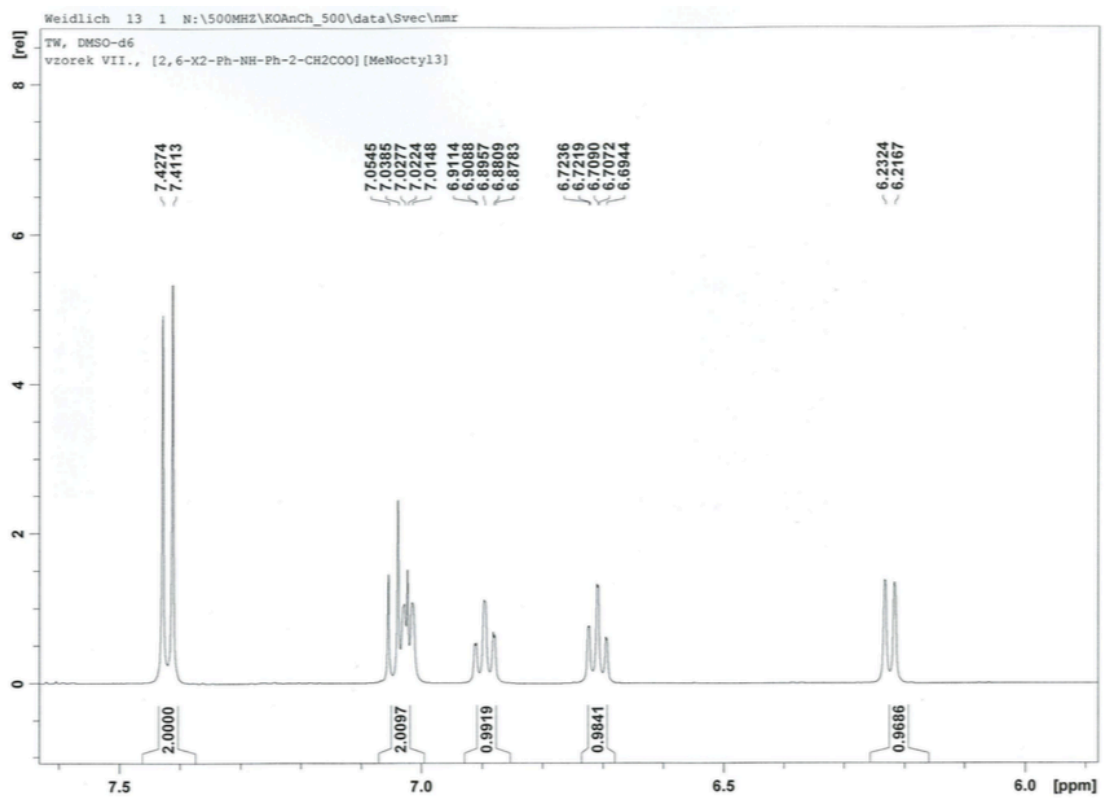
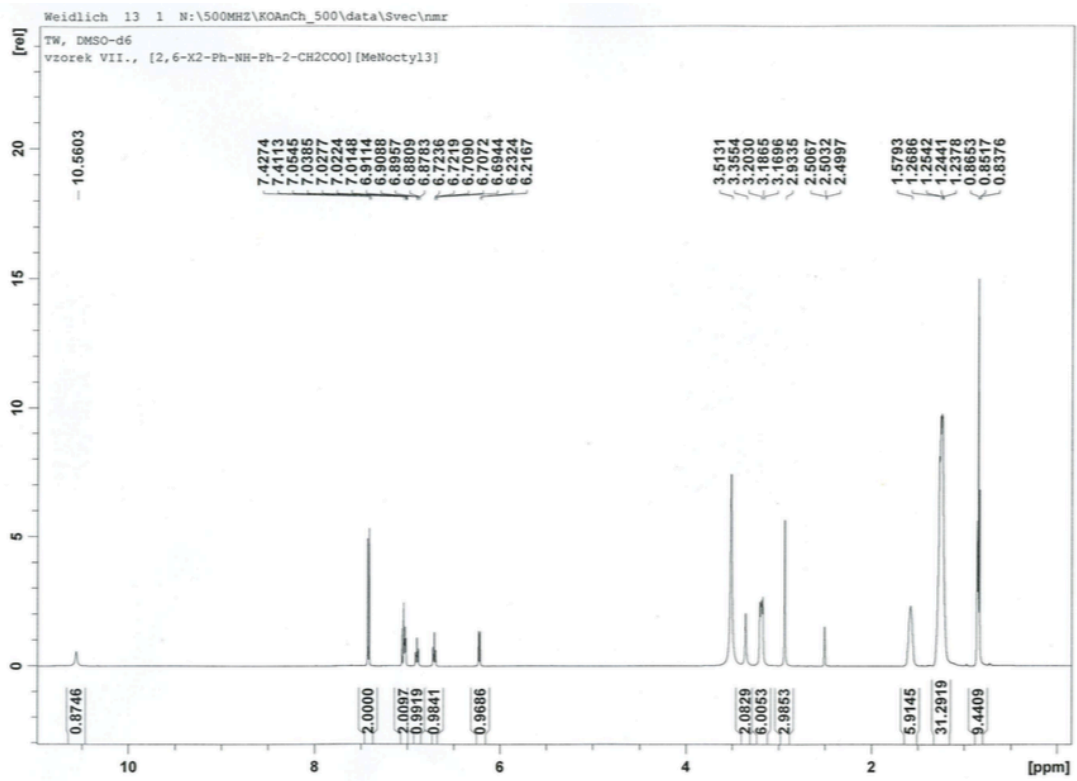


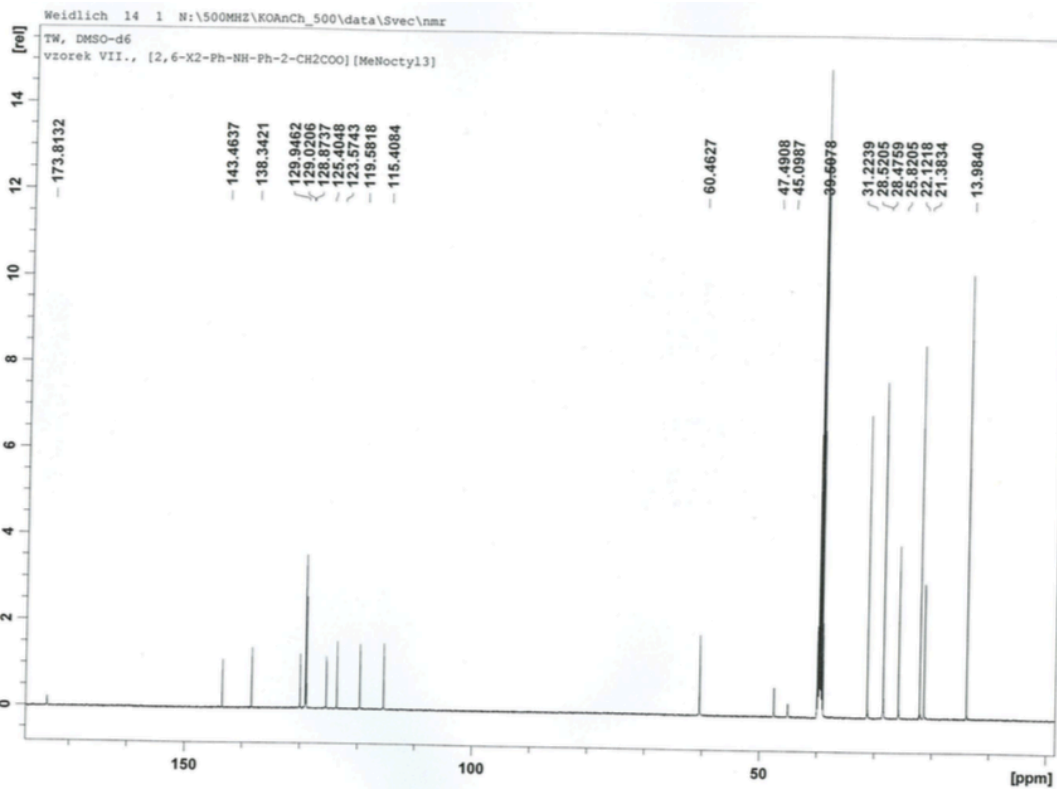
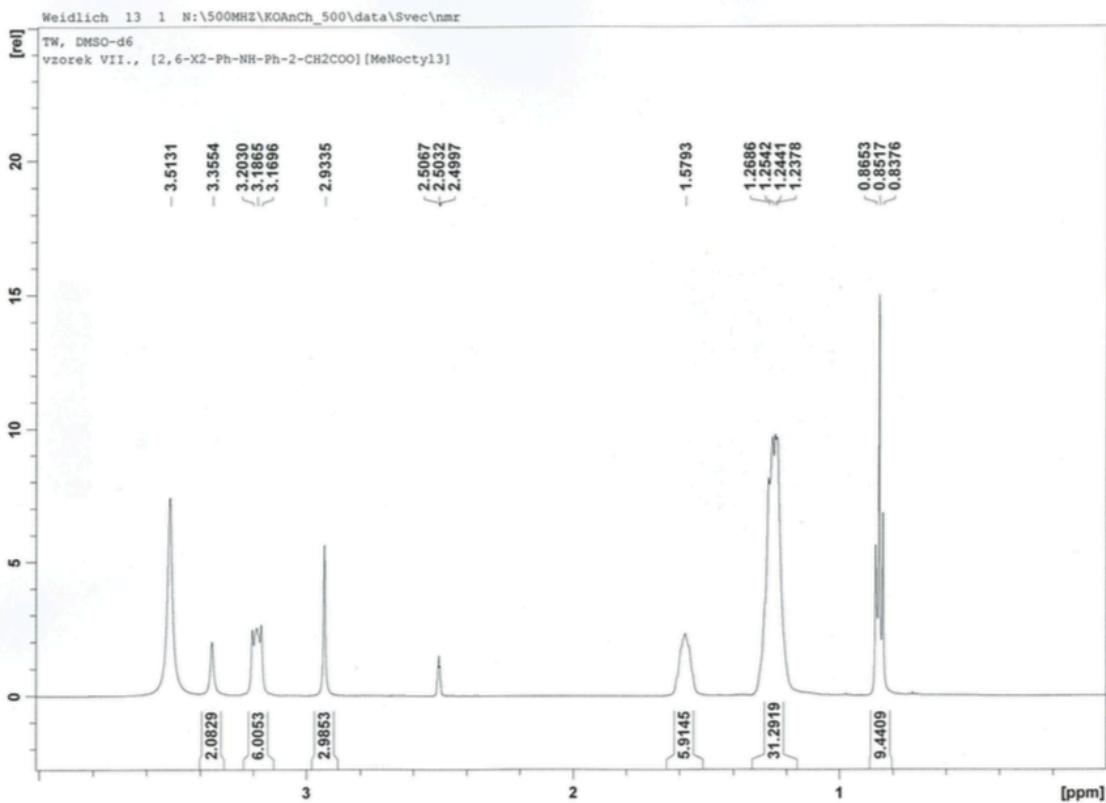
Příloha H: ^1H NMR spektrum iontového páru vzniklého reakcí Diklofenaku s BzMe2hexadecylNCl



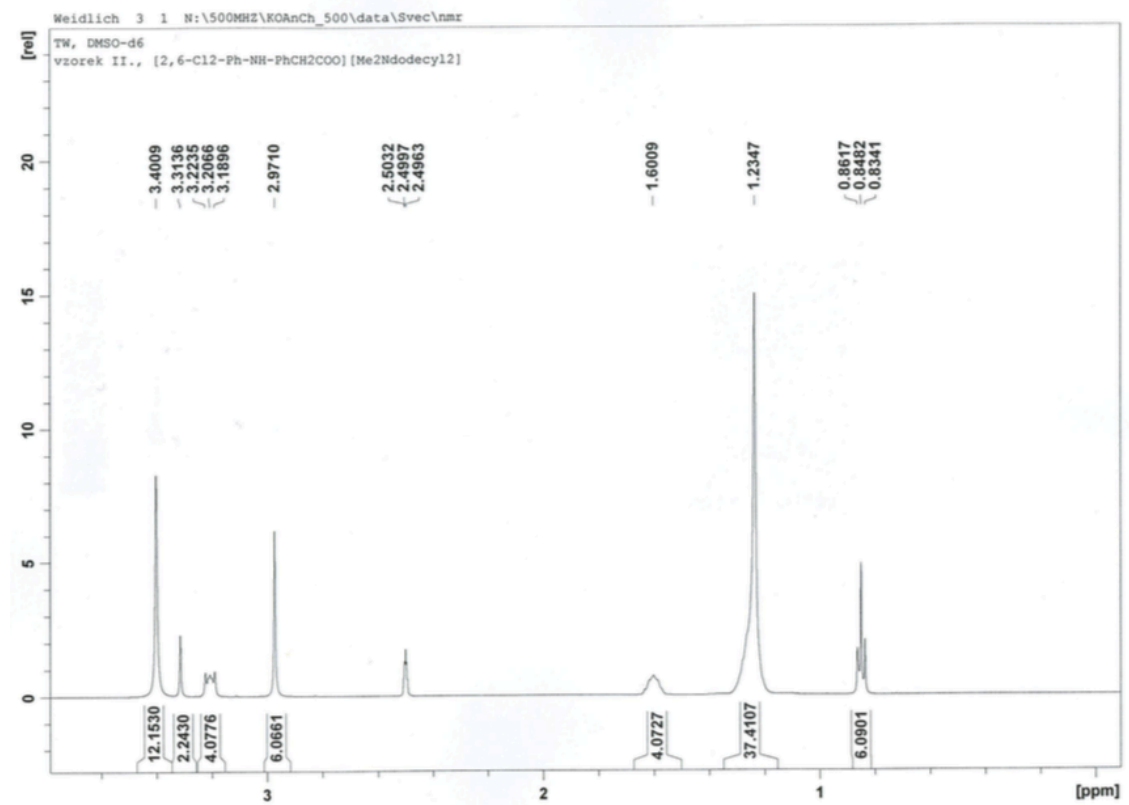
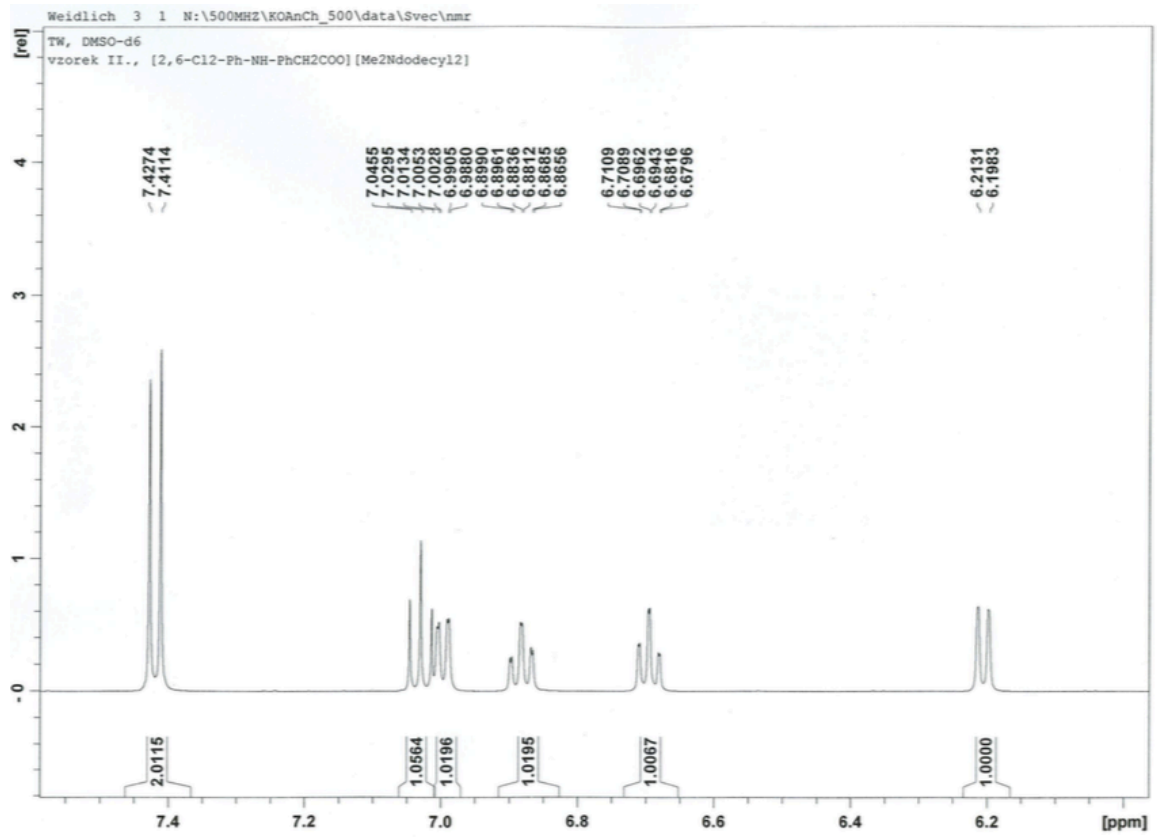


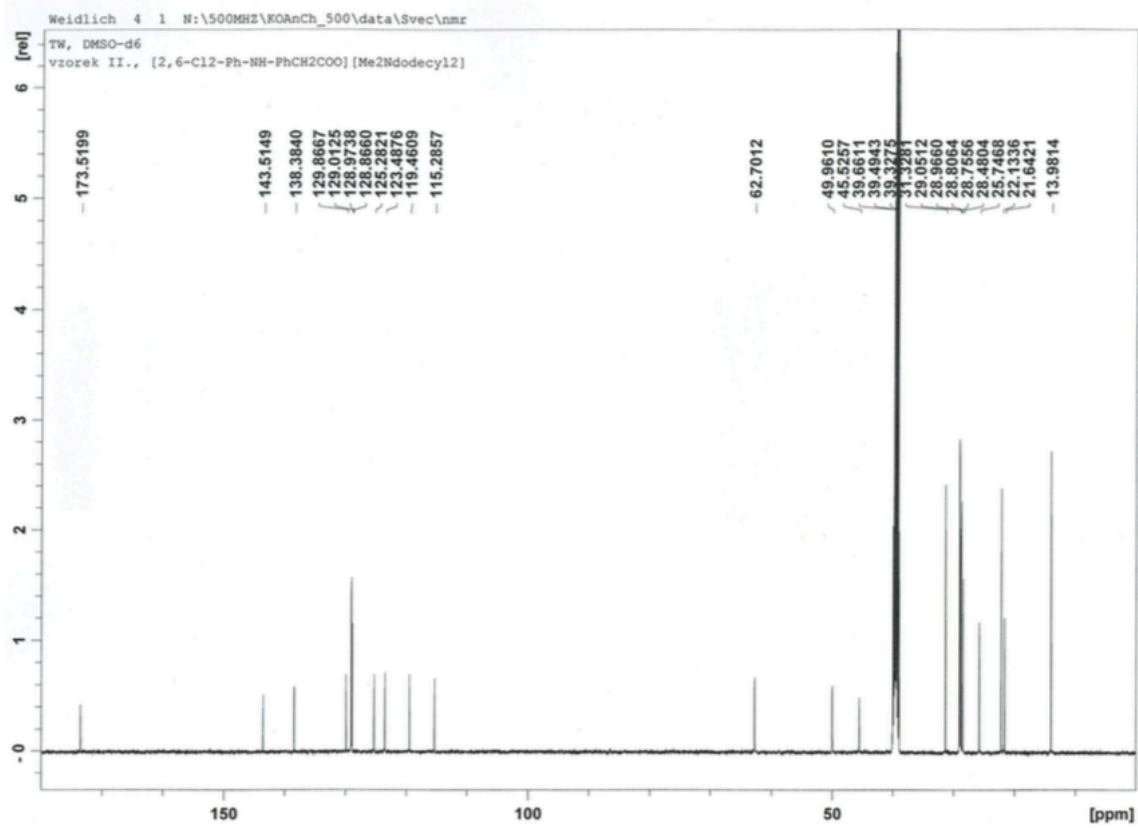
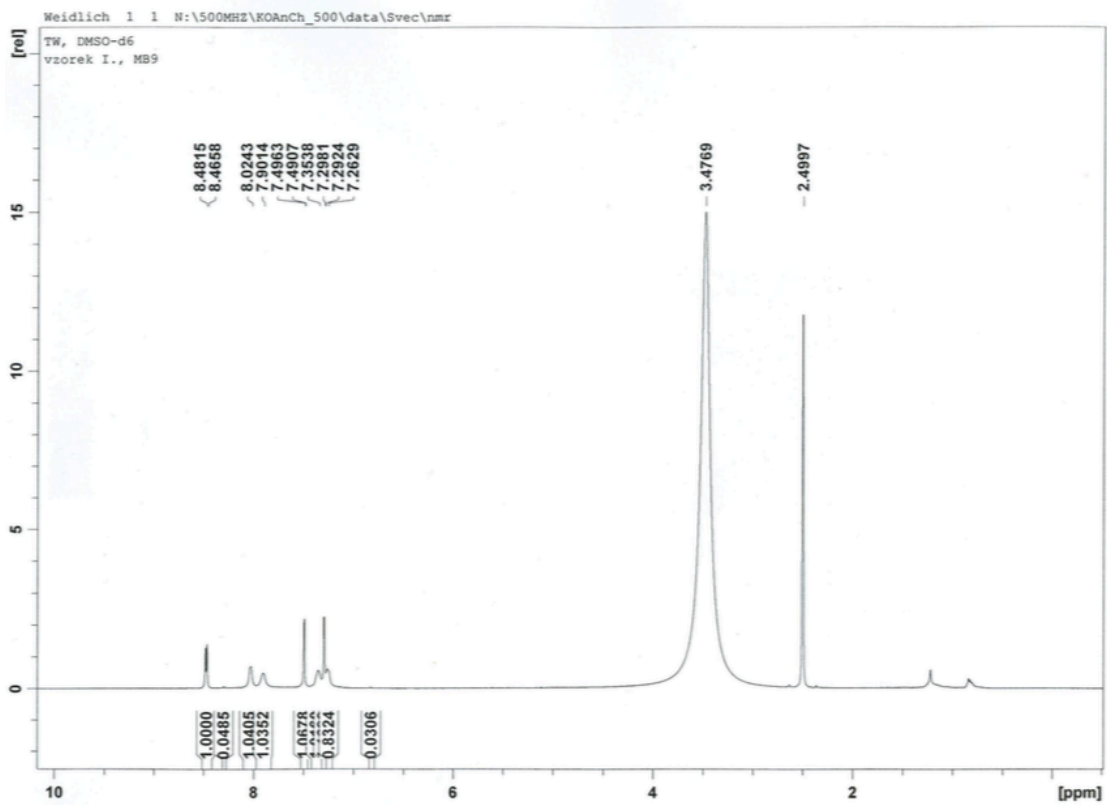
Příloha CH: ^1H a ^{13}C NMR spektra iontového páru vzniklého reakcí Diklofenaku s oktyl3MeNCl



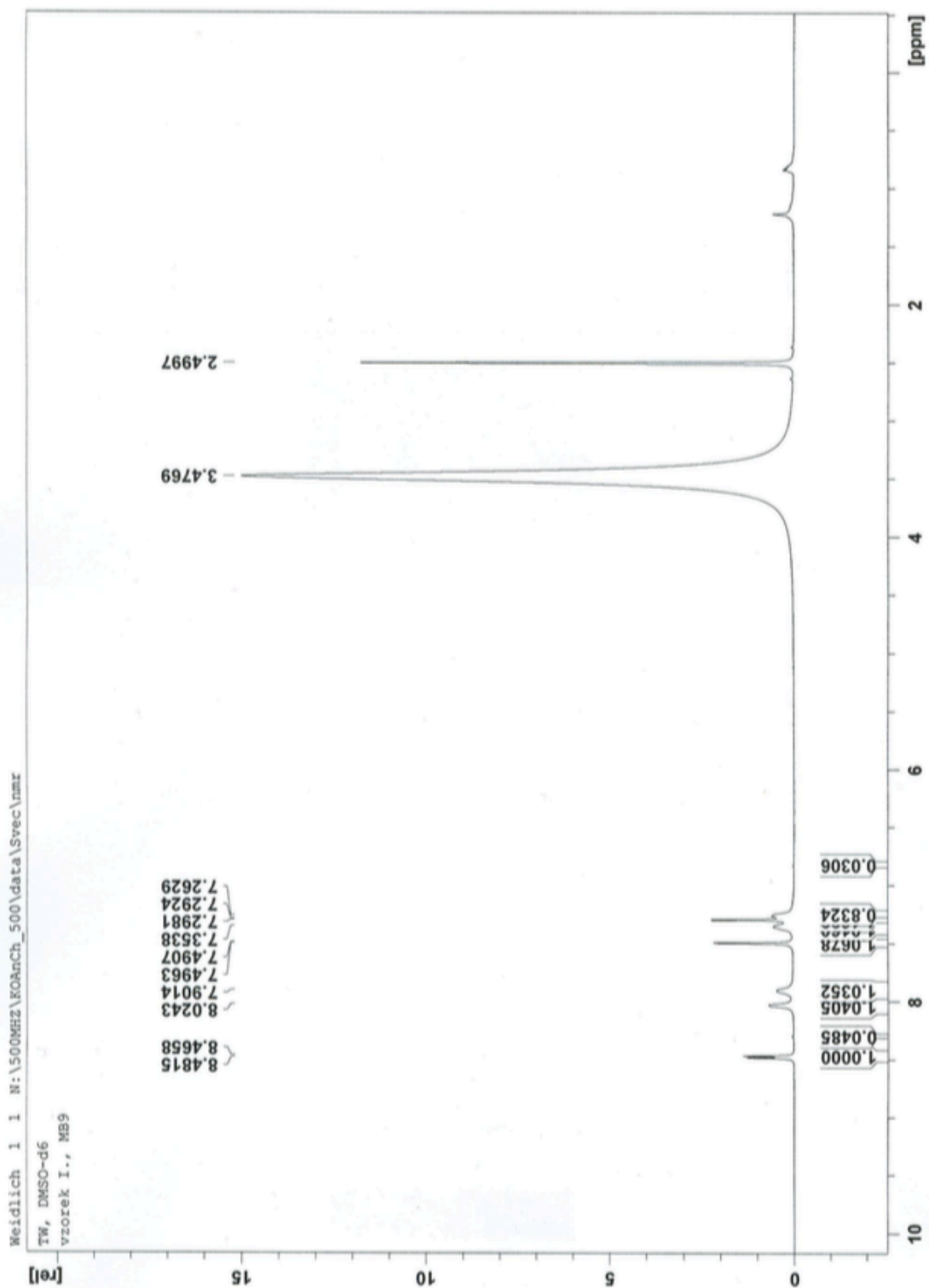


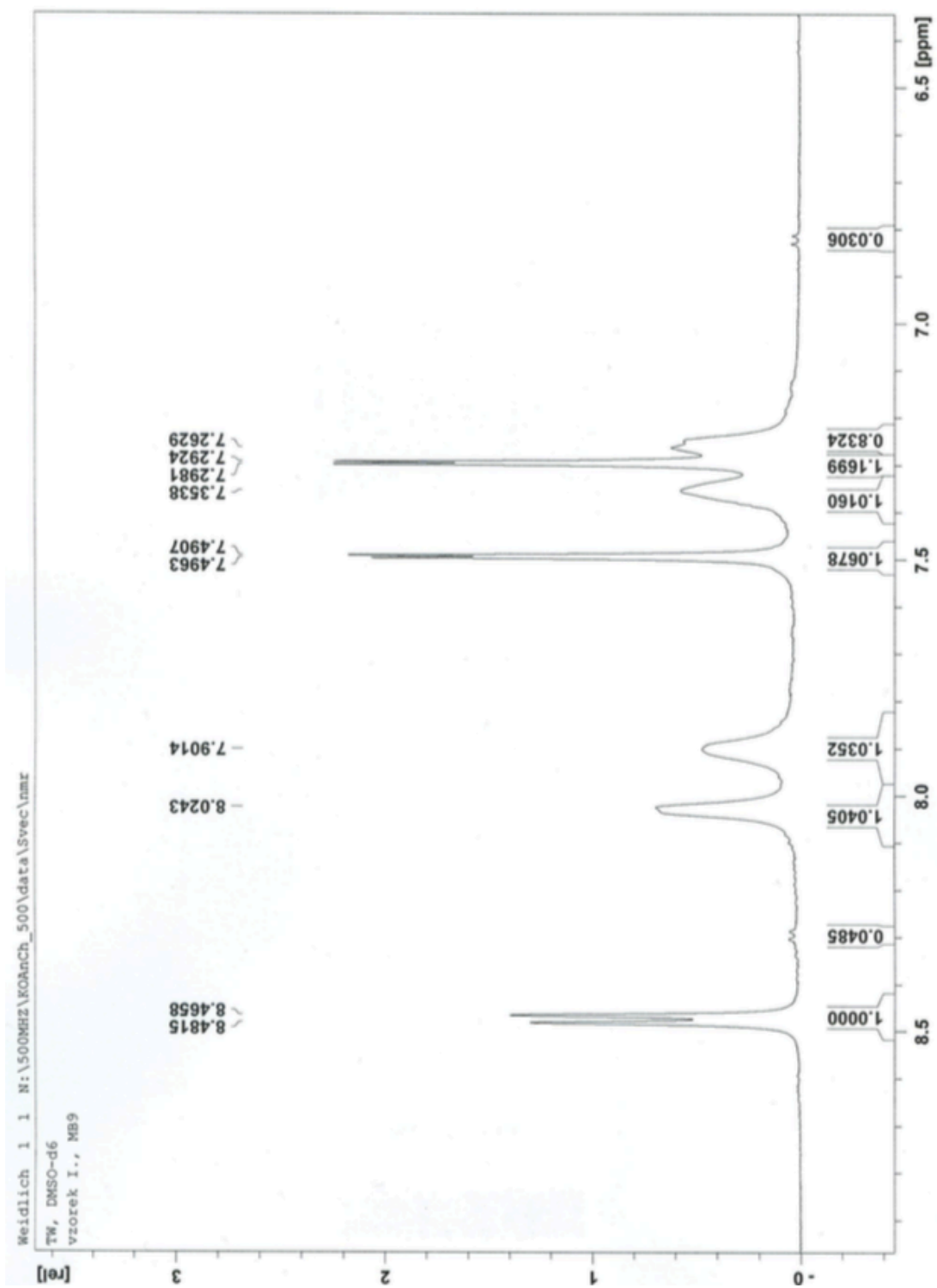
Příloha I: ^1H ^{13}C NMR spektra iontového páru vzniklého reakcí Diklofenaku s Lauryl2Me2NCl



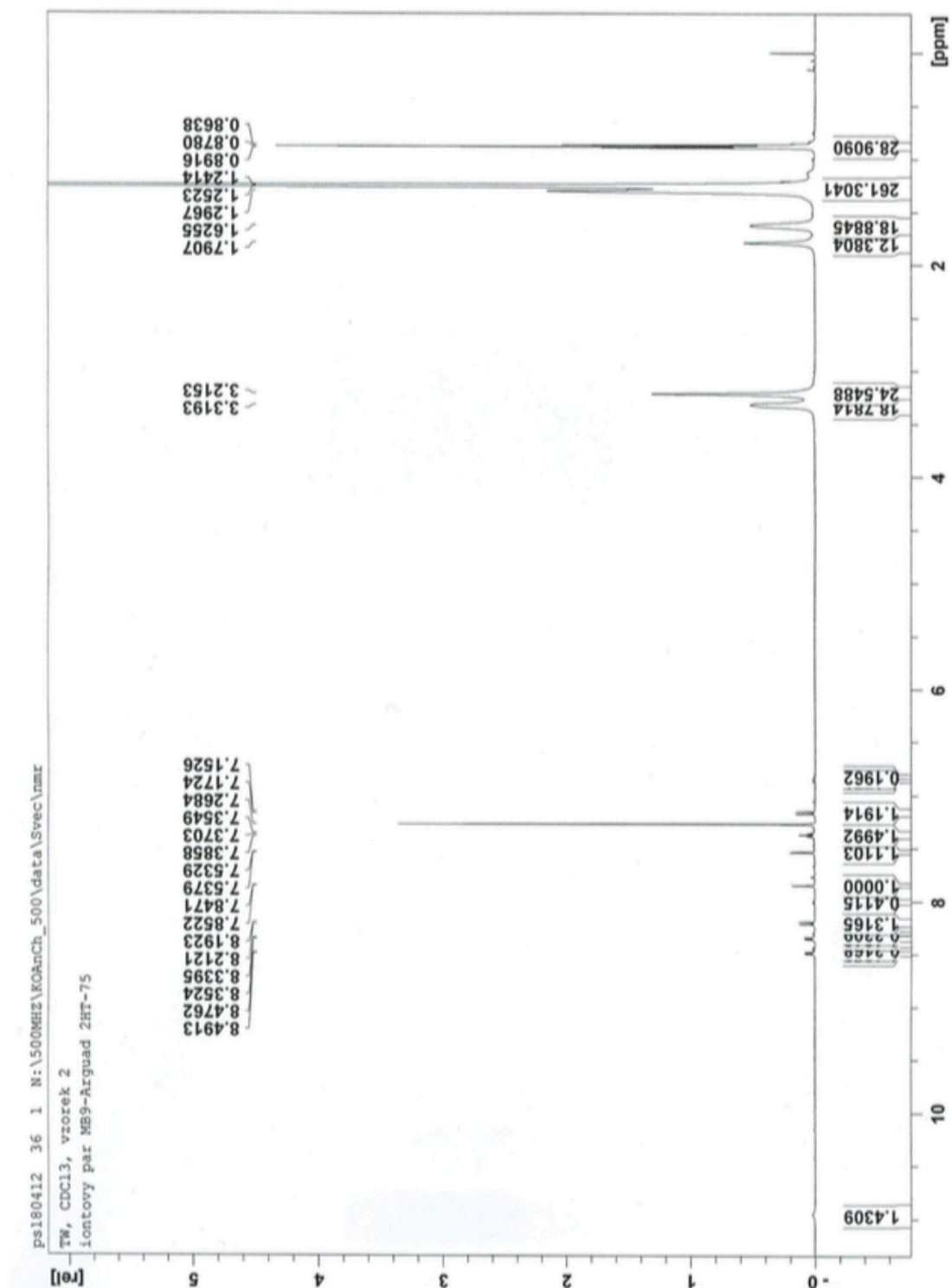


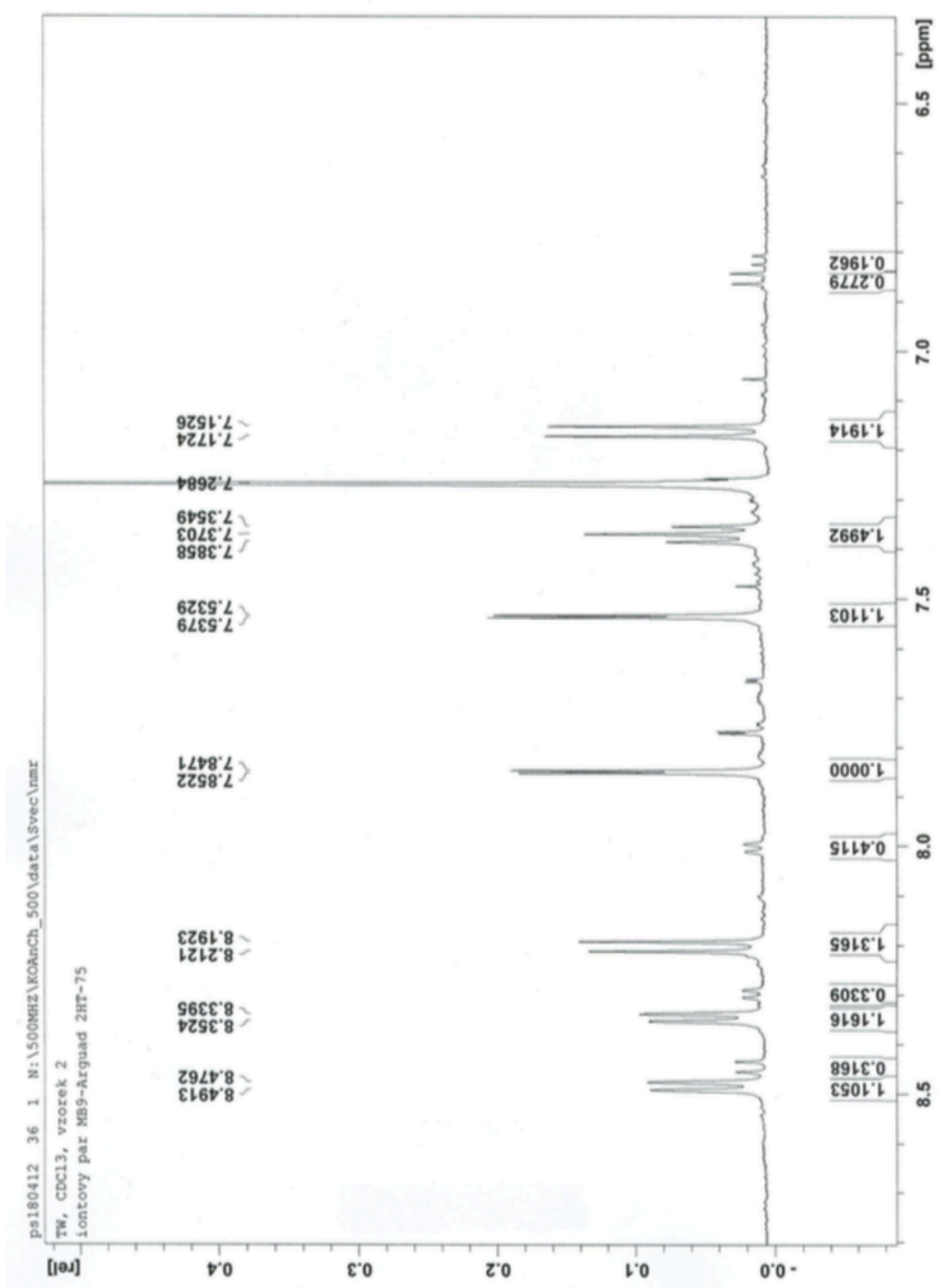
Příloha J: ^1H NMR spektrum komerčního barviva MB9 rozpuštěného v hexadeuterovaném dimethylsulfoxidu



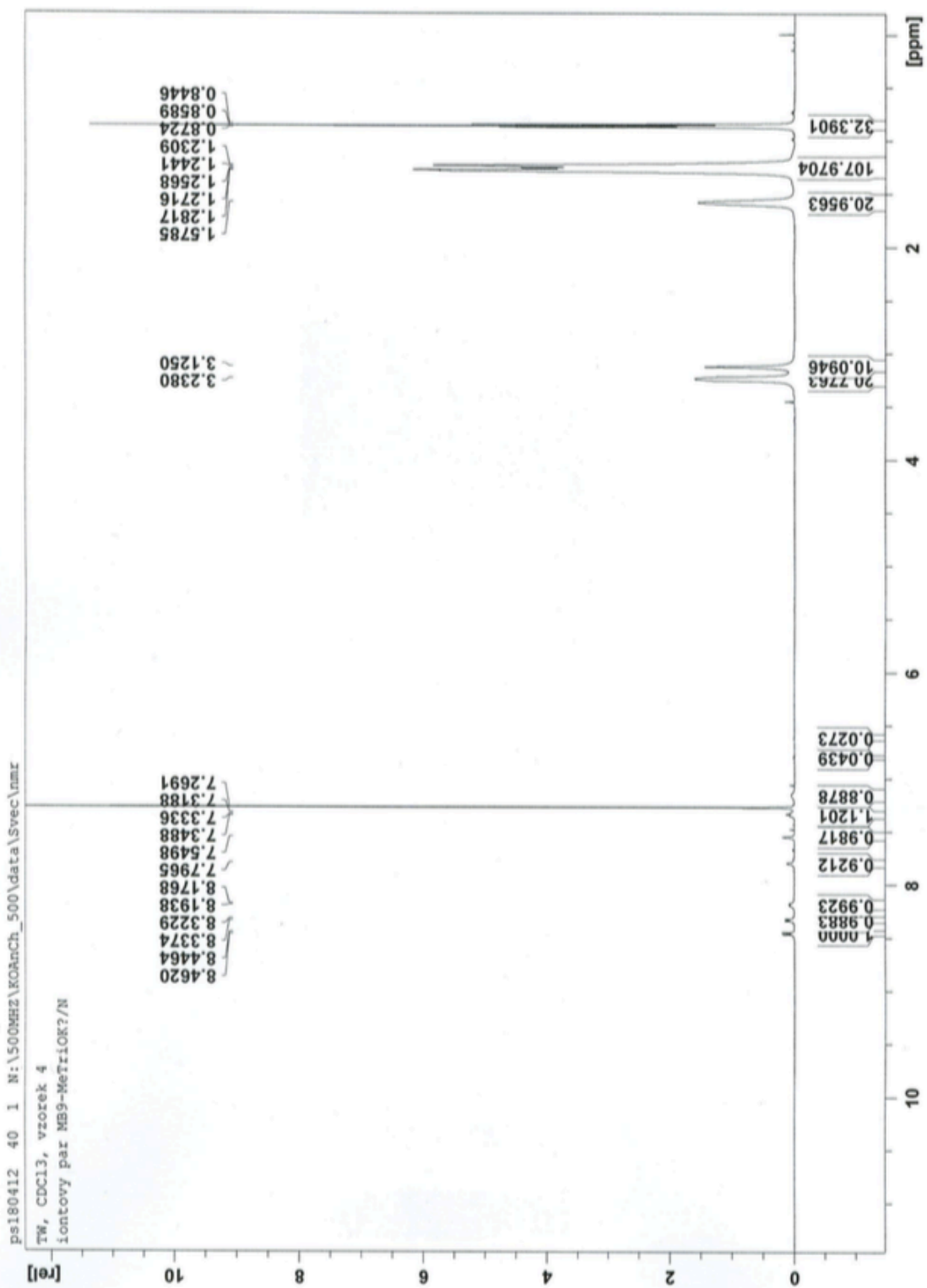


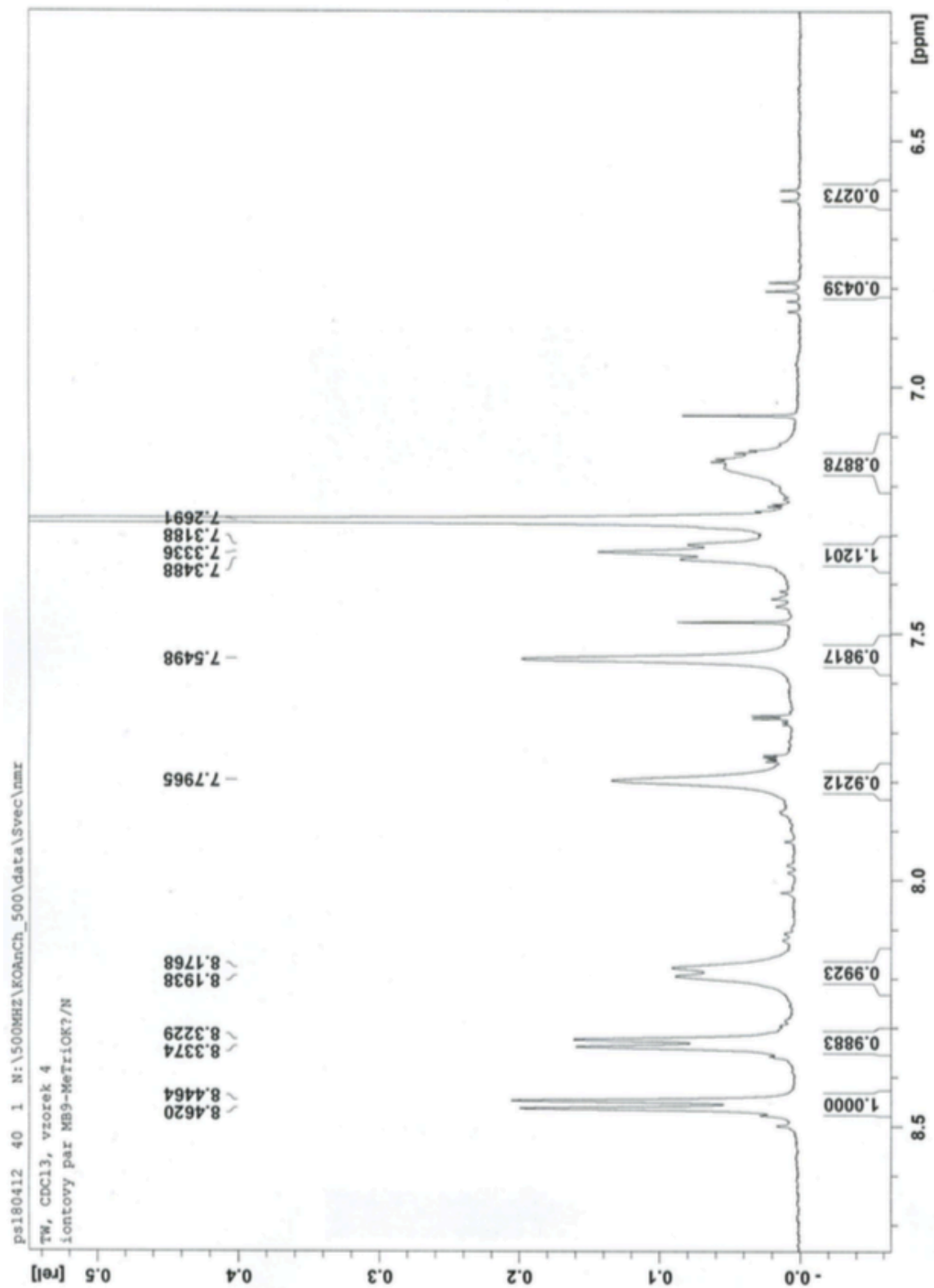
Příloha K: ^1H NMR spektrum iontového páru vzniklého reakcí MB9 s Arguadem 2HT-75



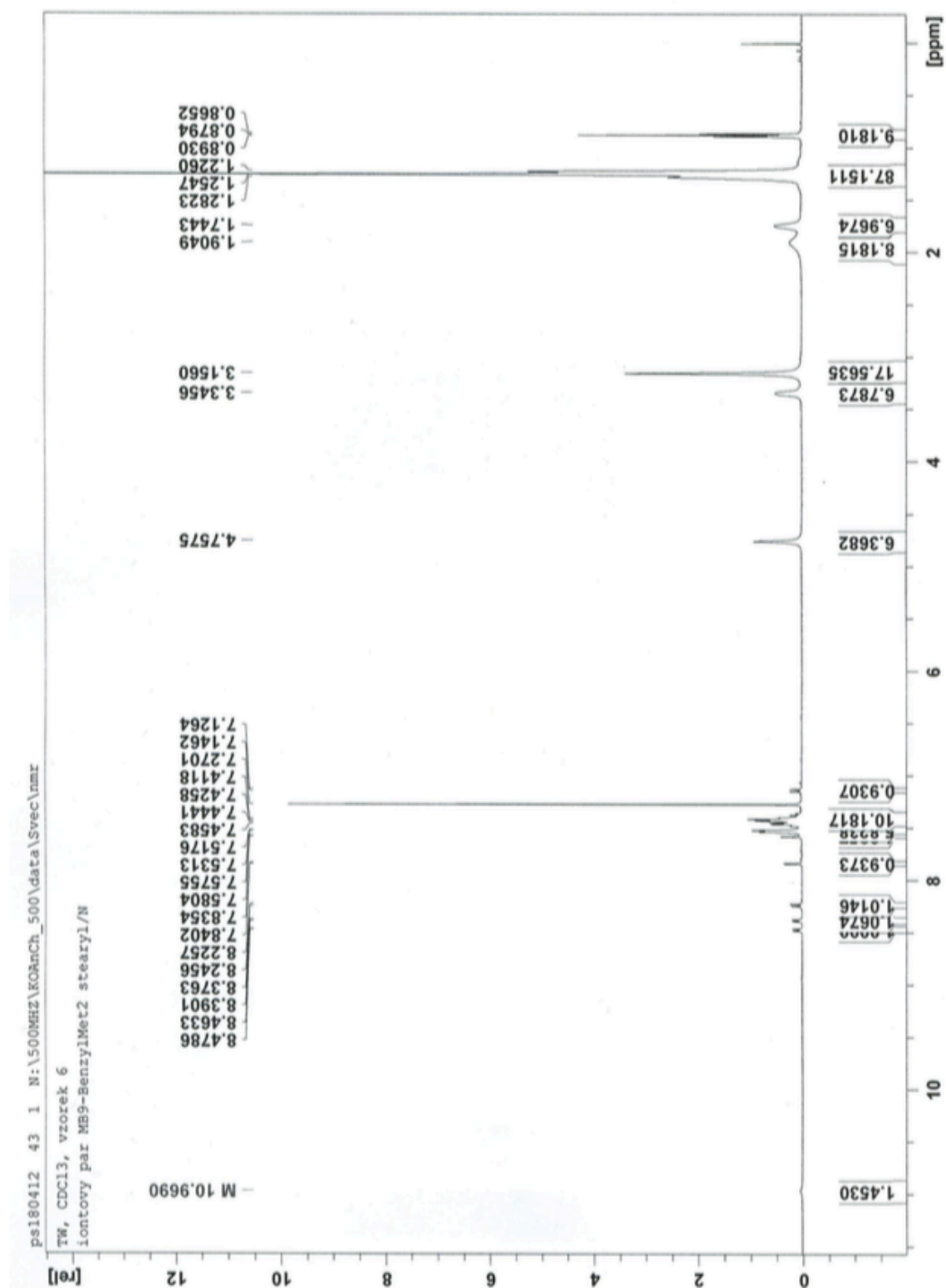


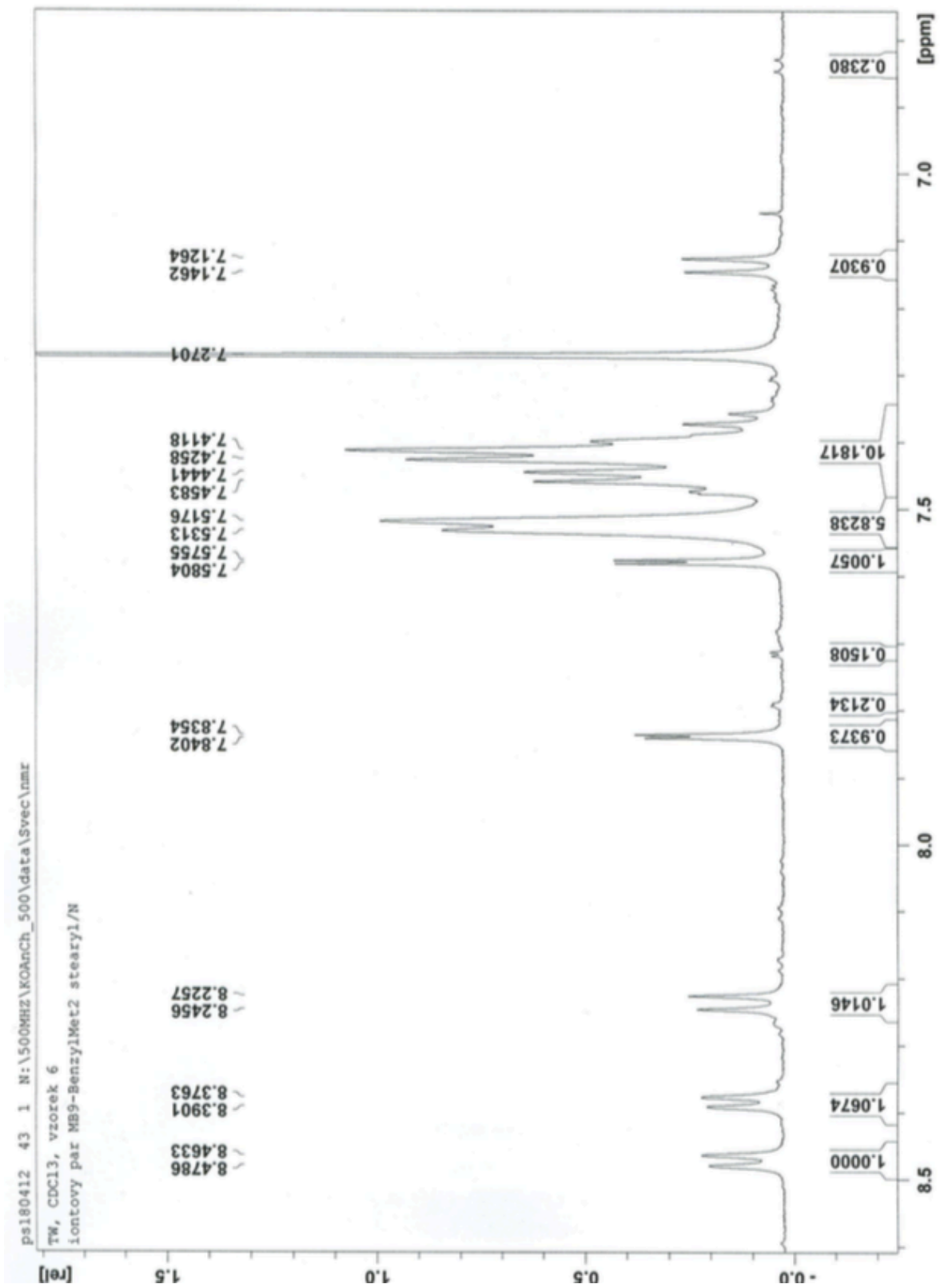
Příloha L: ^1H NMR spektrum iontového páru vzniklého reakcí MB9 s oktyl3MeNCl





Příloha M: ^1H NMR spektrum iontového páru vzniklého reakcí MB9 s BzMe2stearylNCl





Příloha N: ^1H NMR spektrum iontového páru vzniklého reakcí MB9 s hexadecylMe₃NBr, kvůli nízké rozpustnosti v CDCl₃ rozpuštěno v hexadeuterovaném dimethylsulfoxidu

