UNIVERZITA PARDUBICE
Fakulta chemicko-technologická

Izotachoforetické stanovení triethanolaminu

Jana Lenčová

Diplomová práce
2018

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Bc. Jana Lenčová**
Osobní číslo:	**C16613**
Studijní program:	**N2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor:	**Hodnocení a analýza potravin**
Název tématu:	**Izotachoforetické stanovení triethanolaminu**
Zadávající katedra:	**Katedra analytické chemie**

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se s problematikou výroby a využití triethanolaminu.

2. Proveďte rešerši na téma stanovení triethanolaminu v různých matricích.

3. V experimentální části prozkoumejte možnosti izotachoforetického stanovení triethanolaminu v kosmetických prostředcích.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Martin Bartoš, CSc.**
Katedra analytické chemie

Konzultant diplomové práce: **Ing. Michaela Kovářová**
Katedra analytické chemie

Datum zadání diplomové práce: **20. února 2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Karel Ventura, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2018

Prohlášení

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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10. 5. 2018

Jana Lenčová

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé diplomové práce Ing. Martinu Bartošovi CSc. za vedení, zájem, ochotu, připomínky a čas, který mi věnoval během zpracování této práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Michaele Kovářové, konzultantce, která mi pomáhala svými připomínkami, radami i náměty při obtížích nebo otázkách, na které jsem při práci narazila.

Velké poděkování patří celé mé rodině a blízkým přátelům, především mé mamince, za podporu, trpělivost a povzbuzování po dobu mého studia.

V Pardubicích dne 10. 5. 2018

Jana Lenčová

ANOTACE

Tato práce se zabývá izotachoforetickým stanovením triethanolaminu v kosmetických přípravcích. Analýza byla provedena kapilární izotachoforézou v kationtovém módu. Byly hledány optimální reakční podmínky pro separaci triethanolaminu. Optimální separace byla dosažena v elektrolytovém systému s vedoucím elektrolytem o pH 4,6 tvořeným 0,01 M octanem sodným a kyselinou octovou k úpravě pH. Jako koncový elektrolyt byla použita 0,01 M kyselina octová. Optimalizovaný postup stanovení triethanolaminu byl aplikován při analýze reálných vzorků, které byly zakoupeny v obchodní síti.

KLÍČOVÁ SLOVA

Triethanolamin, izotachoforéza, stanovení

TITLE

Isotachophoresis determination of triethanolamine

ANNOTATION

This thesis is dealing with isotachophoretic determination of triethanolamine in cosmetic products. The analysis was performed by capillary isotachophoresis in cationic mode. Optimal reaction conditions for separation of triethanolamine have been found. Optimal separation was done in electrolyte system with leading electrolyte of pH 4.6, which was consisted of 0.01 M sodium acetate and acetic acid for adjusting of pH value. The 0.01 M acetic acid was used as a terminating electrolyte.

The optimized procedure of triethanolamine determination was applied to the analysis of real samples, which was bought in shop network.

KEYWORDS

Triethanolamine, Isotachophoresis, Determination

OBSAH

Seznam zkratek 9
Seznam obrázků 10
Seznam grafů 11
Seznam tabulek 12
ÚVOD 14
1 TEORETICKÁ ČÁST 15
1.1 Historie 15
1.2 Fyzikálněchemické vlastnosti 15
1.3 Výroba 16
1.4 Skladování a specifikace kvality 18
1.4.1 Skladovaní 18
1.4.2 Specifikace kvality 18
1.5 Aplikace 19
1.5.1 Výroba cementu 19
1.5.2 Kosmetika a medicína 19
1.5.3 Další použití 20
1.6 Triethanolamin v potravinách 21
1.7 Triethanolamin v životním prostředí 22
1.8 Soli triethanolaminu 23
1.8.1 Triethanolamin stearát 23
1.8.2 Soli kyseliny chlorovodíkové 23
1.8.3 Triethanolamin salicylát 24
1.9 Absorpce, distribuce, metabolismus a exkrece 24
1.10 Toxické účinky 24
1.10.1 Akutní toxicita 25
1.10.2 Subchronická a chronická toxicita 25
1.11 Účinky na cholinovou homeostázu a metabolismus fosfolipidů 26
1.12 Reprodukční a vývojové účinky 27
1.13 Genetické a s genetikou související účinky 27
1.14 Karcinogenita 27
1.14.1 Nitrosace 28
1.15 Stanovení 28

1.15.1 Chromatografie 28
1.15.2 Kapalinová chromatografie 30
1.15.3 Izotachoforetické stanovení 31
1.15.4 Kapilární elektroforéza 31
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 33
2.1 Použité chemikálie 33
2.2 Přístroje a zařízení 33
2.2.1 Elektroforetický analyzátor EA 102 33
2.3 Pracovní podmínky ITP analýzy 34
2.4 Příprava roztoků 34
2.4.1 Příprava kalibračních roztoků triethanolaminu 34
2.5 Elektrolytové systémy 35
2.6 Reálné vzorky 35
2.6.1 Příprava roztoků vzorků 38
2.7 Zpracování experimentálních dat 38
3 VÝSLEDKY A DISKUZE 39
3.1 Volba elektrolytového systému 39
3.2 Vliv pH roztoku triethanolaminu na signál 40
3.3 Vliv ostatních iontů na analýzu TEA 42
3.4 Vliv hydroxyethylcelulosy na separaci TEA 42
3.5 Parametry metody 43
3.5.1 Kalibrační závislost 43
3.5.2 Detekční limit a mez stanovení 44
3.5.3 Reprodukovatelnost 44
3.5.4 Výtěžnost metody (analýza modelového vzorku) 45
3.6 Analýza reálných vzorků 46
4 ZÁVĚR 54
5 LITERATURA 55
6 PŘÍLOHY 60

Seznam zkratek

DEA	Diethanolamin
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
ES	Nařízení Evropského parlamentu a Rady
EU	Evropská unie
HEC	hydroxyethylcelulóza
HPLC	high-performance liquid chromatography (vysokoúčinná kapalinová chromatografie)
IARC	International Agency for Research on Cancer (Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny)
ITP	Kapilární izotachoforéza
LC	Kapalinová chromatografie
MEA	Monoethanolamin
MS	Hmotnostní spektrometrie
p. a.	Pro analýzu
QuPPe	Quick Polar Pesticides Method (rychlá metoda analýzy vysoce polárních pesticidů)
RSH	Relativní směrodatná odchylka
s	Směrodatná odchylka
TEA	Triethanolamin
UV	Ultra violet (ultrafialová oblast)

Seznam obrázků

Obrázek 1: *Strukturní vzorec triethanolaminu* *16*
Obrázek 2: *Reakční schéma výroby triethanolaminu* *17*
Obrázek 3: *Schéma výroby triethanolaminu* *18*
Obrázek 4: *Chromatogram trimethylsilyl derivátů ethanolaminů* *29*
Obrázek 5: *Vzorek č. 1* *35*
Obrázek 6: *Vzorek č. 2* *35*
Obrázek 7: *Vzorek č. 3* *37*
Obrázek 8: *Vzorek č. 4* *35*
Obrázek 9: *Vzorek č. 5* *35*
Obrázek 10: *Vzorek č. 6* *37*
Obrázek 11: *Izotachoforeogramy jednotlivých iontů o koncentraci 1 mmol/l* *42*
Obrázek 12: *Vliv hydroxyethylcelulosy na vzhled izotachoforeogramu* *43*
Obrázek 13: *Stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 1 (Body mýdlo DAIA) metodou kalibrační křivky (a) a metodou standardního přídavku (b)* *51*
Obrázek 14: *Stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 2 (gel na vlasy Garnier) metodou kalibrační křivky (a) a metodou standardního přídavku (b)* *51*
Obrázek 15: *Stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 3 (odličovací krém Avon) metodou kalibrační křivky (a) a metodou standardního přídavku (b)* *52*
Obrázek 16: *Stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 4 (gel na holení Gillette) metodou kalibrační křivky (a) a metodou standardního přídavku (b)* *52*
Obrázek 17: *Stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 5 (sprchový peeling Avon) metodoukalibrační křivky (a) a metodou standardního přídavku (b)* *53*
Obrázek 18: *Stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 6 (hydratační krém Avon) metodoukalibrační křivky (a) a metodou standardního přídavku (b)* *53*

Seznam grafů

Graf 1: *Závislost intenzity signálu na pH vedoucího elektrolytu, elektrolytový systém I (pH 3,9-5,6)*.....39

Graf 2: *Vliv pH vedoucího elektrolytu na délku zóny vzorku, elektrolytový systém I (pH 3,9-5,6)*.....40

Graf 3: *Závislost intenzity signálu TEA na pH roztoku*.....41

Graf 4: *Závislost délky zóny triethanolaminu na pH roztoku* 41

Graf 5: *Kalibrační závislost délky zóny na koncentraci*.....44

Graf 6: Určení obsahu triethanolaminu metodou standardního přídavku ve vzorku č. 1 (Body mýdlo DAIA).....48

Graf 7: *Určení obsahu triethanolaminu metodou standardního přídavku ve vzorku č. 2 (gel na vlasy Garnier)*.....48

Graf 8: *Určení obsahu triethanolaminu metodou standardního přídavku ve vzorku č. 3 (odličovací krém Avon)* 49

Graf 9: *Určení obsahu triethanolaminu metodou standardního přídavku ve vzorku č. 4 (gel na holení Gillette)* 49

Graf 10: *Určení obsahu triethanolaminu metodou standardního přídavku ve vzorku č. 5 (sprchový peeling Avon)*.....50

Graf 11: *Určení obsahu triethanolaminu metodou standardního přídavku ve vzorku č. 6 (hydratační krém Avon)* 50

Seznam tabulek

Tabulka 1: *Hlavní předpokládané procentuální využití TEA ve Spojených státech* 21
Tabulka 2: *Počet analyzovaných vzorků a výsledky analýzy vzorků potravin* 22
Tabulka 3: *Seznam použitých chemikálií* 33
Tabulka 4: *Detekční limit a mez stanovení, elektrolytový systém I, analytická kolona* 44
Tabulka 5: *Reprodukovatelnost měření triethanolaminu (elektrolytový systém I, pH 4,6)* 45
Tabulka 6: *Výtěžnost metody pro triethanolamin, elektrolytový systém I (pH 4,6)* 45
Tabulka 7: *Výsledky stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 1 (Body mýdlo DAIA)* ..46
Tabulka 8: *Výsledky stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 2 (gel na vlasy Garnier)* 46
Tabulka 9: *Výsledky stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 3 (odličovací krém Avon)* 47
Tabulka 10: *Výsledky stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 4 (gel na holení Gillette)* 47
Tabulka 11: *Výsledky stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 5 (sprchový peeling Avon)* 47
Tabulka 12: *Výsledky stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 6 (hydratační krém Avon)* 47

Přílohy:

Tabulka 13: *pH vedoucího elektrolytu 5,71* 60
Tabulka 14: *pH vedoucího elektrolytu 5,64* 60
Tabulka 15: *pH vedoucího elektrolytu 4,94* 60
Tabulka 16: *pH vedoucího elektrolytu 4,57* 60
Tabulka 17: *pH vedoucího elektrolytu 4,2* 61
Tabulka 18: *pH vedoucího elektrolytu 3,88* 61
Tabulka 19: *pH roztoku TEA 3,5* 61
Tabulka 20: *pH roztoku TEA 4,2* 61
Tabulka 21: *pH roztoku TEA 5,6* 62
Tabulka 22: pH roztoku TEA 6,9 62
Tabulka 23: *pH roztoku TEA 8,3* 62
Tabulka 24: *pH roztoku TEA 8,8* 62
Tabulka 25: *Kalibrační závislost* 63
Tabulka 27: *Body mýdlo (krém)* 63

Tabulka 28: *Gel na vlasy Garnier* 63
Tabulka 29: *Odličovací krém Avon*.....64
Tabulka 30: *Gel na holení Gillette*.....64
Tabulka 31: *Sprchový peeling Avon* 64
Tabulka 32: *Hydratační krém Avon*.....65

ÚVOD

Tato diplomová práce se zabývá stanovením triethanolaminu pomocí kapilární izotachoforézy. Elektromigrační metody umožňují analyzovat látky nesoucí elektrický náboj. Izotachoforéza, patřící mezi analytické separační techniky, umožňuje analyzovat vzorek v krátkém čase a snadno získat údaje o kvalitativním i kvantitativním složení vzorku. Izotachoforeticky lze stanovit elektricky nabité látky, které mají dostatečnou pohyblivost v elektrickém poli v roztocích o nepříliš vysokém či nízkém pH. Látky, které mají podobnou efektivní pohyblivost, se špatně dělí, proto je vhodné, aby analyzované látky měly co největší rozdíl ve svých efektivních pohyblivostech. Izotachoforéza je užívaná v oblasti biochemie, lékařství, životního prostředí, zemědělství a potravinářství.

Triethanolamin je organická báze obsahující aminovou a alkoholickou skupinu. Triethanolamin je čirá viskózní bezbarvá až slabě nažloutlá kapalina, silně hygroskopická, která se používá především v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu jako emulgační činidlo a regulátor pH. Rovněž je využívaná v dalších průmyslových odvětvích jako emulgátor různých směsí. Triethanolamin usnadňuje vznik emulzí z minerálních látek a rostlinných olejů. Vzhledem k výborným emulgačním vlastnostem je součástí kosmetických výrobků, pracích prostředků, leštidel, maziv, barev, pesticidů a dalších agrochemikálií. Triethanolamin je mírně toxická látka, u citlivějších jedinců může způsobit podráždění očí a pokožky.

Experimentální část popisuje chování triethanolaminu při různém pH roztoku a vedoucího elektrolytu. Na základě dosažených výsledků byla za optimálních podmínek provedena analýza TEA v kosmetických přípravcích.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Historie

Ethanolaminy jsou komerčně dostupné od počátku třicátých let. Po roce 1945 jejich produkce vzrostla díky neustále rostoucímu obchodnímu významu jako meziproduktu při velkoplošné výrobě ethylenoxidu. Od poloviny sedmdesátých let je možná ekonomická výroba velmi čistých, bezbarvých etanolaminů. Ethanolaminy jsou průmyslově vyráběny výhradně reakcí ethylenoxidu a nadbytku amoniaku. Tato reakce probíhá velmi pomalu, k urychlení se používá voda.

Odhadovaná roční produkce triethanolaminu ve Spojených státech byla 98 000 tun v roce 1990, celosvětová produkce se v současnosti odhaduje na 100 000 až 500 000 tun za rok a evropská roční produkce na 50 000 až 100 000 tun. [1]

1.2 FYZIKÁLNĚCHEMICKÉ VLASTNOSTI

Triethanolamin (TEA), který se také označuje jako trolamin, patří do skupiny alkanolaminů. terciárních aminů a triolů. Látka obsahuje dvě funkční skupiny, hydroxylovou a aminovou, na alkanovém řetězci. [2] Sumární vzorec sloučeniny je $N(CH_2CH_2OH)_3$ [3] a strukturní je znázorněn na obrázku 1.

Molekulová hmotnost TEA je 149,19 g/mol. Triethanolamin je vysoce vroucí netěkavá kapalina. [4] S teplotou varu 335,4 °C a teplotou tání 21,6 °C. Hustotu má 1,1242 g/cm^3 při 20 °C. Triethanolamin spadá mezi báze s pH 10,5 [5] a s pKa 7,76 při 25°C. [3] Patří do skupiny polárních látek, protože nese tři OH skupiny. Vzhledem k přítomnosti aminové a hydroxylové skupiny má podobné chemické vlastnosti jako aminy a alkoholy. [6]

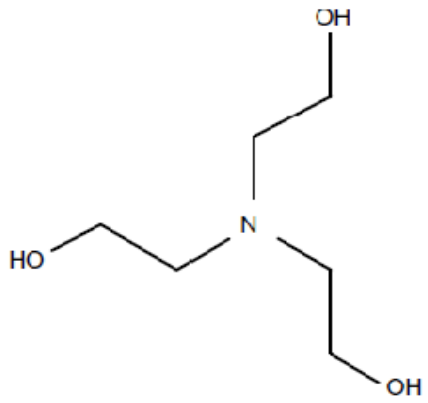
Triethanolamin je olejovitá, bezbarvá, hygroskopická, ve vodě rozpustná kapalina s rybím zápachem. [3] Je zcela mísitelný s vodou, acetonem, ethanolem a methanolem, snadno rozpustný v chloroformu, méně rozpustný v benzenu a diethyletheru. Hodnota rozpustnosti triethanolaminu ve vodě je $6{,}273 \cdot 10^5$ mg/L při 20 °C. [7] Rozpustnost v benzenu je 4,2 g/100ml, v etheru 1,6 g/100ml [8] a v n-heptanu 0,02 g/100 g při 25 °C. [9] Triethanolamin absorbuje vodu a oxid uhličitý ze vzduchu. [6]

Sloučeninu je možno pomalu oxidovat různými oxidačními činidly, včetně alkalického hexakyanoferátu, pomocí mikroorganismů a za přítomnosti dalších činidel. Vzniklé oxidační produkty a meziprodukty jsou formaldehyd, acetaldehyd, monoethanolamin, diethanolamin, hydroxyacetaldehyd, octan, mravenčan a amoniak. [10] Se silnými redukčními činidly může docházet k tvorbě vodíku (hořlavého plynu). [9] Po ponechání látky na vzduchu a světle dojde

k zežloutnutí a následnému zhnědnutí. [3] Tuto reakci je možno urychlit zvýšením teploty nebo přítomností určitého kovu.

Čistý triethanolamin je velmi málo hořlavý, bod vzplanutí je mezi 179 °C a 193 °C. Při pyrolýze nebo spalování dochází k vývinu toxických výparů, obsahující oxidy dusíku, uhlíku a kyanovodíku. V případě vzplanutí triethanolaminu se jako hasící prostředek doporučuje použít chemický prášek nebo pěnu obsahující oxid uhličitý. Nedoporučuje se použití vody, která může podpořit šíření požáru. [9]

Triethanolamin, stejně jako amoniak reaguje s kyselinami (ve stechiometrickém molekulárním poměru) za vzniku solí, např. hydrochloridů - $NH(C_2H_4OH)_3Cl$, což poukazuje na to, že pouze aminová skupina je alkalická. [4] Hydroxylová skupina sloučeniny umožňuje tvorbu esterů. Triethanolamin tvoří komplexy s ionty přechodných kovů např. chrom, měď, nikl, kobalt a železo, některé z těchto komplexů jsou rozpustné ve vodě. [6]



Obrázek 1: *Strukturní vzorec triethanolaminu [11]*

1.3 VÝROBA

Triethanolamin je vyráběn reakcí ethylenoxidu s nadbytkem amoniaku v autoklávu. [12] Chemická výroba je znázorněna na obrázku 2. Tento způsob výroby nahradil dříve používanou chlorhydrinovou cestu, při které byly etanolaminy připravovány reakcí ethylenchlorhydrinu s vodným roztokem amoniaku. [6]

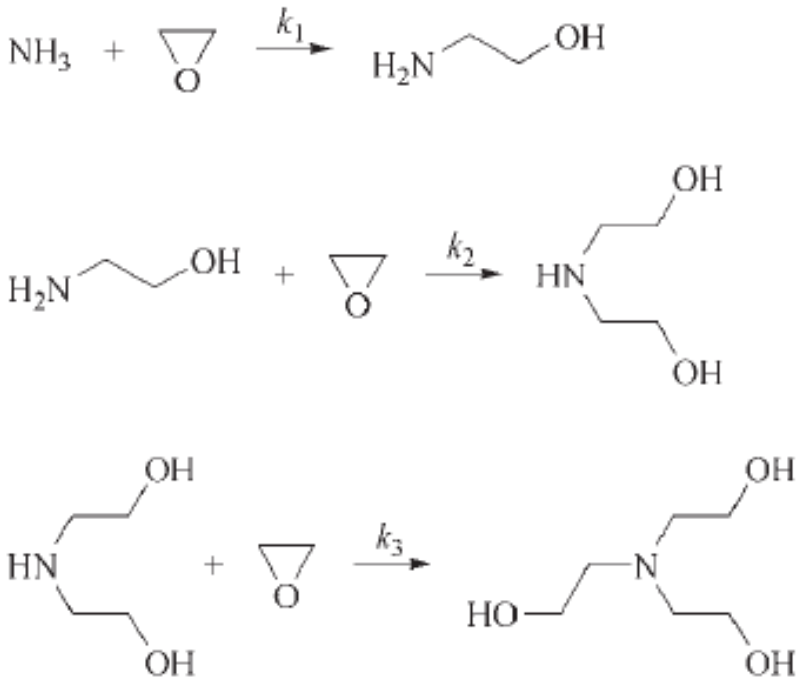
Při reakci dochází k nahrazením tří vodíků amoniaku ethanolovými skupinami. Takto vzniklý triethanolamin obsahuje malé množství diethanolaminu a ethanolaminu. [13] Triethanolamin lze od směsi etanolaminů (mono a dietanolamin) generovaných touto reakcí oddělit destilací za vakua. [14]

Syntéza probíhá za tlaku v rozmezí 3 až 10 MPa (do 16 MPa) při teplotě 50 až 150 °C za neustálého míchání. Popsaný postup výroby probíhá velmi pomalu, proto je využita voda

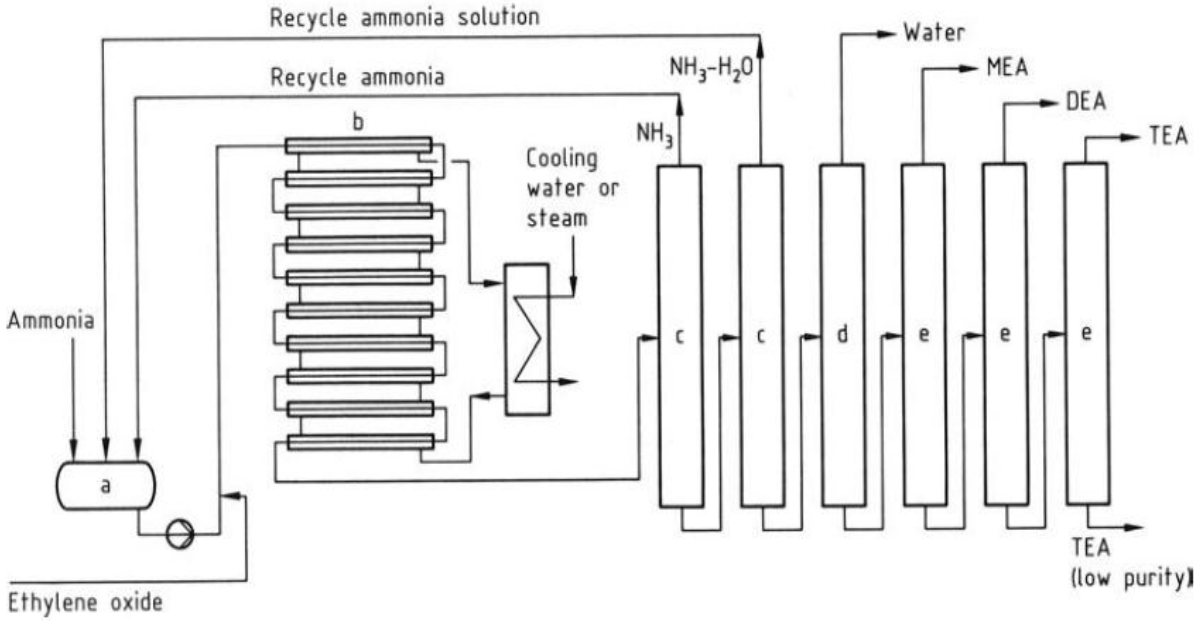
jako katalyzátor a rozpouštědlo. V takovém případě doba reakce přesahuje 3 hodiny. [12] Bezvodé postupy používají katalyzátor s pevným ložem, který sestává z organické iontoměničové pryskyřice nebo tepelně stabilnějších kyselých anorganických jílů nebo zeolitů. Reakce je vysoce exotermní, entalpie je asi 125 kJ na 1 mol etylenoxidu. [6]

Ukázalo se, že během syntézy dochází k hromadění vedlejších produktů, a tím se zhoršuje barva produktu. Hodnota barevného indexu ne vždy přímo odpovídá obsahu hlavní látky. Avšak i malé množství nežádoucích produktů může podstatně zvýšit hodnotu barevného indexu, a tím snížit kvalitu produktu. Pro zlepšení barvy se využívají soli amoniaku nebo se do reakční směsi přidává směs fosforu a kyseliny fosforné.

Při syntéze může docházet k rozkladu etylenoxidu. Tudíž je sníženo množství cílového produktu a je způsoben nárůst vedlejších produktů. K potlačení vedlejších produktů se do reakční směsi přidává vyšší poměr amoniaku, než odpovídá stechiometrii. Jako inhibitor vedlejších reakcí může být použit i přídavek oxidu křemičitého nebo uhličitanu alkalického kovu. Nicméně, vakuová destilace je stále nutná, protože většina vedlejších produktů TEA vzniká za atmosférického tlaku při reakci etylenoxidu s MEA a DEA. [12] Schéma výroby triethanolaminu je na obrázku 3.



Obrázek 2: *Reakční schéma výroby triethanolaminu [6]*



a) nádrž s vodným roztokem amoniaku; b) trubkový reaktor; c) kolony s amoniakem a roztokem amoniaku; d) dehydratační kolona; e) vakuová destilace-frakce

Obrázek 3: *Schéma výroby triethanolaminu [6]*

1.4 SKLADOVÁNÍ A SPECIFIKACE KVALITY

1.4.1 Skladovaní

Pro skladování triethanolaminu je doporučeno použití nádob z uhlíkové oceli, nerezové oceli, popř. hliníku. Především je důležité udržovat triethanolamin v suchém stavu, aby se zabránilo korozi skladovacích nádob a manipulačních zařízení. Do nádob se z tohoto důvodu vkládá topné těleso. Pro lepší barevnou stabilitu je doporučeno skladovat TEA pod inertní atmosférou. Po dlouhodobém stání se může na dně skladovacích nádob vytvořit pevný sediment. Aby nedošlo k vytvoření zmíněného sedimentu, je nutné obsah nádob pravidelně promíchávat. Pro skladování malého množství TEA je doporučeno použití skleněných nádob. Při dlouhodobém skladování a vystavení vzduchu a světlu klesá viskozita TEA a mění se i jeho barva (z bezbarvé na hnědou). Je také nutné vyhnout se vystavení silným kyselinám a oxidovadlům, aby nedošlo k rozkladu TEA za vzniku oxidu uhličitého a oxidů dusíku. [15, 16]

1.4.2 Specifikace kvality

Dnes je triethanolamin připravován s čistotou vyšší něž 99 %. Vedlejšími složkami jsou voda, další etanolaminy (mono- a di-) a malé množství triethanolamin-glykoletheru. Čistota triethanolaminu je stanovována plynovou chromatografií, obsah zbytkové vody metodou dle Karl Fischera. [6]

1.5 APLIKACE

1.5.1 Výroba cementu

Hlavní funkcí TEA při výrobě cementu je usnadnění mletí slínku. Triethanolamin byl používán také jako jedna z pomocných složek sloužících k vytvrzování portlandského cementu.

V posledních desetiletí má také uplatnění jako urychlovač tvrdnutí betonu. Při použití TEA jako urychlovače tuhnutí betonu nebo malty se očekává, že dojde ke zvýšení pevnosti cementových materiálů. Chování materiálu obsahujícího TEA je velmi závislé na jeho množství. TEA urychluje tuhnutí betonu a zvyšuje jeho pevnost pouze při nízkých koncentracích 0,02 až 0,05 % hmotnosti cementu. V případě použití vyššího množství, vyššího než 0,1 %, má TEA opačné účinky – dochází ke ztrátě pevnosti v počáteční i pozdní době používání daného materiálu. [17]

Některé studie ukázaly, že při koncentraci 0,02 % TEA působil jako urychlovač tuhnutí cementu, při koncentraci 0,25 % jako mírný zpomalovač, při koncentraci 0,5 % jako silný zpomalovač a při koncentraci 1,0 % jako velmi silný urychlovač při hydrataci portlandského cementu. [18]

TEA také snižuje povrchové napětí vody, zvyšuje vaznost vody a umožňuje rozpouštění cementového prášku. [19] Přídavek malého množství triethanolaminu nebo jeho solí snižuje aglomeraci částic během mletí cementu a zvyšuje počáteční pevnost betonu. [14]

1.5.2 Kosmetika a medicína

Triethanolamin se v kosmetice používá jako emulgátor (zajišťuje rozpuštění a smísení vodné a olejové složky), zahušťovadlo, neutralizátor (úprava pH) a detergent (snižuje povrchové napětí látek). [20] Triethanolamin v kosmetice nahrazuje hydroxid draselný nebo hydroxid sodný, jenž slouží k neutralizaci mastných kyselin a jako aniontové povrchově aktivní činidlo. [21]

TEA je široce používaný ve většině kosmetických přípravků, jako jsou tělové krémy, šampony, mýdla, čisticí prostředky na obličej, řasenky, oční stíny, tvářenky, make-up, vonné látky, přípravky na vlasy, barvy na vlasy, opalovací krémy a produkty na holení a po holení. [2] Triethanolamin je základní složkou mýdel, ve kterých zajišťuje emulgaci minerálních, rostlinných, živočišných olejů, vosků s různými rozpouštědly. [4] Triethanolamin je také obsažen v dalších prostředcích, např. leštidlech na boty, čisticích prostředcích pro domácnost a automobilové kosmetice. [19]

Značně byl studován i vztah mezi kosmetickými složkami a rizikem pro lidské zdraví, protože kosmetika se užívá dlouhodobě. [2] Produkty obsahující TEA mohou být používány

příležitostně ale i denně po dobu několika let. Navíc látky obsažené v kosmetice mohou zůstat v kontaktu s pokožkou i po delší dobu po každé aplikaci. [20] Triethanolamin je pro lidi mírně toxický. [3] Běžně prodejná kosmetika a farmaceutické přípravky by měly obsahovat maximálně 2,5 % TEA v daném produktu. [19]

MEA a TEA obsažený v kosmetických přípravcích musí mít nejméně 99 % čistotu, s maximální koncentrací 0,5 % sekundárních alkanolaminů, jako je diethanolamin. Používání DEA v kosmetice je zakázáno, kvůli možné tvorbě nitrosaminů. [19]

1.5.3 Další použití

Hlavní využití triethanolaminu ve Spojených státech je uvedeno v tabulce 1. Triethanolamin se používá hlavně jako součást kapalin při zpracování kovů, kde brání jejich korozi a napomáhá také k jejich čištění. [19] Je přítomen v řezných kapalinách v koncentracích od 0,3 % do 40 %. [1] Triethanolamin je důležitou složkou chladicích kapalin, které jsou využívány v motorovém systému automobilů. [6] Dále se látka používá v textilním průmyslu jako emulgační a dispergační činidlo, mazivo, zvlhčující a změkčovací činidlo při výrobě kůží. TEA se také používá jako neutralizační a dispergační činidlo v zemědělských přípravcích jako jsou například herbicidy. [22] Je součástí insekticidů, antimikrobiálních látek, vosků, leštidel, parafínů, minerálních a rostlinných olejů. Triethanolamin je meziproduktem při výrobě syntetických pryskyřic nebo pryžových polymerů. Ve farmaceutických produktech se využívá jako alkalizační činidlo a povrchově aktivní látka. Triethanolamin může být použit jako absorbent kyselých plynů, zejména H_2S, SO_2, CO_2, které vznikají během přírodních a rafinérských procesů. [13] Komplex mědi s triethanolaminem (Cu-TEA) může být využit k potlačení růstu slaných vodních řas v jezerech a rybnících. [22] Využívá se také jako rozpouštědlo kaseinu, maziv a barviv. [14] Triethanolamin je uplatněn i při výrobě ropy a v plynárenském průmyslu, kde napomáhá k odstranění sirovodíku. [23] Triethanolamin se vyskytuje v chladících kapalinách – zkoušky z roku 2004 ukázaly, že se TEA vyskytoval ve více než 56 % zkoušených chladicích látek. [24]

Tabulka 1: *Hlavní předpokládané procentuální využití TEA ve Spojených státech [1]*

Aplikace	Spotřeba %
kovoobráběcí kapaliny	33
beton/cement	25
povrchově aktivní látky	20
textilní výroba	8
různé	6
zemědělská chemie	3
kosmetika	2

1.6 TRIETHANOLAMIN V POTRAVINÁCH

Úřad pro potraviny a léčiva (1999) povoluje použití triethanolaminu jako složku lepidel určených k balení potravin, tudíž nedochází k přímému kontaktu s potravinami. Vyskytuje se jako součást papírových potravinářských ploch a desek, kde může být ve styku pouze se suchými potravinami a potravinami, které neobsahují volné tuky nebo olej na svém povrchu. [1] Triethanolamin se přidává do vodní nádrže při mytí cukrové řepy, jeho koncentrace je menší než 2 ppm. [3]

TEA je předmětem Nařízení 1333/2008/ES o potravinářských přídatných látkách. Jelikož tato látka není uvedena ani v přílohách, není schváleno její použití v potravinách a krmivech. Látka je povolena pouze jako pomocná v registrovaných přípravcích na ochranu rostlin v rámci EU a jinde. Evropská referenční laboratoř pro residua a pesticidy používá pro analýzu potravin a hnojiv analytickou metodu QuPPe v kombinaci s LC-MS/MS (rychlá metoda pro analýzu vysoce polární pesticidů v potravinách rostlinného původu pomocí LC-MS/MS zahrnující současnou extrakci methanolem).

Od ledna 2014 do prosince 2015 bylo analyzováno celkem 3629 vzorků potravin obsahující TEA, DEA a morfolin. V některých případech byla nalezena pozoruhodně vysoká úroveň TEA. Vzorky s nejvyšším obsahem byly plodová zelenina, rajčata, malvité ovoce, okurky, listová zelenina a zejména čerstvé byliny. Tabulka 2 ukazuje počet analyzovaných vzorků a výsledky analýzy. Nejvyšší množství bylo nalezeno v prášku z lístků moringa a to 22,4 mg/kg TEA. Při analýze hnojiv pouze 2 z 19 testovaných hnojiv měly koncentraci TEA > 0,1 mg/kg, konkrétně 0,25 a 0,3 mg/kg. Koncentrace TEA v ostatních hnojivech se pohybovala v rozmezí od 0,019 mg/kg do 0,08 mg/kg. [25]

Tabulka 2: *Počet analyzovaných vzorků a výsledky analýzy vzorků potravin [25]*

	Triethanolamin (mg/kg)				
Typ potraviny	**Počet vzorků**	**Počet pozitivních**	**Průměrné množství**	**Minimální množství**	**Maximální množství**
Listová zelenina	385	31	0,13	0,009	1,2
Bobule	256	26	0,107	0,005	0,71
Exotické ovoce	159	8	0,091	0,009	0,31
Citrusové ovoce	110	13	0,029	0,005	0,058
Kořenová zelenina	91	0	-	-	-
Klíčky	113	1	0,033	-	-
Peckovité ovoce	151	13	0,075	0,008	0,33
Malvité ovoce	105	26	0,099	0,006	0,65

1.7 TRIETHANOLAMIN V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

Triethanolamin se přirozeně v přírodě nevyskytuje. [1] Jeho rozšíření do přírody je důsledkem všestranného využití. Společně s dalšími látkami může být uvolněn do průmyslových a splaškových odpadních vod. Díky použití sloučeniny jako jedné ze složek zemědělských prostředků může dojít k úniku a znečištění podzemních vod. Proto je důležité pochopit osud a životnost TEA v aerobních půdách a sladkovodních podmínkách, jakož i v biologických čistírnách odpadních vod.

TEA postrádá chromoforickou funkční skupinu, která se účastní fotodegradace, tudíž nemůže být odstraněn tímto způsobem z životního prostředí. TEA navíc nepodléhá hydrolýze za typických podmínek v prostředí. Tento způsob eliminace je jeden z nejdůležitějších eliminačních procesů látek z životního prostředí, kterým je ovlivněn osud a životnost TEA v životní prostředí. [22]

Triethanolamin může být také uvolňován do životního prostředí v emisích nebo v odpadních vodách vznikajících ve výrobních nebo průmyslových provozech. Do odpadních vod se látka také může dostat při užívání běžných spotřebních výrobků obsahujících triethanolamin. Do půd a následně do podzemních vod může pronikat triethanolamin při aplikaci zemědělských chemikálií, kde je použit jako dispergační činidlo, nebo jako komplex mědi a triethanolaminu, který je obsažen v herbicidech.

Poločas rozpadu triethanolaminu v půdě nebo ve vodě se pohybuje od dnů do týdnů. V atmosféře existuje triethanolamin především v plynné fázi nebo se může částečně adsorbovat

na částice. Zde se předpokládá, že pára obsahující sloučeninu má poločas rozpadu přibližně 4 hodiny, kdy dochází k fotochemické reakci s vzniklými hydroxylovými radikály. [14]

1.8 SOLI TRIETHANOLAMINU

Triethanolamin v kombinaci s mastnými kyselinami je používán v kosmetických přípravcích. [14] Soli triethanolaminu vznikají po reakci s volnými kyselinami. [26]

1.8.1 Triethanolamin stearát

TEA stearát neboli triethanolaminová sůl kyseliny stearové je krémově zbarvená voskovitá pevná látka, která má slabou tukovou vůni. TEA stearát je vyráběn smícháním částečně neutralizované kyseliny stearové s triethanolaminem při teplotě 80 ° C a následném chlazení.

TEA stearát se používá jako povrchově aktivní činidlo a emulgátor v kosmetických přípravcích. Sloučenina je součástí přípravků určených pro oplachování, kde by koncentrace neměla překročit 15 %. Tyto přípravky by neměly v žádném případě obsahovat N-nitrozující činidla. Mimo kosmetický průmysl se TEA stearát používá jako emulgátor ve farmaceutickém průmyslu, kde slouží k emulgaci roztoků benzylbenzoátu.

TEA stearát je na obalech kosmetických přípravků často označován zvlášť jako kyselina stearová a triethanolamin. Kombinací obou složek vzniká TEA stearát. TEA stearát se používá v různých koupelových pěnách, očních stínech, vůních, vlasové kosmetice, make-upu, lacích na nehty, vodách a pěnách na holení a v přípravcích na opalování. TEA stearát je v kosmetice obsažen v koncentracích méně než 1 % v holicích krémech, méně než 5 % u výrobků na opalování, méně než 10 % v přípravcích na čištění pokožky, v hydratačních přípravcích a jiných přípravcích pro péči o pleť a méně než 25 % v krémech na obličej, tělo a ruce. [26]

1.8.2 Soli kyseliny chlorovodíkové

Triethanolamin hydrochlorid neboli trichlormethin ([HTEA]Cl, $((HOCH_2CH_2)_3N \cdot HCl)$ je druh iontové kapaliny, která může být použita pro detekci prvků z cínu, antimonu nebo jako katalyzátor při výrobě pryskyřice. [27] Trichlormethin je také využíván jako cytostatické činidlo. [28] Tato iontová kapalina je vyráběna reakcí triethanolaminu s vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové. [27]

1.8.3 Triethanolamin salicylát

Triethanolamin salicylát je organická sloučenina, kterou tvoří triethanolamin a kyselina salicylová. Triethanolamin neutralizuje kyselost kyseliny salicylové. Sloučenina se používá jako lokální analgetikum k dočasné úlevě od menších bolestí spojených s artritidou, jednoduchými bolestmi zad, svalovými bolestmi a modřinami. Na rozdíl od jiných typických analgetik nemá triethanolamin salicylát žádný výrazný zápach. Triethanolamin salicylát je obsažen v léku Mobisyl. Sloučenina byla také použita jako nesteroidní protizánětlivý prostředek. [3]

1.9 ABSORPCE, DISTRIBUCE, METABOLISMUS A EXKRECE

Triethanolamin se rychle vstřebává a vylučuje se převážně v nezměněné podobě. Přibližně 60 % triethanolaminu je vyloučeno močí a přibližně 20 % stolicí. [3] In vivo perorálně podaný triethanolamin se absorbuje rychle. [29] K vstřebávání látky u experimentálních zvířat dochází především v gastrointestinálním traktu a přes kůži. Při orálním podání TEA potkanům došlo k rychlé absorpci v gastrointestinálním traktu a vyloučení močí v nezměněné formě. [26]

Při podání látky krysám bylo vstřebáno 63 % triethanolaminu v gastrointestinálním traktu do jedné hodiny (65 min) od podání. Po dermální aplikaci 1000 mg TEA/kg bylo u myší vyloučeno přibližně 60 % močí a 20 % ve stolici během 48 hodin po podání dávky. Na pokožce po aplikaci jej zůstalo méně než 10 %. U zkoumaných krys došlo k vyloučení 54 % v moči a 9 % ve stolici. [29]

U myší bylo zjištěno, že triethanolamin neprochází rozsáhlou biotransformací, protože více než 95 % látky získané z moči bylo identifikováno jako mateřská sloučenina. [3] Menší množství močí vyloučeného triethanolaminu může tvořit glukuronidový konjugát. [8]

1.10 TOXICKÉ ÚČINKY

Pro lidi je triethanolamin mírně toxický. Pravděpodobná orální letální dávka pro lidi je 5 g/kg – 15 g/kg. [3] U smrtelných případů jsou na zvířatech pozorovány příznaky v gastrointestinálním traktu, pravděpodobně vyvolané vysokou alkalitou triethanolaminu. [8] Triethanolamin je pro člověka mírně dráždivý, způsobuje především podráždění pokožky a očí. Patří také mezi dýchací senzibilizátory. [9]

1.10.1 Akutní toxicita

Akutní toxicita triethanolaminu je nízká, bez ohledu na způsob expozice. Akutní intoxikace může být způsobena expozicí dýchacích cest triethanolaminu, avšak tento způsob je velmi nepravděpodobný vzhledem k nízkému tlaku par TEA. Při zahřátí se zvyšuje tlak par a spolu s ním také riziko vdechnutí většího množství TEA. Aerosoly přípravků obsahujících triethanolamin mohou způsobit obtíže, protože může dojít ke kontaktu látky s kůží nebo okem. Několik provedených testů ukazuje, že krysy vystavené atmosféře nasycené triethanolaminem přežívají po dobu osmi hodin. [9]

U většiny lidí nezpůsobuje triethanolamin pod koncentrací 5 % podráždění kůže, nad tuto koncentraci bylo pozorováno mírné podráždění. U osob trpících kontaktní dermatitidou nebo zjizvenou kůží byly pozorovány příznaky podráždění i při nižších koncentracích triethanolaminu. [1] U těchto pacientů byl nalezen triethanolamin jako nejčastější senzibilizátor. [3] U 500 pacientů, kteří byli testováni od roku 1974 do roku 1976 podáním 2 % triethanolaminu ve vodě, vykazovalo 4,2 % z nich kontaktní dermatitidu. U myší se triethanolamin po dermální aplikaci absorbuje rychleji a ve větší míře než u potkanů. [8] Při nanesení čisté látky na kůži zvířete dochází k mírnému podráždění. Po aplikaci 5 % nebo 10 % roztoku triethanolaminu nedošlo k podráždění pokožky potkanů a králíků.

Po vnesení čistého triethanolaminu do oka králíka bylo pozorováno podráždění. [9] Po zanesení 0,005 ml triethanolaminu do oka králíka bylo pozorováno mírné podráždění, zatímco 0,02 ml způsobilo nekrózu větší části povrchu rohovky. [8]

Mezi hlavní pozorované následky, související s dráždivými účinky triethanolaminu, patří neurologické, jaterní a ledvinové poruchy. Neurologické poruchy se projevují vzrušením, ospalostí nebo svalovými křečemi. Pomocí histologických vyšetření bylo odhaleno i poškození jater.

Perorálního hodnota LD50 je mezi 4000 až 11000 mg/kg u potkanů a mezi 5000 až 8000 mg/kg u morčat. Hlavní pozorované příznaky u zvířat jsou intenzivní podráždění a rozšíření gastrointestinálního traktu, překrvení až krvácení a silný průjem. U králíka je perkutánní hodnota LD50 vyšší než 2000 mg/kg, jelikož u této dávky nebyla pozorována žádná úmrtnost. [9]

1.10.2 Subchronická a chronická toxicita

Studie prováděné na konci 20. století (1990 – 2000) na pracovnících manipulujících s vodnými řeznými kapalinami, sloužícími k mazaní nebo čištění, ukázaly, že triethanolamin je

zřídka zodpovědný za kontaktní senzibilizaci a zdá se, že není hlavním alergenem v tomto odvětví. Bylo hlášeno několik případů alergické kontaktní dermatitidy po použití kosmetiky a léků, kde je triethanolamin použit jako emulgátor. Při analýze dospěl německý tým k závěru, že po použití náplasti s 2,5 % triethanolaminem ve vazelíně mělo pozitivní testy 34 z 85 098 testovaných pacientů mezi lety 1992 a 2007. V mnoha případech profil reakcí naznačoval spíše dráždivý potenciál, nikoliv alergickou reakci. Nebyl však zjištěn žádný zvláštní projev spojený se zvýšeným rizikem senzibilizace triethanolaminem. Vzácné případy senzibilizace touto látkou byly pozorovány pouze sporadicky, riziko senzibilizace se zdá být velmi nízké.

Testy chronické toxicity prováděné na potkanech a morčatech ukázaly, že po perorálním podání došlo k nefrotoxicitě a hepatotoxicitě. U vysokých dávek byl pozorován nárůst hmotnosti jater a ledvin. Po podání vysoké dávky 1,4 g triethanolaminu na kg tělesné hmotnosti na den v pitné vodě po dobu 14 dnů nemělo žádné intoxikační u potkanů a myší [26], ani po dávce 2,5 až 2,8 g triethanolaminu na kg tělesné hmotnosti na den po dobu 14 dnů v pitné vodě nezpůsobilo potkanům žádné změny. [9] Dávka 1000 mg na kg tělesné hmotnosti na den po dobu 69 týdnů byla provázena zvýšenou úmrtností zvířat, především samic. Podávání triethanolaminu jako součásti potravy po dobu 28 dnů bylo spojeno se zvýšením hmotnosti ledvin a jater.

Při inhalační analýze byly vystaveny krysy a myši koncentracím triethanolaminu v rozmezí od 125 do 2000 mg/m^3, 6 hodin denně a 5 dnů v týdnu po dobu 14 dnů, což vedlo k mírnému zánětu sliznice hrtanu, mírnému poklesu celkové hmotnosti a zvýšení hmotnosti ledvin a jater [9]

Dlouhodobá aplikace triethanolaminu na kůži krys, králíků a morčat způsobila poškození jater a ledvin. [26] Opakovaná dermální aplikace vysokých koncentrací triethanolaminu na kůži potkanů vedla k zánětům kůže. [1]

1.11 ÚČINKY NA CHOLINOVOU HOMEOSTÁZU A METABOLISMUS FOSFOLIPIDŮ

Triethanolamin, stejně jako diethanolamin avšak v menší míře, způsobuje poruchu cholinové homeostázy, a to vede k nerovnováze metabolismu fosfolipidů. In vitro bylo prokázáno, že má triethanolamin inhibiční účinek na začlenění [32P] fosfátu do molekuly fosfolipidů v lidské a králičí tkáni. [29] TEA soutěží s cholinem o začlenění do tkání. TEA může způsobit nedostatek cholinu v játrech, což vedlo k indukci rakoviny jater u hlodavců. Po přijmu vysoké dávky TEA se hladina cholinu u myší snížila o 13 až 35 %. [30]

1.12 REPRODUKČNÍ A VÝVOJOVÉ ÚČINKY

Podání TEA březím krysám nezpůsobilo žádné teratogenní účinky. [26] Triethanolamin však měl embryotoxické účinky u třídenních kuřecích embryí. Hodnota LD50 u embryí (dávka způsobující předčasnou smrt 50 % embryí) byla 3 μmol (447 μg) na vejce. [14] Při dermální aplikaci 2000 a 4000 mg na kg tělesné hmotnosti na den triethanolaminu rozpuštěného v acetonu po dobu 13 týdnů nebyly pozorovány žádné změny související s pohyblivostí, tvarem a počtem spermií u potkanů. [9] Aplikací 500 mg triethanolaminu rozpuštěného v acetonu/tělesné hmotnosti/den na kůži samců a samic potkanů 10 týdnů před pářením, během březosti a kojení neměla žádný vliv na rozmnožování, plodnost, růst a přežití novorozenců. Podobná studie byla provedena u samiček myší exponovaných 2000 mg na kg tělesné hmotnosti na den. V této studii také nebyl pozorován žádný vliv na vývoj novorozenců. [1, 9]

1.13 GENETICKÉ A S GENETIKOU SOUVISEJÍCÍ ÚČINKY

Genetická toxicita triethanolaminu byla přezkoumána a následně publikována IARC v roce 2000. [14] Z provedených experimentů bylo zjištěno, že triethanolamin není in vitro ani in vivo genotoxický. [29] Triethanolamin nezpůsobil poškození DNA u *Escherichia coli*, mutaci genů u *Salmonella typhimurium* nebo konverzi genů v *Saccharomyces cerevisiae*. [14] U několika kmenů *Salmonella typhimurium* a *Escherichia coli* byly provedeny in vitro testy na mutagenitu, s metabolickou aktivací nebo bez ní, všechny testy byly negativní. [9] In vitro triethanolamin nevyvolal chromozomální aberaci u buněk plic čínského křečka, v buňkách vaječníků nebo v jaterních potkaních buňkách. Triethanolamin nevykazoval mutagenní účinky u *Bacillus subtilis*, nicméně po reakci s dusitanem sodným po okyselení nebo při zahřátí směsi působil mutagenně. [8]

1.14 KARCINOGENITA

Triethanolamin není klasifikovaný jako lidský karcinogen. Při testování triethanolaminu na karcinogenitu byl podáván triethanolamin myším a potkanům perorálně v pitné vodě. U těchto zvířat nebyl pozorován žádný výskyt nádorů. Byla také testována dermální aplikace u potkanů a ani zde nebylo zjištěno žádné zvýšení výskytu nádorů. [1] Karcinogenní účinky nebyly zaznamenány ani po 18 měsíční dermální aplikaci myším. U samic myší krmených potravou obsahující triethanolamin po celou dobu jejich života byl pozorován větší výskyt maligních lymfoidních nádorů než u samců myší krmených stejnou stravou. [26]

1.14.1 Nitrosace

Některé sloučeniny mohou podléhat nitrosaci. Terciární alkylaminy (N-$R_1R_2R_3$), mezi které patří i triethanolamin, nemají tendenci reagovat s N-nitrozujícími činidly a přímo tvořit nitrosaminy. Na rozdíl od sekundárních aminů (R_1-NH-R_2), mezi které patří dietanolamin, a které podléhají nitrosaci za vzniku N-nitrosaminů, které mohou být karcinogenní. Nicméně terciární aminy mohou působit jako prekurzory při tvorbě nitrosaminů, mohou podléhat nitroznímu štěpení, kdy například jedna etanolová funkční skupina může být odštěpena z triethanolaminu za vzniku dietanolaminu. Výsledný sekundární amin (dietanolamin) může být dále N-nitrosovaný, za vzniku N-nitrosodietanolaminu (NDELA). Potenciální možnost triethanolaminu podstoupit nitrosativní dealkylaci a tím vytvořit N-nitrosodietanolamin za fyziologických podmínek (včetně žaludečního pH) je obecně považována za zanedbatelnou ve srovnání s nitrosací sekundárních aminů. [1] Rychlost nitrosace aminů dusitanem je maximální při pH = 3. [9]

1.15 STANOVENÍ

Triethanolamin může být analyzován v různých vzorcích různými metodami, nejvíce využívaná je iontová chromatografie, HPLC s obrácenými fázemi, plynová chromatografie (nutno připravit silylované deriváty), kapilární zónová elektroforéza a izotachoforéza. Přehled některých stanovení je popsán v následujících kapitolách. [1]

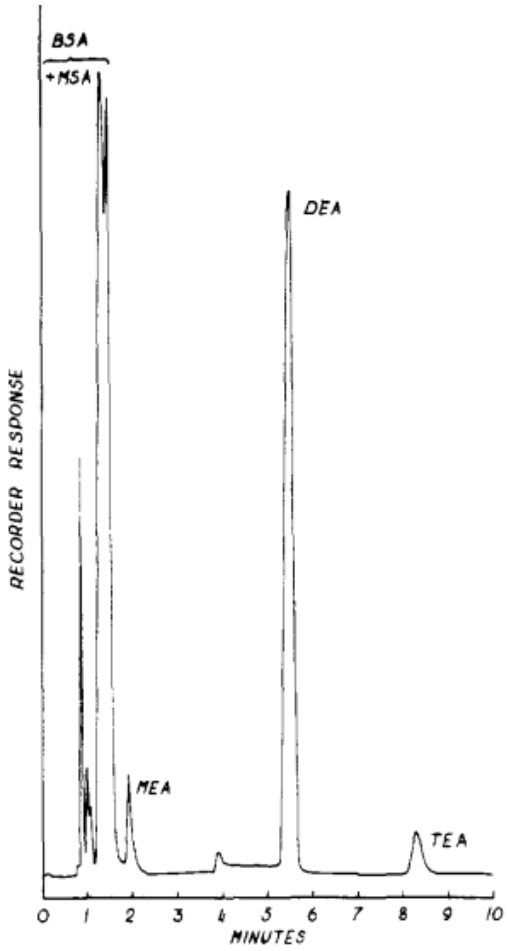
1.15.1 Chromatografie

Plynová chromatografie

Brydia a Persinger na konci 60. let stanovili TEA přímo bez derivatizace pomocí plynové chromatografie. Stanovení bylo komplikováno nízkou těkavostí TEA. Nejlepší separace byla dosažena pomocí vakuové chromatografie na 0,5 m dlouhé měděné koloně o průměru 0,3 cm naplněné křemelinovými částicemi o velikosti 0,25-0,5 mm. Teplota během separace byla 195 °C a jako nosný plyn sloužilo helium, jehož průtok byl nastaven na 18 ml/min.

Titéž vědci vyvinuli vhodnější metodu stanovení etanolaminů. Nejprve provedli jejich derivatizaci na trifluoracetyl deriváty, které následně stanovili pomocí plynové chromatografie. Tato metoda se ukázala jako jednoduchá a rychlá a na rozdíl od použití chemických metod analýzy dokázala odhalit i nečistoty. Problémem ovšem byla přítomnost vody ve směsi etanolaminů. Pokud směs obsahovala vodu, derivatizací vznikala kyselina trifluoroctová, jejíž stanovení bylo obtížné. [31]

Tento problém následně vyřešil kolektiv polských vědců, který místo trifluoracetyl derivátů připravil trimethylsilyl deriváty. Ty následně separovali pomocí plynové chromatografie s plamenově ionizačním detektorem. Byla použita skleněná kolona o délce 152,4 cm a průměru 0,4 cm, která byla naplněna částicemi Diatomite CQ. Jako nosné plyny sloužily dusík a argon, jejichž rychlost průtoku byla 19 ml/min. Získaný chromatogram je znázorněn na obrázku 4. [32]



Obrázek 4: *Chromatogram trimethylsilyl derivátů etanolaminů [32]*

Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí

Giachetti popsal stanovení malého množství triethanolaminu ve vzorku vzduchu. Kvůli nízké koncentraci analyzované látky musela být zvolena velmi citlivá metoda detekce. K odebrání a shromáždění vzorku byla použita trubička ORBO 53. Po následné desorpci, silylaci trimethylsilylimidazolem a trimethylchlorsilanem byla provedena analýza derivátu plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí a kapilární kolonou Ultra 2. Retenční čas byl přibližně šest minut. Tato metoda poskytovala detekční limit 1–2 pg. [33]

Další způsob stanovení triethanolaminu pomocí plynové chromatografie prováděl Yasuo Seto, který stanovoval produkty hydrolýzy cytotoxických alkylačních činidel obsahujících skupinu -$N(CH_2CH_2Cl)_2$. Aby bylo možné tyto produkty analyzovat, byla provedena derivatizace terc-butyldimethylsilylesterem (TBDMS). Roztok produktů hydrolýzy byl odpařen do sucha a podroben reakci s N-methyl-N-(terc-butyldimethylsilyl)trifluoroacetamidu (MTBSTFA) při 60 °C po dobu 1 hodiny. Deriváty TBDMS byly odděleny na koloně, ionizovány elektronovou ionizací a detekovány kvadrupólovým hmotnostním analyzátorem. Analýza byla provedena na kapilární koloně DB-5MS. Jako nosný plyn bylo použito hélium s průtokem 0,8 ml/min a splitovacím poměrem 30:70. Byl použit teplotní gradient – na začátku analýzy byla teplota nastavena na 90 °C (tato teplota byla ponechána po dobu 1 min) a poté byla zvyšována po 20 °C za min na 290 °C (tato teplota byla ponechána po dobu 5 min). K převedení látek na ionty byla použita elektronová ionizace (EI) (ionizační energie 70 eV, ionizační proud 34,6 μA). Mez detekce TEA byla 10 ng/ml. [34]

1.15.2 Kapalinová chromatografie

Kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí LC-MS

Pro stanovení triethanolaminu v odpadních vodách byla využita kapalinová chromatografie s ionizací elektrosprejem a tandemovým hmotnostním detektorem. Pří této analýze odpadly některé kroky, jako je extrakce a derivatizace. Roztok odpadní vody musel být desetkrát naředěn acetonitrilem kvůli vysoké koncentraci sodíku. Kalibrační křivky byly lineární v rozmezí 10 – 1000 μg/l a detekční limit byl v rozmezí od 2 do 11 μg/l. Mobilní fází byla voda (98%) a acetonitril (2%). [35]

K-O. Shin a Y-M. Lee analyzovali kosmetické přípravky pomocí kapalinové chromatografie spojené s tandemovou hmotnostní spektrometrií. Touto metodou kvantifikace byla zjednodušena příprava vzorků a bylo umožněno přesné a reprodukovatelné stanovení alkanolaminů v ng/g hmotnosti (ppb) pro několik kosmetických přípravků. Analýza byla prováděna za použití hydrofilní interakční kapalinové chromatografie (HILIC) s izokratickou elucí. Jako mobilní fáze byla použita směs obsahující acetonitril a 5 mM mravenčan amonný ve vodě (88:12, obj./obj.). Extrakce TEA z kosmetiky byla zjednodušena, byla provedena jediná extrakce acetonitrilem. Meze detekce a kvantifikace TEA byly 0,49 a 1,96 ppb. [36]

Kapalinová chromatografie s elektrochemickou detekcí

D. L. Campbell a S. Carson se zabývali stanovením triethanolaminu s použitím iontové kapalinové chromatografie na obrácených fázích s pulsní amperometrickou detekcí. K detekci byly použity tři elektrody, zlatá pracovní, argentchloridová referentní (1 M NaCl) a pomocná z nerezové oceli. Referentní elektroda byla umístěna v amperometrické průtokové detekční cele. Kolona byla naplněna aniontoměničovou pryskyřicí. Jako mobilní fáze byla použita vodná směs 150 mM NaOH a 5 % (obj./obj.) acetonitrilu s průtokem 1 ml/min. Triethanolamin v nízkých koncentracích nebyl stabilní při neutrálním a kyselém pH matrice, proto bylo doporučeno, aby byly všechny standardy a vzorky zalkalizovány pomocí 150 mM NaOH. [37]

1.15.3 Izotachoforetické stanovení

J. Sollenberg se zabýval izotachoforetickým stanovením etanolaminů ve vzorcích kovoobráběcích kapalin a ve vzorcích pracovního ovzduší. Tato metoda je rychlá, levná, jednoduchá a vzorek tekutiny může být analyzován přímo bez jakéhokoliv předběžné úpravy. Konkrétní výhoda při této analýze byla ta, že oleje neovlivnily analýzu a nebyl potřebný žádný čistící krok. Pro analýzu byl použit přístroj s kapilárou (350x0,5 mm) z PTFE (polytetrafluorethen) a vodivostním detektorem. Jako vedoucí elektrolyt byl použit 5 mM octan sodný o pH 5,5 s 0,4 % hydroxypropylmethylcelulózou a koncovým elektrolytem byla 20 mM kyselina octová. Objem vstřikovaného vzorku byl v rozmezí 0,5 – 10 µl. Počáteční proud byl 250 µA, před detekcí byl snížen na 50 µA. Pro analýzu byl vzorek vzduchu vysušen do sucha při 65 °C v mírném proudu dusíku. Vzorky kovoobráběcích kapalin byly dle potřeby ředěny. S těmito podmínkami byl čas analýzy kratší než 8 minut. Při analýze byla stanovena spodní hranice kvantifikace na 0,2 nmol a přesnost stanovení byla vysoká. [38]

1.15.4 Kapilární elektroforéza

Bord a kolektiv se zabývali stanovením dietanolaminu nebo N-methyldietanolaminu v matricích s vysokou koncentrací amoniaku. Cílem této studie bylo vyvinout rychlou analýzu, vhodnou pro kvantifikaci DEA nebo MDEA s koncentrací do 300 ppm a s vysokým obsahem amonných kationtů (2000 ppm – 6000 ppm) a sirovodíku (2000 ppm – 10 000 ppm) v matrici. Experimenty byly provedeny pomocí kapilární elektroforézy s detektorem diodového pole a autosamplerem. Během analýzy bylo na kapiláru aplikováno napětí o velikosti 20 kV. Elektroforetické separace byly prováděny při 25 °C v kapilárách z taveného oxidu křemičitého o šířce 75 µm a účinné délce 28,9 cm z celkové délky 37,3 cm. Vzorek byl dávkován pomocí

tlaku 40 mbar po dobu 5 s. Detekce byla prováděna při 350 nm. Nejlepší výsledky byly dosaženy s použitím roztoku základního elektrolytu obsahujícího 10 mM histidin upravený na pH 5,0 kyselinou octovou. Mezní hodnoty detekce a kvantifikace byly 0,2 ppm a 0,7 ppm. [39]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

V tabulce 3. je uveden seznam použitých chemikálií

Tabulka 3: *Seznam použitých chemikálií*

Chemikálie	Čistota	Výrobce
Kyselina octová	p.a.	Lachema-Brno
Kyselina sírová	p.a.	Lachema-Brno
Kyselina chlorovodíková	p.a.	Lachema-Brno
Hydroxid sodný	p.a.	Lachema-Brno
Octan sodný	p.a.	Lachema-Brno
Hydroxyethylcelulóza (30 000)	technická	Serva-Heidelberg
Triethanolamin	p.a.	Sigma-Aldrich

2.2 PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ

Elektroforetický analyzátor EA102, Villa Labeco, Slovensko

Laboratorní pH-metr S1400 Sentron, Nizozemí

Analytické váhy KERN ABT 120 - 4M, Gottel, KERN & Sohn Gmbh., Německo

Ultrazvuková lázeň K2, Kraintek s.r.o., Slovensko

Pipety Biohit o různých objemech

2.2.1 Elektroforetický analyzátor EA 102

Principem izotachoforetické analýzy je dělení iontů a nabitých molekul v elektrickém poli vysoké intenzity na základě různých elektroforetických mobilit. Separace vzorku probíhá mezi dvěma různě vodivými elektrolyty za konstantního proudu.

Přístroj je určen pro analytickou a mikropreparativní izotachoforézu aniontů i kationtů, má dvoukolonové uspořádání. Detekce je vodivostní s výstupem integrálním i derivačním. Pracovní proud je nastavitelný nezávisle pro obě kolony. Dávkování vzorku je prováděno pomocí dávkovacího kohoutu o objemu 30 µl. Délka a průměr kapiláry předseparační kolony

je 160 x 0,8 mm, objem předseparační kolony je asi 100 µl. Délka a průměr kapiláry analytické kolony je 160 x 0,3 mm, objem analytické kolony je asi 10 µl.

2.3 PRACOVNÍ PODMÍNKY ITP ANALÝZY

Pracovní proud v předseparační koloně byl nastaven na hodnotu 200 µA. V analytické koloně byl proud nastaven na 50 µA a během detekce byl snížen na hodnotu 30 µA. Záznamy použité pro vyhodnocení dat byly získány z vodivostního detektoru z analytické kolony.

2.4 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ

Příprava 0,1 M CH_3COONa

Bylo naváženo 0,82 g octanu sodného, obsah byl převeden do 100 ml odměrné baňky a destilovanou vodou doplněn po rysku.

Příprava 1 M kyseliny octové

Do 100 ml odměrné baňky bylo odměřeno 5,7 ml 99% kyseliny octové. Baňka byla následně doplněna destilovanou vodou po rysku

Příprava 0,01 M CH_3COOH

Bylo odpipetováno 5 ml 1 M kyseliny octové, obsah byl převeden do 500 ml odměrné baňky a destilovanou vodou doplněn po rysku.

Příprava 0,01 M TEA

Bylo naváženo 74,6 mg 99% standardního roztoku triethanolaminu do 50 ml odměrné baňky a baňka byla doplněna destilovanou vodou po rysku.

Příprava 1% hydroxyethylcelulosy

Do 50 ml odměrné baňky bylo naváženo 0,5 g hydroxyethylcelulosy a baňka byla doplněna destilovanou vodou po rysku. Do baňky bylo vloženo magnetické míchadlo a obsah baňky byl míchán po dobu jednoho dne.

2.4.1 Příprava kalibračních roztoků triethanolaminu

Ze 0,01 M TEA byl desetinásobným ředěním připraven zásobní roztok triethanolaminu o koncentraci 1 mmol/l. Ze zásobního roztoku byly dále připraveny kalibrační roztoky o koncentracích 10, 20, 50, 100, 200 a 400 µmol/l odpipetováním 0,5; 1; 2,5; 5; 10 a 20 ml do 50 ml odměrných baněk.

2.5 ELEKTROLYTOVÉ SYSTÉMY

I.

L: 0,01 M CH_3COONa + CH_3COOH *(pH 4,6)*

Bylo naváženo 0,4104 g octanu sodného, obsah byl převeden do 500 ml odměrné baňky, obsahující 400 ml vody, do které byla přidána 1 M CH_3COOH tak, aby bylo dosaženo pH 4,6. Odměrná baňka byla destilovanou vodou doplněna po rysku.

Obdobným způsobem byly připraveny vedoucí elektrolyty o různém pH (3,9; 4,2; 4,9 a 5,6).

T: 0,01 M CH_3COOH

Do 500 ml odměrné baňky bylo odpipetováno 5 ml 1 M CH_3COOH. Odměrná baňka byla destilovanou vodou doplněna po rysku.

II.

L: 0,01 M CH_3COONa + CH_3COOH + 0,05% HEC *(pH 4,6)*

Bylo naváženo 82,1 mg octanu sodného, obsah byl převeden do 100 ml odměrné baňky s vodou, do které byla přidána 1 M CH_3COOH tak, aby bylo dosaženo pH 4,6. Do baňky bylo přidáno 5 ml 1% HEC a odměrná baňka byla destilovanou vodou doplněna po rysku.

T: 0,01 M CH_3COOH

2.6 REÁLNÉ VZORKY

Pro tuto práci byly k analýze vybrány kosmetické přípravky obsahující triethanolamin. V následujícím výčtu jsou sepsány všechny vzorky, jejich výrobce, složení a fotografie (viz obrázek 5 – 10).

Vzorek č. 1: Body Mýdlo 250ml Granátové jablko a mandle, výrobce GAIA, Ulysses Elytis & K. Varnalis, Ano Liosia, Řecko

Složení: voda, glycerin, včelí vosk, granátové jablko, cetylalkohol, kyselina stearová, vazelína, glyceryl-stearát, isopropyl-myristát, ethylhexyl-palmitát, parfém, ceteareth-20, olivový olej, cetarylalkohol, bambucké máslo, dimethikon, cetyl-palmitát, fenoxyethanol, kakaovník pravý, allantoin, imidazolidinylmočovina, pistáciový olej, tokoferol-acetát, triethanolamin, ethylhexyl-glycerin, olej z jader arganie trnité, butylhydroxytoluen, sodná sůl ethylendiamintetraoctové kyseliny, kumarin, lyral, henyl-hexyl-cinnamaldehyd, hydroxycitronellal, citronellol, benzylbenzoát.

Vzorek č. 2: Garnier fructis style endurance 24 H gel, výrobce L´Oréal Australia, Melbourne
Složení: voda, VP/VA kopolymer, propylen-glykol, triethanolamin, karbomer, fenoxyethanol, PEG-40 hydrogenovaný ricinový olej, limonen, extrakt z bambusu obecného, sodná sůl kyseliny diethylentriaminopentaoctové, linalool, kaprylyl-glykol, citral, amyl-cinnamal, parfém.

Vzorek č. 3: Avon ošetřující přípravek k odlíčení očních partií, výrobce Avon, Polsko
Složení: voda, vazelína, PEG-40 stearát, isodecyl-oleát, steareth-2, cetylalkohol, kyselina stearová, triethanolamin, PEG-4, DMDM hydatoin, karbomer, jodopropyl-karbamát, BHA.

Vzorek č. 4: Gillette hydratační gel na holení Fusion Proglide Gel Hydrating (Shave Gel), vyrobeno v EU
Složení: voda, glycerin, kyselina palmitová, triethanolamin, isopentan, glyceryl-oleát, kyselina stearová, isobutan, sorbitol, parfém, hydroxyethylcelulosa, kyselina myristová, PEG-90M, bambucké máslo, kyselina laurová, PTFE, PEG-23M, propylen-glykol, glycerylacetát/ kopolymery kyseliny akrylové, PVM/MA kopolymer, křemík, methylparaben, propylparaben, BHT, limonen, benzyl-salicylát, linalool, Cl 42053, Cl 24090.

Vzorek č. 5: Avon Naturals Body Care Sensational, krémový peeling na tělo, výrobce Avon, Polsko
Složení: voda, minerální olej, cetearylalkohol, cetylalkohol, glycerin, prášek ze semen slonovníku rovníkového, dimethikon, parfém, semena klikvy velkoplodé, triethanolamin, laurethsulfát sodný, karbomer, polysorbát-60, PEG-150 stearát, sorbitan-oleát, steareth-20, akryláty (C10-30 alkyl-akrylát-krosspolymer), tokoferol-acetát, jogurtový prášek, kyselina askorbová, methylchloroisothiazolinon, methylisothiazolinon.

Vzorek č. 6: Avon hydratační sprej na tělo senses romantic garden of eden, výrobce Avon, Polsko
Složení: voda, ethylhexyl-palmitát, isododekanát, glycerin, steareth-20, steareth-2, ceterylalkohol, glyceryl-stearát, extrakt z bambuckého másla, imidazolidinylmočovina, methylparaben, cetereth-20, karbomer, akryláty (C10-30 alkyl-akrylát-krosspolymer), denaturovaný alkohol, Cl 17200, Cl 16035, geraniol, benzofenon-3, triethanolamin, butylphenylmethylpropional, linalool, hexyl-cinnamal, limonen.

Obrázek 5: *Vzorek č. 1*

Obrázek 6: *Vzorek č. 2*

Obrázek 7: *Vzorek č. 3*

Obrázek 8: *Vzorek č. 4*

Obrázek 9: *Vzorek č. 5*

Obrázek 10: *Vzorek č. 6*

Obrázky převzaty z:

Obrázek 11: **Vzorek č. 1**

http://www.gaia-etherealbeauty.gr/index.php?route=product/product&product_id=88

Obrázek 12: ***Vzorek č. 2***

http://www.garnier.co.uk/hair-styling/beauty/garnier/garnier-fructis-style/gel-endurance-24h

Obrázek 13: ***Vzorek č. 3***

https://www.hepsiburada.com/avon-besleyici-goz-makyaj-temizleyici-150-ml-pm-sgavonten1001

Obrázek 14: ***Vzorek č. 4***

https://www.krasa.cz/hydratacni-gel-na-holeni-fusion-proglide-gel-hydrating-shave-gel-200-ml.html

Obrázek 15: ***Vzorek č. 5***

https://www.notino.cz/avon/naturals-body-care-sensational-body-scrub/

Obrázek 16: ***Vzorek č. 6***

https://www.vinted.cz/damska-kosmetika/pece-o-telo-kosmetika/17138794-avon-hydratacni-sprej-na-telo-senses-romantic-garden-of-eden

2.6.1 Příprava roztoků vzorků

Vhodné množství měřeného vzorku (cca 0,2 g) bylo převedeno do 50 ml odměrné baňky, bylo přidáno 0,5 ml 1 M kyseliny octové. Po rozpuštění kyseliny octové byla odměrná baňka doplněna destilovanou vodou po rysku. Vzorek byl analyzován v elektrolytovém systému I.

2.7 ZPRACOVÁNÍ EXPERIMENTÁLNÍCH DAT

Experimentálně získaná data byla zpracována na osobním počítači s využitím tabulkového procesoru Microsoft Excel 2016 a textového editoru Microsoft Word 2016.
Relativní výška signálu (RSH) byla počítána podle vzorce:

$$RSH = \frac{S - L}{T - L}$$

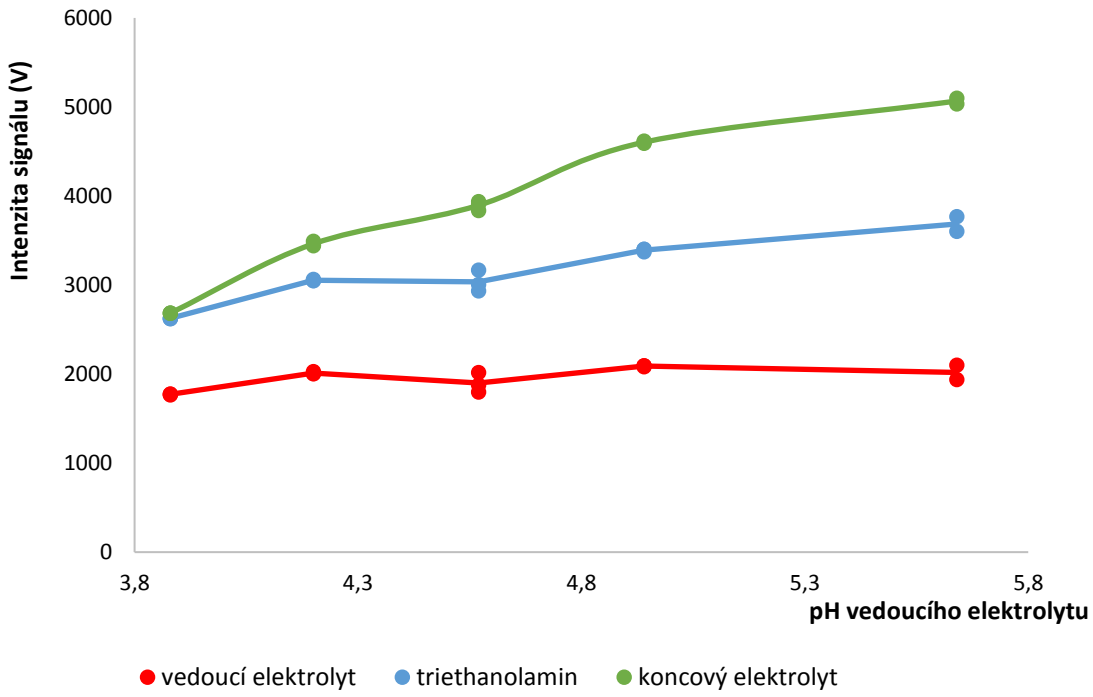
kde S je velikost signálu analyzovaného iontu, T je velikost signálu koncového elektrolytu a L je velikost signálu vedoucího elektrolytu.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Izotachoforeticky lze analyzovat látky, které nesou elektrický náboj, a mají dostatečnou pohyblivost v elektrickém poli a to v roztocích o nepříliš vysokém či nízkém pH.

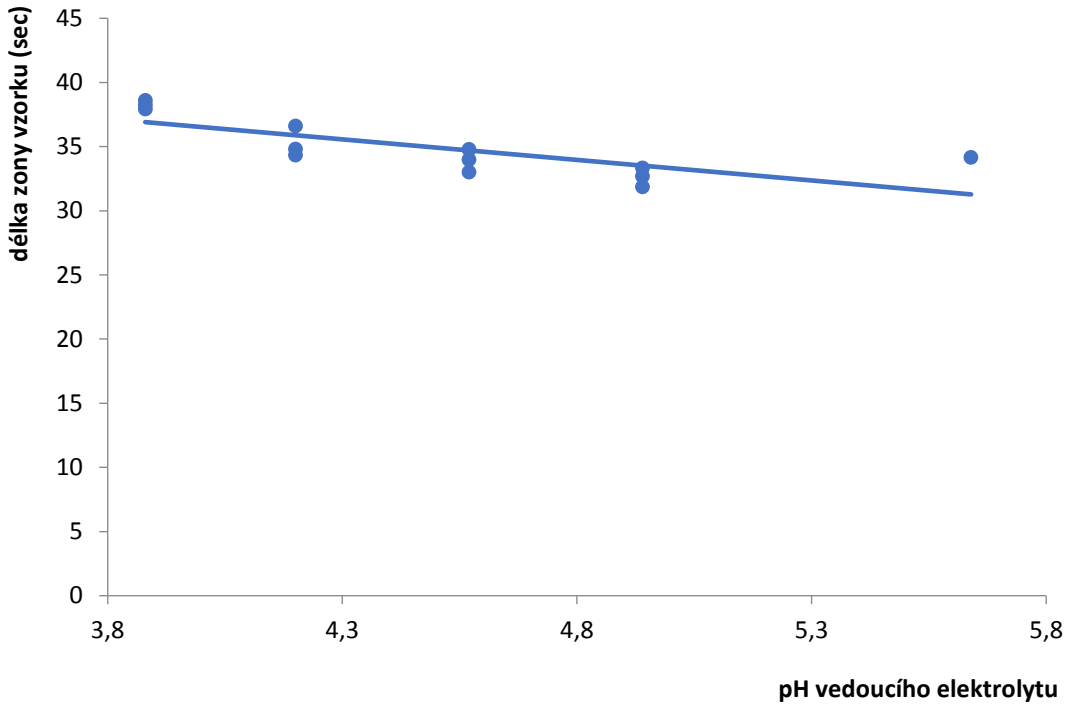
3.1 VOLBA ELEKTROLYTOVÉHO SYSTÉMU

Jelikož TEA je terciální amin, bylo vhodné k jeho stanovení použít kationtový mód, ve kterém by migroval v protonizované formě. Jako první byl vyzkoušen elektrolytový systém, kde jako vedoucí elektrolyt byl použit 0,01 M octan sodný s kyselinou octovou (pH 4,2) a jako koncový elektrolyt byla použita 0,01 M kyselina octová. Tento elektrolytový systém se jevil jako vhodný pro stanovení triethanolaminu, proto byl dále zkoumán pouze vliv pH vedoucího elektrolytu (graf 1). Měření bylo provedeno vždy třikrát pro každou hodnotu pH. Bylo zjištěno, že při zvyšujícím se pH se zvětšují také rozdíly mezi jednotlivými signály. Pro další analýzy byl zvolen vedoucí elektrolyt o pH 4,6, při kterém byl rozdíl mezi signálem triethanolaminu a koncového elektrolytu dostačující a současně při tomto pH je tlumící kapacita octanového pufru maximální. Naměřené hodnoty sloužící ke zvolení vhodného pH vedoucího elektrolytu jsou uvedeny v tabulce 13 – 18 v kapitole 6 přílohy.



Graf 1: *Závislost intenzity signálu na pH vedoucího elektrolytu, elektrolytový systém I (pH 3,9 – 5,6), předseparační kolona, I = 200 μA*

Dále byla u všech elektrolytových systému hodnocena délka zóny triethanolaminu (graf 2). Ze záznamů je patrné, že délka zóny triethanolaminu mírně klesá se zvyšujícím se pH vedoucího elektrolytu.

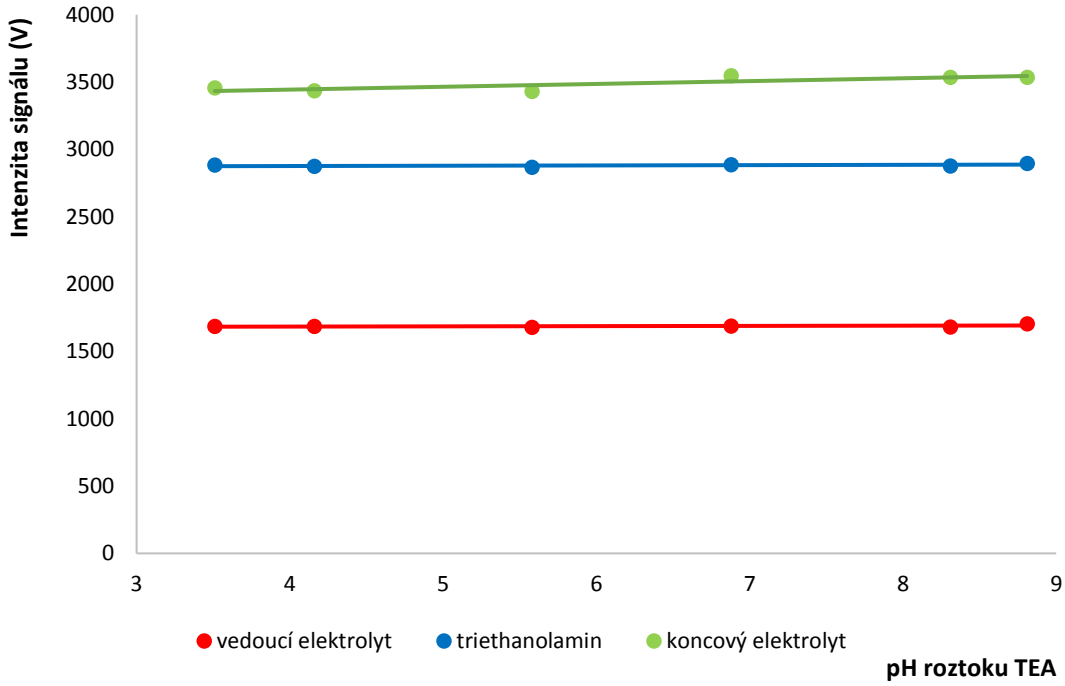


Graf 2: *Vliv pH vedoucího elektrolytu na délku zóny 0,001 M TEA, elektrolytový systém I (pH 3,9 – 5,6), předseparační kolona, I = 200 μA*

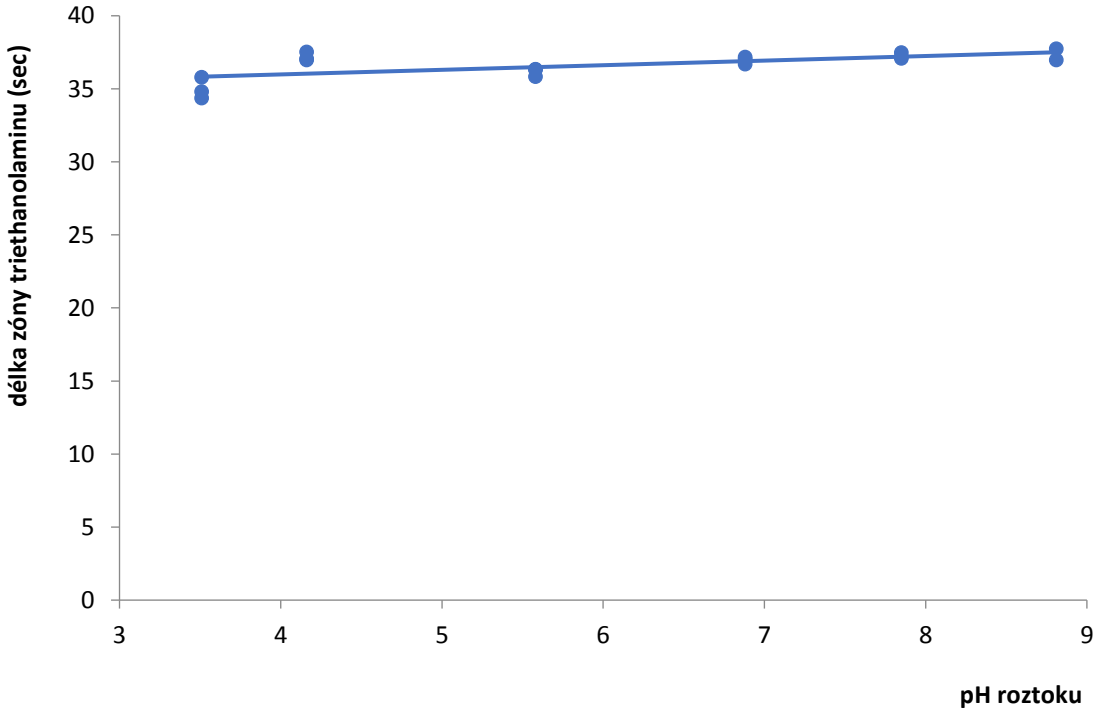
3.2 VLIV pH ROZTOKU TRIETHANOLAMINU NA SIGNÁL

Po nalezení vhodného pH vedoucího elektrolytu bylo zjišťováno, zda separaci ovlivňuje pH roztoku triethanolaminu. Nejprve byl v elektrolytovém systému I (pH 4,6) proměřen 0,001 M roztok triethanolaminu (pH 8,8) a poté k němu bylo postupně přidáváno různé množství 1 M kyseliny octové (1 ml, 300 µl, 70 µl, 50 µl, 2,5 µl) k úpravě pH na hodnoty 3,5; 4,2; 5,6; 6,9 a 8,3 a vše bylo doplněno destilovanou vodou na 50 ml. Při všech hodnotách pH měla zóna triethanolaminu stejnou podobu, vlivem pH docházelo pouze k nepatrnému ovlivňování její výšky (graf 3) a délky (graf 4).

Pro další měření vzorků obsahující triethanolamin bylo nakonec přece jen zvoleno okyselení roztoku TEA 1 M kyselinou octovou na pH přibližně 4, aby byla zajištěna dostatečná protonace triethanolaminu. Získané hodnoty sloužící k výběru vhodného pH roztoku triethanolaminu jsou uvedeny v tabulce 19 – 24 v kapitole 6 přílohy.



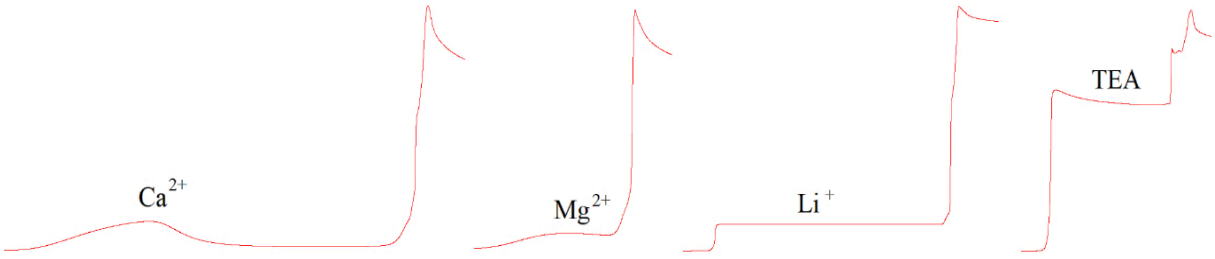
Graf 3: *Závislost intenzity signálu TEA na pH roztoku, elektrolytový systém I (pH 4,6), předseparační kolona, I = 200 μA*



Graf 4: *Závislost délky zóny triethanolaminu na pH roztoku, elektrolytový systém I (pH 4,6), předseparační kolona, I = 200 μA*

3.3 VLIV OSTATNÍCH IONTŮ NA ANALÝZU TEA

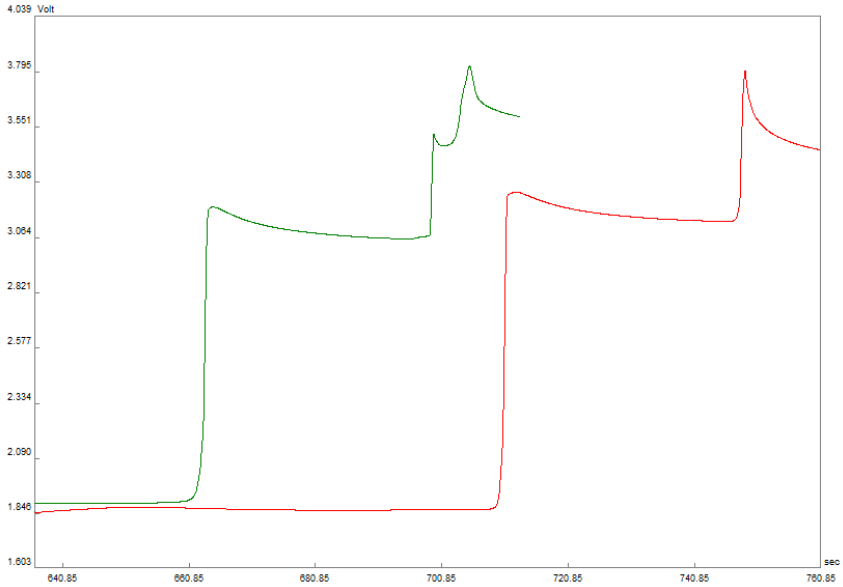
Ostatní kationty, jako je např. vápník a hořčík, které mohou být obsaženy v matrici kosmetických produktů, mohou mít rušivý vliv na analýzu TEA. Proto je nutné zjistit, jakým způsobem tyto ionty v daném elektrolytovém systému migrují a zda netvoří se zónou TEA směsnou zónu. Bylo zkoumáno chování vápenatého, lithného a hořečnatého kationtu v elektrolytovém systému I (pH 4,6) a bylo zjištěno, že za těchto podmínek ani jeden z těchto iontů nemá podobnou mobilitu jako TEA a tudíž neruší izotachoforetické stanovení. Vápenatý, hořečnatý i lithný iont mají větší mobilitu než TEA. Kationt vápenatý migruje elektroforeticky ještě před vedoucím iontem, hořečnatý má RSH rovno 0,089 a lithný 0,112, zatímco RSH TEA je rovno 0,627. Záznamy jednotlivých iontů jsou znázorněny na obrázku 11.



Obrázek 17: *Izotachoforeogramy vybraných iontů o koncentraci 1 mmol/l, elektrolytový systém I (pH 4,6), předseparační kolona, I = 200 μA*

3.4 VLIV HYDROXYETHYLCELULOSY NA SEPARACI TEA

Vzhledem k tomu, že triethanolamin a koncový elektrolyt poskytoval v elektrolytovém systému I (pH 4,6) izotachoforeogram s mírnými deformacemi na začátku zón, byl zkoušen vliv hydroxyethylcelulosy na vzhled detekovaných zón (obrázek 12). Bylo zjištěno, že i po přídavku hydroxyethylcelulosy se záznam příliš nezměnil, deformace byly stále přítomny. Proto bylo rozhodnuto, že pro další analýzy nebude hydroxyethylcelulosa používána.



Obrázek 18: *Vliv hydroxyethylcelulosy na vzhled izotachoforeogramu – zelená křivka bez HEC, červená křivka s přídavkem HEC, elektrolytový systém I (pH 4,6), předseparační kapilára, I = 200 µA*

3.5 PARAMETRY METODY

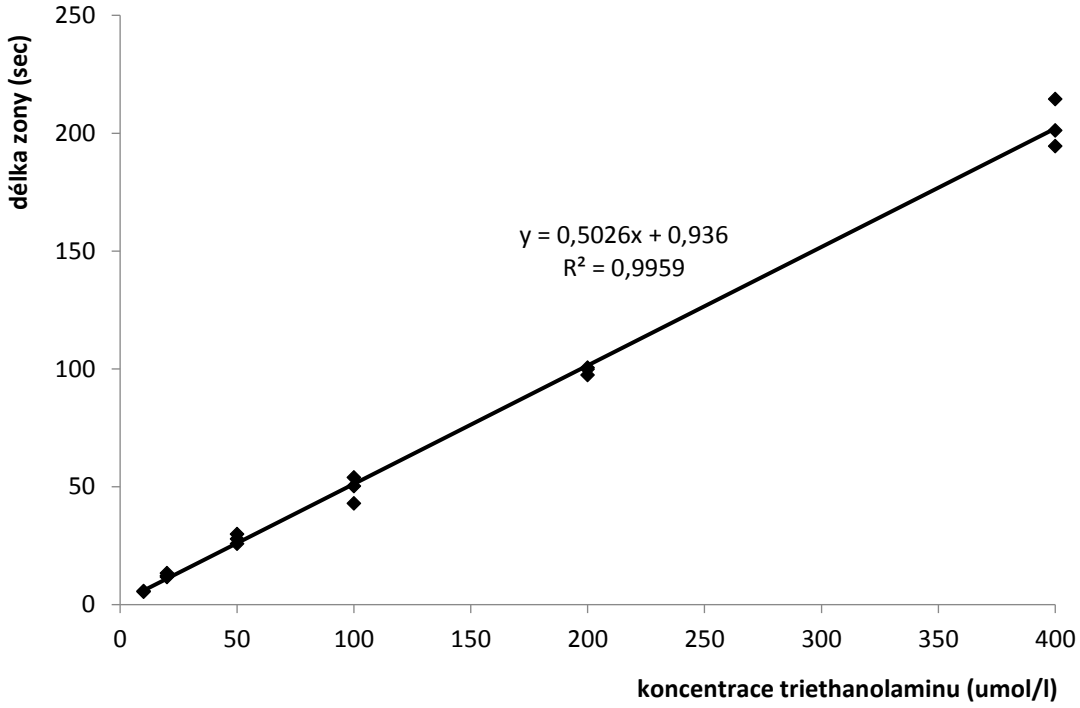
3.5.1 Kalibrační závislost

Proměřováním roztoků triethanolaminu o různých koncentracích byla zjišťována linearita kalibrační přímky, tj. závislosti odezvy signálu na koncentraci.

Ze zásobního roztoku triethanolaminu o koncentraci 0,01 mol/l byly připraveny kalibrační roztoky o koncentracích 10, 20, 50, 100, 200 a 400 µmol/l do 50 ml odměrných baněk, do kterých bylo přidáno 0,5 ml 1 M kyseliny octové. Roztoky byly analyzovány v elektrolytovém systému I (pH 4,6) v analytické koloně. Z naměřených hodnot byla sestavena kalibrační závislost (graf 5). Byla potvrzena její linearita ve zvoleném rozsahu koncentrací. K sestavení kalibrační křivky byly použity hodnoty, které jsou uvedeny v tabulce 25 v kapitole 6 přílohy.

Rovnice regrese: y = 0,5026x + 0,936 [sec; µmol/l]

Hodnota spolehlivosti: R^2 = 0,9959



Graf 5: *Kalibrační závislost délky zóny na koncentraci, elektrolytový systém I (pH 4,6), analytická kolona, I = 30 μA*

3.5.2 Detekční limit a mez stanovení

Jako detekční limit byla stanovena nejnižší koncentrace, která ještě poskytuje identifikovatelnou zónu v izotachoforegramu tj. zóna o délce aspoň 0,3 sec. Mez stanovitelnosti je zde dána jako trojnásobek detekčního limitu. Koncentrace odpovídající detekčními limitu a mezi stanovitelnosti byly vypočteny z rovnice kalibrační křivky dosazením odpovídajících délek zón. Detekční limit a mez stanovení jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: *Detekční limit a mez stanovení, elektrolytový systém I, analytická kolona*

	Koncentrace (µmol/l)
Detekční limit	0,6
Mez stanovení	1,8

3.5.3 Reprodukovatelnost

Reprodukovatelnost měření je vyjádřena jako relativní směrodatná odchylka (RSD) délek zón. Pro určení reprodukovatelnosti bylo provedeno deset měření modelového vzorku triethanolaminu. Z naměřených hodnot byla v programu Microsoft Excel vypočítána směrodatná odchylka (s) a relativní směrodatná odchylka. Relativní směrodatná odchylka byla

vypočtena jako podíl směrodatné odchylky a průměru délky zóny, vynásobené 100, výsledek je udáván v procentech. Jako modelový vzorek byl připraven roztok triethanolaminu o koncentraci $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l s přídavkem 0,5 ml 1 M kyseliny octové. Pro analýzu byl použit elektrolytový systém I (pH 4,6). V tabulce 5 jsou uvedeny délky zón triethanolaminu pro jednotlivá měření, směrodatná odchylka a relativní směrodatná odchylka.

Tabulka 5: *Reprodukovatelnost měření triethanolaminu (elektrolytový systém I, pH 4,6)*

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	*l* ± *s (s)*	**RSD (%)**
l (s)	100,24	102,13	102,54	101,48	104,79	97,95	106,81	95,72	96,34	99,21	100,7±3,6	**3,53**

N … počet měření

l … délka zóny TEA v analytické koloně

Hodnota relativní směrodatné odchylky je 3,53 %, což dostačují pro běžně prováděné analýzy. Je uváděno, že relativní směrodatné odchylky by měla být maximálně 5 %.

3.5.4 Výtěžnost metody (analýza modelového vzorku)

Pro ověření správnosti metody byla provedena analýza triethanolaminu v modelovém vzorku. K ověření byla použita metoda kalibrační křivky a metoda standardního přídavku. Koncentrace triethanolaminu byla zvolena 50 μmol/l. Modelový vzorek byl změřen třikrát v elektrolytovém systému I. Dále byl proměřen modelový vzorek s přídavkem 50 a 100 μmol/l. Správnost neboli výtěžnost metody je vyjádřena podílem nalezené průměrné koncentrace triethanolaminu a koncentrace skutečné, vyjádřeno v procentech.

Tabulka 6: *Výtěžnost metody pro triethanolamin, elektrolytový systém I (pH 4,6)*

Koncentrace modelového vzorku (μmol/l)	50
Nalezená koncentrace ± *s* (μmol/l) - kalibrační křivka	54,5 ± 1,4
Výtěžnost ± *s* (%) - kalibrační křivka	109,0 ± 2,8
Nalezená koncentrace ± *s* (μmol/l) - standardní přídavek	48,0 ± 1,8
Výtěžnost ± *s* (%) - standardní přídavek	96,0 ± 3,6

V tabulce 6 jsou uvedeny výtěžnosti pro metodu kalibrační křivky a standardního přídavku. Obě metody poskytovaly výtěžnost blízkou 100 %. Metoda standardního přídavku poskytla správnější výsledky než metoda kalibrační křivky.

3.6 ANALÝZA REÁLNÝCH VZORKŮ

Vypracovaný postup byl odzkoušen na analýze reálných vzorků. Pro tato měření byly jako vzorky vybrány kosmetické přípravky obsahující TEA. Vzorky byly odebrány a upraveny tak, jak je uvedeno v kapitole 2.5.1. Vzorky byly proměřeny v elektrolytovém systému I. Proud v separační koloně byl 200 μA a v analytické koloně 30 μA. Analýza každého vzorku trvala přibližně 40 minut.

Bylo zjištěno, že sledovaná zóna triethanolaminu není ovlivněna ostatními látkami, které jsou obsaženy v kosmetickém přípravku.

Obsah triethanolaminu ve vzorcích byl stanoven metodou kalibrační křivky (graf 5). a metodou standardních přídavků (graf 6 – 11). U každé metody byly provedeny tři paralelní měření, ze kterých byla vypočítána směrodatná odchylka. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 7 – 12. Zaznamenané izotachoforegramy reálných vzorků i se standardními přídavky jsou uvedeny na obrázcích 13 – 18. Výsledky obou metod můžeme považovat za shodné. Experimentálně získané hodnoty sloužící ke konečnému stanovení triethanolaminu jsou uvedeny v tabulce 27 – 32 v kapitole 6 přílohy.

Tabulka 7: *Výsledky stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 1 (Body mýdlo DAIA), s – směrodatná odchylka, RSD – relativní směrodatná odchylka*

Metoda	Obsah triethanolaminu % hm. ± s	RSD (%)
Kalibrační křivka	0,11 ± 0,01	9,1
Standardní přídavek 1	0,11 ± 0,01	9,1
Standardní přídavek 2	0,07 ± 0,01	14,3

Tabulka 8: *Výsledky stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 2 (gel na vlasy Garnier), s – směrodatná odchylka, RSD – relativní směrodatná odchylka*

Metoda	Obsah triethanolaminu % hm. ± s	RSD (%)
Kalibrační křivka	1,52 ± 0,02	1,3
Standardní přídavek 1	4,02 ±	0,9
Standardní přídavek 2	1,42 ± 0,02	1,4

Tabulka 9: *Výsledky stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 3 (odličovací krém Avon), s – směrodatná odchylka, RSD – relativní směrodatná odchylka*

Metoda	Obsah triethanolaminu % hm. ± s	RSD (%)
Kalibrační křivka	0,23 ± 0,02	8,7
Standardní přídavek 1	0,29 ± 0,02	6,9
Standardní přídavek 2	0,29 ± 0,02	6,9

Tabulka 10: *Výsledky stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 4 (gel na holení Gillette), s – směrodatná odchylka, RSD – relativní směrodatná odchylka*

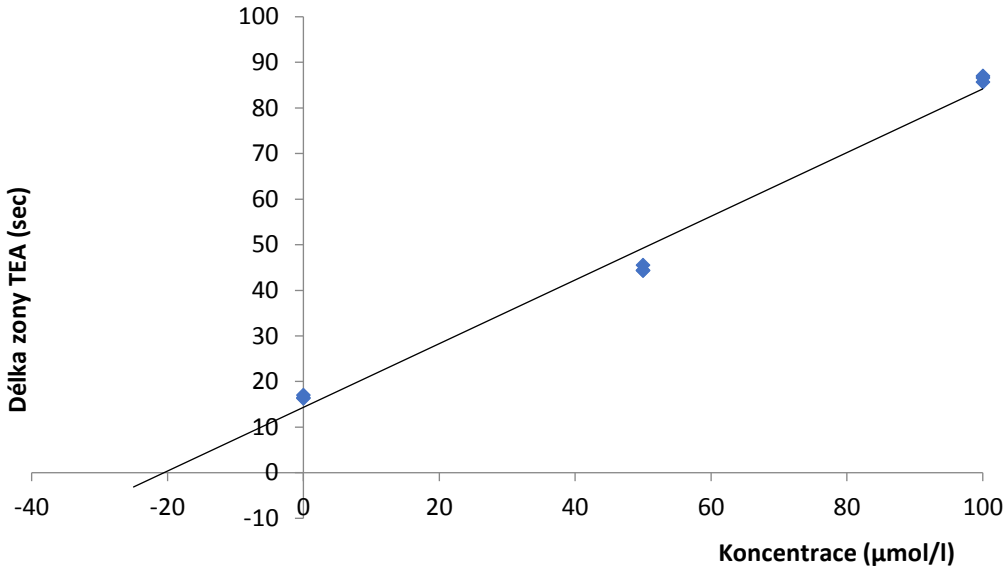
Metoda	Obsah triethanolaminu % hm. ± s	RSD (%)
Kalibrační křivka	6,61 ± 0,11	1,7
Standardní přídavek 1	8,04 ± 0,16	2,0
Standardní přídavek 2	6,06 ± 0,16	2,6

Tabulka 11: *Výsledky stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 5 (sprchový peeling Avon), s – směrodatná odchylka, RSD – relativní směrodatná odchylka*

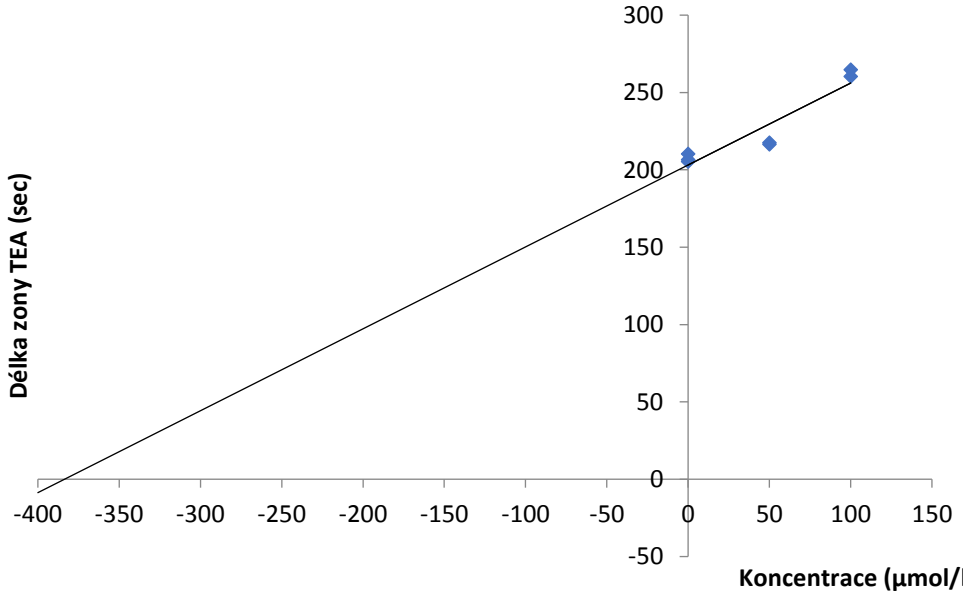
Metoda	Obsah triethanolaminu % hm. ± s	RSD (%)
Kalibrační křivka	0,28 ± 0,01	3,6
Standardní přídavek 1	0,23 ± 0,03	13,0
Standardní přídavek 2	0,21 ± 0,03	14,3

Tabulka 12: *Výsledky stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 6 (hydratační krém Avon), s – směrodatná odchylka, RSD – relativní směrodatná odchylka*

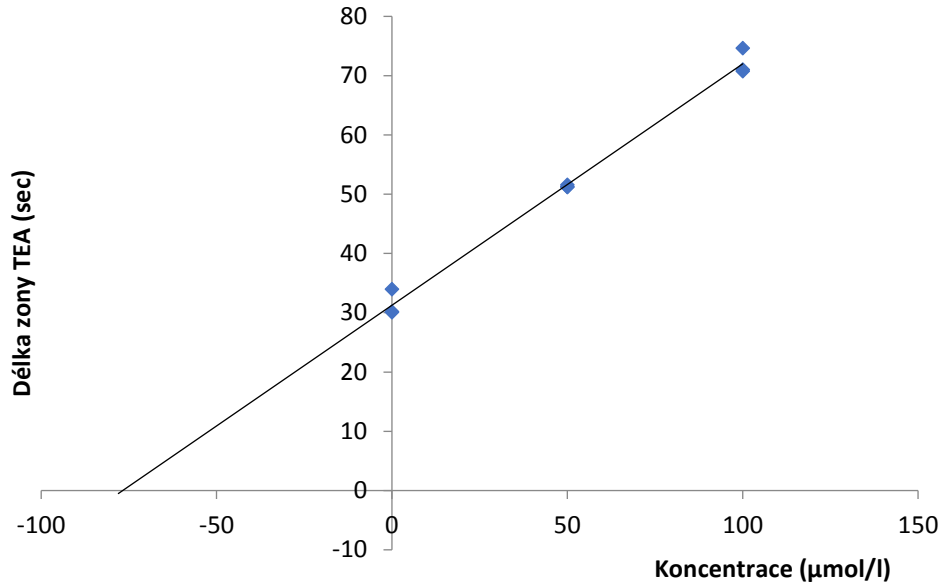
Metoda	Obsah triethanolaminu % hm. ± s	RSD (%)
Kalibrační křivka	0,06 ± 0,03	50
Standardní přídavek 1	0,05 ± 0,01	20
Standardní přídavek 2	0,06 ± 0,01	16,7



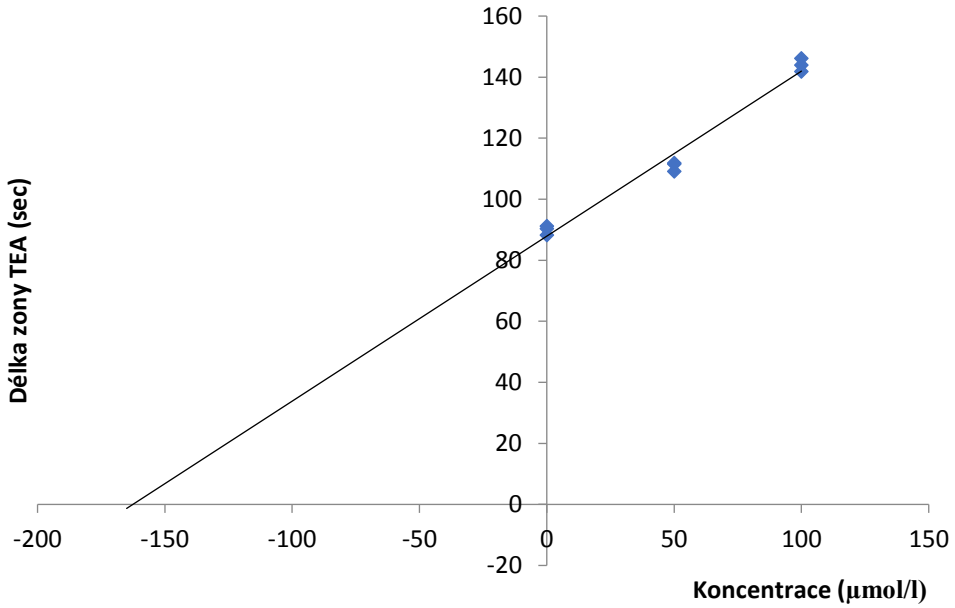
Graf 6: *Stanovení obsahu triethanolaminu metodou standardního přídavku ve vzorku č. 1 (Body mýdlo DAIA), L: 0,01 M octan sodný, kys. octová, (pH 4,6), T: 0,01 M kys. octová, analytická kolona, I = 30 µA*



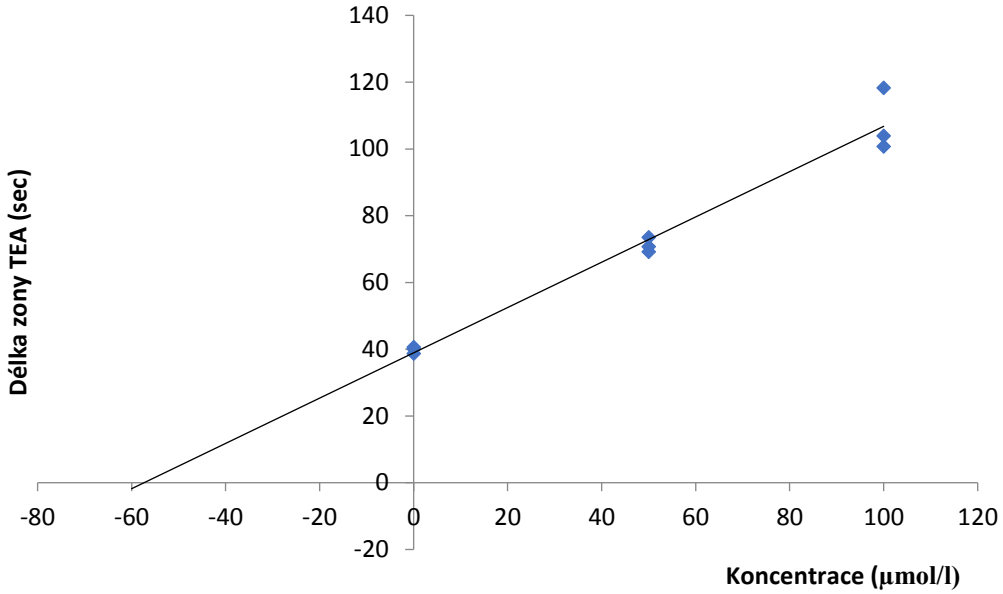
Graf 7: *Stanovení obsahu triethanolaminu metodou standardního přídavku ve vzorku č. 2 (gel na vlasy Garnier), L: 0,01 M octan sodný, kys. octová, (pH 4,6), T: 0,01 M kys. octová, analytická kolona, I = 30 µA*



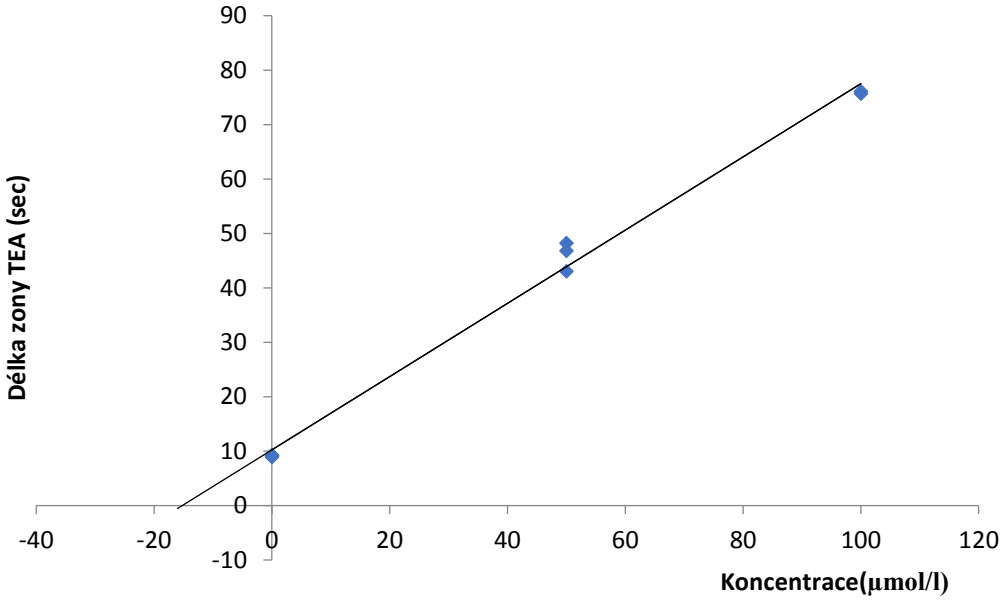
Graf 8: *Stanovení obsahu triethanolaminu metodou standardního přídavku ve vzorku č. 3 (odličovací krém Avon), L: 0,01 M octan sodný, kys. octová, (pH 4,6), T: 0,01 M kys. octová, analytická kolona, I = 30 µA*



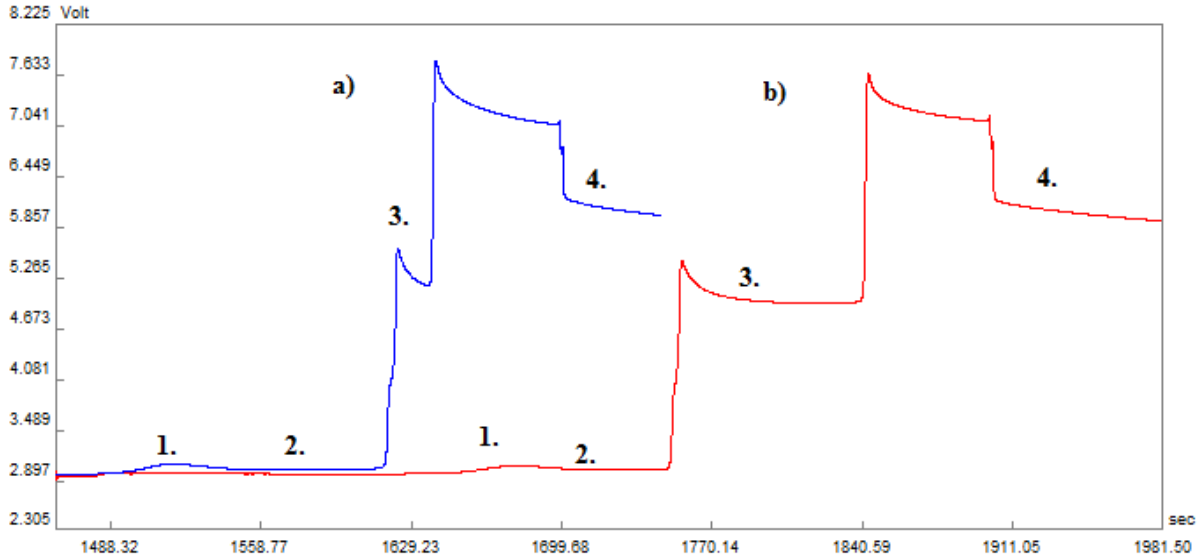
Graf 9: *Stanovení obsahu triethanolaminu metodou standardního přídavku ve vzorku č. 4 (gel na holení Gillette), L: 0,01 M octan sodný, kys. octová, (pH 4,6), T: 0,01 M kys. octová, analytická kolona, I = 30 µA*



Graf 10: *Stanovení obsahu triethanolaminu metodou standardního přídavku ve vzorku č. 5 (sprchový peeling Avon), L: 0,01 M octan sodný, kys. octová, (pH 4,6), T: 0,01 M kys. octová, analytická kolona, I = 30 µA*

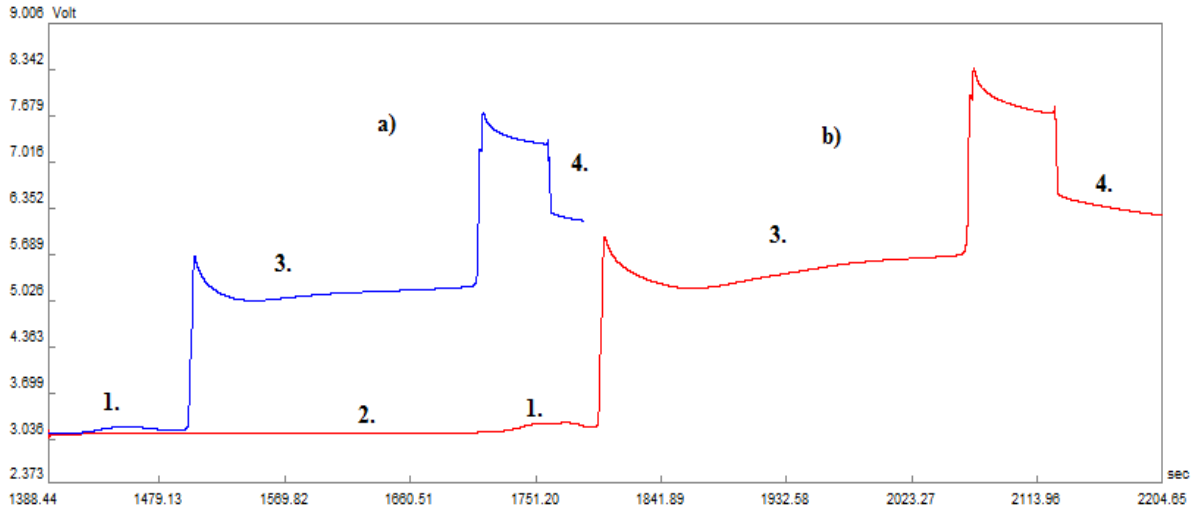


Graf 11: *Stanovení obsahu triethanolaminu metodou standardního přídavku ve vzorku č. 6 (hydratační krém Avon), L: 0,01 M octan sodný, kys. octová, (pH 4,6), T: 0,01 M kys. octová, analytická kolona, I = 30 µA*



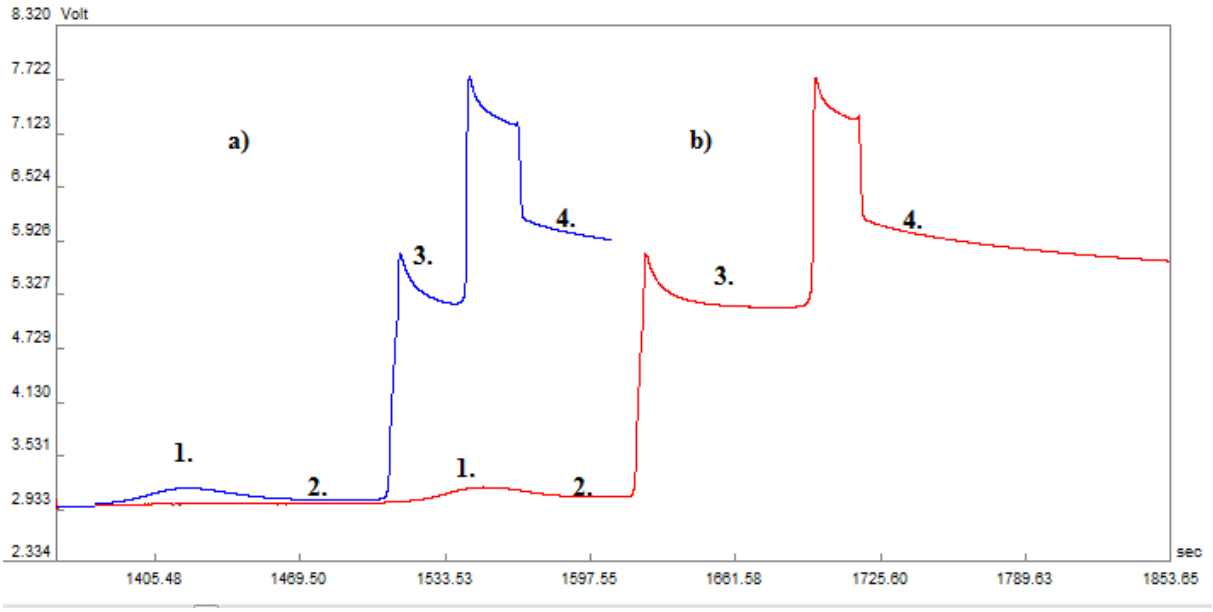
Obrázek 19: *Stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 1 (Body mýdlo DAIA) metodou kalibrační křivky (a) a metodou standardního přídavku (b), L: 0,01 M octan sodný, kys. octová, (pH 4,6), TE: 0,01 kys. octová, analytická kolona, I = 30 μA; popis zón: 1. Ca^{2+}, 2. L (Na^{+}), 3. TEA, 4. T (H^{+})*

Pozn.: Hodnoty na osách x, y neplatí pro záznam a), tento záznam byl vložen do obrázku. Osa x – délka zóny (sec); y – signál detektoru (V).



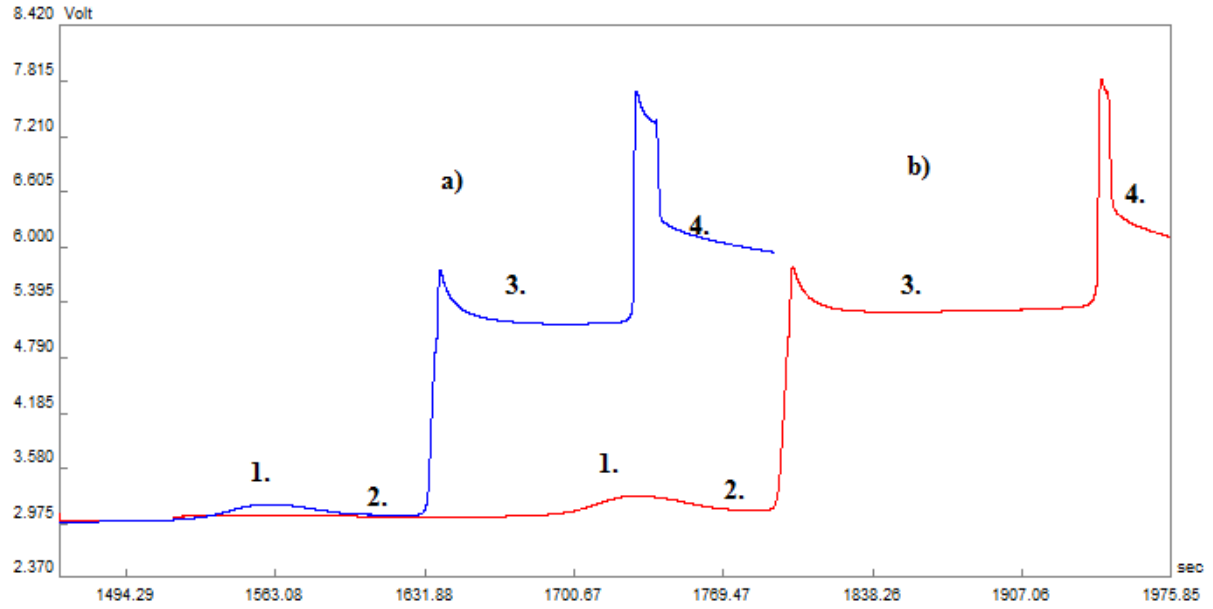
Obrázek 20: *Stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 2 (gel na vlasy Garnier) metodou kalibrační křivky (a) a metodou standardního přídavku (b), L: 0,01 M octan sodný, kys. octová, (pH 4,6), T: 0,01 M kys. octová, analytická kolona, I = 30 μA; popis zón: 1. Mg^{2+}, 2. L (Na^{+}), 3. TEA, 4. T (H^{+})*

Pozn.: Hodnoty na osách x, y neplatí pro záznam a), tento záznam byl vložen do obrázku. Osa x – délka zóny (sec); y – signál detektoru (V).



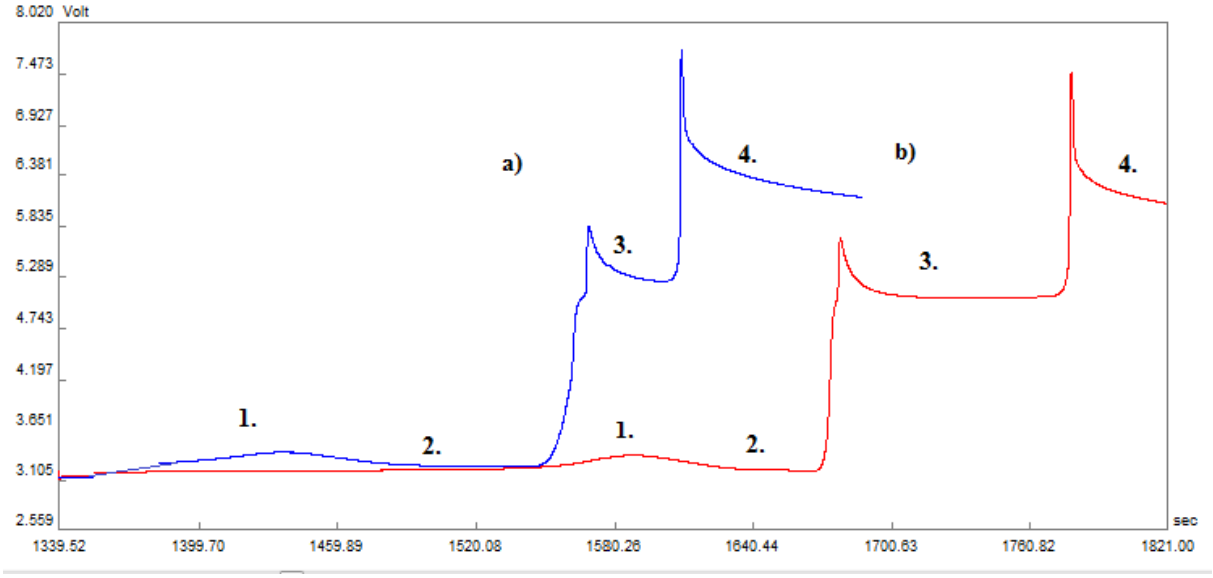
Obrázek 21: *Stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 3 (odličovací krém Avon) metodou kalibrační křivky (a) a metodou standardního přídavku (b), L: 0,01 M octan sodný, kys. octová, (pH 4,6), T: 0,01 M kys. octová, analytická kolona, I = 30 μA; popis zón: 1. Ca^{2+}, 2. L (Na^{+}), 3. TEA, 4. T (H^{+})*

Pozn.: Hodnoty na osách x, y neplatí pro záznam a), tento záznam byl vložen do obrázku. Osa x – délka zóny (sec); y – signál detektoru (V).



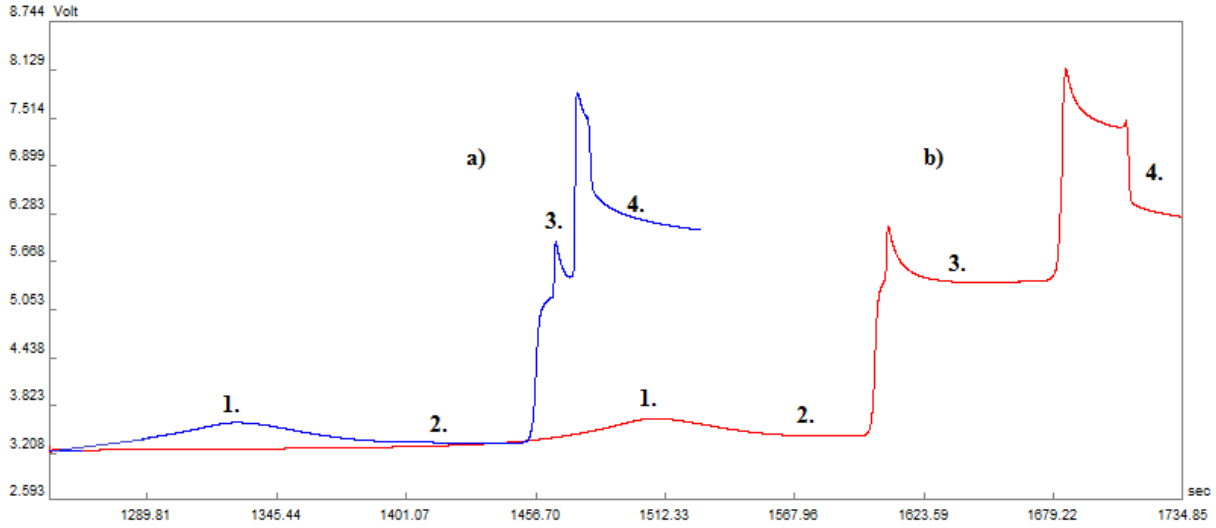
Obrázek 22: *Stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 4 (gel na holení Gillette) metodou kalibrační křivky (a) a metodou standardního přídavku (b), L: 0,01 M octan sodný, kys. octová, (pH 4,6), T: 0,01 M kys. octová, analytická kolona, I = 30 μA; popis zón: 1. Ca^{2+}, 2. L (Na^{+}), 3. TEA, 4. T (H^{+})*

Pozn.: Hodnoty na osách x, y naplatí pro záznam a), tento záznam byl vložen do obrázku. Osa x – délka zóny (sec); y – signál detektoru (V).



Obrázek 23: *Stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 5 (sprchový peeling Avon) metodou kalibrační křivky (a) a metodou standardního přídavku (b), L: 0,01 M octan sodný, kys. octová, (pH 4,6), T: 0,01 M kys. octová, analytická kolona, I = 30 μA; popis zón: 1. Ca^{2+}, 2. L (Na^+), 3. TEA, 4. T (H^+)*

Pozn.: Hodnoty na osách x, y neplatí pro záznam a), tento záznam byl vložen do obrázku. Osa x – délka zóny (sec); y – signál detektoru (V).



Obrázek 24: *Stanovení obsahu triethanolaminu ve vzorku č. 6 (hydratační krém Avon) metodou kalibrační křivky (a) a metodou standardního přídavku (b), L: 0,01 M octan sodný, kys. octová, (pH 4,6), T: 0,01 M CH_3COOH, analytická kolona, I = 30 μA; popis zón: 1. Ca^{2+}, 2. L (Na^+), 3. TEA, 4. T (H^+)*

Pozn.: Hodnoty na osách x, y neplatí pro záznam a), tento záznam byl vložen do obrázku. Osa x – délka zóny (sec); y – signál detektoru (V).

4 ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá možností izotachoforetického stanovení triethanolaminu v kosmetických přípravcích. Izotachoforéza patří mezi elektromigrační separační metody, umožňuje analyzovat směsi elektricky nabitých látek v roztocích.

V teoretické části práce jsou shrnuty dostupné informace o triethanolaminu. Ukázalo se, že je velmi rozšířen napříč průmyslovými odvětvími. Velké uplatnění má v kosmetickém průmyslu, je součástí většiny kosmetických přípravků. Triethanolamin je rozšířen i díky své nízké toxicitě.

Dalším úkolem této práce byla optimalizace izotachoforetického stanovení triethanolaminu a následné stanovení koncentrace triethanolaminu ve vzorcích kosmetických přípravků. Z optimalizace vyplynulo, že k separaci je nejvhodnější použít elektrolytový systém s vedoucím elektrolytem tvořeným 0,01 M octanem sodným a kyselinou octovou k úpravě pH na 4,6. Jako koncový elektrolyt byla použita 0,01 M kyselina octová. Dále bylo zjištěno, že okyselení vzorku triethanolaminu nemá vliv na výšku ani délku zóny, ale i přesto byl vzorek okyselován 1 M kyselinou octovou (na pH cca 4), aby byla zajištěna dostatečná protonace TEA.

Správnost metody byla zjištěna pomocí výtěžnosti stanovení triethanolaminu v modelovém vzorku metodou kalibrační křivky a metodou standardního přídavku. Obě metody poskytovaly výtěžnost blízkou 100 %. Dále byl určen detekční limit, který činil 0,6 μmol/l, a mez stanovitelnosti, která byla rovna 1,8 μmol/l triethanolaminu. Hodnota relativní směrodatné odchylky se pohybovala okolo 3,5 %. Z optimalizace parametrů metody je zřejmé, že je tato metoda vhodná pro analýzu TEA v kosmetických přípravcích.

Optimalizovaný postup stanovení triethanolaminu byl aplikován při analýze reálných vzorků. Pro tato měření byly jako vzorky vybrány kosmetické přípravky obsahující triethanolamin. Pro kvantitativní analýzu byla použita metoda kalibrační křivky a metoda standardního přídavku. U obou metod byly výsledky v dobré shodě. Bylo zjištěno, že ve většině přípravků byl obsah TEA menší než 0,3 % hm., v gelu na holení byl nalezen poměrně vysoký obsah TEA okolo 6 % hm. Do kosmetických přípravků je doporučeno přidávat maximálně 2,5 % hm. TEA (Lessmann a kol., 2009), tento vzorek stanovenou hranici několikanásobně překračuje.

5 LITERATURA

[1] World health organization international agencyfor research on cancer, *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans*, Lyon: IARC, 2000, s. 386–403. ISBN 92-832-1277-0.

[2] SHINI, K-O., LEE, Y-M, *Simultaneous analysis of mono-, di-, and triethanolamine in cosmetic products using liquid chromatography coupled tandem mass spectrometry*, Archives of Pharmacal Research, roč. 39, č. 1, 2016, s. 66–72. ISSN 0253-6269.

[3] PubChem Open Chemistry Database [online]. National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine, 2005 [cit. 2018-04-10]. Dostupné na https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7618.

[4] WILSON, A. L. *Triethanolamine emulsions 1*, Industrial & Engineering Chemistry, roč. 22, č. 2, 1930, s. 143–146. ISSN 0019-7866.

[5] WANG, K-L., CHANG, R-F. *Triethanolamine as an additive of high water content electrolyte to enhance the capacitor's performance*, Journal of Power Sources, roč. 162, č. 2, 2006, s. 1455–1459. ISSN 0378-7753.

[6] FRAUENKRON, M., MELDER, J-P., RUIDER, G., ROSSBACHER, R., HÖKE, H. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry (ethanolamines and propanolamines)*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001, s. 405–428. ISBN 97-835-2730-3854.

[7] DOLPHEN, R., THIRAVETYAN, P. *Phytodegradation of ethanolamines by cyperus alternifolius: Effect of molecular size*, International Journal of Phytoremediation, roč. 17, č. 7, 2014, s. 686–692. ISSN 1522-6514.

[8] NORDIC COUNCIL OF MINISTERS. *Health effects of selected chemicals*. 1. vyd. Copenhagen: Kjeld Brandt, 1993, s. 237–254. ISBN 92-912-0324-6.

[9] Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES. [cit. 2018-03-04]. Dostupné na www.inrs.fr/fichetox.

[10] KALCHER, K., METELKA, R., ŠVANCARA I., VYTŘAS, K. *Electrochemical behavior of triethanolamine at a carbon paste electrode*, Sensing in Electroanalysis, Pardubice: University of Pardubice, roč. 8, 2013/2014, s. 241–252. ISBN 978-80-7395-782-7.

[11] GAMER, A.O., ROSSBACHER, R., KAUFMANN, W., VAN RAVENZWAAY, B. *The inhalation toxicity of di- and triethanolamine upon repeated exposure*, Food and Chemical Toxicology, roč. 46, č. 6, 2008, s. 2173–2183. ISSN 0278-6915.

[12] ANDREEV, D.V., MAKARSHIN, L. L., GRIBOVSKII, A.G., YUSHCHENKO, D.Y., SERGEEV, E.E., ZHIZHINA, E.G., PAI, Z.P., PARMON, V.N. *Triethanolamine synthesis in a continuous flow microchannel reactor*, Chemical Engineering Journal, roč. 259, č. 6, 2015, s. 252–256. ISSN 1385-8947.

[13] Cosmetic ingredient review expert panel members. *Triethanolamine and Triethanolamine-Containing Ingredients as Used in Cosmetics*. Washington: Cosmetic Ingredient Review. 2011, s. 1–16. [cit. 2018-02-18]. Dostupné na http://www.alegesanatos.ro/dbimg/files/Triethanolamine%20-%20Triethanolamine.pdf

[14] CAS 102-71-6. *Toxicology and carcinogenesis studies of triethanolamine*, Bethesda: National Institutes of Health, 2004, s. 168.

[15] Safety data sheet. *Triethanolamine*, Phoenix: Columbus Chemical Industries Inc., 2012, s. 6.

[16] Technical Bulletin. *Triethanolamine - 99%*, The Woodlands: Huntsman, 2013, s. 2.

[17] ZHANG Y.-R., KONG, X.-M., LU, Z.-CH., LU, Z.- B., ZHANG, Q.D.B., XING, F. *Influence of triethanolamine on the hydration product of portlandite in cement paste and the mechanism*, Cement and Concrete Research, roč. 87, č. 7 , 2016, s. 64–76. ISSN 0008-8846.

[18] YLMAZ, Y.T., MENEK, N., ODABASOGLU, M. *Quantitative determination of triethanolamines in cements*, Cement and Concrete Research, roč. 23, č. 3, 1993, s. 603–608. ISSN 0008-8846.

[19] LESSMANN, H., UTER, W., SCHNUCH, A., GEIER J. *Skin sensitizing properties of the ethanolamines mono-, di-, and triethanolamine. Data analysis of a multicentre surveillance network (IVDK*) and review of the literature*, Contact Dermatitis, roč. 60, č. 5, 2009, s. 243–255. ISSN 0105-1873.

[20] DePASS, L.R., FOWLER, E.H., LEUNG, H.-W. *Subchronic dermal toxicity study of triethanolamine in C3H/HeJ mice*, Food and Chemical Toxicology, roč. 33, č. 8, 1995, s. 675–680. ISSN 0278-6915.

[21] ZHU, S., HEPPENSTALL-BUTLER, M., BUTLER, M.R., PUDNEY, P.D.A., FERDINANDO, D., MUTCH, K.J. *Acid soap and phase behavior of stearic acid and triethanolamine stearate*, The Journal of Physical Chemistry B, roč. 109, č. 23, 2005, s. 11753–11761. ISSN 1520-6106.

[22] WEST, R.J., GONSIOR, S.J. *Biodegradation of triethanolamine*, Environmental Toxicology and Chemistry, roč. 15, č. 4, 1996, s. 472–480. ISSN 0730-7268.

[23] GONG, Y., HEADLEY, J.V., BARBOUR, S.L., THRING, R.W. *Cosolvency effects of monoethanolamine and triethanolamine: implications for the remediation of benzene in groundwater at sour-gas plants*, Canadian water Resources Journal, roč. 25, č. 4, 2000, s. 407–422. ISSN 0701-1784.

[24] FARTASCH, M., BREUER, D. *Positive epikutantestreaktion auf triethanolamin (TEA) bei metallarbeitern – reaktion auf verunreinigung durch andere alkanolamine oder irritative reaktion?*, Dermatologie in Beruf und Umwelt, roč. 55, č. 1, 2007, s. 20–27. ISSN 1438-776X.

[25] BAUER, N., ZECHMANN, S., SIGALOV, I., SCHERAUR, E., ANASTASSIEDES, M. *Residue findings of diethanolamine, triethanolamine and morpholine in food*. CVUA Stuttgart /EURL-SRM, Fellbach, Germany 2016, [cit. 2018-03-21]. Dostupné na http://www.eurlpesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/EPRW2016_Bauer_PR_003_TEA DEA_Morpholine.pdf.

[26] ANDERSEN, F. A., *Final report on the safety assessment of TEA stearate*. Journal of the American College of Toxicology, roč. 14, č. 3, 2016, s. 240–248. ISSN 0730-0913.

[27] ZHANG, Y., LI Z. *Solubilities of triethanolamine hydrochloride ionic liquid in aqueous hydrochloric acid solutions with concentrations from (0 to 8.37) mol·kg* $^{-1}$, Journal of Chemical & Engineering Data, roč. 55, č. 10, 2010, s. 4434–4439. ISSN 0021-9568.

[28] GOODMAN, L. S., WINTROBE, M. M., DAMESHEK, W., MORTON J. GOODMAN, M. J., GILMAN, A., McLENNAN, M. T. *Nitrogen muscard therapy; Use of methyl-bis(eta-chloroethyl)amine hydrochloride and tris(beta-chloroethyl)amine hydrochloride for Hodgkin's disease, lymphosarcoma, leukemia and certain allied and miscellaneous disorders*, Journal of the American Medical Association, roč. 132, č. 3, 1946, s. 126–132. ISSN 0002-9955.

[29] *Triethanolamine*. MAK, 48. Lieferung, 2010. [cit. 2018-03-04]. Dostupné na https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/3527600418.mb10271kskd0048

[30] STOTT, W. T., RADTKE, B.J., LINSCOMBE., V.A., MAR, M-H., ZEISEL, S.H. *Evaluation of the potential of triethanolamine to alter hepatic choline levels in female B6C3F1 mice,* Toxicological Sciences, roč. 79, č. 2, 2004, s. 242–247. ISSN 1096-0929.

[31] BRYDIA, L. E., PERSINGER, H.E. *Quantitative gas chromatographic determination of ethanolamines as trifluoroacetyl derivatives,* Analytical Chemistry, roč. 39, č.11, 1967, s. 1318–1320. ISSN 0003-2700.

[32] PIEKOS, R., KOBYLCZYK, K., GRZYBOWSKI, J. *Quantitative gas chromatographic determination of ethanolamines as trimethylsilyl derivatives,* Analytical Chemistry, roč. 47, č.7, 1967, s. 1157–1159. ISSN 0003-2700.

[33] GIACHETTI, C. *Determination of triethanolamine in air samples by gas chromatography-mass spectrometry,* Chromatographia, roč. 48, č. 5–6, 1998, s. 443–449. ISSN 0009-5893.

[34] OHSAWA, I., SETO, Y. *Determination of nitrogen mustard hydrolysis products, ethanolamines by gas chromatography-mass spectrometry after tert-butyldimethylsilyl derivatization,* Journal of Chromatography A, roč. 1122, č. 1-2, 2006, s. 242–248. ISSN 0021-9673.

[35] CAMPO, P., SUIDAN, M.T., CHAI, Y., DAVIS, J. *A liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry study of ethanolamines in high salinity industrial wastewaters,* Talanta, roč. 80, č. 3, 2010, s. 1110–1115. ISSN 0039-9140.

[36] SHIN, K.-O., LEE, Y.-M. *Simultaneous analysis of mono-, di-, and tri-ethanolamine in cosmetic products using liquid chromatography coupled tandem mass spektrometry,* Archives of Pharmacal Research, roč. 39, č. 1, 2016, s. 66–72. ISSN 0253-6269.

[37] CAMPBELL, L.D., CARSON, S., VAN BRAMER, D. *Improved determination of alkanolamines by liquid chromatography with electrochemical detection,* Journal of Chromatography A, roč. 546, č. 8, 1991, s. 381–385. ISSN 0021-9673.

[38] SOLLENBERG, J. *Isotachophoretic determination of ethanolamines in metalworking fluids and in air samples from workrooms,* Process Control and Quality, roč. 10, č. 3, 1997, s. 313–317. ISSN 0924-3089.

[39] BORD, N., CRÉTIER, G., ROCCA, J.-L., BAILLY, C., SOUCHEZ, J.-P. *Determination of diethanolamine or N-methyldiethanolamine in high ammonium concentration matrices by capillary electrophoresis with indirect UV detection: application to the analysis of refinery process waters.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, roč. 380, č. 2, 2004, s. 325–332. ISSN 1618-2642.

6 PŘÍLOHY

Vliv pH vedoucího elektrolytu na signál detektoru a délku zóny 0,001 M TEA o pH 8,8

Tabulka 13: *pH vedoucího elektrolytu 5,71*

Měření	pH	Signál detektoru (V)			Délka zóny (sec)
		L	TEA	T	TEA
1.	5,71	2062,90	3329,08	5160,65	34,46
2.	5,71	2025,54	3372,31	5170,59	33,53
3.	5,71	2023,17	3379,07	5172,36	34,59
průměr		*2037,20*	*3360,15*	*5167,87*	*34,19*
sm. odch.		*1,67*	*27,12*	*6,31*	*0,58*

Tabulka 14: *pH vedoucího elektrolytu 5,64*

Měření	pH	Signál detektoru (V)			Délka zóny (sec)
		L	TEA	T	TEA
1.	5,64	2099,60	3768,49	5100,54	34,15
2.	5,64	1939,57	3602,96	5033,34	28,42
průměr		*2019,59*	*3685,73*	*5066,94*	*31,29*
sm. odch.		*113,16*	*117,05*	*47,52*	*4,05*

Tabulka 15: *pH vedoucího elektrolytu 4,94*

Měření	pH	Signál detektoru (V)			Délka zóny (sec)
		L	TEA	T	TEA
1.	4,94	2082,12	3374,53	4616,25	33,33
2.	4,94	2095,40	3403,56	4591,58	32,68
3.	4,94	2093,45	3401,99	4604,29	31,86
průměr		*2090,32*	*3393,36*	*4604,04*	*32,62*
sm. odch.		*7,17*	*16,33*	*12,34*	*0,74*

Tabulka 16: *pH vedoucího elektrolytu 4,57*

Měření	pH	Signál detektoru (V)			Délka zóny (sec)
		L	TEA	T	TEA
1.	4,57	2017,69	3167,92	3939,66	33,01
2.	4,57	1798,47	2936,93	3837,36	33,99
3.	4,57	1879,20	3005,76	3911,13	34,78
průměr.		*1898,45*	*3036,87*	*3896,05*	*33,93*
sm. odch.		*110,87*	*118,60*	*52,79*	*0,89*

Tabulka 17: *pH vedoucího elektrolytu 4,2*

Měření	pH	Signál detektoru (V)			Délka zóny (sec)
		L	TEA	T	TEA
1.	4,2	2028,01	3066,38	3491,87	36,61
2.	4,2	2007,12	3050,01	3451,72	34,81
3.	4,2	2003,45	3050,45	3443,56	34,32
průměr		*2012,86*	*3055,61*	*3462,38*	*35,25*
sm. odch.		*13,25*	*9,33*	*25,86*	*1,21*

Tabulka 18: *pH vedoucího elektrolytu 3,88*

Měření	pH	Signál detektoru (V)			Délka zóny (sec)
		L	TEA	T	TEA
1.	3,88	1767,74	2623,67	2684,61	38,59
2.	3,88	1774,92	2627,22	2686,44	38,26
3.	3,88	1775,71	2627,39	2683,48	37,93
průměr		*1772,79*	*2626,09*	*2684,84*	*38,26*
sm. odch.		*4,39*	*2,10*	*1,49*	*0,33*

Vliv pH roztoku triethanolaminu na signál detektoru a délku zóny 0,001 M TEA

Tabulka 19: *pH roztoku TEA 3,5*

	TEA pH 3,5; Signál detektoru (V)			Délka zóny (sec)
Měření	L	TEA	T	TEA
1.	1686,83	2883,93	3456,87	34,36
2.	1686,99	2873,77	3434,71	34,80
3.	1679,36	2868,33	3430,31	35,79
průměr	*1684,39*	*2875,34*	*3440,63*	*34,98*
sm. odch.	*4,35*	*7,92*	*14,24*	*0,73*

Tabulka 20: *pH roztoku TEA 4,2*

	TEA pH 4,2; Signál detektoru (V)			Délka zóny (sec)
Měření	L	TEA	T	TEA
1.	1687,98	2887,4	3547,33	36,98
2.	1680,33	2876,76	3536,01	37,06
3.	1705,40	2897,05	3535,77	37,52
průměr	*1691,24*	*2887,07*	*3539,70*	*37,19*
sm. odch	*12,84*	*10,15*	*6,61*	*0,29*

Tabulka 21: *pH roztoku TEA 5,6*

	TEA pH 5,6; Signál detektoru (V)			**Délka zóny (sec)**
Měření	**L**	**TEA**	**T**	**TEA**
1.	1679,98	2876,39	3423,98	36,34
2.	1681,36	2885,38	3423,05	35,84
3.	1692,98	2884,08	3425,08	36,31
průměr	*1684,77*	*2881,95*	*3424,037*	*36,16*
sm. odch.	*7,14*	*4,86*	*1,02*	*0,28*

Tabulka 22: *pH roztoku TEA 6,9*

	TEA pH 6,9; Signál detektoru (V)			**Délka zóny (sec)**
Měření	**L**	**TEA**	**T**	**TEA**
1.	1678,45	2866,01	3439,00	36,68
2.	1678,91	2876,26	3444,89	37,16
3.	1681,51	2872,95	3443,36	37,04
průměr	*1679,62*	*2871,74*	*3442,42*	*36,96*
sm. odch.	*1,65*	*5,23*	*3,06*	*0,25*

Tabulka 23: *pH roztoku TEA 8,3*

	TEA pH 8,3; Signál detektoru (V)			**Délka zóny (sec)**
Měření	**L**	**TEA**	**T**	**TEA**
1.	1343,20	2396,31	3165,18	37,27
2.	1339,55	2391,40	3155,96	37,45
3.	1336,51	2389,94	3144,36	37,54
průměr	*1339,75*	*2392,55*	*3155,17*	*37,42*
sm. odch.	*3,35*	*3,34*	*10,43*	*0,14*

Tabulka 24: *pH roztoku TEA 8,8*

	TEA pH 8,8; Signál detektoru (V)			**Délka zóny (sec)**
Měření	**L**	**TEA**	**T**	**TEA**
1.	1685,82	2869,50	3627,64	39,39
2.	1652,84	2833,37	3594,05	39,99
3.	1669,15	2854,25	3583,89	39,29
průměr	*1669,27*	*2852,37*	*3601,86*	*39,56*
sm. odch.	*16,49*	*18,14*	*22,90*	*0,38*

Kalibrační křivka (závislost koncentrace triethanolaminu [µmol/l] na délce zóny [sec])

Tabulka 25: *Kalibrační závislost*

Koncentrace TEA (µmol/l)	Měření 1.	Měření 2.	Měření 3.	Průměr TEA
10	5,41	5,80	-	*5,61*
20	11,70	13,36	12,23	*12,43*
50	25,80	29,85	27,85	*27,83*
100	42,99	53,97	50,31	*49,09*
200	100,56	97,34	99,89	*99,26*
400	194,44	214,43	201,12	*203,33*

Vzorky kosmetických přípravků

Vzorek č. 1

Tabulka 26: *Body mýdlo (krém)*

Měření	Délka zóny TEA (sec)	Délka zóny TEA (sec)	Délka zóny TEA (sec)
	Vzorek	Vzorek + st. přídavek 50 µmol/l	Vzorek + st. přídavek 100 µmol/l
1.	16,30	44,31	87,03
2.	17,01	44,39	85,66
3.	16,48	45,50	86,62
Průměr	*16,60*	*44,73*	*86,44*
Směrodatná odchylka	*0,39*	*0,67*	*0,70*
Reprodukovatelnost (%)	*2,2*	*1,5*	*0,8*

Vzorek č. 2

Tabulka 27: *Gel na vlasy Garnier*

Měření	Délka zóny TEA (sec)	Délka zóny TEA (sec)	Délka zóny TEA (sec)
	Vzorek	Vzorek + st. přídavek 50 µmol/l	Vzorek + st. přídavek 100 µmol/l
1.	206,49	216,49	260,25
2.	205,32	220,28	264,58
3.	210,23	217,35	-
Průměr	*207,35*	*218,04*	*262,42*
Směrodatná odchylka	*2,56*	*1,99*	*3,06*
Reprodukovatelnost (%)	*1,2*	*0,9*	*1,2*

Vzorek č. 3

Tabulka 28: *Odličovací krém Avon*

Měření	Délka zóny TEA (sec)	Délka zóny TEA (sec)	Délka zóny TEA (sec)
	Vzorek	Vzorek + st. přídavek 50 µmol/l	Vzorek + st. přídavek 100 µmol/l
1.	33,95	51,60	70,77
2.	30,21	51,21	74,62
3.	30,06	51,23	71,01
Průměr	*31,41*	*51,35*	*72,13*
Směrodatná odchylka	*2,20*	*0,22*	*2,16*
Reprodukovatelnost (%)	*7,0*	*0,4*	*3,0*

Vzorek č. 4

Tabulka 29: *Gel na holení Gillette*

Měření	Délka zóny TEA (sec)	Délka zóny TEA (sec)	Délka zóny TEA (sec)
	Vzorek	Vzorek + st. přídavek 50 µmol/l	Vzorek + st. přídavek 100 µmol/l
1.	91,22	111,54	146,16
2.	90,31	111,86	141,89
3.	88,30	109,10	143,97
Průměr	*89,94*	*110,83*	*144,01*
Směrodatná odchylka	*1,49*	*1,51*	*2,14*
Reprodukovatelnost (%)	*1,7*	*1,4*	*1,5*

Vzorek č. 5

Tabulka 30: *Sprchový peeling Avon*

Měření	Délka zóny TEA (sec)	Délka zóny TEA (sec)	Délka zóny TEA (sec)
	Vzorek	Vzorek + st. přídavek 50 µmol/l	Vzorek + st. přídavek 100 µmol/l
1.	38,71	73,53	100,68
2.	39,98	69,14	118,28
3.	40,60	70,73	103,87
Průměr	*39,76*	*71,13*	*107,61*
Směrodatná odchylka	*0,96*	*2,22*	*9,38*
Reprodukovatelnost (%)	*2,4*	*3,1*	*8,7*

Vzorek č. 6

Tabulka 31: *Hydratační krém Avon*

Měření	**Délka zóny TEA (sec)**	**Délka zóny TEA (sec)**	**Délka zóny TEA (sec)**
	Vzorek	**Vzorek + st. přídavek 50 µmol/l**	**Vzorek + st. přídavek 100 µmol/l**
1.	9,29	43,04	75,66
2.	8,95	48,20	76,12
3.	9,22	46,83	85,75
Průměr	*9,15*	*46,02*	*79,18*
Směrodatná odchylka	*0,18*	*2,67*	*5,70*
Reprodukovatelnost (%)	*2,0*	*5,8*	*7,2*