

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2020

Bc. Vít Nýdrle

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Ověření odbourávání organických chemických specialit na bázi *m*-
trifluormethylanilinu

Bc. Vít Nýdrle

Diplomová práce

2020

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Vít Nýdrle**
Osobní číslo: **C18509**
Studijní program: **N2807 Chemické a procesní inženýrství**
Studijní obor: **Ochrana životního prostředí**
Téma práce: **Ověření odbourávání organických chemických specialit na bázi m-trifluormethylanilinu**
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na oblast využití polyfluorovaných sloučenin, zaměřte se především na využití m-trifluormethylanilinu a jeho derivátů.
2. Laboratorně ověřte reakce vhodné pro odbourání protizánětlivého léčiva kyseliny N-(3-[trifluoromethyl]fenyl)anthranilové a výchozí suroviny pro jeho přípravu m-trifluormethylanilinu s cílem získat snadněji biodegradovatelné produkty. Zaměřte se především na vliv množství činidel potřebných pro účinnou hydrodefluoraci zmiňovaných sloučenin.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte, proveďte jejich diskusi.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 „Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu“ v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Konzultant diplomové práce: **Ing. Barbora Kamenická**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **5. února 2020**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 5. února 2020

Prohlášení

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

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

Beru na vědomí, že v souladu se 47 b zákona 11/1998 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.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 20.5. 2020

Bc. Vít Nýdrle

Poděkování

Chci poděkovat doc. Ing. Tomášovi Weidlichovi, Ph.D. vedoucímu diplomové práce za odborné vedení, zájem, připomínky a čas, který mi v průběhu experimentů a zpracování diplomové práce věnoval. Děkuji také Ing. Barboře Kamenické za vedení a konzultace v oblasti provádění experimentů. Dále chci poděkovat zaměstnancům VUOS a.s. Ing. Miroslavovi Antalovi, Mgr. Kateřině Prechalové, Ing. Danielu Čapkovi, Mgr. Barboře Šimerdové, Ing. Lence Portychové a Ing. Jiřímu Čermákovi, CSc. za pomoc při vývoji analytických metod kapalinové a plynové chromatografie. Poděkovat chci také Dagmar Kopicové a doc. Ing. Anna Krejčové, Ph.D. za zajištění ICP-OES analýz.

Anotace

Práce je zaměřena na problematiku průmyslového využití polyfluorovaných aromatických sloučenin, zejména na protizánětlivé léčivo *N*-(3-[trifluormethyl]fenyl)anthranilovou kyselinu a výchozí surovinu pro její syntézu *m*-trifluormethylanilin. V teoretické části jsou popsány průmyslově zajímavé polyfluorované aromatické sloučeniny na bázi uváděného trifluormethylanilinu a možnosti jejich výroby.

Experimentální část se zabývá hledáním vhodných podmínek a činidel pro reduktivní hydrodefluoraci těchto sloučenin vyskytujících se jako kontaminanty ve vodných roztocích. Pro odbourávání flufenamové kyseliny (FLUFA) a *m*-trifluormethylanilinu byla následně, jako jediné hydrodefluorační činidlo, ověřena Raneyova Al-Ni slitina. Pro analýzu flufenamové kyseliny a *m*-trifluormethylanilinu byly v rámci diplomové práce vyvinuty analytické metody na bázi kapalinové a plynové chromatografie. Následně byl studován vliv množství a vzájemný poměr Raneyovy slitiny a NaOH na účinnou hydrodefluoraci zmiňovaných CF₃ sloučenin.

Klíčová slova

Flufenamová kyselina, *m*-trifluormethylanilin, Raneyova Al-Ni slitina, kapalinová chromatografie, plynová chromatografie

Title

Research focused on the reductive degradation of organic chemical specialties based on *m*-trifluoromethylaniline

Annotation

This thesis is focused on industrial application of polyfluorinated aromatic compounds, especially on anti-inflammatory agent *N*-(3-[trifluoromethyl]phenyl)anthranilic acid (flufenamic acid, FLUFA) and starting material for its production *m*-trifluoromethylaniline. In theoretical part are presented the polyfluorinated compounds, their use and production possibilities.

In experimental part are the experimental conditions and chemical agents sought. The Raney nickel Al-Ni alloy was discovered as effective reductant of the flufenamic acid and the *m*-trifluoromethylaniline hydrodefluorination. Liquid and gas chromatography methods were developed for the flufenamic acid and *m*-trifluoromethylaniline quantification in aqueous solutions. The reactivity of both mentioned CF₃ compounds are compared and effect of amounts and ratio of Al-Ni and NaOH reagents on hydrodefluorination is discussed.

Keywords

Flufenamic acid, *m*-trifluoromethylaniline, liquid chromatography, gas chromatography

Obsah

1	Teoretická část	18
1.1	Polyfluorované organické sloučeniny v roli organických chemických specialit	18
1.2	Výroba polyfluorovaných organických sloučenin	19
1.2.1	Substituce vodíku	19
1.2.2	Halogen – fluorová substituce	20
1.2.3	Adice fluorovodíku k nenasyceným uhlovodíkům	20
1.2.4	<i>m</i> -Trifluormethylanilin	21
1.2.5	Flufenamic acid	24
1.3	Použití polyfluorovaných organických sloučenin	25
1.3.1	<i>m</i> -Trifluormethylanilin	26
1.3.2	Flufenamic acid	29
1.4	Výskyt polyfluorovaných organických sloučenin v životním prostředí	33
2	Experimentální část	37
2.1	Příprava chemikálií	37
2.2	Srovnávací experimenty rozkladu FLUFA dehalogenačními činidly	37
2.2.1	Ověření dehalogenace FLUFA s využitím Raneyovy Al-Ni slitiny	37
2.2.2	Ověření možnosti dehalogenace FLUFA s využitím hliníkové fólie (alobalu) ..	38
2.2.3	Ověření možnosti dehalogenace FLUFA s využitím alobalu a suspenze Raneyova niklu	39
2.2.4	Ověření možnosti dehalogenace FLUFA s využitím NaBH ₄ a suspenze Raneyova niklu	39
2.2.5	Ověření dehalogenace FLUFA s využitím Devardovy slitiny	39
2.2.6	Ověření dehalogenace FLUFA s využitím Raneyovy Al-Ni slitiny	40
2.2.7	Ověření dehalogenace FLUFA s využitím hliníkové fólie (alobalu)	41
2.2.8	Ověření dehalogenace FLUFA s využitím práškového zinku a suspenze Raneyova niklu	41
2.2.9	Ověření dehalogenace FLUFA s využitím Devardovy slitiny	41
2.2.10	Ověření možnosti dehalogenace FLUFA s využitím Cu-Zn slitiny	42

2.2.11	Dehalogenace FLUFA s využitím Raneyovy Al-Ni slitiny	42
2.2.12	Ověření možnosti dehalogenace FLUFA s využitím duralových pilin	43
2.2.13	Ověření možnosti dehalogenace FLUFA s využitím práškové Al-Fe slitiny	44
2.2.14	Ověření možnosti dehalogenace FLUFA s využitím suspenze nanoželeza	44
2.2.15	Ověření možnosti dehalogenace FLUFA s využitím Cu-Sn slitiny	45
2.2.16	Výsledky	46
2.3	Analýza experimentů s využitím HPLC	49
2.4	Kinetika degradace 3110VN	50
2.4.1	Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce	50
2.4.2	Izolace vzniklých karboxylových kyselin a jejich LC-MS analýza	51
2.4.3	Výsledky	53
2.5	Kinetika degradace 0711VN	54
2.5.1	Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce	54
2.5.2	Izolace vzniklých karboxylových kyselin.....	54
2.5.3	Výsledky	55
2.6	Kinetika degradace 2111VN	56
2.6.1	Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce	56
2.6.2	Izolace vzniklých karboxylových kyselin.....	56
2.6.3	Výsledky	57
2.7	Kinetika degradace 2811VN	59
2.7.1	Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce	59
2.7.2	Výsledky	59
2.8	Kinetika degradace 0512VN	60
2.8.1	Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce	60
2.8.2	Výsledky	61
2.9	Kinetika degradace 1212VN	63
2.9.1	Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce	63
2.9.2	Výsledky	63
2.10	Kinetika degradace 1912VN	65

2.10.1	Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce	65
2.10.2	Výsledky	65
2.11	Kinetika degradace 2102VN	67
2.11.1	Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce	67
2.11.2	Výsledky	67
2.12	Experiment 0503VN.....	69
2.12.1	Dehalogenace <i>m</i> -TFMA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce	69
2.12.2	Výsledky	69
2.13	GC analýza <i>m</i> -TFMA	70
2.14	Experiment 1803VN.....	72
2.14.1	Dehalogenace <i>m</i> -TFMA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce	72
2.14.2	Výsledky	72
2.15	Experiment 0104VN.....	74
2.15.1	Dehalogenace <i>m</i> -TFMA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce	74
2.15.2	Výsledky	74
2.16	Experiment 0804VN.....	75
2.16.1	Dehalogenace <i>m</i> -TFMA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce	75
2.16.2	Výsledky	76
2.17	Experiment 1504VN.....	77
2.17.1	Dehalogenace <i>m</i> -TFMA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce	77
2.17.2	Výsledky	78
2.18	Experiment 2204VN.....	79
2.18.1	Dehalogenace <i>m</i> -TFMA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce	79
2.18.2	Výsledky	80
2.19	Experiment 2904VN.....	81
2.19.1	Dehalogenace <i>m</i> -TFMA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce	81
2.19.2	Výsledky	82
3	Souhrn výsledků experimentální části a jejich diskuse	83

3.1.1	Srovnávací experimenty hledání vhodných činidel pro reduktivní degradaci FLUFA	83
3.1.2	Zkoumání vlivu množství činidel na rychlost hydrodefluorační reakce FLUFA... ..	86
3.1.3	Zkoumání vlivu množství činidel na rychlost hydrodefluorační reakce <i>m</i> -TFMA	89
	Závěr	93
4	Seznam zdrojů.....	94
5	Přílohy.....	97
	Příloha A – Komerční parametry použitých chemikálií	97
	Příloha B - Laboratorní potřeby	98
	Příloha C – Report HPLC analýzy rozkladu FLUFA pomocí Al-Ni.....	99
	Příloha D – Report GC analýzy degradace <i>m</i> -TFMA pomocí Al-Ni.....	100

Seznam tabulek

Tabulka 1	Temperace reakční směsi 1010VNB1	40
Tabulka 2	Temperace směsi 1710VNB1	43
Tabulka 3	Násady a obsahy hliníku z experimentu 0310VN	46
Tabulka 4	Výsledky stanovení FLUFA a rozkladných produktů pomocí HPLC experimentu 0310VN.....	46
Tabulka 5	Násady a obsahy hliníku z experimentu 1010VN	47
Tabulka 6	Výsledky stanovení FLUFA a rozkladných produktů pomocí HPLC v plošných procentech.....	47
Tabulka 7	Násady a obsahy hliníku z experimentu 1710VN	48
Tabulka 8	Výsledky stanovení FLUFA a rozkladných produktů pomocí HPLC.....	48
Tabulka 9	Parametry HPLC metody FLUFA	49
Tabulka 10	Gradient MF(B) HPLC metody FLUFA	49
Tabulka 11	Parametry HPLC metody FLUFA_měření 9	50
Tabulka 12	Gradient MF(B) HPLC metody FLUFA_měření 9	50
Tabulka 13	Násady a obsah hliníku experimentu 3110VN	53
Tabulka 14	Kinetika experimentu 3110VN, plošná procenta FLUFA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni.....	53
Tabulka 15	Násady a obsah hliníku experimentu 0711VN	55
Tabulka 16	Kinetika experimentu 0711VN, plošná procenta FLUFA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni.....	55
Tabulka 17	Násady a obsah hliníku experimentu kinetika degradace FLUFA 3	57
Tabulka 18	Kinetika experimentu 2111VN, plošná procenta FLUFA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni.....	58
Tabulka 19	Násady a obsah hliníku experimentu 2811VN	59
Tabulka 20	Kinetika experimentu 2811VN, plošná procenta FLUFA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni.....	60
Tabulka 21	Násady a obsah hliníku experimentu 0512VN	61
Tabulka 22	Kinetika experimentu 0512VN, plošná procenta FLUFA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni.....	62
Tabulka 23	Násady experimentu 1212VN.....	63
Tabulka 24	Kinetiky experimentu 1212VN, plošná procenta FLUFA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni.....	64

Tabulka 25 Násady a obsah hliníku experimentu kinetika degradace FLUFA 7	65
Tabulka 26 Kinetika experimentu 1912VN, plošná procenta FLUFA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni.....	66
Tabulka 27 Násady a obsah hliníku experimentu 2102VN	67
Tabulka 28 Kinetika 2102VN, plošná procenta FLUFA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni	68
Tabulka 29 Násady a obsah hliníku experimentu 0503VN	69
Tabulka 30 Kinetika experimentu 0503VN, plošná procenta TFMA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni.....	70
Tabulka 31 Souhrn charakteristik metody m-TFMA pro FID GC	71
Tabulka 32 Násady a obsah hliníku experimentu 1803VN	72
Tabulka 33 Kinetika experimentu 1803VN, plošná procenta TFMA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni.....	73
Tabulka 34 Násady a obsah hliníku experimentu 0104VN	74
Tabulka 35 Kinetika experimentu 0104VN, plošná procenta TFMA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni.....	75
Tabulka 36 Násady a obsah hliníku experimentu 0804VN	76
Tabulka 37 Kinetika experimentu 0804VN, plošná procenta TFMA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni.....	76
Tabulka 38 Násady a obsah hliníku experimentu 1504VN	78
Tabulka 39 Kinetika experimentu 1504VN, plošná procenta TFMA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni.....	78
Tabulka 40 Násady a obsah hliníku experimentu 2204VN	80
Tabulka 41 Kinetika experimentu 2204VN, plošná procenta TFMA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni.....	80
Tabulka 42 Násady a obsah hliníku experimentu 2904VN	82
Tabulka 43 Kinetika experimentu 2904VN, plošná procenta TFMA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni.....	82
Tabulka 44 Souhrn podmínek a výsledků experimentů 0310VNB – 1710VNB.....	83
Tabulka 45 Parametry hydrodefluorací FLUFA vztažené na celkový objem 1 l reakční směsi obsahující na počátku reakce 1mM FLUFA. Množství odbourané FLUFA v čase 142 minut od zahájení reakce.....	87
Tabulka 46 Parametry hydrodefluorací m-TFMA vztažené na celkový objem 1 litr reakční směsi obsahující na počátku reakce 1mM m-TFMA. Množství odbouraného m-TFMA v čase 32 minut od zahájení reakce	91

Seznam ilustrací

Obrázek 1 <i>m</i> -trifluormethylanilin	21
Obrázek 2 Nitrace trichlormethylbenzenu dle patentu DE19954014A1	22
Obrázek 3 Fluorace trichlormethylnitrobenzenu dle patentu DE19954014A1	22
Obrázek 4 Redukce trifluormethylnitrobenzenu vodíkem dle patentu DE19954014A1	23
Obrázek 5 Výroba <i>m</i> -trifluormethylanilinu podle patentu US4582935A	23
Obrázek 6 Flufenamic acid	25
Obrázek 7 Syntéza FLUFA dle patentu CN1152005C.....	25
Obrázek 8 První krok výroby fluometuronu dle patentu CN102603573.....	26
Obrázek 9 Druhý krok výroby fluometuronu dle patentu CN102603573	27
Obrázek 10 Výroba methylesteru kyseliny 2-chlornikotinové podle patentu EP0349902A2..	28
Obrázek 11 Schéma výroby methylesteru niflumic acid dle patentu EP0349902A2.....	28
Obrázek 12 Transesterifikační reakce výroby merniflumatu postupem dle patentu EP0349902A2.....	29
Obrázek 13 Výroba ufenamatu dle patentu US4198431A z <i>m</i> -trifluormethylanilinu.....	29
Obrázek 14 Obecná struktura fenamátů.....	30
Obrázek 15 Kyselina anthranilová.....	31
Obrázek 16 Mefenamic acid	31
Obrázek 17 Meklofenemát.....	31
Obrázek 18 Výroba ufenamatu dle patentu US4198431A z flufenamic acid.....	32
Obrázek 19 Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni v prostředí NaOH.....	38
Obrázek 20 Dehalogenace FLUFA pomocí alobalu v prostředí NaOH	38
Obrázek 21 Dehalogenace FLUFA s využitím 50% suspenze Al-Ni a NaBH ₄ v alkalickém prostředí	39
Obrázek 22 Dehalogenace FLUFA za použití Cu-Al-Zn v alkalickém prostředí	40
Obrázek 23 Degradace FLUFA s využitím kombinace 50% suspenze Al-Ni a práškového zinku v prostředí NaOH.....	41
Obrázek 24 Degradace FLUFA s využitím Cu-Zn slitiny v alkalickém prostředí	42
Obrázek 25 Degradace FLUFA za využití duralu v alkalickém prostředí	43
Obrázek 26 Dehalogenace FLUFA pomocí práškové Al-Fe slitiny v alkalickém prostředí	44
Obrázek 27 Degradace FLUFA s využitím suspenze nanoželeza	44
Obrázek 28 Degradace FLUFA s využitím Cu-Sn v alkalickém prostředí	45

Obrázek 29 Separace sodných solí karboxylových kyselin za vzniku jejich sodného hydrogensíranu.....	52
Obrázek 30 Struktura 2-3-MFABA Obrázek 31 Struktura fenamic acid	84
Obrázek 32 HPLC spektrum reakční směsi 3110VNT13F	85
Obrázek 33 Struktura 3-methylanilinu	89
Obrázek 34 Hmotnostní spektrum m-TFMA po analýze technikou GC-MS.....	89

Seznam zkratek a značek

2-3-MFABA – 2-[(3-metylfenyl)amino]benzoová kyselina

DCM – Dichlormethan

FLUFA – Flufenamic acid, *N*-(3-[trifluormethyl]fenyl)anthranilová kyselina

FTOH – Fluorotelomerní alkoholy

GC – Plynová chromatografie

GC-MS – Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí

HPLC – Kapalinová chromatografie

ICP-OES – Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

LC-MS – Kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí

PFC – Perfluorované uhlovodíky; zcela fluorované uhlovodíky

PFS – Polyfluoralkylové látky

PFAA – Perfluoralkanové kyseliny

PFAS – Per- a polyfluoroalkylované látky

PFCA – Perfluorkarboxylové kyseliny

PFNA – Kyselina perfluoropelagronová

PFOA – Kyselina perfluorooktanová

PFOS – Perfluorooktansulfonová kyselina

PFOSA – Perfluorooktansulfonamid

PFSA – Perfluorované alkansulfonové kyseliny

Úvod

Per- a polyfluorované látky představují skupinu více než 4700 chemických látek, které jsou široce využívány v celé řadě spotřebitelských a průmyslových produktů. Široké uplatnění těchto látek je předurčeno unikátními fyzikálními a chemickými vlastnostmi jako tepelná stabilita, odpudivost vody a olejů a povrchová aktivita. Tyto látky lze nalézt v protipožárních pěnách, nepřilnavých povlacích, potravinářských papírových obalech, krémech, kosmetice, indoor a outdoor textilu, barvách, tištěných fotografiích, chromovaných površích, pesticidech nebo v léčivech. Díky svojí chemické stálosti jsou tyto látky akumulovány v lidském organismu, zvířatech nebo v životním prostředí. I u malého počtu dosud prostudovaných látek tohoto druhu byla pozorována střední až vysoká toxicita [1, 2].

V roce 2014 Norsko a Německo předložili návrh Evropské agentury pro chemické látky, ve kterém bylo navrhováno omezení výroby perfluorooktanové kyseliny a jejích solí. V roce 2017 vydala Evropská komise nařízení 2017/1000, ve kterém zakazuje výrobu nebo uvádění na trh této kyseliny. Nařízení se vztahuje i na soli perfluorooktanové, její použití v produktech při koncentracích vyšších než 25 ppb anebo na použití příbuzné látky této kyseliny v koncentracích vyšších než 1000 ppb. Nařízení vstoupí v platnost 4. července 2020. Toto nařízení se nevztahuje na hasící pěnové směsi vyrobené před čtvrtým červencem 2020, filmové fotografické povlaky, procesy leptání polovodičů nebo na výrobu implantabilních zdravotnických prostředků, popřípadě na procesy, při nichž vzniká perfluorooktanová kyselina jako nevyhnutelný vedlejší produkt. Na nařízení se v roce 2019 shodly i členové Stockholmské úmluvy. [3, 4].

Cílem této práce bylo ověření možností výroby a následného využití *m*-trifluormethylanilinu při výrobě organických chemických specialit, především protizánětlivého léčiva kyseliny *N*-(3-[trifluormethyl]fenyl)anthranilové. Následně byl laboratorní výzkum zaměřen na možnosti snižování obsahu těchto sloučenin v odpadních vodách. Byly studovány možnosti reduktivního rozkladu fluorovaných organických substituentů těchto sloučenin za účelem získání biologicky odbouratelnějších defluorovaných produktů. U reduktivních hydrodefluorací těchto sloučenin byl dále zkoumán vliv množství použitých redukčních činidel na rychlost a účinnost jejich odbourávání.

1 Teoretická část

1.1 Polyfluorované organické sloučeniny v roli organických chemických specialit

Fluorované organické sloučeniny jsou charakteristické vazbou uhlík-fluor. Atom fluoru může nahradit kterýkoliv atom vodíku v lineárním nebo cyklickém organickém řetězci. Tato náhrada je možná díky obdobnému Van der Waalově poloměru atomů vodíku, tedy 0,12 nm pro vodík a 0,14 nm pro fluor. Úplná substituce vodíků v C-H vazbách lineárního řetězce uhlovodíku za vzniku perfluorovaného uhlovodíku vede ke změně struktury za vzniku šroubovice. Šroubovicová struktura takovýchto molekul zakrývá uhlíkový skelet, který nemůže být podroben například následné nukleofilní substituci. Molekuly perfluorovaných sloučenin jsou dále charakteristické nízkou polarizovatelností a vysokou energií vazeb. Zmíněné vlastnosti propůjčují vysoce fluorovaným alkanům status nejstabilnějších organických sloučenin [5].

Vysoká tepelná stabilita, chemická odolnost a fyziologická inertnost umožňují použití perfluorovaných látek v řadě aplikací, ve kterých ostatní uhlovodíky již nemohou obstát z důvodů nedostatečné chemické stability. Pro komerční použití těchto sloučenin jsou nejčastěji využívány vlastnosti jako vysoká tepelná a chemická stabilita, nízké povrchové napětí nebo dobré dielektrické vlastnosti. Konkrétní využití nacházejí tyto látky v oblastech výroby fluoropolymerů, perfluorovaných olejů či inertních kapalin [5].

Z hlediska terminologie lze pro kteroukoliv organickou sloučeninu fluoru použít názvoslovná pravidla Mezinárodní unie pro čistou a užitnou chemii (IUPAC). Molekuly s několika atomy uhlíku, kde byly veškeré atomy vodíku nahrazeny atomy fluoru, lze pojmenovat s použitím předpony „perfluor“. Příkladem těchto látek je perfluorethan nebo perfluorhexan [5]. Perfluorkarboxylové kyseliny (PFCA), perfluorsulfonové kyseliny (PFSA) a perfluorfosfinové kyseliny jsou společně označovány jako perfluoralkylové kyseliny PFAA [6].

První publikace zabývající se organickou chemií fluoru vznikly již v roce 1835. V roce 1892 započala kontrolovaná výroba organických sloučenin fluoru založená na substituci alkylhalogenidu fluorem s pomocí fluoridu antimonitého. Průmyslového využití se tyto látky dočkaly v roce 1929 v USA, a to díky objevení nehořlavých a netoxických chladiv (freonů) CCl_3F (CFC 11) a CCl_2F_2 (CFC 12). Již o rok později byla v Německu zahájena komerční výroba aromatických fluorovaných látek [5].

V roce 1934 byl v Německu syntetizován první fluoropolymer – polychlorotrifluorethylen. Tato syntéza byla v roce 1938 následována americkým objevem polytetrafluorethylenu neboli teflonu. V průběhu druhé světové války byly, v rámci projektu Manhattan, studovány tepelně a chemicky stabilní materiály, které by bylo možné využít pro separaci izotopů uranu s použitím velmi korozivního a toxického UF_6 . Studium se týkalo i fluorovaných polymerů. Po konci války byly tyto poznatky použity pro množství nových aplikací. Od té doby je vývoj organických sloučenin fluoru neustálý [5].

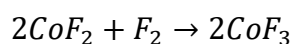
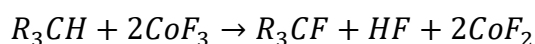
1.2 Výroba polyfluorovaných organických sloučenin

Existuje několik základních způsobů přípravy organických sloučenin fluoru, budou vybrány a představeny tři. První metoda využívá substituce vodíku v uhlovodících za fluor s využitím fluoru, fluoridů kovů a nekovů nebo elektrochemickou fluorací. Druhou metodou je halogenfluorová substituce za použití fluorovodíku, komplexů fluorovodíku nebo fluoridů kovů. Třetí metoda je založena na adici fluoru, fluorovodíku nebo nekovových fluoridů k nenasyceným vazbám [5].

1.2.1 Substituce vodíku

Fluorace s využitím elementárního fluoru je do jisté míry poměrně nebezpečná, jelikož elementární fluor reaguje s organickými sloučeninami velmi bouřlivě, až výbušně. Reakce jsou velmi exotermní a mohou vést na fragmenty substrátu s různými stupni fluorace. Množství vznikajícího tepla odpovídá značné vazebné energii vazeb C-F (-460 kJ/mol) a H-F (-566 kJ/mol), které jsou větší než vazebná energie vazby C-C (-348 kJ/mol). Vliv vznikajícího tepla lze omezit při přísném sledování reakce a dostatečném chlazení. Jednou z možností je například zředění fluoru inertními plyny (N₂ nebo CO₂), zředění substrátu inertním rozpouštědlem nebo intenzivní promíchávání a snížení teploty až na -150 °C. Přímou fluoraci je také možné provádět v plynné fázi v trubkovém reaktoru, který je potažen slitinou stříbra a mědi nebo slitiny zlata a mědi. Přímé fluorace je pro komerční účely využíváno velmi vzácně [5].

Fluorování s využitím kovových fluoridů probíhá na základě schopnosti fluoridu kovu ve vysokém mocenství fluorovat C-H vazby v organických sloučeninách. Mezi tyto fluoridy kovů patří CoF₃ a AgF₂, které slouží jako fluorační činidla v oxidační fluoraci. Vyčerpaný fluorid kovu může být vzápětí regenerován elementárním fluorem. Díky regeneraci je možné tento způsob výroby využívat i komerčně [5]. Celý mechanismus je znázorněn v následujících rovnicích:



Další proces využívá elektrochemické fluorace. Zde je možné využít dvě metody. První metodou je takzvaný Simonův proces, který je komerčně využíván pro výrobu perfluorovaných sloučenin. Během tohoto procesu jsou roztoky organických sloučenin (karboxylové, sulfonové kyseliny, terciární amidy) elektrolyzovány v bezvodém fluorovodíku. Reakce probíhá v jednom elektrochemickém článku a nevzniká žádný volný fluor. Samotné fluorování probíhá na niklové anodě radikálovým mechanismem při proudové hustotě 10-20 mA/cm². Při Simonově procesu klesá selektivita se zvyšujícím se počtem uhlíků v řetězci. Druhá metoda, která se nazývá CAVE (elektrochemická fluorace v plynné fázi na uhlíkové anodě), je vyvinuta společností Phillips Petroleum. Při této metodě jsou těkavé sloučeniny obsahující vodík (uhlovodíky nebo chlorované uhlovodíky) elektrofluorovány na porézní grafitové anodě ve fluorovodíku s obsahem fluoridu draselného. Do článku je organická látka zaváděna přes anodu. Na fázovém rozhraní pak dochází k částečné nebo úplné substituci vodíku, nikoliv chloru. CAVE metoda je však velmi málo používaná [5].

1.2.2 Halogen – fluorová substituce

Substituce chloru pomocí fluorovodíku je využívána v celé řadě komerčních způsobů jak výroby chlorfluoralkanů, tak i při fluoraci postranních řetězců aromatických a N-heterocyklických sloučenin. Reakci lze provádět bez použití katalyzátoru, avšak při substituování méně reaktivních halogenů je již katalyzátor nezbytný. Pro selektivní substituci sloučenin s nestejně reaktivními halogenovými substituenty je nutné vést reakci za vhodných podmínek [5].

Fluorace bez použití katalyzátoru jsou prováděny v kapalném bezvodém fluorovodíku při teplotách 100 až 150 °C. Reaktory pro tyto reakce jsou tlakové a vyrobené z oceli, legované ocelí či niklu. Fluorace mohou být provozovány vsádkově v autoklávu nebo kontinuálně v trubkovém reaktoru. Při těchto reakcích je nutné zajistit odvod chlorovodíku za účelem udržení konstantního tlaku [5].

Fluorace v kapalně fázi, např. pro CCl_4 , CHCl_3 , CCl_3CCl_3 , $\text{CCl}_3\text{CHCl}_2$ nebo $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, se provádí katalyticky. Mezi hlavní katalyzátory patří halogenidy troj a pětimocného antimonu, které vykazují nízkou těkavost. Vypotřebovaný katalyzátor lze regenerovat použitím například elementárního chloru [5].

Mnoho komerčně významných fluorací probíhá také s fluorovodíkem v plynné fázi. Při těchto fluoracích jsou plynné komponenty vedeny tubulárním reaktorem s naneseným katalyzátorem. Výstupní složení produktů může být ovlivňováno teplotou, tlakem, dobou zdržení, použitým katalyzátorem a poměrem reakčních složek. Jako katalyzátory jsou vhodné fluoridy kovů, příkladem je fluorid hlinitý či fluorid chromitý [5].

Pro následné zpracování směsi vyrobené fluorací v plynné nebo kapalně fázi je nutné nejprve odseparovat vzniklý chlorovodík. Separace chlorovodíku je nejčastěji realizována využitím frakční destilace fluorační směsi. Separovaný chlorovodík je možné recyklovat nebo použít do jiných výrob. Z destilačního zbytku je dále možné získat nemalé množství fluorovodíku. Takto předčištěný produkt fluorace je nutné promýt vodou a tím odstranit zbytky kyselin, sušit a dále frakčně destilovat [5].

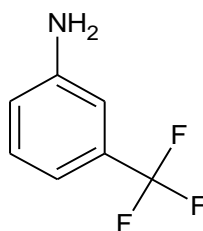
Další způsob fluorace využívá substituce chloru s pomocí neoxidujících fluoridů kovů. K tomuto účelu jsou často využívány fluoridy alkalických kovů, zejména fluorid draselný. Neoxidující fluoridy kovů jsou často využívány pro substituci chloru v acylhalogenidech, sulfonylhalogenidech atd. Pro samotný proces je používán suchý jemně práškový fluorid bez obsahu rozpouštědel, a to při teplotách 400 až 600 °C v prostředí polychlorovaných aromatických sloučenin jako rozpouštědla. Pro pomalé reakce je využíváno polárních, aprotických rozpouštědel nebo katalyzátorů fázového přenosu [5].

1.2.3 Adice fluorovodíku k nenasyceným uhlovodíkům

Adice fluorovodíku k alkenům a alkynům probíhá při teplotách pod 0 °C, vznikají mono nebo difluoralkany. Etylen a acetylen představují výjimku a jejich adice probíhá za teplot vyšších. Etylenfluorid je vyráběn z ethylenu a fluorovodíku při teplotě 90°C. Jsou vyvinuty i katalytické metody pro adici na acetylen, ze kterého je možné vyrobit vinyl fluorid nebo 1,1-difluorethan. Asymetrické alkeny podléhají adici dle Markovnikovova pravidla [5].

1.2.4 *m*-Trifluormethylanilin

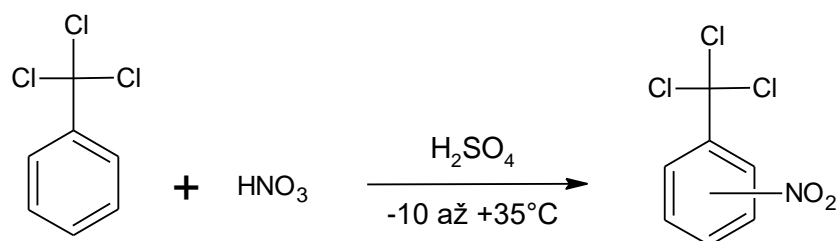
Výrobu skupiny trifluormethylanilinů, tedy i 3-trifluormethylanilinu, z trichlormethylbenzenu upravuje patent DE19954014A1. Tento patent zmiňuje starší metody výrob/příprav trifluormethylanilinů. Trifluormethylaniliny lze připravit technikou využívající toxický a velmi reaktivní fluorid siřičitý v prostředí fluorovodíku, kdy tento způsob konvertuje karboxylovou skupinu na trifluormethyl skupinu. Další možností je využití trifluoracetátu sodného v přítomnosti stechiometrického množství jodidu měďného, jež nahradí halogen na aromatickém kruhu trifluormethyl skupinu. Nedostatky této metody tkví v použití drahých činidel a problémech s likvidací solí mědi. Obdobné problémy se vyskytují i u metody, která je založena na fluoraci tribrommethylnitrobenzenu fluoridem antimonitým, kdy je produkt získán následnou redukcí chloridem cínatým. Poslední zmíněná metoda vychází z reakce trifluormethylchlorbenzenu s chloridem měďným a amoniakem, ale tato reakce vyžaduje drastické reakční podmínky a přináší spíše nízké výtěžky. Metodou patentu US4582935A, kdy je nitrován trichlormethylbenzen a následně je redukován získaný trifluormethylnitrobenzen, je získán produkt s obsahem zhruba 90% 3-trifluormethylanilinu, 9% 2-trifluormethylanilinu a 1 % 4-trifluormethylanilinu. Podobných výsledků lze dosáhnout i nitrací substituovaných trifluortoluenů [7].



Obrázek 1 *m*-trifluormethylanilin

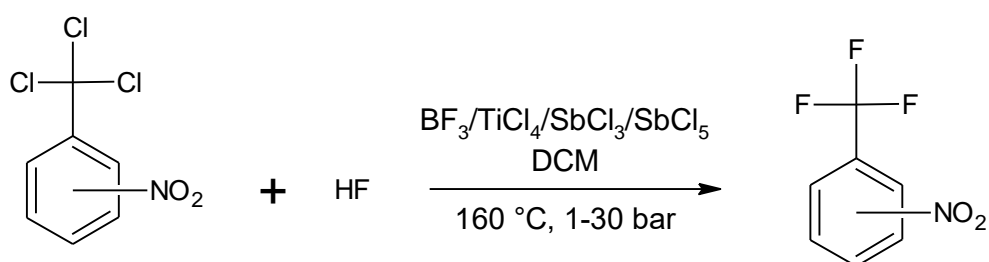
Patent DE19954014A1 zmiňuje i novější metody pro přípravy či výroby trifluormethylanilinů. Jedna z těchto novějších metod se zakládá na trifluormethylchlorbenzenu, který reaguje spolu s amoniakem nebo aminem na paládiovém katalyzátoru v silně bazickém prostředí. Hlavní nevýhodou této metody je složitost a produkt, který je i při použití čistých izomerů coby vstupních surovin, vždy směsí izomerů [7].

Patent DE19954014A1 dělí výrobu trifluormethylanilinů na 3 postupné kroky. V prvním kroku se uskutečňuje nitrace trichlormethylbenzenu. Poměry dýmavé HNO₃ a koncentrované H₂SO₄ jsou v nitrační směsi ideálně 0,5-2:1 hmotnostně. Nitrační směs je zároveň přidávána v poměru HNO₃ ku trichlormethylbenzenu 5:1. Nitrace je ideálně prováděna při teplotách od -10 do 35 °C. V případě potřeby provedení nitrace v prostředí inertního rozpouštědla je možné využít dichlormethan (DCM) nebo 1,2-dichlorethan. Tato nitrace může být prováděna kontinuálně či diskontinuálně v trubkových reaktorech, svazkových reaktorech nebo mikroreaktorech. Reakční směs může být následně zpracována vypuštěním na led, extrakcí organickým rozpouštědlem, promytím spojených extraktů bez kyselin vodou nebo roztokem NaHCO₃ a následným sušením či odstraněním extrakčního činidla [7]. Reakční schéma prvního kroku je uvedeno na následujícím obrázku:



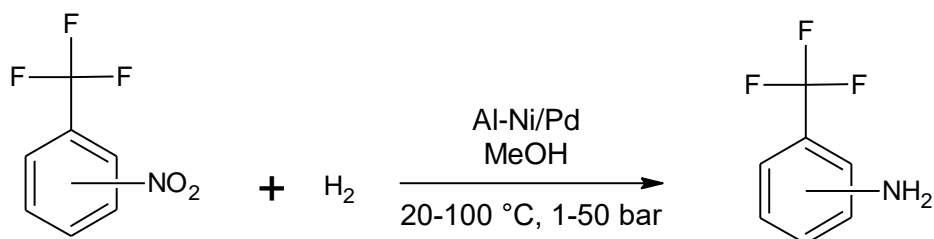
Obrázek 2 Nitrace trichlormethylbenzenu dle patentu DE19954014A1

Druhý krok výroby dle patentu DE19954014A1 spočívá v reakci trichlormethylnitrobenzenu s nadbytkem bezvodé kyseliny fluorovodíkové. Před tímto krokem je možné odseparovat ze vstupního trichlormethylnitrobenzenu jednotlivé izomery pomocí destilace, krystalizace nebo kombinace obou. Následné reakce se separovanými izomery umožní získání velmi čistých produktů jednotlivých izomerů. V tomto stupni je použita bezvodá kyselina v množství 3–50 molů vůči trichlormethylnitrobenzenu. Je výhodné nejprve smístit trichlormethylnitrobenzen a HF při teplotách do 50 °C a následně zvýšit teplotu pro samotnou reakci. Ideální je fluorace při teplotě 10-160 °C a při tlaku 1-30 barů. Fluoraci lze provádět i v plynné fázi, a to při teplotách 200-400 °C. V případě potřeby je možné provádět fluoraci v přítomnosti katalyzátoru a/nebo inertního rozpouštědla (DCM). Vhodnými katalyzátory jsou BF₃, TiCl₄, SbCl₃, SbCl₅. Po ukončení reakce lze reakční směs smíchat s DCM, oddělit organickou fází, promýt vodou, vysušit a destilovat či jinak koncentrovat [7]. Reakční schéma druhého kroku je znázorněno na následujícím obrázku:



Obrázek 3 Fluorace trichlormethylnitrobenzenu dle patentu DE19954014A1

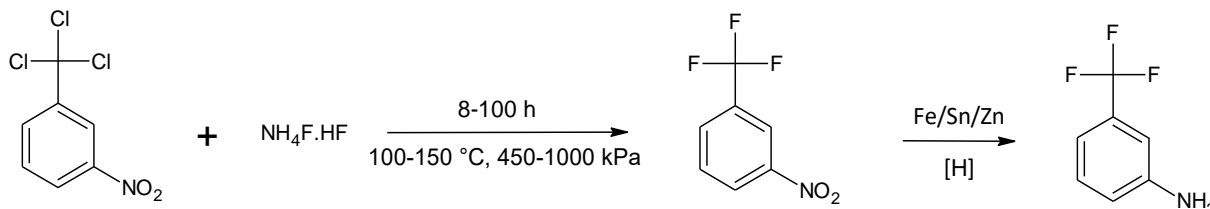
Poslední krok výroby podle patentu DE19954014A1 zahrnuje proces redukce. Zde se jako nejvýhodněji používá katalytická redukce vodíkem. Příkladem katalyzátorů používaných pro tuto redukci je Raneyův nikl nebo paladium. Ideální teplota pro redukci leží v intervalu 20-100 °C, při tlacích od jednoho do padesáti barů. Volitelně lze použít i rozpouštědla ve formě alkoholů nebo esterů, nejlépe C1-C4 alkyl alkoholy nebo jejich acetáty. Stupeň redukce je také doprovázen značnou izomerací. Vliv izomerace lze omezit separací izomerů trifluoromethylnitrobenzenu již před samotnou redukcí, která je následně prováděna s jedním izomerem. Při vynechání separace izomerů jsou redukcí získány izomery s obdobným zastoupením jako u výchozí látky. Vzniklá redukční směs je závěrem zpracována filtrací a zahuštěním [7]. Pro doplnění je reakční schéma uvedeno na následujícím obrázku:



Obrázek 4 Redukce trifluormethylnitrobenzenu vodíkem dle patentu DE19954014A1

Metodika výroby trifluormethylanilinů podle patentu DE19954014A1 je poměrně jednoduchá a umožňuje vyrábět v dobrých výtěžcích a čistotách při použití konvenčního technologického zařízení. Metoda se vyhýbá problematickým činidlům a poskytuje vyšší výtěžky 4- izomeru než ostatní techniky. Navíc lze při nahrazení vstupního trichlormethylbenzenu trifluormethylbenzenem dosáhnout až 90% zastoupení frakce 3- izomeru. Směs 4- a 3- izomerů je ale špatně dělitelná destilací, a to díky podobným teplotám varu. Při standardní výrobě trifluormethylanilinů je však stále možné získat malé množství velmi čisté 3- frakce, kterou lze dále použít pro výrobu aktivních léčiv nebo agrochemikálií. Nežádoucí izomery je možné po prvním kroku separovat a převést na nitrobenzoyl chloridy. Z procesu výroby lze získat i jiné organické speciality jako například 3,4-dichlor-5-trifluormethylanilin, 3,4-dichlor-2-trifluormethylanilin a jiné [7].

Pro výrobu *m*-trifluormethylanilinu lze vycházet i ze staršího patentu US4582935A, který se konkrétně zabývá právě touto látkou. Hlavním rozdílem je využití NH_4^+ v roztoku HF [8]. Reakční schéma této výroby je uvedeno na následujícím obrázku:



Obrázek 5 Výroba *m*-trifluormethylanilinu podle patentu US4582935A

Použití roztoku HF a NH_4^+ v reakční směsi dle patentu US4582935A poskytuje protony pro redukci a také pro podpoření fluorace. Přítomnost amonných iontů v roztoku je vyvolána přidávkem sloučenin, které v prostředí HF tyto ionty dokáží generovat. Všeobecně jsou těmito sloučeninami amoniové soli (NH_4F , NH_4HF_2), solváty fluoridu amonného ($\text{NH}_4.3\text{F}$, $\text{NH}_4\text{F}.5\text{HF}$), vodný nebo bezvodý NH_3 či jejich kombinace. V případě potřeby je možné využívat i jiné rozpustné amonné soli, které fluor ve své molekule neobsahují, ale dovedou reagovat na potřebné solváty. Příkladem takových solí je $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$, NH_4Br , NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$. Množství amonného iontu vůči kyselině je nejvýhodnější od 0,5 do 35 molárních %, nejlépe 2,5 až 15 molárních % [8].

Fáze katalytické redukce podle patentu US4582935A umožňuje použití autokatalyzátoru ve formě vody. Množství vody, které je zpočátku v reakční směsi by mělo pro úspěšnou katalýzu stačit. Potřebné množství vody pro katalýzu je zhruba 1 molární % vůči 1-nitro-3-

(trichlormethyl)benzenu. Nadměrné množství vody v reakční směsi ale zvyšuje korozi zařízení a tvorbu nežádoucích produktů [8].

Vedle vody je při katalýze dle patentu US4582935A využíván kovový katalyzátor. Všeobecně lze použít jakýkoliv katalyzátor, který katalyzuje hydrogenační reakce tohoto typu. Nejvhodnějšími katalyzátory jsou železo, cín, zinek nebo jejich soli, popřípadě slitiny tyto kovy obsahující. Množství katalyzátoru je ideální v intervalu 5 až 25 molárních % vůči 1-nitro-3-(trichlormethyl)benzenu [8].

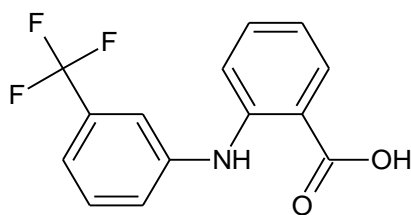
Při výrobě podle patentu US4582935A je do reaktoru doporučeno nejprve přidat 1-nitro-3-(trichlormethyl)benzen a případně i inertní rozpouštědlo, kterým může být DCM. Následně je do reaktoru přivedena HF a zdroj NH_4^+ . Směs je dále zahřívána na teploty v rozmezí 100-150 °C, tlakována na 0,45 až 1 MPa. Trvání reakce se pohybuje od 8 hodin do 100 hodin a je z velké části ovlivněno teplotou v reaktoru. Reakce je ukončena po převedení v podstatě veškerého 1-nitro-3-(trichlormethyl)benzenu na produkt. Před samotnou separací produktu je možné reakční směs neutralizovat louhem nebo hydroxidem amonným. Produkt je z kapalné reakční směsi separován například destilací [8].

Patent US4582935A navrhuje vedení syntézy v kterémkoliv běžném chemickém reaktoru, který je k tomuto účelu vhodný. Z důvodu možné koroze vznikající vodou však patent uvádí i alternativy k nerezovému reaktoru. Příkladem materiálu na reaktory odolné korozi jsou polyethylen, polypropylen, polychlorotrifluorethylen, polytetrafluorethylen, teflon nebo příbuzné fluorouhlíkové pryskyřice s železným práškem [8].

Dle patentu US4582935A není nezbytně nutné využívat jako vstupní surovinu 1-nitro-3-(trichlormethyl)benzen, ale i další poměrně podobné sloučeniny. Vstupní surovinou je možné nahradit pomocí 1-nitro-3,5-bis(trichlormethyl)benzenu, 1-chloro-4-nitro-2-(trichlormethyl)benzenu, 1-fluoro-4-nitro-2-(trichlormethyl)benzenu, 1,5-dichloro-2-nitro-4-(trichlormethyl)benzen, 1,5-difluoro-2-nitro-4-(trichlormethyl)benzen, 1-chloro-5-fluoro-4-nitro-2-(trichlormethyl)benzen, 1-chloro-2-nitro-4-(trichlormethyl)benzen [8].

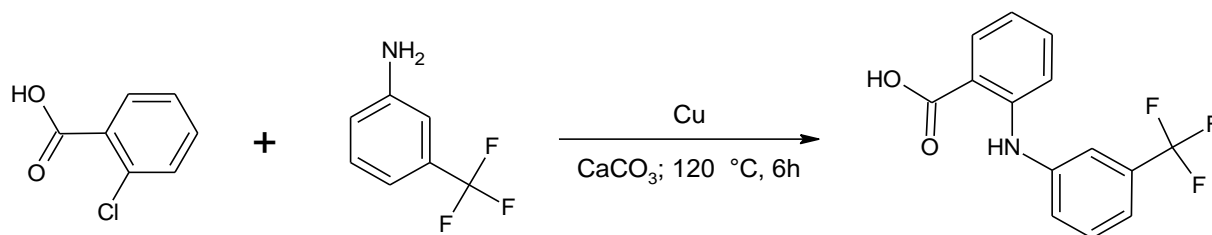
1.2.5 Flufenamic acid

Syntéza flufenamic acid využívá 2-chlorbenzoovou kyselinu, *m*-trifluormethylanilin, uhličitany alkalických kovů, měděný prášek jako katalyzátor, rozpouštědlo *n*-pentanol. Syntéza probíhá 6 hodin při teplotě 120 °C. Při této syntéze je dosaženo výtěžku zhruba 50 % a obsahu mědi v produktu v řádech stovek ppm. Takto připravená flufenamic acid nevyhovuje požadavkům na léčivo, jelikož obsahuje víc než 20 ppm mědi. Zároveň je při této syntéze spotřebováváno značné množství rozpouštědla, které syntézu zdatelně prodražuje [9].



Obrázek 6 Flufenamic acid

Vylepšená výroba flufenamic acid vychází z patentu CN1152005C. Tato syntéza je zdokonalena použitím přebytku *m*-trifluormethylanilinu jako rozpouštědla. Dále je do reakční směsi přidáno ve vodě rozpustné smáčecí činidlo, uhličitán alkalických zemin nebo přechodného kovu (nejlépe CaCO_3) či aditivum ve formě síranu a samozřejmě kyselina 2-chlorbenzoová. Molární poměr kyseliny 2-chlorbenzoové : trifluormethylanilinu : uhličitanu je 1:1-5:0,5-1. V hmotnostním poměru vůči kyselině 2-chlorbenzoové je v 0,1-4 % přidáváno ve vodě rozpustné smáčedlo, uhličitany kovů alkalických zemin/alkalických kovů nebo sírany kovů alkalických zemin jsou přidávány v množství 0,1-4 %. Množství katalyzátoru, kterým zůstává měď ve formě prášku, je vůči hmotnosti kyseliny 2-chlorbenzoové v poměru 0,1-3 %. Reakce probíhá 6 hodin při teplotě 120 °C. Následuje destilace vodní parou, filtrace a acidifikace. Tímto způsobem je dosaženo výtěžku 68,8-72,4 %. Při této syntéze je možné také recyklovat používaný *m*-trifluormethylanilin a tím celou výrobu dále zlevnit [9]. Syntéza probíhá dle následující reakce:



Obrázek 7 Syntéza FLUFA dle patentu CN1152005C

1.3 Použití polyfluorovaných organických sloučenin

Základní struktura perfluorovaných organických sloučeniny (PFC) je tvořena částečně nebo zcela fluorovaným alkylovým řetězcem (hydrofobní část) a je ukončena funkční skupinou. Funkční skupinou jsou například karboxyláty, sulfonáty, sulfonamidy, fosfáty). Funkční skupina tvoří hydrofilní část molekuly. PFC vykazují vlastnosti povrchově aktivních látek, díky čemuž jsou tyto látky vůbec nejlepší ve snižování povrchového napětí. Tato vlastnost je dána zmíněnými hydrofobními a hydrofilními skupinami. Vazba uhlíku a fluoru je nejsilnější známou vazbou organické chemie, a to díky elektronegativitě a malé velikosti atomu fluoru. PFC jsou také nehořlavé a odolávají kyselinám, zásadám a většině oxidačních a redukčních činidel. Všechny těchto vlastností je využíváno pro řadu aplikací. Příkladem využití jsou pěnové náplně hasících přístrojů, potahy oděvů a kůže, papírové obaly pro balení potravin [10], lepidla, kosmetika, čisticí prostředky, nátěry, barvy, elektronika, fluoropolymery [6].

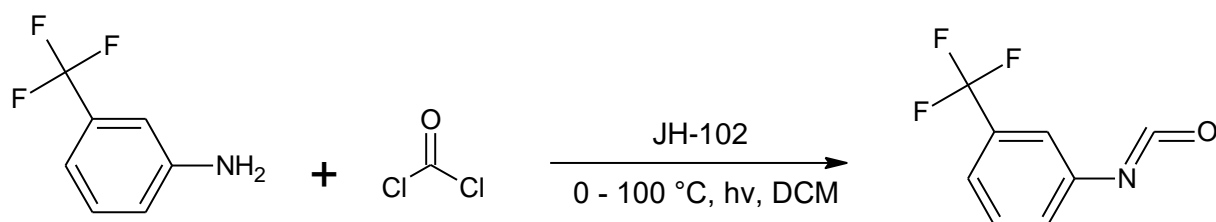
PFC jsou využívány jako součást takzvaných AFFF. AFFF jsou vodní filmotvorné pěny, které byly vyvinuty v šedesátých letech minulého století jako důležitý nástroj pro hašení hořlavých kapalných paliv. AFFF jsou využívány hasičskými sbory, ropnými rafinériemi a armádou. AFFF jsou komerčně formulovány jako komplexní patentované směsi látek. Hlavní složkou těchto směsí jsou rozpouštědla (glykolethery), fluorované tenzidy (perfluorované anionaktivní a částečně fluorované amfoterní), tenzidy na bázi uhlovodíků a voda. Fluorované tenzidy v AFFF zajišťují zlepšení úlohy pěny jako primární hasící látky a jako látky, která zabraňuje úniku hořlavých par [11].

1.3.1 *m*-Trifluormethylanilin

Dle patentu US4582935A je *m*-trifluormethylanilin využívám jako chemický meziprodukt pro výrobu barviv, germicid, léčiv a chemikálií na ochranu plodin [8].

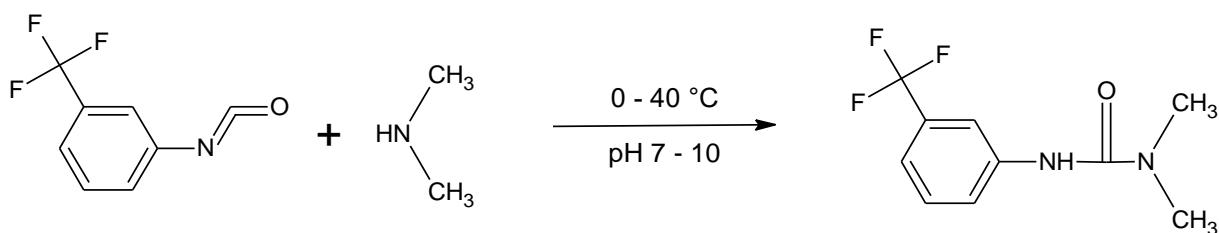
Jedním z produktů zpracování *m*-trifluormethylanilinu je herbicid fluometuron. Fluometuron je systematicky pojmenován jako 1,1-dimethyl-3-[3-(trifluoromethyl)fenyl]močovina. Fluometuron je selektivním herbicidem, který účinkuje především na jednoleté trávy a širokolistý plevel. Vyznačuje se kořenovou absorpcí a inhibicí fotosyntézy. Právě inhibicí fotosyntézy lze dosáhnout značného účinku na jednoleté jednoděložné nebo na dvouděložné plevele, které se vyskytují na polích pro pěstování bavlny či cukrové třtiny [12]. Fluometuron je aplikován jako preemergentní a postemergentní pesticid [13]. Preemergentním pesticidem je takový pesticid, který je aplikován na plevel ve fázi klíčení. Naopak postemergentní pesticid je aplikován až po vyklíčení plevele [14].

Fluometuron je dle patentu CN102603573 syntetizován ve dvou krocích. V prvním kroku je za nízké teploty (0-100 °C) syntetizován *m*-trifluormethylfenylisokyanát za použití fosgeny (až molární dvojnásobek vůči *m*-trifluormethylanilinu) a *m*-trifluormethylanilinu. Fotochemická reakce probíhá v přítomnosti slunečního záření a organického rozpouštědla, kterým může být toluen, xylen, chlorbenzen, DCM, chlorid uhličitý a *o*-dichlorbenzen. Organické rozpouštědlo slouží jako absorpční prostředí pro fosgen. Množství organického rozpouštědla je až hmotnostně desetinásobné vůči množství *m*-trifluormethylanilinu. Po absorpci fosgeny je do reakční směsi po kapkách přidáván *m*-trifluormethylanilin. Jako katalyzátor je využit JH-102, který je přidáván v hmotnostním poměru až 2 % vůči *m*-trifluormethylanilinu. JH-102 je směšný katalyzátor, který je tvořen pěti až deseti hmotnostními díly 4-dimethylaminopyridinu a jednoho hmotnostního dílu dibutyldifenylcínů [12]. Syntéza *m*-trifluormethylfenylisokyanátu je naznačena v následujícím reakčním schématu:



Obrázek 8 První krok výroby fluometuronu dle patentu CN102603573

Po skončení prvního fotochemického stupně, dle patentu CN102603573 pro výrobu fluometuronu, je do reakční směsi přiveden dusík a následně je oddestilována třetina až polovina organického rozpouštědla reakčního systému. V druhém kroku syntézy, tedy aminační reakci, je *m*-trifluormethylfenylisokyanát po kapkách přiváděn do prostředí plynného dimethylaminu. Reakční teplota aminační reakce je udržována v rozmezí 0-40 °C při pH 7 až 10, které je považováno za konečný bod reakce. Pro finální separaci fluometuronu je po aminační reakci přidán až sedminásobek vody (v hmotnostním poměru k *m*-trifluormethylanilinu). Zde je teplota zvýšena a dochází k rozpuštění odpadních solí ve vodné fázi. Následné oddělení organické fáze od vodné, krystalizace, separace organické fáze a sušení krystalů získají pevný produkt o čistotě až 98 % [12]. Reakční schéma aminační reakce při výrobě fluometuronu:



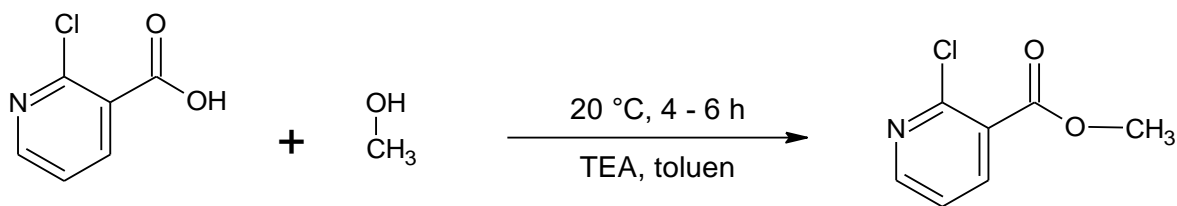
Obrázek 9 Druhý krok výroby fluometuronu dle patentu CN102603573

Fluometuron je nejčastěji používán ve formě disperzního vodného roztoku. Hlavní problémy v aplikaci způsobují ztráty, které z ní vyplývají. Značné ztráty jsou způsobeny vyluhováním dešťovou a zavlažovací vodou, adsorpcí na částice půdy, těkavostí, mikrobiální a fotochemickou degradací. Vyluhování do podpovrchových vrstev neorané půdy je naprosto nejzávažnější a ztráty způsobené tímto mechanismem pak mohou zapříčinit ztrátu až 53 % aplikovaného fluometuronu. Omezení rychlého uvolňování fluometuronu do půdy a tím i následného rychlého vyluhování lze realizovat například použitím ligninových pelet s vázaným fluometuronem [13].

m-Trifluormethylanilin je výchozí surovinou při výrobě léčiva merniflumatu. Merniflumat spadá do třídy fenamátů, která je známá analgetickými, protizánětlivými a antipyretickými účinky [15].

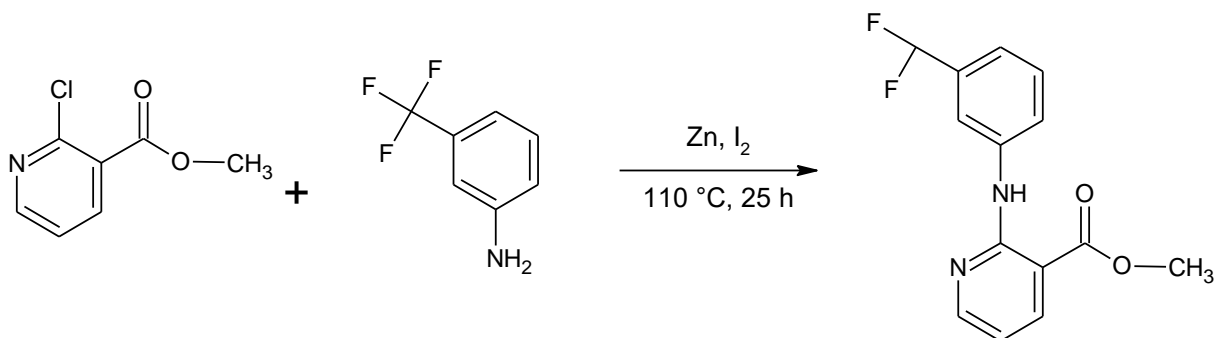
Výrobu merniflumatu lze realizovat dle patentu EP0349902A2. Tento patent popisuje dvě metody výroby tohoto léčiva. V dalším textu bude vycházeno z druhé tříkrokové metody výroby merniflumatu. V prvním kroku výroby merniflumatu je vyráběn methylester kyseliny 2-chlornikotinové. Pro esterifikaci je využita vstupní 2-chlornikotinová kyselina, které je esterifikována ekvimolárním množstvím methanolu v prostředí vhodné báze (nejlépe triethylaminu) a inertního organického rozpouštědla (toluen). Množství báze je takové, aby postačovalo k neutralizaci HCl vznikající v průběhu reakce. Teplota reakce je držena okolo 20 °C po dobu 4-6 hodin. Následně je směs ochlazená na 5 °C a je odfiltrován vysrážený hydrochlorid triethylaminu. Organická fáze je následně promyta roztokem 5% vodného NaHCO₃ a následně vodou. Reakční směs se následně suší, filtruje a koncentruje ve vakuu pro odstranění rozpouštědla. Tímto je získán světle žlutý olej methyl-2-chloronikotínátu

s molárním výtěžkem zhruba 98 % [15]. Reakční schéma tohoto prvního kroku je uvedeno na následujícím obrázku:



Obrázek 10 Výroba methylesteru kyseliny 2-chlornikotinové podle patentu EP0349902A2

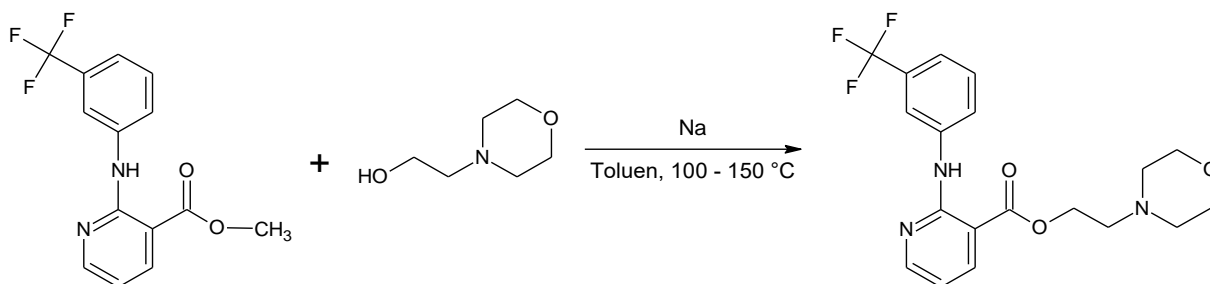
V druhém kroku výroby merniflumatu dle patentu EP0349902A2 je prováděna výroba methylesteru niflumic acid. Methylester kyseliny 2-chlornikotinové je kondenzován *m*-trifluormethylanilinem. V tomto kroku je vycházeno z příkladu, který udává patent ve svém závěru a který obsahuje konkrétnější postup syntézy a následného čištění. Na počátku je smícháno 20 g methylesteru s 20,7 g *m*-trifluormethylanilinem, 9,5 g zinku a 115 mg jodu v prostředí 70 ml xylenu. Takto připravená reakční směs je zahřívána na 110 °C po dobu 25 hodin. Následně je směs ochlazena a je přidáno 200 ml ethylacetátu. Po přidavku ethylacetátu je směs míchána 5 minut a poté je provedena filtrace anorganických solí, které jsou ještě prolity 70 ml ethylacetátu. Takto získaná směs je ve vakuu koncentrována na objem zhruba 70 ml. 70 ml směsi je následně přefiltrováno a promyto 20 ml ethylacetátu, za sníženého tlaku je pak filtrát vysušen. Vysušený roztok je přečištěn s využitím chromatografie se silikagelovou stacionární fází. Vzniklý eluát je ve vakuu odpařen do sucha a jeho zbytek je následně převeden do vroucího methanolu. Závěrem je horký roztok ochlazen, zfiltrován a dosušen ve vakuované peci při 40°C. Výtěžek tohoto kroku je zhruba 65 % molárních [15]. Reakční schéma druhého kroku je uvedeno na následujícím obrázku:



Obrázek 11 Schéma výroby methylesteru niflumic acid dle patentu EP0349902A2

V posledním kroku výroby merniflumatu dle patentu EP0349902A2 je prováděna transesterifikační reakce. Při této reakci se methylester niflumic acid smíchá s 2-morfolinethanolem v prostředí bezvodého toluenu. Ke směsi je přidáno katalytické množství kovového sodíku. Směs je následně zahřívána na 100-150 °C po dobu dvou až čtyřech hodin. Během zahřívání je směs pomalu destilována kvůli vznikajícímu methanolu. Následuje opětovné čištění a separace produktů, kdy je směs odpařena ve vakuu, ochlazena a převedena do DCM. DCM fáze je promyta vodou a následně je sušena, filtrována a odpařena do sucha ve vakuu. Suchá směs je závěrem převedena do vroucího isopropanolu, který je vzápětí

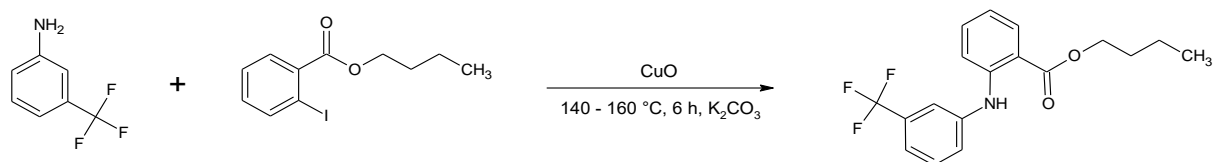
ochlazen na 4 °C a dosušen při 40 °C ve vakuované sušárně. Výtěžek tohoto kroku je asi 80 % [15]. Reakční schéma závěrečného kroku je uvedeno na následujícím obrázku:



Obrázek 12 Transesterifikační reakce výroby merniflumatu postupem dle patentu EP0349902A2

Protizánětlivým léčivem, které je možné vyrobit z *m*-trifluormethylanilinu, je *n*-butylester flufenamic acid, který je také znám pod názvem ufenamat. Alkyl estery flufenamic acid s vázaným uhlíkem až po propyl jsou poměrně toxické, avšak estery s čtyřmi až osmi vázanými uhlíky jsou pro farmakologické účely vhodnější. Obecně lze říct že orální toxicita těchto esterů klesá s počtem vázaných uhlíků. Například *n*-butyl ester méně toxický než methylester nebo ethylester. Přesto patent US4198431A, který popisuje syntézu ufenamatu, doporučuje použití formou dermální aplikace (mast, krém). Patent US4198431A popisuje výrobu ufenamatu z *m*-trifluormethylanilinu jako jednu z možných syntéz, syntéza z flufenamic acid bude představena v následující kapitole [16].

Pro výrobu ufenamatu, podle patentu US4198431A, z *m*-trifluormethylanilinu je důležitý *n*-butyl-*o*-halogenbenzoát a měděný katalyzátor. V *n*-butyl-*o*-halogen benzoátu je možné jako halogen použít chlor, brom, jod nebo fluor. Do reakční směsi je přidáván *m*-trifluormethylanilin ku *n*-butyl-*o*-jodbenzoátu v molárním poměru 8:1. Dále je přidán bezvodý K₂CO₃ ve stejném molárním poměru jako *n*-butyl-*o*-jodbenzoát. Katalyzátoru CuO je zároveň přidáno desetinná molární množství vůči uhličitanu. Takto připravená směs je za míchání zahřívána na 140-160 °C po dobu šesti hodin. Po dokončení reakce je směs zfiltrována a filtrační koláč je promyt etherem. Následně je k filtrátu přidána voda a vzápětí je vodná vrstva extrahována etherem. Takto získaná etherová fáze je promyta vodou a sušena. Po odpaření rozpouštědla je zbytek destilován a je získán finální produkt [16]. Reakční schéma této syntézy je uvedeno na následujícím obrázku:

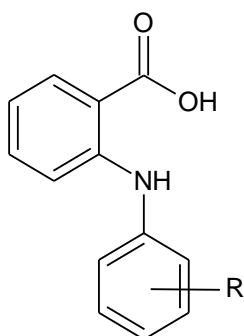


Obrázek 13 Výroba ufenamatu dle patentu US4198431A z *m*-trifluormethylanilinu

1.3.2 Flufenamic acid

Flufenamic acid, systematicky 2-[[3-(trifluormetyl)fenyl]amino]benzoová kyselina, patří do skupiny takzvaných fenamátů, které jsou deriváty kyseliny anthranilové. Fenamáty jsou podskupinou velké skupiny léčiv, takzvaných nesteroidních protizánětlivých léčiv, které jsou označovány zkratkou NSAIDs. NSAIDs jsou jedny z nevyužívanějších léčiv na světě.

Například v USA se odhaduje více než 100 milionů vydaných receptů ročně na tato léčiva [17]. Obecná struktura fenamátů je znázorněna na obrázku č. 2.



Obrázek 14 Obecná struktura fenamátů

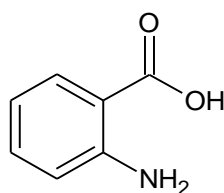
NSAIDs léčiva jsou používána k léčbě menších bolestí a otoků tkáně v důsledku zánětlivého onemocnění kloubů (artritida). Některé z nich vykazují také antipyretické vlastnosti, které jsou využívány pro léčbu horečky. Tyto terapeutické účinky jsou vyvolány specifickou kompetitivní inhibicí cyklooxygenázových enzymů (COX-1, COX-2), tedy enzymů, které katalyzují syntézu cyklických endoperoxidů z kyseliny arachidonové za vzniku prostaglandinů. Například prostaglandin E2 (PGE2) je v konečném důsledku produkován při infekcích, poškození tkáně, zánětu či malignitě (zhoubnosti) a ovlivňuje hypotalamus, tedy část mozku, která se stará, mimo jiné, o termoregulaci. Prostaglandin E1 (PGE1) je zprostředkovatelem chronické bolesti a jeho interferencí je možné dosáhnout analgetických účinků. Další schopností, která přispívá k protizánětlivým účinkům, může být i redukce superoxidových radikálů [18].

Blokace tvorby prostaglandinů má také některé negativní důsledky, které mohou omezit širší použití léčiv NSAIDs. V gastrointestinálním traktu pomáhají prostaglandiny inhibovat sekreci žaludeční kyseliny, stimulují tvorbu glutathionu pro zachycování reaktivních forem kyslíku, podporují tvorbu žaludeční sliznice, podporují i tvorbu bikarbonátu (jeden z pufrů organismu) a podporují přirozený krevní průtok žaludkem. Primární toxicita NSAIDs projevující se na gastrointestinálním traktu byla pozorována jako podráždění, které může vést až k tvorbě vředů při dlouhodobém používání ve velkých dávkách [18].

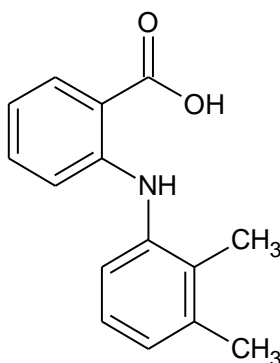
Vedlejší účinky NSAIDs se mohou projevit i v centrální nervové soustavě, kterou stimuluje. Následkem toho mohou tato léčiva vyvolat zmatení, závratě nebo tinnitus, tedy pískání v uších. Další vedlejší účinky se mohou projevit v dýchací soustavě, kdy může docházet k nerovnováze vytváření CO₂ v tkáních a jeho vylučováním (respirační acidóza). Co se týče kardiovaskulárního systému, tak zde může docházet potlačení stažení cév a v důsledku toho k vasodilataci, kterou lze stručně definovat jako rozšíření cév. NSAIDs dokáží také snížit kontraktilitu během těhotenství a těhotenství samotné prodloužit. Nesteroidní protizánětlivá léčiva mají také vliv na srážlivost krve, kterou zpomalují a mohou tím pomoci například při tromboembolismu. Problém takového efektu může nastat při onemocněních jako hemofilie, která se projevuje poruchou srážlivosti krve. V takových případech je doporučeno se NSAIDs léčivům vyhnout. NSAIDs mají i účinek na ledviny, kdy dochází k inhibici

prostaglandinů, které způsobují rozšiřování cév. V důsledku toho dochází k zúžení aferentních arteriol, které přivádí krev do glomerulu [18].

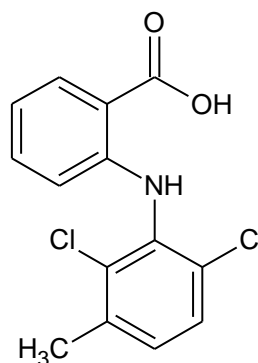
Z chemického hlediska jsou fenamáty substituované *N*-fenylderiváty kyseliny anthranilové, viz obrázek 15. Kyselina anthranilová je biosostérem kyseliny salicylové, tedy chemickou látkou, která má obdobné biologické účinky. Nejvíce aktivní fenamáty mají malou alkylovou skupinu nebo halogenový substituent na druhé, třetí či šesté pozici *N*-arylu (meklofenemát je až 25krát aktivnější než mefenamic acid, viz. obrázek 4 a 5). U většiny *N*-arylfenamátů s dvěma substituenty jsou nejaktivnější právě ty, které mají substituenty na pozicích 2 a 3. Substituenty v polohách 2 a 3 dovedou vytláčit *N*-arylový kruh z roviny s kyselinou anthranilovou. Tento sterický účinek patrně způsobuje účinnou interakci fenamátů v inhibičním místě cyklooxygenázy [18].



Obrázek 15 Kyselina anthranilová



Obrázek 16 Mefenamic acid



Obrázek 17 Meklofenemát

Fenamáty mají primárně protizánětlivé účinky s určitou analgetickou a antipyretickou aktivitou, ale jsou i COX neselektivní. Fenamáty jsou využívány jako mírná analgetika a příležitostně pro léčbu zánětlivých onemocnění. Využití této skupiny látek je omezeno řadou nežádoucích účinků. Konkrétními nežádoucími účinky jsou nevolnost, zvracení, průjem, vředy, bolesti hlavy či ospalost [18].

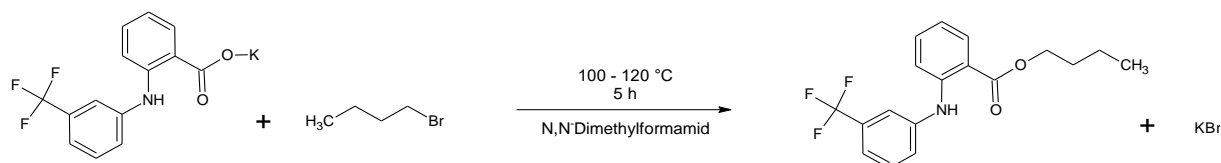
Flufenamic acid dovede léčit poranění míchy. Během poranění míchy dochází k poškození neuronů, axonů nebo krevně míšní bariéry. Takovéto poškození může vést k narušení sensorických a motorických funkcí, v krajním případě až k ochrnutí. Poškození neuronů či axonů je nejčastěji způsobeno počátečním mechanickým zraněním, které je následováno sekundárním poškozením míchy. Sekundární poškození je nejčastěji způsobeno hypoxií (nedostatek kyslíku v tkáni), oxidačním stresem, poškozením volnými radikály, peroxidací lipidů (poškození vyšších mastných kyselin), imunitními zánětlivými reakcemi, excitotoxicitou (toxické omezení účinku přenosu signálu v synapsích) a sekundární krvácení do míchy, které působí nejzávažnější poškození CNS. Samotné krvácení do míchy je

způsobeno zvýšenou permeabilitou a fragmentací krevně míšní bariéry. Vyšší permeabilitu a fragmentaci bariéry způsobuje otevřený iontový kanál Sur1-Trmp4 (Sur – sulfonylmočovinný receptor, Trmp4 – přechodný receptor kation potenciálového kanálu podskupiny M člen 4), jehož otevření hraje roli v následných molekulárních reakcích způsobujících krvácení. Několik in vitro testů prokázalo zvýšenou citlivost kanálu Sur1-Trmp4 na flufenamic acid, která významně omezuje syntézu Trmp4 proteinu a tím i funkci kanálu Sur1-Trmp4. Flufenamic acid také působí jako antagonist Trmp4, který reguluje otevření kanálu Sur1-Trmp4. Samotný protein Trmp4 je v organismu při plném zdraví velmi málo produkován, avšak při poškození nervových buněk je jeho produkce několiknásobně zvýšena. Blokáda Sur1-Trmp4 následně může přispět k nižší kapilární fragmentaci a k omezení vzniku sekundárního krvácení. Flufenamic acid blokuje i expresi MMP-2 a MMP-9, tedy enzymů matricové metaloproteinázy, které, při zvýšeném výskytu, mohou způsobovat destrukci tkání záněty, tvorbu nádorů nebo metastáz [19].

Z hlediska absorpce a distribuce jsou fenamáty dobře absorbovány z gastrointestinálního traktu. Fenamáty lze zaznamenat v krevní plazmě při maximální koncentraci již 2-4 hodiny od požití medikamentu. Například meklofenemát je poměrně lipofilní a je absorbován ještě rychleji díky více než 99% navázání na plazmatické proteiny. Na druhé straně stupeň navázání mefenamic acid, která je méně lipofilní, na plazmatické proteiny je logicky nižší [18]. Flufenamic acid lze při perorálním podání zachytit v krevní plazmě již 1,5 hodiny po požití [12].

Mefenamic acid, meklofenemát a flufenamic acid jsou metabolizovány hydroxylací. Hydroxylace bývá následována glukuronidací, která zmíněná léčiva převede na neaktivní hydrofilní sloučeniny. Vzniklé sloučeniny mohou být pak snadno vyloučeny močí [18]. Biologický poločas eliminace flufenamic acid se nachází v intervalu 5-22 hodin [20].

Flufenamic acid je možné využít i jako surovinu pro výrobu dalších protizánětlivých léčiv. Příkladem takového léčiva může být ufenamat. Jedna z uvedených výrob ufenamatu dle patentu US4198431A vychází z reakce draselné soli flufenamic acid s *n*-butyl bromidem v prostředí bezvodého dimethylformamidu. Molární poměr draselné soli flufenamic acid ku *n*-butyl bromidu je 1:4. Tato reakce probíhá zhruba 5 hodin při teplotách 100-120 °C. Vysrážený bromid draselný je z výsledné směsi odfiltrován a filtrát je zkoncentrován a destilován. Destilací je získána světle žlutá kapalina [16]. Syntéza je shrnuta v následující chemické reakci:



Obrázek 18 Výroba ufenamatu dle patentu US4198431A z flufenamic acid

1.4 Výskyt polyfluorovaných organických sloučenin v životním prostředí

Nejrozšířenějšími PFC v životním prostředí, potravinách a biologických vzorcích jsou perfluoralkankarboxylové kyseliny (PFCA), perfluoralkansulfonáty a sulfonamidy, fluorotelomerní alkoholy (FTOH), kyseliny a sulfonáty. V posledních letech se tyto látky těší poměrně značné pozornosti. Zdaleka nejvíce je zkoumána, z hlediska jejího častého výskytu v životním prostředí, kyselina perfluoroktanová (PFOA) a kyselina perfluoroktansulfonová (PFOS) [10].

Vzhledem k širokému použití per- a polyfluoroalkylovaných látek (PFAS) v nepřílnavých, nešpinivých a voděodolných výrobcích je velmi pravděpodobná i jejich emise do životního prostředí. Tento jev potvrzují PFAS nalezené ve vzorcích vody, půdy, sedimentu, volně žijících živočíchů a v lidské krvi. Epidemiologické studie našly spojitost mezi expozicí PFAS s dlouhým řetězcem, PFOA nebo PFOS a rakovinou ledvin či varlat, nízkou porodní hmotností, onemocněním štítné žlázy, sníženou reprodukční schopností, zvýšeným rizikem vyvolání arteriální hypertenze během těhotenství a imunotoxicitou u dětí. Dále toxikologické studie na zvířatech, kdy byla zkoumána expozice PFOA anebo PFOS, zjistily narušený vývoj mléčné žlázy, reprodukční a vývojovou toxicitu, rakovinu varlat, obezitu a také zhoršenou imunitu. Obavy z takovýchto účinků na zdraví, které jsou ještě umocněny dlouhými poločasy setrvání v lidském těle, vedly k dobrovolnému zastavení výroby PFOA a PFOS předních amerických výrobců PFAS s dlouhým řetězcem, konkrétně C6 a delších sulfonátů a také C7 a delších karboxylátů. Jako běžnou alternativu dlouhých PFAS jsou využívány PFAS s kratším řetězcem, které jsou méně bioakumulativní a jejich poločas zdržení v lidském těle je kratší. Avšak tyto náhrady jsou stále poměrně persistentní v životním prostředí a je těžší je odstranit z pitné vody. U PFAS s kratším řetězcem se ale stále musí počítat s podobnou strukturou a cílit na vývoj nefluorovaných alternativ [21].

PFAS lze nalézt i v materiálech, které jsou ve styku s potravinami („food contact materials“; FCMs), dále v kobercích, čističích koberců, čalounění, podlahových voscích. Všechny tyto produkty domácího užití mohou emitovat PFAS do potravin, vzduchu a samozřejmě do prachových částic. Příkladem FCM s obsahem PFAS jsou různé obaly, kartonové krabičky a papírové kelímky, ve kterých lze nalézt celou škálu PFAS, PFOS, PFCA, FTOH a polyfluoroalkylfosfátových esterů (PAP). Rozsáhlost kontaminace potravin PFAS se odvíjí od množství, typu a délky použitého řetězce PFAS, dále typu potraviny (tučná/na bázi vody), době kontaktu a teplotě. V případě rychlého občerstvení mohou vysoké teploty a použité emulgované tuky značně zvýšit kontaminaci potravin látkami typu PAP a PFAS i navzdory krátké době kontaktu. Je také zjištěno, že uvolňování FTOH a PFCA z papírových misek je u kratších analogů těchto látek podstatně rychlejší než u FTOH a PFCA s delším řetězcem. Tyto poznatky však vycházejí ze studií obalů rychlého občerstvení s různými metodami analýzy a často i s malými počty vzorků [21].

Studie zabývající se fluorovanými látkami v amerických fastfoodových obalech, která byla publikována v roce 2017, zkoumala 407 vzorků obalů. Vzorky byly odebrány v letech 2014 a 2015, kdy 98 % vzorků pocházelo z oblasti pěti regionů – 25 % ze západního Washingtonu, 24 % z východního Massachusetts, 20 % ze západního Michiganu, 17 % ze severní Kalifornie a z metropolitního Washingtonu DC 12 %. 95 % všech vzorků pocházelo

z dvaceti sedmi velkými řetězci rychlého občerstvení, každý tento řetězec byl vzorkován až v pěti regionech a až ve třech pobočkách na region. Odebrané vzorky byly charakterizovány plochou v rozmezí 100-2500 cm². Všechny odebrané vzorky byly samostatně umístěny do vzorkovnic v podobě vaku se zipem nebo zabaleny do hliníkové fólie za účelem omezení křížové kontaminace fluorem. Vzorky byly rozděleny do skupin dle svého použití – (1) papír v kontaktu s potravinami (sáčky na pečivo, sendviče); (2) nekontaktní papír (vnější sáčky); (3) kartony ve styku s potravinami (krabice na pizzu); (4) papírové kelímky pro horké či studené nápoje; (5) kelímky nebo obaly na jiné nápoje (obal na mléko, džus); (6) různé (víčka, vaničky na omáčku). Samotný papír pro styk s potravinami je v této studii ještě rozdělen do tří kategorií dle jejich nejběžnějšího využití – (1) obaly na sendviče, hamburgery a na smažené potraviny; (2) obaly pro pokrmy typu Tex-Mex; (3) obaly na dezerty a pečivo [21].

Ve zmíněné studii byly vzorky analyzovány spektroskopickou metodou částicově indukovaných gama paprsků (PIGE). PIGE je velmi vhodná pro screeningové analýzy vzorků o nízkém atomovém čísle Z, tedy i fluoru. PIGE analýza je ve studii validována detekcí PFAS kapalinovou chromatografií s time of flight hmotnostním spektrometrem (TOF-MS) analýzou metanolových extraktů vybraných vzorků [21]. Pro PIGE analýzy byla použita metoda vyvinutá Ritterem pro analýzu per a polyfluorovaných látek v papírech a textilu [22]. Limit detekce metody je 16 nmol F/cm², limit kvantifikace 50 nmol F/cm² [21].

Studie zkoumající fastfoodové obaly našla ve 33 % ze 407 vzorků detekovatelný fluor v koncentracích v rozmezí 16-800 nmol F/cm². Žádný fluor nebyl nalezen u nekontaktního papíru a u papírových kelímků pro horké či studené nápoje, kdy obě tyto skupiny představují celkem 45 vzorků. Naproti tomu byl fluor nalezen u 46 % papírů v kontaktu s potravinami, kdy tato skupina čítá 248 vzorků. Nejméně pozitivních vzorků, tedy 38 %, bylo nalezeno u sendvičových/hamburgerových obalů a nejvíce, konkrétně až 57 %, u podskupiny obalů Tex-Mex a obalů na dezerty/pečivo. Celkově byl fluor častěji detekován u obalových materiálů pro kontakt s mastným/tučným jídlem než u obalů pro kontakt s nápoji a u obalů určených pro kontakt s potravinami. Pro identifikaci PFAS bylo vybráno 20 vzorků, které byly podrobeny LC TOF-MS. Ve vybraných vzorcích byly detekovány PFCA (například PFOA a perfluorhexanová kyselina), PFSA (například perfluorobutansulfonová kyselina) a fluorotelomersulfonáty. PFOA byla nalezena u šesti vzorků z dvaceti i navzdory faktu, že distribuce této látky byla od roku 2011 zastavena. Studie uvádí výsledky obsahu PFAS v sumě ploch píků známých i neznámých PFAS. U čtyřech vzorků s koncentrací fluoru vyšší než 200 nmol/cm² podrobených LC-MS byly PFAS a neznámé PFAS nalezeny v menším množství než v šesti vzorcích s obsahem celkového fluoru až pod limitem detekce. Tento jev studie přikládá buď anorganickému fluoru, organofluorovaným sloučeninám, které nejsou povahy PFAS, neúčinné extrakci nebo přítomnosti polyfluorovaných polyetherů (PFPE). Studie závěrem uvádí, že u vzorků pozitivních na obsah fluoru, který byl stanoven PIGE metodou, je velmi pravděpodobné, že byly v kontaktu nebo na jejich výrobu byly použity PFAS nebo jiné fluorované sloučeniny, ale není s jistotou možné rozlišit fluor z PFAS od fluoru celkového [21].

Studie z roku 2006, která se zabývá souhrnem poznatků z vědeckých článků za účelem získání ucelenějších dat ohledně výskytu polyfluoroalkylových látek (PFS) v životním prostředí, uvádí možnost degradace PFS až na perzistentní PFCA. U bezobratlých živočichů lze PFS nalézt u všech vodních druhů. PFS byly nalezeny na konci potravního řetězce (bentické řasy) i u bezobratlých živočichů z částí Severní Ameriky, Asie a Evropy. Nízké koncentrace PFOS a PFOA (<2 ng/g) byly nalezeny v zooplanktonu, měkkýších a krevetách v oblastech východní kanadské Arktidy a Asie. Vysoké koncentrace PFCA a PFSA (2-280 ng/g) byly nalezeny v koryších *Diporeia Hoya* v oblasti Velkých jezer. Studie zmiňuje i zvýšené koncentrace PFOS (9-877 ng/g) v ústřicích z USA, mušlích z Portugalska a v krevetách, hvězdicích a krabech z oblasti belgického a nizozemského pobřeží. Například u jezera Ontario se předpokládá, že hlavním zdrojem kontaminace organismů látkami typu PFS je sediment, ve kterém je tento prekurzor akumulován [23].

Zmíněná studie výskytu PFS pokračuje kategorií ryb, obojživelníků a plazů. V této kategorii byla nejčastěji detekována PFOS ve vzorcích sladkovodních a mořských ryb. Nejvyšší koncentrace PFOS (3250 ng/g) byla nalezena v játrech chňapala zdobeného, který se nejčastěji živí u vodního dna. Tyto údaje pocházeli z blízkého okolí ostrova Okinawa a autoři této studie spojili kontaminaci PFOS se zdejší elektrárnou a vojenskou základnou, kde bylo pravděpodobně používáno hasivo s obsahem PFOS. Zvýšené koncentrace PFOS (>100 ng/g) je možné nalézt v rybích játrech, svalech a vejcích u mnoha druhů ryb z různých míst. Nejnižší koncentrace PFOS v rybích vzorcích byly detekovány u vzorků z oblasti kanadské Arktidy a na Faerských ostrovech. Zkoumané studie předpokládají kontaminaci ryb vlivem činnosti žáber a příjmu potravy. Zdroji kontaminace mohou být v aglomeracích průmyslové a komunální odpadní vody, hašení požárů na vojenský základnách či letištích nebo výluhy ze skládek [23].

Další látky byly, dle studie výskytu PFS, nalezeny v rybách, konkrétně jsou to PFCA a další látky typu PFSA. Nejvyšší koncentrace PFOSA byla nalezena v játrech norských štik (91±37 ng/g) a v homogenáze vranky slizké z jezera Ontario (150±17 ng/g), zde nutno dodat že tyto druhy měli i vysoké obsahy PFOS. U některých druhů ryb ze Severní Ameriky byla překročena koncentrace PFOA koncentrací PFNA. V profilu kontaminace PFS u ryb nebyl pozorován žádný mezidruhový ani geografický trend. PFSA a PFCA bylo možné zjistit i u rybích jiker, které mohli přenést tyto kontaminanty rovnou na potomstvo, a to nejpravděpodobněji vazbou na proteiny jiker [23].

Studie zkoumající výskyt PFS dále pokračuje s obojživelníky. Zde jsou zmíněny PFS v plazmě a játrech žab a želv v USA. Dominantním kontaminantem jsou PFOS. Nejvyšší koncentrace PFOS (<285 ng/g) byly zjištěny v játrech skokana zeleného z oblasti Michiganu a želvy žlutoskvrnné (190 ng/g) ze státu Mississippi. U obojživelníků a plazů byla koncentrace PFOSA nižší než koncentrace rodu vidlonožců a u *pontoporeia hoyi*, tuto skutečnost lze vysvětlit rychlou metabolickou přeměnou PFOSA na PFSA nebo PFCA [23].

Výskyt PFS v životním prostředí, dle studie z roku 2006, pokračuje kategorií ptactva. PFS byly detekovány u mořského, suchozemského a vodního ptactva po celém světě. Nejvyšší koncentrace PFOS lze nalézt u ptactva žijícího v okolí průmyslových oblastí, a naopak nejmenší nahromadění u ptactva, kromě albatrosů a oceánských ptáků, z Antarktidy a

kanadského Nunavutu. U vodního ptactva lze pozorovat nejnižší koncentrace PFOS. Důvodem je jejich býložravost či hmyzožravost, takže jejich potrava se skládá z potravy troficky nižší než u ptáků suchozemský. Koncentrace PFS u konzumentů ryb je nižší než u savčích konzumentů ryb. Tento jev lze opět vysvětlit nižší trofickou pozicí kořisti ptactva. Různě je exponované i stěhovavé a přezimující ptactvo. U ptačích vajec funguje stejný jev jako u rybích jiker a je u nich tedy možné přenesení kontaminantů přímo na potomstvo [23].

Studie zkoumající PFS v životním prostředí zkoumá i suchozemské savce. Zde je zmíněna myšice křovinná, která je s přehledem nejvíce kontaminovaným tvorem. Konkrétní data se vztahují k myšicím žijícím v okolí belgické chemičky vyrábějící fluorochemikálie. Myšice žijící v takovém prostředí vykazovala obsah PFOS až 180 000 ng/g. Na středozápadě a severozápadě USA byl testován norek, jehož tělo obsahovalo PFOS v koncentraci ≤ 2630 ng/g. I přes odlehlá stanoviště polárních lišek byly v jejich játrech zaznamenány poměrně vysoké koncentrace PFOS (250 ng/g). Toto zjištění lze vysvětlit opět stravou, která je situační nebo se sestává z mršín malých suchozemských savců nebo uhynulých mořských savců. S výjimkou zmíněných norků a myšic křovinných jsou však suchozemští savci kontaminováni obdobně jako savci mořští [23].

Dle studie PFS v životním prostředí bylo do roku 2006, ve srovnání se suchozemskými savci, provedeno daleko větší množství studií na mořských savcích. Hodnocení obsahu PFS bylo prováděno na mrtvých či ulovených zvířatech, výjimkou jsou však studie na chycených živých delfínech. Tento fakt se může projevit na drobné odchylce spočívající ve zvýšení obsahu PFCA nebo PFSA, které mohou být produkty degradace některých fluorovaných látek. U těchto organismů hraje opět velkou roli strava, například kytovci podřádu koticovců se liší od podřádu ozubených filtrací planktonu. Naproti tomu ozubení konzumují ryby, což vysvětluje vyšší koncentrace PFS než u koticovců. Nejvyšší koncentrace PFS byly zjištěny v plazmě a játrech delfínů skákavých z oblasti USA a u ledních medvědů. U delfínů skákavých je zjevný vliv stanoviště těchto živočichů, kdy mnoho delfínů z východního pobřeží USA a Mexického zálivu má stanoviště nebo celý rok žijí v oblastech spojených s životem nebo činností člověka. U ledních medvědů hraje roli jejich pozice na vrcholu potravinového řetězce a také konzumace tuku a kůže tuleňů kroužkovaných. Průměrná koncentrace PFOS v tuku tuleňů je zhruba 100 ng/g. U tuleňů z oblasti Waddenského moře klesala kontaminace látkami v tkáních v pořadí ledviny > slezina > játra > tuk a kosterní svaly. Nejvíce kontaminované tkáně látkami PFCA a PFSA u delfínů skákavých jsou játra, plíce a plazma, ale byly také nalezeny ve štítné žláze, brzlíku a srdci. PFS byly nalezeny i v mateřském mléku delfínů skákavých, kdy kontaminované mléko přeneslo PFS až do plazmy jejich mláďat. Obdobná koncentrace PFOS byla nalezena i v játrech plodu sviňuchy obecné, kdy koncentrace PFOS v plodu byla dvojnásobná vůči koncentraci v matce. Toto zjištění naznačuje možný placentární přenos a akumulaci PFOS v plodech kytovců. PFOS byly nalezeny i v mozku vyder mořských, což naznačuje možný průchod přes hematoencefalitickou bariéru [23].

2 Experimentální část

2.1 Příprava chemikálií

Roztok 2mM flufenamic acid (dále FLUFA) (281,23 g/mol) v 2,5mM NaOH (40 g/mol) byl připraven navážením 1,12 g FLUFA a 0,21 g NaOH. Po rozpuštění ve 2 l demi vody za tepla vznikl 2mM roztok FLUFA v 2,625mM NaOH. Vzniklý roztok byl označen 0310VN1.

Roztok 2mM FLUFA (281,23 g/mol) v 2,9mM NaOH (40 g/mol) byl připraven navážením 1,12 g FLUFA a 0,23 g NaOH. Po rozpuštění ve 2 l demi vody vznikl 2mM roztok FLUFA v 2,9mM NaOH. Tento roztok byl označen 3110VN1.

2mM roztoky FLUFA (281,23 g/mol) v 2,5mM NaOH (40 g/mol) byly připravovány navážením 1,12 g FLUFA a 0,2 g NaOH. Po přidavku 2 l demi vody byly navážené komponenty rozpouštěny za horka. Vzniklé roztoky byly pojmenovány 2611VN1 a 1912VN1.

2,5 mM roztok 2802VN1 *m*-trifluormethylanilinu (dále *m*-TFMA) (161,12 g/mol) byl připraven navážením 0,95 g výchozí látky do 2,5l zásobní lahve. K této navážce bylo přilito 2358 ml vody. Lahev byla opatřena štítkem 2802VN1 a tyčinkovým míchadélkem. Následně byla směs rozmíchána na elektromagnetickém míchadle.

Mobilní fáze A, tedy 1 l 0,1% roztoku HCOOH v HPLC vodě byl připravován odpipetováním 1 ml zásobního 98 % roztoku HCOOH do 1 l HPLC vody.

Mobilní fáze B, tedy 1 l 0,1% roztoku HCOOH v methanolu byl připravován odpipetováním 1 ml zásobního 98% roztoku HCOOH do 1 l methanolu pro HPLC. Obě mobilní fáze byly následně filtrovány přes filtry Whatman Nylon membrane 0,2 μ m.

1M roztok NaOH byl připravován navážením 40 g pecičkového NaOH do PE lahve. Po doplnění 1 l demi vody vznikl 1M roztok NaOH.

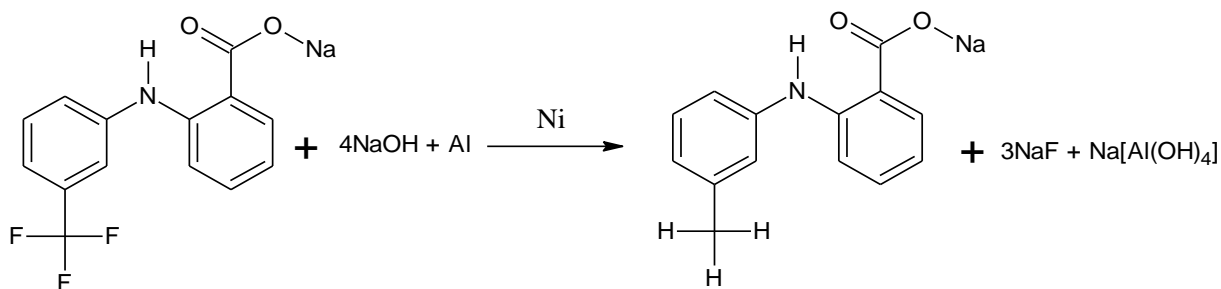
Roztok 16% kyseliny sírové byl připravován odměřením 100 ml 96% kyseliny do odměrného válce. Těchto 100 ml bylo opatrně přidáno do 1000 ml demi vody. Vznikl roztok 16% H₂SO₄.

Komerční parametry výchozích chemikálií jsou uvedeny v příloze č. A. Seznam laboratorních pomůcek je uveden v příloze B.

2.2 Srovnávací experimenty rozkladu FLUFA dehalogenačními činidly

2.2.1 Ověření dehalogenace FLUFA s využitím Raneyovy Al-Ni slitiny

V rámci experimentu 0310VNB1 bylo do 250ml kulaté baňky s vejcovitým míchadélkem naváženo 0,27 g Al-Ni (5 mmol Al). Následně bylo přidáno 50 ml 2mM roztoku FLUFA v 2,5mM NaOH 0310VN1 (0,26 mmol C-F vazeb) a 25 ml 1M NaOH (25 mmol NaOH). Bylo spuštěno míchání při 250 ot/min. Pro doplnění na 100 ml bylo přidáno 25 ml demi vody. Reakce byla zahájena 3. 10. ve 12:20. Reakce byla zastavena 4. 10. v 8:00. Celkový čas reakce byl tedy 19 h a 40 minut. Tato reakce, stejně jako ostatní experimenty této kapitoly, byla vedena za laboratorní teploty. Reakce probíhala dle rovnice:



Obrázek 19 Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni v prostředí NaOH

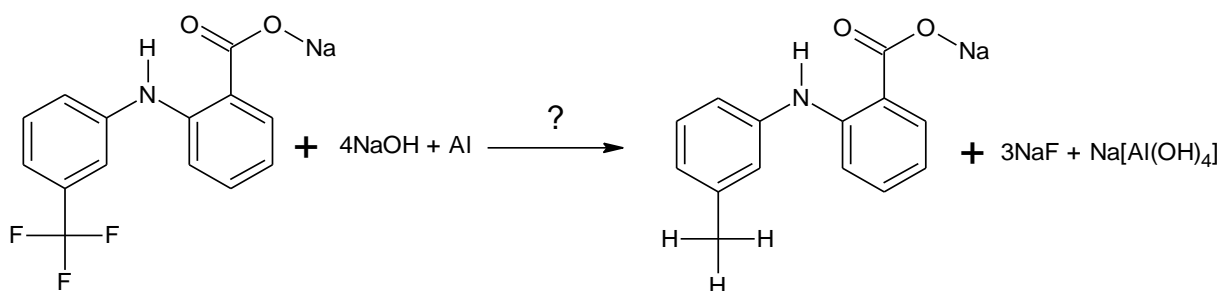
Po ukončení reakce byla reakční směs přefiltrována přes skládaný filtr. Filtrát byl převeden do dvou vzorkovnic 0310VNB1. Reakční směs byla použita pro stanovení Al pomocí ICP-OES a pro HPLC analýzu obsahu FLUFA. Maximální teoretický obsah rozpuštěného hliníku byl vypočten na 135 mg. Skutečný obsah rozpuštěného hliníku byl stanoven na 106,3 mg, který představuje 78,74 % veškerého hliníku. Vzor pro výpočet obsahu Al v mg pro reakční směs je naznačen následující rovnicí:

$$\text{mg Al} = (\text{násada v miligramech} * \frac{\text{obsah Al v \%}}{100})$$

$$\text{mg Al B1} = (270 * \frac{50}{100}) = 135 \text{ mg}$$

2.2.2 Ověření možnosti dehalogenace FLUFA s využitím hliníkové fólie (alobalu)

Pro experiment 0310VNB2 bylo do 250ml kulaté baňky umístěno vejcovité míchadlo. Toto míchadlo bylo omotáno 0,55 g alobalu (20 mmol Al). Následně bylo přilito 50 ml 2mM roztoku FLUFA v 2,5mM NaOH 0310VN1 (0,3 mmol C-F vazeb) a 50 ml 1M roztoku NaOH (50 mmol NaOH). Reakční směs byla míchána při 250 ot/min od 3.10. 12:20 do 4. 10. 8:00. Celkový čas reakce byl 19 h a 40 minut. Reakční schéma experimentu:



Obrázek 20 Dehalogenace FLUFA pomocí alobalu v prostředí NaOH

Po ukončení reakce byla reakční směs přefiltrována přes skládaný filtr. Filtrát byl převeden do dvou vzorkovnic 0310VNB2, kdy byl obsah první použit pro stanovení Al pomocí ICP-OES a druhý pro HPLC analýzu obsahu FLUFA. Maximální teoretický obsah rozpuštěného hliníku byl vypočten na 550 mg. Z výsledků ICP-OES analýzy je patrné, že obsah rozpuštěného hliníku byl 494,6 mg, které odpovídají 89,93 % teorie.

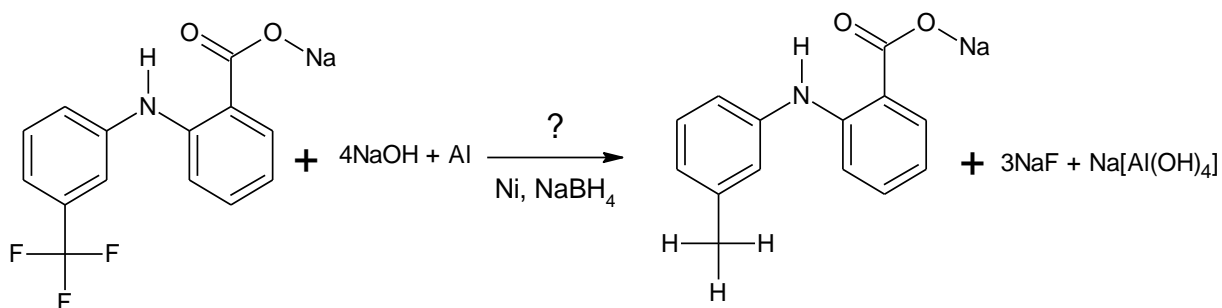
2.2.3 Ověření možnosti dehalogenace FLUFA s využitím alobalu a suspenze Raneyova niklu

Pro experiment 0310VNB3 bylo do 250ml kulaté baňky umístěno vejcovité míchadlo, které bylo omotáno 0,55 g alobalu (20 mmol Al). Do baňky bylo naváženo 0,6 g 50% suspenze Al-Ni (6 mmol Al; celkem 26 mmol Al). Následně bylo přilito 50 ml 2mM roztoku FLUFA v 2,5mM NaOH 0310VN1 (0,3 mmol C-F vazeb) a 50 ml 1M roztoku NaOH (50 mmol NaOH). Reakční směs byla míchána na 250 ot/min od 3.10. 12:20 do 4. 10. v 8:00. Celkový čas reakce byl tedy 19 h a 40 minut. Reakce probíhala dle schéma z experimentu 0310VNB1.

Po ukončení reakce byla reakční směs přefiltrována přes skládaný filtr. Filtrát byl převeden do dvou vzorkovnic 0310VNB3. Obsah první vzorkovnice byl použit pro stanovení Al pomocí ICP-OES a obsah druhé pro HPLC analýzu obsahu FLUFA. Maximální teoretický obsah rozpuštěného hliníku byl vypočten na 700 mg. Skutečně bylo rozpuštěno 563,3 mg Al, které představují 80,47 % veškerého hliníku ve směsi.

2.2.4 Ověření možnosti dehalogenace FLUFA s využitím NaBH₄ a suspenze Raneyova niklu

Pro experiment 0310VNB4 bylo do 250ml kulaté baňky umístěno vejcovité míchadlo. Do baňky bylo naváženo 0,6 g 50% suspenze Al-Ni (5 mmol Al) a 0,4 g NaBH₄ (10 mmol NaBH₄). Následně bylo přilito 50 ml 2mM roztoku FLUFA v 2,5mM NaOH 0310VN1 (0,3 mmol C-F vazeb) a 50 ml 1M roztoku NaOH (50 mmol NaOH). Reakční směs byla míchána při 250 ot/min od 3.10. 12:20 do 4. 10. v 8:00. Celkový čas reakce byl tedy 19 h a 40 minut. Reakční schéma experimentu:

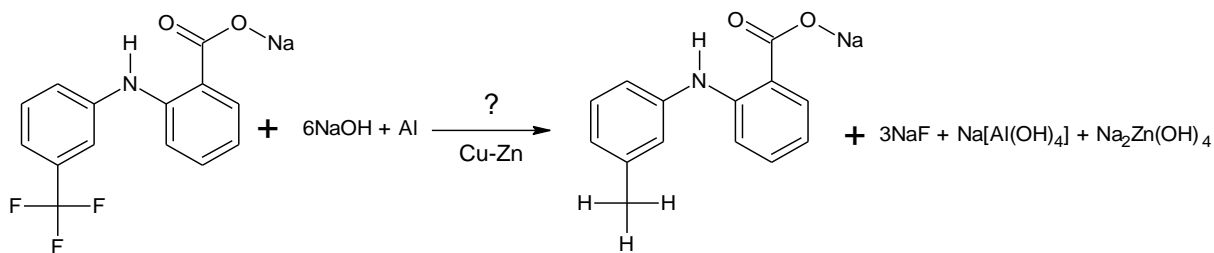


Obrázek 21 Dehalogenace FLUFA s využitím 50% suspenze Al-Ni a NaBH₄ v alkalickém prostředí

Po ukončení reakce byla reakční směs přefiltrována přes skládaný filtr. Filtrát byl převeden do dvou vzorkovnic 0310VNB4, kdy byla první polovina filtrátu použita pro stanovení Al pomocí ICP-OES a druhá pro HPLC analýzu obsahu FLUFA. Maximální teoretický obsah rozpuštěného hliníku byl vypočten na 150 mg. Z analýzy bylo patrné, že došlo k rozpuštění pouze 0,8927 mg Al, které představují 0,6 % veškerého hliníku.

2.2.5 Ověření dehalogenace FLUFA s využitím Devardovy slitiny

V experimentu 0310VNB5 bylo do 250ml kulaté baňky umístěno vejcovité míchadlo. Do baňky byl navážen 1 g Devardovy slitiny (16 mmol Al; 0,7 mmol Zn). Následně bylo přilito 50 ml 2mM roztoku FLUFA v 2,5mM NaOH 0310VN1 (0,3 mmol C-F vazeb) a 50 ml 1M roztoku NaOH (50 mmol NaOH). Reakční směs byla míchána při 250 ot/min od 3.10. 12:20 do 4. 10. v 8:00. Celkový čas reakce byl 19 h a 40 minut. Reakční schéma:



Obrázek 22 Dehalogenace FLUFA za použití Cu-Al-Zn v alkalickém prostředí

Po ukončení reakce byla reakční směs přefiltrována přes skládaný filtr. Filtrát byl převeden do dvou vzorkovnic 0310VNB5. Obsah první vzorkovnice byl podroben stanovení Zn a Al pomocí ICP-OES a obsah druhé byl použit pro HPLC analýzu obsahu FLUFA. Maximální teoretický obsah rozpuštěného hliníku byl vypočten na 450 mg (45% Al), zinku 50 mg (5% Zn). Skutečný obsah rozpuštěného hliníku byl 338,7 mg a zinku 0,1706 mg, kde tyto obsahy představují 75,27 % a 0,34 % teorie.

2.2.6 Ověření dehalogenace FLUFA s využitím Raneyovy Al-Ni slitiny

Pro experiment 1010VNB1 bylo do 250ml kulaté baňky s vejcovitým míchadélkem naváženo 0,27 g Al-Ni (5 mmol Al). Následně bylo přidáno 50 ml 2mM roztoku FLUFA v 2,5mM NaOH 0310VN1 (0,3 mmol C-F vazeb) a 25 ml 1M NaOH (25 mmol NaOH). Bylo spuštěno míchání při 400 ot/min. Pro doplnění na 100 ml bylo přidáno 25 ml demi vody. Reakce byla podpořena ohřevem Starfish nástavce na 100°C. Ohřev byl po dosažení 100 °C na nástavci udržován 30 minut. Každých 5 minut byla sledována teplota v baňce. Záznam teploty je uveden v následující tabulce:

Tabulka 1 Teplota reakční směsi 1010VNB1

Teplota	
t [min]	T [°C]
0	22
5	34
10	51
15	63
20	71
25	74
30	76
35	77
40	77

Po ukončení reakce (40 minut) byla reakční směs přefiltrována přes skládaný filtr. Filtrát byl převeden do dvou vzorkovnic 1010VNB1. Filtrát z první vzorkovnice byl použit pro stanovení Al pomocí ICP-OES a filtrát z druhé byl využit při HPLC analýze obsahu FLUFA. Maximální teoretický obsah rozpuštěného hliníku byl vypočten na 135 mg. Zjištěna byla hodnota 127,3 mg rozpuštěného Al, které představují 94,3 % teorie.

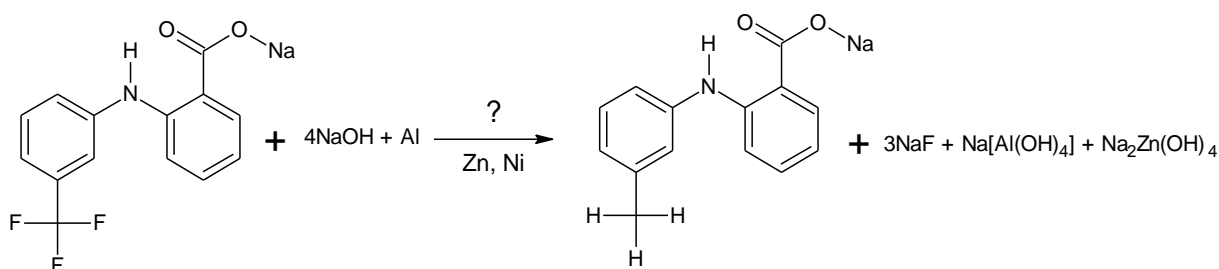
2.2.7 Ověření dehalogenace FLUFA s využitím hliníkové fólie (alobalu)

Pro experiment 1010VNB2 bylo do 250ml kulaté baňky umístěno vejcovité míchadlo. Do baňky byl dále přidán 1 g alobalu (37 mmol Al). K reakční směsi bylo naváženo 0,61 g 50% suspenze Raneyova niklu (5 mmol Al, celkem 42 mmol Al). Následně bylo přilito 50 ml 2mM roztoku FLUFA v 2,5mM NaOH 0310VN1 (0,3 mmol C-F vazeb) a 50 ml 1M roztoku NaOH (50 mmol NaOH). Reakční směs byla míchána při 400 ot/min a při stejném teplotním profilu, jako v případě reakční směsi 1010VNB1. Celkový čas reakce byl 40 minut.

Po ukončení reakce byla reakční směs přefiltrována přes skládaný filtr. Filtrát byl převeden do dvou vzorkovnic 1010VNB2, kdy byl obsah první použit pro stanovení Al pomocí ICP-OES a obsah druhé pro HPLC analýzu obsahu FLUFA. Maximální teoretický obsah rozpuštěného hliníku byl vypočten na 1152,5 mg. Z analýzy byl ve filtrátech zjištěn obsah rozpuštěného hliníku 1015 mg, které odpovídají 88,07 % teorie.

2.2.8 Ověření dehalogenace FLUFA s využitím práškového zinku a suspenze Raneyova niklu

Pro experiment 1010VNB3 bylo do 250ml kulaté baňky umístěno vejcovité míchadlo. Následně bylo přidáno 0,66 g zinku (10 mmol Zn). Do baňky bylo naváženo 0,59 g 50% suspenze Al-Ni (5 mmol Al). Dále bylo přilito 50 ml 2mM roztoku FLUFA v 2,5mM NaOH 0310VN1 (0,3 mmol C-F vazeb) a 50 ml 1M roztoku NaOH (50 mmol NaOH). Reakční směs byla míchána na 400 ot/min po celkový čas reakce 40 minut při tepelném režimu experimentu 1010VNB1. Reakční schéma:



Obrázek 23 Degradace FLUFA s využitím kombinace 50% suspenze Al-Ni a práškového zinku v prostředí NaOH

Po ukončení reakce byla reakční směs přefiltrována přes skládaný filtr. Filtrát byl převeden do dvou vzorkovnic 1010VNB3. První díl filtrátu byl využit při stanovení Al pomocí ICP-OES. Druhý díl filtrátu byl podroben HPLC analýze obsahu FLUFA. Maximální teoretický obsah rozpuštěného hliníku byl vypočten na 147,5 mg, zinku 660 mg. ICP-OES analýza zjistila obsah hliníku 1,145 mg (0,78 % teorie) a 0,4639 mg zinku (0,07 % teorie).

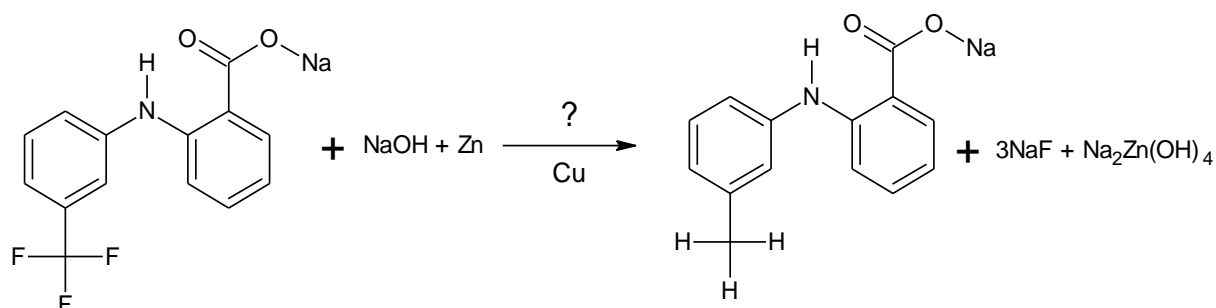
2.2.9 Ověření dehalogenace FLUFA s využitím Devardovy slitiny

V experimentu 1010VNB4 bylo do 250ml kulaté baňky umístěno vejcovité míchadlo. Do baňky bylo naváženo 1,01 g Devardovy slitiny (17 mmol Al, 0,7 mmol Zn). Následně bylo přilito 50 ml 2mM roztoku FLUFA v 2,5mM NaOH 0310VN1 (0,3 mmol C-F vazeb) a 50 ml 1M roztoku NaOH (50 mmol NaOH). Reakční směs byla míchána při frekvenci 400 ot/min po dobu 40 minut a při teplotním režimu experimentu 1010VNB1.

Po ukončení reakce byla reakční směs přefiltrována přes skládaný filtr. Filtrát byl převeden do dvou 50 ml vzorkovnic 1010VNB4. V získaných filtrátech byl analyzován Al s využitím ICP-OES metody a obsah zbývající FLUFA pomocí HPLC analýzy. Maximální teoretický obsah rozpuštěného hliníku byl vypočten na 454,5 mg, zinku 50,5 mg. Skutečný obsah hliníku byl 914,6 mg a zinku 22,51 mg, což představuje 201,23 % a 44,57 % teorie. Obsah stanoveného hliníku převyšující teoretickou mez byl pravděpodobně způsoben chybou během analýzy.

2.2.10 Ověření možnosti dehalogenace FLUFA s využitím Cu-Zn slitiny

Experiment 1010VNB5 byl zahájen umístěním vejcovitého míchadla do 250ml kulaté baňky. Do baňky byl navážen 1 g Cu-Zn slitiny (4 mmol Zn). Následně bylo přilito 50 ml 2mM roztoku FLUFA v 2,5mM NaOH 0310VN1 (0,3 mmol C-F vazeb) a 50 ml 1M roztoku NaOH (50 mmol NaOH). Reakční směs byla míchána při frekvenci 400 ot/min 40 minut a při teplotním režimu experimentu 1010VNB1. Reakční schéma:



Obrázek 24 Degradace FLUFA s využitím Cu-Zn slitiny v alkalickém prostředí

Po ukončení reakce byla reakční směs přefiltrována přes skládaný filtr. Filtrát byl převeden do dvou vzorkovnic 1010VNB5. Obsah první vzorkovnice byl použit pro stanovení Zn pomocí ICP-OES a obsah druhé pro HPLC analýzu obsahu FLUFA, avšak vzhledem k výsledkům z HPLC bylo rozhodnuto o vynechání ICP-OES analýzy.

2.2.11 Dehalogenace FLUFA s využitím Raneyovy Al-Ni slitiny

Pro experiment 1710VNB1 bylo do 250ml kulaté baňky s vejcovitým míchadélkem naváženo 0,4 g Al-Ni (7 mmol Al). Následně bylo přidáno 50 ml 2mM roztoku FLUFA v 2,5mM NaOH 0310VN1 (0,3 mmol C-F vazeb) a 40 ml 1M NaOH (40 mmol NaOH). Bylo spuštěno míchání při 250 ot/min – důvodem je použití železa v ostatních baňkách, které omezuje správnou funkci vejcovitého míchadélka. Pro doplnění na 100 ml bylo přidáno 10 ml demi vody. Reakce byla podpořena ohřevem Starfish nástavce na 100°C. Ohřev byl po dosažení 100 °C na nastavci udržován po dobu 30 minut. Každých 5 minut byla sledována teplota v baňce. Záznam teploty je uveden v následující tabulce:

Tabulka 2 Temperace směsi 1710VNB1

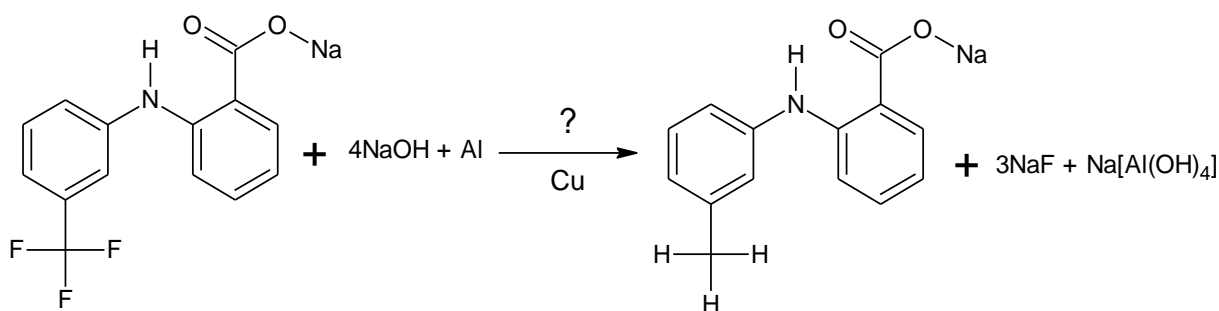
Temperace	
t [min]	T [°C]
0	18
5	28
10	49
15	66
20	75
25	80
30	83
35	83
40	84

Celkový čas reakce byl 2 hodiny a 40 minut, přičemž po dobu dvou hodin byla směs míchána volně bez ohřevu. Stejný teplotní profil a doba míchání je použita u zbylých experimentů 1710VNB.

Po ukončení reakce byla reakční směs přefiltrována přes skládaný filtr. Filtrát byl převeden do dvou čistých vzorkovnic 1710VNB1, kdy obsah jedné byl použit pro stanovení Al pomocí ICP-OES a obsah druhé pro HPLC analýzu obsahu FLUFA. Maximální teoretický obsah rozpuštěného hliníku byl vypočten na 200 mg. Ve skutečnosti došlo k rozpuštění 170 mg Al v reakční směsi, kdy toto množství představuje 85 % teoretické hodnoty.

2.2.12 Ověření možnosti dehalogenace FLUFA s využitím duralových pilin

Experiment 1710VNB2 probíhal v 250ml kulaté baňce, do které bylo umístěno vejcovité míchadlo. Do baňky bylo dále přidáno 0,94 g pilin duralu (33 mmol Al). Následně bylo přilito 50 ml 2mM roztoku FLUFA v 2,5mM NaOH 0310VN1 (0,3 mmol C-F vazeb) a 50 ml 1M roztoku NaOH (50 mmol NaOH). FLUFA je degradována dle reakčního schéma:

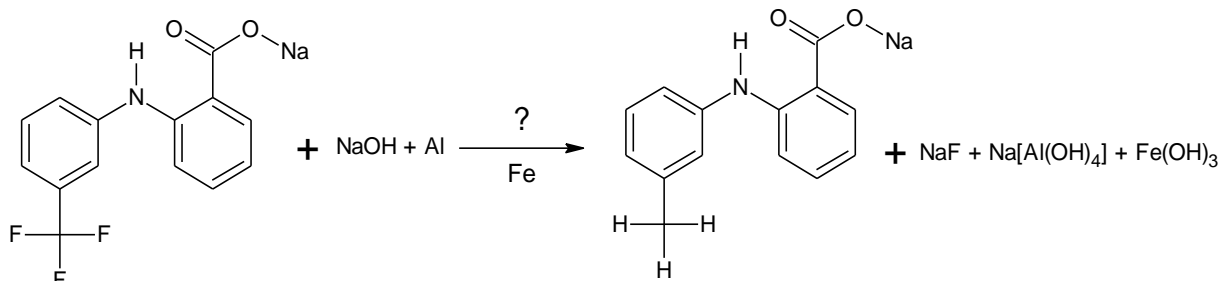


Obrázek 25 Degradace FLUFA za využití duralu v alkalickém prostředí

Po ukončení reakce byla reakční směs přefiltrována přes skládaný filtr. Filtrát byl převeden do dvou vzorkovnic 1710VNB2. Obsah jedné ze vzorkovnic byl použit pro stanovení Al pomocí ICP-OES a obsah druhé byl využit pro HPLC analýzu obsahu FLUFA. Maximální teoretický obsah rozpuštěného hliníku byl vypočten na 893 mg. ICP analýza stanovila obsah rozpuštěného hliníku 853,5 mg, které představují 95,57 % veškerého hliníku.

2.2.13 Ověření možnosti dehalogenace FLUFA s využitím práškové Al-Fe slitiny

Pro experiment 1710VNB3 bylo do 250ml kulaté baňky umístěno vejcovité míchadlo. Následovalo přidání 2,01 g Fe₃Al (10 mmol Al). Následně bylo přilito 50 ml 2mM roztoku FLUFA v 2,5mM NaOH 0310VN1 (0,3 mmol C-F vazeb) a 50 ml 1M roztoku NaOH (50 mmol NaOH). Reakční schéma:

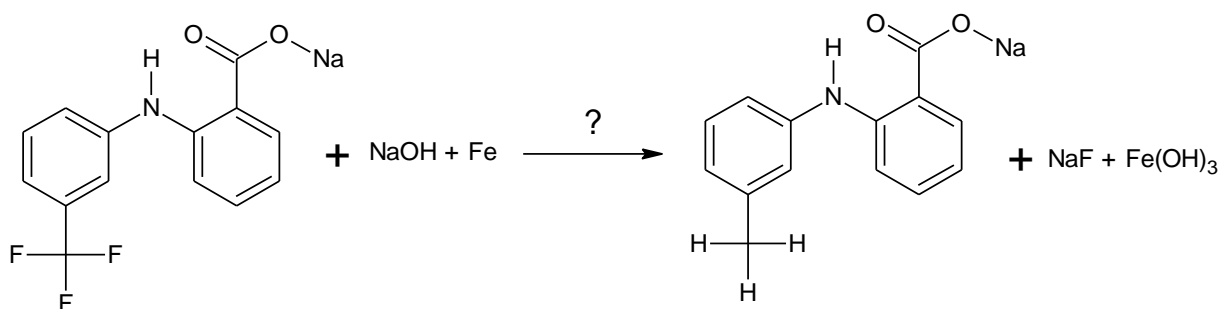


Obrázek 26 Dehalogenace FLUFA pomocí práškové Al-Fe slitiny v alkalickém prostředí

Po ukončení reakce byla reakční směs přefiltrována přes skládaný filtr. Filtrát byl převeden do dvou vzorkovnic 1710VNB3. Obsah vzorkovnic byl použit pro stanovení Al a Fe pomocí ICP-OES a pro HPLC analýzu obsahu FLUFA. Maximální teoretický obsah rozpuštěného hliníku byl vypočten na 278,76 mg. Ve skutečnosti došlo k rozpuštění 1,1 mg hliníku, který představuje 0,4 % teoretické hodnoty.

2.2.14 Ověření možnosti dehalogenace FLUFA s využitím suspenze nanoželeza

Pro experiment 1710VNB4 bylo do 250ml kulaté baňky umístěno vejcovité míchadlo. Do baňky bylo naváženo 24,13 g 82,85% suspenze nanoželeza. Následně bylo přilito 50 ml 2mM roztoku FLUFA v 2,5mM NaOH 0310VN1 (0,3 mmol C-F vazeb) a 35 ml demi vody. Reakční schéma:

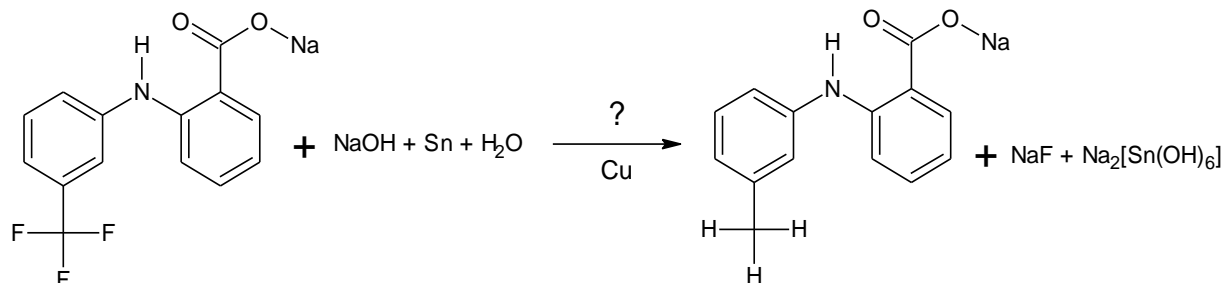


Obrázek 27 Degradace FLUFA s využitím suspenze nanoželeza

V průběhu reakce bylo možné pozorovat vznik pěnové krusty. Po ukončení reakce byla reakční směs přefiltrována přes skládaný filtr. Filtrát byl převeden do 50 ml vzorkovnice 1710VNB4 pro HPLC analýzu. Vzhledem k výsledkům z HPLC bylo ustoupeno od ICP-OES analýzy tohoto vzorku.

2.2.15 Ověření možnosti dehalogenace FLUFA s využitím Cu-Sn slitiny

Pro experiment 1710VNB5 bylo do 250ml kulaté baňky umístěno vejcovité míchadlo. Do baňky byl navážen 1 g Cu-Sn slitiny. Následně bylo přilito 50 ml 2mM roztoku FLUFA v 2,5mM NaOH 0310VN1 (0,3 mmol C-F vazeb) a 50 ml 1M roztoku NaOH (50 mmol NaOH). Reakce probíhala dle rovnice:



Obrázek 28 Degradace FLUFA s využitím Cu-Sn v alkalickém prostředí

Po ukončení reakce byla reakční směs přefiltrována přes skládaný filtr a filtrát byl převeden do vzorkovnice 1710VNB5 pro HPLC analýzu.

2.2.16 Výsledky

Tabulka 3 Násady a obsahy hliníku z experimentu 0310VN

Vzorek	Násada	t_{reakce} [hod]	Obsah Al _{teor} [mg]	Obsah Al [mg]	Obsah Zn _{teor} [mg]	Obsah Zn [mg]
0310VN1	2 mM FLUFA + 2,625 mM NaOH	-	-	-	-	-
0310VNB1	0,27 g Al-Ni + 50 ml 0310VN1 + 25 ml 1M NaOH + 25 ml demi vody	19,66	135	106,3	-	-
0310VNB2	0,55 g alobalu + 50 ml 0310VN1 + 50 ml 1M NaOH	19,66	550	494,6	-	-
0310VNB3	0,55 g alobal + 0,6 g 50% Raneyova niklu+ 50 ml 0310VN1 + 50 ml 1M NaOH	19,66	700	563,3	-	-
0310VNB4	0,4 g NaBH ₄ + 0,6 g 50% Raneyova niklu+ 50 ml 0310VN1 + 50 ml 1M NaOH	19,66	150	0,8927	-	-
0310VNB5	1 g Al-Cu-Zn + 50 ml 0310VN1 + 50 ml 1M NaOH	19,66	450	338,7	50	0,1706

Tabulka 4 Výsledky stanovení FLUFA a rozkladných produktů pomocí HPLC experimentu 0310VN

Vzorek	FLUFA [Area %]	A#5011 [Area %]	A#5438 [Area %]	A#6313[Area %]
0310VN1	100	-	-	-
0310VN2	-	-	-	-
0310VNB1	34,68	0,82	64,5	-
0310VNB2	100	-	-	-
0310VNB3	100	-	-	-
0310VNB4	99,93	-	0,07	-
0310VNB5	99,66	-	0,15	0,20

Tabulka 5 Násady a obsahy hliníku z experimentu 1010VN

Vzorek	Násada	t _{reakce} [min]	Obsah Al _{teor} [mg]	Obsah Al [mg]	Obsah Zn _{teor} [mg]	Obsah Zn [mg]
1010VNB1	0,27 g Al-Ni + 50 ml 0310VN1 + 25 ml 1M NaOH + 25 ml demi vody	40	135	127,3	-	-
1010VNB2	1 g alobalu + 0,6 g 50 % Raneyova niklu+ 50 ml 0310VN1 + 50 ml 1M NaOH	40	1152,5	1015	-	-
1010VNB3	0,66 g Zn + 0,59 g 50% Raneyova niklu+ 50 ml 0310VN1 + 50 ml 1M NaOH	40	147,5	1,145	660	0,4639
1010VNB4	1 g Al-Cu-Zn + 50 ml 0310VN1 + 50 ml 1M NaOH	40	454,5	914,6	50,5	22,51
1010VNB5	1 g Cu-Zn + 50 ml 0310VN1 + 50 ml 1M NaOH	40	-	-	-	-

Tabulka 6 Výsledky stanovení FLUFA a rozkladných produktů pomocí HPLC v plošných procentech

Vzorek	FLUFA [Area %]	A#5011 [Area %]	A#5438 [Area %]	A#4871[Area %]	A#5177 [Area %]
1010VNB1	5,27	2,36	92,37	-	-
1010VNB2	100	-	-	-	-
1010VNB3	98,28	-	1,72	0,12	1,6
1010VNB4	100	-	-	-	-
1010VNB5	100	-	-	-	-

Tabulka 7 Násady a obsahy hliníku z experimentu 1710VN

Vzorek	Násada	t_{reakce} [min]	$t_{84^{\circ}C}$ [min]	Obsah Al _{teor} [mg]	Obsah Al [mg]
1710VNB1	0,4 g Al-Ni + 50 ml 0310VN1 + 40 ml 1M NaOH + 10 ml demi vody	160	40	200	170
1710VNB2	0,94 g duralu + 50 ml 0310VN1 + 50 ml 1M NaOH	160	40	893	853,5
1710VNB3	2,02 g Fe ₃ Al + 50 ml 0310VN1 + 50 ml 1M NaOH	160	40	278,76	1,102
1710VNB4	24,14 g Fe + 50 ml 0310VN1 + 35 ml demi H ₂ O	160	40	-	-
1710VNB5	1 g Cu-Sn + 50 ml 0310VN1 + 50 ml 1M NaOH	160	40	-	-

Tabulka 8 Výsledky stanovení FLUFA a rozkladných produktů pomocí HPLC

Vzorek	FLUFA [Area %]	A#5011 [Area %]	A#5438 [Area %]	A#4729[Area %]
1710VNB1	4,88	2,92	92,2	-
1710VNB2	100	-	-	-
1710VNB3	98,28	100	-	-
1710VNB4	99,97	-	-	0,03
1710VNB5	100	-	-	-

2.3 Analýza experimentů s využitím HPLC

Pro analýzu HPLC byla vytvořena metoda („FLUFA“). Tato metoda byla definována následujícími podmínkami:

Tabulka 9 Parametry HPLC metody FLUFA

Parametr	Specifikace
Instrument	Agilent 1260 Infinity
Kolona	Water Symmetry Shield RP 8 3,5 μ m, 100x4,6 mm
Teplota	40 °C
MF(A)	0,1 % HCOOH
MF(B)	0,1% HCOOH v MeOH
Průtok	0,75 ml/min
Injektáž	2 μ l
Detekce	290 nm (DAD)

Tabulka 10 Gradient MF(B) HPLC metody FLUFA

	Čas [min]	% MF(B)
Gradient	0	30
	2	30
	20	100
	25	100
	25,1	30

Výchozí vzorek 2mM FLUFA byl připraven k analýze přelitím do vialky. Následně byl umístěn do autosampleru přístroje. Pozice jedna a dvě byla určena k umístění vialek s demi vodou, kdy vialka 1 sloužila k oplachu a vialka 2 jako roztok blanku. Ve výsledné sekvenci byly chronologicky měřeny následující roztoky: 2x blank, 1x vzorek 0310VN1.

Z výsledných píků byla patrná nevhodnost zvolené kolony. Byla použita kolona Hypersil Gold C8 100 x 3 mm o porozitě 3 μ m. Dalšími postupnými úpravami metody byly nalezeny optimální podmínky pro separaci FLUFA a rozkladných produktů. Tyto podmínky jsou uvedeny v následujících tabulkách:

Tabulka 11 Parametry HPLC metody FLUFA_měření 9

Parametr	Specifikace
Instrument	Agilent 1260 Infinity
Kolona	Hypersil Gold C8 100x3 mm, 3 μm
Teplota	40 °C
MF(A)	0,1 % HCOOH
MF(B)	0,1% HCOOH v MeOH
Průtok	0,8 ml/min
Injektáž	2 μl
Detekce	290 nm (DAD)

Tabulka 12 Gradient MF(B) HPLC metody FLUFA_měření 9

Gradient	Čas [min]	% MF(B)
	0	40
	6	100
	8	100
	8,1	40
	11	40

Retenční čas FLUFA byl za těchto podmínek 5,723 min, tento čas byl využit pro identifikaci píku FLUFA v dalších měřeních. Pro tento retenční čas je nastaveno povolené rozmezí retenčního času 2 %. Pro stanovení výsledného poměru degradované a nedegradované FLUFA byla využita plošná procenta (Area %). FLUFA Area % představují plošná procenta výchozí látky FLUFA, ostatní nalezené látky jsou uvedeny ve výsledných tabulkách pod označením „A#“:

Všechny vzorky byly analyzovány s využitím metody „FLUFA_měření 9“. Pro analýzu vzorků bylo do skleněných vialek pipetováno 400 μl roztoku vzorku a 400 μl roztoku 50% methanolu. V každé sérii měřených vzorků bylo prováděno ověření píku FLUFA. Ověření píku probíhalo pipetováním 400 μl vzorku, 350 μl 50% methanolu a 50 μl zásobního roztoku FLUFA do skleněné vialky.

2.4 Kinetika degradace 3110VN

2.4.1 Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce

Experiment byl zahájen navážením 3,28 g práškového Al-Ni katalyzátoru (60,7 mmol Al) a jeho následným převedením do 1 l kulaté baňky s vodní lázní temperovanou na 20 °C a tyčinkovitým elektromagnetickým míchadélkem 7x40 mm. Následně bylo odměrným válcem přidáno 400 ml 2mM roztoku FLUFA 3110VN1 (2,4 mmol C-F vazeb) v 2,9mM NaOH, 300 ml 1M roztoku NaOH (300 mmol NaOH) a 100 ml demi vody.

Na míchadlu bylo spuštěno míchání na 500 ot/min. Tímto okamžikem započala reakce a měření času (t=0). Odběrové časy byly naplánovány na 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 min, kdy byl prováděn odběr cca 20 ml reakční směsi, který byl přímo filtrován

přes skládaný filtr do 50ml vzorkovnic označených 3110VNT1 – 14. Avšak reálné časy odběru vzorků byly mírně odlišné, konkrétně 6, 12, 17, 32, 47, 67, 95, 135, 165, 195, 225, 256 a 1044 minut. Poslední dva časové body byly z grafického vyjádření vynechány. Grafické znázornění kinetiky je uvedeno v následujícím experimentu, který probíhal za obdobných podmínek.

Obsah vzorkovnic byl po ukončení experimentu analyzován technikou HPLC pro stanovení zbytkového obsahu FLUFA a technikou ICP-OES pro stanovení obsahu rozpuštěného hliníku. Maximální teoretický obsah rozpuštěného hliníku ve směsi v čase T13 byl vypočten na 1640 mg. Skutečně zjištěný obsah hliníku byl stanoven na 1061,2 mg, které představují 64,7 % teoretické hodnoty.

2.4.2 Izolace vzniklých karboxylových kyselin a jejich LC-MS analýza

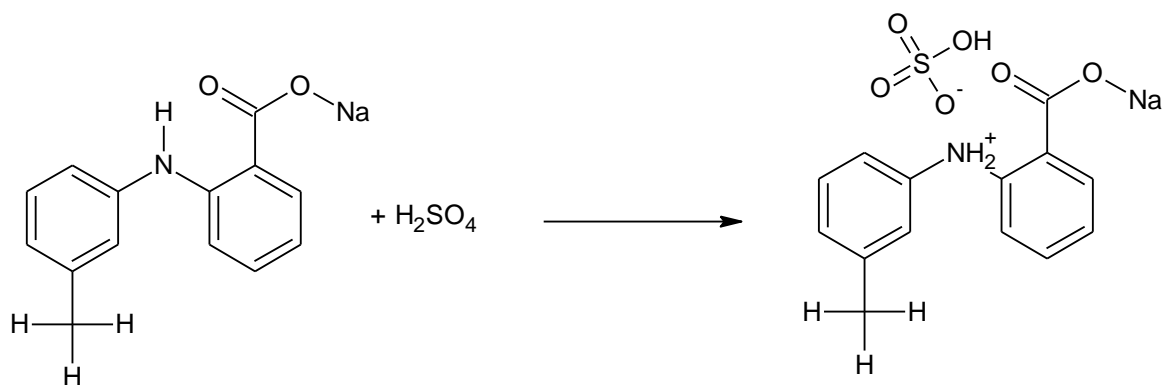
Pro tento experiment zbylo zhruba 500 ml reakční směsi, ze které byly izolovány karboxylové kyseliny pomocí hydrodefluorace.

Nejprve byla provedena filtrace roztoku 3110VNT13 do 1500ml kádinky, kdy byl zachycený Al-Ni převeden do lahve určené pro sběr Al-Ni k recyklaci. Do druhé 1500ml kádinky bylo umístěno tyčinkové míchadélko a odměřeno 300 ml 16% H₂SO₄. Následně byla kádinka s kyselinou umístěna do ledové lázně na elektromagnetickém míchadle. Ledová lázeň byla tvořena krystalizační miskou s ledem a vodou.

Na elektromagnetickém míchadle byly nastaveny otáčky na 450 ot/min a k 300 ml 16% H₂SO₄ začal být opatrně přilíván obsah kádinky s přefiltrovanou reakční směsí. Po smísení těchto dvou roztoků vznikl nažloutlý kalný roztok. U tohoto roztoku bylo změřeno pH pH= 0,7. Pro vyloučení sraženiny bylo však nutné upravit pH na hodnotu blízkou pH ≤ 5 pro zamezení vylučování Al(OH)₃. Pro úpravu pH byl použit roztok 1M NaOH. Roztok louhu byl dávkován pomocí 5 ml pipety a 50 ml odměrného válce. Celkem bylo k roztoku přidáno 685 ml 1M NaOH a pH bylo upraveno na pH= 4,5.

Směs s upraveným pH byla filtrována od sraženiny na skleněné fritě S4, kde byla předsušena prosáváním vzduchu. Filtrát byl uschován v lahvi 3110VNT13F pro LC-MS analýzu. Následně byla fritka vysušena v sušárně při 105 °C. Po vysušení byla sušina převedena do lékovky 3110VN3.

LC-MS analýza sušiny 3110VN3 prokázala přítomnost plně defluorované FLUFA tedy 2-[(3-metylfenyl)amino]benzoové kyseliny, zkráceně 2-3-MFABA. LC-MS analýze byl podroben i filtrát 3110VNT13F. Tato analýza identifikovala minoritní složku A#5011 jako fenamic acid, tedy jako 2-(fenylamino)benzoovou kyselinu.



Obrázek 29 Separace sodných solí karboxylových kyselin za vzniku jejich sodného hydrogensíranu

Vzorek 3110VN3 2-3-MFABA byl podroben analýze kapalinovou chromatografií pro kontrolu identity při podmínkách metody „FLUFA_měření 9“. Nejprve bylo naváženo 10,51 mg vzorku do 10ml odměrné baňky pro přípravu roztoku o koncentraci zhruba 1000 ppm. Odměrná baňka byla následně doplněna pomocí roztoku 50% methanolu na 10 ml, vznikl roztok o koncentraci 1051 ppm. Takto připravený roztok byl však až příliš kalný. Proto byl z roztoku odpipetován 1 ml do 10ml odměrné baňky pro zředění roztoku na 100 ppm. Roztok byl doplněn na 10 ml pomocí 100% methanolu. Vznikl roztok o koncentraci 105 ppm, kde byla 2-3-MFABA zcela rozpuštěna. Tento roztok byl následně nadávkován do vialky a zanalyzován. Retenční čas této látky odpovídal nečistotě A#5438, která bude nyní označována a uložena v metodě pod názvem 2-3-MFABA.

2.4.3 Výsledky

Tabulka 13 Násady a obsah hliníku experimentu 3110VN

Vzorek	Násada	t_{reakce} [min]	Al_{teor} [mg]	Al [mg]
3110VN1	2mM FLUFA + 2,9mM NaOH	0	-	-
3110VN3	2-3-MFABA	1044	-	-
3110VNT1	3,28 g Al-Ni + 400 ml 3110VN1 + 300 ml 1M NaOH + 100 ml demi vody	5	1640	174,32
3110VNT13F	3110VNT13 + 658 ml 1M NaOH + 300 ml 16% H ₂ SO ₄ - 2-3-MFABA	1044	1640	1061,2

Tabulka 14 Kinetika experimentu 3110VN, plošná procenta FLUFA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni

Vzorek	Doba degradace [min]	FLUFA [Area %]	Obsah Al [mg]	Rozp. Al [%]
3110VNT1	6	99,55	174,32	10,63
3110VNT2	12	98,71	260,99	15,91
3110VNT3	17	97,93	313,88	19,14
3110VNT4	32	94,73	460,13	28,06
3110VNT5	47	91,4	545,26	33,25
3110VNT6	67	87,91	602,91	36,76
3110VNT7	95	81,23	678,78	41,39
3110VNT8	125	76,02	720,06	43,91
3110VNT9	155	71,69	698,88	42,61
3110VNT10	185	67,35	704,94	42,98
3110VNT11	215	63,63	712,80	43,46
3110VNT12	246	60,18	713,40	43,50
3110VNT13	1044	0,87	1061,20	64,71

2.5 Kinetika degradace 0711VN

2.5.1 Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce

Pro experiment bylo naváženo 3,28 g práškového Raneyova Al-Ni katalyzátoru (60,7 mmol Al). Tato navážka byla převedena do litrové kulaté baňky opatřené teploměrem, špuntem, vzdušným chladičem a tyčinkovým míchadélkem 7x40 mm. Tato baňka byla uchycena do vodní lázně temperované na 20°C. Na míchadle byly nastaveny otáčky na hodnotu 500 ot/min. Do této kulaté baňky bylo následně přidáno 400 ml 2mM roztoku FLUFA 3110VN1 (2,4 mmol C-F vazeb) v 2,9mM NaOH (3110VN1), 300 ml 1M roztoku NaOH (300 mmol NaOH) a 100 ml demi vody, čímž byl roztok doplněn na 800 ml.

S přidavkem poslední komponenty započalo měření času reakce. Pro časy 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 360, 440, 1280 min byl plánován odběr cca 20 ml reakční směsi, který byl přímo filtrován přes skládaný filtr do 50ml vzorkovnic označených 0711VNT1 – 11. Reálné časy odběru byly 7, 14, 20, 37, 53, 70, 99, 133, 384, 464, 1319 minut. Poslední dva časové údaje byly z grafického vyjádření vynechány.

Odebrané vzorky byly nejprve podrobeny analýze obsahu FLUFA kapalinovou chromatografií a následně ICP-OES analýze pro stanovení obsahu rozpuštěného hliníku. Maximální teoretický obsah rozpuštěného hliníku v čase T11 byl vypočten na 1640 mg. Z ICP-OES analýzy je patrné rozpuštění 915 mg Al, které představují 71 % teorie.

2.5.2 Izolace vzniklých karboxylových kyselin

Pro tento experiment bylo použito zhruba 500 ml reakční směsi, ze které byly izolovány karboxylové kyseliny pomocí hydrodefluorace.

Jako první byla provedena filtrace roztoku 0711VNT11 do 1500 ml kádinky. Do druhé 1500 ml kádinky v ledové lázni bylo umístěno tyčinkové míchadélko a odměřeno 300 ml 16% H₂SO₄.

Na elektromagnetickém míchadle byly nastaveny otáčky na 450 ot/min a k 300 ml 16% H₂SO₄ začal být opatrně přilíván obsah kádinky s přefiltrovanou reakční směsí. Po smísení těchto dvou roztoků vznikl nažloutlý kalný roztok. U tohoto roztoku bylo změřeno pH pH= -1,3. Pro úpravu pH byl použit roztok 1M NaOH. Roztok louhu byl dávkován pomocí 100 ml odměrného válce. Celkem bylo k roztoku přidáno 767 ml 1M NaOH a pH bylo ustáleno na pH= 4,4.

Směs s upraveným pH, která byla týden uschována ve skleněné lahvi, byla filtrována od sraženiny na skleněné fritě S4, tato fritka byla však velmi rychle ucpana a filtrace se téměř zastavila. Z tohoto důvodu bylo přistoupeno k filtraci na Büchnerově keramické nálevce s filtračním kvalitativním papírem KA 2. Filtrační koláč byl vysušen v sušárně při 105 °C. Po vysušení byla sušina převedena do lékovky 0711VNT11P1. Pro ověření izolovaného produktu 2-3-MFABA byla plánována zařazení HPLC analýzy preparátu 0711VNT11P1. Vzhledem k nerozpuštění preparátu 0711VNT11P1 v 50% ani v 100% methanolu nemohla být provedena reprodukovatelná HPLC analýza preparátu.

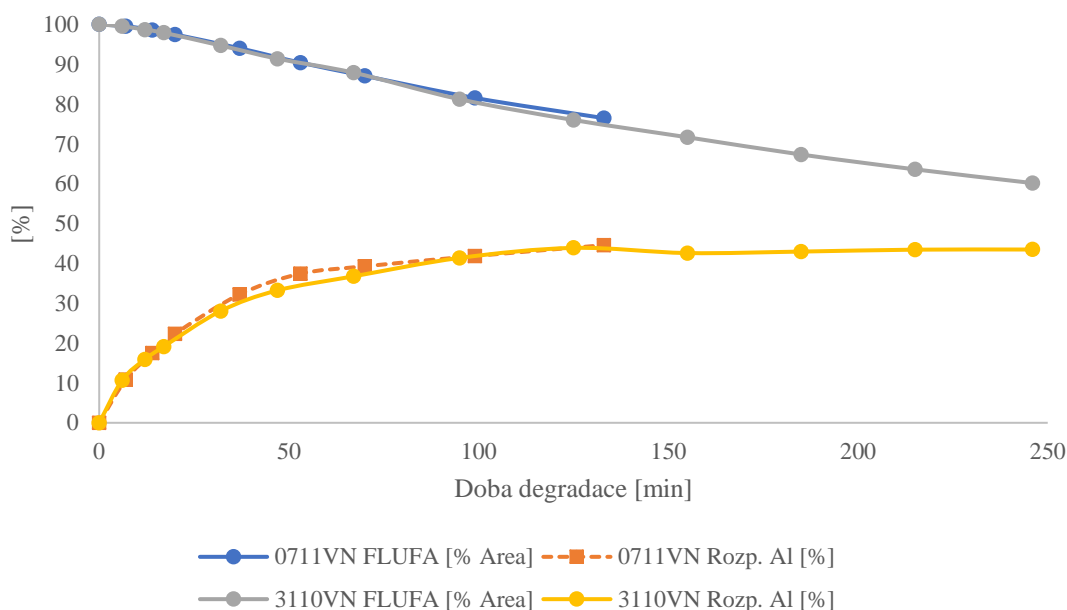
2.5.3 Výsledky

Tabulka 15 Násady a obsah hliníku experimentu 0711VN

Vzorek	Násada	t_{reakce} [min]	Obsah Al _{teor} [mg]	Obsah Al [mg]
3110VN1	2mM FLUFA + 2,9mM NaOH	0	-	-
0711VNT11P	2-3-MFABA	1319	-	-
0711VNT1	3,28 g Al-Ni + 400 ml 3110VN1 + 300 ml 1M NaOH + 100 ml demi vody	7	1640	178
0711VNT11F	0711VNT11 + 767 ml 1M NaOH + 300 ml 16% H ₂ SO ₄ - 2-3-MFABA	1044	1640	1165,2

Tabulka 16 Kinetika experimentu 0711VN, plošná procenta FLUFA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni

Vzorek	Doba degradace [min]	Teplota [°C]	FLUFA [Area %]	Obsah Al [mg]	Rozp. Al [%]
0711VNT1	7	20	99,56	178,00	10,85
0711VNT2	14	20	98,63	286,88	17,49
0711VNT3	20	20	97,49	366,40	22,34
0711VNT4	37	21	94,03	528,36	32,22
0711VNT5	53	21	90,42	613,66	37,42
0711VNT6	70	21	87,09	644,28	39,29
0711VNT7	99	21	81,56	686,80	41,88
0711VNT8	133	21	76,49	731,28	44,59
0711VNT9	384	21	45,58	914,56	55,77
0711VNT10	464	21	37,4	945,50	57,65
0711VNT11	1319	21	2,27	1165,20	71,05



Graf 1 Grafické vyjádření kinetiky 3110VN a 0711VN při použití 4,1 g Al-Ni a 15 g NaOH na 1 litr 1mM roztoku FLUFA, míchadélko 7x40 mm, 500 ot/min, 20 °C

2.6 Kinetika degradace 2111VN

2.6.1 Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce

Pro experiment bylo naváženo 4,54 g práškového Raneyova Al-Ni katalyzátoru (obsahuje 84,1 mmol Al). Tato navážka byla převedena do litrové kulaté baňky opatřené teploměrem, špuntem, vzdušným chladičem a vejcovitým míchadélkem. Na tento kinetický experiment bylo použito vejcovité míchadlo 15x33 mm. Baňka byla uchycena do vodní lázně temperované na 20°C. Na míchadle byly nastaveny otáčky na hodnotu 500 ot/min. Do této kulaté baňky bylo následně přidáno 400 ml 2mM roztoku FLUFA (2,4 mmol C-F vazeb) v 2,9mM NaOH 3110VN1, 294 ml 1M roztoku NaOH (294 mmol NaOH) a 106 ml demi vody, čímž byl roztok doplněn na 800 ml.

S přidavkem poslední komponenty započalo měření času reakce. Pro časy 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 360, 420 a 1400 min byl plánován odběr cca 20 ml reakční směsi, který byl přímo filtrován přes skládaný filtr do 25ml vzorkovnic označených 2111VNT1 – 15. Reálné časy odběru byly 5, 10, 16, 22, 33, 44, 55, 66, 97, 128, 159, 251, 290, 465 a 1395 minut. Poslední časový údaj byl z grafického vyjádření vynechán.

Odebrané vzorky byly podrobeny analýze obsahu FLUFA kapalinovou chromatografií pro stanovení zbytkového obsahu FLUFA a ICP-OES analýze pro stanovení obsahu rozpuštěného hliníku. Maximální teoretický obsah rozpuštěného hliníku ve vzorku z času T15 byl vypočten na 2270 mg Al. ICP-OES analýza poskytla výsledek 1614,6 mg, který odpovídá 71,13 % teoreticky vypočtenému množství.

2.6.2 Izolace vzniklých karboxylových kyselin

Pro tento experiment zbylo 490 ml reakční směsi, ze které byly izolovány karboxylové kyseliny pomocí hydrodefluorace.

Jako první byla provedena filtrace roztoku 2111VNT11 do 1500 ml kádinky, kdy byl zachycený Al-Ni převeden do lahve určené pro sběr Al-Ni k recyklaci. Bylo přefiltrováno veškeré množství reakční směsi, tedy 490 ml. Do druhé 1500 ml kádinky, která byla umístěna do ledové lázně, bylo umístěno tyčinkové míchadélko a odměřeno 300 ml 16% H₂SO₄.

Na elektromagnetickém míchadle byly nastaveny otáčky na 450 ot/min a k 300 ml 16% H₂SO₄ začal být opatrně přilíván obsah kádinky s přefiltrovanou reakční směsí. Po smísení těchto dvou roztoků vznikl nažloutlý kalný roztok. U tohoto roztoku bylo změřeno pH = -3,50. Pro vyloučení sraženiny bylo však nutné upravit pH na hodnotu blízkou pH ≤ 5 pro zamezení vylučování Al(OH)₃. Pro úpravu pH byl použit roztok 1M NaOH. Roztok louhu byl dávkován pomocí 100 ml odměrného válce. Celkem bylo k roztoku přidáno 774 ml 1M NaOH. PH toho roztoku se však blížilo pěti. Pro snížení pH na hodnotu pH = 4,6 byly přidány 2 ml 16% H₂SO₄ a 5,6 ml 1M NaOH.

Směs s upraveným pH byla filtrována od sraženiny na keramické Büchnerově nálevce s filtračním kvalitativním papírem KA 2. Filtrační koláč byl vysušen v sušárně při 105 °C. Po vysušení bylo 10,51 g sušiny převedeno do lékovky 2111VNT15P pro HPLC analýzu.

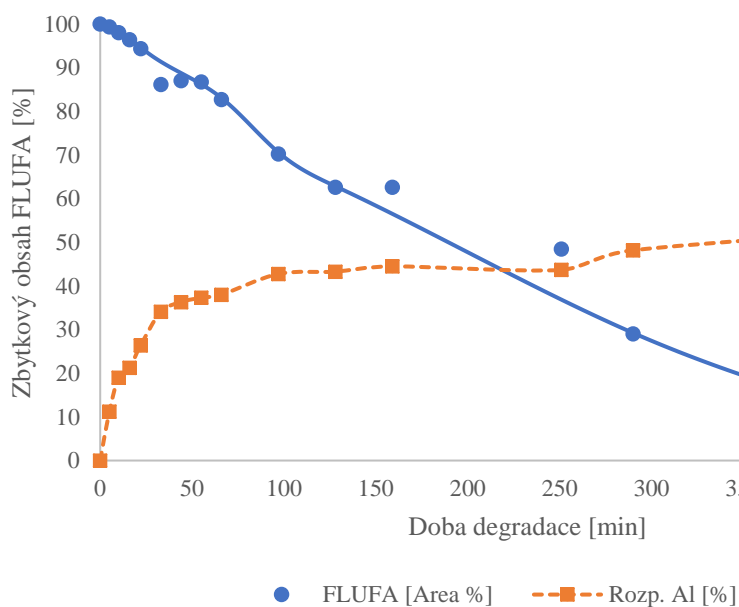
2.6.3 Výsledky

Tabulka 17 Násady a obsah hliníku experimentu kinetika degradace FLUFA 3

Vzorek	Násada	t _{reakce} [min]	Al _{teor} [mg]	Obsah Al [mg]
3110VN1	2mM FLUFA + 2,9mM NaOH	0	-	-
2111VNT1	4,54 g Al-Ni + 400 ml 3110VN1 + 294 ml 1M NaOH + 106 ml demi vody	5	2270	254,8
2111VNT15F	0711VNT15 + 779,6 ml 1M NaOH + 302 ml 16% H ₂ SO ₄ - 2-3-MFABA	1395	2270	1614,6
2111VNT15P	10,51 g 2-3-MFABA	1395	-	-

Tabulka 18 Kinetika experimentu 2111VN, plošná procenta FLUFA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni

Vzorek	Doba degradace [min]	Teplota [°C]	FLUFA [Area %]	Obsah Al [mg]	Rozp. Al [%]
2111VNT1	5	23	99,31	254,8	11,22
2111VNT2	10	23,5	98,03	430,794	18,98
2111VNT3	16	23,5	96,35	482,068	21,24
2111VNT4	22	23,5	94,3	598,438	26,36
2111VNT5	33	23,5	86,12	773,28	34,07
2111VNT6	44	23,5	86,98	823,9	36,30
2111VNT7	55	23,5	86,7	846,6	37,30
2111VNT8	66	23,5	82,7	861,96	37,97
2111VNT9	97	23,5	70,22	970,24	42,74
2111VNT10	128	23,5	62,62	982,08	43,26
2111VNT11	159	23,5	62,62	1009,2	44,46
2111VNT12	251	23,5	48,43	991,22	43,67
2111VNT13	290	23,5	29,04	1093,12	48,16
2111VNT14	465	23,5	6,09	1222,56	53,86
2111VNT15	1395	23,5	0	1614,6	71,13



Graf 2 Grafické vyjádření kinetiky 2111VN při použití 5,68 g Al-Ni a 15 g NaOH na 1 litr 1mM roztoku FLUFA, míchadélko 15x33 mm, 500 ot/min, 20 °C

2.7 Kinetika degradace 2811VN

2.7.1 Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce

Pro experiment bylo naváženo 5,19 g práškového Raneyova Al-Ni katalyzátoru (96 mmol Al). Tato navážka byla převedena do litrové kulaté baňky opatřené teploměrem, špuntem, vzdušným chladičem a vejcovitým míchadélkem Na tento experiment bylo použito vejcovité míchadlo 15x33 mm. Baňka byla uchycena do vodní lázně temperované na 20°C. Na míchadle byly nastaveny otáčky na hodnotu 500 ot/min. Do této vytemperované kulaté baňky bylo následně přidáno 400 ml 2mM roztoku FLUFA (2,4 mmol C-F vazeb) v 2,5mM NaOH 2611VN1. Takto připravená reakční směs byla míchána 5 minut, po kterých bylo odebráno 20 ml do vzorkovnice 2811VNT0. Ihned po odběru tohoto vzorku bylo ke směsi přidáno 400 ml 1M roztoku NaOH (400 mmol NaOH).

S přidavkem hydroxidu bylo započato s měřením času reakce. Pro časy 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180, 240, 480, 1440 a 1920 min byl plánován odběr 20 ml reakční směsi, který byl přímo filtrován přes skládaný filtr do 25ml vzorkovnic označených 2811VNT0 – 15. Reálné časy odběru byly 6, 12, 18, 24, 35, 45, 56, 67, 98, 130, 190, 252, 450, 1330 a 1870 minut. Poslední dva časové údaje byly z grafického vyjádření vynechány. Zároveň byla, po odběru vzorku z času T15, reakční směs nechána stát ještě 5,5 dní bez míchání. Po této době bylo ze směsi odebráno 20 ml do vzorkovnice 2811VNT15(2).

Vzorky byly nejprve podrobeny analýze obsahu FLUFA kapalinovou chromatografií a následně ICP-OES analýze pro stanovení obsahu rozpuštěného hliníku. Maximální teoretický obsah hliníku ve vzorkovnici 2811VNT15(2) byl vypočítán na 2595 mg. ICP-OES analýza odhalila přítomnost 1487,04 mg hliníku, kdy toto množství představuje 57,3 % teorie.

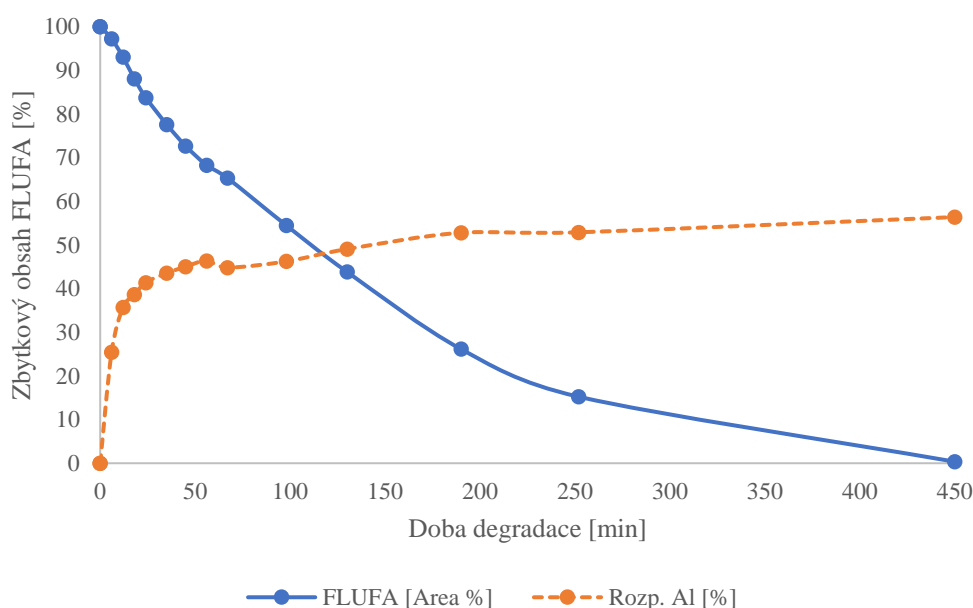
2.7.2 Výsledky

Tabulka 19 Násady a obsah hliníku experimentu 2811VN

Vzorek	Násada	t_{reakce} [min]	Obsah Al_{teor} [mg]	Obsah Al [mg]
2611VN1	2mM FLUFA + 2,5mM NaOH	0	-	-
2811VNT0	5,19 g Al-Ni + 400 ml 2611VN1	5	2595	0,00
2811VNT1	380 ml 2611VNT0 + 400 ml 1M NaOH	5	2595	659,49

Tabulka 20 Kinetika experimentu 2811VN, plošná procenta FLUFA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni

Vzorek	Doba degradace [min]	Teplota [°C]	FLUFA [Area %]	Obsah Al [mg]	Rozp. Al [%]
2811VNT0	0	22	99,99	0	0
2811VNT1	6	24,5	97,23	659,49	25,41
2811VNT2	12	24,5	93,03	926,44	35,70
2811VNT3	18	24,5	88,05	1002,7	38,64
2811VNT4	24	24,5	83,75	1073,52	41,37
2811VNT5	35	24,5	77,6	1129,8	43,54
2811VNT6	45	24	72,66	1168,24	45,02
2811VNT7	56	24	68,28	1203,18	46,37
2811VNT8	67	24	65,31	1162,88	44,81
2811VNT9	98	24	54,48	1199,7	46,23
2811VNT10	130	23,5	43,83	1272,6	49,04
2811VNT11	190	23,5	26,15	1369,96	52,79
2811VNT12	252	23,5	15,23	1372,56	52,89
2811VNT13	450	23,5	0,36	1462,86	56,37
2811VNT14	1330	23,5	0	1584,44	61,06
2811VNT15	1870	23,5	0	1552,5	59,83
2811VNT15(2)	1870	23,5	0	1487,04	57,30



Graf 3 Grafické vyjádření kinetiky 2811VN při použití 6,49 g Al-Ni a 20 g NaOH na 1 litr 1mM roztoku FLUFA, míchadélko 15x33 mm, 500 ot/min, 20 °C

2.8 Kinetika degradace 0512VN

2.8.1 Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce

Pro experiment bylo naváženo 4,54 g práškového Raneyova Al-Ni katalyzátoru (84 mmol Al). Tato navážka byla převedena do litrové kulaté baňky opatřené teploměrem,

špuntem, vzdušným chladičem a vejcovitým míchadélkem 15x33 mm. Baňka byla uchycena do vodní lázně temperované na 20°C. Na míchadle byly nastaveny otáčky na hodnotu 500 ot/min. Do této vytemperované kulaté baňky bylo následně přidáno 400 ml 2mM roztoku FLUFA (2,4 mmol C-F vazeb) v 2,5mM NaOH 2611VN1. Takto připravená reakční směs byla míchána 5 minut. Po těchto pěti minutách bylo ke směsi přidáno 380 ml 1M roztoku NaOH (380 mmol NaOH) a 20 ml demi vody.

S přidavkem hydroxidu bylo započato s měřením času reakce. Pro časy 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 120, 180, 210, 240, 270, 460, 1400, 1800, 8000 a 12000 min byl plánován odběr 20 ml reakční směsi, který byl přímo filtrován přes skládaný filtr do 25ml vzorkovnic označených 0512VNT1 – 17. Reálné časy odběru byly 11, 22, 34, 45, 56, 68, 85, 102, 134, 195, 225, 255, 456, 1401, 1791, 8140, 12356 minut. Poslední čtyři časové údaje byly z grafického vyjádření vynechány.

Obsah řádně označených vzorkovnic byl nejprve podroben analýze obsahu FLUFA kapalinovou chromatografií a následně analýze ICP-OES pro stanovení obsahu rozpuštěného hliníku. Maximální teoretický obsah hliníku ve vzorkovnici 0512VNT17F byl vypočítán na 2270 mg. ICP-OES analýza odhalila přítomnost 1487,04 mg hliníku, kdy toto množství představuje 57,3 % teorie.

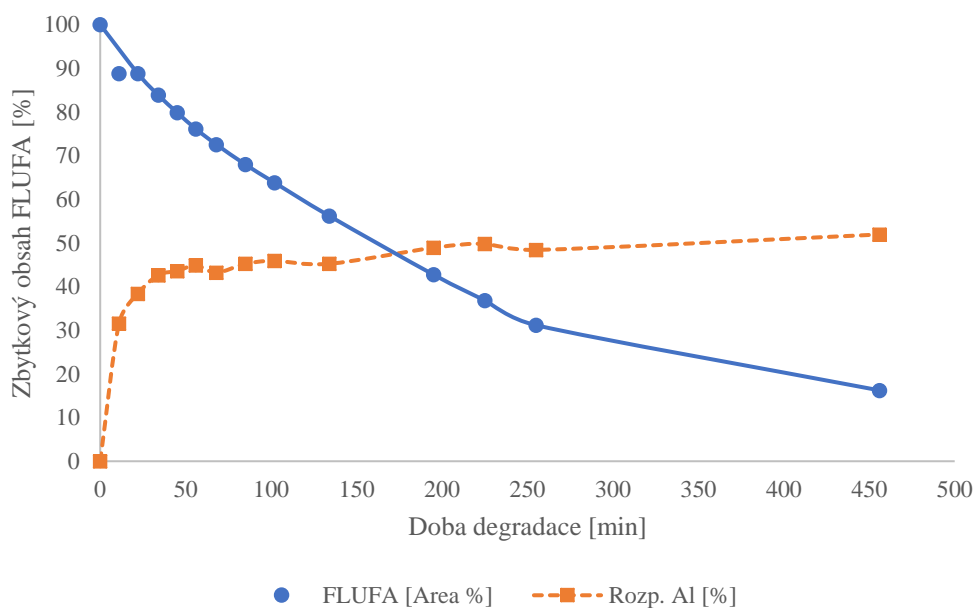
2.8.2 Výsledky

Tabulka 21 Násady a obsah hliníku experimentu 0512VN

Vzorek	Násada	t_{reakce} [min]	Obsah Al _{teor} [mg]	Obsah Al [mg]
2611VN1	2mM FLUFA + 2,5mM NaOH	0	-	-
0512VNT1	4,54 g Al-Ni + 400 ml 2611VN1 + 400 ml 1M NaOH	11	2270	714,88
0512VNT17F	440 ml 0512VNT17 – Al-Ni	12356	-	-

Tabulka 22 Kinetika experimentu 0512VN, plošná procenta FLUFA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni

Vzorek	Doba degradace [min]	Teplota [°C]	FLUFA [Area %]	Obsah Al [mg]	Rozp. Al [%]
0512VNT1	11	21	88,75	714,88	31,49
0512VNT2	22	22	88,82	870,48	38,35
0512VNT3	34	22	83,85	967,48	42,62
0512VNT4	45	22	79,87	989,38	43,59
0512VNT5	56	22	76,09	1018,08	44,85
0512VNT6	68	22	72,54	980,70	43,20
0512VNT7	85	21,5	67,95	1026,12	45,20
0512VNT8	102	21,5	63,81	1041,48	45,88
0512VNT9	134	21,5	56,19	1026,56	45,22
0512VNT10	195	22	42,74	1109,80	48,89
0512VNT11	225	22	36,84	1130,40	49,80
0512VNT12	255	22	31,16	1098,52	48,39
0512VNT13	456	22	16,23	1178,80	51,93
0512VNT14	1401	22	0	1311,12	57,76
0512VNT15	1791	22	0	1284,40	56,58
0512VNT16	8140	22	0	1327,00	58,46
0512VNT17	12356	22	0	1265,76	55,76



Graf 4 Grafické vyjádření kinetiky 0512VN při použití 5,68 g Al-Ni a 20 g NaOH na 1 litr 1mM roztoku FLUFA, míchadélko 15x33 mm, 500 ot/min, 20 °C

2.9 Kinetika degradace 1212VN

2.9.1 Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce

Pro experiment byly použity čtyři 250 ml kulaté baňky B1 – B4 s vejcovitými míchadly 2,5x10 mm. Každá baňka obsahovala různé navážky Raneyova Al-Ni katalyzátoru a 1M NaOH. Všechny baňky byly umístěny na společný Starfish nástavec s termočlánkem pro regulaci teploty. Termočlánek byl nastaven na 20°C. Baňky byly doplněny ještě pátou baňkou s vodou pro měření teploty. Otáčky míchadla byly nastaveny na 400 ot/min.

Do baňky B1 bylo naváženo 0,82 g práškového Raneyova Al-Ni katalyzátoru (6 mmol Al). Následně bylo přidáno 100 ml 2mM roztoku FLUFA (0,6 mmol C-F vazeb) v 2,5mM NaOH 2611VN1. Dále bylo do reakční směsi přidáno 75 ml 1M NaOH (75 mmol NaOH) a 25 ml demi vody. V časech 29, 59, 89, 119 a 1899 minut bylo odebráno 20 ml vzorku do vzorkovnic 1212VNB1T1 – T5. Stejně jako u ostatních baněk byl v grafickém vyjádření vynechán vzorek z času T5.

Do baňky B2 bylo naváženo 1,14 g práškového Raneyova Al-Ni katalyzátoru (21 mmol Al). Následně bylo přidáno 100 ml 2mM roztoku FLUFA (0,6 mmol C-F vazeb) v 2,5mM NaOH 2611VN1. Dále bylo do reakční směsi přidáno 75 ml 1M NaOH (75 mmol NaOH) a 25 ml demi vody. V časech 30, 60, 90, 120 a 1892 minut bylo odebráno 20 ml vzorku do vzorkovnic 1212VNB2T1 – T5.

Pro baňku B3 bylo naváženo 1,14 g práškového Raneyova Al-Ni katalyzátoru (21 mmol Al). Následně bylo přidáno 100 ml 2mM roztoku FLUFA (0,6 mmol C-F vazeb) v 2,5mM NaOH 2611VN1. Dále bylo do reakční směsi přidáno 95 ml 1M NaOH (95 mmol NaOH) a 5 ml demi vody. V časech 30, 60, 90, 120 a 1886 minut bylo odebráno 20 ml vzorku do vzorkovnic 1212VNB3T1 – T5.

Na experiment v baňce B4 bylo naváženo 1,3 g práškového Raneyova Al-Ni katalyzátoru (obsahuje 24 mmol Al). Následně bylo přidáno 100 ml 2mM roztoku FLUFA (0,6 mmol C-F vazeb) v 2,5mM NaOH 2611VN1. Dále bylo do reakční směsi přidáno 100 ml 1M NaOH (100 mmol NaOH). V časech 30, 60, 90, 120 a 1881 minut bylo odebráno 20 ml vzorku do vzorkovnic 1212VNB4T1 – T5.

Odebrané byly podrobeny analýze obsahu FLUFA kapalinovou chromatografií a ICP-OES analýze pro stanovení obsahu rozpuštěného hliníku. Maximální teoretický obsah hliníku pro B1 v T5 byl vypočten na 425 mg. Skutečný obsah hliníku byl 244,8 mg, kdy takovéto množství představuje 57,6 % teorie.

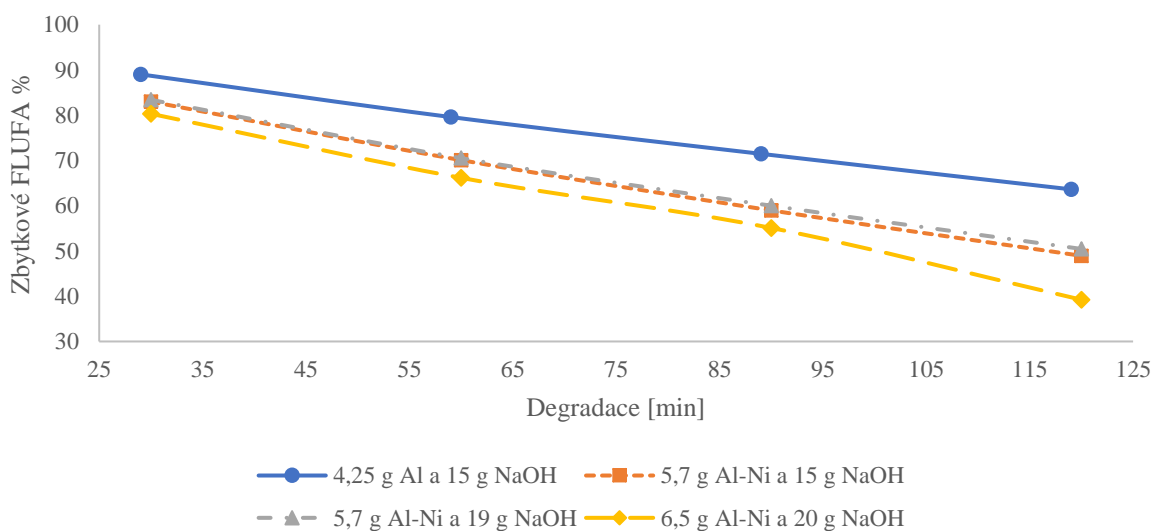
2.9.2 Výsledky

Tabulka 23 Násady experimentu 1212VN

Baňka	B1	B2	B3	B4
Al-Ni [g]	0,85	1,14	1,14	1,3
FLUFA [ml] (2611VN1)	100	100	100	100
NaOH [ml] (1M)	75	75	95	100
H ₂ O [ml]	25	25	5	0

Tabulka 24 Kinetiky experimentu 1212VN, plošná procenta FLUFA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni

Vzorek	Doba degradace [min]	Teplota [°C]	FLUFA [Area %]	Obsah Al [mg]	Rozp. Al [%]
1212VNB1T1	29	22,5	89,02	182,12	42,85
1212VNB1T2	59	23,5	79,59	183,78	43,24
1212VNB1T3	89	24	71,46	184,48	43,41
1212VNB1T4	119	24,5	63,61	174,3	41,01
1212VNB1T5	1899	25	0,38	244,8	57,60
1212VNB2T1	30	23	82,99	255,8	44,88
1212VNB2T2	60	23,5	70,07	265,86	46,64
1212VNB2T3	90	24	58,96	253,92	44,55
1212VNB2T4	120	24,5	48,93	240,38	42,17
1212VNB2T5	1892	25	0,01	328,08	57,56
1212VNB3T1	30	23	83,4	248,2	43,54
1212VNB3T2	60	24	70,52	255,42	44,81
1212VNB3T3	90	24	60	244,48	42,89
1212VNB3T4	120	24,5	50,45	236,18	41,44
1212VNB3T5	1886	25	0,01	322,68	56,61
1212VNB4T1	30	23	80,31	272,8	41,97
1212VNB4T2	60	24	66,16	299,34	46,05
1212VNB4T3	90	24	55,08	292,96	45,07
1212VNB4T4	120	24,5	39,22	279,16	42,95
1212VNB4T5	1881	25	0	359,28	55,27



Graf 5 Grafické vyjádření kinetiky 1212VN při použití uvedených množství Al-Ni a NaOH na 1 l 1mM roztoku FLUFA, míchadélko 2,5x10 mm, 400 ot/min, 20 °C

2.10 Kinetika degradace 1912VN

2.10.1 Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce

400 ml 2mM roztoku FLUFA (2,4 mmol C-F vazeb) v 2,5 mM NaOH 1912VN1 bylo předloženo do litrové kulaté baňky. Tato baňka byla opatřena teploměrem, špuntem, vzdušným chladičem a vejcovitým míchadélkem 33x15 mm. Baňka byla uchycena ve vodní lázni temperované na 40 °C, byly nastaveny také otáčky na 500 ot/min. Baňka byla i s roztokem FLUFA temperována na 40 °C. Následně bylo naváženo 5,19 g práškového Raneyova Al-Ni (obsahuje 96 mmol Al), který byl převeden do baňky s roztokem FLUFA. Z této směsi bylo po pěti minutách odebráno 20 ml vzorku do vzorkovnice 1912VNT0. Hned vzápětí bylo do směsi přilito 400 ml 1M NaOH (400 mmol NaOH).

Pro časy 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180, 450, 1400, 1900 min byl plánován odběr 20 ml reakční směsi, který byl přímo filtrován přes skládaný filtr do 25ml vzorkovnic označených 1912VNT1 – 14. Reálné časy odběru byly 6, 11, 17, 23, 34, 45, 56, 67, 99, 130, 191, 455, 1395 a 1855 minut. Poslední tři časové údaje byly z grafického vyjádření vynechány.

U odebraných vzorků byla provedena analýza obsahu FLUFA kapalinovou chromatografií a následně i ICP-OES analýza pro stanovení obsahu rozpuštěného hliníku. Maximální teoretický obsah hliníku pro vzorkovnici 1912VNT14 byl vypočítán na 2595 mg. Z ICP-OES analýzy vzorku byl zjištěn obsah rozpuštěného hliníku 1514 mg, které představují 58,35 % teorie.

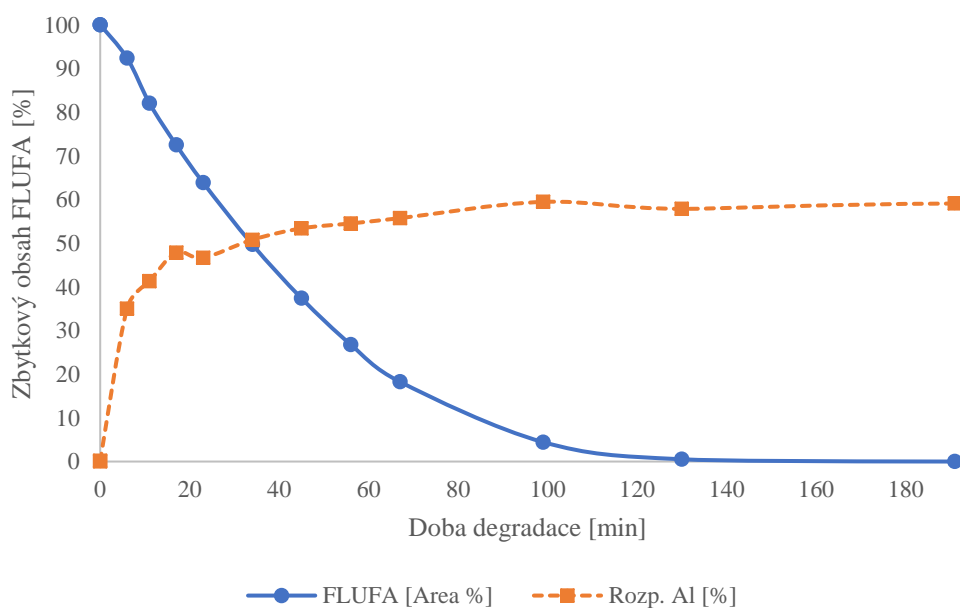
2.10.2 Výsledky

Tabulka 25 Násady a obsah hliníku experimentu kinetika degradace FLUFA 7

Vzorek	Násada	t_{reakce} [min]	Obsah Al_{teor} [mg]	Obsah Al [mg]
1912VN1	2 mM FLUFA + 2,5 mM NaOH	0	-	-
1912VNT0	5,19 g Al-Ni + 400 ml 1912VN1	5	2595	0,00
1912VNT1	380 ml 1912VNT0 + 400 ml 1M NaOH	6	2595	908,7

Tabulka 26 Kinetika experimentu 1912VN, plošná procenta FLUFA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni

Vzorek	Doba degradace [min]	Teplota [°C]	FLUFA [Area %]	Obsah Al [mg]	Rozp. Al [%]
1912VNT0	0	40,5	100	0	0
1912VNT1	6	35	92,44	908,7	35,02
1912VNT2	11	39	82,09	1071,6	41,29
1912VNT3	17	40	72,51	1241,72	47,85
1912VNT4	23	40	63,88	1211,04	46,67
1912VNT5	34	40,5	49,72	1318,1	50,79
1912VNT6	45	40,5	37,39	1385,84	53,40
1912VNT7	56	40,5	26,79	1415,04	54,53
1912VNT8	67	40,5	18,26	1446,4	55,74
1912VNT9	99	40,5	4,45	1543,18	59,47
1912VNT10	130	40,5	0,52	1501,8	57,87
1912VNT11	191	40,5	0	1533,52	59,10
1912VNT12	455	40,5	0	1540	59,34
1912VNT13	1395	40	0	1541,7	59,41
1912VNT14	1855	40	0	1514,24	58,35



Graf 6 Grafické vyjádření kinetiky degradace 1912VN při použití 6,49 g Al-Ni a 20 g NaOH na 1 litr 1mM roztoku FLUFA, míchadélko 15x33 mm, 500 ot/min, 40 °C

2.11 Kinetika degradace 2102VN

2.11.1 Dehalogenace FLUFA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce

Byla připravena 1000ml kulatá baňka s teploměrem, špuntem, vzdušným chladičem a vejcovitým míchadélkem 25x12,5 mm. Baňka byla uchycena ve vodní lázni temperované na 63 °C, také byly nastaveny otáčky na 500 ot/min. Do baňky bylo naváženo 5,18 g práškového Raneyova Al-Ni (96 mmol Al). Následně bylo do baňky odměřeno 400 ml 2mM roztoku FLUFA (2,4 mmol C-F vazeb) v 2,5 mM NaOH 1912VN1. Z této směsi bylo po pěti minutách odebráno 20 ml vzorku do vzorkovnice 2102VNT0. Hned vzápětí bylo do směsi přilito 400 ml 1M NaOH (400 mmol NaOH) přes skládaný filtr. I při zpomalení nátoky NaOH bylo možné pozorovat intenzivní pění.

Pro časy 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120 min byl plánován odběr 20 ml reakční směsi, který byl přímo filtrován přes skládaný filtr do 25ml vzorkovnic označených 2102VNT1 – 14. Reálné časy odběru byly 6, 13, 19, 25, 30, 37, 42, 48, 53, 59, 64, 70, 81, 91, 102, 112, 122 a 133 minut.

Obsah vzorkovnic byl nejprve podroben analýze obsahu FLUFA kapalinovou chromatografií a následně ICP-OES analýze pro stanovení obsahu rozpuštěného hliníku. Maximální teoretický obsah hliníku pro vzorkovnici 2102VNT18 byl vypočítán na 2590 mg. Z ICP-OES analýzy vzorku byl zjištěn obsah rozpuštěného hliníku 1275 mg, které představují 49 % teorie.

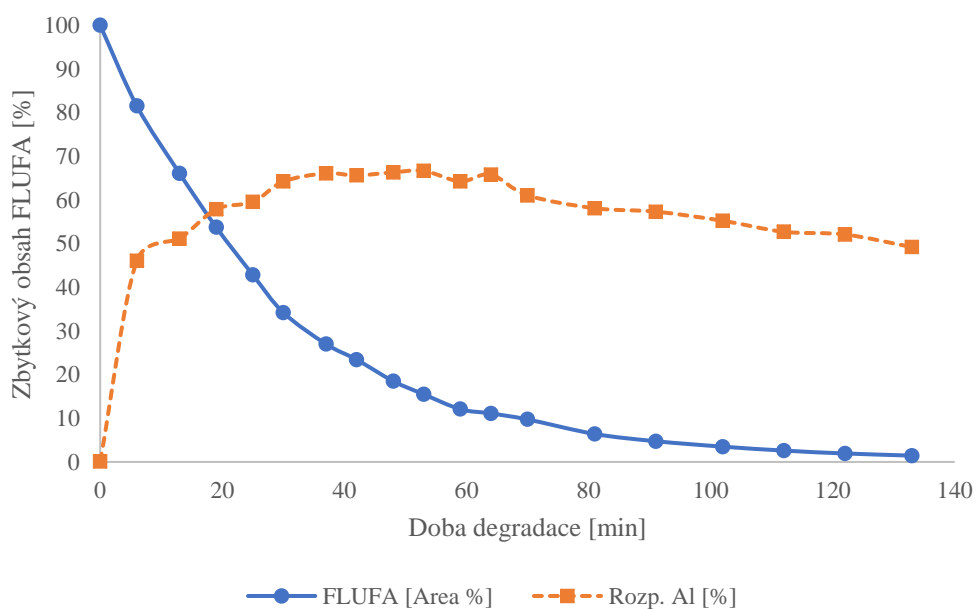
2.11.2 Výsledky

Tabulka 27 Násady a obsah hliníku experimentu 2102VN

Vzorek	Násada	t_{reakce} [min]	Obsah Al_{teor} [mg]	Obsah Al [mg]
1912VN1	2 mM FLUFA + 2,5 mM NaOH	0	-	-
2102VNT0	5,18 g Al-Ni + 400 ml 1912VN1	5	2590	2,00
2102VNT1	380 ml 1912VNT0 + 400 ml 1M NaOH	6	2590	1193,40

Tabulka 28 Kinetika 2102VN, plošná procenta FLUFA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni

Vzorek	Doba degradace [min]	Teplota [°C]	FLUFA [Area %]	Obsah Al [mg]	Rozp. Al [%]
2102VNT0	0	48	100	2,00	0,08
2102VNT1	6	53	81,56	1193,40	46,08
2102VNT2	13	56	66,1	1324,68	51,15
2102VNT3	19	59,5	53,76	1499,24	57,89
2102VNT4	25	62	42,86	1542,24	59,55
2102VNT5	30	62	34,22	1663,20	64,22
2102VNT6	37	63	27	1711,56	66,08
2102VNT7	42	63,5	23,43	1699,50	65,62
2102VNT8	48	63,5	18,52	1717,76	66,32
2102VNT9	53	63	15,49	1726,70	66,67
2102VNT10	59	63	12,09	1664,40	64,26
2102VNT11	64	63	11,11	1704,62	65,82
2102VNT12	70	63	9,74	1581,44	61,06
2102VNT13	81	63	6,41	1504,98	58,11
2102VNT14	91	63	4,75	1484,60	57,32
2102VNT15	102	63	3,5	1430,50	55,23
2102VNT16	112	63	2,6	1365,12	52,71
2102VNT17	122	63	1,94	1349,18	52,09
2102VNT18	133	63	1,45	1274,68	49,22



Graf 7 Grafické vyjádření kinetiky degradace FLUFA 2102VN při použití 6,48 g Al-Ni a 20 g NaOH na 1 litr 1mM roztoku FLUFA, míchadélko 25x12,5 mm, 500 ot/min, 55 °C

2.12 Experiment 0503VN

2.12.1 Dehalogenace *m*-TFMA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce

1000ml kulatá baňka byla opatřena teploměrem, špuntem, nástavcem s granulovaným aktivním uhlím a vejcovitým míchadlem 15x33 mm. Baňka byla uchycena ve vodní lázni temperované na 25°C. Do baňky bylo převedeno 4,54 g Al-Ni (84 mmol Al). Následně bylo spuštěno míchání, které bylo nastaveno na 500 ot/min. Do 1000ml baňky bylo dále odměřeno 320 ml 2,5mM roztoku *m*-TFMA 2802VN1 (2,4 mmol C-F vazeb) a 80 ml vody. Baňka byla uzavřena nástavcem s aktivním uhlím a byla nechána 6 minut míchat. Po šesti minutách bylo odebráno 20 ml reakční směsi do vzorkovnice 0503VNT0 opatřené skládaným filtrem. Ihned po odběru bylo do reakční směsi přilito 400 ml 1M roztoku NaOH (400 mmol NaOH).

Další odběry byly plánovány pro časy 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180 a 500 minut. Reálné časy odběru byly 6, 11, 21, 32, 47, 62, 92, 122, 182 a 475 minut. Každý vzorek byl přímo filtrován přes skládaný filtr do 25ml vzorkovnic označených 0503VNT1 – 10. Poslední časový údaj byl z grafického vyjádření vynechán.

Po odběru vzorku 0503VNT10 bylo míchadlo zastaveno a celá směs byla nechána stát celkem 18185 minut. Následně byla směs přefiltrována přes skládaný filtr do litrové skleněné lahve označené 0503VNT11. Směs byla následně využívána pro vývoj a testování metody analýzy plynovou chromatografií.

Získané vzorky byly podrobeny analýze ICP-OES pro stanovení obsahu rozpuštěného hliníku a analýze obsahu *m*-TFMA plynovou chromatografií. Maximální teoretický obsah hliníku pro vzorkovnici 0503VNT11 byl vypočítán na 2270 mg. Z ICP-OES analýzy vzorku byl zjištěn obsah rozpuštěného hliníku 1458 mg, které představují 64 % teorie.

2.12.2 Výsledky

Tabulka 29 Násady a obsah hliníku experimentu 0503VN

Vzorek	Násada	t_{reakce} [min]	Obsah Al _{teor} [mg]	Obsah Al [mg]
2802VN1	2,5mM <i>m</i> -TFMA	-	-	-
0503VNT0	4,54 g Al-Ni + 320 ml 2802VN1 + 80 ml H ₂ O	0	2270	0,00
0503VNT1	380 ml 0503VNT0 + 400 ml 1M NaOH	6	2270	712,76

Tabulka 30 Kinetika experimentu 0503VN, plošná procenta TFMA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni

Vzorek	Doba degradace [min]	Teplota [°C]	<i>m</i> -TFMA [Area %]	Obsah Al [mg]	Rozp. Al [%]
0503VNT0	0	29	100,00	0,00	0,00
0503VNT1	6	29,5	71,67	712,76	31,40
0503VNT2	11	30,5	39,56	853,48	37,60
0503VNT3	21	31	7,55	979,02	43,13
0503VNT4	32	31,5	0,00	1033,20	45,52
0503VNT5	47	31,5	0,00	1135,40	50,02
0503VNT6	62	31	0,00	1162,12	51,19
0503VNT7	92	31	0,00	1223,64	53,90
0503VNT8	122	31	0,00	1281,92	56,47
0503VNT9	182	31	0,00	1330,52	58,61
0503VNT10	475	31	0,00	1452,00	63,96
0503VNT11	18185	31	0,00	1457,54	64,21

Grafické vyjádření, vycházející z dat tohoto experimentu, je uvedeno v následující kapitole pojednávající o experimentu 1803VN. Důvodem jsou stejné reakční podmínky, které byly zvoleny pro získání více bodů kinetické křivky.

2.13 GC analýza *m*-TFMA

Metoda pro GC analýzu byla založena na vstupní analýze DCM extraktů vzorků výchozího roztoku 2802VN1 a částečně degradovaného roztoku *m*-TFMA 6TW. Extrakty byly připravovány dvojnásobnou extrakcí 50 ml vzorku 6TW a 20 ml vzorku 2802VN1 v 5 ml DCM. GC-MS analýza byla provedena na hmotnostním spektrometru HP MSD5973 Inert/6890GC. Pro separaci složek byla využita mírně polární kapilární kolona HP-5MS-UI (HP) – 30 m; 0,25 mm; 0,25 μ m film. Jako nosný plyn bylo použito helium. Hmotnostní spektra byla snímána v režimu elektronové ionizace (EI, 70 eV) technikou fullscan. Na chromatografickou kolonu byly dávkovány 4 μ l DCM roztoku vzorku (split 1:50).

Z výsledků GC-MS analýzy roztoku 2802VN1 byl zjištěn obsah *m*-TFMA 99,79 % s retenčním časem 6,05 minut. V roztoku 6TW byl nalezen *m*-TFMA v čase 6,17 minut a v zastoupení 0,017 %, jednalo se tedy o plně degradovaný vzorek. V roztoku 6TW byl dále nalezen 3-methylanilin, tedy plně defluorovaná forma *m*-TFMA, v zastoupení 96,20 % a retenčním časem 6,57 minut.

Zjištěné údaje byly následně využity vývoj metody na plynovém chromatografu Shimadzu GC2010 s FID detektorem. Pro každou analýzu byly do vialky pipetovány 4 ml roztoku vzorku, ke kterým byly pipetovány 4 ml DCM. Skleněná vialka o rozměrech 72,5 x 27,5 mm byla následně uzavřena plastovým uzávěrem a byla vložena na 15 minut do ultrazvuku. Po vyjmutí z ultrazvuku byla z vialky odsáta spodní vrstva pomocí Pasteurovi pipety. Extrakt byl v posledním kroku převeden do skleněné vialky, zazátkován a umístěn do autosampleru přístroje.

Kolona metody byla zvolena podobná koloně z GC-MS, konkrétně mírně polární J&W DB-5 GC Column; 30 m; 0.25 mm; 0.25 μm . Teplotní gradient kolony začíná minutovou sekvencí při teplotě 50 °C. Následná sekvence spočívá ve zvyšování teploty intenzitou 15 °C/min až na hodnotu 290 °C. V poslední sekvenci je tato teplota udržována 10 minut. Celková doba analýzy je 27 minut. Teplota nástřiku je 270 °C, interface 280°C. Split je nastaven na hodnotu 1:50, injektáž 4 μl . Teplota FID je nastavena na 300 °C, vzorkovací frekvence 40/ms, průtok vodíku 40 ml/min, tok vzduchu 400 ml / min a tok doplňkového plynu je nastaven na 30 ml helia/min. Jako nosný plyn je využíváno helium.

Vyhodnocení změřených chromatografií bylo prováděno v softwaru Shimadzu LabSolutions. Píky byly vyhodnocovány automaticky dle zadaných parametrů. Minimální výška píku, který byl procesní metodou integrován, byla nastavena 500 countů. Důvodem byl nepatrný vliv menších píků na výsledný poměr ploch a možnost rušení ve formě odečítání píků šumu. Dále byla šířka píku nastavena na 3 sekundy, sklon píku na 1000 uV / min, drift na 0 uV / min, T. DBL na 1000 min. Pro odstranění nutnosti manuálního integrování signálů z rozpouštědla (DCM) byl upraven časový program integrace, kdy integrace byla započata v sedmé minutě a ukončena v čase 9,5 min.

Souhrn charakteristik metody *m*-TFMA pro plynovou chromatografii je uveden v následující tabulce:

Tabulka 31 Souhrn charakteristik metody *m*-TFMA pro FID GC

Vzorek a jeho příprava	Teplotní program	FID
Rozpouštědlo: DCM	50 °C / 1 min	Teplota: 300 °C
Množství rozp.: 4 ml	15 °C.min ⁻¹ / 290 °C	Vzorkování: 40 ms
Množství vzorku: 4 ml	290 °C / 10 min	Tok vodíku: 40 ml / min
Extrakce: ultrazvuk	Injektor	Tok vzduchu: 400 ml / min
Doba extrakce: 15 minut	Teplota: 270 °C	Doplňkový plyn: He
Kolona	Forma nástřiku: split	Tok doplň. plynu: 30 ml / min
Kolona: DB-5	Split: 1:50	Integrace
Délka kolony: 30 m	Nosný plyn: He	Počátek: 7 min
Světlost kolony: 0,25 mm	Tok plynu kolonou: 0,95 ml / min	Konec: 9,5 min
Tloušťka filmu: 0,25 μm	Proplachovací tok: 3 ml / min	Min. Area: 500 counts

2.14 Experiment 1803VN

2.14.1 Dehalogenace *m*-TFMA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce

1000ml kulatá baňka byla opatřena teploměrem, špuntem, nástavcem s granulovaným aktivním uhlím a vejcovitým míchadlem 15x33 mm. Baňka byla uchycena ve vodní lázni temperované na 25°C. Do baňky bylo převedeno 4,54 g Al-Ni (84 mmol Al). Následně bylo spuštěno míchání, které bylo nastaveno přesně na 500 ot/min. Do reakční kulaté baňky bylo dále odměřeno 80 ml vody a 320 ml 2,5mM roztoku *m*-TFMA 2802VN1 (2,4 mmol C-F vazeb). Baňka byla uzavřena nástavcem s aktivním uhlím a byla nechána 6 minut míchat. Po šesti minutách bylo odebráno 20 ml reakční směsi do vzorkovnice 1803VNT0. Ihned po odběru bylo do reakční směsi přilito 400 ml 1M roztoku NaOH (400 mmol NaOH) a začal být počítán čas reakce.

Odběry byly plánovány pro časy 3, 8, 15, 25, 40, 50, 80, 100 a 240 minut, dále pak cca za 24 a 48 hodin, které budou z grafu vynechány. Reálné časy odběru byly 3, 10, 18, 28, 44, 54, 84, 105, 246, 1646 a 3121 a 7206 minut. Každý vzorek byl filtrován přes skládaný filtr do 25ml vzorkovnic 1803VNT1 – 11. Zbytek reakční směsi byl přefiltrován do litrové lahve 1803VNT12. Tato směs byla použita pro vývoj metody plynové chromatografie. Poslední tři časové údaje byly z grafického znázornění vynechány.

Obsah vzorkovnic byl podroben analýze metodou ICP-OES a analýze obsahu *m*-TFMA plynovou chromatografií. Maximální teoretický obsah hliníku pro vzorkovnici 1803VNT12 byl vypočítán na 2270 mg. Z ICP-OES analýzy vzorku byl zjištěn obsah rozpuštěného hliníku 1592 mg, které představují 70,14 % teorie.

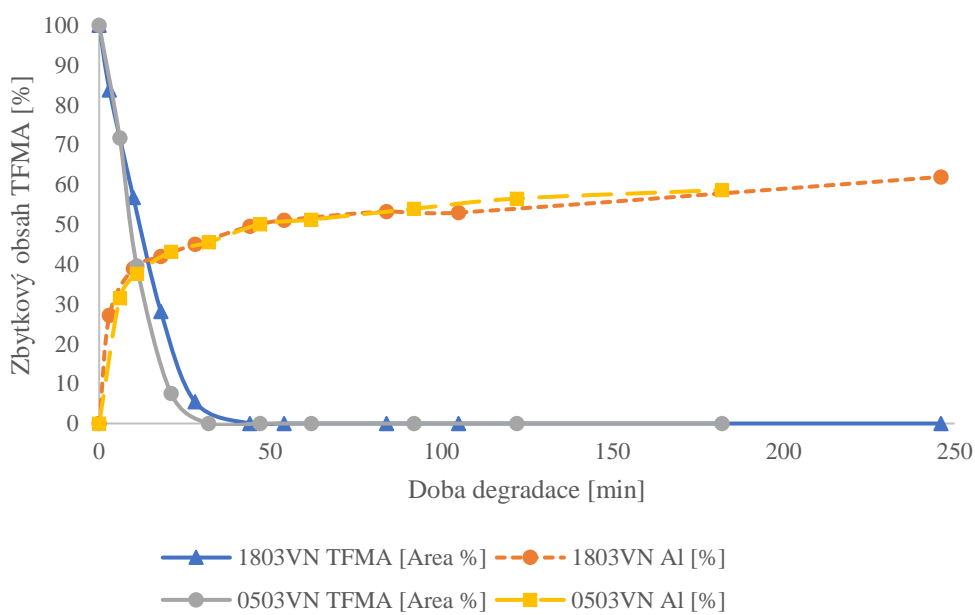
2.14.2 Výsledky

Tabulka 32 Násady a obsah hliníku experimentu 1803VN

Vzorek	Násada	t_{reakce} [min]	Obsah Al_{teor} [mg]	Obsah Al [mg]
2802VN1	2,5mM <i>m</i> -TFMA	-	-	-
1803VNT0	4,54 g Al-Ni + 320 ml 2802VN1 + 80 ml H ₂ O	0	2270	0,00
1803VNT1	380 ml 1803VNT0 + 400 ml 1M NaOH	3	2270	616,2

Tabulka 33 Kinetika experimentu 1803VN, plošná procenta TFMA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni

Vzorek	Doba degradace [min]	Teplota [°C]	m-TFMA [Area %]	Obsah Al [mg]	Rozp. Al [%]
1803VNT0	0	23,5	100,00	0,00	0,00
1803VNT1	3	27	83,79	616,20	27,15
1803VNT2	10	27	56,74	883,12	38,90
1803VNT3	18	26,5	28,12	951,64	41,92
1803VNT4	28	26	5,45	1021,68	45,01
1803VNT5	44	26	0,00	1123,50	49,49
1803VNT6	54	26	0,00	1158,04	51,01
1803VNT7	84	25,5	0,00	1208,46	53,24
1803VNT8	105	25,5	0,00	1201,92	52,95
1803VNT9	246	24,5	0,00	1405,54	61,92
1803VNT10	1646	25	0,00	1572,00	69,25
1803VNT11	3121	25	0,00	1603,12	70,62
1803VNT12	7206	24	0,00	1592,08	70,14



Graf 8 Grafické vyjádření kinetiky degradace TFMA 0503VN a 1803VN při použití 5,68 g Al-N a 20 g NaOH na 1 litr 1mM TFMA, míchadélko 15x33 mm, 500 ot/min, 25 °C

2.15 Experiment 0104VN

Změnou v tomto, a dalších experimentech, experimentu bylo použítí 2500ml kádinky místo krystalizační misky pro vodní lázeň. Dále byla využita upravená 1000ml kulatá baňka se třemi hrdly, kde byla postranní hrdla rovnoběžná s hrdlem středovým.

2.15.1 Dehalogenace *m*-TFMA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce

1000ml kulatá baňka byla opatřena teploměrem, špuntem, prodlužovacím nástavcem středového hrdla, nástavcem s granulovaným aktivním uhlím a vejcovitým míchadlem 15x33 mm. Baňka byla uchycena ve vodní lázni temperované na 25°C. Vodní lázeň byla nyní tvořena 2500ml kádinkou. Do baňky bylo převedeno 4,54 g Al-Ni (84 mmol Al). Následně bylo spuštěno míchání, které bylo nastaveno přesně na 500 ot/min. Do kulaté baňky bylo dále odměřeno 186 ml vody a 320 ml 2,5mM roztoku *m*-TFMA 2802VN1 (2,4 mmol C-F vazeb). Baňka byla uzavřena nástavcem s aktivním uhlím a byla 6 minut míchána. Po šesti minutách bylo odebráno 20 ml reakční směsi do vzorkovnice 0104VNT0. Ihned po tomto odběru bylo do reakční směsi přilito 294 ml 1M roztoku NaOH (294 mmol NaOH) a začal být počítán čas reakce.

Odběry byly plánovány pro časy 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 a 120 minut, dále pak cca za 24 a 48 hodin, které budou z grafu vynechány. Reálné časy odběru byly 6, 12, 22, 42, 62, 82, 102, 122, 1049 a 2494 minut. Každý vzorek byl přímo filtrován přes skládaný filtr do 25ml vzorkovnic označených 0104VNT1 – 10. Zbytek reakční směsi byl 7204 minut po zahájení reakce přefiltrován do 1000 ml lahve 0104VNT11 pro případné další experimentování. Poslední tři časové údaje byly z grafického znázornění vynechány.

Odebrané vzorky byly podrobeny analýze ICP-OES pro stanovení obsahu rozpuštěného hliníku a analýze obsahu *m*-TFMA plynovou chromatografií. Maximální teoretický obsah hliníku pro vzorkovnici 0104VNT11 byl vypočítán na 2270 mg. Z ICP-OES analýzy vzorku byl zjištěn obsah rozpuštěného hliníku 1567 mg, které představují 69 % teorie.

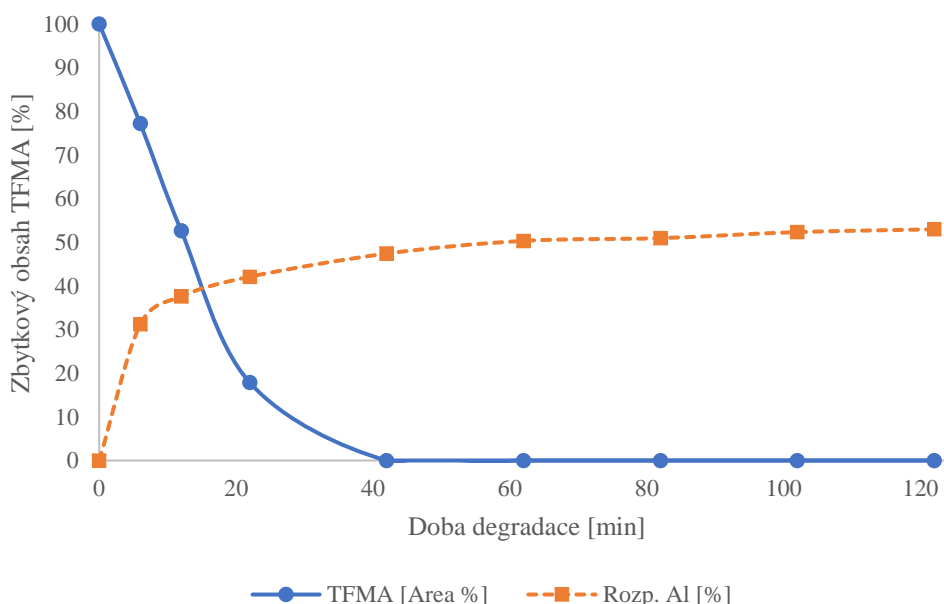
2.15.2 Výsledky

Tabulka 34 Násady a obsah hliníku experimentu 0104VN

Vzorek	Násada	t_{reakce} [min]	Obsah Al_{teor} [mg]	Obsah Al [mg]
2802VN1	2,5mM <i>m</i> -TFMA	-	-	-
0104VNT0	4,54 g Al-Ni + 320 ml 2802VN1 + 186 ml H ₂ O	0	2270	0,00
0104VNT1	380 ml 0503VNT0 + 294 ml 1M NaOH	6	2270	707,69

Tabulka 35 Kinetika experimentu 0104VN, plošná procenta TFMA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni

Vzorek	Doba degradace [min]	Teplota [°C]	<i>m</i> -TFMA [Area %]	Obsah Al [mg]	Rozp. Al [%]
0104VNT0	0	24,5	100,00	0,00	0,00
0104VNT1	6	26	77,19	707,69	31,18
0104VNT2	12	26,5	52,59	853,48	37,60
0104VNT3	22	26,5	17,85	955,34	42,09
0104VNT4	42	26	0,00	1075,68	47,39
0104VNT5	62	26	0,00	1141,70	50,30
0104VNT6	82	26	0,00	1156,00	50,93
0104VNT7	102	25,5	0,00	1187,34	52,31
0104VNT8	122	25,5	0,00	1201,92	52,95
0104VNT9	1049	24,5	0,00	1514,66	66,73
0104VNT10	2494	24,5	0,00	1572,00	69,25
0104VNT11	7204	25	0,00	1567,16	69,04



Graf 9 Grafické vyjádření kinetiky degradace TFMA 0104VN při použití 5,68 g Al-Ni a 15 g NaOH na 1 litr 1mM TFMA, míchadélko 15x33 mm, 500 ot/min, 25 °C

2.16 Experiment 0804VN

2.16.1 Dehalogenace *m*-TFMA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce

1000ml kulatá baňka byla opatřena teploměrem, špuntem, prodlužovacím nástavcem středového hrdla, nástavcem s granulovaným aktivním uhlím a vejcovitým míchadlem 15x33 mm. Baňka byla uchycena ve vodní lázni temperované na 25°C. Do baňky byly převedeny 3,3 g Al-Ni (obsahuje 60 mmol Al). Následně bylo spuštěno míchání, které bylo nastaveno přesně na 500 ot/min. Do kulaté baňky bylo dále odměřeno 180 ml vody a 320 ml 2,5mM roztoku *m*-TFMA 2802VN1 (2,4 mmol C-F vazeb). Baňka byla uzavřena nástavcem s aktivním uhlím a byla 6 minut míchána. Po šesti minutách bylo odebráno 20 ml reakční

směsi do vzorkovnice 0804VNT0. Následně bylo do reakční směsi přilito 300 ml 1M roztoku NaOH (300 mmol NaOH) a začal být počítán čas reakce.

Odběry byly plánovány pro časy 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 360, 480 minut, dále pak cca za 24, které budou z grafu vynechány. Reálné časy odběru byly 15, 31, 62, 103, 126, 187, 247, 367, 491 a 1554 minut. Každý vzorek byl přímo filtrován přes skládaný filtr do 25ml vzorkovnic označených 0804VNT1 – 10. Zbytek reakční směsi byl 8759 minut po zahájení reakce přefiltrován do 1000 ml lahve 0804VNT11 pro případné další experimentování. Posledních pět časových údajů bylo vynecháno z grafického znázornění.

Obsah vzorkovnic byl podroben ICP-OES analýze pro stanovení obsahu rozpuštěného hliníku a analýze obsahu *m*-TFMA plynovou chromatografií. Maximální teoretický obsah hliníku pro vzorkovnici 0804VNT11 byl vypočítán na 1650 mg. Z ICP-OES analýzy vzorku byl zjištěn obsah rozpuštěného hliníku 1122 mg, které představují 68 % teorie.

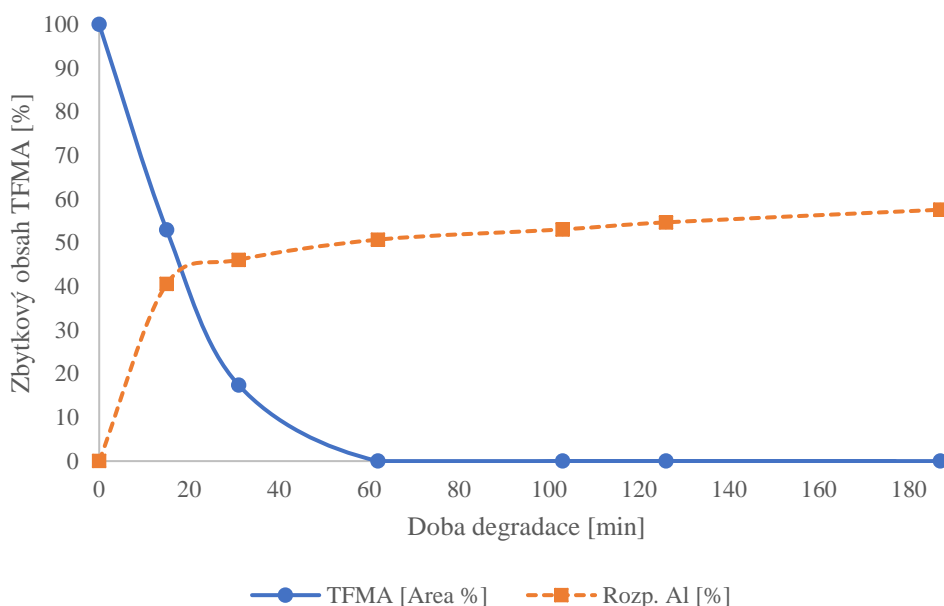
2.16.2 Výsledky

Tabulka 36 Násady a obsah hliníku experimentu 0804VN

Vzorek	Násada	t_{reakce} [min]	Obsah Al _{teor} [mg]	Obsah Al [mg]
2802VN1	2,5mM <i>m</i> -TFMA	-	-	-
0804VNT0	3,3 g Al-Ni + 320 ml 2802VN1 + 180 ml H ₂ O	0	1650	0,00
0804VNT1	480 ml 0503VNT0 + 300 ml 1M NaOH	15	1650	668,93

Tabulka 37 Kinetika experimentu 0804VN, plošná procenta TFMA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni

Vzorek	Doba degradace [min]	Teplota [°C]	<i>m</i> -TFMA [Area %]	Obsah Al [mg]	Rozp. Al [%]
0804VNT0	0	24	100,00	0,00	0,00
0804VNT1	15	25,5	52,96	668,93	40,54
0804VNT2	31	25,5	17,43	760,76	46,11
0804VNT3	62	25,5	0,00	836,94	50,72
0804VNT4	103	25,5	0,00	875,52	53,06
0804VNT5	126	25	0,00	902,30	54,68
0804VNT6	187	25	0,00	949,96	57,57
0804VNT7	247	25	0,00	982,08	59,52
0804VNT8	367	25	0,00	1038,72	62,95
0804VNT9	491	25	0,00	1046,56	63,43
0804VNT10	1554	24,5	0,00	1105,80	67,02
0804VNT11	8759	24	0,00	1122,30	68,02



Graf 10 Grafické vyjádření kinetiky degradace TFMA 0804VN při použití 4,13 g Al-Ni a 15 g NaOH na 1 litru 1mM TFMA, míchadélko 15x33 mm, 500 ot/min, 25 °C

2.17 Experiment 1504VN

2.17.1 Dehalogenace *m*-TFMA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce

1000ml kulatá baňka byla opatřena teploměrem, špuntem, prodlužovacím nástavcem středového hrdla, nástavcem s granulovaným aktivním uhlím a vejcovitým míchadlem 15x33 mm. Baňka byla uchycena ve vodní lázni temperované na 25 °C pomocí termočlánku. Do této baňky bylo naváženo 2,6 g Raneyova Al-Ni (48 mmol Al). Následně bylo spuštěno míchání nastavené na 500 ot/min. K navážce katalyzátoru bylo do baňky převedeno 240 ml demí vody a vzápětí 320 ml 2,5 mM roztoku *m*-TFMA 2802VN1 (2,4 mmol C-F vazeb). Boční hrdlo bylo zaděláno skleněným špuntem a středový nástavec nástavcem s granulovaným aktivním uhlím. Takto uzavřená baňka byla míchána 6 minut, po kterých bylo z reakční směsi odpipetováno 20 ml vzorku. Vzorek byl z pipety vypuštěn na skládaný filtr umístěný v nálevce, která ústila do skleněné vzorkovnice 1504VNT0. Zároveň s odběrem vzorku byla na vloženém teploměru odečtena teplota reakční směsi. Přefiltrovaný vzorek byl uschován pro další analýzy.

Po odebrání vzorku T0 bylo do reakční směsi přilito 240 ml 1M roztoku NaOH (240 mmol NaOH). Kulatá baňka byla opět zašpuntována a reakční směs byla za míchání a udržování teploty nechána reagovat. Pro získání bodů kinetické křivky byly pro časy 15, 30, 60, 90, 120, 240, 360 a 480 minut naplánovány odběry vzorků stejným způsobem jako při odběru vzorku 1504VNT0. Vlivem manipulačních prodlev došlo k odběrům v časech 16, 33, 64, 95, 126, 254, 376, 495, 1646 a 3206 minut. Takto odebrané vzorky byly uschovány do vzorkovnic 1504VNT1 – T10. Zbytek reakční směsi byl 7626 minut po zahájení reakce přefiltrován do 1000 ml lahve 01504VNT11 pro případné další experimentování. Posledních šest časových údajů bylo vynecháno z grafického znázornění.

Odebrané vzorky byly podrobeny analýze ICP-OES pro stanovení obsahu rozpuštěného hliníku a analýze *m*-TFMA založené na plynové chromatografii. Maximální teoretický obsah hliníku pro vzorkovnici 1504VNT11 byl vypočítán na 1300 mg. Z ICP-OES analýzy vzorku byl zjištěn obsah rozpuštěného hliníku 924 mg, které představují 71 % teorie.

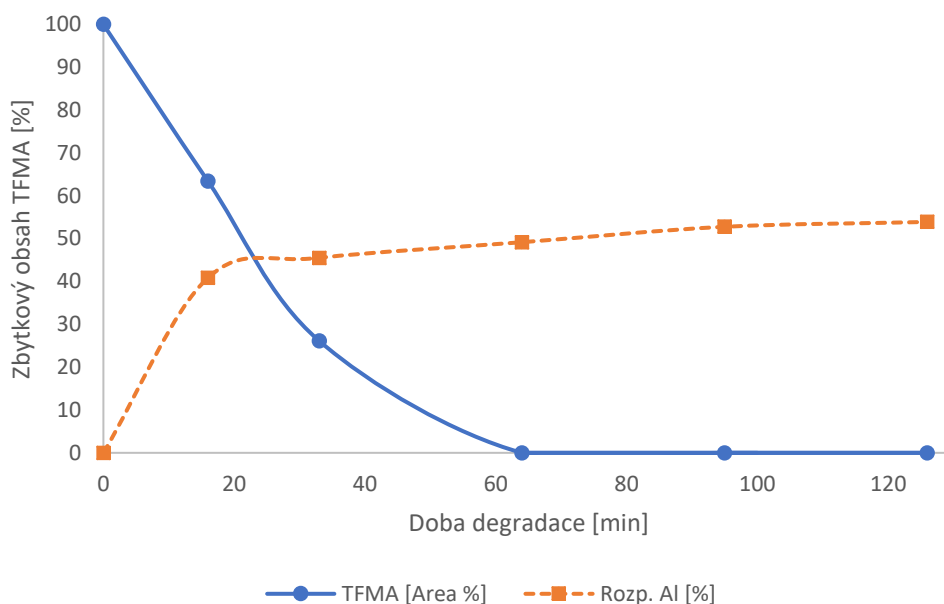
2.17.2 Výsledky

Tabulka 38 Násady a obsah hliníku experimentu 1504VN

Vzorek	Násada	t_{reakce} [min]	Obsah Al _{teor} [mg]	Obsah Al [mg]
2802VN1	2,5mM <i>m</i> -TFMA	-	-	-
1504VNT0	2,6 g Al-Ni + 320 ml 2802VN1 + 240 ml H ₂ O	0	1300	0,00
1504VNT1	540 ml 1503VNT0 + 240 ml 1M NaOH	0	1300	531,26

Tabulka 39 Kinetika experimentu 1504VN, plošná procenta TFMA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni

Vzorek	Doba degradace [min]	Teplota [°C]	<i>m</i> -TFMA [Area %]	Obsah Al [mg]	Rozp. Al [%]
1504VNT0	0	24	100,00	0,00	0,00
1504VNT1	16	25	63,39	531,26	40,87
1504VNT2	33	25	26,13	591,74	45,52
1504VNT3	64	25	0,00	639,21	49,17
1504VNT4	95	24,5	0,00	686,02	52,77
1504VNT5	126	24,5	0,00	700,70	53,90
1504VNT6	254	24,5	0,00	794,24	61,10
1504VNT7	376	24,5	0,00	845,46	65,04
1504VNT8	495	24,5	0,00	844,80	64,98
1504VNT9	1646	24,5	0,00	921,32	70,87
1504VNT10	3206	24,5	0,00	904,80	69,60
1504VNT11	7626	24,5	0,00	923,94	71,07



Graf 11 Grafické vyjádření kinetiky degradace TFMA 1504VN při použití 3,25 g Al-Ni a 12 g NaOH na 1 litr 1mM TFMA, míchadélko 15x33 mm, 500 ot/min, 25 °C

2.18 Experiment 2204VN

2.18.1 Dehalogenace *m*-TFMA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce

Do 1000ml kulaté baňky se třemi hrdli byl připevněn teploměr, prodlužovací nástavec středového hrdla zakončený nástavcem s granulovaným aktivním uhlím a pro uzavírání byl připraven skleněný špunt. Baňka byla umístěna do temperované vodní lázně tvořené 2500ml skleněnou baňkou, termočlánkem pro zajištění teploty lázně 25 °C a demi vodou. Do baňky bylo umístěno vejcovité míchadlo 15x33 mm a 2 g Al-Ni (36 mmol Al) spolu s 300 ml demi vody. U takto připravené aparatury bylo aktivováno míchání, které bylo nastaveno na 500 ot/min. Do aparatury bylo následně, pomocí odměrného válce, odměřeno 320 ml 2,5mM roztoku *m*-TFMA 2802VN1 (2,4 mmol C-F vazeb). Pro uzavření reakční kulaté baňky bylo boční plnicí hrdlo zaslepeno skleněným špuntem a suspenze byla nechána míchat 6 minut. Po uplynutí tohoto časového úseku bylo z reakční směsi odebráno 20 ml vzorku, který byl neprodleně převeden na skládaný filtr a převeden do vzorkovnice 2204VNT0. Během odběru byla zároveň i odečtena teplota směsi pomocí vloženého teploměru.

Po odebrání vzorku z času T0 bylo do reakční baňky přilito 180 ml 1M roztoku NaOH (180 mmol NaOH). Čas byl znovu počítán od nuly a pro časy 15, 30, 60, 90, 120, 240, 360, 480 minut byl pak plánován odběr vzorků 2204VNT1 – T8. Vzorek 2204VNT9 byl naplánován na další den. Reálně byly vzorky odebrány v čase 16, 32, 64, 94, 128, 249, 368, 506 a 1658 minut. Zbytek reakční směsi byl ponechán míchat po celkovou dobu 7643 minut a následně byl přefiltrován do litrové zásobní lahve 2204VNT10, která byla uschována pro případné další experimenty. Posledních pět časových údajů bylo z grafického znázornění vynecháno.

Obsah zmíněných vzorkovnic byl podroben ICP-OES analýze pro stanovení obsahu rozpuštěného hliníku a analýze obsahu *m*-TFMA plynovou chromatografií pro zjištění

zbytkového obsahu *m*-TFMA. Maximální teoretický obsah hliníku pro vzorkovnici 2204VNT10 byl vypočítán na 1000 mg. Z ICP-OES analýzy vzorku byl zjištěn obsah rozpuštěného hliníku 661 mg, které představují 70 % teorie.

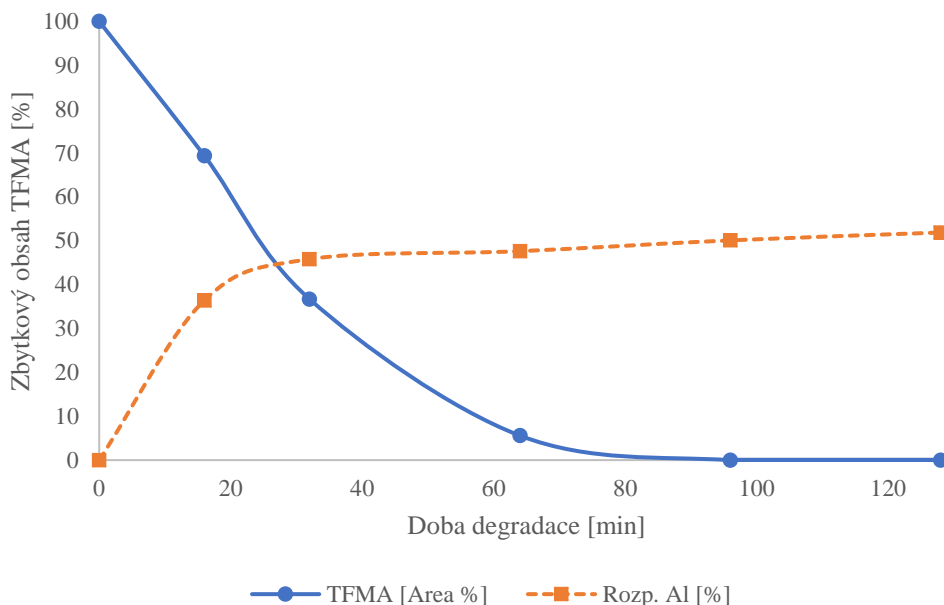
2.18.2 Výsledky

Tabulka 40 Násady a obsah hliníku experimentu 2204VN

Vzorek	Násada	t_{reakce} [min]	Obsah Al _{teor} [mg]	Obsah Al [mg]
2802VN1	2,5mM <i>m</i> -TFMA	-	-	-
2204VNT0	2,0 g Al-Ni + 320 ml 2802VN1 + 300 ml H ₂ O	6	1000	0,00
2204VNT1	600 ml 1503VNT0 + 180 ml 1M NaOH	16	1000	364,10

Tabulka 41 Kinetika experimentu 2204VN, plošná procenta TFMA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni

Vzorek	Doba degradace [min]	Teplota [°C]	<i>m</i> -TFMA [Area %]	Obsah Al [mg]	Rozp. Al [%]
2204VNT0	0	24	100,00	0,00	0,00
2204VNT1	16	25	69,38	364,10	36,41
2204VNT2	32	25	36,71	458,20	45,82
2204VNT3	64	24,5	5,59	476,34	47,63
2204VNT4	96	24,5	0,00	500,98	50,10
2204VNT5	128	24,5	0,00	518,84	51,88
2204VNT6	249	24,5	0,00	589,76	58,98
2204VNT7	368	24,5	0,00	633,07	63,31
2204VNT8	506	24,5	0,00	633,79	63,38
2204VNT9	1658	24,5	0,00	698,12	69,81
2204VNT10	7643	24,5	0,00	660,60	66,06



Graf 12 Grafické vyjádření kinetiky degradace TFMA 2204VN při použití 2,5 g Al-Ni a 9 g NaOH na 1 litr 1mM TFMA, míchadélko 15x33 mm, 500 ot/min, 25 °C

2.19 Experiment 2904VN

2.19.1 Dehalogenace *m*-TFMA pomocí Al-Ni a sledování kinetiky reakce

Do 1000ml kulaté baňky se třemi hrdli byl zaveden teploměr, prodlužovací nástavec středového hrdla zakončený nástavcem s granulovaným aktivním uhlím a pro uzavírání byl připraven skleněný špunt. Baňka byla umístěna do temperované vodní lázně tvořené 2500ml skleněnou baňkou, termočlánkem pro zajištění teploty lázně 35 °C a demi vodou. Do baňky bylo umístěno vejcovité míchadlo 15x33 mm a 2 g Al-Ni (36 mmol Al) spolu s 300 ml demi vody. U takto připravené aparatury bylo aktivováno míchání, které bylo nastaveno na 500 ot/min. Takto připravená aparatura byla ponechána temperovat do ustálení teploty reakční směsi. Odměrným válcem bylo odměřeno 320 ml 2,5mM roztoku *m*-TFMA 2802VN1 (2,4 mmol C-F vazeb) a tento objem byl převeden do kulaté baňky. Kulatá baňka byla zaslepena špuntem a suspenze byla nechána míchat 6 minut. Po uplynutí tohoto časového úseku bylo z reakční směsi odebráno 20 ml vzorku, který byl filtrován do vzorkovnice 2904VNT0. Během odběru byla zároveň odečtena teplota směsi.

Po odebrání vzorku z času T0 bylo do reakční baňky přilito 180 ml 1M roztoku NaOH (180 mmol NaOH). Čas byl znovu počítán od nuly a pro časy 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 a 110 minut byl plánován odběr vzorků 2904VNT1 – T9. Reálně byly vzorky odebrány v čase 6, 12, 18, 23, 28, 34, 44 a 54 minut. Zbytek reakční směsi byl v čase 115 minut přefiltrován do litrové zásobní lahve 2904VNT9, která byla uschována pro případné další experimenty.

Odebrané vzorky byly podrobeny analýze ICP-OES pro stanovení obsahu rozpuštěného hliníku a analýze obsahu *m*-TFMA plynovou chromatografií. Maximální teoretický obsah hliníku pro vzorkovnici 2904VNT9 byl vypočítán na 1000 mg. Z ICP-OES analýzy vzorku byl zjištěn obsah rozpuštěného hliníku 505 mg, které představují 50 % teorie.

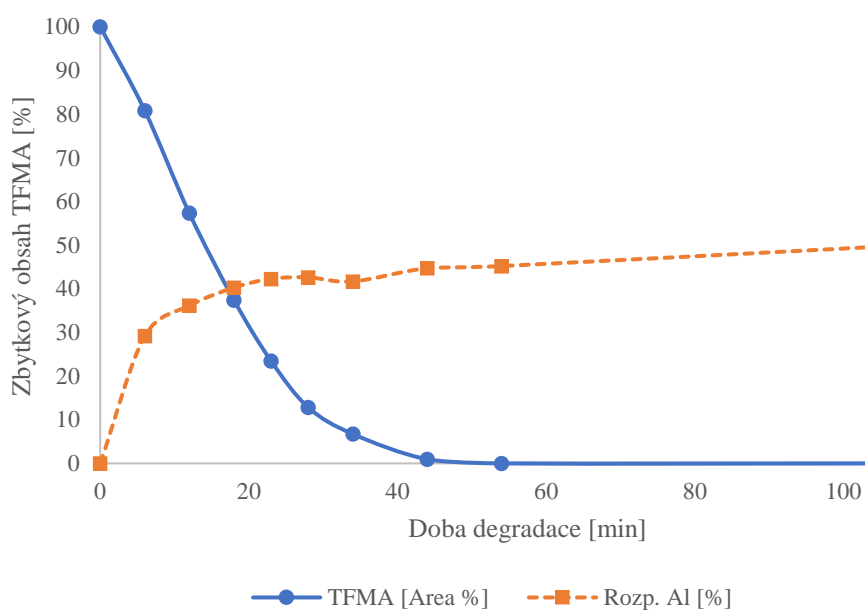
2.19.2 Výsledky

Tabulka 42 Násady a obsah hliníku experimentu 2904VN

Vzorek	Násada	t_{reakce} [min]	Obsah Al _{teor} [mg]	Obsah Al [mg]
2802VN1	2,5mM <i>m</i> -TFMA	-	-	-
2904VNT0	2,0 g Al-Ni + 320 ml 2802VN1 + 300 ml H ₂ O	0	1000	0,00
2904VNT1	600 ml 1503VNT0 + 180 ml 1M NaOH	6	1000	291,64

Tabulka 43 Kinetika experimentu 2904VN, plošná procenta TFMA a obsah rozpuštěného hliníku Al-Ni

Vzorek	Doba degradace [min]	Teplota [°C]	<i>m</i> -TFMA [Area %]	Obsah Al [mg]	Rozp. Al [%]
2904VNT0	0	31,5	100,00	0,00	0,00
2904VNT1	6	32,5	80,80	291,64	29,16
2904VNT2	12	33,5	57,30	361,23	36,12
2904VNT3	18	34	37,41	402,49	40,25
2904VNT4	23	34	23,46	422,64	42,26
2904VNT5	28	34	12,83	426,02	42,60
2904VNT6	34	34	6,73	416,77	41,68
2904VNT7	44	34	0,94	447,08	44,71
2904VNT8	54	34	0,00	451,97	45,20
2904VNT9	115	34	0,00	505,30	50,53



Graf 13 Grafické vyjádření kinetiky degradace TFMA 2904VN při použití 2,5 g Al-Ni a 9 g NaOH na 1 litr 1mM TFMA, míchadélko 15x33 mm, 500 ot/min, 35 °C

3 Souhrn výsledků experimentální části a jejich diskuse

3.1.1 Srovnávací experimenty hledání vhodných činidel pro reduktivní degradaci FLUFA

Ve srovnávacích experimentech byla sledována schopnost vytipovaných redukčních činidel degradovat FLUFA a tím snížit její toxicitu, vznik produktů hydrodefluorace byl monitorován s použitím HPLC. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 44.

Tabulka 44 Souhrn podmínek a výsledků experimentů 0310VNB – 1710VNB

Experiment	Katalyzátor	Míchadélko	Prostředí	Teplota [°C]	Čas [hod]	Míchání [ot/min]	Odbourané FLUFA [%]
0310VNB1	Al-Ni (1)	25x12,5 mm	NaOH	22	19,66	250	65,32
0310VNB2	Alobal (1)	25x12,5 mm	NaOH	22	19,66	250	0
0310VNB3	Alobal + 50% Al-Ni	25x12,5 mm	NaOH	22	19,66	250	0
0310VNB4	NaBH ₄ + 50% Al-Ni	25x12,5 mm	NaOH	22	19,66	250	0,07
0310VNB5	Al-Cu-Zn (1)	25x12,5 mm	NaOH	22	19,66	250	0,34
1010VNB1	Al-Ni (2)	25x12,5 mm	NaOH	až 77	0,66	400	94,73
1010VNB2	Alobal + 50% Al-Ni (2)	25x12,5 mm	NaOH	až 77	0,66	400	0
1010VNB3	Zn + 50% Al-Ni	25x12,5 mm	NaOH	až 77	0,66	400	1,72
1010VNB4	Al-Cu-Zn (2)	25x12,5 mm	NaOH	až 77	0,66	400	0
1010VNB5	Cu-Zn	25x12,5 mm	NaOH	až 77	0,66	400	0
1710VNB1	Al-Ni (3)	25x12,5 mm	NaOH	až 84	2,66	250	95,12
1710VNB2	Dural	25x12,5 mm	NaOH	až 84	2,66	250	0
1710VNB3	Fe ₃ Al	25x12,5 mm	NaOH	až 84	2,66	250	1,72
1710VNB4	Fe ⁰	25x12,5 mm	Voda	až 84	2,66	250	0,03
1710VNB5	Cu-Sn	25x12,5 mm	NaOH	až 84	2,66	250	0

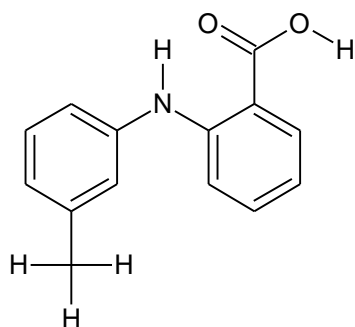
V jednotlivých sadách experimentů vykazovaly největší schopnost reduktivní degradace prášková Raneyova Al-Ni slitina v alkalickém prostředí. Toto činidlo v první ověřovací sérii experimentů jako jediné dokázalo za laboratorní teploty alespoň z části degradovat FLUFA. Ostatní redukční činidla nedegradovala za téměř 20 hodin více než 0,34 % FLUFA. Jejich použití za podmínek reakce experimentu 0310VN nemá při odbourávání FLUFA z vod žádný účinek. Z toho důvodu byla Al-Ni slitina využívána ve všech experimentech zaměřených na podrobnější studium průběhu hydrodefluorační přeměny FLUFA.

Testování hydrodefluorace FLUFA pomocí Al-Ni slitiny prokázalo, že při zvýšené teplotě (temperace reakční směsi až na 80 °C) Raneyova Al-Ni slitina degradovala při násadě 4 g Al-Ni a 12,8 g NaOH na 1 litr 1mM roztoku FLUFA téměř 95 % veškeré FLUFA za 40 minut.

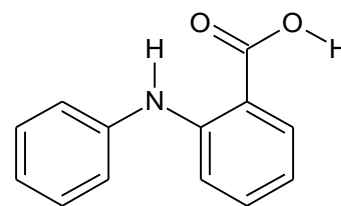
Protože popisovaná hydrodefluorace FLUFA probíhá v heterogenní fázi, byl testován i vliv otáček míchadélka v experimentu 1010VNB1 a 1710VNB1 kdy bylo prokázáno, že snížení otáček na 62 % původní hodnoty (tj. ze 400 ot/min na 250 ot/min při použití stejné velikosti míchadla) znamenalo zpomalení reakce na čtvrtinu.

Provedené srovnávací experimenty prokázaly, že i za laboratorní teploty je možné dosáhnout úplné hydrodefluorace organicky vázaného fluoru v CF₃ skupině FLUFA, přičemž pro dosažení úplné konverze je nutné použít 2,7g Al-Ni a 10 g NaOH na 1 litr 1mM FLUFA.

Izolací reakčního produktu okyselením filtrátů reakční směsi byl získán bílý práškový produkt, který byl s pomocí LC-MS identifikován jako 2-3-MFABA (kyselina 2-[(3-methylfenyl)amino]benzoová). Vedlejším produktem hydrodefluorační reakce (viz HPLC spektrum reakční směsi 3110VNT13F, obrázek 32) identifikovaným s pomocí LC-MS byla fenamic acid (kyselina 2-(fenylamino)benzoová).

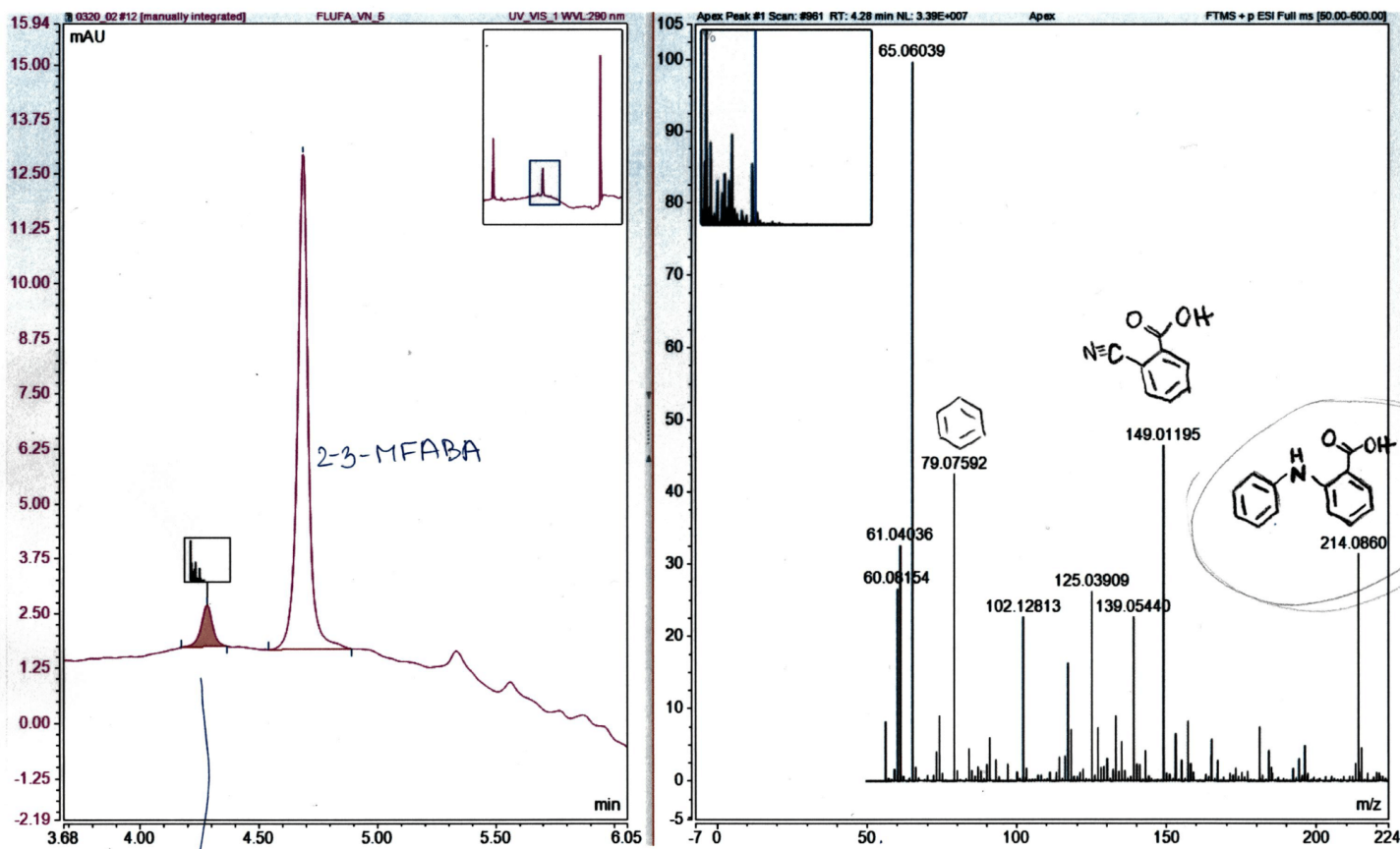


Obrázek 30 Struktura 2-3-MFABA



Obrázek 31 Struktura fenamic acid

Provedené experimenty prokázaly, že Al-Ni slitinu není možné nahradit jiným redukčním činidlem nebo například směsí práškového Ni s Al v 50% suspenzi a že ani náhrada Ni ve slitině za Cu (Devardova Al-Cu(Zn) slitina) nevede k hydrodefluorační reakci. Ukázalo se, že jak Al, tak i Ni ve formě slitiny jsou nenahraditelnými složkami účinného hydrodefluoračního činidla.

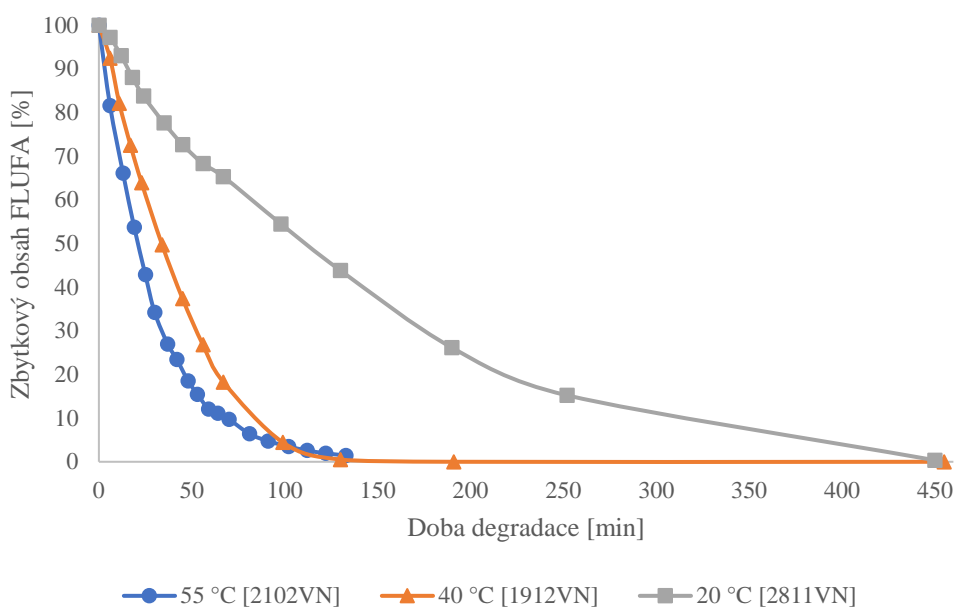


A#5011
 → FENAMIC ACID
 $C_{13}H_{11}NO_2$
 Molar mass 213.23 g/mol

Obrázek 32 HPLC spektrum reakční směsi 3110VNT13F

3.1.2 Zkoumání vlivu množství činidel na rychlost hydrodefluorační reakce FLUFA

Provedené experimenty prokázali (viz Graf 5), že pro účinnou hydrodefluoraci FLUFA je klíčový poměr použitého Al-Ni a NaOH vůči FLUFA. Graf 14 ilustruje vliv teploty na rychlost hydrodefluorace FLUFA. Během redukčního působení Al-Ni v prostředí NaOH dochází k postupnému rozpouštění hliníku za tvorby vodíku a v alkalickém prostředí rozpustného tetrahydroxohlinitanu, jak bylo publikováno dříve [24]. Obsah rozpuštěného hliníku ve filtrátech reakční směsi byl kvantifikován pomocí ICP-OES analýzy.

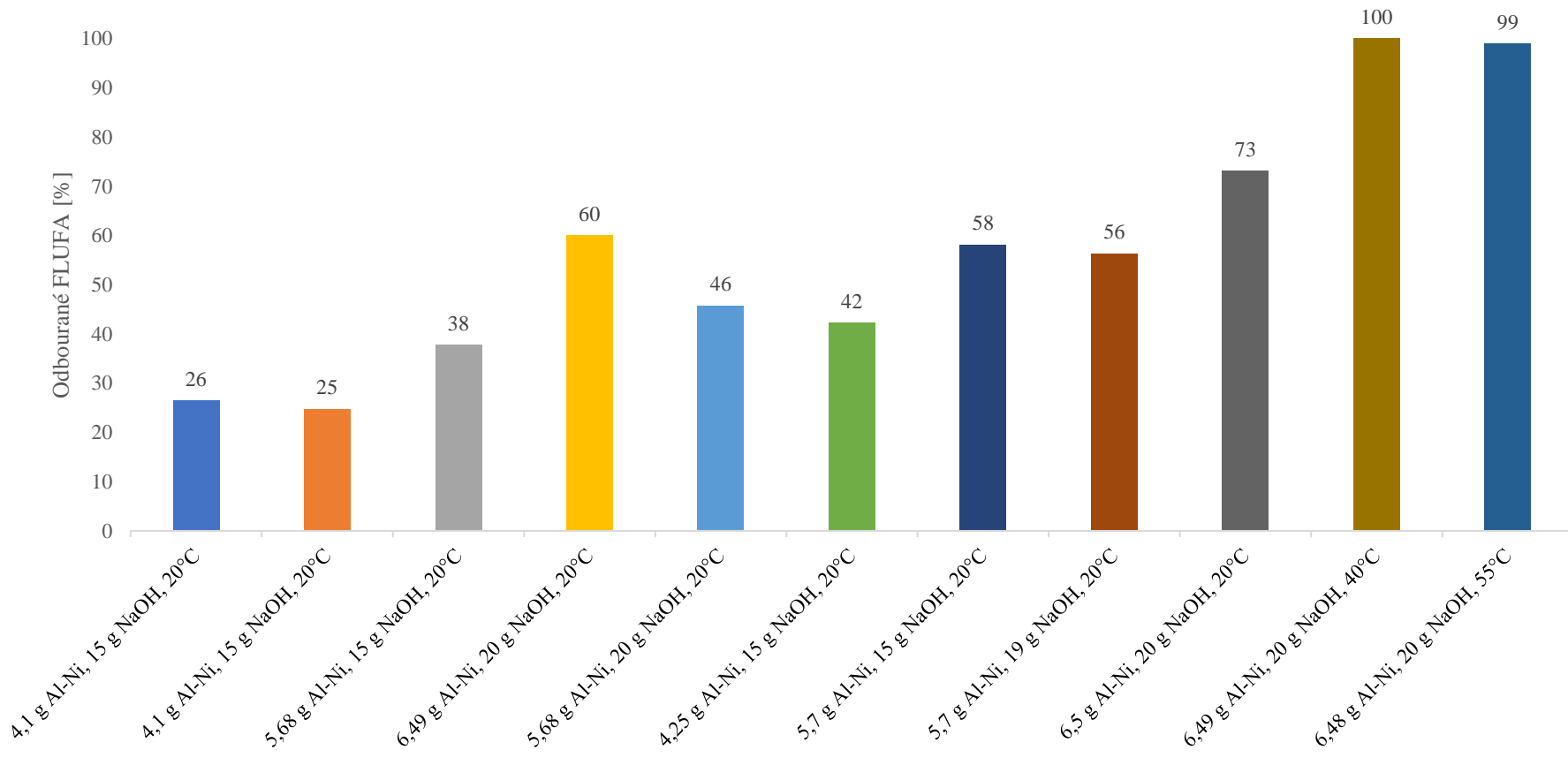


Graf 14 Vliv teploty na rychlost hydrodefluorace FLUFA

V provedených experimentech byla FLUFA nejrychleji hydrodefluorována v reakčním systému s násadou 6,49 g Al-Ni a 20 g NaOH k 1 litru 1mM roztoku FLUFA, a to v čase 142 minut. Tento čas byl interpolován s využitím bodů kinetické křivky. Ostatní experimenty byly pak vztaženy k tomuto experimentu a byla odečtena hodnota odbourané FLUFA v čase 142 minut. Získané hodnoty jsou uvedeny, spolu s dalšími parametry reakcí, v tabulce 45 a jsou graficky vyjádřeny v grafu 15.

Tabulka 45 Parametry hydrodefluorací FLUFA vztažené na celkový objem 1 l reakční směsi obsahující na počátku reakce 1mM FLUFA. Množství odbourané FLUFA v čase 142 minut od zahájení reakce

Experiment	Al-Ni [g/l]	NaOH [g]	Míchadélko	Míchání [ot/min]	Teplota [°C]	Odbourané FLUFA [%]
3110VN	4,10	15	7x40 mm	500	20	26,43
0711VN	4,10	15	7x40 mm	500	20	24,73
2111VN	5,68	15	15x33 mm	500	20	37,76
2811VN	6,49	20	15x33 mm	500	20	59,99
0512VN	5,68	20	15x33 mm	500	20	45,68
1212VNB1	4,25	15	2,5x10 mm	400	20	42,20
1212VNB2	5,70	15	2,5x10 mm	400	20	58,09
1212VNB3	5,70	19	2,5x10 mm	400	20	56,27
1212VNB4	6,50	20	2,5x10 mm	400	20	73,09
1912VN	6,49	20	15x33 mm	500	40	100,00
2102VN	6,48	20	12,5x25 mm	500	55	98,94



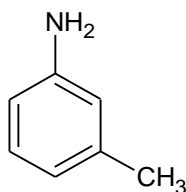
Graf 15 Srovnání účinnosti hydrodefluorace FLUFA při různých násadách Al-Ni a NaOH vztažených na 1 l 1mM roztoku FLUFA v čase 142 minut

3.1.3 Zkoumání vlivu množství činidel na rychlost hydrodefluorační reakce *m*-TFMA

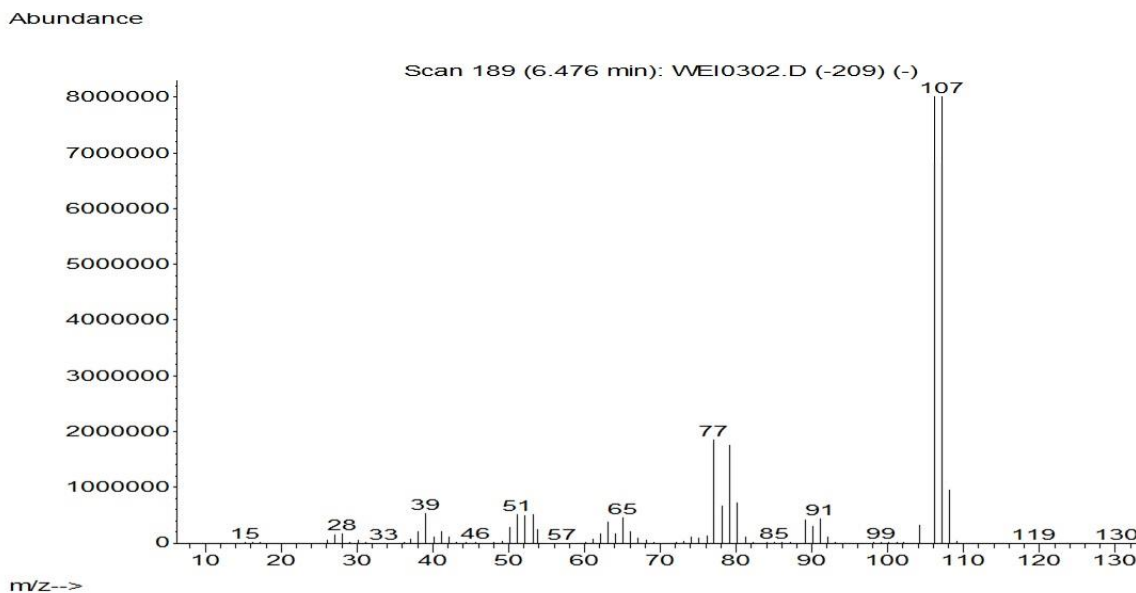
Jak bylo uvedeno v Teoretické části této práce, při výrobě FLUFA se vychází z *m*-trifluormethylanilinu, který je dalším potencionálním fluorovaným kontaminantem v technologických odpadních vodách vznikajících právě z výrob FLUFA. Z tohoto důvodu byla ověřována možnost reduktivně odbourávat *m*-TFMA s použitím směsi Al-Ni v prostředí NaOH v podobných poměrech jako tomu bylo při hydrodefluoraci FLUFA.

Provedené srovnávací experimenty prokázaly schopnost směsi Al-Ni a NaOH úplně hydrodefluorovat organicky vázaného fluoru v CF₃ skupině *m*-TFMA při laboratorní teplotě. Pro dosažení absolutního odbourání litru 1mM *m*-TFMA je zapotřebí 3,25 g Al-Ni a 12 g NaOH.

Extrakcí hydrodefluorovaného vzorku v dichlormethanu byla získána organická vrstva obsahující organické reakční produkty. GC-MS analýza identifikovala produkt hydrodefluorace jako 3-methylanilin. Hmotnostní spektrum 3-methylanilinu z analýzy DCM extraktu je uvedeno na obrázku 34.



Obrázek 33 Struktura 3-methylanilinu

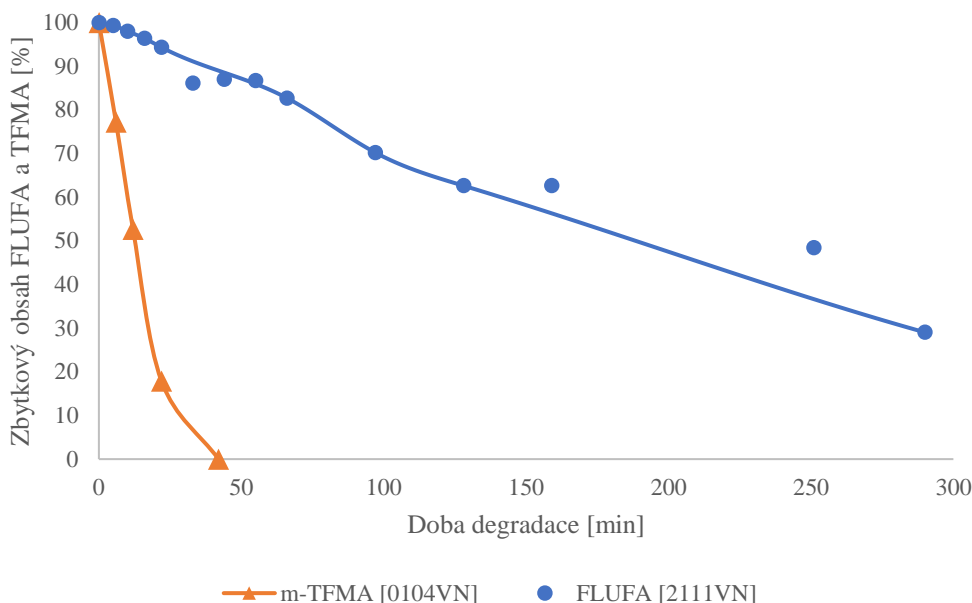


Obrázek 34 Hmotnostní spektrum *m*-TFMA po analýze technikou GC-MS

V následujících experimentech byl zkoumán vliv množství činidel na rychlost hydrodefluorace *m*-TFMA.

Již první experimenty (viz Graf 8) naznačovaly, že účinná hydrodefluorace *m*-TFMA vyžaduje nižší poměr Al-Ni a NaOH k *m*-TFMA než v případě hydrodefluorace FLUFA. V grafu 16 je tento rozdíl ilustrován porovnáním kinetické křivky

hydrodefluorace FLUFA při použití 5,68 g Al-Ni a 15 g NaOH na 1 litr 1mM FLUFA a kinetické křivky hydrodefluorace *m*-TFMA při stejných násadách činidel za teploty 25 °C.



Graf 16 Porovnání rychlosti hydrodefluorace FLUFA a *m*-TFMA při násadě - 5,68 g Al-Ni, 15 g NaOH do 1 litru 1mM roztoku studované CF_3 -sloučeniny

U provedených experimentů byl *m*-TFMA nejrychleji hydrodefluorován v prvním experimentu s násadou 5,68 g Al-Ni a 15 g NaOH vztažené na 1 litr 1mM jeho roztoku. Čas, při kterém bylo dosaženo obsahu *m*-TFMA 0 %, byl s využitím interpolace odhadnut na 32 minut. Na tento čas pak byly vztaženy hodnoty odbouraného *m*-TFMA. Získané hodnoty jsou uvedeny, tak jako další parametry reakcí, v tabulce 46 a jsou graficky vyjádřeny v grafu 17.

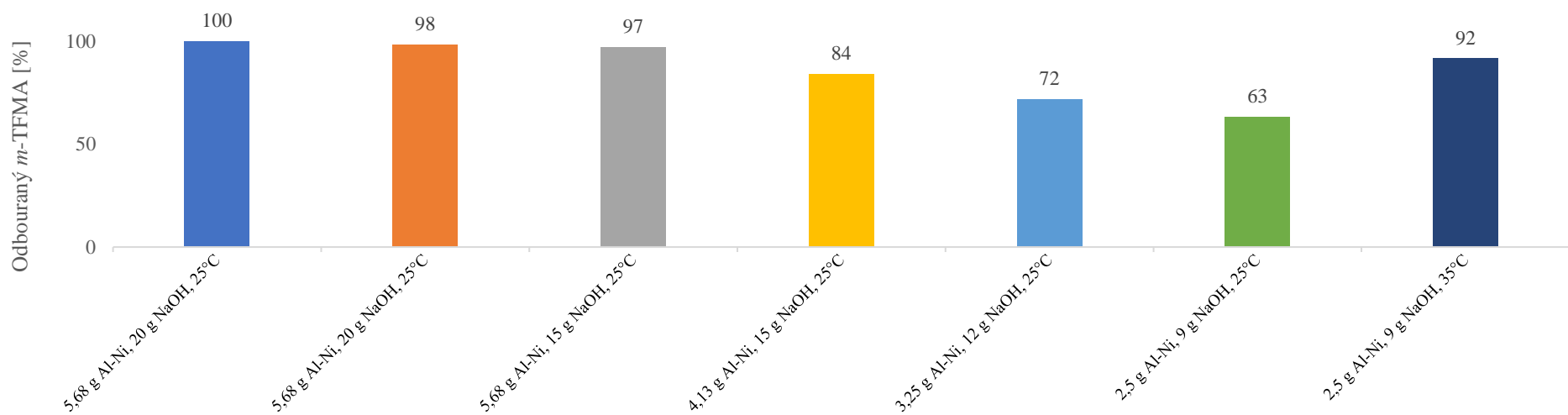
V hydrodefluoračních experimentech odbourávání *m*-TFMA byly z důvodu rychlejšího odbourávání snižovány násady Al-Ni a NaOH vůči *m*-TFMA, které tak v některých experimentech neodpovídali násadám použitým při hydrodefluoracích FLUFA.

V experimentech hydrodefluorace *m*-TFMA byl přítomný *m*-TFMA nejpomaleji odbourán při násadě 2,5 g Al-Ni a 9 g NaOH na 1 litr 1mM roztoku *m*-TFMA a to za 96 minut. Pro grafické porovnání rychlosti hydrodefluorace *m*-TFMA vůči obtížněji hydrodefluorovatelné FLUFA byly v kinetických experimentech odbourávání FLUFA odhadnuty hodnoty zbytkového obsahu FLUFA právě v tomto čase. Výsledné hodnoty jsou porovnány v grafu 18.

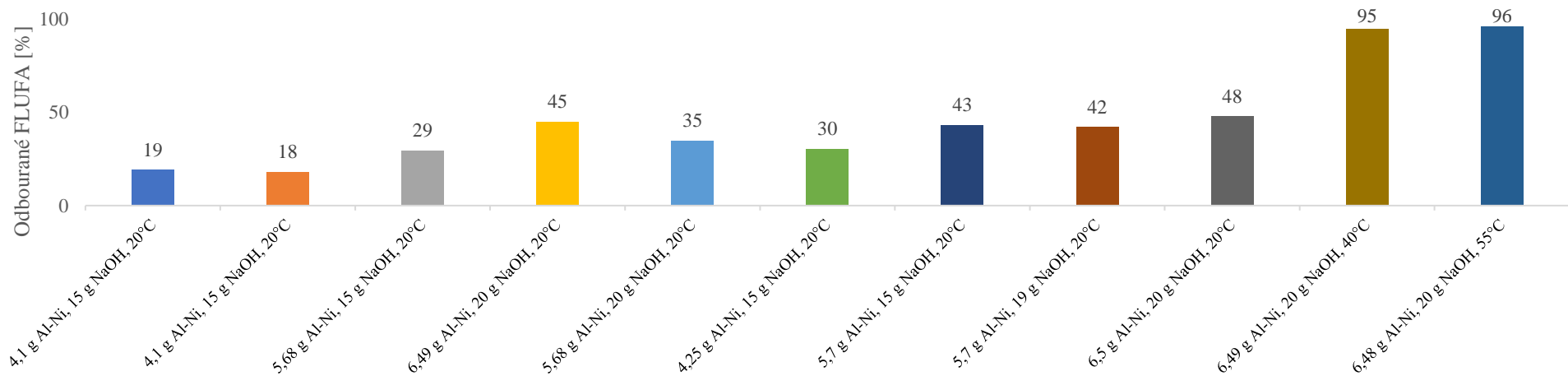
Tabulka 46 Parametry hydrodefluorací *m*-TFMA vztažené na celkový objem 1 litr reakční směsi obsahující na počátku reakce 1mM *m*-TFMA. Množství odbouraného *m*-TFMA v čase 32 minut od zahájení reakce

Experiment	Al-Ni [g/l]	NaOH [g]	Míchadélko	Míchání [ot/min]	Teplota [°C]	Odbouraný TFMA [%]
0503VN	5,68	20	15x33 mm	500	25	100,00
1803VN	5,68	20	15x33 mm	500	25	98,40
0104VN	5,68	15	15x33 mm	500	25	97,39
0804VN	4,13	15	15x33 mm	500	25	84,08
1504VN	3,25	12	15x33 mm	500	25	72,05
2204VN	2,50	9	15x33 mm	500	25	63,30
2904VN	2,50	9	15x33 mm	500	35	91,74

Graf 18 potvrzuje vyšší obtížnost hydrodefluorace CF₃ skupiny vázané ve struktuře FLUFA v porovnání s CF₃ skupinou vázanou ve struktuře *m*-TFMA. Při laboratorní teplotě lze *m*-TFMA hydrodefluorovat ze 100 % za 96 minut, a to s použitím 2,5 g násady Al-Ni a 9 g NaOH na 1 litr 1mM roztoku *m*-TFMA. FLUFA je ve stejném časovém intervalu hydrodefluorována maximálně z 96 %, avšak pouze při zvýšení násady Al-Ni o 260 % na 6,49 g, NaOH o 222 % na 20 g na 1 litr 1mM FLUFA, a to teprve při reakční teplotě 40 °C. Z experimentů je dále patrné, že za laboratorní teploty není možné za 96 minut dosáhnout úplné hydrodefluorace FLUFA při použití 6,49 g Al-Ni a 20 g NaOH na 1 litr 1mM FLUFA.



Graf 17 Srovnání účinnosti hydrodefluorace *m*-TFMA při uváděných násadách Al-Ni, NaOH do 1 litru vodného roztoku obsahujícího pře zahájením reakce 1mM *m*-TFMA, účinnost po 32 minutách hydrodefluorace



Graf 18 Porovnání účinnosti hydrodefluorace FLUFA při uvedených násadách Al-Ni a NaOH do 1 litru 1mM roztoku FLUFA v čase 32 minut

Závěr

Cílem této diplomové práce bylo ověřit možnosti chemické degradace *m*-trifluormethylanilinu (*m*-TFMA) a protizánětlivého léčiva *N*-(3-[trifluormethyl]fenyl)anthranilové kyseliny (FLUFA) z modelových odpadních vod. Teoretická část této práce byla zaměřena na problematiku průmyslové výroby a použití aromatických CF₃-substituovaných sloučenin. Hlavním cílem pak bylo vyzkoušet možnosti účinného odstranění polyfluorovaných aromatických sloučenin z modelových technologických vod. Pro tento účel byla provedena studie možností reduktivního rozkladu (hydrodefluorace) CF₃ skupin těchto substituovaných aromatických sloučenin na nehalogenované a snáze biologicky odbouratelné CH₃-substituované produkty.

V experimentální části diplomové práce byla vyzkoušena účinnost alkalické hydrodefluorace CF₃-skupiny vázané ve struktuře léčiva FLUFA použitím hliníkové fólie (alobalu), suspenze Raneyova niklu, roztoku NaBH₄, práškové Devardovy Al-Cu-Zn slitiny, práškového zinku, práškové Cu-Zn slitiny (mosazi), práškové Cu-Sn slitiny (bronzu), Al-Cu slitiny (duralu), práškové Al-Fe slitiny, suspenze nanoželeza (Nanofer Star) a práškové Raneyovy Al-Ni slitiny v roli redukčních činidel. Jako jediné účinné redukční činidlo byla v prostředí vodného roztoku NaOH prokázána Raneyova Al-Ni slitina.

Experimentální část práce se následně zaměřila na vliv násady práškové Raneyovy Al-Ni slitiny a množství přidaného NaOH na rychlost hydrodefluorace protizánětlivého léčiva FLUFA.

Tato diplomová práce prokázala, že hydrodefluorace CF₃-anilinu působením Al-Ni slitiny v roztoku NaOH je výrazně rychlejší než hydrodefluorace výrazně kyselejší a stérick více bráněné FLUFA. Nejrychlejší hydrodefluorace FLUFA při použití 400 ml 2mM vodného roztoku bylo dosaženo přidávkem 5,19 g Al-Ni a 400 ml 1M roztoku NaOH, kdy při teplotě 40 °C došlo k úplné hydrodefluoraci již po 142 minutách reakce za podmínek účinného míchání. V případě použití 320 ml 2,5mM roztoku *m*-TFMA bylo dosaženo úplné hydrodefluorace přidáním 2 g Al-Ni a 180 ml 1M NaOH za teploty 25 °C již za 32 minut.

4 Seznam zdrojů

- [1] Emerging chemical risks in Europe — ‘PFAS’. European Environment Agency [online]. 2019 [cit. 2020-05-19]. Dostupné z: <https://www.eea.europa.eu/themes/human/chemicals/emerging-chemical-risks-in-europe>
- [2] EVANS, Richard M., Olwenn V. MARTIN, Michael FAUST a Andreas KORTENKAMP. Should the scope of human mixture risk assessment span legislative/regulatory silos for chemicals? *Science of The Total Environment* [online]. 2016, **543**, 757-764 [cit. 2020-05-19]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.162. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969715309785>
- [3] Nařízení Komise (EU) č. 2017/1000 ze dne 13. června 2017, kterým se mění příloha XVII nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, pokud jde o perfluoroktanovou kyselinu (PFOA), její soli a chemické látky příbuzné PFOA. In: *Úřední věstník*. L 150/14, 14.6.2017. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32017R1000&rid=1>
- [4] Návrh ROZHODNUTÍ RADY o postoji, který má být zaujat jménem Evropské unie na devátém zasedání konference smluvních stran Stockholmské úmluvy o perzistentních organických znečišťujících látkách, pokud jde o návrhy změn příloh A a B. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2019:0052:FIN:CS:PDF>
- [5] SIEGEMUND, Günter, Werner SCHWERTFEGER, Andrew FEIRING, Bruce SMART, Fred BEHR, Herward VOGEL, Blaine MCKUSICK a Peer KIRSCH. Fluorine Compounds, Organic. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2000, 2016-01-28, s. 1-56 [cit. 2019-02-04]. DOI: 10.1002/14356007.a11_349.pub2. ISBN 9783527306732. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a11_349.pub2
- [6] ULLAH, Shahid, Tomas ALSBERG, Robin VESTERGREN a Urs BERGER. Determination of perfluoroalkyl carboxylic, sulfonic, and phosphonic acids in food. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2012, **404**(8), 2193-2201 [cit. 2019-07-06]. DOI: 10.1007/s00216-012-6374-z. ISSN 1618-2642. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-012-6374-z>
- [7] KAETHE, Baumann a Marhold ALBRECHT. BAYER AG. *Verfahren zur Herstellung von Trifluormethylanilinen*. DE. DE19954014A1. Uděleno 1999-11-10. Dostupné také z: <https://register.dpma.de/DPMAREgister/pat/PatSchrifteneinsicht?docId=DE19954014A1>
- [8] BOUDAKIAN, MAX M. OLIN CORP. *Process for producing meta-aminobenzotrifluoride*. US. US4582935A. Uděleno 1986-04-15. Dostupné také z: <https://patents.google.com/patent/US4582935A/en?q=US6333434>

- [9] XIMEI, CAO, ZHAO CHENGWEN a ZHENG CHANGTU. DALIAN CHEMICAL PHYSICS INST. Process for preparing flufenamic acid. 1999. CN1152005C. CN. Uděleno 2004-06-02. Zapsáno 1999-10-13. Dostupné také z: <https://patents.google.com/patent/CN1152005C/en>
- [10] TROJANOWICZ, Marek, Anna BOJANOWSKA-CZAJKA, Iwona BARTOSIEWICZ a Krzysztof KULISA. Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2018, **336**, 170-199 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1016/j.cej.2017.10.153. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894717318776>
- [11] MOODY, Cheryl A. a Jennifer A. FIELD. Perfluorinated Surfactants and the Environmental Implications of Their Use in Fire-Fighting Foams. *Environmental Science & Technology* [online]. 2000, **34**(18), 3864-3870 [cit. 2019-07-05]. DOI: 10.1021/es991359u. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es991359u>
- [12] BANGYOU, HAN, LI MEIFANG, XU SHOULIN, WU XINLIN, ZHAO YAXIN a . JIANGSU KUAIDA AGROCHEMICAL CO LTD. *Method for synthesizing raw fluometuron drug*. CN102603573A. CN. Uděleno 2012-07-25. Dostupné také z: <https://patents.google.com/patent/CN102603573B/en>
- [13] ZHAO, Jing a Richard M. WILKINS. Controlled Release of the Herbicide, Fluometuron, from Matrix Granules Based on Fractionated Organosolv Lignins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2003, **51**(14), 4023-4028 [cit. 2020-04-05]. DOI: 10.1021/jf026092o. ISSN 0021-8561. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf026092o>
- [14] WINTER, C.K. PESTICIDES AND HERBICIDES | Toxicology. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* [online]. Elsevier, 2003, 2003, s. 4494-4501 [cit. 2020-04-05]. DOI: 10.1016/B0-12-227055-X/00912-3. ISBN 9780122270550. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B012227055X009123>
- [15] CHIESI, Paolo, Vittorino SERVADIO a Roberto PIGHI. CHIESI FARMA SPA. Processes for the preparation of morniflumate and analogous compounds. EP0349902A2. SPA. Uděleno 1988-07-08. Dostupné také z: <https://patents.google.com/patent/EP0349902A2/en>
- [16] HIDEO, KATO. HOKURIKU PHARMACEUTICAL. *Alkyl N-(3-trifluoromethylphenyl)-anthranilate*. US4198431A. JP. Uděleno 1980-04-15. Dostupné také z: [https://patents.google.com/patent/US4198431A/en?q=Butyl+N-\(3-Trifluoromethylphenyl\)anthranilate&oq=Butyl+N-\(3-Trifluoromethylphenyl\)anthranilate](https://patents.google.com/patent/US4198431A/en?q=Butyl+N-(3-Trifluoromethylphenyl)anthranilate&oq=Butyl+N-(3-Trifluoromethylphenyl)anthranilate)
- [17] ROSCALES, Silvia a Aurelio G. CSÁKÝ. Synthesis of Flufenamic Acid: An Organic Chemistry Lab Sequence Using Boronic Acids and Nitrosoarenes under Transition-Metal-Free Conditions. *Journal of Chemical Education* [online]. 2019, **96**(8), 1738-1744 [cit. 2020-02-13]. DOI: 10.1021/acs.jchemed.8b00824. ISSN 0021-9584. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.8b00824>

- [18] DERUITER, Jack. NON-STEROIDAL ANTIINFLAMMATORY DRUGS: Principles of Drug Action 2. In: *Auburn University course material* [online]. Auburn University: Auburn University, Fall 2002, s. 1-5 [cit. 2020-02-13]. Dostupné z: http://webhome.auburn.edu/~deruija/nsaids_2002.pdf
- [19] YAO, Yingtao, Jianyi XU, Tingting YU, et al. Flufenamic acid inhibits secondary hemorrhage and BSCB disruption after spinal cord injury. *Theranostics* [online]. 2018, **8**(15), 4181-4198 [cit. 2020-03-08]. DOI: 10.7150/thno.25707. ISSN 1838-7640. Dostupné z: <http://www.thno.org/v08p4181.htm>
- [20] Lentjes EG, van Ginneken CA. Pharmacokinetics of flufenamic acid in man. *International Journal of Clinical Pharmacology, Therapy, and Toxicology*. 1987 Apr;25(4):185-187. [cit. 2020-02-13]. Dostupné z: <https://europepmc.org/article/med/3583467>
- [21] SCHAIDER, Laurel A., Simona A. BALAN, Arlene BLUM, et al. Fluorinated Compounds in U.S. Fast Food Packaging. *Environmental Science & Technology Letters* [online]. 2017, **4**(3), 105-111 [cit. 2020-04-24]. DOI: 10.1021/acs.estlett.6b00435. ISSN 2328-8930. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.estlett.6b00435>
- [22] RITTER, Evelyn E., Margaret E. DICKINSON, John P. HARRON, David M. LUNDERBERG, Paul A. DEYOUNG, Alix E. ROBEL, Jennifer A. FIELD a Graham F. PEASLEE. PIGE as a screening tool for Per- and polyfluorinated substances in papers and textiles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* [online]. 2017, **407**, 47-54 [cit. 2020-04-24]. DOI: 10.1016/j.nimb.2017.05.052. ISSN 0168583X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168583X1730633X>
- [23] HOUDE, Magali, Jonathan W. MARTIN, Robert J. LETCHER, Keith R. SOLOMON a Derek C. G. MUIR. Biological Monitoring of Polyfluoroalkyl Substances: A Review. *Environmental Science & Technology* [online]. 2006, **40**(11), 3463-3473 [cit. 2020-04-26]. DOI: 10.1021/es052580b. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es052580b>
- [24] KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985.

5 Přílohy

Příloha A – Komerční parametry použitých chemikálií

Chemikálie	Čistota	CAS	Výrobce
NaOH	p.a.	1310-73-2	Ing. Petr Švec – PENTA s.r.o.
H ₂ SO ₄	96%	7664-93-9	Ing. Petr Švec – PENTA s.r.o.
Raneyova Al-Ni	100%	12635-27-7	Sigma-Aldrich, Inc.
CH ₂ Cl ₂	p.a.	75-09-2	Ing. Petr Švec – PENTA s.r.o.
3-trifluoromethylanilin	99%	98-16-8	Sigma-Aldrich, Inc.
Flufenamic acid	p.a.	530-78-9	Sigma-Aldrich, Inc.
Al - fólie	100%	-	-
50% suspenze Al-Ni	50%	12635-27-7	Riedel-de Haën
NaBH ₄	p.a.	16940-66-2	Sigma-Aldrich, Inc.
Devardova slitina	p.a.	8049-11-4	Fluka Analytical
Kyselina mravenčí	98%	64-18-6	Ing. Petr Švec – PENTA s.r.o.
Methanol absolute HPLC	99,9%	67-56-1	Biosolve Chimie
Cu-Zn	70:30	63338-02-3	Sigma-Aldrich, Inc.
Zn	p.a.	7440-66-6	Fischer Scientific
Duralové piliny	100%	-	-
Práškový Al-Fe	97,5%	-	Alfa Aesar
Nanofer STAR	82,9%	-	NANO IRON, s.r.o.
Cu-Sn	50:50	158113-12-3	Sigma-Aldrich, Inc.

Příloha B - Laboratorní potřeby

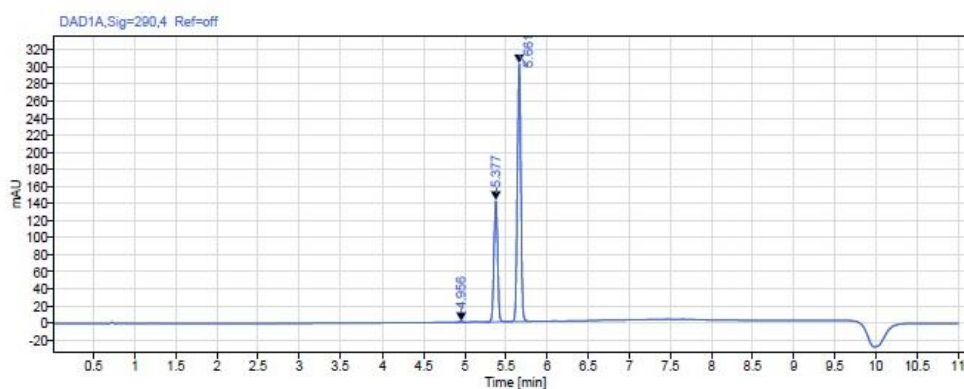
- Starfish nástavec
- Rtuťový teploměr
- Vejcovité míchadélko 33x15 mm
- Vejcovité míchadélko 25x12,5 mm
- Vejcovité míchadélko 10x2,5 mm
- Tyčinkové míchadélko 7x40 mm
- 250ml Erlenmeyerova baňka
- 2500ml kádinka
- 1000ml kulatá tříhrdlá baňka
- 250ml kulatá baňka
- 1000ml odměrná baňka
- 500ml odměrná baňka
- 100ml odměrná baňka
- 1000ml odměrný válec
- 500ml odměrný válec
- 250ml odměrný válec
- 100ml odměrný válec
- 50ml odměrný válec
- 25ml odměrný válec
- 10ml odměrný válec
- 20ml pipeta
- 10ml pipeta
- 5ml pipeta
- 2ml pipeta
- 1ml pipeta
- 2000ml kádinka
- 1000ml kádinka
- 500ml kádinka
- 250ml kádinka
- 100ml kádinka
- 75ml kádinka
- 50ml kádinka
- 2000ml skleněná lahev
- 1000ml skleněná lahev s uzávěrem
- 1000ml PE lahev s uzávěrem
- 50ml skleněná vzorkovnice
- 25ml skleněná vzorkovnice
- 10ml skleněná vzorkovnice
- 2ml skleněná vialka
- 250ml dělicí nálevka
- Büchnerova nálevka 1000 ml
- Nálevka s dlouhým stonkem
- Skleněná lodička
- Nerezová lodička
- Krystalizační miska
- Parafilm M
- Skleněná fritta S4
- Kvalitativní filtr KA 2 průměru 110 mm
- Filtrační papír
- Filtr Whatman Nylon membrane 0,2 μm
- Plastová lžička
- Skleněná lžička
- Nerezová lžička
- Skleněná zátká
- Skleněný prodlužovací nástavec
- Skleněná trubice s aktivním uhlím
- Balonek
- Odsávací nástavec Fischerbrand

Příloha C – Report HPLC analýzy rozkladu FLUFA pomocí Al-Ni

Report



Project Name:	FLUFA	Column name:	Hypersil Gold C8
Sample name:	99939; 3110VNT10	Serial #:	č. 435
Sequence Name:	2019-11-01a	Diameter:	3.00 mm
Data file:	2019-11-01 16-52-02 (GMT +01-00)-13.dx	Length:	100.0 mm
Instrument:	QC-HPLC-3	Sample Amount:	0.002
Location:	Vial 14	Sample Description:	400ul 3110VNT10 (195 min) 400ul 50% MeOH
Inj. volume:	2.0	Operator:	Vít Nýdrie
Acq. method:	FLUFA_měření 9.amx	Injection date:	11/01/2019 16:53:38
Processing method:	FLUFA_435		



Signal: DAD1A,Sig=290,4 Ref=off

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
4.956	MM m	0.05	2.33	0.77	0.17	A#5011
5.377	BB	0.24	438.44	142.05	32.48	A#5438
5.661	BB	0.37	909.16	302.09	67.35	FLUFA
	Sum		1349.93			

Analysis Report

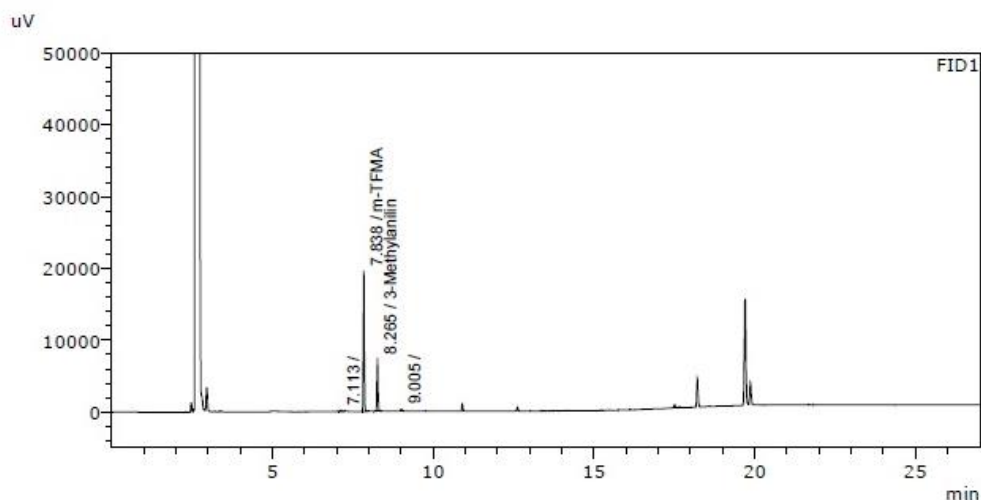
Sample Information

Sample Name : 2204VNT1
 Sample ID : 106583
 Data Filename : 20-04-22-106583.gcd
 Method Filename : m-TFMA.gcm
 Batch Filename : 1BL + 9VZ.gcb
 Vial # : 6
 Injection Volume : 4 uL
 Date Acquired : 4/22/2020 6:46:35 PM
 Date Processed : 4/22/2020 7:13:39 PM
 Comment : QC-GC-1
 Extrakce 4 ml VZ ve 4 ml DCM<<Column Information>>
 Ultrazvuk 15 minut

Sample Type : Unknown
 Acquired by : Vit Nydrle
 Processed by : Vit Nydrle

Column Name : DB-5
 Column ID : 133
 Film Thickness : 0.25 um
 Column Length : 30.0 m
 Inner Diameter : 0.25 mm ID
 Column Max Temp : 325 C
 Activation Date : 2019/06/05
 Description : Ser.No.: USR162347H

Chromatogram



Peak Table

Peak#	Ret. Time	Area	Area%	Name
1	7.113	839	1.398	
2	7.838	41628	69.383	m-TFMA
3	8.265	16723	27.872	3-Methylanilin
4	9.005	809	1.348	
Total		59998	100.000	