

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO  
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

VYUŽITÍ KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZY PRO STANOVENÍ TENZIDŮ  
VE VODÁCH

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

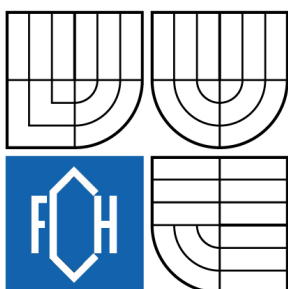
Bc. LENKA LANGOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

## VYUŽITÍ KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZY PRO STANOVENÍ TENZIDŮ VE VODÁCH

APPLICATION OF CAPILLARY ELECTROPHORESIS FOR DETERMINATION OF SURFACTANTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

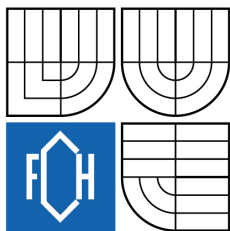
Bc. LENKA LANGOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: **FCH-DIP0283/2008** Akademický rok: **2008/2009**  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Student(ka): **Bc. Lenka Langová**  
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)  
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)  
Vedoucí diplomové práce: **prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.**  
Konzultanti diplomové práce:

### Název diplomové práce:

Využití kapilární elektroforézy pro stanovení tenzidů ve vodách

### Zadání diplomové práce:

- vypracování rešerše
- výběr sledovaných tenzidů
- optimalizace metody
- využití optimalizované metody pro reálné matrice

### Termín odevzdání diplomové práce: 22.5.2009

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Lenka Langová  
Student(ka)

-----  
prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.10.2008

-----  
doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tenzidy patří mezi povrchově aktivní látky mající schopnost snižovat povrchové napětí, čímž usnadňují odstranění nečistot. Tenzidy lze rozdělit do čtyř základních skupin: aniontové, kationtové, neiontové a amfolytické. Dosud byly v České republice nejvíce používány tenzidy aniontové, které se dostávají do odpadních vod z různých čistících a pracích prostředků využívaných v domácnostech i v průmyslovém měřítku, a proto je práce zaměřena na jejich stanovení pomocí kapilární elektroforézy.

## **ABSTRACT**

Tensides rank among the surfactants with ability to reduce surface tension. This ability is used to remove impurities. Surfactants can be divided into four basic groups: anionic, cationic, nonionic and zwitterionic. Anionic surfactants belong to the most widespread surfactants in the Czech Republic today. They get into sewage waters from various cleansing and washing agents which are used both in households and industry. So this diploma thesis deals with their assessment by application of capillary electrophoresis.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Kapilární elektroforéza, aniontové tenzidy, optimalizace metody

## **KEYWORDS**

Capillary electrophoresis, anion-surfactants, optimisation of method

LANGOVÁ, L. *Využití kapilární elektroforézy pro stanovení tenzidů ve vodách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 99 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Chtěla bych poděkovat prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc. za cenné rady, připomínky a čas věnovaný odborným konzultacím. Ráda bych také poděkovala Ing. Haně Horákové, Ph. D. za její obětavost, ochotu a pomoc, kterou mi poskytovala v průběhu prováděných experimentů i při zpracování této práce.

# OBSAH

1. ÚVOD .....	8
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2.1. Látky obsažené ve vodách.....	9
2.2. Povrchové jevy .....	10
2.2.1. Povrchové napětí .....	10
2.3. Tenzidy.....	11
2.3.1. Historie tenzidů .....	11
2.3.2. Charakteristika tenzidů.....	13
2.3.3. Původ tenzidů.....	14
2.3.4. Klasifikace tenzidů.....	14
2.3.5. Iontové tenzidy .....	16
2.3.6. Neiontové tenzidy .....	22
2.4. Fyzikálně – chemické vlastnosti tenzidů.....	24
2.4.1. Termodynamika fázového rozhraní .....	24
2.4.2. Adsorpce a tvorba povrchového filmu .....	24
2.4.3. Vlastnosti monomolekulárních filmů.....	25
2.5. Vlastnosti objemové fáze .....	25
2.5.1. Rozpustnost tenzidů ve vodě.....	25
2.5.2. Micely tenzidů ve vodných roztocích .....	25
2.6. Chemické vlastnosti tenzidů.....	26
2.6.1. Stálost tenzidů .....	26
2.6.2. Smáčení .....	27
2.6.3. Suspenze.....	27
2.6.4. Emulze.....	28
2.6.5. Pěna .....	29
2.6.6. Solubilizace .....	30
2.6.7. Detergence.....	30
2.7. Ekologické aspekty tenzidů.....	32
2.7.1. Tenzidy a vodní hospodářství .....	32
2.7.2. Biologické čištění odpadních vod znečištěných tenzidy.....	33
2.7.3. Biodegradabilita tenzidů .....	34

2.7.4. Toxicita tenzidů.....	36
2.7.5. Eutrofizace vod .....	36
2.8. Praktické aplikace tenzidů.....	37
2.9. Legislativa .....	37
2.10. Elektromigrační metody .....	40
2.10.1. Elektroforetická pohyblivost.....	40
2.10.2. Elektroosmotický tok .....	41
2.10.3. Fyzikální charakteristiky elektroforetického procesu .....	43
2.11. Analytické separace kapilární zónovou elektroforézou .....	43
2.11.1. Úvod.....	43
2.11.2. Uspořádání .....	44
2.12. Izolace a zakoncentrování vzorku .....	47
2.12.1. Extrakce rozpouštědlem .....	48
2.12.2. Extrakce tuhým sorbentem.....	48
2.13. Stanovení aniontových tenzidů kapilární elektroforézou.....	51
2.13.1. Stanovení lineárních alkylbenzensulfonátů.....	51
2.13.2. Stanovení alkylsulfátů a alkylsulfonátů .....	54
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	56
3.1. Použité přístroje, chemikálie a základní elektrolyty .....	56
3.1.1. Přístroje .....	56
3.1.2. Chemikálie .....	56
3.1.3. Použité základní elektrolyty .....	56
3.2. Analyzované vzorky.....	57
3.2.1. Standardy aniontových tenzidů .....	57
3.2.2. Vzorky odpadních a povrchových vod .....	58
3.3. Podmínky separace.....	58
3.3.1. Příprava pokryté kapiláry .....	59
4. VÝSLEDKY A DISKUZE .....	60
4.1. Volba základního elektrolytu pro nepřímou detekci aniontových tenzidů .....	60
4.1.1. Úvodní experimenty s 3,5-dinitrobenzoátem ve směsi methanol/voda a acetonitril/voda.....	61
4.1.2. Analýzy s kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou ve vodě .....	65
4.1.3. Analýzy s kyselinou pikrovou ve vodě .....	72

4.2. Praktické využití pro reálné vzorky .....	80
4.2.1. Prací prášek .....	81
4.2.2. Prostředek na mytí nádobí.....	83
4.3. Stanovení aniontových tenzidů v odpadní vodě z ČOV Brno-Modřice a v povrchové vodě z řeky Svatky .....	85
4.3.1. ČOV Modřice.....	85
4.3.2. Povrchová voda.....	88
5. ZÁVĚR.....	91
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....	93
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	97
8. SEZNAM PŘÍLOH.....	98
9. PŘÍLOHY.....	99



# 1. ÚVOD

Činnost člověka ve všech ekosystémech má dopad na veškeré složky životního prostředí, včetně hydrosféry. Voda pokrývá více než 2/3 zemského povrchu a podstatnou část všeho vodstva, tj. asi 97 %, tvoří slané vody moří a oceánů. Voda je základní podmínkou života na Zemi; v přírodě se účastní všech podstatných biologických, fyzikálních a chemických pochodů včetně tvorby klimatu. Člověk ji potřebuje nejen jako součást potravy a k hygienickým účelům, ale také k různým výrobním činnostem; v neposlední řadě je nedílnou součástí životního prostředí a podmiňujícím faktorem všech životních forem.

Pitná voda musí odpovídat určitým kvalitativním požadavkům a jejími zdroji jsou vody podzemní a povrchové. Množství vody v jednotlivých státech je ovlivněno také srážkami, se kterými souvisí intenzita života mnohých organismů. Nedostatek srážek v různých zemích má obrovské negativní důsledky, které v některých případech souvisí i s hladomorem.

Česká republika leží na rozvodnici tří moří - Severního, Baltského a Černého. Prakticky všechny její významnější toky odvádějí vodu na území sousedních států. Důsledkem této skutečnosti je naprostá závislost našich vodních zdrojů na atmosférických srážkách, které mají vliv především na zemědělskou prvovýrobu, a to zejména na rostlinnou výrobu. Velkým handicapem je v České republice také to, že značné množství pitné vody se využívá rovněž jako voda výrobní, a to i při průmyslové výrobě těch produktů, které nejsou součástí potravinářského, případně farmaceutického průmyslu. Intenzivní průmyslová i zemědělská výroba mají kromě pozitivních aspektů i negativní důsledky; rozvinutý průmysl i zemědělství nepříznivě ovlivňují čistotu povrchových vod, které již následně nemohou být využity jako voda pro technické účely. Také zdroje užitkové vody jsou v České republice omezené. Znečištěné povrchové vody navíc mohou ovlivnit i zdroje pitné vody, které nejsou v České republice velmi rozšířeny. Kromě povrchových vod jsou značně znečištěny i vody odpadní, protože jejich čištění před vypuštěním do řek může být problémem. Problematické jsou zejména biologicky aktivní látky, jejichž výskyt ve vodách způsobuje zvyšování rozpustnosti jiných organických látek. Svými účinky podstatně ovlivňují kyslíkovou bilanci toků a mnohé z nich jsou těžko biologicky odbouratelné.

Je třeba si uvědomit, že každá změna v kvalitě a jakosti vod může představovat nebezpečí pro živé organismy na naší planetě. Je proto nezbytné zabývat se problematikou znečištění povrchových i podzemních vod a na základě tohoto sledování činit taková opatření, která vedou k minimalizaci znečištění vodního prostředí.

Hospodaření s vodou je zakotveno v různých zákonech, které jsou již harmonizovány s legislativou EU. Nejznámějším zákonem je Zákon o vodách č. 254/2001 Sb. ve znění pozdějších předpisů.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Látky obsažené ve vodách

Voda, se kterou se prakticky setkáváme jako s vodou přírodní, pitnou nebo odpadní, není chemické individuum, neboť obsahuje určité množství cizorodých látek které tvoří tzv. disperzní systém, v něm voda představuje disperzní prostředí a cizorodé látky disperzní podíl [1].

Podle velikosti dispergovaných částic se rozlišují:

- analytická disperze (pravé roztoky) – částice o velikosti 0,1 až 1 nm
- koloidní disperze – částice o velikosti 1 nm až 1  $\mu\text{m}$
- hrubá disperze – částice o velikosti větší než 1  $\mu\text{m}$  [1]

Ke hrubým disperzím patří suspenze, emulze a pěny, a to podle toho, zda dispergovanou částí je látka tuhá, kapalná nebo plynná [1].

Podle původu dělíme látky obsažené ve vodách na:

- přirozené – jsou to látky vyluhované z nekontaminované půdy a hornin, dále zbytky organismů a produkty jejich zpracování nebo rozkladu i produkty látkového metabolismu.
- umělé (syntetické) – nevyskytují se v přírodě v přirozené formě, ale vznikají lidskou činností (pesticidy, tenzidy aj.) [1].

Podle chemického složení se látky dělí na:

- organické – mají v molekule atomy uhlíku, které jsou schopné se řetězit a vytvářet složité makromolekuly.
- anorganické – všechny ostatní sloučeniny rozmanitého složení vyskytující se za normálních podmínek v různých skupenstvích [1].

Organické látky ve vodách mohou být buď přírodního původu, nebo antropogenního. Mezi přírodní organické znečištění lze zařadit výluhy z půdy a sedimentů a produkty životní činnosti rostlinných a živočišných organismů a bakterií. Organické látky antropogenního původu pocházejí ze splaškových a průmyslových odpadních vod, z odpadů ze zemědělství a skládek. Organické látky mohou významně ovlivňovat chemické a biologické vlastnosti vod, jako například barvu, pach, pěnovost apod. Z vodohospodářského hlediska je nutné rozlišovat látky podléhající biologickému rozkladu ve vodách a při čištění odpadních vod a látky biochemicky rezistentní, jejichž přítomnost je nežádoucí [2].

Velkou skupinu organických látek znečišťujících hydrosféru a další složky životního prostředí tvoří přípravky se všeobecným názvem tenzidy a detergenty [3]. Tenzidy jsou povrchově aktivní látky, které mají schopnost snižovat povrchové napětí na rozhraní dvou fází, čímž usnadňují smáčení povrchu a odstranění nečistot [3, 4]. Termínem detergenty se označují čistící a prací prostředky, které kromě tenzidů obsahují ještě další přísady (aktivní plniva, barviva, parfém), které zlepšují a doplňují jejich účinky [4].

## 2.2. Povrchové jevy

Většina procesů v přírodě probíhá na fázovém rozhraní a souvisí s povrchovými jevy, mezi něž patří například enzymatické biologické procesy v živých organismech, eroze půdy, zvětrávání, krystalizační procesy, vznik aerosolů, koroze apod. V technické praxi mají povrchové jevy rozhodující úlohu v určitém technologickém procesu, jako jsou např. adsorpce, flokulace, tvorba disperzí, suspenzí, emulzí, pěny, dále flokulační a smáčecí procesy, filtrace, praní, čištění, solubilizace a mnohé jiné důležité procesy, které se řídí zákonitostmi platnými pro povrchové jevy [5].

Povrchové jevy mají velký teoretický i praktický význam v heterogenních vícesložkových a vícefázových soustavách. Fází se označuje homogenní část soustavy oddělená od okolí fázovým rozhraním, na němž se fyzikální a chemické vlastnosti mění skokem [5].

Molekuly uvnitř kapaliny se vzájemně ovlivňují přitažlivými a odpudivými silami, přičemž v důsledku chaotického tepelného pohybu nemají přesně vymezenou permanentní polohu vzhledem ke geometrii soustavy. Molekuly v povrchových vrstvách kapaliny se nacházejí v jiném energetickém stavu než molekuly uvnitř kapaliny [5]. Molekuly na povrchu mají vyšší potenciální energii než molekuly uvnitř. Důvodem jsou silnější interakce s molekulami uvnitř látky než s molekulami plynné fáze nad nimi [6]. Projevem asymetrie sil působících na povrchové molekuly je jejich „vtahování“ do kapalné fáze. Důsledkem je tendence kapalin zaujmout při daném objemu tvar s co nejmenším povrchem. Každé povrchové vrstvě odpovídá určitá volná povrchová energie  $\sigma$ , která je definována jako práce, kterou je třeba vykonat, aby se povrch uvažované soustavy zvětšil o jednotku plochy ( $1 \text{ m}^2$ ) při konstantním objemu. Z termodynamického hlediska je vždy tendence vytvořit systém s nejmenším obsahem volné energie [5].

### 2.2.1. Povrchové napětí

Povrchové napětí kapaliny  $\gamma$  [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ] je síla, která působí v povrchu kapaliny kolmo na délkovou jednotku povrchu. Je to takové povrchové napětí, které v libovolném řezu povrchu kapaliny působí kolmo na 1 m délky silou 1 newtonu [5].

Povrchové napětí vody ovlivňuje do značné míry její fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti [2]. Pokud je koncentrace rozpuštěné látky v povrchové vrstvě větší než uvnitř kapaliny, sníží se povrchové napětí roztoku [5], které je příčinou pěnění na turbulentních místech toku a při provzdušňování na biologických čistírnách odpadních vod [2]. Snížení povrchového napětí má nepříznivý vliv na život organismů ve vodě a na přestup kyslíku difúzí hladinou u povrchových vod a při aeraci vody [2]. Naproti tomu lze např. v roztocích silných elektrolytů nebo sloučenin s větším počtem hydroxylových skupin pozorovat malé zvýšení povrchového napětí v důsledku negativní adsorpce [5]. Tento jev je však méně výrazný než v předchozím případě [2].

Snížení povrchového napětí vody způsobují povrchově aktivní látky, které se na fázovém rozhraní adsorbují pozitivně. Mohou být přírodního nebo antropogenního původu. Přírodní původ je biologický a hovoří se proto o tzv. *biotenzidech*, které mohou být syntetizovány bakteriemi, houbami a kvasinkami při růstu na substrátech, především hydrofobních, aby

umožnily jejich emulgaci a penetraci do buňky. Nejčastěji jsou produkovány extracelulárně. Hlavním antropogenním zdrojem povrchově aktivních látek ve vodách jsou prací a čisticí prostředky používané v domácnostech, velkoprádelnách a mnoha průmyslových odvětvích [2].

### 2.3. Tenzidy

Tenzidy a detergenty tvoří velkou skupinu organických látek, které znečišťují hydrosféru [3]. Povrchově aktivní látky nebo také tenzidy (z latinského *tensio*) jsou obecně látky s bipolární případně amfipatickou strukturou, protože molekula tenzidu je tvořena skupinou nepolární, tzv. hydrofobní a polární, tzv. hydrofilní [6]. Amfipatická povaha tenzidů je odpovědná za jejich schopnost adsorbovat se již při nízkých koncentracích na fázovém rozhraní a snižovat tak mezifázovou, resp. povrchovou energii. V soustavě kapalina – plyn se v důsledku této adsorpce snižuje povrchové napětí a v soustavě kapalina – kapalina, resp. kapalina – tuhá látka se snižuje mezifázové napětí na fázovém rozhraní [2]. Pojem *mezifázové rozhraní* tedy značí hranici mezi dvěma mísitelnými fázemi a termín *povrchové rozhraní* označuje rozhraní, kde jedna fáze je plynná, obvykle vzduch [6].

V případě, že se tenzidy dostanou do vodného roztoku, orientují se hydrofobní skupiny tak, aby jejich kontakt s molekulami vody byl minimální. Molekuly vody jsou proto obklopeny molekulami tenzidu takovým způsobem, že jejich hydrofobní skupiny směřují převážně směrem do vzduchu a hydrofilní skupiny se naváží na molekuly vody. Amfipatická struktura tenzidů proto způsobuje nejen soustředování tenzidů v povrchové vrstvě a snížení povrchového napětí vody, ale také orientaci molekul hydrofilní skupinou do vodné fáze a hydrofobní skupinou mimo ni [6].

Chemická struktura seskupení hydrofobní a hydrofilní části molekuly tenzidu se mění s vlastnostmi rozpouštědla a podmínkami použití. U vysoce polárních rozpouštědel (např. voda) mohou být hydrofobními skupinami uhlovodíkové, fluorouhlíkové nebo siloxanové řetězce vhodné délky, zatímco v případě méně polárních rozpouštědel mohou být vyhovující pouze některé z nich (např. fluorouhlíkové nebo siloxanové řetězce v polypropylenglykolu). V polárních rozpouštědlech, například ve vodě, se mohou iontové nebo vysoce polární skupiny chovat jako hydrofilní skupiny, zatímco v nepolárních rozpouštědlech, např. heptan, mohou reagovat jako skupiny hydrofobní [6].

Tenzidy takto vykazují povrchovou aktivitu, která se projevuje pěněním jejich vodných roztoků [2]. Díky těmto vlastnostem dochází k usnadnění smáčení povrchu a k odstranění nečistot [4]. Tenzidy jsou hlavní součástí pracích, čisticích, emulgačních, dispergačních a pěnicích prostředků, které ještě navíc obsahují přísady, jež zlepšují a doplňují jejich účinky. Tyto prostředky souhrnně označujeme jako detergenty [2].

#### 2.3.1. Historie tenzidů

Mýdla alkalických kovů se užívají již více než 2 000 let. K jejich výrobě se používala směs živočišného tuku a popela ze dřeva a dalších rostlin, která se vařila [7].

Mezi první dokumentované syntetické produkty charakteristické svoji povrchovou aktivitou se řadí sulfátové oleje. První tenzidy byly vyrobeny v Německu během první světové války v důsledku nedostatku rostlinných a živočišných tuků. Produktem syntézy byly alkylnaftalensulfonáty s krátkými řetězci, které se připravily reakcí propylalkoholu nebo butylalkoholu s naftalenem a následnou sulfonací. Navzdory jejich relativně nízkým čistícím schopnostem se zjistilo, že mají výborné smáčecí schopnosti a používají se dodnes [7].

Ve 20. a 30. letech 20. století bylo započato se syntézou dlouhých řetězců sulfatovaných alkoholů. Na počátku 30. let 20. století se v USA vyvíjela i syntéza alkylarylsulfonátů s benzenem. Sulfáty alkoholu i alkylbenzensulfonáty se v té době využívaly jako čisticí prostředky. Po druhé světové válce, a to v důsledku velkého rozvoje nových organických syntéz a dostupnosti nových surovin, došlo k vývoji široké škály nových povrchově aktivních látek, např. derivátů kyseliny 2-aminoethansulfonové a alkansulfátů. Ve Velké Británii se rozvíjela výroba sekundárních olefinsulfátů. Všechny tyto syntetické tenzidy měly své specifické výhody a nevýhody. Mezi důležité faktory ovlivňující jejich výrobu patří dostupnost a cena surovin, jejich snadná syntéza, ekonomická náročnost a stabilita produktu [7].

Mezi další syntetické tenzidy patřily alkylbenzensulfonáty, ve kterých byl alkylem tetramer propylenu. Alkylbenzensulfonáty si díky snadné výrobě získaly oblibu na světovém trhu, potlačily tak výrobu doposud užívaných tenzidů a v období let 1950 až 1965 tvořily více než polovinu všech tenzidů užívaných po celém světě. V té době se však začalo projevovat rostoucí pění vodních toků, což vedlo k vyšetřování původu pěny. Nakonec byl tento nežádoucí fenomén přisouzen právě alkylbenzensulfonátům, které v důsledku rozvětveného alkylu obtížně podléhaly biodegradacím procesům na čistírnách odpadních vod [7].

Zkušební metody na určení rozložitelnosti tenzidů ukázaly, že lineární alkylbenzensulfonáty jsou podstatně lépe biologicky rozložitelné a proto také ekologicky přijatelnější. Velká většina producentů detergentů průmyslového světa dobrovolně nebo v důsledku legislativních opatření přešla k výrobě lineárních alkylbenzensulfonátů. Na konci 80. let 20. století už bylo více než 75 % syntetických tenzidů připraveno právě z lineárních alkylbenzensulfonátů [7].

Návrh trvale udržitelného rozvoje vyhlášený Spojenými Národy na začátku 90. let požaduje takové technologie a výrobky, které využívají obnovitelné zdroje a spotřebovávají menší množství energie. Všichni hlavní producenti chemikálií, zejména výrobci tenzidů, mají snahu tento návrh dodržovat. Některé snahy řešené na konci druhého tisíciletí mají dopad na výrobu a používání tenzidů. Mezi nejdůležitější patří:

1. rostoucí důraz na ekologickou přijatelnost a bezpečnost;
2. postupné odmítání práškových detergentů a jejich nahrazování takovými produkty, jejichž výroba šetří energii;
3. používání pracích prášků účinných již při nízkých teplotách a také používání nových typů automatických praček;
4. zavádění nových kritérií vztahujících se zejména k Návrhu trvale udržitelného rozvoje a dále na posouzení vlivu tenzidů na životní prostředí [8].

### 2.3.2. Charakteristika tenzidů

Tenzidy již při nízkých koncentracích mění ve velké míře reakční podmínky na fázovém rozhraní. V důsledku specifické interakce s molekulami disperzního prostředí výrazně ovlivňují energetické poměry na rozhraní, což se projevuje především snížením povrchového napětí. Stabilizují, nebo v případě potřeby ruší disperzní systémy, snižují tření, urychlují technologické procesy, ovlivňují fyzikálně – mechanické vlastnosti materiálů, aktivně se účastní na biochemických procesech v živých organizmech atd. Tyto specifické vlastnosti tenzidů jsou determinované chemickou a fyzikální strukturou jejich molekul, které mají asymetrický dipolární charakter s výrazným dipólovým momentem. V zásadě vždy obsahují dvě protichůdné části, hydrofobní a hydrofilní. K pochopení povrchové aktivity tenzidů a jimi ovlivněných fyzikálně – chemických procesů je třeba charakterizovat strukturu tenzidů [5].

Pojmem hydrofobní skupina se označuje nepolární část molekuly tenzidu, která odpuzuje vodu, s vodou se nesnáší a v přítomnosti vody usiluje o vytvoření takového strukturního seskupení s ostatními hydrofobními složkami ve vodním systému, že jejich vzájemná orientace umožňuje tvorbu „hydrofobních kontaktů“ prostřednictvím nevazebných interakcí. Z této oblasti vazeb jsou molekuly vody vytlačeny. Tyto skupiny umožňují dobrou rozpustnost hydrofobního zbytku v nepolárních rozpouštědlech [5].

Naproti tomu hydrofilní skupina je reprezentována polární částí molekuly, která má velkou afinitu k vodě a ve vodném prostředí je velmi hydratovaná. Specifická funkce hydrofilní skupiny přítomné v molekule tenzidu je založena na silném ovlivnění celkové polaridy, rozdělení elektrického náboje a na celkovém iontovém charakteru [5].

Nejběžnějším a nejdůležitějším rozpouštědlem je voda, která má zvýšenou afinitu k hydrofilním skupinám, avšak odpuzuje hydrofobní skupiny tenzidu. V důsledku tohoto rozdílného chování vody k oběma částem tenzidu se mohou tenzidy chovat různě, a to:

- a) Molekuly tenzidu difundují na povrch rozpouštědla, kde se adsorbují na fázovém rozhraní mezi roztokem a vzduchem, pokrývají rovnoměrně povrch a vytvářejí tzv. monomolekulovou vrstvu povrchového filmu [5].

Všeobecně je třeba považovat zvýšení koncentrace molekul tenzidů na fázovém rozhraní za adsorpci. V případě fázového rozhraní kapalina – plyn a kapalina – kapalina se jedná o adsorpci na pohyblivém fázovém rozhraní a v případě rozhraní tuhá fáze – plyn a tuhá fáze – kapalina jde o adsorpci na tuhém fázovém rozhraní [5].

- b) Pokud je dosaženo určité koncentrace tenzidů, tzv. kritické koncentrace, molekuly nebo ionty tenzidu se spontánně agregují do větších útvarů označovaných jako micely. Micely se skládají z určitých krystalických agregátů s velikostí částic, která je typická pro koloidní stav [5].

Účinek tenzidů lze vysvětlit tak, že neasociované molekuly nebo ionty, které jsou povrchově aktivní, se adsorbují v určitém roztoku na fázovém rozhraní, čímž vzniká povrchový film. Micely se přímo tvorby tohoto filmu nezúčastňují, ale v důsledku dynamické rovnováhy mezi koncentrací micel a neagregovaných molekul tenzidu ovlivňují snižování povrchového napětí na rozhraní fází [5].

Vznik povrchového filmu se nejvýrazněji projeví na fázovém rozhraní kapalina – pára (L – G) a tuhá fáze – pára (S – G). Povrchová aktivita tenzidů se na dvoufázovém rozhraní zmenšuje podle následujícího schématu:

$$L - G > S - G > L - S > S - S$$

Roztoky tenzidů, které se vyznačují pozitivní adsorpcí tenzidů na fázovém rozhraní, mají menší povrchové napětí jako čisté rozpouštědlo. V případě dvou nemísících se kapalin, tzn., když má tenzid hodnotu polaritě v rozmezí obou roztoků, vyrovnává se tento rozdíl v jejich polaritě a umožňuje se vzájemné promíchání ve formě emulze [5].

### 2.3.3. Původ tenzidů

Povrchově aktivní látky ve vodách mohou být přírodního nebo antropogenního původu. Přírodní původ je biologický, a proto se hovoří o biotenzidech. Přírodního původu jsou např. saponiny obsažené v odpadních vodách z cukrovarnického průmyslu, které jsou příčinou jejich pěnivosti. Tvorba tzv. biologických pěn při čištění odpadních vod v aktivaci má značný význam z vodohospodářského hlediska, neboť často doprovází biologické čištění odpadních vod. Pěnění je způsobeno dominantním výskytem některých mikroorganismů, např. *Microthrix parvicella*, *Nocardia*, produkujících biotenzidy [2].

Antropogenním zdrojem povrchově aktivních látek mohou být papírenské odpadní vody obsahující klíždla na bázi pryskyřičných mýdel. Hlavním antropogenním zdrojem povrchově aktivních látek ve vodách jsou prací a čisticí prostředky používané v domácnostech, velkoprádelnách a mnoha průmyslových odvětvích [2].

### 2.3.4. Klasifikace tenzidů

Tenzidy lze pro usnadnění orientace klasifikovat z několika hledisek:

- na základě jejich hydrofobní složky
- na základě jejich iontového charakteru
- na základě číselné hodnoty HLB
- na základě jejich aplikačního použití
- na základě biologické degradability
- na základě systematiky organických sloučenin [5].

#### 2.3.4.1. Klasifikace tenzidů na základě jejich hydrofobní složky

Molekula každého tenzidu se skládá ze dvou základních částí, z hydrofobní a hydrofilní. Hydrofobní složku tvoří zpravidla zbytky uhlovodíků a jejich kyslíkatých derivátů, které můžeme rozdělit do několika skupin:

1. Alifatické uhlovodíky (nerozvětvené lineární n-alkany, alkeny, rozvětvené alkany)
2. Alicyklické uhlovodíky
3. Aromatické uhlovodíky a hydroxylové sloučeniny (např. benzen, naftalen, fenol)
4. Polymerní aromatické uhlovodíky
5. Alkylované aromatické sloučeniny (např. alkylbenzen, alkylnaftaleny, alkylfenoly)
6. Polymerní lineární makromolekuly sloučenin
7. Ostatní typy hydrofobních zbytků.

Toto rozdělení se však v praxi příliš nepoužívá [5].

#### 2.3.4.2. Klasifikace tenzidů podle hodnoty HLB

Hodnotu HLB definoval v roce 1949 Griffin jako rovnovážný poměr mezi hydrofilní a lipofilní částí molekuly. Vzájemný poměr polárních skupin a nepolárního zbytku podmiňuje afinitu molekuly tenzidu k vodě a ke slabě polárním organickým rozpouštědlům [5].

Tento poměr je vyjádřen bezrozměrným číslem a neiontovým tenzidům se přiřazují hodnoty 0 až 20. Podle hodnoty HLB lze tenzidy rozdělit do následujících aplikačních skupin: emulgátory, smáčedla, detergenty a solubilizátory. Rozsah hodnot HLB je uvedený v tabulce I [5].

**Tabulka I:** Hodnoty HLB hlavních aplikačních skupin tenzidů [5]

Rozsah HLB	Aplikační skupina
3 – 6	emulgátory V/O
7 – 9	smáčedla
8 – 18	emulgátory O/V
13 – 15	detergenty
15 – 18	solubilizátory

#### 2.3.4.3. Klasifikace tenzidů na základě jejich biologické degradability

Na základě biologické rozložitelnosti tenzidů, která se stala hlavním kritériem z hlediska ekologie, se v současnosti vyráběné tenzidy posuzují podle analytických kritérií, tj. podle biologické spotřeby kyslíku (BSK) nebo podle výsledku laboratorního pokusu biologického rozkladu aktivovaným kalem a následnou reakcí s methylenovou modří [5]. Podle těchto zkoušek se tenzidy rozdělují do tří skupin:

1. **Měkké tenzidy** – tzv. lehce biologicky rozložitelné [5]; biologickým rozkladem probíhajícím za běžných podmínek u nich dochází během čtrnácti dnů k úbytku většímu než 90 % [9]. Do této skupiny patří sulfatované alkoholy, n-alkansulfonáty, n-alkensulfonáty, sulfatované adukty mastných alkoholů a kyselin a alkylpolyglykoethersulfáty [5].



- 2. Odbouratelné tenzidy** – tzv. středně biologicky rozložitelné [5]; tenzidy se během čtrnácti dnů rozloží z 35 až 90 %. Jejich biologická degradace je tedy možná, avšak probíhá pomaleji [9]. Do této skupiny patří lineární alkylbenzensulfonáty a také středněmolekulové adukty ethylenoxidu s vyššími mastnými kyselinami a aminy [5].
- 3. Tvrdé tenzidy** – tzv. těžce biologicky odbouratelné [5]; degradují pod 35 % během čtrnácti dnů [9]. Do této skupiny patří rozvětvené alkylbenzensulfonáty, rozvětvené alkylnaftalensulfonáty a vysokomolekulární adukty ethylenoxidu a alkylfenolů s rozvětveným alkylem [5].

#### **2.3.4.4. Klasifikace tenzidů na základě jejich iontového charakteru**

Podle iontového charakteru polární skupiny rozdělujeme tenzidy na dvě základní skupiny: *iontové* a *neiontové*. Iontové tenzidy obsahují funkční skupiny, které ve vodném roztoku disociují, přičemž vznikají záporně nebo kladně nabitě ionty, případně jejich náboj závisí na pH prostředí. Tyto ionty jsou nositelem povrchové aktivity. Neiontové tenzidy obsahují polární nedisociovanou skupinu, např. –OH, –O– [5].

Mezi iontové tenzidy patří tenzidy aniontové, kationtové a amfolytické. Povrchová aktivita je v tomto případě dána stavbou molekuly sloučeniny, která musí obsahovat dlouhý hydrofobní uhlovodíkový řetězec a alespoň jednu hydrofilní skupinu (např. COOH, SO<sub>3</sub>H). Aniontové tenzidy disociují na povrchově aktivní aniont, kationtové na povrchově aktivní kationt, neiontové nedisociují a rozpouštějí se solvatací většího počtu hydrofilních skupin. Amfolytické tenzidy mohou podle hodnoty pH prostředí nabývat aniontového nebo kationtového charakteru [2].

#### **2.3.5. Iontové tenzidy**

Ve skupině iontových tenzidů dochází po rozpuštění ve vodě k tvorbě iontů, které se vytvoří oddálením částí původní molekuly v místě iontové vazby a vytvořením solvatového obalu kolem každého z iontů; přesněji kolem každého místa, ve kterém je lokalizován náboj a to účinkem vody, která je polárním a dobře solvatujícím prostředím [9].

##### **2.3.5.1. Aniontové tenzidy**

Mýdla získávána z živočišných a rostlinných tuků a olejů patřila po tisíc let k jediným dostupným tenzidům. Vývoj syntetických tenzidů začal později, když byly shledány funkční nedostatky klasických mýdel v mnoha moderních průmyslových procesech. Proto nastal vývoj organických syntéz, které vedly k produkci vhodnějších tenzidů pro průmyslové účely. Rychlý růst dostupnosti alternativních surovin vedl po druhé světové válce k vývoji syntetických povrchově aktivních látek, které by dokázaly podstatně uspokojit potřeby nového technologického světa [7].

Aniontové tenzidy patří v současné době k nejvíce používaným tenzidům, představují 70 až 75 % celkové spotřeby. K hlavním podskupinám aniontových tenzidů patří mýdla, sulfáty, sulfonáty a v menší míře i fosfáty [7].

## I. Přírodní aniontové tenzidy

### 1) Mýdla

Mýdlo je nejstarším a nejdéle používaným aniontovým tenzidem [10] s obecnou strukturou  $\text{RCOONa}$ , resp.  $\text{RCOOK}$  [2]. Mýdla jsou soli vyšších alifatických kyselin přírodního původu (obvykle  $\text{C}_{16}$  až  $\text{C}_{18}$ ) s přímým řetězcem; tato struktura je příčinou jejich snadné biologické rozložitelnosti [2]. Mýdla disociují ve vodném roztoku na povrchově aktivní anionty mastných kyselin a povrchově neaktivní kationty. Pro výrobu mýdel se používají nasycené mastné kyseliny s nerozvětveným uhlíkatým řetězcem  $\text{C}_{12}$  až  $\text{C}_{18}$ . Kyseliny, které mají více než 20 atomů uhlíku jsou již nevhodné, protože jejich alkalické soli jsou ve vodě málo rozpustné. Nenasycené mastné kyseliny se používají zejména při výrobě mazlavých draselných mýdel [4].

Běžnou surovinou pro výrobu mýdel je živočišný lůj, který se získává alkalickou hydrolýzou tuků (esterů glycerolu a mastných kyselin) prováděnou za varu v kotli s asi 20% roztokem hydroxidu sodného. Uvařené mýdlo se vysoluje asi v 10% roztoku chloridu sodného. Vodný roztok obsahující glycerol a zbytky solí se z kotle vypustí, odsolí a zpracuje na čistý glycerol. Z horní části varného kotle se odčerpá mýdlo do rozprašovací vakuové sušárny, kde dochází ke snížení obsahu vody. Polotoaletní mýdla obsahují 72 % a toaletní mýdla 78 % mýdlové hmoty. K vysušenému mýdлу se dávkuje přísady, parfémy a barviva. Směs se prohněte a vylisuje do typových velikostí a tvarů [4]. Mýdlo tvoří hlavní část receptury toaletních a ostatních kusových mýdel a jako vedlejší tenzid je rovněž obsaženo v práškových pracích prostředcích, kde kromě toho působí i jako odpěňovač [10].

Hlavní výhodou mýdel je, že se snadno vyrábí a také odbourávají a nejsou toxická [9]. K nevýhodám patří jejich nestabilita v tvrdé vodě a srážení vápenatých a hořečnatých solí mastných kyselin, které jsou ve vodě nerozpustné a nemají proto čistící schopnost [4]. Další nevýhodou je nemožnost práce v kyselém prostředí, v němž se tvoří málo rozpustné a málo disociované kyseliny [9].

## II. Syntetické aniontové tenzidy

### 1) Sulfonáty

První komerčně dostupné sulfonátové tenzidy byly vyrobeny v důsledku nedostatku rostlinných a živočišných tuků v Německu během první světové války. Byly vyvinuty alkylnaftalensulfonáty a navzdory jejich relativně nízkým čistícím schopnostem se zjistilo, že mají výborné smáčecí schopnosti a používají se dodnes. Sulfonáty dále našly uplatnění jako emulgátory a dispergační prostředky v zemědělství a ve fotografických aplikacích. Poválečná expanze chemického průmyslu ve Velké Británii, Německu a USA vedla k vývoji nových sulfonátových tenzidů [7]. Mezi významné sulfonátové tenzidy patří:

#### *1a) Alifatické sulfonáty*

Alifatické sulfonáty jsou reprezentovány obecným vzorcem  $\text{R-SO}_3^- \text{M}^+$ , kde R je přímý nebo rozvětvený řetězec, nasycený nebo nenasycený alkyl nebo cykloalkyl a M může být vodík, ion alkalického kovu nebo ve vzácných případech vícemocný kovový ion. Klasickým

příkladem alifatických sulfonátů je *dodecylsulfonát sodný*. Zatímco jednomocné soli sulfonových kyselin jsou ve vodě docela rozpustné a vykazují dobré smáčecí a čistící schopnosti, jejich vápenaté a hořečnaté soli jsou omezeně rozpustné a nemají čistící schopnost zvláště při použití v tvrdé vodě [7].

*Parafinsulfonáty* nebo přesněji sekundární alkansulfonáty se vyrábějí sulfoxidací alkanů frakce C<sub>12</sub> až C<sub>18</sub>. Mají nízkou detergentní účinnost, ale výborné smáčecí vlastnosti, a proto je jejich hlavní oblastí použití v kapalných pracích, mycích a smáčecích prostředcích [10].

*Ropné sulfonáty* jsou připraveny reakcí vybrané ropné rafinační frakce s kyselinou sírovou. Jejich výhodou je relativně nízká cena a používají se jako pěnidla při flotaci rud a také jako inhibitory koroze rozpustné v oleji [7]. Jejich amonné soli jsou užívané jako rozpustné dispergační prostředky v topných olejích a benzinech [6].

*Olefinsulfonáty* se vyrábějí přímou sulfonací  $\alpha$ -olefinů, při které vzniká směs alkensulfonátů a hydroxyalkansulfonátů. Olefinsulfonáty se používají především do kapalných mycích prostředků [10]. Mají výborné čistící schopnosti i v tvrdé vodě [6].

Alkylsulfonáty mohou být připraveny různými způsoby a na jejich výrobu již existuje značné množství patentů. Navzdory vyšší ceně jsou alkylsulfonáty přijatelné pro použití v různých specializovaných aplikacích a to díky své stabilitě a velké povrchové aktivitě i při nízkých koncentracích [7].

### **1b) Alkylarylsulfonáty**

Sulfonace aromatických jader – benzenu a naftalenu – je dobře prozkoumanou a ověřenou organickou syntézou. Samotné sulfonované aromatické skupiny nemají dostatečnou povrchovou aktivitu pro použití v čistících prostředcích, a proto je nutná přítomnost jedné nebo více alkylových skupin na aromatickém jádře. Alkylarylsulfonáty se staly mimořádně významnými aniontovými tenzidy [7].

Nejstaršími tenzidy ze skupiny alkylarylsulfonátů jsou *alkylnaftalensulfonáty*, které byly vyvinuty v Německu během první světové války v důsledku nedostatku rostlinných a živočišných tuků [7]. Navzdory jejich relativně nízkým čistícím schopnostem se zjistilo, že mají výborné smáčecí schopnosti [7] a zejména butyl- a isopropylnaftalensulfonáty se používají jako emulgátory a dispergovadla v zemědělských a fotografických aplikacích [6].

*Alkylbenzensulfonáty* jsou nejpoužívanějšími aniontovými tenzidy. Aromatické jádro je vázáno na sekundární uhlíkový atom:  $(R^1R^2)CH-C_6H_4-SO_3Na$  [2]. Připravují se Friedel – Craftsovou alkylací benzenu alkeny nebo alkylhalogenidy za katalýzy chloridem hlinitým v několikanásobném přebytku benzenu [9]. Alkylbenzensulfonáty s rozvětvenými alkyly jsou biologicky těžko rozložitelné, což je z vodohospodářského hlediska nepříjemné [2]. V současné době byly proto nahrazeny *lineárními alkylbenzensulfonáty* (LAS), které jsou biologicky lépe rozložitelné [2], ačkoli za anaerobních podmínek podléhají pouze primární biodegradaci [6]. V praxi se používají zejména lineární alkylbenzensulfonáty s alkyly délky C<sub>12</sub> – C<sub>15</sub> [10]. Tridecylbenzensulfonát vykazuje dobré čistící schopnosti v měkké vodě [7]; dodecylbenzensulfonát má tu výhodu, že kyselina dodecylbenzensulfonová, z níž se vyrábí neutralizací hydroxidem sodným, je stabilní a dá se bez problémů transportovat a neutralizovat až na místě výroby detergentu [10]. Lze proto předpokládat, že lineární

alkylbenzensulfonáty zůstanou ještě několik let základním tenzidem pro práškové prací prostředky a kapalné mycí a prací prostředky [10].

### ***1c) Ligninsulfonáty***

Ligninsulfonáty vznikají při výrobě sulfitové celulosy reakcí dřevěné hmoty obsahující až 30 % ligninu s hydrogensířičitany. Extrakčními pochody lze ze sulfitového výluhu získat aktivní formy ligninsulfonových kyselin. Vzniklé ligninsulfonáty jsou hnědě zbarvené vysokomolekulární látky, které mají aromatický charakter. Základní strukturu tvoří hydroxymethoxyfenolové a hydroxyfenylpropanové jednotky. V molekule je přítomno až 8 sulfoskupin [2]. Ligninsulfonáty se používají jako dispergační látky pro emulze O/V, dále jako flotační a dispergační látky a stabilizátory pro vodné disperze barviv, pesticidů a cementu. V porovnání s ostatními typy tenzidů jsou poměrně levné [6]. K nevýhodám patří jejich barevnost a nerozpustnost v organických rozpouštědlech [6], a také značná biologická rezistentnost, vzhledem ke které přetrvávají ve vodě po dlouhou dobu [2].

## **2) Sulfáty**

Sulfáty neboli soli alkylesterů kyseliny sírové mají obecný vzorec  $R-O-SO_3Na$ , kde R je alkylová skupina [5]. Zdánlivě nepatrné rozdíly v chemické struktuře sulfátů ( $-C-O-S-$ ) a sulfonátů ( $-C-S-$ ) se projevují odlišnými vlastnostmi těchto dvou skupin aniontových tenzidů. Jedná se zejména o rozdíly v polarizovatelnosti hlavní skupiny a o míru hydratace [7].

Syntéza sulfátů může být provedena jedním z následujících postupů:

- esterifikací alkoholu s kyselinou sírovou
- adicí oxidu sírového na alkohol
- adicí kyseliny sírové na alken
- esterifikací alkoholu chlorsulfonovou kyselinou

Vždy následuje neutralizace alkylsírové kyseliny za vzniku alkalické soli [9].

Sulfátová skupina  $-O-SO_3Na$  postavena na konci řetězce snadno podléhá biologické hydrolýze a v případě lineárního alkylu podléhají sulfáty rovněž snadnému biologickému rozkladu. Vápenaté a hořečnaté alkylsulfáty jsou ve vodě poměrně rozpustné [2].

Sulfáty dosáhly ohromného technického významu díky několika faktorům, mezi které patří:

1. dobrá rozpustnost ve vodě a povrchová aktivita
2. relativně jednoduchá syntéza a nízká cena
3. běžně dostupné výchozí suroviny ze zemědělských a ropných zdrojů [7].

Mezi významné sulfátové tenzidy patří:

### **2a) Sulfátové mastné alkoholy**

První komerčně dostupné sulfáty alkoholu se objevily na německém trhu a během první poloviny 20. století si postupně získaly oblibu [7]. Vyznačují se výbornými pěnicími vlastnostmi a lze je využít v potravinářských a farmaceutických aplikacích. Nejběžnějšími jsou sodné soli sulfátových alkoholů, které se používají v pracích prášcích a také jako emulgátory v kosmetických produktech. Diethanol a triethanol jsou součástí tekutých mýdel a vlasových šamponů [6].

### **2b) Sulfáty oxyethylovaných vyšších mastných alkoholů**

Oxyethylované vyšší mastné alkoholy se často sulfatují, čímž se získají z neiontových tenzidů iontové. Jedná se o sloučeniny se všeobecným vzorcem  $RO(C_2H_4O)_n-SO_2-OH$ . V současné době se nejvíce používají alkylethersulfáty odvozené od frakce alkoholů  $C_{12}$  až  $C_{14}$ , které se oxyethylují 1 až 3 moly ethylenoxidu a poté sulfatují a neutralizují. Zavedení oxyethylové skupiny umožňuje připravit velmi koncentrované kapalné prací a smáčecí prostředky používané v domácnostech, průmyslu a ve vlasové kosmetice [5].

### **2c) Alkylethersulfáty**

Alkylethersulfáty se podobně jako alkylsulfáty používají v malém množství v práškových pracích prostředcích, ale hlavní oblast jejich použití je v kapalných mycích přípravcích, a to buď jako hlavní tenzid, nebo jako vedlejší tenzid vedle LAS. Další těžiště jejich aplikace lze nalézt v kosmetických prostředcích, vlasových a tělových šamponech, tekutých mýdlech a koupelových pěnách. Ve většině těchto prostředků jsou obsaženy natrium- nebo méně často amonium-alkylpolyglykosulfáty. Většinou se používají oligomery s dvěma až třemi oxyethylenovými skupinami, které jsou dobře snášeny pokožkou. Nejčastěji se využívají alkyly  $C_{12}$  až  $C_{14}$  [10].

### **2d) Sulfátové tuky a oleje**

Tato skupina představuje nejstarší druhy komerčně dostupných syntetických tenzidů. Jedná se o chemicky heterogenní směsi, které obsahují nejen sulfátové glyceridy, ale také sulfátové karboxylové kyseliny a hydroxykarboxylové kyseliny vzniklé hydrolyzou výchozích surovin. S větší dostupností čistějších povrchově aktivních látek došlo ke snížení jejich používání. Své využití samozřejmě mají i dnes, ale pouze v těch oblastech, kde není hlavním zájmem jejich čistota, ale nízká cena. Z technologického hlediska se až na několik málo výjimek používají jako smáčecí prostředky [7].

Chemicky čistější tenzidy, zejména *n*-alkylsulfáty, např. dodecylsulfát sodný, našly své místo v různých aplikacích a představují pravděpodobně nejlépe prostudovanou skupinu tenzidů [7].

### 3) Estery kyseliny fosforečné (fosfáty)

Estery kyseliny fosforečné představují relativně jednotnou skupinu aniontových tenzidů. Estery a diestery kyseliny fosforečné mají obecný vzorec  $RO-PO_3^-M^+$ , kde R představuje dlouhý řetězec alkoholu nebo fenolu. K jejich výhodám patří nízké pěnicí účinky, dobrá rozpustnost ve vodě a v mnoha organických rozpouštědlech a odolnost vůči alkalické hydrolyze. Nevýhodou je jejich vysoká cena v porovnání se sulfonáty a sulfáty. Mnoho nedávných ekologických problémů souvisejících s jejich používáním vedly k omezení produkce detergentů s obsahem fosfátů [7].

#### 2.3.5.2. Kationtové tenzidy

Kationtovými tenzidy se nazývají sloučeniny s jednou nebo více funkčními skupinami, které ve vodném roztoku disociují, přičemž vznikají kladně nabitě organické ionty, které jsou nositeli povrchové aktivity [5]. Díky této vlastnosti se silně adsorbují na většinu pevných povrchů, které jsou obvykle záporně nabitě [6]. Mohou tak vytvářet adsorpční vrstvy na buňkách mikroorganismů, čímž naruší jejich metabolické funkce a dochází tak k jejich postupnému zániku [4]. K jejich nevýhodám patří nízká detergenční schopnost a v porovnání s aniontovými a neiontovými tenzidy i jejich vyšší cena [6].

Největší význam mají kvartérní amoniové a pyridiniové sloučeniny mající v molekule alespoň jeden hydrofobní řetězec, např.:

- hexadecyltrimethylamoniumchlorid  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Cl^-$
- hexadecylpyridiniumbromid  $C_{16}H_{33}C_5H_5N^+Br^-$
- dodecyldimethylbenzylamoniumchlorid  $C_{12}H_{25}(CH_3)_2C_6H_5N^+Cl^-$  [2]

Kationtové tenzidy nejsou při svém použití citlivé na kyselost prostředí a na přítomnost kationtů [9]. Význačnou vlastností je jejich germicidní účinnost, a proto jsou používány ve farmacii do léčebných mastí, do desinfekčních přípravků a jako antiseptika (Ajatin, Septonex, Septosan) [4, 9]. Mají také fungicidní účinek a inhibují tvorbu virů [9]. Kationtové tenzidy dále vykazují změkčovací a antistatické účinky na textilní vlákna a působí rovněž jako inhibitory koroze. Díky těmto vlastnostem jsou součástí avivážních a máchacích prostředků [2]. Zjistilo se, že optimální avivážní efekt mají kationaktivní tenzidy se dvěma alkyly  $C_{18}$  a dvěma krátkými alkyly [10]. Kationtové tenzidy se používají také jako koupelové přísady [4] a do kondičních prostředků pro vlasovou kosmetiku; jsou to např. kvartérní amoniové soli, jejichž jeden substituent tvoří peptid, např. částečně hydrolyzovaný pšeničný lepek [10].

#### 2.3.5.3. Amfolytické tenzidy

Amfolytické tenzidy jsou charakterizovány přítomností dvou hydrofilních skupin, kyselých (karboxylové skupiny, sulfoskupiny) a zásaditých (aminoskupiny nebo amoniové skupiny), které molekule udělují amfoterní charakter, a to v závislosti na pH prostředí. V alkalickém prostředí se chovají jako aniontové a v kyselém prostředí jako kationtové tenzidy [2]. Výhodou amfolytických tenzidů je jejich kombinovatelnost se všemi ostatními typy tenzidů a

v porovnání s nimi jsou i méně dráždivé pro pokožku a oči. K jejich nevýhodám patří zejména nerozpustnost ve většině organických rozpouštědel včetně ethanolu [6].

### 1) Amfolytické tenzidy citlivé k hodnotě pH prostředí

Tenzidy tohoto typu mohou vykazovat vlastnosti aniontových tenzidů při vyšších hodnotách pH a vlastnosti kationtových tenzidů při nižších hodnotách pH. V neutrálním prostředí se chovají převážně jako amfolytické s malou rozpustností ve vodě, nízkými pěnicími a smáčecími vlastnostmi a také s minimální detergenční účinností [6].

Mezi tenzidy tohoto typu patří  $\beta$ -N-alkylaminopropionové kyseliny s obecným vzorcem  $RN^+H_2CH_2CH_2COO^-$ , které jsou velmi dobře rozpustné ve vodných roztocích silných kyselin a zásad i v přítomnosti elektrolytů, např. NaCl. Z vodných roztoků se snadno adsorbují na pokožku, textilie, vlákna a kovy. Využívají se jako inhibitory koroze, baktericidní prostředky, alkalická čisticí a jsou také součástí kosmetiky [6].

Dalším typem těchto tenzidů jsou alkylbetainy s obecným vzorcem  $RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ , které se chovají jako amfolytické v neutrálním a alkalickém prostředí a jako kationtové v kyselém prostředí. Při pH 7 nejsou téměř dráždivé k pokožce [6]. Kombinace alkylpolyglykosulfátu s betainem tvoří tenzidový základ téměř veškerých vlasových i tělových šamponů, tekutých mýdel a koupelových pěn. Betain nejen snižuje dermální dráždivost a stabilizuje pěnovost, ale působí i jako regulátor viskozity [10].

### 2) Amfolytické tenzidy nezávislé na hodnotě pH prostředí

Tyto tenzidy se chovají jako amfoterní při všech hodnotách pH prostředí a mezi nejvýznamnější patří sulfobetainy s obecným vzorcem  $RN^+(CH_3)_2(CH_2)_xSO_3^-$ , které se adsorbují na nabitě povrchy látek při všech hodnotách pH, aniž by tvořily hydrofobní film [6].

#### 2.3.6. Neiontové tenzidy

Neiontové tenzidy jsou sloučeniny, které ve vodném roztoku nedisociují. Rozpustnost těchto sloučenin ve vodě umožňují funkční skupiny v molekule, které mají vysokou afinitu k vodě [5].

Mezi neiontové tenzidy patří především adukty alkylenoxidů (ethylenoxidu, propylenoxidu) s etherovým, aminovým, amidovým nebo esterovým můstkem spojujícím hydrofilní polyalkylenoxidovou část molekuly s částí hydrofobní. Hydrofilní část je tvořena kumulovanými hydrofilními skupinami a ve vodě nedisociuje, avšak afinita vůči molekulám vody je podmíněna její hydratační schopností. Hydrofobní část tvoří alifatický uhlovodíkový řetězec. Počet molekul ethylenoxidu adovaných na hydrofobní část se pohybuje v širokém rozmezí, asi od 3 do 30. Výsledná sloučenina je vždy směsí polymerních homologů. Počtem ethoxylových skupin lze získat látky od slabě hydrofilních až po látky silně hydrofilní a měnit jejich vlastnosti (smáčivost, prací a čisticí účinky, pěnovost, emulgační účinky aj.) [2]. Mezi hlavní neiontové tenzidy na bázi alkylenoxidů patří:

## 1) Alkohol ethoxyláty

Alkohol ethoxyláty s obecným vzorcem  $R(OC_2H_4)_xOH$  [6] se používají vedle dodecylbenzensulfonátu sodného a sodného mýdla (z mastných kyselin  $C_{18}$  až  $C_{22}$ ) jako třetí základní tenzid v práškových pracích prostředcích [10]. Rovněž se používají jako emulgátory v kosmetice. V posledních letech se aplikují v nepěnivých mycích a pracích prostředcích alkohol ethoxyláty, které mají na konci oxyethylenového řetězce oxybutylenové skupiny. Právě toto hydrofobnější ukončení hydrofilní části molekuly zajišťuje sníženou pěnivost uvedených neiontových tenzidů [10].

## 2) Alkylfenol ethoxyláty

Alkylfenol ethoxyláty s obecným vzorcem  $RC_6H_4(OC_2H_4)_xOH$  [6] se pro svoji horší biologickou rozložitelnost používají pouze ve speciálních průmyslových čisticích prostředcích [10]. Jejich specifickou vlastností jsou vynikající solubilizační účinky [10]. Ačkoliv jsou zcela biologicky odbouratelné za aerobních podmínek, rychlost jejich biodegradace je pomalejší než u ostatních neiontových tenzidů, např. lineárních alkohol ethoxylátů. Meziprodukty aerobní biodegradace jsou pro ryby a ostatní vodní organismy toxičtější než původní alkylfenol ethoxyláty [6].

## 3) Alkanolaminy

Alkanolaminy jsou postupně v recepturách vytlačovány jinými typy tenzidů, protože nejvíce používaný diethanolamin může v kyselém prostředí tvořit nitrosamin, který má karcinogenní účinky [10].

## 4) Aminoxidy

Aminoxidy jsou další významnou skupinou neiontových tenzidů, avšak jako neiontové se chovají jen v neutrálním a alkalickém prostředí; při hodnotách  $pH < 3$  se chovají jako kationtové tenzidy. Aminoxidy s nasycenými alkyly jsou stále v přítomnosti silných oxidačních činidel (peroxid vodíku, chlornan sodný), což umožňuje jejich použití např. v mycích prostředcích obsahujících chlornan [10].

Obecným trendem je snaha omezovat v prostředcích, které přicházejí do styku s lidskou pokožkou, deriváty ethylenoxidu. V současné době se řadí mezi nejperspektivnější tenzidy alkylpolyglykosidy [10].

## 5) Alkylpolyglykosidy

Alkylpolyglykosidy mají hydrofilní i hydrofobní část molekuly připravenou z obnovitelných rostlinných surovin a jsou rychle a dokonale biologicky rozložitelné. Alkylový řetězec je vázán glykosidickou vazbou, která je stabilní vůči hydrolýze v neutrálním a alkalickém prostředí; lze je bez problémů použít do práškových pracích prostředků a do mycích prostředků pro pevné povrchy s vyšší hodnotou  $pH$ . Hydrofobní část molekuly alkylpolyglykosidu tvoří mastný alkohol, který se vyrábí z rostlinných tuků (např. kokosový tuk), hydrofilní část molekuly pochází ze škrobu (kukuřičný, pšeničný, bramborový). Byly



vypracovány dva technologické postupy – jednostupňový (tzv. přímá syntéza) a dvoustupňový (tzv. transacetalizační proces). Přímá syntéza je jednodušší z hlediska výrobního zařízení. Rozvoj výroby zařadil alkylpolyglykosidy na první místo mezi glykosidickými tenzidy [10].

## **2.4. Fyzikálně – chemické vlastnosti tenzidů**

### **2.4.1. Termodynamika fázového rozhraní**

Mezifázovým prostorem nazýváme oblast, která velmi těsně přiléhá k fázovému rozhraní a podstatně se liší svými vlastnostmi od ostatních fází. Pokud jde o vrstvu silnou jen několik desítek nanometrů, je možné její vliv na termodynamické vlastnosti celé uvažované soustavy zanedbat. V případě heterogenních disperzních soustav s vysokým stupněm disperzity, které charakterizuje velká plocha mezifázového rozhraní, je třeba vzít v úvahu vlastnosti mezifázového rozhraní [5].

Aby se vytvořilo nebo zvětšilo mezifázové rozhraní, je třeba vynaložit práci. Pokud se jedná o práci, kterou vzniká nový povrch s jednotkovou plochou, nazýváme tuto veličinu měrnou povrchovou energií [5].

### **2.4.2. Adsorpce a tvorba povrchového filmu**

Charakteristickou vlastností tenzidů je jejich adsorpce z roztoku na rozhraní kapalina – plyn, kapalina – kapalina nebo kapalina – tuhá látka. Účinkem sil v povrchu se zvyšuje koncentrace molekul rozpuštěné látky na fázovém rozhraní, čímž se jeho vlastnosti podstatně mění. Nejvýraznějším projevem je změna povrchového a mezipovrchového napětí. V roztocích tenzidů, které se v praxi používají, je často poměr množství molekul povrchově aktivní látky k molekulám vody tak malý, že při tomto extrémním zředění by mohly být tenzidy těžko dostatečně účinné bez akumulace na rozhraní fází. Ve většině systémů způsobují adsorpci síly fyzikálního charakteru. Na pohyblivém fázovém rozhraní (kapalina – plyn, kapalina – kapalina) vzniká jako důsledek působení těchto sil monomolekulární vrstva, ve které se nepolární zbytek orientuje k nepolární fázi a polární skupina k vodě, resp. k polárnímu povrchu [5].

Některé tuhé látky adsorbují plyny chemisorpcí, která může také nastat v roztocích povrchově aktivních látek. Tento typ adsorpce nastává v případech, kdy má povrch tuhé látky polární oblasti, na které se hydrofilní skupiny váží chemisorpcí [5].

Adsorpci ovlivňuje zejména charakter tenzidů, hodnota pH a teplota; bylo prokázáno, že se zvyšováním teploty se adsorpce tenzidů na rozhraní tuhá fáze – kapalina snižuje. Dále se uplatňuje vliv adsorbentu a solí, přičemž v přítomnosti solí se posouvá adsorpční izoterma k nižším rovnovážným koncentracím [5].

### 2.4.3. Vlastnosti monomolekulárních filmů

V závislosti na difilním charakteru látky se může na povrchu polární kapaliny vytvořit monomolekulární film nebo film, který je výsledkem maximální adsorpce povrchově aktivních látek (látek s difilním charakterem molekuly). Pokud nemá látka s dlouhým uhlovodíkovým řetězcem difilní charakter, nebude se už rozestírat, ale na povrchu se vytvoří kapky. Pokud se porovnají povrchové filmy, které vznikly například rozestíráním vyšších mastných kyselin na vodě a povrchové vrstvy, které vznikly adsorpcí nižších kyselin z vodného roztoku, zjistíme mezi nimi velkou podobnost. Kromě způsobu svého vzniku se od sebe liší tím, že nižší kyseliny jsou přítomné i v objemové fázi [5].

## 2.5. Vlastnosti objemové fáze

### 2.5.1. Rozpustnost tenzidů ve vodě

Při rozpouštění tenzidů ve vodě se hydrofilní skupina hydratuje a lipofilní část molekuly vytlačují kohézní síly vody z roztoku. Rozpustnost se mění podle chemické struktury tenzidu. Lipofilní část, kromě délky svého řetězce, ovlivňuje rozpustnost i svým tvarem a přítomností dvojných vazeb. Rozvětvenost nebo přítomnost dvojných vazeb zlepšuje rozpustnost tenzidů [5].

Na rozpustnost má dále vliv také velikost, tvar a druh hydrofilní skupiny; s velikostí se rozpustnost zvětšuje. Dalším faktorem ovlivňujícím rozpustnost tenzidů je teplota; bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou se rozpustnost iontových tenzidů ve vodě zvětšuje, závislost však není lineární. Křivky závislosti rozpustnosti na teplotě mají inflexní bod, tzv. Krafftův bod, což je kritický teplotní interval, při kterém se průhledný roztok iontových tenzidů ochlazením zakalí. Prudké zvětšení rozpustnosti od Krafftova bodu je podmíněno tvorbou micel, což jsou uspořádané agregáty molekul nebo iontů, které vnikají nad kritickou koncentrací [5].

### 2.5.2. Micely tenzidů ve vodných roztocích

Tenzidy jsou polokoloidy, které se při nízké koncentraci samovolně rozpouštějí, tvoří koloidní soustavu a jejich roztoky mají vlastnosti jednofázových soustav (s výjimkou polymerních tenzidů). Se zvyšováním koncentrace se však jejich molekuly spojují, vytvářejí krystalické shluky, tzv. *micely* koloidních rozměrů. Micely vznikají na základě rozdílnosti mezimolekulárních sil rozpouštědla a tenzidu. Ionty, resp. molekuly tenzidů se při určité koncentraci začínají shlukovat, přičemž jsou ve vodném prostředí orientovány polární částí k vodě. Tendencí systému je dosáhnout stav s nejnižší volnou energií [5].

Kritická koncentrace  $c_k$  vzniku micel je definována jako charakteristické množství povrchově aktivních látek ve vodném roztoku, nad kterým se část molekul nebo iontů sdružuje do micel dispergovaných v roztoku [5].

Vliv molekulové struktury na kritickou micelární koncentraci ve vodných roztocích znázorňuje následující tabulka II [5].

**Tabulka II:** Kritické micelární koncentrace některých tenzidů [11]

Tenzid	$c_k$ [mM]
Oktylsulfát sodný	130,3
Dodecylsulfát sodný	8,08
Dodecylsulfonát sodný	9,8
Dodecyl-4-benzensulfonát sodný	1,59

Na kritickou micelární koncentraci  $c_k$  má vliv teplota; pro iontové tenzidy platí, že  $c_k$  se zvětšuje s rostoucí teplotou roztoku. Neiontové tenzidy se chovají opačně. Na hodnotu  $c_k$  má také vliv skutečnost, zda se jedná o směs tenzidů; např. směs alkylsulfátů sodných s délkou řetězce  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  a  $C_{18}$  má hodnotu  $c_k$  nižší, než by se dalo předpokládat z údajů pro čisté látky a jejich kritické micelární koncentrace stanovené pomocí lineární interpolace. Hodnota  $c_k$  směsi tenzidů je tím menší, čím je větší podíl tenzidu s delším uhlovodíkovým řetězcem. Také přídavek málo polárních organických látek, např. vyšších mastných alkoholů nebo kyselin a přídavek elektrolytů, např. chloridu či síranu sodného, zmenšují hodnotu  $c_k$  [5].

## 2.6. Chemické vlastnosti tenzidů

Za chemické vlastnosti tenzidů pokládáme schopnost jejich přeměny na jiné sloučeniny nebo jejich aktivní účast na chemické přeměně jiných látek. Chemické vlastnosti tenzidů můžeme rozdělit takto:

1. stálost tenzidů v rozličném prostředí a schopnost polymerizace nebo rychlé degradace tenzidů,
2. katalytická účinnost [5].

### 2.6.1. Stálost tenzidů

Důležitou vlastností tenzidů je jejich stálost v tvrdé vodě. Pokud se porovná odolnost vůči vícemocným kovovým iontům mezi mýdlem a ostatními druhy tenzidů, lze najít zřetelný rozdíl. Mýdla se účinkem těchto solí srážejí. Vápenaté, hořečnaté a železité soli a soli jiných vícemocných kovů a mastných kyselin jsou ve vodě nerozpustné. Rozpustnost podobných solí alkylsulfátů je větší než solí mastných kyselin, ale je také omezená. Tenzidy se sulfonátovou skupinou jsou mnohem odolnější než sulfátové tenzidy. Kationtové tenzidy jsou citlivé zejména na druhy solí, které obsahují kation schopný tvořit nerozpustnou sraženinu s aniontovou složkou těchto tenzidů. Neiontové tenzidy z oxyethylovaných aduktů jsou velmi odolné proti polyvalentním kovům [5].

## 2.6.2. Smáčení

Smáčením rozumíme vytvoření nového fázového rozhraní tuhé a kapalné fáze na místo původního fázového rozhraní tuhé a plynné fáze [5]. Smáčení je schopnost kapalné fáze samovolně se rozprostírat po tuhém povrchu. Snížení povrchového napětí mezi oběma fázemi prostřednictvím tenzidů přítomných v kapalině tento děj pozitivně ovlivní [9]. Smáčení je složitý jev závislý na mnohých faktorech, při kterých rozhodující úlohu hrají: povrchové napětí kapaliny, volná povrchová energie, mezipovrchové napětí na rozhraní fází, charakter fyzikální a chemické struktury povrchu tuhé fáze, koncentrace tenzidu, teplota atd. [5].

Smáčení má praktický význam při povrchových úpravách pórovitých substrátu, např. při zušlechťování dřeva, papíru, přírodních a syntetických kůží apod. [5].

## 2.6.3. Suspenze

Suspenze jsou heterogenní soustavy obsahující jemně rozptýlenou tuhou fází v kapalině, která je kontinuální fází. Pokud velikost dispergovaných částic přesáhne horní mez koloidních rozměrů (1 až 500 nm), soustava se nazývá suspenze [5].

Společným znakem koloidních nebo hrubě disperzních soustav je jejich termodynamická nestálost. Faktory, které ovlivňují stabilitu těchto systémů, můžeme rozdělit takto:

- základní – potencionální
- dynamické
- fyzikálně – chemické [5].

Všechny základní faktory podmiňují rychlost sedimentace  $v$ , která je vyjádřena Stokesovým vztahem

$$v = \frac{2r^2(\rho_1 - \rho_2)g}{9\eta} \quad [\text{m}\cdot\text{s}^{-1}] \quad (1)$$

kde  $r$  je poloměr kulových částic,  $\rho_1$  hustota vnitřní fáze,  $\rho_2$  hustota vnější fáze,  $g$  gravitační zrychlení a  $\eta$  viskozita vnější fáze. Aby se rychlost sedimentace blížila k nule, je zapotřebí, aby se výraz v čitateli na pravé straně rovnice blížil k nule, nebo aby byla viskozita prostředí téměř nekonečná, s čímž nelze počítat u disperzí, suspenzí, nebo u latexů, protože v těchto případech je disperzní prostředí kapalné. Výraz (1) se může blížit k nule za předpokladu, že se k nule blíží rozdíl hustot, nebo když je velikost částic velmi malá. Pokud posuzujeme koloidní nebo hrubě disperzní soustavy, můžeme snížit rychlost sedimentace z uvedeného hlediska prakticky jen zmenšením částic, snížením rozdílu hustot a zvýšením viskozity disperzního prostředí. Prakticky všechny disperzní soustavy patří mezi polydisperzní systémy, ze kterých nejprve sedimentují největší částice [5].

Z dynamických faktorů přispívá ke stabilitě zejména u jemných disperzí tepelný pohyb molekul disperzního prostředí. Pravděpodobnost nárazu dispergovaných částic roste

v závislosti na jejich množství a teplotě. Mícháním disperzní soustavy se zvětšuje její stálost, protože mechanický pohyb působí proti silám sedimentačního charakteru [5].

Z fyzikálně – chemických faktorů přispívá ke stabilizaci disperzních systémů smáčení a solvatace povrchu dispergovaných částic a stabilizace pomocí elektrického náboje vzniklého sorpcí iontů [5].

#### 2.6.4. Emulze

Emulze je disperzní soustava, kde dispergující prostředí i dispergovaná fáze jsou kapalinami. Emulze vznikají dispergováním malých kapek jedné kapaliny v druhé, které se vzájemně jen omezeně míchají, nebo se nemíchají vůbec. Podle velikosti kapek se rozlišují *koloidní* a *hrubě dispergované* emulze, případně i typy smíchané z obou disperzních soustav. Nejčastějšími emulzemi jsou *hrubě dispergované* s průměrem kapek asi 5  $\mu\text{m}$  [5].

Aby dvě nemíchající se kapaliny s krajně rozdílnou polaritou mohly vytvořit v libovolném poměru dostatečně stálou emulzi, je třeba přítomnost další látky (emulgátoru), který se adsorbuje na povrchu kapek a obaluje je souvislým pružným filmem zabraňujícím jejich splývání. Emulgátory jsou nejčastěji povrchově aktivní látky, které se při adsorpci na fázovém rozhraní orientují a vyrovnávají polaritu mezi oběma fázemi [5].

Fáze emulze, která je v dispergované formě, se označuje jako disperzní nebo také vnitřní (otevřená). Fáze, ve které dispergování probíhá, se označuje jako vnější neboli uzavřená. Přechodně může nastat případ, kdy se obě dvě kapaliny navzájem rovnoměrně prostupují tak, že není možné rozlišit vnitřní a vnější fázi. V krátkém čase se však systém dostane do rovnovážného stavu, v němž jedna z kapalin vytváří opět uzavřenou fázi. Vnější fázi průmyslových emulzí je většinou voda. Použitím dostatečně velké mechanické energie je možné určitou kapalnou látku nerozpustnou ve vodě uvést do stavu emulze, jejíž stálost je však často neuspokojivá, a proto je nutné stav emulze často stabilizovat vhodnými přísadami [5].

##### 2.6.4.1. Typy emulzí

Emulze se často používají místo pravých roztoků látek, které jsou ve vodě nerozpustné. Pokud se mají tyto látky skutečně rozpustit, jsou zapotřebí organická rozpouštědla, která jsou při aplikaci nákladnější než voda a manipulace s nimi může být riziková. Voda je nejlevnějším ředidlem, a proto je v průmyslových emulzích jednou ze dvou fází téměř vždy voda. Voda tvoří převážně vnější, kontinuální fázi a v tomto případě nazýváme emulze jako *emulze olej ve vodě* (zkráceně O/V). V opačném případě, pokud je uzavřenou, kontinuální fází olej, ve kterém je dispergována voda, hovoříme o *emulzi typu voda v oleji* (zkráceně V/O). Emulze typu O/V se dá bez problémů ředit vodou v jakémkoliv poměru. Naproti tomu se emulze typu V/O chová jako látka nerozpustná ve vodě a není možné ji jednoduše ředit vodou [5].

V olejových emulzích je kontinuální fází kapalina nerozpustná ve vodě. Olejové emulze mají mnohostranné technické použití. Mléko je nejznámějším příkladem emulze typu olej ve

vodě, máslo je velmi příbuznou emulzí s opačnými fázemi. V tomto případě jsou velmi jemné vodné kapičky rozptýlené v kontinuální tukové fázi [5].

#### **2.6.4.2. Stálost emulze**

Pojmem stálost emulze rozumíme schopnost emulze setrvat v určitém stavu. Emulze nejsou za každých okolností stabilní, mohou měnit své vlastnosti, což se projevuje např. inverzí, vyvločkováním (flokulací) nebo koagulací (separací fází). Termín inverze označuje proces, při kterém se fáze emulze navzájem vymění, zejména v případě, když se původní emulze O/V změní na emulzi V/O [5].

Nejvýraznějším typem nestálostí je úplné rozředění emulze, po kterém následuje separace fází. Tento děj probíhá ve dvou stupních. Prvním stupněm je flokulace, při které se spojí dvě nebo více kapek emulgované látky a vytvoří shluk (vločku). Tento proces je reverzibilní a pokud se dále nic nezmění, je možné původní emulzi obnovit mírným mícháním nebo protřepáním. Po flokulaci se však vyvločkové kapky mohou spojovat do jediné kapky. Tento stupeň – koagulace – je ireverzibilní a jeho výsledkem je úplná separace složek emulze [5].

#### **2.6.5. Pěna**

Pěna je soubor plynových komůrek oddělených od sebe jemnými vrstvičkami kapaliny, které vznikají shlukováním bublinek z dispergovaného plynu. Bubliny plynu mohou mít sférický tvar, pokud se nacházejí v celém objemu kapaliny a volně se pohybují jako kapičky ve zředěných emulzích. Při vzájemném dotyku těchto bublin dochází k porušení jejich tvaru a vytvářejí se mnohobuněčné pěny, ve kterých jsou jednotlivé filmy téměř ploché. Při dostatečně velkých rozměrech se vytvoří mnohostranné buňky navzájem oddělené tenkými lamelami kapaliny. Povrchové napětí působí proti vzniku povrchových filmů, a proto mají roztoky v přítomnosti tenzidů s nejnižším povrchovým napětím největší pěnotvornou schopnost. Vlivem povrchového napětí a odpařování se film stává tenčím a dochází k jeho samovolnému praskání. Destrukce pěny může nastat i v důsledku mechanických účinků nebo přidáním odpěňovacích prostředků [5].

Pěny mohou vznikat rozptýlením plynu v kapalině. Na tvorbu pěny působí příznivě snížení povrchového napětí způsobené vlivem přítomnosti tenzidu. Pěnotvornost tenzidu je tím větší, čím větší je rozdíl jeho koncentrace uvnitř fáze a na fázovém rozhraní; schopnost tenzidu vytvářet agregáty pěnivost snižuje [9]. Pěny se vytvářejí zaváděním nebo našleháním plynu nebo vzduchu pod hladinu roztoku, nebo uvolňováním plynu v kapalině. Základní podmínkou vzniku pěny je přítomnost tenzidu v roztoku, který vytváří povrchový film na fázovém rozhraní kapalina – plyn. V okamžiku, kdy se roztok tenzidu dostane do styku se zavedeným plynem, adsorpční vrstvy se zformují na mezipovrchu kapalina – plyn a tvoří se pěna. Charakteristickými vlastnostmi pěn je velikost bublin, hustota, objem, stálost a rychlost jejich tvorby. Pěnivost je schopnost roztoku povrchově aktivní látky tvořit pěnu [5].

Proces pěnění hraje důležitou úlohu při výrobě pórovitých stavebních materiálů; také se využívají na hašení požárů, zejména při hoření nafty, benzínu a dalších hořlavín. Naproti tomu je pěnění nežádoucí zejména na vodních tocích a v odpadních vodách, kde nepřímo

ovlivňuje procesy předčištění a biologického čištění [5]. Pěna brání prokysličování vody, což může mít za následek hromadný úhyn vodních živočichů, zejména ryb s vyššími nároky na kyslík. Vrstva vzniklé pěny snižuje množství světla pronikajícího do vod, což omezí fotosyntézu zelených vodních organismů. V důsledku toho dochází k dalšímu snižování kyslíku ve vodě [12].

### **2.6.6. Solubilizace**

Solubilizace je děj, jehož výsledkem je vytvoření izotropního roztoku u látky jinak nerozpustné [9], k němuž dochází přidáním jedné nebo více amfifilních sloučenin [5]. Při tomto ději musí být solubilizovaná látka uvedena do dostatečně jemné formy a její částice jsou potom vtahovány do micel [9]. Solubilizace je důležitý způsob pro zvyšování koncentrace látek, které jsou v určitém prostředí za běžných podmínek nerozpustné, a proto se solubilizační metody často aplikují v technické praxi – mají speciální význam ve farmacii a také při výrobě pesticidů [5].

### **2.6.7. Detergence**

Proces detergence odstraňuje z tuhého povrchu tuhé i kapalné částičky hmoty kombinovaným využitím mechanické práce a účinku tenzidu (praní a čištění). V první fázi jde o smáčení tuhého povrchu čištěného povrchu. Tvoření povrchového filmu tenzidu aktivně působí při oddělování částic od podkladu. Při aplikaci aniontového tenzidu dochází k adsorpci stejných iontů na povrch částic i podkladu s následným elektrostatickým odpuzováním. Vzniklý disperzní systém musí být dostatečně stabilní, aby nedocházelo ke zpětnému usazování částic [9].

#### **2.6.7.1. Šamponování**

Šamponování je speciální způsob detergence založený na tom, že účinné látky se aplikují ve formě pěny, která po vyschnutí dává suchý prášek. Nečistoty, které se působením pěny uvolňují, se odstraní po vyschnutí pěny spolu s jejími zbytky mechanicky [9]. Tento způsob se používá tam, kde se předměty nemohou prát ani chemicky čistit [5].

#### **2.6.7.2. Nečistota**

Nečistota (špína) je nežádoucí látka na povrchu nebo uvnitř základní látky, která způsobuje změnu vzhledu a jiných vlastností (např. fyziologicko – hygienických). Většinou jsou nečistoty vícesložkovou směsí [5].

Rozeznáváme tři modely znečištění povrchů:

- kapalná nečistota na tuhém povrchu
- nerozpustný pigment na tuhém povrchu
- smíšený pigment a kapalná fáze na tuhém povrchu [5].

Síly, které poutají složky nečistoty k substrátu, jsou trojího typu:

- mechanické a kapilární
- elektrostatické
- van der Waalsovy a disperzní [5].

Detergence je proces, který zahrnuje rozpouštění, adsorpci, emulgaci, dispergaci a stabilizaci. Vlastní efekt detergence ovlivňuje složení lázně (tenzidy a účinné přísady), teplota, čas a mechanický účinek. Když namočíme znečištěný předmět do detergenční koupele, nejprve se na něj adsorbují tenzidy. Sorpce se zvětšuje s koncentrací tenzidů. Po dosažení kritické micelární koncentrace roste sorpce velmi pomalu. První fáze detergence umožňuje zejména smáčení znečištěného povrchu, čímž se zintenzivní také rozpouštěcí účinek vody. V další fázi se odděluje nečistota od substrátu a poté dochází k dispergaci, emulgaci a solubilizaci. V konečném stadiu se částice v detergenční koupeli stabilizují, aby se nečistota nemohla na předmětu znovu usadit [5].

### 2.6.7.3. Aktivační přísady

Detergenty, tj. přípravky na praní a čištění, obsahují kromě tenzidu (10 – 50 %) také přísady sloužící ke zvýšení detergenčního účinku (soda, alkalické fosfáty), dále látky schopné vázat kationty (především kationty vápníku, hořčíku a železa, polyfosfáty) a látky snižující zpětné usazování uvolněných částic nečistoty. Kromě toho mohou obsahovat optická bělidla a přísadu fermentů k hydrolytickému uvolnění látek bílkovinné povahy [9].

Přísady je možné rozdělit na:

- aktivační přísady
- pomocné přísady
- plnicí přísady (plnidla) [2]

Mezi *aktivační přísady* pracích a čistících přípravků patří komplexotvorné látky, především uhličitan, křemičitan, bělicí látky, enzymy a látky snižující zpětné usazování uvolněných částic nečistoty. Z používaných komplexotvorných látek mají největší význam polyfosforečnany a zeolity. Syntetické zeolity v posledních letech postupně nahrazují polyfosforečnany, vzhledem k jejich eutrofizujícím účinkům. Polyfosforečnany však nelze nahradit pouze samotnými zeolity, nezbytnou přísadou jsou polykarboxyláty; jedná se o lineární organické polymery (zpravidla kopolymery kyseliny akrylové a kyseliny maleinové), které jsou rozpustné ve vodě a mají dispergační účinky. Biologicky jsou sice těžko rozložitelné, ale značně se sorbují na biologickém kalu, a proto jejich odstranitelnost na biologické čistírně odpadních vod je obvykle větší než 90 %. Místo ve vodě nerozpustných zeolitů lze použít rovněž křemičitan, které jsou rozpustné za vyšších teplot. Z dalších aktivačních přísad se používají bělicí látky, uhličitan sodný a enzymy [2].

Mezi *pomocné přísady*, které jsou zastoupeny v malém množství, lze zařadit optické zjasňovací prostředky, inhibitory koroze, antistatické látky, parfémové kompozice, barviva aj. [2].

K dosažení vhodné prodejní formy a koncentrace jednotlivých složek slouží *plnicí přísady* (*plnidla*), z nichž se nejčastěji používá síran sodný [2].



## 2.7. Ekologické aspekty tenzidů

V současné době se v České republice ročně spotřebuje asi 80 000 t čisticích přípravků. Tyto přípravky obsahují až 15 % povrchově aktivních látek a až 50 % aktivačních přísad. Toto množství chemických látek, přecházejících po použití do odpadních vod, představuje velkou zátěž pro životní prostředí, zejména z hlediska vodního hospodářství. Akumulace těchto, často špatně biologicky rozložitelných látek pak může mít toxické, případně jinak škodlivé dopady. Vážným problémem se nyní stává eutrofizace vod způsobená vysokým obsahem fosforečnanů a dusíkatých sloučenin [13].

### 2.7.1. Tenzidy a vodní hospodářství

Mnoho pomocných průmyslových přípravků je založeno na využití vlastností tenzidů, které jsou jejich podstatnou součástí. Mnohé z těchto přípravků se po použití dostávají do životního prostředí, především do odpadních vod, ať již splaškových nebo průmyslových a pro aplikaci je tedy naprosto nezbytné, aby detergent a především základní tenzidy nebyly toxické. Pro živou přírodu jsou však všechny tenzidy biologicky aktivními látkami, neboť svými povrchovými efekty ovlivňují děje na buněčných membránách. Vody, které se vrací do vodních toků, nesmí proto obsahovat zbytky tenzidů v nepřijatelném množství [9].

Koncentrace aniontových tenzidů ve splaškových odpadních vodách se pohybují obvykle v rozmezí od  $2 \text{ mg.l}^{-1}$  do  $15 \text{ mg.l}^{-1}$ . Vyšší koncentrace tenzidů lze prokázat v odpadních vodách textilního průmyslu a v odpadních vodách z výroby pracích a čisticích prostředků a také z kosmetických výrob. Běžně jsou zjišťovány koncentrace v desítkách  $\text{mg.l}^{-1}$ , ale mohou překročit i hodnotu  $100 \text{ mg.l}^{-1}$  [2].

Pro nedostatečnou biologickou odbouratelnost mnohých syntetických tenzidů se vodné toky postupně znečišťují těmito látkami. Přítomnost tenzidů zapříčiňuje pění recipientu. Pěny způsobují nedostatečný styk na fázovém rozhraní povrchu vody a vzduchu, čímž se snižuje obsah rozpuštěného kyslíku ve vodě, což má za následek až zadušení ryb. Tím, že se vytvoří pěna a tak se sníží povrchové napětí, mohou vznikat velké lokální klimatické změny, protože se současně sníží odpařování vody a naruší se cyklus vodních srážek. Přítomnost tenzidů ve vodních tocích negativně působí na jejich samočisticí proces [5]. Pěnovost je možné snížit dodržováním následujících opatření:

- snižovat použití pěnotvorných tenzidů,
- vyrábět jen biologicky odbouratelné tenzidy,
- používat odpěňovače [5].

Syntetické tenzidy postupně znečišťují i podzemní vody a zhoršují tak jakost pitné vody. Při úpravě povrchových vod běžnými metodami čištění a dezinfekce se tenzidy odstraní jen částečně a obyvatelstvo v některých místech tak může být vystaveno konzumaci pitné vody s určitým obsahem tenzidů [5]. Mezní hodnota koncentrace aniontových tenzidů v pitné vodě je  $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ . Ukazatel slouží jako indikátor možného znečištění podzemních vod nebo upravovaných povrchových vod splaškovými odpadními vodami [2].

## 2.7.2. Biologické čištění odpadních vod znečištěných tensidy

Biologické čištění je z hlediska účinnosti nejefektivnějším způsobem čištění odpadních vod obsahujících velké množství organických rozpustných látek. Podmínkou však je, aby tyto látky nebyly toxické a aby byly relativně dobře biologicky odbouratelné. Nejpoužívanější biologické čištění městských odpadních vod je biologické čištění aktivovaným kalem, které se zakládá na odstraňování rozpuštěných organických látek prostřednictvím heterogenní, technické směsné kultury mikroorganismů za aktivní účasti kyslíku, tj. při intenzivním provzdušňování vody během čištění [5].

Aktivovaný kal se při biologickém čištění aglomeruje, přičemž vznikají vločky. Tento aglomerát je v podstatě biomasou, která se skládá z bakterií, plísní, kvasinek, prvoků a jiných organismů. Aktivovaný kal metabolizuje specifickou bakteriální kulturou určitou látku. Tvorba technické kultury závisí na charakteru organického substrátu. Velikost a tvar kalových vloček, jejich sorpční, aglomerační, flokulační a sedimentační vlastnosti podmiňují efektivitu čistícího procesu, který je dále ovlivněn podmínkami a prostředím, zejména teplotou, hodnotou pH roztoku, koncentrací a charakterem organického substrátu, turbulencí toku a intenzitou míchání, nasycením kyslíkem a také adaptací kultury v prostředí [5].

Z hlediska chemické struktury se aktivovaný kal skládá z bakteriálních proteinů, nukleových kyselin, polysacharidů, lipidních látek a jejich štěpných produktů. Přítomny jsou také anorganické soli. Je to aglomerát buněk mikroorganismů, jejich metabolických produktů a některých interních složek. Složení heterogenní technické kultury, která je živinou pro přítomnou populaci mikroorganismů, má vliv na biochemickou aktivitu; v důsledku toho působí rovněž na rozložitelnost organických látek [5].

Přítomnost tensidů v odpadních vodách zapříčiňuje v podstatě snížení účinnosti biologického čištění odpadních vod a přináší několik problémů pro úspěšné zvládnutí procesu biologického čištění:

- a) při koncentraci 5 až 20 mg.l<sup>-1</sup> má přítomnost tensidů často negativní vliv na mikroorganismy aktivovaného kalu a snižuje efektivnost čistícího procesu,
- b) při intenzivním provzdušňování se zvyšuje pěnivost odpadních vod,
- c) tensidy snižují povrchové napětí vody, nastává neúměrná hydratace aktivovaného kalu, působí proti flokulaci a snižují biochemické procesy probíhající při metabolizování organických rozpuštěných látek,
- d) působí jako dispergátory proti sedimentaci aktivovaného kalu,
- e) mají toxické účinky na mikroorganismy aktivovaného kalu,
- f) zapříčiňují zvýšení koroze betonu a kovových zařízení čistíren odpadních vod,
- g) jejich biologická odbouratelnost závisí na chemické struktuře; jsou všeobecně nedostatečně odbouratelné za podmínek biologického čištění odpadních vod [5].

### 2.7.3. Biodegradabilita tenzidů

Biochemický mechanismus degradability organických sloučenin známý v normálních životních procesech živých organismů má analogický průběh i u tenzidů [5]. V závislosti na své struktuře se tenzidy mohou biologickou cestou (účinkem mikroorganismů) rychleji nebo pomaleji měnit [9]. Pojmem biodegradabilita se všeobecně označuje biochemický rozklad látek způsobený účinkem živých mikroorganismů. V přírodě jsou z hlediska biologické degradace nejdůležitějšími mikroorganismy bakterie. Určité druhy bakterií jsou schopné metabolizovat i tenzidy, které využívají jako zdroj energie, případně také jako stavební látky na biosyntézu vlastního těla. Jedná se zejména o technické směsi různých kultur, které biochemickou oxidací rozkládají molekulu tenzidu na jednodušší sloučeniny [5].

Tenzidy mají chemickou strukturu, která způsobuje jejich povrchově aktivní vlastnosti. Při jejich štěpení působením mikroorganismů dochází ke ztrátě těchto vlastností a hovoříme o *primární biodegradabilitě*. Z ekologického hlediska je třeba, aby bylo dosaženo totální odbouratelnosti tenzidů za vzniku konečných produktů, kterými jsou zejména CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a dalších produktů spojených s metabolismem tenzidů. Metabolické produkty jsou obvykle relativně rezistentní proti další biodegradabilitě. I ze základních složek potravin, jako jsou bílkoviny, tuky a cukry, se část metabolických produktů nerozkládá [5].

#### 2.7.3.1. Faktory ovlivňující biodegradabilitu tenzidů

Odstraňování tenzidů z vodných roztoků technickými heterogenními kulturami mikroorganismů umožňují dva vzájemně se podmiňující procesy:

##### a) biochemický rozklad

Při tomto rozkladu je tenzid substrátem metabolismu mikroorganismu. Mikroorganismy přitom rostou, což je možné charakterizovat růstovou křivkou. Základním kritériem schopnosti odbourávat tenzidy je biochemická aktivita dané kultury. Transport molekuly tenzidu membránou buněčné stěny závisí na velikosti molekuly, ale také na velikosti a distribuci mikropórů buněčné stěny [5].

##### b) sorpce tenzidu na aktivovaný kal

Podílí se nejen na biologickém rozkladu, ale také na odstranění tenzidu z roztoku. Odstraňování tenzidu je ovlivněno sorpcí kalem a dále jeho schopností bioflokulace a rychlostí sedimentace [5].

Při odstraňování tenzidů z roztoku v podmínkách biologického čištění odpadních vod jde o velmi složité procesy založené na biochemických a fyzikálně – chemických vlastnostech biomasy aktivovaného kalu [5].

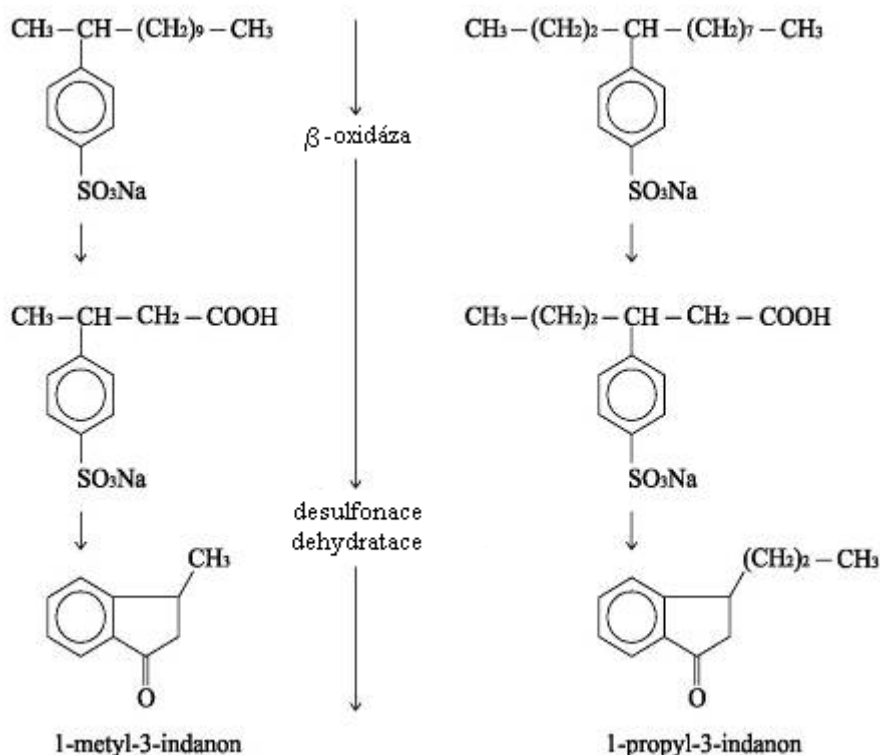
Biodegradabilitu ovlivňuje rozpustnost tenzidu, jeho koncentrace, toxicita apod. V této souvislosti je nejdůležitější chemická struktura molekuly tenzidu, velikost relativní molekulové hmotnosti, hodnota HLB a charakter vazby hydrofobní a hydrofilní části molekuly. U aniontových tenzidů má rozhodující vliv hydrofobní složka, u neiontových tenzidů ovlivňuje odbourávání jak hydrofobní, tak hydrofilní složka. V úvahu je dále nutno vzít i fyzikálně – chemické vlastnosti tenzidů, charakter koloidních disperzí, jejich agregační

a kinetickou stabilitu, pěnovost a stálost pěny, velikost povrchové aktivity, druh a koncentraci přísad v detergentech apod. [5].

Biodegradabilita je důležitým faktorem, který se stává kritériem při praktickém použití tenzidů [3]. Odbourávání tenzidů probíhá relativně snadno, pokud jejich struktura obsahuje lineární, nerozvětvený a nesubstituovaný uhlovodíkový řetězec. Odbouratelné jsou rovněž látky s benzenovým jádrem v molekule. U neionogenních tenzidů na bázi polyethylenoxidu klesá rychlost odbourávání tím více, čím je větší polymerační stupeň molekuly [9]. U kationtových tenzidů je biodegradabilita podmíněná relativně vysokou baktericidní a bakteriostatickou účinností. Biochemické odbourání těchto tenzidů závisí na chemické struktuře, koncentraci v roztoku, toxicitě a podmínkách biologického čištění odpadních vod [5].

### 2.7.3.2. Biodegradabilita lineárních alkybenzensulfonátů

Lineární alkybenzensulfonáty jsou všeobecně považovány za biodegradabilní tenzidy. Mechanismus zahrnuje degradaci přímého alkylového řetězce, sulfonátové skupiny a nakonec také benzenového jádra. Rozklad alkylového řetězce začíná oxidací methylové skupiny ( $\beta$ -oxidace) přes alkohol a aldehyd na karboxylovou kyselinu [14], poté následuje desulfonace a cyklizační dehydratace, viz následující obrázek 1 [3].



**Obrázek 1:** Metabolické odbourávání 2-(4-sulfofenyl)dodekanu a 4-(4-sulfofenyl)dodekanu [3]

#### 2.7.4. Toxicita tenzidů

Důležitou charakteristikou tenzidů je jejich toxicita, protože přicházejí do styku s lidskou pokožkou ve formě šamponů, kosmetických přípravků a pracích a čisticích prostředků [5]. Toxicita tenzidů se posuzuje zpravidla podle těchto kritérií:

- a) orální toxicita při LD<sub>50</sub> (LD = smrtelná dávka; LD<sub>50</sub> znamená dávku, při které zahyne 50 % pokusných zvířat při podání ústy),
- b) účinky na pokožku a oči,
- c) účinky na vodní organizmy [5].

Účinky tenzidů na vodní organismy se posuzují z hlediska působení na živé organismy v řekách, a to zejména na ryby [5].

Celkově lze říci, že v současné době vyráběné a používané aniontové tenzidy jsou z hlediska lidské toxikologie prakticky nezávadné. U alkylbenzensulfonátů se zjistilo, že již při koncentraci 3 mg.l<sup>-1</sup> se snižuje růst fytoplanktonu; podobně jsou citlivé i vodní řasy [5].

Toxicky se projevují především kationtové tenzidy [2]. U neiontových tenzidů se v posledních letech ukázalo, že toxicky působí produkty alkylfenolů s alkylenyoxidy, včetně jejich produktů metabolismu. Byly prokázány jejich estrogenní vlivy, což vedlo v řadě zemí k zákazu nebo omezení jejich používání [2]. Také deriváty alkanolaminů jsou postupně nahrazovány jinými typy tenzidů, protože v kyselém prostředí se mohou tvořit nitrosaminy, který mají karcinogenní účinky [10].

Zvlášť náročné požadavky jsou kladeny na tenzidy používané v potravinářském průmyslu; nejčastěji jde o emulgátory. Pro tyto účely lze používat pouze takové látky, které nejsou toxické, a to ani ve formě produktů vznikajících uvnitř organismu chemickou změnou tenzidu, například jeho hydrolyzou [9].

Problematika hodnocení toxicity tenzidů se projevuje tak, že vedle toxicity, která se odvozuje z jejich struktury, se uplatňuje také fyzikálně – chemický vliv, a to v důsledku hydratace a nabobtnání buněk. Toto nabobtnání, které se zvyšuje se snižováním povrchového napětí vody, je při nižších hodnotách reverzibilní; při vyšších koncentracích tenzidu dochází k potlačení metabolických procesů v buňkách a při déle trvajícím zatížení buněk dojde k jejich poškození a odumření [5].

#### 2.7.5. Eutrofizace vod

Proces znehodnocování a zhoršování kvality povrchové vody se v praxi označuje jako eutrofizace. Jedná se o složitý proces obohacování stojatých a tekoucích povrchových vod živnými minerálními látkami, které zpětně vedou ke zvýšení biologické produkce a k nežádoucímu zarůstání vodního biotopu. Obecně je za příčinu eutrofizace považována zvýšená koncentrace biogenních makroelementů, tj. sloučenin dusíku a fosforu. Povrchová voda s vysokým obsahem dusíku, fosforu a dalších biogenních prvků je nezávadná do té doby, než se v ní vyskytnou bakterie, sinice, řasy a živočichové, jejichž biologickou činností se kvalita vody začne zhoršovat [15].

Eutrofizace, která je představována postupným zvyšováním trofie nádrže v průběhu vývoje a zrání nádrže, se nazývá *eutrofizace přirozená*. Tento proces je nevratný a má narůstající intenzitu. *Indukovaná eutrofizace* je způsobena zejména přísunem biogenních prvků odpadními vodami, přísunem hnojiv a jejich výluhů. Indukovaná eutrofizace je projevem působení člověka na původní strukturu ekosystému a tento proces je neustále urychlován. Odpadní vody představují vydatný zdroj dusíku a fosforu [15]. Sloučeniny dusíku působí v procesu eutrofizace méně kriticky než fosfor [16]. Nejvíce dusíkatých látek přinášejí vody z potravinářského průmyslu a zemědělské výroby, na dusík jsou bohaté rovněž vody pocházející z koksáren [15]. Zdrojem fosforu jsou naopak zejména detergenty. Bylo prokázáno, že samotné tenzidy eutrofizaci nezpůsobují. Problémem jsou aktivační přísady, které obsahují převážně polyfosforečnany [5].

## 2.8. Praktické aplikace tenzidů

Tenzidy jsou jednou z nejdůležitějších skupin organických polutantů vstupujících do životního prostředí v nemalém množství. Prakticky všechna průmyslová odvětví mají bezprostřední vztah k problematice tenzidů, a to jak z hlediska výzkumu, vývoje, výroby, tak také z hlediska aplikace v technologických procesech, kde se uplatňují jako dispergátory, emulgátory, detergenty, stabilizátory, smáčedla, solubilizátory, aditiva atd. Jejich použití má velký význam, protože v malých množstvích zvyšují efektivnost a účinnost daného procesu [5].

Tenzidy se v současné době využívají v širokém rozsahu v osobní hygieně, při přípravě kosmetických přípravků a při praní a čištění [5]. Používají se i jako součást motorových olejů a jako flotační přísada při zušlechťování rud. V posledních desetiletích se použití tenzidů rozšířilo i do oblasti špičkové technologie, například elektronický tisk, biotechnologie a mikroelektronika [6]. Tenzidy se uplatňují také při výrobě papíru, plastických hmot a kůží a široké použití nacházejí i ve farmacii a v zemědělství při výrobě pesticidů [5].

## 2.9. Legislativa

**Směrnice č. 07 – 2006** s požadavky pro propůjčení ochranné známky se vztahuje na tekuté čisticí přípravky (určené jak k víceúčelovému, tak specifickému použití), které se používají jako vodný roztok podle doporučení výrobce nebo také v neředěném (koncentrovaném) stavu [13].

Tekuté čisticí přípravky musí splňovat požadavky na bezpečný výrobek ve smyslu zákona č. 102/2001 Sb., o obecné bezpečnosti výrobků a o změně některých zákonů (zákon o obecné bezpečnosti výrobků), ve znění pozdějších předpisů. Dále musí splňovat platné technické, bezpečnostní, zdravotní, hygienické a jiné předpisy, včetně předpisů týkajících se ochrany životního prostředí, vztahující se na výrobek a jeho výrobu, zejména

- Zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů (zákon o ochraně ovzduší), ve znění pozdějších předpisů,

- Zákon č. 20/2004 Sb., kterým se mění zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), ve znění pozdějších předpisů,
- Zákon č. 188/2004 Sb., kterým se mění zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů,
- Zákon č. 356/2003 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů,
- Vyhlášku MŽP č. 221/2004 Sb., kterou se stanoví seznamy nebezpečných chemických látek a nebezpečných chemických přípravků, jejichž uvádění na trh je zakázáno nebo jejichž uvádění na trh, do oběhu nebo do používání je omezeno,
- Vyhlášku MPO č. 231/2004 Sb., kterou se stanoví podrobný obsah bezpečnostního listu k nebezpečné chemické látce a chemickému přípravku,
- Zákon č. 634/1992 Sb., o ochraně spotřebitele, ve znění pozdějších předpisů [13].

Výrobek nesmí také obsahovat chemické látky, které jsou klasifikovány jako látky karcinogenní, mutagenní, teratogenní, toxické pro reprodukci a toxické vůči vodním organismům a jsou označeny R-větami:

R 45 (může způsobovat rakovinu)

R 46 (může způsobovat dědičné genetické poškození)

R 49 (může způsobovat rakovinu při inhalaci)

R 68 (možné riziko nevratných efektů)

R 50 + 53 (velmi toxické vůči vodním organismům a může způsobit dlouhodobé nežádoucí dopady ve vodním prostředí)

R 51 + 53 (toxické vůči vodním organismům a může způsobit dlouhodobé nežádoucí dopady ve vodním prostředí)

R 60 (může nepříznivě ovlivnit plodnost)

R 61 (může poškodit nenarozené dítě)

R 62 (možné riziko nepříznivého ovlivnění plodnosti)

R 63 (možné riziko poškození nenarozeného dítěte)

R 64 (může poškodit kojené dítě) [13].

Tato směrnice říká, že každá povrchově aktivní látka obsažená ve výrobku musí být snadno rozložitelná; biologická rozložitelnost tenzidů se hodnotí podle stupně biologického rozkladu [13].

Ve směrnici 07/2006 jsou také stanoveny základní požadavky na obaly čisticích prostředků. Na spotřebitelském obalu musí být uvedeno:

a) označení všech látek (jednotlivě, nikoli skupinově) obsažených v přípravku:

v množství vyšším než 0,2 % hm.; dezinfekčních bez ohledu na množství.

b) použití přípravku a doporučené dávkování vztažené k dávkovači (uzávěru) obalu [13].

Nařízení evropského parlamentu a rady (ES) č. **648/2004** ze dne 31. 3. 2004 o detergentech stanoví pravidla, s jejichž pomocí má být dosaženo volného pohybu detergentů a povrchově aktivních látek pro detergenty na vnitřním trhu a zároveň má být zajištěn vysoký stupeň ochrany životního prostředí a lidského zdraví. K tomuto účelu nařízení harmonizuje pravidla pro uvádění detergentů a povrchově aktivních látek pro detergenty na trh, která se týkají

- biologické rozložitelnosti povrchově aktivních látek v detergentech,
- omezení nebo zákazů povrchově aktivních látek na základě biologické rozložitelnosti,
- doplňkového označování detergentů, včetně alergenních vonných látek,
- informací, které musí výrobci uchovávat pro potřebu příslušných orgánů členských států a zdravotnických pracovníků [17].

Toto nařízení definuje detergenty jako látky nebo přípravky obsahující mýdla nebo jiné povrchově aktivní látky určené pro prací a čisticí procesy. Detergenty mohou být v jakékoliv formě (kapalina, prášek, pasta, tyčinky, atd.) a mohou být uváděny na trh nebo používány pro potřeby domácností, institucí nebo průmyslu. Další výrobky považované za detergenty jsou:

- „pomocné prací přípravky“ určené pro namáčení (předpírání), máchání nebo bělení oděvů, prádla, atd.,
- „avivážní prací přípravky“ určené ke zjemnění tkanin v procesech, které mají sloužit jako doplněk k praní tkanin,
- „čisticí přípravky“ určené pro domácí použití jako univerzální čisticí prostředky nebo pro ostatní čištění povrchů (například materiálů, výrobků, strojů, mechanických zařízení, dopravních prostředků a souvisejícího vybavení, nástrojů, přístrojů atd.),
- „ostatní čisticí a prací přípravky“ určené pro všechny ostatní prací a čisticí procesy [17];

Nařízení komise (ES) č. **907/2006**, kterým se mění nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 648/2004 o detergentech s platností od 20. 7. 2006. Důvodem novelizace je: upřesnění označování (uvádět internetovou adresu), doplňkové zkušební metody a zavedení datového listu složek na internetu (přísady od 0,1 % úmyslně zahrnuté do detergentu, neplatí u průmyslových detergentů) [18].

Vyhláška č. **78/2006 Sb.**, kterou se mění vyhláška 221/2001 Sb., kterou se stanoví seznamy nebezpečných chemických látek a nebezpečných přípravků, jejichž uvádění na trh je zakázáno nebo jejichž uvádění na trh, do oběhu nebo používání je omezeno, ve znění vyhlášky 109/2005 Sb. V příloze č. 2 vyhlášky č. 221/2004 Sb. se v části II doplňuje bod 6, který zní: Sloučeniny fosforu: prací prostředky pro praní textilu s koncentrací fosforu vyšší než 0,5 % hm. se od 1. července 2006 nesmí uvádět na trh a od 1. října 2006 se nesmí uvádět do oběhu. Toto omezení se nevztahuje na:

- prací prostředky používané pro praní v průmyslu a institucích, které je prováděné školenými pracovníky,
- na prací prostředky určené pro vývoz nebo pro distribuci do jiných členských zemí Evropských společenství [19].“



## 2.10. Elektromigrační metody

Elektromigrační metody patří mezi separační analytické metody, které jsou založeny na rozdílné pohyblivosti nabitých částic ve stejnosměrném elektrickém poli [20]. Využívají dvou elektrokinetických jevů – elektroforézy a elektroosmózy [21].

### 2.10.1. Elektroforetická pohyblivost

Názvem elektroforéza se označuje soubor separačních technik založených na transportu analytů ve vodivém prostředí, který je vyvolán účinkem vloženého elektrického pole. Vodivým prostředím je obvykle vodný tlumivý roztok [22]. Kladně nabitě částice (kationty) migrují k zápornému pólu (katodě), záporně nabitě částice (anionty) ke kladnému pólu (anodě) a neutrální částice se nepohybují [21].

Hlavní veličinou elektromigračních separačních metod je elektroforetická pohyblivost  $\mu_e$  (mobilita), definovaná jako rychlost pohybu nabitých částic v kapalném prostředí ve stejnosměrném elektrickém poli o jednotkové intenzitě [23]:

$$\mu_e = v / E \quad (\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}) \quad (2)$$

kde  $v$  je rychlost pohybu v elektrickém poli o intenzitě  $E$ . Intenzita pole v kapiláře je dána podílem napětí  $U$  připojeného ke koncům kapiláry a její délky  $L$  a je svázána Ohmovým zákonem s hustotou procházejícího elektrického proudu  $i$  prostředím o specifické vodivosti  $\kappa$ :

$$E = U / L = i / \kappa \quad (3)$$

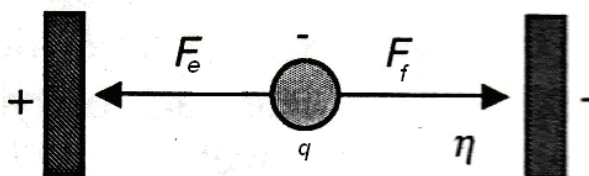
Výsledný rovnoměrný pohyb iontů v roztoku je výsledkem působení dvou sil, jak znázorňuje obrázek 2. Ion s nábojem  $q$  je uváděn do pohybu silou elektrického pole  $F_e$ :

$$F_e = q \cdot E \quad (4)$$

Tento pohyb iontu o poloměru  $r$  je brzděn frikční silou prostředí  $F_f$  danou Stokesovým zákonem:

$$F_f = -6\pi\eta rv \quad (5)$$

kde  $v$  je rychlost pohybu iontu a  $\eta$  je viskozita prostředí [23].



Obrázek 2: Síly působící na nabitou částici [21]

Z rovnosti těchto opačně orientovaných sil v ustáleném stavu, tj.  $F_e = -F_f$ , lze pro elektroforetickou pohyblivost  $\mu_e$  odvodit:

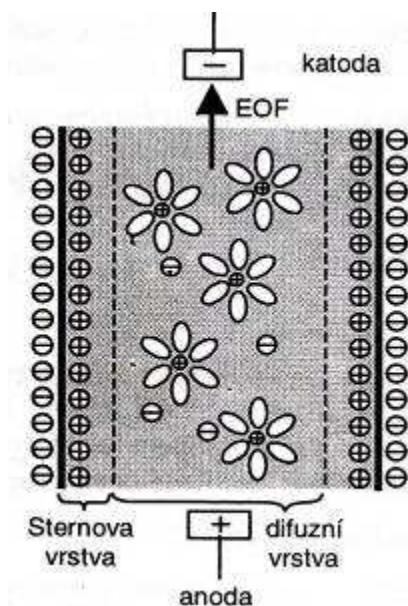
$$\mu_e = v / E = q / 6\pi\eta r \quad (6)$$

Z rovnice (6) vyplývá, že pohyblivost iontu je přímo úměrná jeho náboji a nepřímo úměrná jeho poloměru (velikosti, relativní molekulové hmotnosti) a viskozitě roztoku [23].

Směr elektroforetického pohybu iontu závisí na polaritě náboje iontu i na směru elektrického pole. Jako kladný pohyb iontů vůči rozpouštědлу byl zvolen směr od anody (+) ke katodě (-), tzv. katodická elektroforéza. Opačný, záporný směr pohybu iontů (od katody k anodě) je označován jako anodická elektroforéza. Proto jsou rychlosti kationtů definovány jako kladné a rychlosti aniontů jako záporné [24].

### 2.10.2. Elektroosmotický tok

Elektroosmotický tok (EOF) vzniká působením stejnosměrného elektrického pole na difúzní část elektrické dvojvrstvy na rozhraní pevné a kapalně fáze u vnitřní stěny kapiláry. Vznik elektrické dvojvrstvy je důsledkem selektivní adsorpce jednoho druhu iontů na stěnu kapiláry nebo disociace ionogenních skupin na vnitřním povrchu kapiláry (např. silanolových skupin v případě nejčastěji používaných křemenných kapilár). Adsorbované nebo disociací vzniklé ionty vytváří na stěně imobilizovanou část elektrické dvojvrstvy, zatímco v její difúzní části směrem do roztoku zůstává přebytek volného náboje. Tím se v blízkosti stěny vytváří potenciální rozdíl, jehož část vyskytující se v difúzní oblasti elektrické dvojvrstvy se nazývá elektrokinetický potenciál nebo také zeta potenciál. Působením stejnosměrného pole v podélném směru kapiláry se uvádí do pohybu nejen difúzní část elektrické dvojvrstvy, ale prostřednictvím vnitřního tření v kapalině rovněž veškerý roztok přítomný v kapiláře. Elektroosmotický tok unáší všechny přítomné ionty stejnou rychlostí, tj. z hlediska separace působí jako neselektivní síla, významně však ovlivňuje výslednou migrační rychlost přítomných analytů a tím i účinnost separace a dobu analýzy [23].



**Obrázek 3:** Vznik elektroosmotického toku [21]

Pohyblivost elektroosmotického toku lze vyjádřit rovnicí:

$$\mu_{eo} = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta r} \quad (7)$$

kde  $\mu_{eo}$  je pohyblivost EOF,  $\varepsilon$  permitivita základního elektrolytu,  $\eta$  viskozita,  $\zeta$  zeta potenciál a  $r$  poloměr kapiláry. Úroveň elektroosmotického toku je velmi závislá na pH základního elektrolytu, protože zeta potenciál roste s disociací kyselých silanolů na povrchu kapilární stěny. Pod pH 4 je disociace malá a EOF není významný, nad pH 9 jsou silanolové skupiny plně disociovány a EOF je nejsilnější. Úroveň EOF klesá s rostoucí koncentrací základního elektrolytu, protože se snižuje zeta potenciál [21].

Nabité částice mají za účasti elektroosmotického toku zdánlivou pohyblivost  $\mu_z$ , která je součtem pohyblivosti elektroforetické a pohyblivosti EOF [21].

$$\mu_z = \mu_e + \mu_{eo} \quad (8)$$

Elektroforetická pohyblivost, která má stejný směr jako EOF, má kladné znaménko (kationty), elektroforetická pohyblivost, která má opačný směr jako EOF, má záporné znaménko (anionty) [21].

Pokud je řídicím procesem elektroosmóza, rychlost neutrálních částic se rovná elektroosmotické rychlosti, rychlost kationtů je větší a rychlost aniontů menší než elektroosmotická rychlost [22].

Elektroosmotický tok lze různě modifikovat. Lze jej potlačit např. pomocí nízkého pH, čímž nedochází k ionizaci silanolových skupin. Další možností je modifikace silanolových skupin, např. kovalentním navázáním neutrálního polymeru. EOF lze také otočit, a to např. přidáním vhodné látky kationtové povahy [24].

### 2.10.3. Fyzikální charakteristiky elektroforetického procesu

Odpor  $R$  kapiláry světlosti 50 – 100  $\mu\text{m}$  naplněné běžným základním elektrolytem je obvykle řádu  $10^9 \Omega$ . Takový odpor dovoluje vkládat na kapiláru velmi vysoká stejnosměrná napětí, standardně do 30 kV a separovat analyty v polích o intenzitě  $10^2 - 10^3 \text{ V.cm}^{-1}$ . Při napětích řádu desítek kV kapilárou zpravidla tečou proudy řádu desítek  $\mu\text{A}$  a ionty se vůči rozpouštědлу pohybují rychlostmi řádu jednotek až desítek  $\text{mm.s}^{-1}$  [22].

Z fyzikálního hlediska je separační kapilára elektrický odpor, který produkuje Jouleovo teplo. V závislosti na světlosti a délce kapiláry, na elektrické vodivosti základního elektrolytu, ale zejména na vloženém napětí, se tepelný příkon do kapiláry při běžných analýzách mění zhruba v rozmezí 0,03 – 3  $\text{W.m}^{-1}$  [22]. Tímto příkonem je v kapiláře ohříván základní elektrolyt uvnitř kapiláry, vytváří v něm parabolický teplotní gradient a deformuje tak rovinný rychlostní profil roztoku na jemně parabolický [24].

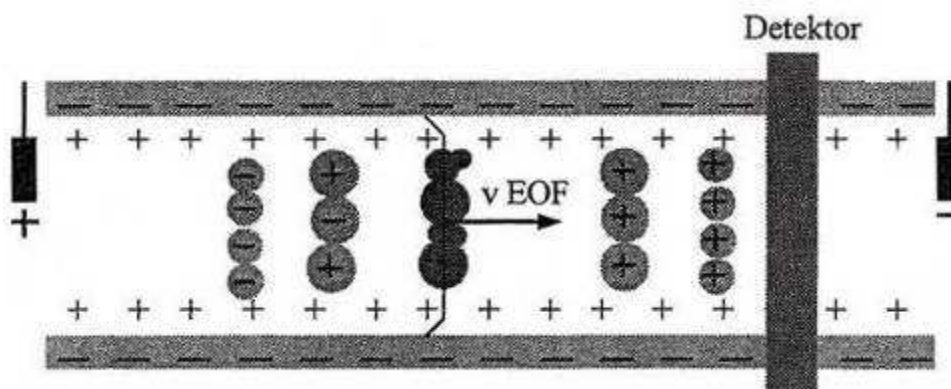
Není-li produkované teplo z kapiláry účinně odváděno, nejlépe nuceným oběhem termostatované kapaliny nebo plynu, teplota v kapiláře v průběhu analýzy roste. Se změnou teploty o 1  $^\circ\text{C}$  se mění mobility iontů asi o 2 %. Proto reprodukovatelnost analýz při špatném termostatování kapiláry výrazně klesá. Přímo úměrně s mobilitami iontových složek roztoku roste vodivost základního elektrolytu a s ní i vývoj tepla. Při vyšším příkonu do kapiláry může teplota v místě se zhoršeným odvodem tepla snadno vzrůstat až k bodu varu vody, která se odpaří a přerušovaný sloupec kapaliny analýzu zastaví. Kvalitní termostatovací systém kapiláry je tedy jednou ze základních podmínek kvality a spolehlivosti komerčního přístroje [22].

Jinou možností, jak snížit negativní důsledky Jouleova tepla, je zmenšit jeho produkci. Nejsnáze toho lze docílit snížením vnitřního průměru kapiláry. Dalšími možnostmi jsou snížení koncentrace základního elektrolytu a volba složek elektrolytu s co nejnižší mobilitou, tj. složek s co největší molekulovou hmotností, ale také s co nejnižším nábojem. Snížení pracovního napětí je vždy až poslední možností, protože prodlužuje analýzu, zhoršuje jejich účinnost a v důsledku toho snižuje rozlišení separovaných zón [22].

## 2.11. Analytické separace kapilární zónovou elektroforézou ve volném roztoku

### 2.11.1. Úvod

Kapilární zónová elektroforéza se v analytické praxi prosazuje experimentální jednoduchostí, rychlostí, snadností, s níž lze nastavit nebo změnit experimentální podmínky. Nejpoužívanější verzí kapilární zónové elektroforézy je elektroforéza ve volném roztoku. Jako kapilární zónová elektroforéza (CZE) se obvykle označuje metoda, v níž se separační kapilára, anodový i katodový prostor naplní jednoduchým tlumivým roztokem – elektrolytem. Ionty se separují na základě rozdílné rychlosti migrace, způsobené rozdíly v jejich poměrech hmotnosti a náboje v prostředí vhodného elektrolytu, nacházejícího se např. v křemenné kapiláře. Za normálních podmínek, kdy je povrch kapiláry nabitý záporně, směřuje elektroosmotický tok ke katodě a současně rychlost elektroosmotického toku je podstatně vyšší než elektroforetické rychlosti iontů (kationtů a aniontů). Tento proces je znázorněn na obrázku 4 [22].



**Obrázek 4:** Schéma separace v kapilární zónové elektroforéze [22]

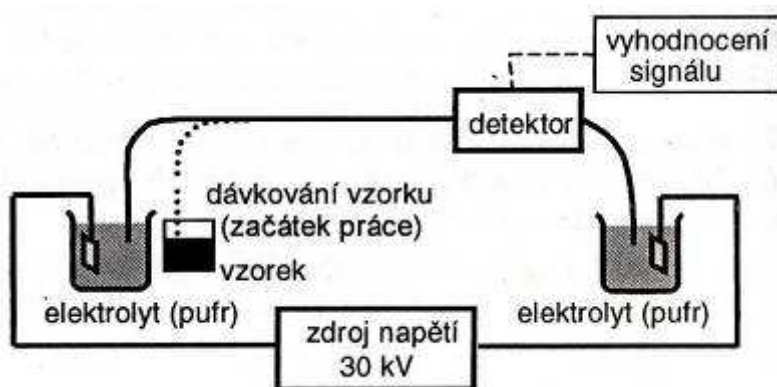
Kationty se pohybují rychleji, protože jejich vlastní elektroforetická rychlost i rychlost elektroosmotického toku (EOF) směřují ke katodě, neutrální složky se pohybují směrem ke katodě rychlostí elektroosmotického toku, ale nejsou rozdělené. Anionty se pohybují také ke katodě, ale pomaleji, neboť jsou přitahovány anodou (jejich elektroforetická rychlost směřuje k anodě). Takto je možné v jednom experimentu rozdělit současně kationty a anionty, přičemž neutrální složky zůstanou nerozdělené [22].

### 2.11.2. Uspořádání

V uspořádání kapilární zónové elektroforézy jsou drátové platinové elektrody umístěny v oddělených, zpravidla stejně velkých elektrodových prostorech o objemu mezi 1 – 20 ml. Až na výjimky se používají kapiláry z vysoce čistého křemene pro optická vlákna, který propouští UV světlo [22]. Celková délka kapiláry  $L$  se volí nejčastěji v rozmezí 25 – 100 cm a nejčastěji používané vnitřní průměry jsou 50 a 75  $\mu\text{m}$  [21]. Ve vnějším polyimidovém pokrytí kapiláry, které zlepšuje mechanické vlastnosti křemenné kapiláry, se zhotovuje detekční okénko pro světelný paprsek procházející kapilárou radiálně. Vzdálenost okénka od vstupu do kapiláry vymezuje separační (efektivní) délku kapiláry  $l$  [22].

Standardním prostředím elektroforetické separace je tlumivý vodný roztok o koncentraci 5 mM až 100 mM, k němuž jsou podle potřeby analýzy přidány další složky (tzv. základní elektrolyt, BGE). Základním elektrolytem se plní elektrodové prostory i kapilára [22]. Mezi elektrody se vloží vysoké napětí zpravidla 10 – 30 kV. Malý objem vzorku, obvykle 10 až 100 nl, je nadávkován do konce kapiláry, která prochází přes detektor [21].

Záznam závislosti odezvy detektoru na čase se nazývá elektroforegram, kde poloha píků určuje kvalitu a plocha nebo výška píků kvantitu [21].



**Obrázek 5:** Schéma zařízení pro kapilární elektroforézu [21]

### 2.11.2.1. Kapilára

Křemen jako základní materiál byl zvolen pro výrobu elektroforetických kapilár z důvodu dokonalé propustnosti UV světla. K odstranění obtíží, které při elektroforetických separacích působí časově proměnný povrchový náboj, se křemenná kapilára před prvním použitím upravuje (aktivuje) zpravidla půlhodinovým promytím 1 M NaOH nebo KOH. Hydroxidem o koncentraci 0,1 – 1 M se kapilára promývá vždy, změní-li svoje vlastnosti [22].

Vnitřní povrch kapiláry může být chemicky modifikován kovalentním navázáním různých látek. Úprava povrchu je využívána pro různé účely, např. ke snížení adsorpce vzorku nebo ke změně iontového náboje na kapilární stěně [21].

### 2.11.2.2. Dávkování vzorku

Dávkování lze uskutečnit několika způsoby:

- *Dávkování tlakem* patří mezi nejběžnější. Konec kapiláry je ponořen do nádoby s roztokem vzorku a aplikuje se zvýšený tlak.
- *Dávkování rozdílem hladin* je založeno na principu spojených nádob.
- *Elektrokinetické dávkování* je méně používané. Konec kapiláry se ponoří do nádoby s roztokem vzorku a je přivedeno napětí [21].

### 2.11.2.3. Detekce

Dominantní detekční technikou v současné analytické praxi je optická detekce. K minimalizaci detekčního zkreslení, a tedy k vysoké účinnosti analýz, napomáhá využití části separační kapiláry jako detekční cely. Čím kratší část kapiláry je takto využita, tím méně detekce zkresluje tvar zón [22]. Nejpoužívanější detektory jsou založeny na sledování absorpce ultrafialového záření a většinou využívají diodového pole. Další typ detektorů využívá fluorescenci, jeho nevýhodou je však vysoká cena [21].

## Přímá fotometrická detekce

Přímá detekce umožňuje detekovat látky schopné absorbovat UV-VIS záření v rozmezí vlnových délek 200 – 800 nm. Prochází-li záření homogenním roztokem vzorku, dochází k zeslabení jeho intenzity. Velikost zeslabení světla závisí na tloušťce absorbující vrstvy. V ideálním případě je procházející paprsek absorbován jen detekovanou látkou. V kapilární elektroforéze slouží jako detekční cela část separační křemenné kapiláry o světlosti 75  $\mu\text{m}$ . Při přímé fotometrické detekci je nezbytnou vlastností detekované látky její schopnost absorbovat procházející světlo [24].

## Nepřímá fotometrická detekce

Nepřímá fotometrická detekce byla vyvinuta pro detekci opticky transparentních látek. Při nepřímé detekci musí být složkou základního elektrolytu silně absorbující ion (tzv. probe), který má stejný náboj jako analyt. Detekované ionty nahrazují během elektroforetického transportu iontovou absorbující látku a v detektoru se pokles koncentrace silně absorbujícího iontu projeví zesílením procházejícího světla. Při nepřímé detekci je kritickou vlastností detekované látky polarita jejího náboje, která musí být identická s polaritou náboje probe [25].

Pro reprodukovatelnost separací pomocí nepřímé detekce je velmi důležité pufování základního elektrolytu. Jedním z možných způsobů pufování základního elektrolytu při analýze aniontů je možnost využití absorbujícího iontu i jako pufrující složky, kdy se jako absorbující ion zvolí slabá kyselina (benzoát, ftalát) a pH základního elektrolytu je udržováno blízko  $pK_a$  absorbujícího iontu. K nevýhodám tohoto způsobu pufování však patří částečná ionizace absorbujícího iontu a tedy i jeho nižší mobilita, dále možnost využití pouze pro analýzu aniontů s nižší mobilitou a závislost pufrací kapacity na koncentraci absorbující složky. Pro pufování základního elektrolytu, který slouží k analýze aniontů pomocí nepřímé detekce, je proto vhodnější použít pufrujícího kationtu, např. Tris nebo triethylamin [25].

### 2.11.2.4. Vyhodnocení záznamu

Jedinou měřitelnou veličinou, která charakterizuje pohyb zón analytů kapilárou, je doba jejich migrace od vstupu do kapiláry po detekční okénko  $t_m$  [22]. Pro výpočet elektroforetické pohyblivosti platí:

$$\mu_{\text{exp}} = \frac{v}{E} = \frac{t_m}{\frac{L}{U}} = \frac{L \cdot l}{U} \cdot \frac{1}{t_m} \quad (9)$$

kde  $L$  je celková délka kapiláry,  $l$  vzdálenost detekčního okénka od vstupu do kapiláry,  $U$  napětí vložené na separační kapiláru ve voltech a  $t_m$  je migrační čas analytu separační kapilárou [24].

Je-li v kapiláře přítomný elektroosmotický tok, pak se mobilita vypočítaná z experimentu podle vztahu (9) nazývá *zdánlivá mobilita*  $\mu_{\text{app}}$ . *Efektivní mobilita*  $\mu_{\text{eff}}$  je pak rychlost pohybu

nabité částice vůči kapalině v kapiláře, která se získá odečtením elektroosmotického koeficientu  $\mu_{eo}$  od zdánlivé mobility  $\mu_{app}$ .

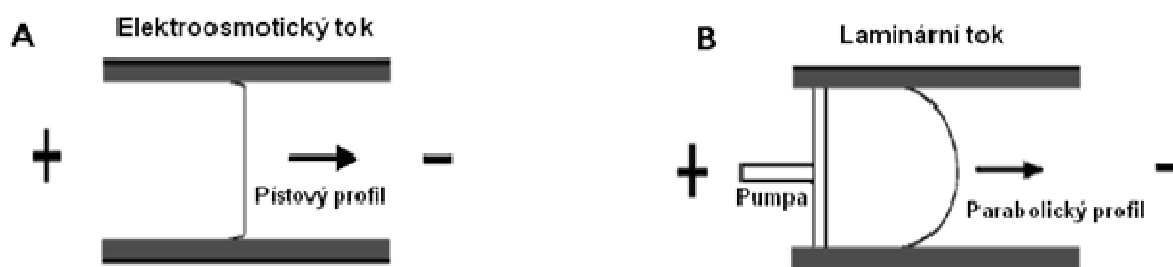
$$\mu_{eff} = \mu_{app} - \mu_{eo} \quad (10)$$

kde  $\mu_{eo}$  je rychlost pohybu elektroosmózy, která se zjistí experimentálně měřením neutrálního markeru, který se pohybuje rychlostí elektroosmózy. Příkladem takového markeru je např. DMSO, mesofyl oxid a aceton [24].

### 2.11.2.5. Účinnost separace v kapilární elektroforéze

#### Odpor proti převodu hmoty

Elektroosmotický tok v kapilární elektroforéze je generován po celé délce kapiláry a jeho výsledkem je stálý průtok v jejím libovolném místě. Rychlostní profil (viz obrázek 6A) je tedy pístový a složky roztoku jsou nesený stejnou rychlostí během transportu celou kapilárou minimálním rozšiřováním zóny. Naproti tomu laminární tok (viz obrázek 6B) vyvolaný externí pumpou má rychlostní profil parabolický, a proto se roztok na okrajích kolony pohybuje nejpomaleji a ve středu kolony nejrychleji. Molekuly složky mají různé rychlosti v profilu kolony a laminární tok rozšiřuje píky podstatně více než elektroosmotický tok [21, 24].



Obrázek 6: Rychlostní profily A) elektroosmotického a B) laminárního toku [24]

#### Molekulární difúze

Hlavní příčinou rozšiřování zón je molekulární difúze rozpuštěných složek při postupu kapilárou. Tato difúze je nejmenší u velkých molekul, protože mají malé difúzní koeficienty [21].

### 2.12. Izolace a zakoncentrování vzorku

K izolaci a zakoncentrování netěkavých organických látek z vody je možné použít následující postupy:

- Extrakci tuhým sorbentem
- Extrakční destilaci
- Extrakci rozpouštědlem [26].



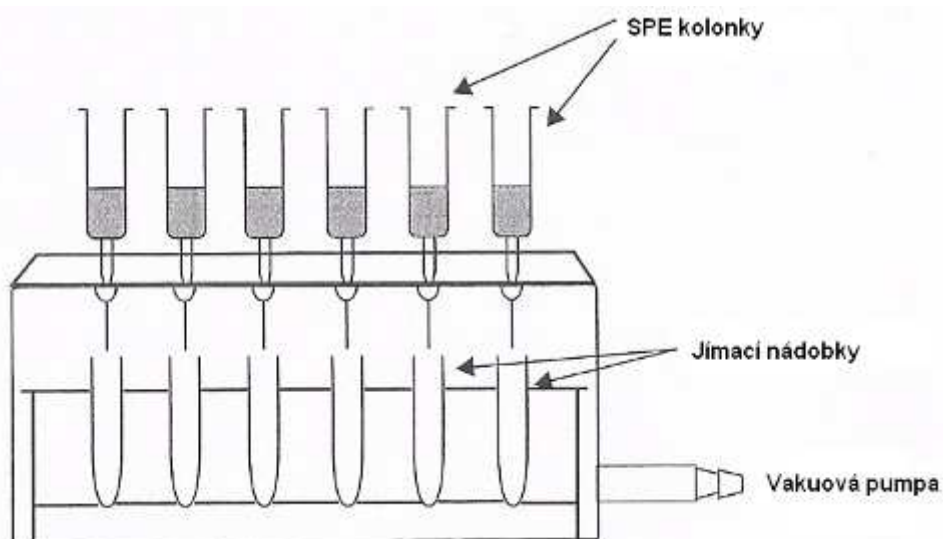
### 2.12.1. Extrakce rozpouštědlem

Extrakce tenzidů z vody není snadná, protože se jedná o látky, které jsou díky své hydrofilní části molekuly výborně rozpustné ve vodě. Nízké hodnoty distribučního poměru je nutné upravit přidáním neutrální soli ke vzorku vody, čímž se sníží solvatace molekuly ve vodné fázi ve prospěch fáze organické [26].

### 2.12.2. Extrakce tuhým sorbentem

Extrakce tuhou fází (SPE) je metoda zahrnující selektivní adsorpci kapalného nebo plynného analytu, který je v kontaktu s tuhou fází nebo sorbentem, na povrch tuhé fáze [27]. Při extrakci se využívá chemických vlastností molekul, které v důsledku mezimolekulových interakcí ulpívají na sorbentu [21].

Základem SPE techniky je upotřebení extrakčních kolonek na jedno použití o různých velikostech a náplních sorbentů. Kapalný vzorek nejprve prochází přes SPE kolonku a sloučeniny jsou ze vzorku zachyceny materiálem sorbentu v koloně. Nežádoucí příměsi mohou být z kolonky selektivně odstraněny promytím vhodně zvolenými rozpouštědly; nakonec se z kolonky znovuzískají žádoucí analyty elučním rozpouštědlem v podobě vysoce čistého extraktu, který má podstatně vyšší koncentraci analytu než původní vzorek. Alternativně může být extrakční kolonka vybrána k tomu, aby zadržovala příměsi ze vzorku, avšak analytům umožnila projít. Průtok kapaliny přes kolonku lze urychlit např. vakuem na výstupu z kolonky, tlakem na vstupu kolonky nebo centrifugací [21]. Zařízení pro extrakci tuhou fází znázorňuje následující obrázek 7.

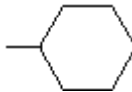
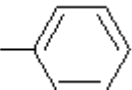


**Obrázek 7:** Schéma zařízení pro extrakci tuhou fází [27]

Obecně lze SPE sorbenty rozdělit do tří skupin: normální (polární), reverzní (nepolární) a iontově – výměnná fáze [27]. Sorbenty jsou tvořeny částicemi velikosti v průměru 50 μm a kladou odpor protékající kapalině. V kolonce jsou uzavřeny fritami z polyethylenu, případně oceli nebo polytetrafluorethylenu [21]. Nejčastěji používané sorbenty obsahují chemicky modifikované částice silikagelu [27]. Při separaci se využívají různé mechanismy zachycování látek spočívající v odlišných molekulárních interakcích mezi analytem a sorbentem. Mezi běžně uplatňované interakce patří van der Waalsovy síly (nepolární interakce), vodíkové vazby, dipól – dipólové interakce (polární interakce) a kation – aniontové interakce (iontové interakce typu elektrostatických přitažlivých sil mezi opačně nabitými ionty [21].

Nepolární fáze se vyznačují hydrofobními vlastnostmi a lze je využít pro extrakci nepolárních a středně polárních sloučenin [21]. Nepolární sorbenty jsou shrnuty v tabulce III:

**Tabulka III:** Nepolární sorbenty [21]

Označení	Funkční skupina	– R
C <sub>18</sub>	oktadecyl	–C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>
C <sub>8</sub>	oktyl	–C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
C <sub>2</sub>	ethyl	–C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
CN	kyanopropyl	–CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN
CH	cyklohexyl	
PH	fenyl	

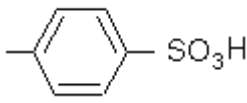
Polární fáze jsou selektivní pro polární sloučeniny. U prvních dvou skupin uvedených v následující tabulce IV se sekundárně uplatňuje iontová výměna, protože silanolová skupina je slabě kyselá a vyměňuje kationy, aminopropylová skupina je slabě zásaditá a vyměňuje anionty. Aktivní silanolové skupiny velmi ochotně zachycují vlhkost ze vzduchu, a proto se musí kolonky uchovávat v suchém prostředí. Aminopropyl zachycuje z nepolárních rozpouštědel, např. z hexanu, molekuly obsahující skupiny –OH, –NH<sub>2</sub> nebo –SH. Kyanopropylové skupiny zachycují nepolární i polární sloučeniny a mohou je extrahovat z vodných roztoků [21].

**Tabulka IV:** Polární sorbenty [21]

Označení	Funkční skupina	- R
Silica	silanol	-OH
NH <sub>2</sub>	aminopropyl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
DIOL	3-(2,3-dihydroxypropoxy)propyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> (OH)
CN	kyanopropyl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN

V iontově – výměnné fázi lze využít např. trimethylamoniumpropyl-chloridové fáze, která je silným iontoměničem pro výměnu aniontů (anex) z vodných i nevodných roztoků náhradou za svůj chloridový aniont. Benzensulfonová a propansulfonová kyselina jsou silnými iontoměniči pro výměnu kationtů (katexy) [21]. V tabulce V jsou shrnuty nejvíce používané iontově – výměnné sorbenty:

**Tabulka V:** Iontově – výměnné sorbenty [21]

Označení	Funkční skupina	- R
NH <sub>2</sub>	aminopropyl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
SAX	trimethylamoniumpropyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>
CBA	karboxypropyl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH
SCX	benzensulfonová kyselina	
PRS	propansulfonová kyselina	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H

Obvyklý postup extrakce pevnou fází se skládá ze šesti základních kroků:

- 1. Příprava vzorku před extrakcí** – cílem je vytvořit vzorek, jehož fyzikální a chemické vlastnosti podporují zadržení analytů v extrakční kolonce. Tuhé vzorky je nutné převést do roztoku nebo mohou být extrahovány kapalinou před použitím SPE. Vzorky obsahující tuhé nečistoty vyžadují filtraci [21].
- 2. Solvatace kolonky** – aby částičky silikagelu zadržovaly analyty, musí se fáze vázané na silikagel smáčet matricí vzorku. Smáčivost se zajistí solvatací, během které se kolonka promývá methanolem, acetonitrilem nebo jiným organickým rozpouštědlem [21].
- 3. Předrovnovážná úprava kolonky** – po solvataci se kolonka nasytí čistým rozpouštědlem analytu. Ustaví se rovnováha mezi sorbentem v kolonce a tímto rozpouštědlem [21].
- 4. Aplikace vzorku** – vzorek se nalije do kolonky a nechá se protékat dostatečně dlouho. Zejména při iontově – výměnné extrakci by příliš rychlé provedení mohlo způsobit neúplné zadržení analytu [21].

**5. Promývání kolonky** – účelem jednoho nebo více promývacích kroků je selektivně eluovat nežádoucí sloučeniny z vázaných fází, aniž by byly eluovány analyty, a proto jsou vhodnou volbou taková rozpouštědla, v nichž jsou analyty nerozpustné. Při použití nepolárních nebo iontově – výměnných sorbentů je pro eluci nežádoucích příměsí důležité dodržování pH [21].

**6. Eluce analytu z kolonky** – závěrečným stupněm je znovuzískání analytů z extrakční kolonky, které se provede promytím rozpouštědlem, které analyty eluuje z vázaných fází do vhodné jímací nádoby [21].

SPE se stala přednostně využívanou technikou pro úpravu vzorku, zejména při čištění a zakoncentrování stopových množství látek. V monitorování životního prostředí je využívána např. pro zachycení chlorovaných pesticidů ve vodě, zachycení polychlorovaných bifenyly z transformátorových a odpadních olejů nebo pro analýzu polyaromátů ve vodě. SPE vyniká zejména svoji dobrou selektivitou a také úsporou organických rozpouštědel [21].

#### **2.12.2.1. Extrakce tenzidů z odpadní vody pomocí SPE**

SPE se s výhodou využívá pro úpravu a zakoncentrování vzorku odpadní vody. Kolonky se nejprve promyjí 2 ml methanolu, 2 ml vody a znovu 2 ml methanolu. Poté se nechá kolonkou procházet 2 ml vzorku a analyty jsou následně eluovány 1 ml methanolu okyseleným 0,025 M kyselinou chlorovodíkovou. Metoda SPE byla optimalizována použitím různých fází: C<sub>18</sub>, C<sub>18</sub> HYDRA, Oasis<sup>®</sup> a NH<sub>2</sub>, přičemž nejlepších výsledků se dosáhlo při použití fáze C<sub>18</sub> [28].

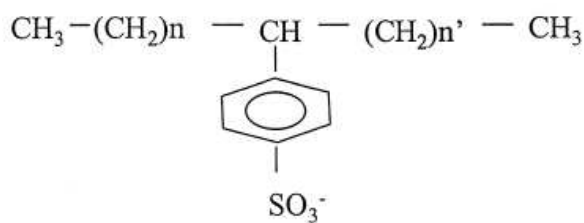
### **2.13. Stanovení aniontových tenzidů kapilární elektroforézou**

Molekuly nebo komplexy s nábojem mohou být separovány od ostatních migrací pod vlivem elektrického pole. Tři třídy tenzidů jsou separovány jedna od druhé: aniontové tenzidy se pohybují směrem k zápornému pólu, kationtové ke kladnému a neiontové se nepohybují [29].

V poslední době se kapilární elektroforéza stále více uplatňuje při separaci a stanovení tenzidů. Pro jejich stanovení bylo vyzkoušeno mnoho variant – pufrů s různými přídatnými látkami – např. organická rozpouštědla, micelární činidla, cyklodextriny (CD), modifikátory EOF – dále gelem plněné nebo pokryté kapiláry, přímá i nepřímá UV detekce, fluorescenční detekce a také hmotnostní spektrometrie – zlepšující citlivost a přesnost stanovení [30].

#### **2.13.1. Stanovení lineárních alkybenzensulfonátů**

Lineární alkybenzensulfonáty (LAS) jsou nejběžněji používané aniontové tenzidy. Obvykle se jedná o směs homologů C<sub>10</sub> – C<sub>13</sub>. Každý homolog obsahuje 4 až 6 izomerů s rozdílem v polohách fenylu připojeného na lineární alkylový řetězec začínající na sekundárním uhlíku. Směs homologů C<sub>10</sub> – C<sub>13</sub> proto obsahuje 20 izomerů [31]. Vzorec komerčních produktů je zobrazen na následujícím obrázku 8 [32].



**Obrázek 8:** Obecná struktura lineárních alkylbenzensulfonátů [32]

Kapilární elektroforéza je vzhledem ke své vysoké separační účinnosti a nízkým nákladům na rozpouštědla vhodná pro analýzu iontových sloučenin. Účinnost lze zvýšit užitím automatické SPE (extrakce tuhou fází), která vede k zakoncentrování a eliminaci rušivých vlivů v odpadní vodě [32]. Riu a kol. [32] před měřením nejprve upravili pH vzorku na hodnotu pH 3. Poté promyli kolonku postupně 7 ml methanolu, 3 ml vody s rychlostí toku  $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a po nadávkování vzorku odpadní vody 1 ml vody. Poté se kolonka vysušila po dobu 30 minut proudem vzduchu a následovala eluce dvakrát 5 ml methanolu. Eluát se odpařil mírným proudem dusíku při  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a odparek se rozpustil v 1 ml vody.

#### **2.13.1.1. Stanovení celkového obsahu lineárních alkylbenzensulfonátů**

Kapilární elektroforéza je vhodnou metodou pro jejich stanovení, neboť LAS obsahují jak náboj, tak chromoforní skupinu (benzenové jádro), které absorbuje UV záření. Lineární alkylbenzensulfonáty migrují směrem k anodě, ale při  $\text{pH} > 4$  je elektroosmotický tok dost silný nato, aby unášel tyto aniontové tenzidy směrem ke katodě, tj. k místu detekce na konci kapiláry. Použitím elektroforetického pufru nízké iontové síly bez organických rozpouštědel a jiných přídatných látek splývají všechny lineární alkylbenzensulfonáty během krátké doby v jediný pík, což je výhodné pro stanovení celkové koncentrace LAS [30].

#### **2.13.1.2. Separace homologů lineárních alkylbenzensulfonátů**

S přidavkem acetonitrilu bylo dosaženo separace homologů technické směsi lineárních alkylbenzensulfonátů. Snížení elektroosmotické mobility a změna v solvataci analytů vedla k velkým rozdílům v elektroforetických mobilitách jednotlivých homologů, čímž došlo k jejich separaci. Sloučeniny s větší molekulovou hmotností se pohybují směrem k anodě pomaleji a jsou ve srovnání s menšími molekulami rychleji unášeny elektroosmotickým tokem směrem ke katodě [30].

Desbène a kol. [33] zkoumali vliv přidavku dodecylsulfátu sodného (SDS) k pufru na separaci LAS homologů ve standardních směsích i technických produktech. Chen a Pietrzyk [34] dosáhli separace 2-fenyl izomerů přidavkem soli alkalického kovu k pufru, přičemž ionty kovu zreagovaly se silanolovými skupinami povrchu kapiláry, čímž došlo k poklesu elektroosmotického toku. Na druhou stranu však tvořily iontové páry s aniontovými tenzidy.

### 2.13.1.3. Bezvodá kapilární elektroforéza pro stanovení lineárních alkybenzensulfonátů

V posledních letech se začala rozvíjet bezvodá kapilární elektroforéza, která poskytla slibné výsledky zejména pro vysoce hydrofobní vzorky s omezenou rozpustností v běžně používaných pufrch [30]. Salimi-Moosavi a Cassidy [35] ověřovali možnost separace lineárních alkybenzensulfonátů v bezvodých elektrolytech – kyselina octová a hydroxid tetrabutylamonný v methanolu nebo ve směsi methanol/acetonitril.

Martínez, Alfonso a Ramos [36] zkoušeli separovat LAS pomocí bezvodé kapilární elektroforézy se zápornou polaritou použitím pufru obsahujícím kyselinu octovou a alkylaminy v bezvodém prostředí ethanolu. Byly porovnány primární, sekundární a terciární alkylaminy s různými délkami alkylových řetězců. LAS se pohybovaly proti elektroosmotickému toku a zároveň byl jejich pohyb brzděn tvorbou jejich komplexů s alkylaminy nebo alkylamoniovými ionty. Nejlepších výsledků bylo dosaženo použitím základního elektrolytu obsahujícím 10 mM kyselinu octovou a 20 mM dipentylamin v ethanolu.

### 2.13.1.4. Interakce s dodecylsulfátem sodným (SDS)

Martínez a kol. [31] použili jako základní elektrolyt 10 mM fosfátový pufr s pH 6,8, 30% acetonitril a 40 mM dodecylsulfát sodný, čímž dosáhli rozlišení 19 z 20 izomerů. Desbène a kol. [33] stanovili metodu pro separaci LAS izomerů použitím 50 – 100 mM dodecylsulfátu sodného s 20 až 40% roztokem acetonitrilu, ethanolu nebo 2-propanolu. Separace je založena na vytváření komplexů LAS s dodecylsulfátem sodným o různých mobilitách v závislosti na délce alkylového řetězce lineárních alkybenzensulfonátů. Metoda poskytla dobré rozlišení píků v docela přijatelném čase. Vyšší koncentrace acetonitrilu vedly k silnějším interakcím mezi analytem a rozpouštědlem a došlo tak ke snížení vazby mezi analytem a SDS. Při nižších koncentracích acetonitrilu (25 %) se zvýšila tvorba komplexů analyt – SDS, čímž se zvětšily rozdíly v mobilitách a došlo tedy k lepšímu rozlišení píků [30].

### 2.13.1.5. Přehled separačních podmínek pro stanovení LAS v různých aplikacích

V následující tabulce VI je uveden přehled separačních podmínek pro stanovení lineárních alkybenzensulfonátů v různých aplikacích.

**Tabulka VI:** Příklady separačních podmínek pro různé aplikace [30]

Podmínky separace	Použití
50 mM borátový pufr, pH 8	odpadní vody
50 mM acetát amonný, pH 5,6, 30% isopropanol	odpadní vody
250 mM borátový pufr, pH 8, 30% acetonitril	prací prášky, odpadní a povrchové vody
10 mM fosfátový pufr, pH 6,8, 40 mM SDS, 30% acetonitril	detergenty, kapalné mycí prostředky

### 2.13.2. Stanovení alkylsulfátů a alkylsulfonátů

Protože alkylsulfáty a alkylsulfonáty neobsahují chromoforní skupinu, musí se pro jejich stanovení použít nepřímá UV detekce. Jako sloučeniny absorbující UV záření se v základním elektrolytu používají např. naftalensulfonát, *p*-toluensulfonová kyselina, dihydroxybenzoát, dinitrobenzoát, *p*-hydroxybenzoát nebo adenosinmonofosfát [30].

Shamsi a Danielson [37] zjistili, že naftalenmonosulfát je vhodným činidlem pro nepřímou detekci alkylsulfátů a alkylsulfonátů s délkou řetězce C<sub>4</sub> – C<sub>18</sub>. V tomto případě nebylo použito žádné organické rozpouštědlo, neboť vysoká koncentrace borátového pufru (100 mM) zajistila snížení vlivu elektroosmotického toku [30].

Pro separaci a detekci alkylsulfátů a alkylsulfonátů s delšími řetězci je vhodný adenosinmonofosfát. Shamsi a Danielson [37] připravili základní elektrolyt smícháním 5 mM roztoku adenosinmonofosfátu, 100 mM H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> při pH 6 s 50% roztokem methanolu; jako neutrální marker elektroosmózy byl použit salicylanilid.

Grob a Steiner [38] použili jako základní elektrolyt pro separaci alkylsulfátů od sekundárních alkylsulfonátů pomocí nepřímé UV detekce 5 mM kyselinu *p*-toluensulfonovou a její 10 mM sodnou sůl v roztoku acetonitril/voda, 75/25 (v/v) při 222 nm. Za těchto podmínek nelze stanovit současně alkylbenzensulfonáty, protože absorbují UV záření při 220 nm stejně jako *p*-toluensulfonová kyselina fungující jako chromofor. Pro separaci alkylbenzensulfonátů je tedy nutné nahradit *p*-toluensulfonovou kyselinu naftalensulfonovou, která zajišťuje detekci při 280 nm. Pro stanovení alkylsulfátů, sekundárních alkylsulfonátů a alkylbenzensulfonátů v rámci jedné analýzy bylo dosaženo nejlepších výsledků použitím 15 mM naftalensulfonové kyseliny, 15 mM triethylaminu, 0,001% Polybrenu v roztoku acetonitril/methanol, 80/20 (v/v) při 280 nm.

Pro aniontové tenzidy s velmi nízkými elektroforetickými mobilitami (C<sub>14</sub> – C<sub>18</sub> sulfonáty) je vhodné použít v pufru dodecylbenzensulfonát nebo oktylbenzensulfonát, čímž se zajistí dobré zobrazení píků. Tenzidy s vyššími mobilitami mohou být vhodně separovány pomocí *p*-hydroxybenzoátu nebo naftalenmonosulfonátu. Při použití acetonitrilu probíhá separace rychleji. Bezvodá kapilární elektroforéza se 100% methanolem zajišťuje zejména vyšší separační účinnost pro tenzidy s nízkou mobilitou [30].

Gallagher a Danielson [39] se zabývali společnou separací aniontových a kationtových tenzidů pomocí nepřímé fotometrické detekce. Nejprve vyzkoušeli 1 mM triethanolamin ve vodě s různými 10 mM elektrolyty; postupně byly proměřeny následující 10 mM roztoky elektrolytů: NaF, NaBr, NaCl, NaSCN, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> a CH<sub>3</sub>COONa.3H<sub>2</sub>O. Z jejich výsledků vyplynulo, že optimální podmínky pro stanovení aniontových tenzidů poskytuje 20 mM NaF s 1 mM triethanolaminem v 10% acetonitrilu.

Pro stanovení alkylsulfátů a alkylsulfonátů lze využít kromě nepřímé UV detekce také nepřímou fluorescenční detekci. Desbène a kol. [40] separovali C<sub>1</sub> – C<sub>10</sub> alkylsulfonáty během 5 minut za použití fluoresceinu v borátovém pufru s obsahem různých organických rozpouštědel.

### 2.13.2.1. Přehled různých separačních podmínek pro stanovení aniontových tenzidů

V následující tabulce VII je uveden přehled různých separačních podmínek pro stanovení alkylsulfátů a alkylsulfonátů.

**Tabulka VII:** Příklady separačních podmínek pro alkylsulfáty a alkylsulfonáty [25, 30]

Absorbující ion	Základní elektrolyt
benzoát	10 mM benzoát, 0,5 mM TTAB, pH = 6,0
3,5-dinitrobenzoát	5 mM 3,5-dinitrobenzoát, 10 mM fosfát, pH = 8,0, 50% <i>n</i> -propanol
<i>p</i> -hydroxybenzoát	5,0 mM <i>p</i> -hydroxybenzoát, 0,5 mM TTAB, pH = 9,37
	15 mM <i>p</i> -hydroxybenzoát, pH = 6,0, 50% acetonitril
3,5-dinitrobenzoová kyselina	5 mM 3,5-dinitrobenzoová kyselina, pH = 9,05, 25% acetonitril
2,4-dihydroxybenzoová kyselina	5 mM 2,4-dihydroxybenzoová kyselina, 5% methanol, pH = 8,1 s NaOH
2-naftalensulfonát	10 mM 2-naftalensulfonát, 30% acetonitril, pH = 10,0
<i>p</i> -toluensulfonát	5 mM pyridin, 5 mM <i>p</i> -toluensulfonát, 0% a 50% methanol, 100 mM borát, pH = 6,0
adenosinmonofosfát	5 mM adenosinmonofosfát, 100 mM borát, pH = 6, 50% methanol

TTAB = tetradecyltrimethylamoniumbromid



## 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1. Použité přístroje, chemikálie a základní elektrolyty

#### 3.1.1. Přístroje

K měření byly použity tyto přístroje: <sup>3D</sup>kapilární elektroforéza Agilent CE (Agilent Technologies, Waldbronn, Německo) model G1600A doplněný detektorem Agilent 35900E s diodovým polem, který pracuje od 190 nm do 600 nm; křemenná kapilára (MicroSolv Technology Corporation, Eatontown, USA), pH metr inoLab s elektrodou (WTW GmbH, Weilheim, Německo), který byl kalibrován standardními pufrů pH 10,01 ± 0,02 a 7,00 ± 0,01 (Hamilton Bonaduz AG, Švýcarsko), analytické váhy HR-120-EC (A&D Instruments Ltd, Japonsko); spektrofotometr UNICAM UV 500 dvoupaprskový s fotonásobičem jako detektorem (Thermo Spectronic, Velká Británie).

#### 3.1.2. Chemikálie

Byly použity následující standardy aniontových tenzidů: butansulfonát sodný (Sigma, St. Louis, USA), heptansulfonát sodný (Sigma, St. Louis, USA), oktansulfonát sodný (Sigma, St. Louis, USA), dekansulfonát sodný (Fluka, Buchs, Švýcarsko), dodecylbenzensulfonát sodný (Aldrich, Steinheim, Německo), oktylsulfát sodný (Sigma, St. Louis, USA), dodecylsulfát sodný (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo).

Další použité chemikálie: acetonitril (Aldrich, Steinheim, Německo), methanol (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo), báze Tris[hydroxymethyl]aminomethan (Sigma, St. Louis, USA), kyselina 3,5-dinitrobenzoová (Fluka, Buchs, Švýcarsko), mesityloxid (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo), 3-morfolin-2-hydroxypropansulfonová kyselina (Fluka, Buchs, Švýcarsko), kyselina pikrová (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo), dusičnan sodný (Lach-Ner, Neratovice, ČR), síran sodný (Onex, Rožnov pod Radhoštěm, ČR), siřičitan draselný (Lachema, Brno), chlorid sodný (Lachema, Brno, ČR), fosforečnan sodný (Lachema, Brno), hydroxid sodný (Onex, Rožnov pod Radhoštěm, ČR), ethanol (Merck, Damstadt, Německo),  $\gamma$ -methakryloxypropyltrimethosiloxan (Sigma, St. Louis, USA), akrylamid (Sigma, St. Louis, USA), N, N, N', N'-tetramethylethylendiamin (Fluka, Buchs, Švýcarsko), persíran draselný (Lachema, Brno, ČR), deionizovaná voda (deionizátor Quantum<sup>TM</sup> EX, Millipore).

#### 3.1.3. Použité základní elektrolyty

- 15 mM, 10 mM a 5 mM kyselina 3,5-dinitrobenzoová jako absorbující aniont nastavená na pH 7,2 pomocí Tris[hydroxymethyl]aminomethanu (Tris) v 50% methanolu
- 5 mM kyselina 3,5-dinitrobenzoová jako absorbující aniont nastavená na pH 9,04 pomocí NaOH v 25% acetonitrilu
- 15 mM kyselina 3,5-dinitrobenzoová jako absorbující aniont nastavená na pH 7,2 pomocí Tris ve vodě

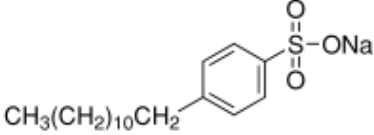
- 15 mM kyselina 3,5-dinitrobenzoová a 15 mM 3-morfolin-2-hydroxypropansulfonová kyselina (MOPS) nastavené na pH 7,2 pomocí NaOH ve vodě
- 10 mM kyselina pikrová jako absorbující aniont nastavená na pH 7,2 pomocí Tris ve vodě.

### 3.2. Analyzované vzorky

#### 3.2.1. Standardy aniontových tenzidů

Jako standardy aniontových tenzidů byly vybrány následující komerčně vyráběné tenzidy ze skupiny sulfátů a sulfonátů, které jsou běžnou součástí velkého počtu detergentů.

**Tabulka 1:** Vybrané standardy aniontových tenzidů

Specifický název	Vzorec	Vlnová délka maxima [nm]
Butansulfonát sodný	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{ONa}$	195
Heptansulfonát sodný	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{ONa}$	195
Oktansulfonát sodný	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{ONa}$	195
Dekansulfonát sodný	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{ONa}$	195
Dodecylbenzensulfonát sodný		198
Oktylsulfát sodný	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{ONa}$	195
Dodecylsulfát sodný	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{ONa}$	195

Pro identifikaci jednotlivých sulfátových a sulfonátových tenzidů byly připraveny zásobní roztoky o výsledné koncentraci 1 mM. Tyto zásobní roztoky aniontových tenzidů byly pro úvodní experimenty ve vodně-methanolicém základním elektrolytu s kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou, jako absorbujícím aniontem, rozpuštěny ve směsi methanol/voda, 50/50 (v/v). Pro experimenty ve vodném roztoku základního elektrolytu s kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou, a nebo s kyselinou pikrovou jako absorbujícím aniontem, byly 1mM zásobní roztoky rozpuštěny v příslušném základním elektrolytu vždy zředěném vodou 1:1. Pro samotné analýzy pak byly zásobní roztoky aniontových tenzidů ředěny na výslednou koncentraci 0,5 mM a 0,1 mM příslušným rozpouštědlem.

### 3.2.2. Vzorky odpadních a povrchových vod

Vzorky odpadní vody byly odebrány na přítoku a odtoku čistírny odpadních vod v Brně-Modřicích, která slouží k čištění odpadních vod přiváděných systémem všech kanalizačních stok z města Brna i širokého okolí. Místem odběru vzorku povrchové tekoucí vody z řeky Svatky byla lokalita za ČOV v Brně-Modřicích.

Pro odběry vzorků odpadní i povrchové vody byly použity skleněné lahve o objemu 1 l speciálně umyté roztokem kyseliny chromsírové, připravené z dichromanu draselného (120 g), kyseliny sírové (600 ml) a destilované vody (1 000 ml). Tímto roztokem jsou odstraněny veškeré organické zbytky ulpěné na vnitřní straně lahve. Po odběru byly vzorky transportovány v chladicím boxu do laboratoře, kde byly uchovány při teplotě 4 °C do doby analýzy. Vzorke odpadní i povrchové vody byly před měřením zfiltrvány přes 0,45 µm PTFE filtr (Labicom, Olomouc, ČR).

### 3.3. Podmínky separace

Nepokrytá kapilára o celkové délce 64 cm (efektivní délka 55 cm) × 75 µm ID byla vždy před použitím promývána postupně vodou a 4 M NaOH po dobu 5 minut. Mezi jednotlivými analýzami byla kapilára promyta vodou (2 minuty), 0,5 M NaOH (3 minuty), vodou (2 minuty) a následně základním elektrolytem (3 minuty). Jako marker elektroosmotického toku sloužil mesityloxid.

Použité pokryté kapiláry o ID 75 µm měly následující rozměry: (1) celková délka 34,5 cm (efektivní délka 26,2 cm), (2) celková délka 51,2 cm (efektivní délka 42,9 cm), (3) celková délka 55 cm (efektivní délka 46,7 cm), (4) celková délka 53,3 cm (efektivní délka 45 cm). Pokrytá kapilára byla před použitím promývána vždy 5 minut vodou a 10 minut základním elektrolytem; mezi jednotlivými měřeními pouze 3 minuty základním elektrolytem.

Dávkované roztoky vzorků byly filtrovány přes 0,45 µm PTFE filtr (Labicom, Olomouc, ČR). Jednotlivé nástřiky vzorků probíhaly při tlaku 50 mbar po dobu 5 sekund.

Elektroforetické experimenty byly prováděny při vloženém napětí -20 kV a teplotě 25 °C. Detekční vlnová délka byla 262 nm pro analýzy s 3,5-dinitrobenzoátem a 385 nm pro analýzy s pikrátem.

### 3.3.1. Příprava pokryté kapiláry

Byl zvolen postup podle literatury [41]. K přípravě roztoků se používá destilovaná voda.

#### Aktivace povrchu kapiláry

Kapilára se naplní 0,5 M NaOH pomocí tlaku vyvozeným injekční stříkačkou. Po naplnění se kapilára zavěsí a nechá promývat hodinu samovolným gravitačním tokem kapaliny. Dále se kapilára promývá 0,1 M NaOH gravitačně minimálně dvě hodiny, při dostatku času až tři dny. Poté se propláchne vodou a následuje gravitační promývání 0,5 M HNO<sub>3</sub> minimálně půl hodiny. Při gravitačním promývání se výstup kapiláry ponoří do vody.

#### Silanizace povrchu

Kapilára se promývá čerstvě připraveným roztokem  $\gamma$ -methakryloxypropyl-trimethosiloxanu v ethanolu o koncentraci 4  $\mu$ l/ml minimálně tři hodiny, nejlépe však přes noc. Výstup kapiláry se ponoří do ethanolu.

#### Polymerizace akrylamidu

V čerstvě převařené vodě se dokonale rozpustí akrylamid (minimálně 10 mg/ml, maximálně 70 mg/ml podle požadované koncentrace výsledného polymeru a způsobu vymývání polymeru z kapiláry) a K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (1 mg/ml).

Po promíchání a přefiltrování roztoku se přidá N, N, N', N'-tetramethylethylendiamin, iniciátor polymerizace, o koncentraci 1 mg/ml a vše se rychle a dokonale promíchá ultramixerem.

Pomocí injekční stříkačky se polymerujícím roztokem rychle naplní kapilára tak, aby byl ethanol dokonale nahrazen polymeračním roztokem. Po naplnění se oba konce kapiláry ponoří do polymerizujícího roztoku a ponechají se v něm bez průtoku. Minimální doba polymerizace je dvě hodiny, maximální dva dny.

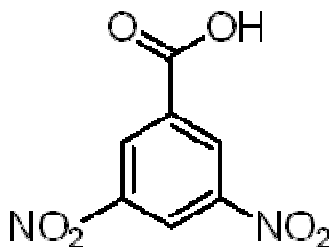
#### Vytlačení polymeru z kapiláry

Pro vytlačení polymeru z kapiláry je vhodné použít zdroje tlakové kapaliny, např. mikročerpádky pro kapalinovou chromatografii nastavená na průtok do 50  $\mu$ l za minutu tak, aby se tlak v systému zvolna zvyšoval. Maximální vyprazdňovací tlak se ustavuje podle rozměrů kapiláry a koncentrace polymeru mezi 3 – 20 MPa.

## 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1. Volba základního elektrolytu pro nepřímou detekci aniontových tenzidů

Kyselina 3,5-dinitrobenzoová (obrázek 1), jejíž charakteristiky ve vodě a v methanolu jsou uvedeny v tabulce 2, byla testována jako absorbující aniont pro nepřímou detekci aniontových tenzidů; 3,5-dinitrobenzoát umožňuje detekovat záporně nabitě ionty absorbující pod 262 nm [25]. Proto byla vybrána jako absorbující složka základního elektrolytu pro nepřímou detekci sady standardů aniontových tenzidů, které absorbují pod 200 nm (viz tabulka 1). Při nepřímé detekci se doporučuje využívat pufovaného základního elektrolytu a současně se vyžaduje, aby pufovací složkou nebyl absorbující aniont [25]. Z tohoto důvodu byl jako pufovací složka základního elektrolytu zvolen Tris.



Obrázek 1: Vzorec kyseliny 3,5-dinitrobenzoové [42]

Tabulka 2: Základní charakteristiky kyseliny 3,5-dinitrobenzoové ve vodě a v methanolu [43, 44]

	ve vodě	v methanolu
Disociační konstanta, $pK_a$	2,82	7,4
Extinkční koeficient, $E$ ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$6,3\cdot 10^3$	$1,6\cdot 10^4$
Detekční vlnová délka, $\lambda$ (nm)	262	262

Práce [30, 37] zaměřené na stanovení aniontových tenzidů v odpadních vodách využívaly jako přídavek organické rozpouštědlo methanol. Dle publikace [30] pro stanovení aniontových tenzidů v některých čistících přípravcích s 3,5-dinitrobenzoátem bylo do vodného roztoku základního elektrolytu přidáno 25 % acetonitrilu. Přídavek organického rozpouštědla k základnímu elektrolytu zamezuje tvorbě micel analyzovaných vzorků a současně slouží jako rozpouštědlo pro tenzidy nerozpustné ve vodě [45]. V uvedených publikacích [30, 31, 38] se nejčastěji pracovalo se základním elektrolytem o koncentracích 5 mM, 10 mM a 15 mM.

První experimenty této práce byly proto provedeny s 5, 10 a 15 mM 3,5-dinitrobenzoátem rozpuštěným ve směsi voda/methanol, 50/50 (v/v), nebo voda/acetonitril, 75/25 (v/v). Směsi základního elektrolytu byly v případě použití methanolu nastaveny na pH 7,2 pomocí Tris a v případě acetonitrilu na pH 9,05 pomocí NaOH.

#### 4.1.1. Úvodní experimenty s 3,5-dinitrobenzoátem ve směsi methanol/voda

##### a acetonitril/voda

První experimenty pro nepřímou detekci aniontových tenzidů byly provedeny v nepokryté křemenné kapiláře, kterou úspěšně použili pro stanovení stejných látek také Grob a Steiner [38], Shamsi a Danielson [37] a také Gallagher a Danielson [39]. Jako základní elektrolyt pro tuto práci sloužila 5 mM, 10 mM a 15 mM kyselina 3,5-dinitrobenzoová rozpuštěná buď ve směsi methanol/voda, 50/50 (v/v) o pH 7,2, nastavená pomocí Tris, nebo ve směsi acetonitril/voda, 25/75 (v/v) o pH 9,05 nastavená pomocí NaOH. Pro testování vhodnosti 3,5-dinitrobenzoátu jako složky zvoleného základního elektrolytu byly vybrány tři standardy aniontových tenzidů o různé délce uhlíkového řetězce (butansulfonát sodný, dekansulfonát sodný a dodecylsulfát sodný). Vybrané aniontové tenzidy jsou dobře rozpustné ve vodě a jejich kritická micelární koncentrace (CMC) se pohybuje nad 1 mM (viz tabulka II, kapitola 2.5.1. Mícely tenzidů ve vodných roztocích). Vzorky o koncentraci 0,01 mM byly připraveny ve směsi organické rozpouštědlo-voda v souladu se studii publikovanými v literatuře [30, 32, 37, 39]. K takto připraveným vzorkům byl přidán mesityloxid jako marker elektroosmotického toku a vzorky pak byly nastříkovány do nepokryté křemenné separační kapiláry.

Nejdříve byly standardy aniontových tenzidů analyzovány v základním elektrolytu obsahujícím směs methanol/voda, 50/50 (v/v) o různých koncentracích kyseliny 3,5-dinitrobenzoové (5 mM, 10 mM a 15 mM), nastavené na pH 7,2 pomocí Tris. Získané mobility 0,01 mM standardů butansulfonátu sodného, dekansulfonátu sodného a dodecylsulfátu sodného jsou uvedeny v tabulce 3. Mobility byly vypočítány podle vztahů (9) a (10). Poté byly ihned testovány experimentální podmínky uvedené v publikaci [30] se základním elektrolytem obsahujícím 5 mM kyselinu 3,5-dinitrobenzoovou ve směsi acetonitril/voda, 25/75 (v/v) o pH 9,05.

**Tabulka 3:** Mobility 0,01 mM standardů aniontových tenzidů v základním elektrolytu s kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou o různé koncentraci (5 mM, 10 mM a 15 mM), nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris ve směsi methanol/voda, 50/50 (v/v)

	$\mu_{\text{eff}} \cdot 10^{-9} \text{ (m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}\text{)}$		
	5 mM	10 mM	15 mM
<b>Butansulfonát sodný</b>	-14,77	-20,75	-17,16
<b>Dekansulfonát sodný</b>	-17,50	-22,10	-15,10
<b>Dodecylsulfát sodný</b>	-19,80	-10,06	-17,72

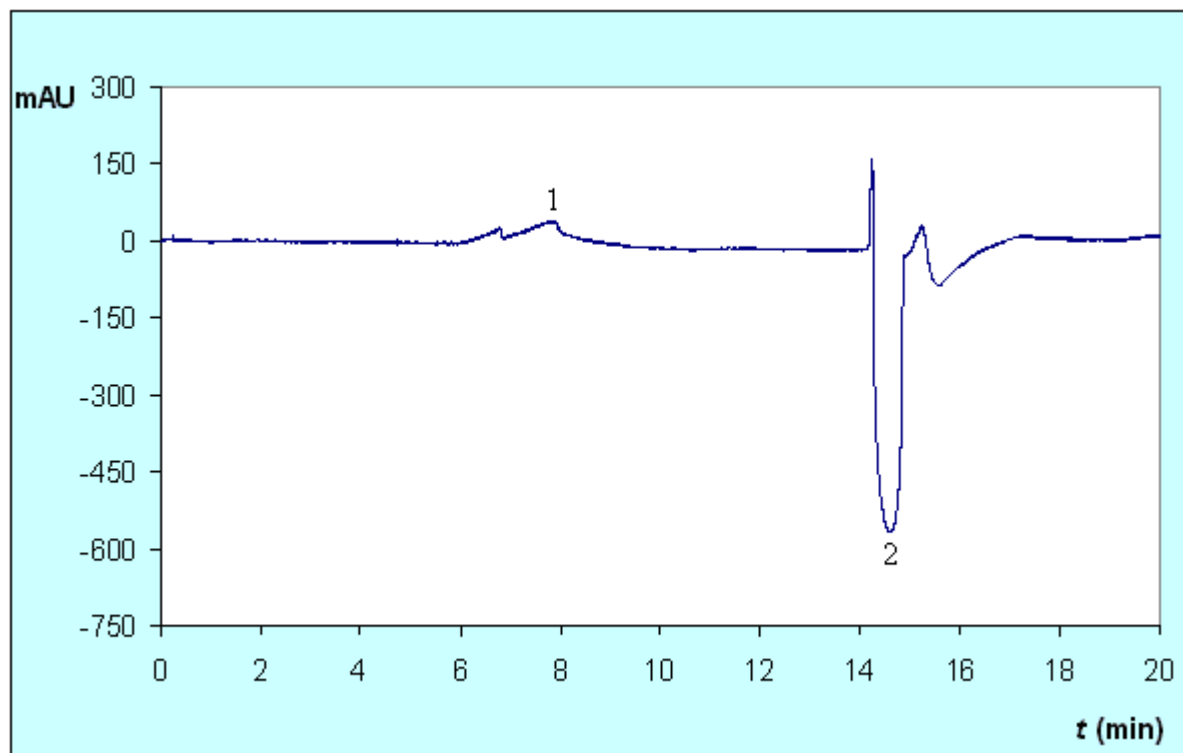
Mobility získané z měření aniontových tenzidů v základním elektrolytu ve směsi methanol/voda, 50/50 (v/v) a při pH 7,2 (Tris) byly porovnány s tabelovanými hodnotami jejich sulfonových kyselin; pouze v případě dodecylsulfátu sodného byla nalezena přímo jeho tabelovaná hodnota (viz tabulka 4). Výsledky ukázaly, že vypočítané mobility analytů zdaleka nedosahují tabelovaných hodnot a navíc nejsou konstantní, ale mění se s jednotlivými nástřiky. Mobility analytů také neodpovídaly tomu, že nejrychlejší by měl být analyt s nejkratším řetězcem, tedy butansulfonát sodný, následně dekansulfonát sodný a jako poslední dodecylsulfát sodný.

**Tabulka 4:** Tabelované hodnoty mobilit sulfonových kyselin a dodecylsulfátu sodného [46, 47]

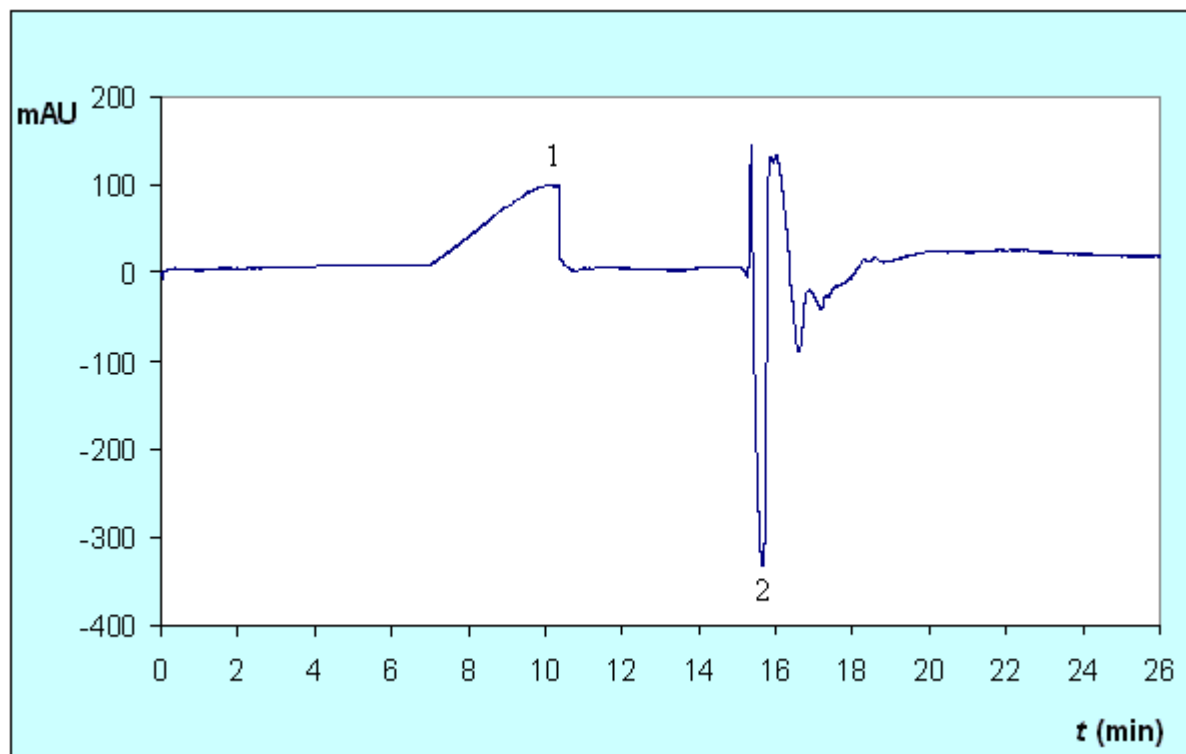
	$\mu \cdot 10^{-9} (\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$
<b>Butansulfonová kyselina</b>	-35,48
<b>Heptansulfonová kyselina</b>	-30,64
<b>Oktansulfonová kyselina</b>	-29,48
<b>Dekansulfonová kyselina</b>	-27,55
<b>Dodecylsulfát sodný</b>	-23,1

Píky analytů byly široké a nedosahovaly analytického standardu běžného pro jiné anorganické i organické ionty stanovované nepřímou detekcí (viz obrázek 2) [48].

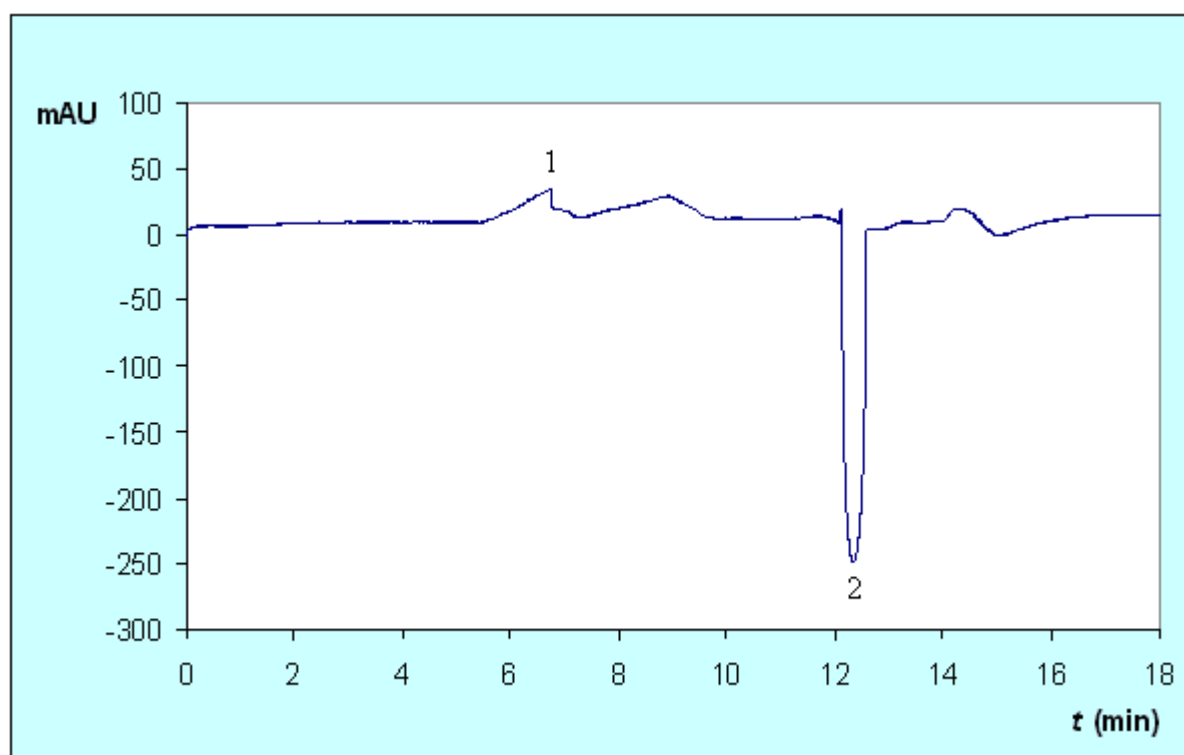
2a)



2b)



2c)

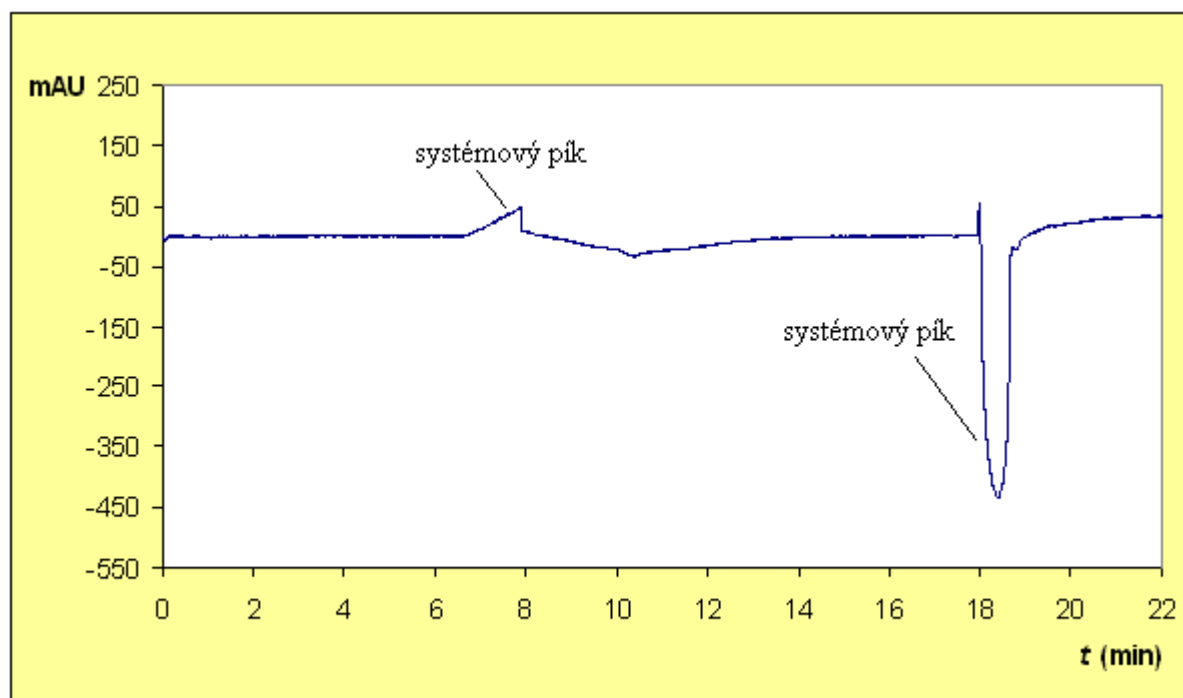


**Obrázek 2:** Srovnání analýz 0,01 mM dodecylsulfátu sodného v základním elektrolytu s a) 15 mM, b) 10 mM a c) 5 mM kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou rozpuštěnou ve směsi methanol/voda, 50/50 (v/v), pH 7,2 (Tris). Separační podmínky: vložené napětí -20 kV; detekční vlnová délka 262 nm. Nepokrytá kapilára: celková délka 64 cm (efektivní délka 55 cm). Vzorek: 0,01 mM dodecylsulfát sodný ve směsi methanol/voda, 50/50 (v/v).



Výsledky získané při měření aniontových tenzidů za publikovaných podmínek, tj. s použitím základního elektrolytu s 5mM kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou ve směsi acetonitril/voda, 25/75 (v/v) o pH 9,05, vykazovaly natolik nestabilní základní linii, že nebylo možné analyty vůbec identifikovat.

Na základě uvedených výsledků bylo rozhodnuto o tom, že píky, které jsou ve výsledném záznamu získávány, náleží tzv. systémovým zónám a nikoliv analyzovaným standardům tenzidů. Proto bylo provedeno kontrolní měření, při kterém bylo do separační kapiláry nastříknuto pouze rozpouštědlo analyzovaných vzorků bez přídavku mesityloxidu (viz obrázek 3). Tento experiment potvrdil výše uvedený předpoklad. Experiment navíc ukázal, že to co bylo považováno za pík mesityloxidu, je také pouze systémový pík vzorku rozpouštědla (obrázek 3). Systémový pík se velmi běžně vyskytuje při elektroforetických analýzách jak v přímé, tak nepřímé detekci a v nepokryté kapiláře. Nepřímá detekce je však na rozdíl od přímé detekce schopna tyto systémové zóny detekovat, pokud je jednou ze složek elektrolytu absorbující látka. Vznik systémového píku je vyvolán lokální změnou koncentrace absorbujícího aniontu, například nástřikem vodného nebo vodně-organického vzorku analytu [49].



**Obrázek 3:** Analýza směsi methanol/voda, 50/50 (v/v) v základním elektrolytu s 15 mM kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou o pH 7,2 (Tris) ve směsi methanol/voda, 50/50 (v/v). Separační podmínky: viz obrázek 2. Vzorek: směs methanol/voda, 50/50 (v/v).

Dále bylo zjištěno, že v elektroforetických separacích s nepřímou detekcí není možné, jak vyplývá z jejího principu, marker elektroosmotického toku vůbec detekovat. Mesityloxid jako marker elektroosmotického toku je elektroforeticky neutrální a nemůže se proto z principu nepřímé detekce (viz kapitola 2.11.2.3. Detekce) zaměňovat za absorbující anionty elektrolytu, v tomto případě za anionty kyseliny 3,5-dinitrobenzoové. Zónu mesityloxidu

proto nelze v nepřímé detekci identifikovat, a proto není možné spočítat přesnou hodnotu mobility analytů.

Získané výsledky ukázaly, že podmínky, které byly zvoleny na základě publikovaných experimentů, nelze použít pro účely této práce, a to pro stanovení vybraných aniontových tenzidů nepřímou detekcí.

Po eliminaci uvedených potíží se systémovými píky a identifikací elektroosmotického toku byla v následujících analýzách použita pokrytá křemenná kapilára, která eliminuje elektroosmotický tok i systémové píky.

#### 4.1.2. Analýzy s kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou ve vodě

Následující analýzy, a to pro nepřímou detekci aniontových tenzidů, byly prováděny v pokryté křemenné kapiláře. Testované aniontové tenzidy jsou sloučeniny dobře rozpustné ve vodě. Jejich kritické micelární koncentrace se pohybují nad 1 mM [11, 45]. Koncentrace vzorků analytů však byly vždy nastaveny na 0,1 mM nebo 0,5 mM, tj. pod jejich CMC, a proto mohl být přídavek organického rozpouštědla do základního elektrolytu zcela eliminován. Základním elektrolytem byl proto čistě vodný roztok 15 mM kyseliny 3,5-dinitrobenzoové, nastavené pomocí Tris na pH 7,2. Aby nedocházelo k elektrodisperzi vzorků v separační křemenné kapiláře vlivem jejich nízké vodivosti vůči základnímu elektrolytu, byly 0,1 mM a 0,5 mM vzorky standardů aniontových tenzidů rozpuštěny v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v) [11].

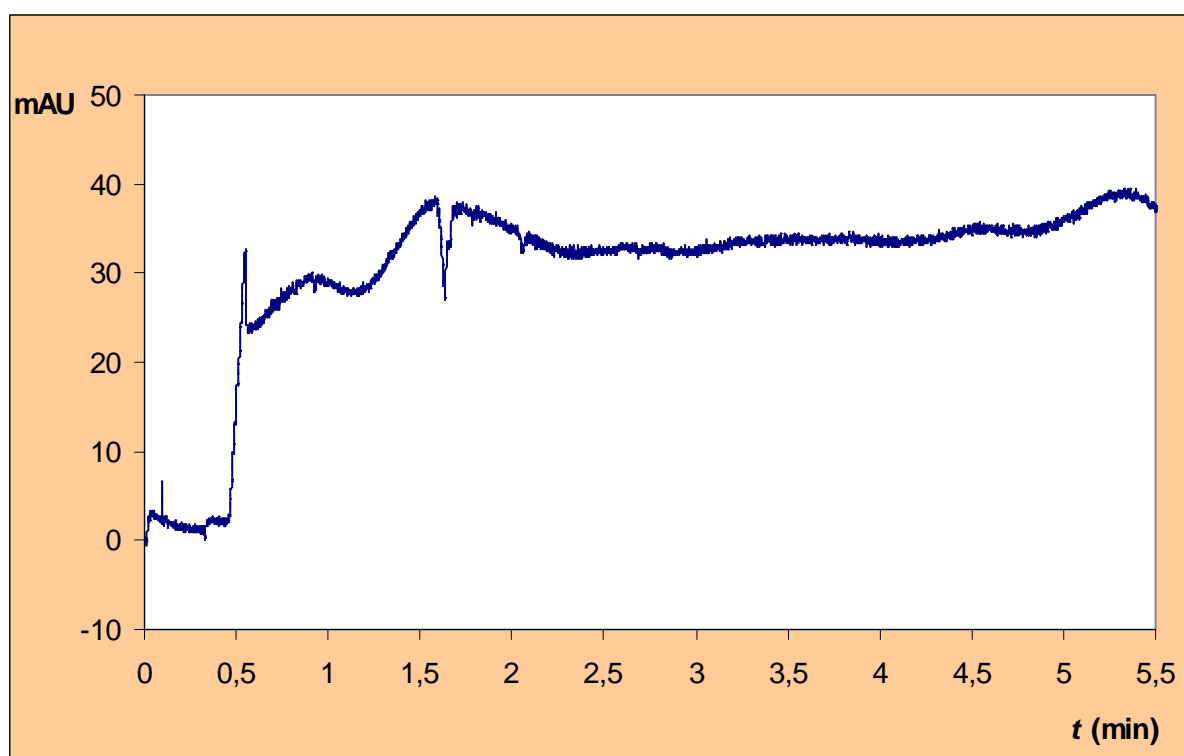
Získané mobility 0,1 mM a 0,5 mM standardů butansulfonátu, heptansulfonátu, oktansulfonátu, dekansulfonátu, oktylsulfátu a dodecylsulfátu sodného jsou uvedeny v následující tabulce 5.

**Tabulka 5:** Výsledky stanovení mobilit 0,5 mM a 0,1 mM standardů aniontových tenzidů v základním elektrolytu s 15 mM kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou rozpuštěnou ve vodě, nastavenou na pH 7,2 (Tris)

	$\mu \cdot 10^{-9} \text{ (m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	
	0,5 mM	0,1 mM
<b>Butansulfonát sodný</b>	-31,407	-32,425
<b>Heptansulfonát sodný</b>	-21,975	-21,216
<b>Oktylsulfát sodný</b>	-26,671	-26,605
<b>Oktansulfonát sodný</b>	-25,934	-25,571
<b>Dekansulfonát sodný</b>	-23,704	-23,170
<b>Dodecylsulfát sodný</b>	-22,686	-22,422

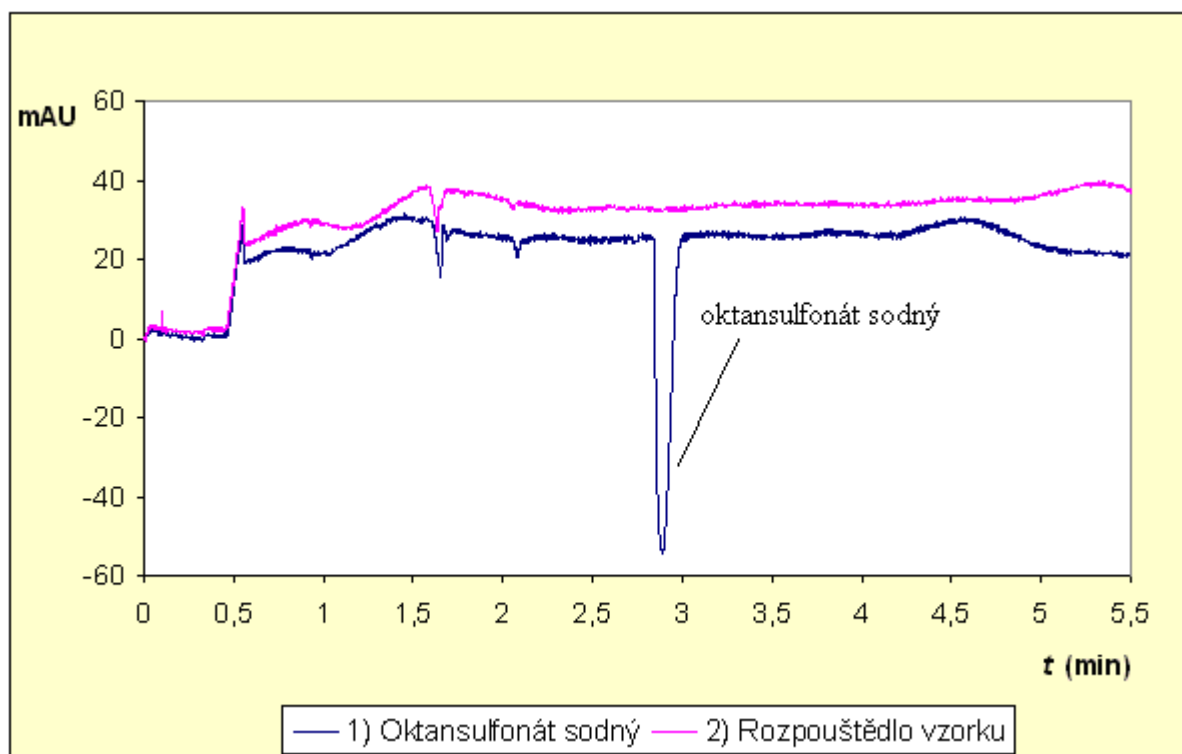
Pro experimenty s vodným základním elektrolytem byla na počátku použita velmi krátká separační kapilára (celková délka 34,5 cm, efektivní délka 26,2 cm). Jako první byla provedena analýza samotného rozpouštědla vzorku, tj. 15 mM kyseliny 3,5-dinitrobenzoové rozpuštěné ve vodě, nastavené na pH 7,2 pomocí báze Tris a zředěné vodou v poměru 50/50 (v/v) (obrázek 4).

Poté byly analyzovány jednotlivé vzorky aniontových tenzidů. Uvedená metoda s použitím základního elektrolytu s 15 mM kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou rozpuštěnou ve vodě a pomocí Tris nastavenou na pH 7,2, umožnila stanovit všechny jednotlivě měřené aniontové tenzidy. Jejich mobility (viz tabulka 5) se již blížily tabelovaným hodnotám sulfonových kyselin (viz tabulka 4). Výjimkou byl pouze heptansulfonát sodný, jehož mobilita se velmi odchylovala od tabelované hodnoty heptansulfonové kyseliny a navíc ani neodpovídala tomu, že heptansulfonát by měl být podle délky uhlíkatého řetězce detekován mezi butansulfonátem a oktylsulfátem sodným. Z analýz směsi tenzidů byl proto heptansulfonát vyloučen.

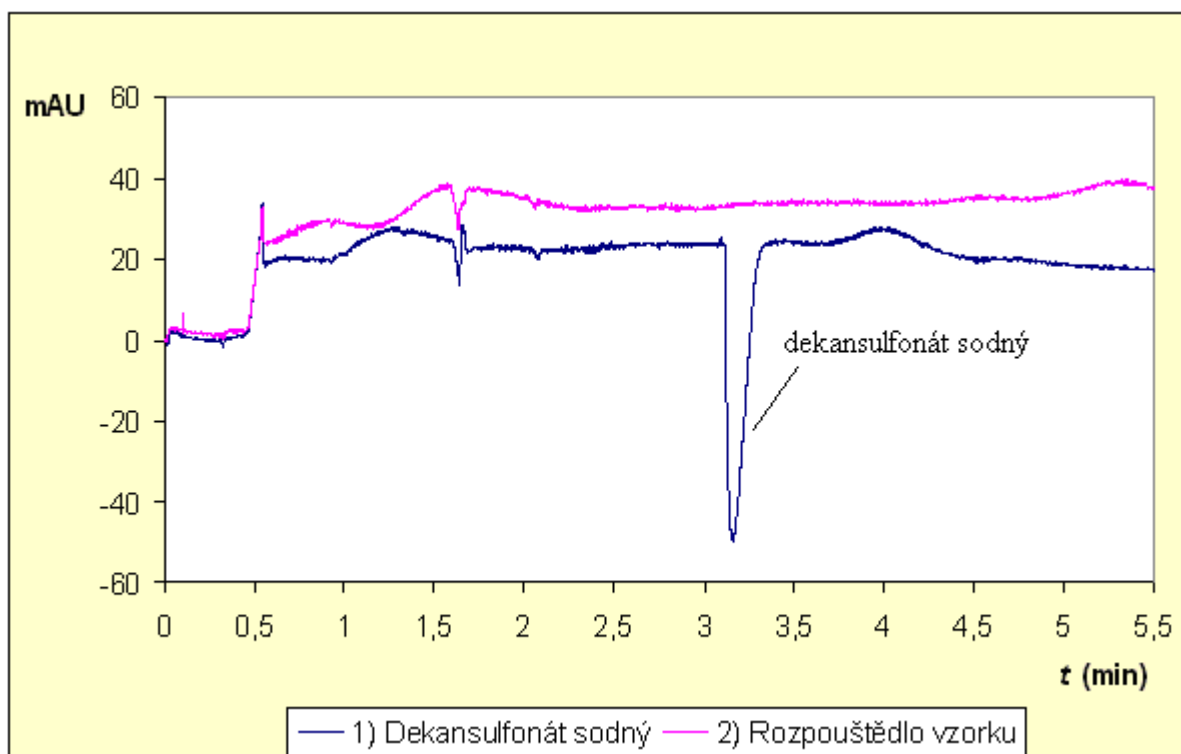


**Obrázek 4:** Analýza rozpouštědla vzorku: 15 mM kyselina 3,5-dinitrobenzoová rozpuštěná ve vodě, nastavená na pH 7,2 (Tris) a zředěná vodou v poměru 50/50 (v/v). Separační podmínky: vložené napětí -20 kV; detekční vlnová délka 262 nm. Pokrytá kapilára: celková délka 34,5 cm (efektivní délka 26,2 cm).

Záznamy analýz tenzidů byly následně porovnávány se záznamem analýzy samotného rozpouštědla vzorků tenzidů. Jako příklady jsou uvedeny analýzy oktansulfonátu sodného a dekansulfonátu sodného (viz obrázky 5 a 6). Experimenty potvrdily, že systémové píky byly úpravou experimentálních podmínek úspěšně odstraněny.

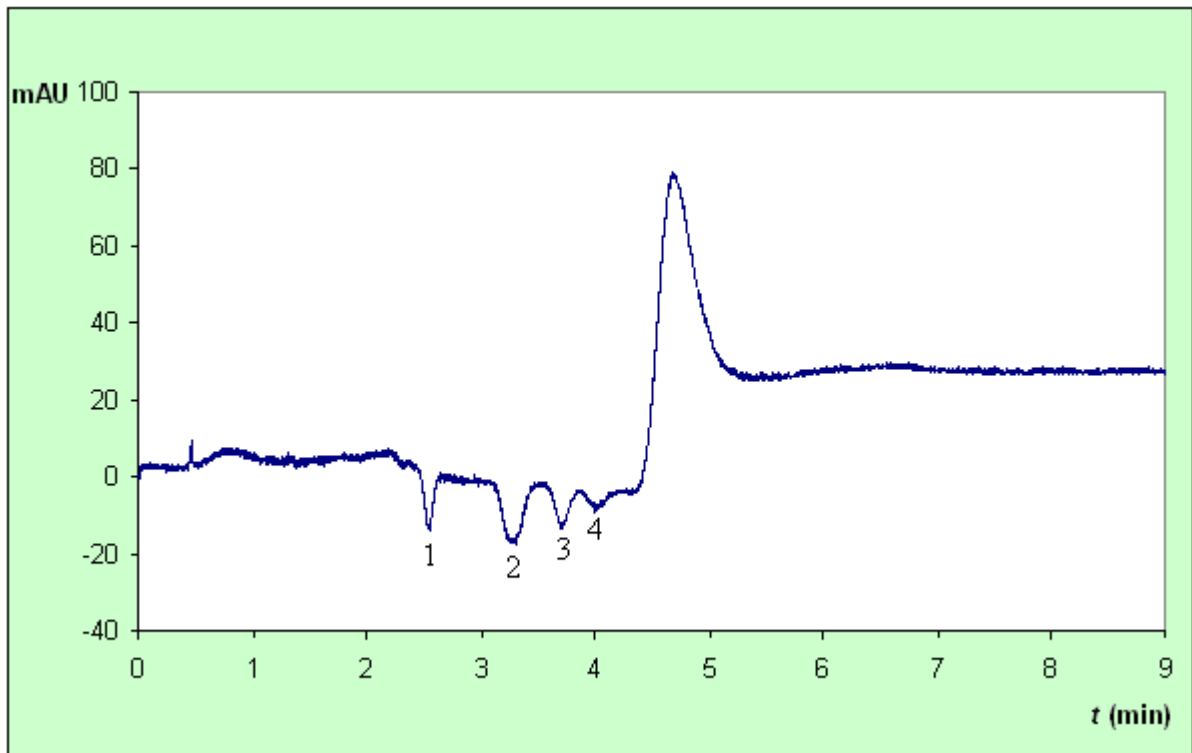


**Obrázek 5:** Srovnání analýz 0,5 mM oktansulfonátu sodného v základním elektrolytu s 15 mM kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou rozpuštěnou ve vodě nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris s jeho samotným rozpouštědlem. Separační podmínky: viz obrázek 4. Vzorek 1: 0,5 mM oktansulfonát sodný v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v). Vzorek 2: 15 mM kyselina 3,5-dinitrobenzoová rozpuštěná ve vodě nastavená na pH 7,2 pomocí Tris a zředěná vodou v poměru 50/50 (v/v).



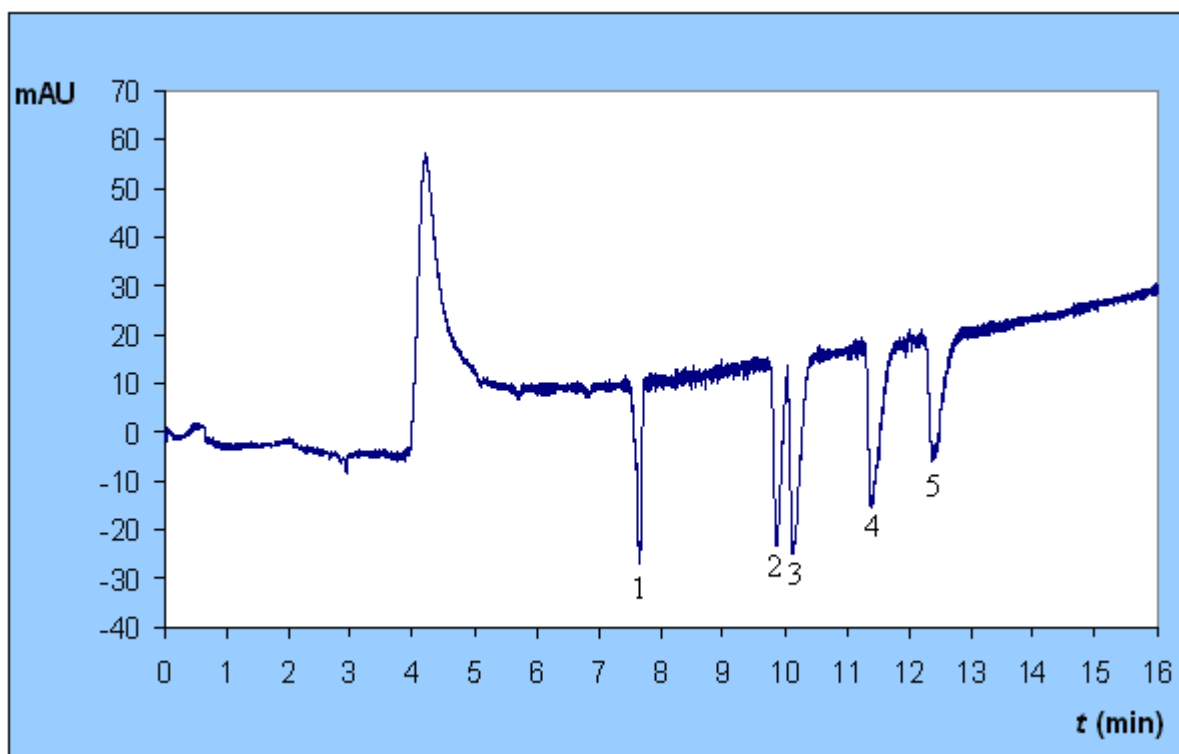
**Obrázek 6:** Srovnání analýz 0,5 mM dekansulfonátu sodného v základním elektrolytu s 15 mM kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou rozpuštěnou ve vodě nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris s jeho samotným rozpouštědlem. Separační podmínky: viz obrázek 4. Vzorek 1: 0,5 mM dekansulfonát sodný v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v). Vzorek 2: 15 mM kyselina 3,5-dinitrobenzoová rozpuštěná ve vodě nastavená na pH 7,2 pomocí Tris a zředěná vodou v poměru 50/50 (v/v).

Potom byla provedena analýza směsi tenzidů bez heptansulfonátu sodného. Separace 0,5 mM směsi aniontových tenzidů ukázala, že i s velmi krátkou separační kapilárou je od sebe možné separovat téměř všechny aniontové tenzidy. Výjimkou byly oktansulfonát a oktylsulfát sodný, které mají natolik podobné mobility, že v záznamu analýzy splynuly v jediný pík (obrázek 7). V analýzách s použitím delší kapiláry (celková délka kapiláry 51,2 cm, efektivní délka 42,9 cm) bylo dosaženo rozlišení všech pěti píků aniontových standardů (viz obrázek 8).



**Obrázek 7:** Analýza směsi tenzidů v základním elektrolytu s 15 mM kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou rozpuštěnou ve vodě, nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris. Separační podmínky: viz obrázek 4. Vzorek: směs aniontových tenzidů v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v).

1. butansulfonát sodný, 2. oktylsulfát + oktansulfonát sodný, 3. dekansulfonát sodný, 4. dodecylsulfát sodný



**Obrázek 8:** Analýza směsi tenzidů v základním elektrolytu s 15 mM kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou rozpuštěnou ve vodě, nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris. Separací podmínky: vložené napětí -20 kV; detekční vlnová délka 262 nm. Pokrytá kapilára: celková délka 51,2 cm (efektivní délka 42,9 cm). Vzorek: směs aniontových tenzidů v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v).

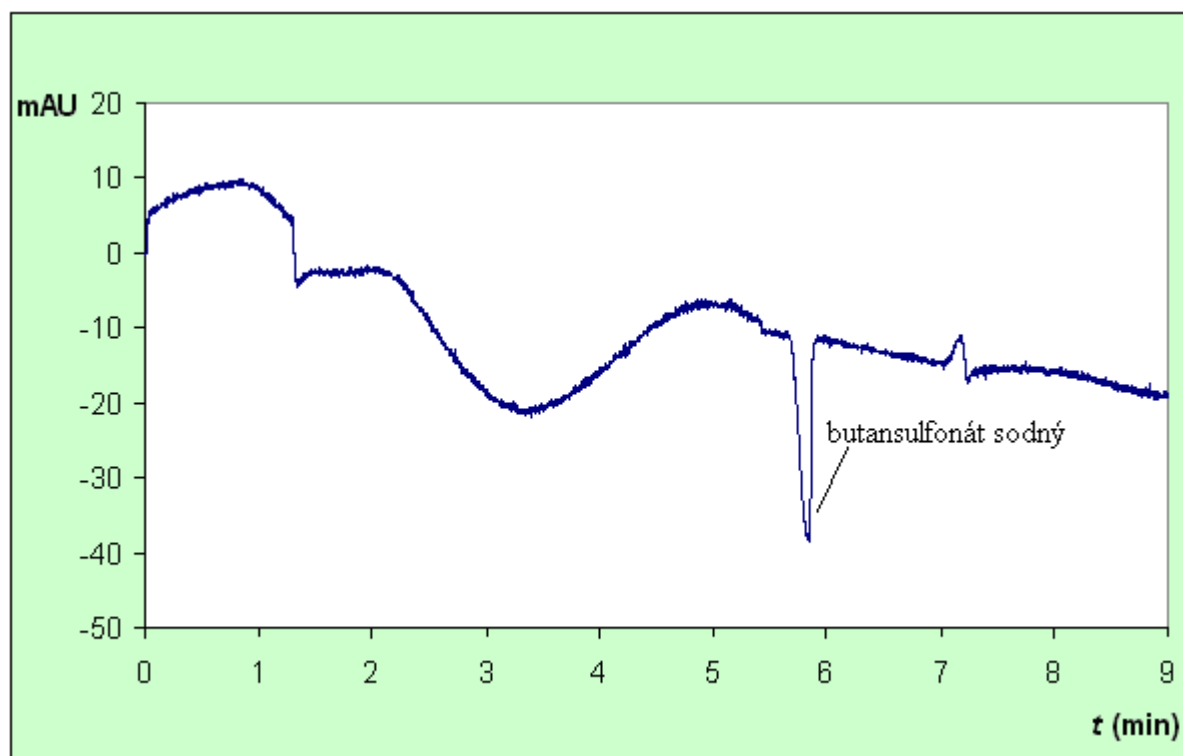
1. butansulfonát sodný, 2. oktylsulfát sodný, 3. oktansulfonát sodný, 4. dekansulfonát sodný, 5. dodecylsulfát sodný

Také bylo zjištěno, že vypočítané mobility jednotlivých standardů aniontových tenzidů (tabulka 5) již odpovídají tomu, že nejrychlejší analyt s nejkratším řetězcem (butansulfonát sodný) byl detekován jako první, následně oktylsulfát sodný, oktansulfonát sodný, dekansulfonát sodný a dodecylsulfát sodný podle narůstající délky řetězce. Mobility aniontových tenzidů byly v porovnání s mobilitami naměřenými ve vodně-organickém základním elektrolytu s kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou již vyšší, nicméně však ani v tomto případě nedosahovaly tabelovaných hodnot (viz tabulky 3, 4, 5).

Samotný kation Tris má velký sklon ke tvorbě iontových párů [50]. Vzájemná interakce Trisu s aniontovými tenzidy mohla proto způsobit odchylku od tabelovaných hodnot mobilit. Aby se zjistilo, zda jsou nižší mobility analytů příčinou právě této interakce, byl kation Tris v následujících experimentech nahrazen sodíkovým kationem, který již nemá takovou tendenci k tvorbě iontových párů. Jako pufrující báze byla použita 3-morfolin-2-hydroxypropansulfonová kyselina (MOPS) a jako absorbující aniont sloužila opět kyselina 3,5-dinitrobenzoová. Základní elektrolyt se tedy skládal ze tří složek: 15 mM kyseliny 3,5-dinitrobenzoové a 15 mM báze MOPS rozpuštěné ve vodě a nastavené na pH 7,2 pomocí NaOH. V připraveném systému základního elektrolytu byly analyzovány 0,5 mM vzorky rozpuštěné v BGE zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v).

Mobility získané v systému základního elektrolytu se sodíkovým kationem se nijak nelišily od mobilit naměřených v základním elektrolytu s kationem Tris. Základní elektrolyt se sodíkem však vykazoval jeden zásadní nedostatek, kterým byla velmi nestabilní základní linie (viz obrázek 9). Proto byl tento systém z dalších experimentů vyloučen.

Výsledky nasvědčují tomu, že odchylka mobilit analytů od tabelovaných hodnot může být způsobena tím, že pro porovnávání mobilit analytů byly k dispozici pouze tabelované mobility jejich sulfonových kyselin. Pouze v případě dodecylsulfátu sodného byla nalezena přímo jeho tabelovaná hodnota ( $\mu = -23,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), která přibližně odpovídala jeho naměřené hodnotě mobility.



**Obrázek 9:** Analýza 0,5 mM butansulfonátu sodného v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou a 10 mM kyselinou 3-morfolin-2-hydroxypropansulfonovou rozpuštěných ve vodě, nastavených na pH 7,2 pomocí NaOH. Separační podmínky: viz obrázek 8. Vzorek: 0,5 mM butansulfonát sodný v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v).

Metoda s použitím základního elektrolytu s 15 mM kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris se proto, na základě dosavadních experimentů, jevila jako vhodná metoda pro stanovení aniontových tenzidů nepřímou detekcí.

Nicméně měření v následujících dnech ukázala, že mobility standardů nejsou konstantní a značně se mění s každým dnem měření, což je patrné z následující tabulky 6. Mobility se nepodařilo stabilizovat ani přípravou čerstvých roztoků vzorků a základního elektrolytu, ani důkladným promytím separačního systému vodou a methanolem.



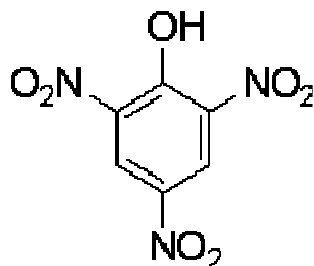
**Tabulka 6:** Porovnání mobilit 0,5 mM standardů aniontových tenzidů v různých dnech

	$\mu \cdot 10^{-9} (\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$				
	den 1	den 2	den 3	den 4	den 5
Butansulfonát sodný	-31,41	-22,96	-29,17	-20,16	-19,56
Heptansulfonát sodný	-21,98	–	-23,40	-16,58	-14,99
Oktansulfonát sodný	-24,41	-14,64	-22,03	-15,48	-13,75
Dekansulfonát sodný	-23,70	-12,24	-19,14	-13,19	-11,60
Oktylsulfát sodný	-26,68	-22,33	-23,48	-16,09	-14,29
Dodecylsulfát sodný	-22,69	-8,50	-19,07	-12,04	-10,36

Bylo proto nutné najít jinou vhodnou alternativu absorbujícího aniontu místo kyseliny 3,5-dinitrobenzoové. Jako vhodná alternativa byla proto testována kyselina pikrová.

#### 4.1.3. Analýzy s kyselinou pikrovou ve vodě

Kyselina pikrová je velmi silná jednosytná kyselina (obrázek 10), jejíž charakteristiky ve vodě jsou uvedeny v tabulce 7. Díky jejímu vysokému absorpčnímu koeficientu i vlnové délce maxima lze pomocí kyseliny pikrové detekovat anionty absorbující pod 385 nm, a to s dostatečně vysokou citlivostí.



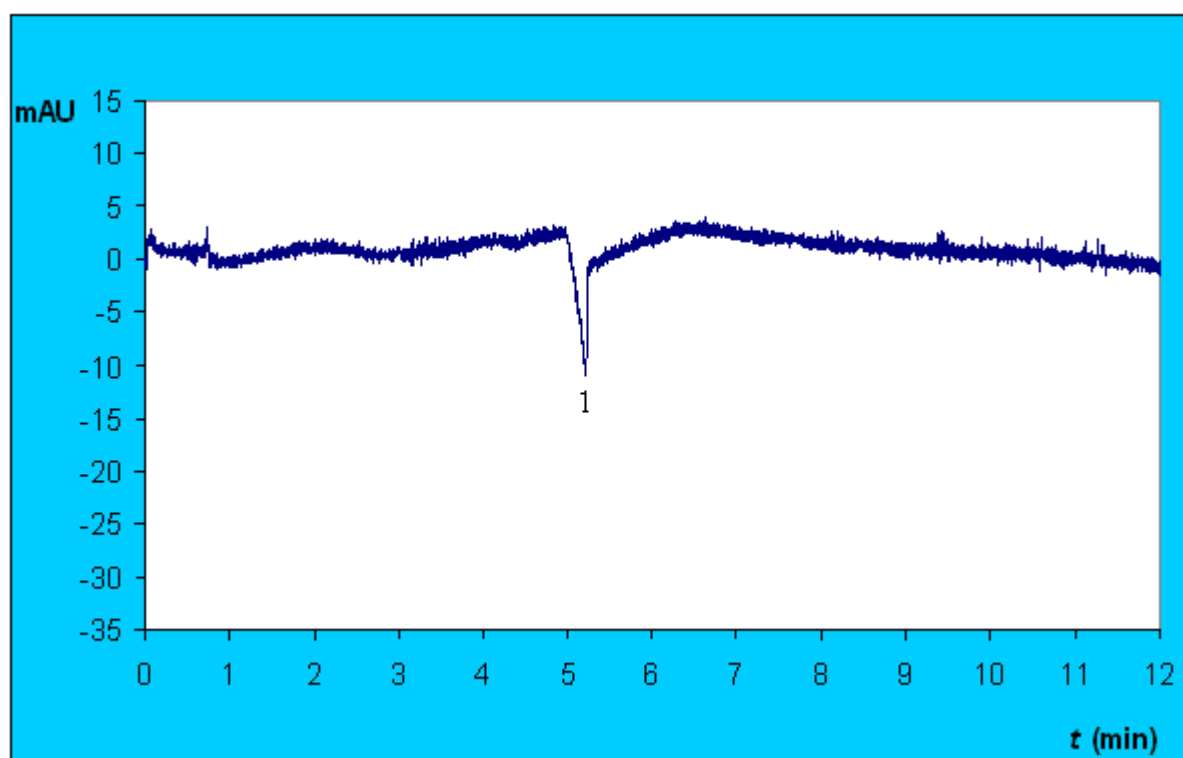
**Obrázek 10:** Vzorec kyseliny pikrové [42]

**Tabulka 7:** Základní charakteristiky kyseliny pikrové ve vodě [51]

Disociační konstanta, $pK_a$	0,38
Extinkční koeficient, $E$ ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$1,6 \cdot 10^4$
Detekční vlnová délka maxima, $\lambda$ (nm)	385

Nepřímá detekce aniontových tenzidů s kyselinou pikrovou byla provedena v pokryté křemenné kapiláře. Základním elektrolytem byla 10 mM kyselina pikrová rozpuštěná ve vodě a nastavená na pH 7,2. Jako pufrující báze byl použit Tris; 0,5 mM a 0,1 mM vzorky aniontových tenzidů byly rozpuštěny v roztoku základního elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v). Detekční vlnová délka měření s kyselinou pikrovou jako absorbující složkou základního elektrolytu byla 385 nm.

Jako první byl opět analyzován samotný roztok rozpouštědla vzorků, tj. základní elektrolyt 10 mM kyseliny pikrové rozpuštěné ve vodě, nastavené na pH 7,2 pomocí báze Tris a zředěné vodou v poměru 50/50 (v/v) (viz obrázek 11). V získaném elektroforegramu byl zjištěn jediný pík o mobilitě  $41,53 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

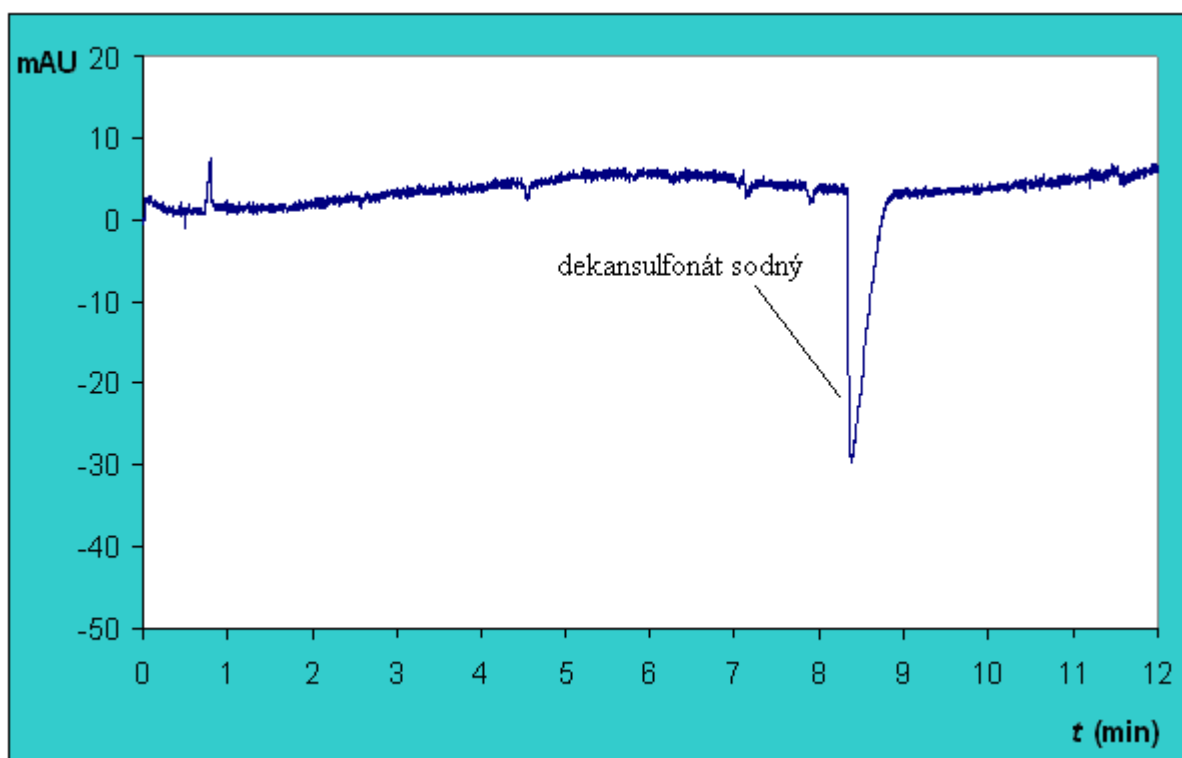


**Obrázek 11:** Analýza rozpouštědla vzorku: 10 mM kyselina pikrová rozpuštěná ve vodě, nastavená na pH 7,2 pomocí Tris a zředěná vodou v poměru 50/50 (v/v). Separační podmínky: vložené napětí -20 kV; detekční vlnová délka 385 nm. Pokrytá kapilára: celková délka 55 cm (efektivní délka 46,7 cm).

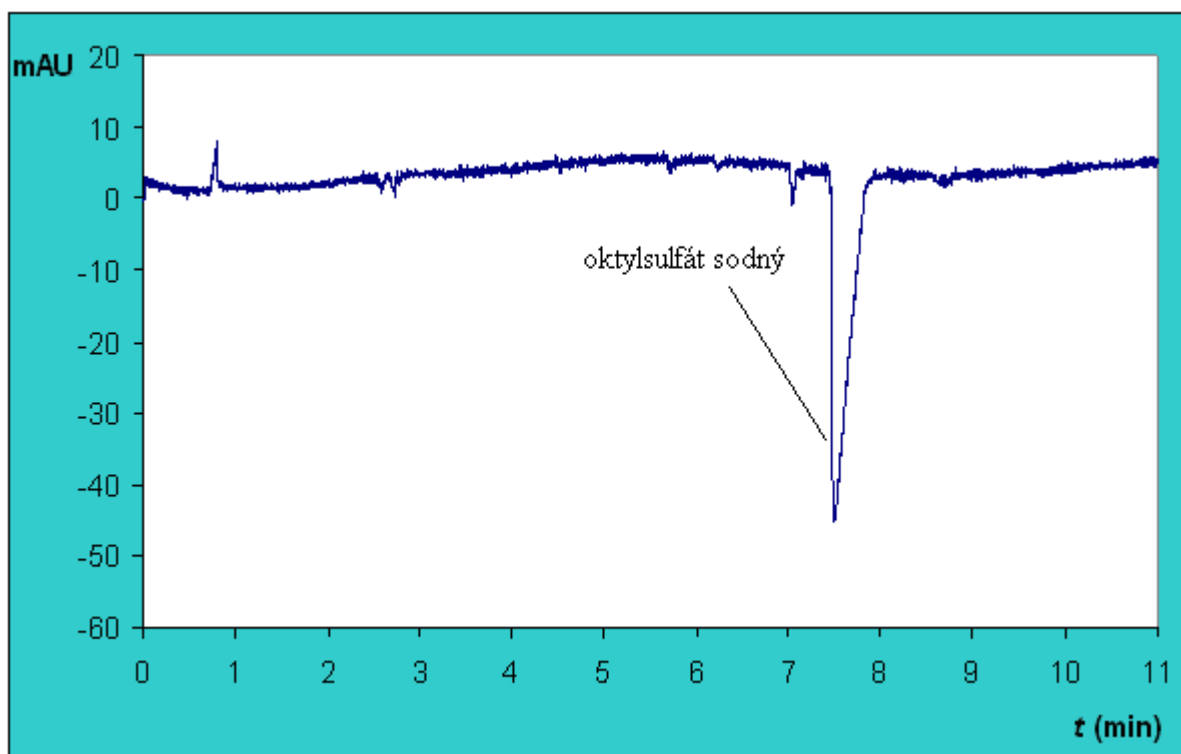
Dále byly analyzovány 0,5 mM a 0,1 mM standardy aniontových tenzidů (butansulfonátu, heptansulfonátu, oktansulfonátu, dekansulfonátu, oktylsulfátu a dodecylsulfátu sodného), které byly rozpuštěny v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v). Jejich mobility jsou uvedeny v následující tabulce 8. Jako příklady jsou na následujících obrázcích 12 a 13 jsou prezentovány záznamy analýz dekansulfonátu sodného a oktylsulfátu sodného.

**Tabulka 8:** Mobility 0,5 mM a 0,1 mM standardů aniontových tenzidů v 10 mM kyselině pikrové rozpuštěné ve vodě a nastavené na pH 7,2 pomocí Tris

	$\mu \cdot 10^{-9} (\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	
	0,5 mM	0,1 mM
Butansulfonát sodný	-31,45	-31,39
Heptansulfonát sodný	-27,10	-26,32
Oktansulfonát sodný	-25,70	-25,91
Dekansulfonát sodný	-23,86	-23,06
Oktylsulfát sodný	-26,65	-26,58
Dodecylsulfát sodný	-22,50	-21,70



**Obrázek 12:** Analýza 0,5 mM dekansulfonátu sodného v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris. Separační podmínky: vložené napětí -20 kV; detekční vlnová délka 385 nm. Pokrytá kapilára: celková délka 53,3 cm (efektivní délka 45 cm). Vzorek: dekansulfonát sodný v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v).



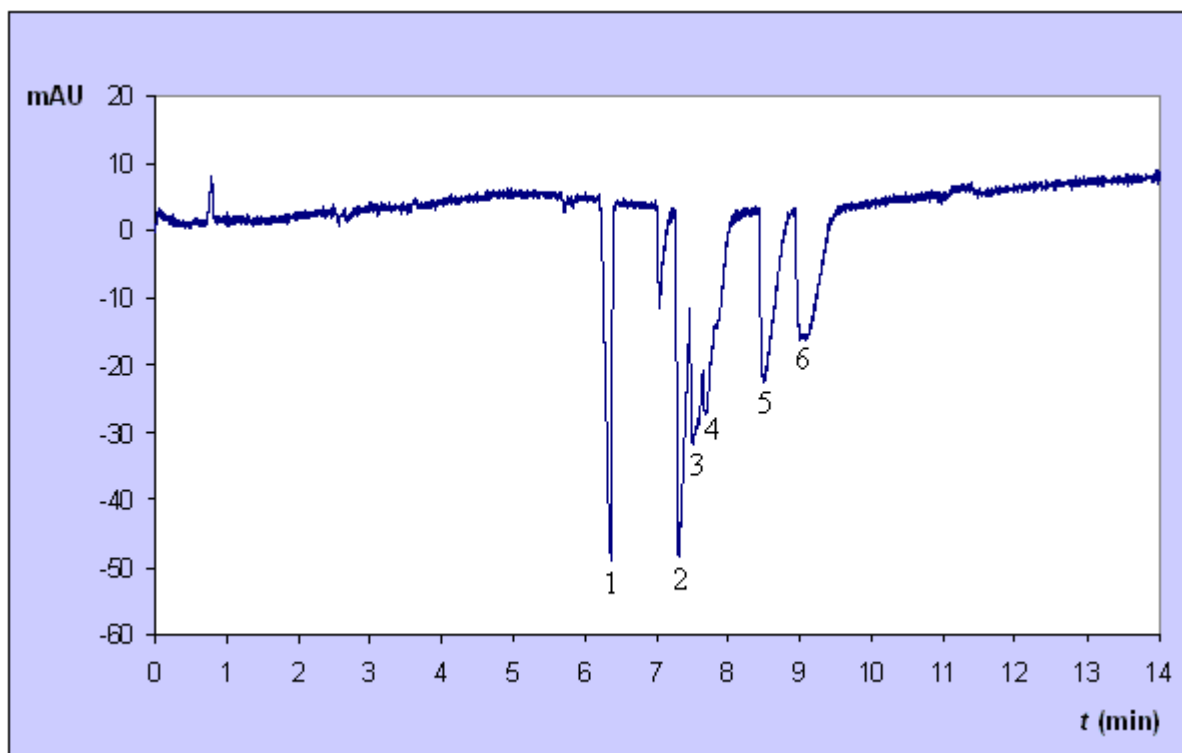
**Obrázek 13:** Analýza 0,5 mM oktylsulfátu sodného v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris. Separační podmínky: viz obrázek 12. Vzorek: oktylsulfát sodný v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v).

Následně byla proměřena směs aniontových tenzidů (viz obrázek 14). Odpovídající mobility 0,5 mM standardů butansulfonátu, heptansulfonátu, oktansulfonátu, dekansulfonátu, oktylsulfátu a dodecylsulfátu sodného, měřené jednotlivě a v jejich směsi, jsou porovnány v tabulce 9.

**Tabulka 9:** Mobility jednotlivě měřených standardů aniontových tenzidů a jejich směsi v 10 mM kyselině pikrové rozpuštěné ve vodě a nastavené na pH 7,2 pomocí Tris

	$\mu \cdot 10^{-9} (\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	
	Jednotlivě měřené vzorky	Směs tenzidů
<b>Butansulfonát sodný</b>	-31,45	-31,46
<b>Heptansulfonát sodný</b>	-27,10	-27,39
<b>Oktansulfonát sodný</b>	-25,70	-26,04
<b>Dekansulfonát sodný</b>	-23,86	-23,56
<b>Oktylsulfát sodný</b>	-26,65	-26,72
<b>Dodecylsulfát sodný</b>	-22,50	-22,19

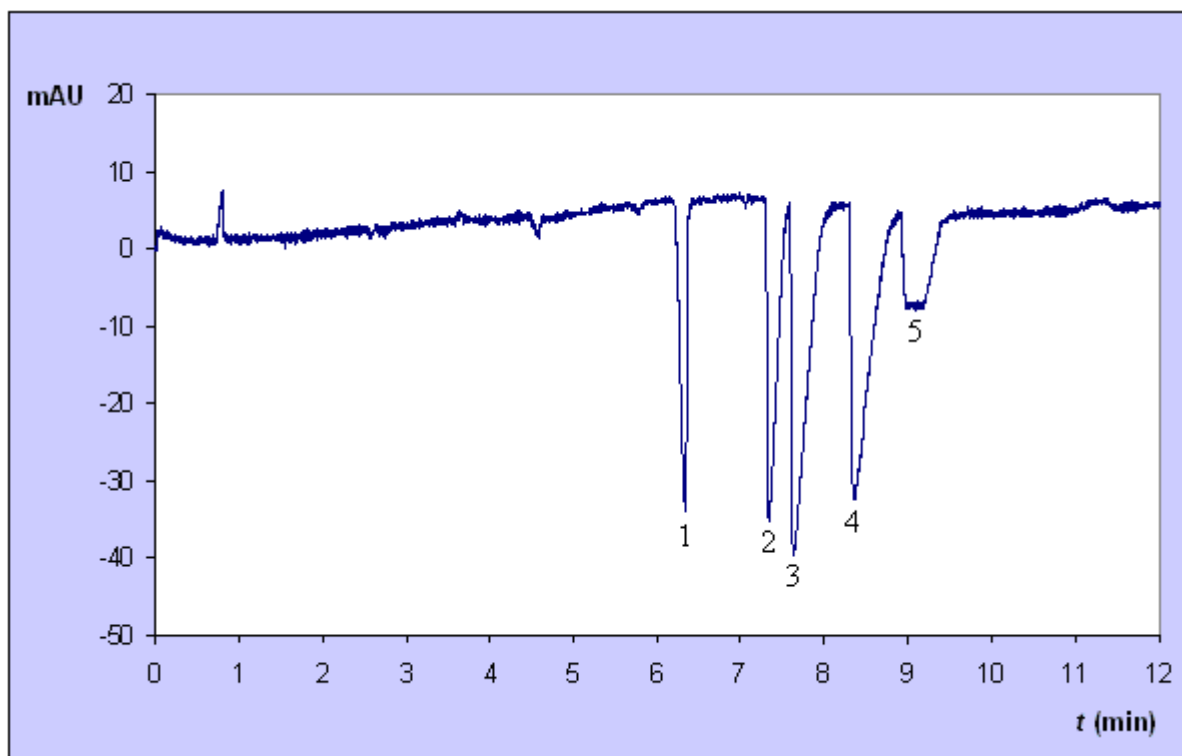
Na následujícím obrázku 14 je znázorněn elektroforegram 0,5 mM směsi butansulfonátu, heptansulfonátu, oktansulfonátu, dekansulfonátu, oktylsulfátu a dodecylsulfátu sodného.



**Obrázek 14:** Analýza 0,5 mM směsi aniontových tenzidů v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 (Tris). Separační podmínky: viz obrázek 12. Vzorek: 0,5 mM směs butansulfonátu, heptansulfonátu, oktansulfonátu, dekansulfonátu, oktylsulfátu a dodecylsulfátu sodného v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v).

1. butansulfonát, 2. heptansulfonát, 3. oktylsulfát, 4. oktansulfonát, 5. dekansulfonát, 6. dodecylsulfát

Vzhledem k velmi blízkým mobilitám heptansulfonátu, oktansulfonátu a oktylsulfátu sodného se jejich píky značně překrývaly. Z dalších analýz byl proto pro jednoduchost vyřazen jeden z osmiuhlíkatých aniontových tenzidů, a to oktylsulfát sodný. Takto upravený 0,5 mM vzorek směsi aniontových tenzidů byl poté znovu nastříknut do pokryté separační kapiláry vyplněné základním elektrolytem. Bylo dosaženo separace všech pěti aniontových tenzidů ve směsi až na základní linii (viz obrázek 15).



**Obrázek 15:** Analýza 0,5 mM směsi aniontových tenzidů v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 (Tris). Separační podmínky: viz obrázek 12. Vzorek: 0,5 mM směs butansulfonátu, heptansulfonátu, oktansulfonátu, dekansulfonátu a dodecylsulfátu sodného v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v).

1. butansulfonát, 2. heptansulfonát, 3. oktansulfonát, 4. dekansulfonát, 5. dodecylsulfát

Porovnáním naměřených mobilit 0,5 mM standardů aniontových tenzidů s tabelovanými hodnotami jejich sulfonových kyselin bylo zjištěno, že naměřené mobility jsou nižší o 3 až 4 mobilitní jednotky; v případě dodecylsulfátu sodného odpovídá jeho mobilita přibližně tabelované hodnotě (viz tabulka 10). Nicméně mobility všech analyzovaných tenzidů byly konstantní i během dalších několika dnů i měsíců (tabulka 11).

**Tabulka 10:** Srovnání mobilit 0,5 mM standardů aniontových tenzidů s tabelovanými hodnotami odpovídajících sulfonových kyselin a s tabelovanou hodnotou dodecylsulfátu sodného

Analyzované standardy aniontových tenzidů	$\mu \cdot 10^{-9}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	Tabelované hodnoty	$\mu \cdot 10^{-9}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
Butansulfonát sodný	-31,45	Butansulfonová kyselina	-35,48
Heptansulfonát sodný	-27,10	Heptansulfonová kyselina	-30,64
Oktansulfonát sodný	-25,70	Oktansulfonová kyselina	-29,48
Dekansulfonát sodný	-23,86	Dekansulfonová kyselina	-27,55
Dodecylsulfát sodný	-22,50	Dodecylsulfát sodný	-23,1

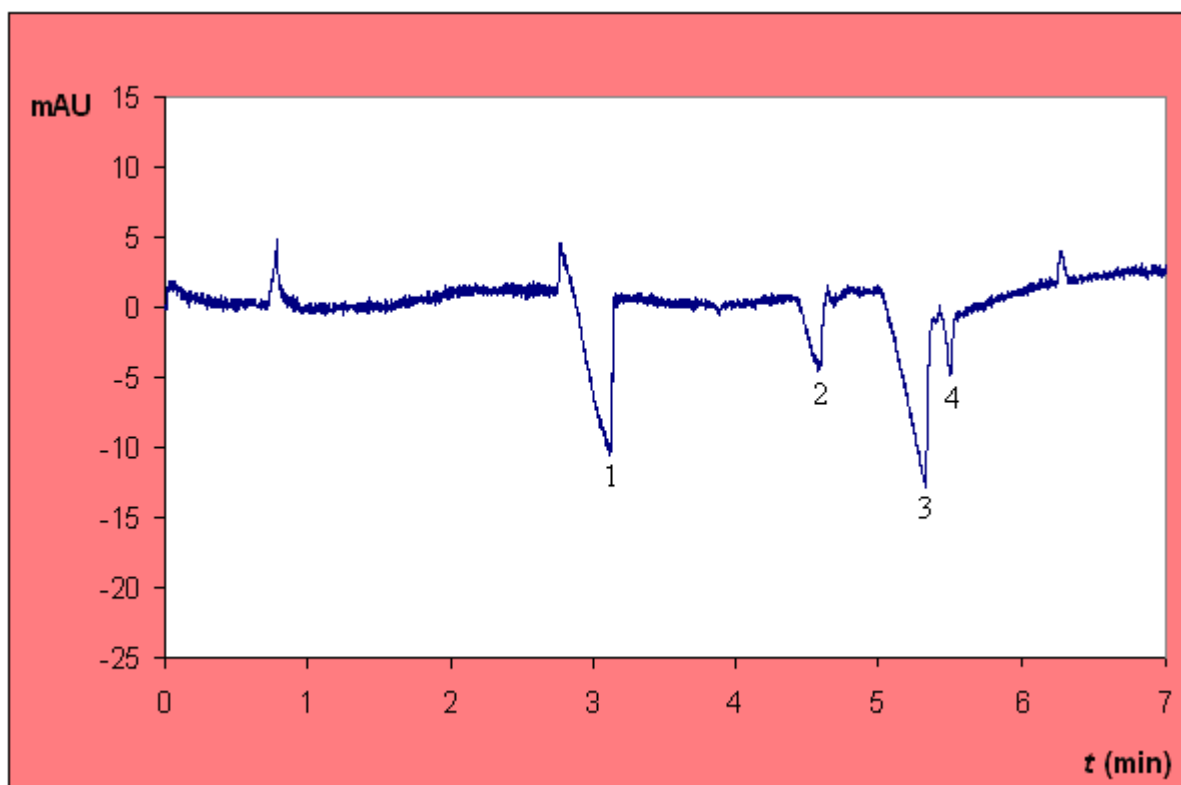
**Tabulka 11:** Mobility 0,5 mM směsi aniontových tenzidů v 10 mM kyselině pikrové rozpuštěné ve vodě, nastavené na pH 7,2 pomocí Tris měřené v různých dnech

	$\mu \cdot 10^{-9}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )				
	den 1	den 2	den 3	den 4	den 5
<b>Butansulfonát sodný</b>	-31,53	-31,48	-31,46	-31,65	-31,78
<b>Heptansulfonát sodný</b>	-27,25	-27,16	-27,05	-27,42	-27,42
<b>Oktansulfonát sodný</b>	-26,16	-26,05	-25,94	-26,09	-26,30
<b>Dekansulfonát sodný</b>	-23,94	-23,91	-23,81	-23,94	-24,09
<b>Dodecylsulfát sodný</b>	-22,01	-22,13	-21,94	-22,12	-22,25

System základního elektrolytu s kyselinou pikrovou jako absorbujícím aniontem přinesl, ve srovnání s kyselinou 3,5-dinitrobenzovou, stabilní experimentální podmínky pro stanovení aniontových tenzidů nepřímou detekcí – nízký šum, stabilní základní linii a také stabilní mobility analyzovaných látek. Za těchto experimentálních podmínek bylo možné detekovat také další aniontový tenzid z řady alkybenzensulfonátů – dodecylbenzensulfonát sodný.

Jeho 1 mM vzorek byl připraven v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v) a analyzován v pokryté separační kapiláře vyplněné základním elektrolytem s 10 mM kyselinou pikrovou o pH 7,2 (Tris). Získaný záznam je znázorněn na následujícím obrázku 16.

Dodecylbenzensulfonát sodný obsahuje 4 až 6 polohových izomerů, které se liší umístěním fenylu připojeného v lineárním alkylovém řetězci [32]. Z tohoto důvodu bylo ve vzorku standardu detekováno více píků.



**Obrázek 16:** Analýza 1 mM dodecylbenzensulfonátu sodného v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 (Tris). Separační podmínky: viz obrázek 12. Vzorek: 0,5 mM dodecylbenzensulfonát sodný v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v).

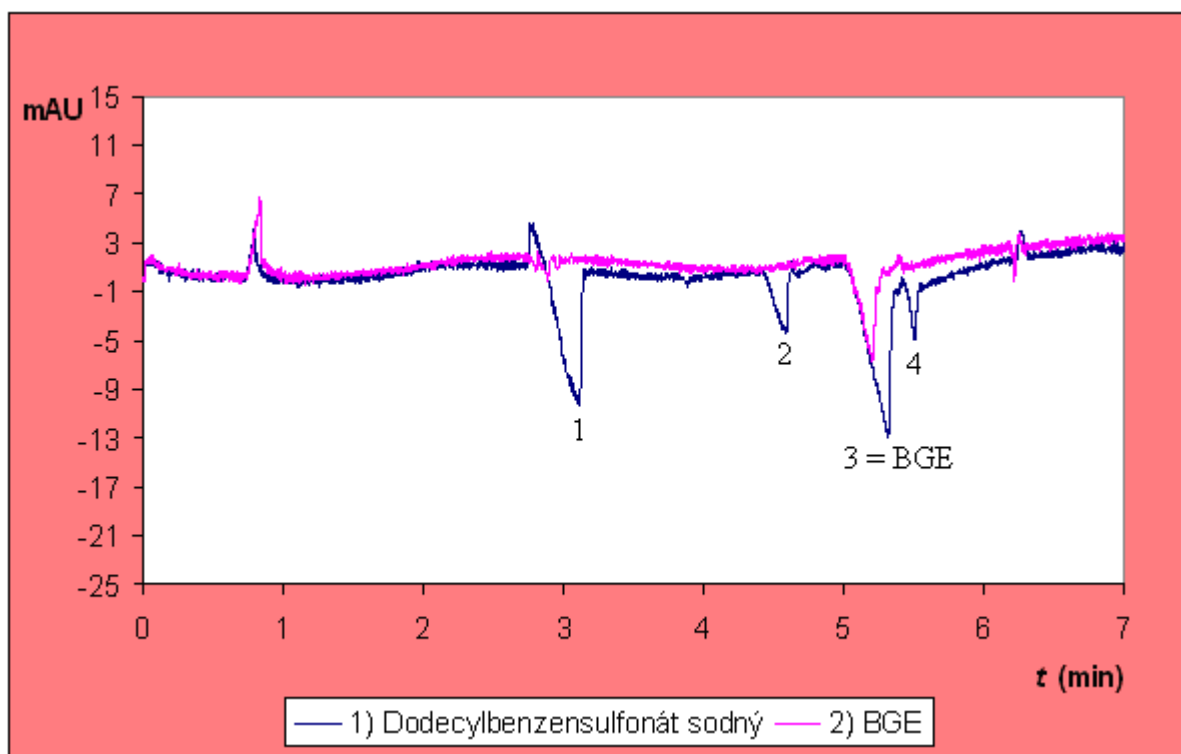
1. pík:  $-68,68 \cdot 10^{-9}$ , 2. pík:  $-46,76 \cdot 10^{-9}$ , 3. pík:  $-40,22 \cdot 10^{-9}$ , 4. pík:  $-38,87 \cdot 10^{-9}$

Při analýze 1 mM vzorku dodecylbenzensulfonátu sodného byly detekovány čtyři píky, jejichž mobility jsou uvedeny v tabulce 12. Záznam analýzy dodecylbenzensulfonátu sodného byl následně porovnán se záznamem analýzy rozpouštědla vzorku. Bylo zjištěno, že dodecylbenzensulfonátu sodnému odpovídají pouze tři píky, další jeden pík náleží rozpouštědлу (viz obrázek 17). Mobility byly v použitém systému základního elektrolytu opět konstantní a s časem neměnné.

**Tabulka 12:** Mobilita 1 mM dodecylbenzensulfonátu sodného v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris

	$\mu \cdot 10^{-9} (\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
<b>1. pík</b>	-68,68
<b>2. pík</b>	-46,76
<b>3. pík</b>	-40,22 (BGE)
<b>4. pík</b>	-38,87





**Obrázek 17:** Srovnání analýz 1 mM dodecylbenzensulfonátu sodného v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris s jeho samotným rozpouštědlem. Separační podmínky: viz obrázek 12. Vzorek 1: 1 mM dodecylbenzensulfonát sodný v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v). Vzorek 2: 10 mM kyselina pikrová rozpuštěná ve vodě, nastavená na pH 7,2 pomocí Tris a zředěná vodou v poměru 50/50 (v/v).

1. pík:  $-68,68 \cdot 10^{-9}$ , 2. pík:  $-46,76 \cdot 10^{-9}$ , 3. pík:  $-40,22 \cdot 10^{-9}$  (BGE), 4. pík:  $-38,87 \cdot 10^{-9}$

Výše uvedené výsledky ukázaly, že kyselina pikrová se jeví jako vhodný absorbující aniont pro separaci sady vybraných aniontových tenzidů nepřímou detekcí. Proto byl systém základního elektrolytu s pikrátem v následujících experimentech ověřen pro kvalitativní stanovení aniontových tenzidů v reálných vzorcích.

#### 4.2. Praktické využití pro reálné vzorky

Poznatky ve výše uvedených studiích byly využity pro kvalitativní stanovení aniontových tenzidů v reálných vzorcích pracího prášku (Persil), vzorku detergentu (Jar) a následně také v reálných vzorcích povrchových a odpadních vod. Výsledky získané z těchto měření přispějí k dalšímu zhodnocení využitelnosti systému základního elektrolytu s kyselinou pikrovou pro analýzy reálných vzorků pomocí nepřímé detekce. Získané výsledky poslouží také jako návod pro další úpravu a optimalizaci podmínek.

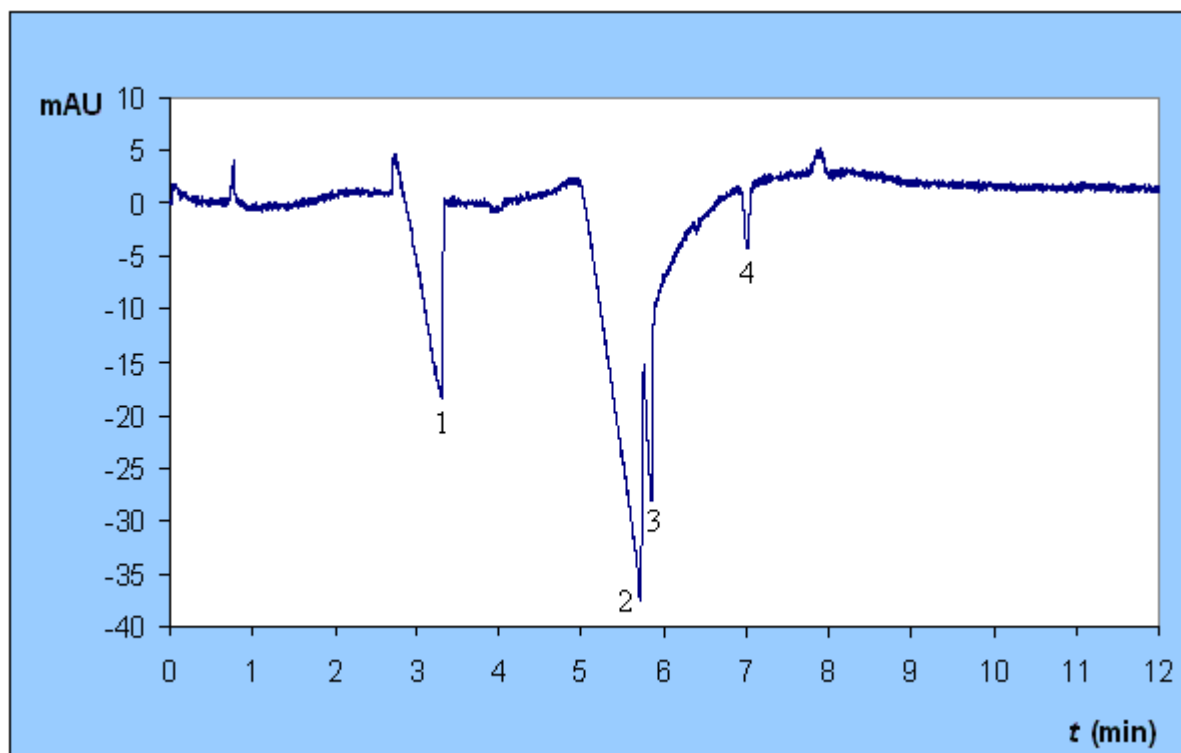
### 4.2.1. Prací prášek

Pro analýzu byl vybrán prací prášek Persil Color Plus od společnosti Henkel CEE GmbH, Wien, Rakousko. Výrobce deklaruje přítomnost: 5 až 15 % aniontových tenzidů, 5 % neiontových tenzidů, mýdla, polykarboxylátů, alifatických uhlovodíků, fosfonátů, zeolitů, dále enzymů a parfémů.

Jako základní elektrolyt byl použit 10 mM vodný roztok kyseliny pikrové nastavený na pH 7,2 pomocí Tris. Analyzován byl vzorek o koncentraci 3 mg pracího prášku v 5 ml základního elektrolytu zředěného vodou v poměru 50/50 (v/v). Výsledky měření jsou prezentovány dále.

**Tabulka 13:** Mobilita pracího prášku Persil o koncentraci 3 mg v 5 ml základního elektrolytu zředěného vodou v poměru 50/50 (v/v)

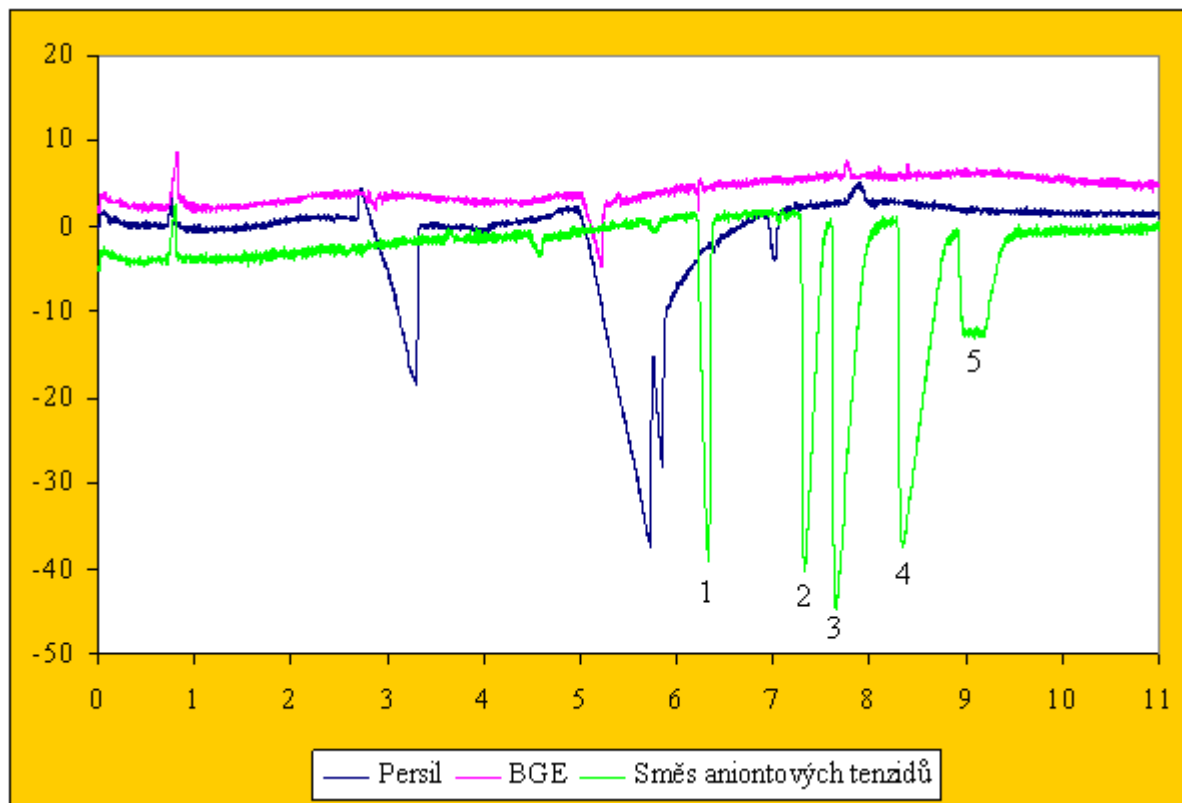
	$\mu \cdot 10^{-9} (\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
<b>1. pík</b>	-64,67
<b>2. pík</b>	-37,39
<b>3. pík</b>	-36,53
<b>4. pík</b>	-30,50



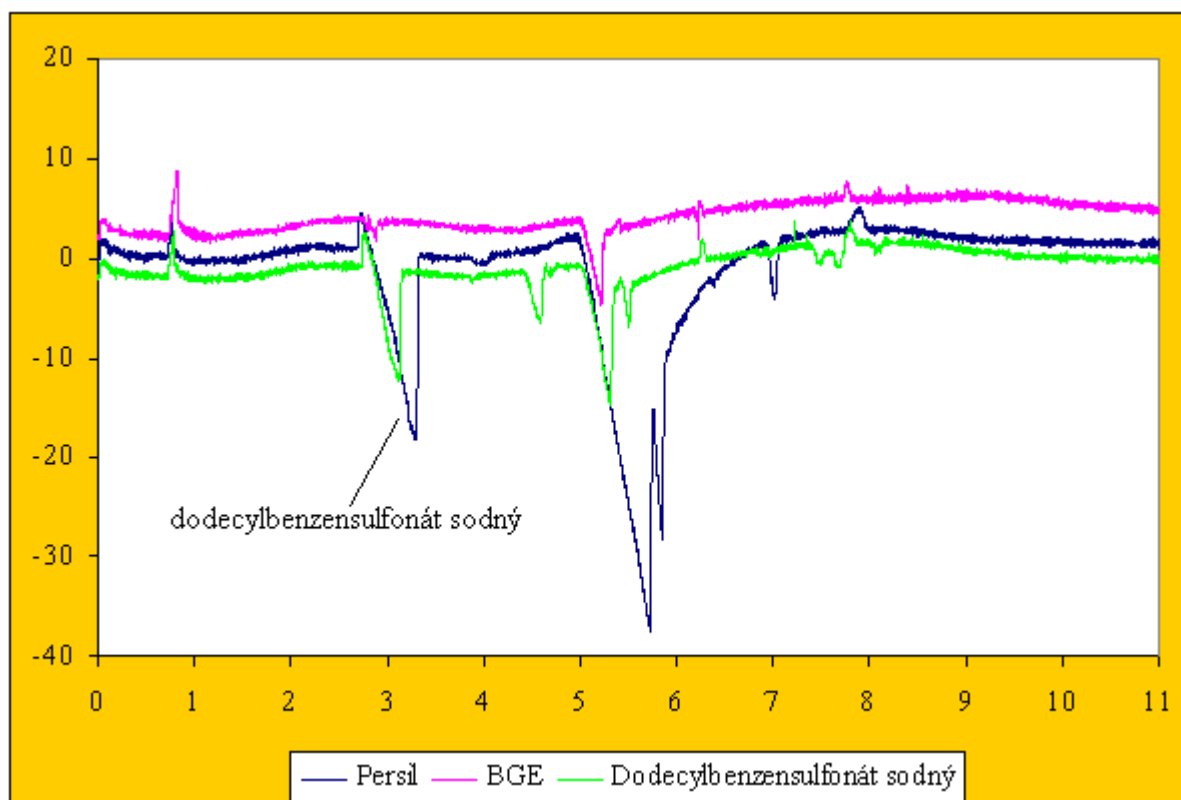
**Obrázek 18:** Analýza pracího prášku Persil v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou rozpuštěnou ve vodě, nastavenou na pH 7,2 (Tris). Separační podmínky: viz obrázek 11. Vzorek: Prací prášek Persil o koncentraci 3 mg v 5 ml základního elektrolytu zředěného vodou v poměru 50/50 (v/v).

1. pík:  $-64,67 \cdot 10^{-9}$ , 2. pík:  $-37,39 \cdot 10^{-9}$ , 3. pík:  $-36,53 \cdot 10^{-9}$ , 4. pík:  $-30,50 \cdot 10^{-9}$ .

Získaný záznam vzorku pracího prášku byl následně porovnán s analýzou rozpouštědla vzorku a také se záznamy standardů aniontových tenzidů (viz obrázky 19, 20). Z porovnání je patrné, že jedním z aniontových tenzidů obsažených ve vzorku pracího prášku může být dodecylbenzensulfonát sodný (viz obrázek 20).



**Obrázek 19:** Srovnání analýz pracího prášku Persil s jeho samotným rozpouštědlem a s 0,5 mM směsí aniontových tenzidů v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris. Separační podmínky: viz obrázek 11. Vzorek 1: Prací prášek Persil o koncentraci 3 mg v 5 ml základního elektrolytu zředěného vodou v poměru 50/50 (v/v). Vzorek 2: 10 mM kyselina pikrová rozpuštěná ve vodě, nastavená na pH 7,2 pomocí Tris a zředěná vodou v poměru 50/50 (v/v). Vzorek 3: 0,5 mM směs 1. butansulfonátu, 2. heptansulfonátu, 3. oktansulfonátu, 4. dekansulfonátu a 5. dodecylsulfátu sodného v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v).



**Obrázek 20:** Srovnání analýz pracího prášku Persil s jeho samotným rozpouštědlem a s 1 mM roztokem dodecylbenzensulfonátu sodného v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris. SeparáčnÍ podmínky: viz obrázek 11. Vzorek 1: Prací prášek Persil o koncentraci 3 mg v 5 ml základního elektrolytu zředěného vodou v poměru 50/50 (v/v). Vzorek 2: 10 mM kyselina pikrová rozpuštěná ve vodě, nastavená na pH 7,2 pomocí Tris a zředěná vodou v poměru 50/50 (v/v). Vzorek 3: 1 mM dodecylbenzensulfonát sodný v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v).

#### 4.2.2. Prostředek na mytí nádobí

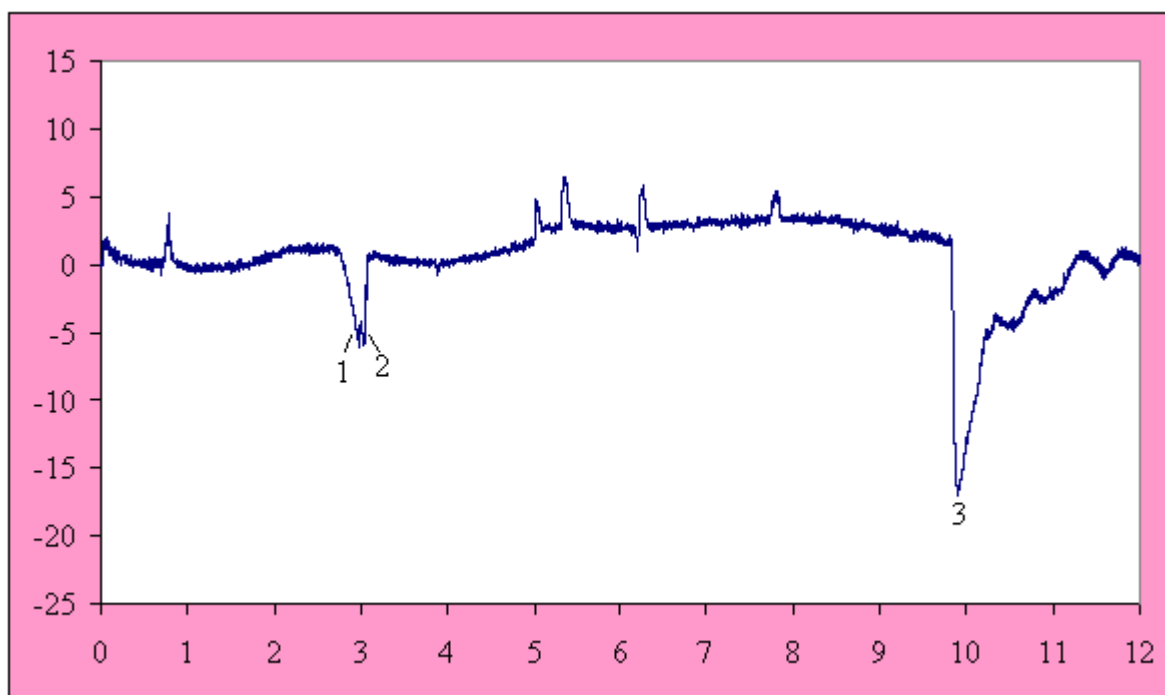
Metoda pro stanovení aniontových tenzidů se základním elektrolytem obsahujícím 10 mM vodný roztok kyseliny pikrové, nastavený na pH 7,2 pomocí Tris, byla také vyzkoušena v roztoku detergentu Jar, v domácnostech nejčastěji používaném.

K měření byl zvolen detergent Jar, orange – prostředek na mytí nádobí od společnosti Procter & Gamble, Rakovník. Výrobce deklaruje přítomnost: 5 až 15 % aniontových tenzidů, < 5 % neiontových tenzidů, benzisothiazolinu, fenoxxyethanolu, hexylcinnamilu a limonenu.

Jako základní elektrolyt byl použit 10 mM vodný roztok kyseliny pikrové nastavený na pH 7,2 pomocí Tris. Analýze byl podroben vzorek Jaru o koncentraci 5 µl v 5 ml základního elektrolytu zředěného vodou v poměru 50/50 (v/v). Výsledky měření jsou uvedeny v následující tabulce 14 a na obrázku 21.

**Tabulka 14:** Mobilita detergentu Jar o koncentraci 5  $\mu\text{l}$  v 5 ml základního elektrolytu zředěného vodou v poměru 50/50 (v/v)

	$\mu \cdot 10^{-9} (\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
<b>1. pík</b>	-71,74
<b>2. pík</b>	-70,56
<b>3. pík</b>	-21,62



**Obrázek 21:** Analýza detergentu Jar v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou, nastavenou na pH 7,2 (Tris). Separační podmínky: viz obrázek 11. Vzorek: Detergent Jar o koncentraci 5  $\mu\text{l}$  v 5 ml základního elektrolytu zředěného vodou v poměru 50/50 (v/v).

1. pík:  $-71,74 \cdot 10^{-9}$ , 2. pík:  $-70,56 \cdot 10^{-9}$ , 3. pík:  $-21,62 \cdot 10^{-9}$

Porovnání analýzy reálného vzorku Jaru s analýzami standardů aniontových tenzidů však nepotvrdilo přítomnost žádného z tenzidů detekovaných ve vzorku.

### 4.3. Stanovení aniontových tenzidů v odpadní vodě z ČOV Brno-Modřice a

#### v povrchové vodě z řeky Svratky

V následujících měřeních byl testován systém základního elektrolytu s kyselinou pikrovou na reálných vzorcích odpadních i povrchových vod. Tyto vody obsahují kromě jiných látek ve větší míře také jednoduché anorganické ionty. Proto byly i tyto ionty (tabulka 15) přidány k sadě standardů aniontových tenzidů pro jejich kvalitativní analýzu v reálných vzorcích vody.

Vzorky odpadní a povrchové vody nebyly při prvním průzkumném měření zakonzentrovány. Vzorky rovněž nebyly obvyklým způsobem smíchány se základním elektrolytem zředěným vodou v poměru v poměru 50/50 (v/v). Hlavním důvodem bylo to, aby další úprava vzorku nesnížila jeho koncentraci. Proto byl vzorek pro první experimenty nastříkovan do separační kapiláry po přefiltrování přes 0,45  $\mu\text{m}$  PTFE filtr (Labicom, Olomouc, ČR) bez jakékoliv další úpravy.

**Tabulka 15:** Mobility 0,5 mM aniontových standardů v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris

	$\mu \cdot 10^{-9} (\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	-70,81
<b>NaCl</b>	-70,51
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	-65,34
<b>K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></b>	-53,86
<b>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>	-35,49

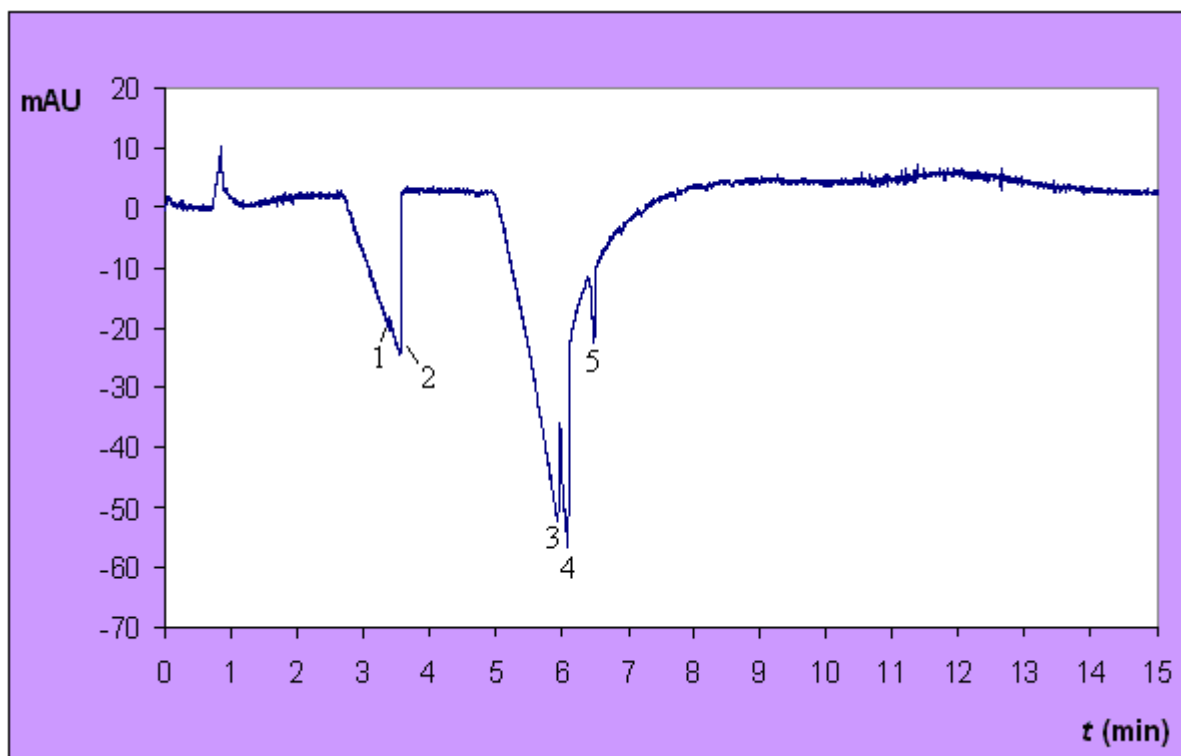
#### 4.3.1. ČOV Modřice

Jako základní elektrolyt byl použit 10 mM vodný roztok kyseliny pikrové nastavený na pH 7,2 pomocí Tris. Analyzován byl vzorek odpadní vody na přítoku a odtoku čistírny odpadních vod v Brně-Modřicích.

Nejdříve byl analyzován vorek odpadní vody na přítoku do čistírny. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 16 a na obrázku 22.

**Tabulka 16:** Mobility odpadní vody na přítoku

	$\mu \cdot 10^{-9} (\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$
<b>1. pík</b>	-63,22
<b>2. pík</b>	-60,33
<b>3. pík</b>	-36,06
<b>4. pík</b>	-35,04
<b>5. pík</b>	-32,95



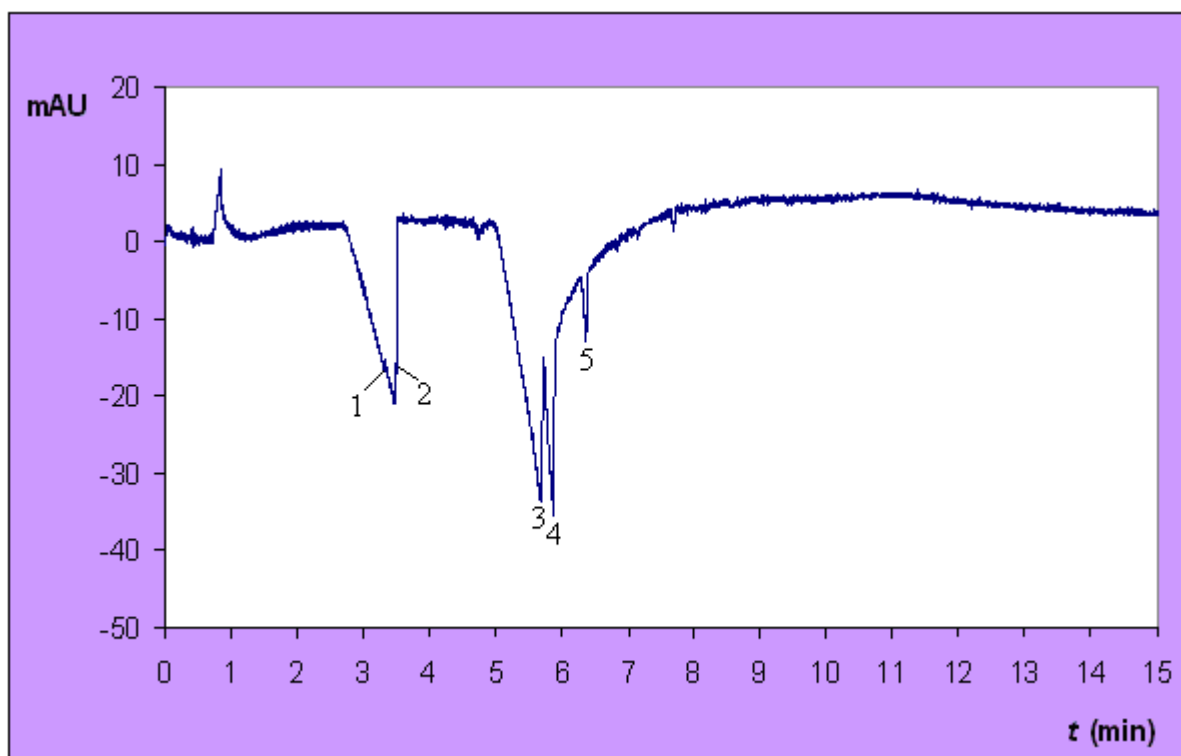
**Obrázek 22:** Analýza odpadní vody odebrané na přítoku ČOV Modřice v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris. Separační podmínky: viz obrázek 11. Vzorek: Odpadní voda odebraná na přítoku ČOV Modřice.

1. pík:  $-63,22 \cdot 10^{-9}$ , 2. pík:  $-60,33 \cdot 10^{-9}$ , 3. pík:  $-36,06 \cdot 10^{-9}$ , 4. pík:  $-35,04 \cdot 10^{-9}$ , 5. pík:  $-32,95 \cdot 10^{-9}$

Dále byla analyzována odpadní voda na odtoku z čistírny. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 17 a na obrázku 23.

**Tabulka 17:** Mobility odpadní vody na odtoku z čistírny odpadních vod

	$\mu \cdot 10^{-9} (\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
<b>1. pík</b>	-64,52
<b>2. pík</b>	-61,74
<b>3. pík</b>	-37,68
<b>4. pík</b>	-36,48
<b>5. pík</b>	-33,57



**Obrázek 23:** Analýza odpadní vody odebrané na odtoku ČOV Modřice v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris. Separační podmínky: viz obrázek 11. Vzorek: Odpadní voda odebraná na odtoku ČOV Modřice.

1. pík:  $-64,52 \cdot 10^{-9}$ , 2. pík:  $-61,74 \cdot 10^{-9}$ , 3. pík:  $-37,68 \cdot 10^{-9}$ , 4. pík:  $-36,48 \cdot 10^{-9}$ , 5. pík:  $-33,57 \cdot 10^{-9}$

Vedle analýz odpadních vod na přítoku a odtoku byly provedeny také analýzy anorganických iontů, které se nejčastěji vyskytují ve vodách.

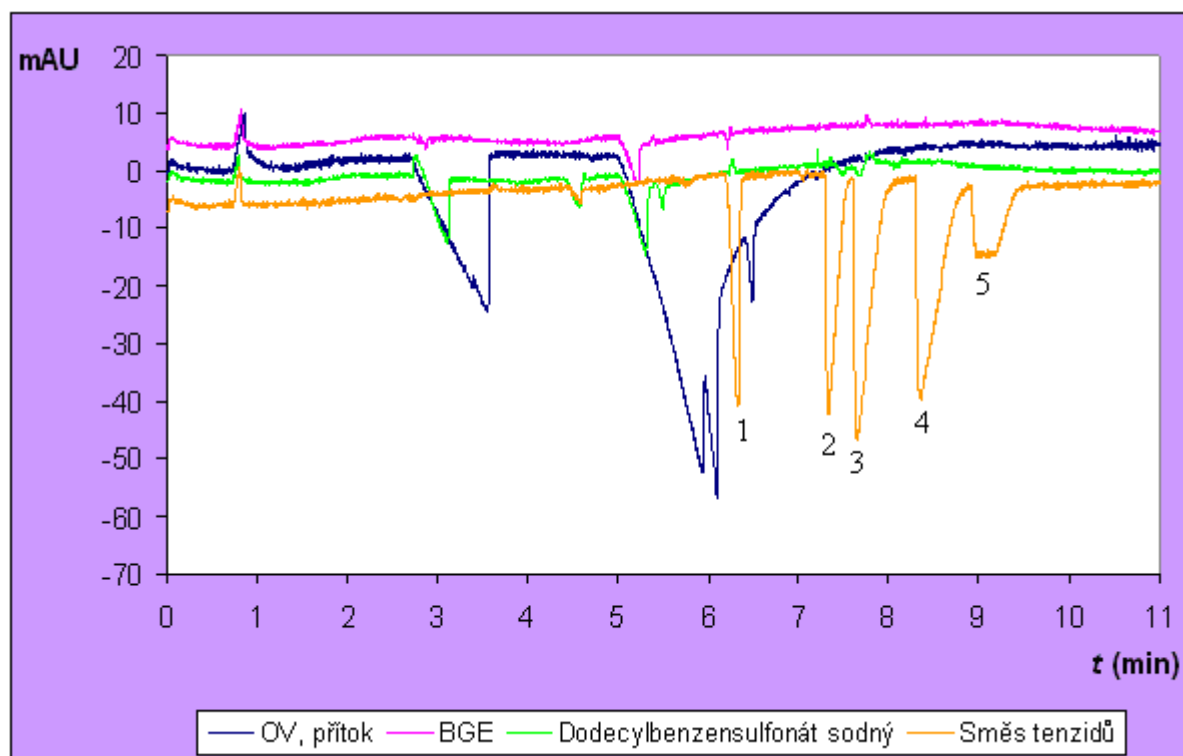
Záznamy odpadní vody na přítoku i odtoku byly porovnány se záznamy analýz standardů aniontových tenzidů a těch anorganických iontů, které se nejčastěji vyskytují ve vodách. Z pouhého vizuálního porovnání záznamů je patrné, že 1. a 2. pík odpovídají dodecylbenzensulfonátu sodnému (obrázek 24). Tato srovnání však také ukázala, že píky 1 a 2, a to jak na přítoku, tak i na odtoku, odpovídají svoji polohou také většině standardů anorganických iontů (sírany, chloridy, siřičitany, dusičnany). Toto tvrzení již není tak jednoznačné, pokud se pro hodnocení použije srovnání mobilit. Pravděpodobně mohlo dojít k tomu, že nastříknutá zóna vzorku vytvořila v základním elektrolytu vyplňujícím separační kapiláru natolik velký koncentrační rozdíl, že došlo k jeho zakoncentrování. To mohlo způsobit, že všechny analyty o velmi blízké mobilitě (v tomto případě sírany, chloridy, siřičitany, dusičnany i dodecylbenzensulfonát sodný) se vyskytly v jedné zóně. Toto zakoncentrování iontů mohlo ovlivnit jejich mobility natolik, že nebylo možné jednotlivé anionty identifikovat pomocí naměřených mobilit.

Přesto se však lze na základě prvních průzkumných měření domnívat, že zóna vzorku, označená na Obrázcích 22 a 23 jako pík 1 a pík 2, odpovídá svoji mobilitou nejvíce mobilitě standardu dusičnanu sodnému ( $-65,34 \cdot 10^{-9}$ ). U odpadní vody na přítoku do čistírny byla



detekována přítomnost fosforečnanů ( $-35,04 \cdot 10^{-9}$ ) jako pík číslo 4 (viz obrázek 22). Avšak na odtoku z čistírny již fosforečnany detekovány nebyly, nebo alespoň mobilita standardu fosforečnanu již neodpovídala žádnému z naměřených píků prezentovaných v záznamu analýzy (viz tabulky 15 a 17).

Na podkladě hodnocení prvních průzkumných měření nelze jednoznačně říci, které anorganické ionty a aniontové tenzidy byly ve vzorku odpadní vody na přítoku a odtoku skutečně přítomny. Podmínky bude proto nutné dále optimalizovat.



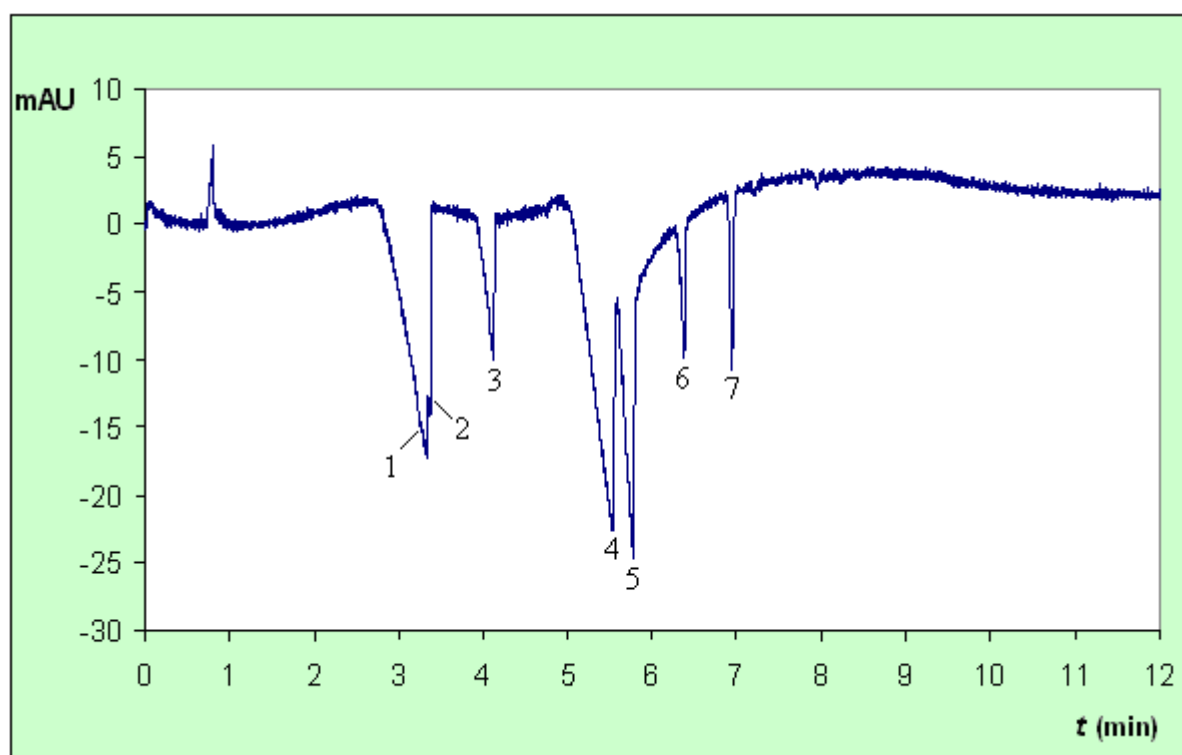
**Obrázek 24:** Srovnání analýz odpadní vody na přítoku do ČOV se základním elektrolytem zředěným vodou v poměru 50/50 (v/v), s 1 mM roztokem dodecylbenzensulfonátu sodného a s 0,5 mM směsí aniontových tenzidů v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris. Separační podmínky: viz obrázek 11. Vzorek 1: Odpadní voda odebraná na odtoku ČOV Modřice. Vzorek 2: 10 mM kyselina pikrová rozpuštěná ve vodě, nastavená na pH 7,2 pomocí Tris a zředěná vodou v poměru 50/50 (v/v). Vzorek 3: 1 mM dodecylbenzensulfonát sodný v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v). Vzorek 4: 0,5 mM směs 1. butansulfonátu, 2. heptansulfonátu, 3. oktansulfonátu, 4. dekansulfonátu a 5. dodecylsulfátu sodného v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v).

#### 4.3.2. Povrchová voda

Při tomto experimentu byl jako základní elektrolyt použit 10 mM vodný roztok kyseliny pikrové nastavený pomocí Tris na pH 7,2. Analyzován byl vzorek povrchové vody odebraný z řeky Svratky za čistírnou odpadních vod v Brně-Modřicích. Výsledky analýzy uvádí následující tabulka 18 a obrázek 25.

**Tabulka 18:** Mobility povrchové vody odebrané z řeky Svratky za ČOV Modřice

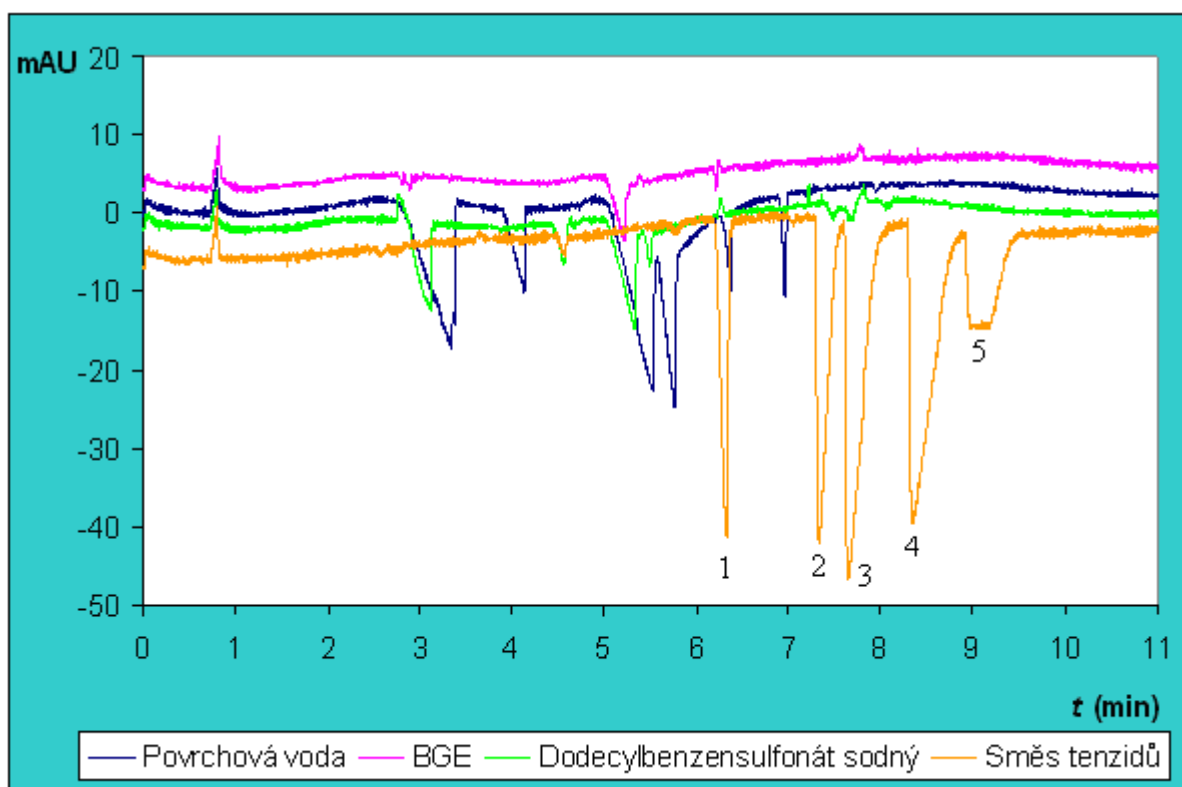
	$\mu \cdot 10^{-9} (\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
<b>1. pík</b>	-64,00
<b>2. pík</b>	-63,35
<b>3. pík</b>	-51,84
<b>4. pík</b>	-38,68
<b>5. pík</b>	-37,09
<b>6. pík</b>	-33,55
<b>7. pík</b>	-30,79



**Obrázek 25:** Analýza povrchové vody v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris. SeparáčnÍ podmínky: viz obrázek 11. Vzorek: Povrchová voda odebraná z řeky Svratky za ČOV Modřice.

1. pík:  $-64,00 \cdot 10^{-9}$ , 2. pík:  $-63,35 \cdot 10^{-9}$ , 3. pík:  $-51,84 \cdot 10^{-9}$ , 4. pík:  $-38,68 \cdot 10^{-9}$ , 5. pík:  $-37,09 \cdot 10^{-9}$ , 6. pík:  $-33,55 \cdot 10^{-9}$ , 7. pík:  $-30,79 \cdot 10^{-9}$

Záznam analýzy povrchové vody byl opět porovnán s analýzami standardů aniontových tenzidů (obrázek 26) a poté se záznamem anorganických aniontů. Na základě získaných výsledků lze odvodit v podstatě tytéž závěry, jako v případě odpadní vody.



**Obrázek 26:** Srovnání analýz povrchové vody se základním elektrolytem zředěným vodou v poměru 50/50 (v/v), s 1 mM roztokem dodecylbenzensulfonátu sodného a s 0,5 mM směsí aniontových tenzidů v základním elektrolytu s 10 mM kyselinou pikrovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 pomocí Tris. Separační podmínky: viz obrázek 11. Vzorek 1: Povrchová voda odebraná z řeky Svratky za ČOV Modřice. Vzorek 2: 10 mM kyselina pikrová rozpuštěná ve vodě, nastavená na pH 7,2 pomocí Tris a zředěná vodou v poměru 50/50 (v/v). Vzorek 3: 1 mM dodecylbenzensulfonát sodný v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v). Vzorek 4: 0,5 mM směs 1. butansulfonátu, 2. heptansulfonátu, 3. oktansulfonátu, 4. dekansulfonátu a 5. dodecylsulfátu sodného v základním elektrolytu zředěném vodou v poměru 50/50 (v/v).

Na základě zpracované pilotní studie provedené s malým počtem reálných vzorků nelze s dostatečnou přesností říci, které anorganické ionty a aniontové tenzidy byly ve vzorku povrchové vody skutečně přítomny. Z časových důvodů však nebylo možné ve studii dále pokračovat. Podrobnější informace přinese až následná studie, která bude zpracovávána v rámci doktorského studia.

Celkově lze říci, že výsledky z kvalitativního stanovení aniontových tenzidů v reálných vzorcích ukázaly, že vybraný systém základního elektrolytu s pikrátem jako absorbujícím aniontem, je principiálně vhodným separačním systémem pro jejich stanovení nepřímou detekcí. Testovaný systém základního elektrolytu umožnil vedle aniontových tenzidů detekovat i různé anorganické anionty běžně se vyskytující ve vodách. Proto lze konstatovat, že kapilární elektroforéza s nepřímou fotometrickou detekcí je vhodnou metodou pro stanovení tenzidů ve vodách. Podmínky však bude nutné dále optimalizovat. Současně bude nutné nalézt vhodné metody na úpravu a zakoncentrování vzorku před analýzou.

## 5. ZÁVĚR

V rámci řešené diplomové práce byla zpracována kompletní rešerše zaměřena na problematiku tenzidů a jejich stanovení pomocí kapilární elektroforézy.

Byl proveden výběr aniontových tenzidů ze skupiny sulfátů a sulfonátů, které se nejčastěji vyskytují v práškových pracích a kapalných pracích a mycích prostředcích.

Na základě publikovaných podmínek byly provedeny experimenty v nepokryté křemenné kapiláře se základním elektrolytem obsahujícím kyselinu 3,5-dinitrobenzoovou rozpuštěnou buď ve směsi methanol/voda, 50/50 (v/v) o pH 7,2 nastavenou pomocí Tris, nebo ve směsi acetonitril/voda, 25/75 (v/v) o pH 9,05, nastavenou pomocí NaOH. V obou případech byly detekovány pouze systémové píky. V případě použití acetonitrilu navíc vykazovaly získané analýzy natolik nestabilní základní linii, že nebylo možné analyty vůbec identifikovat. Kromě toho bylo zjištěno, že v elektroforetických separacích s nepřímou detekcí není z jejího principu možné detekovat marker elektroosmotického toku, protože je neutrální a nemůže se proto zaměňovat za absorbující anionty elektrolytu, v tomto případě za anionty kyseliny 3,5-dinitrobenzoové. Zónu markeru elektroosmotického toku nelze tedy v nepřímé detekci identifikovat, a proto není možné spočítat přesnou hodnotu mobility analytů. Získané výsledky ukázaly, že podmínky, které byly zvoleny na základě publikovaných experimentů, nelze použít pro účely této práce, a to pro stanovení vybraných aniontových tenzidů nepřímou detekcí.

Pro eliminaci uvedených potíží se systémovými píky a identifikací elektroosmotického toku byla v následujících analýzách použita pokrytá křemenná kapilára, která eliminuje elektroosmotický tok i systémové píky. Protože zjišťované aniontové tenzidy jsou sloučeniny velmi dobře rozpustné ve vodě, byl pro další analýzy zvolen základní elektrolyt obsahující 15 mM kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2, pomocí Tris. Uvedená metoda umožnila stanovit všechny jednotlivě měřené aniontové tenzidy. Experimenty jednoznačně potvrdily, že systémové píky byly úpravou experimentálních podmínek úspěšně odstraněny. Nicméně měření v následujících dnech ukázaly, že mobility standardů nejsou konstantní a značně se mění s každým dnem měření. V důsledku toho bylo nutné najít jinou, vhodnou alternativu absorbujícího aniontu, která by nahradila kyselinu 3,5-dinitrobenzoovou. Jako vhodná alternativa byla testována kyselina pikrová.

Pro stanovení aniontových tenzidů nepřímou detekcí byla testována metoda s použitím základního elektrolytu obsahující 10 mM kyselinu pikrovou rozpuštěnou ve vodě a nastavenou na pH 7,2 pomocí báze Tris. Systém přinesl stabilní experimentální podmínky pro stanovení aniontových tenzidů nepřímou detekcí – nízký šum, stabilní základní linii a také stabilní mobility analyzovaných látek. Výše uvedené výsledky ukázaly, že kyselina pikrová se jeví jako vhodný absorbující aniont pro separaci sady vybraných aniontových tenzidů nepřímou detekcí. Proto byl systém základního elektrolytu s pikrátem v následujících experimentech ověřen pro kvalitativní stanovení aniontových tenzidů v reálných vzorcích.

Vypracovaná metoda pro stanovení aniontových tenzidů byla využita v průzkumné studii pro kvalitativní stanovení aniontových tenzidů v reálných vzorcích pracího prášku (Persil), vzorku detergentu (Jar) a následně i v reálných vzorcích povrchových a odpadních vod. V detergentu Jar nebyla prokázána přítomnost žádného ze stanovovaných aniontových tenzidů. Dále byla ověřena skutečnost, že dodecylbensulfonát sodný, který je nejběžnější

součástí pracích prostředků, se skutečně ve vzorku pracího prášku vyskytoval. Pokud se posuzují výsledky stanovení vzorků odpadní vody odebrané z ČOV v Brně-Modřicích a povrchové vody odebrané z řeky Svratky za touto čistírnou, nelze s určitostí říci, které anorganické ionty nebo tenzidy byly ve vzorcích skutečně přítomny.

Výsledky z těchto měření přispějí k dalšímu zhodnocení využitelnosti systému základního elektrolytu s kyselinou pikrovou pro analýzy reálných vzorků pomocí nepřímé detekce a poslouží také jako návod pro další úpravu a optimalizaci podmínek analýzy.

Prezentované kvalitativní stanovení aniontových tenzidů v reálných vzorcích ukázalo, že vybraný systém základního elektrolytu s pikrátem jako absorbujícím aniontem je v principu vhodným systémem pro jejich stanovení nepřímou detekcí. První průzkumné výsledky z měření reálných vzorků přinesly také mnoho cenných námětů, jak daný systém základního elektrolytu dále vylepšit, aby bylo dosaženo analytického standardu běžného pro elektroforetické analýzy s nepřímou detekcí. Z toho důvodu bude nutné ve studii pokračovat a jednotlivé nedostatky postupně odstranit.

## 6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Malý J., Malá, J.: *Chemie a technologie vody*. 1.vyd. Brno: Noel, 1996. 200 s. ISBN 80-86020-13-4.
- [2] Pitter, P.: *Hydrochemie*. 3. přeprac. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 80-7080-340-1.
- [3] Tölgyessy, J. a kol.: *Chémia, biológia a toxikológia vody a ovzdušia*. 2. vyd. Bratislava: VEDA, 1989. 536 s. ISBN 80-224-0034-3.
- [4] Kizlink, J.: *Technologie chemických látek*. 3. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 2005. 282 s. ISBN 80-214-2913-5.
- [5] Blažej, A. a kol.: *Tenzidy*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1977. 481 s.
- [6] Milton, J. R.: *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 3<sup>rd</sup> ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2004. 444 p. ISBN 0-471-47818-0.
- [7] Myers, D.: *Surfactant Science and Technology*. 3<sup>rd</sup> ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2006. 400 p. ISBN 978-0-471-68024-6.
- [8] Fainerman, V. B., Möbius, D., Miller, R.: *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*. 1<sup>st</sup> ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2001. 661 p. ISBN 0444509623.
- [9] Pichler, J.: *Technologie základních organických látek, tenzidy, barviva a pigmenty*. 1. vyd. Brno: Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, 1987. 81 s.
- [10] Šmidrkal, J.: Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy* [online]. 1999, roč. 93 [cit. 2009-01-30], s. 421-427. Dostupný z www: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1999\\_07\\_421-427.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1999_07_421-427.pdf).
- [11] Foret, F., Křivánková, L., Boček, P.: *Capillary Zone Electrophoresis*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993. 346 p. ISBN 3-527-30019-8.
- [12] *Stanovení aniontových tenzidů* [online]. 6. 10. 2003 , 2. 10. 2006 [cit. 2009-01-06]. Dostupný z www: [http://ach.upol.cz/old/ulohy/cvic\\_zp/tenzidy.pdf](http://ach.upol.cz/old/ulohy/cvic_zp/tenzidy.pdf).
- [13] Směrnice č. 07 – 2006 s požadavky pro propůjčení ochranné známky, Ministerstvo životního prostředí ČR.
- [14] Scott, M. J., Jones, M. N.: The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et Biophysica Acta* [online]. 2000, listopad [cit. 4. 12. 2008]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com/science>.
- [15] Ambrožová, J.: *Aplikovaná a technická hydrobiologie*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2003. 226 s. ISBN 80-7080-521-8.
- [16] Lellák, J., Kubíček, F.: *Hydrobiologie*. 1. vyd. Praha: Univerzita Karlova, 1992. 257 s. ISBN 80-7066-530-0.
- [17] Nařízení evropského parlamentu a rady (ES) č. 648/2004 ze dne 31. března 2004 o detergitech.

- [18] Nařízení komise (ES) č. 907/2006 ze dne 2. června 2006, kterým se mění nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 648/2004 o detergentech za účelem přizpůsobení příloh III a VII uvedeného nařízení.
- [19] Vyhláška č. 78/2006 Sb. ze dne 20. února 2006, kterou se mění vyhláška č. 221/2004 Sb., kterou se stanoví seznamy nebezpečných chemických látek a nebezpečných chemických přípravků, jejichž uvádění na trh je zakázáno nebo jejichž uvádění na trh, do oběhu nebo používání je omezeno, ve znění vyhlášky č. 109/2005 Sb. *Sbírka zákonů*, 2006, č. 29, s. 975.
- [20] Churáček, J. a kol.: *Analytická separace látek*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1990. 384 s. ISBN 80-03-00569-8.
- [21] Klouda, P.: *Moderní analytické metody*. 2. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [22] *Elektroanalytické metody: Sborník přednášek z kurzu*. 1. vyd. Český Těšín: 2 THETA, 2001. 316 s. ISBN 80-86380-07-6.
- [23] Kašička, V.: Teoretické základy a separační principy kapilárních elektromigračních metod. *Chem. Listy* [online]. 1997 [cit. 25. 9. 2008]. Dostupné na [www: http://chemicke-listy.vscht.cz](http://chemicke-listy.vscht.cz).
- [24] E-learning – oficiální výukové stránky Fakulty chemické VUT Brno. *Kapilární elektroforéza* [online]. 2009 [cit. 6. 1. 2009].
- [25] Doble, P., Haddad, P. R.: Indirect photometric detection of anions in capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A* [online]. 1999, č. 834 [cit. 5. 3. 2009]. Dostupné na [www: http://www.sciencedirect.com/science](http://www.sciencedirect.com/science).
- [26] Popl, M., Fährnich, J.: *Analytická chemie životního prostředí*. 4. přepracované vyd. Praha: VŠCHT, 1999. 218 s. ISBN 8070803363.
- [27] Dean, J. R.: *Methods for environmental trace analysis*. Cichester: John Wiley & Sons, 2003. 259 p. ISBN 0-470-84422-1.
- [28] Capote, F. P., Castro, M. D. L.: Dual-opposite injection capillary electrophoresis for the determination of anionic and cationic homologous surfactants in a single run. *Electrophoresis* [online]. 2005, č. 26 [cit. 5. 12. 2008]. Dostupné na [www: http://www3.interscience.wiley.com](http://www3.interscience.wiley.com). ISSN 0173-0835.
- [29] Jandová, J., Schejbal, P.: Přehled metod stanovení neiontových tenzidů v povrchových a odpadních vodách. *Chem. Listy* [online]. 2001 [cit. 5. 2. 2009]. Dostupné na [www: http://chemicke-listy.vscht.cz](http://chemicke-listy.vscht.cz).
- [30] Heinig, K., Vogt, C.: Determination of surfactants by capillary electrophoresis. *Electrophoresis* [online]. 1999, č. 20 [cit. 4. 12. 2008]. Dostupné na [www: http://www3.interscience.wiley.com](http://www3.interscience.wiley.com).
- [31] Martínez, J. M. H., Alfonso, E. F. S., Ramos, G. R.: Separation of homologues and isomers of linear alkylbenzensulfonates by capillary electrophoresis with sodium dodecyl sulfate, carboxylic acids and bile salts. *Electrophoresis* [online]. 2003, č. 24 [cit. 4. 12. 2008]. Dostupné na [www: http://www3.interscience.wiley.com](http://www3.interscience.wiley.com).

- [32] Riu, J., Eichhorn, P., Guerrero, J. A., Knepper, Th. P., Barceló, D.: Determination of linear alkylbenzenesulfonates in wastewater treatment plants and coastal waters by automated solid – phase extraction followed by capillary electrophoresis – mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* [online]. 2000, č. 889 [cit. 30. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com/science>.
- [33] Desbène, P. L., Rony, C., Desmazières, B., Jacquier, J., C.: Analysis of alkylaromatic sulphonates by high-performance capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A* [online]. 1992, 608 [cit. 30. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com/science>.
- [34] Chen, S., Pietrzyk, D. J.: Separation of sulfonate and sulfate surfactants by capillary electrophoresis: effect of buffer cation. *Analytical Chemistry* [online]. 1993, č. 65 [cit. 3. 12. 2008]. Dostupné na www: <http://pubs.acs.org/journal/ancham>.
- [35] Salimi-Moosavi, H., Cassidy, R. M.: Application of Nonaqueous Capillary Electrophoresis to the Separation of Long-Chain Surfactants. *Analytical Chemistry* [online]. 1996, č. 68 [cit. 3. 12. 2008]. Dostupné na www: <http://pubs.acs.org/journal/ancham>.
- [36] Martínez, J. M. H., Alfonso, E. F. S., Ramos, G. R.: Separation and determination of homologues of linear alkylbenzenesulfonates by nonaqueous capillary zone electrophoresis using alkylammonium salts in ethanol. *Electrophoresis* [online]. 2001, č. 22 [cit. 30. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www3.interscience.wiley.com>.
- [37] Shamsi, S. A., Danielson, N. D.: Capillary electrophoresis of cationic surfactants with tetrazolium violet and of anionic surfactants with adenosine monophosphate and indirect photometric detection. *Journal of Chromatography A* [online]. 1996, č. 739 [cit. 30. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com/science>.
- [38] Grob, M., Steiner, F.: Application of nonaqueous capillary electrophoresis to the simultaneous analysis of anionic surfactants. *Electrophoresis* [online]. 2002, č. 23 [cit. 3. 12. 2008]. Dostupné na www: <http://www3.interscience.wiley.com>.
- [39] Gallagher, P. A., Danileson, N. D.: Capillary electrophoresis of cationic and anionic surfactants with indirect conductivity detection. *Journal of Chromatography A* [online]. 1997, č. 781 [cit. 30. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com/science>.
- [40] Desbène, A. M., Morin, C. J., Mofaddel, N. L., Groult, R. S.: Utilization of fluorescein sodium salt in laser-induced indirect fluorimetric detection II. Application to organic anions. *Journal of Chromatography A* [online]. 1995, č. 716 [cit. 30. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com/science>.
- [41] Hjerten, S.: High-performance electrophoresis: Elimination of electroendosmosis and solute adsorption. *Journal of Chromatography A* [online]. 1985, č. 347 [cit. 30. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com/science>.
- [42] Sigma-Aldrich [online]. 2009 [cit. 15. 4. 2009]. Dostupný z www: <http://www.sigmaaldrich.com/czech-republic.html>.



- [43] Porras, S. P., Riekkola, M. L., Kenndler, E.: The principles of migration and dispersion in capillary zone electrophoresis in nonaqueous solvents. *Electrophoresis* [online]. 2003, č. 24 [cit. 3. 12. 2008]. Dostupné na www: <http://www3.interscience.wiley.com>.
- [44] Horáková, H., Vespalec, R.: nepublikované sdělení
- [45] Lin, Ch. E.: Determination of critical micelle concentration of surfactants by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A* [online]. 2004, č. 1037 [cit. 30. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com/science>.
- [46] Martens, J. H. P. A., Reijenga, J. C., Boonkkamp, J. H. M. ten Thije, Mattheij, R. M. M., Everaerts, F. M.: Transient modelling of capillary electrophoresis: Isotachophoresis. *Journal of Chromatography A* [online]. 1997, č. 772 [cit. 5. 5. 2009]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com/science>.
- [47] Pospíchal, J., Gebauer, P., Boček, P.: Measurement of Mobilities and Dissociation Constants by Capillary Isotachophoresis. *Chemical Reviews* [online]. 1989, č. 89 [cit. 25. 2. 2009]. Dostupné na www: <http://pubs.acs.org/journal/chreay>.
- [48] Johns, C., Macka, M., Haddad, P. R.: Enhancement of detection sensitivity for indirect photometric detection of anions and cations in capillary electrophoresis. *Electrophoresis* [online]. 2003, č. 24 [cit. 3. 12. 2008]. Dostupné na www: <http://www3.interscience.wiley.com>.
- [49] Gaš, B., Kenndler, E.: System zones in capillary zone electrophoresis. *Electrophoresis* [online]. 2004, č. 25 [cit. 3. 12. 2008]. Dostupné na www: <http://www3.interscience.wiley.com>.
- [50] Slavíček, V., Grüner, B., Vespalec, R.: Exploration of the electrophoretic behaviour of borane cluster anions and of the capability of capillary electrophoresis to separate them chirally. *Journal of Chromatography A* [online]. 2002, č. 1 [cit. 30. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com/science>.
- [51] Friedel, R. A., Milton, O.: *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*. New York: John Wiley & Sons, 1951. 52 p.

## 7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

- BGE – základní elektrolyt (z angl. background electrolyte)
- BSK – biochemická spotřeba kyslíku
- CD – cyklodextrin
- CE – kapilární elektroforéza (z angl. capillary electrophoresis)
- CMC – kritická micelární koncentrace (z angl. critical micelle concentration)
- CZE – kapilární zónová elektroforéza (z angl. capillary zone electrophoresis)
- ČOV – čistírna odpadních vod
- ČSN – označení českých technických norem
- DMSO – dimethylsulfoxid
- EOF – elektroosmotický tok (z angl. electroosmotic flow)
- ES – Evropské společenství
- HLB – hydrofilně-lipofilní rovnováha
- ID – světlost, vnitřní průměr (z angl. inside diameter)
- LAS – alkylbenzensulfonáty s lineárními alkyly
- MOPS – kyselina 3-morfolin-2-hydroxypropansulfonová
- MPO – Ministerstvo průmyslu a obchodu
- MŽP – Ministerstvo životního prostředí
- PTFE – polytetrafluorethylen
- PVC – polyvinylchlorid
- SDS – dodecylsulfát sodný
- SPE – extrakce tuhou fází (solid phase extraction)
- TRIS – Tris[hydroxymethyl]aminomethan
- TTAB – tetradecyltrimethylamoniumbromid

## **8. SEZNAM PŘÍLOH**

**Příloha 1** Kapilární elektroforéza Agilent CE (Agilent Technologies, Waldbronn, Německo)

**Příloha 2** Komerčně vyráběné standardy aniontových tenzidů

## 9. PŘÍLOHY

### Příloha 1



### Příloha 2

