

Univerzita Palackého v Olomouci

**Přírodovědecká fakulta
Katedra analytické chemie**

**ELEKTROCHEMICKÁ AKTIVITA BROMOVANÝCH
ZPOMALOVAČŮ HOŘENÍ**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor práce:

Petra Smyslová

Studijní obor:

Chemie

Vedoucí bakalářské práce:

RNDr. Jana Skopalová, Ph.D.

Olomouc 2010

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením paní RNDr. Jany Skopalové, PhD. a veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie Přírodovědecké Fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....
Petra Smyslová

Děkuji své vedoucí bakalářské práce, paní RNDr. Janě Skopalové, Ph.D., za odborné vedení, věcné připomínky, rady a informace, které mi poskytla při zpracování této práce, a panu doc. RNDr. Petru Bartákovi, Ph.D. za GC-MS analýzu produktů elektrolýzy TBP. Také bych ráda poděkovala všem, kdo se jakýmkoliv způsobem podíleli na tvorbě této bakalářské práce.

OBSAH

	Strana
1. Úvod.....	6
2. Teoretická část.....	7
2.1. Zpomalovače hoření.....	7
2.1.1. Stručná historie používání zpomalovačů hoření.....	7
2.1.2. Typy zpomalovačů hoření.....	8
2.2. Halogenované zpomalovače hoření.....	9
2.2.1. Chlorované zpomalovače hoření.....	9
2.2.2. Bromované zpomalovače hoření.....	9
2.3. Vybrané bromované sloučeniny užívané jako zpomalovače hoření.....	10
2.3.1. Fyzikálně chemické vlastnosti bromovaných retardantů.....	10
2.3.2. Zvláštní vlastnosti některých vybraných sloučenin.....	12
2.3.2.1. 2-bromfenol.....	12
2.3.2.2. 3,3',5,5'-tetrabrombisfenol A.....	13
2.3.2.3. 2,4,6-tribromfenol.....	14
2.4. Bromované zpomalovače hoření a životní prostředí.....	14
2.4.1. Přeměna a rozklad.....	15
2.4.2. Výskyt a chování BFRs v různých složkách životního prostředí.....	16
2.5. Současný vývoj v analýze bromovaných zpomalovačů hoření.....	17
2.5.1. Příprava vzorku.....	17
2.5.1.1. Extrakce.....	18
2.5.2. Čištění a dělení na frakce.....	18
2.5.3. Analýza pomocí GC-MS a LC-MS.....	19
2.5.4. Stanovení bromovaných organických sloučenin ve vodě technikou HPLC-UV-EC.....	20
2.6. Elektrochemické chování halogenderivátů fenolu a difenyletherů.....	21
2.6.1. Redukce bromfenolů a difenyletherů.....	21
2.6.2. Elektrochemická oxidace halogenderivátů fenolu.....	22
3. Experimentální část.....	24
3.1. Přístrojové vybavení.....	24

3.2. Chemikálie.....	24
3.3. Pracovní postupy.....	25
3.3.1. Příprava tlumivých roztoků a roztoků bromfenolů.....	25
3.3.2. Voltametrická měření.....	25
3.3.2.1. Cyklická voltametrie.....	25
3.3.2.2. Diferenčně pulzní voltametrie.....	26
3.3.3. Elektrolýza s analýzou produktů metodou GC-MS.....	26
4. Výsledky a diskuse.....	27
4.1. 2-bromfenol.....	27
4.2. 3-bromfenol.....	28
4.3. 4-bromfenol.....	28
4.4. 2,6-dibromfenol.....	29
4.5. 2,4,6-tribromfenol	30
4.5.1. Elektrolýza s analýzou produktů metodou GC-MS.....	32
4.6. Pentabromfenol.....	34
4.7. 3,3',5,5'-tetrabrombisfenol A.....	35
4.8. 4-brom-3-methylfenol.....	36
4.9. 2-brom-4-methylfenol.....	37
4.10. Shrnutí výsledků.....	38
5. Závěr.....	40
6. Summary.....	41
7. Seznam literatury.....	42
8. Použité zkratky.....	45

1. Úvod

Dnešní doba je charakteristická velmi rychlým a nepředvídatelným vývojem průmyslu a technologií, které poskytují stále náročnější společnosti velké množství produktů. Ať už se jedná o elektroniku, nábytek nebo stavební materiály, všechny tyto výrobky zvyšují riziko vzniku požáru. Z tohoto důvodu byly vyvinuty chemické látky nazývané zpomalovače (retardanty) hoření, jejichž úkolem je různými mechanismy zabránit šíření ohně.

Již ve starověku byly používány anorganické retardanty, ve 20. století se začaly používat organické zpomalovače hoření a jejich největší vývoj nastal s rozvojem průmyslu polymerů. V dnešní době patří k nejpoužívanějším halogenované organické zpomalovače hoření. Díky nízké ceně a vysoké účinnosti jsou nejvíce používány bromované retardanty, které se uplatňují především jako aditiva do polymerů.

Bromované zpomalovače hoření často nejsou v polymeru vázány chemickou vazbou, a proto se mohou z produktů snadno uvolňovat do životního prostředí, kde může docházet k jejich akumulaci, mohou působit toxicky na živé organismy a mohou ohrozit zdraví člověka. To je také hlavní důvod rostoucího zájmu vědců o tyto sloučeniny.

Jelikož naše znalosti o chování bromovaných retardantů v životním prostředí a o jejich toxicitě jsou stále omezené, je nezbytné zabývat se studiem jejich vlastností a vyvíjet nové metody, které budou tyto látky schopny identifikovat i ve stopovém množství.

Cílem této práce je studovat oxidačně-redukční chování některých jednodušších bromovaných zpomalovačů hoření v prostředí o různých hodnotách pH cyklickou a diferenčně pulzní voltametří. Jako pracovní elektrody jsou použity statická rtuťová elektroda a elektroda ze skelného uhlíku.

2. Teoretická část

2.1. Zpomalovače hoření

Zpomalovače hoření jsou chemické látky, které jsou přidávány k přírodním i syntetickým polymerním materiálům, aby se zlepšily jejich vlastnosti proti vznícení. Začaly být vyvíjeny z důvodu ochrany materiálu před požárem a v případě jeho vzniku mají za úkol zpomalit šíření ohně. Většinou se tyto chemické látky smísí s polymerem, nebo se na polymer chemicky naváží.

Zpomalovače hoření pro syntetické a organické polymery fungují na pěti základních principech: a) ředění nehořlavým plynem, b) tepelné zhášení, c) ochranný povlak, d) inertní plniva, e) chemická interakce.¹

- a) Některá aditiva při rozkladu produkují velké množství nehořlavých plynů, které snižují koncentraci kyslíku nebo snižují koncentrace paliva pod limit hořlavosti kyslíku, nebo snižují koncentrace paliva pod limit hořlavosti.¹
- b) Tepelné zhášení je výsledkem endotermické přeměny zhášecí přísady. Na tomto principu fungují například kovové hydroxidy a dusíkaté sloučeniny.¹
- c) Některé zpomalovače hoření tvoří ochranné kapalně či uhelnaté bariéry.^[1] Příkladem látek takto fungujících jsou sloučeniny na bázi fosforu a systémy na bázi melaminu.¹
- d) Inertní plniva (skleněná vlákna a mikrosféry) a minerály (mastek) pracují jako tepelné kanály pro zvýšení tepelné kapacity polymeru nebo k redukci paliva.¹
- e) Halogeny a některé zpomalovače hoření na bázi fosforu pracují na principu chemické interakce. Tyto látky disociují na volné radikály, které kompetují s řetězovou propagací spalování.¹

2.1.1. Stručná historie používání zpomalovačů hoření

Zpomalovače hoření jako prevence před vznikem požáru byly používány již ve starověkém Egyptě. Používaným retardantem byl hliník a měl snížit hořlavost dřeva. O několik století později používali Římané směs hliníku a octa také ke snížení hořlavosti dřeva. V 17. století se k ochraně divadelních opon užívala směs sádry a jílu, o století později chránili ve Velké Británii dřevo a textilie směsí hliníku, síranu železnatého a boraxu. Ve

dvacátých letech 19. století bylo Guy-Lussacem zjištěno, že směs fosforečnanu amonného, chloridu amonného a boraxu účinně zpomaluje hoření lnu a konopí.¹

Na počátku 20. století Perkin popsals opatření proti vznícení bavlny užitím směsi cíničitanu sodného a síranu amonného. V průběhu druhé světové války se vyráběly stany s přídatkem chlorovaných parafinů a nerozpustných kovových oxidů, hlavně oxidu antimoničitého.¹

Po válce se rychle rozvíjela výroba necelulósových termoplastických polymerů jako základních vláken pro zpomalovače hoření a jelikož se termoplasty a termosety začaly stále více využívat v nejrůznějších odvětvích (stavebnictví, elektronika, doprava...), musely být vyvíjeny nové typy zhašecích přísad.¹

V dnešní době tyto látky splňují obrovské množství požadavků na ochranu proti vznícení a jsou vyvíjeny pro výše uvedené aplikace.¹

2.1.2. Typy zpomalovačů hoření

Zpomalovače hoření mohou mít dvě formy – aditivní a reaktivní. Reaktivní retardant je reaktivní součást látky chemicky vázaná v molekule polymeru. V případě aditivní formy je retardant přímo inkorporován do polymeru před polymerací, během ní nebo nejčastěji po jejím skončení.¹

Z chemického hlediska můžeme zpomalovače hoření rozdělit do tří hlavních skupin:

1. Anorganické zpomalovače hoření

Hlavní sloučeniny patřící do této skupiny jsou hydroxid hlinitý, hydroxid hořečnatý, polyfosfát amonný a červený fosfor. Kovové hydroxidy tvoří největší třídu všech v dnešní době komerčně používaných zpomalovačů hoření. Anorganické retardanty reprezentují kolem 50 % světové produkce zpomalovačů hoření.¹

2. Halogenované produkty

Tyto látky jsou primárně na bázi chloru a bromu. Tato skupina reprezentuje asi 25 % světové produkce.

3. Organofosforečné sloučeniny

Primárně se jedná o estery fosfátů a reprezentují kolem 20 % světové produkce. Tato třída zpomalovačů hoření je nejdůležitější pro textilie. Tyto látky obvykle obsahují kromě fosforu také dusík, chlór, případně brom.¹

2.2. Halogenované zpomalovače hoření

Halogenované zpomalovače hoření mohou být rozděleny do tří tříd: aromatické, alifatické a cykloalifatické. Jedině chlorované a bromované sloučeniny mají komerční význam jako zpomalovače hoření. Fluorované sloučeniny jsou drahé a kromě zvláštních případů jsou neefektivní, protože vazba C-F je příliš silná. Jodované sloučeniny, ačkoliv jsou efektivní, jsou drahé a pro použití nestabilní. Bromované zpomalovače hoření jsou používanější než chlorované pro svoji vyšší účinnost.¹

Halogenované zpomalovače hoření se liší v termické stabilitě. Obecně jsou aromatické bromované zpomalovače hoření stabilnější než chlorované alifatické, a ty jsou stabilnější než bromované alifatické. Bromované aromatické sloučeniny mohou být užívány v termoplastech pro vysoké teploty bez použití stabilizátorů a pro velmi vysoké teploty se stabilizátory (např. sloučeninami cínu).¹

Halogenované zpomalovače hoření jsou přidávány do polymerů buď jako aditiva, nebo tvoří reaktivní součást polymeru. Existují také sloučeniny, které mohou být v jedné aplikaci užívány jako aditiva a v jiné aplikaci jako reaktivní látky chemicky vázané v polymeru; nejvýznamnějším příkladem je tetrabrombisfenol A. Výběr reaktivních zpomalovačů hoření je mnohem komplexnější než u aditivních typů.¹

Často bývají spolu s halogenovanými retardanty používány oxidy antimonu, které působí synergisticky.¹

2.2.1. Chlorované zpomalovače hoření

Retardanty obsahující chlor rozdělujeme podle struktury na tři základní skupiny: alifatické, aromatické a cykloalifatické sloučeniny. Nejpoužívanější z alifatických chlorovaných retardantů jsou chlorované parafíny, které mají využití v plastech, textilích, barvách a nátěrech. Aromatické sloučeniny nebývají užívány pro ochranu polymerů.¹

2.2.2. Bromované zpomalovače hoření

Zpomalovače hoření na bázi bromu jsou polybromované organické sloučeniny s relativní molekulovou hmotností od 200 až k těžkým polymerům. Obvykle obsahují 50-80 hmotnostních procent bromu.¹ Pro jejich nízkou cenu a vysokou ochrannou schopnost patří k nejpoužívanějším sloučeninám. Existuje více než 75 různých typů komerčních zpomalovačů

hoření na bázi bromu. Roční celosvětová produkce bromu přesahuje 5,000,000 tun. Od roku 1975 tato celosvětová produkce značně vzrostla, mezi roky 1990 a 2000 o 2%.²

Bromované retardanty rozdělujeme do pěti hlavních tříd: bromované bisfenoly, polybromované difenylethery, hexabromcyklododekan, polybromované fenoly a deriváty kyseliny ftalové.²

V dnešní době je nejpoužívanějším bromovaným zpomalovačem hoření tetrabrombisfenol A (TBBPA), následovaný dekabromdifenyletherem (DeBDE). V obou případech se jedná o aromatické sloučeniny. Primární užití TBBPA jako reaktivní složky je v epoxidových pryskyřicích, kde je chemicky vázán v molekule polymeru.¹

DeBDE se nejvíce uplatňuje jako aditivní (chemicky nevázaná) forma ve vysokotlakých polystyrenech užívaných ve výrobě televizorů.

Hexabromcyklododekan (HBCD), hlavní bromovaný cykloalifatický zpomalovač hoření, se užívá převážně v polystyrenových pěnách.¹

2.3. Vybrané bromované sloučeniny používané jako zpomalovače hoření

2.3.1. Fyzikálně chemické vlastnosti bromovaných retardantů

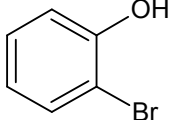
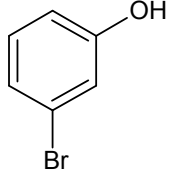
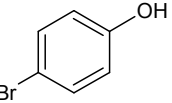
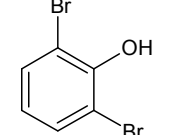
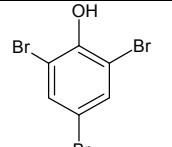
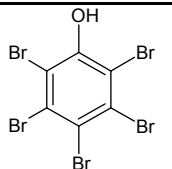
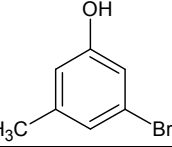
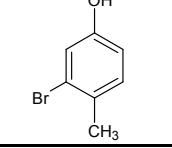
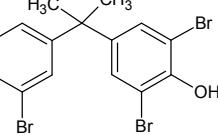
Všechny komerčně používané polybromované zpomalovače hoření jsou za normálních podmínek stabilní látky s bodem varu mezi 310 a 425 °C. Řada kongenerů polybromovaných difenyletherů je za normálních podmínek v kapalném skupenství. U BFRs, které jsou za normálních podmínek v pevném skupenství (obvykle bílé krystalky nebo prášek), se teplota tání pohybuje v rozmezí 80 – 300 °C. Tlak nasycených par závisí na obsahu bromu v molekule, u výšebromovaných sloučenin je nižší.³

Většina BRFs jsou látky velmi málo rozpustné ve vodě. Dobře se rozpouštějí v toluenu, acetonu, diethyletheru a methanolu.³

Významnou vlastností všech BRFs je jejich silná hydrofobicita.³ Hodnoty logaritmu rozdělovacího koeficientu v systému oktanol-voda ($\log K_{ow}$) se pohybují v rozmezí 4 až 10.

Strukturní vzorce a některé fyzikálně chemické vlastnosti bromovaných derivátů fenolu, které byly použity jako modelové látky v této práci, jsou shrnuty v tabulkách I a II. Z hodnot disociačních konstant vyplývá, že všechny studované bromfenoly jsou slabými kyselinami.

Tabulka I – Struktura a některé vlastnosti vybraných bromovaných retardantů⁴⁻¹³

Bromfenol	Strukturní vzorec	Vzhled	Rozpustnost ve vodě	R-věty
2-bromfenol		Bezbarvá až světle žlutá transparentní kapalina	Rozpustný	R 10, R 22, R36/37/38, R 50
3-bromfenol		Bílý, nažloutlý nebo bílo-růžový prášek	Nerozpustný	R 36/37/38
4-bromfenol		Krémové krystalky	Omezeně rozpustný	R 22, R 36/37/38
2,6 dibromfenol		Bílý krystalický prášek	Rozpustný	R 36/37/38
2,4,6-tribromfenol		Bílý až růžový prášek	Rozpustný	R 22, R 36/38
Pentabromfenol		Světle hnědý prášek	Nerozpustný	R 23, R 24, R 25, R 36/37/38, R50, R53
2-brom-4-methylfenol		Bezbarvá kapalina	-	R 36/37/38
4-brom-3-methylfenol		Pevná látka	-	R 36/37/38
3,3',5,5'-tetrabrombisfenol A		Bílý krystalický prášek	Nerozpustný	R 36/37/38

Tabulka II – Další fyzikálně-chemické vlastnosti vybraných bromovaných retardantů⁴⁻¹³

Bromfenol	Relativní molekulová hmotnost	Teplota tání (°C)	Teplota varu (°C)	Teplota vznícení (°C)	pKa
2-bromfenol	173,02	5,6	194	42	8,44-8,29
3-bromfenol	173,02	33	235-236	>110	9,03
4-bromfenol	173,02	54	238	>110	9,37
2,6 dibromfenol	251,92	56,5	255	-	-
2,4,6-tribromfenol	330,82	89	282-290	178	6,31
Pentabromfenol	488,62	230	Sublimuje	-	4,43
2-brom-4-methylfenol	187,04	-	213-214	>112	8,73
4-brom-3-methylfenol	187,04	-	-	-	9,5
3,3',5,5'-tetrabrombisfenol A	543,9	179-182	316	>200	8,5

2.3.2. Zvláštní vlastnosti některých vybraných sloučenin

2.3.2.1. 2-bromfenol

Kromě základních vlastností zmíněných v tabulkách I a II je tato látka podezřelá, že může způsobit selhání ledvin a v případě vystavení vysokým koncentracím této látky také selhání centrální nervové soustavy. U zvířat, které byly vystaveny vlivu této sloučeniny, bylo pozorováno utlumení reprodukce.⁴

2-Bromfenol se tvoří v organismu jako metabolit brombenzenu. Tato látka byla mnoho let užívána pro syntézy a jako přísada do motorových olejů. Brombenzen je metabolizován v játrech a produkty rozkladu jsou poté transportovány do ledvin a tkání. Předpokládá se, že tyto metabolity mají nefrotoxické vlastnosti.¹⁴

Výsledky studie zabývající se nefrotoxicitou 2-bromfenolu jsou spíše rozporuplné.¹⁴ Studie byla prováděna dvěma postupy na krysích samicích. V prvním postupu byla látka podána rozpuštěná ve slunečnicovém oleji v jediné dávce, v případě druhého postupu byl 2-bromfenol podáván opakovaně po dobu 7, 14, 21 a 28 dní. Po podání jediné dávky byly pozorovány změny v koncentraci proteinů v moči, změny v množství epitelových buněk

v moči, kreatinu a také došlo k redukci glutathionu v tkáni ledvin. V případě opakovaného podávání látky byly tyto změny pozorovány méně.¹⁴

2.3.2.2. 3,3',5,5'-tetrabrombisfenol A

Jedná se o pravděpodobně nejpoužívanější retardant, jeho celosvětová roční produkce se odhaduje na 210 000 tun.¹⁵ TBBPA patří mezi reaktivní zpomalovače hoření a vyrábí se bromací bisfenolu A v organickém rozpouštědle.¹⁵ Přibližně 90 % TBBPA se používá jako reaktivní intermediát v epoxidových a polykarbonátových pryskyřicích. Zbývajících 10 % je transformováno na deriváty jako je např. dimethyl TBBPA a využito jako aditivní retardant v akrylonitril-butadien-styrenových (ABS) pryskyřicích.¹⁵

Společně s tetrachlorbisfenolem A byl TBBPA vyvinut jako nová a bezpečná třída zpomalovačů hoření, které se neakumulují v životním prostředí a nejsou vysoce toxické. I přesto, že TBBPA je obvykle na substrát chemicky navázán, může jeho rozsáhlé užívání a omezená rozpustnost ve vodě vést k hromadění v životním prostředí a akumulaci v biologických systémech.¹⁶

TBBPA a jeho dimethylované deriváty byly detekovány v říčních sedimentech v Osace v Japonsku, dále na dolním toku od místa výroby plastových produktů a také v lidské plazmě.¹⁶

TBBPA je bromovaný derivát bisfenolu A, který je známý svojí estrogenickou aktivitou a z tohoto důvodu jsou prováděny studie na hormonální aktivitu TBBPA.¹⁶

Byl proveden výzkum zabývající se TBBPA a dalšími retardanty (devatenácti PBDEs, HBCD, 2,4,6-TBP) v souvislosti s předpokladem jejich interakce s arylhydrokarbonátovým receptorem, androgenním receptorem, receptorem progesteronu a estrogeneru a možnosti inhibice estradiolu (inhibice sulfatace estradiolu sulfotransferasou).¹⁷ Studie se také zabývala blokováním hormonu trijodthyroninu (T3) a kompeticí zmíněných retardantů s prekursorem T3 thyroxinem (T4) ve vazbě na transportní protein transthyretin.¹⁷ V případě TBBPA se neprojevila antagonistická aktivita u androgenů a progesteronu, ale byla u něj pozorována nejsilnější inhibice sulfatace estradiolu a velmi silná kompetice ve vázání na transthyretin, vázal se 1,6x rychleji než přirozený ligand T4.¹⁷

2.3.2.3. 2,4,6-tribromfenol

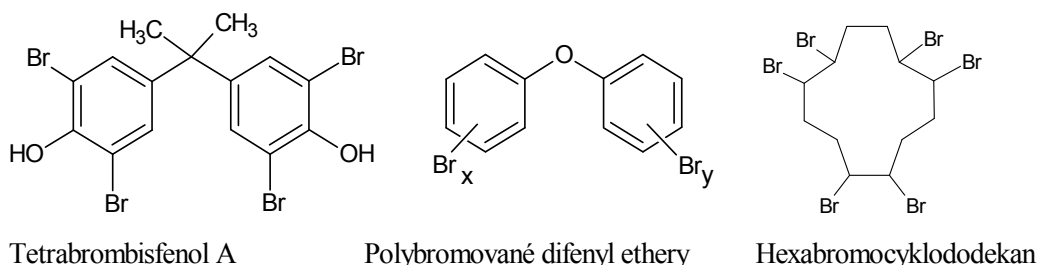
Celosvětová roční produkce této sloučeniny je odhadována na 9500 tun. Vyrábí se v uzavřených reaktorech bezvodým procesem jako tavenina, následně ochlazena a obalena pro jednodušší zacházení.¹³

Neužívá se přímo jako zpomalovač hoření, spíše jako meziprodukt pro další produkty jako epoxidové pryskyřice vyráběné z tetra-brombisfenolu A, tribromfenylallylether a 1,2-bis(2,4,6-tribromfenoxyethan).¹³

Stejně jako TBBPA byl 2,4,6-TBP studován pro svoji hormonální aktivitu. Byla u něj zjištěna antagonistická aktivita pro estrogen, také se projevil jako inhibitor sulfatace estradiolu a velmi silnou kompeticí s transthyretinem, která byla vyšší než u TBBPA.¹⁷

2.4. Bromované zpomalovače hoření a životní prostředí

Některé typy bromovaných zpomalovačů hoření používané zejména jako aditiva (nejsou tedy v polymeru vázány chemickou vazbou) mohou být snadno vylučovány do životního prostředí. V posledních dvaceti letech vzrostl zájem vědců převážně o tyto sloučeniny: polybromované difenylethery (PBDEs), tetra-brombisfenol A (TBBPA) a hexabromcyklododekan (HBCD).¹⁸



Obr. 1. Nejvíce studované sloučeniny v životním prostředí

Předpokládá se, že environmentální chování nižších bromovaných sloučenin bude odlišné od chování vyšších bromovaných sloučenin. U nižších bromovaných sloučenin zahrnujících produkty rozkladů BFRs se předpokládá vyšší nestálost, vyšší rozpustnost ve vodě a vyšší bioakumulace v životním prostředí. Vyšší bromované BFRs jsou v životním prostředí méně mobilní a ukládají se v sedimentech ve velkých množstvích blízko míst, odkud byly emitovány.¹⁹

Hlavní společnosti zabývající se výrobou bromovaných retardantů jsou Albemarle Corporation (US), Great Lakes Chemical Corporation (US a UK), Dead Sea Bromine (Izrael) a Eurobrom (Nizozemí). Mezi další výrobce těchto látek patří například Ceca (ATOCHEM, Francie) nebo Albermarle S.A. (Belgie). Celosvětová produkce všech bromovaných zpomalovačů hoření byla v roce 1992 odhadována na 150 000 tun, z toho 40 % distribuce pocházelo ze Severní Ameriky, 30 % z Blízkého východu a 25 % z Evropy.¹⁸

Většina environmentálních studií se zajímá hlavně o PBDEs a někdy také o TBBPA a HBCD. Předmětem zájmu jsou také bromované sloučeniny jako polybromované bifenyly (PBBs) a dibenzo-p-dioxiny a furany (PBDD/Fs).¹⁸

Zájem o PBBs vzrostl po nehodě ve Spojených Státech v roce 1973, kdy došlo ke kontaminaci krmiva pro zvířata ve státě Michigan. Výsledkem byla otrava skotu a drůbeže, kontaminace mléka, masa, vajec a dlouhodobý vliv na zdraví obyvatel farmy chovající tato zvířata. Po této nehodě byly PBBs odstraněny z trhu.²

2.4.1. Přeměna a rozklad

TBBPA

Studie výskytu TBBPA v sedimentech prokázaly také přítomnost jeho dimethylovaných derivátů. Původ těchto derivátů není kompletně objasněn. Laboratorní experimenty ukazují, že TBBPA může být metabolizován mikroorganismy, a to ve dvou krocích: reduktivní debromací za anaerobních podmínek na bisfenol A a aerobní mineralizací bisfenolu A gram-negativními aerobními bakteriemi.¹⁸

TBBPA je také fotolyticky přeměňován UV zářením, a to v přítomnosti i bez přítomnosti hydroxylových radikálů. Hlavním produktem je 2,4,6-tribromfenol.¹⁸

PBDEs

Dřívější studie ukazují, že DeBDE je debromován působením UV záření a slunečního záření na nižší PBDEs, ale nebylo prokázáno, že se totéž děje v životním prostředí. Současné studie fotolytického rozkladu DeBDE ukázaly, že DeBDE v toluenu aplikovaný na silikagel je UV zářením debromován velmi rychle. Poloviční doba života v toluenu byla nižší než 15 minut.¹⁸

TBBPA je také fotolyticky přeměňován UV zářením, a to v přítomnosti i bez přítomnosti hydroxylových radikálů. Hlavním produktem je 2,4,6-tribromfenol.¹⁸

2.4.2. Výskyt a chování BFRs v různých složkách životního prostředí

Databáze zdrojů ze kterých se PBDEs, HBCD a TBBPA dostávají do životního prostředí není pro Evropu a Severní Ameriku v současnosti ještě kompletní. Předpokládá se, že tyto látky mohou být vylučovány například z plastů, elektroniky nebo textilií, dále tyto zdroje zahrnují průmyslové společnosti zabývající se výrobou BFRs a výrobce spotřebního zboží používající BFRs do svých produktů.¹⁸

Přítomnost PBDE ve vzorcích živých organismů v Arktidě a výskyt PBDE ve vzorcích vzduchu ze Švédska, Anglie, USA a Kanady ukazují, že tyto látky mohou být transportovány vzduchem na velmi dlouhé vzdálenosti. Přítomnost BDE-47, -99 a -209, TBBPA a HBCD v odpadních vodách vykazuje, že mezi jejich zdroje patří domácnosti a doprava.¹⁸

Nižší bromované PBDE byly nalezeny v nižších koncentracích v sedimentech Baltského moře, ale společně s DeBDE ve vyšších koncentracích u ústí některých evropských řek a ve Švédské řece Viskan. Množství BDE-47, -99 a -100 jsou nízké u savců, ptáků a zemských ekosystémů, vyšší koncentrace těchto PBDEs byly detekovány ve sladkovodních mořských ekosystémech. Územní trend pro tyto látky je značný, jejich největší množství bylo objeveno v biotě z Nizozemského pobřeží, nižší koncentrace byly nalezeny v oblasti Baltského moře a nejnižší koncentrace v severním Švédsku a v Arktidě. Tento trend je velmi podobný trendu pro PCB a DDT.¹⁸

Dominantní sloučeninou ve vzorcích z životního prostředí je BDE-47. Jeho nejvyšší koncentrace byly nalezeny ve Švédsku v rybách lovených podél řeky Viskan, kde se nachází několik textilních závodů. Dokonce vyšší koncentrace byly zjištěny v USA v blízkosti závodů na výrobu nábytku. Sedimenty z řeky Viskan obsahují také DeBDE a HBCD, stejně jako ryby z této řeky. Vysoké koncentrace hlavně BDE-47 byly také nalezeny u ptáků a savců živících se rybami.¹⁸ V roce 2005 byla provedena studie 80 vzorků reprezentujících nejhojnější sladkovodní druhy ryb jako je jelec tloušť, cejn a okoun říční. Vzorky pocházely z 11 různě znečištěných míst na řece Labi a Vltavě. BFRs byly obsaženy ve všech vzorcích, dominantní ve všech vzorcích byl BDE 47.²⁰

Nižší bromované PBDE, OcBDE a HBCD se akumulují v sedimentech a následně je přítomnost těchto látek zjišťována v tělech ryb.¹⁸

BDE-47, -99 a -100 nalezené v lidské krvi jsou biologicky dostupné od ptáků a savců žijících se rybami. PBDEs byly detekovány v lidské tukové tkáni, krvi a v mateřském mléce. Vyšší bromované PBDEs zahrnující DeBDE byly objeveny v lidské krvi a tukové tkáni. Nejvyšší koncentrace DeBDE byly objeveny u lidí pracujících v počítačových demontážních dílnách.¹⁸ BFRs byly stanovovány v 98 vzorcích tukové tkáně z České republiky. Množství PBDEs byla nižší než u jiných organochlorovaných polutantů. Průměr se pohyboval mezi 0,2 - 54,3 ng/g váhy tuku. 90 % tvořily PBDE 47, 99, 153 a 183.²¹

Studie časového trendu ukazují rostoucí množství PBDEs v životním prostředí od 70. let. Rozdíly jsou mezi Evropou a Severní Amerikou. V Severní Americe časový trend u pstruha jezerního, tuleně kroužkovaného a běluhy mořské vykazuje rovnoměrný a přetrvávající vzrůst koncentrací PBDEs. Ve Švédsku bylo zjištěno, že množství BFRs v mateřském mléku exponenciálně narůstá a každých pět let se zdvojnásobí. V Německu byl rostoucí trend sledován u lidské krve.¹⁸

2.5. Současný vývoj v analýze bromovaných zpomalovačů hoření

Pro kvantifikaci fenolů se obvykle užívají metody, které poskytují informace především o celkovém množství fenolů ve vzorku. Typickým příkladem je kolorimetrická reakce kondenzace s 4-aminoantipyrinem.^{22, 23} Tato metoda však neposkytuje rozdíly mezi jednotlivými fenoly, navíc para-substituenty s 4-aminoantipyrinem vůbec nereagují.²³

Protože většina fenolů je relativně polární, může být jejich separace provedena užitím LC s UV detekcí nebo s EC detekcí.²³

2.5.1. Příprava vzorku

Pro tyto chemické látky nebyly doposud shromážděny standardní analytické postupy. Metody pro zpracování vzorků PBDEs byly založeny na již dříve stanovených postupech pro organické polutanty jako jsou organochlorované pesticidy, polychlorované bifenyly nebo polychlorované dioxiny a furany.²⁴ Protože matrice vzorků z životního prostředí mohou být složité a koncentrace BFRs v nich jsou nízké, je potřeba do analýzy těchto sloučenin zahrnout množství extrakčních kroků pro zakoncentrování klíčových sloučenin a následně provést purifikaci a dělení vzorku před konečnou chromatografickou separací a detekcí.²⁴

2.5.1.1. Extrakce

Pro kapalné a pevné vzorky se používají rozdílné metody. Požadované množství vzorku závisí na míře znečištění vzorku a na citlivosti metody.²⁴

Pro stanovení BFRs ve vodných vzorcích se používají techniky jako je L-L extrakce (LLE), mikrovlnná extrakce (MAE) a stále častěji mikroextrakce na pevné fázi (SPME), pro zakoncentrování tri- až hexa-BDEs byla použita sorpční extrakce na míchadle potaženém polydimethylsiloxanem.²⁴

Pro vzorky vzduchu a prachu se používá S-L extrakce v Soxhletově ekstraktoru (SLE), která může být nahrazena tlakovou kapalinovou extrakcí (PLE). SLE se používá také pro stanovení BFRs v půdě a sedimentech.²⁴

Pro kvantitativní stanovení BFRs v polymerech se používá LLE následovaná čištěním GPC. Pro stanovení těchto látek v polymerech jsou také vyvíjeny metody na bázi PLE a ultrazvukové rozpouštěcí extrakce s 2-propanolem.²⁴

Z krevního séra jsou BFRs extrahovány rozpouštědly různé polarity, pro stanovení PBDEs v lidském mléce byla navržena metoda na bázi SPE.²⁴

U vzorků biologických tkání a tučných potravin musí být nejprve odstraněny tuky. Toho může být dosaženo roztavením tuku v 90 °C a následnou LLE s nepolárním rozpouštědlem, nebo přímou SLE s nepolárním rozpouštědlem, sloupcovou extrakcí, Soxhletovou extrakcí nebo ultrazvukem s nepolárním rozpouštědlem.²⁴

2.5.2. Čištění a dělení na frakce

Neselektivní povaha vyčerpávajících extrakčních metod a složitost matic vzorků poskytuje extrakty, které vyžadují další přečištění. U anorganických vzorků další čištění obsahuje hlavně odstranění síry, u organických vzorků se jedná především o odstranění tuků, které může být provedeno buď destruktivní nebo nedestruktivní metodou.²⁴

Odstranění síry

Extrakty ze sedimentů půdy a odpadních vod obsahují relativně velké množství elementární síry, která může bránit stanovení BFRs běžnými detekčními technikami. Síra se odstraňuje extrakcí s práškovou mědí nebo použitím GPC. Mezi jiné méně používané metody patří reakce s dusičnanem stříbrným nebo s tetrabutylammoniumsulfátem.²⁴

Nedestruktivní odstranění lipidů

Používají se metody jako GPC a adsorpční chromatografie. Jediná GPC analýza zajišťuje dostatečnou izolaci společně extrahovaných organických sloučenin. Avšak pro složitější vzorky bývají častěji používány dva sériově spojené GPC sloupce nebo GPC následovaná adsorpční chromatografií.²⁴

Destruktivní odstranění lipidů

Podobně jako jiné organohalogenované sloučeniny jsou BFRs stabilní v silně kyselém prostředí. Nejčastěji se využívá prostředí kyseliny sírové. Postup zahrnuje přidání kyseliny do extraktu rozpuštěném v n-hexanu a několik dalších separačních kroků (LLE a centrifugace).²⁴

Dělení na frakce

U některých specifických aplikací pro izolaci cílových analytů od jiných organických sloučenin přítomných v extraktu se musíme vyhnout interferenci během konečného stanovení.

Díky vyšší polaritě oproti jiným organohalogenům přítomným v extraktu mohou být BFRs izolovány separační frakcionací s použitím klasických sorbentů jako silikagel, alumina a Florosil. Na silikagelu se PBDEs eluují směsí DCM a n-cyklohexanu, diethyletheru a n-hexanu nebo n-hexanu s nebo bez DCM.²⁴

2.5.3. Analýza pomocí GC-MS a LC-MS

Polybromované dyfenylethery

Nejčastěji používanou metodou pro analýzu PBDEs je stále GC-MS. Nicméně někdy můžeme pozorovat degradaci určitých sloučenin. Z tohoto důvodu je tato metoda stále optimalizována. Velmi silný vliv na přesnost a preciznost analýzy PBDEs má typ kolony, tlakový konektor, stacionární fáze, délka kolony a injekční technika. Kromě používání adekvátních standardů byla také zdůrazněna potřeba optimalizace dalších parametrů jako ionizační energie, tlak plynu, teplota zdroje iontů a teplota analyzátoru.²⁴

Pro analýzu PBDEs byly evaluovány také nové analytické postupy jako ITD-MS, kvadrupólová iontová past MS (QTrapMS) nebo metoda komplexní dvoudimenzionální plynové chromatografie (GCxGC).²⁴

V současnosti je zkoumána použitelnost LC technik pro analýzu PBDEs. Užití fotoionizace za atmosférického tlaku (APPI) může ulehčit stanovení PBDEs a fenolických

sloučenin. Negativní APPI má lepší citlivost než pozitivní APPI, ale díky nízké rozlišovací síle LC ve srovnání s GC tato technika nebyla dříve optimalizována.²⁴

Tetrabrombisfenol A

I přesto, že se jedná o nejpoužívanější bromovaný zpomalovač hoření, nebývá často analyzován, a to z důvodu jeho nízkých koncentrací v prostředí na rozdíl od PBDEs a díky jeho nižšímu bioakumulačnímu potenciálu. TBBPA je nejpobulárnější molekula, která vyžaduje komplikovanější metody pro stanovení. Před použitím GC musí být provedeno okyselení a derivatizace, v případě LC není derivatizace nutná.²⁴

Lepší separační vlastnosti vykazuje GC-MS, která je také citlivější pro analýzu standardů, ale LC-ESI-TOF-MS byla efektivnější pro kvantifikaci extraktů z vajec.

Separace TBBPA od ostatních sloučenin a matrice použitím LC silně závisí na volbě mobilní fáze. Pro optimalizované chromatografické separace a nebo ionizační reakce jsou často používány mobilní fáze typu kyselina mravenčí, tris(hydroxymethyl)aminomethan a amonium acetát. Výhodné je také užití směsi vody a methanolu jako mobilní fáze.²⁴

Použitelná pro analýzu TBBPA se ukázala také kapilární elektroforéza.²⁴

Bromované zpomalovače hoření v polymerech

Pro polymery obsahující vysoké koncentrace BFRs byly navrženy jednoduché analytické techniky. Kvantifikace BFRs z elektronických odpadů byla provedena pomocí LC-UV/MS. PBDEs byly také analyzovány pomocí Ramanovy spektroskopie.²⁴

2.5.4. Stanovení bromovaných organických sloučenin ve vodě technikou

HPLC-UV-EC

Pro simultánní analýzu bromfenolů a brombifenylů byla testována nová a rychlá chromatografická metoda na bázi přímého spojení s UV-EC detektorem. Studie byla provedena na vzorcích vody z řeky Jarama River (Madrid, Španělsko), stanovované analyty byly 2-bromfenol, 3-bromfenol, 4-bromfenol, 2-brombifenyl, 3-brombifenyl a 4-brombifenyl.²⁵ Detekční limit se pohyboval v průměru od 18,2 do 63,5 µg/l. Optimalizovaná metoda byla úspěšně použita pro vzorky říční vody. Analyty byly zakoncentrovány a přečištěny metodou SPE. Provedení kompletní procedury bylo uspokojuvé,

výtěžnost byla vyšší než 65 % a opakovatelnost evaluovaná jako relativní směrodatná odchylka byla lepší než 12 %.²⁵

Pro analýzu bromfenolů (2-BP, 3-BP, 2,4-DBP, 2,6-DBP, 2,4,6-TBP, 2-brom-4-methylfenolu a 4-brom-3-methylfenolu) byla také vyvinuta technika HPLC/UV a HPLC/EC. Použita byla mobilní fáze o složení voda/acetonitril 55/45 (v/v). Bylo zjištěno, že HPLC/UV a HPLC/EC jsou metody vhodné pro stanovení stopových množství jednoduchých bromfenolů, citlivost EC detektoru k těmto látkám je větší než citlivost UV detektoru.²⁶

2.6. Elektrochemické chování halogenderivátů fenolu a difenyletheru

2.6.1. Redukce bromovaných fenolů a difenyletherů

Elektrochemická redukce polybromovaných difenyletherů a fenolů je provázena postupnou debromací (hydrogenolýzou). Reakce probíhá za přítomnosti katalyzátoru.

Katalytická dehalogenace 2,4,6-tribromfenolu (2,4,6-TBP) ve vodném prostředí byla sledována cyklickou voltametrií a potenciostatickou coulometrií na zdrsňené stříbrné katodě, která vykazovala katalytickou aktivitu v porovnání s leštěnou stříbrnou a skelnou uhlíkovou elektrodou.²⁷ Redukce 2,4,6-TBP byla popsána jako vícestupňový proces s postupnou tvorbou 2,4-dibromfenolu, 2-bromfenolu a fenolu. Vypočítané hodnoty aktivační energie byly vyšší pro odštěpení bromu vázaného na uhlík v *ortho*-poloze než bromu v poloze *para*.²⁷

Polybromované difenylethery lze dehaloganovat v prostředí voda-methanol (20:80 resp. 30:70) na elektrodě ze síťovaného skelného uhlíku (RVC) v přítomnosti paladia nebo hliníku jako katalyzátorů.²⁸ Galvanostatickou elektrolýzou a analýzou produktů redukce pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí bylo prokázáno, že rychlost debromace monobromdifenyletherů klesá v pořadí *m*-, *p*- a *o*-derivátu.²⁸

Postupná ztráta atomů bromu byla sledována také u dekabromdifenyletheru ve směsném prostředí tetrahydrofuran-voda.²⁹ Vzorky redukované konstantním proudem aplikovaným na pracovní platinovou elektrodu s platinovou černí byly analyzovány kapalinovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí. Podobně jako v předchozí práci²⁸ debromace probíhala přednostně v polohách *meta* a *para*. Distribuce produktů katalytické dehalogenace bromovaných difenyletherů byla srovnatelná s produkty metabolismu těchto látek v živých organismech.²⁹

2.6.2. Elektrochemická oxidace halogenderivátů fenolu

Většina prací zabývajících se elektrochemickým chováním halogenderivátů fenolu je zaměřena na chlorfenoly. Informace o elektrochemické aktivitě bromfenolů jsou velmi omezené. Vzhledem k podobným vlastnostem chloru a bromu však lze očekávat, že elektrochemické vlastnosti a chování obou skupin derivátů budou podobné. Proto je tato část zaměřena na chlorderiváty fenolu a jejich elektrochemické chování.

Anodická oxidace chlorderivátů fenolu je založena na oxidaci fenolové skupiny, která probíhá podle následujícího schématu:³⁰

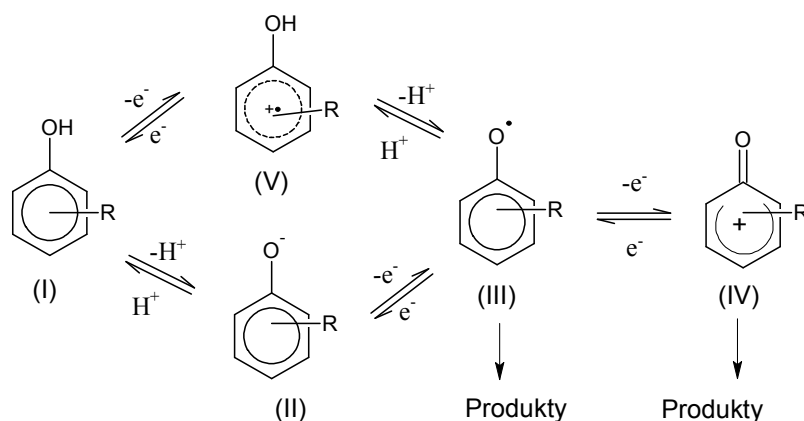
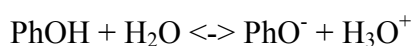


Schéma I - anodická oxidace fenolů

Mechanismus oxidace závisí na acidobazických vlastnostech systému.³⁰ Chlorfenoly jsou nepatrně rozpustné ve vodě podle rovnice, která současně ukazuje jejich kyselý charakter:³¹



Hodnoty pK_a chlorfenolů se pohybují v rozmezí 5,5 až 9,4 a rostou s rostoucím počtem atomů chloru v molekule.³¹ U bromfenolů je trend opačný (Tab. II).

Elektrochemická oxidace 2-chlorfenolu, 3-chlorfenolu a 4-chlorfenolu byla sledována cyklickou voltametrií na různých typech pracovních elektrod: rotační diskové elektrodě ze skelného uhlíku, platinové a zlaté elektrodě.³¹ Na elektrodě ze skelného uhlíku byly pozorovány nižší hodnoty anodického proudu ve srovnání se zlatou a platinovou elektrodou. Odhad reaktivity různých chlorfenolů může být proveden srovnáním hodnot potenciálů pík (Tab. III).³¹

Tabulka III - Hodnoty potenciálů anodických píků různých chlorfenolů na elektrodě ze skelného uhlíku³¹

Sloučenina	E (V) vs. SCE		pKa
	pH=1	pH=12	
Fenol	1,05	0,46	10
2-chlorfenol	1,00	0,56	8,4
3-chlorfenol	1,03	0,53	9,1
4-chlorfenol	1,04	0,49	9,4
2,4-dichlorfenol	0,91	0,57	7,9

Výsledky ukázaly, že elektrooxidace chlorfenolů na všech typech elektrod závisí na pH roztoku, počtu atomů chloru na aromatickém kruhu a na pozici atomu chloru vzhledem k fenolické OH skupině. Se vzrůstajícím počtem atomů chloru potenciál klesá, a pro stejné množství atomů chloru mají v kyselém prostředí *ortho*-izomery méně pozitivní potenciál než *para*-izomery. Potenciál elektrooxidace chlorfenolů v kyselém prostředí vzrůstá s rostoucí hodnotou pK_a.³¹

Pro odstraňování chlorfenolů především z průmyslových odpadních vod, které obsahují tyto polutanty ve vyšších koncentracích, byly vyvinuty metody jejich elektrochemické degradace.³² Vliv na rychlost a účinnost elektrochemického procesu mají parametry odpadních vod jako je pH, přítomnost jiných organických látek, operační podmínky elektrochemické degradace a materiál elektrody.

Elektrochemická oxidace chlorfenolů může probíhat třemi různými mechanismy:³²

- 1. Přímá reakční cesta** (studené elektrochemické spalování) probíhá prostřednictvím hydroxyl radikálů vznikajících na povrchu elektrody rozkladem vody nebo přímou oxidací hydroxylových iontů. Díky vysokému standardnímu redoxnímu potenciálu jsou v kyselém prostředí OH radikály schopné oxidovat všechny organické sloučeniny na CO₂ a vodu.³²
- 2. Nepřímá reakční cesta** je založena na tvorbě anorganických oxidačních činidel (např. chlornany, peroxodisírany, peroxid vodíku) na elektrodě během elektrooxidačního procesu, které mají v celkovém oxidačním procesu důležitou roli.³²
- 3. Polymerizace** chlorfenolů, k níž dochází na povrchu elektrod během elektrooxidace, vede ke vzniku nežádoucích polymerních sloučenin. Následkem toho dochází k pasivaci elektrody a tím ke snížení reakční rychlosti a účinnosti degradace. Vlastnosti vzniklého polymerního filmu závisí na rychlosti polarizace elektrody, typu a koncentraci chlorfenolů.³²

3. Experimentální část

3.1. Přístrojové vybavení

Voltametrická měření byla prováděna na přístroji Eco-Tribo-Polarograf (Polaro-Sensors Praha). Pro přípravu tlumivých roztoků byl použit pH-metr InoLab 720 (WTW, Weinheim, Německo). Elektrolýza 2,4,6-tribromfenolu byla prováděna na potenciostatu OH404 (Radelkis, Budapešť, Maďarsko), pro analýzu produktů byl použit plynový chromatograf HP 6890 s hmotnostním detektorem Agilent 5973 N (Agilent, Palo Alto, CA, USA) s kolonou ZB-5ms 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m.

3.2. Chemikálie

Tabulka IV-studované bromfenoly

Chemikálie	Čistota	Výrobce
2-bromfenol	98 %	Sigma-Aldrich
3-bromfenol	97,5 %	Fluka
4-bromfenol	98,0 %	Fluka
2,6-dibromfenol	99 %	Sigma-Aldrich
2,4,6-tribromfenol	99 %	Sigma-Aldrich
Pentabromfenol	96 %	Sigma-Aldrich
3,3',5,5'-tetrabrombisfenol A	97 %	Sigma-Aldrich
2-brom-4-methylfenol	96 %	Sigma-Aldrich
4-brom-3-methylfenol	98 %	Sigma-Aldrich

Na přípravu roztoků bromfenolů byl použit methanol (p.a., Penta, Chrudim).

Na přípravu základního Britton-Robinsonova pufru byla použita kyselina trihydrogenboritá (p.a., Lachema, Brno), kyselina trihydrogenfosforečná (85 % p.a., Lachema, Brno), kyselina octová (99 % p.a., Lachema, Brno) a hydroxid sodný (p.a., Lach-ner, Neratovice). Octanový tlumivý roztok byl připraven z octanu sodného (p.a. Lachema, Brno).

3.3. Pracovní postupy

3.3.1. Příprava tlumivých roztoků a roztoků bromfenolů

Ze základního Britton-Robinsonova pufru jsem titrací 0,2 mol/l roztokem hydroxidu sodného připravila pufrů o pH 1,86; 4,5; 7,0 a 10,0. Octanový pufr o pH = 4,5 byl připraven titrací 1 mol/l roztoku octanu sodného kyselinou octovou (99 %).

Zásobní roztoky bromfenolů jsem připravovala v koncentraci 1 mmol/l navážením potřebného množství standardu, rozpuštěním v methanolu a doplněním na celkový objem 50 ml. Roztok 4-bromfenolu byl připraven stejným způsobem v redestilované vodě.

3.3.2. Voltametrická měření

Voltametrická měření byla prováděna v tříelektrodovém zapojení. Argentchloridová elektroda plněná 1M KCl (Monokrystaly Turnov) sloužila jako referentní elektroda. Pomocnou byla platinová elektroda (Monokrystaly Turnov). Jako pracovní byly použity statická rtuťová tužková elektroda (Polaro-Sensors, Praha) a elektroda ze skelného uhlíku (MF-2012, BASi, West Lafayette, Indiana, USA). Povrch elektrody ze skelného uhlíku byl před každým měřením obnovován leštěním vodnou suspenzí oxidu hlinitého (velikost částic menší než 50 nm, Sigma-Aldrich). Zbytky suspenze byly odstraněny opláchnutím destilovanou vodou, ponořením elektrody na 15 s do ultrazvukové lázně a dalším opláchnutím vodou.

Celkový objem měřeného roztoku v polarografické nádobce byl 11 ml. Před měřením byl roztok nejméně 5 minut probubláván dusíkem pro odstranění rušivého vlivu kyslíku. Pro měření a vyhodnocování byl použit počítačový program PolarPro verze 4.

3.3.2.1. Cyklická voltametrie

Měření cyklickou voltametrií byla prováděna s rychlostí scanu 100 mV/s. Elektrolytem byl roztok tvořený 2 ml Britton-Robinsonova pufru (pH 1,86; 4,5; 7,0 nebo 10,0), 4 ml destilované vody, 4 ml methanolu a 1 ml 1 mmol/l roztoku bromfenolu. V případě 4-bromfenolu byl elektrolyt tvořen 2 ml pufru, 8 ml destilované vody a 1 ml 1 mmol/l 4-bromfenolu.

Závislost proudu na rychlosti scanu byla měřena cyklickou voltametrií v 0,1 mmol/l roztoku pentabromfenolu. Měření bylo prováděno v prostředí Britton-Robinsonova pufru

o pH 1,9 a 4,5 v rozsahu potenciálů 400 až -1400 mV pro pH = 1,9 a 0 až -1500 mV pro pH = 4,5. Rychlost scanu byla měněna v rozmezí 50 až 500 mV/s.

3.3.2.2. Diferenčně pulzní voltametrie

Měření diferenčně pulzní voltametrií bylo prováděno s rychlostí polarizace 20 mV/s, amplitudou pulzu -50 mV při polarizaci v katodickém směru (se stacionární rtuťovou elektrodou) resp. +50 mV při anodické polarizaci elektrody ze skelného uhlíku, šířka pulzu byla nastavena na 80 ms. Základní elektrolyt obsahoval stejně jako u cyklické voltametrie 2 ml Britton-Robinsonova pufru, 4 ml destilované vody a 4 ml methanolu. Dávkovaný objem vzorku bromfenolu o koncentraci 1 mmol/l byl 1 ml.

3.3.3. Elektrolýza s analýzou produktů metodou GC-MS

Elektrolýza byla prováděna v tříelektrodovém zapojení. Pracovními elektrodami byly velkoplošná rtuťová elektroda a síťková platinová elektroda. Nasycená kalomelová elektroda sloužila jako referentní elektroda a platinová elektroda jako pomocná. Elektrolytem byl 1 mmol/l roztok 2,4,6-tribromfenolu v prostředí octanového pufru o pH 4,5 a methanolu 10 : 90 (v/v). Elektrolýza byla prováděna při -500 mV a -1300 mV na velkoplošné rtuťové elektrodě a při 300 mV, 700 mV a 850 mV na síťkové platinové elektrodě.

Pro izolaci produktů bylo odebráno 10 ml roztoku po oxidaci nebo redukci do centrifugační zkumavky. Methanol byl odfoukán proudem dusíku při teplotě 70 °C. Ke zbylé vodné fázi byl přidán 1 ml ethylacetátu a směs bylo 5 minut třepáno. K analýze metodou GC-MS byla použita vrchní acetátová fáze.

Jako nosný plyn pro GC bylo použito helium (99,998 %, SIAD), průtoková rychlost 0,9 ml/min. Analýzy byly provedeny za následujících experimentálních podmínek: teplotní program 50 °C (2 min) – 10 °C/min – 300 °C (15 min), nástřik: 1 µl extraktu, teplota 280 °C, dávkování pulzem 140 kPa, 24 s. MS spektra byla zaznamenávána v rozsahu 29 – 520 *m/z* resp. 29 – 800 *m/z* s užitím ionizace elektronem (energie 70 eV).

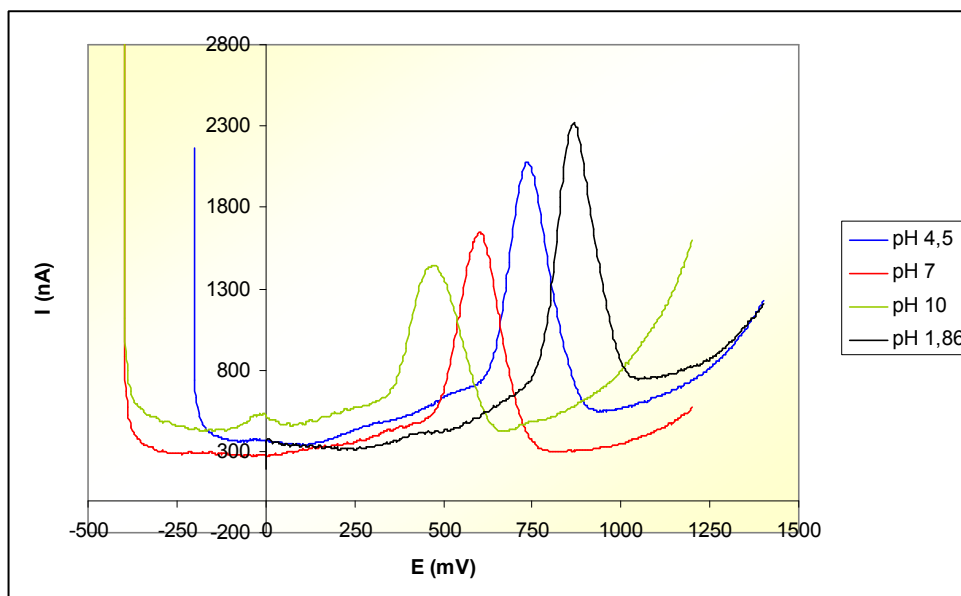
4. Výsledky a diskuse

4.1. 2-bromfenol

Pro 2-bromfenol nebyly na cyklických ani diferenčně pulzních voltamogramech pozorovány signály redukce. Naopak signály oxidace byly pozorovány ve všech prostředích. Nejvyšší proudové odezvy byly v kyselé oblasti pH (Obr. 2, Tab. V). Na cyklickém voltamogramu v obráceném směru polarizace byly pozorovány píky redukce oxidačních produktů.

Tabulka V - Hodnoty potenciálů a proudů anodických píků 2-bromfenolu pro různé hodnoty pH Britton-Robinsonova pufru

Metoda		pH			
		1,86	4,5	7	10
CV	E (mV)	940	815	673	537
DPV	E (mV)	867	734	603	473
DPV	I (nA)	1570	1386	1216	900,8



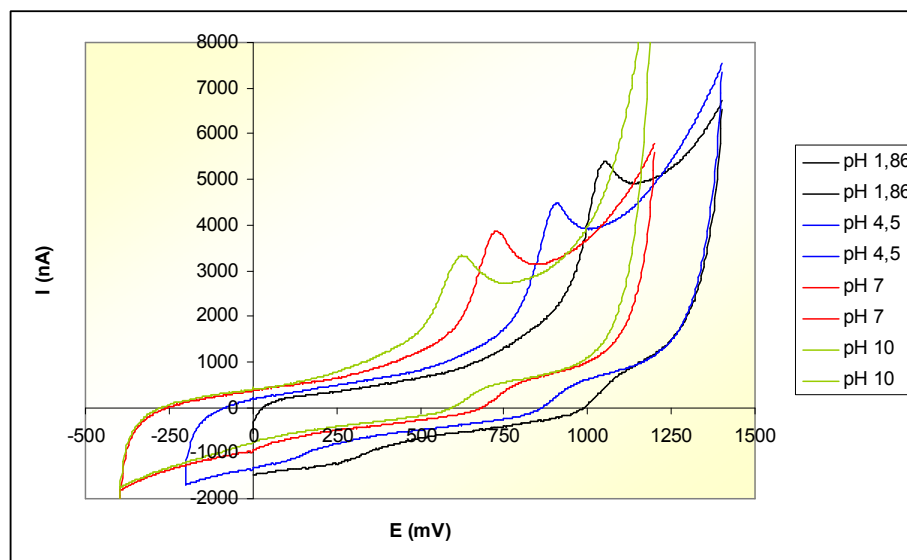
Obr. 2. Diferenčně pulzní voltamogramy oxidace 2-bromfenolu ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) v Britton-Robinsonových pufrách o různém pH měřené s elektrodou ze skelného uhlíku.

4.2. 3-bromfenol

U 3-bromfenolu nebyly stejně jako u předchozí látky pozorovány žádné signály redukce. Signály oxidace byly pozorovány na obou typech voltamogramů. Největší proudové odezvy byly zaznamenány v neutrálním prostředí (Tab. VI). Na cyklických voltamogramech byly u všech prostředí v obráceném směru polarizace elektrody pozorovány signály redukce oxidačních produktů (Obr. 3).

Tabulka VI – Hodnoty potenciálů a proudů anodických píků 3-bromfenolu pro různé hodnoty pH Britton-Robinsonova pufru

Metoda		pH			
		1,86	4,5	7	10
CV	E (mV)	1043	900	724	619
DPV	E (mV)	1013	868	705	617
DPV	I (nA)	1140	1161	1578	1245



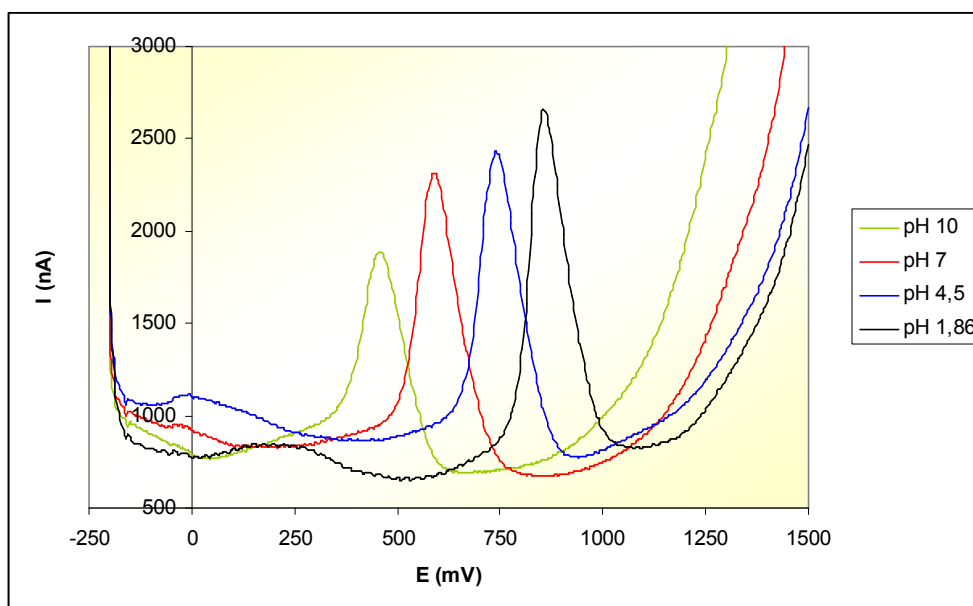
Obr. 3. Cyklické voltamogramy 3-bromfenolu ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) v Britton-Robinsonových pufrách o různém pH měřené s elektrodou ze skelného uhlíku.

4.3. 4-bromfenol

Tato látka vykazuje podobné chování jako 2-bromfenol. Signály redukce nebyly pozorovány, signály oxidace se vyskytují při podobných hodnotách potenciálu jako u 2-bromfenolu. Nejvyšší proudy byly pozorovány v kyselé oblasti pH (Obr. 4, Tab. VII). Na cyklickém voltamogramu v opačném směru polarizace byly opět pozorovány signály redukce produktů oxidace.

Tabulka VII - Hodnoty potenciálů a proudů anodických pík 4-bromfenolu pro různé hodnoty pH Britton-Robinsonova pufru

Metoda		pH			
		1,86	4,5	7	10
CV	E (mV)	930	819	663	527
DPV	E (mV)	855	741	591	456
DPV	I (nA)	1838	1576	1549	1064



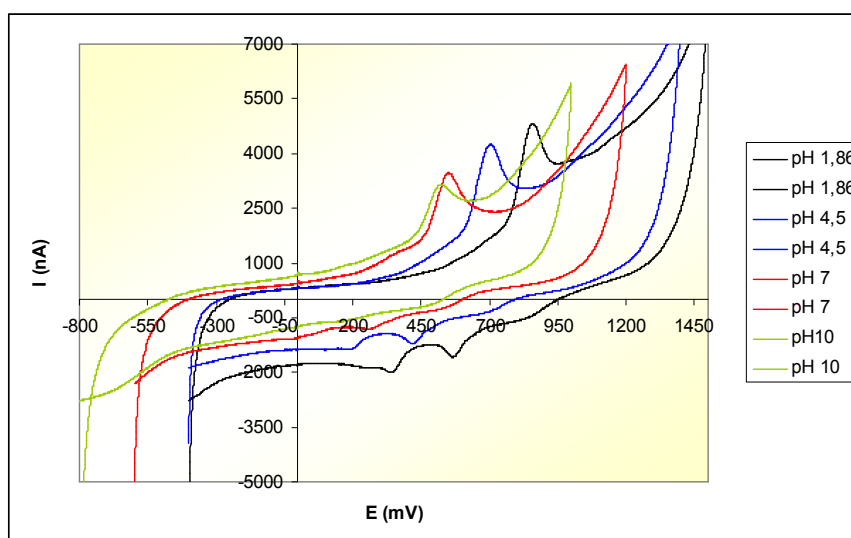
Obr. 4. Diferenčně pulzní voltamogramy oxidace 4-bromfenolu ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) v Britton Robinsonových pufrách o různém pH měřené s elektrodou ze skelného uhlíku.

4.4. 2,6-dibromfenol

Na rtuťové elektrodě nebyla redukce pozorována. Intenzita signálů oxidace závisí na hodnotě pH. Nejvyšší hodnoty proudů vykazuje kyselé prostředí, s rostoucím pH intenzita signálů klesá (Tab. VIII). Na cyklických voltamogramech jsou v katodickém směru přítomny signály redukce oxidačních produktů (Obr. 5), které jsou, zejména v kyselém prostředí, výraznější než u monobromfenolů.

Tabulka VIII - Hodnoty potenciálů a proudů anodických pík 2,6-dibromfenolu pro různé hodnoty pH Britton-Robinsonova pufru

Metoda		pH			
		1,86	4,5	7	10
CV	E (mV)	859	705	551	525
DPV	E (mV)	829	671	523	508
DPV	I (nA)	749,8	731,9	702,6	469,2



Obr. 5. Cyklické voltamogramy 2,6-dibromfenolu ($c = 0,1 \text{ mmol/l}$) v Britton-Robinsonových pufrch o různém pH měřené s elektrodou ze skelného uhlíku.

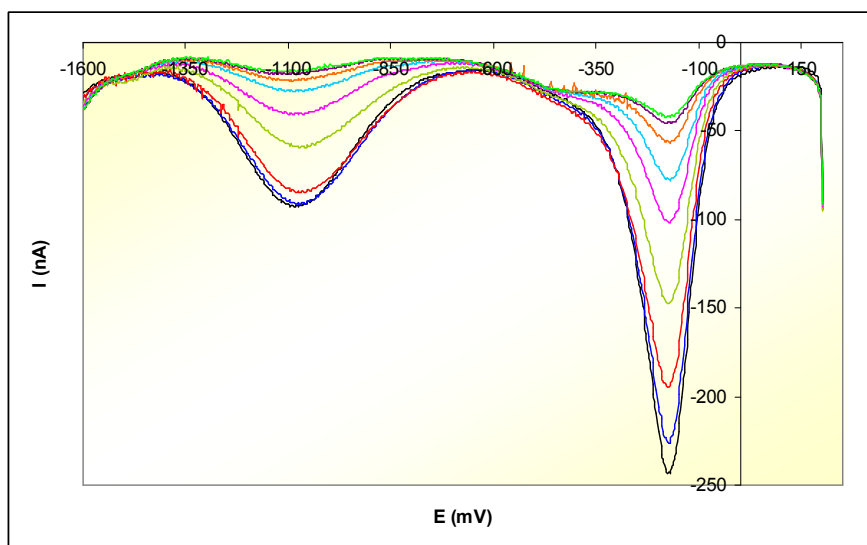
4.5. 2,4,6-tribromfenol

Redukce na rtuťové elektrodě nebyla pozorována, na voltamogramech se vyskytují výrazné kapacitní píky. Ve všech prostředích byl sledován pokles pík s časem (Obr. 6), který závisel na obsahu methanolu v roztoku. V roztoku obsahujícím 90 % (v/v) methanolu se výška pík s časem neměnila.

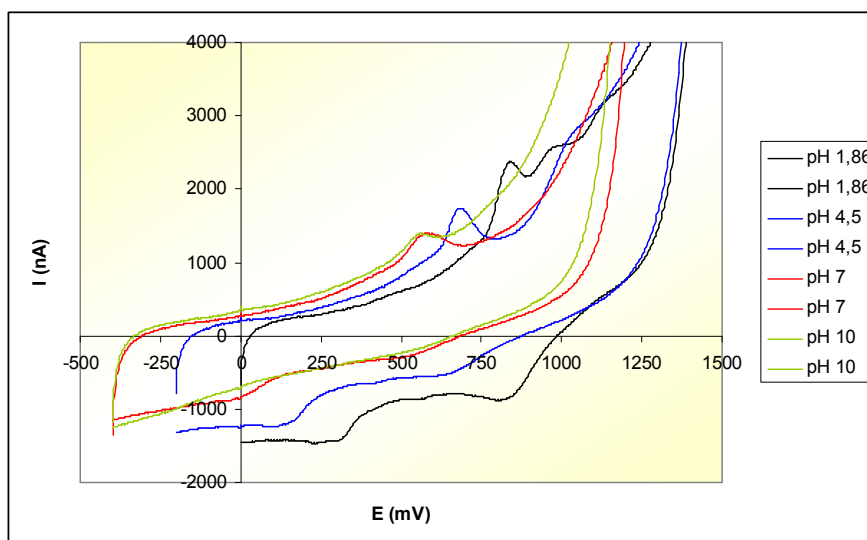
Oxidace látky probíhá ve všech prostředích, v kyselé oblasti se na voltamogramech objevuje více pík. Proudová odezva je nejvyšší v kyselé oblasti a se stoupajícím pH výrazně klesá (Obr.7, Tab. IX).

Tab. IX - Hodnoty potenciálů a proudů anodických píků 2,4,6-tribromfenolu pro různé hodnoty pH Britton-Robinsonova pufru

Metoda		pH			
		1,86	4,5	7	10
CV	E (mV)	840	683	585	564
DPV	E (mV)	783	674	495	501
DPV	I (nA)	944,2	931,8	537,8	321,4



Obr. 6. Pokles DPV-píků 2,4,6-tribromfenolu ($c = 0,1 \text{ mmol/l}$) s časem. Měřeno v roztoku Britton-Robinsonova pufru pH = 7,0 s 45 % (v/v) methanolu v časových intervalech 85 s.

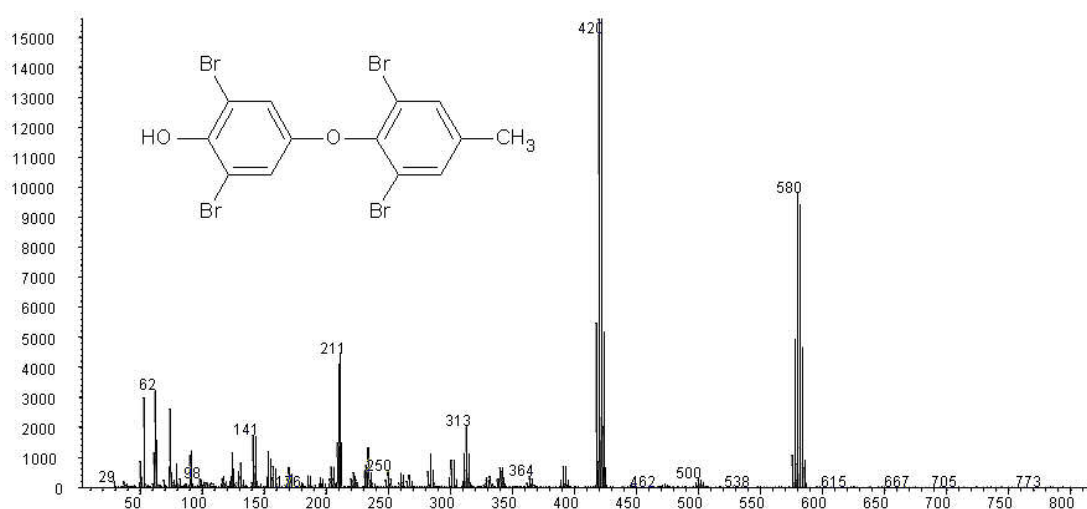


Obr. 7. Cyklické voltamogramy 2,4,6-tribromfenolu ($c = 0,1 \text{ mmol/l}$) v Britton-Robinsonových pufrách o různém pH měřené s elektrodou ze skelného uhlíku.

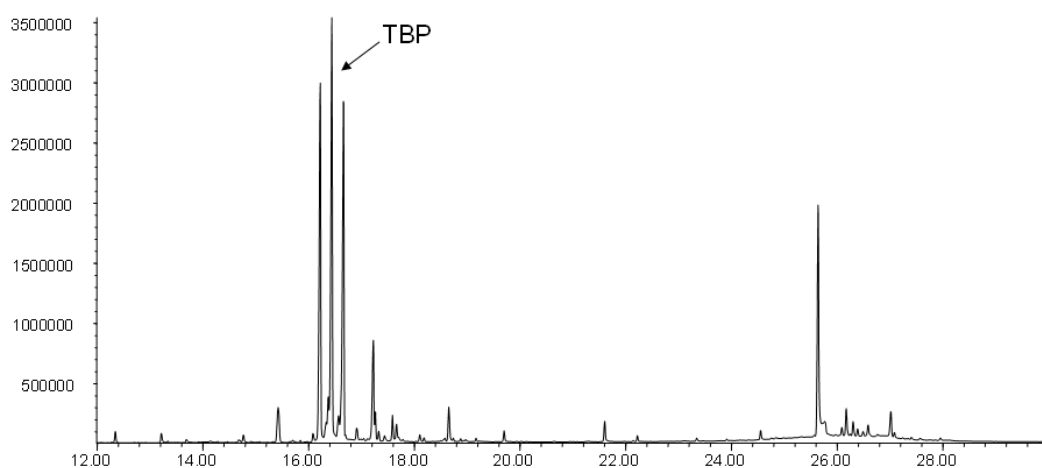
4.5.1. Elektrolýza s analýzou produktů metodou GC-MS

TBP byl elektrolyzován na velkoplošné rtuťové elektrodě a na síťkové platinové elektrodě v roztoku octanového pufru o $\text{pH} = 4,5$ s 90 % (v/v) methanolu při dvou hodnotách konstantního potenciálu: -500 a -1300 mV pro velkoplošnou rtuťovou elektrodu resp. při 300, 700 a 850 mV na síťkové platinové elektrodě po dobu 45 min. Roztoky po redukci i oxidaci byly extrahovány ethylacetátem a ethylacetátová frakce byla analyzována metodou GC-MS. Bylo prokázáno, že elektrolýzou na velkoplošné rtuťové elektrodě nevznikl žádný di- ani monobromfenol, takže debrominace TBP na rtuťových elektrodách za daných podmínek neprobíhá. V malém výtěžku byl získán produkt s dimerní strukturou, která byla navržena na základě hmotnostního spektra (Obr. 8).

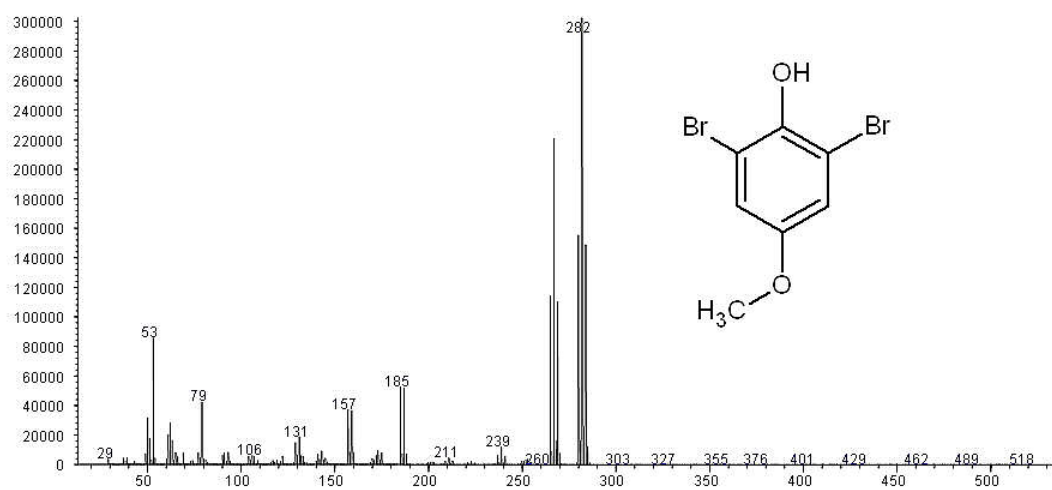
Výsledné roztoky TBP po oxidaci měly nažloutlé zbarvení, které po několikahodinovém stání přešlo na růžové. Zbarvení bylo intenzivnější u roztoku oxidovaného při vyšším potenciálu (850 mV). Obr. 9 ukazuje chromatogram ethylacetátového extraktu roztoku TBP elektrolyzovaného při 850 mV. Vedle píku TBP ($t_r = 16,44$ min) jsou zde patrné píky třech hlavních oxidačních produktů s retenčními časy $t_{r1} = 16,21$ min, $t_{r2} = 16,66$ min a $t_{r3} = 25,64$ min. Z odpovídajících hmotnostních spekter byla navržena struktura všech tří hlavních oxidačních produktů (Obr. 10, 11 a 12). Chromatogram extraktu roztoku TBP elektrolyzovaného při 700 mV byl podobný, pouze intenzita píků produktů byla nižší. Extrakt vzorku TBP elektrolyzovaného při 300 mV měl stejné složení jako extrakt roztoku standardu TBP, takže oxidace TBP při takto nízkém potenciálu neprobíhá.



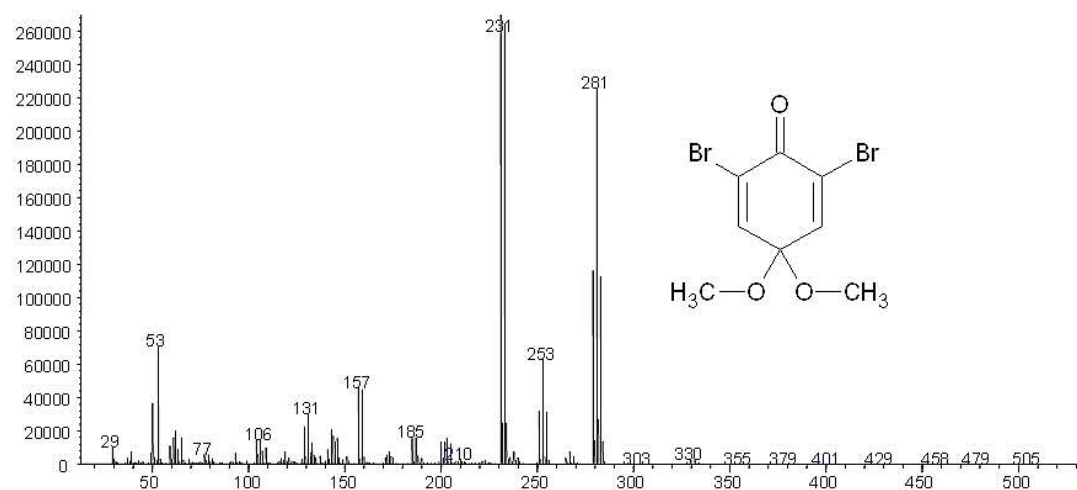
Obr. 8. Hmotnostní spektrum produktu redukce



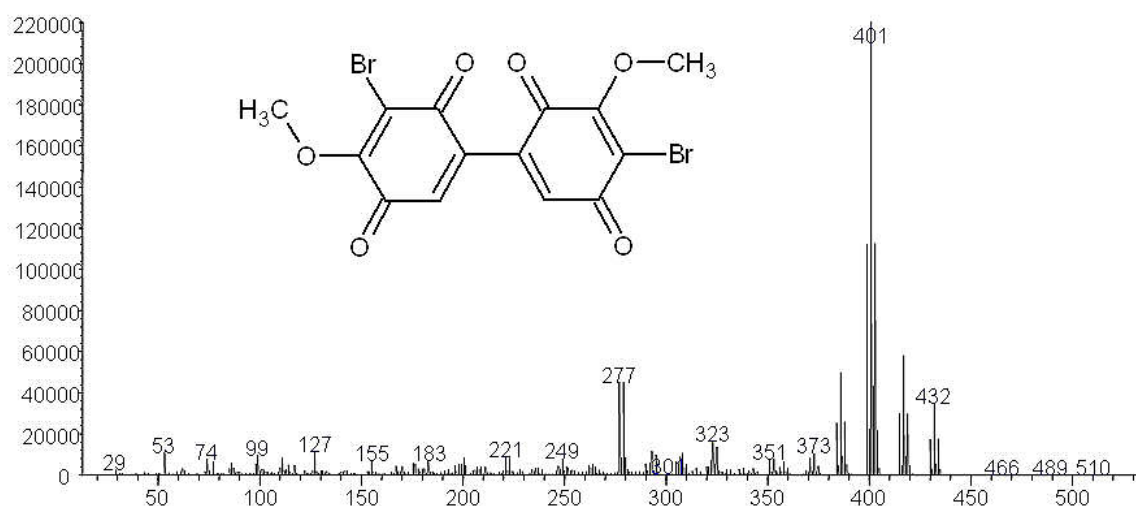
Obr. 9. Chromatogram 2,4,6-tribromofenolu po elektrolýze při 850 mV



Obr. 10. Hmotnostní spektrum produktu oxidace pro $t_r = 16,21$ min



Obr. 11. Hmotnostní spektrum produktu oxidace pro $t_r = 16,66$ min



Obr. 12. Hmotnostní spektrum produktu oxidace pro $t_r = 25,64$ min

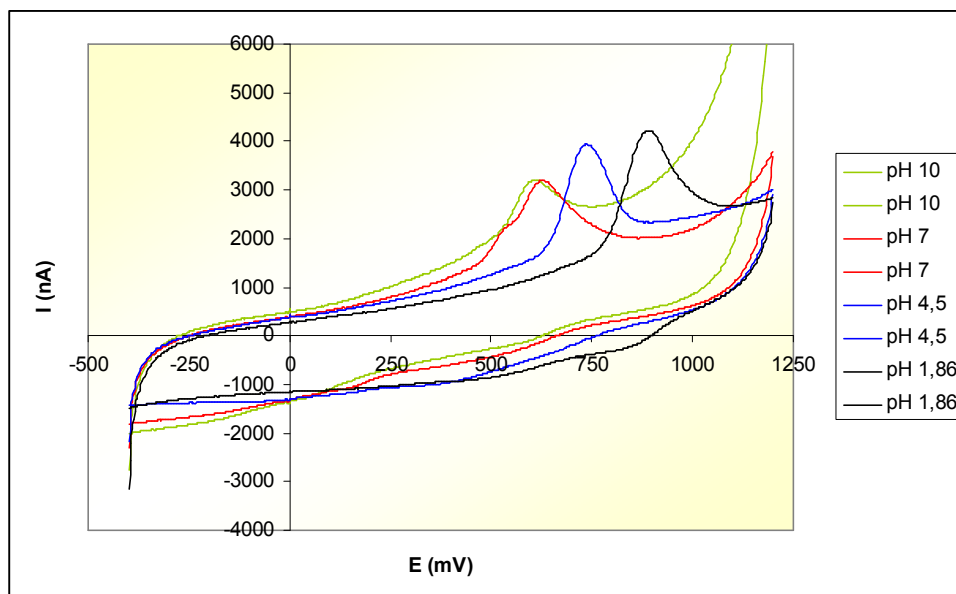
4.6. Pentabromfenol

Na voltamogramech pořízených se rtuťovou kapkovou elektrodou byly pozorovány výrazné kapacitní píky podobně jako u TBP. Cyklickou voltametrií byla v roztoku PBP o $\text{pH} = 4,5$ měřena závislost proudu pozitivnějšího katodického píku na rychlosti polarizace elektrody. Směrnice závislosti logaritmu proudu píku na logaritmu rychlosti scanu byla 1,05, což odpovídá teoretické hodnotě 1,0 pro čistě adsorpční děj.³³

Proudy anodických CV- i DPV-píků PBP byly nejvyšší při $\text{pH} = 1,86$ a s rostoucím pH proudová odezva klesala (Tab. X). Na cyklických voltamogramech byly v obráceném směru polarizace pozorovány nevýrazné signály redukce oxidačních produktů (Obr. 13).

Tabulka X - Hodnoty potenciálů a proudů anodických píků pentabromfenolu pro různé hodnoty pH Britton-Robinsonova pufru

Metoda		pH			
		1,86	4,5	7	10
CV	E (mV)	890	737	626	608
DPV	E (mV)	788	644	551	664
DPV	I (nA)	1531	1403	1272	857



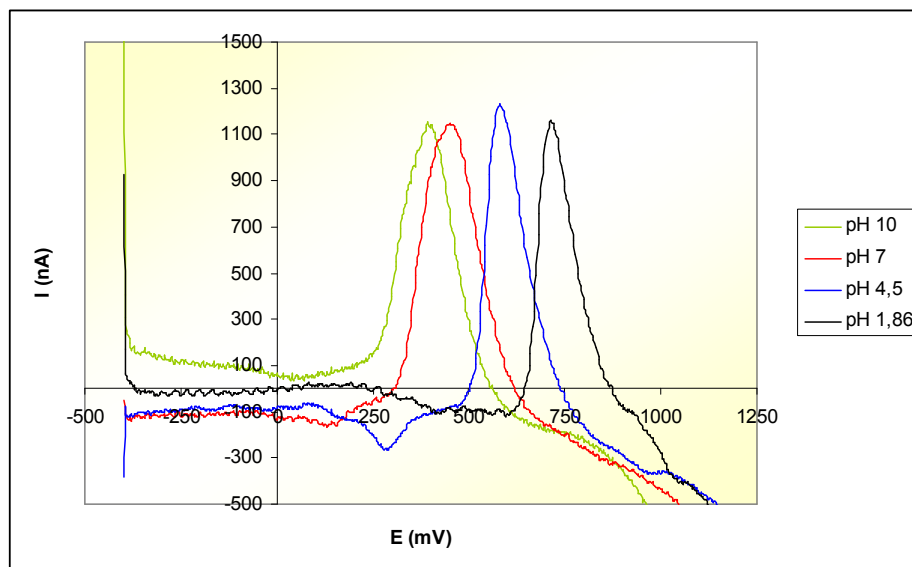
Obr. 13. Cyklické voltamogramy pentabromfenolu ($c = 0,1 \text{ mmol/l}$) v Britton-Robinsonových pufrch o různém pH měřené s elektrodou ze skelného uhlíku.

4.7. 3,3',5,5'-tetrabrombisfenol A

Podobně jako u dalších bromfenolů ani u TBBPA nebyla pozorována redukce na rtuťové elektrodě. Oxidační píky nejsou symetrické, nejvyšší intenzitu anodického signálu poskytuje TBBPA v kyselém prostředí při pH 4,5, nejnižší proudové odezvy byly zaznamenány v alkalickém prostředí (Obr. 14, Tab. XI).

Tabulka XI - Hodnoty potenciálů a proudů anodických píků tetrabrombisfenolu A pro různé hodnoty pH Britton-Robinsonova pufru

Metoda		pH			
		1,86	4,5	7	10
CV	E (mV)	791	668	496	442
DPV	E (mV)	715	582	450	398
DPV	I (nA)	1252	1341	1299	1145



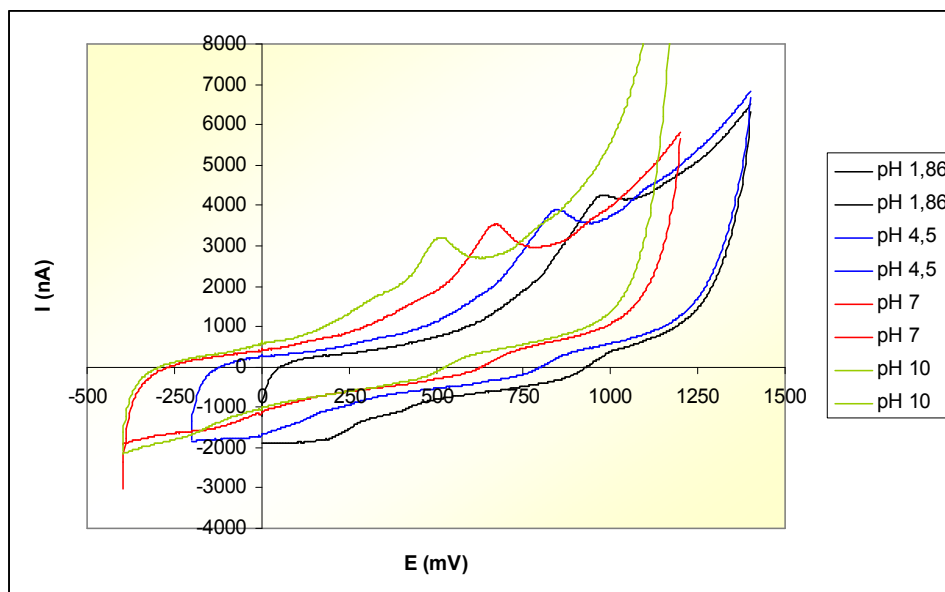
Obr. 14. Diferenčně pulzní voltamogramy tetrabrombisfenolu A ($c = 0,1 \text{ mmol/l}$) v Britton-Robinsonových pufrch o různém pH měřené s elektrodou ze skelného uhlíku.

4.8. 4-brom-3-methylfenol

Pro tuto látku nebyly na cyklických ani diferenčně pulzních voltamogramech pozorovány signály redukce. Anodické píky mají nejvyšší intenzitu v alkalickém prostředí, nejnižší odezva byla naměřena v mírně kyselém roztoku o pH 4,5 (Tab. XII). Stejně jako u tetrabrombisfenolu A nejsou píky symetrické. Na cyklických voltamogramech byly v obráceném směru polarizace pozorovány signály redukce oxidačních produktů (Obr. 15).

Tabulka XII - Hodnoty potenciálů a proudů anodických píků 4-brom-3-methylfenolu pro různé hodnoty pH Britton-Robinsonova pufru

Metoda		pH			
		1,86	4,5	7	10
CV	E (mV)	978	845	673	516
DPV	E (mV)	875	734	586	427
DPV	I (nA)	1002	924,6	990,2	1061



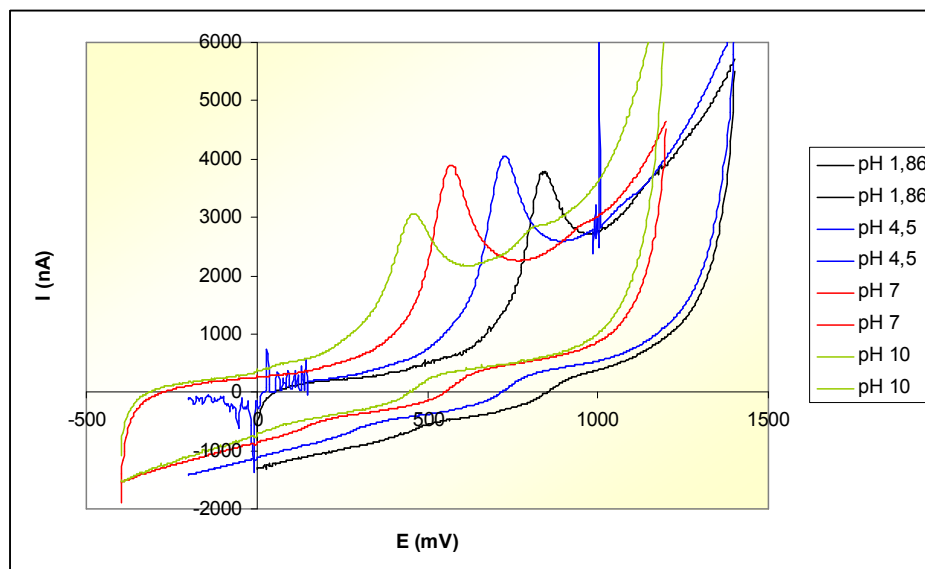
Obr. 15. Cyklické voltamogramy 4-brom-3-methylfenolu ($c = 0,1 \text{ mmol/l}$) v Britton-Robinsonových pufrích o různém pH měřené s elektrodou ze skelného uhlíku.

4.9. 2-brom-4-methylfenol

Také u této látky nebyla pozorována redukce na rtuťové kapkové elektrodě. Výška proudových píků se nemění příliš výrazně s hodnotou pH roztoku. Diferenční pulzní voltametrií byl získán nejvyšší pík v kyselém prostředí o $\text{pH} = 1,9$ (Tab. XIII). Na cyklickém voltamogramu se v opačném směru polarizace objevují signály redukce oxidačních produktů (Obr. 16).

Tabulka XIII - Hodnoty potenciálů a proudů anodických píků 2-brom-4-methylfenolu pro různé hodnoty pH Britton-Robinsonova pufru

Metoda		pH			
		1,86	4,5	7	10
CV	E (mV)	842	727	570	463
DPV	E (mV)	762	633	486	381
DPV	I (nA)	1327	1139	1202	1171



Obr. 16. Cyklické voltamogramy 2-brom-4-methylfenolu ($c = 0,1 \text{ mmol/l}$) v Britton-Robinsonových pufrách o různém pH měřené s elektrodou ze skelného uhlíku.

4.10. Shrnutí výsledků

Oxidace bromfenolů závisí na pH roztoku a na počtu, poloze a druhu substituentů. S rostoucím pH se potenciály posouvají k nižším hodnotám, což znamená, že se elektrodové reakce účastní protony. Tabulka XIV uvádí přehled potenciálů diferenčně pulzních píků všech studovaných derivátů při čtyřech různých hodnotách pH roztoku. Nejnižší hodnoty potenciálu vykazuje tetrabrombisfenol A, je tedy nejsnáze oxidovatelný ze všech studovaných bromfenolů. Druhým nejsnáze oxidovatelným derivátem je 2-brom-4-methylfenol, který má zhruba o 100 mV pozitivnější potenciál než jeho polohový izomer 4-brom-3-methylfenol. Potenciál oxidace monobromfenolů je vyšší než u polybromovaných látek. Nejvyšší potenciál byl zjištěn u 3-bromfenolu. Rozdíl 150 mV mezi hodnotami potenciálů DPV-píků 2-brom- a 4-bromfenolu a píku 3-bromfenolu v roztoku o $\text{pH} = 1,9$ ukazuje na možnost voltmetrického stanovení *meta* derivátů vedle dalších dvou izomerů.

Tabulka XIV - Hodnoty potenciálů anodických DPV-pík jednotlivých derivátů bromfenolu (v mV proti Ag/AgCl, 1M-KCl) v roztocích Britton-Robinsonových pufrů o různém pH.

Sloučenina	pH			
	1,9	4,5	7,0	10,0
2-bromfenol	867	734	603	473
3-bromfenol	1013	868	705	617
4-bromfenol	855	741	591	456
2,6-dibromfenol	829	671	523	508
2,4,6-tribromfenol	783	674	495	501
Pentabromfenol	788	644	551	664
Tetrabrombisfenol A	715	582	450	398
2-brom-4-methylfenol	762	633	486	381
4-brom-3-methylfenol	875	734	586	427

Také intenzita proudových signálů bromfenolů závisí na pH (Tab. XV). S výjimkou 3-bromfenolu a 4-brom-3-methylfenolu všechny deriváty poskytují nejvyšší proudové odezvy v silně kyselém prostředí. Proud píku 3-bromfenolu byl nejvyšší v neutrálním roztoku a 4-brom-3-methylfenolu v roztoku alkalickém.

Tabulka XV – Hodnoty proudů (v nA) anodických DPV píků studovaných derivátů bromfenolu (c = 0,1 mmol/l) pro různé hodnoty pH Britton-Robinsonova pufru.

Sloučenina	pH			
	1,9	4,5	7,0	10,0
2-bromfenol	1570	1386	1216	900,8
3-bromfenol	1140	1161	1578	1245
4-bromfenol	1838	1576	1549	1064
2,6-dibromfenol	749,8	731,9	702,6	469,2
2,4,6-tribromfenol	944,2	931,8	537,8	321,4
Pentabromfenol	1531	1403	1272	857
Tetrabrombisfenol A	1252	1341	1299	1145
2-brom-4-methylfenol	1327	1139	1202	1171
4-brom-3-methylfenol	1002	924,6	990,2	1061

5. Závěr

Oxidačně-redukční vlastnosti vybraných bromfenolů byly studovány cyklickou a diferenčně pulzní voltametří.

Redukce na statické rtuťové kapkové elektrodě nebyla pozorována u žádné ze studovaných sloučenin. Katodické píky na voltamogramech 2,4,6-tribromfenolu, pentabromfenolu a 3,3',5,5'-tetrabrombisfenolu A souvisí s adsorpcí analytu na povrch elektrody. Velká adsorptivita těchto derivátů na hydrofobní povrch rtuti je v souladu s jejich vysokými hodnotami logaritmu rozdělovacích konstant v systému oktanol-voda³.

Oxidace na elektrodě ze skelného uhlíku byla pozorována u všech sloučenin ve všech čtyřech testovaných prostředích. Potenciály a proudy voltmetrických píků závisí na aciditě roztoku. Nejsnáze oxidovatelným derivátem je tetrabrombisfenol A, nejobtížněji se oxiduje 3-bromfenol. S výjimkou 3-bromfenolu a 4-brom-3-methylfenolu všechny deriváty poskytují nejvyšší proudové odezvy v kyselém prostředí.

Metodou GC-MS byly analyzovány produkty oxidace a redukce 2,4,6-tribromfenolu v prostředí 90 % methanolu. V roztoku elektrolyzovaném na velkoplošné rtuťové elektrodě nebyly nalezeny žádné produkty svědčící o redukčním štěpení vazeb C–Br, ke kterému podle literatury²⁷⁻²⁹ dochází na některých typech elektrod a v přítomnosti katalyzátorů. V minimálním výtěžku byl získán produkt s dimerní strukturou, která byla navržena na základě hmotnostního spektra. Elektrolýzou TBP na síťkové platinové elektrodě při potenciálech 700 mV a 850 mV vznikly tři majoritní oxidační produkty, jejichž struktura byla navržena na základě jejich hmotnostních spekter.

6. Summary

Flame retardants are chemical substances added to the natural and plastic polymers to improve their properties against ignition. In term of chemical composition they are divided into the three main classes: inorganic, halogenated and organophosphorus. Inorganic flame retardants have already been used in the ancient Egypt. The biggest expansion of the flame retardants occurred with the development of polymer industry. Currently the brominated flame retardants are part of the most widely used flame retardants by reason of their low cost and high efficiency. Brominated flame retardants are divided into the five groups: brominated bisphenols, diphenyl ethers, cyclododecanes, phenols and phthalic acid derivates. This thesis is focused on the brominated phenols.

Brominated flame retardants could release easily from products into the environment, where they can accumulate. They also could be toxic for living organisms and they could have harmful influence on the human health. On this account it is essential to study the properties of these compounds and develop new methods for their identification also in the trace amount.

In this thesis the oxidative and the reductive behavior of the selected brominated phenols were studied at the different pH of aqueous methanolic solutions. Cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry experiments were performed in the three-electrode system. A static mercury electrode and a glassy carbon electrode were used as working electrodes. All studied compounds demonstrated charging current peaks on voltammograms measured with the static mercury electrode and no reduction was observed. All bromophenols was oxidized on the glassy carbon electrode. Potentials and currents of voltammetric peaks depended on acidity of the solution. Tetrabromobisphenol A was the most easily oxidable derivate, the oxidation of 3-bromophenol was the most difficult. All derivates except 3-bromophenol and 4-bromo-3-methylphenol provide the highest intensity of peaks in acid media.

Products of the 2,4,6-tribromophenol oxidation and reduction were analyzed by GC-MS method. No products indicative of reductive C-Br bonds cleavage were found in the solution electrolyzed on the mercury pool electrode. A product with dimeric structure was gained in the negligible yield. Oxidation on the net platinum electrode at the potentials of 700 mV and 850 mV provided three majority products. The structures of all three products were suggested on the basis of mass spectra.

7. Seznam literatury

1. van Esch G.J.: *Flame retardants: A general introduction*, World Health Organization, Geneva, 1997.
2. Birnbaum L.S., Staskal D.F.: *Brominated flame retardants: Cause for concern?*, Environ. Health Perspect. **112**, 9-17 (2004).
3. Poustka J., Hajšlová J., Kazda R.: *Bromované retardátory hoření: environmentální xenoestrogeny*. <http://www.phytopsanitary.org/projekty/2004/vvf-03-04.pdf> (staženo 4. 5. 2010).
4. http://129.128.185.122/drugbank2/drugs/DB04586/safety_sheets/1265 (staženo 28.9.2009).
5. <http://www.gtf.se/safenet/pdf/04435578.pdf> (staženo 28.9.2009).
6. <http://www.gtf.se/safenet/pdf/04436488.pdf> (staženo 28.9.2009).
7. <http://www.alfa.com/content/msds/USA/A16134.pdf> (staženo 28.9.2009).
8. <http://www.coleparmer.com/catalog/Msds/27171.htm> (staženo 28.9.2009).
9. <http://msds.chem.ox.ac.uk/PE/pentabromophenol.html> (staženo 28.9.2009).
10. <http://www.coleparmer.com/Catalog/Msds/03316.htm> (staženo 28.9.2009).
11. http://www.apolloscientific.co.uk/downloads/msds/OR2424_msds.pdf (staženo 28.9.2009).
12. http://www.apolloscientific.co.uk/downloads/msds/OR3061_msds.pdf (staženo 28.9.2009).
13. Howe P.D., Dobson S., Malcolm H.M.: *2,4,6-tribromophenol and other simple brominated phenols*, World Health Organization, Geneva, 2005.
14. Bruchajzer E., Szymanska J.A., Piotrowski J.K.: *Acute and subacute nephrotoxicity of 2-bromophenol in rats*, Toxicol. Lett. **134**, 245-252 (2002).
15. Alae M., Arias P., Sjödin A., Bergman Å.: *An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release*, Environ. Int. **29**, 683-689 (2003).
16. Kitamura S., Jinno N., Ohta S., Kuroki H., Fujimoto N.: *Thyroid hormonal activity of the flame retardants tetrabromobisphenol A and tetrachlorobisphenol A*, Biochem. Biophys. Res. Commun. **293**, 554-559 (2002).

17. Hemers T., Kamstra J.H., Sonneveld E., Murk A.J., Kester M.H.A, Andersson P.L., Legler J., Brouwer A.: *In vitro profiling of the endocrine-disrupting potency of brominated flame retardants*, Toxicol. Sci. **92**(1), 157-173 (2006).
18. de Wit C.A.: *An overview of brominated flame retardants in the environment*, Chemosphere **46**, 583-624 (2002).
19. Watanebe I, Sakai S.: *Environmental release and behavior of brominated flame retardants*, Environ. Int. **29**, 665-682 (2003).
20. Hajšlová J, Pulkrabová J, Poustka J, Čajka T., Randák T.: *Brominated flame retardants and related chlorinated persistent organic pollutants in fish from river Elbe and its main tributary Vltava*, Chemosphere **69**, 1195-1203 (2007).
21. Pulkrabová J., Hrádková P., Hajšlová J., Poustka J., Nápravníková M., Poláček V.: *Brominated flame retardants and other organochlorine pollutants in human adipose tissue samples from the Czech republic*, Environ. Int. **35**, 63-68 (2009).
22. Paterson B., Cowie C.E., Jackson P.E.: *Determination of phenols in environmental waters using liquid chromatography with electrochemical detection*, J. Chromatogr., A **731**, 95-102 (1996).
23. Cardellicchio N., cavalli S., Piangerelli V., Giandomenico S., Ragone P.: *Determination of phenols in environmental samples by liquid chromatography-electrochemistry*, Fresenius J Anal Chem **358**, 749-754 (1997).
24. Covaci A., Voorspoels S., Ramos L., Neels H., Blust R.: *Recent developments in the analysis of brominated flame retardants and brominated natural compounds*, J. Chromatogr., A **1153**, 145-171 (2007).
25. Quintana M.C., Iglesias V., da Silva M.P., Hernández M., Hernández L.: *HPLC-UV-EC determination of brominated organic compounds in water*, J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. **29**, 87-98 (2006).
26. Vaňousová A.: *Analýza bromovaných retardantů hoření metodou HPLC*. Diplomová práce, Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2009.
27. Zhu Y. H., Xu Y. H., Ma H., Zhao F.M., Ma C. A.: *Selective dehalogenation of 2,4,6-tribromophenol in aqueous solution on a silver cathode*, Acta Phys.-Chim. Sin. **25**, 1190-1194 (2009).

28. Bonin P. M. L., Edwards P., Bejan D., Lo C. C., Bunce N. J., Konstantinov A. D.: *Catalytic hydrogenolysis of brominated diphenyl ethers*, *Chemosphere* **58**, 961-967 (2005).
29. Konstantinov A., Bejan D., Bunce N. J., Chittim B., McCrindle R., Potter D., Tashiro C.: *Electrolytic debromination of PBDEs in DE-83TM technical decabromodiphenyl ether*, *Chemosphere* **72**, 1159-1162 (2008).
30. Lund H., Baizer M.M., *Organic electrochemistry*, 3. vydání, Marcel Dekker, Inc., 1991.
31. Marcu M., Pirvu C., Banu A., Vulpasu E.: *Effect of chlorine substitute on phenols electrooxidation studied by cyclic voltammetry*, *Rev.Chim.* **59**, 2008.
32. Gernátová M., Janderka P.: *Elektrochemická degradácia chlórphenolov*, *Chem. Listy* **100**, 877-881 (2006).
33. Gosser D. K, Jr.: *Cyclic Voltammetry. Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. VCH Publishers, New York 1993.

8. Použité zkratky

TBBPA	Tetrabrombisfenol A
DeBDE	Dekabromdifenyl ether
PBDEs	Polybromované difenylethery
HBCD	Hexabromcyklododekan
T3	3,3',5-trijodthyronin
T4	Thyroxin
LC/ESI-MS/MS	Kapalinová chromatografie s detekcí tandemovou hmotnostní spektroskopií po ionizaci elektrosprejem
PBBs	Polybromované bifenyly
BDE-47	2,2',4,4'-tetrabromdifenylether
BDE-99	2,2',4,4',5-pentabromdifenylether
BDE-100	2,2',4,4',6-pentabromdifenylether
DiBDE	Dibromdifenylether
TrBDE	Tribromdifenylether
NoBDE	Nonabromdifenylether
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-hexabromdifenylether
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-heptabromdifenylether
BDE-209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' -dekabromdifenylether
BFRs	Bromované zpomalovače hoření (Brominated flame retardants)
LC	Kapalinová chromatografie
HexaBDE	Hexabromdifenylether
LLE	Liquid-liquid extrakce
MAE	Mikrovlnná extrakce (Microwave assisted extraction)
SPME	Mikroextrakce na pevné fázi (Solid-phase microextraction)
SLE	Solid-liquid extrakce
DCM	Dichlormethan
PLE	Tlaková kapalinová extrakce (Pressurized liquid extraction)
GC-MS	Plynová chromatografie s detekcí hmotnostním spektrometrem
GPC	Gelová permeační chromatografie
SPE	Extrakce pevnou fází

ITD-MS	Hmotnostní spektrometrie s iontovou pastí
APPI	Chemická ionizace za atmosférického tlaku
LC-UV/EC	Kapalinová chromatografie s UV a elektrochemickou detekcí
LC-EC	Kapalinová chromatografie s elektrochemickou detekcí
R10	Hořlavý
R22	Zdraví škodlivý při požití
R23	Toxický při vdechování
R24	Toxický při styku s kůží
R25	Toxický při požití
R36/37/38	Dráždí oči, dýchací orgány a kůži
R36/38	Dráždí oči a kůži
R50	Vysoce toxický pro vodní organismy
R53	Může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí