

# **Odstraňování vybraných složek z prostředků osobní péče pomocí elektrochemické oxidace**

Bc. Pavel Daníček

---

Diplomová práce  
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí  
akademický rok: 2014/2015

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Pavel Daniček**  
Osobní číslo: **T13354**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Odstraňování vybraných složek z prostředků osobní péče pomocí elektrochemické oxidace**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte dostupnou literaturu a informační zdroje vztahující se k zadanému tématu.
2. Provedte kritickou literární studii o využití elektrochemické oxidace při odstraňování odpadů se zaměřením na složky PCPs.
3. U vybraných sloučenin proveďte elektrochemickou oxidaci a optimalizujte reakční podmínky.
4. Výsledky kriticky zhodnoťte a formulujte závěry.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. BELGIORNO V. and RIZZO L. EMERGING CONTAMINANTS INTO THE ENVIRONMENT: CONTAMINATION PATHWAYS AND CONTROL. Lulu.com, 2012. ISBN 9781471076060.
2. LOFRANO G. Green Technologies for Wastewater Treatment: Energy Recovery and Emerging Compounds Removal. Springer, 2012. ISBN 9789400714298.
3. NADDEO V., et al. Water, Wastewater and Soil Treatment by Advanced Oxidation Processes. Lulu Enterprises Incorporated, 2011. ISBN 9781446129678.

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Roman Slavík, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

**20. ledna 2015**

Termín odevzdání diplomové práce:

**15. května 2015**

Ve Zlíně dne 10. února 2015

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
děkan



  
doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.  
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Daníček Pavel

Obor: Inženýrství ochrany životního prostředí

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 15.5.2015

  
.....

<sup>21)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>22)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>23)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Cílem této diplomové práce je odstraňování vybraných složek PCPs pomocí elektrochemické oxidace. Jako testované sloučeniny byly zvoleny 2 – fenoxxyethanol a oktamethylcyklotetrasiloxan. V teoretické části jsou popsány jednotlivé funkční složky PCPs, osud těchto látek v životním prostředí a jak je ze životního prostředí odstranit. Praktická část obsahuje naměřené výsledky testovaných sloučenin, které byly podrobeny měření pomocí cyklické voltametrie v rozmezí pH 3 - 9 za použití tří různých elektrod (Pt, GC, BDD) a naměřené výsledky testovaných sloučenin na deskovém elektrolyzáru za použití Ti a Ti/Pt elektrod při průchodu elektrického proudu.

Klíčová slova: produkty osobní péče, 2 – fenoxxyethanol, oktamethylcyklotetrasiloxan, cyklická voltametrie

## **ABSTRACT**

The aim of this diploma thesis is the removal of selected constituents PCPs by using electrochemical oxidation. 2 - phenoxyethanol and oktamethylcyklotetrasiloxan were chosen compounds for the testing. In the theoretical part, there are described individual functional constituents of PCPs, then the fate of those substances in environment and how they can be removed from the environment. The practical part contains measured results of those compounds, which were measured with the help of cyclic voltammetry within range pH 3-9 by using three different electrodes (Pt, GC, BDD) and measured results of the tested compounds on board electrolyzer by using Ti a Ti/Pt electrodes during the passage of electric current.

Keywords: Personal care products, 2 – phenoxyethanol, oktamethylcyklotetrasiloxan, cyclic voltammetry

Poděkování:

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu mé diplomové práce panu Ing. Romanu Slavíkovi, PhD. za cenné připomínky a rady při konzultacích, ale také za odborné vedení a čas, který mi věnoval při mé diplomové práci.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně 15. 5. 2015

.....

podpis

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 FARMACEUTICKÉ PROSTŘEDKY A PRODUKTY OSOBNÍ PÉČE</b> .....	<b>12</b>
1.1 PRODUKTY OSOBNÍ PÉČE .....	12
1.1.1 Dezinfekční prostředky .....	13
1.1.1.1 Triclosan (TCS) .....	13
1.1.1.2 Triclocarban (TCC).....	13
1.1.2 Vůně (mošusové látky) .....	14
1.1.2.1 Nitro mošusové látky .....	14
1.1.2.2 Polycyklické mošusové látky.....	17
1.1.3 Repelenty proti hmyzu .....	18
1.1.3.1 DEET .....	18
1.1.4 UV – filtry .....	19
1.1.4.1 4-Methylbenzyliden kafr (MBC) .....	19
1.1.4.2 Benzofenony (BP).....	20
1.2 LÉČIVA.....	21
<b>2 OSUD PPCP<sub>s</sub> V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ</b> .....	<b>23</b>
<b>3 METODY ODSTRAŇOVÁNÍ PPCPS Z ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ</b> .....	<b>24</b>
3.1 O <sub>3</sub> + UV ZÁŘENÍ + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	24
3.2 FENTONOVA REAKCE.....	24
3.3 SONOLÝZA .....	25
3.4 VOLTAMETRIE.....	25
3.4.1 Cyklická voltametrie .....	25
3.5 ELEKTROCHEMICKÁ OXIDACE .....	26
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>33</b>
<b>4 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, PŘÍSTROJE A POMŮCKY</b> .....	<b>34</b>
4.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	34
4.1.1 2 – fenoxylethanol (Sigma - Aldrich) .....	34
4.1.2 Oktamethylcyklotetrasiloxan (Sigma - Aldrich).....	34
4.1.3 Ostatní použité chemikálie.....	35
4.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY.....	36
<b>5 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ</b> .....	<b>37</b>
5.1 PŘÍPRAVA KATALYZÁTOROVÉHO A OXIDAČNÍHO ROZTOKU .....	37
5.2 PŘÍPRAVA ZÁSOBNÍCH ROZTOKŮ .....	37
5.3 PŘÍPRAVA ROZTOKU CITRONANU AMONNÉHO PRO CYKlickOU VOLTAMETRIÍ .....	37
5.4 PŘÍPRAVA ROZTOKU PRO MĚŘENÍ NA DESKOVÉM ELEKTROLYZÉRU .....	37
<b>6 POSTUPY MĚŘENÍ</b> .....	<b>38</b>
6.1 POSTUP MĚŘENÍ CYKlickÉ VOLTAMETRIE.....	38
6.2 POSTUP MĚŘENÍ TESTOVANÝCH SLOUČENIN NA DESKOVÉM ELEKTROLYZÉRU .....	39
<b>7 VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>42</b>
7.1 STUDIUM OXIDACE 2 – FENOXYETHANOLU POMOCÍ CYKlickÉ VOLTAMETRIE .....	42
7.1.1 Oxidace 2 – fenoxylethanolu na platinové elektrodě .....	42



7.1.2	Oxidace 2 – fenoxylethanolu na elektrodě ze skelného uhlíku .....	44
7.1.3	Oxidace 2 – fenoxylethanolu na borem dopované diamantové elektrodě.....	46
7.2	STUDIUM OXIDACE OKTAMETHYLCYKLOTETRASILOXANU POMOCÍ CYKLICKÉ VOLTAMETRIE .....	48
7.2.1	Oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na platinové elektrodě .....	48
7.2.2	Oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na elektrodě skelného uhlíku.....	50
7.2.3	Oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na borem dopované diamantové elektrodě .....	52
7.3	ELEKTROCHEMICKÁ OXIDACE POMOCÍ DESKOVÉHO ELEKTROLYZÉRU .....	54
7.3.1	Oxidace 2 - fenoxylethanolu .....	54
7.3.2	Oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu .....	56
<b>ZÁVĚR .....</b>		<b>59</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>		<b>65</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>		<b>66</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>		<b>68</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>		<b>70</b>

## ÚVOD

Produkty osobní péče (Personal Care Products) jsou různorodá skupina sloučenin používané například v mýdlu, pleťové vodě, zubní pastě, parfémecích či v přípravcích pro ochranu před slunečním zářením. Do životního prostředí se PCPs mohou dostat uvolněním určitých látek z domácího septiku, vyluhováním ze špatně vedených skládek odpadu, uvolněním látek do povrchových vod při zemědělské činnosti, hnojením, mytím či koupáním. K odstranění těchto látek může docházet pomocí chemických či biologických postupů. Nevýhodou biologických metod je častá inhibice vysoce toxických látek či závislost na teplotě. Nevýhodou chemických metod je přítomnost velkého množství reaktivních chemických látek (např.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ). Z důvodu značných nevýhod předešlých postupů se v poslední době zavádějí pokročilejší oxidační postupy. Elektrochemické metody mají minimální škodlivé účinky na životní prostředí, protože nevyžadují působení škodlivých činidel. Elektrochemické reakce jsou více nebo méně nezávislé na podmínkách, jako je toxicita nebo teplota a mohou pokračovat tak dlouho, dokud je elektrický proud přiváděn do elektrody. Pro odstranění PCPs lze použít např. metodu elektrochemické oxidace, která vyžaduje anodu z ušlechtilého kovu nebo ušlechtilý kov, na který je nanesena tenká vrstva oxidů kovů (elektrody mohou být z Ti, Pt, Ag atd.).

Cílem této diplomové práce bylo zjistit, kdy dochází k oxidaci testovaných sloučenin a to konkrétně 2 – fenoxylethanolu a oktamethylcyclotetrasiloxanu. Při měření pomocí cyklické voltametrie, byly testované sloučeniny měřeny v různém prostředí pH od 3 do 9. Při měření na deskovém elektrolyzáru byla na základě hodnot CHSK zjištěna doba, za jakou dochází k oxidaci testovaných sloučenin.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 FARMACEUTICKÉ PROSTŘEDKY A PRODUKTY OSOBNÍ PÉČE

Tato skupina látek je označována jako PPCPs (angl. Pharmaceutical and Personal care products). Jedná se o velice různorodou skupinu chemikálií, které se používají ve veterinářství, zemědělství, při péči o lidské zdraví, v kosmetice, jako aditiva v potravinářství, nebo také jako rentgenové kontrastní látky. Mnoho z nich vykazuje vysokou bioaktivitu. (BARCELÓ et. al. , 2007) Celosvětová produkce těchto látek se pohybuje od kilogramu po tisíce tun ročně dle jednotlivých druhů PPCPs. Řada těchto látek se dostává do odpadních a povrchových vod, kde nedochází k jejich odbourání a tak mohou ovlivňovat životní prostředí. (Groundwater Resources Association of California, n.d.)

## 1.1 Produkty osobní péče

PCPs (Personal Care Products) jsou různorodá skupina sloučenin používané v mýdlu, pleťové vodě, zubní pastě, parfémch a při ochraně proti slunečnímu záření. Hlavními třídami PCPs jsou dezinfekční prostředky (např. triclosan), vůně (např. pižma), repelenty proti hmyzu (např. DEET), konzervanty (např. parabeny) a UV filtry (např. methylben). Na rozdíl od léčiv, které jsou určeny pro vnitřní použití, jsou PCPs určené pro vnější použití na lidském těle a nejsou tak vystaveny metabolickým přeměnám. Velké množství tak přechází do životního prostředí v nezměněném stavu prostřednictvím pravidelného používání. PCPs se používají ve velkém množství a studie ukázaly, že mnoho z těchto látek je z hlediska životního prostředí perzistentní, biologicky aktivní a mají schopnost bioakumulace. (BRAUSCH et. al. , 2011)

Mezi nejvíce se vyskytující funkční složky produktů denní potřeby (PCPs) z hlediska jejich využití patří: (ELLIS , 2006)

- Dezinfekční látky (antiseptika) - Triclosan, Triclocarban, Hexachlorofen
- Vůně - Nitro, polycyklické a makrocyclické mošusy, Ftaláty
- Repelenty proti hmyzu - N, N – diethyltoluamid (DEET)
- UV – filtry - Benzofenon, Methylbenzylidenkafr

### 1.1.1 Dezinfekční prostředky

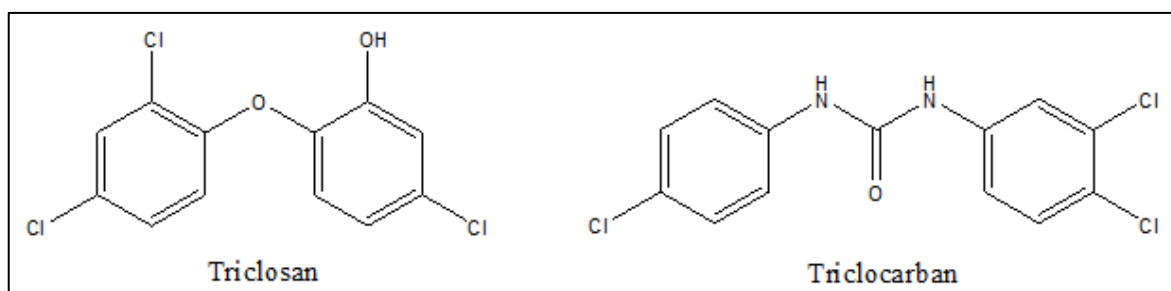
Triclosan (TCS) a Triclocarban (TCC) jsou bifenylethery, které se běžně používají jako antimikrobiální látky v mýdlech, deodorantech, tělových krémech a zubních pastách. TCS a TCC patří mezi deset nejvíce zjištěných odpadních organických látek. (BRAUSCH et. al. , 2011)

#### 1.1.1.1 Triclosan (TCS)

Triclosan je chlorovaná aromatická látka, která byla poprvé registrována jako pesticid v roce 1969. Slouží ke zpomalení nebo zastavení růstu bakterií, hub a plísní. (ENVIRONMENT, n.d.). Triclosan byl identifikován v čistírnách odpadních vod v koncentracích vyšších než  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ , patří také mezi nejvíce detekované látky v povrchových vodách s koncentrací  $2,3 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Triclosan byl zjištěn v povrchových vodách po celém světě, někdy se může také vyskytovat v čistírnách odpadních vod, povrchových vodách a rybích tkáních derivát triclosanu, methyl triclosan (M-TCS). M-TCS je poměrně stabilní a lipofilní látka, která je schopná bioakumulace. (BRAUSCH et. al. , 2011)

#### 1.1.1.2 Triclocarban (TCC)

Triclocarban (TCC) byl v roce 1957 poprvé použit v produktech denní potřeby. Jeho koncentrace v povrchových vodách dosahuje až  $6,75 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Vyskytuje se stejně jako triclosan v čistírnách odpadních vod, povrchových vodách. Do roku 2004 nebyl detekován při nízkých koncentracích ( $\text{ng.l}^{-1}$ ). Při vyšších koncentracích se vyskytuje častěji v odtoku z čistírny odpadních vod a povrchových vodách než triclosan. Nedávné studie ukazují, že triclocarban je mírně toxický pro vodní organismy, bezobratlé a ryby při krátkodobých i dlouhodobých expozicích. (BRAUSCH et. al. , 2011) Narušuje reprodukci savců a u lidí způsobuje nemoc zvanou methenoglobinémií. Zatím nebyl zaznamenán žádný přímý důkaz karcinogenity a teratogenity. (HALDEN et. al. , 2005)



Obr. 1 Strukturální vzorce triclosanu a triclocarbanu (PHARMACORAMA, 2010)

### 1.1.2 Vůně (mošusové látky)

Vůně jsou v literatuře pojmenovány také jako mošusové látky, pižma či musky. Vůně patří mezi nejvíce studovanou třídu PCPs a jsou považovány za všudypřítomné kontaminanty životního prostředí. Všeobecně vůně jsou označeny pro látky používané v širokém rozmezí výrobků, mezi které patří např. parfémy, deodoranty, mýdla, detergenty atd. Nejčastěji používané jsou syntetické mošusové látky, které lze rozdělit na nitro mošusové a polycyklické mošusové látky. (HALDEN et. al. , 2005) Méně se využívají makrocyclické mošusové látky, které se používají jako náhrada za přírodní pižma. (J.L.REINER et. al. , 2007)

#### 1.1.2.1 Nitro mošusové látky

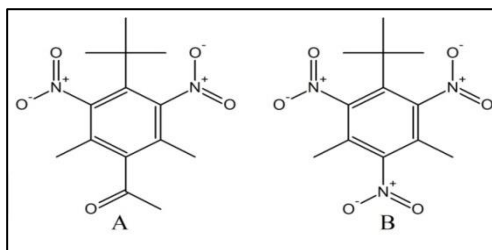
Nitro mošusové látky byly představeny kolem roku 1800. Nejvíce používané nitro mošusové látky jsou musk keton (MK), musk xylen (MX), zatímco méně používané jsou látky musk ambrette (MA), musk moskene (MM) a musk tibeten (MT). Nitro mošusové látky jsou však postupně vyřazována kvůli své schopnosti dlouho setrvat v životním prostředí a potenciální toxicitě pro vodní organismy. (HALDEN et. al. , 2005)

#### Musk keton (MK)

Je to synteticky vyráběná látka, která se v přírodě nevyskytuje. Je rozpustný v etanolu a tekutém parafin, avšak ve vodě je nerozpustný. (EPITESTY, 2005) Jedná se o krystalickou pevnou látku používanou jako přísada do vonných příměsí. Jeho molekulární vzorec je  $C_{14}H_{18}N_2O_5$ . Částečně se používá v kosmetických přípravcích, čisticích prostředcích, změkčovadlech a jiných vonných produktech. V posledním desetiletí se MK přestal v Evropě vyrábět a nyní je hlavním dovozcem Čína. MK bývá uvolňován do životního prostředí během míchání do vůní, formulováním vůní na konečné produkty a také užíváním jednotlivce. Studie ukazují, že nedochází k hydrolýze, ale u MK lze prokázat fotolýzu i když tento proces je velmi složitý, protože intenzita UV záření klesá s hloubkou vody a také dochází k absorpci UV záření pomocí řas v povrchových vodách. Musk keton lze posoudit jako biologicky nerozložitelnou látku, která se uchovává v lidské tukové tkáni a je vylučována do mateřského mléka. Lidé mohou být vystaveni MK orální, dermální nebo inhalační cestou. (ECHA, 2005)

Musk xylen (MX)

Musk xylen je synteticky vyrobená látka, která se v přírodě nevyskytuje. Jde o světle žlutý prášek s vůní přirozeného mošusu, který se velmi často používá v přípravě parfémů. MX slouží především jako fixativum pro další vonné látky. Spolu s dalšími syntetickými nitro musky, jako je musk keton, musk moskene a musk tibetene patří mezi látky, které jsou nebezpečné životnímu prostředí. Jeho molekulární vzorec je  $C_{12}H_{15}N_3O_6$ . Je nerozpustný ve vodě a vysoce hořlavý. (EPITESTY, 2005) Připravuje se nitratací terc-butyl-meta-xylenu. Dle výzkumného ústavu pro vonné materiály (RIFM) by se procentuální zastoupení MX v jednotlivých výrobcích mělo pohybovat takto: toaletní mýdlo 0,04%, šampon 0,01%, kožní krém 0,0075%, deodorant 0,0075%, voda po holení 0,03%, kolínská/ toaletní voda 0,075% a jemné vůně 0,05-1%. Musk xylen byl nalezen v tukové tkáni a mateřském mléce. (IARC, n.d.)



Obr. 2 Strukturální vzorce nitro mošusových látek: (A) - musk keton, (B) - musk xylen (HORNBUCKLE, 2004)

V Evropské směrnici 88/2004, kterou se mění směrnice rady 76/768/EHS o kosmetických prostředcích lze nalézt nejvyšší povolené koncentrace v konečném kosmetickém výrobku viz tabulka č. 2. (EU, 2004, Smě. č. 88/2004)

Tab. 1 Nejvyšší povolená koncentrace v konečném kosmetickém výrobku (EU, 2004, Smě. č. 88/2004)

Látka	Použití	Nejvyšší povolená koncentrace v konečném kosmetickém výrobku
Musk xylen	Všechny kosmetické přípravky, s výjimkou výrobků pro ústní hygienu	1,0% v parfémeh 0,4% v toaletních vodách 0,03% v jiných produktech
Musk keton	Všechny kosmetické přípravky, s výjimkou výrobků pro ústní hygienu	1,4% v parfémeh 0,56% v toaletních vodách 0,042% v ostatních výrobcích

### Musk ambrette (MA)

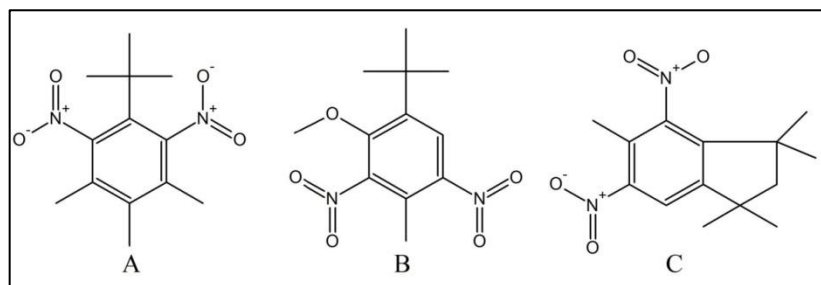
Musk ambrette je široce používaná látka v kosmetice, čisticích prostředcích, mýdlech a dalších produktech denní potřeby s umělými vůněmi. Dle studií z roku 2005 byl MA nalezen v mateřské krvi a v krvi pupečnickové šňůry, dřívější studie ukázaly, detekci MA do mateřského mléka a tukové tkáně. Jedná se o foto alergen, což znamená, že může produkovat alergickou reakci kůže v přítomnosti slunečního záření. Mezinárodní sdružení pro vonné látky doporučilo nepoužívat MA v přípravcích aplikovaných na kůži, která je vystavena slunečnímu záření z důvodu alergické reakce. (ENVIRONMENTAL WORKING GROUP, n.d.)

### Musk moskene (MM)

Musk moskene je syntetické pižmo, jenž se do těla může dostat prostřednictvím kůže, vdechováním či při požití. Díky své struktuře, sladké vůni a rozpustnosti v oleji se nejčastěji používá v parfémeh a kosmetice. Evropská unie vydala zákaz používání MK v kosmetice z důvodu jeho toxicity a přetrvávání v životním prostředí. Nastaly případy, kdy při aplikaci MK došlo k hyperpigmentaci a dermatitidě. (ENVIRONMENTAL WORKING GROUP, n.d.)

### Musk tibeten (MT)

Musk tibeten je běžnou součástí řady vůní. Důležitými cestami expozice do těla jsou především kožní absorpce a inhalace, z důvodu velkého množství kosmetiky, parfémů a toaletních potřeb, které obsahují tuto syntetickou mošusovou látku. (ENVIRONMENTAL WORKING GROUP, n.d.)



Obr. 3 Strukturální vzorce nitro mošusových látek: (A) – Musk tibeten, (B) – Musk ambrette, (C) – Musk moskene



### 1.1.2.2 Polycyklické mošusové látky

Polycyklické mošusové látky byly představeny v roce 1950. Jsou v dnešní době používány častěji a ve větším množství než nitro mošusové látky. Mezi polycyklické mošusové látky patří celestolid (ADBI), galaxolid (HHCB), tonalid (AHTN) a cashmeran (DPMI), který se používá velmi málo. (HALDEN et. al. , 2005)

#### Celestolid (ADBI)

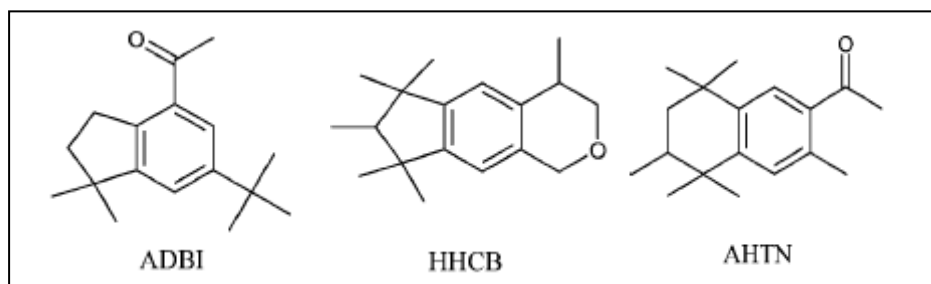
Používá se ve vůních a parfémeh s dlouhotrvající vůní. Je částečně rozpustný ve vodě, chloroformu, oleji a etanolu, jeho molekulární vzorec je  $C_{17}H_{24}O$ . (SANTA CRUZ BIOTECHNOLOGY, INC., n.d.)

#### Galaxolid (HHCB)

Je široce využívanou složkou vůní používaných v mýdlech, detergentech, čistících prostředcích, parfémeh a kosmetice. Na trhu se lze setkat také s obchodními názvy jako Abbalid, Chromanolid či Pearlid, je vyráběn ve Velké Británii v ročním objemu 1000-5000 tun. Při pokojové teplotě se jedná o viskózní kapalinu. Jeho molekulární vzorec je  $C_{18}H_{26}O$ . Hlavní cesty expozice jsou přes kůži. Procentuální zastoupení HHCB v čistících prostředcích se pohybuje v rozmezí 0,02 – 0,13%. (HERA, n.d.)

#### Tonalid (AHTN)

AHTN je pižmo velmi vysoké kvality, používané v parfémeh, kosmetice, domácích či čistících prostředcích. Jeho molekulový vzorec je  $C_{18}H_{26}O$ . Doporučené dávkování v parfémeh je od 0,2% do 6% a v čistících prostředcích či avivážích je to až 20%. Podle aktuálních směrnic IFRA neexistuje žádné omezení při používání tohoto výrobku. (PFW AROMA CHEMICALS, n.d.)



Obr. 4 Strukturní vzorce polycyklických mošusových látek: Celestolid (ADBI), Galaxolid (HHCB), Tonalid (AHTN). (HORNBUCKLE , 2004)

### 1.1.3 Repelenty proti hmyzu

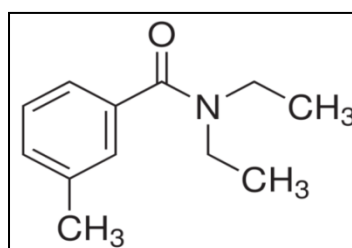
Nejčastěji využívanou složkou v hmyzích repelentech je N, N – diethyltoluamid, zkráceně DEET. (BRAUSCH et. al. , 2011)

#### 1.1.3.1 DEET

Jedná se o látky používané v repelentech, které zbraňují kousnutí hmyzu (komáři, mouchy, blechy a jiný létající hmyz). Je to bezbarvá kapalina, kterou nelze snadno rozpustit ve vodě. Byla vyvinuta americkou armádou v roce 1946 na ochranu vojáku v oblastech zamořené hmyzem. Byl použit v řadě výrobků k odpuzování hmyzu, jako jsou spreje, krémy či tyčinky.

Lidé mohou přijít do kontaktu s touto látkou čtyřmi různými způsoby: přes kůži, kontaktem s očima, vdechnutím nebo požitím. DEET může na kůži vyvolat podráždění, zarudnutí, vyrážky či otoky. Pokud se dostane do očí, může dojít podráždění, bolestem a slzení očí. Při požití může nastat nevolnost či zvracení. Velmi ojediněle lze při kontaktu s DEET dostat záchvat. Při kontaktu DEET se zvířaty bylo zaznamenáno zvracení, třes, špatná koordinace či záchvaty.

V případě, že DEET pronikne do půdy, může být rozloženo mikroby, včetně bakterií a plísní. V experimentech, ve kterých plísně a bakterie DEET rozložily, byly zbylé chemikálie méně toxické než samotné DEET. Obvykle se tato látka drží v půdách a nerozpouští se ve vodě ani v ní dobře nereaguje. Repelenty používá mnoho lidí, a tak bývá DEET často nalezeno v odpadních vodách. Při rozprášení této látky ve vzduchu dochází k jejímu rozkladu do atmosféry. Časy rozložení se mění podle přírodních podmínek, jako je teplota, vlhkost či vítr. Co se týče toxicity, je DEET velmi vysoce toxický pro sladkovodní ryby a hmyz, který žije ve vodě, ale není považován za toxický pro ptačí populaci. (NATIONAL PESTICIDE INFORMATION CENTER, 2008)



Obr. 5 Strukturální vzorec N, N – diethyltoluamid (DEET) (MP BIOMEDICALS, n.d.)

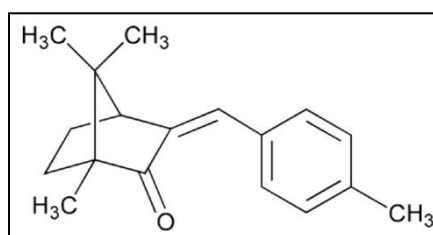
### 1.1.4 UV – filtry

UV – filtry jsou nejčastěji používány v opalovacích přípravcích a kosmetice jako jsou pleťové krémy, tělová mléka, laky na vlasy, barvy na vlasy a šampóny. (I.JIMÉNEZ-DÍAZ et. al. , 2014) UV – filtry mohou být organického a anorganického původu. Organické filtry absorbují ultrafialové záření, jedná se např. o benzofenony (BP), 4 -methylbenzyliden kafr (MBC), oktokrylen (OC) a ethylhexyl methoxycinnamát (EHMC). Filtry anorganického původu odrážejí UV záření a jedná se např. o ZnO či TiO<sub>2</sub>. (BRAUSCH et. al. , 2011) Tyto sloučeniny jsou uvolňovány do povrchových vod při mytí, sprchování, či praní prádla, při odtoku odpadní vody. Mohou být také uvolňovány přímo do zdrojů povrchové vody a to při plavání či koupání. (H.R.BUSER et. al. , 2005)

Nařízení evropského parlamentu a rady (ES) č. 1223/2009 o kosmetických přípravcích obsahuje v příloze VI. tohoto nařízení seznam filtrů ultrafialového záření povolených v kosmetických přípravcích. V příloze VI. je například uvedeno, že nejvyšší koncentraci v přípravku připraveném k použití obsahuje oxid titaničitý a to konkrétně 25%, naopak nejmenší koncentraci v přípravku připraveném k použití obsahuje 3-Benzylidenkafr a to konkrétně 2 %. (EU, 2009, Nař. č. 1223/2009)

#### 1.1.4.1 4-Methylbenzyliden kafr (MBC)

Jedná se o organický filtr pro UVB záření. Dle nové směrnice EU je povolená koncentrace v ochranných slunečních přípravcích 4%. Může vyvolat alergickou i fotoalergickou reakci, je rozpustný v mnoha olejích a tucích, ale ve vodě je nerozpustný. Bývá obsažen v ochranných slunečních krémech, mlécích, olejích, balzámech, gelech a rtěnkách, v samoopalovacích přípravcích či vlasových přípravcích. Sumární vzorec je C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O. (EPITESTY, n.d.) 4-MBC může existovat ve formě cis (Z) anebo trans (E) izomeru v důsledku dvojné vazby uhlíku. Komerčně vyráběný 4-MBC ukázal přítomnost pouze (E) izomeru, nicméně po vystavení na světlu dojde k přeměně na (Z) 4-MBC. (H.R.BUSER et. al. , 2005)



Obr. 6 Strukturální vzorec 4 – methylbenzyliden kafru (U.S. PHARMACOPEIA, n.d.)

### 1.1.4.2 Benzofenony (BP)

#### Benzofenon-1, benzofenon-2, benzofenon-6, benzofenon-9

Benzofenon-1 (2,4dihydroxy benzofenon), benzofenon-2 (2,2', 4,4' - tetrahydroxy benzofenon), benzofenon-6 (2,2'- dihydroxy-4,4'- dimethoxy benzofenon) a benzofenon-9 (Dinatrium-2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxy-5,5'-disulfo benzofenon) jsou organické filtry pro UV záření, povolená koncentrace v ochranných slunečních přípravcích je 10%. (EPITESTY, n.d.)

#### Benzofenon-3

Benzofenon-3 (2 -hydroxy-4-methoxy benzofenon) je organický filtr pro UV záření, lze ho použít také při výrobě plastických hmot jako UV absorpční látku, která zabraňuje změně barvy. V kosmetice se například používá v šampónech, rtěnkách, balzámech na rty. Může vyvolat alergickou i fotoalergickou reakci. (EPITESTY, n.d.)

#### Benzofenon-4

Benzofenon-4 (2 - hydroxy-4-methoxy benzofenon-5- sulfonové kyseliny) je organický filtr pro UVB záření, povolená koncentrace v ochranných slunečních přípravcích je 5%. Tato látka nepůsobí agresivně na pokožku. (EPITESTY, n.d.)

#### Benzofenon-8

Benzofenon-8 (2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzofenon) je to organický filtr pro UV záření 300-380nm, může dojít k vyvolání kontaktní alergické reakce. Povolená koncentrace v ochranných slunečních přípravcích jsou 3%. (EPITESTY, n.d.)

#### Benzofenon-10

Benzofenon-10 (2 - hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzofenon) je to organický filtr pro UVB záření typu benzofenonů o vlnové délce 250-320nm. Běžná koncentrace v přípravcích jsou 4%. Může vyvolat alergickou i fotoalergickou reakci. (EPITESTY, n.d.)

## 1.2 Léčiva

Pod pojem léčiva spadají dvě kategorie a to léčivé látky a léčivé přípravky. Dle zákona o léčivech č. 378/2007 sb. lze definovat léčivé látky jako látky, které jsou součástí léčivého přípravku a způsobují jeho účinek. Jedná se o farmakologický, imunologický nebo metabolický účinek. Tyto látky mohou být lidského původu (např. lidská krev), živočišného původu (např. mikroorganismy, toxiny), rostlinného či chemického původu. Léčivým přípravkem se rozumí látka nebo kombinace látek prezentovaná s tím, že má léčebné nebo preventivní vlastnosti v případě onemocnění lidí nebo zvířat, nebo látka nebo kterou lze použít u lidí nebo zvířat, a to buď za účelem obnovy, úpravy či ovlivnění fyziologických funkcí prostřednictvím farmakologického, imunologického nebo metabolického účinku, nebo za účelem stanovení lékařské diagnózy. Léčivými přípravky jsou tedy např. humánní a veterinární léčivé přípravky, vakcíny, séra radiofarmaka atd. (ČR, 2007, Zák. č. 378/2007 Sb.)

Mezi nejvíce se vyskytující funkční třídy léčiv z hlediska jejich využití patří: (ELLIS , 2006)

- Veterinární a lidská antibiotika
  - Trimethoprim, Erytromycin, Lincomycin, Sulfamethaxol, Chloramfenicol, Amoxicillin
- Analgetika a protizánětlivé léky
  - Ibuprofen, Diclofenac, Fnoprofen, Acetaminofen, Naproxen, Acetylsalicylová kyselina, Fluoxetin, Ketoprofen, Indometacin, Paracetamol
- Psychiatrické léky
  - Diazepam, Carbamazepin, Primidon, Salbutamol
- Regulátory tuků
  - Clobrifin, Bezafibrát, Fenofibrová kyselina, Etofibrát, Gemfibrozil
- $\beta$ -blokátory
  - Metoprolol, Propranolol, Timolol, Sotalol, Atenolol
- Rentgenové kontrastní média
  - Iopromid, Iopamidol, Diatrizoát
- Steroidy a hormony
  - Estradiol, Estron, Estriol, Diethylstilbestrol

Tab. 2 Třídy PPCPs objeveny v povrchových vodách, odpadních vodách a čistírnách odpadních vod (F.A.CALIMAN et. al. , 2009)

TŘÍDY SLOUČENIN	SLOUČENINY
PPCPs v povrchových a odpadních vodách a domácích a průmyslových chemikálií	Benzofenon, Karbaryl, Isofron 2,6 – dimethylnaftalen 5 – methyl – 1H - benzotriazol
Stimulant	kofein
Lék na předpis	Karbamazepin
Lék bez předpisu	Kotinin
Rostlinné a zvířecí steroidy	Cholesterol
Neiontové detergentní metabolity	4 - nonylfenol
Veterinární a lidské antibiotika	Sulfamethoxazol
Repelent proti hmyzu	N – N - diethyltoluamid
Antimikrobiální dezinfekce	Triclosan
Protipožární retardanty	Tri (2 – chlorethyl) fosfát
PPCP v čistírnách odpadních vod, Analgetika / Nesteroidní antiflogistikum	Paracetamol (analgetikum), Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, Naproxen
Antimikrobiální látky	Sulfonamid, Fluorochinolony
Antiepileptika	Karbamazepin
Antihypertenziva	Bisoprolol, Metoprolol
Cytostatika	Cyklofosfamid, Ifosfamid
Antiseptika	Triclosan
Kontraceptiva	Estradiol, 17 ethynylestradiol
2-sympatomimetika	Albuterol
Regulátory lipidů	Clofibrat, Gemfibozil
Pižma (syntetické)	Nitromošusy, Polycklické mošusy, Avobenzen, Oktylmethoxycinnamát
Rentgenové kontrastní média	Diatrizoát

## 2 OSUD PPCP<sub>s</sub> V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

Do životního prostředí se PPCPs dostává několika způsoby:

- Likvidací nevyužitých či zastaralých léků pomocí kanalizační sítě, podzemním prosakováním z kanalizační sítě
- Do čistíren odpadních vod se může dostat nemocniční odpad obsahující různé složky léčiv. Velký důraz se klade na akutně toxické látky a diagnostické přípravky.
- Uvolněním z domácího septiku či vyluhováním látek z polí či přetečením neupravené vody z nádrže při zvýšeném úhrnu srážek, kdy se tato voda dostává do povrchové vody.
- Převodem odpadních pevných látek do půdy (hnojením), přímým potrubím z domovů, kdy jsou neupravené odpadní vody vypouštěny přímo do povrchových vod, uvolněním ze zemědělské činnosti (úlet postřikové kapaliny při ošetřování plodin, např. antibiotika), přímým uvolněním do otevřených vod (jezera, řeky, rybníky) mytím, koupáním či plaváním.
- Vypouštěním regulovaných a kontrolovaných průmyslových odpadních vod do vod povrchových, ale také vypouštěním či likvidací ilegálních lékařských laboratoří, či užíváním nedovolených léků.
- Likvidací skládek domovního odpadu, vyluhováním ze špatně vedených skládek, hřbitovů, nemocničních odpadů a dalších nebezpečných odpadů (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006)

Konečný transport a dopad v životním prostředí:

Většina PPCP je nakonec transportována ze zemského povrchu do vodního prostředí. Dochází k fototransformaci (přímou i nepřímou reakcí pomocí UV záření), fyzikálně – chemickým změnám, rozkladu, konečné mineralizaci a vypařování (především některé anestetika a vůně). (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006)

### 3 METODY ODSTRAŇOVÁNÍ PPCPS Z ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

V posledních letech vzrostl zájem o rozvoj elektrochemických metod pro čištění vody, která obsahuje organické nečistoty. Konvenční pokročilé oxidační technologie pro čištění odpadních vod využívají peroxid vodíku nebo  $\text{TiO}_2$  jako fotokatalyzátor. Jak peroxid vodíku tak  $\text{TiO}_2$  vyžadují UV záření pro vytvoření aktivního oxidantu. Požadavek na UV záření podstatně zvyšuje náklady na jejich technologie. Použití Fentonova činidla pro čištění odpadních vod vyžaduje předběžné okyselení vody a následnou úpravu a neutralizaci, protože optimální hodnota pH pro Fentonovu reakci je v rozmezí 2 – 3. Elektrochemické oxidace organických látek v odpadní vodě mohou nabízet výhody v oblasti nákladů běžně používaných metod. Nižší náklady mohou vzniknout z eliminace nákladů spojených s peroxidem vodíku, úpravou pH, nebo potřebami pro ozón nebo UV záření. (J.WANG et. al. , 2004)

#### 3.1 $\text{O}_3$ + UV záření + $\text{H}_2\text{O}_2$

Ozón patří mezi silné oxidanty a může tedy oxidovat substráty přímo, nebo tím, že produkuje hydroxylové radikály, které poté reagují s dalšími subjekty, jako jsou organické sloučeniny, hydrogenuhličitanové anionty, bromidy, atd. Tvorba hydroxylových radikálů z ozonu je zvýšena působením UV záření na daný roztok nebo přidáním peroxidu vodíku. Ozón selektivně oxiduje většinu léčiv a reaguje převážně s aktivovanými aromatickými systémy a neprotonovými aminy. Oxidační transformace většiny léčiv ozonem ve srovnání s chlorací probíhá rychleji. (F.A.CALIMAN et. al. , 2009) Tuto metodu lze aplikovat při odstraňování perzistentních pesticidů, farmaceutických a nebezpečných chemických látek, které se mohou vyskytovat v povrchových či podzemních vodách. (US EPA, n.d.)

#### 3.2 Fentonova reakce

Dochází zde k reakci  $\text{H}_2\text{O}_2$  a dvojmocného železa, které je katalyzátorem celé reakce. Při tomto procesu aktivace vzniká hydroxylový radikál, který se řadí mezi silné oxidační činidlo a je schopen oxidovat organické sloučeniny. Výhodou tohoto způsobu je, že není potřeba žádná energie na vstupu, která by aktivovala peroxid vodíku. Nevýhodou této metody je případné další znečištění vod, které mohou způsobit přidávané soli železa. Lze čistit vody, které obsahují pouze stopové koncentrace znečištění, ale taky vody s vysokým znečištěním. (US EPA, n.d.) Pro zvýšení účinnosti Fentonovy reakce se používá UV záření, při kterém získáme více hydroxylových radikálů a dojde tak



k urychlení celé reakce. Tento proces s použitím UV záření nazýváme foto-Fentonovou reakcí. (F.A.CALIMAN et. al. , 2009)

### 3.3 Sonolýza

Tato metoda je založena na použití ultrazvuku při nízkých až středních frekvencích (20 -1000 kHz) a vysoké energie, která je schopna destrukce organických znečišťujících látek obsažených v odpadních vodách. Ve vodných roztocích dochází k šíření tlakové vlny a výskytu kavitačního jevu, jako je nukleace, růst a rozpadu bublin v kapalině. Štěpením molekul vody dochází ke vzniku hydroxylových radikálů, které napadají molekuly znečišťujících látek v odpadních vodách. (F.A.CALIMAN et. al. , 2009)

### 3.4 Voltametrie

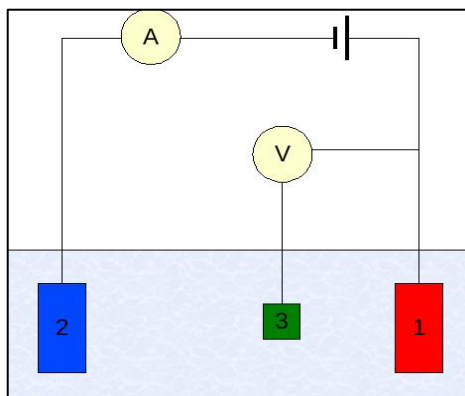
Tato metoda se řadí mezi nejpoužívanější elektrochemickou metodu, kdy se na pracovní elektrodu vkládá potenciál, který se lineárně mění libovolnou zvolenou rychlostí a měří se procházející proud v závislosti na potenciálu. Používá se pro stanovení látek rozpuštěných ve vodných roztocích nebo v organických či směsných rozpouštědlech. Využívá se při zkoumání oxidačních (redukčních) vlastností organických či anorganických látek (léčiva, barviva aj.) (ROUESSAC et. al., 2007)

#### 3.4.1 Cyklická voltametrie

Při této metodě je zkoumaný roztok podroben potenciálu, který je vložen na elektrody tak, že se potenciál lineárně zvyšuje od počátečního k zlomovému potenciálu, což lze nazvat jako dopředný scan. Poté je potenciál snižován ke konečnému potenciálu, který lze nazvat jako zpětný scan. Počáteční potenciál bývá zpravidla shodný s konečným potenciálem. Dopředný a zpětný scan tvoří jeden cyklus. Časové okno provádějího experimentu určuje jakou rychlosti je měněn potenciál. Výsledkem cyklické voltametrie je voltamogram, což je závislost proudu protékajícího soustavou na vloženém napětí. Potenciostaty pro měření voltamogramů používají tříelektrodové zapojení. (Katedra fyzikální chemie UP, n.d.)

Zapojení tříelektrodevého systému v cyklické voltametrii:

1. Pracovní elektroda (k měření v diplomové práci byly použity BDD, Pt a GC elektrody)
2. Pomocná elektroda (k měření v diplomové práci byla použita Pt elektroda)
3. Referentní elektroda (k měření v diplomové práci byla použita Ag/AgCl elektroda)



Obr. 7 Schéma zapojení tříelektrodevého systému v cyklické voltametrii: 1. Pracovní elektroda, 2. Pomocná elektroda, 3. Referentní elektroda

Vlivem potenciostatu prochází mezi pracovní a pomocnou elektrodou takový proud, aby mezi pracovní a referentní elektrodou byl dodržen požadovaný potenciálový program. Před každým měřením (scanem) je potřeba materiál elektrody vyleštit, ať už pomocí aluminy či diamantové pasty. Elektrolýza probíhá pouze v malé vrstvě v okolí elektrody. Průběh redox procesu je na voltamogramu indikován proudovým píkem. Výška píku je přímo úměrná koncentraci látky v roztoku a lze ji využít pro kvantitativní stanovení. (Katedra fyzikální chemie UP, n.d.)

### 3.5 Elektrochemická oxidace

Elektrochemická oxidace organických sloučenin vyžaduje anodu, která je stabilní při anodické polarizaci a která má nízkou katalytickou účinnost pro vývoj kyslíku. Provádí se obvykle za použití ušlechtilých kovů nebo katalyzátorů oxidů kovů na ušlechtilý kov nebo rozměrově stabilní titanové podpěry. I když ušlechtilé kovy jako je platina či paládium jsou odolné vůči oxidaci, mají vysokou katalytickou účinnost pro vyvíjení kyslíku a jsou náchylné k znečištění. Tvarově stabilní anody, jako je například titan potažený aktivním či neaktivním katalyzátorem jsou méně náchylné k vyvíjení kyslíku a znečištění, ale trpí vyluhováním katalyzátoru z povrchu elektrody. Kvůli těmto

problémům, roste zájem o využívání borem dopované (sycené) diamantové elektrody pro oxidaci organických sloučenin. Ačkoliv je diamant izolátor, borem dopovaný diamant může být použitý k vytvoření vodivého polykrystalického filmu, který má odpor menší než  $0,1 \Omega \text{ cm}$ . (J.WANG et. al. , 2004)

Organické sloučeniny mohou oxidovat přímo nebo nepřímo prostřednictvím oxidačních složek generovaných z rozpouštědla nebo elektrolytu. Přímé elektrochemické oxidace organických látek obvykle zahrnují odběr atomu vodíku nebo elektronu na povrchu elektrody. Nepřímá oxidace může vzniknout přes reakci s jedním s druhů vzniklých při oxidaci vody (hydroxylové radikály, peroxid vodíku nebo ozon). V roztocích obsahující chloridy, může k nepřímé organické oxidaci dojít reakcí s Cl radikály adsorbovaných na povrchu elektrody nebo reakcí s reaktivními formami chloru jako jsou  $\text{Cl}_2$ , HOCl, nebo  $\text{OCl}^-$ . (J.WANG et. al. , 2004)

Aplikace elektrochemických metod k odstraňování organických polutantů má jisté výhody ve srovnání s chemickými nebo biologickými postupy. Biologické metody mohou být často inhibovány vysoce toxickými látkami a jsou závislé na teplotě. Kromě toho je obtížné úplně odstranit celkový organický uhlík (TOC) v odpadní vodě, to znamená, že znečišťující látky nelze rozložit na oxid uhličitý a vodu. Chemická oxidace a její hybridní metody vyžadují velké množství reaktivních chemických látek, např. peroxidu vodíku, oxidu chloričitého nebo ozonu. Elektrochemické metody mají malé nebo žádné škodlivé účinky na životní prostředí, protože nevyžadují působení škodlivých činidel. Kromě toho, elektrochemické reakce jsou více nebo méně nezávislé na podmínkách, jako je toxicita nebo teplota a můžou pokračovat tak dlouho, dokud je elektrický proud přiváděn do elektrody. (S.TANAKA et. al. , 2002)

Práce na téma Elektrochemická degradace N, N-diethyl-m-toluamidu (DEET) na diamantové elektrodě dopované borem byla publikována v článku (CHEN et. al. , 2014). V této práci byla použita borem dopovaná diamantová anoda ke studiu vlivů provozních parametrů, jako jsou teplota, proudová hustota a roztok matrice na elektrochemickou degradaci DEET. Pro srovnání elektrochemického chování a anodické oxidace DEET došlo k testování na komerčně vyráběné platinové elektrodě a laboratorně připravené titanové elektrodě potažené  $\text{PbO}_2$ . Elektrochemické chování DEET v připravených roztocích bylo zkoumáno pomocí cyklické voltametrie (CV). Diamantová elektroda

dopovaná borem, platina nebo  $\text{PbO}_2$  byly jako pracovní elektrody a referenční elektroda byl platinový plát s Ag nebo AgCl elektroda (standardní vodíková elektroda).

K prozkoumání kompletní degradace a mineralizace rozdělené DEET byla k provedení testů použita cela. Anolyt (100ml) byl DEET (100mg/l) v 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zatímco katolyt byl pouze 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Anodové a katodové části jsou odděleny iontoměničovým membránovým separátorem (Nafion 212). Rovinná BDD,  $\text{PbO}_2$  nebo platinová elektroda byla použita jako anoda, zatímco desky z nerezové oceli působily jako katoda pro degradaci DEET. Účinnost degradace DEET je mírně ovlivněna teplotou při teplotě 25-75 °C bylo dosaženo 100% degradace DEET po 10 min.

Pomocí cyklické voltametrie byly prováděny pokusy, které zkoumaly elektrochemické chování DEET na platině,  $\text{PbO}_2$  a brom dopovaná diamantová elektrodě (BDD) v elektrolytu 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Pro platinu nebyl nalezen žádný pík DEET. Dobře tvarovaný anodický pík byl zjištěn u  $\text{PbO}_2$  v 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  při 1,32V, katodický pík byl pozorován při 0,78V. Podobný cyklický voltamogram jako u  $\text{PbO}_2$  byl pozorován v přítomnosti 100 mg DEET v 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Když bylo  $\text{PbO}_2$  nahrazeno BDD elektrodou byla hodnota píku při 1,7V v elektrolytu 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bez DEET. V přítomnosti DEET v elektrolytu byl anodický vrchol při 1,8V. Lze tedy říci, že BDD je lepší než  $\text{PbO}_2$  a Pt pro anodickou oxidaci a degradaci DEET. BDD je také lepší než Pt a  $\text{PbO}_2$  pro zničení barviv, fenolu a některých jiných organických sloučenin.

Degradace DEET na testovaných anodách byl v pořadí BDD> $\text{PbO}_2$ >Pt. Pt elektroda dosáhla 64% účinnosti degradace za dobu 2 hodin elektrolýzy, zatímco při použití BDD a  $\text{PbO}_2$  byla dosažena 100% degradace DEET po 10 a 30 minutách elektrolýzy. Platina může být považována za aktivní anodu, zatímco  $\text{PbO}_2$  a BDD působili jako neaktivní anody podle interakce OH radikálů a povrchu anody. Rychlejší degradace DEET na BDD než na  $\text{PbO}_2$  může být způsobena adsorpcí hydroxylových radikálů na tyto elektrody. BDD elektroda má slabé adsorpční vlastnosti díky svému inertnímu povrchu, takže hydroxylové radikály velmi slabě adsorbují a proto jsou velmi reaktivní vůči organické oxidaci.  $\text{PbO}_2$  je obvykle více hydratovaná než BDD a na svůj povrch adsorbuje více hydroxylových radikálů a proto je méně reaktivní vůči DEET. Při proudové hustotě 0,75 A/cm<sup>2</sup> a 50 °C byla degradace DEET nejlepší na BDD elektrodě poté na  $\text{PbO}_2$  elektrodě a nakonec na platině.

V této studii se (A.BUTKOVSKYI et. al. , 2014) zabývají elektrochemickou přeměnou mikropolutantů ve splaškové vodě. Šedou vodou se rozumí voda, která odtéká z umyvadel, sprchy, vany, pračky a kuchyňského dřezu. Cílem této studie je stanovit výkonnost různých kombinací anod a katod pro elektrochemickou přeměnu mikropolutantů přítomných v šedé vodě. Volba elektrod je založena na zvýšení životnosti a stabilitě materiálu elektrody a jejich rozdílné oxidační síle. Jako standardní sloučeniny pro kalibraci a využití v experimentu byly použity mikropolutanty a to konkrétně methylparaben, bisfenol A, 4-methylbenziliden kafr (4-MBC), triclosan, propylparaben a galaxolid. Tyto mikropolutanty byly přidány do šedé vody. Byla použita šedá voda z úpravny vod nacházející se v Nizozemském městě Sneek.

Pro experimenty s anodami byly anody vyrobeny z titanového plátu potažené smíšenými oxidy kovů (Ru/Ir nebo Pt/Ir) nebo platinou. Pro experimenty s katodami byly katody vyrobeny s titanu, titanového plátu potaženého platinou nebo stříbrem, nebo z titanového plátu potaženého smíšenými oxidy kovů (Pt/Ir nebo Ru/Ir). Elektrochemický člunek byl provozován v dávkovacím režimu (Batch proces) při teplotě 25°C, která byl udržována pomocí topného pláště. Šedá voda s přídavkem mikropolutantu byla ve skleněné nádobě neustále míchána pomocí magnetických míchadel. Skleněná nádoba byla zabalena do hliníkové fólie, aby se zabránilo fotodegradaci mikropolutantů. Po dobu 5 hodin byl aplikován proud 120mA.

Vzorky byly postupně v čase odebírány ze skleněné nádoby ( $t = 0, 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 5$  hod.). V čase 0 a 5 hod. bylo odebráno 100 ml vzorku a v čase 0,25, 0,5, 1, 2 a 3 hod. bylo odebráno 15 ml vzorku. Přimo po odebrání 0,5 ml byla do vzorku přidána 0,003 M kyselina L-askorbová, aby se zabránilo oxidaci mikropolutantů od volného chloru. Všechny experimenty byly prováděny dvakrát. Kontrolní pokusy byly provedeny za stejných podmínek, ale bez aplikace proudu pro potvrzení degradace mikropolutantů jinými než elektrochemickými faktory. Koncentrace mikropolutantů byly vyjádřeny jako funkce specifického elektrického náboje ( $Q = I \cdot t \cdot V^{-1}$ ). Kde  $I$  = aplikovaný proud,  $t$  = doba zpracování a  $V$  = celkový objem elektrolytu.

Výsledky ukazují, že složení anod výrazně ovlivňuje degradaci mikropolutantů. Nejvyšší přeměna byla nalezena u Ru/Ir anody. Pomocí této anody byl kompletně převeden triclosan, bisfenol A, methylparaben a propylparaben při  $Q = 0,06 \text{ Ah.l}^{-1}$ . Přeměny triclosau, bisfenolu A, methylparabenu a propylparabenu dosáhla také Pt/Ir anoda. Pro 99% přeměnu byl potřeba specifický elektrický náboj  $Q = 0,36 \text{ Ah.l}^{-1}$ . Žádný ze

zkoumaných mikropolutantů nebyl přeměněn na Pt anodě. Pt anody mají špatnou účinnost vůči oxidaci organických sloučenin v důsledku přepětí pro vznikající kyslík. Jak bylo uvedeno v dřívější studii, platinové anody jsou účinné pouze při nízké proudové hustotě a vysoké koncentraci chloridu v elektrolytu.

V této práci byla pozorována přeměna i přes relativně nízký obsah chloridů ( $60 \text{ mg.l}^{-1}$ ) v šedé vody. Přítomnost chlóru snižuje účinnost anod postupně takto: Ru / Ir > Pt / Ir > Pt. Na všech anodách (včetně Pt) byl pozorován růst pH z 8,0 až na 9,2. Ve studii publikované (S.TANAKA et. al. , 2002) dokázal bisfenol A oxidovat na Pt anodě v roztoku elektrolytu 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Vysoká koncentrace síranu podporuje tvorbu persíranu s následným vnikem peroxidu vodíku. Nízké koncentrace síranu v šedé vodě ( $0,23 \text{ mM SO}_4^{4-} \cdot \text{l}^{-1}$ ) a z důvodu, že nedošlo k přeměně bisfenolu A na Pt anodě naznačuje, že použití persíranu pro oxidaci bisfenolu A je pro tuto studii nepravděpodobný. Galaxolid a 4-MBC byly stabilnější k elektromechanické přeměně než ostatní pozorované sloučeniny. 80% přeměny galaxolidu a 40% přeměny 4-MBC bylo dosaženo po 5 hodinách měření na Ru / Ir anodě ( $Q = 0,6 \text{ Ah.l}^{-1}$ ). Obě sloučeniny obsahují benzenový kruh, který dle Hückelova pravidla aromaticity zůstává stabilní vůči elektrochemické oxidaci.

Účinek jednotlivých katod na zkoumané mikropolutanty byl pozorován na celkem pěti různých katodách (Ti + Pt/Ir, Ti + Ru/Ir, Ti + Pt, Ti + Ag a Ti), které byly testovány proti Ru / Ir anodě. Anoda byla zvolena na základě předchozích experimentů, kde anoda Ru / Ir vykazovala nejvyšší efektivitu odstranění. Titanový plát byl použit proto, že Ti je běžně používán jako katodový materiál v komerčně vyráběných celách. Stříbro bylo vybráno jako katodový materiál, protože může poskytnout dehalogenační efekt. Kompletní přeměny bylo dosaženo u propylparabenu, methylparabenu a bisfenolu A již při  $Q = 0,03 \text{ Ah.l}^{-1}$ , k přeměně došlo na Ti + Pt a Ti + Ag katodě. Na Ti, Ti + Pt/Ir a Ti + Ru/Ir katodách došlo ke kompletní přeměně těchto mikropolutantů při  $Q = 0,06 \text{ Ah.l}^{-1}$ . 97% odstranění galaxolidu bylo dosaženo na Ti + Pt katodě a 92% odstranění galaxolidu bylo dosaženo na Ti + Ag katodě. Odstranění 4-MBC byla účinnější s Ti + Ag katodou (odstranění 61%), než s ostatními čtyřmi katody (odstranění 40 až 54%).

Ve studii se (S.TANAKA et. al. , 2002) zabývali elektrochemickým rozkladem bisfenolu A za použití titanové anody opatřené platinovým povlakem (Pt/Ti) a titanové anody opatřené povlakem z oxidu cíničitého ( $\text{SnO}_2/\text{Ti}$ ). Rozsah elektrochemické

mineralizace bisfenolu A byl hodnocen monitorováním množství TOC (celkový organický uhlík).

Voltametrická měření byla provedena pomocí CV-50W voltametrického analyzáru. Platinová elektroda byl použit jako pracovní elektroda. Před měřením byla elektroda čištěna práškem oxidu hlinitého a poté čištěna ultrazvukem po dobu 3 minut. 1,0 mM bisfenol A v 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  byl použit jako zásobní roztok, koncentrace bisfenolu A byla stanovena z hodnoty TOC pomocí přístroje Shimadzu. Elektrolytický roztok síranu sodného byl připraven s 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a úprava pH byla provedena pomocí  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nebo NaOH. Ag/AgCl elektroda byla použita jako referenční elektroda. 0,1 M roztok síranu sodného obsahující 0,1 M bisfenolu A byl přidán pod konstantním proudem 0,3 A. Měrná cela byla vybavena magnetickým míchadlem a vodní lázní, aby se zachovalo míchání při konstantní teplotě 20 °C.

Lineární voltamogramy pro oxidaci 1,0 mM bisfenolu A na Pt elektrodě byly v rozmezí pH 2-12. Oxidační pík odpovídající bisfenolu A při pH 2 byl nalezen při hodnotě 0,82 V. Oxidační napětí z bisfenolu A se posouvá k nižším potenciálům s rostoucí hodnotou pH, při pH 10 byly pozorovány dva píky. Vzhledem k tomu, že disociační konstanta bisfenolu A je 9,8, mohou oba píky odpovídat neutrální oxidaci bisfenolu A a oxidaci fenolátového iontu. To znamená, že oxidace fenolátu na Pt elektrodě probíhá snadněji než oxidace neutrálního bisfenolu A. Dále byly pozorovány progresivní cyklické voltamogramy 1mM bisfenolu A v 0,1 M roztoku síranu sodného (pH 12) postupným snímáním pětkrát v rozmezí -0,1 až 1V. V prvním cyklu je dobře definovaný oxidační pík odpovídající bisfenolu A, který zmizí v následujících cyklech. Po původní oxidaci bisfenolu A dojde k vytvoření polymerního filmu na povrchu elektrody, který zabrání další oxidaci. Je známo, že ušlechtilé kovové elektrody vykazují krátkou aktivitu pro oxidaci fenolických sloučenin v důsledku povrchového znečištění. Adsorpční chování bisfenolu A na povrchu Pt elektrody byl zkoumán pomocí cyklické voltametrie. Dále byl měřen vztah mezi proudem pro oxidaci 1mM bisfenolu A při různých hodnotách pH roztoku (pH 2, 5,8, 12) při různých rychlostech snímání. Proudové píky na bisfenolu A při pH 2 až 12,0 jsou přímo úměrné druhé odmocnině snímací rychlosti. Proudové píky bisfenolu A při pH 5,8 nejsou úměrné druhé odmocnině snímací rychlosti.

Tyto výsledky naznačují, že bisfenol A v roztoku při neutrálním pH se snadno vstřebává do Pt povrchu Ti elektrody, ve srovnání s kyselým nebo zásaditým médiem.

Proto následné výzkumy elektrochemického rozkladu bisfenolu A byly prováděny v kyselém prostředí (pH 2).

Elektrochemický rozklad bisfenolu A byl proveden pod konstantním proudem 0,3 A pomocí Pt/Ti a SnO<sub>2</sub>/Ti anod. Potenciál během elektrochemického rozkladu na anodě Pt/Ti byl 0,8 - 1,0 V a na anodě SnO<sub>2</sub>//Ti byl 3,0 - 4,0 V. Dle vztahu mezi koncentrací bisfenolu A a časem rozkladu došlo ke kompletní degradaci 1mM bisfenolu A na Pt/Ti za 2 hod. a na anodě SnO<sub>2</sub>/Ti za 1 hod. Elektroda SnO<sub>2</sub>/Ti byla účinnější, než Pt/Ti elektroda při elektrochemickém rozkladu bisfenolu A. Elektrochemická mineralizace bisfenolu A byla monitorována měřením hodnoty TOC. Během elektrochemického rozkladu za použití Pt/Ti nebo SnO<sub>2</sub>/Ti anody došlo v obou případech k tomu že, hodnota TOC výrazně klesala s rostoucím časem elektrolýzy. To znamená, že bisfenol A byl elektrochemicky rozložen na oxid uhličitý a vodu. Přibližně 50% TOC bylo odstraněno po 20 hodinách elektrolýzy při použití Pt/Ti elektrody, úplné odstranění TOC bylo dosaženo po 6 hodinách měření pomocí SnO<sub>2</sub>/Ti elektrody. Bisfenol A byl převeden na meziproducty u obou anod (SnO<sub>2</sub>/Ti, Pt/Ti). Účinnost rozkladu meziproductů na oxid uhličitý a vodu byla vyšší u SnO<sub>2</sub>/Ti elektrody, než u Pt/Ti elektrody.

Prezentované metody umožňují posoudit, zdali zkoumané látky lze částečně či úplně rozložit za pomoci jednotlivých elektrod a ukazují také účinnost jednotlivých elektrod při rozkladu látek. Tyto metody mohou také napomoci ke zvolení správných reakčních podmínek, jako je teplota, pH, koncentrace elektrolytu či proudová hustota.



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, PŘÍSTROJE A POMŮCKY

### 4.1 Použité chemikálie

#### 4.1.1 2 – fenoxxyethanol (Sigma - Aldrich)

Vzorec:  $C_8H_{10}O_2$

Molární hmotnost:  $138,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

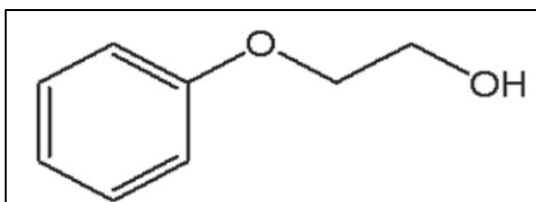
Teplota tání:  $11 - 13 \text{ }^\circ\text{C}$

Teplota varu:  $247 \text{ }^\circ\text{C}$

R - věty: zdraví škodlivý při požití - dráždí oči (R22, R36)

S - věty: Uchovávejte mimo dosah dětí, při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc (S2, S26)

Jedná se o bezbarvou olejovitou kapalinu, která má slabě aromatickou vůni. Je málo, či středně rozpustný ve vodě. Používá se v biologicky aktivních látkách, jako jsou konzervanty, baktericidy, fungicidy, lokální antiseptika, repelenty proti hmyzu. V kosmetice se využívá při výrobě pleťových a opalovacích krémů, ale také při výrobě parfémů. Při styku s kůží může dojít k zarudnutí, otoku či puchýřům. V životním prostředí se 2 - fenoxxyethanol vyskytuje přirozeně, při vylučování žlázami samců králíka. Lidé přichází do kontaktu s touto látkou při použití jako konzervanty v kosmetických přípravcích či v nátěrech a pryskyřicích. (Arnika.org, n.d.)



Obr. 8 Strukturní vzorec 2 - fenoxxyethanolu

#### 4.1.2 Oktamethylcyklotetrasiloxan (Sigma - Aldrich)

Vzorec:  $C_8H_{24}O_4Si_4$

Molární hmotnost:  $296,68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

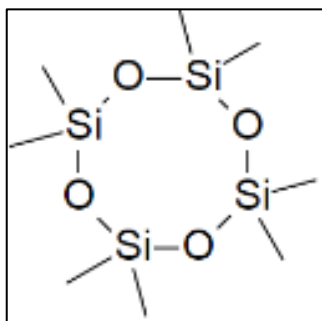
Teplota tání:  $17,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Teplota varu:  $171 - 175 \text{ }^\circ\text{C}$

R - věty: zdraví škodlivý při styku s kůží a při požití - dráždí oči a kůži (R21/22, R36/38)

S - věty: Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc - používejte vhodný ochranný oděv - zabraňte uvolnění do životního prostředí (S26, S36, S61)

Jde o bezbarvou kapalinu se slabým zápachem, která je nerozpustná ve vodě, ale rozpustná ve většině organických rozpouštědel. Tuto látku lze zařadit do skupiny organokřemičitých sloučenin (atomy křemíku jsou vázány přímo na atomy uhlíku). Má široké uplatnění v kosmetice, dále jsou např. obsaženy v deodorantech, mazivech či mýdlech. Tato látka je toxická, perzistentní a má potenciál k bioakumulaci ve vodních organismech, ale některé výzkumy naznačují, že je to nepravděpodobné, protože dochází k jeho rychlému odpařování do atmosféry. Jelikož se tato látka vyskytuje v mnoha produktech, může se dostat do životního prostředí prostřednictvím odpadní vody.



Obr. 9 Strukturální vzorec oktamethylcyklotetrasiloxanu

#### 4.1.3 Ostatní použité chemikálie

- citronan amonný (Lachema n.p. Brno)
- hydrogenfosforečnan draselný (Lachema n.p. Brno)
- fosforečnan amonný (Lachema n.p. Brno)
- chloristan sodný (Lachema n.p. Brno)
- kyselina sírová 96% p. a (Lachema n.p. Brno)
- síran stříbrný (Lachema n.p. Brno)
- dichroman draselný (Lachema n.p. Brno)
- síran rtuťnatý (Lachema n.p. Brno)

## 4.2 Použité přístroje a pomůcky

- Autolab PGSTAT 204, Metrohm
- referentní elektroda - argentochloridová elektroda (6.0733.100), Metrohm
- pomocná elektroda - platinová elektroda (3.109.0790), Metrohm
- pracovní elektroda - elektroda ze skelného uhlíku (6.1204.300), Metrohm, platinová elektroda (6.1204.310), Metrohm, borem dopovaná diamantová elektroda (D-176-SA), Windsor scientific LTD
- laboratorní napájecí zdroj stejnosměrného napětí (MPS-30055), Matrix
- peristaltické čerpadlo Masterflex, Cole-Parmer
- termoreaktor RD 125 pro stanovení CHSK, Lovibond
- spektrofotometr DR/2010, Hach company

## 5 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ

### 5.1 Příprava katalyzátorového a oxidačního roztoku

#### Příprava katalyzátorového roztoku

Tento roztok byl předem laboratorně připraven a to tak, že do 1 l koncentrované  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bylo nasypáno  $10,0 \pm 0,1$  g  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Láhev s kyselinou bylo nutno uzavřít a nechat stát asi 2 dny. Roztok musí být čirý.

#### Příprava oxidačního roztoku (500 ml)

Tento roztok byl předem laboratorně připraven a to tak, že do ředící vody o objemu 350 ml bylo přidáno  $5,1080 \pm 0,005$  g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (předem vysušeného 2 h při teplotě  $105^\circ\text{C}$ ), 83,5 ml koncentrované  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 16,65 g  $\text{HgSO}_4$  a po dokonalém rozpuštění a ochlazení se roztok doplní ředící vodou na objem 500 ml.

### 5.2 Příprava zásobních roztoků

#### Příprava zásobního roztoku 2 – fenoxylethanolu ( $M_r = 138,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Bylo naváženo 20 mg 2 - fenoxylethanolu a kvantitativně převedeno do 200 ml odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku.

#### Příprava zásobního roztoku Oktamethylcyklotetrasiloxanu ( $M_r = 296,68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Bylo naváženo 20 mg oktamethylcyklotetrasiloxanu a kvantitativně převedeno do 200 ml odměrné baňky a doplněno destilovanou vodou po rysku.

### 5.3 Příprava roztoku citronanu amonného pro cyklickou voltametrii

Bylo naváženo 2,8 g citronanu amonného ( $M_r = 280,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) a kvantitativně převedeno do 100 ml odměrné baňky a doplněno po rysku destilovanou vodou.

### 5.4 Příprava roztoku pro měření na deskovém elektrolyzáru

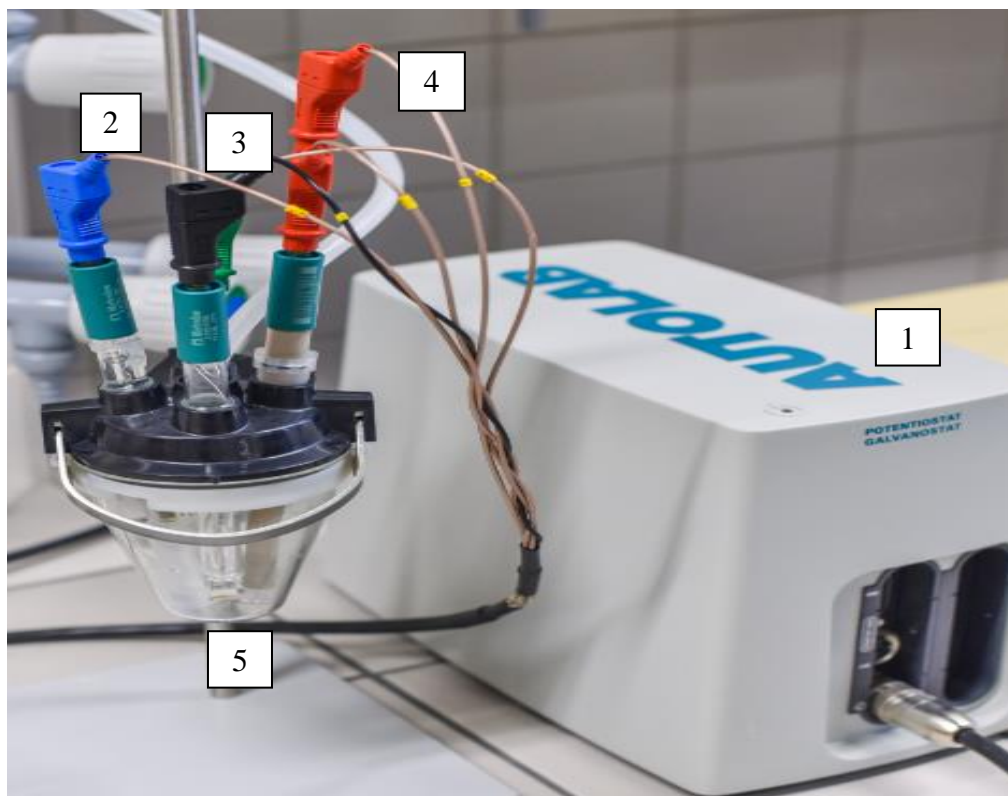
Do 1 l láhve bylo naváženo 100 mg 2 - fenoxylethanolu a doplněno na objem 900 ml destilovanou vodou, poté k tomuto roztoku bylo přidáno 0,5 ml 96% kyseliny sírové. Obdobný postup byl praktikován i pro měření 100 mg oktamethylcyklotetrasiloxanu.

## 6 POSTUPY MĚŘENÍ

### 6.1 Postup měření cyklické voltametrie

Bylo naváženo 2,8 g citronanu amonného ( $M_r = 280,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) a kvantitativně převedeno do 100 ml odměrné baňky a doplněno po rysku destilovanou vodou. Poté byl tento objem (100 ml) převeden do kádinky a došlo k změření pH, jelikož roztok citronanu amonného měl pH vždy kolem 5 bylo pro úpravu na požadované pH (3-9) nutné použít fosforečnan amonný, kterým bylo dosaženo kyselého pH 3 a 4 a pomocí hydrogen fosforečnanu draselného bylo dosaženo pH 6,7,8 a 9. Poté bylo odpipetováno 25 ml toho roztoku o příslušném pH a převedeno do skleněné nádoby, umístěné ve stojanu Autolabu. K 25 ml roztoku bylo postupně přidáváno určité množství 2 – fenoxxyethanolu (1 – 5 ml), tento roztok byl podroben měření na přístroji Autolab a výsledkem měření byly voltamogramy, které znázorňovaly závislost elektrického proudu na elektrickém potenciálu. Z výšky a pozice píku, byl poté pomocí softwaru NOVA zjištěn příslušný elektrický proud a elektrický potenciál. Následně byla provedena grafická závislost elektrického proudu na pH a elektrického potenciálu na pH.

Obdobně jako u roztoku 2 - fenoxxyethanolu byl k 25 ml roztoku postupně přidáván oktamethylcyklotetrasiloxan (1 – 5 ml) a následoval stejný postup měření.



Obr. 10 Zapojení přístroje pro měření cyklické voltametrie 1. Autolab PGSTAT 204, 2. argentochloridová elektroda, 3. platinová elektroda, 4. elektroda ze skelného uhlíku nebo platinová elektroda nebo borem dopovaná diamantová elektroda, 5. skleněná nádoba s obsahem testovaných sloučenin o příslušném pH

Nastavení voltametrických parametrů při měření testovaných sloučenin:

- Potenciálové okno:  $E = -0,8 - 0,9 \text{ V}$
- Počáteční potenciál:  $E = 0 \text{ V}$ , konečný potenciál:  $E = 0 \text{ V}$
- Potenciálový krok:  $E = -0,005 \text{ V}$
- Rychlost snímání:  $0,01 \text{ V/s}$
- Počet cyklů: 10

## 6.2 Postup měření testovaných sloučenin na deskovém elektrolyzáru

Deskový elektrolyzáru byl složen ze dvou elektrod a to konkrétně z titanové elektrody, a titanové elektrody potažené vrstvou platiny. Obě tyto elektrody byly pevně upevněny do konstrukce. Rozměr elektrod byl 11,5 x 11,5 cm.

900 ml roztok s obsahem 100 mg 2 - fenoxýethanolu resp. oktamethylecyklotetrasiloxanu byl pomocí peristaltického čerpadla čerpán z 1 l zásobní

láhve a procházel přes měřicí elektrody, na které byl dodáván elektrický proud o velikosti 0,1 A, 0,5 A a 1 A. Na počátku a následně po každé půl hodině bylo odebráno 10 ml roztoku, který prošel přes měřicí elektrody. Celková doba měření byla 4,5 hodiny. Po uplynutí této doby byly vzorky umístěny do termoreaktoru a po zhruba 2 hodinách a jejich vychladnutí došlo ke změření hodnoty absorbance na spektrofotometru (stanovení CHSK).

Tab. 3 Počáteční parametry při měření testovaných sloučenin pomocí deskového elektrolyzéro

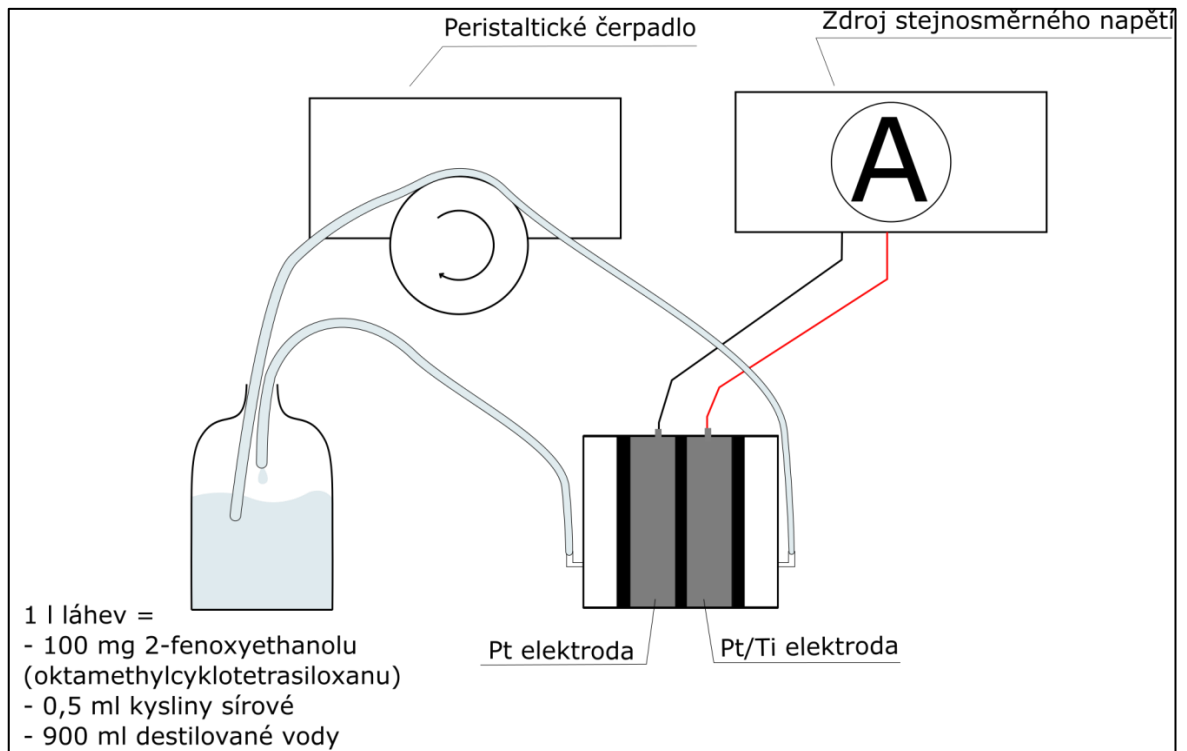
Testované sloučeniny	Počáteční proud [A]	Počáteční teplota [°C]	Průtok [ml.h <sup>-1</sup> ]
<b>2 - fenoxylethanol</b>	0,1	21,5	900
	0,5	21	923
	1,0	20,5	923
<b>Oktamethylcyklotetrasiloxan</b>	0,1	21,5	947
	0,5	21,5	947
	1,0	21,5	900

#### Postup stanovení CHSK testovaných sloučenin

Do mineralizačních zkumavek byly dávkovány jednotlivé odebrané vzorky po půl hodině měření. Do každé zkumavky byl ke 2 ml vzorku přidán 1 ml oxidačního roztoku a 3 ml katalyzátorového roztoku. Poté byly zkumavky uzavřeny, opláchnuty destilovanou vodou a utřeny do sucha. Dále byly zkumavky promíchány a vloženy do předem vyhřátého reaktoru (150 °C). Zahřívání zkumavek probíhalo 2 hodiny, poté byly ještě horké zkumavky promíchány a umístěny do stojanu k vychladnutí na laboratorní teplotu. Následně byly zkumavky otřeny a vloženy do spektrofotometru, kde došlo ke změření hodnot absorbance pro jednotlivé vzorky. Z jednotlivých hodnot absorbance bylo změřeno CHSK pro jednotlivé vzorky po půl hodině měření.

Měření na spektrofotometru bylo prováděno při vlnové délce  $\lambda = 600$  nm proti destilované vodě.



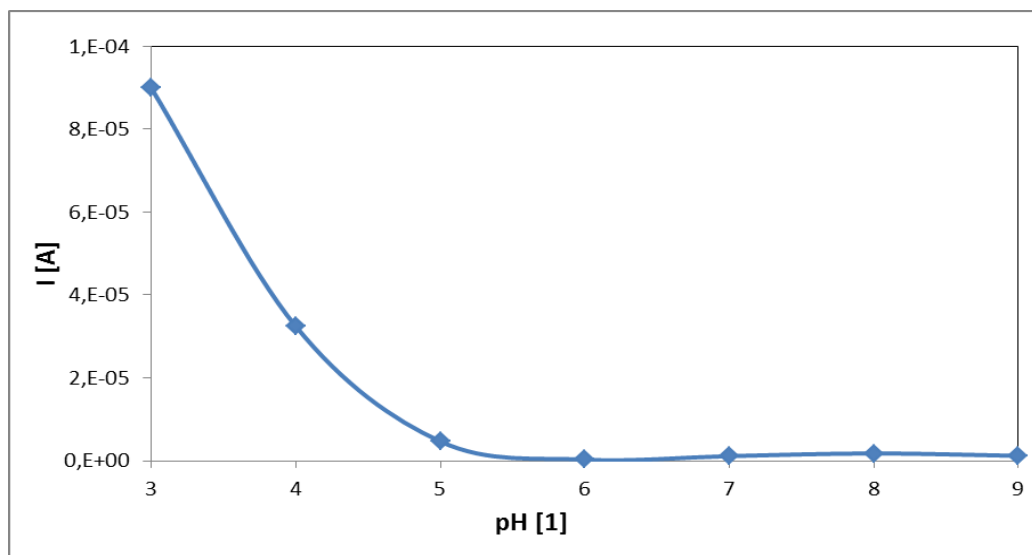


Obr. 11 Schéma zapojení deskového elektrolyzéro

## 7 VÝSLEDKY A DISKUZE

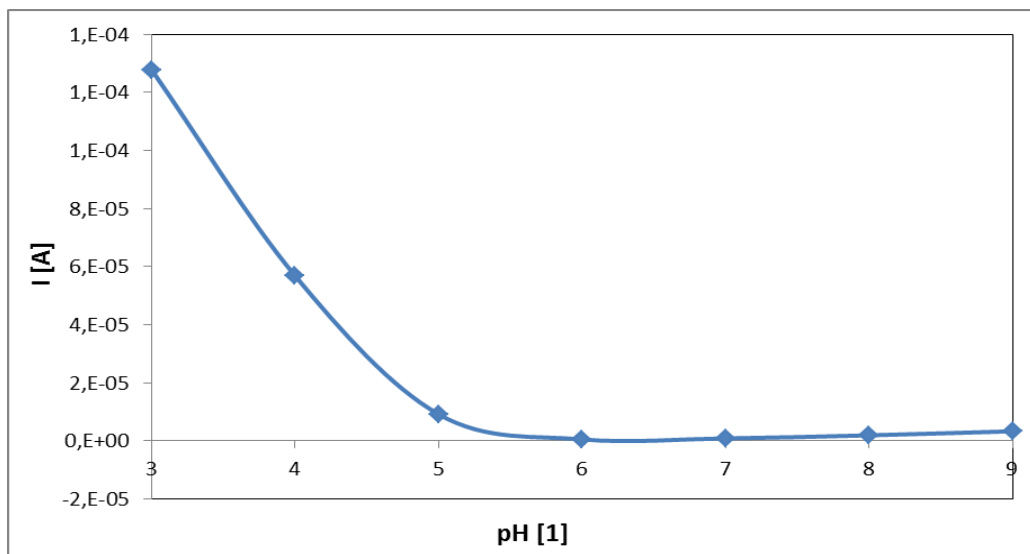
### 7.1 Studium oxidace 2 – fenoxylethanolu pomocí cyklické voltametrie

#### 7.1.1 Oxidace 2 – fenoxylethanolu na platinové elektrodě



Obr. 12 Závislost elektrického proudu na pH při voltametrickém studiu oxidace 2 - fenoxylethanolu na Pt elektrodě bez odstranění plynů z roztoku probubláváním dusíkem

Na obr. 12 lze vidět, že ke snížení elektrického proudu a k oxidaci dochází již v kyselém prostředí pH a to v rozmezí 3 – 5. Při pH 3 bylo dosaženo maxima elektrického proudu a to  $9 \times 10^{-5}$  A. Při dalším měření je velikost elektrického proudu prakticky nulová a nedochází tak již k oxidaci 2 – fenoxylethanolu, to lze vidět v rozmezí pH 6 - 9. Roztok s přídatkem 5 ml 2 - fenoxylethanolu nebyl probubláván dusíkem.

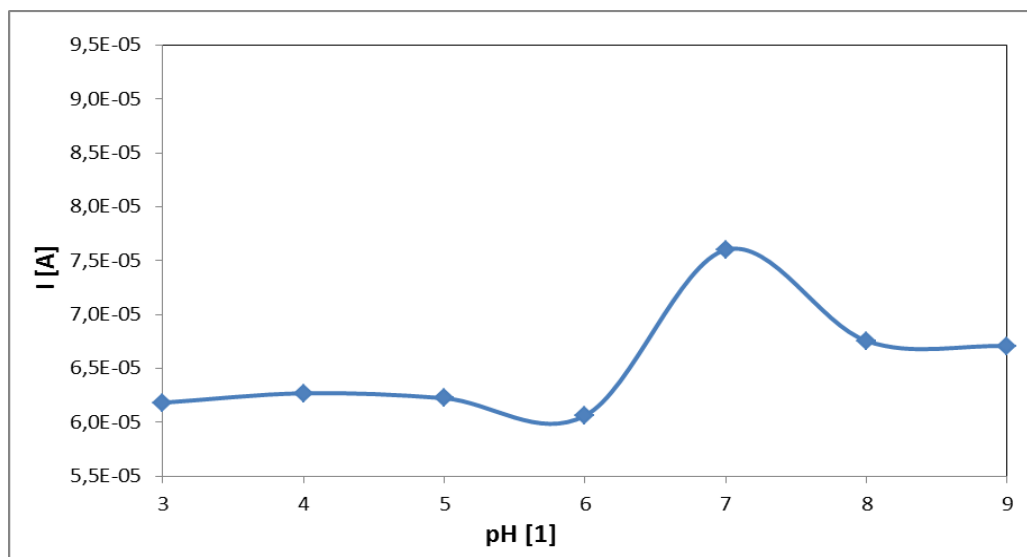


Obr. 13 Závislost elektrického proudu na pH při voltametričtém studiu oxidace 2 - fenoxylethanolu na Pt elektrodě s odstraněním plynů z roztoku probubláváním dusíkem

Na obr. 13 lze vidět, že ke snížení elektrického proudu a k oxidaci dochází také již v kyselém prostředí pH a to v rozmezí 3 – 5. Hodnota elektrického proudu při pH 3 byla  $1,3 \times 10^{-4}$  A. Při dalším měření je velikost elektrického proudu prakticky nulová a nedochází tak již k oxidaci 2 - fenoxylethanolu, to lze vidět v rozmezí pH 6 -9. Roztok s přidávkou 5 ml 2 - fenoxylethanolu byl probubláván dusíkem po dobu 5 minut.

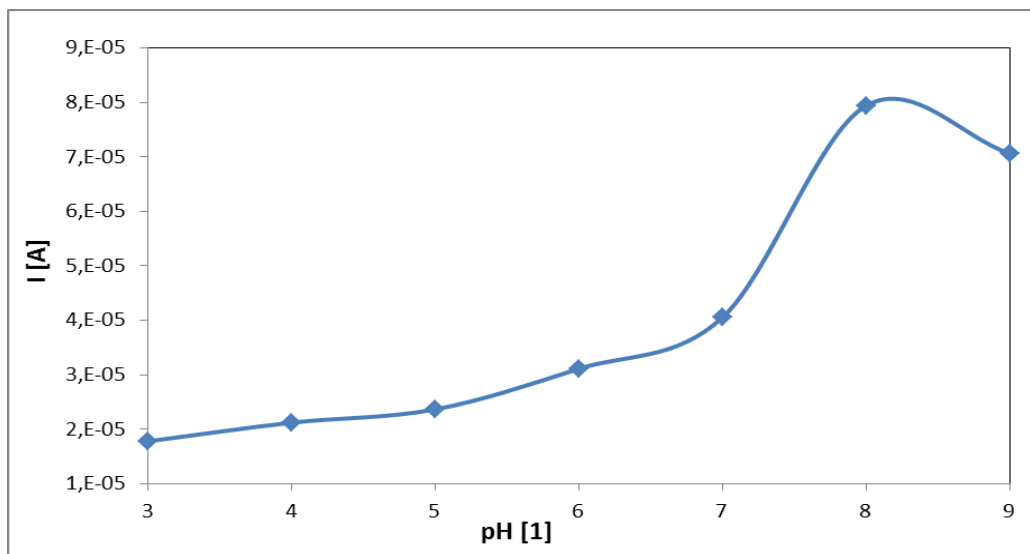
Oba grafy (obr. 12 i obr. 13) vycházejí z naměřených hodnot uvedených v příloze I. (tab. 4 a tab. 5)

### 7.1.2 Oxidace 2 – fenoxyethanolu na elektrodě ze skelného uhlíku



Obr. 14 Závislost elektrického proudu na pH při voltametrickém studiu oxidace 2 - fenoxyethanolu na GC elektrodě bez odstranění plynů z roztoku probubláváním dusíkem

Na obr. 14 lze vidět, že při pH 3 – 6 je hodnota elektrického proudu prakticky konstantní, pohybuje se v rozmezí  $6,2 \times 10^{-5}$  A. Poté dochází k nárůstu elektrického proudu, což lze vidět v rozmezí pH 6 – 7. K oxidaci 2 - fenoxyethanolu dochází v neutrálním prostředí pH 7 s maximem elektrického proudu  $7,6 \times 10^{-5}$  A, následuje mírný pokles elektrického proudu k pH 8. Roztok s přídavkem 5 ml 2 - fenoxyethanolu nebyl probubláván dusíkem

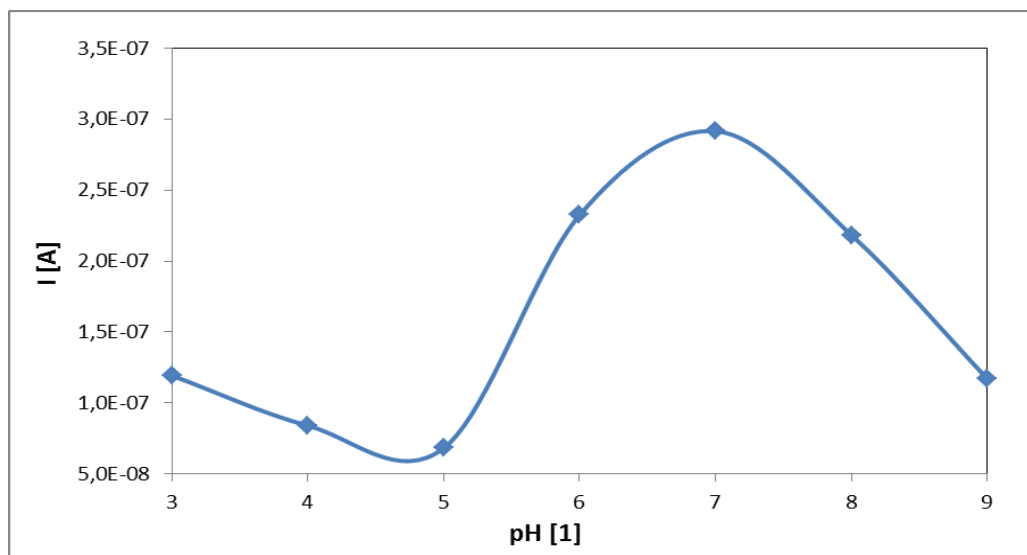


Obr. 15 Závislost elektrického proudu na pH při voltametričtém studiu oxidace 2 - fenoxoethanolu na GC elektrodě s odstraněním plynů z roztoku probubláváním dusíkem

Na obr. 15 lze vidět mírný růst elektrického proudu při zvyšování hodnot pH. Tento mírný nárůst lze sledovat od pH 3 až k pH 7, kdy se elektrický proud pohyboval od  $1,8 \times 10^{-5}$  –  $4,1 \times 10^{-5}$  A. Poté již dojde k výraznému nárůstu elektrického proudu a k oxidaci 2 - fenoxoethanolu dochází v neutrálním prostředí pH 7 - 8. Maximum oxidace nastává v mírně zásadité oblasti pH 8, kdy hodnota elektrického proudu je  $7,9 \times 10^{-5}$  A. Po dosažení maxima při pH 8 dojde k mírnému poklesu elektrického proudu. Roztok s přídavkem 5 ml 2 - fenoxoethanolu byl probubláván dusíkem po dobu 5 minut.

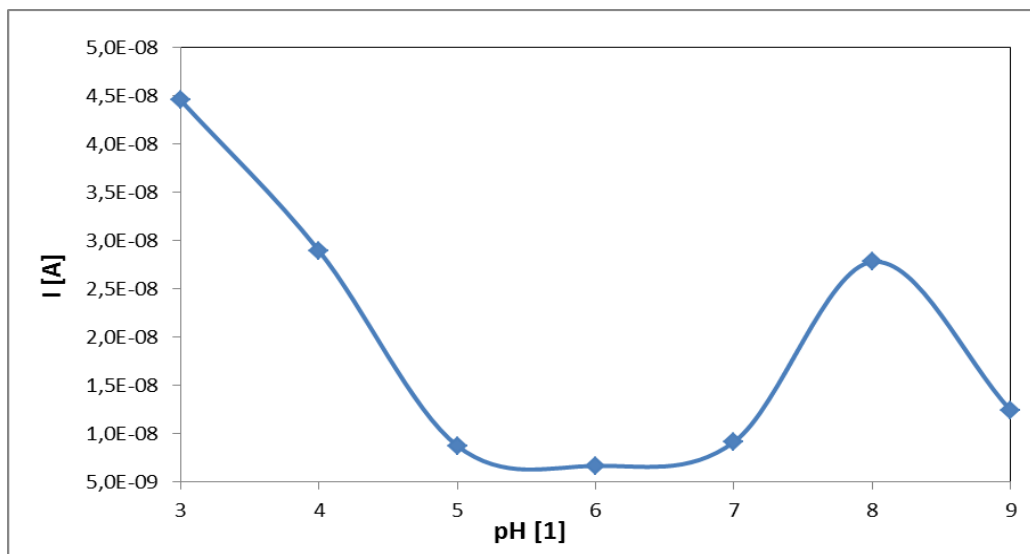
Oba grafy (obr. 14 i obr. 15) vycházejí z naměřených hodnot uvedených v příloze I. (tab. 6 a tab. 7)

### 7.1.3 Oxidace 2 – fenoxylethanolu na borem dopované diamantové elektrodě



Obr. 16 Závislost elektrického proudu na pH při voltametrickém studiu oxidace 2 - fenoxylethanolu na BDD elektrodě bez odstranění plynů z roztoku probubláváním dusíkem

Na obr. 16 lze vidět, že v kyselém prostředí pH (3-5) dochází k mírnému poklesu elektrického proudu. Od pH 5 až k pH 7 dochází k nárůstu elektrického proudu a oxidaci 2 – fenoxylethanolu s maximem oxidace při neutrální hodnotě pH 7 s hodnotou elektrického proudu  $2,9 \times 10^{-7}$  A. Po dosažení maxima elektrického proudu při pH 7 dochází k poklesu elektrického proudu v zásadité oblasti pH (8-9). Roztok s přídavkem 5 ml 2 - fenoxylethanolu nebyl probubláván dusíkem.



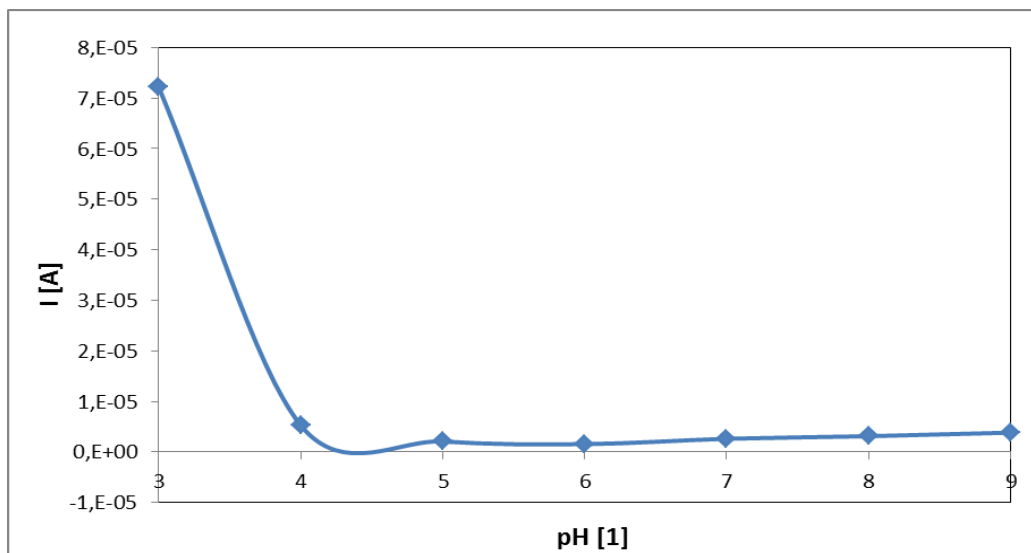
Obr. 17 Závislost elektrického proudu na pH při voltametričtém studiu oxidace 2 - fenoxyethanolu na BDD elektrodě s odstraněním plynů z roztoku probubláváním dusíkem

Na obr. 17 lze vidět okamžitý pokles elektrického proudu v kyselém prostředí pH (3-5). Od pH 5 až k pH 7 lze pozorovat praktický konstantní elektrický proud. V neutrálním prostředí pH 7 dochází k nárůstu elektrického proudu a k oxidaci 2 - fenoxyethanolu s maximem oxidace při pH 8 o hodnotě elektrického proudu  $2,8 \times 10^{-8}$  A. Po dosažení maxima již hodnota elektrického proudu klesá. Roztok s přídatkem 5 ml 2 - fenoxyethanolu byl probubláván dusíkem po dobu 5 minut.

Oba grafy (obr. 16 i obr. 17) vycházejí z naměřených hodnot uvedených v příloze I. (tab. 8 a tab. 9)

## 7.2 Studium oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu pomocí cyklické voltametrie

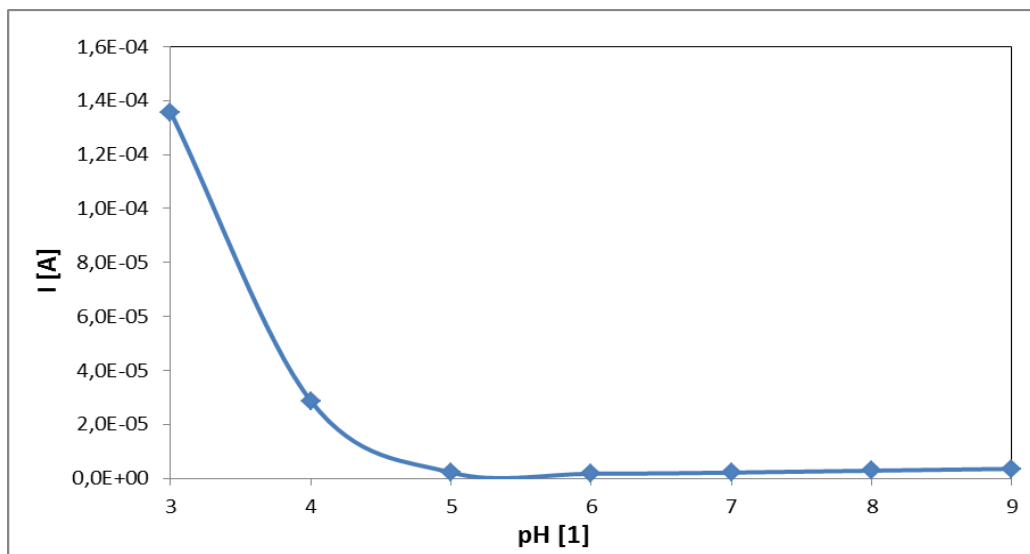
### 7.2.1 Oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na platinové elektrodě



Obr. 18 Závislost elektrického proudu na pH při voltametričném studiu oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na Pt elektrodě bez odstranění plynů z roztoku probubláváním dusíkem

Na obr. 18 lze vidět, že ke snížení elektrického proudu a k oxidaci oktamethylcyklotetrasiloxanu dochází již v kyselém prostředí pH a to v rozmezí 3 – 4. Hodnota elektrického proudu při pH 3 je  $7,2 \times 10^{-5}$  A. Při dalším měření je velikost elektrického proudu prakticky nulová a nedochází tak již k oxidaci oktamethylcyklotetrasiloxanu, to lze vidět při pH 4 - 9. Roztok s přídatkem 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu nebyl probubláván dusíkem.



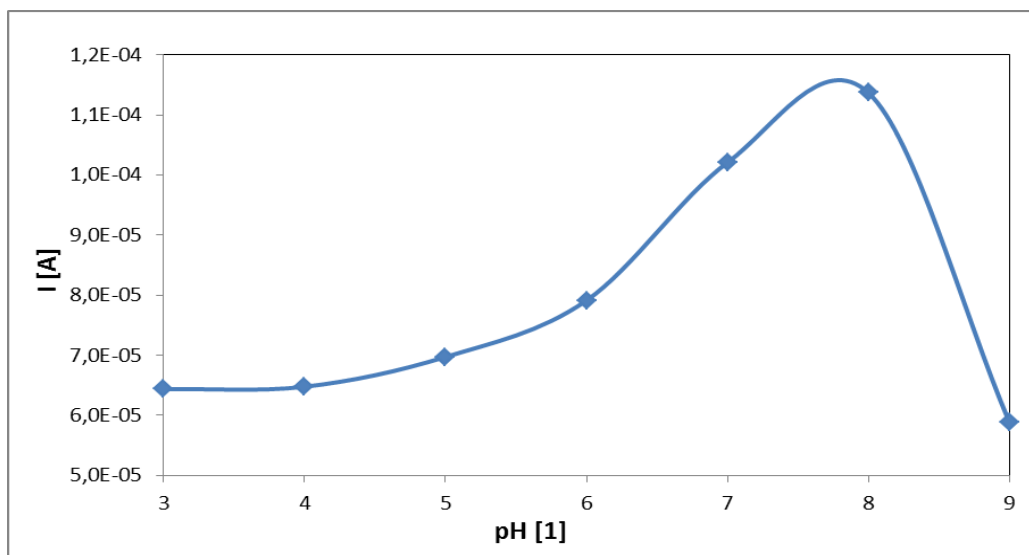


Obr. 19 Závislost elektrického proudu na pH při voltametrickém studiu oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na Pt elektrodě s odstraněním plynů z roztoku probubláváním dusíkem

Na obr. 19 lze vidět, že ke snížení elektrického proudu a k oxidaci dochází již v kyselém prostředí pH a to v rozmezí 3 – 5. Maximum elektrického proudu je při pH 3, kdy se hodnota pohybuje kolem  $1,4 \times 10^{-4}$  A. Při dalším měření je velikost elektrického proudu prakticky nulová a nedochází tak již k oxidaci oktamethylcyklotetrasiloxanu, to lze vidět při měření v oblasti pH 5 - 9. Roztok s přídatkem 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu byl probubláván dusíkem po dobu 5 minut

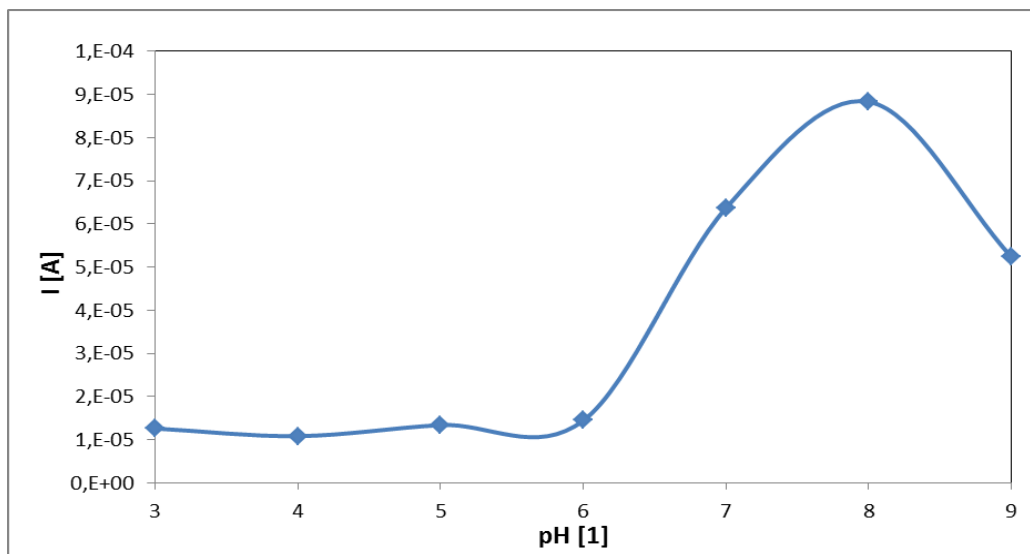
Oba grafy (obr. 18 i obr. 19) vycházejí z naměřených hodnot uvedených v příloze II. (tab. 10 a tab. 11)

### 7.2.2 Oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na elektrodě skelného uhlíku



Obr. 20 Závislost elektrického proudu na pH při voltametrickém studiu oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na GC elektrodě bez odstranění plynů z roztoku probubláváním dusíkem

Na obr. 20 lze vidět mírný nárůst elektrického proudu v kyselé oblasti pH (3 – 5), poté dochází k výraznějšímu nárůstu elektrického proudu a oxidaci oktamethylcyklotetrasiloxanu v pH oblasti 6 – 8. Maximum elektrického proudu bylo dosaženo při pH 8 a to  $1,1 \times 10^{-4}$  A. Po dosažení maxima dojde k výraznému poklesu elektrického proudu, tento pokles lze vidět v pH oblasti (8 – 9). Roztok s přídatkem 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu nebyl probubláván dusíkem.

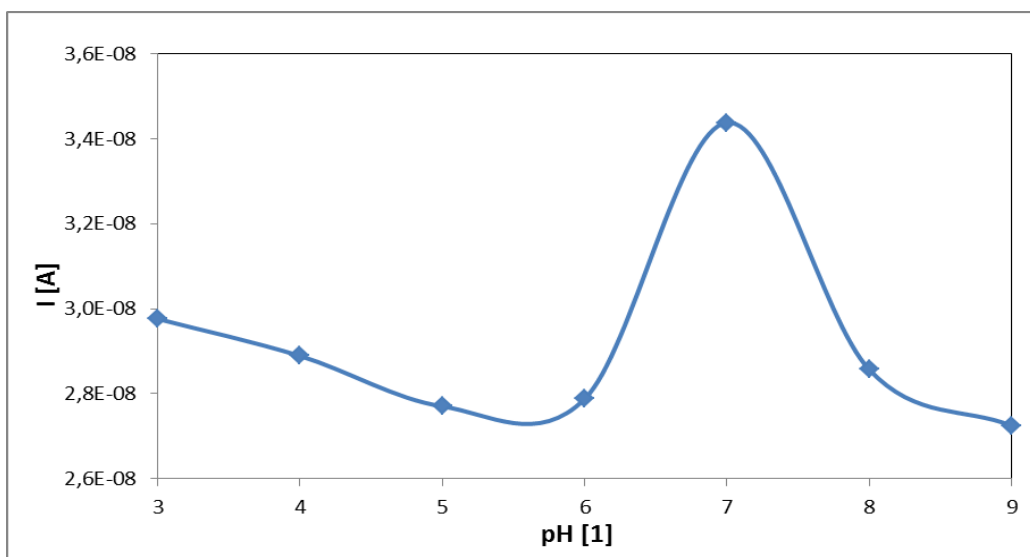


Obr. 21 Závislost elektrického proudu na pH při voltametričtém studiu oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na GC elektrodě s odstraněním plynů z roztoku probubláváním dusíkem

Na obr. 21 lze vidět, že v oblasti pH 3 – 6 je velikost elektrického proudu prakticky konstantní a jeho hodnota se pohybuje kolem  $1 \times 10^{-5}$  A. K oxidaci oktamethylcyklotetrasiloxanu a s tím spojeného nárůstu elektrického proudu dochází v oblasti pH 6 – 8. Maximum elektrického proudu bylo dosaženo při pH 8 a to konkrétně  $8,8 \times 10^{-5}$  A. Po dosažení maxima došlo k poklesu elektrického proudu. Roztok s přídavkem 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu byl probubláván dusíkem po dobu 5 minut

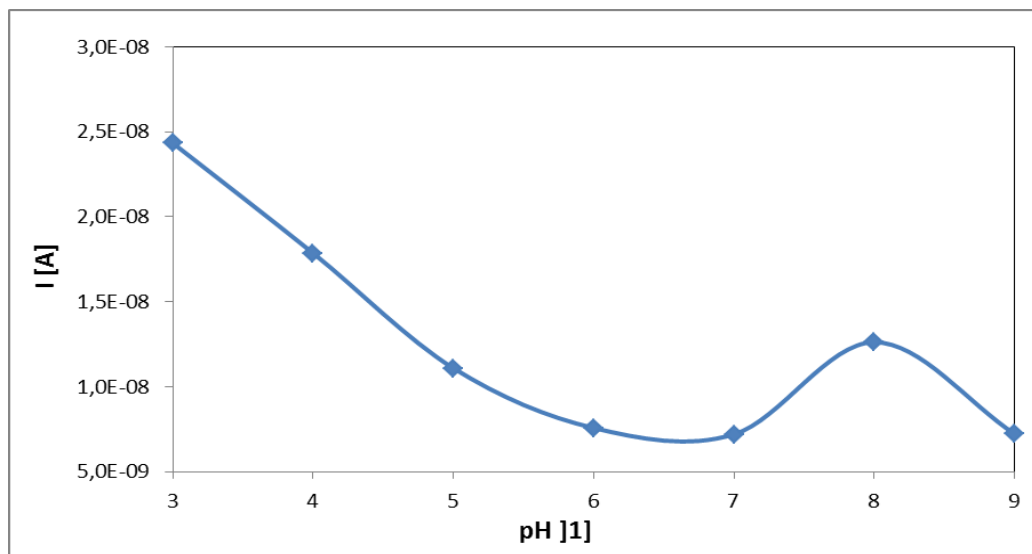
Oba grafy (obr. 20 i obr. 21) vycházejí z naměřených hodnot uvedených v příloze II. (tab. 12 a tab. 13)

### 7.2.3 Oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na borem dopované diamantové elektrodě



Obr. 22 Závislost elektrického proudu na pH při voltametričtém studiu oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na BDD elektrodě bez odstranění plynů z roztoku probubláváním dusíkem

Na obr. 22 lze vidět, že v oblasti pH (3 - 6) došlo postupně k mírnému poklesu elektrického proudu. Při pH 6 lze pozorovat nárůst elektrického proudu až k maximu při pH 7, kde probíhá oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu. Hodnota maxima elektrického proudu při pH 7 je  $3,4 \times 10^{-8}$  A. Po dosažení maxima došlo k poklesu elektrického proudu, který lze vidět v pH oblasti 7 – 9. Roztok s přídavkem 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu nebyl probubláván dusíkem.



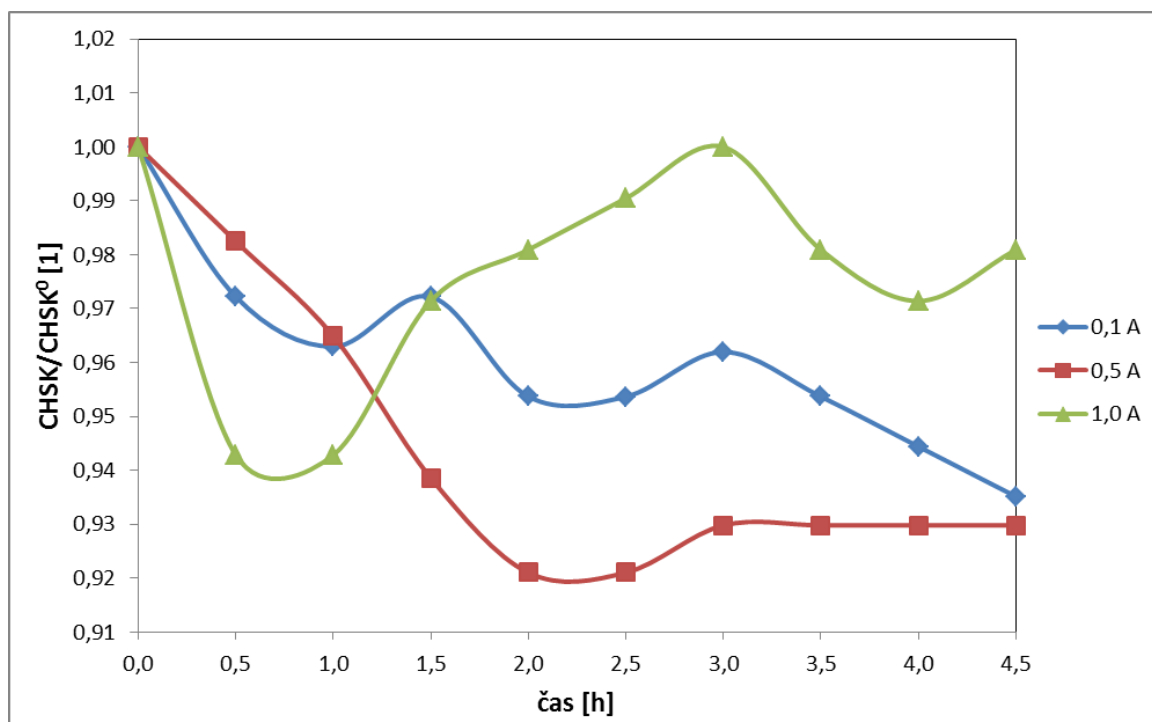
Obr. 23 Závislost elektrického proudu na pH při voltametričtém studiu oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na BDD elektrodě s odstraněním plynů z roztoku probubláváním dusíkem

Na obr. 23 lze vidět pokles elektrického proudu v oblasti pH 3 – 6. Poté se pokles elektrického proudu zastaví a v oblasti pH 6 – 7 je konstantní. Následně však dojde k nárůstu elektrické proudu a k oxidaci oktamethylcyklotetrasiloxanu v oblasti pH 7 – 8. Hodnota maxima elektrického proudu je  $1,3 \times 10^{-8}$  A. Následuje pokles elektrického proudu k pH 9. Roztok s přídatkem 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu byl vyfoukáván dusíkem po dobu 5 minut

Oba grafy (obr. 22 i obr. 23) vycházejí z naměřených hodnot uvedených v příloze II. (tab. 14 a tab. 15)

## 7.3 Elektrochemická oxidace pomocí deskového elektrolyzéro

### 7.3.1 Oxidace 2 - fenoxyethanolu



Obr. 24 Závislost procentuálního podíl organických látek v roztoku s přidavkem 100 mg 2 – fenoxyethanolu na době měření při protékajícím proudu 0,1, 0,5 a 1,0 A za pomoci deskového elektrolyzéro

V grafu na obr. 24 je na ose x znázorněn čas, při kterém probíhalo měření na deskovém elektrolyzéro a na ose y je znázorněn procentuální podíl organických látek v roztoku ( $CHSK/CHSK^0$ ). Tento procentuální podíl byl vypočítán jako aktuální hodnota  $CHSK/$  počáteční hodnota  $CHSK$ .

Ukázkový výpočet podílu organických látek v roztoku pro 100 mg 2 – fenoxyethanolu při protékajícím proudu 0,1 A pro vzorek 2:

$$\frac{CHSK}{CHSK^0} = \frac{299,83}{308,40} = 0,97[1]$$

Graf (obr. 24) i zbylé výpočty procentuálního podílu organických látek ( $CHSK^0$ ) vycházejí z naměřených hodnot, které jsou uvedeny v příloze III. (tab. 16, tab. 17, tab. 18).

Na obr. 24 lze vidět, že při protékajícím proudu 0,1 A dochází k mírnému snižování hodnoty procentuálního podíl organických látek ihned po zahájení měření. Po 1,5 hodině měření se hodnota  $CHSK/CHSK^0$  pohybuje kolem 0,97 a dosahuje tak pouze 3% účinnosti

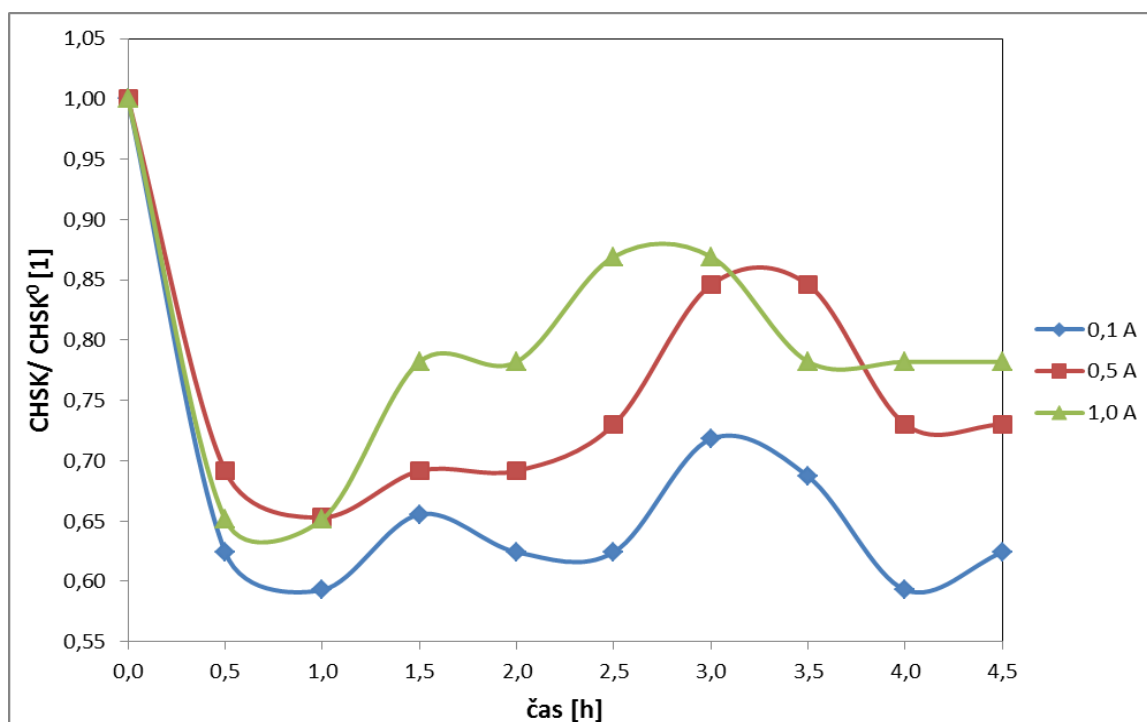
odstranění 2 – fenoxylethanolu. Poté dochází k nepatrnému kolísání hodnot  $CHSK/CHSK^0$ , které se pohybují od 0,97 – 0,95. S rostoucí dobou měření dochází od 3 hodiny k poklesu hodnot  $CHSK/CHSK^0$  až na hodnotu 0,94 po 4,5 hodinách měření. Po 4,5 hodinách měření byla zaznamenána maximální účinnost odstranění a to 6%. Důvodem takto nízké účinnosti může být nedostatečná doba měření při, které nedošlo k výraznému odstranění 2 – fenoxylethanolu, nebo nízká velikost elektrického proudu, který procházel deskovým elektrolyzérem.

Na obr. 24 při protékajícím proudu 0,5 A dochází ke snižování hodnoty procentuálního podíl organických látek již po 0,5 hodině měření a tento pokles pokračuje až do 2 hodin měření, kdy, hodnota  $CHSK/CHSK^0$  je 0,92, což znázorňuje 8% účinnost odstranění 2 – fenoxylethanolu po 2 hodinách měření. Maximální účinnost odstranění 8% byla tedy dosažena po 2 hodinách měření. Poté se hodnoty  $CHSK/CHSK^0$  s časem prakticky nemění a po 3 hodinách měření jsou konstantní. Účinnost odstranění 2 – fenoxylethanolu při protékajícím proudu 0,5 A je od 3 hodin až do konce měření 7%.

Na obr. 24 při protékajícím proudu 1,0 A lze vidět okamžitý pokles hodnoty  $CHSK/CHSK^0$  již při 0,5 hodině měření. Maximální účinnost odstranění 2 – fenoxylethanolu při protékajícím proudu 1,0 A byla dosažena po 0,5 - 1 hodině měření, kdy hodnota  $CHSK/CHSK^0$  je 0,94 což odpovídá 6% odstranění 2 – fenoxylethanolu. Po 1 hodině měření dochází k nárůstu hodnot  $CHSK/CHSK^0$  až k 3 hodinám měření kdy je hodnota  $CHSK/CHSK^0$  1, což odpovídá 100% a oxidace 2 – fenoxylethanolu neprobíhá. Od 3 hodin až do konce 4,5 hodinového měření byla opět zaznamenána účinnost odstranění 2 – fenoxylethanolu a to pouze 2 – 3%.

Z grafu na obr. 24 je patrné, že při protékajícím proudu 0,1 A byl zaznamenán maximální rozklad 2 – fenoxylethanolu až po 4,5 hodinách měření a to 6%. Při protékajícím proudu 0,5 A byl dosažen maximální rozklad 2 – fenoxylethanolu po 2 hodinách měření a to 8%. Při protékajícím proudu 1,0 A byl dosažen maximální rozklad 2 - fenoxylethanolu po 0,5 hodinách měření kdy hodnota účinnosti odstranění byla 6%. Celkově při měření 2 – fenoxylethanolu při protékajícím proudu 0,1 A, 0,5 A a 1,0 A na deskovém elektrolyzéru bylo dosaženo velmi nízkého rozkladu této látky, kdy se hodnoty pohybovali v rozmezí pouze 6% - 8% v závislosti na protékajícím elektrickém proudu. Takto nízké hodnoty rozkladu 2 – fenoxylethanolu mohou být způsobené nedostatečnou dobou měření, při které se testovaná látka nestihla zoxidovat na příslušných elektrodách. Nízká účinnost rozkladu mohla být také způsobena nedostatečnou velikostí elektrického proudu.

## 7.3.2 Oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu



Obr. 25 Závislost procentuálního podíl organických látek v roztoku s přidavkem 100 mg oktamethylcyklotetrasiloxanu na době měření při protékajícím proudu 0,1, 0,5 a 1,0 A za pomoci deskového elektrolyzéro

V grafu na obr. 25 je na ose x znázorněn čas, při kterém probíhalo měření na deskovém elektrolyzéro a na ose y je znázorněn procentuální podíl organických látek v roztoku ( $CHSK/CHSK^0$ ). Tento procentuální podíl byl vypočítán jako aktuální hodnota  $CHSK/$  počáteční hodnota  $CHSK$ .

Ukázkový výpočet podílu organických látek v roztoku pro 100 mg oktamethylcyklotetrasiloxanu při protékajícím proudu 0,1 A pro vzorek 2:

$$\frac{CHSK}{CHSK^0} = \frac{56,97}{91,26} = 0,62[1]$$

Graf (obr. 25) i zbylé výpočty procentuálního podílu organických látek ( $CHSK^0$ ) vycházejí z naměřených hodnot, které jsou uvedeny v příloze IV. (tab. 19, tab. 20, tab. 21).

V grafu na obr. 25 lze vidět, že při protékajícím proudu 0,1 A dochází k poklesu hodnoty  $CHSK/CHSK^0$  již po 0,5 hodinách měření, hodnota  $CHSK/CHSK^0$  je 0,62 což odpovídá 38% účinnosti odstranění oktamethylcyklotetrasiloxanu. Maximální účinnost odstranění oktamethylcyklotetrasiloxanu bylo dosaženo po 1 hodině měření a to konkrétně



41% při protékajícím proudu 0,1 A. S postupujícím časem měření se účinnost odstranění oktamethylcyklotetrasiloxanu pohybovala v rozmezí 28% - 34%.

V grafu na obr. 25 při procházejícím proudu 0,5 A dochází ke snížení hodnoty  $CHSK/CHSK^0$  ihned po 0,5 hodinách měření, kdy hodnota  $CHSK/CHSK^0$  je 0,69, což odpovídá 31% účinnosti odstranění oktamethylcyklotetrasiloxanu. Jak vyplývá z grafu, tak maximální účinnost odstranění oktamethylcyklotetrasiloxanu byla dosažena po 1 hodině měření a to konkrétně 35%. V dalším průběhu měření se účinnost odstranění oktamethylcyklotetrasiloxanu pohybovala v rozmezí 27% - 31%. Výjimkou je pouze nárůst hodnot  $CHSK/CHSK^0$  v době měření od 2,5 do 3,5 hodin s čímž je spojena nižší účinnost odstranění oktamethylcyklotetrasiloxanu, která byla 15%.

V grafu na obr. 25 při protékajícím proudu 1,0 A lze taktéž vidět okamžitý pokles hodnoty  $CHSK/CHSK^0$  již při 0,5 hodině měření, kdy hodnota  $CHSK/CHSK^0$  je 0,65, což odpovídá účinnosti odstranění 35% oktamethylcyklotetrasiloxanu. Maximální účinnost odstranění oktamethylcyklotetrasiloxanu byla zaznamenána v rozmezí 0,5 – 1 hodiny měření, kdy byla hodnota odstranění 35%. Při dalším průběhu měření došlo k nárůstu hodnot  $CHSK/CHSK^0$  s čímž je spojeno i snížení účinnosti odstranění oktamethylcyklotetrasiloxanu, kdy se účinnost pohybovala v rozmezí 13% - 22%.

Z grafu na obr. 25 vyplývá, že při protékajícím elektrickém proudu 0,1 A byl dosažen maximální rozklad oktamethylcyklotetrasiloxanu po 1 hodině měření a to s hodnotou účinnosti odstranění 41%. Při protékajícím proudu 0,5 A byl dosažen maximální rozklad oktamethylcyklotetrasiloxanu také po 1 hodině měření, kdy hodnota účinnosti rozkladu byla 35%. Při protékajícím proudu 1,0 A byl dosažen maximální rozklad oktamethylcyklotetrasiloxanu po 0,5 – 1 hodině měření, kdy byl účinnost odstranění této látky 35%.

Při zkoumání rozkladu oktamethylcyklotetrasiloxanu na deskovém elektrolyzáru bylo dosaženo vyšších hodnot účinnosti odstranění při protékajícím elektrickém proudu 0,1 A, 0,5 A, 1,0 A, než při zkoumání rozkladu 2 - fenoxylethanolu při protékání stejného elektrického proudu. Tato skutečnost může být dána nedostatečnou dobou měření, kterou 2 - fenoxylethanol pro svůj rozklad vyžaduje a při které se testovaná látka nestihla zoxidovat na příslušných elektrodách. Nízké hodnoty rozkladu 2 - fenoxylethanolu mohou být způsobené také nedostatečnou velikostí protékajícího elektrického proudu.

Jak lze vidět jak v grafu na obr. 24 tak v grafu na obr. 25, nebylo ani při jednom měření dosaženo 100% rozkladu 2 – fenoxylethanolu ani oktamethylcyklotetrasiloxanu při době měření 4,5 hodiny při procházejícím elektrickém proudu 0,1 A, 0,5 A a 1,0 A. Tuto skutečnost lze opět přičítat krátké době měření.

## ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývala odstraňováním vybraných složek produktů denní potřeby (PCPs) pomocí elektrochemické oxidace. Jako zkoumané sloučeniny byly zvoleny 2 – fenoxxyethanol a oktamethylcyklotetrasiloxan. Testované sloučeniny byly nejprve podrobeny měření pomocí cyklické voltametrie, výsledkem tohoto měření byly voltamogramy, ze kterých byl zjištěn příslušný elektrický proud a následně byla provedena grafická závislost elektrického proudu na pH. Poté byly testované sloučeniny podrobeny měření na deskovém elektrolyzáru a zkoumán jejich rozklad při určitém čase při protékajícím proudu 0,1 A, 0,5 A a 1,0 A.

Při měření pomocí cyklické voltametrie za použití platinové elektrody bylo dosaženo oxidace 2 – fenoxxyethanolu při pH 3 - 5. Při pH 3 bylo dosaženo maxima elektrického proudu a to  $9 \times 10^{-5}$  A. Při měření na stejné elektrodě, ale s probubláváním roztoku pomocí dusíku bylo dosaženo oxidace 2 – fenoxxyethanolu při pH 3 – 5. Hodnota elektrického proudu při pH 3 byla  $1,3 \times 10^{-4}$  A. Při použití elektrody ze skelného uhlíku bylo dosaženo oxidace 2 – fenoxxyethanolu při pH 7 s maximem elektrického proudu  $7,6 \times 10^{-5}$  A. Při měření na stejné elektrodě, ale s probubláváním roztoku pomocí dusíku bylo dosaženo oxidace 2 - fenoxxyethanolu při pH 7 - 8. Maximum oxidace nastává při pH 8, kdy hodnota elektrického proudu je  $7,9 \times 10^{-5}$  A. Při použití borem dopované diamantové elektrody došlo k oxidaci 2 – fenoxxyethanolu při pH 5 - 7 s maximem oxidace při pH 7 s hodnotou elektrického proudu  $2,9 \times 10^{-7}$  A. Při měření na stejné elektrodě, ale s probubláváním roztoku pomocí dusíku bylo dosaženo oxidace 2 - fenoxxyethanolu. Při pH 8 o hodnotě elektrického proudu  $2,8 \times 10^{-8}$  A.

Při měření pomocí cyklické voltametrie za použití platinové elektrody bylo dosaženo oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu při pH 3 - 4. Hodnota elektrického proudu při pH 3 byla  $7,2 \times 10^{-5}$  A. Při měření na stejné elektrodě, ale s probubláváním roztoku pomocí dusíku bylo dosaženo oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu v rozmezí pH 3 – 5. Maximum elektrického proudu je při pH 3, kdy se hodnota pohybuje kolem  $1,4 \times 10^{-4}$  A. Při použití elektrody ze skelného uhlíku bylo dosaženo oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu při pH 6 – 8. Maximum elektrického proudu bylo dosaženo při pH 8 a to  $1,1 \times 10^{-4}$  A. Při měření na stejné elektrodě, ale s probubláváním roztoku pomocí dusíku bylo dosaženo oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu při pH 6 – 8. Maximum elektrického proudu bylo dosaženo při pH 8 a to konkrétně  $8,8 \times 10^{-5}$  A. Při použití borem dopované diamantové

elektrody bylo dosaženo oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu při pH 6 - 7, kde probíhá oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu. Hodnota maxima elektrického proudu při pH 7 je  $3,4 \times 10^{-8}$  A. Při měření na stejné elektrodě, ale s probubláváním roztoku pomocí dusíku bylo dosaženo oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu při pH 7 – 8. Hodnota maxima elektrického proudu je  $1,3 \times 10^{-8}$  A.

Při měření na deskovém elektrolyzáru bylo zjištěno, že při protékajícím proudu 0,1 A byl zaznamenán maximální rozklad 2 – fenoxxyethanolu až po 4,5 hodinách měření a to 6%. Při protékajícím proudu 0,5 A byl dosažen maximální rozklad 2 – fenoxxyethanolu po 2 hodinách měření a to 8%. Při protékajícím proudu 1,0 A byl dosažen maximální rozklad 2 – fenoxxyethanolu po 0,5 hodinách měření kdy hodnota účinnosti odstranění byla 6%. Takto nízké hodnoty rozkladu 2 – fenoxxyethanolu mohou být způsobené nedostatečnou dobou měření, při které se testovaná látka nestihla zoxidovat na příslušných elektrodách. Nízká účinnost rozkladu mohla být také způsobena nedostatečnou velikostí elektrického proudu. Při měření na deskovém elektrolyzáru bylo zjištěno, že při protékajícím proudu 0,1 A byl dosažen maximální rozklad oktamethylcyklotetrasiloxanu po 1 hodině měření a to s hodnotou účinnosti odstranění 41%. Při protékajícím proudu 0,5 A byl dosažen maximální rozklad oktamethylcyklotetrasiloxanu také po 1 hodině měření, kdy hodnota účinnosti rozkladu byla 35%. Při protékajícím proudu 1,0 A byl dosažen maximální rozklad oktamethylcyklotetrasiloxanu po 0,5 – 1 hodině měření, kdy byl účinnost odstranění této látky 35%.

Závěrem je nutno říci, že ani při jednom měření nedošlo k 100% rozkladu testovaných sloučenin, což mohlo být způsobeno nedostatečnou dobou měření, kterou pro svůj rozklad testované sloučeniny vyžaduje a při které se testovaná látka nestihla zoxidovat na příslušných elektrodách. Nízké hodnoty rozkladu mohou být také způsobeny nedostatečnou velikostí protékajícího elektrického proudu.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

A.BUTKOVSKYI, et al., 2014. Electrochemical Conversion of Micropollutants in Gray Water. *Environmental science and Technology*. Netherlands, č 48, s. 1893-901 [cit. 2015-01-21].

Arnika.org. *Arnika* [online]. [cit. 2015-04-20]. Dostupné z: <http://arnika.org/2-fenoxyethanol>

BARCELÓ, D. a M. PETROVIC, 2007. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment. *Anal Bional Chem*. Barcelona (Spain): 10. leden. 2007, č 387, s. 1141-42 [cit. 2014-11-14].

BRAUSCH, J. M. a G. M. RAND, 2011. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental. *Ecotoxicology and Risk Assessment Laboratory*. Florida (United States): Elsevier, 23. 12. 2011, s. 1518-32 [cit. 2014-11-15].

Cyklická voltametrie. In: *Katedra fyzikální chemie UP* [online]. [cit. 2015-04-20]. Dostupné z: [http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka\\_voltametrie.pdf](http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf)

ČR, 2007. Zák. č. 378/2007 Sb. Zákon o léčivech [cit. 2014-12-22]. Dostupné z: <http://www.zakonyprolidi.cz/cs/2007-378>

ECHA, 2005. Musk ketone. *European chemicals agency* [online] [cit. 2014-11-23]. Dostupné z: <http://echa.europa.eu/documents/10162/e6a84904-118b-447a-8766-f7bda48f7ce0>

ELLIS, J. B., 2006. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. *Environmental Pollution*. London (United Kingdom): Elsevier, s. 184-89 [cit. 2014-11-21].

ENVIRONMENTAL WORKING GROUP. Musk ambrette. *EWG* [online]. [cit. 2014-11-24]. Dostupné z: <http://www.ewg.org/sites/humantoxome/chemicals/chemical.php?chemid=90011>

ENVIRONMENTAL WORKING GROUP. Musk moskene. *EWG* [online]. [cit. 2014-11-24]. Dostupné z: <http://www.ewg.org/sites/humantoxome/chemicals/chemical.php?chemid=100373>

ENVIRONMENTAL WORKING GROUP. Musk tibetene. *EWG* [online]. [cit. 2014-11-24]. Dostupné z: <http://www.ewg.org/sites/humantoxome/chemicals/chemical.php?chemid=100369>

ENVIRONMENT, U. E. P. A. *Origins and Fate of PPCPs in the* [online]. [cit. 2014-11-22]. Dostupné z: <http://www.epa.gov/pesticides/reregistration/status.htm>

EPITESTY, 2005. Musk Ketone. *Epikutánní testy* [Epietesty] [online] [cit. 2014-11-23]. Dostupné z: <http://www.epitesty.cz/pasports/M%20018.pdf>

EPITESTY, 2005. Musk xylene. *Epikutánní testy* [online] [cit. 2014-11-23]. Dostupné z: <http://www.epitesty.cz/pasports/M%20021.pdf>

EPITESTY. 4-Methylbenzylidene Camphor. *Epikutánní testy* [online]. [cit. 2014-12-20]. Dostupné z: <http://www.epitesty.cz/pasports/M%20024%20B.pdf>

EPITESTY. Benzofenony. *Epikutánní testy* [online]. [cit. 2014-12-21]. Dostupné z: <http://www.epitesty.cz/index.php?inc=uvf>

EU, 2009. Nař. č. 1223/2009, Nařízení o kosmetických přípravcích [cit. 2014-12-19]. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:cs:PDF>

EU, 2004. Smě. č. 88/2004, Směrnice o kosmetických prostředcích [cit. 2014-11-24]. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32004L0088:EN:HTML>

F.A.CALIMAN a M.GAVRILESCU, 2009. Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment – A .... *Clean Journal*. Jasy (Rumunsko), č 37, s. 277-303 [cit. 2014-11-15].

*Groundwater Resources Association of California* [online]. [cit. 2014-11-17]. Dostupné z: <http://www.grac.org/PPCPs.pdf>

H.R.BUSER, et al., 2005. Stereoisomer Composition of the Chiral UV Filter 4-Methylbenzylidene Camphor in Environmental .... *Environmental science technology*. Wadensvil (Switzerland), č 39, s. 3013-19 [cit. 2014-12-15].

HALDEN, R. U. a D.H. PAULL, 2005. Co-Occurrence of Triclocarban and Triclosan in U.S. Water Resources. *Environ. Sci. Technol.* Baltimore (Maryland), č 39, s. 1420-26 [cit. 2014-11-21].

HERA. *Human and environmental risk assessment on ingredients of household cleaning products* [online]. [cit. 2014-11-26]. Dostupné z: <http://www.heraproject.com/files/29-HH->

04%20pcm%20HHCB%20HERA%20Human%20Health%20DISCL%20ed2.pdf

HORNBUCKLE, A. M. P. A. K. C., 2004. Synthetic Musk Fragrances in Lake Michigan. *Environmental science technology*. Iowa, č 38, s. 367-72 [cit. 2014-11-24].

CHEN, T.S., P.H. CHEN a K.L. HUANG, 2014. Electrochemical degradation of N,N-diethyl-m-toluamide on a boron-doped diamond electrode. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Pingtung (Taiwan): Elsevier, č 45, s. 2615-21 [cit. 2014-12-28].

I.JIMÉNEZ-DÍAZ, et al., 2014. Analytical methods for the determination of personal care products in human samples: An overview. *Talanta*. Granada (Španělsko): Elsevier, 6. 6. 2014, č 129, s. 448-58 [cit. 2014-12-01].

IARC. Musk Ambrette and Musk xylene. *International Agency for Research on Cancer* [online]. [cit. 2014-11-23]. Dostupné z: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol65/mono65-15.pdf>

J.L.REINER, et al., 2007. Synthetic Musk Fragrances in Human Milk from the United States. *Environmental science and technology*. Massachusetts, č 41, s. 3815-20 [cit. 2014-23-11].

J.WANG a J. FARRELL, 2004. Electrochemical Inactivation of Triclosan with Boron Doped Diamond Film Electrodes. *Environmental science technology*. Tucson (Arizona), č 38, s. 5232-37 [cit. 2014-12-27].

MP BIOMEDICALS. *MP Biomedicals* [online]. [cit. 2014-11-27]. Dostupné z: <http://www.mpbio.com/product.php?pid=05203013&country=56>

NATIONAL PESTICIDE INFORMATION CENTER, 2008. DEET. *National Pesticide Information Center* [online] [cit. 2014-11-30]. Dostupné z: <http://npic.orst.edu/factsheets/DEETgen.html#whatis>

PFW AROMA CHEMICALS. *PFW Aroma chemicals* [online]. [cit. 2014-11-26]. Dostupné z: <http://www.pfw.nl/products/11-products/33-tonalid>

PHARMACORAMA, 2010. Triclosan and Triclocarban. *Pharmacorama* [online]. 30. 4. 2010 [cit. 2014-11-21]. Dostupné z: <http://www.pharmacorama.com/en/ezine/20100430160108.php>

ROUESSAC, F. a A. ROUESSAC, 2007. *Chemical Analysis - Modern Instrumentation Methods and Techniques*. 2. Le Mans (Francie): Wiley, 465-467 s.. ISBN: 978-0-470-85903-2.

S.TANAKA, et al., 2002. Electrochemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and SnO<sub>2</sub>/Ti anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. Japan: Kluwer Academic Publishers, č 32, s. 197-201 [cit. 2015-01-22].

SANTA CRUZ BIOTECHNOLOGY, INC. Celestolide [online]. [cit. 2014-11-26]. Dostupné z: <http://www.scbio.de/datasheet-207416-celestolide.html>

U.S. PHARMACOPEIA [online]. [cit. 2014-12-20]. Dostupné z: [http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0\\_m52010.html](http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_m52010.html)

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006. Origins and Fate of PPCPs in the Environment [online] [cit. 2014-11-19]. Dostupné z: <http://www.epa.gov/ppcp/pdf/drawing.pdf>

US EPA. Hydrogen Peroxide. *US Environmental protection agency* [online]. [cit. 2015-01-21]. Dostupné z: <http://iaspub.epa.gov/tdb/pages/treatment/treatmentOverview.do?treatmentProcessId=-1234021623>



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PPCPs	Pharmaceutical and Personal care products
PCPs	Personal care products
DEET	Diethyltoluamid
TCS	Triclosan
TCC	Triclocarban
MK	Musk keton
MX	Musk xylen
MA	Musk ambrette
MM	Musk moskene
MT	Musk tibeten
ADBI	Celestolid
HHCB	Galaxolid
AHTN	Tonalid
DPMI	Cashmeran
BP	Benzofenon
MBC	Methylbenzyliden - kafr
BDDE	Borem dopovaná diamantová elektroda
GC	Uhlíková elektroda
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
CV	Cyklická voltametrie

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1	Strukturní vzorce triclosanu a triclocarbanu (PHARMACORAMA, 2010).....	13
Obr. 2	Strukturní vzorce nitro mošusových látek: (A) - musk keton, (B) - musk xylen (HORNBUCKLE , 2004).....	15
Obr. 3	Strukturní vzorce nitro mošusových látek: (A) – Musk tibeten, (B) – Musk ambrette, (C) – Musk moskene .....	16
Obr. 4	Strukturní vzorce polycyklických mošusových látek: Celestolid (ADBI), Galaxolid (HHCB), Tonalid (AHTN). (HORNBUCKLE , 2004).....	17
Obr. 5	Strukturní vzorec N, N – diethyltoluamid (DEET) (MP BIOMEDICALS, n.d.).....	18
Obr. 6	Strukturní vzorec 4 – methylbenzyliden kafru (U.S. PHARMACOPEIA, n.d.).....	19
Obr. 7	Schéma zapojení tříelektrodevého systému v cyklické voltametrické: 1. Pracovní elektroda, 2. Pomocná elektroda, 3. Referenční elektroda.....	26
Obr. 8	Strukturní vzorec 2 - fenoxýethanolu .....	34
Obr. 9	Strukturní vzorec oktamethylcyklotetrasiloxanu.....	35
Obr. 10	Zapojení přístroje pro měření cyklické voltametrické 1. Autolab PGSTAT 204, 2. argenochloridová elektroda, 3. platinová elektroda, 4. elektroda ze skelného uhlíku nebo platinová elektroda nebo borem dopovaná diamantová elektroda, 5. skleněná nádoba s obsahem testovaných sloučenin o příslušném pH.....	39
Obr. 11	Schéma zapojení deskového elektrolyzéro.....	41
Obr. 12	Závislost elektrického proudu na pH při voltametrickém studiu oxidace 2 - fenoxýethanolu na Pt elektrodě bez odstranění plynů z roztoku probubláváním dusíkem .....	42
Obr. 13	Závislost elektrického proudu na pH při voltametrickém studiu oxidace 2 - fenoxýethanolu na Pt elektrodě s odstraněním plynů z roztoku probubláváním dusíkem .....	43
Obr. 14	Závislost elektrického proudu na pH při voltametrickém studiu oxidace 2 - fenoxýethanolu na GC elektrodě bez odstranění plynů z roztoku probubláváním dusíkem .....	44
Obr. 15	Závislost elektrického proudu na pH při voltametrickém studiu oxidace 2 - fenoxýethanolu na GC elektrodě s odstraněním plynů z roztoku probubláváním dusíkem .....	45

Obr. 16 Závislost elektrického proudu na pH při voltametričtém studiu oxidace 2 - fenoxoethanolu na BDD elektrodě bez odstranění plynů z roztoku probubláváním dusíkem .....	46
Obr. 17 Závislost elektrického proudu na pH při voltametričtém studiu oxidace 2 - fenoxoethanolu na BDD elektrodě s odstraněním plynů z roztoku probubláváním dusíkem .....	47
Obr. 18 Závislost elektrického proudu na pH při voltametričtém studiu oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na Pt elektrodě bez odstranění plynů z roztoku probubláváním dusíkem .....	48
Obr. 19 Závislost elektrického proudu na pH při voltametričtém studiu oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na Pt elektrodě s odstraněním plynů z roztoku probubláváním dusíkem .....	49
Obr. 20 Závislost elektrického proudu na pH při voltametričtém studiu oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na GC elektrodě bez odstranění plynů z roztoku probubláváním dusíkem .....	50
Obr. 21 Závislost elektrického proudu na pH při voltametričtém studiu oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na GC elektrodě s odstraněním plynů z roztoku probubláváním dusíkem .....	51
Obr. 22 Závislost elektrického proudu na pH při voltametričtém studiu oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na BDD elektrodě bez odstranění plynů z roztoku probubláváním dusíkem .....	52
Obr. 23 Závislost elektrického proudu na pH při voltametričtém studiu oxidace oktamethylcyklotetrasiloxanu na BDD elektrodě s odstraněním plynů z roztoku probubláváním dusíkem .....	53
Obr. 24 Závislost procentuálního podíl organických látek v roztoku s přídatkem 100 mg 2 – fenoxoethanolu na době měření při protékajícím proudu 0,1, 0,5 a 1,0 A za pomoci deskového elektrolyzéry .....	54
Obr. 25 Závislost procentuálního podíl organických látek v roztoku s přídatkem 100 mg oktamethylcyklotetrasiloxanu na době měření při protékajícím proudu 0,1, 0,5 a 1,0 A za pomoci deskového elektrolyzéry.....	56

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1 Nejvyšší povolená koncentrace v konečném kosmetickém výrobku (EU, 2004, Smě. č. 88/2004).....	15
Tab. 2 Třídy PPCPs objeveny v povrchových vodách, odpadních vodách a čistírnách odpadních vod (F.A.CALIMAN et. al. , 2009).....	22
Tab. 3 Počáteční parametry při měření testovaných sloučenin pomocí deskového elektrolyzéro.....	40
Tab. 4 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml 2 – fenoxxyethanolu do roztoku při měření na Pt elektrodě bez probublávání dusíkem.....	71
Tab. 5 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml 2 – fenoxxyethanolu do roztoku při měření na Pt elektrodě s probubláváním pomocí dusíku.....	71
Tab. 6 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml 2 – fenoxxyethanolu do roztoku při měření na GC elektrodě bez probublávání dusíkem.....	72
Tab. 7 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml 2 – fenoxxyethanolu do roztoku při měření na GC elektrodě s probubláváním pomocí dusíku .....	72
Tab. 8 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml 2 – fenoxxyethanolu do roztoku při měření na BDD elektrodě bez probublávání dusíkem.....	73
Tab. 9 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml 2 – fenoxxyethanolu do roztoku při měření na BDD elektrodě s probubláváním pomocí dusíku .....	73
Tab. 10 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při měření na Pt elektrodě bez probublávání dusíkem .....	74
Tab. 11 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při měření na Pt elektrodě s probubláváním pomocí dusíku .....	74

Tab. 12 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při měření na GC elektrodě bez probublávání dusíkem .....	75
Tab. 13 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při měření na GC elektrodě s probubláváním pomocí dusíku.....	75
Tab. 14 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při měření na BDD elektrodě bez probublávání dusíkem .....	76
Tab. 15 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při měření na GC elektrodě s probubláváním pomocí dusíku.....	76
Tab. 16 Naměřené data a výpočet CHSK při přidavku 100 mg 2 – fenoxxyethanolu do roztoku při velikosti elektrickém proudu 0,1 A .....	77
Tab. 17 Naměřené data a výpočet CHSK při přidavku 100 mg 2 – fenoxxyethanolu do roztoku při velikosti elektrickém proudu 0,5 A .....	77
Tab. 18 Naměřené data a výpočet CHSK při přidavku 100 mg 2 – fenoxxyethanolu do roztoku při velikosti elektrickém proudu 1,0 A .....	78
Tab. 19 Naměřené data a výpočet CHSK při přidavku 100 oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při velikosti elektrickém proudu 0,1 A.....	79
Tab. 20 Naměřené data a výpočet CHSK při přidavku 100 oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při velikosti elektrickém proudu 0,5 A.....	79
Tab. 21 Naměřené data a výpočet CHSK při přidavku 100 oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při velikosti elektrickém proudu 1,0 A.....	80

**SEZNAM PŘÍLOH**

- P I        Naměřené hodnoty 2 – fenoxylethanolu pomocí cyklické voltametrie
- P II        Naměřené hodnoty oktamethylcyklotetrasiloxanu pomocí cyklické voltametrie
- P III       Naměřené hodnoty 2 – fenoxylethanolu pomocí deskového elektrolyzéro
- P IV       Naměřené hodnoty oktamethylcyklotetrasiloxanu pomocí deskového elektrolyzéro

## PŘÍLOHA P I: NAMĚŘENÉ HODNOTY 2 – FENOXYETHANOLU POMOCÍ CYKlickÉ VOLTAMETRIE

Tab. 4 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml 2 – fenoxxyethanolu do roztoku při měření na Pt elektrodě bez probublávání dusíkem

pH	2- fenoxxyethanol V [ml]	Elektrický proud I [A]	Elektrický potenciál E [V]
3	5	$8,9966 \times 10^{-5}$	-0,65964
4	5	$3,2440 \times 10^{-5}$	-0,72510
5	5	$4,6646 \times 10^{-6}$	-0,57404
6	5	$2,5833 \times 10^{-7}$	-0,61432
7	5	$1,1181 \times 10^{-6}$	-0,12085
8	5	$1,7766 \times 10^{-6}$	-0,17120
9	5	$1,1848 \times 10^{-6}$	-0,20645

Tab. 5 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml 2 – fenoxxyethanolu do roztoku při měření na Pt elektrodě s probubláváním pomocí dusíku

pH	2- fenoxxyethanol V [ml]	Elektrický proud I [A]	Elektrický potenciál E [V]
3	5	$1,2782 \times 10^{-4}$	-0,66467
4	5	$5,6813 \times 10^{-5}$	-0,72006
5	5	$9,1625 \times 10^{-6}$	-0,74020
6	5	$5,1149 \times 10^{-7}$	-0,61432
7	5	$8,4864 \times 10^{-7}$	-0,070496
8	5	$1,8945 \times 10^{-6}$	-0,15610
9	5	$3,2940 \times 10^{-6}$	-0,20645

Tab. 6 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml 2 – fenoxylethanolu do roztoku při měření na GC elektrodě bez probublávání dusíkem

<b>pH</b>	<b>2- fenoxylethanol V [ml]</b>	<b>Elektrický proud I [A]</b>	<b>Elektrický potenciál E [V]</b>
<b>3</b>	5	$6,1827 \times 10^{-5}$	0,29205
<b>4</b>	5	$6,2701 \times 10^{-5}$	0,23666
<b>5</b>	5	$6,2243 \times 10^{-5}$	0,26184
<b>6</b>	5	$6,0630 \times 10^{-5}$	0,16617
<b>7</b>	5	$7,6008 \times 10^{-5}$	0,080566
<b>8</b>	5	$6,7550 \times 10^{-5}$	-0,080566
<b>9</b>	5	$6,7083 \times 10^{-5}$	-0,130920

Tab. 7 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml 2 – fenoxylethanolu do roztoku při měření na GC elektrodě s probubláváním pomocí dusíku

<b>pH</b>	<b>2- fenoxylethanol V [ml]</b>	<b>Elektrický proud I [A]</b>	<b>Elektrický potenciál E [V]</b>
<b>3</b>	5	$1,7779 \times 10^{-5}$	0,22659
<b>4</b>	5	$2,1204 \times 10^{-5}$	0,24170
<b>5</b>	5	$2,3641 \times 10^{-5}$	0,15610
<b>6</b>	5	$3,1094 \times 10^{-5}$	0,085602
<b>7</b>	5	$4,0501 \times 10^{-5}$	-0,035248
<b>8</b>	5	$7,9392 \times 10^{-5}$	-0,17120
<b>9</b>	5	$7,0617 \times 10^{-5}$	-0,20142



Tab. 8 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml 2 – fenoxylethanolu do roztoku při měření na BDD elektrodě bez probublávání dusíkem

<b>pH</b>	<b>2- fenoxylethanol V [ml]</b>	<b>Elektrický proud I [A]</b>	<b>Elektrický potenciál E [V]</b>
3	5	$1,1938 \times 10^{-7}$	0,14603
4	5	$8,4053 \times 10^{-8}$	0,18127
5	5	$6,8248 \times 10^{-8}$	0,14099
6	5	$2,3253 \times 10^{-7}$	0,050354
7	5	$2,9157 \times 10^{-7}$	0,030212
8	5	$2,1836 \times 10^{-7}$	0,015106
9	5	$1,1693 \times 10^{-7}$	0,040283

Tab. 9 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml 2 – fenoxylethanolu do roztoku při měření na BDD elektrodě s probubláváním pomocí dusíku

<b>pH</b>	<b>2- fenoxylethanol V [ml]</b>	<b>Elektrický proud I [A]</b>	<b>Elektrický potenciál E [V]</b>
3	5	$4,4537 \times 10^{-8}$	-0,075531
4	5	$2,8948 \times 10^{-8}$	-0,065460
5	5	$8,7326 \times 10^{-9}$	-0,030212
6	5	$6,6650 \times 10^{-9}$	-0,070496
7	5	$9,1266 \times 10^{-9}$	-0,045319
8	5	$2,7794 \times 10^{-8}$	-0,050354
9	5	$1,2421 \times 10^{-8}$	-0,085823

## PŘÍLOHA P II: NAMĚŘENÉ HODNOTY OKTAMETHYL - CYKLOTETRASILOXANU POMOCÍ CYKlickÉ VOLTAMETRIE

Tab. 10 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při měření na Pt elektrodě bez probublávání dusíkem

pH	Oktamethyl - cyklotetrasiloxan V [ml]	Elektrický proud I [A]	Elektrický potenciál E [V]
3	5	$7,2133 \times 10^{-5}$	-0,73013
4	5	$5,2892 \times 10^{-6}$	-0,75027
5	5	$2,0852 \times 10^{-6}$	-0,57907
6	5	$1,5654 \times 10^{-6}$	-0,63446
7	5	$2,6218 \times 10^{-6}$	-0,14099
8	5	$3,1397 \times 10^{-6}$	-0,16617
9	5	$3,8374 \times 10^{-6}$	-0,20142

Tab. 11 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při měření na Pt elektrodě s probubláváním pomocí dusíku

pH	Oktamethyl - cyklotetrasiloxan V [ml]	Elektrický proud I [A]	Elektrický potenciál E [V]
3	5	$1,3568 \times 10^{-4}$	-0,67474
4	5	$2,8657 \times 10^{-5}$	-0,72006
5	5	$2,1962 \times 10^{-6}$	-0,54382
6	5	$1,7253 \times 10^{-6}$	-0,61935
7	5	$2,1470 \times 10^{-6}$	-0,10071
8	5	$2,8785 \times 10^{-6}$	-0,16617
9	5	$3,5593 \times 10^{-6}$	-0,21149

Tab. 12 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při měření na GC elektrodě bez probublávání dusíkem

<b>pH</b>	<b>Oktamethyl - cyklotetrasiloxan V [ml]</b>	<b>Elektrický proud I [A]</b>	<b>Elektrický potenciál E [V]</b>
<b>3</b>	5	$6,4361 \times 10^{-5}$	0,16617
<b>4</b>	5	$6,4768 \times 10^{-5}$	0,12589
<b>5</b>	5	$6,9728 \times 10^{-5}$	0,13092
<b>6</b>	5	$7,9139 \times 10^{-5}$	0,070496
<b>7</b>	5	$1,0210 \times 10^{-4}$	-0,050354
<b>8</b>	5	$1,1370 \times 10^{-4}$	-0,16617
<b>9</b>	5	$5,8864 \times 10^{-5}$	-0,090637

Tab. 13 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při měření na GC elektrodě s probubláváním pomocí dusíku

<b>pH</b>	<b>Oktamethyl - cyklotetrasiloxan V [ml]</b>	<b>Elektrický proud I [A]</b>	<b>Elektrický potenciál E [V]</b>
<b>3</b>	5	$1,2591 \times 10^{-5}$	0,18127
<b>4</b>	5	$1,0821 \times 10^{-5}$	0,13092
<b>5</b>	5	$1,3379 \times 10^{-5}$	0,15106
<b>6</b>	5	$1,4439 \times 10^{-5}$	0,025177
<b>7</b>	5	$6,3677 \times 10^{-5}$	-0,115810
<b>8</b>	5	$8,8283 \times 10^{-5}$	-0,21652
<b>9</b>	5	$5,2309 \times 10^{-5}$	-0,22156

Tab. 14 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při měření na BDD elektrodě bez probublávání dusíkem

<b>pH</b>	<b>Oktamethyl - cyklotetrasiloxan V [ml]</b>	<b>Elektrický proud I [A]</b>	<b>Elektrický potenciál E [V]</b>
<b>3</b>	5	$2,9762 \times 10^{-8}$	-0,100710
<b>4</b>	5	$2,8891 \times 10^{-8}$	-0,095673
<b>5</b>	5	$2,7703 \times 10^{-8}$	0,075531
<b>6</b>	5	$2,7880 \times 10^{-8}$	0,010071
<b>7</b>	5	$3,4384 \times 10^{-8}$	-0,015106
<b>8</b>	5	$2,8571 \times 10^{-8}$	-0,0050354
<b>9</b>	5	$2,7251 \times 10^{-8}$	0,015106

Tab. 15 Odečtené hodnoty elektrického proudu a elektrického potenciálu z voltamogramů při dávkování 5 ml oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při měření na BDD elektrodě s probubláváním pomocí dusíku

<b>pH</b>	<b>Oktamethyl - cyklotetrasiloxan V [ml]</b>	<b>Elektrický proud I [A]</b>	<b>Elektrický potenciál E [V]</b>
<b>3</b>	5	$2,4339 \times 10^{-8}$	-0,075531
<b>4</b>	5	$1,7868 \times 10^{-8}$	-0,055389
<b>5</b>	5	$1,1098 \times 10^{-8}$	-0,040283
<b>6</b>	5	$7,5823 \times 10^{-9}$	-0,020142
<b>7</b>	5	$7,2127 \times 10^{-9}$	-0,020142
<b>8</b>	5	$1,2629 \times 10^{-8}$	-0,032638
<b>9</b>	5	$7,2354 \times 10^{-9}$	-0,020496

## PŘÍLOHA P III: NAMĚŘENÉ HODNOTY 2 – FENOXYETHANOLU POMOCÍ DESKOVÉHO ELEKTROLYZÉRU

Tab. 16 Naměřené data a výpočet CHSK při přidavku 100 mg 2 – fenoxxyethanolu do roztoku při velikosti elektrickém proudu 0,1 A

Vzorek	Čas [h]	Teplota [°C]	Absorbance [1]	CHSK [mg.l <sup>-1</sup> ]	CHSK/CHSK <sup>0</sup> [1]
1	0	21,5	0,108	308,40	1,00
2	0,5	22	0,105	299,83	0,97
3	1	22	0,104	296,97	0,96
4	1,5	22,5	0,105	299,83	0,97
5	2	23	0,103	294,11	0,95
6	2,5	23	0,103	294,11	0,95
7	3	23	0,104	296,67	0,96
8	3,5	23	0,103	294,11	0,95
9	4	23	0,102	291,26	0,94
10	4,5	23,5	0,101	288,40	0,94

Ukázkový výpočet CHSK pro vzorek 1 v čase 0 hodin:

$$A = 0,00035\text{CHSK} + 0,00006$$

$$0,108 = 0,00035\text{CHSK} + 0,00006$$

$$\text{CHSK} = 308,40 \text{ mg.l}^{-1}$$

Tab. 17 Naměřené data a výpočet CHSK při přidavku 100 mg 2 – fenoxxyethanolu do roztoku při velikosti elektrickém proudu 0,5 A

Vzorek	Čas [h]	Teplota [°C]	Absorbance [1]	CHSK [mg.l <sup>-1</sup> ]	CHSK/CHSK <sup>0</sup> [1]
1	0	21	0,114	325,54	1,00
2	0,5	21,5	0,112	319,83	0,98
3	1	21,5	0,110	314,11	0,96
4	1,5	21,5	0,107	305,54	0,94
5	2	22	0,105	299,83	0,92
6	2,5	22	0,105	299,83	0,92
7	3	22	0,106	302,69	0,93
8	3,5	22	0,106	302,69	0,93
9	4	22	0,106	302,69	0,93
10	4,5	22,5	0,106	302,69	0,93

Ukázkový výpočet CHSK pro vzorek 1 v čase 0 hodin:

$$A = 0,00035\text{CHSK} + 0,00006$$

$$0,114 = 0,00035\text{CHSK} + 0,00006$$

$$\text{CHSK} = 325,54 \text{ mg.l}^{-1}$$

Tab. 18 Naměřené data a výpočet CHSK při přidavku 100 mg 2 – fenoxylethanolu do roztoku při velikosti elektrického proudu 1,0 A

Vzorek	Čas [h]	Teplota [°C]	Absorbance [1]	CHSK [mg.l <sup>-1</sup> ]	CHSK/CHSK <sup>0</sup> [1]
1	0	20,5	0,105	299,83	1,00
2	0,5	20,5	0,099	282,69	0,94
3	1	21	0,099	282,69	0,94
4	1,5	21	0,102	291,26	0,97
5	2	21	0,103	294,11	0,98
6	2,5	21	0,104	296,97	0,99
7	3	21,5	0,105	299,83	1,00
8	3,5	22	0,103	294,11	0,98
9	4	22	0,102	291,26	0,97
10	4,5	22	0,103	294,11	0,98

Ukázkový výpočet CHSK pro vzorek 1 v čase 0 hodin:

$$A = 0,00035\text{CHSK} + 0,00006$$

$$0,105 = 0,00035\text{CHSK} + 0,00006$$

$$\text{CHSK} = 299,83 \text{ mg.l}^{-1}$$

**PŘÍLOHA P IV: NAMĚŘENÉ HODNOTY  
OKTAMETHYLCYKLOTETRAILOXANU POMOCÍ DESKOVÉHO  
ELEKTROLYZÉRU**

Tab. 19 Naměřené data a výpočet CHSK při přidavku 100 oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při velikosti elektrickém proudu 0,1 A

Vzorek	Čas [h]	Teplota [°C]	Absorbance [1]	CHSK [mg.l <sup>-1</sup> ]	CHSK/CHSK <sup>0</sup> [1]
1	0	21,5	0,032	91,26	1,00
2	0,5	22	0,020	56,97	0,62
3	1	22	0,019	54,11	0,59
4	1,5	22	0,021	59,83	0,66
5	2	22	0,020	56,97	0,62
6	2,5	22	0,020	56,97	0,62
7	3	22	0,023	65,54	0,72
8	3,5	21,5	0,022	62,69	0,69
9	4	21	0,019	54,11	0,59
10	4,5	21	0,020	56,97	0,62

Ukázkový výpočet CHSK pro vzorek 1 v čase 0 hodin:

$$A = 0,00035\text{CHSK} + 0,00006$$

$$0,032 = 0,00035\text{CHSK} + 0,00006$$

$$\text{CHSK} = 91,26 \text{ mg.l}^{-1}$$

Tab. 20 Naměřené data a výpočet CHSK při přidavku 100 oktamethylcyklotetrasiloxanu do roztoku při velikosti elektrickém proudu 0,5 A

Vzorek	Čas [h]	Teplota [°C]	Absorbance [1]	CHSK [mg.l <sup>-1</sup> ]	CHSK/CHSK <sup>0</sup> [1]
1	0	21,5	0,026	74,11	1,00
2	0,5	21,5	0,018	51,26	0,69
3	1	21,5	0,017	48,40	0,65
4	1,5	22	0,018	51,26	0,69
5	2	22	0,018	51,26	0,69
6	2,5	22,5	0,019	54,11	0,73
7	3	22,5	0,022	62,69	0,85
8	3,5	23	0,022	62,69	0,85
9	4	23	0,019	54,11	0,73
10	4,5	23	0,019	54,11	0,73

Ukázkový výpočet CHSK pro vzorek 1 v čase 0 hodin:

$$A = 0,00035\text{CHSK} + 0,00006$$

$$0,026 = 0,00035\text{CHSK} + 0,00006$$

$$\text{CHSK} = 74,11 \text{ mg.l}^{-1}$$

Tab. 21 Naměřené data a výpočet CHSK při přidavku 100 oktamethylcyclotetrasiloxanu do roztoku při velikosti elektrickém proudu 1,0 A

Vzorek	Čas [h]	Teplota [°C]	Absorbance [1]	CHSK [mg.l <sup>-1</sup> ]	CHSK/CHSK <sup>0</sup> [1]
1	0	21,5	0,023	65,54	1,00
2	0,5	21,5	0,015	42,69	0,65
3	1	22	0,015	42,69	0,65
4	1,5	22,5	0,018	51,26	0,78
5	2	22,5	0,018	51,26	0,78
6	2,5	22,5	0,020	56,97	0,87
7	3	22,5	0,020	56,97	0,87
8	3,5	22,5	0,018	51,26	0,78
9	4	22,5	0,018	51,26	0,78
10	4,5	23	0,018	51,26	0,78

Ukázkový výpočet CHSK pro vzorek 1 v čase 0 hodin:

$$A = 0,00035\text{CHSK} + 0,00006$$

$$0,023 = 0,00035\text{CHSK} + 0,00006$$

$$\text{CHSK} = 65,54 \text{ mg.l}^{-1}$$