

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

STANOVENÍ TENZIDŮ V ODPADNÍCH VODÁCH.

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PAVEL ŠVEC

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

STANOVENÍ TENZIDŮ V ODPADNÍCH VODÁCH.

DETERMINATION OF SURFACTANTS IN WASTE WATERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

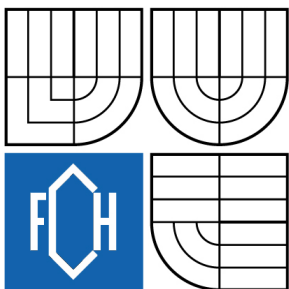
PAVEL ŠVEC

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2009



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce	FCH-DIP0218/2008	Akademický rok: 2008/2009
Ústav	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka)	Pavel Švec	
Studijní program	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (MPCP_CHTOZP)	
Studijní obor	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (MPCO_CHTOZP)	
Vedoucí diplomové práce	prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.	
Konzultanti diplomové práce		

Název diplomové práce:

Stanovení tenzidů v odpadních vodách.

Zadání diplomové práce:

- vypracování literární rešerše zaměřené na výskyt a stanovení tenzidů v odpadních vodách
- výběr screeningové a rozhodčí metody na základě výsledků literární rešerše
- využití optimalizované metody pro stanovení tenzidů v reálných vzorcích odpadních vod
- kritické zhodnocení získaných výsledků

Termín odevzdání diplomové práce: 22.5.2009

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

Pavel Švec
student(ka)

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 9.9.2008

doc. Ing. Jaromír Havlíka, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tenzidy patří mezi povrchově aktivní látky mající schopnost snižovat povrchové napětí; této vlastnosti je využíváno k odstraňování nečistot. Práce je zaměřena na stanovení tenzidů v odpadních vodách, do nichž se tyto látky dostávají z různých čistících a pracích prostředků. V teoretické části je uvedeno základní rozdělení tenzidů, dále jejich vlastnosti a požadavky legislativy ČR na jejich obsah v odpadních vodách. Dále jsou zde popsány vybrané analytické postupy pro stanovení anionaktivních, kationaktivních a neionogenních tenzidů v odpadních vodách. Závěr práce tvoří zhodnocení výsledků měření koncentrace tenzidů na přítoku a odtoku odpadní vody z čistírny odpadních vod situované v areálu Veterinární a farmaceutické univerzity Brno a odpadní vody odebrané z neutralizační stanice FCH VUT v Brně. Pro stanovení aniontových tenzidů byly použity dvě metody, rozhodčí metoda s využitím methylenové modři a metoda mobilní analytiky, která je založena na chemické reakci mezi sledovanou látkou a chemickým činidlem, která vede ke vzniku barevné sloučeniny vhodné ke spektrofotometrickému stanovení.

KLÍČOVÁ SLOVA

tenzidy, spektrofotometrie, odpadní vody, přítok, odtok

ABSTRACT

Surfactants belong to surface-active compounds that have ability to restrain the surface tension; this ability is exploited to eliminate impurities. This study is focused on determination of surfactants in waste water to which these compounds can be transported from various cleaning and washing articles. In theoretical part are listed basic classifications of surfactants, their properties and requests of Czech legislative for their content in waste water. Furthermore here are described chosen analytical procedures for determination of anion-active, cation-active and non-ionic surfactants in waste water. The conclusion of the work is evaluation of measured results of surfactants concentration in inflow and outflow of waste water from waste-treatment plant in University of Veterinary and Pharmaceutical Sciences Brno and waste water from neutralizing station in FCH BUT. To determination of anionic surfactants were used two methods, arbitration method with usage of methylene blue and mobile analytics method which is based on chemical reaction between target compound and chemical agent. This reaction leads to formation of coloured compound able to spectrophotometric determination.

KEYWORDS

surfactants, spectrophotometry, waste waters, inflow, outflow

ŠVEC, P. *Stanovení tenzidů v odpadních vodách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 75 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Děkuji prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc. za vedení diplomové práce a za pomoc při plnění zadaných úkolů.

Dále bych rád poděkoval za konzultace Ing. Zuzaně Klímové a za pomoc při překladu a psychickou podporu Ing. Janě Trávníčkové a Anně Ivancové.

OBSAH

1	Úvod	7
2	Teoretická část	8
2.1	Povrchové jevy	8
2.2	Povrchové napětí vody	8
2.3	Látky obsažené ve vodě	9
2.4	Tenzidy	9
2.4.1	Charakteristika tenzidů	10
2.4.2	Klasifikace tenzidů	11
2.4.3	Iontové tenzidy	14
2.4.4	Neiontové tenzidy	18
2.5	Základní fyzikálně – chemické vlastnosti tenzidů	21
2.5.1	Termodynamika fázového rozhraní	21
2.5.2	Adsorpce a tvorba povrchového filmu	21
2.5.3	Rozpustnost tenzidů ve vodě	22
2.5.4	Micely tenzidů	22
2.6	Chemické vlastnosti tenzidů	23
2.6.1	Stálost tenzidů	23
2.6.2	Smáčení	23
2.6.3	Suspenze	24
2.6.4	Emulze	25
2.6.5	Pěna	25
2.6.6	Solubilizace	26
2.6.7	Detergence	26
2.7	Aktivační přísady	28
2.8	Způsoby odstranění tenzidů na ČOV	28
2.8.1	Biologický způsob	28
2.8.2	Chemický způsob	29
2.9	Znečišťování povrchových vod	31
2.10	Metody používané pro stanovení tenzorů	32
2.10.1	Spektrometrické metody	32
2.10.2	Chromatografické metody	33
2.10.3	Elektromigrační separační metody	33
2.10.4	Elektrochemické metody	34
2.10.5	Reakční kinetika	34
2.10.6	SPME – mikroextrakce tuhou fází	34
2.10.7	Kapilární zónová elektroforéza	34
2.10.8	Mobilní analytika	35
3	Experimentální část	38
3.1	Materiál	38
3.1.1	Technologie používaná v čistírně odpadních vod VFU Brno	38
3.1.2	Technologie používaná v neutralizační místnosti FCH VUT v Brně	39
3.2	Použité metody	39
3.3	Stanovení aniontových tenzidů spektrofotometricky ve viditelné oblasti	39
3.3.1	Laboratorní pomůcky	39

3.3.2	Chemikálie	40
3.3.3	Přístroje	40
3.3.4	Princip metody	40
3.3.5	Rozsah užití	40
3.3.6	Odběr, úprava a uchování vzorků před rozbořem	40
3.3.7	Rušivé vlivy.....	41
3.3.8	Kalibrační křivka.....	41
3.3.9	Pracovní postup	41
3.4	Stanovení tenzidů mobilní analytikou s fotometrickou koncovkou.....	42
3.4.1	Stanovení aniontových tenzidů	43
3.4.2	Stanovení kationtových tenzidů	43
3.4.3	Stanovení neiontových tenzidů	44
4	Výsledky a diskuse.....	45
5	Závěr.....	70
6	Seznam použitých symbolů a zkratk:	72
7	Použita literatura:	73

1 ÚVOD

Činnost člověka v příslušném ekosystému má pozitivní a negativní dopad na všechny složky životního prostředí, včetně hydrosféry. Voda pokrývá více než 2/3 zemského povrchu a její objem se odhaduje na $1,5 \cdot 10^9 \text{ km}^3$. Pro život člověka je voda nezbytná. Podstatnou část všeho vodstva, tj. asi 97%, tvoří slané vody moří a oceánů. Množství vody v jednotlivých státech je rovněž ovlivněno srážkami, se kterými souvisí intenzita života mnohých organismů. Česká republika má mimořádně nepříznivou situaci v zásobování vodou, protože je zcela závislá na srážkách, které mají vliv zejména na zemědělskou prvovýrobu. Intenzivní průmyslová i zemědělská výroba mají z hlediska ovlivnění vodního ekosystému i negativní důsledky. Je známo, že průmysl a zemědělství nepříznivě ovlivňují čistotu povrchových vod, která následně již nemůže být využita jako voda pro technické účely. Také zdroje užitkové vody nejsou v České republice neomezené. Znečištěné povrchové vody navíc mohou ovlivnit i zdroje pitné vody.

Znečišťování vody je jedním z největších problémů současného světa. Na každodenním znečišťování se podílí zejména pesticidy, průmyslový odpad, ropné skvrny, motorový olej unikající do kanalizací, látky unikající z netěsnících jímek, doly, odpad z chovu hospodářských zvířat aj. Z chemických přípravků využívaných v průmyslu i v domácnostech, které negativně ovlivňují vodní ekosystém, zaujímají jedno z předních míst tenzidy.

Tenzidy byly velkým vodohospodářským problémem zejména v padesátých a šedesátých letech 20. století, především pro tvorbu pěn na čistírnách odpadních vod a na turbulentních místech toků. Po přechodu na výrobu převážně biologicky dobře rozložitelných tenzidů, tj. zejména neiontových, se tenzidy sledují převážně v odpadních a povrchových vodách.

V dnešní době se v průmyslu, v odvětví služeb i v domácnostech používá velké množství čistících a desinfekčních prostředků, které obsahují různé typy tenzidů a detergentů. Jedním z problémů je také to, že některé tenzidy jsou rovněž součástí hasebních přípravků. Tenzidy můžeme zařadit mezi biologicky aktivní chemické přípravky, které mají vliv na některé složky životního prostředí.

S dalším rozvojem chemického průmyslu dochází také k výrobě nových a selektivnějších tenzidů. Bohužel některé z nich jsou stále ještě pro životní prostředí nebezpečné a mohou svou přítomností negativně ovlivnit ekosystém, ve kterém se nacházejí. Proto je zapotřebí mít přesné informace o jejich chování, druhu a množství vyskytujícím se ve vypouštěné odpadní vodě. Díky zmíněnému rozvoji chemického průmyslu se začíná tak zohledňovat ekologické hledisko. Vyrábějí se tenzidy, které jsou lépe biologicky rozložitelné a nejsou tak velkou zátěží pro životní prostředí.

U nových ekologických čistících prostředků se již dbá zejména na ekologičnost a funkčnost těchto chemických přípravků. Ekologické hledisko se také zohledňuje při výrobě detergentů. Přidávky jiných látek k tenzidům musejí splňovat podmínky pro ekologické výrobky, například biologický rozklad, poločas rozpadu, vliv na životní prostředí a akumulaci a perzistenci v prostředí.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Povrchové jevy

Většina procesů v přírodních ekosystémech se uskutečňuje na fázovém rozhraní a souvisí s povrchovými jevy. Jedná se především o enzymatické, biologické, biochemické a metabolické procesy probíhající v živých organismech, dále o erozi půdy, výměnu plynů, krystalizační procesy, vznik aerosolů, suspenzí, korozi apod. Povrchové jevy mají často rozhodující význam v technologických procesech, což musí být zohledněno v technické praxi. V oblasti vodního hospodářství jsou to zejména tyto operace: adsorpce, flokulace, tvorba disperzí, suspenzí, emulzí, tvorba pěny, smáčecí procesy, filtrace, praní, čištění, mazání, solubilizace, heterogenní katalýza a mnohé další technologicky důležité procesy, které se řídí fyzikálně chemickými zákony platnými pro povrchové jevy.

Povrchové jevy mají značný význam především v heterogenních vícesložkových a vícefázových soustavách. Fází se označuje homogenní část soustavy, která je oddělená od okolí fázovým rozhraním; na tomto rozhraní se chemické a fyzikální vlastnosti obvykle mění skokem. Fáze je možné separovat buď mechanicky, nebo na bázi fyzikálních, případně fyzikálně chemických procesů.

Molekuly uvnitř kapaliny se navzájem ovlivňují přitažlivými a odpuzivými silami, přičemž v důsledku chaotického tepelného pohybu nemají přesně vymezenou permanentní polohu vzhledem ke geometrii soustavy. Molekuly nacházející se v povrchových vrstvách kapaliny mohou být v jiném energetickém stavu než molekuly vnitřních vrstev kapaliny. Z hlediska potenciální energie jsou tyto specifikované molekuly v prostředí nesymetrického silového pole, protože ze strany kapaliny působí větší mezimolekulární síly, než ze strany plynné fáze. Projevem asymetrie sil působících na povrchové molekuly je jejich vstupování do kapalně fáze. Důsledkem je tendence kapalin napodobit při daném objemu tvar s nejmenším povrchem. Každé povrchové vrstvě odpovídá určitá volná povrchová energie σ , která je definována jako práce, kterou je třeba vykonat, aby se povrch uvažované soustavy zvětšil o jednotku plochy (1 m^2) při konstantním objemu. Z termodynamického hlediska je vždy tendence vytvořit systém s nejmenším obsahem volné energie.

Povrchové napětí kapaliny γ (jednotka $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) je síla, která působí na povrchu kapaliny kolmo na délkovou jednotku povrchu, případně také povrchové napětí, které v libovolném řezu povrchu kapaliny působí kolmo na 1 m délky silou 1 newtonu [1, 2, 3].

2.2 Povrchové napětí vody

Na rozhraní mezi kapalným a plynným prostředím vzniká zvýšenou soudržností molekul vody biologicky velmi důležité povrchové napětí. Projevuje se vyšší pevností povrchové vrstvy vody na styčné ploše se vzduchem, a to v místě, kde se vytváří tzv. vodní blanka [7].

Jeho hodnota je nepřímo závislá na teplotě a také na obsahu látek rozpuštěných ve vodě. Pokud jde o přirozené látky, může být povrchové napětí vody sníženo vysokým obsahem huminových látek a extracelulárními exkrety planktonních řas a sinic, a to zejména v době silných vegetačních zákalů a vodních květů. Povrchové napětí vody poskytuje řadě vodních organismů stabilizační plochu a oporu k trvalému nebo přechodnému pobytu [6].

2.3 Látky obsažené ve vodě

Voda, se kterou se prakticky setkáváme jako s vodou přírodní, pitnou nebo odpadní, není chemické individuum, neboť obsahuje určité množství dalších látek. Proto říkáme, že tvoří disperzní systém. Voda v něm tvoří disperzní prostředí a ostatní látky disperzní podíl.

Podle velikosti dispergovaných částic se disperze rozlišují následovně:

- Analytická disperze (pravé roztoky) – částice o velikosti 0,1 až 1 nm
- Koloidní disperze – částice o velikosti 1 nm až 1 μm
- Hrubá disperze – částice o velikosti větší než 1 μm [4].

Podle dispergované části (tuhá, kapalná nebo plynná) rozlišujeme hrubé disperze na suspenze, emulze a pěny.

Podle původu dělíme látky obsažené ve vodách na:

- Přírozené – jsou to látky vyluhované z nekontaminované půdy a hornin, dále zbytky organismů a produkty jejich zpracování nebo rozkladu, případně produkty látkového metabolismu;
- Umělé (syntetické) – nevyskytují se v přírodě přirozeně, vznikají lidskou činností (pesticidy, tenzidy aj.) [4].
-

Podle chemického složení se látky dělí na:

- Organické – mající v molekule atomy uhlíku, které jsou schopné řetězit se a vytvářet složité makromolekuly;
- Anorganické – všechny ostatní sloučeniny rozmanitého složení, vyskytující se za normálních podmínek v různých skupenstvích [4].

Organické látky ve vodě rozdělujeme na živé a neživé. K živým organickým látkám patří celá společenstva, od nejjednodušších až k nejsložitějším. V důsledku jejich činnosti se ve vodě odehrává řada vzájemně na sobě závislých složitých pochodů [7]. Do vod se nedostávají pouze látky vznikající působením vodních živočichů, ale také organické látky vzniklé antropogenní činností; do této skupiny lze zařadit také tenzidy.

Velkou skupinu organických látek, které znečišťují hydrosféru a další složky životního prostředí, tvoří přípravky se všeobecným názvem tenzidy a detergenty [5].

Tenzidy jsou charakteristické tím, že mají ve své struktuře jak hydrofilní tak i hydrofobní skupinu a jsou hlavní součástí synteticky vyráběných detergentů, které mají uplatnění nejen v domácnostech, ale rovněž v mnoha průmyslových odvětvích [8].

2.4 Tenzidy

Povrchově aktivní látky, neboli tenzidy (z latinského tensio), patří do skupiny organických látek, které se adsorbují již při nízkých koncentracích na fázovém rozhraní a tím snižují mezifázovou, popřípadě povrchovou energii. V soustavě kapalina – plyn se v důsledku této adsorpce snižuje povrchové napětí a v soustavě kapalina – kapalina a kapalina – tuhá látka se snižuje na fázovém rozhraní mezifázové napětí. Tenzidy tak vykazují povrchovou aktivitu, která se vesměs projevuje pěněním jejich vodných roztoků [9].

Díky těmto vlastnostem tenzidů dochází k usnadnění smáčení povrchu a k odstranění nečistot z vodního prostředí [11].

Z biologického hlediska působí snižování povrchového napětí vody na zvětšování objemu buněk, ve kterých dochází k potlačování metabolických pochodů v nich probíhajících [7].

2.4.1 Charakteristika tenzidů

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

Pojmem hydrofobní skupina se označuje nepolární část molekuly tenzidu, která odpuzuje vodu, se kterou se nesnáší a v přítomnosti vody usiluje o vytvoření takového strukturního seskupení s ostatními hydrofobními složkami ve vodním ekosystému, aby jejich vzájemná orientace umožňovala tvorbu hydrofobních kontaktů prostřednictvím nevazebných interakcí. Z této oblasti vazeb jsou molekuly vody vytlačeny. Tyto charakteristické skupiny umožňují dobrou rozpustnost hydrofobního zbytku v nepolárních rozpouštědlech.

Naproti tomu hydrofilní skupina je reprezentována polární částí molekuly, která má velkou afinitu k vodě a ve vodném prostředí je velmi hydratovaná. Specifická funkce hydrofilní skupiny přítomné v molekule tenzidu je založena na silném ovlivnění celkové polarity a na rozdělení elektrického náboje, včetně celkového iontového charakteru [1, 2, 3].

Nejběžnějším a nejdůležitějším rozpouštědlem je voda. Voda jako rozpouštědlo má sice zvýšenou afinitu k hydrofilním skupinám, avšak odpuzuje hydrofobní skupiny tenzidu. V důsledku tohoto rozdílného chování vody k oběma částem tenzidu se mohou tenzidy chovat různě; převládá stav, kdy molekuly tenzidu difundují na povrch rozpouštědla, kde se adsorbují na fázovém rozhraní mezi roztokem a vzduchem, pokrývají rovnoměrně povrch a vytvářejí tzv. monomolekulovou vrstvu povrchového filmu. Všeobecně je třeba považovat zvýšení koncentrace molekul tenzidů na fázovém rozhraní za adsorpci. V případě fázového rozhraní kapalina – plyn a kapalina – kapalina jde o adsorpci na pohyblivém fázovém rozhraní a v případě rozhraní tuhá fáze – plyn a tuhá fáze – kapalina jde o adsorpci na tuhém fázovém rozhraní. Když je dosaženo určité koncentrace tenzidů, tzv. kritické koncentrace, molekuly nebo ionty tenzidu se spontánně agregují do větších útvarů označovaných jako micely. Micely se skládají z určitých krystalických agregátů s velikostí částic, která je typická pro koloidní stav [1, 2, 3, 5].

Účinek tenzidů lze vysvětlit tak, že neasociované molekuly nebo ionty, které jsou povrchově aktivní, se adsorbují v určitém roztoku na fázovém rozhraní, čímž vzniká povrchový film. Micely se přímo tvorby tohoto filmu nezúčastňují, ale v důsledku dynamické rovnováhy mezi koncentrací micel a neagregovaných molekul tenzidu ovlivňují snižování povrchového napětí na rozhraní fází. Vznik povrchového filmu se nejmórazněji projeví na fázovém rozhraní kapalina – pára, tuhá fáze – pára. Povrchová aktivita tenzidů se na dvoufázovém rozhraní zmenšuje podle následujícího schématu [1, 2, 3, 5]:

$$l - g > s - g > l - s > s - s$$

Roztoky tenzidů, které se vyznačují pozitivní adsorpcí tenzidů na fázovém rozhraní, mají menší povrchové napětí jako čisté rozpouštědlo. V případě dvou nemísících se kapalin, tzn., že když má tenzid hodnotu polaritv v rozmezí obou roztoků, vyrovnává se rozdíl v jejich polaritě a umožňuje se vzájemné promíchání; vytváří se emulze [1, 2, 3, 5].

Mezi přirozeně se vyskytující tenzidy patří saponiny, které se vyskytují např. v odpadních vodách z cukrovarů [7].

Průmyslově vyrobené tenzidy nejsou nikdy tvořeny 100% aktivní látkou. Obsahují obvykle další součásti jako např. vodu, síran sodný aj. Proto se hovoří o aktivní látce v tenzidech, čímž se rozumí 100% obsah tenzidů nebo směsi tenzidů v daném produktu. Z literatury je známo, že tenzidy jsou hlavní aktivní látkou pracích, čistících, emulgačních, dispergačních a pěnících prostředků. Tyto prostředky obsahují kromě tenzidů ještě další přísady, které účinky tenzidů zlepšují nebo doplňují [9].

2.4.2 Klasifikace tenzidů

Pro usnadnění orientace lze tenzidy klasifikovat z několika hledisek:

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

2.4.2.1 Klasifikace tenzidů na základě jejich hydrofobní složky

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

- Alifatické uhlovodíky (nerozvětvené alkany a alkeny; rozvětvené alkany)
- Alicyklické struktury uhlovodíků
- Aromatické uhlovodíky a hydroxylové sloučeniny (např. benzen, naftalen, fenol)
- Polymerní aromatické uhlovodíky
- Alkylované aromatické sloučeniny (např. alkylnaftalen, alkylnaftalen, alkylnaftalen, alkylnaftalen, alkylnaftalen, alkylnaftalen)
- Polymerní lineární makromolekuly sloučenin
- Ostatní typy hydrofobních zbytků.

Pro praktické využití je toto rozdělení nevhodné a v praxi se nepoužívá [1, 2, 3, 5].

2.4.2.2 *Klasifikace tenzidů podle hodnoty HLB*

Hodnotu HLB klasifikoval Griffin v roce 1949 jako rovnovážný poměr mezi hydrofilní a lipofilní částí molekuly. Vzájemný poměr polárních skupin a nepolárního zbytku podmiňuje afinitu molekuly tenzidů k vodě a ke slabě polárním organickým rozpouštědlům. Poměr těchto afinit představuje hydrofilně – lipofilní rovnováhu. Tento poměr je vyjádřen bezrozměrným číslem; neiontovým tenzidům se obvykle přiřazují hodnoty 0 až 20. Podle hodnoty HLB můžeme tenzidy rozdělit do těchto aplikačních skupin: emulgátory, smáčedla, detergenty, solubilizátory. Rozsah hodnot HLB je uvedený v tabulce I [1, 2, 3, 5].

Tabulka I
Hodnoty HLB hlavních aplikačních skupin tenzidů.

Rozsah HLB	Aplikační skupina
3 až 6	Emulgátory V/O
7 až 9	Smáčedla
8 až 18	Emulgátory O/V
13 až 15	Detergenty
15 až 18	Solubilizátory

2.4.2.3 *Klasifikace tenzidů na základě jejich biologické degradability*

Na základě biologické rozložitelnosti tenzidů, která se stala hlavním kritériem z hlediska ekologie, se v současnosti vyráběné tenzidy posuzují převážně podle následujících analytických kritérií: podle biologické spotřeby kyslíku (BSK), podle výsledku laboratorního pokusu biologického rozkladu aktivovaným kalem nebo reakcí na methylenovou modř. Na základě těchto specifických zkoušek se tenzidy rozdělují do třech základních skupin, viz tabulka II [1, 2, 3, 5].

Tabulka II

Rozdělení tenzidů podle biologické rozložitelnosti.

Tenzidy		
Lehko biologicky rozložitelné	Měkké tenzidy	sulfatované alkoholy
		n-alkansulfonany
		n-alkensulfonany
		sulfatované adukty mastných alkoholů a kyselin a alkylpolyglykoethersulfáty
		tenzidy obsahující polypeptid nebo polysacharid, který je vázáný na lineární řetězec alkanů
Středně biologicky rozložitelné	Odbouratelné tenzidy	lineární alkylbenzensulfonany
		středněmolekulové adukty ethylenoxidu s vyššími mastnými kyselinami
Těžko biologicky odbouratelné	Tvrdé tenzidy	rozvětvené alkylbenzensulfonany
		rozvětvené alkylnaftalensulfonany
		vysokomolekulární adukty ethylenoxidu a alkylfenolů s rozvětveným alkylem

2.4.2.4 Klasifikace tenzidů na základě jejich iontového charakteru

Podle iontového charakteru polární skupiny rozdělujeme tenzidy na dvě základní skupiny; iontové a neiontové tenzidy.

Iontové tenzidy obsahují funkční skupiny, které ve vodním prostředí disociují, přičemž vznikají záporně nebo kladně nabitě ionty; případně může jejich náboj záviset na pH prostředí. Tyto ionty jsou nositeli povrchové aktivity. Neiontové tenzidy obsahují polární nedisociovanou skupinu, např. $-OH$, $-O-$.

Povrchová aktivita je dána stavbou molekuly sloučeniny, která musí obsahovat dlouhý hydrofobní uhlíkový řetězec a alespoň jednu hydrofilní skupinu, např. $COOH$ a SO_3H . Hydrofilní polární skupina je orientována směrem k molekule vody, druhá nepolární část struktury tenzidu směrem k nepolární části smáčeného povrchu [9, 11].

Aniontové tenzidy disociují na povrchově aktivní anion, kationtové na aktivní kation; neionogenní nedisociují a rozpouštějí se solvatací většího počtu hydrofilních skupin. Amfolytické tenzidy mohou nabývat aniontového nebo kationtového charakteru podle hodnoty pH prostředí [9].

Existuje velmi mnoho druhů jednotlivých tenzidů. Na trhu jsou k dispozici tenzidy vyznačující se určitou dominující vlastností, a to buď s převažující prací, čistící nebo pěnicí schopností, nebo s emulgační a dispergační schopností.

Tabulka III

Rozdělení tenzidů na základě jejich iontového charakteru.

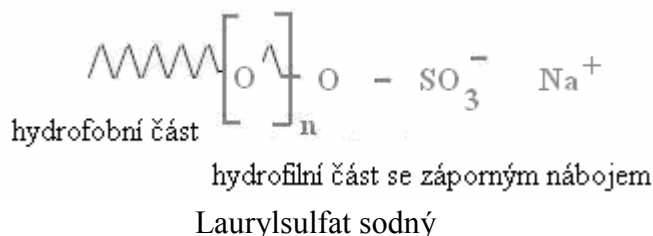
Tenzidy	
Iontové	Neiontové
Aniontové Kationtové Amfolytické	

2.4.3 Iontové tenzidy

Ve skupině iontových tenzidů dochází po rozpuštění ve vodě k tvorbě iontů. Ty se vytvoří oddálením částí původní molekuly v místě iontové vazby a vytvořením solvátového obalu kolem každého z iontů; přesněji kolem každého místa, ve kterém je lokalizován náboj, a to účinkem vody, která je polárním a dobře solvatujícím prostředím [12].

2.4.3.1 Aniontové tenzidy

Mezi aniontové tenzidy patří mýdlo, alkylsulfáty (alkylsírany), alkansulfonany, alkensulfonany, alkybenzensulfonany, sulfatované neiontové tenzidy aj.



Obr.1: Struktura aniontového tenzidu [13]

Hlavní funkční skupiny aniontových tenzidů jsou $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $\equiv\text{PO}_4$. Obchodní druhy tenzidů tohoto typu můžeme rozdělit podle počtu polárních funkčních skupin a počtu disociovaných skupin následovně [1, 32]:

- monofunkční tenzidy;
- bifunkční tenzidy (obsahují dvě polární funkční skupiny, ze kterých obě nebo jen jedna z nich je disociována; druhá sice není disociována, ale podstatně ovlivňuje polaritu tenzidu);
- polyfunkční tenzidy (obsahují více polárních funkčních skupin: jedna nebo více těchto skupin je disociovaných, ostatní vytvářejí polarizované kovalentní vazby);
- oligomerní polyfunkční tenzidy (mají charakter polyelektrolytů, obsahují více disociovaných funkčních skupin a polárních neionizovaných skupin; polární oblast tenzidů zpravidla vytváří oligomer – nízkomolekulární peptid, polysacharid nebo polyfosfát).

Oligomerní polyfunkční tenzidy lze rozdělit podle ionizované funkční skupiny na čtyři podskupiny:

- karboxylové kyseliny a jejich soli
- sulfáty
- sulfonany
- sloučeniny s jinými funkčními skupinami

Dále můžeme do této skupiny zařadit alkylpolyglykoetherfosfáty, fosfonáty, fosfináty, sulfináty atd. [1, 32].

Mýdla

Mýdlo má obecnou strukturu R-COONa, resp. R-COOK. Mýdla jsou soli vyšších alifatických kyselin přírodního původu s přímým řetězcem s alkalickými kovy. Díky této struktuře je mýdlo snadno biologicky rozložitelné. Mýdlo tvoří ve vodném roztoku s ionty vápníku a hořčíku málo rozpustné sloučeniny, které již nevykazují povrchovou aktivitu [9].

Mýdla disociují ve vodném roztoku na povrchově aktivní anionty mastných kyselin a povrchově neaktivní kationty. Pro výrobu mýdel jsou nejvhodnější nasycené mastné kyseliny s nerozvětveným uhlíkatým řetězcem C12 až C18. Nenasycené mastné kyseliny se používají zejména při výrobě mazlavých draselných mýdel. Běžnou surovinou pro výrobu mýdel je živočišný tuk z hovězího dobytka – lůj. Mýdlo se získává alkalickou hydrolyzou tuku za varu, v kotli obsahujícím 20% roztok NaOH. Uvařené mýdlo se vysoluje v 10% roztoku NaCl, popřípadě se bělí v 0,5% roztoku NaHSO₃. Vodný roztok obsahující glycerol a zbytky solí se z kotle vypustí, odsolí a zpracuje na čistý glycerol. Z horní části varného kotle se odčerpá mýdlo do rozprašovací vakuové sušárny, kde se sníží obsah vody. K vysušenému mýdлу se dávkuje různé přísady. Směs se prohněte a vylisuje do typových velikostí a tvarů [11].

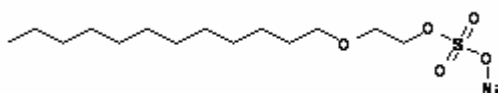
Tukový průmysl vyrábí velké množství mýdel různých druhů (např. draselná, glycerolová, fenolová aj.); rovněž jsou produkovány směsi mýdel s organickými rozpouštědly (benzen, toluen, xylen, cyklohexan, alkoholy), které se používají v průmyslu, v čistírnách, k čištění a odmaštění silně znečištěných strojů, různých znečištěných povrchů, textilií a pokožky. Nevýhodou mýdel je jejich nestabilita v tvrdé vodě a srážení vápenatých a hořečnatých solí mastných kyselin, které jsou ve vodě nerozpustné a nemají žádnou čistící schopnost [11,29].

Syntetické anionaktivní tenzidy

Alkylsulfáty

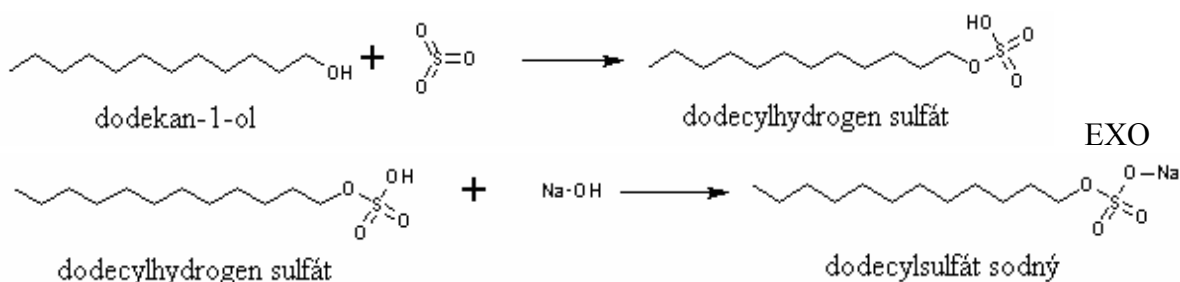
Základní výchozí suroviny pro výrobu syntetických anionaktivních tenzidů jsou převážně jednosytné alkoholy s delším uhlíkatým řetězcem, dále mastné kyseliny a nenasycené uhlovodíky C8 až C18; z aromatických uhlovodíků benzen, naftalen a fenol. Alkylsulfáty se vyrábějí sulfatací vyšších alifatických alkoholů C10 až C18. Vznikají sloučeniny s obecným vzorcem R-CH₂-O-SO₃Na, pro které je zejména charakteristické postavení sulfátové skupiny -O-SO₃Na na konci řetězce [9].

Jako reagenční činidla se používají koncentrovaná kyselina sírová, oleum, kyselina chlorsulfonová a oxid sírový. Při sulfatační reakci se rychleji sulfatují hydroxylové skupiny než dvojné vazby uhlíků. Příkladem sulfatace je reakce dodecylalkoholu, ethylenoxidu a SO_3 , při níž vzniká tenzid, který s přísadami tvoří podstatnou část odmašťovacích a čistících prostředků na mytí chemického skla a nádobí, známých pod obchodním názvem JAR (obr.2) [11].



Obr.2: Schéma 2-(dodecyloxy)ethylensulfátu sodného

Jako příklad průmyslové produkce práškových detergentů lze uvést kontinuální technologický postup při výrobě dodecylsulfátu sodného:



Obr.3: Schéma výroby dodecylsulfátu sodného

K přípravě alkylsulfátů se s výhodou používá vyšších alifatických alkoholů upravených oxyethylací s několika jednotkami ethylenoxidu na molekulu alkoholu. Oxyethylace zvyšuje rozpustnost tenzidů a má pozitivní vliv na pěnovost, smáčivost a prací účinek, v porovnání s vlastnostmi základního alkylsulfátu [12].

Tato skupina snadno podléhá biologické hydrolýze. Pokud je alkyl lineární, jsou alkylsulfáty snadno biologicky rozložitelné. Alkylsulfáty Ca a Mg jsou ve vodě poměrně rozpustné [9].

Při výrobě pracích práškových detergentů je možné využít také enzymy, které účinně rozrušují mastnotu a špínu; vesměs jsou však nebezpečné pro pokožku [11].

Alkansulfonany, alkylsulfonany a alkensulfonany

Alkansulfonany mají obecný vzorec $\text{R-SO}_3\text{Na}$ a připravují se sulfochlorací nebo sulfooxidací alkanů. Při sulfochloraci je reakčním činidlem směs oxidu siřičitého a chloru. Tato reakce je katalyzována peroxidy nebo ultrafialovým zářením, teplota reakce je zvyšována v intervalu 20 – 40°C, alkanu je zde nadbytek. Vzniklý sulfochlorid se hydrolyzuje 35% hydroxidem. Sulfooxidace probíhá za podobných podmínek jako sulfochlorace. Reakce probíhá obtížněji, protože se používá vyšších tlaků a teplot [12].

Alkylsulfonany a alkensulfonany jsou charakteristické vazbou -C-S-, která nepodléhá hydrolyze. Sulfonací vyšších alkanů a alkenů vznikají sloučeniny obecného vzorce R1-CH(SO₃Na)-R2. Většinou se jedná o směs derivátů, které mají blíže neurčený počet sulfoskupin v molekule. Pokud je alkyl přímý, jsou tyto sloučeniny biologicky poměrně dobře rozložitelné [9].

Alkylbenzensulfonany

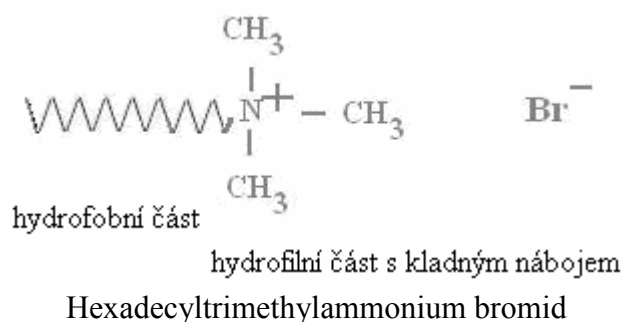
Alkylbenzensulfonany (sulfofenylalkany) jsou nejčastěji používanými aniontovými tenzidy. Aromatické jádro je vázáno na sekundární uhlíkový atom: (R1R2)-CH-C₆H₄-SO₃Na. Připravují se převážně alkylací benzenu uhlovodíkovými frakcemi C10 až C18 pocházejícími z ropy a jejich následnou sulfonací. Alkylbenzensulfonany s rozvětvenými alkyly jsou biologicky těžko rozložitelné a proto jsou z hlediska ochrany vodního ekosystému pro aplikaci nepříjemné. U lineárních alkylbenzensulfonanů je biologická rozložitelnost přijatelná, i když existují výhrady k její rychlosti [9].

Aniontový charakter mají také sulfatované neionogenní tenzidy, především sulfatované adukty alkylpolyethylenglykoletherů.

Z dalších typů přichází v úvahu např. sulfáty N-acylovaných alkalonaminů. Zvláštní skupinu tvoří ligninsulfonany, které vznikají při výrobě sulfitové celulosy reakcí dřevěné hmoty obsahující až 30 % ligninu s hydrogensířičitany [9].

2.4.3.2 Kationtové tenzidy

Kationtovými tenzidy se nazývají sloučeniny s jednou nebo více funkčními skupinami. Tyto skupiny ve vodním roztoku disociují, přičemž vznikají kladně nabitě organické ionty, které jsou nositeli povrchové aktivity [1, 32].



Obr.4: Struktura kationtového tenzidu [13]

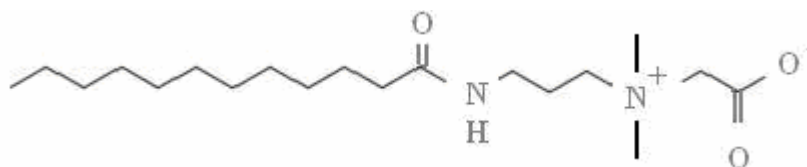
Z kationtových tenzidů mají největší význam kvartérní amoniové a pyrimidinové sloučeniny mající v molekule alespoň jeden hydrofobní řetězec. Příkladem mohou být např. hexadecylpyridiniumbromid, hexadecyltrimethylamoniumchlorid a dodecyldimethylbenzylamoniumchlorid. Tyto tenzidy se pozitivně nabitou povrchově aktivní částí molekuly výrazně adsorbují na negativně nabitých površích látek; znamená to, že vytvářejí adsorpční vrstvy na buňkách mikroorganismů a tím narušují jejich metabolické funkce, což vede k jejich postupnému zániku [11].

Proto se prakticky neuplatňují v detergenčním procesu. Mají hlavně dispergační, dezinfekční a antiseptické účinky; kromě toho jsou také používány jako změkčovače, antistatické látky a rovněž jako inhibitory koroze. Díky těmto vlastnostem jsou součástí avivážních a máchacích prostředků [9].

Tyto přípravky nepoškozují pokožku a jejich toxicita je zanedbatelná. Uplatňují se proto jako antiseptika (Ajatin, Septonex, Septosan), případně jako dezinfekční a koupelové přísady [11].

2.4.3.3 Amfolytické tenzidy

Jsou charakterizovány přítomností dvou hydrofilních skupin, kyselé (karboxylové skupiny, sulfoskupiny) a zásadité (aminoskupiny nebo amoniové skupiny), které molekule udělují amfoterní charakter, a to v závislosti na podmínkách prostředí (pH). V alkalickém prostředí se chovají jako aniontové a v kyselém jako kationtové tenzidy. Molekula musí mít alespoň jeden dlouhý alifatický řetězec [9, 32].



Kokamidopropyl betain

Obr.5: Struktura amfolytických tenzidů [13].

Hlavní typy amfolytických tenzidů jsou:

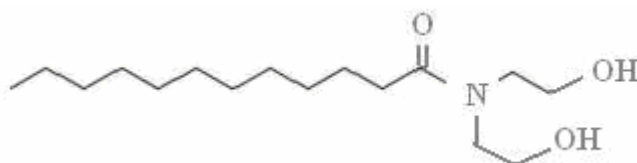
- alkylbetainy
- sulfobetainy
- alkylaminokarboxylové kyseliny
- acylaminoalkylbetainové deriváty aj. [1].

Jejich rozpustnost a možnost solvatace nábojů závisí na kyselosti prostředí. Obecně platí, že mají minimální rozpustnost, což má vliv i na ostatní vlastnosti tohoto typu tenzidů, zejména při zvýšené kyselosti vodné fáze [12].

Amfolytické tenzidy mají velmi dobré prací a čisticí schopnosti; své uplatnění nacházejí zejména v kosmetickém průmyslu a jako avivážní a antistatické prostředky s mikrobicidními účinky. Jejich značnou předností je to, že jsou kombinovatelné se všemi ostatními typy tenzidů [9].

2.4.4 Neiontové tenzidy

Neiontové tenzidy jsou sloučeniny, které ve vodném roztoku nedisociují, což znamená, že nevytvářejí ionty. Rozpustnost těchto sloučenin ve vodě umožňují funkční skupiny přítomné v molekule, které mají vysokou afinitu k vodě. Strukturní části mají hydrofobní charakter [12, 32].



Kokamid DEA

Obr.6: Struktura neionogenních tenzidů [13].

Mezi neiontové tenzidy patří hlavně adukty alkylenoxidů (ethylenoxidu, propylenoxidu) s etherovým, aminovým, amidovým nebo esterovým můstkem spojujícím hydrofilní polyalkylenoxidovou část molekuly s částí hydrofobní. Hydrofilní část neiontových tenzidů je tvořena kumulovanými hydrofilními skupinami a ve vodě nedisociuje; samozřejmě platí, že afinita vůči molekulám vody je podmíněna její hydratační schopností. Hydrofobní část tvoří alifatický uhlovodíkový řetězec. Počet molekul ethylenoxidu adovaných na hydrofobní část se pohybuje v širokém rozmezí, cca od 3 do 30. Výsledná sloučenina je vždy směsí polymerních homologů. Počtem ethoxylových skupin lze měnit vlastnosti i strukturu; je možné připravit složky od slabě hydrofilních až po silně hydrofilní a současně tím měnit jejich vlastnosti, tj. smáčivost, prací a čistící účinky, pěnovost, emulgační účinky aj. [9].

Významnými neiontovými tenzidy jsou kondenzační produkty vícesytných alkoholů a sacharidů s vyššími mastnými kyselinami. Z vícesytných alkoholů se nejvíce používá D-glucitol, který s vyššími mastnými kyselinami vytváří směs různých typů esterifikovaných glucitolů, jejichž předností je netoxičnost a velmi dobré emulgační schopnosti. Ze sacharidických surovin se využívá nejen sacharóza, ale také laktóza a škrob. Z vyšších mastných kyselin se používají k esterifikaci kyselina laurová, palmitová, stearová a olejová nebo jejich chloridy, anhydridy, methylestery, popřípadě také arylglycerol [11].

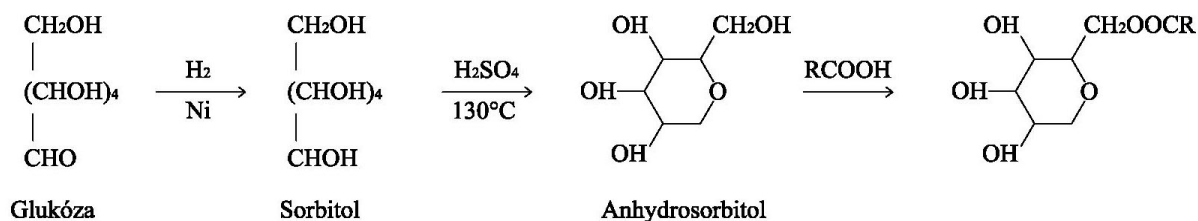
Tabulka IV

Hlavní neiontové tenzidy na bázi alkylenoxidů [9]

Tenzidy	Obecný vzorec
Alkylpolyethylenglykolethery	$R-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_nH$
Alkylfenylpolyethylenglykolethery	$R-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_nH$
Alkylaminopolyethylenglykolethery	$R-CH_2-NH-(CH_2-CH_2-O)_nH$ $R-CH_2-N-(CH_2-CH_2-O)_nH$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad (CH_2-CH_2-O)_nH$
Alcylpolyethylenglykolethery	$R-CO-O-(CH_2-CH_2-O)_nH$
Alcylamidopolyethylenglykolethery	$R-CO-NH-(CH_2-CH_2-O)_nH$
Estery mastných kyselin se sacharidy	3-O-dodecyl- β -D-glukóze
Vyšší aminoxidy	$CH_3-(CH_2)_{10}-CO-NH-CH_2-CH_2-OH$

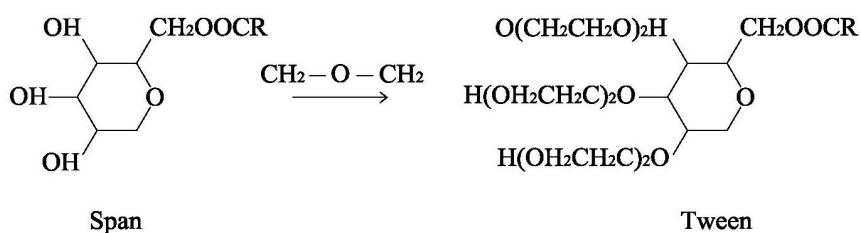
Pro potravinářský průmysl mají význam zejména takové tenzidy, které jsou zcela neškodné. Jsou to látky, které se převážně vyskytují v metabolických cyklech. Patří sem mimo jiné mono- a diestery glycerolu s vyššími mastnými kyselinami (stearová, olejová), jejich mono- a diestery s glukózou, sacharózou nebo sorbitolem. Sacharidické estery vyšších mastných kyselin jsou pevné látky. Velkou výhodou těchto tenzidů je jejich netoxičnost a biologická metabolizovatelnost [11].

Výroba tenzidů na bázi sacharidů vychází z glukózy, která se za vyššího tlaku katalyticky hydrogenuje na sorbitol. Ten je dehydratován na anhydrosorbitol, jehož esterifikací se získá monoester (případně triester). Takto připravovaná série tenzidů je označována obchodním názvem SPAN (obr.7).



Obr.7: Schéma přípravy tenzidu Span.

Zlepšení významných užitných technických vlastností, tj. zejména vyšší vodorozpustnosti, bylo dosaženo oxyethylací ethylenoxidem, kterého může být navázáno až dvacet jednotek. Takto se vyrábí série upravených tenzidů, která je známá pod obchodním názvem TWEEN. Tenzidy ze série Span a Tween mají největší význam v potravinářství a také v kosmetice (obr.8) [12].



Obr.8: Schéma přípravy série tenzidů Tween.

2.5 Základní fyzikálně – chemické vlastnosti tenzidů

2.5.1 Termodynamika fázového rozhraní

Mezifázovým rozhraním nazýváme oblast, která velmi těsně přiléhá k fázovému rozhraní a podstatně se liší svými vlastnostmi od ostatních fází. Pokud jde o vrstvu s hloubkou jen několik desítek nanometrů, je možné zanedbat její vliv na termodynamické vlastnosti. V případě heterogenních disperzních soustav s vysokým stupněm disperzity, které jsou charakterizovány velkou plochou mezifázového rozhraní, je třeba uvažovat o vlastnostech mezifázového rozhraní. Aby se vytvořilo nebo zvětšilo mezifázové rozhraní, je třeba vynaložit práci. Pokud se jedná o práci, kterou vzniká nový povrch s jednotkovou plochou, nazýváme tuto veličinu měrnou povrchovou energií [1].

2.5.2 Adsorpce a tvorba povrchového filmu

Charakteristickou vlastností tenzidů je jejich adsorpce z roztoku na rozhraní $l - g$, $l - l$ a nebo $l - s$. Účinkem sil v povrchu se zvyšuje koncentrace molekul rozpuštěné látky na fázovém rozhraní, díky čemuž se jeho vlastnosti podstatně mění. Nejvýrazněji se to projevuje ve změně povrchového a mezipovrchového napětí. V roztocích tenzidů, které se v praxi používají, je často poměr množství molekul povrchově aktivní látky k molekulám vody tak malý, že při tomto extrémním zředění by mohly být tenzidy těžko dostatečně účinné bez akumulace na rozhraní fází. Ve většině systémů způsobují adsorpci síly fyzikálního charakteru. Na pohyblivém fázovém rozhraní ($l - g$, $l - l$) vzniká jako důsledek působení těchto sil monomolekulární vrstva, ve které se nepolární zbytek orientuje k nepolární fázi a polární skupina k vodě, resp. k polárnímu povrchu [1, 2, 3, 5].

Některé tuhé látky adsorbují plyny chemisorpcí, která může také nastat v roztocích povrchově aktivních látek. Při studiu adsorpce elektrolytů s uhlovodíkovým zbytkem v molekule se zjistilo, že adsorpce na rozhraní $l - s$ může probíhat ve dvou stupních:

1. stupeň – adsorpce uhlovodíkového zbytku s polární skupinou
2. stupeň – se zvyšující se koncentrací na první monomolekulovou vrstvu se adsorbují další molekuly a orientují se k nepolárním zbytkům. Nastává dvojvrstvá adsorpce.

Chemisorpci doprovází fyzikální adsorpce na první vrstvu. Adsorpci ovlivňuje kromě tenzidů různých typů také hodnota pH. Rovněž se zde uplatňuje vliv solí, adsorbentu a velký význam má také teplota [1, 2, 3, 5].

Bylo zjištěno, že na povrchu polární kapaliny se může vytvořit monomolekulární film nebo film, který je výsledkem maximální adsorpce povrchově aktivních látek - látky s difilním charakterem molekuly. Pokud nemá látka s dlouhým uhlovodíkovým řetězcem difilní charakter, nebude se už rozestírat a na povrchu se vytvoří kapky. Když porovnáme povrchové filmy, které vznikly například rozestíráním vyšších mastných kyselin na vodě a povrchové vrstvy, které vznikly adsorpcí nižších kyselin z vodného roztoku, zjistíme mezi nimi velkou podobnost. Kromě způsobu svého vzniku se od sebe liší tím, že nižší kyseliny jsou přítomné i v objemové fázi [1, 2, 3, 5].

2.5.3 Rozpustnost tenzidů ve vodě

Při rozpouštění tenzidů ve vodě se hydrofilní skupina hydratuje a lipofilní část molekuly vytlačují kohézní síly vody z roztoku. Rozpustnost se mění podle chemické struktury tenzidu. Lipofilní část ovlivňuje rozpustnost tenzidu, a to délkou svého řetězce, svým tvarem, ale také přítomností dvojných vazeb v uhlovodíkovém řetězci. Rozvětvenost nebo přítomnost dvojných vazeb zlepšuje rozpustnost tenzidů. Obě tyto strukturální vlastnosti jsou příčinou prostorových nároků, což má za následek klesání kohezních sil čistého tenzidu [1, 2, 3, 5].

Na rozpustnost má značný vliv také velikost, tvar a druh hydrofilní skupiny. Bylo prokázáno, že s velikostí se zvětšuje rozpustnost. Kromě struktury tenzidů se na jejich rozpustnosti podílí také teplota. Rozpustnost iontových tenzidů ve vodě se zvětšuje se zvyšující se teplotou, závislost rozpustnosti však není lineární. Pro posouzení slouží veličina nazývaná Krafftův bod; je to teplota (kritický teplotní interval), při kterém se průhledný roztok iontových tenzidů ochlazením zakalí. Prudké zvětšení rozpustnosti od Krafftova bodu je podmíněno tvorbou micel (uspořádaný agregát molekul nebo iontů, který vzniká nad určitou kritickou koncentrací) [1, 2, 3, 5].

Neiontové tenzidy, u kterých hydrofilní složku tvoří polyethylenglykoetherové bloky, se při rozpouštění ve vodě chovají odlišně. Původně čiré roztoky se zahříváním zakalí, případně se vyloučí olejové kapičky. Příčina tohoto jevu je způsobena interakcí vody s polyethylenglykoetherovými skupinami. Teplota, nad kterou se jejich vodný roztok vytvořením dvou kapalných fází stává heterogenním, je nazývána teplota zákalu roztoku [1, 2, 3, 5].

Pro neiontové typy tenzidů vytvořených na základě ethylenoxidových aduktů jsou charakteristické teploty zákalu, které vznikají tepelnou dehydratací. Pro poměrně vysokou energii vodíkových vazeb se tenzidy dehydratují až při vyšších teplotách. Teploty zákalu závisí na chemické struktuře tenzidů a pravidelně jsou jejich hodnoty vyšší při vyšším stupni oxyethylace. Závislost však není lineární. Pokud zvýšíme koncentraci tenzidů ve vodním roztoku, teplota zákalu se snižuje nelineárně. Při stejném stupni oxyethylace se zvyšuje teplota zákalu se zvětšováním lipofilní části molekuly [1, 2, 3, 5].

2.5.4 Micely tenzidů

Tenzidy jsou polokoloidy, které se při nízké koncentraci samovolně rozpouštějí; netvoří koloidní soustavu a jejich roztoky mají vlastnosti jednofázových soustav (s výjimkou polymerních tenzidů). Se zvyšováním koncentrace se jejich molekuly spojují, vytvářejí krystalické shluky, tzv. micely koloidních rozměrů. Micely vznikají na základě rozdílnosti mezimolekulárních sil rozpouštědla a tenzidu. Ionty, resp. molekuly tenzidů se při určité koncentraci začínají shlukovat, přičemž jsou ve vodném prostředí orientovány polární částí k vodě. Tendencí systému je dosáhnout stav s nejnižší volnou energií. Kritickou koncentrací pro vznik micel je charakteristické množství povrchově aktivních látek ve vodném roztoku, nad kterým se část molekuly nebo iontu sdružuje do micel dispergovaných v roztoku [1, 2, 3, 5].

2.6 Chemické vlastnosti tenzidů

Základní vlastností této skupiny biologicky aktivních látek je schopnost jejich přeměny na jiné sloučeniny, případně jejich aktivní účast na chemické přeměně jiných látek. Na základě chemických vlastností lze tenzidy rozdělit do dvou základních skupin, zahrnujících zejména:

- stálost tenzidů v rozličném prostředí a schopnost polymerizace nebo rychlé degradace tenzidů
- katalytickou účinnost [1, 2, 3, 5].

Chemické vlastnosti tenzidů jsou rovněž využívány i pro ozdravení ekosystémů; tzn., že je můžeme využít pro dekontaminaci půd, kalů a sedimentů od perzistentních organických látek (POPs). Tato vlastnost tenzidů by měla být častěji zaváděna do praxe, protože půda, sedimenty a kaly, znečištěné polychlorovanými bifenyly, polyaromatickými uhlovodíky, polychlorovanými dibenzodioxiny a dibenzofurany, případně pesticidy, představují dosud závažný ekologický problém. Odolnost tenzidů vůči biodegradaci způsobila, že v životním prostředí mohou být hodnoceny jako zvláště nebezpečné polutanty, a to zejména díky jejich akumulaci v organismech a transportu prostřednictvím potravních řetězců [28].

2.6.1 Stálost tenzidů

Důležitou vlastností tenzidů je jejich stálost v tvrdé vodě. Původně se tímto pojmem rozuměla především rozpustnost, protože stálost byla převážně spojována s distribucí kovových iontů, a to zejména v tvrdé vodě. Tím, že se rozšířily typy tenzidů a byly komplexně popsány jejich vlastnosti, bylo možné pojem stálost rozšířit i na účinnost tenzidů. Z praxe je všeobecně známo, že některé technologické procesy negativně ovlivňují přítomné polyvalentní kovové ionty. Typickým příkladem tohoto procesu je detergence. Pokud porovnáme odolnost vůči kovovým iontům, vyskytuje se zřetelný rozdíl mezi mýdlem a ostatními druhy tenzidů. Mýdla se účinkem solí srážejí; chemické vlastnosti vápenatých, hořečnatých, železitých solí a solí jiných vícesytných kovů a mastných kyselin jsou ve vodě nerozpustné [1, 2, 3, 5].

Rozpustnost podobných solí alkylsulfátů je podstatně větší než rozpustnost solí mastných kyselin; nutno však uvést, že je také omezená. Tenzidy se sulfonovou skupinou jsou mnohem odolnější než sulfátové tenzidy. Kationtové tenzidy jsou naopak citlivé zejména na ty druhy solí, jejichž kationt je schopný tvořit nerozpustnou sraženinu s aniontovou složkou těchto tenzidů. Neiontové tenzidy z oxyethylovaných aduktů jsou velmi odolné proti polyvalentním kovům. Pokud chceme zvýšit stálost tenzidů v tvrdé vodě a také jejich odolnost proti jiným kovovým solím, musí být ve sloučenině přítomny skupiny, které mohou tvořit komplexy [12].

2.6.2 Smáčení

Smáčením rozumíme vytváření nového fázového rozhraní tuhé a kapalně fáze na místě původního fázového rozhraní tuhé a plynné fáze. Smáčení je možné definovat jako schopnost kapalně fáze samovolně se rozprostírat po tuhém povrchu. Pozitivně tento děj ovlivňuje snížení povrchového napětí mezi oběma fázemi, které lze právě ovlivnit přítomností tenzidů v kapalině [12].

Při smáčení se projevují ty vlastnosti fází, které souvisí zejména se smáčivostí tuhého povrchu a smáčecí schopností kapalin. Smáčení je složitý jev, který závisí na mnohých faktorech, kde rozhodující úlohu hrají následující veličiny a parametry: povrchové napětí kapaliny, volná povrchová energie, mezipovrchové napětí na rozhraní fází, charakter fyzikální a chemické struktury povrchu tuhé fáze, difúze, adheze, teplota atd. Na smáčení má rovněž velký vliv přítomnost a koncentrace tenzidů v kapalně fázi [1].

Ke stabilizaci disperzních soustav přispívá smáčení a solvatace povrchu částic dispergované fáze a stabilizace elektrickým nábojem iontů solvátového obalu těchto částic. Pro tvorbu disperzních soustav je nezbytná mechanická práce, zejména míchání [12].

Stupeň disperzity práškových materiálů (pigmenty, aditiva a plnidla) závisí na vzájemné povrchové aktivitě základních složek. Na vzájemné povrchové aktivitě závisí také adheze výše popsaných systémů. Tuto interakci můžeme charakterizovat smáčecím teplem, hydrofilností, specifickým povrchem atd. Stupeň a stálost disperze určují především hodnoty mezifázového napětí na rozhraní fází $s - l$, kde má smáčení tuhé fáze kapalinou rozhodující úlohu. Nevyhovující smáčení zapříčiňuje všeobecně nežádoucí aglomeraci práškového materiálu v kapalném mediu [1].

2.6.3 Suspenze

Suspenze jsou heterogenní soustavy obsahující jemně rozptýlenou tuhou fází v kapalině, která je kontinuální fází. Když velikost dispergovaných částic přesáhne horní mez koloidních rozměrů (1 až 500 nm), soustava se nazývá suspenze. Velikost částic vnitřní fáze, na které závisí název soustavy, je určena stupněm mechanického rozdrobení kompaktní tuhé fáze nebo deflokulací. Společným znakem koloidních nebo hrubě disperzních soustav je jejich termodynamická nestálost.

Faktory, které ovlivňují stabilitu těchto systémů, můžeme rozdělit takto:

- základní – potenciální
- dynamické
- fyzikálně – chemické.

Základní – potenciální faktory podmiňují rychlost sedimentace v , která je vyjádřena vztahem:

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

r – poloměr kulových částic

ρ_1 – hustota vnitřní fáze

ρ_2 – hustota vnější fáze

g – gravitační zrychlení

η – viskozita vnější fáze.

Aby se rychlost sedimentace blížila k nule, je zapotřebí, aby se výraz v čitateli na pravé straně rovnice blížil k nule, nebo aby byla viskozita prostředí téměř nekonečná; s tímto nelze počítat u disperzí, suspenzí, nebo u latexů, protože u těchto soustav je disperzní prostředí kapalně. Výraz se může blížit k nule za předpokladu, že se k nule blíží rozdíl hustot, nebo když je velikost částic velmi malá. Pokud posuzujeme koloidní nebo hrubě disperzní soustavy, můžeme snížit rychlost sedimentace z uvedeného hlediska prakticky jen zmenšením částic, snížením rozdílu hustot a zvýšením viskozity disperzního prostředí. Prakticky všechny disperzní soustavy patří mezi polydisperzní systémy, ze kterých nejprve sedimentují největší částice [1, 2, 3, 5].

2.6.4 Emulze

Emulze je disperzní soustava, kde dispergující prostředí i disperzní fáze jsou kapalinami. Emulze vznikají dispergováním malých kapek jedné kapaliny do druhé kapaliny; tyto kapaliny se vzájemně jen omezeně míchají, nebo se nemíchají vůbec. Podle velikosti kapek rozlišujeme koloidní a hrubě dispergované emulze, případně i typy smíchané z obou disperzních soustav. Nejčastěji se setkáváme s hrubě dispergovanými emulzemi, kde průměr kapek činí asi 5 μm [1, 2, 3, 5].

Aby dvě nemísící se kapaliny s krajně rozdílnou polaritou mohly vytvořit v libovolném poměru dostatečně stálou emulzi, je zapotřebí přítomnosti další látky (emulgátoru), která se absorbuje na povrchu kapek a obaluje je souvislým pružným filmem zabraňujícím jejich splývání. Emulgátory jsou nejčastěji povrchově aktivní látky, které se při adsorpci na fázovém rozhraní orientují a vyrovnávají polaritu mezi oběma fázemi. Stupeň orientace závisí na amfifilní stavbě molekuly a na polaritě obou kapalných fází [1, 2, 3, 5].

Emulgátor nejčastěji snižuje povrchové napětí mezi polární a nepolární kapalinou, např. voda – olej. Velmi rychle se však systém dostane do rovnovážného stavu, ve kterém jedna z kapalin vytváří uzavřenou fázi. Vnější fázi průmyslových emulzí je většinou voda. Použitím dostatečně velké mechanické energie je možné určitou kapalnou látku nerozpustnou ve vodě uvést do stavu emulze, jejíž stálost je však často neuspokojivá, a proto je nutné stav emulze často stabilizovat vhodnými přísadami [1, 2, 3, 5].

2.6.5 Pěna

Rozptýlením plynu v kapalině mohou vznikat pěny. Na tvorbu pěny příznivě působí snížení povrchového napětí způsobené přítomností tenzidu. Pěnotvornost tenzidu je tím větší, čím větší je rozdíl jeho koncentrace uvnitř fáze a na fázovém rozhraní; schopnost tenzidu vytvářet agregáty snižuje pěnovost [12].

Pěna je soubor plynových komůrek oddělených od sebe jemnými vrstvičkami kapaliny, které vznikají shlukováním bublinek z dispergovaného plynu. Bubliny plynu mohou mít sférický tvar, pokud se nacházejí v celém objemu kapaliny a volně se pohybují jako kapičky ve zředěných emulzích. Při vzájemném dotyku těchto bublin se jejich tvar poruší a vytvářejí se mnohobuňkové pěny, ve kterých jsou jednotlivé filmy téměř ploché. Při dostatečně velkých rozměrech se vytvoří mnohostranné buňky navzájem oddělené tenkými lamelami kapaliny. Povrchové napětí působí proti vzniku povrchových filmů a proto roztoky v přítomnosti tenzidů s nejnižším povrchovým napětím mají největší schopnost vytvářet pěnu [1, 2, 3, 5].

Vlivem povrchového napětí, stékání kapaliny a vlivem odpařování se film stává tenčím a dochází k jeho samovolnému praskání. Destrukce pěny může nastat i v důsledku mechanických účinků nebo přidáním odpěňovacích prostředků [1, 2, 3, 5].

Pěnění je nežádoucí zejména ve vodních tocích a v odpadních vodách, kde nepřímo ovlivňuje procesy předčištění a biologického čištění. Nadměrné pěnění zapříčiňuje často hygienické těžkosti. Pěna je však nežádoucí zejména proto, že snižuje účinek provzdušňování, který je potřebný při procesu biologické aktivace. Kromě těchto těžkostí způsobuje pěna strhávání aktivovaného kalu na hladinu v usazovacích zařízeních apod. [1, 2, 3, 5].

2.6.6 Solubilizace

Solubilizace je děj, jehož výsledkem je vytvoření izotropního roztoku u látky jinak nerozpustné. Při tomto ději musí být solubilizovaná látka uvedena do dostatečně jemné formy; její částice jsou potom vtahovány do micel [12].

Tento děj je založený na přípravě termodynamicky stálého izotropního roztoku z velmi málo rozpustných nebo za normálních podmínek vůbec nerozpustných látek, a to přidáním jedné nebo více amfofilních sloučenin. Solubilizace je důležitý způsob pro zvyšování koncentrace látek, které jsou v určitém prostředí za běžných podmínek nerozpustné a proto se solubilizační metody často aplikují v technické praxi. Solubilizační procesy mají speciální význam ve farmacii a při výrobě pesticidů [1, 2, 3, 5].

2.6.7 Detergence

Detergence je proces sloužící k odstraňování nečistot ze substrátu ponořeného do vhodného média. Při procesu je využívána mechanická energie, ale zásadní podmínkou je přítomnost látek snižujících adhezi nečistoty k substrátu [1, 2, 3, 5].

Procesem detergence se z tuhého povrchu odstraňují tuhé i kapalné částičky hmoty, a to kombinovaným působením mechanické práce a účinkem tenzidu (praní a čištění). V první fázi jde o smáčení tuhé části čištěného povrchu. Tvoření povrchového filmu tenzidu aktivně působí při oddělování částic od podkladu. Vzniklý disperzní systém musí být dostatečně stabilní, aby nedocházelo ke zpětnému usazování částic [12].

2.6.7.1 Nečistota

Nečistota je nežádoucí látka vyskytující se na povrchu nebo uvnitř základní látky, která způsobuje změnu vzhledu a jiných vlastností; nečistoty jsou většinou vícesložkovou směsí.

Rozeznáváme tři modely znečištění povrchů:

- kapalná nečistota na tuhém povrchu
- nerozpustný pigment na tuhém povrchu
- smíšený pigment na tuhém povrchu.

Pravděpodobně nejčastějším způsobem znečišťování povrchu je usazování prachu, které na některých předmětech zesiluje vliv vzniklého elektrostatického náboje. Při velkém zašpinění je utírání nevhodné, protože nečistota se vtírá do povrchu a na její odstranění je třeba vynaložit větší námahu.

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

- mechanické a kapilární
- elektrostatické
- van der Waalovy a disperzní.

Při znečišťování se velmi uplatňují následující faktory: heterogenita povrchu, velikost pigmentových částic, kapilární efekt a chemická příbuznost složek nečistoty se substrátem. Součet veškerých sil, které váží nečistotu na substrát, se projeví adhezí jejích složek. Adheze kapalných složek se poměrně lehko vyjádří adhezní práci působící při smáčení tuhých povrchů. Kromě adheze se v souvislosti s kapalnou nečistotou uplatňuje také kapilární efekt. Při něm může docházet k difúzi kapalných podílů nečistoty do látky. Užitkové předměty používané v potravinářství a při kulinární úpravě potravin ztrácejí vlivem znečištění hygienickou jakost, protože při znečištění lze předpokládat zvýšené množství bakterií, virů, případně i parazitů [1, 2, 3, 5].

Detergence je proces zahrnující rozpouštění, adsorpci, emulgaci, dispergaci a stabilizaci. Vlastní efekt detergence ovlivňuje složení lázně, teplotu, čas a mechanický účinek. Když namočíme znečištěný předmět do detergenční koupele, nejprve se na něj adsorbují tenzidy. Zvýšená koncentrace tenzidů umožňuje lepší sorpci. Po dosažení kritické micelové koncentrace však sorpce roste velmi pomalu. První fáze detergence umožňuje zejména smáčení znečištěného povrchu, čímž se zvýší také rozpouštěcí účinek vody. V další fázi se odděluje nečistota od substrátu a následně dochází k dispergaci, emulgaci a solubilizaci. V první fázi je nejdůležitějším procesem sorpce tenzidů a účinných přísad, kterou je možno zvýšit různými úpravami. Proces detergence postupuje dále tak, že se po oddělení nečistot vytvoří relativně stabilní disperzní systém, k čemuž přispívají zejména mechanický účinek, přísady dispergačních a stabilizačních přísad, tzv. ochranné koloidy, a nadkritické koncentrace tenzidů. Micely umožňují, a to díky svému solubilizačnímu účinku, odstraňovat některé součásti nečistot. Z uvedených poznatků vyplývá, že nejlepší detergenční účinek mají tenzidy vždy až nad kritickou koncentrací. Jako detergenty jsou nejvhodnější takové typy tenzidů, které mají terminální hydrofilní skupinu [1, 2, 3, 5].

Jako účinné přísady, které zvyšují jejich účinek se používají:

- alkálie, které zvyšují dispergační účinek a slouží k odstranění nečistoty
- soli
- sekvestrační účinné látky (polyfosfáty, polykarboxylové sloučeniny aj.), které zvyšují efekt způsobený sorpcí aniontů a eliminují nepříznivý vliv polyvalentních kationtů (např. Ca, Fe), které váží ve formě komplexů
- ochranné koloidy (zejména karboxymethylcelulóza), které blokují uvolněné částičky a zabraňují zpětnému usazování nečistot (redepozici).

Proces detergence je rovněž ovlivněn teplotou, časem a použitím mechanické práce (např. tření, utírání). Se zvyšující se teplotou roztoku se zvětšuje tepelný pohyb molekul a rozpustnost látek, což má do určité míry pozitivní účinek na detergenci. Zahříváním se zvětšuje i rozpustnost tenzidu, čímž se zvyšuje hodnota kritické micelární koncentrace i dehydratace, což působí negativně [1, 2, 3, 5].

Detergenty obsahují kromě tenzidu (10 – 50 %) přísady sloužící ke zvýšení detergenčního účinku (soda, alkalické fosfáty – 30 – 50 %), látky schopné vázat kationty (hlavně kationty vápníku, hořčíku, železa, polyfosfáty nebo komplexony v množství do 1 %) a látky snižující redepozici uvolněných částic nečistoty. Dále mohou obsahovat optická bělidla a přísadu fermentů k hydrolytickému uvolnění látek bílkovinné povahy [12].

2.7 Aktivační přísady

Prací, čistící i jiné přípravky obsahují kromě tenzidů ještě přísady, které zlepšují a doplňují vlastnosti tenzidů.

Přísady dělíme na:

- aktivační
- pomocné přísady
- plnidla (plnicí přísady).

Mezi aktivační přísady čistících přípravků patří komplexotvorné látky, uhličitan, křemičitany, bělicí látky, enzymy a antiredepoziční látky. Z komplexotvorných látek mají největší význam polyfosforečnany a zeolity. Syntetické zeolity v posledních letech postupně nahrazují polyfosforečnany, vzhledem k jejich eutrofizujícím účinkům. Místo zeolitů lze použít křemičitany, které jsou rozpustné při vyšších teplotách. Polyfosforečnany však nelze pouze nahradit nerozpustnými zeolity. Nezbytnou aktivační přísadou v bezfosforečnanových prostředcích jsou polykarboxyláty, což jsou lineární organické polymery ve vodě rozpustné, mající komplexační a dispergační účinky. Jsou sice biologicky obtížně rozložitelné, ale výrazně se sorbují na biologickém kalu, takže jejich odstranitelnost na biologické ČOV je obvykle větší než 90 % [9].

Z dalších aktivačních přísad se používají bělicí látky, uhličitan sodný, antiredepoziční látky a také enzymy. Pomocné přísady jsou většinou zastoupeny pouze v malém množství a slouží např. jako inhibitory koroze, antistatické látky, parfémové kompozice a barviva. Plnidla se využívají k dosažení vhodné prodejní formy a koncentrace jednotlivých složek [9, 15].

2.8 Způsoby odstranění tenzidů na ČOV

2.8.1 Biologický způsob

Problém, se kterým se potýká řada čistíren odpadních vod, (dále jen ČOV), je pění aktivovaného kalu způsobené vláknitými mikroorganismy. Problémy vláknitého bytění a pění již byly několikrát v odborné literatuře popisovány a v důsledku toho byly navrženy četné strategie jejich kontroly. Doposud však nebyla objevena žádná univerzální metoda, která by dokázala potlačit nebo alespoň řídit růst vláknitých mikroorganismů a odstranit tvorbu pěny. Jednou z navržených strategií kontroly je přidávání přípravků složených z bakteriálních enzymů (bioaktiv); tento způsob však byl odbornou veřejností odmítán. Kromě toho byl tento postup považován buď za nejistý, málo účinný a velmi nákladný [14].

V průběhu let se tato metoda rozvinula natolik, že se podařilo připravit přípravek na bázi enzymů, který dokáže účinně a za přijatelných nákladů vláknité mikroorganismy a pění eliminovat. Enzymatická metoda je vhodná pro čistírny odpadních vod s aktivačním procesem a dosazovací nádrží s gravitačním usazováním. Jako účinný se tento postup ukázal pouze za předpokladu, že ČOV není výrazně hydraulicky nebo látkově přetížena, tj. maximálně do 130 % projektovaného výkonu [14].

Přidáváním enzymatického přípravku dochází k rozkladu vysokomolekulárních látek (včetně tenzidů, detergentů a samotných znečišťujících látek) rozpuštěných v odpadní vodě na jejich fragmenty, které jsou obtížněji metabolizovatelné pro vláknité mikroorganismy, než pro vložkovité. Takto je potlačen růst vláknitých mikroorganismů na úkor vložkovitých. Tuky obsažené v odpadní vodě se za pomoci enzymů štěpí na fragmenty o délce uhlíkového řetězce menší než C10. Tím se poskytne metabolická výhoda vložkovitým mikroorganismům. Zvýšením četnosti vložkovitých mikroorganismů na úkor vláknitých dojde ke zlepšení separačních vlastností kalu. Rozložením vysokomolekulárních substrátů dochází ke zvýšení množství živin v roztoku. V případě potřeby je krátkodobý nedostatek mikroorganismů rozkládajících tyto substráty kompenzován dočasným přidáváním směsi sušených aerobních mikroorganismů. Výhoda uvedené metody spočívá v tom, že není poškozován aktivovaný kal a současně není nutno snižovat množství kalu v systému, takže je zachován čistící efekt. Aplikace se provádí přidáváním přípravku do aktivační nádrže; předností je, že není nutné používat dávkovací zařízení [8, 14, 16, 17].

2.8.2 Chemický způsob

Chemickému způsobu odstraňování pěny se říká odpěňování. Jako odpěňovače se používají různé substance, převážně však právě ty, které jsme odstranili pomocí tenzidů ze znečištěných povrchů. Tyto chemické přísady redukuje vznik a stálost již vzniklých pěn a jsou převážně využívány nejen v průmyslu strojírenském a stavebním, ale také při běžném čištění vody [18, 34].

Jako látky nejčastěji používané k tomuto účelu se používají:

- minerální oleje
- rostlinné oleje
- syntetické báze (polyglykolové či esterové)
- organosilikonové báze
- silikonové emulze
- silikonové sloučeniny.

V některých případech se používá i tzv. suchého odpěňovače. Toto zařízení žene teplý suchý vzduch proti proudu tekoucí vody. Tím narušuje stabilizované mezifázové rozhraní, které není schopno další existence a tím dojde k rozpadu pěny [35, 36, 37].

Odpěňovače se prodávají převážně pod obchodními názvy, například:

ODPEŇOVAČ – K

Čirá, 100% vodou ředitelná směs vhodná do neutrálního a kyselého prostředí. Aplikuje se buď v koncentrované formě nebo po naředění vodou. Neobsahuje minerální a silikonové oleje ani chlorované a aromatické uhlovodíky; je to hořlavina III. třídy.

ODPEŇOVAČ – S

Mléčná emulze, 35% ředitelná vodou, která je vhodná pro celou škálu pH. Obsahuje silikonový olej. Je nehořlavá a ekologická.

ODPEŇOVAČ – P

Směs vhodná do bezvodých i vodou ředitelných systémů. Odpěňovač tvoří 100% směs, bez obsahu minerálních olejů a silikátů, která s vodou poskytuje mléčné emulze. Zvláště vhodný při výrobě celulózy, kde se dávkuje 0,1 – 0,8 g/t celulózové hmoty. Je biologicky odbouratelný a netoxický.

ODPEŇOVAČ – X

Polysiloxanový koncentrát, vodou neředitelný odpěňovač, který je doporučován do bezvodého prostředí.

ODPEŇOVAČ – G

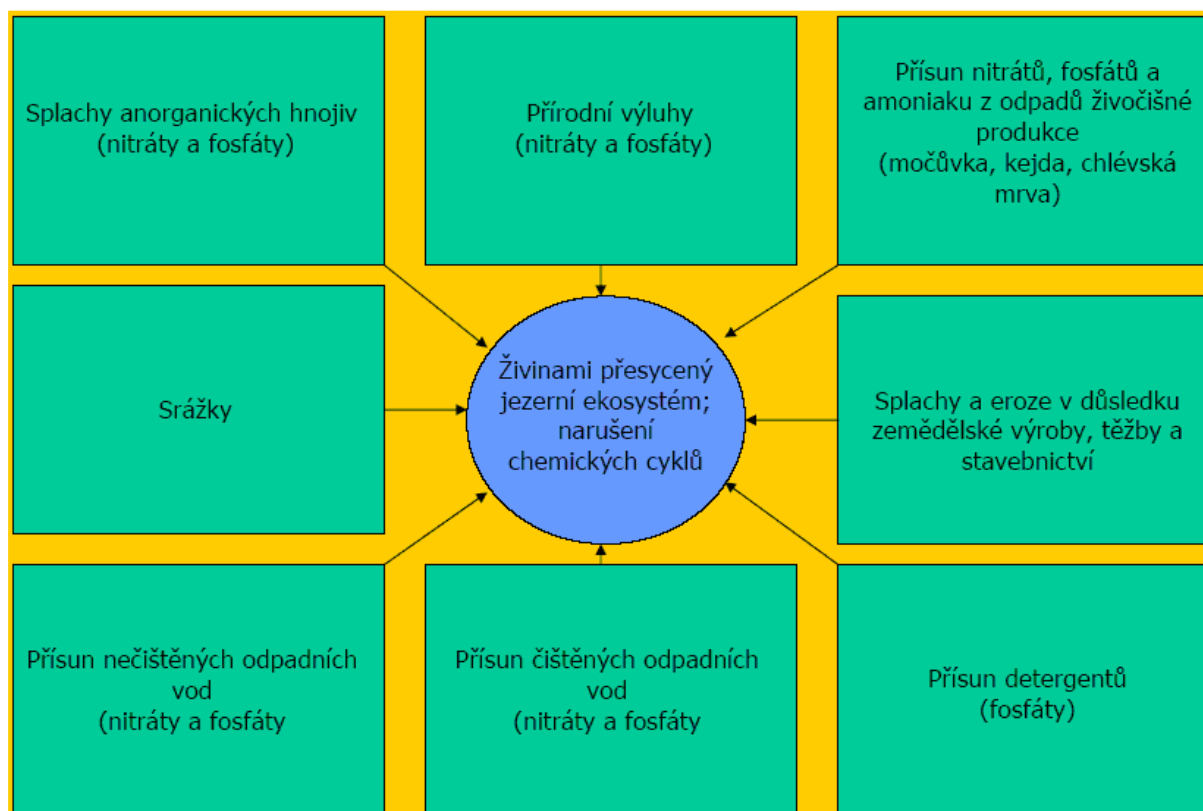
Polysiloxanový gel, který je vhodný při výrobě strojního zařízení a je aplikovaný jako nátěr rozrušující pěnu při míchání, čerpání nebo jiných technologiích. Rovněž je nerozpustný ve vodě a jiných běžných ředidlech.

ODPEŇOVAČ – R

Vodou ředitelný koncentrát na bázi řepkového oleje, který je vhodný pro široké spektrum pH ve vodných systémech. Je ekologický, nehořlavý a biologicky odbouratelný, zvláště vhodný pro ČOV [38].

2.9 Znečišťování povrchových vod

K průniku tenzidů do povrchových vod docházelo v minulosti především bezohledným chováním průmyslových i zemědělských podniků a jednotlivců, kteří si umývali svá vozidla u potoků, řek a rybníků; zde docházelo ke splavování použitých čistících prostředků do vodních toků. Nyní je již situace o poznání lepší, i když mytí aut v tekoucích a stojatých vodách stále praktikují nezodpovědní spoluobčané. Další způsob, jak povrchové vody znečistit tenzidy, je převážně náhodný a předem neovlivnitelný. Jedná se zejména o nehody na starších průmyslových ČOV, kde může docházet k úniku nepřečištěné vody do vodních toků. Tenzidy jako chemické sloučeniny nejsou v malých koncentracích přímo nebezpečné, ale mohou být zdrojem sekundární kontaminace. Jejich hlavní nebezpečí spočívá ve způsobu jejich rozkladu. Rozkládají se převážně biologickou cestou, což má za následek zvýšení živin pro organismy. Následně potom nastane přemnožení těchto organismů a dojde ke zvýšení spotřeby kyslíku rozpuštěného ve vodě. Posléze dochází k úmrtí těchto aerobních organismů a k rozvoji anaerobních organismů, které se živí nejen rozkladem tenzidů, ale také rozkladem odumřelých aerobních organismů. Souhrnně se tento proces nazývá eutrofizace (obr.8).



Obr.9: Příčiny antropogenní eutrofizace.

K eutrofizaci přispívají i samotné tenzidy svou přítomností ve vodě a to tak, že zabraňují přestupu kyslíku ze vzduchu do vody. Proto je z vodohospodářského hlediska výhodnější používání zejména aniontových tenzidů, u kterých dochází k pomalejšímu rozkladu. Ve vyšších koncentracích mohou působit toxicky na vodní organismy [39, 40, 41].

2.10 Metody používané pro stanovení tenzorů

2.10.1 Spektrometrické metody

2.10.1.1 Spektrofotometrie

Spektrofotometrie se nejčastěji používanou metodou pro stanovení tenzidů. Pokud jsou tenzidy ve vodě obsaženy, dochází ve spektrech chelátů kov-barvivo k bathochromním a hyperchromním posunům absorpčních pásů. V řadě případů se rovněž uplatňuje solubilizační vliv přítomných tenzidů. Bathochromní posuny ve spektrech vodných roztoků chelátů mohou být v přítomnosti tenzidu pro daný kov různě velké (někdy i více než 100 nm). Rovněž bylo zjištěno, že bathochromní posun může díky velkému kontrastu v zabarvení chelátu a slepého pokusu téměř úplně odstranit vliv samotného činidla. Bathochromní posuny jsou způsobeny především zvýšením delokalizace π -elektronů v systému konjugovaných vazeb chelátů, a to vlivem změny mikrookolí chelátů [19, 20, 21, 22, 23].

Hyperchromní efekt přináší obecně zvýšení citlivosti stanovení. Nejvýznamnější spektrální efekty byly obvykle dosaženy za použití kationtových tenzidů typu tetraalkylamoniových nebo pyridiniových solí. Vliv tenzidů se příznivě projevuje u ternárních komplexů mnoha organických barviv, která se používají jako analytická činidla - azobarviv, fenoxazinových barviv nebo barviv trifenylmethanového typu. Micelární agregáty mohou rovněž ovlivňovat disociační rovnováhy organických barviv využívaných jako analytická činidla – posun pH barevných přechodů [19, 20, 21, 22, 23].

Pro extrakci iontových asociátů se nejčastěji používají následující rozpouštědla: benzen, toluen, chloroform, tetrachlormethan, xylén, 1,2-dichlorethan. Kationtové tenzidy poskytují extrahovatelné asociáty s komplexními anionty, s aniontovými cheláty kovů i s anionty nekovového charakteru [19, 20, 21, 22, 23].

Významná je rovněž tvorba extrahovatelných asociátů kationogenních tenzidů s některými kyselými barvivy (například chromazurolem S); tato reakce umožňuje stanovení tenzidů pomocí metalochromních indikátorů. Extrahovatelné iontové asociáty poskytují rovněž některé farmaceuticky významné látky, především peniciliny. Aniontové tenzidy tvoří zejména extrahovatelné asociáty s bazickými barvivy. Využít lze také asociace aniontových tenzidů s komplexními kationty kovů [19, 20, 21, 22, 23].

2.10.1.2 Spektrofluorimetrie

Tenzidy obecně ovlivňují mikroprostředí fluoreskujících látek a mění tak jejich charakteristické fluorescenční parametry (excitační a emisní spektra, kvantový výtěžek).

Z analytického hlediska je významný vliv tenzidů na intenzitu fluorescence látek používaných pro fluorescenční analýzu iontů kovů. V optimálních případech může docházet až ke stonásobnému zvýšení intenzity fluorescence. V praxi se tenzidů využívá při fluorimetrickém stanovení Al^{3+} nebo Ga^{3+} morinem. Při spektrofluorimetrických stanoveních lze mnohdy využít kationogenních nebo neionogenních tenzidů [19].

2.10.1.3 Atomová absorpční spektrometrie

Přítomnost tenzidu se v některých případech projevuje u plamenové AAS výrazným zvýšením měřeného signálu stanoveného prvku. Na základě provedených studií bylo potvrzeno, že tenzid ovlivňuje signál prvku pouze tehdy, je-li jeho náboj opačný, v porovnání s analyzovaným iontem. Zvýšení signálu, v závislosti na koncentraci tenzidu, je nejvyšší těsně před dosažením hodnoty kritické micelární koncentrace. Přítomnost neiontových tenzidů nemá vliv na změnu velikosti signálu. Mechanismus působení tenzidu v tomto případě spočívá ve změně velikosti kapek vodného aerosolu a zakoncentrování analyzovaného iontu při zmlžovacím procesu. Při zvýšení koncentrace tenzidu v analyzovaném roztoku nad hodnotu c_k dochází k poklesu analytického signálu. Předpokladem úspěšného využití tenzidů v metodě FAAS je použití hořáků s dobrou účinností zmlžování. Absorbance analyzovaného prvku za přítomnosti vhodného tenzidu roste v optimálním případě s rostoucím průtokem oxidovadla [19].

2.10.2 Chromatografické metody

V kapalinové chromatografii se tenzidy používají v řadě případů jako součást mobilních fází. V koncentracích nižších než c_k působí tenzidy jako iontová interakční činidla, která ovlivňují retenci ionizovatelných látek. Při koncentracích vyšších než c_k tvoří tenzidy micelární mobilní fázi, která má heterogenní povahu. V kapalinové chromatografii lze používat kationtové i aniontové tenzidy. V micelární kapalinové chromatografii mohou ionizovatelné látky interagovat buď se stacionární fází, nebo s nabitými micelami. Při separaci látek se stejným nábojem, jaký mají tenzidy, dochází k elektrostatické repulsi a retence se snižuje, zatímco v případě opačných nábojů analytu a tenzidu se retence naopak zvyšuje. Správnou volbou tenzidu a jeho koncentrace v mobilní fázi lze výrazně zvýšit selektivitu separačního procesu [19, 24, 25, 26].

2.10.3 Elektromigrační separační metody

2.10.3.1 Micelární elektrokinetická kapilární chromatografie

Používá se k dělení iontů a zejména neutrálních (hydrofobních) molekul. Základem separace je rozdělování mezi vodní a micelární fázi (pseudostacionární fázi). Do vodného pufru se přidává povrchově aktivní látka, která vytváří v pufru micely. Povrchově nabitě micely migrují uvnitř pufru vlastní elektroforetickou rychlostí a unášejí molekuly a ionty přítomné uvnitř hydrofobních interiérů micel. Všechny micely migrují stejnou rychlostí, ale stupeň solvatace molekul micelami udává rychlost unášení molekul k detektoru. Více lipofilní analyty jsou micelami více rozpouštěny a rychleji unášeny. Metoda MECC není kompatibilní s MS detekcí [19].

2.10.3.2 Obrácení EOF pomocí detergentu

Při použití CTAB se dosáhne změny povrchového náboje separační kapiláry (povrchový náboj kapiláry je kladný). V roztoku zůstává přebytek záporného náboje (Br^-) a směrem k anodě se pohybuje elektroosmotický tok. Micely se však opět pohybují (migrují), a to proti směru elektroosmotického toku [19].

2.10.4 Elektrochemické metody

Tradiční aplikací povrchově aktivních látek je potlačování maxim na polarografických křivkách. Solubilizačních schopností micelárních prostředí se využívá při polarografických studiích ve vodě nerozpustných organických sloučenin. Tenzidy mohou měnit tvar polarografické vlny a reverzibilitu elektrodové reakce. Často ovlivňují také hodnoty půlvlnových potenciálů, limitních difúzních proudů, difúzních koeficientů nebo koeficientů přenosu náboje. Druh a velikost změn závisí na struktuře a koncentraci použitého tenzidu. Při vhodné volbě tenzidu může docházet ke zvýšení limitního difúzního proudu, v některých případech však I_d může klesat [19].

2.10.5 Reakční kinetika

Micelární systémy mají schopnost ovlivňovat rychlost chemických reakcí. V případě katalytického působení micel tenzidů se rychlost chemických reakcí může zvětšit řádově 10^1 až 10^4 krát. Micelární katalýza se pravděpodobně uplatňuje i při baktericidním působení tenzidů. Micelární katalýza má některé společné znaky s mechanismem působení enzymů. Pokud je rozpustnost reaktantů v micelách vyšší než ve vodném prostředí, dochází zde ke zvýšení lokální koncentrace těchto reaktantů. Při vazbě na micely může docházet ke vzájemně výhodné orientaci reaktantů. Rychlost micelárně katalyzovaných reakcí je výrazně ovlivněna přítomností a koncentrací solí - většinou dochází ke snížení katalytického účinku micel [19].

2.10.6 SPME – mikroextrakce tuhou fází

Na izolaci a zakoncentrování organických látek z vody se před vlastním analytickým stanovením, kromě extrakce organickým rozpouštědlem a extrakcí plynem, používá i extrakce tuhou fází. Látky zachycené na sorbentu jsou před GC-MS nebo HPLC uvolněné tepelnou desorpcí, případně používaným vhodným organickým rozpouštědlem. Spojení metody SPME-HPLC je ideální pro stanovení tenzidů ve vodě nebo farmakologických aktivních látek v biologických tekutinách [23, 27].

2.10.7 Kapilární zónová elektroforéza

Transport analyzovaných iontů (analytů) a jejich separace probíhá v kapiláře, která propojuje 2 nádoby. Kapilára je většinou zhotovena z taveného křemene, vnitřní průměr má obvykle řádově desítky až stovky mikrometrů a délku mezi 10 cm – 1 m. Do roztoku základního elektrolytu jsou vnořeny elektrody, které zajistí přívod elektrického proudu potřebného k pohybu iontů. Některé látky se v elektrickém poli pohybují rychleji, jiné pomaleji; tím dojde k jejich separaci. Detektor umístíme na vzdálenější konec kapiláry, kde bude zaznamenáván průchod jednotlivých separovaných látek. Pro detekci se využívá svazek monochromatického světla, který prochází napříč kapilárou. Signál z detektoru v okamžicích průchodu analyzovaných iontů změní svou hodnotu a na časovém záznamu lze indikovat pík pro který platí, že čím je vyšší a užší, tím větší je také účinnost separace [23, 33].

2.10.8 Mobilní analytika

Výhodou mobilní analytiky je rychlost a přesnost stanovení, analýza přímo na místě odběru a snadná manipulace [4, 42].

Základním principem metod mobilní analýzy je chemická reakce mezi sledovanou látkou a chemickým činidlem, která vede ke vzniku barevné sloučeniny. Stupeň vybarvení lze pak různými způsoby vyhodnotit a určit tak koncentraci výchozí látky obsažené ve vzorku. Existují tři typy testů mobilní analytiky: Aquaquant[®], Microquant[®] a Spectroquant[®]:

1. Aquaquant[®] – testy pro stanovení velmi nízkých koncentrací, mimořádné zvýšení citlivosti testů je dosaženo použitím kyvet se zvětšenou šířkou vrstvy, detekční limit pro řadu parametrů dosahuje až $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$, soupravy Aquaquant[®] jsou vhodné především pro sledování kvality pitných, minerálních a povrchových vod.
2. Microquant[®] – hotové testy s barevným komparátorem (barevný kotouč s průhledy a barevnými filtry, jejichž kalibrované zabarvení je garantováno), vhodné do provozu a do terénu, jednoduché provedení.
3. Spectroquant[®] – vysoká přesnost, kvalita výsledků a množství různých stanovení. Z hlediska vlastního provedení testu jsou fotometrické Spectroquant[®] testy rozlišovány na:
 - a) Testy kyvetové – reakce i vlastní fotometrické stanovení probíhá v téže kyvetě, uživatel jen dává vzorek do kulaté kyvety obsahující již z výroby všechna činidla potřebná pro dané stanovení; po uplynutí reakční doby probíhá v téže kyvetě vlastní fotometrické měření. Součástí každého kyvetového testu je i tzv. slepý pokus. Tato koncepce testu eliminuje možnost chyby při stanovení na minimum.
 - b) Testy reagenční – obsahem reagenčních testů jsou všechna činidla potřebná k provedení stanovení daného parametru a to ve formě, v jaké jsou přidávána ke vzorku; používané reagenty se používají v koncentrované formě, roztoky se neředí a tím se zvyšuje citlivost stanovení. Vlastní fotometrické měření pak probíhá v kyvetách hranolových [4, 42].

2.10.8.1 Pro stanovení kationtových tenzidů se používají kyvetové testy Spectroquant®

Princip stanovení

Kationtové tenzidy na bázi kvartérních amoniových solí tvoří s anionaktivním barvivem disulfínovou modří iontové páry, extrahovatelné do organického rozpouštědla. Modré zbarvení organické fáze se stanoví spektrofotometricky. Metoda se používá ke stanovení kationtových tenzidů v rozmezí koncentrací 0,05 až 1,5 mg.l⁻¹. Do předem připravených kyvet se nadávkuje potřebné množství odpadní vody a po určené reakční době se změní koncentrace kationtových tenzidů na spektrofotometru.

Chemikálie

Pro stanovení kationtových tenzidů se použijí reagenční činidla, která jsou součástí komerčně vyráběných setů Spectroquant®: Surfactants (cationic) Cell Test 1.01764.0001 (Merk, Německo).

Přístroje a pomůcky

Pipeta 5 ml, pipeta 0,5 ml pipeta, spektrofotometr Spektroquant Nova 60 (Merk, Německo).

Pracovní postup

Do kruhové kyvety se odpipetuje 5 ml vzorku, nemíchá se. Pipetou se přidá 0,5 ml Reagentu T – 1K, kyveta se uzavře a protřepe 30 sekund. Nechá se stát 5 minut. Poté se změní koncentrace na spektrofotometru.

Vyjádření výsledků

Koncentrace kationtových tenzidů ve vzorku je vyjádřena v mg.l⁻¹ [4, 42].

2.10.8.2 Pro stanovení aniontových tenzidů se používají kyvetové testy Spectroquant®

Princip stanovení

Aniontové tenzidy tvoří s bazickým barvivem methylenovou modří iontové páry extrahovatelné chloroformem, vhodné k spektrofotometrickému stanovení.

Metoda se užívá ke stanovení aniontových tenzidů v rozsahu koncentrací 0,05 až 2,0 mg.l⁻¹. Do předem připravených kyvet se nadávkuje potřebné množství odpadní vody a po určené reakční době se změní koncentrace aniontových tenzidů na spektrofotometru. Metoda je analogická k metodě ČSN EN 903.

Fotometrické testy Spectroquant® slouží ke stanovení parametrů vodných roztoků. Jsou alternativními metodami k postupům doporučeným ČSN a EN normami, protože jejich chemismus je ve většině případů shodný s chemismem těchto normativních metod. [23, 31].

Vyjádření výsledků

Koncentrace aniontových tenzidů ve vzorku je vyjádřena v mg.l⁻¹ [4, 42].

2.10.8.3 Pro stanovení neiontových tenzidů se používají kyvetové testy Spectroquant®

Princip stanovení

Neiontové tenzidy reagují s indikátorem TBPE za vzniku komplexu extrahovatelného do dichlormethanu. Zelené zbarvení organické fáze je měřeno spektrofotometricky. Metoda se užívá ke stanovení neiontových tenzidů v rozsahu koncentrací 0,1 až 7,5 mg.l⁻¹. Do předem připravených kyvet se nadávkuje potřebné množství odpadní vody a po určené reakční době se změří koncentrace neiontových tenzidů na spektrofotometru.

Chemikálie

Pro stanovení neiontových tenzidů se použijí reagenční činidla, která jsou součástí komerčně vyráběných setů Spectroquant®: Surfactants (nonionic) Cell Test 1.01787.0001 (Merk, Německo).

Přístroje a pomůcky

Pipeta 4 ml, spektrofotometr Spektoquant Nova 60 (Merk, Německo)

Postup

4 ml vzorku se odpipetují do kruhové kyvety, kyveta se uzavře a protřepe jednu minutu. Nechá se stát 2 minuty. Poté se změří koncentrace na spektrofotometru.

Vyjádření výsledků

Koncentrace neiontových tenzidů ve vzorku je vyjádřena v mg.l⁻¹ [4, 42].



Obr.10: Sada pro stanovení aniontových tenzidů a spektrofotometr Spectroquant NOVA 60

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Materiál

Pro splnění cílů diplomové práce byly prováděny odběry odpadních vod, vždy na přítoku a na odtoku; ve většině případů byl odběr prováděn 2x denně na přítoku i na odtoku (VFU – 8.00 a 12.00; FCH VUT – 9.00 a 16.00), vždy ve stejnou dobu do předem připravených lahví. Odběrové nádoby byly speciálně vyčištěny tak, aby nepřišly do styku s detergentem.

Tabulka V

Časový rozpis jednotlivých pokusů je uveden v následující tabulce.

A	VFU Brno - ČOV	Datum odběru: 21.07. – 01.08.2008
B	VFU Brno - ČOV	Datum odběru: 20.10. – 31.10.2008
C	VFU Brno - ČOV	Datum odběru: 15.12. – 19.12.2008
S	FCH VUT v Brně	Datum odběru: 17.11. – 21.11.2008

Vzorky na stanovení tenzidů v odpadních vodách byly odebírány z ČOV situované v areálu Veterinární a farmaceutické univerzity Brno a z neutralizační stanice sloužící k úpravě odpadní vody na FCH VUT v Brně. Popis technologií použitých pro čištění je uveden v následujících kapitolách. Získané výsledky byly porovnány s platnou legislativou [43, 44].

3.1.1 Technologie používaná v čistírně odpadních vod VFU Brno

Voda, která přitéká do ČOV, je zbavována nejrůznějších hrubých nečistot česly. Poté je odvedena do usazovací nádrže kuželovitého tvaru o šířce 6 m. Zde se její tok téměř zastaví a na dno postupně sedimentuje primární kal. Po mechanickém vyčištění je odpadní voda vedena do aktivační nádrže, kde je čištěna v poměru 350 – 750 ml aktivovaného kalu na 1 l vody. V aktivační nádrži dochází k intenzivnímu provzdušňování odpadních vody. Po biologickém odstranění znečištění natéká směs aktivovaného kalu a vyčištěné vody do prostoru dosazovací nádrže. V dosazovacím prostoru dojde k sedimentaci nerozpuštěných látek. Aktivovaný kal je zpět přečerpáván do procesu biologického čištění. Voda je dezinfikována chlorem v množství 180 mg/h Cl₂ a následně odtéká do odtokového potrubí ČOV.

Na dně usazovací nádrže je čerpadlo, které přečerpává kal do sterilizátoru. Sterilizace probíhá při teplotě 125 °C po dobu 35 minut a poté je kal zchlazen na teplotu 30 – 40 °C a vypuštěn do kanalizační stoky [42]



Obr.11: Technologické zařízení ČOV VFU Brno

3.1.2 Technologie používaná v neutralizační místnosti FCH VUT v Brně

Páteř neutralizační stanice tvoří dvě podzemní betonové jímky, ve kterých dochází k akumulaci surových odpadních vod z jednotlivých výukových prostor (zejména laboratoří) fakulty. V těchto jímkách probíhá prvotní neutralizace kyselých a zásaditých roztoků, které do jímek přitékají. Po určité době zdržení, která je dostatečná k sedimentaci vodou přinesených pevných částic k odloučení soli, vzniklé při neutralizační reakci, je odpadní voda čerpána do vlastního reaktoru, kde dochází především k úpravě pH odpadní vody dle programu automatické stanice, a to buď přidavkem H_2SO_4 nebo $NaOH$ [43].

3.2 Použité metody

Pro stanovení tenzidů byly použity spektrofotometrické metody, a to rozhodčí metoda podle metody převzaté z literatury [43, 44, 47, 50]. Jako alternativní metoda byla použita mobilní analytika s fotometrickou koncovkou. Tato metoda, dříve používaná jako screeningová, byla již schválena pro laboratoře v oblasti vodního hospodářství, nám umožnila stanovit aniontové, kationtové i neionogenní tenzidy současně.

3.3 Stanovení aniontových tenzidů spektrofotometricky ve viditelné oblasti

3.3.1 Laboratorní pomůcky

- Stojany
- Držáky na dělicí baňky
- Dělicí baňky
- Analytické nálevky
- Zařízení k filtrování vzorků vody
- Filtry o střední velikosti pórů; $(0,45 \pm 0,05) \mu m$
- Nálevky
- Odměrné baňky 50 ml
- Pipety 5 ml, 10 ml, 20 ml, 50 ml
- Ostatní běžné laboratorní sklo

3.3.2 Chemikálie

- Hydroxid sodný p.a., Lachner
- Tetraboritan disodný p.a., Lachema
- Kyselina sírová 96%, PENTA
- Kyselina chlorovodíková 36%, PENTA
- Síran sodný bezvodý p.a., Lachema
- Chlorid sodný p.a., Lachema
- Laurylsíran sodný p.a., Lachner
- Boritanový tlumivý roztok
- Chloroform, ch.č., Merck
- Methanol, ch.č., Merck
- Ethanol, ch.č., Merck

3.3.3 Přístroje

- Spektrofotometr HELIOS Gamma Thermo s kyvetami, Spectronics [30].
- pH metr, inoLab, level 2

3.3.4 Princip metody

Aniontové tenzidy extrahované do chloroformu poskytují s methylenovou modří charakteristické modré zabarvení, které je vhodné ke spetrofotometrickému stanovení ve viditelné oblasti při 650 nm. Metodu lze použít ke stanovení aniontových tenzidů v rozsahu koncentrací 0,1 mg.l⁻¹ až 2,0 mg.l⁻¹.

3.3.5 Rozsah užití

Metodu lze použít ke stanovení aniontových tenzidů v rozsahu koncentrací 0,1 mg.l⁻¹ až 2,0 mg.l⁻¹.

3.3.6 Odběr, úprava a uchování vzorků před rozborem

Při odběru odpadní vody nesmí do vzorku přijít pěna z hladiny. Vzorek se po odběru zfiltruje filtrem o střední velikosti pórů (0,45±0,05) μm do čistých skleněných lahví se skleněnou zátkou; prvních 100 ml filtrátu je nutno odstranit. Vzorky se musí zpracovat co nejdříve, lze je uchovat v chladničce při +4°C maximálně však po dobu 24 hodin. Vzorky lze konzervovat, a to přidáním 5 ml chloroformu na 1000 ml vzorku vody. Při konzervaci musíme vzorek vody s podílem chloroformu důkladně protřepat. Takto konzervovaný vzorek lze přechovávat v chladničce při +4°C po dobu 8 dnů [30].

3.3.7 Rušivé vlivy

Stanovení ruší kationtové tenzidy, bílkoviny a aminy, které tvoří iontové páry s aniontovými tenzidy; stanovení však mohou rušit také látky, které mají v molekule silně disociovaný aniont a dostatečně velký hydrofobní řetězec (fenoly, organické kyseliny včetně huminových, organické sírany a sulfonany netenzidového typu) a některé anorganické anionty, např. thiokyanáty, dusitany, dusičnany, kyanidy a také močovina. Rušivý vliv látek odbarvujících methylenovou modř (sulfidy, polysulfidy a thiosírany) se odstraňuje přidáním 10 ml boritanového tlumivého roztoku a 2 ml 3% roztoku peroxidu vodíku na 100 ml vzorku vody. Takto upravený vzorek promícháme a necháme 5 minut stát [30].

Rušivý vliv ostatních látek se značně eliminuje absorpční bublinovou separací, která je rovněž vhodná pro zakoncentrování nízkých koncentrací tenzidů. Separace je součástí pracovního postupu této metody. Rušivý vliv barevných látek extrahovatelných chloroformem se odstraní odečtením absorbance extraktu vzorku zpracovaného stejným postupem, ale bez přídavku methylové modře. Vliv pH (mimo oblast hodnot 6 až 8) se odstraní neutralizací vzorku před filtrací, pokud možno co nejdříve po jeho odběru. Rušivě se může projevit i malé znečištění vzorkovnic a laboratorního skla; sklo je nutno čistit nejprve vodovodní vodou, potom 10% roztokem kyseliny chlorovodíkové v methanolu nebo v ethanolu ch.č. a nakonec vypláchnutím destilovanou a ultračistou vodou [30].

3.3.8 Kalibrační křivka

Kalibrační roztoky se zpracují postupem uvedeným v příslušné metodě [30, 44]. Změřené absorbance kalibračních roztoků se vynesou do grafu proti koncentraci laurylsíranu v mg.l^{-1} .

3.3.9 Pracovní postup

Při předpokládané koncentraci aniontových tenzidů do $0,8 \text{ mg.l}^{-1}$ se do dělicí nálevky oddělí 100 ml vzorku odpadní vody. Ke vzorku se přidá 10 ml boritanového tlumivého roztoku a po promíchání ještě 5 ml neutrálního roztoku methylenové modře a 10 ml chloroformu. K vyčištěnému roztoku methylenové modře postupem uvedeným v čl. 6. doporučené ČSN 83 0540/9 se již boritanový roztok nepřidává. V tomto případě se místo 5 ml neutrálního roztoku přidá 15 ml vyčištěného roztoku methylenové modře [30].

Do druhé dělicí nálevky se odměří 100 ml vody a 5 ml kyselého roztoku methylenové modři. Směs v první dělicí nálevce se protřepává asi 1 minutu; je nutno dbát na to, aby nadměrnou intenzitou třepání nedošlo k emulgaci. Po oddělení fází (nejdříve za 2 minuty) se chloroformová fáze vypustí z první do druhé dělicí nálevky. Do první dělicí nálevky se přidá dalších 10 ml chloroformu a třepe se asi 1 minutu. Chloroformová fáze se opět vypustí do druhé dělicí nálevky a tento postup se opakuje ještě jednou. Obsah druhé dělicí nálevky, do které se přidá 30 ml chloroformu, se protřepává 1 minutu a po oddělení fází se chloroformová vrstva po přefiltrování přes nálevku s vrstvou čisté buničité vaty vypustí do odměrné baňky na 50 ml. Do druhé dělicí nálevky se přidá ještě cca 5 ml chloroformu, třepe se 1 minutu a rozpouštědlo se rovněž vypustí do odměrné baňky; tento postup se opakuje ještě jednou [30].

Chloroformový extrakt se doplní chloroformem na 50 ml a změří se jeho absorbance při 650 nm, v kyvetách o tloušťce vrstvy 10 mm proti slepému vzorku způsobem odpovídajícím použitému typu spektrofotometru; v případě, že chloroformový extrakt je zakalený, přidá se do doplněné baňky asi 0,5 g bezvodého síranu sodného a obsah baňky se protřepe. Po protřepání by se měl extrakt vyčeřit. Pokud hodnota absorbance přesahuje rozsah kalibrační křivky, lze extrakt ředit chloroformem, nejvíce však na dvojnásobný objem. Stejným způsobem se změří absorbance slepého stanovení, která se provádí při každé sérii vzorků. Pokud bylo nezbytné chloroformový extrakt vzorku ředit, je nutné stejným způsobem ředit také extrakt slepého vzorku. Chloroformové extrakty se shromažďují do skleněných lahví a po oddělení vodné fáze a vysušení bezvodým síranem sodným se regenerují destilací. Předestilovaný chloroform je vhodné před dalším použitím přechistit ještě přes kolonu naplněnou bazickým nebo neutrálním oxidem hlinitým pro chromatografii, aktivity I [30].



Obr.12: Dělící nálevka se vzorkem odpadní vody po přidání reakčních činidel.

3.4 Stanovení tenzidů mobilní analytikou s fotometrickou koncovkou

Stanovení bylo provedeno pomocí reagenčních a kyvetových fotometrických testů Spektroquant®, fy Merck. Tyto testy lze zařadit mezi screeningová spektrofotometrická stanovení. Měření bylo prováděno při stejné vlnové délce, tj. při 650 nm. K měření byl použit spektrofotometr NOVA 60, výrobce Merck.

3.4.1 Stanovení aniontových tenzidů

Aniontové tenzidy sulfonátového a sufátového typu reagují s kationty indikátorového barviva, methylovou modří, na formu iontového páru, který je extrahovatelný chloroformem. Modře zbarvená organická fáze obsahující tenzidy je měřena fotometricky. Metoda je analogická s metodami EPA 425.1, US Standard Methods 5540 a EN 903.

3.4.1.1 Vliv cizích látek

Lze předpokládat rušení prostřednictvím všech sloučenin, které mohou reagovat s anionty; mohou to být např. kationtové tenzidy, které mohou ovlivnit správnost naměřených hodnot (falešně negativní výsledky). Kromě toho mají rušivý vliv také všechny látky obsažené ve vodě, které reagují s methylovou modří na formu rozpustnou v chloroformu, např. rezidua některých léčiv, jako jsou analgetika (falešně pozitivní výsledky).

3.4.1.2 Pracovní postup

Do reagenční kyvety odpipetujeme 5 ml vzorku odpadní vody. Přidáme 3 kapky reagenčního činidla označeného T-1K. Potom přidáme 2 kapky reagenčního činidla s označením T-2K a vzniklou reakční směs po uzavření mícháme cca 30 sekund. Po promíchání necháme vzorek 10 minut stát. Pokud bude spodní fáze zakalená, je zapotřebí krátce zahřát kyvetu v rukách. Po odstranění případného zákalu změříme koncentraci aniontových tenzidů.

3.4.2 Stanovení kationtových tenzidů

Kationtové tenzidy kvarterního amonného složení, tj. imidazolové a aminy, reagují s aniontovými barvivy disulfínové modře zbarvením, které je extrahovatelné do organického rozpouštědla. Modré zbarvení organické fáze obsahující kationtové tenzidy je měřeno fotometricky. Přesný pracovní postup je součástí návodu přiloženého k měřicímu zařízení [4, 42].

3.4.2.1 Vliv cizích látek

Stanovení mohou rušit všechny sloučeniny, které mohou reagovat s kationty látek, jako například aniontové tenzidy (poskytují falešně negativní výsledky). Dále mohou rušit také vápenaté, železité, hořečnaté kationty a fosforečnanové, siřičitanové, thiosiřičitanové, dichromanové anionty.

3.4.2.2 Pracovní postup

Do reagenční kyvety odpipetujeme 5 ml vzorku a přidáme 0,5 ml reagentu s označením T-1K; směs nejprve třepeme 30 sekund a potom necháme 5 minut stát; po 5 minutách změříme koncentraci kationtových tenzidů.

3.4.3 Stanovení neiontových tenzidů

Neiontové tenzidy reagují s TBPE (tetrabromofenolftalein-ethyl-ester, sodná sůl) za tvorby komplexů, které jsou extrahovatelné do dichlormethanu. Zelená barva organické fáze je měřena fotometricky. Přesný pracovní postup je součástí návodu přiloženého k měřicímu zařízení [42]

3.4.3.1 Vliv cizích látek

Měření ovlivňují hlinité, vápenaté, měďnaté, železité a hořečnaté kationty a rovněž dusitanové anionty.

3.4.3.2 Pracovní postup

Do kyvety odpipetujeme 4 ml vzorku a třepeme 1 minutu. Po protřepání necháme stát 2 minuty. Po 2 minutách změříme koncentraci neiontových tenzidů.



Obr.13: Sada pro stanovení aniontových, kationtových a neiontových tenzidů

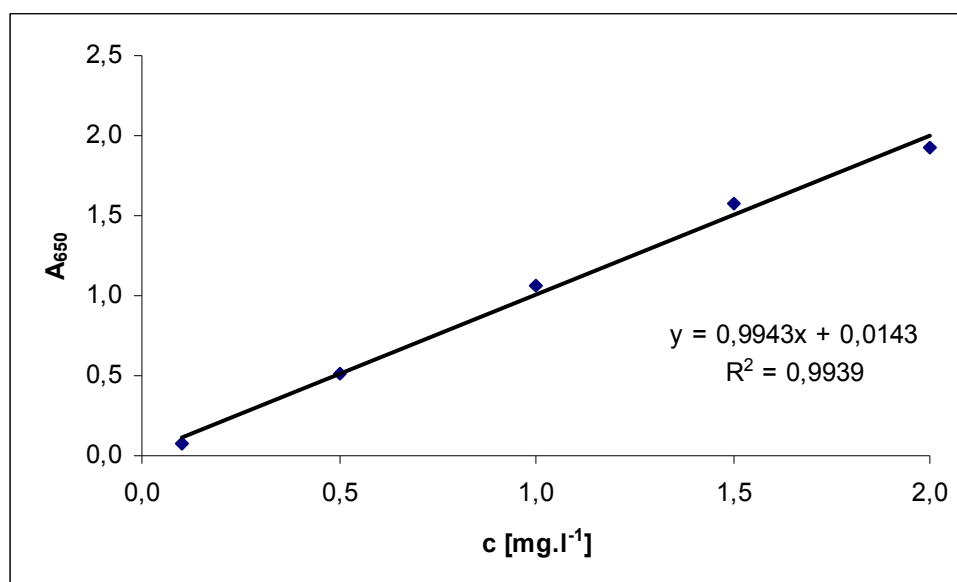
4 VÝSLEDKY A DISKUSE

V této kapitole jsou zpracovány výsledky všech pokusů specifikovaných v předchozí kapitole zahrnujících jak data získaná pomocí rozhodčí metody pro stanovení aniontových tenzidů, která je založená na reakci s methylenovou modří, tak i data získaná pomocí mobilní analytiky, která byla použita pro stanovení aniontových tenzidů, kationtových tenzidů a neiontových tenzidů.

Na počátku vlastní práce bylo nezbytné optimalizovat rozhodčí metodu. Proto byla sestrojena kalibrační křivka, na které je znázorněna závislost absorbance měřené při 650 nm na koncentraci. Údaje použité k sestrojení kalibrační křivky jsou prezentovány v tabulce 1; kalibrační křivka tvoří graf 1.

Tabulka 1: Hodnoty pro kalibrační křivku:

<i>V (ml)</i>	<i>c (mg/l)</i>	<i>A₆₅₀</i>	<i>A₆₅₀</i>
0	0,00	0,086	0,000
2	0,10	0,157	0,071
10	0,50	0,596	0,510
20	1,00	1,144	1,058
30	1,50	1,659	1,573
40	2,00	2,016	1,930



Graf 1: Graf kalibrační křivky

Tabulka 2: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série A – přítok, 8hod.(n=10).

vzorek	A		vzorek	A	
	(nm)	c (mg.l ⁻¹)		(nm)	c (mg.l ⁻¹)
1	0,070	0,074	7	0,765	1,428
2	0,660	3,041	8	0,856	1,611
3	0,568	1,031	9	0,926	1,751
4	0,835	1,568	10	0,926	1,753
5	0,725	1,347			
6	0,448	0,790	Ø		1,439

Tabulka 3: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série A – přítok, 12hod (n=9).

vzorek	A		vzorek	A	
	(nm)	c (mg.l ⁻¹)		(nm)	c (mg.l ⁻¹)
1	0,067	0,059	6	0,662	1,220
2	0,566	1,027	7	0,845	1,588
3	0,876	1,651	8	0,789	1,476
4	0,758	1,413	9	0,789	1,478
5	0,653	1,202	Ø		1,235

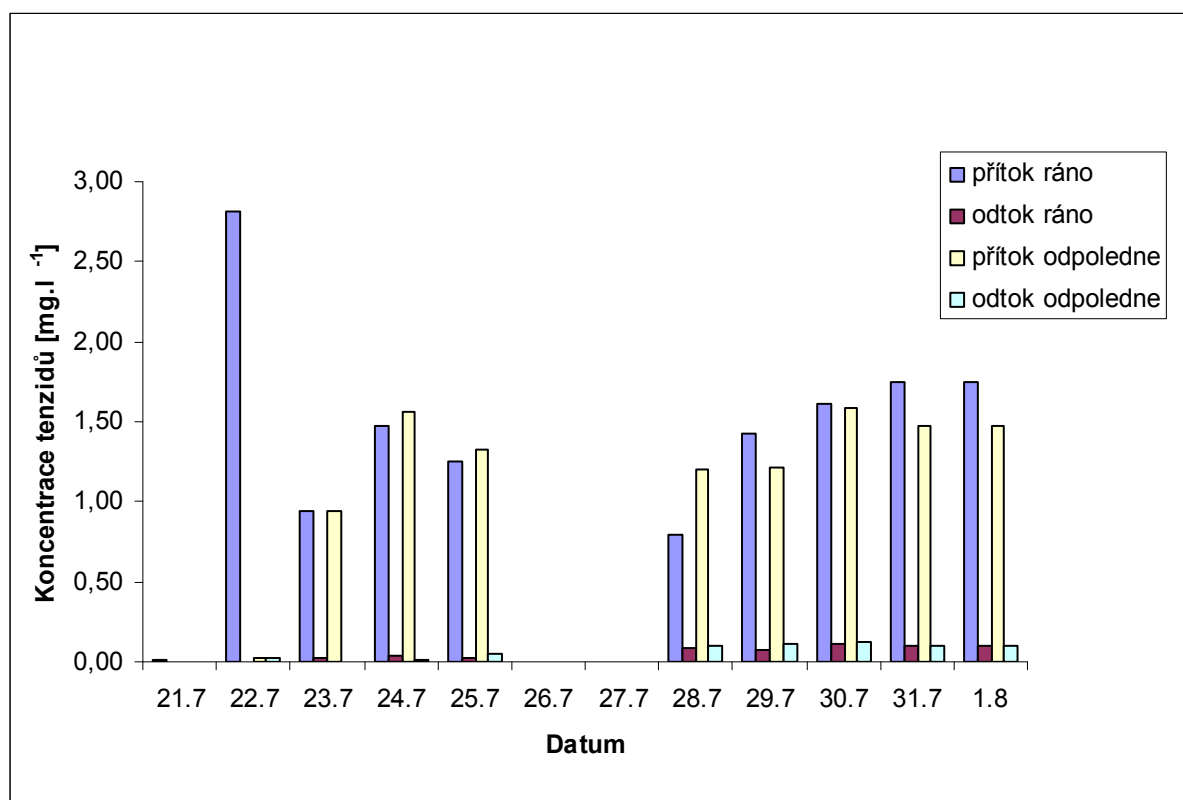
V prvním pokusu označeném jako série A, který byl prováděn v měsíci červenci až srpnu, byly sledovány hladiny aniontových tenzidů na přítoku a na odtoku z ČOV VFU Brno. Odběry odpadní vody na přítoku a na odtoku byly uskutečňovány dvakrát denně; výsledky jsou presentovány v tabulkách 2 – 5. Zajímavé je to, že přestože veterinární kliniky pracují i přes víkend, byly v pondělí ráno po víkendu hodnoty koncentrací zjištěné na přítoku téměř na úrovni meze stanovitelnosti použité metody; u ostatních odběrů provedených dne 21.7.2008 nebyly prokázány žádné pozitivní nálezy. Proto nebyla tento den ani hodnocena účinnost ČOV. Ke zřetelnější změně došlo již následující den. Z výsledků je dále zřejmé, že vzorky odebrané z přítoku vykazovaly v některých případech nepatrně vyšší hodnoty u ranního odběru (Ø 1,439 mg.l⁻¹), v porovnání s odpoledním odběrem (Ø 1,235 mg.l⁻¹); tyto rozdíly však nebyly signifikantní. Tento trend nebyl zjištěn při analýze vzorků odpadní vody odebrané na odtoku. Pro přehlednost byla data zpracována ještě do grafu 2; z tohoto grafu jednoznačně vyplývá, že ČOV VFU Brno má velmi dobré technologické zařízení, protože dochází k účinnému odstranění aniontových tenzidů z odpadních vod. Toto tvrzení bylo podpořeno údaji z grafu 3, na základě kterého lze konstatovat, že ze vzorků bylo odstraněno cca 88 – 98% tenzidů.

Tabulka 4: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série A – odtok, 8hod (n=10).

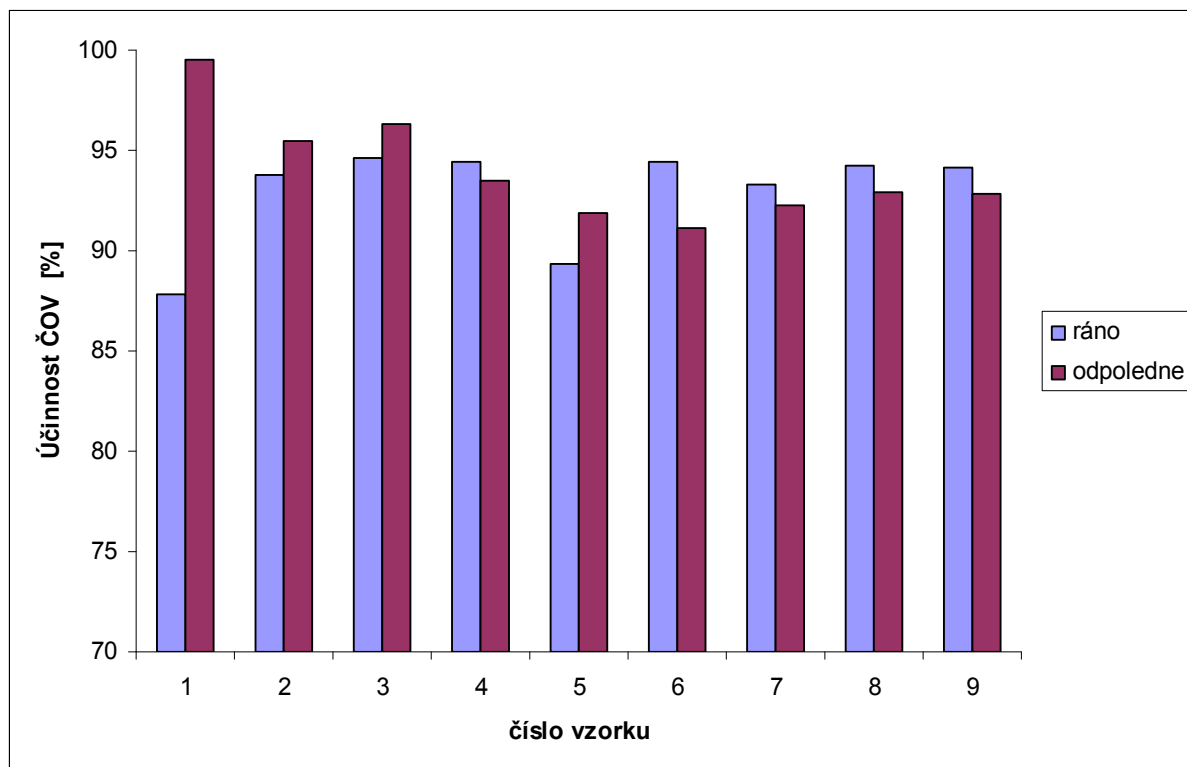
vzorek	A		vzorek	A	
	(nm)	c (mg.l ⁻¹)		(nm)	c (mg.l ⁻¹)
1	0,104	0,049	7	0,134	0,079
2	0,095	0,040	8	0,162	0,107
3	0,119	0,064	9	0,156	0,101
4	0,139	0,084	10	0,156	0,102
5	0,130	0,075			
6	0,139	0,084	∅		0,079

Tabulka 5: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série A – odtok, 12hod.(n=9).

vzorek	A		vzorek	A	
	(nm)	c (mg.l ⁻¹)		(nm)	c (mg.l ⁻¹)
1	0,129	0,074	6	0,163	0,108
2	0,102	0,047	7	0,177	0,122
3	0,116	0,061	8	0,159	0,104
4	0,147	0,092	9	0,159	0,105
5	0,152	0,097	∅		0,090



Graf 2: Koncentrace tenzidů na přítoku a odtoku z čistírny odpadních vod na VFU (série A)

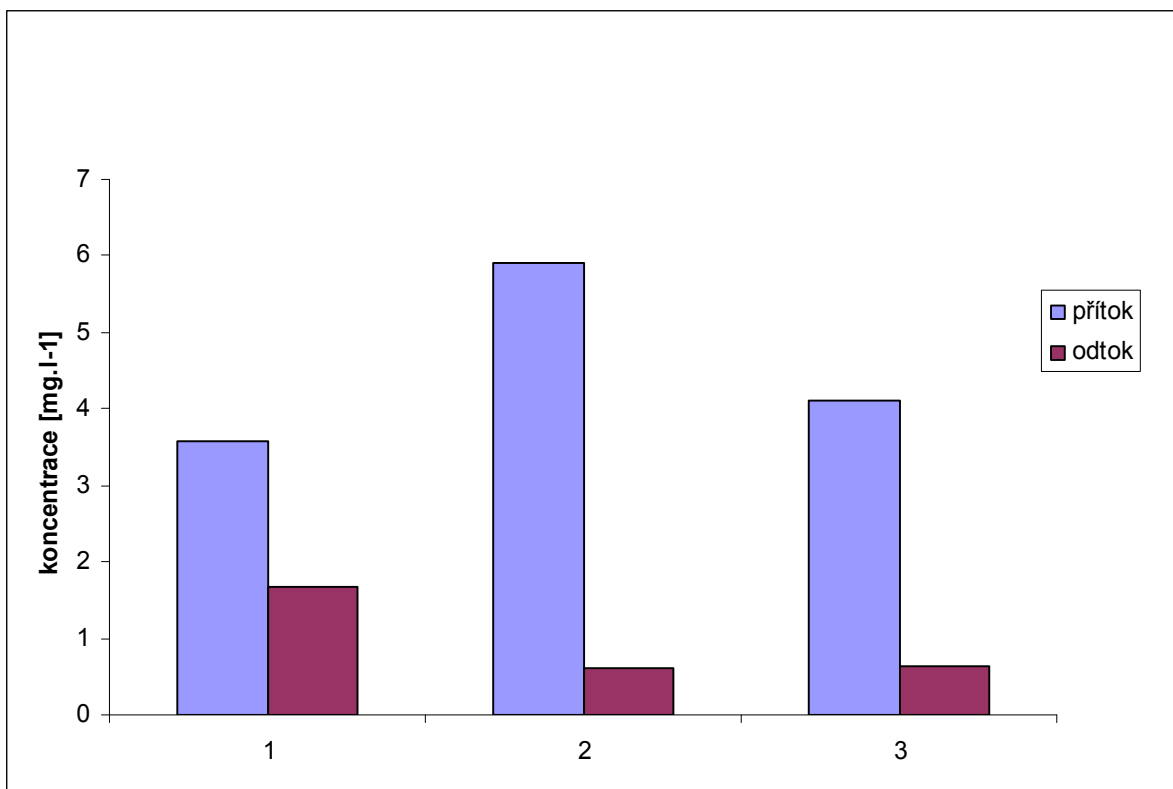


Graf 3: Účinnost čistírny v jednotlivých dnech (série A)

Další výsledky se týkaly pilotní studie, v rámci které bylo ověřeno, zda pro silně znečištěné vody bude vhodná metoda mobilní analytiky určená pro stanovení aniontových tenzidů. Odběry byly provedeny po komplexní sanitaci stájí na VFU Brno, kdy bylo možné předpokládat zvýšený obsah tenzidů v odpadní vodě. Také v tomto případě bylo potvrzeno, že pomocí použité technologie lze odstranit dostatečné množství tenzidů (tabulka 6; graf 4). Proto by bylo možné doporučit tuto metodu jako vhodnou pro kontrolní vodárenské laboratoře. Pilotní studie byla prováděna zejména proto, že princip metody mobilní analytiky je založený na reakci totožné s reakcí uvedené v metodách EPA (EPA 425.1., US Standard methods 5540 a EN 903).

Tabulka 6: (Pilotní studie) Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série A – přítok a odtok, mobilní analytika (n=3).

přítok	c (mg.l ⁻¹)	odtok	c (mg.l ⁻¹)
1	3,58	1	1,68
2	5,92	2	0,60
3	4,10	3	0,63
Ø	4,53	Ø	0,97



Graf 4: Koncentrace aniontových tenzidů stanovená mobilní analytikou (pilotní studie)

Tabulka 7: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série B – přítok, 8hod (n=9).

vzorek	A		vzorek	A	
	(nm)	c (mg.l ⁻¹)		(nm)	c (mg.l ⁻¹)
1	0,271	0,959	6	0,167	0,511
2	0,627	2,830	7	0,243	0,894
3	0,404	1,708	8	0,472	2,055
4	0,326	1,306	9	0,369	1,537
5	0,298	1,220	∅		1,447

Tabulka 8: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série B – přítok, 12hod (n=9).

vzorek	A		vzorek	A	
	(nm)	c (mg.l ⁻¹)		(nm)	c (mg.l ⁻¹)
1	0,618	2,704	6	0,294	1,150
2	0,644	2,915	7	0,497	2,181
3	0,508	2,221	8	0,526	2,327
4	0,420	1,779	9	0,441	1,899
5	0,289	1,175	∅		2,039

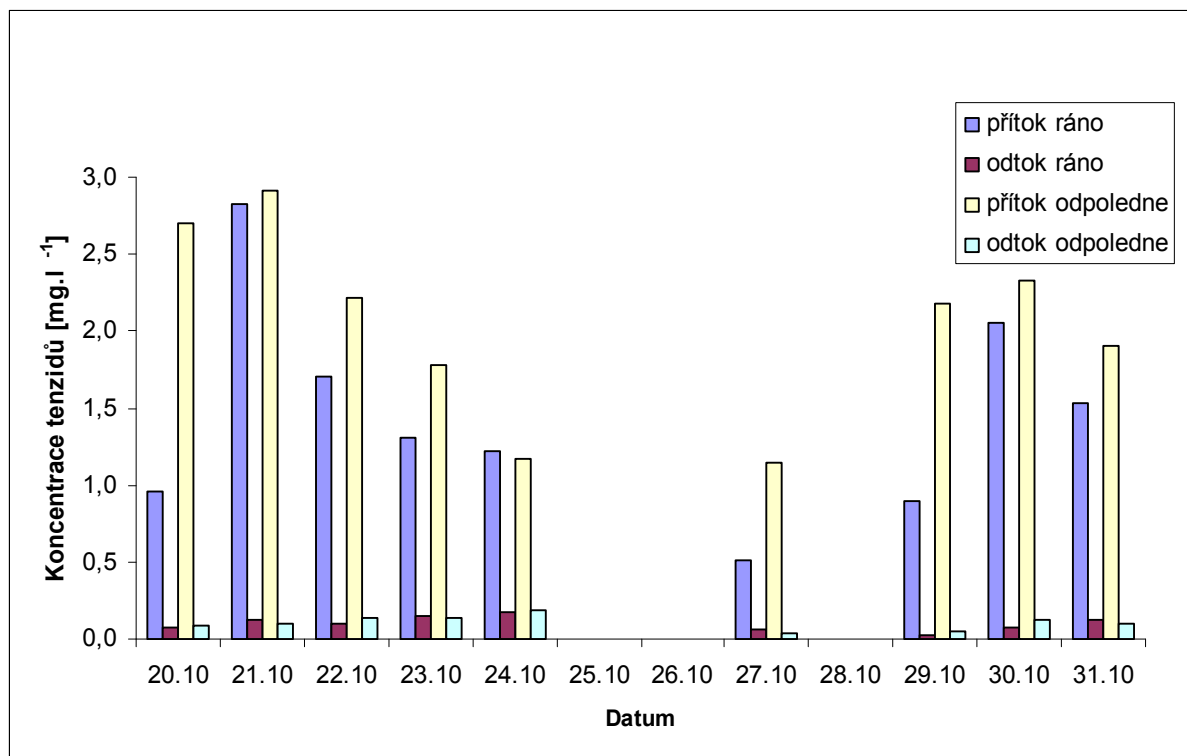
V následujících tabulkách 7 až 10 a v grafech 5 a 6 je provedeno zhodnocení koncentrace tenzidů v odpadních vodách odebraných v sérii B, v časovém horizontu 20.10. – 31.10.2008. Hodnoty uvedené v tabulkách 7 a 8 byly variabilní, průměrná koncentrace byla vyšší u vzorků odpadních vod odebraných odpoledne. Protože i v tomto případě byl pokus zahájen již od pondělí; lze proto konstatovat, že méně intenzivně prováděná sanitace se patrně projevila i v tomto případě. Tento trend se již neprojevil na hodnotách koncentrace aniontových tenzidů zjištěných v odpadních vodách na odtoku. Podstatné snížení tenzidů po provedeném čištění je znázorněno na grafu 5. Úvahy o sanitaci prováděné ve dnech pracovního klidu v menším rozsahu jsou patrně správné, o čemž svědčí rovněž závěry vyplývající z tohoto grafu: koncentrace zjištěné v odpadní vodě po státním svátku 28.10.2008 byly při ranním odběru podstatně nižší, než při odběru odpoledním. Účinnost čištění pro tuto sérii vzorků byla zhodnocena pomocí grafu 6; v tomto případě se pohybovala v rozmezí cca 84 – 98%.

Tabulka 9: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série B – odtok, 8hod (n=9).

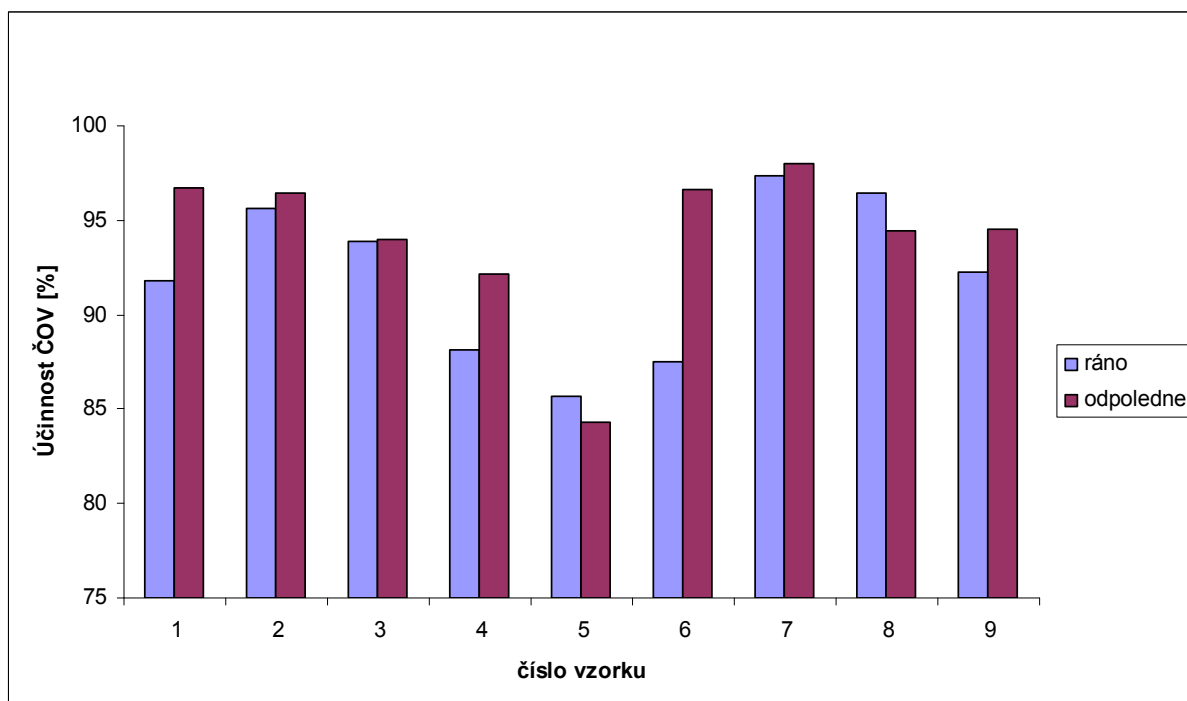
vzorek	A ₆₅₀ (nm)	c (mg.l ⁻¹)	vzorek	A ₆₅₀ (nm)	c (mg.l ⁻¹)
1	0,096	0,079	6	0,068	0,064
2	0,089	0,124	7	0,070	0,024
3	0,085	0,104	8	0,078	0,074
4	0,097	0,154	9	0,087	0,119
5	0,090	0,174	∅		0,102

Tabulka 10: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série B – odtok, 12hod (n=9).

vzorek	A ₆₅₀ (nm)	c (mg.l ⁻¹)	vzorek	A ₆₅₀ (nm)	c (mg.l ⁻¹)
1	0,098	0,089	6	0,073	0,039
2	0,085	0,104	7	0,074	0,044
3	0,093	0,134	8	0,089	0,129
4	0,094	0,139	9	0,084	0,104
5	0,092	0,185	∅		0,107



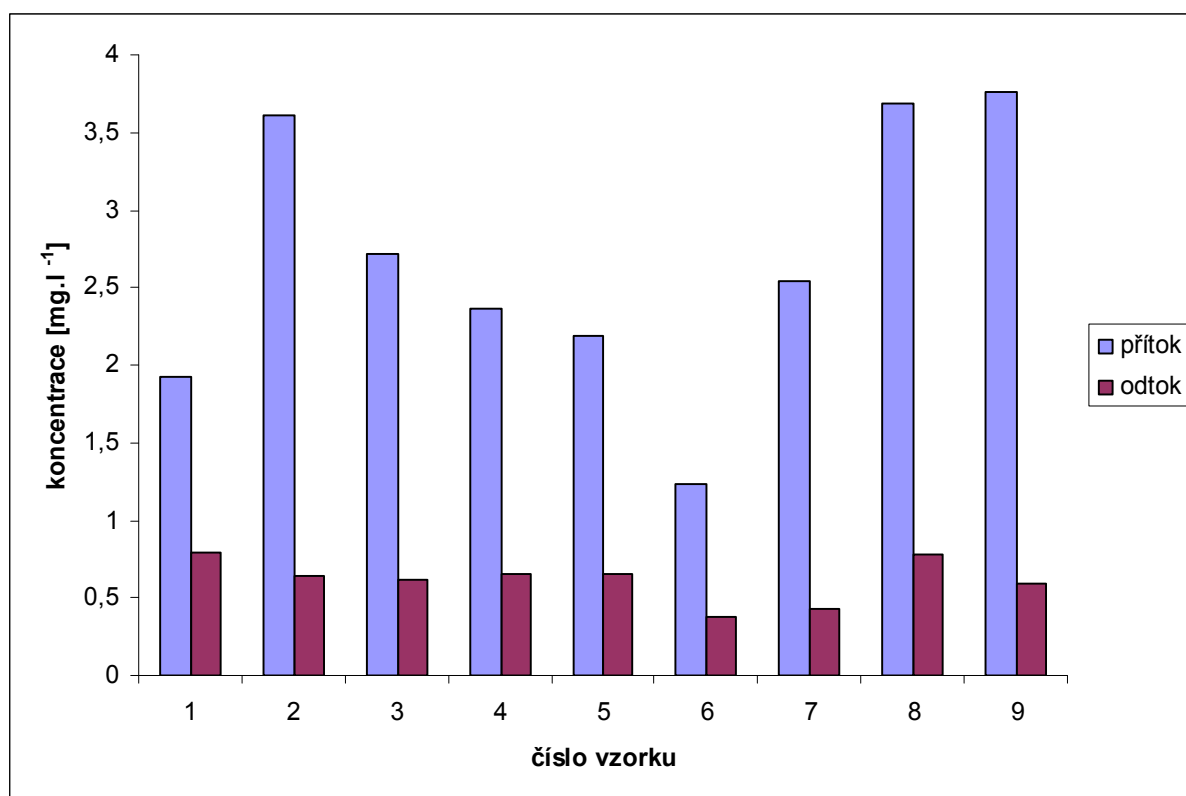
Graf 5: Koncentrace tenzidů na přítoku a odtoku z čistírny odpadních vod na VFU (série B)



Graf 6: Účinnost čistírny v jednotlivých dnech (série B)

Tabulka 11: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série B – 8hod, mobilní analytika (n=9).

přítok	c (mg.l ⁻¹)	odtok	c (mg.l ⁻¹)
1	1,93	1	0,79
2	3,61	2	0,64
3	2,72	3	0,62
4	2,36	4	0,65
5	2,19	5	0,66
6	1,23	6	0,38
7	2,54	7	0,43
8	3,69	8	0,78
9	3,76	9	0,59
Ø	2,67	Ø	0,62



Graf 7: Koncentrace aniontových tenzidů stanovená mobilní analytikou – 8hod. (série B)

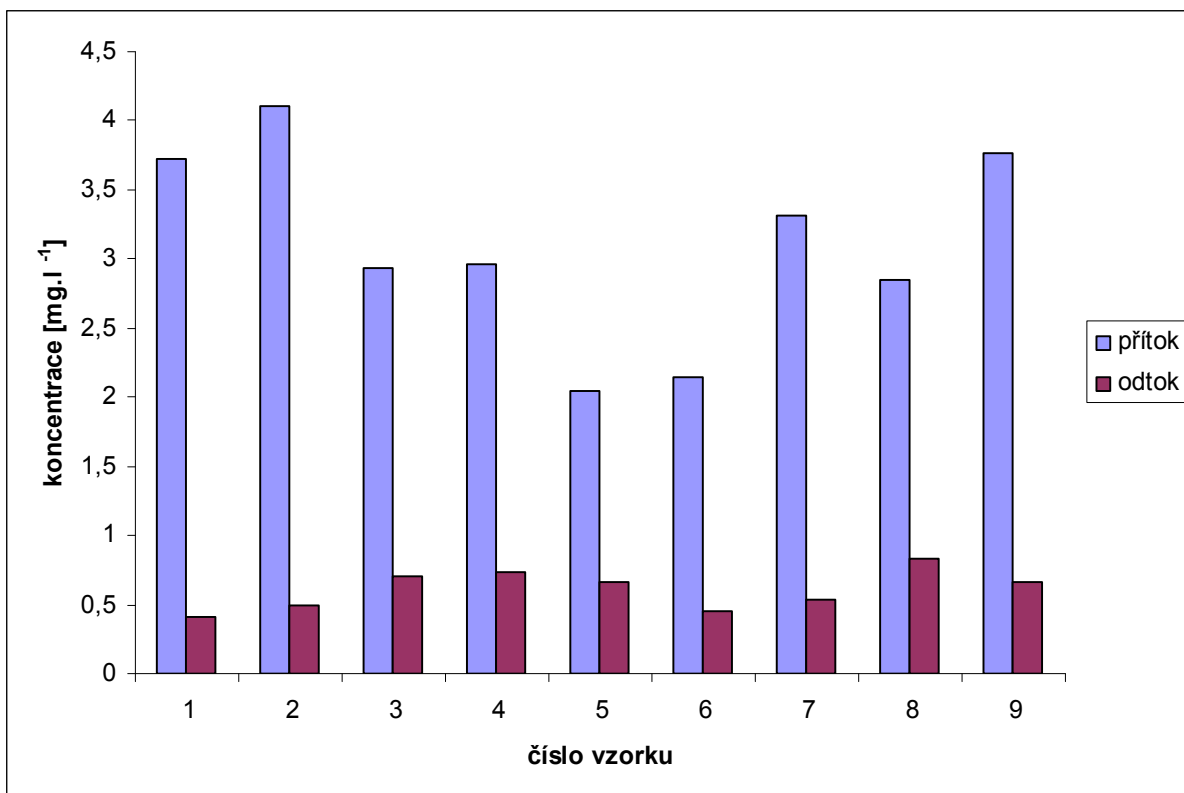
Vzorky odpadní vody odebrané v rámci série B byly také analyzovány pomocí mobilní analytiky; souběžně s rozhodčí metodou byly zjišťovány koncentrace aniontových, kationtových a neiontových tenzidů. Koncentrace aniontových tenzidů jsou uvedeny v tabulkách 11 a 12 a na grafech 7 a 8. Z výsledků je i v tomto případě patrné, že vyšší průměrná koncentrace na přítoku byla prokázána při odpoledním odběru; rozdíly na odtoku byly nepatrné.

Větší variabilita v hodnotách koncentrací na přítoku, v porovnání s odtokem, je zřetelně vidět na obou grafech. V následujících dvou tabulkách a grafech (tabulky 13 a 14; grafy 9 a 10) jsou prezentovány koncentrace kationtových tenzidů zjištěné v odpadních vodách série B. V porovnání s aniontovými tenzidy byly zjištěny nižší koncentrace; také zde došlo k tomu, že tenzidy byly na ČOV částečně v průběhu čištění odstraněny. V tomto případě je nutné upozornit na to, že kationtové tenzidy jsou ve větší míře obsaženy zejména v desinfekčních prostředcích, jejichž zvýšená aplikace je na VFU odůvodnitelná, protože komplexní desinfekce se musí provádět po každém chirurgickém zákroku. V případě ranního odběru došlo ve všech případech ke snížení koncentrace kationtových tenzidů na odtoku, v porovnání s přítokem. Snížení však nebylo ve všech případech tak markantní, jako tomu bylo u aniontových tenzidů.

V rámci této série nedošlo k podstatným rozdílům u ranního a odpoledního odběru. Shodný trend nebyl prokázán u neiontových tenzidů (tabulky 16 a 17; grafy 11 a 12), které vykazovaly při ranním odběru vesměs vyšší nejen individuální koncentrace v jednotlivých dnech, ale také průměrné koncentrace za celé sledované období ($\bar{\emptyset}$ ranního odběru na přítoku $6,88 \text{ mg.l}^{-1}$, na odtoku $0,36 \text{ mg.l}^{-1}$; $\bar{\emptyset}$ odpoledního odběru $5,01 \text{ mg.l}^{-1}$ na přítoku a $0,16 \text{ mg.l}^{-1}$ na odtoku). Z dostupných materiálů nebylo možné zjistit druh tenzidů a detergentů, které se v daném časovém období na VFU Brno používaly, a proto je velmi obtížné hodnotit účinnost; neiontové tenzidy patří do skupiny tenzidů III. generace, tj. biologicky dobře odbouratelných.

Tabulka 12: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série B – 12hod., mobilní analytika (n=9).

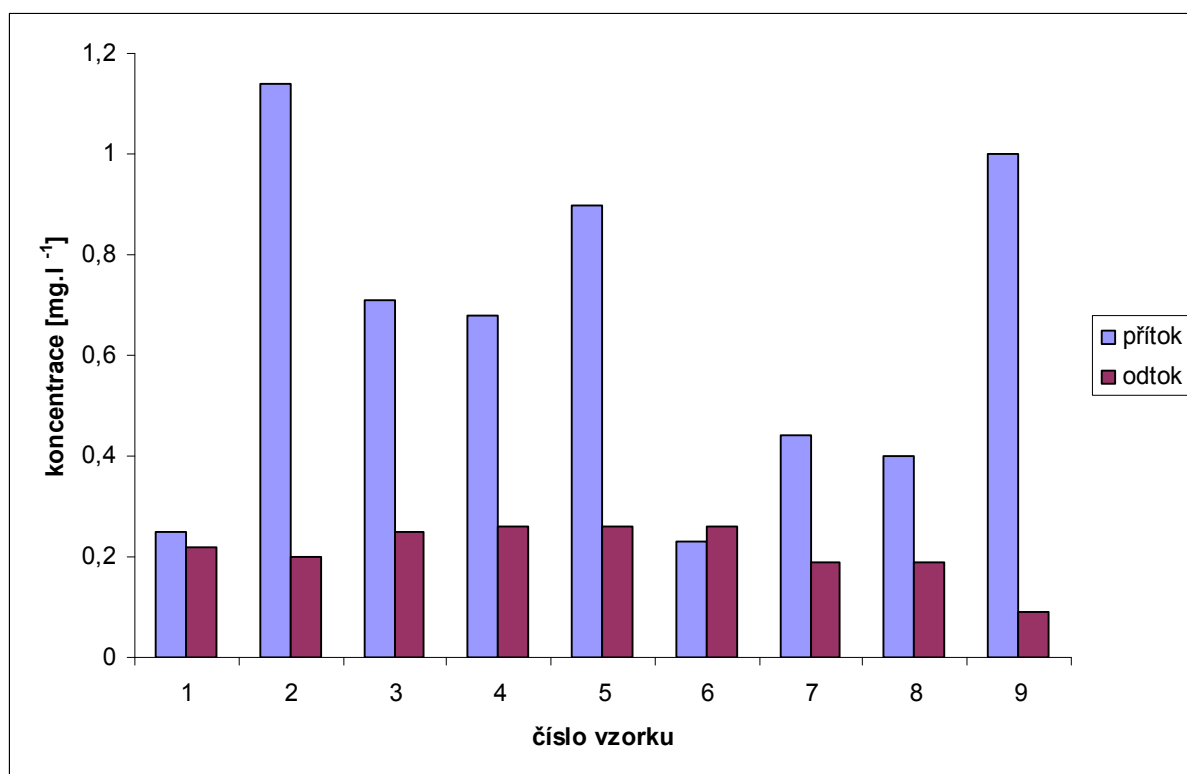
přítok	c (mg.l ⁻¹)	odtok	c (mg.l ⁻¹)
1	3,73	1	0,41
2	4,11	2	0,50
3	2,93	3	0,70
4	2,96	4	0,73
5	2,05	5	0,67
6	2,14	6	0,45
7	3,32	7	0,54
8	2,85	8	0,83
9	3,76	9	0,67
$\bar{\emptyset}$	3,09	$\bar{\emptyset}$	0,61



Graf 8: Koncentrace aniontových tenzidů stanovená mobilní analytikou – 12hod. (série B)

Tabulka 13: Koncentrace kationtových tenzidů v odpadní vodě série B – 8hod., mobilní analytika (n=9).

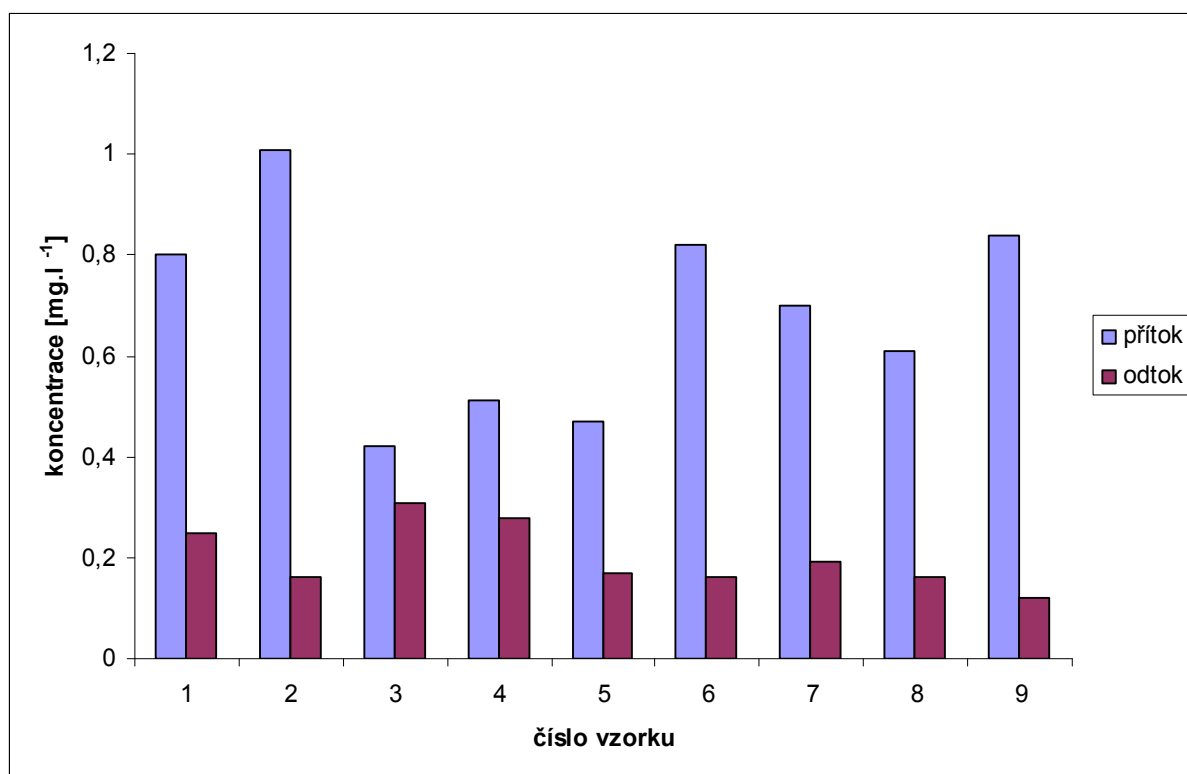
přítok	c (mg.l ⁻¹)	odtok	c (mg.l ⁻¹)
1	0,25	1	0,22
2	1,14	2	0,20
3	0,71	3	0,25
4	0,68	4	0,26
5	0,90	5	0,26
6	0,23	6	0,26
7	0,44	7	0,19
8	0,40	8	0,19
9	1,00	9	0,09
Ø	0,64	Ø	0,21



Graf 9: Koncentrace kationtových tenzidů stanovená mobilní analytikou – 8hod. (série B)

Tabulka 14: Koncentrace kationtových tenzidů v odpadní vodě série B – 12hod., mobilní analytika (n=9).

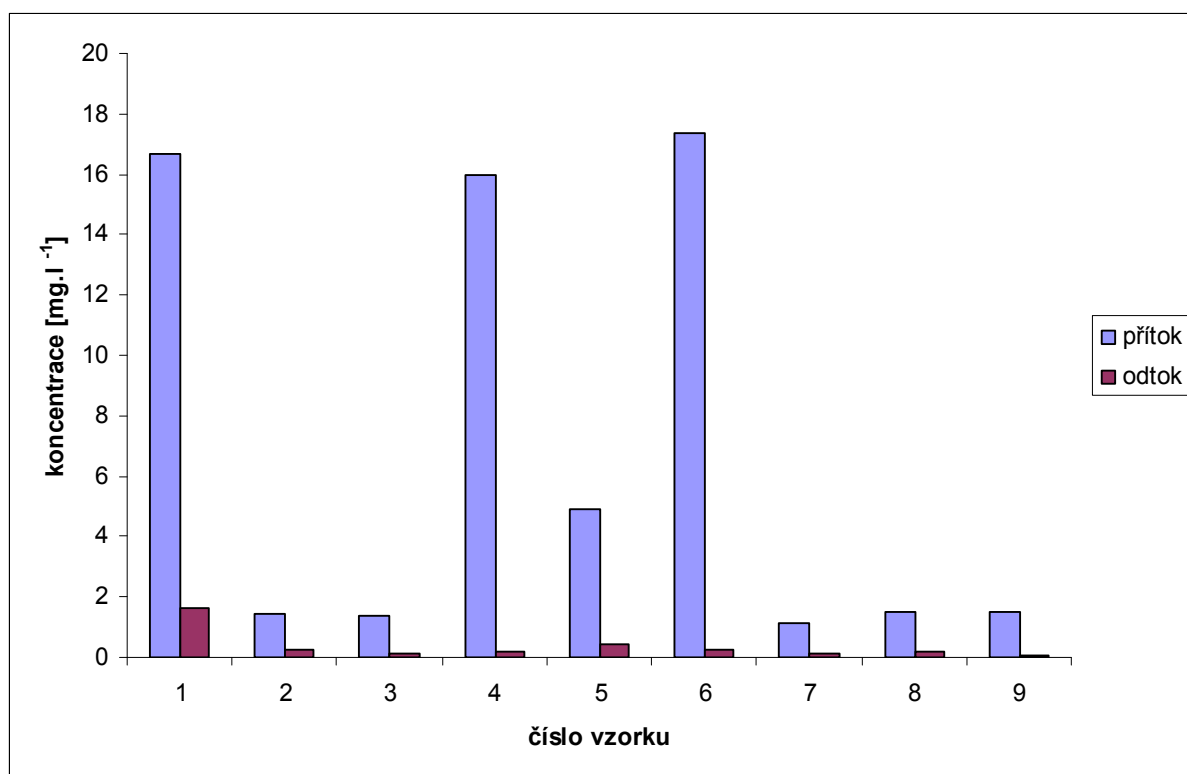
přítok	c (mg.l ⁻¹)	odtok	c (mg.l ⁻¹)
1	0,80	1	0,25
2	1,01	2	0,16
3	0,42	3	0,31
4	0,51	4	0,28
5	0,47	5	0,17
6	0,82	6	0,16
7	0,70	7	0,19
8	0,61	8	0,16
9	0,84	9	0,12
Ø	0,69	Ø	0,20



Graf 10: Koncentrace kationtových tenzidů stanovená mobilní analytikou – 12hod. (série B)

Tabulka 15: Koncentrace neiontových tenzidů v odpadní vodě série B – 8hod., mobilní analytika (n=9).

přítok	c (mg.l ⁻¹)	odtok	c (mg.l ⁻¹)
1	16,65	1	1,64
2	1,47	2	0,24
3	1,39	3	0,14
4	15,97	4	0,21
5	4,92	5	0,41
6	17,33	6	0,27
7	1,14	7	0,11
8	1,52	8	0,19
9	1,54	9	0,06
Ø	6,88	Ø	0,36



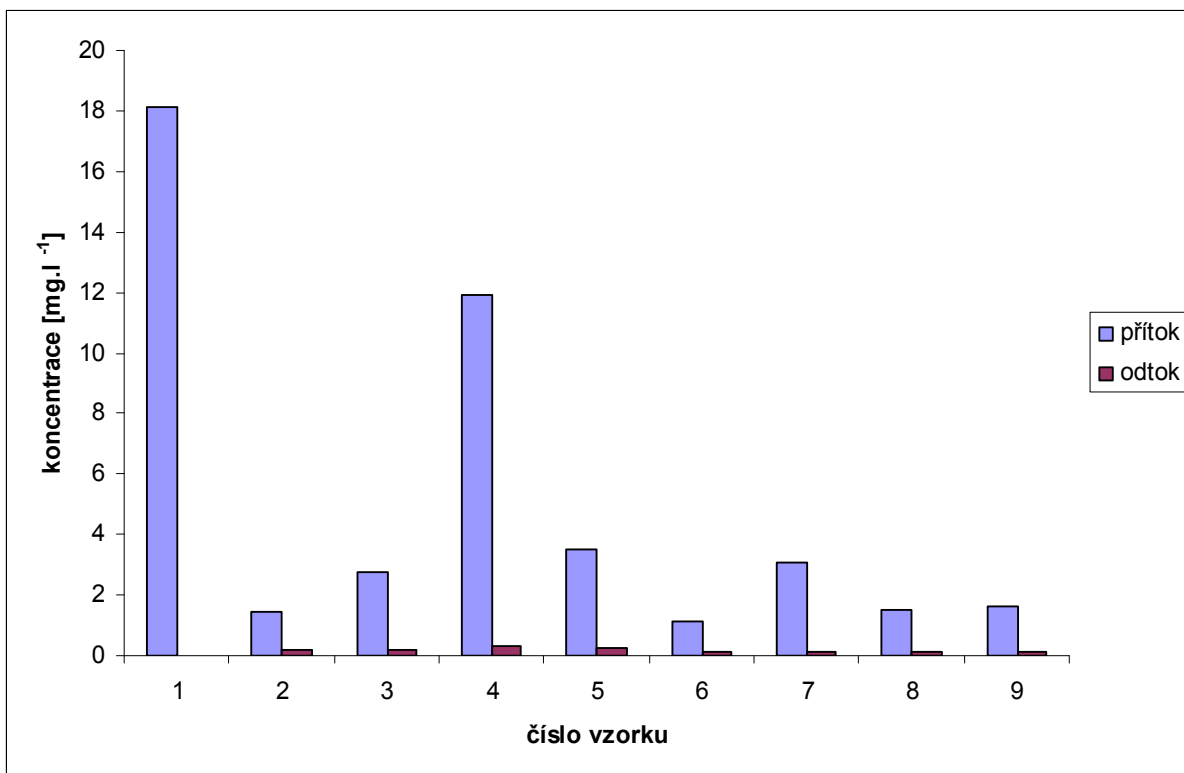
Graf 11: Koncentrace neiontových tenzidů stanovená mobilní analytikou – 8hod. (série B)

Tabulka 16: Koncentrace neiontových tenzidů v odpadní vodě série B – 12hod., mobilní analytika (n=9).

přítok	c (mg.l ⁻¹)	odtok	c (mg.l ⁻¹)
1	18,12	1	< n.i.
2	1,46	2	0,18
3	2,76	3	0,20
4	11,92	4	0,29
5	3,52	5	0,26
6	1,11	6	0,11
7	3,05	7	0,15
8	1,53	8	0,15
9	1,60	9	0,12
Ø	5,01	Ø	0,16

Legenda:

n.i. – neidentifikováno, menší než mez detekce



Graf 12: Koncentrace neiontových tenzidů stanovená mobilní analytikou – 12hod. (série B)

V rámci třetí série označené S byly sledovány tenzidy ve vodě odebrané na neutralizační stanici FCH VUT v Brně. V tomto případě byly provedeny odběry vody na přítoku odpadní vody do neutralizační stanice, protože celá úprava spočívala pouze v úpravě pH před odtokem do městské kanalizace. Toto sledování probíhalo po dobu jednoho týdne a byly při něm hodnoceny aniontové tenzidy pomocí rozhodčí metody a aniontové, kationtové a neiontové tenzidy pomocí mobilní analytiky. Také v rámci této série byly prováděny odběry 2x denně, a to v 9 hodin a v 16 hodin. Příslušné časy byly zvoleny s ohledem na ukončení praktických cvičení v právě probíhajícímu semestru. Výsledky stanovení aniontových tenzidů rozhodčí metodou jsou uvedeny v tabulkách 17 až 18 a v grafu 13. Z výsledků je zřejmé, že se částečně lišily hodnoty koncentrací prokázané při časově odlišených odběrech. Z výsledků však nelze odhadnout nějaký opakující se trend; při některých odběrech byly v 9 a v 16 hodin prokázány téměř shodné koncentrace, v jednom případě byla zjištěna vyšší koncentrace odpoledne, ve zbývajících třech ráno. Výsledky svědčí pouze pro to, že úprava pH odpadní vody na neutralizační stanici patrně souvisí s typem praktik, která zrovna na FCH VUT v Brně probíhají.

Koncentrace aniontových tenzidů zjištěné pomocí mobilní analytiky ve stejném časovém období jsou uvedeny v tabulce 19 a v grafu 14. Z výsledků je vyplývá, že tato screeningová metoda poskytuje poněkud vyšší hodnoty, v porovnání s rozhodčí metodou. Na základě analýzy 10 vzorků nelze však z hlediska přesnosti a správnosti metody rozhodnout, která z nich poskytuje lepší výsledky. Jednoznačný závěr by bylo možné udělat pouze v případě, pokud bychom koncentraci tenzidů zjišťovali v certifikovaných referenčních materiálech s definovaným obsahem tenzidů a zabývali se pokud možno přesně strukturně popsaným tenzidem se známou účinnou látkou.

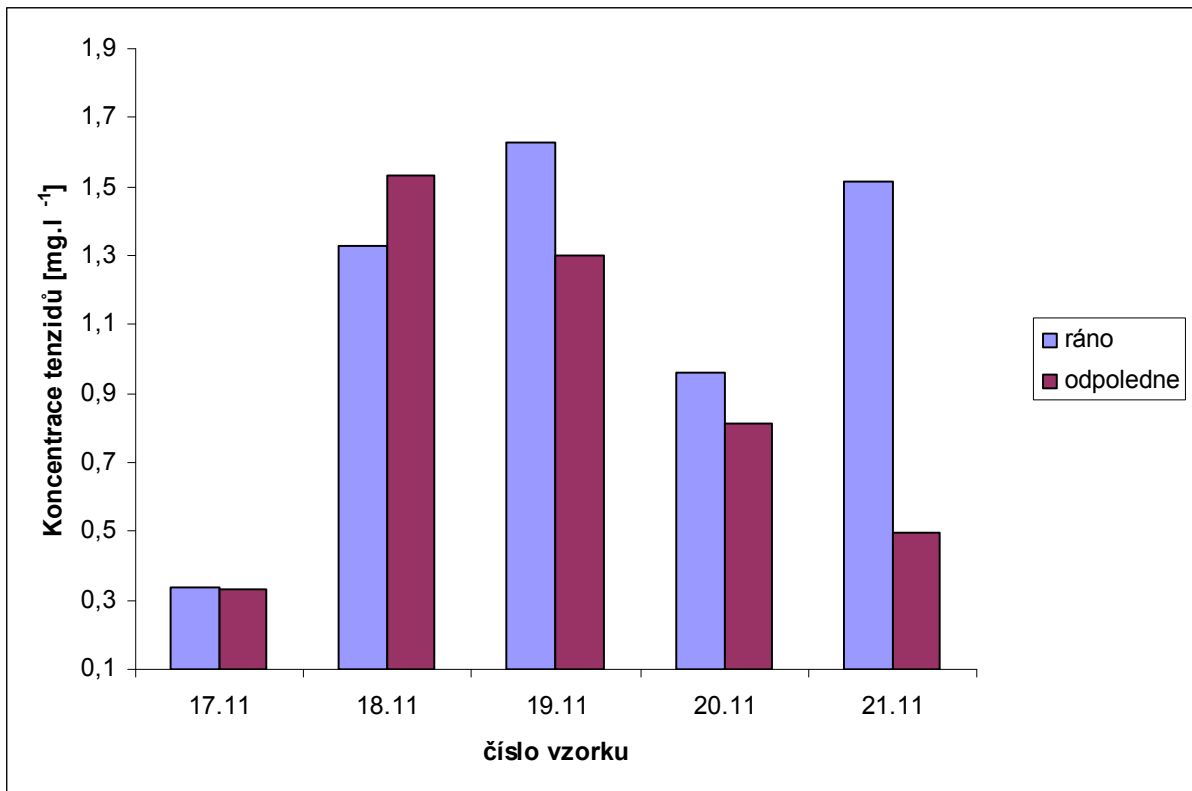
Referenční materiály ani standardy určitých tenzidů v průběhu řešení diplomové práce nebyly k dispozici, a proto nelze jednoznačný závěr vyslovit. Na základě hodnot zpracovaných do grafu 14 však lze konstatovat, že shodně s předchozím grafem byla u vzorku 2 vyšší koncentrace aniontových tenzidů odpoledne; u vzorku 1 však byla prokázána vyšší koncentrace u vzorku 1. V tabulce 20 a v grafu 15 jsou presentovány koncentrace kationtových tenzidů zjištěné pomocí mobilní analytiky. I v tomto případě byl prokázán vyšší průměrný obsah u vzorků odebraných v 9 hodin, a to u všech vyšetřovaných vzorků odpadní vody. Rozdíly v rámci časového horizontu však nebyly stejné, největší rozdíl byl zjištěn u vzorku 4, tj. odebraného ve čtvrtek. Koncentrace neiontových tenzidů, která byla sledována ve vodě odebrané na neutralizační stanici, je uvedena v tabulce 21 a v grafu 16. Z uvedených výsledků vyplývá, že ve odběrech provedených v rámci této série byly vyšší koncentrace zjištěny v odpadní vodě odebrané v 9 hodin, i když opět nebyly rozdíly v rámci jednotlivých odběrů podobné. Také v tomto případě, stejně jako u kationtových tenzidů, byl největší rozdíl mezi odběry prokázán ve čtvrtek. Tento trend však nelze na základě získaných hodnot vysvětlit, opět to souvisí pravděpodobně s typy praktik probíhajících v určité dny.

Tabulka 17: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série S – 9hod. (n=5).

vzorek	A ₆₅₀ (nm)	c (mg.l ⁻¹)
1	0,401	0,337
2	1,498	1,326
3	1,797	1,629
4	1,131	0,960
5	1,682	1,517
Ø		1,154

Tabulka 18: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série S – 16hod. (n=5).

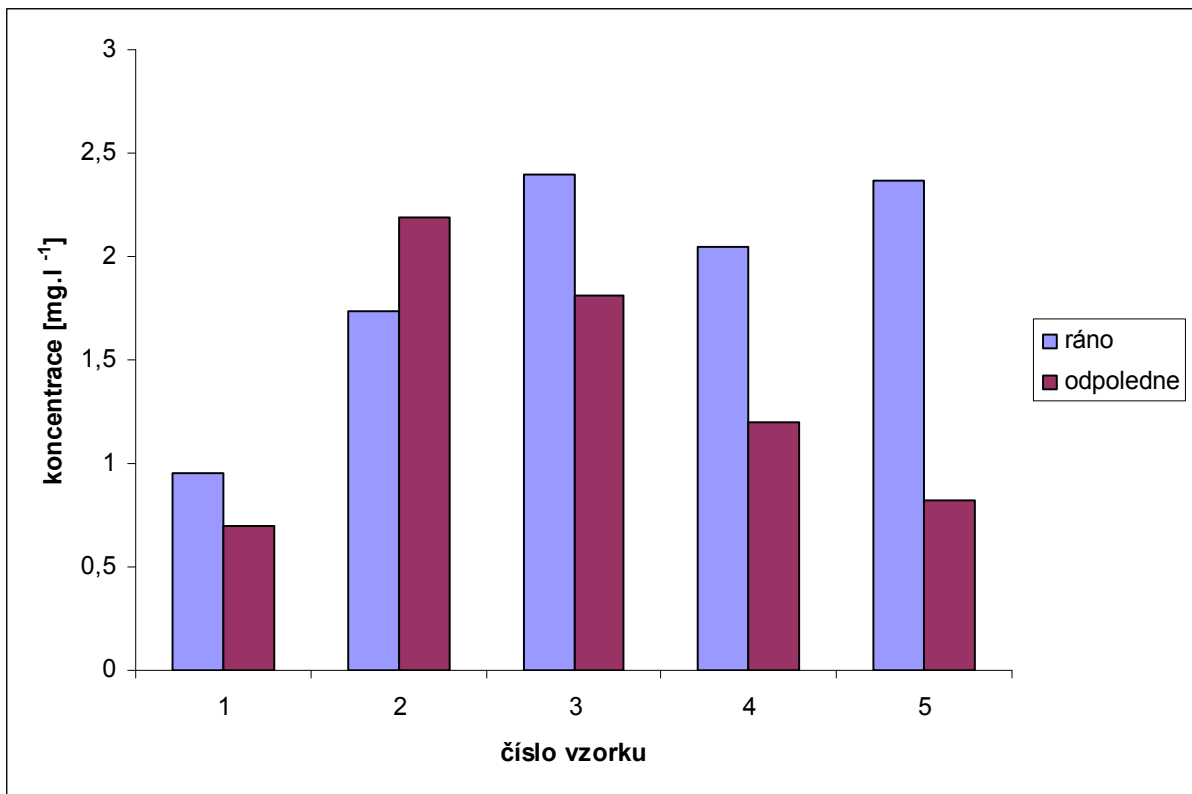
vzorek	A ₆₅₀ (nm)	c (mg.l ⁻¹)
1	0,397	0,333
2	1,704	1,533
3	1,471	1,301
4	0,985	0,813
5	0,667	0,497
Ø		0,895



Graf 13: Koncentrace tenzidů na FCH VUT v Brně (série S)

Tabulka 19: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série S, mobilní analytika (n=5).

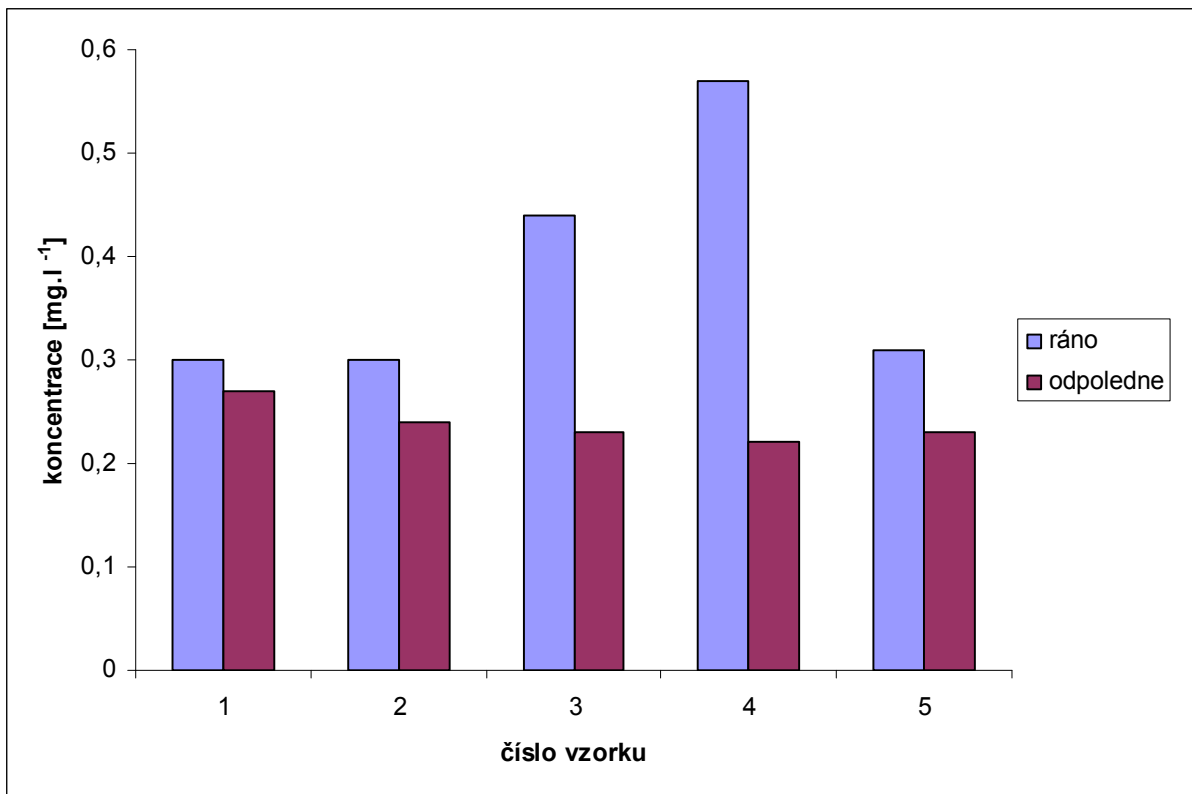
vzorek	9hod.	16hod.
1	0,95	0,70
2	1,74	2,19
3	2,40	1,81
4	2,05	1,20
5	2,37	0,82
Ø	1,90	1,34



Graf 14: Koncentrace aniontových tenzidů stanovená mobilní analytikou (série S)

Tabulka 20: Koncentrace kationtových tenzidů v odpadní vodě série S, mobilní analytika (n=5).

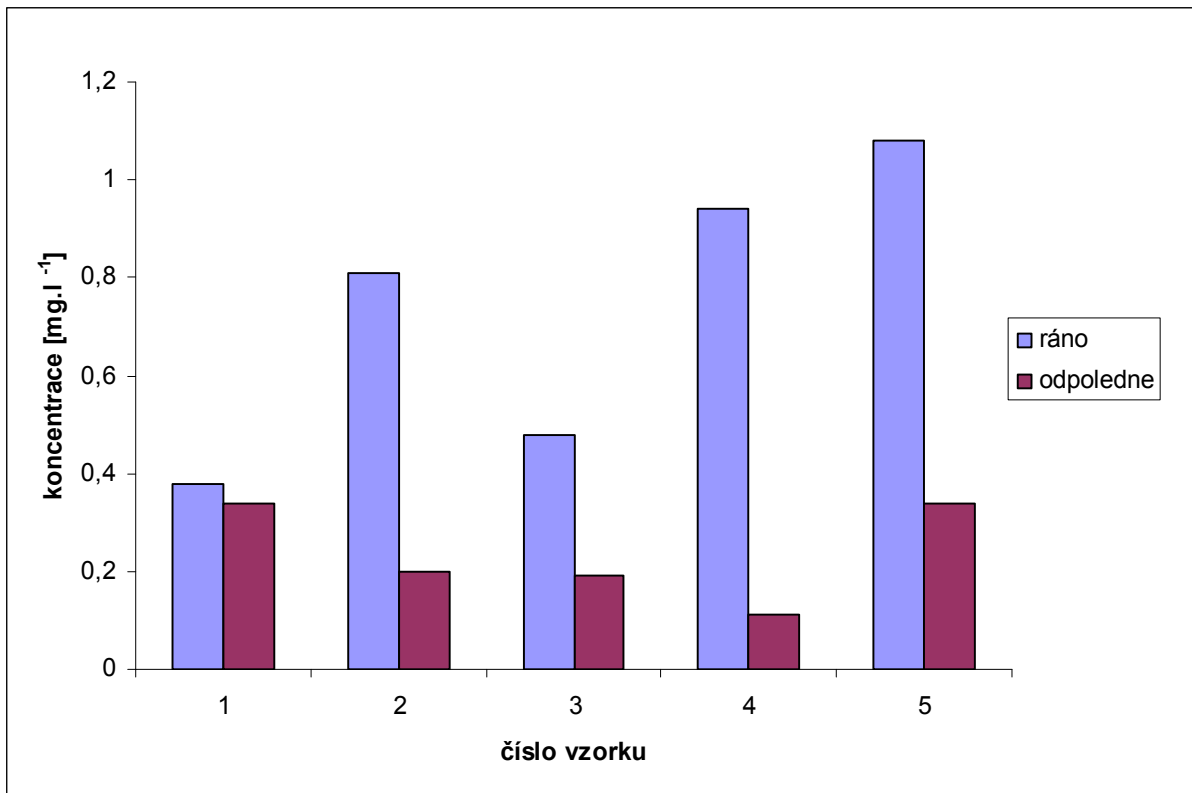
vzorek	9hod.	16hod.
1	0,30	0,27
2	0,30	0,24
3	0,44	0,23
4	0,57	0,22
5	0,31	0,23
Ø	0,38	0,24



Graf 15: Koncentrace kationtových tenzidů stanovená mobilní analytikou (série S)

Tabulka 21: Koncentrace neiontových tenzidů v odpadní vodě série S, mobilní analytika (n=5).

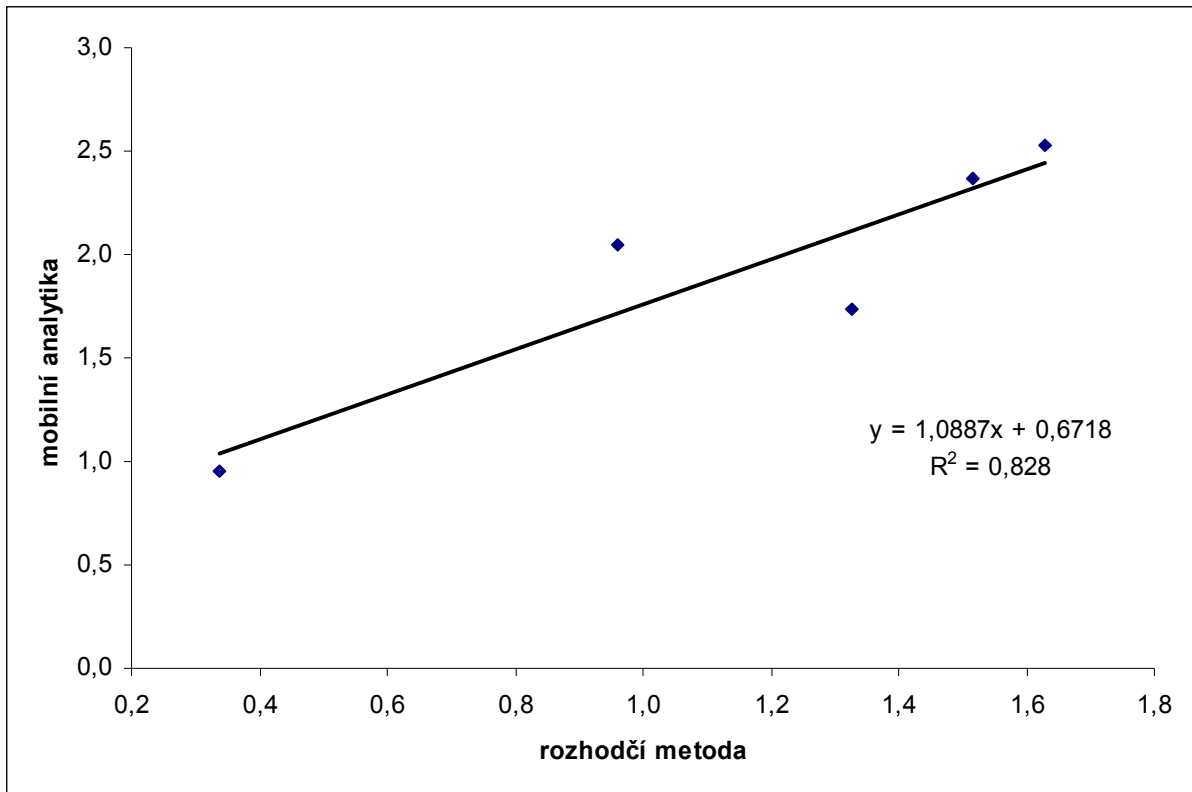
vzorek	9hod.	16hod.
1	0,38	0,34
2	0,81	0,20
3	0,48	0,19
4	0,94	0,11
5	1,08	0,34
Ø	0,74	0,24



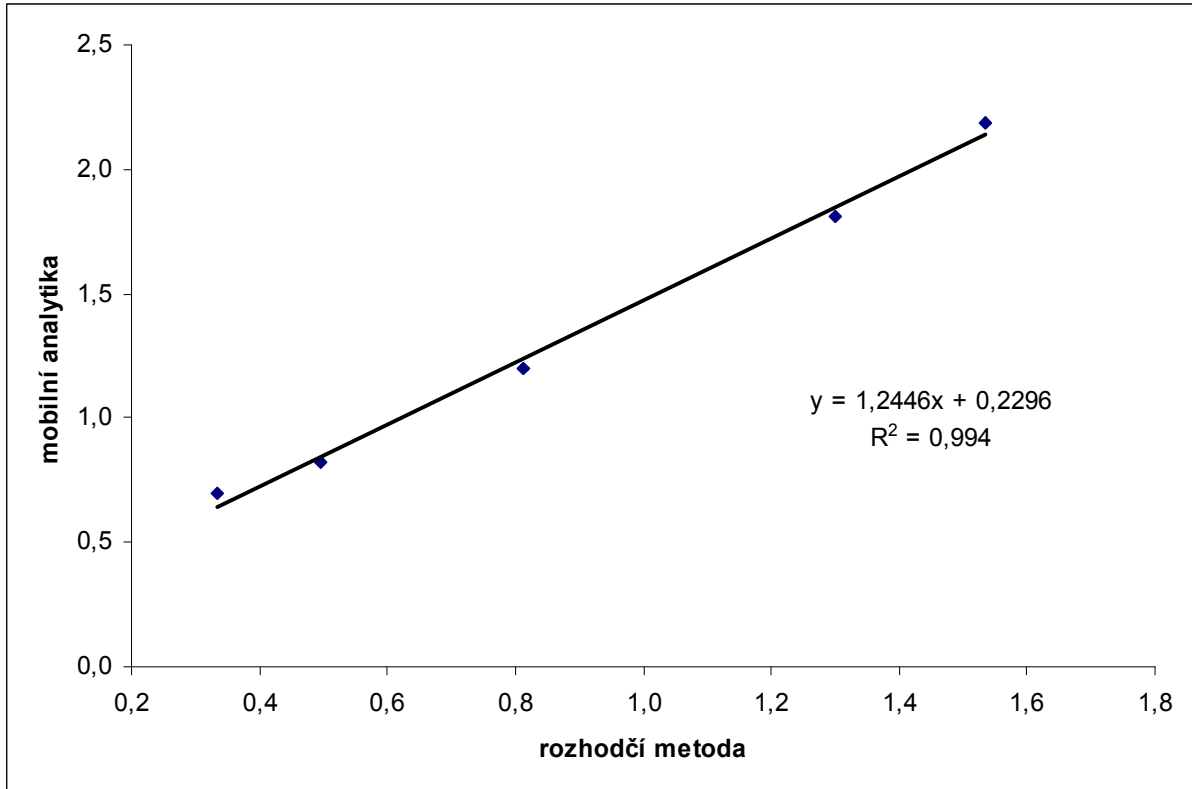
Graf 16: Koncentrace neiontových tenzidů změřené mobilní analytikou (série S)

Protože byly v rámci této série hodnoceny stejné vzorky vod z hlediska koncentrace aniontových tenzidů, bylo pomocí dalších dvou grafů (17 a 18) provedeno zhodnocení zastupitelnosti použitých analytických postupů pomocí Youdenovy metody [48].

V případě ranních odběrů svědčí toto porovnání metod o větší variabilitě naměřených hodnot ($R^2 = 0,828$), zatímco v případě odpoledních odběrů nebyla variabilita tak velká ($R^2 = 0,994$). K jednoznačnému porovnání metod by bylo také v tomto případě optimální využít certifikovaný materiál s definovaným množstvím tenzidů, případně hodnotit zastupitelnost obou metod na podstatně větším souboru dat.



Graf 17: Porovnání metod pomocí Youdenovy grafické metody - ráno (série S)



Graf 18: Porovnání metod pomocí Youdenovy grafické metody - odpoledne (série S)

V následujících tabulkách a grafech jsou prezentovány údaje zjištěné rozhodčí metodou v průběhu prosince; v tomto případě byla opět odebírána odpadní voda na přítoku a na odtoku ČOV VFU Brno, v období 15.12. – 19.12.2008. Z údajů uvedených v tabulkách 22 – 25 a z grafů 19 a 20 lze odvodit, že ve sledovaném období nebyly prokázány signifikantní rozdíly mezi ranním a odpoledním odběrem. Ve všech případech lze naopak konstatovat, že byla zjištěna vysoká účinnost čištění odpadní vody, pohybující se cca od 70 do 82%, což svědčí pro účinné technologické zařízení používané na čištění odpadních vod v ČOV situované v areálu VFU Brno.

Tabulka 22: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série C – přítok, 8hod. (n=5).

vzorek	A		vzorek	A	
	(nm)	c (mg.l ⁻¹)		(nm)	c (mg.l ⁻¹)
1	0,698	0,631	4	0,964	0,900
2	0,987	0,922	5	0,663	0,596
3	1,245	1,181	∅		0,846

Tabulka 23: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série C – přítok, 12hod. (n=5).

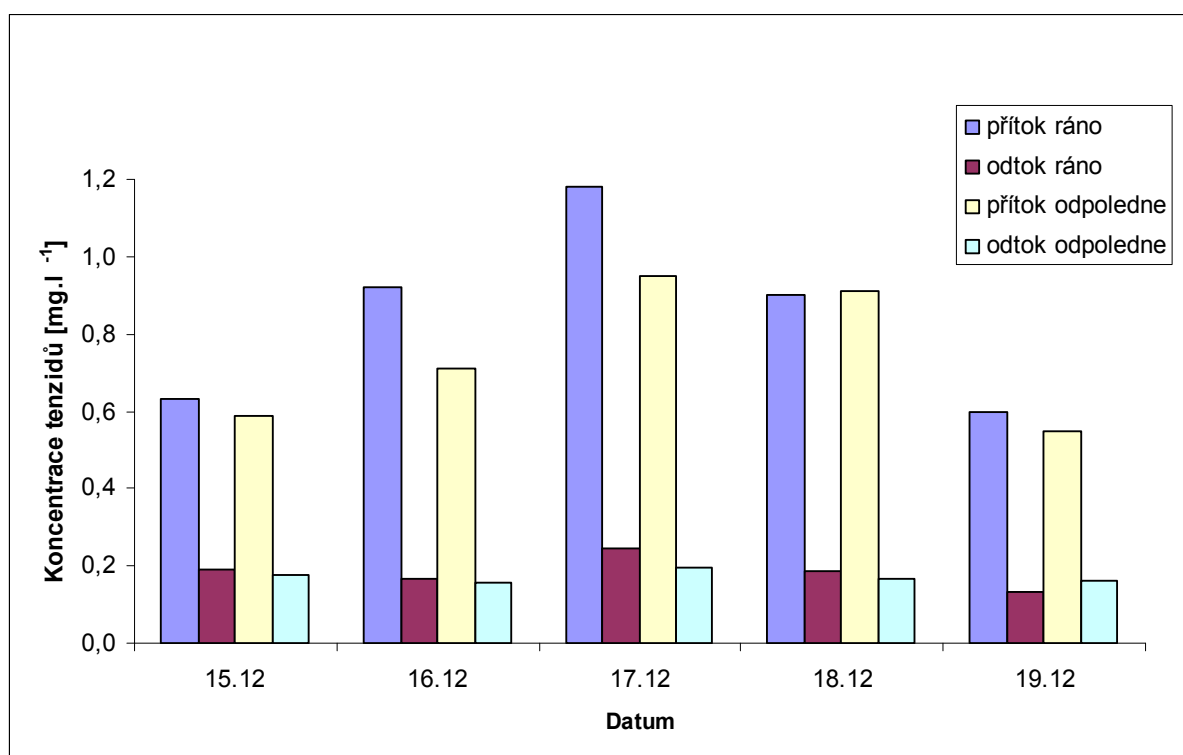
vzorek	A		vzorek	A	
	(nm)	c (mg.l ⁻¹)		(nm)	c (mg.l ⁻¹)
1	0,653	0,586	4	0,975	0,911
2	0,777	0,711	5	0,616	0,549
3	1,016	0,951	∅		0,742

Tabulka 24: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série C – odtok, 8hod. (n=5).

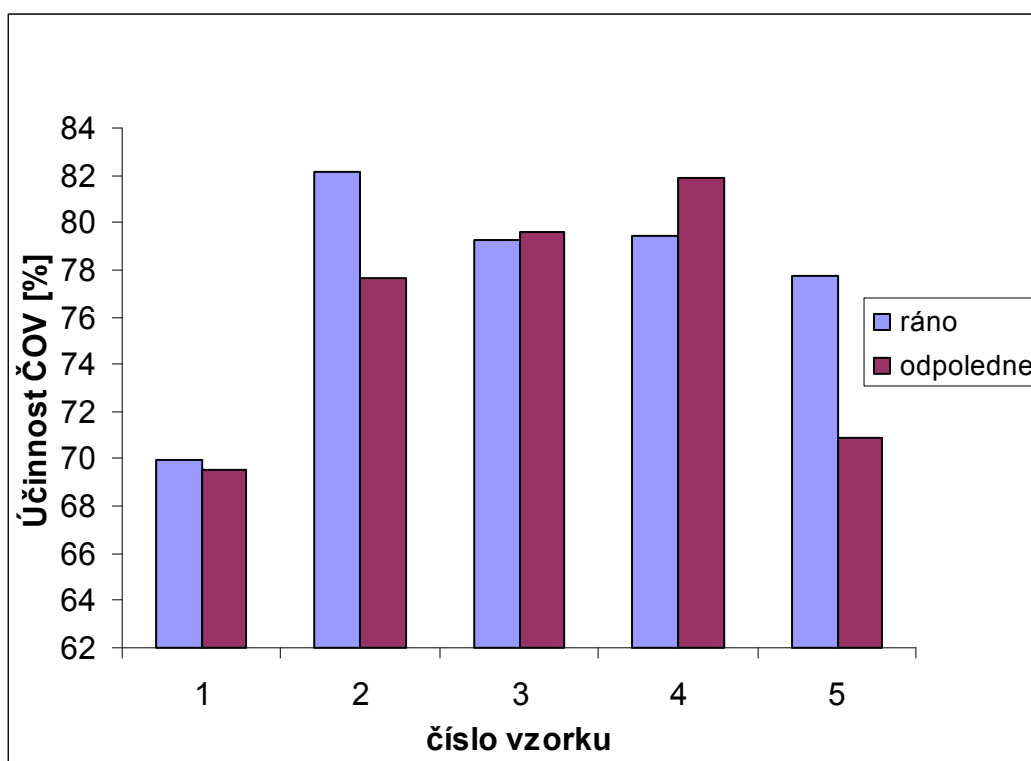
vzorek	A		vzorek	A	
	(nm)	c (mg.l ⁻¹)		(nm)	c (mg.l ⁻¹)
1	0,259	0,190	4	0,253	0,185
2	0,234	0,165	5	0,202	0,132
3	0,314	0,245	∅		0,183

Tabulka 25: Koncentrace aniontových tenzidů v odpadní vodě série C – odtok, 12hod. (n=5).

vzorek	A	c (mg.l ⁻¹)	vzorek	A	c (mg.l ⁻¹)
	(nm)			(nm)	
1	0,248	0,179	4	0,233	0,165
2	0,228	0,159	5	0,229	0,160
3	0,263	0,194	∅		0,171



Graf 19: Koncentrace tenzidů na přítoku a odtoku z čistírny odpadních vod na VFU (série C)

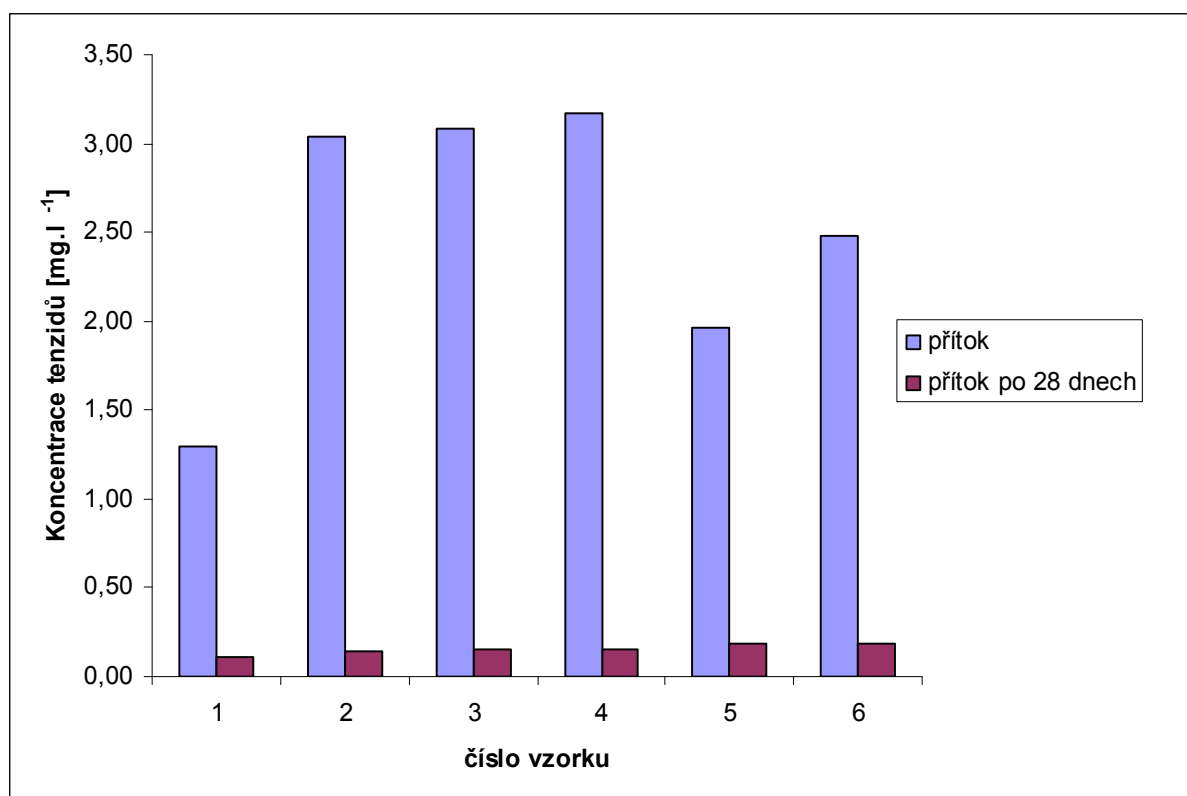


Graf 20: Účinnost úpravní odpadních vod na VFU

Z hlediska správnosti výsledků bylo zajímavé, zda dochází k úbytku koncentrace tenzidů v průběhu skladování v chladnici (+4°C) před vlastním stanovením. Odebrané vzorky byly rozděleny na dvě části a jedna část vzorků byla skladována po dobu 28 dní v chladnici. Výsledky uvedené v tabulkách 26 a 27 a v grafech 21 a 22 pro odpadní vodu odebranou na přítoku a na odtoku ukázaly, že je naprosto nezbytné provést analýzu co nejdříve po odběru vzorků. Dlouhodobé skladování má za následek enormní úbytek koncentrace, pohybující se u vody na přítoku v rozmezí 90,42 – 95,14 %, s průměrnou hodnotou 93,76 % a u vody na odtoku v rozmezí 68,97 – 74,61 %, s průměrnou hodnotou 71,22 %.

Tabulka 26: Porovnání koncentrací tenzidů na přítoku po 28 dnech (n=5).

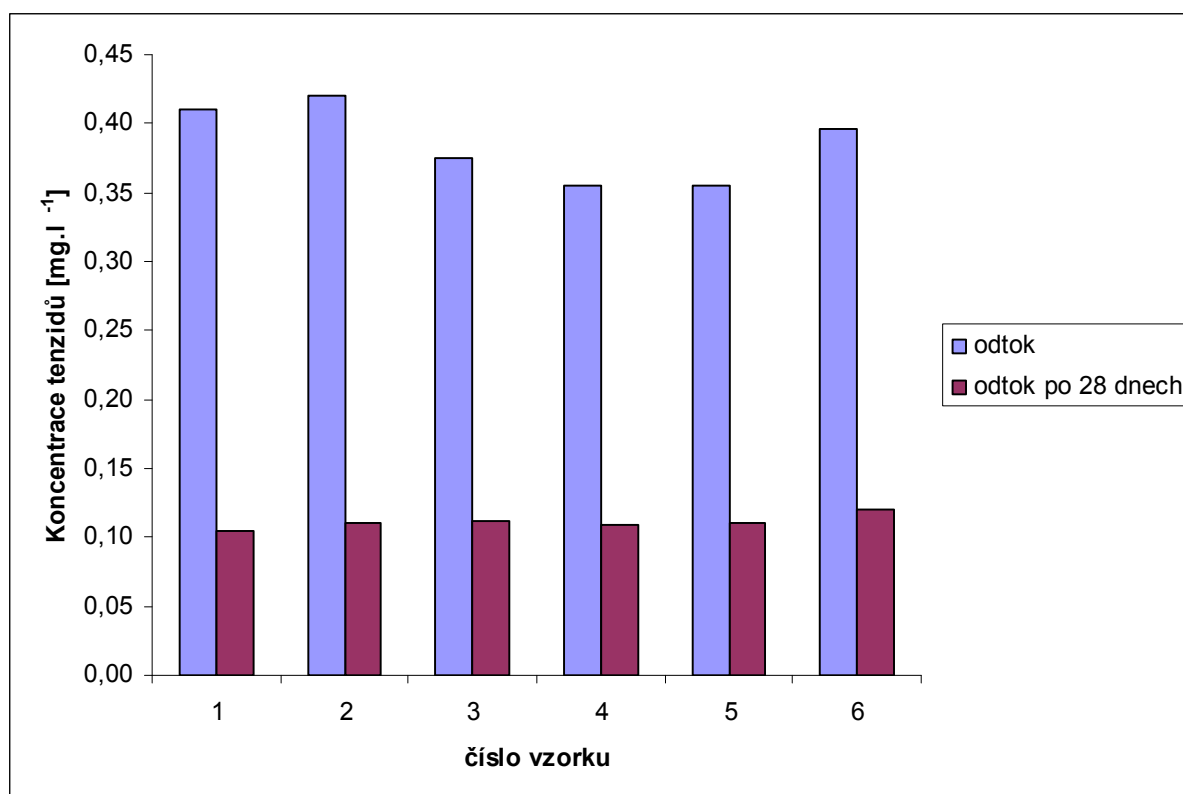
vzorek	c (mg.l ⁻¹)	po 28 dnech	c (mg.l ⁻¹)
1	1,291	1	0,109
2	3,036	2	0,148
3	3,081	3	0,153
4	3,167	4	0,159
5	1,960	5	0,188
6	2,483	6	0,182
Ø	2,503	Ø	0,156



Graf 21: Porovnání koncentrací tenzidů na přítoku po 28 dnech

Tabulka 27: Porovnání koncentrací tenzidů na odtoku po 28 dnech (n=5).

vzorek	c (mg.l ⁻¹)	po 28 dnech	c (mg.l ⁻¹)
1	0,411	1	0,104
2	0,421	2	0,110
3	0,376	3	0,112
4	0,356	4	0,108
5	0,356	5	0,110
6	0,396	6	0,120
Ø	0,386	Ø	0,111



Graf 22: Porovnání koncentrací tenzidů na odtoku po 28 dnech

Na základě zpracovaných experimentálních výsledků získaných při řešení zadání diplomové práce lze konstatovat, že tenzidy vyskytující se v odpadních vodách představují stále vážné nebezpečí pro životní prostředí. Přesto je nutné říci, že námi prokázané hodnoty koncentrací nepřekračovaly vesměs běžně koncentrace anionaktivních tenzidů ve splaškových odpadních vodách pohybujících se obvykle v rozmezí od 2 mg.l⁻¹ do 15 mg.l⁻¹. V zemích s vysokou spotřebou pracích a čisticích prostředků se nacházejí koncentrace aniontových tenzidů v městských odpadních vodách v rozmezí od 10 mg.l⁻¹ až do 20 mg.l⁻¹. Vyšší koncentrace tenzidů lze najít v průmyslových odpadních vodách pocházejících z textilního průmyslu a v odpadních vodách z výroby pracích a čisticích prostředků a z kosmetických výrob. Běžně se zde vyskytují koncentrace v desítkách mg.l⁻¹, ale mohou překročit i hodnotu 100 mg.l⁻¹. Bohaté na tenzidy jsou také odpadní vody z velkoprádelen a z mycích zařízení pro motorová vozidla [49, 50].

Metody, které byly pro stanovení koncentrace použity, umožní jejich stanovení v odpadních vodách. Výhodou je také to, že obě metody pro stanovení aniontových tenzidů jsou zastupitelné, protože pracují na principu shodných chemických reakcí.

5 ZÁVĚR

V diplomové práci byla řešena stále aktuální otázka přítomnosti tenzidů v odpadních vodách a posouzení účinnosti vybrané ČOV. Z důvodu přítomnosti všech typů tenzidů byla vybrána čistírna odpadních vod situovaná v areálu VFU Brno, protože zde bylo možné předpokládat používání zvýšeného množství detergentních a desinfekčních přípravků. Pro porovnání byla jako odlišný typ čištění zvolena neutralizační stanice pracující v areálu FCH VUT v Brně, kde před vypuštěním do kanalizace dochází pouze k úpravě pH odpadní vody.

Z hlediska využití vhodných metod byla pro stanovení aniontových tenzidů použita jako rozhodčí metoda spektrofotometrická metoda využívající reakce tenzidů s methylenovou modří, po jejich extrakci do chloroformu. Tato metoda je v ČR pro příslušná stanovení velmi používána, protože byla zapracována do doporučené ČSN EN 903, jejíž platnost skončila v roce 2000; metoda je kompatibilní s metodou EPA 425.1., US Standard Methods 5540. Kromě této rozhodčí metody byly pro stanovení aniontových, kationtových a neiontových tenzidů využity postupy mobilní analytiky se spektrofotometrickou koncovkou.

Při řešení diplomové práce byly získány tyto základní výsledky:

- ✚ Byly provedeny odběry vzorků odpadní vody z ČOV umístěné v areálu VFU Brno. Odběry byly prováděny dvakrát denně, z důvodu posouzení účinnosti čištění a dopadu zvýšené sanitace a desinfekce na jejich koncentraci prokázanou v odpadních vodách.
- ✚ Pro porovnání byly provedeny odběry vzorků odpadní vody z neutralizační stanice umístěné na FCH VUT v Brně; toto odběrové místo bylo zvoleno z důvodu porovnání rozdílných technologií používaných na pracovištích dvou vysokých škol.
- ✚ Pro stanovení tenzidů byla optimalizována rozhodčí metoda a byla ověřena vhodnost použití mobilní analytiky. Rozhodčí a screeningové metody umožnily posoudit účinnost čištění odpadních vod v obou areálech.
- ✚ Pomocí rozhodčí metody a screeningových metod bylo prokázáno, že technologie používaná v ČOV VFU Brna je velmi dobrá, protože docházelo k účinnému odstranění tenzidů z odpadních vod, pohybovala se v rozmezí 88 – 98%, případně 84 – 98%.
- ✚ Pilotní studie zaměřená na zhodnocení vlivu skladování na koncentraci tenzidů jednoznačně prokázala, že je nezbytné analyzovat odebrané vzorky odpadních vod bezprostředně po odběru, nejpozději 24 hodin po odběru. Vzorky však musí být skladovány v chladnici při teplotě 4°C. Na základě našich výsledků nelze ani doporučovat konzervaci, uvedenou v současnosti již neplatné normě ČSN 83 0540/9, EN 903.

- ✚ Na základě získaných výsledků a z důvodu nedostatečných informací o původu používaných detergenčních a desinfekčních prostředků využívaných na obou vysokých školách nebylo možné jednoznačně objasnit některé rozdíly vyskytující se v koncentraci tenzidů odebíraných ráno a odpoledne. Pro jednoznačné vysvětlení by bylo nutné ověřit tyto rozdíly pomocí přesně definované účinné látky se známou strukturou a koncentrací. Musely by však být hodnoceny pouze individuální obsahové látky tenzidů. Také by musely být eliminovány veškeré rušivé vlivy, mezi které lze počítat také přítomnost analgetik a ostatních léčiv v odpadních vodách.
- ✚ Analýza stejných souborů výsledků koncentrace aniontových tenzidů provedená pomocí grafické Youdenovy metody prokázala, že rozhodčí metoda i screeningová metoda jsou pro stanovení těchto analytů zastupitelné, a při správně prováděné analýze lze použít kteroukoliv z těchto metod. Mobilní analytika sice poskytuje nepatrně vyšší hodnoty koncentrací, což však není na závadu při hodnocení znečištění odpadní vody, v souvislosti s platnou legislativou.

6 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK:

AAS	atomová absorpční spektroskopie
BSK	biologická spotřeba kyslíku
CTAB	acetyltrimethylammonium bromid / hexadecyltrimethylammonium bromid
ČOV	čistírna odpadních vod
ČSN	Česká státní norma
EN	evropská norma
EOF	elektroosmotický tok
EPA	úřad ochrany životního prostředí
FAAS	atomová absorpční spektroskopie s atomizací v plameni
FCH VUT	Fakulta chemická Vysoké učení technické v Brně
GC-MS	plynová chromatografie a hmotnostní spektrometrie
HLB	rovnovážný poměr mezi hydrofilní a lipofilní částí molekuly
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
<i>l, g, s</i>	kapalná, plynná, pevná látka
MECC, MEKC	micelární elektrokinetická kapilární chromatografie
O/V	emulze olej/voda
PCB	polychlorované bifenyly
POP	perzistentní organické látky
SPME	mikroextrakce tuhou fází
V/O	emulze voda/olej
VFU	Veterinární a farmaceutická univerzita Brno
I_d	indukované napětí
γ	povrchové napětí kapaliny
σ	povrchová energie
v	rychlost sedimentace
r	poloměr kulových částic
ρ_1	hustota vnitřní fáze
ρ_2	hustota vnější fáze
g	gravitační zrychlení
η	viskozita vnější fáze

7 POUŽITA LITERATURA:

- [1] BLAŽEJ, A., et al. *Tenzidy*. 1. vyd. Bratislava : Alfa, 1977. 481 s.
- [2] BLAŽEJ, A., et al. *Chemické aspekty životního prostředí*. Bratislava : Alfa, 1981. ISBN 63-555-81.
- [3] LEHR, J.H., KEELEY, J. *Water encyclopedia : Domestic, Municipal, and Industrial Water Supply and Waste Disposal*. USA : Wiley-interscience, 2005. ISBN 0-471-73687-2.
- [4] MALÝ, J., MALÁ, J. *Chemie a technologie vody*. 1. vyd. Brno : NOEL 2000 s.r.o., 1996. 200 s. ISBN 80-86020-13-4.
- [5] TÖLGYESSY, J., PIATRIK, M. *Technológia vody, ovzdušia a tuhých odpadov*. 1. vyd. Bratislava : STU, 1990. 281 s. ISBN 80-227-0619-1.
- [6] LELLÁK, J., KUBÍČEK, F. *Hydrobiologie*. 1991. vyd. Praha : [s.n.], 1991. 257 s. ISBN 80-7066-530-0.
- [7] HARTMAN, P., PŘIKRYL, I., ŠTĚDRONSKÝ, E. *Hydrobiologie*. 2. vyd. Praha : Informatorium, 1998. 335 s.
- [8] DHOUIB, et al. Large scale application of membrane bioreactor technology for the treatment and reuse of an anionic surfactant wastewater. *Process Biochemistry*. 2005, no. 40, s. 2715-2720.
- [9] PITTER, P. *Hydrochemie*. 2. vyd. Praha : VŠCHT, 1999. 555 s. ISBN 80-7080-340-1.
- [10] HALLY, J., et al. *Problematika životního prostředí ve vztahu k pracím prostředkům*. 5. vyd. Praha : [s.n.], 2001. 100 s.
- [11] KIZLINK, J. *Technologie chemických látek II.*. 1. vyd. Brno : VUTIUM, 2001. 401 s. ISBN 80-214-2013-8.
- [12] PICHLER, J. *Technologie základních organických látek, tenzidy, barviva a pigmenty.*. 1. vyd. Brno : [s.n.], 1988. 81 s.
- [13] *Tenzidy* [online]. 2008 , 16.11.2008 [cit. 2008-11-26]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Tenzidy>>.
- [14] *Odstraňování biologické pěny v čistírnách odpadních vod* [online]. 2003 [cit. 2008-11-28].
- [15] MARVAN, P., MARŠÁLEK, B. *Ekologické souvislosti rozvoje vodních květů sinic*. Brno : Nadatio flos-aquae, 2005.
- [16] DHOUIB, et al. Degradation of anionic surfactants by *Citrobacter braakii*. *Process Biochemistry*. 2003, no. 38, s. 1245-1250.
- [17] SCOTT, JONES, The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et Biophysica* . 2000, s. 235-251.
- [18] ZHANG MI-NA, LIAO XUE-PIN, SHI BI, Adsorption of surfactants on chromium leather waste. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2005, no. 90.
- [19] *Tenzidy v analytické chemii* [online]. 2008 [cit. 2008-11-28]. Dostupný z WWW: <http://tomcat.prf.jcu.cz/sima/vybrane_kapitoly/tenzidy_anal.htm>.
- [20] JANDOVÁ, J., SCHEJBAL, P. Přehled metod stanovení neiontových tenzidů v povrchových a odpadních vodách. *Chemické listy*. 2001, vol. 95, s. 387-391.
- [21] SHUTING LI, SHULIN ZHAO. Spectrophotometric determination of cationic surfactants with benzothiazolyldiazoaminoazobenzene. *Analytica Chimica*. 2004, s. 99-102.

- [22] ZHUA, et al. Direct spectrophotometric determination of alkylphenol polyethoxylate nonionic surfactants in wastewater. *Water Research*. 2003, no. 37, s. 4506-4512.
- [23] NOLLET, L.M.L. *Handbook of water analysis*. 2nd edition. [s.l.] : [s.n.], 2007. ISBN 978-0-8493-7033-5.
- [24] CHIRON, SAUVARD, JEANNOT. Determination of nonionic polyethoxylate surfactants in wastewater and sludge symplex of sewage treatment plants by liquid chromatography-mass spektrometry. *Analysis*. 2000, no. 28, s. 535-542.
- [25] CANTERO, RUBIO, P'EREZ-BENDITO. Determination of non-ionic polyethoxylated surfactants in wastewater and river water by mixed hemimicelle extraction and liquid chromatography-ion trap mass spectrometry.. *Journal of Chromatography A*. 2005, s. 161-170.
- [26] SCHRÖDER. Tracing of surfactants in the biological wastewater treatment process and the identification of their metabolites by flow injection – mass spectrometry and liquid chromatography–mass spectrometry and – tandem mass spektrometry. *Journal of Chromatography A*. 2001, s. 127-150.
- [27] *SPME - mikroextrakcia tuhou fázou* [online]. 2005 [cit. 2008-11-28]. Dostupný z WWW: <<http://www.lambda.sk/pdf/metodiky/SPME.pdf>>.
- [28] RASCHMAN, R. Alternativa k termickým technologiím odstraňování POP. *Odpady : Technika a technologie* [online]. 2004 [cit. 2008-11-28]. ISSN 1213-7693.
- [29] SUBRAMANYAN, K., ANANTHAPADMANABHAN, K.P. Personal Cleansing. *ScienceDirect* [online]. 2007 [cit. 2008-11-28], s. 257-276.
- [30] ČSN 83 0540/9: 1988. *Stanovení aniontových tenzidů spektrofotometricky ve viditelné oblasti*. Rozhodčí metoda. Praha: Úřad pro normalizaci a měření, 1988. 10 s.
- [31] TRTÍLKOVÁ, J. *Stanovení dusičnanů v povrchových vodách* Brno, 2006. 64 s. FCH VUT. Vedoucí bakalářské práce MvDr. Zlámalová Gargošová Helena Ph.D.
- [32] SMIDRKAL, J. Tensides and Detergents Today. *Chemické listy* [online]. 1999 [cit. 2008-11-29], s. 421-427.
- [33] GAŠ, B. Kapilární elektroforéza. *Vesmír* [online]. 2001 [cit. 2009-01-04], s. 370-373. Dostupný z WWW: <<http://www.cts.cuni.cz>>.
- [34] *Defoamer* [online]. 2008 [cit. 2009-01-04]. Dostupný z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Defoamer>>.
- [35] *Foam Control* [online]. 2008 [cit. 2009-01-04]. Dostupný z WWW: <<http://www.defoamer.us/>>.
- [36] *Defoamer products* [online]. 2004 [cit. 2009-01-04]. Dostupný z WWW: <<http://www.defoamer.com/home.htm>>.
- [37] *Antifoams and Defoamers* [online]. 2008 [cit. 2009-01-04]. Dostupný z WWW: <<http://www.tramfloc.com/tf38.html>>.
- [38] *Prípravky na odpeňovanie* [online]. 2008 [cit. 2009-01-04]. Dostupný z WWW: <http://www.adichem.sk/pripravky_odpenovanie.php>.
- [39] HOLOUBEK, I. *Hydrosféra - znečištění vod*. [s.l.] : [s.n.], 2007. Dostupný z WWW: <<http://www.recetox.muni.cz/res/file/prednasky/holoubek/chzp-i-12-hydrosfera-znecistenivod.pdf>>. s. 28-34.
- [40] STOTTMEISTER, U., et al. Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater. *Biotechnology Advances* [online]. 2003, no. 22 [cit. 2009-01-04], s. 93-117.

- [41] PEDERSEN, T. Oxygen absorption into moving water and tenside solutions . *Water Research* [online]. 2000, is. 34 [cit. 2009-01-04], s. 2569-2581.
- [42] Manual Merck – Mobilní analytika se spektrofotometrickou koncovkou na přístroji NOVA 60
- [43] Nařízení vlády č. 61/2003, o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. *Sbírka zákonů*, 2003, č. 24, s. 898 – 952.
- [44] Vyhláška 293/2002, o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových. *Sbírka zákonů*, 2002, č. 107, s. 6156 – 6176.
- [45] Technologie používaná v ČOV na VFU Brno
- [46] Provozní řád neutralizační stanice na FCH VUT v Brně
- [47] HORÁKOVÁ, M., et al. *Analytika vody*. Praha : VŠCHT, 2000. 283 s. ISBN 80-7080-391-6.
- [48] web.vscht.cz/poustkaj; testy na porovnání různých metod. Staženo 17.12.2008
- [49] Vacík, J., Antala, M., Čtrnáctová, H., Petrovič, P., Strauch, B., Šimová, J., Zemánek, F.: *Chemie I*. 3. vyd. Praha: SPN, 1995. 248 s. ISBN 80-85937-00-X.
- [50] ČSN EN 903 (75 7534): 1996. Jakost vod. Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří (MBAS). (ISO 7875-1:1984, modifikovaná 01. 06. 1996). Platnost ČSN do roku 2000.