

Stanovení chloristanů v horninách

Jan Černý

Zvolte typ práce
2023

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jan Černý**
Osobní číslo: **T21758**
Studijní program: **B0711A130009 Materiály a technologie**
Specializace: **Ochrana životního prostředí**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Stanovení chloristanů v horninách**

Zásady pro vypracování

1. Vyhledejte a prostudujte dostupnou literaturu k zadané problematice, zpracujte písemně v rešeršní části bakalářské práce.
2. Navrhněte a experimentálně ověřte vhodnou analytickou metodu pro stanovení chloristanů v horninách.
3. Dosažené výsledky kriticky zhodnoťte a zpracujte písemně formou bakalářské práce.

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

Seznam doporučené literatury:

1. DoD Perchlorate Handbook, US-Department of Defense, 2007, <https://clu-in.org/download/contaminantfocus/perchlorate/DODPerchlorateHandbookR1C1.pdf>
2. Davila, Alfonso & Willson, David & Coates, John & McKay, Christopher. (2013). Perchlorate on Mars: A chemical hazard and a resource for humans. *International Journal of Astrobiology*. 12. 10.1017/S1473550413000189.
3. Maike A. Seiler et al. Trace Perchlorate Determination by Ion Chromatography, *The Column* 2016, https://www.researchgate.net/publication/311934138_Trace_Perchlorate_Determination_by_Ion_Chromatography.
4. Daniel P. Glavin et al., Evidence for perchlorates and the origin of chlorinated hydrocarbons detected by SAM at the Rocknest aeolian deposit in Gale Crater, *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2013, doi:10.1002/jgre.20144.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce: **31. prosince 2022**

Termín odevzdání bakalářské práce: **19. května 2023**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

Ve Zlíně dne 17. února 2023

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užit své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem bakalářskou práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

*** naskenované Prohlášení str. 2 ***

ABSTRAKT

Tato práce se zaměřuje na stanovení chloristanů pomocí azobarviv spektrofotometrickou metodou. Cílem práce je najít jednoduchou metodu pro stanovení chloristanů ve vodných roztocích, která je použitelná kdekoli v terénu na Zemi a třeba i na Marsu. Pro účely práce jsou vybrané indikátory testovány takzvaným zkumavkovým testem v kyselém, zásaditém a neutrálním prostředí. Při jejich pozitivní reakci s chloristanem následuje příprava roztoků indikátorů pro spektrofotometrické stanovení. S vybranými indikátory je proveden i test na selektivitu s roztoky chloritanu sodného a chlorečnanu draselného. Z výsledků spektrofotometrie jsou sestaveny křivky a ty na závěr interpretovány. V přílohách jsou fotografie ze zkumavkových testů.

Klíčová slova Chloristany, stanovení, spektrofotometrie, zkumavkové testy, methyl modř, neutrální červen

ABSTRACT

This work focuses on the determination of perchlorates using azo dyes by the spectrophotometric method. The aim of the work is to find a simple method for the determination of perchlorates in aqueous solutions, which can be used anywhere in the terrain on the Earth and even on the Mars. For the purpose of the work, the selected indicators are tested by the so-called tube test in acidic, alkaline and neutral environments. In the event of their positive reaction with perchlorate, indicator solutions are prepared for spectrophotometric determination follows. A selectivity test with sodium chlorite and potassium chlorate solutions is also performed with the selected indicators. Curves are compiled from the spectrophotometry results and finally interpreted. There are photos from test tubes in the attachments

Keywords: Perchlorates, determination, spectrophotometry, test-tube tests, methyl blue, neutral red

Děkuji všem za všechno. Babi, já tu školu udělám☺

Co se bakalářské práce, tak bych chtěl velmi ale opravdu velmi poděkovat rodinně za neobvyklou podporu.

Poděkování rovněž náleží panu ing. Josefu Řezníčkovi za pomoc s rozjetím měření., radami a přístupem.

Velké poděkování patří panu docentu Vratislavu Bednaříkovi, bez kterého by tato práce nebyla. Za jeho ochotu, čas a energii, kterou práci a mně věnoval.

Díky

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 CHLORISTANY	9
1.1 ZDROJE CHLORISTANŮ, TEORIE PŮVODU CHLORISTANŮ, CHILSKÝ LEDEK	10
1.2 ANNTROPOGENNÍ ZDROJE CHLORISTANŮ, JEJICH POUŽITÍ, OSUD A DOPRAVA.....	13
1.2.1 Chloristany na Marsu	18
2 SOUČASNÉ POSTUPY A METODIKY ANALÝZY CHLORISTANŮ	20
2.1 PRINCIP STANOENÍ CHLORISTANŮ V BAKALÁŘSKÉ PRÁCI.....	23
II PRAKTICKÁ ČÁST	24
3 VÝBĚR INDIKÁTORŮ A ZKUMAVKOVÉ TESTY	25
3.1 ZKUMAVKOVÉ TESTY - PRINCIP	25
3.1.1 Pozitivní reakce indikátorů s chloristanem	26
3.2 VYHODNOENÍ ZKUMAVKOVÝCH TESTŮ A POKUS NA SPEKTROFOTOMETRU	28
4 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ	30
4.1 VYHODNOCENÍ DAT ZE SPEKTROFOTOMETRU A SELEKTIVNÍ REAKCE NA ClO_2^- A ClO_3^-	32
ZÁVĚR	40
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	41
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	43
SEZNAM OBRÁZKŮ	44
SEZNAM TABULEK	45
SEZNAM PŘÍLOH	46

ÚVOD

Chloristany jsou skupinou chemických sloučenin, které se vyskytují v horninách, zeminách a vodách po celém světě. Jejich původ je jak přírodního, tak antropologického rázu. Zvyšující se výskyt chloristanů v životním prostředí a jeho nepříznivé účinky vyžadují dostatečně citlivé analytické metody k jejich detekci. Předpokládá se, že senzory pro jeho detekci najdou uplatnění i pro mimozemské mise. Například na Mars.

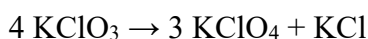
Existují analytické metody, které jsou velmi citlivé. Patří mezi ně iontová chromatografie (IC) a hmotnostní spektrometrie (MS). Tyto metody poskytují dostatečně nízký detekční limit pro stanovení chloristanů, ale jsou taky velmi náchylné na poškození. Transportovatelnost těchto metod je velmi omezená a použití pro analýzu v terénu je velmi omezena, zvláště jedná-li se o jinou planetu. Další možností jsou iontově selektivní elektrody (ISE), které jsou schopny dosáhnout ve voltametrickém režimu lepší citlivosti.

V této práci se zaměříme na indikaci chloristanů pomocí vytipovaných indikátorů a následném ověření na spektrofotometru. Popřípadě změření vlnových délek a absorbancí a následném zhotovení kalibračních křivek.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHLORISTANY

Chloristan je jak přirozeně, tak uměle se vyskytující anion skládající se z centrálního atomu chlóru a čtyř atomů kyslíku (ClO_4^-). Chloristany jsou soli kyseliny chloristé (HClO_4). Vyrábějí se tepelným rozkladem chlorečnanů, nebo jejich elektrolytickou oxidací.



Chloristany (ClO_4^-) jsou velmi dobře rozpustné anionty, které tvoří nerozpustné soli s některými kationty, jako jsou například kationty draslíku, lithia, sodíku, hořčíku a amonných iontů (tabulka 1). Jakmile dojde k rozpuštění ve vodě, je chloristan velmi stabilní. Velmi dobře odolává degradaci a špatně se absorbuje na povrch minerálů. Historie výroby chloristanových solí ve velkém se datuje do 40. let 20. století. Chloristanové soli se používají ve vojenství jako příměs pevných pohonných hmot pro rakety a řízené střely. Dále se používají do náplní výbušnin, zápalné munice, při výrobě kouře. Mimo vojenské účely se chloristany používají k výrobě pyrotechniky (nevojenské), hnojiv, černého prachu, jeho náhražek, nafukovačů airbagů, světlic a pro laboratorní účely. V medicíně se používá k léčbě hypertyreózy. Zatímco se kdysi předpokládalo, že se chloristan přirozeně vyskytuje pouze na jednom místě v Chile, probíhající výzkumy prokázaly přirozeně se vyskytující chloristan i na jiných místech. Jak bylo již řečeno, chloristan je vysoce rozpustný a mobilní ve vodě, je také velmi stabilní. Většina pozornosti byla soustředěna na kontaminaci podzemních a povrchových vod. Nicméně, chloristany mohou také kontaminovat půdu a vegetaci. Možnost kontaminace zásob pitné vody a potravin chloristanem je problém, který se musí řešit. Chloristany mohou interferovat vychytávání jodidu štítnou žlázou a to tím pádem vede k omezení produkce hormonů štítné žlázy. Obecně platí, že v minulosti se nezabráňovalo uvolňování chloristanů do životního prostředí. Je to z toho důvodu, že ho nebylo možné detekovat, anebo nebyl považován za znečišťující látku, která vzbuzuje obavy. V roce 1997 byla vyvinuta analytická metoda, která umožňovala detekci chloristanů o nejnižší koncentraci 4 ppb. Následně dodatečné metody umožnily detekovat chloristan o koncentraci 1 ppb a nižší. V současné době jsou komerčně dostupné a používané různé sanační technologie. Tyto technologie se dělí do dvou velkých kategorií. A to do biologického a iontové výměnného sanačního procesu. Většina těchto technologií se uplatnila při sanacích podzemních vod. Biologické procesy se pro změnu aplikují na sanaci půd.

Tabulka 1: Vlastnosti sloučenin některých chloristanů, (ATSDR 2008; EPA FFRRO 2005; ITRC 2005; NIH 2013; NIOSH 2013)

Vlastnosti	Chloristan amonný (NH ₄ ClO ₄)	Chloristan draselný (KClO ₄)	Chloristan sodný (NaClO ₄)	Kyselina chloristá (HClO ₄)
Molekulová hmotnost	117,49	138,55	122,44	100,47
Forma/barva	Bílá Ortorombický krystal	Bezbarvý Ortorombický krystal, nebo prášek	Bílá Ortorombický rozplývavý prášek	Bezbarvá olejovitá kapalina
Chut'/zápach	Bez zápachu	Lehce slaný	Bez zápachu	Silný zápach
Hustota	1.95 g/cm ³	2.53 g/cm ³	2.52 g/cm ³	1.77 g/cm ³
Rozpustnost ve vodě	200 g/l (25°C)	15g/l (25°C)	2096 g/l (25°C)	Mísitelná se studenou vodou
Sorpční kapacita	Velmi nízká	Velmi nízká	Velmi nízká	Velmi nízká
Volalita	Nevolalitní	Nevolalitní	Nevolalitní	Volalitní
Oktanol/H ₂ O rozdělovací koeficient (log K _{ow})	-5,84	-7,18	-7,18	-4,63
Hustota par (vzduch = 1)	Bez informací	4,8	Bez informací	3,5
pH	5,5-6,5	6-8,5	7	Vysoce kyselé

Zdroje chloristanů Největší pozornost vzbuzuje kontaminace chloristanem v pitné vodě; nicméně, nedávné studie také našly chloristan v potravinách. V roce 2004 byl v USA zveřejněn dokument o výskytu chloristanů ve vzorcích hlávkového salátu, mléka, pramenité vody a balené vody (USFDA 2004a). Tyto informace samozřejmě nebyly úplné.

1.1 Zdroje chloristanů, Teorie původu chloristanů, chilský dusičnan

V současné době se zdá, že většina přirozeně se vyskytujících zdrojů chloristanu je geograficky omezená do suchých prostředí. Tyto zdroje mají tendenci mít nízkou koncentraci, s výjimkou relativně vysoké přirozené koncentrace chloristanu nalezeném v chilském Caliche¹ a některých potašových rudách. Oproti tomu anotropogenní zdroje

¹ „Caliche“ je obecně definováno jako pouštní půda vytvořená blízkopovrchovou krystalizací kalcitu anebo jiných rozpustných minerálů roztoky vzlínajících vzhůru. Ve Spojených státech běžně označován jako „hardpan“ a také caliche. Výsledkem je, že srážky rozpouští soli v půdě, chloristany prosakují směrem dolů a poté se vysráží jako soli, v nějaké relativně malé hloubce, kde rychlost odpařování převyšuje rychlost srážení.

chloristanu mohou být mnohonásobně koncentrovanější než většina přírodních zdrojů. V prostředích, kde se vyskytují oba typy, probíhá výzkum k jejich rozlišení. Místa, která byla identifikována s vysokou koncentrací kontaminace chloristanem (v tisících částí na miliardu nebo více) zahrnovaly výrobu, testování nebo likvidaci raket na tuhá paliva, hnací plyn, výrobu sloučenin chloristanu a průmyslové výrobní operace kde byly jako činidla použity chloristanové sloučeniny. Kromě pokrytí těchto druhů zdrojů kontaminace, tato část se bude také zabývat potenciálními zdroji chloristanu způsobené člověkem, které pravděpodobně způsobily kontaminaci chloristanem v nižší koncentraci. V těchto případech se předpokládá, že množství chloristanu způsobujícího kontaminaci jsou menší nebo že jsou zdroje šířeny. Je třeba poznamenat, že v některých případech zdroj kontaminace chloristanem nebyl stanoven.

Současná teorie o původu v životním prostředí přirozeně se vyskytujícího chloristanu se zaměřuje na přirozené atmosférické procesy. Dosud není přesný mechanismus pro tvorbu chloristan znám. Předpokládá se, že chlorid, pravděpodobně ve formě mořského chloridu sodného nebo chloridových sloučenin ze zdrojů na pevnině vhnáný do atmosféry, reaguje s atmosférickým ozonem. Z této reakce pak vznikají chloristany. Tento proces pravděpodobně probíhá víceméně všude na Zemi a je stejný jako proces tvorby dusičnanů v atmosféře (Walvoord et al. 2003). Dále existuje možnost, že při tvorbě některých atmosférických sloučenin chloru hraje roli záření. (Dasgupta et al. 2005 a Jackson et al. 2003a). Tato teorie zatím nebyla ničím potvrzena. Jako i nebyla stanovena rychlost tvorby chloristanu v atmosféře. Předpokládá se, že jde o relativně pomalý proces. Po tom co chloristany v atmosféře vzniknou, se vrací rozpuštěny ve srážkách na zemský povrch. V aridním prostředí, kde rychlost usazování převyšuje rychlost rozpouštění pokračujícími srážkami, může být chloristan začleněn do určitých geologických formací (Orris 2004).

Chilský dusičnan neboli Chilský ledek

Až donedávna bylo známo, že přirozeně se vyskytující chloristan existuje v životním prostředí pouze jeden. A to v poušti Atacama v Chile. Podobná, ale méně rozsáhlá ložiska byla nalezena v Peru a Bolívii. Chloristan v Chile existuje v mineralogické souvislosti s caliche ložisky dusičnanu sodného, které mohly vzniknout v minulosti díky tamní vulkanické činnosti (Ericksen 1983 a Schumacher 1960). Chilská ložiska dusičnanů byla vytěžena na výrobu hnojiv a ledku pro střelný prach pro export od 30. let 19. století. Chilská dusičnanová ruda byla dovážena do Spojených států přinejmenším od konce 19. století pro výrobu hnojiv a jako jedna ze surovin pro výrobu střelného prachu. Dále jako surovina pro výrobu kyseliny dusičné, výbušnin, ohňostrojů a dalších koncových produktů.

1.2 Antropogenní zdroje chloristanů, jejich použití, osud a doprava

Trocha historie: Chloristan byl poprvé vyráběn na začátku 20. století ve Švédsku ve městě Masebo. Pak se komerční výroba rozrostla přes Evropu až do Spojených Států Amerických. V 60. letech bylo zdokumentováno více než 40 různých průmyslově, nebo laboratorně vyrobených sloučenin chloristanů. Naprostá většina (>99 %) vyrobených sloučenin chloristanu byla tato: chloristan amonný, chloristan sodný, chloristan draselný a kyselina

chloristá (viz tab. 1). Bylo patentováno mnoho postupů pro výrobu chloristanů. Obecně se chloristan sodný vyrábí elektrolyticky z chlorečnanu sodného. Chloristan draselný a chloristan amonný se vyrábí ve druhém kroku reakcí chlorečnanu sodného ve vodném roztoku s dalšími chemikáliemi k vytvoření koncentrovaných roztoků chloristanu draselného, nebo amonného, v závislosti na reaktantech. Krystaly chloristanu jsou vysráženy z roztoku a poté se suší. Tento produkt je dále distribuován k dalšímu zpracování.

Použití pro chloristanů

Zdá se, že používání chloristanu bylo omezeno před 2. světovou válkou, přičemž se nejvíce aplikoval při výrobě ohňostrojů a jako přísada do signálních světlíc používaných na železnicích. V roce 1940 byl chloristan draselný zařazen na seznam strategických chemikálií. Jelikož se jednalo a pořád jedná o výjimečné oxidační činidlo s dalšími užitečnými vlastnostmi, tak jsou dnes chloristany používány napříč spektrem průmyslu. Od letectví, přes armádní účely k vesmírnému programu.

Pevné pohonné hmoty

Ze čtyř hlavních vyráběných sloučenin chloristanu je chloristan amonný používán na pevná paliva raket a střel. Nejčasnější použití chloristanu jako tuhé pohonné látky však bylo ve formě chloristanu draselného. Guggenheimova aeronautická laboratoř na Kalifornském technologickém institutu vyvinula postup, který kombinuje asfalt jako pojivo a palivo s oxidačním činidlem chloristanem draselným pro použití v pomocných tryskách pro vzlet (Hunley 1999). Od poloviny do konce 40. let 20. století a na počátku 50. let byly vyvinuty raketové motory na bázi chloristanu, které využívaly chloristan draselný pro menší taktické rakety. V polovině 50. let 20. století začal chloristan amonný nahrazovat chloristan draselný jako preferované okysličovadlo pro tuhé pohonné látky ve velkých raketových motorech. V roce 1958 NIKE Hercules střela, která nahradila střelu NIKE Ajax, používala motor na tuhé pohonné hmoty z polysulfidu-chloristanu amonného. V 60. letech 20. století vznikly směsi pevných pohonných látek z chloristanu amonného a práškového hliníku, které nahradily kapalně pohonné systémy v mezikontinentálních balistických střelách. Mezi další příklady raketových motorů na tuhá paliva, kde se využívá chloristan amonný, patří například raketoplány a komerční satelity. Každá z nosných raket raketoplánů NASA obsahuje pevnou pohonnou látku složenou z jemného hliníkového prášku a okysličovadla z chloristanu amonného. Mnoho komerčních satelitních nosných raket také používá pevné raketové motory pracující na okysličování chloristanem amonným. Malé rakety připevněné k vystřelovacím sedadlům pro piloty, výbušné šrouby pro oddělování stupňů raket popřípadě další komponenty a generátory kyslíku pro civilní i obranná letadla také používají chloristany. Kvůli problémům s degradací je mnoho z těchto zařízení vyměněno po době expirace.

Likvidace pevných pohonných hmot

Trosky obsahující chloristan, zbytky pevných pohonných hmot a výbušnin a vyřazené raketové motory byly zneškodňovány spálením v otevřených hořlavých/detonačních oblastech. To však v minulosti vedlo k tomu, chloristany obsažené v tuhých palivech, nebo výbušninách, které nebyly spáleny do konce, se mohly rozpouštět a tím pádem způsobovat kontaminaci půdy a vod. V současnosti se používá metoda burn pas ke zničení pohonných hmot. Po počátečním spálení se provede čištění a veškerý nespálený materiál je znovu zpracován. Někdy se vzniklý popel znovu spaluje, shromažďuje a testuje, jestli bylo vyhoření dokonalé. K likvidaci pevných pohonných látek byly použity jiné procesy. Například hydrotěžba, nebo hog-out proces. Zde se používá k vymývání tuhé pohonné látky vysokotlakých vodních trysek, aby bylo možné znovu použít konstrukci raketových motorů. Bohužel v původní konfiguraci systému tekutý odpad z procesu hog-out byl vypouštěn neupravený na povrch země nebo do děravých lagun a tak kontaminoval povrchové a podzemní vody. Tato praxe neošetřeného vypouštění již není používána kvůli zavlečení kontaminace do podzemních vod. Současná praxe je zachytit a zpracovat odpadní výluh před vypuštěním.

Komerční využití

Střelný prach

Střelný prach je vyroben ze směsi ledku (dusičnanu draselného nebo sodného), dřevěného uhlí a síry v hmotnostním poměru 75:15:10. Dusičnan z Chile byl použit jako zdroj dusičnanu sodného ve střelném prachu. Nejprve byla dovezena chilská dusičnanová ruda obsahující přirozeně se vyskytující chloristan. Obsah dusičnanu sodného v rudě ji činil zvláště vhodnou pro použití při výrobě výbušnin, konkrétně střelného prachu. Ten pak nahradil komerčně drahý dusičnan draselný. Spotřeba střelného prachu pro komerční trhací práce vrcholila v roce 1917, kdy v Americe bylo střelného prachu spotřebováno na 300 miliónů liber (což je přibližně 136 000 tun). Pak začala klesat, jelikož se střelný prach začal používat primárně do bezpečnostních pojistek a ohňostrojů. (Blaster's Handbook 1980).

Náhražky střelného prachu

Na trhu je několik náhražek střelného prachu, které obsahují chloristan. Příklad chloristanu je určen ke zvýšení rychlosti a dosahu. Jedná se převážně o kyselinu askorbovou (vitamín C). Používání náhražek střelného prachu je stále populárnější, hlavně mezi myslivci. Předpokládá se, že nakládání s náhradním střelným prachem obecně jsou malé z hlediska celkové produkce, ale zamezují uvolňování chloristanů do prostředí a tím i kontaminaci touto látkou.

Moderní komerční výbušniny

Řada moderních komerčních výbušnin může obsahovat chloristan sodný, chloristan amonný nebo chloristan draselný jako chemické senzibilizační činidlo. Tyto produkty mohou zahrnovat emulze. Jedná se o výbušný materiál, který obsahuje podstatnou část oxidizačidla rozpuštěného v kapkách vody, které jsou obklopeny nemísitelným palivem. Nebo naopak. Nebo tyto produkty obsahují vodní gely. Vodní gel je výbušný materiál obsahující podstatnou část vody oxidizačních činidel a paliva. Jak gely, tak emulze se

používají jako zpozdřovače. Za určitých okolností může výrobce výbušnin použít chemické senzibilizátory jako například chloristan ke zvýšení citlivosti emulze nebo vodního gelu na iniciaci šoku. Tento typ produktu senzibilizovaného chloristanem je obecně určen pro specializované aplikace jako je odstřelování mokrých/tvrdých/hustých hornin, v aplikacích pro rozšíření vzorů vrtání nebo pro řešení nadměrného skalního odporu, v těsných podzemních vrtech a těsných výkopových pracovních podmínkách, vysoké předkomprese a hlubokých vlhkých příkopech a vrtech. V těchto aplikacích, včetně některých rýhovacích a inženýrských pracích. Při důlních odstřelech a specifických stavbách související při ražení lze použít chloristan k zachování citlivosti produktu tam, kde normální senzibilizační činidla mohou být podmíněně ohrožena. V těchto aplikacích bylo zjištěno, že chloristan je zvláště účinný při udržování citlivosti výbušnin. Množství chloristanu přítomného v typických výbušninách obsahujících chloristan je značně proměnlivé.

Zábavní pyrotechnika; ohňostroje

Obecně platí, že výrobci ohňostrojů uzavírají své chemické sloučeniny do kartonových válců popřípadě koule zvané „skořápky“. Loftovací náplň nebo pohonná látka se obvykle skládá ze střelného prachu, který může být také součástí výbušné náplně. Když ohňostroj exploduje v záblesku bílého světla, tak se tento efekt nazývá „fotoblesk“ nebo „záblesk a zvuk“. Tohoto efektu se dosáhne použitím směsi chloristanu draselného a jemného hliníku nebo hořčíku ve formě prášku. Mezi běžné aplikace patří speciální efekty pro rockové koncerty, petardy, osvětlení pro noční focení a samozřejmě ohňostroje. Typicky se také používají chloristan nebo oxidační činidla chlorečnanu, jelikož se při vysoké teplotě rozkládají za vzniku volného chlóru. Ten pak reaguje s baryem, stronciem nebo mědí za vzniku sloučenin, které mají charakteristické zbarvení do zeleného, červeného a také do modrého odstínu (Conkling 1990). U některých náplní do ohňostrojů se přebytek chloristanu draselného nad stechiometrickou potřebu používá k potlačení účinků určité chemické látky během reakcí.

Zápalky

Chloristan draselný se používá při výrobě běžných zápalek. Zde se používá směs chloristanu draselného a síry působící jako palivo a pojivo.

Laboratoře

Některé laboratoře v průmyslu, akademické sféře, energetice, anebo vojenského výzkumu, popřípadě v jiných odvětvích používají, nebo mohli používat sloučeniny chloristanů, nebo kyselinu chloristou při výzkumech, nebo v laboratorních analýzách.

Zemědělství

Určitý přirozeně se vyskytující chloristan je přítomen jako kontaminant v produktech používaných ke zvýšení zemědělské produkce. Jako třeba v hnojivech. Dusičnany se běžně přidávají k fosfátům a potaši k výrobě hnojiv. Jejich poměry se mohou měnit tak, aby vyhovovaly specifickým potřebám rostlin. Potaš, zdroj rozpustného draslíku nezbytný pro růst rostlin, se těží k výrobě hnojiva pro zemědělské účely. Před 60. lety bylo hlavním hnojivem používaným v chilských dusičnanových hnojivech.

Lékařské/farmaceutické

Z hlediska historie byl chloristan draselný používán v lékařské praxi k léčbě poruch štítné žlázy k potlačení nadprodukce hormonů v důsledku její zvýšené činnosti. Chloristan draselný je používán v současných lékařských postupech třemi různými způsoby. Nejprve se používá při léčbě indukované hypotyreózy, nebo tyreotoxikózy vyplývající z primární léčby tachyarytmie, nebo k léčbě ischemické srdeční nemoci lékem obsahujícím jód amiodaron. Chloristan draselný se také používá k omezení vychytávání technecianu sodného ve štítné žláze, Technecian se podává při scintigrafii. Za třetí, chloristan draselný se používá jako diagnostické činidlo při léčbě některých poruch štítné žlázy. Zdá se, že draselná forma chloristanu se používá výhradně pro léčebné účely oproti jiným solím chloristanu pravděpodobně kvůli sníženým fyziologickým dopadům draslíku oproti jiným kationtům.

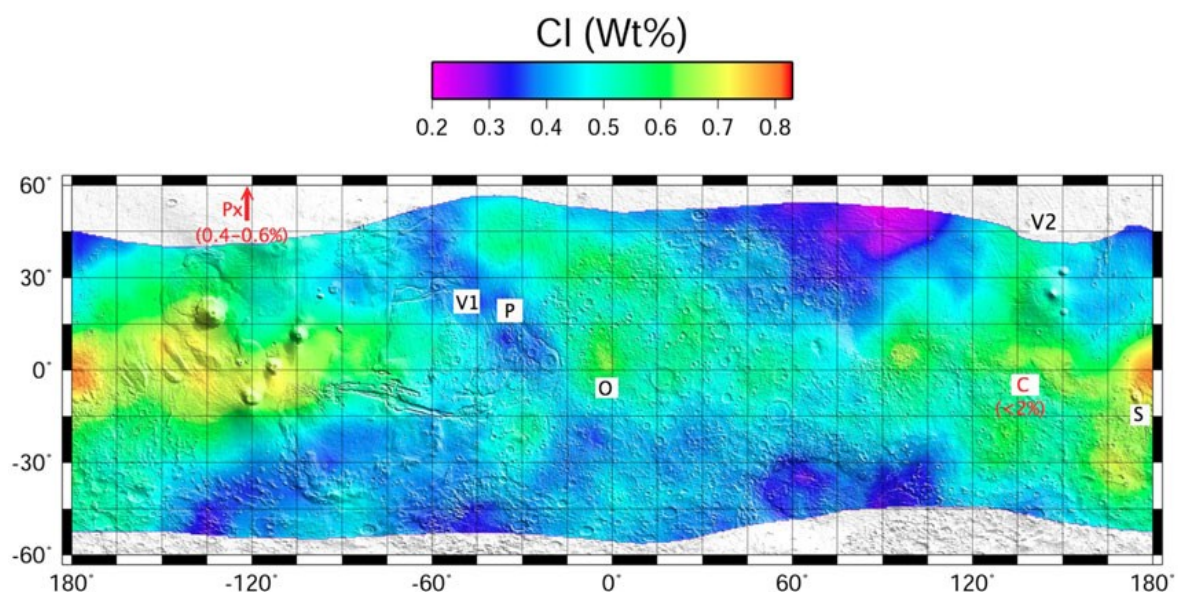
Environmentální osud a doprava

Jak již bylo uvedeno výše, chloristan se může uvolňovat do životního prostředí ve formě a množství různých solí, včetně chloristanu amonného, chloristanu draselného, chloristanu sodného a dalších. Všechny chloristany jsou vysoce rozpustné ve vodě, i když rozpustnost různých solí se liší (Tabulka 1). Chloristan se může uvolňovat do životního prostředí také ve formě kapaliny, v roztoku s vodou, jako koncentrovaná solanka, nebo jako kyselina chloristá. Tato tekutá forma chloristanů zvyšuje schopnost a také rychlost průniku do podzemních vod, nebo do vod povrchových. O distribuci chloristanů v půdě je známo velmi málo. Co známo je, že chloristany se ztelně neváží na částice půdy a že pohyb chloristanu dovnitř půd je z velké části funkcí množství přítomné vody. Chloristanové soli, které se uvolňují do půd v pevné formě, se snadno rozpustí v jakékoli přítomné vlhkosti. Při dostatečné infiltraci dojde k úplnému vyplavení chloristanů z půdy. Chloristany obsažené ve vlhké půdě mohou být přijímány kořenovými systémy rostlin. Některé rostliny jsou schopny v sobě koncentrovat chloristany, což dokázaly některé vědecké studie (Ellington a kol. 2001). Část chloristanu může být zadržena v roztoku ve vadózní zóně. V suchých oblastech se tak mohou soli chloristanů hromadit v různých horizontech půdy v důsledku odpařování pronikajících dešťových srážek, která vymývaly chloristany z menších hloubek do roztoků. V malých koncentracích se chloristany chovají v podzemních vodách konzervativně. Rychlost migrace chloristanového mraku je stejná jako průměrná rychlost podzemní vody v daném místě. Ve skutečnosti disperze způsobí, že se čelo kontaminantu bude pohybovat rychleji, než je průměrná rychlost podzemní vody. Chloristany jsou v podzemních vodách kineticky velmi stabilní, nepodléhají degradaci a ani nereagují. Biodegradace v podzemních vodách nebude probíhat, pokud nebudou přítomny vyšší koncentrace organického uhlíku kyslíku, dusičnany jsou v podzemních vodách vyčerpány a nejsou zde anaerobní bakterie rozkládající chloristany. Kombinace vysoké rozpustnosti, nízké sorpce a nedostatku degradačních faktorů má tendenci vytvářet mraky chloristanů, které jsou rozsáhlé a persistentní. Pokud se chloristany uvolňují ve formě solanky, může být tento pohyb ovlivňován hustotou (Flowers a Hunt 2000). Rozdíl hustot mezi solankou a vodou způsobí to, že se solanka bude pohybovat vertikálně minimálně ovlivněna pohybem podzemní vody. Na povrchu nepropustných vrstev se mohou tvořit kaluže solanky. Velká hmota chloristanů

se může přesunout do málo propustných vrstev difuzí. Takto absorbované perchloráty mohou sloužit jako dlouhodobý zdroj znečištění, protože se chloristan do podzemních vod uvolňuje difuzí. K tomuto typu uvolňování dochází tam, kde byly chloristany vyráběné, nebo používané.

1.2.1 Chloristany na Marsu

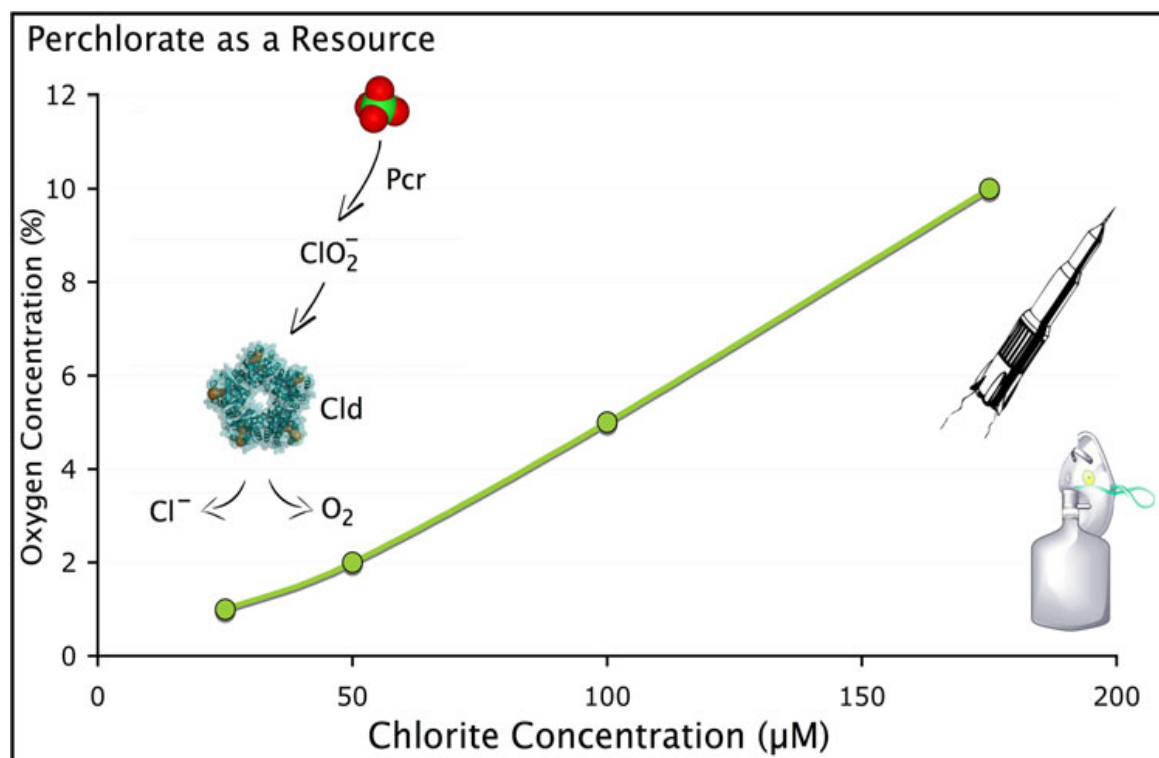
Chloristany (ClO_4^-) byly detekovány na dvou místech při přistání Phoenixu na Marsu. (Hecht et al. 2009). Dále byly zjištěny v místech přistání sond Viking (Navarro-Gonzalez et al. 2013), (obrázek 1). Množství chloristanů, které tam bylo naměřeno, odpovídalo měřením z oběžné dráhy spektrometrem na palubě Mars Odyssey, z čehož vyplynulo, že by chloristan mohl být po povrchu planety distribuován z atmosféry (Catling et al. 2010).



Obrázek 1: Rovníková a střední zeměpisná šířka distribuce chloristanu na Marsu. Mars Odyssey (Keller et al. 2006). Px= Phoenix; Curiosity), ClO_4^- . V1=Viking 1; V2=Viking 2; O= Opportunity; S= Spirit; P=Pathfinder

Chloristany na Marsu a jejich užitečnost

ClO_4^- iont se skládá z centrálního atomu obklopeného tetraedricky čtyřmi atomy kyslíku. Vzhledem k jeho silným oxidačním účinkům při vyšších teplotách je chloristan amonný (NH_4ClO_4) používán jako oxidační příměs v tuhých raketových palivách. Výborné použití chloristanů na Marsu by mohlo být pro výrobu kyslíku pro lidi. A také jako zdroj energie pro různé úkony. Člověk denně spotřebuje 550l O_2 . Díky měření množství chloristanů v marťanském regolitu a dýchání astronauta, by bylo možné toto množství získat z 60 kg regolitu. Po extrakci kyslíku z regolitu by zbylý regolit mohl posloužit jako půda pro pěstování rostlin (obrázek 2).



Obrázek 2: chloristany jako zdroj surovin a energie, (Alfonso F. Davila et al. 2013)

2 SOUČASNÉ POSTUPY A METODIKY ANALÝZY CHLORISTANŮ

Díky vlastnostem chloristanu, a to zejména díky jeho vysoké rozpustnosti, malému útlumu, stabilitě, persistenci a skutečnosti, že relativně malé množství chloristanu může kontaminovat velké množství vody, vyžaduje hospodaření s chloristanem, aby lidé, kteří ho využívají, vynaložili maximální úsilí k zabránění úniku do životního prostředí. Jelikož chloristany rozpuštěné ve vodě nejsou těkavé, nehrozí riziko v podobě emisí chloristanů do ovzduší. Pro některé procesy, nebo aplikace nemusí existovat dostatečná, nebo ekonomicky efektivní náhrada za chloristany. Nebo v této době není žádná náhrada známá. Proto zákaz používání chloristanů není řešením, ale efektivní postupy řízení určitě být mohou. Proto by měly být vyvinuty dostatečně bezpečné postupy řízení, které by byly důsledně dodržovány v procesech, kde se chloristany používají. Některé postupy jsou obecné a dají se vztáhnout nejen na chloristany, ale i na další chemikálie. A některé postupy jsou specifické pro danou oblast například pro danou oblast průmyslu. Do takových postupů se dá zahrnout skladování, doprava a nakládání s kapalnými formami chloristanů, jejich koncentrovanými roztoky a kyselinou chloristou. Dalším předpokladem je regulace legislativou.

Postupy při vzorkování

K odběru vzorků na stanovení chloristanů je potřeba znalostí o jejich použití v dané oblasti. Informace lze získat od místních obyvatel, nebo personálu, který v dané oblasti pracoval. Díky těmto znalostem je možné si utvořit přibližnou představu o rozsahu kontaminace okolí. Znalost geologických, hydrogeologických podmínek a životního prostředí v může navíc pomoci k vytvoření plánu vzorkování.

Odběr vzorků a analýza

V roce 1997 byla vyvinuta analytická metoda pro stanovení chloristanů s minimální detekcí 4 ppb chloristanu. Od té doby byly vyvinuty další techniky odběrové analytické techniky, které umožňovaly stanovit obsah chloristanu 1 ppb a méně. Je důležité zmínit, že techniky odběru vzorků a následné analytické vyžadují zvláštní ohledy z důvodu nežádoucích interferencí, laboratorní kontaminace a potenciálních falešných pozitivních výsledků.

Voda

U povrchových a podzemních vod se odběr vzorků pro stanovení chloristanů dá provádět klasickou technikou, která je podle norem. Doba zdržení chloristanů ve vodě je 28 dní při teplotě $4^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$. U podzemních a povrchových vod lze odběr vzorků na chloristan provádět s typickým způsobem. Doba zdržení chloristanu ve vodě je 28 dní při teplotě $4^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$. Existují nepodložené důkazy o mikrobiální degradaci. Proto se vzorky mohou konzervovat pomocí ultrafiltrace přes sterilní 0,2 mikronový filtr do sterilizované vzorkovnice. Nebo se vzorky odebírají tak, aby ve vzorkovnici zbyl prostor pro vzduch.

Zemina

Pro půdu a sediment je možné odebírat vzorky typickými technikami pro odběr vzorků. Jedním očekávaným problémem specifickým pro chloristan je reprezentativnost vzorku kvůli heterogenitě vzorků (Jenkins a kol. 1996, 1997a, 1997b, 1997c, 2004).

Analytické metody

Analytické metody pro stanovení chloristanů jsou uvedeny v příloze P I jako laboratorní metody a terénní metody jsou v tabulce 3. Tyto tabulky poskytují srovnání používaných analytických metod. Rozhodující faktory pro výběr analytické metody zahrnují následné:

- Akceptace metody regulátorem
- Certifikaci laboratoře (pokud je vyžadována státem, nebo programem)
- Citlivost a
- Selektivit

Laboratorní metody

Požadavky na kontrolu kvality jsou podobné pro většinu určujících laboratorních metod. Některé z QC hodnocení, která jsou jedinečná pro vznikající laboratorní metody, zahrnují analýzu potlačení standardu (500 mg/l hydrogenuhličitan, uhličitan, chlorid a síran) navýšený nad oznamovací limit, srovnání poměru izotopů chloru v chloristanu k přirozenému výskytu izotopů a použití vnitřního standardu chloristanu značeného $^{18}O_4$. Analýza pomocí determinační metody jsou sofistikovanější než metody iontové chromatografie (IC), vyžadující více vzdělání/školení jak pro analytiku, tak pro kontrolory dat. Nicméně, IC/MS/MS, LC/MS a LC/MS/MS jsou dražší než samotné metody IC.

Iontová chromatografie

Vodné vzorky jsou zavedeny do iontového chromatografu, kde se chloristanový iont na základě své afinity k materiálu odděluje od ostatních, který je obsažen ve stacionární fázi chromatografické kolony. Poté je stanoven na vodivostním detektoru. Vodivostní detektor nemůže odhalit iont produkující analytickou odezvu. Ionty jsou diferencovány pouze na základě retenčního času. Vzorkové matrice s vysokým TDS a vysokými koncentracemi běžných aniontů, jako je chlorid, síran a uhličitan mohou narušit základní linii v okně retenčního času pro chloristan a také přidat nebo potlačit odezvu detektoru na chloristan.

Kapalinová chromatografie/hmotnostní spektrometrie (LC/MS)

Metoda využívá kapalinový chromatograf s reverzní fází impregnovanou peptidem pro separaci v koloně a následnou detekcí na hmotnostním spektrometru. Je požadována co nejmenší předúprava vzorku. Původní ionty vzorku se používají k identifikaci. Tato metoda byla validována pro: pitné vody, půdy, biotu, průmyslové povrchové vody (7700 $\mu S/cm^2$) a vodu z Velkého solného jezera (Di Rienzo et al. 2004). Výhody LC/MS jsou: zvýšená citlivost, specifika, nepotřeba úprav vzorku před analýzou a netřeba dalších přidružených analýz. Validace proběhly v roce 2005 a limit byl stanoven na 0,1 $\mu g/l$. Tato metoda je schopná pokrýt i jiné matrice než vodi.

FDA metoda IC/MS/MS

Metodiku IC/MS je možné vylepšit spojením IC s detektorem vodivosti a tandemovým MS, čímž se navýší specifita. Druhý hmotnostní spektrometr (MS) umožňuje další fragmentaci

chloristanových iontu ve stacionární fázi. Tím dojde k odstranění falešných pozitiv nebo negativ.

Jiné laboratorní metody

K analýzám chloristanů se také pro určité aplikace používala kapilární elektroforéza, která ovšem z důvodů limitu detekce (100 µg/l; Urbansky 2000) nebyla použitelná.

Terénní metody

Tabulka 3: Terénní metody

Metoda (technika)	Možnost použití	Limity použití	Reportovatelné limity
Iontově selektivní elektroda	<ul style="list-style-type: none"> • Může potenciálně detekovat chloristany s nízkou koncentrací (ppb) • In-situ monitoring studničních a podzemních vod • Komerčně použitelná metoda pro laboratorní i terénní využití 	<ul style="list-style-type: none"> • Dostupnost low-ppb elektroda • Pravděpodobná interference iontů s elektrodou 	Nízké ppb 200 µg/l Komerční testování; Limit detekce může být příliš vysoký pro použití této metody
Kolorimetrie	<ul style="list-style-type: none"> • POUŽITELNÁ pro povrchové vody, vodní studny, odpadní vody z bioreaktorů, extrakty z půd. USACE ERDC/CRREL TR-04-8 (Thorne 2004) 	<ul style="list-style-type: none"> • Huminové a fulvonové kyseliny z povrchu půd mohou způsobit falešnou pozitivitu. Je potřeba úprava vzorku • Přítomnost chlorofylu, nebo motorového oleje může způsobit falešnou pozitivitu 	1.0 µg/l

Iontově selektivní elektroda

Jde o iontově specifickou (selektivní) elektrodu pro stanovení přítomnosti chloristanu ve vrtech podzemní vody. Schopnost elektrody detekovat chloristany se pohybuje v nízkých ppb. Není ale jisté, jestli bude uvedena na trh. Jsou jiné elektrody, které mají pevnou polyvinylchloridovou polymerní matici s membránou. Tyto elektrody jsou určeny pro detekci chloristanových iontů ve vodných roztocích a jsou vhodné pro použití jak v terénních, tak laboratorních podmínkách. Detekční limit pro tyto elektrody je 200 µg/l a

doba pro stabilizaci je 2-3 minuty. Při tomto měření mohou interferovat s elektrodou tyto ionty: thiokyanát, jodid, dusičnan, chlorid, fosforečnan a acetát. Dusičnany lze tolerovat do stejné koncentrace jako chloristan a chlorid lze tolerovat až do 100násobku koncentrace chloristanu bez výrazného rušení.

Kolorimetrie

Levná a spolehlivá kolorimetrická metoda pro stanovení chloristanů ve vodních a půdních extraktech. Limit detekce pro vodu je 1 µg/l a 0,3 µg/g pro kontaminované půdy. Tato metoda pracuje s pevnou fází v extrakční patroně upravené chloristanovým specifickým iontovým párovým činidlem. (Thorne 2004).

2.1 Princip stanovení chloristanů v bakalářské práci

V této práci se pokusím spektrofotometricky stanovit chloristany ve vzorku pomocí indikátorů, které budou předem testovány na pozitivní reakci s chloristanem sodným v kyselém, zásaditém a vodném prostředí.

Kyselé prostředí bude tvořit roztok kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,1M, zásadité prostředí bude tvořeno roztokem 0,1M hydroxidu sodného a neutrální prostředí bude prostředí destilované vody. Bude předem připravený roztok chloristanu sodného o přibližné koncentraci 0,1 mol/l.

Každý indikátor bude testován v každém prostředí, oproti blanku, který bude tvořit dané prostředí a destilovaná voda ve stejném objemu jako testovaný chloristan sodný.

Sledovány budou rozdíly, ve shodných prostředích daného indikátoru vzorku s chloristanem oproti slepému pokusu. Indikátory, které budou vykazovat pozitivní změnu v barvě, intenzity barvy, nebo tvorbě sraženiny by měly být dále podrobeny testování a měření na spektrometru.

Použité laboratorní vybavení: Analytické váhy s přesností na 5 desetinných míst, laboratorní předvážky, spektrofotometr Halo DB-20 s nastavitelným vlnovými délkami, odstředivka spinMini PLUS. Laboratorní sklo, odměrné baňky, kyveta s optickou délkou 1 cm.

Nejdříve bude proveden zkumavkový test. Poté budou vzorky odstředěny a část vodné fáze převedena do odměrných baněk požadovaného objemu, kde budou doplněny destilovanou vodou po risku a připraveny na měření ve spektrofotometru.

Změřené absorbance budou vyneseny v grafech závislosti absorbance na vlnové délce a kalibračních křivkách.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 VÝBĚR INDIKÁTORŮ A ZKUMAVKOVÉ TESTY

Pro vytipování indikátorů, které by mohly reagovat s chloristany, byly náhodně vybrány tyto indikátory: Eriochromová čerň T, Červeň neutrální, Bromkresolový puf, Kresolová červeň, Methylčerveň, Červeň Kongo, Červeň bengálská, Bromfenolová červeň, Alfa-naftylová červeň, Indogo Karmín, Černň brilantní, Azoburin, Alizarin Karmínová S, Chlorfenolová červeň, Červeň kresolová, Arzenazo II, Anatron, Bismuthon, Aluminon, Hněď Bismarkova, Alizarin žlutá R, Benzopurpurin, Beryllon II, Alizarin sulfonan sodný, Arghenton, Eriochromyanin R, Difenylbarbazon, 2,2'-Dipyridyl, Diethyleterditthiokarbanin stříbrný, Eosin B, 2,6-dichlorfenol-indofenol, Difenylkarbazid, Eosin žlutavý.

Tyto indikátory byly a jsou k dispozici ve skladu FT na UTB. Jsou často používané a jejich komerční dostupnost je velmi dobrá, proto bylo rozhodnuto o jejich testování.

3.1 Zkumavkové testy - princip

Každý z indikátorů byl testován proti slepému pokusu v neutrálním, kyselém a zásaditém prostředí na 0,1M roztok chloristanu sodného. Jako rozpouštědlo byla použita destilovaná voda (dále jen voda).

Postup testu pro každý indikátor

1. Roztok 0,1M chloristanu sodného: Bylo naváženo přibližně 3,5g monohydrátu chloristanu sodného. Toto množství bylo následně rozpuštěno v 250 ml odměrné baňce destilovanou vodou a doplněno po rysku.
2. Příprava roztoku 0,1M kyseliny chlorovodíkové: Bylo odměřeno 2,2 ml 36% kyseliny chlorovodíkové a doplněno ve 250 ml odm. baňce po rysku.
3. Příprava 0,1M roztoku hydroxidu sodného: 1g pevného Hydroxidu sodného byl rozpuštěn v kádince a po ochladnutí převeden do 250 ml odm. baňky a doplněn po rysku.
4. Příprava indikátorů: Bylo ustanoveno, že se naváží přibližně 500 mg indikátoru, který se rozpustí v destilované vodě.
5. Samotný pokus: Na každý indikátor připadlo 6 zkumavek. Zkumavka pro blank: Zkumavka pro neutrální, pro alkalické, zkumavka pro kyselé prostředí.
Vzorek: Stejný postup jako u blanku. Místo vody je napipetován připravený roztok chloristanu sodného.

Složení vzorku ve zkumavce:

Blank v neutrálním prostředí: (Dest): 6 ml vody + 1 ml indikátoru

Blank v alkalickém prostředí: (Dest + OH⁻) + 5 ml vody + 1 ml 0,1M roztoku hydroxidu sodného + 1 ml indikátoru

Blank v kyselém prostředí: (Dest. + H⁺) + 5 ml vody + 1 ml 0,1M roztoku kyseliny chlorovodíkové + 1 ml indikátoru

Vzorek v neutrálním prostředí: (ClO₄⁻) 5 ml roztoku chloristanu sodného + 1 ml vody + 1 ml indikátoru.

Zkumavkové testy indikátorů:

Zde budou uvedeny pouze indikátory, které měly pozorovatelnou rozdílnou reakci oproti slepému pokusu. A ty, která byly rozpustné ve vodě, popřípadě s pár kapkami ethanolu. Indikátory jsou označeny velkým písmenem a číslicí. Je to jen pro to, jak byly uskladněny. Písmeno odpovídá krabici a číslo pořadí v jakém byl zkoumán. K indikátorům bude uvedeno CAS, angl. Název, navážka a jak reagoval v daném prostředí a fotografie v podobě přílohy.

3.1.1 Pozitivní reakce indikátorů s chloristanem

V následujících tabulkách (4-12) budou shrnuty reakce indikátorů ve zkumavkovém testu v různých prostředích. Dále je k jednotlivým indikátorům připojena příloha v podobě fotografie výsledku pokusu.

A2 - Červeň neutrální (Neutral Red) CAS: 553-24-2

Navážka indikátoru: $m = 0,0523\text{g}$

Tabulka 4: Červeň neutrální, Příloha P II

Vzorek/Blank+prostředí	Barva/sraženina	Barevná změna/sraženina
Dest.	červená	ANO
ClO_4^-	sraženina	
Dest. + H^+	červená	ANO
$\text{ClO}_4^- + \text{H}^+$	sraženina	
Dest + OH^-	sraženina	NE
$\text{ClO}_4^- + \text{OH}^-$	sraženina	

A6 – Červeň Kongo (Congo Red) CAS: 573-58-0

Navážka indikátoru: $m = 0,0500\text{g}$

Tabulka 5: Červeň kongo, Příloha P III

Vzorek/Blank+prostředí	Barva/sraženina	Barevná změna/sraženina
Dest.	totožná barva	NE
ClO_4^-	totožná barva	
Dest. + H^+	sraženina	ANO
$\text{ClO}_4^- + \text{H}^+$	sraženina	
Dest + OH^-	totožná barva	NE
$\text{ClO}_4^- + \text{OH}^-$	totožná barva	

A8 – Bromfenolová červeň (Bromphenol Red) CAS: 2800-80-8

Navážka vzorku: $m = 0,0482\text{g}$

Tabulka 6: Bromfenolová červeň, Příloha P IV

Vzorek/Blank+prostředí	Barva/sraženina	Barevná změna/sraženina
Dest.	slabě oranžová	ANO
ClO_4^-	sytě oranžová	
Dest. + H^+	slabě oranžová	ANO
$\text{ClO}_4^- + \text{H}^+$	sytě oranžová	
Dest + OH^-	totožná barva	NE
$\text{ClO}_4^- + \text{OH}^-$	totožná barva	

A13 – Alizarin karmínová (Alizarin red S) CAS: 130-22-3

Navážka indikátoru: $m = 0,0495\text{g}$

Tabulka 7: Alizarin karmínová S, Příloha P V

Vzorek/Blank+prostředí	Barva/sraženina	Barevná změna/sraženina
Dest.	oranžová	ANO
ClO_4^-	sytě oranžová	
Dest. + H^+	totožná barva	NE
$\text{ClO}_4^- + \text{H}^+$	totožná barva	
Dest + OH^-	totožná barva	NE
$\text{ClO}_4^- + \text{OH}^-$	totožná barva	

A14 – Chlorfenolová červeň (Chlorphenol red) CAS: 4430-20-0

Navážka indikátoru: $m = 0,0508\text{g}$

Tabulka 8: Chlorfenolová červeň, Příloha P VI

Vzorek/Blank+prostředí	Barva/sraženina	Barevná změna/sraženina
Dest.	totožná barva	NE
ClO_4^-	totožná barva	
Dest. + H^+	sytě oranžová	ANO
$\text{ClO}_4^- + \text{H}^+$	slabě oranžová	
Dest + OH^-	totožná barva	NE
$\text{ClO}_4^- + \text{OH}^-$	totožná barva	

B1- Arzenazo II CAS: 3861-75-4

Navážka indikátoru: $m = 0,0497\text{g}$

Tabulka 9: Arzenazo II, Příloha P VII

Vzorek/Blank+prostředí	Barva/sraženina	Barevná změna/sraženina
Dest.	červená	ANO
ClO_4^-	sytě červená	
Dest. + H^+	totožná barva	NE
$\text{ClO}_4^- + \text{H}^+$	totožná barva	
Dest + OH^-	totožná barva	NE
$\text{ClO}_4^- + \text{OH}^-$	totožná barva	

B9 – Alizarinsulfonan sodný (Alizarin) CAS: 130-22-3

Navážka indikátoru: $m = 0,0511\text{g}$

Tabulka 10: Alizarinsulfonan sodný, Příloha P VIII

Vzorek/Blank+prostředí	Barva/sraženina	Barevná změna/sraženina
Dest.	oranžová	ANO
ClO_4^-	cihlově červená	
Dest. + H^+	totožná barva	NE
$\text{ClO}_4^- + \text{H}^+$	totožná barva	
Dest + OH^-	totožná barva	NE
$\text{ClO}_4^- + \text{OH}^-$	totožná barva	

C1- Eryiochromcyamin R CAS: 354-18-9

Navážka indikátoru: $m = 0,0503\text{g}$

Tabulka 11: Eryiochromcyamin R, Příloha P IX

Vzorek/Blank+prostředí	Barva/sraženina	Barevná změna/sraženina
Dest.	totožná barva	NE
ClO_4^-	totožná barva	
Dest. + H^+	oranžová	ANO
$\text{ClO}_4^- + \text{H}^+$	sytě oranžová	
Dest + OH^-	totožná barva	NE
$\text{ClO}_4^- + \text{OH}^-$	totožná barva	

C7- Difenyلكarbazid (Diphenylcarbazine) CAS: 140-22-7

Navážka indikátoru: $m = 0,0503\text{g}$

Tabulka 12: Difenyلكarbazid, Příloha X

Vzorek/Blank+prostředí	Barva/sraženina	Barevná změna/sraženina
Dest.	totožná barva	NE
ClO_4^-	totožná barva	
Dest. + H^+	totožná barva	NE
$\text{ClO}_4^- + \text{H}^+$	totožná barva	
Dest + OH^-	oranžová	ANO
$\text{ClO}_4^- + \text{OH}^-$	slabě červená	

3.2 Vyhodnocení zkuškových testů a pokus na spektrofotometru

Jak je z výše uvedených tabulek zřejmé, tak tyto indikátory měly pozitivní odezvu na přítomnost chloristanu ve vzorku. Tyto indikátory byly vyhodnoceny jako možná indikační činidla pro stanovení chloristanů. Od tohoto okamžiku byla vybrána neutrální červeně jako vhodný indikátor. K tomuto indikátoru byla ještě přibrána methylen modř, která s chloristany reaguje (Hezhi Sun et al. 2022). Všechny další testy byly ve vodném prostředí.

Při pokusu na spektrofotometru se zjistilo, že pokud se z naváženého indikátoru udělá 11 zásobního roztoku, tak měření nefunguje. Jako příčina se jeví to, že reakce barviva

s chloristanem je srážecí rovnováha, která vyžaduje dostatečně vysoké koncentrace barviva a chloristanu. Proto byla zvolena vyšší koncentrace indikátoru v roztoku.

4 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ

Pro spektrofotometrické stanovení byly vybrány neutrální červeň a methyl modř. Jak bylo výše uvedeno, bylo potřeba připravit nové roztoky indikátorů o dostatečné koncentraci, aby bylo zaručené proběhnutí reakce mezi vzorkem chloristanu a barvivem.

Proto byl připraveno 100 ml roztoků NR a MB rozpuštěním 0,1 g indikátorů ve vodě a doplněno po rysku. Z takto připravených roztoků se provedl zkumavkový test, který měl dokázat, že reakce s chloristanem proběhne.

Tento test se skládal z šesti zkumavek o různé koncentraci chloristanu + 5 ml daného indikátoru. Viz tabulky

Tabulka 13: Příprava roztoků MB s různými přídávky chloristanu

Označení zkumavky	objem ClO_4^- [ul]	objem vody [ul]	objem MB [ml]
MB	0	1000	5
MB200	200	800	5
MB400	400	600	5
MB600	600	400	5
MB800	800	200	5
MB1000	1000	0	5

Tabulka 14: Příprava roztoků NR s různými přídávky chloristanu

Označení zkumavky	objem ClO_4^- [ul]	objem vody [ul]	objem NR [ml]
NR	0	1000	5
NR200	200	800	5
NR400	400	600	5
NR600	600	400	5
NR800	800	200	5
NR1000	1000	0	5

Tyto připravené roztoky byly ve zkumavkách uzavřené, promíchané a ponechány 20 min. Následně byly znovu promíchány a homogenní část roztoku převedena do eppendorfek o objemu 2 ml. Následné odstředění probíhalo při 14500 ot/min po dobu pěti minut.

Z takto připravených vzorků bylo pipetou opatrně odebráno 0,5 ml do 100 ml odměrných baněk a doplněno vodou po rysku. Z následného měření v 1cm kyvetě na spektrometru bylo

zjištěno, že koncentrace chloristanu je zbytečně velká. Proto byly připraveny stejným způsobem roztoky o požadované koncentraci. Viz. Tabulky

Tabulka 15: Příprava roztoků MB s různými přídávky chloristanu

Označení zkumavky	objem ClO_4^- [ul]	objem vody [ul]	objem MB [ml]
MB	0	1000	5
MB50	50	950	5
MB70	70	930	5
MB100	100	900	5
MB150	150	850	5
MB200	200	800	5

Tabulka 16: Příprava roztoků NR s různými přídávky chloristanu

Označení zkumavky	objem ClO_4^- [ul]	objem vody [ul]	objem NR [ml]
NR	0	1000	5
NR100	100	900	5
NR150	150	850	5
NR200	200	800	5
NR300	300	700	5
NR400	400	600	5

Tyto roztoky byly rovněž po promíchání ponechány 20 min stát a následně odstředěny za stejných podmínek.

MB bylo odpipetováno 0,5 ml do 100ml odm. baněk. Poté doplněno vodou, promícháno a připraveno na měření.

NR bylo odpipetováno 0,5 ml a doplněno do 25 ml odm. baněk. Poté doplněno vodou po rysku.

Takto připravené roztoky byly měřeny v kyvetě s optickou dĺlkou 1 cm proti demivodě.

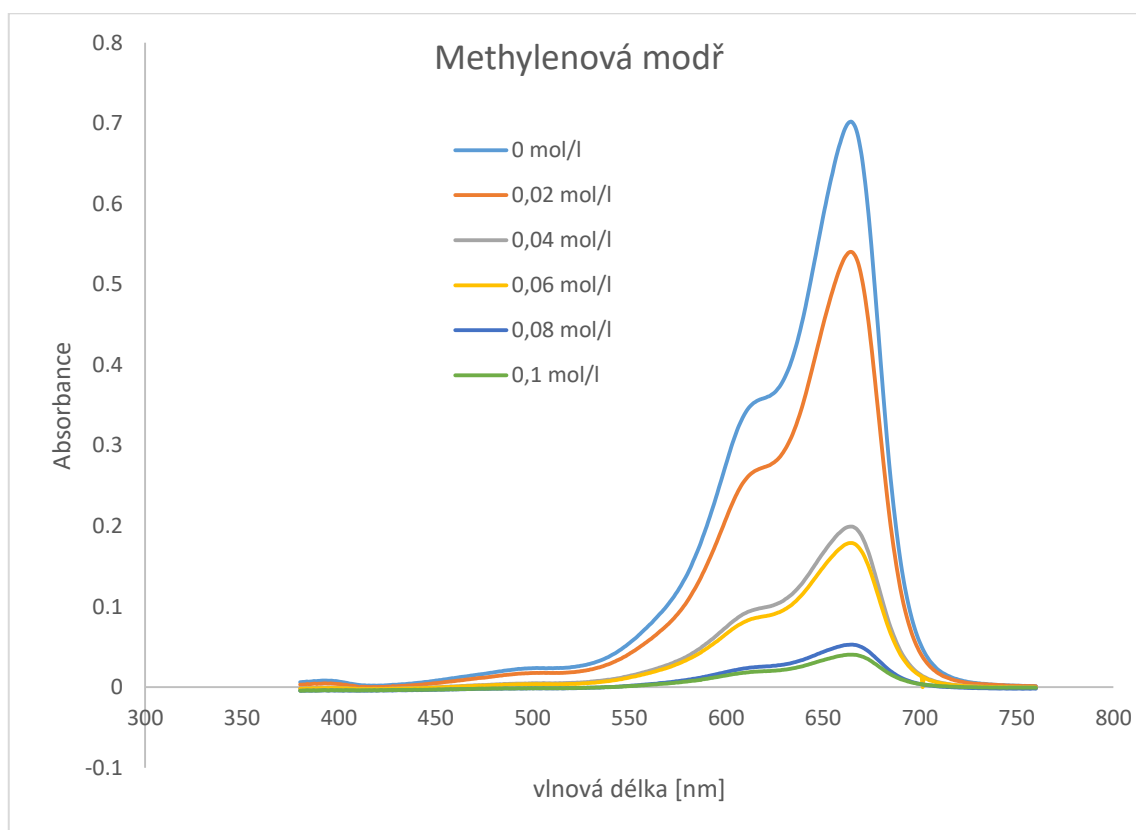
4.1 Vyhodnocení dat ze spektrofotometru a selektivní reakce na ClO_2^- a ClO_3^-

Zde je grafické znázornění měření koncentrací chloristanů s MB a NR. Dále je tu znázorněna selektivita indikátorů na chloritan sodný a chlorečnan draselný.

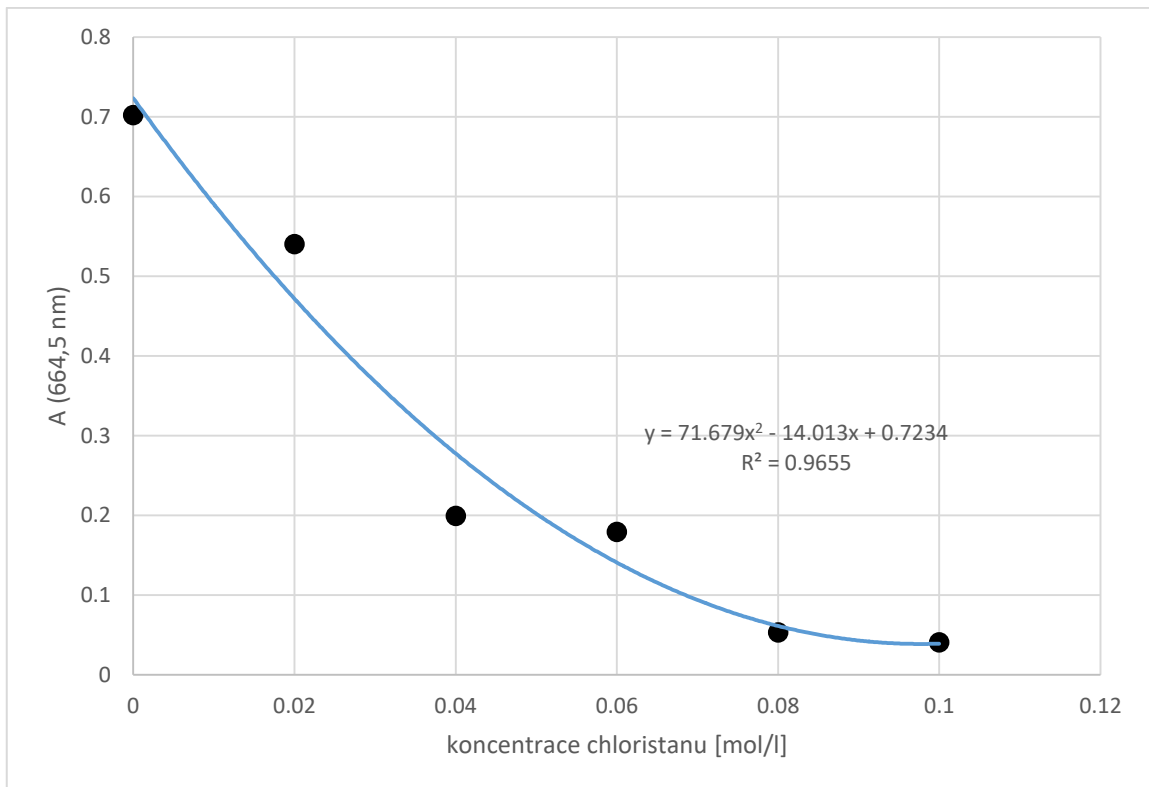
Byly testovány roztoky o koncentraci 0,1 mol/l. Bylo naváženo přibližně 0,22 g NaClO_2 a KClO_3 které byly rozpuštěn ve vodě a doplněny do odm. baněk o objemu 25 ml. Poté s nimi byly provedeny zkumavkové testy jako s chloristanem.

NR s roztokem NaClO_2 a KClO_3 vytvořil sraženinu.

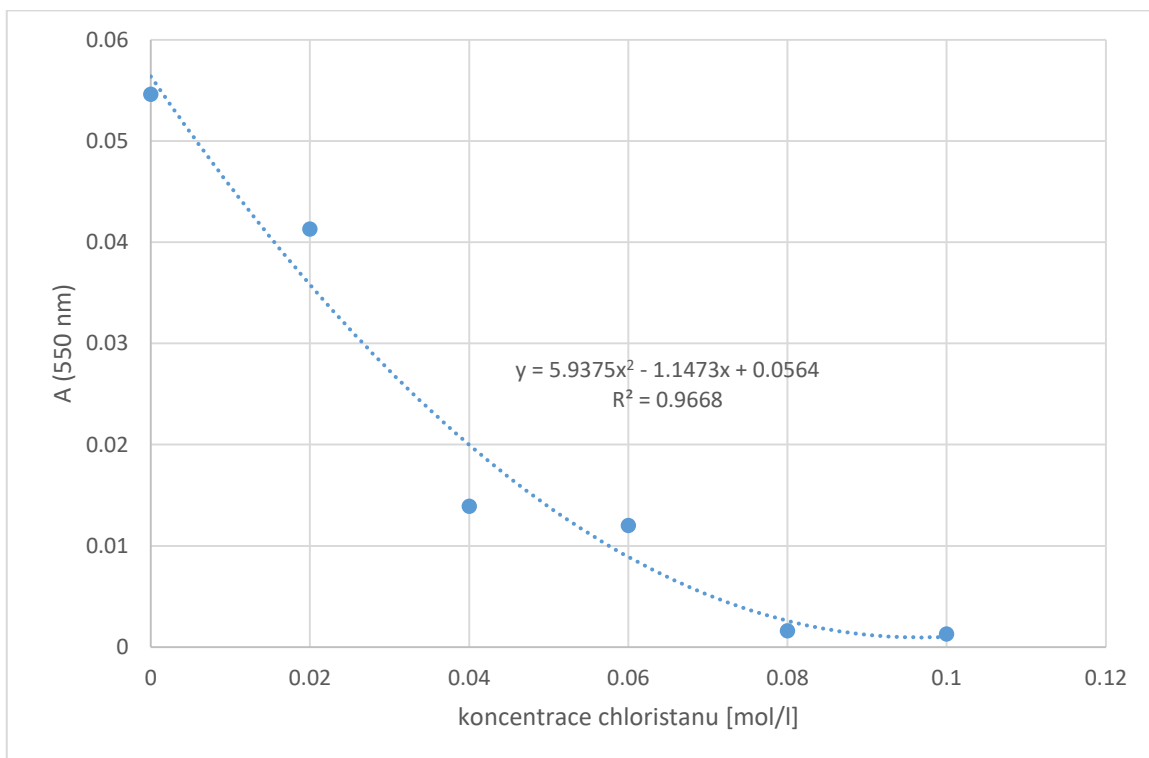
MB s roztokem NaClO_2 vytvořil velmi málo sraženiny a s KClO_3 nevznikla sraženina žádná.



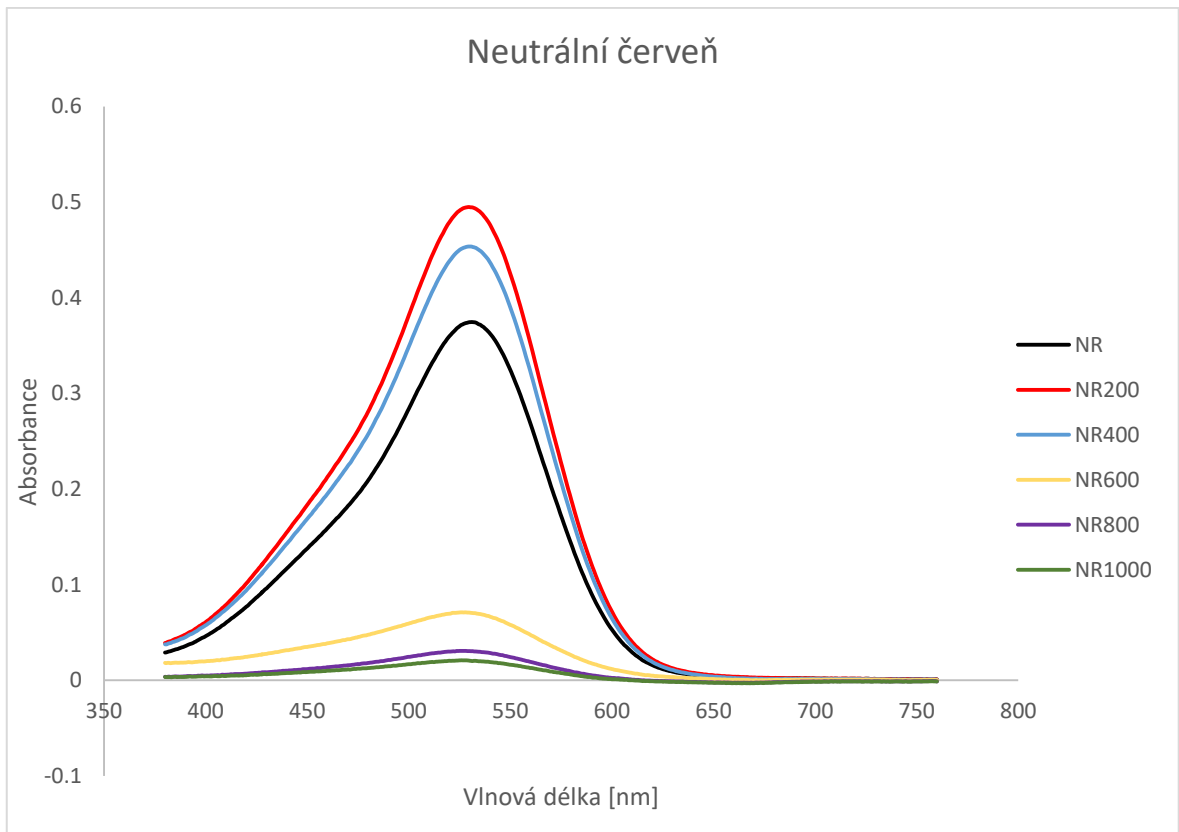
Obrázek 3: Graf absorpčních spekter MB s přidavky chloristanu o různých koncentracích



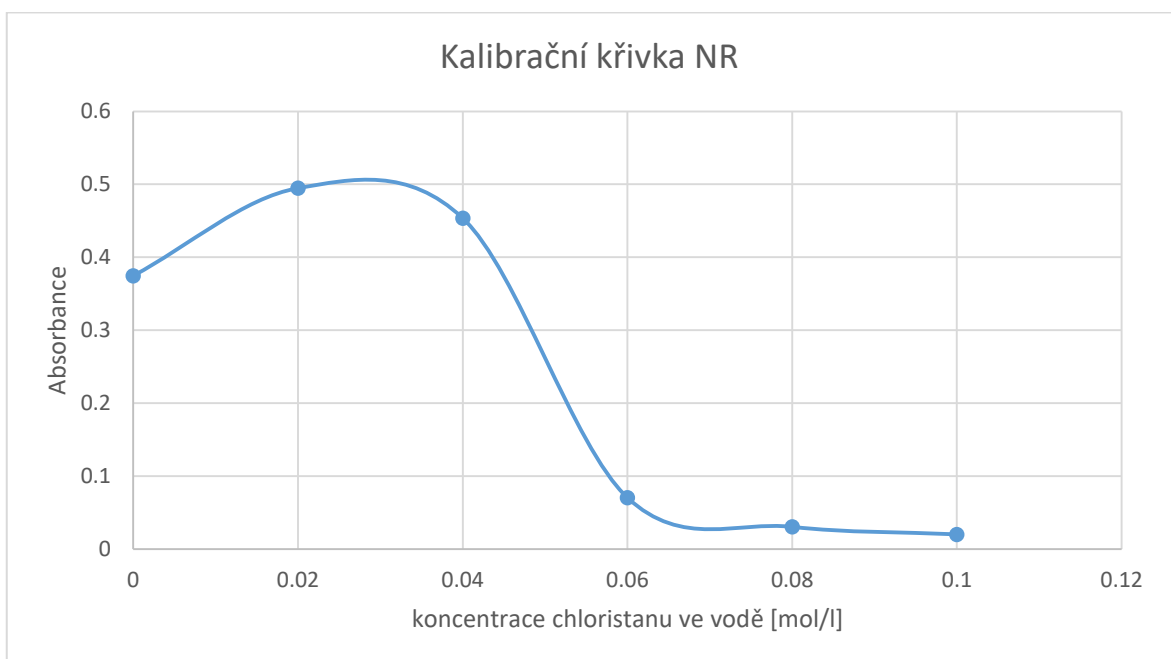
Obrázek 4: Kalibrační křivka pro MB při vlnové délce 664,5 nm



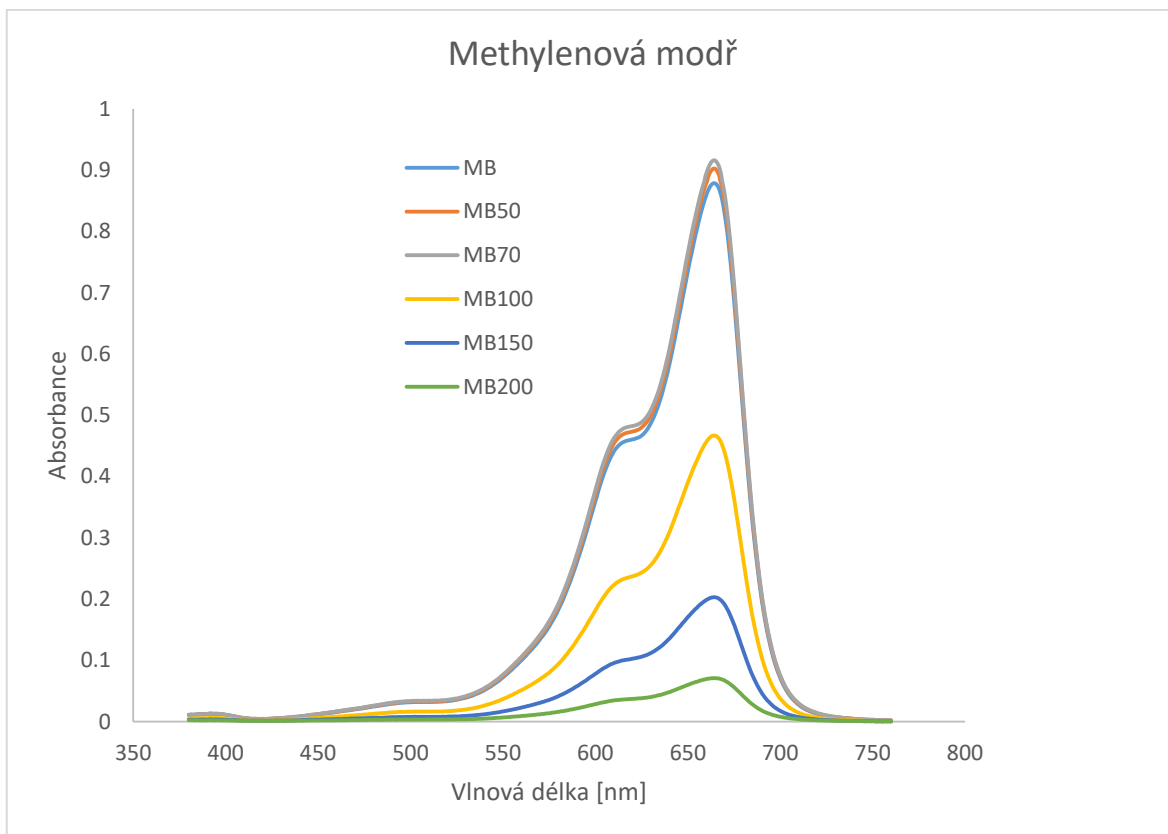
Obrázek 5: Kalibrační křivka pro MB při vlnové délce 550 nm



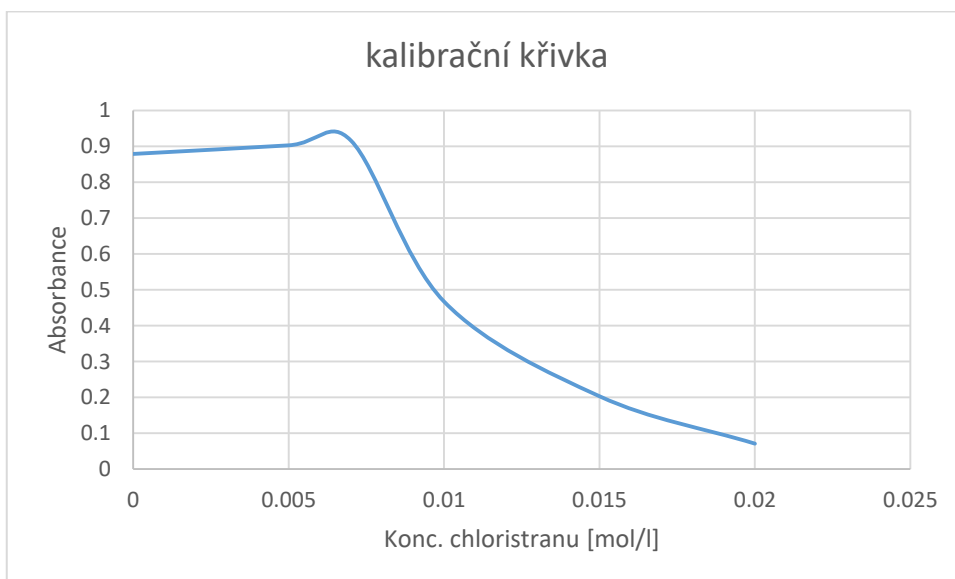
Obrázek 6: Graf absorpčních spekter NR s přidavky chloristanu o různých koncentracích



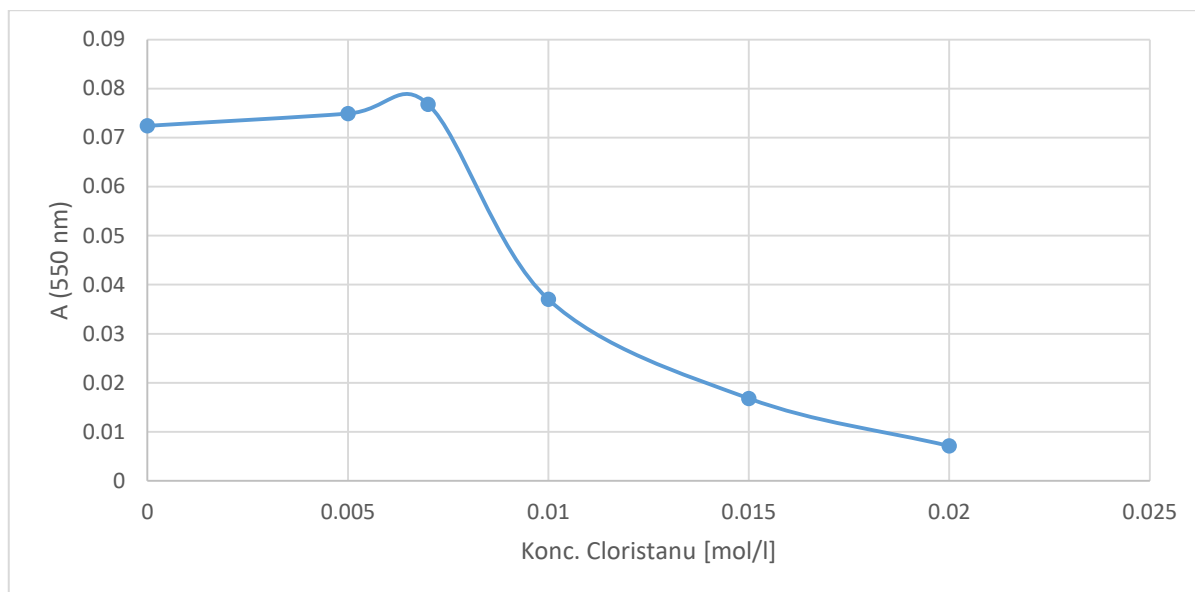
Obrázek 7: Kalibrační křivka pro NR



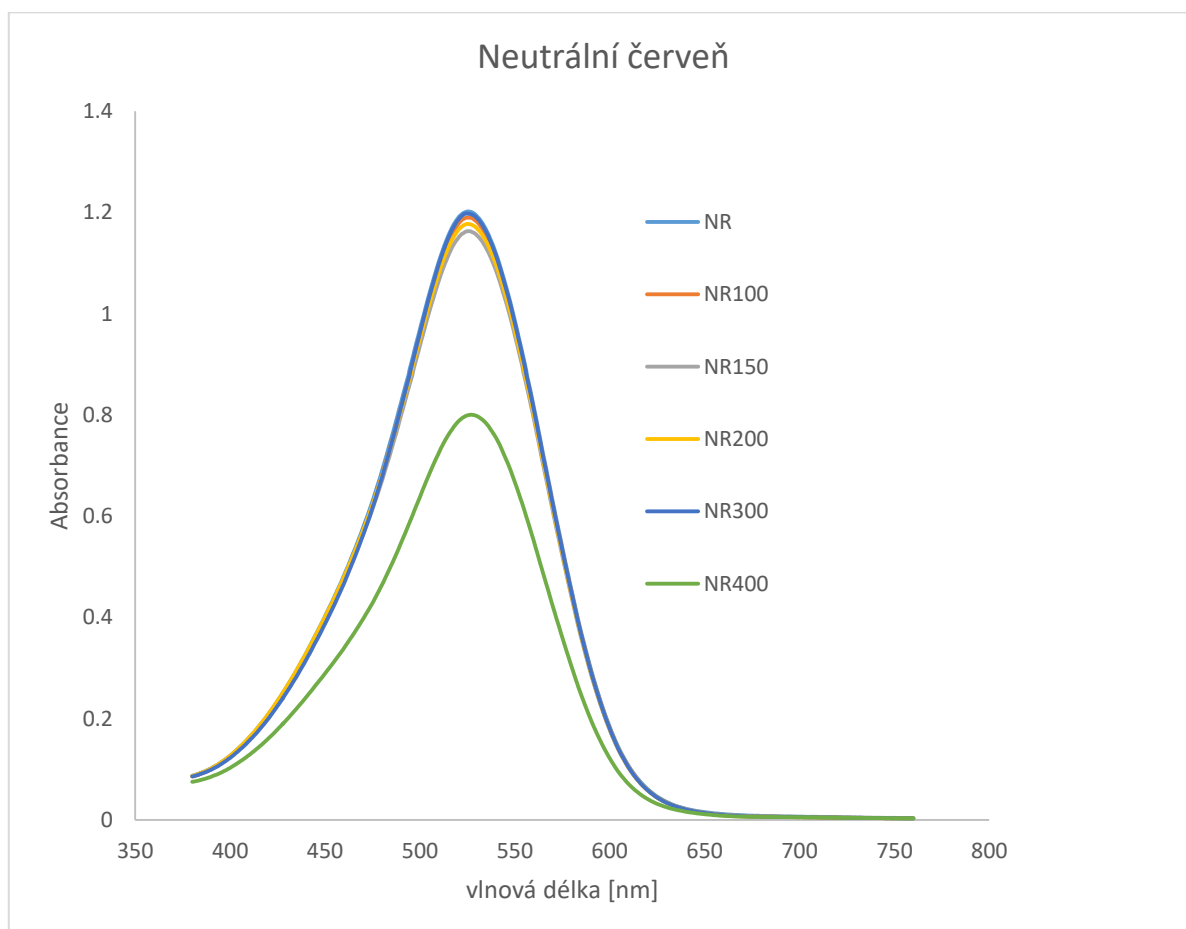
Obrázek 8: Graf absorpčních spekter pro MB s koncentracemi chloritanu od 0 mol/l do 0,02mol/l



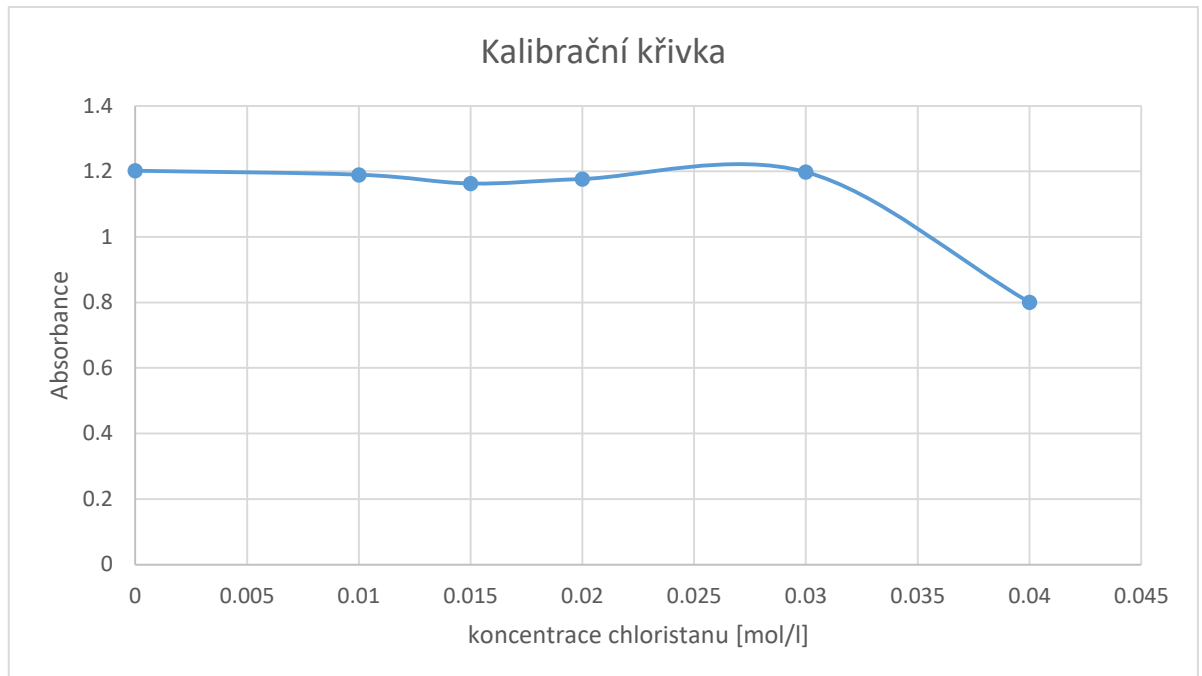
Obrázek 9: Kalibrační křivka pro MB o nižších koncentracích chloritanu při vln. délce 664,5 nm



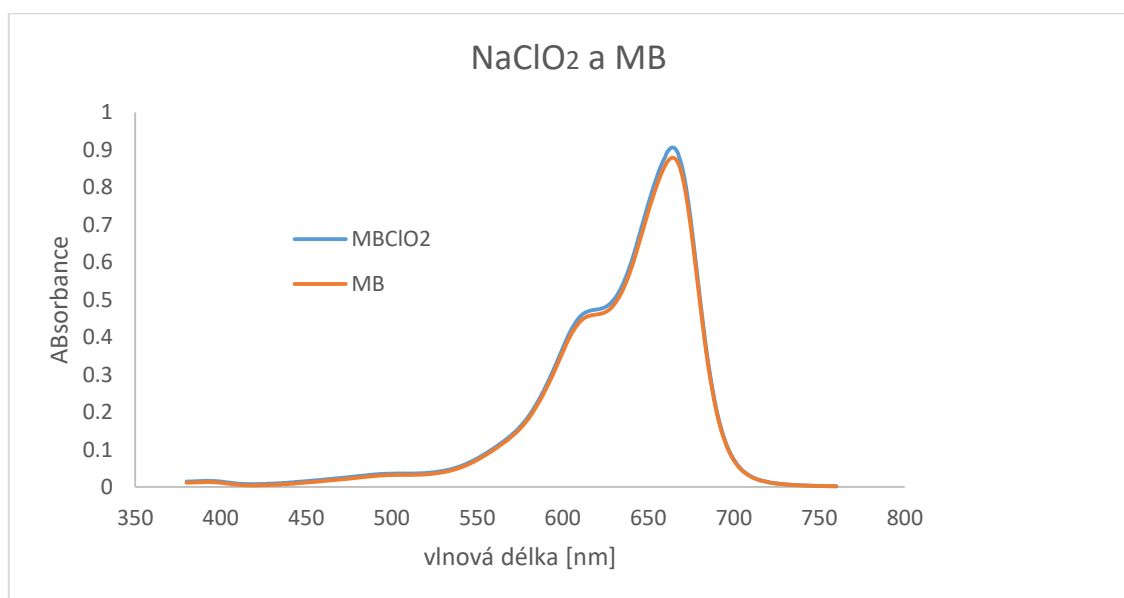
Obrázek 10: : Kalibrační křivka pro MB o nižších koncentracích chloristanu při vln. délce 664,5 nm



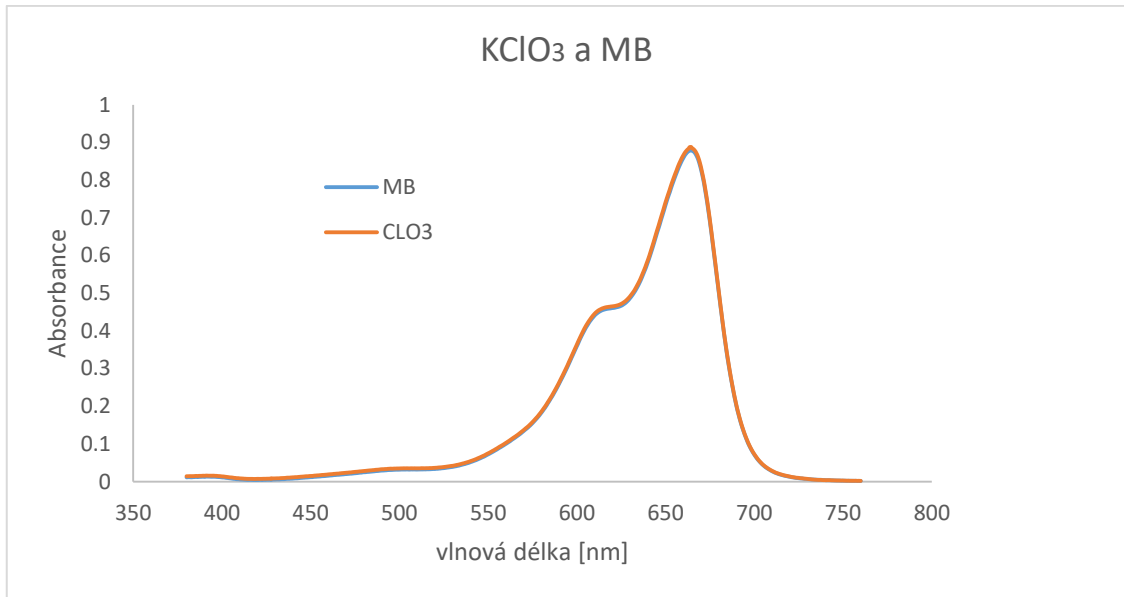
Obrázek 11: Graf absorpčních spekter pro NR s koncentracemi chloristanu od 0 mol/l do 0,04 mol/l



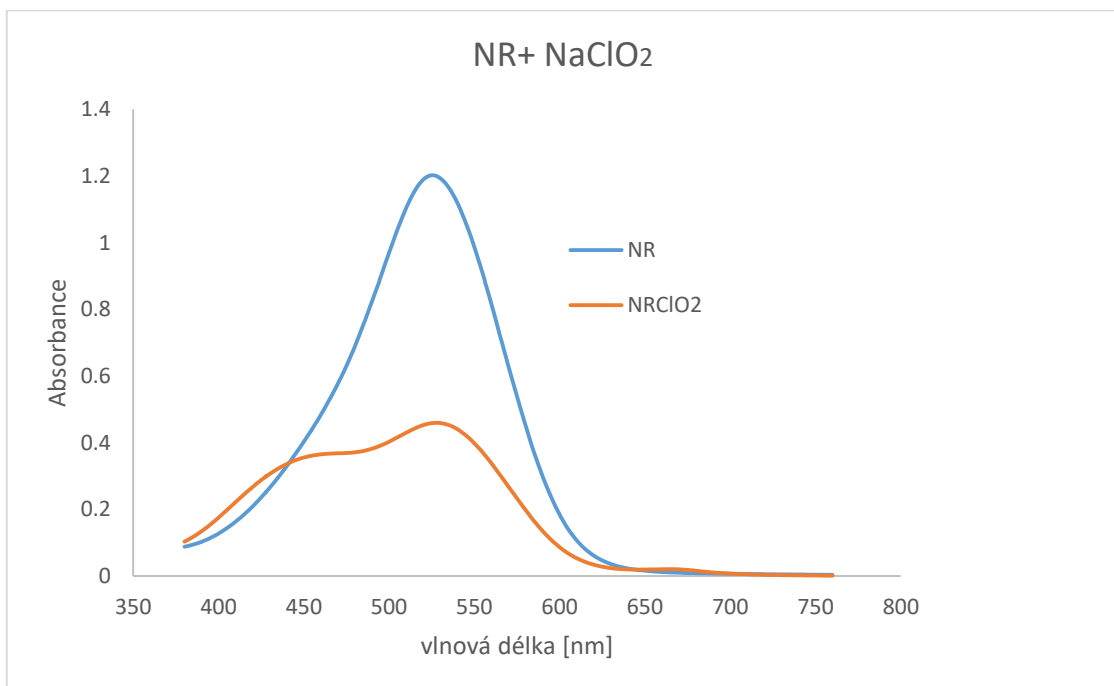
Obrázek 12: Graf kalibrační křivky pro NR



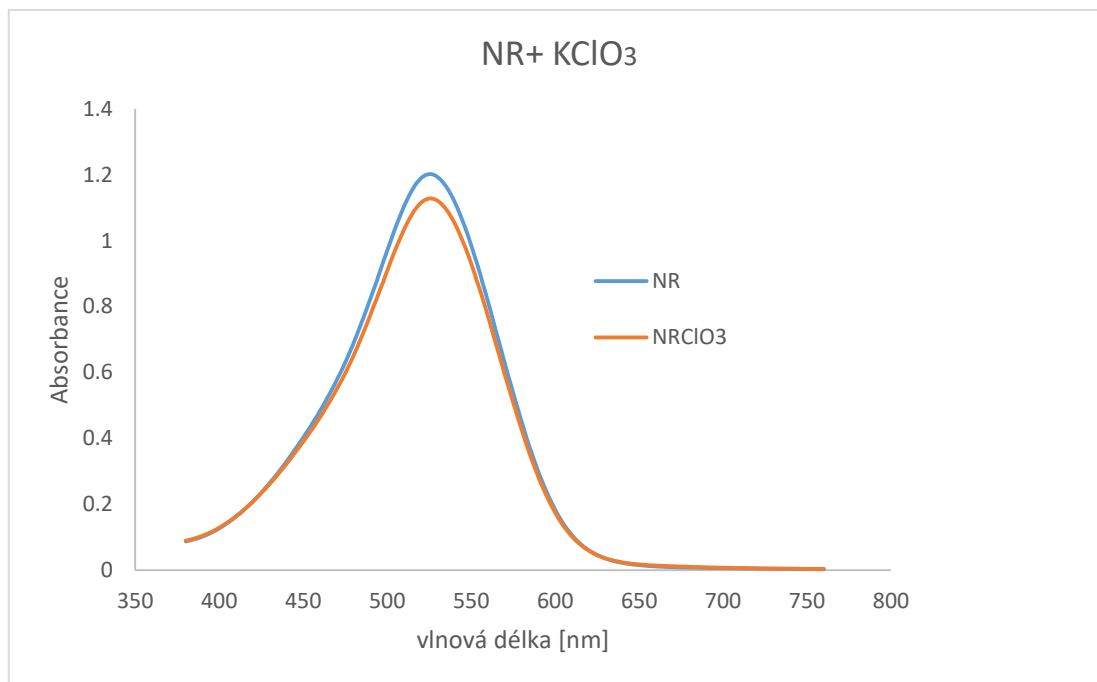
Obrázek 13: Křivka absorpční spekter pro chloritan s MB



Obrázek 14: Křivka absorpční spekter pro chloričnan s MB



Obrázek 15: Křivka absorpční spekter pro chloritan s MB



Obrázek 16: Křivka absorpčních spekter pro chlorečnan s NR

Z těchto grafů jde vyvodit, že methyl modř je na chloristan sodný selektivní a nedochází k rušení chlorečnanem, ani chloritanem. Dá se také odvodit, že minimální koncentrace chloristanu sodného, kterou tímto postupem můžeme stanovit je cca 0,01 mol/l.

U neutrální červeně je minimální koncentrace, kterou lze u chloristanu sodného stanovit 0,04 mol/l. Ale bylo zjištěno, že stanovení ruší přítomnost chloritanu sodného.

Dále se vyskytly jisté anomálie při měření kalibračních křivek. Z nějakého důvodu absorbance na začátku roste a pak teprve klesá.

ZÁVĚR – SHRNU TÍ

Závěrem této práce bych chtěl shrnout poznatky získané prací na této bakalářské práci.

Bylo nalezeno několik azobarviv, které viditelně reagují v s roztokem chloristanu. Pro potřeby kvantitativního stanovení byla testována methylenová modř a neutrální červeň.

U methylenové modři testovaným postupem zjistitelné koncentrace chloristanu 0,01 mol/l a více. Přičemž reakce nebyla rušena dalšími kyslíkatými sloučeninami chloru.

U neutrální červeni byly testovaným postupem zjistitelné koncentrace chloristanu 0,04 mol/l a více. U tohoto indikátoru dochází k rušení chloritany a chlorečnany. Reakce proto není selektivní.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Ali A. Ensafi and B. Rezaei
Automatic Liquid-Liquid Extraction Flow Injection Analysis Determination of Trace Amounts of Perchlorate with Spectrophotometric Detection
Analytical Letters Pages 167-177 | Received 19 Jun 1997, Accepted 15 Sep 1997, Published online: 23 Aug 2006
- J.A. Campbell et al.
Steady state current for ion transfer reactions at a micro liquid/liquid interface
Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry. Volume 266, Issue 2, 25 July 1989, Pages 465-469
- CAting at al, Atmospheric origins of perchlorate on Mars and in the Atacama
22 january 2013 <https://doi.org/10.1029/2009JE0034325>
- Davila, Alfonso & Willson, David & Coates, John & Mckay, Christopher. (2013). Perchlorate on Mars: A chemical hazard and a resource for humans. International Journal of Astrobiology. 12. 10.1017/S1473550413000189.
- DoD Perchlorate Handbook, US-Department of Defense, 2007, <https://clu-in.org/download/contaminantfocus/perchlorate/DODPerchlorateHandbookR1C1.pdf>
- Daniel P. Glavin et al., Evidence for perchlorates and the origin of chlorinated hydrocarbons detected by SAM at the Rocknest aeolian deposit in Gale Crater, Journal of Geophysical Research: Planets, 2013, doi:10.1002/jgre.20144
- Ellington J. Jackson et al.
Determination of perchlorate at parts-per-billion levels in plants by ion chromatography
Volume 898, Issue 2, 17 November 2000, Pages 193-199
- Flowers Tracey C. et al.
Long-Term Release of Perchlorate as a Potential Source of Groundwater Contamination
- Navarro-González R. et al, Evidence for perchlorates and the origin of chlorinated hydrocarbons detected by SAM at the Rocknest aeolian deposit in Gale Crater
<https://doi.org/10.1002/jgrae.20144>
- Hecht et al. 2009
Detection Of Perchlorate and the Soluble Chemistry of martian Soil at the Phoenix Lander Site
August 2009 Science 325(5936):67-7

- Hezhi Sun et al.
Visual detection of perchlorate in aqueous solution using alkali methylene blue
DOI:10.2116/analsci.21P174
- Maik A. Seiler et al. Trace Perchlorate Determination by Ion Chromatography,
The Column 2016,
https://www.researchgate.net/publication/311934138_Trace_Perchlorate_Determination_by_Ion_Chromatography
- Perchlorate Detection in Water
Exeter iGEM 2018
- Di Rienzo et al. Federal Facilities Environmental Journal 2005, 27
- Thorne P.
Field Screening Method for Perchlorate in Water and Soil
April 2004

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

- MB Methyl blue, Methylen modř, nebo metyl modř. Indikátor. Azobarvivo
- NR Neutral red. Neutrální červeň. Indikátor. Azobarvivo
- ppb parts per billion. Jedna miliardtina
- EPA United States Enviromental Protection Agency. Americké ministerstvo životního prostředí
- IC Iontová chromatografie
- LC Kapalinová chromatografie
- MS Hmotnostní spektrometrie
- TDS Celková vodivost. Celkové množství rozpuštěných solí
- FDA Food and drug administration. Americký Úřad pro kontrolu a potravin a léčiv
- GCMS Plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem
- ISE Iontově selektivní elektroda

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Znázornění distribuce CL v rovníkové oblasti Marsu do hloubky 1 m	Chyba! Záložka není definována.
Obrázek 2 Chloristany jako zdroje suvorvin a energie...	Chyba! Záložka není definována.
Obrázek 3 Graf absorpčních spekter MB s přísady chloristanu o různých koncentracích	Chyba! Záložka není definována.
Obrázek 4 Kalibrační křivka pro MB při vlnové délce 66,5 nm	33
Obrázek 5 Kalibrační křivka pro MB při vlnové délce 550 nm	33
Obrázek 6 Graf absorpčních spekter NR s přísady chloristanu o různých koncentracích	34
Obrázek 7 Kalibrační křivka pro NR.....	34
Obrázek 8 Graf absorpčních spekter pro MB s koncentracemi chloristanu od 0 mol/l do 0,02mol/l.....	35
Obrázek 9 : Kalibrační křivka pro MB o nižších koncentracích chloristanu při vln. délce 664,5 nm	35
Obrázek 10 Kalibrační křivka pro MB o nižších koncentracích chloristanu při vln. délce 664,5 nm	36
Graf absorpčních spekter pro NR s koncentracemi chloristanu od 0 mol/l do 0,04 mol/l...	37
Obrázek 12 Graf kalibrační křivky pro NR	37
Obrázek 13 Křivka absorpční spekter pro chloritan s MB	38
Obrázek 14 Křivka absorpční spekter pro chlorečnan s MB	39
Obrázek 15 Křivka absorpční spekter pro chloritan s MB	39
Obrázek 16 Křivka absorpčních spekter pro chlorečnan s NR.....	39

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Vlastnosti sloučenin některých chloristanů	38
Tabulka 2 Laboratorní metody	38
Tabulka 3 Terénní metody	38
Tabulka 4 Červeň neutrální - zkumavkový test	38
Tabulka 5 Červeň kongo - zkunavkový test	38
Tabulka 6 Bromfenolová červeň - zkumavkový test	39
Tabulka 7 Alizarin karmínová S - zkumavkový test	39
Tabulka 8 Chlorfenolová červeň - zkumavkový test	39
Tabulka 9 Arzenazo - zkumavkový test	40
Tabulka 10 Alizarin sulfonan sodný - zkumavkový test	40
Tabulka 11 Eryochromcyamin R - zkumavkový test	40
Tabulka 12 Difenylkarbazid - zkumavkový test	41
Tabulka 16 Absorbční spektra MB	42
Tabulka 17 Absorbční spektra NR	42
Tabulka 18 Absorbční spektra MB o vyšší koncentraci	43
Tabulka 19 Absorbční spektra NR o vyšší koncentraci	44

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Laboratorní metody

Příloha P II: Červeň neutrální

Příloha P III: Červeň kongo

Příloha P IV: Bromfenolová červeň

Příloha P V: Alizarin karmínová S

Příloha P VI: Chlorfenolová červeň

Příloha P VII: Arzenazo II

Příloha P VIII: Alizarin sulfonan sodný

Příloha P IX: Eryiochromcyamin R

Příloha P X: Difenylkarba

