
TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: N3942 - Nanotechnologie

Studijní obor: 3942T002 - Nanomateriály

Využití instrumentálních technik ke studiu vlivu povrchu částic nanoželeza na jejich reaktivitu

Using of instrumental techniques for studying nanoiron particle surface influence on their reactivity

Diplomová práce

Autor: Bc. Karel Podrazil

Vedoucí práce: Ing. Petr Parma

V Liberci 18.5.2012

!!!!Originální zadání vložit místo této strany!!!!

Technická univerzita v Liberci
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií
Akademický rok: 2011/2012

Studijní program: Nanotechnologie
Forma: Prezenční
Obor/komb.: Nanomateriály (NA)

Podklad pro zadání DIPLOMOVÉ práce studenta

PŘEDKLÁDÁ:	ADRESA	OSOBNÍ ČÍSLO
Bc. Podrazil Karel	Palackého 592, Nové Město pod Smrkem	M09000292

TÉMA ČESKY:

Využití instrumentálních technik ke studiu vlivu povrchu částic nanoželeza na jejich reaktivitu

NÁZEV ANGLICKY:

Using of instrumental techniques for studying nanoiron particle surface influence on their reactivity

VEDOUcí PRÁCE:

Ing. Petr Parma - NTI

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1. Proveďte rešerši v souvislosti se zadaným tématem (nanomateriály, instrumentální techniky pro stanovení vlastností nanomateriálů, atd.)
2. Vyberte vhodné techniky s ohledem na jejich dostupnost v rámci TUL a dalších pracovišť (např. elektronová mikroskopie, BET, ICP - optická emisní spektrometrie, plynová chromatografie)
3. Proveďte kinetické experimenty na vybraných analytech s různými typy nanoželeza
4. Vyhodnoťte naměřená data
5. Proveďte shrnutí získaných výsledků

SEZNAM DOPORUČENÉ LITERATURY:

- [1] LI, L., FAN, M., BROWN, R. C., VAN LEEUWEN, J., WANG, J., WANG, W., SONG, Y., ZHANG, P.: Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review. Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 2006, 36: 405-431
- [2] NURMI, J. T., TRATNYEK, P. G., SARATHY, V., BAER, D. R., AMONETTE, J. E., PECHER, K., WANG, C., LINEHAN, J. C., MATSON, D. W., PENN, R. L., DRIESSEN, M. D.: Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry and Kinetics. Environ. Sci. Technol. 2005, 39(5): 1221-1230
- [3] JILLAVENKATESA, A., DAPKUNAS, S. J., LUM, L-S. H.: Particle Size Characterization. Washington D.C.: U.S. Government Printing Office, 2001. 164 p.
- [4] MIROSLAV ČERNÍK A KOLEKTIV: Chemicky podporované in situ sanační technologie, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2010

Podpis studenta:

Datum:

Podpis vedoucího práce:

Datum:

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Poděkování

Předem své diplomové práce bych na tomto místě rád poděkoval každému, kdo se jakýmkoli způsobem zasloužil o její vypracování a dokončení, nebo mě při mé činnosti morálně podporoval. Největší dík patří vedoucímu této práce, Ing. Petru Parmovi, za jeho veškerou pomoc a trpělivost. Dále také Ing. Lence Lacinové a Ing. Zuzaně Dykové, ať již za pomoc při laboratorních testech nebo také při poskytnutí odborných rad a poznatků.

V neposlední řadě bych chtěl také poděkovat svým nejbližším za veškerou projevenou podporu při mém studiu.

Abstrakt

Tato práce si vzala za cíl studium vlivu povrchu částic nanoželeza na jejich reaktivitu. K tomu bylo využito různých instrumentálních technik a experimentálních postupů. Především fotometrie a dále také plynové chromatografie a spektrometrie s indukčně vázanou plasmou (ICP). Byly porovnávány rozdílné typy nanoželeza a jejich schopnost redukce šestimocného chromu jako kontaminantu v podzemní vodě z lokality v Hrádku nad Nisou. Právě tak byly provedeny testy s těmito typy nanoželeza a podzemní vodou z lokality Hořice, v tomto případě znečištěnou chlorovanými uhlovodíky.

Z důvodu zamezení přístupu atmosférického kyslíku probíhaly reakce nanoželeza s reálnou kontaminovanou vodou v uzavřených nádobách. Ty měly podobu promíchávaných reaktorů, ze kterých bylo možné pomocí čerpadla odebírat nepatrné množství vzorku v libovolných časových intervalech. Pro vsádkové testy byly použity reagenční lahve, které se z důvodu promíchávání vzorku umístily na rotační třepačku. V neposlední řadě byly využity skleněné kolony naplněné směsí zeminy a nanoželeza, ve kterých docházelo k redukční reakci při průtoku kontaminované vody.

Při veškerých experimentech byly odebírány vzorky vody, analyzována koncentrace kontaminantu (fotometricky nebo pomocí plynové chromatografie) dosažená v určitém časovém horizontu a tím stanovena reaktivita daného typu nanoželeza. Naměřené hodnoty poté byly mezi sebou porovnány.

Klíčová slova: nanoželezo, reaktivita, redukce, šestimocný chrom, chlorované uhlovodíky, analýza

Abstract

Objective of this thesis was to study effect of iron nanoparticles surface on their reactivity. It were used various instrumental techniques and experimental methods like spectrophotometry, gas chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. Main objective was to compare diverse types of nanoiron and theirs reduction abilities. Reduced contaminants were chromium in oxidation state +6 and chlorinated hydrocarbons. Both of the contaminants were dissolved in groundwater. Chromium was from Hrádek nad Nisou and Chlorinated hydrocarbons were from Hořice locality.

All reactions of nZVI and contaminate groundwater were realized in closed containers due to prevent contact with atmospheric oxygen. First kinds of test were made in reaction containers with constant stirring. From these reaction containers was possible to take an insignificant amount of sample in short time intervals. Second kinds of tests were realized in ordinary reaction bottles which were putted in special rotary and shaking device. Last kinds of tests were made with glass column filled with mixture of soil and nanoiron. In it took place the reduction of contaminant while the groundwater was flowing true this column.

During the experiments after definite time were taken water samples for concentration analysis of contaminants. The analyses were made by spectrophotometer and by gas chromatograph. From the concentration figures were determined reactivity of individual nanoiron type. Finally the results were compared to each other.

Key words: nanoiron, reactivity, reduction, chromium in oxidation state +6, chlorinated hydrocarbons analysis

Obsah

PROHLÁŠENÍ.....	3
PODĚKOVÁNÍ.....	4
ABSTRAKT.....	5
ABSTRACT.....	6
OBSAH.....	7
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	9
SEZNAM TABULEK.....	11
SEZNAM ZKRATEK.....	12
ÚVOD.....	13
1 TEORETICKÝ ROZBOR.....	15
1.1 ZNEČIŠTĚNÍ PODZEMNÍ VODY.....	15
1.1.1 Chrom.....	15
1.1.2 Chlorované uhlovodíky.....	16
1.2 NANOTECHNOLOGIE A NANOMATERIÁLY PRO SANACE.....	16
1.3 NANOČÁSTICE NULAMOCNÉHO ŽELEZA A DEKONTAMINACE.....	17
1.3.1 Využití nZVI pro redukci šestimocného chrómu.....	17
1.3.2 Využití nZVI pro degradaci chlorovaných uhlovodíků.....	18
1.4 VLASTNOSTI ČÁSTIC NANOŽELEZA A JEJICH POVRCHU.....	19
1.4.1 Elektrostatická stabilizace.....	20
1.4.2 Stérická stabilizace.....	20
1.4.3 Elektrostérická stabilizace.....	20
1.4.4 Povrch nanoželeza s ochrannou slupkou.....	20
1.5 HODNOTA PH.....	21
1.6 HODNOTA ORP.....	21
1.7 REAKČNÍ KINETIKA.....	22
1.7.1 Reakční rychlost.....	23
1.7.2 Jednoduchá reakce, řád reakce a rychlostní konstanta.....	24
1.7.3 Simultánní průběh chemických reakcí.....	25
1.7.4 Elementární reakce, molekularita, mechanismus reakce.....	26
1.7.5 Reakce nultého řádu.....	27
1.7.6 Reakce prvního řádu.....	28
1.7.7 Reakce dalších řádů.....	29
1.7.8 Role nanoželeza při reakcích.....	29
1.8 INSTRUMENTÁLNÍ TECHNIKY.....	29
1.8.1 Fotometrie.....	29
1.8.2 Spektrometrie s indukčně vázanou plasmou (ICP).....	31
1.8.3 Plynová chromatografie.....	33
1.8.4 Dynamický rozptyl světla.....	35
1.8.5 BET.....	36
2 PRAKTICKÁ ČÁST.....	37
2.1 VLASTNOSTI JEDNOTLIVÝCH TYPŮ nZVI.....	37
2.2 PŘÍPRAVA SUSPENZE nZVI.....	38
2.2.1 Určení obsahu elementárního nanoželeza.....	39
2.2.2 Určení přesné koncentrace celkového železa.....	40
2.3 SPIKOVÁNÍ VODY Z LOKALITY.....	40
2.4 STANOVENÍ KONCENTRACE Cr^{6+} NA FOTOMETRU.....	40
2.5 METODIKA VSÁDKOVÝCH TESTŮ.....	42
2.5.1 První sada vsádkových testů.....	43
2.5.2 Druhá sada vsádkových testů.....	43
2.5.3 Vsádkové testy s chlorovanými uhlovodíky.....	44
2.6 METODIKA REAKTOROVÝCH TESTŮ.....	45
2.6.1 Různé koncentrace nanonoželeza NANOFER25.....	46

2.6.2	Různé koncentrace kontaminantu Cr ⁶⁺	46
2.6.3	Různé typy nanoželeza	46
2.7	METODIKA KOLONOVÝCH TESTŮ	47
2.7.1	První sada kolonových testů	48
2.7.2	Druhá sada kolonových testů	48
3	VÝSLEDKY A DISKUZE	49
3.1	VÝSLEDKY VSÁDKOVÝCH TESTŮ	49
3.1.1	První sada testů	49
3.1.2	Druhá sada testů	54
3.1.3	RPL41	56
3.1.4	Vsádkové testy s chlorovanými uhlovodíky	57
3.2	VÝSLEDKY REAKTOROVÝCH TESTŮ	58
3.2.1	Různé koncentrace nanoželeza NANOFER25	58
3.2.2	Různé koncentrace kontaminantu Cr ⁶⁺	59
3.2.3	Různé typy nanoželeza	61
3.3	VÝSLEDKY KOLONOVÝCH TESTŮ	62
3.3.1	První sada kolonových testů	62
3.3.2	Druhá sada kolonových testů	65
	ZÁVĚRY	69
	LITERATURA	71
	PŘÍLOHY	74
	PŘÍLOHA A – KALIBRAČNÍ KŘIVKY	75
	PŘÍLOHA B - DOPLŇKOVÉ VÝSLEDKY PRVNÍ SADY VSÁDKOVÝCH TESTŮ	77
	PŘÍLOHA C - DOPLŇKOVÉ VÝSLEDKY DRUHÉ SADY VSÁDKOVÝCH TESTŮ	80
	PŘÍLOHA D – DOPLŇKOVÉ VÝSLEDKY REAKTOROVÝCH TESTŮ	81

Seznam obrázků

Obr. 1 Rozsah ORP	22
Obr. 2 Závislost reakční rychlosti na čase	23
Obr. 3 Závislost koncentrace reagující látky na čase pro reakci nultého řádu typu $A \rightarrow B$	27
Obr. 4 Závislost koncentrace reagující látky na čase pro reakci prvního řádu typu $A \rightarrow B$	28
Obr. 5 Schéma fotometrického měření	30
Obr. 6 Laboratorní dispergátor firmy NANO IRON s.r.o.	38
Obr. 7 Laboratorní sada pro určení obsahu elementárního nanoželeza od firmy NANO IRON s.r.o.	39
Obr. 8 Fotometr Hach Lange DR 2800, na kterém byla měřena koncentrace Cr^{6+} veškerých vzorků	41
Obr. 9 Rotační třepačka PluNoTech	42
Obr. 10 a 11 Podoba reaktorového testu. Nalevo reaktor s kontaminovanou vodou, napravo po přidavku nanoželeza	45
Obr. 12 Kolonový test	47
Obr. 13 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na koncentraci přidávaného nanoželeza pro různé typy nZVI pro experiment běžící jeden den	50
Obr. 14 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na koncentraci přidávaného nanoželeza pro různé typy nZVI pro experiment běžící dva dny	50
Obr. 15 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na koncentraci přidávaného nanoželeza pro různé typy nZVI pro experiment běžící šest dní	51
Obr. 16 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé typy nZVI a jejich jednotnou koncentraci 0,2 g/l. Experiment běžel šest dní	52
Obr. 17 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé typy nZVI a jejich jednotnou koncentraci 1 g/l. Experiment běžel šest dní	53
Obr. 18 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé typy nZVI a jejich jednotnou koncentraci 5 g/l. Experiment běžel šest dní	53
Obr. 19 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé typy nZVI a jejich jednotnou koncentraci 10 g/l. Experiment běžel šest dní	54
Obr. 20 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na koncentraci přidávaného nanoželeza pro různé typy nZVI pro experiment běžící jeden den	55
Obr. 21 Graf závislosti pH na koncentraci přidávaného nanoželeza pro různé typy nZVI pro experiment běžící jeden den	55
Obr. 22 Graf závislosti ORP na koncentraci přidávaného nanoželeza pro různé typy nZVI pro experiment běžící jeden den	56
Obr. 23 Graf závislosti koncentrace sumy chlorovaných uhlovodíků na čase pro různé typy nZVI o koncentraci 1 g/l	57
Obr. 24 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé koncentrace použitého nanoželeza. Počáteční koncentrace Cr^{6+} v kontaminované vodě byla cca 40 mg/l	58

Obr. 25 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé počáteční hodnoty koncentrace Cr^{6+} v kontaminované vodě. Koncentrace přidávaného nanoželeza NANOFER25 byly ve všech případech 1 g/l	59
Obr. 26 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé počáteční hodnoty koncentrace Cr^{6+} v kontaminované vodě. Koncentrace přidávaného nanoželeza NANOFER25 byly ve všech případech 0,5 g/l	60
Obr. 27 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé typy nanoželeza. Koncentrace použitého nanoželeza byla ve všech případech 1 g/l. Počáteční koncentrace Cr^{6+} v kontaminované vodě byla cca 40 mg/l ..	61
Obr. 28 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé koncentrace nanoželeza v kolonách. Kolona 1: bez přídavku; Kolona 2: 0,05 g Fe na 100 g zeminy; Kolona 3: 0,1 g Fe na 100 g zeminy; Kolona 4: 0,2 g Fe na 100 g zeminy	62
Obr. 29 Graf závislosti efektivní kapacity železa na koncentraci Fe ve směsi zemina + nanoželezo obsažené v koloně. Znázorněná kapacita je přepočtená na obsah Fe v jednotlivých kolonách	64
Obr. 30 Graf závislosti efektivní kapacity železa na koncentraci Fe ve směsi zemina + nanoželezo obsažené v koloně. Znázorněná kapacita je přepočtená na 1 g Fe vztažený k reálnému obsahu Fe v příslušné koloně	64
Obr. 31 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé koncentrace Cr^{6+} ve vodě protékající kolonou	65
Obr. 32 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé koncentrace Cr^{6+} ve vodě protékající kolonou. Zemina v kolonách bez přídavku Fe	66
Obr. 33 Graf závislosti efektivní kapacity železa na koncentraci Cr^{6+} ve vodě protékající směsí zemina + nanoželezo obsažené v koloně. Znázorněná kapacita je přepočtená na obsah Fe v jednotlivých kolonách	68
Obr. 34 Graf závislosti efektivní kapacity železa na koncentraci Cr^{6+} ve vodě protékající směsí zemina + nanoželezo obsažené v koloně. Znázorněná kapacita je přepočtená na 1 g Fe vztažený k reálnému obsahu Fe v příslušné koloně	68

Seznam tabulek

Tab. 1 Specifikace používaných nZVI a jejich suspenzí	37
Tab. 2 Podrobné hodnoty přípravy první sady vsádkových testů	43
Tab. 3 Podrobné hodnoty přípravy druhé sady vsádkových testů	44
Tab. 4 Zaokrouhlené hodnoty efektivních kapacit Fe pro jednotlivá množství Fe v kolonách a přepočítané na 1 g Fe. Koncentrace Cr^{6+} v proudící vodě je u všech kolon 40 mg/l	63
Tab. 5 Zaokrouhlené hodnoty efektivních kapacit Fe pro jednotlivé koncentrace Cr^{6+} ve vodě proudící kolonou. Efektivní kapacity pro dané množství Fe v kolonách a přepočítané na 1 g Fe. Množství Fe ve všech kolonách je 0,05 g	67

Seznam zkratek

ICP	Spektrometrie s indukčně vázanou plasmou
nZVI	Nanoscale zero valent iron (nanočástice nulamocného železa)
ORP	Oxidačně redukční potenciál
CLU	Chlorované uhlovodíky
TCE	trichlorethen
PCE	tetrachlorethen
DCE	dichlorethen
CCD	Charge-coupled device (elektronická součástka pro snímání obrazové informace)
2D	Dvojrozměrné
TOF	Time of flight
ICP/MS	Spektrometrie s indukčně vázanou plasmou s hmotnostním detektorem
GC	Plynová chromatografie
FID	Plameno-ionizační detektor
ECD	Detektor elektronového záchytu
MS	Hmotnostní detektor
ITD	Iontová past
DLS	Dynamic light scattering (dynamický rozptyl světla)
BET	Měření adsorpce plynů na povrchu pevné látky

Úvod

Nanotechnologie patří mezi nejperspektivnější odvětví současnosti a počet vědeckých a průmyslových oblastí, ve kterých se využívají stále roste. Není tedy divu, že se zkoumá i možnost využití některých nanomateriálů pro potřeby čištění a dekontaminace podzemní vody, k jejímuž znečištění došlo vlivem činnosti člověka. Jedním z nadějných materiálů využitelných právě pro tuto potřebu jsou nanočástice nulamocného železa (dále jen nZVI nebo zkráceně nanoželezo). To se jeví jako výborný prostředek pro redukci širšího pole kontaminantů, které se mohou v podzemní vodě vyskytovat. V našem případě se zkoumá především jeho využití pro redukci šestimocného chromu (dále jako Cr^{6+}), jenž je toxický a jeho přítomnost ve vodě je tak nežádoucí. Dále zde jsou i výsledky testů účinnosti nanoželeza pro dekontaminaci podzemní vody znečištěné chlorovanými uhlovodíky.

Přítomnost železa v kontaminované vodě má několik pozitivních důsledků. Těmi je nárůst hodnoty pH a pokles hodnoty oxidačně redukčního potenciálu (dále jako ORP), což má stejně jako reakce nanoželeza s Cr^{6+} příznivý vliv na snížení celkové koncentrace Cr^{6+} v systému (to platí především pro ORP).

Aby mohlo dojít k reakci mezi látkami, musí nejdříve dojít k jejich kontaktu a ten je u pevné látky možný pouze na povrchu. Redukce Cr^{6+} ale s největší pravděpodobností dominantně na povrchu nanoželeza neprobíhá. Velikost a vlastnosti povrchu nanoželeza mají rozhodující vliv na rychlost jeho reakce s vodou. Meziprodukty této reakce jsou zároveň reaktanty pro redukci Cr^{6+} , která velmi pravděpodobně probíhá jako kombinace bočných a následných reakcí. Proto mají vlastnosti povrchu zásadní vliv na reaktivitu jednotlivých typů nanoželeza a to nejen v souvislosti s redukcí Cr^{6+} .

V první části práce je popsána teorie, která je nutná k pochopení dané problematiky a také popis instrumentálních technik, s jejichž využitím byly analyzovány vzorky. V dalších částech práce je vysvětlena metodika jednotlivých experimentů, tedy vsádkových, reaktorových a kolonových. Následují zpracované a komentované výsledky, které jsou shrnuty v závěru.

Cíle této práce:

- Seznámení se s danou problematikou.
- Seznámení se s instrumentálními technikami vhodnými pro studium vlastností nZVI.
- Provedení experimentů s různými typy nanoželeza a získání informací o jejich reaktivitě a schopnosti redukovat kontaminant Cr^{6+} .
- Provedení experimentů s různými typy nanoželeza a získání informací o jejich reaktivitě a schopnosti degradovat chlorované uhlovodíky.
- Vyhodnocení získaných výsledků a jejich následné srovnání.

1 Teoretický rozbor

Nanočástice elementárního železa, kterými se ve své práci zabývám, jsou typickým představitelem nanomateriálu vhodného pro sanace. V této práci jsou jejich vlastnosti testovány laboratorními pokusy a s nimi spojenými instrumentálními technikami. V následujících kapitolách a podkapitolách jsou uvedeny teoretické informace nutné k pochopení řešeného problému, jakožto i informace a popis použitých instrumentálních technik.

1.1 Znečištění podzemní vody

Znečištění podzemní vody, především vysoce toxickými látkami, je velký problém, který může nepříznivě ovlivnit ekosystém nejen ve svém okolí. Může například dojít i ke kontaminaci zásoby pitné vody. Takovéto znečištění vzniká působením člověka především průmyslovou výrobou, skladováním toxických látek, těžbou nebo následkem průmyslové havárie. Kontaminantů, které takto mohou ohrozit podzemní vodu, je celá řada.

1.1.1 Chrom

Chrom je prvkem, který se v přírodě vyskytuje zcela běžně a to v několika formách, které mají různé vlastnosti. Nejčastěji jsou těmito formami chromu nulamocný Cr^0 , trojmocný Cr^{III} a šestimocný Cr^{VI} . V přírodě se chrom přirozeně vyskytuje jako trojmocný. Nulamocný a šestimocný je uměle vyráběn. Trojmocný chrom je stopovým prvkem důležitým pro správnou funkci organismu a není v nízkých koncentracích nebezpečný. Opakem je šestimocný chrom, který je silným oxidačním činidlem a jako takový je pro organismy silně toxický.¹

Navíc je šestimocný chrom značně rozpustný v širokém rozmezí hodnot pH a tím pádem i daleko mobilnější než chrom trojmocný. Proto je zapotřebí ho redukovat právě na méně rozpustný trojmocný chrom, který je nerozpustný v oblastech pH kolem 7 a je i méně nebezpečný pro člověka a pro životní prostředí.

Šestimocný chrom se v přírodě vyskytuje ve formě aniontů CrO_4^{2-} a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, avšak prostředí takového výskytu musí být oxidační s vysokou hodnotou ORP.

Z toho vyplývá, že snížíme-li hodnotu ORP, dochází k redukci chrómu na jeho trojmocnou formu (rovnice 1, 2 a 3).²

1.1.2 Chlorované uhlovodíky

Chlorované uhlovodíky (CLU) jsou toxické a mnohé z nich i karcinogenní syntetické látky. Nevyskytují se tedy v přírodě přirozeně a jsou antropogenního původu. Dříve byly hojně využívány jako technická odmašťovadla a rozpouštědla.³

Mezi jejich fyzikální vlastnosti patří nízká rozpustnost ve vodě, která je tím vyšší, čím je nižší počet atomů chlóru v molekule CLU (výjimku představuje vinylchlorid). CLU jsou také velmi těžké, což ovlivňuje jejich schopnost migrovat horninovým prostředím (např. při kontaktu s půdním vzduchem nebo atmosférou). Další vlastností je sklon k sorpci na organický uhlík.³

Námi testovaná kontaminovaná voda obsahuje v největší míře TCE (trichlorethen), PCE (tetrachlorethen) a cis-1,2-DCE (cis-1,2-dichlorethen).

1.2 Nanotechnologie a nanomateriály pro sanace

Hovoříme-li o pojmu nanotechnologie a nanomateriály, musíme si uvědomit, že nejde pouze o využití materiálů, které mají nano-rozměry. Další podstatnou věcí, kterou je díky těmto rozměrům nutné brát v potaz, jsou nové vlastnosti, které daný materiál díky svým miniaturním rozměrům získává.

Označujeme-li nějaký materiál jako nanomateriál, máme na mysli, že má alespoň v jednom ze tří rozměrů nano-rozměry. Jde většinou o rozsah 1-100 nm (nanometr). Tento rozsah samozřejmě není striktně dodržován.⁴

Nové vlastnosti, které tyto materiály mají, jsou samozřejmě dané jejich nano-rozměrem. Jsou totiž schopny reagovat se svým okolím na úrovni atomů či molekul. Díky tomu mají výrazně rozdílné fyzikální, chemické, popřípadě biologické vlastnosti v porovnání se stejným materiálem v mikro- /makro-rozměrech.⁴

Co se týče sanace kontaminované podzemní vody a horninového prostředí, největším příslibem pro tuto problematiku jsou nanočástice nulamocného železa (nZVI). Dají se použít i nanočástice hliníku, titanu, vápníku, hořčíku atd.

Nulamocné železo je nicméně nevhodnější a to i proto, že jsou jeho sloučeniny přirozenou součástí životního prostředí a tak nedochází k dodatečnému znečištění cizí látkou.^{2,4}

1.3 Nanočástice nulamocného železa a dekontaminace

Redukční vlastnosti nulamocného železa snižují celkové ORP znečištěné vody a oxidační stupně toxických kovů v znečištěné vodě obsažených. Tím snižují toxicitu a rozpustnost těchto kontaminantů. Při nižší rozpustnosti pak mají tyto kovy znesnadněný transport v podzemí. Krom snižování ORP železo působí i jako neutralizační činidlo a jeho působením se zvyšuje pH roztoku. Při růstu pH klesá rozpustnost toxických kovů a formují se nerozpustné, méně toxické látky, například hydroxidy těchto kovů, produkty oxidace nanoželeza, fungující pro kontaminanty jako sorbent. Pro dekontaminaci a neutralizaci podzemní vody znečištěné těžbou či průmyslovou výrobou se tedy nulamocné železo jeví jako vhodný prostředek.⁵

Pro větší efektivitu jeho redukčních a neutralizačních vlastností je také vhodné použít částice železa s co největším měrným povrchem. Důvodem je reakce probíhající pouze na povrchu částic, ten by tedy měl být vzhledem k jejich objemu co největší. Z těchto důvodů se zdá být ideální používat co nejmenší částice železa, tedy částice o nano rozměrech. Proto se za účelem dekontaminace, kromě jiných vhodných metod, využívají tzv. nanočástice nulamocného železa (nZVI). Ty v dostatečné míře požadované vlastnosti splňují.⁴

Aby k dekontaminaci znečištěné vody docházelo, je zapotřebí železo do podzemí dopravit. Díky svým nano-rozměrům jsou nZVI v horninovém prostředí poměrně mobilní a není pro ně problém v podzemí spolu s podzemní vodou migrovat.

1.3.1 Využití nZVI pro redukci šestimocného chrómu

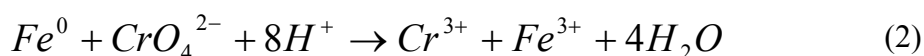
Jednou z možností, jak zajistit redukci šestimocného chrómu na daleko bezpečnější trojmocnou formu je reakce s nanočásticemi nulamocného železa (rovnice 1 a 2). Díky tomu významně klesá mobilita chrómu například v podzemní vodě.⁶

Principem sanace podzemní vody znečištěné chromem je redoxní děj, při němž dochází k reakci nanoželeza s chromem. Nanoželezo se chová jako donor elektronů a tím pádem se oxiduje, kdežto chrom se chová jako akceptor a tedy se redukuje. Díky tomu se chrom při pH mírně kyselém až zásaditém vysráží jako nerozpustný hydroxid, nebo se adsorbuje na vznikající hydroxidy a oxidy železa (rovnice 4 a 5).²

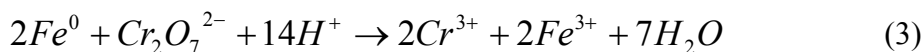
Redukce šestimocného chromu obecně:



Redukce šestimocného chromu pro aniont CrO_4^{2-} :



Redukce šestimocného chromu pro aniont CrO_7^{2-} :



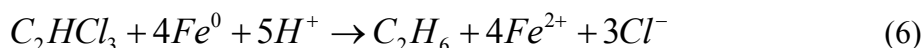
Následné vysrážení trojmocného chromu z roztoku:



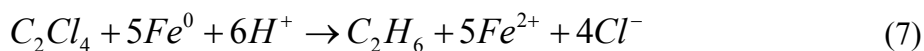
1.3.2 Využití nZVI pro degradaci chlorovaných uhlovodíků

Reakce nanonoželeza s chlorovanými uhlovodíky má stejný princip jako předchozí reakce s Cr^{6+} . Je to opět redoxní děj, ve kterém se nanoželezo chová jako donor a kontaminant, v tomto případě CLU, jako akceptor elektronů. Tedy se nanoželezo oxiduje, CLU se redukuje a celkově vznikají méně toxické sloučeniny.⁴

Příklad reakce TCE s nanoželezem za vzniku ethanu:



Příklad reakce PCE s nanoželezem za vzniku ethanu:



1.4 Vlastnosti částic nanoželeza a jejich povrchu

Při využití železa, které není ve formě nanočástic pro redukci kontaminantů, dochází k pasivaci jeho povrchu reakčními produkty a korozi a reakce dále nepokračuje. Z toho vyplývá malá využitelnost takového železa. Nejvýznamnější vlastností nanočástic je právě jejich malý rozměr a tím i větší poměr povrchu vůči vnitřku materiálu a tedy i celkovému množství materiálu.⁷

Říkáme, že nanočástice nanoželeza mají velký měrný (specifický) povrch. Jednotka měrného povrchu je m^2/g .

Nanočástice železa má obecně tzv. core-shell-strukturu. To znamená, že je její jádro tvořeno elementárním (nulamocným) železem, kdežto povrch nanočástice se skládá z oxidů železa.⁸

Malé rozměry nanočástic železa jsou výhodné i pro jeho snadnější pohyb porézním horninovým prostředím. Tím pádem se může zasakovat do místa kontaminace a redukovat polutanty.⁷

Ačkoli se veškeré zmíněné vlastnosti nanočástic železa jeví jako chtěné, ne vždy jsou žádané. Díky jejich nanorozměrům a velkému měrnému povrchu mají i značnou povrchovou energii a tedy i tendenci agregovat. Mezi nanočásticemi působí přitažlivé Van der Waalsovy, elektrostatické a magnetické síly. To má fatální vliv jak na jejich mobilitu, tak na reaktivitu. I když je možné agregáty rozbít pomocí mixování nebo ultrazvuku těsně před aplikací, po aplikaci už to samozřejmě možné není. Dalším nechtěným jevem může být adsorpce nanočástic na materiálu, jehož póry by měly procházet. S velkou reaktivitou souvisí i samovolná oxidace nanočástic železa, ty tak ztrácejí svoji redukční sílu. V neposlední řadě je vhodné nasměrovat jejich reaktivitu na příslušný kontaminant a tak omezit nežádoucí vedlejší reakce s horninovým prostředím.⁹

Proto je žádoucí nanočástice železa povrchově upravovat (stabilizovat) tak, aby co nejvíce splňovaly naše požadavky. Je však nutné brát zřetel na dostatečnou rozpustnost stabilizačních molekul v námi zvoleném disperzním prostředí, doprovázenou schopností pevně adsorbovat na povrchu nanočástice.¹⁰

1.4.1 Elektrostatická stabilizace

Podstatou této metody je vytvoření elektrické dvojvrstvy na povrchu nanočástice. Využívají se k tomu iontové sloučeniny (např. karboxyláty a polyoxoanionty), rozpuštěné ve vodném roztoku. Ty adsorbují na povrch nanočástice a vytvoří zde zmiňovanou elektrickou dvojvrstvu. Díky ní se jednotlivé nanočástice odpuzují (elektrostatická repulze). Dostatečně velký elektrický potenciál dvojvrstvy může zabránit agregaci jednotlivých nanočástic.^{10,11}

1.4.2 Stérická stabilizace

V tomto případě stabilizaci zajišťují makromolekuly. Polymery, blokové kopolymery, oligomery, dendrimery apod. Ty kolem nanočástice vytvoří ochrannou vrstvu, která k sobě nepustí žádnou další nanočástici. Výhodou je možnost použití takto stabilizovaných nanočástic nejenom ve vodné, ale i v organické fázi.¹⁰

1.4.3 Elektrostérická stabilizace

Elektrostérická stabilizace je, jak již sám název napovídá, spojením elektrostatické a stérické stabilizace. K tomu se využívají např. iontové detergenty nebo organokovy. Ty disponují polární funkční skupinou, která umožňuje generovat elektrickou dvojvrstvu a zároveň mají hydrofilní řetězec poskytující stérickou repulzi.¹⁰

1.4.4 Povrch nanoželeza s ochrannou slupkou

Jednou z možností jak snížit reaktivitu nanočástic je vyrábět je způsobem, při němž se potáhnou slupkou, která je bude před okolním prostředím chránit. Slupka může být tvořena např. uhlíkem, nebo oxidy železa. Tyto možnosti jsou v současnosti značně studovány. Tato práce se zabývá porovnáním reaktivity takto vyrobených nZVI s komerčním produktem NANO FER25, který povrchovou úpravu postrádá.

1.5 Hodnota pH

Hodnotou pH je myšlen záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových kationtů:

$$pH = -\log a(H_3O^+) \quad (8)$$

U hodně ředěných vodných roztoků je možné aktivitu zaměnit za koncentraci vodíkových kationtů:

$$pH = -\log c(H_3O^+) \quad (9)$$

Rovnice 8 je definice veličiny pH. Pomocí veličiny pH se určuje kyselost/zásaditost roztoků. pH ovlivňuje mnohé vlastnosti, procesy a reakce ve vodách a vodných roztocích. Jeho hodnoty tedy mají pro vodné prostředí značnou důležitost.

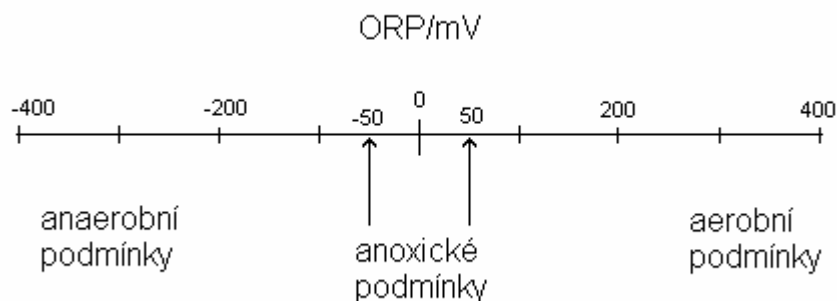
Ve vodných prostředích pH nabývá hodnot od 0 do 14 (pro teplotu 25 °C). Hodnota pH = 7 znamená neutrální roztok (destilovaná voda – čistá, zbavená rozpuštěného oxidu uhličitého). pH menší než 7 značí kyselinu, zatímco pH větší než sedm znamená zásadu. Rozpustíme-li ve vodě látku snadněji odštěpující protony (působení kyseliny vůči vodě), pak je $a(H_3O^+) > a(OH^-)$ a roztok je kyselý (pH < 7). Naopak, rozpustíme-li ve vodě látku snadněji akceptující protony (zásada vůči vodě), pak je $a(H_3O^+) < a(OH^-)$ a roztok je zásaditý (pH > 7). Čím je pH menší než 7, tím je roztok kyselejší. Čím je pH větší než 7, tím je roztok zásaditější.¹²

1.6 Hodnota ORP

Na reakce probíhající v roztocích má kromě hodnoty pH vliv i ORP neboli oxidačně-redukční potenciál. Ten je obvykle určen koncentrací rozpuštěného kyslíku. Při jeho dostatečné koncentraci je dominantním oxidačním činidlem. Za nízké koncentrace rozpuštěného kyslíku určuje ORP jiný oxidačně-redukční systém.¹³

Oxidačně-redukční potenciál určuje schopnost oxidačně-redukčního systému převést jeden z reaktantů do oxidovaného stavu.¹³

Oxidačně-redukční potenciál se uvádí v mV (milivoltech). Jeho obvyklý rozsah u vod vyskytujících se v přírodě je od -500 mV do +500 mV. Rozlišují se podmínky aerobní (oxické), anaerobní a anoxické.¹³



Obr. 1 Rozsah ORP.¹³

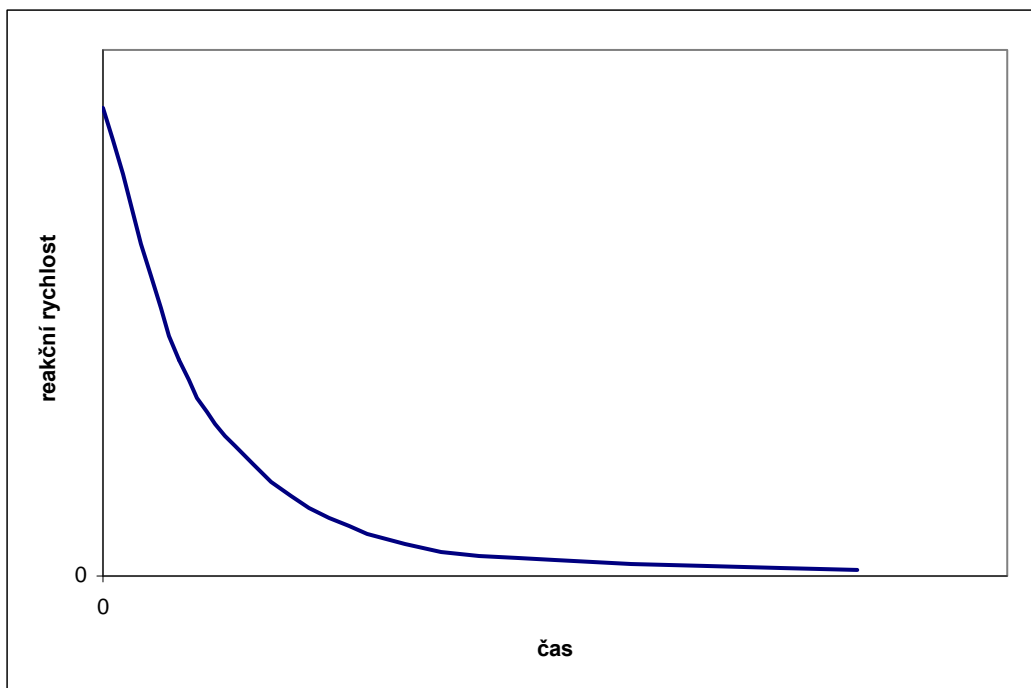
Roztok s oxidačně-redukčním potenciálem větším než nula je oxidačním činidlem. Záporné hodnoty značí redukční činidlo. Čím více se hodnoty vzdalují od nuly, tím je roztok silnější oxidační/redukční činidlo.

1.7 Reakční kinetika

Je to obor fyzikální chemie, který se zabývá studiem rychlostí průběhu chemických reakcí a také jejich mechanismem.¹⁴

Na rozdíl od termodynamiky, která se zabývá pouze počátečním stavem, konečným stavem a chemickými rovnovahami mezi nimi, se reakční kinetika zabývá změnami, ke kterým dochází v průběhu času reakce, jejich mechanismem a meziprodukty, jenž během nich vznikají a zanikají.¹⁴

Rychlost reakce, neboli reakční rychlost je ovlivňována koncentracemi látek (vyjma reakcí nultého řádu), které se reakce účastní a také teplotou, při níž k reakci dochází. Zvýšení koncentrace reagujících látek nebo teploty zpravidla zvyšuje reakční rychlost. Protože se ale koncentrace reagujících látek s časem mění (dochází k jejich úbytku daného spotřebou při reakci) a s postupem času klesá, mění se tedy i rychlost reakce. Ta s narůstajícím časem reakce také klesá. Obecně je změna této rychlosti znázorněna v následujícím grafu (Obr. 2).¹⁴



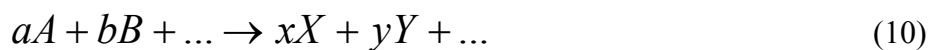
Obr. 2 Závislost reakční rychlosti na čase¹⁴

Rychlost reakce také může být ovlivněna přítomností látek, jenž se přímo neúčastní samotné reakce. Tyto látky jsou nazývány katalyzátory, v případě že reakci urychlí, nebo inhibitory, v případě že reakci zpomalí.

1.7.1 Reakční rychlost

Reakční rychlost lze definovat jako časovou změnu podílu koncentrace jakékoli složky reakce (reaktantu nebo produktu) a příslušného stechiometrického koeficientu. V případě produktů je doplněna kladným znaménkem, v případě reaktantů znaménkem záporným. Jednotkou reakční rychlosti je $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.¹⁵

Obecný zápis jednosměrné chemické reakce:



Za stálé teploty a tlaku lze zapsat úbytek reaktantu A takto:

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} \quad (11)$$

Analogicky pak můžeme zapsat přírůstek produktu X (opět stálá teplota i tlak):

$$r_X = \frac{dc_X}{dt} \quad (12)$$

Rychlost chemické reakce můžeme tedy zapsat jako (stálý tlak a teplota):

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{x} \frac{dc_X}{dt} = \frac{1}{y} \frac{dc_Y}{dt} \quad (13)$$

c_i jsou koncentrace reagujících látek a t je čas.

Kinetická rovnice je diferenciální rovnicí mezi koncentracemi a časem, kde na levé straně vystupuje reakční rychlost nebo rychlost úbytku/přírůstku. Řešením kinetických rovnic jsou závislosti reagujících látek na čase.¹⁶

Příklad kinetické rovnice pro reakci z rovnice 10:

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = f(c_A, c_B, \dots, c_X, c_Y, \dots) \quad (14)$$

1.7.2 Jednoduchá reakce, řád reakce a rychlostní konstanta

Příklad jednoduché reakce a její kinetické rovnice (jedná se o úbytek reaktantu A stejný jako v rovnici 11):

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^\alpha c_B^\beta \dots \quad (15)$$

Pro reaktant B by kinetická reakce byla obdobná:

$$r_B = -\frac{dc_B}{dt} = k_B c_A^\alpha c_B^\beta \dots \quad (16)$$

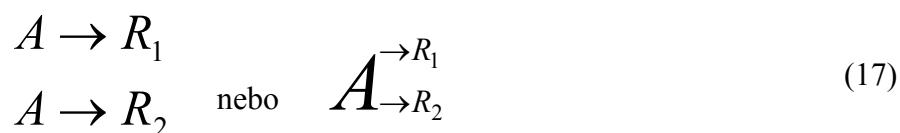
A a B jsou výchozí látky (reaktanty), exponenty α a β jsou dílčí řády reakce vzhledem ke složce A, respektive B. Celkový řád reakce n dostaneme sečtením dílčích řádů reakce $n = \alpha + \beta + \dots$. Konstanta k_A , respektive k_B se nazývá rychlostní konstanta, je funkcí teploty a závisí na celkovém řádu reakce. Jednotkou rychlostní konstanty je $s^{-1}(\text{mol}/\text{m}^3)^{1-n}$ (n je samozřejmě celkový řád reakce).¹⁶

1.7.3 Simultánní průběh chemických reakcí

Jak již pojem simultánní průběh chemických reakcí sám o sobě napovídá, jedná se o průběh více reakcí v systému. Aby se tyto reakce daly nazývat simultánní, musejí mít alespoň jednu látku, reaktant nebo produkt, společnou. Simultánních reakcí je několik typů, které budou v následujících podkapitolách popsány.¹⁶

Paralelní reakce

Také nazývané bočné reakce. Při takovéto reakci reaktant nebo reaktanty reagují tzv. konkurenčními reakcemi na různé produkty. Nejjednodušším příkladem je rozklad jednoho reaktantu na dva různé produkty:¹⁶



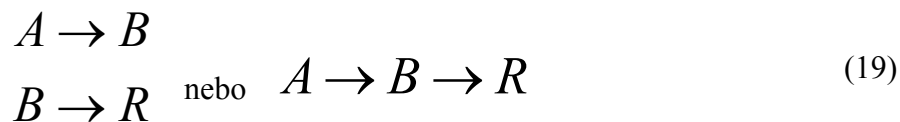
Vratné reakce

Též nazývané protisměrné reakce. Jsou to reakce běžící v obou směrech. Nejjednodušší příklad takovéto reakce:¹⁶



Následné reakce

Při takovéto reakci vznikají z reaktantů nejdříve meziprodukty a následně z meziproduktů produkty reakce. Nejjednodušší příklad takovéto reakce:¹⁶



Kombinované reakce

Složitější reakce, které jsou kombinací předchozích třech reakcí. Nejjednodušší příklad takovéto reakce (paralelní a následná zároveň):¹⁶



1.7.4 Elementární reakce, molekularita, mechanismus reakce

To jak zapisujeme chemické reakce obvykle nevystihuje reálný průběh reakce, nýbrž jen stechiometrické poměry reagujících látek. Reakce, které probíhají na molekulární úrovni nazýváme **elementární**. Počet molekul, které se takovéto reakce účastní nazýváme **molekularitou** reakce.¹⁶

Podle molekularity dělíme reakce na:

- **Monomolekulární** – taková reakce, které se účastní pouze jedna molekula. Jedné se tedy o její rozpad (např. jaderné reakce).
- **Bimolekulární** – této reakce se účastní dvě molekuly, které se srazí, aby došlo k reakci. Mohou, ale nemusí to být molekuly stejné látky.
- **Trimolekulární** – u takovéhoho typu reakce musí dojít ke srážce tří molekul, což je poměrně vzácné.

Většina elementárních reakcí je bimolekulární. Vyšší než trimolekulární reakce nebyly pozorovány. Někteří autoři se dokonce domnívají, že většina reakcí, které se tváří jako trimolekulární, jsou ve skutečnosti sledem bimolekulárních reakcí.¹⁵

Není-li reakce elementární, pak takováto reakce probíhá jako sled elementárních reakcí. Takovému sledu říkáme **mechanismus reakce**.¹⁶

Všechny elementární reakce patří mezi reakce jednoduché, avšak ne všechny jednoduché reakce jsou reakcemi elementárními. Řád elementární reakce je shodný s její molekularitou a dílčí řády vzhledem k jednotlivým složkám reakce jsou rovny stechiometrickým koeficientům (jejich hodnoty jsou tedy od jedné do tří).¹⁶

1.7.5 Reakce nultého řádu

Počátek reakce je vždy v $t=0$, počáteční koncentrace látek značíme dolním indexem 0, tedy c_{A0} c_{B0} .

Typ $A \rightarrow$ produkty

Kinetická rovnice takovéto reakce:¹⁶

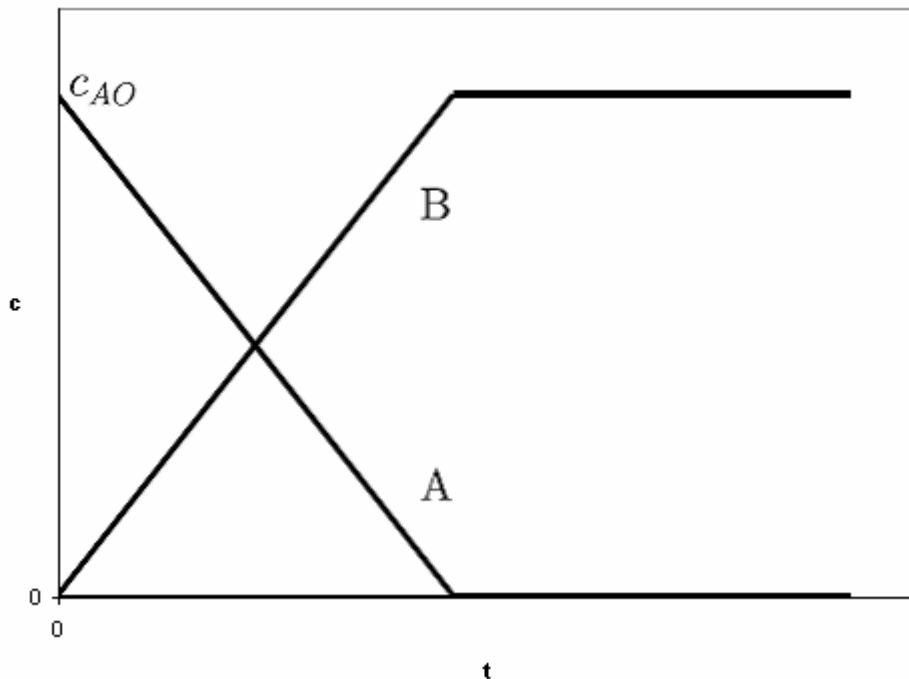
$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A \quad (21)$$

Integrovaný tvar kinetické rovnice (čas jako funkce koncentrace reaktantu A):

$$k_A t = c_{A0} - c_A \quad \text{pro } c_{A0} \geq c_A \geq 0 \quad (22)$$

Integrovaný tvar kinetické rovnice (koncentrace reaktantu A jako funkce času):

$$c_A = c_{A0} - k_A t \quad \text{pro } t \leq \frac{c_{A0}}{k_A} \quad (23)$$



Obr. 3 Závislost koncentrace reagující látky na čase pro reakci nultého řádu typu $A \rightarrow B$. Počáteční hodnota reaktantu A je c_{A0} .¹⁶

1.7.6 Reakce prvního řádu

Počátek reakce je vždy v $t=0$, počáteční koncentrace látek značíme dolním indexem 0, tedy c_{A0} c_{B0} .

Typ $A \rightarrow$ produkty

Kinetická rovnice takovéto reakce:¹⁶

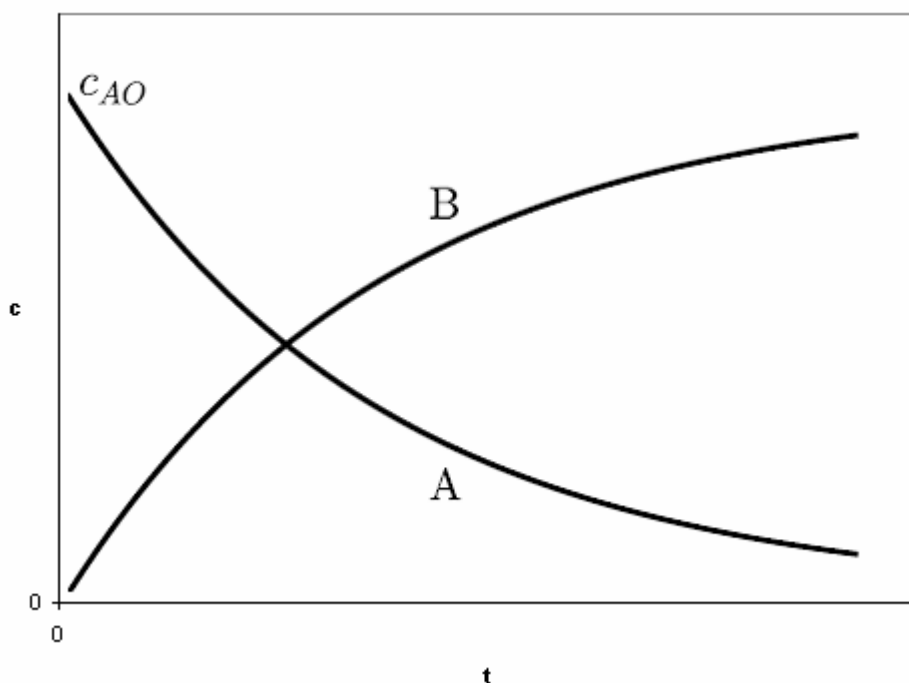
$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A \quad (24)$$

Integrovaný tvar kinetické rovnice (čas jako funkce koncentrace reaktantu A):

$$k_A t = \ln \frac{c_{A0}}{c_A} \quad (25)$$

Integrovaný tvar kinetické rovnice (koncentrace reaktantu A jako funkce času):

$$c_A = c_{A0} e^{-k_A t} \quad (26)$$



Obr. 4 Závislost koncentrace reagující látky na čase pro reakci prvního řádu typu

$A \rightarrow B$. Počáteční hodnota reaktantu A je c_{A0} .¹⁶

1.7.7 Reakce dalších řádů

Existují i reakce druhého, třetího, popřípadě n-tého řádu. Pro tuto diplomovou práci však postrádají význam a proto zde jejich teorie není popisována.

1.7.8 Role nanoželeza při reakcích

Nanoželezo je ve vodném prostředí reaktantem pro celý systém simultánních reakcí (kombinací paralelních, následných apod.), ke kterým v průběhu reakce nanoželeza, vody a Cr^{6+} dochází. Nejedná se tedy s největší pravděpodobností o přímou heterogenní reakci, ke které by docházelo pouze na povrchu nanočástic železa. Proto tento děj nelze popsat kinetickou rovnicí izolované reakce. Jednotlivé dílčí reakce a jejich mechanismus nejsou v tuto chvíli přesně a detailně popsány.

1.8 Instrumentální techniky

Při vypracování této práce byly využity různé instrumentální techniky pro určení různých vlastností zkoumaných materiálů. V této kapitole jsou tyto přístroje a základní principy jejich funkce popsány.

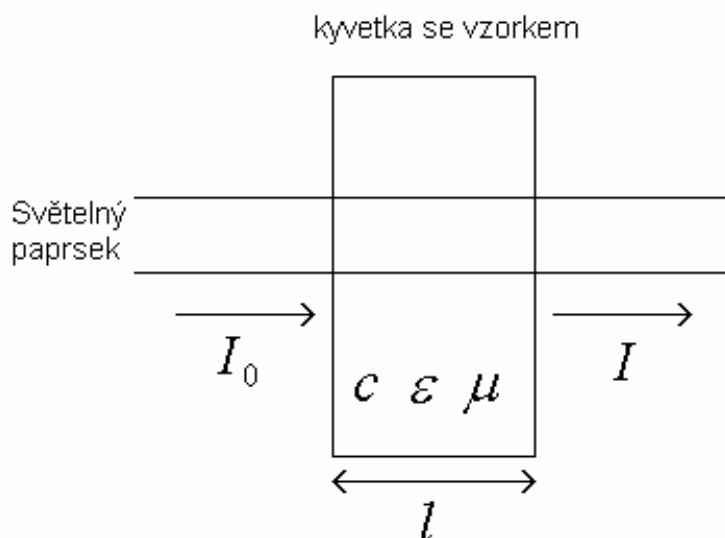
1.8.1 Fotometrie

Pomocí fotometrických přístrojů se měří světlo prošlé zkoumanými látkami, případně světlo odražené těmito látkami a z něj se usuzuje na vlastnosti látky.¹⁷

Fotometrickým měřením se srovnává světelná absorpce roztoků barevné látky o neznámé koncentraci se světelnou absorpcí základních roztoků (standardní roztoky). Podle odchylky světelných intenzit těchto roztoků se usuzuje na vlastnosti látky.¹⁸

Pro fotometrické měření je podstatný Lambert-Beerův zákon. Na jeho základě jsou definovány základní fotometrické veličiny, pomocí kterých vypočítáme koncentraci zkoumané látky ve vzorku.^{17,18}

Fyzikální princip fotometrie



Obr. 5 Schéma fotometrického měření. I_0 = intenzita dopadajícího světla; I = intenzita prošlého světla; l = délka optického prostředí; c = koncentrace zkoumané látky; μ = absorpční koeficient prostředí; ϵ = absorpční koeficient nezávislý na koncentraci pro dané vnější podmínky (tlak, teplota, vlnová délka světla)

Vztah mezi počáteční a výslednou světelnou intenzitou při průchodu světla vzorkem (T = transmittance; $T=0$ je pro neprůhledný vzorek a $T=1$ naprosto průsvitný vzorek):

$$I = I_0 \cdot T \Rightarrow T = I / I_0 \quad (27)$$

Intenzita prošlého světla klesá s šířkou prostředí, kterým prochází:

$$I = I_0 \cdot T^l \quad (28)$$

Záporným dekadickým logaritmem transmittance získáme absorpční koeficient prostředí:

$$-\log T = \mu \Rightarrow T = 10^{-\mu} \quad (29)$$

Zavedením vztahů z rovnice 29 do rovnice 28 získáme následující rovnice, které matematicky popisují Lambertův absorpční zákon. Ten nám říká, že transmitance je přímo úměrná síle vrstvy vzorku:¹⁸

$$I = I_0 \cdot 10^{-\mu l}$$

$$\log \frac{I}{I_0} = \mu l = A \quad \text{kde } A = \text{absorbance} \quad (30)$$

Dalším zákonem, který nám tentokrát říká, že absorpční koeficient je úměrný koncentraci zkoumané látky v roztoku, je zákon Beerův:¹⁸

$$\mu = \varepsilon \cdot c \quad (31)$$

Spojením těchto dvou výše zmíněných zákonů získáme následující matematické vztahy nazývané také jako Lambert-Beerův zákon:¹⁸

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l}$$

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (32)$$

1.8.2 Spektrometrie s indukčně vázanou plasmou (ICP)

Ve speciálním křemenném hořáku, umístěném do jádra cívky, je pomocí vysokofrekvenčního elektromagnetického pole (40 MHz) vázána a energeticky dotována argonová plasma. Plasma je zapálena jiskrou. Vzhledem k poměrně velkému výkonu (1500W) vyzářenému cívkou do malého prostoru, je uvnitř plasmy vysoká hustota energie a teplota dosahující cca 10 000K. Do této plasmy je injektorem nastříknut velmi jemně rozprášený (zmlžený) kapalný vzorek v nosném plynu (Ar). Při jeho průchodu plasmou dochází k vysušení kapiček vzorku, odstranění krystalové vody, rozštěpení chemických vazeb (atomizaci), ionizaci a následné excitaci přítomných atomů a iontů. V chladnější části plasmy tyto excitované částice deexcitují za současného vyzáření přebytečné energie ve formě fotonů. Energie emitovaných fotonů odpovídá energii příslušných přechodů elektronů v elektronovém obalu. Pro každý prvek je tato energie jedinečná (i když někdy si mohou být přechody v různých atomech energeticky blízké).¹⁹

S ohledem na vztah:

$$E = h \cdot \nu \quad (33)$$

kde E = energie fotonu; h = Planckova konstanta;

ν = frekvence vlnění

jasně vyplývá, že fotony emitované různými prvky lze odlišit na základě jejich vlnové délky. K tomuto odlišení slouží zařízení (monochromátor) podobné jako u výše uvedených fotometrů. V případě ICP spektrometrie je však daleko větší důraz kladen na jejich spektrální rozlišení a světelnost. Spektrální rozlišení je charakterizováno jako pološířka píku (šířka píku v polovině výšky). U běžných kvalitních přístrojů se pohybuje kolem 15 – 20pm.¹⁹

Monochromátory využívané pro ICP

Paschen-Runge (kruhová montáž) – tento monochromátor vyniká vysokou světelností a stabilitou rozlišení v celém rozsahu měřeného spektra. Je tvořen vstupní štěrbinou, fokusující paprsek světla z plasmu na holografickou mřížku a na obvodu části kružnice kolem mřížky jsou umístěny CCD prvky pro detekci. Nevýhodou jsou poměrně velké rozměry a malé spektrální rozlišení (zpravidla více než 40 pm).¹⁹

Czerny Turner – špičkový monochromátor vynikající vysokou rozlišovací schopností (pod 10pm). Na rozdíl od Paschen Runge monochromátoru však má nižší světelnost vzhledem k vyššímu počtu optických prvků (vstupní a výstupní štěrbina, holografická mřížka a několik kolimačních zrcadel). Díky použitým zrcadlům je možno i za dodržení malých rozměrů dosáhnout vysoké rozlišovací schopnosti. Podmínkou je velmi kvalitní holografická mřížka, obvykle počet vrypů dosahuje více než 4000/mm.¹⁹

Eschele monochromátor – kombinuje mřížku a hranol (v na sebe kolmých osách) a rozkládá světlo do 2D obrazce. Spojuje výhody obou výše uvedených monochromátorů, ale velmi dobré rozlišení dosahuje pouze na části CCD čipu – v blízkosti optické osy. Na okrajích rozlišení klesá až na 50pm.¹⁹

Sekvenční a simultánní ICP spektrometry

Sekvenční přístroje spektrum postupně scanují. Jejich nevýhodou je dlouhý čas analýzy.

Simultánní přístroje snímají celé spektrum najednou a tím se výrazně snižuje čas analýzy, ale v případě Eschele monochromátoru se projevuje snížení rozlišení na okrajích CCD čipu.¹⁹

Kompromisním řešením jsou sekvenčně simultánní přístroje, snímající vždy pouze část spektra a to buď měřenou čáru s jejím dostatečně širokým okolím pro vyhodnocení a korekci pozadí (některé přístroje firmy Perkin Elmer – přístroj používaný na našem pracovišti), nebo snímající části spektra po cca 20nm (přístroj firmy Jobin Yvon – využívající monochromátor Czerny Turner).¹⁹

ICP spektrometry s hmotnostním detektorem

Další velkou skupinou ICP spektrometrů jsou ICP spektrometry s hmotnostním detektorem. Zde se v drtivé většině využívá detektor na bázi kvadrupólu a v současnosti se začínají objevovat i spektrometry s technologií TOF. ICP/MS spektrometry se vyznačují vysokou citlivostí a možností odlišit i jednotlivé izotopy, neboť jejich rozlišovací schopnost bývá u běžných přístrojů lepší než 1 amu. Detekční limity se u řady prvků pohybují v řádu ppt (ng/l).^{19,20}

1.8.3 Plynová chromatografie

Chromatografie je separační metoda, která slouží především v analytické chemii. Využívá se k dělení směsí na jednotlivé složky a díky tomu můžeme zjistit složení směsi a také koncentraci jednotlivých složek.²¹

Chromatografií je vícero druhů. Ty kromě odlišností samozřejmě mají i společné rysy. Všechny využívají dělení složek mezi dvěma fázemi, z nichž jedna je pohyblivá (mobilní) a druhá nepohyblivá (stacionární). V případě plynové chromatografie (GC) má mobilní fáze, jak již sám název napovídá, plynné skupenství (tzv. nosný plyn). Stacionární fáze může mít skupenství kapalně nebo pevně.²¹

Vzorek v plynném skupenství (kapalný vzorek se musí působením tepla odpařit) je nosným plynem unášen kolonou se stacionární fází. Jednotlivé složky vzorku se při průchodu kolonou sorbují z nosného plynu na stacionární fázi a poté

opět desorbují do čerstvého nosného plynu, který neustále kolonou prochází. Tento proces se neustále opakuje, dokud složka neprojde celou kolonou. Každé složce tento proces trvá různě dlouho, tedy jednotlivé složky jsou z kolony vyloučeny v různý čas.^{21,22}

Rychlost, kterou každá složka postupuje kolonou je závislá na distribuční konstantě K_D (rychlost je jí nepřímo úměrná):

$$K_D = \frac{c_s}{c_m} \quad (34)$$

c_s je koncentrace rozpuštěné složky ve stacionární fázi a c_m je koncentrace rozpuštěné složky ve fázi mobilní.^{21,23}

Výstupem měření pomocí plynové chromatografie je chromatogram. Ten obsahuje výchylky signálu detektoru (píky) pro každou složku analyzovaného vzorku. Podle polohy píku na ose x (časová osa) usuzujeme na identitu složky. Plocha píku je přímo úměrná množství složky ve vzorku.²³

Druhy používaných detektorů

K detekci přítomnosti látky (analytu) v nosném plynu, na výstupu z chromatografické kolony, se využívá celá řada jak neselektivních, tak i částečně selektivních detektorů.²⁴

Tepelně vodivostní detektor – měří se změna tepelné vodivosti plynu vystupujícího z kolony. Vychází se ze skutečnosti, že různé látky mají různou tepelnou vodivost. Je to jeden z nejstarších detektorů v GC, značně neselektivní, v současnosti používaný zejména pro stanovení vysokých koncentrací např. permanentních plynů (kyslík, dusík,...) a nečistot v plynech. V současné době již není příliš využíván.²⁵

Plameno-ionizační detektor (FID) – nosný plyn je smíchán s vodíkem a zapálen. Měří se změny ionizace plamene. Patří mezi nejrozšířenější a nejuniverzálnější detektory. Výhodou je poměrně dobrá citlivost, zejména pro uhlovodíky, dobrý dynamický rozsah.²⁵

Detektor elektronového záchytu (ECD) – je tvořen kovovou fólií pokrytou radioizotopem ^{63}Ni , což je velmi měkký beta-zářič. Tato fólie má tvar pláště válce a uvnitř je kovová kladná elektroda. Tato elektroda slouží jako kolektor elektronů

(částice záření beta). V případě přítomnosti některých prvků, zejména halogenů, dojde k záchytu elektronů těmito prvky a snížení proudu na výstupu detektoru. Jedná se i o celkem selektivní a velmi citlivý detektor, používaný zejména pro stanovení halogenderivátů uhlovodíků jako trihalomenthany, chlorované etheny, ethany apod. Dále je často využíván pro stanovení polychlorovaných bifenyly a organochlorových pesticidů.^{24,25}

Hmotnostní spektrometr (MS) – existuje řada konstrukcí od kvadrupólového spektrometru, přes iontovou past (ITD) až po Time of Flight (TOF). V principu je vždy využito interakce nabitě částice a magnetického (případně elektrického) pole. Před vstupem do detektoru jsou z analytů ionizací vytvořeny fragmenty o různém poměru hmotnost/náboj. Podle tohoto poměru jsou detekovány, je zobrazeno hmotnostní spektrum. Toto spektrum slouží k identifikaci neznámé látky nejen na základě retenčního času (poloha píku na časové ose). K této identifikaci jsou využívány dostupné knihovny spekter. MS detektor vyniká vysokou flexibilitou a dobrou citlivostí, avšak také vysokou cenou.²⁴

V laboratořích TUL jsou k analýze sledovaných látek používány plynové chromatografy s detektory FID a MS.

1.8.4 Dynamický rozptyl světla

V angličtině dynamic light scattering (DLS) je metoda, která se využívá k určení velikosti částic a nanočástic (tedy i nZVI) v roztoku. Přístroj využívající metodu DLS (v laboratoři TUL Zetasizer Nano ZS) měří pomocí laseru Brownův pohyb částic v roztoku a z naměřených hodnot určuje jejich velikost.

Brownův pohyb

Brownův pohyb je charakteristický pro velmi malé částice rozptýlené v roztoku. Tento pohyb je nahodilý a neustálý, což znamená, že se tyto částice nepřetržitě pohybují a směr pohybu se stále mění.

Brownův pohyb je způsoben molekulami kapaliny (např. vody) ve které jsou částice rozptýlené. Molekuly vody se také neustále pohybují (teplený pohyb) a do částic narážejí. Tím částice posouvají a vyvolávají tak zmiňovaný Brownův pohyb.

Rychlost pohybu částic je nepřímo úměrná jejich velikosti a přímo úměrná celkové teplotě soustavy (v našem případě roztoku). Také závisí na viskozitě kapaliny. Vztah mezi velikostí částice a její rychlostí je popsán Stokes-Einsteinovou rovnicí (rovnice 35).^{5,26}

$$D_H = \frac{k_B T}{f} = \frac{k_B T}{3\pi\eta D}$$

kde D_H = hydrodynamický průměr (velikost částice); k_B = Boltzmannova konstanta; f = součinitel tření částice; η = viskozita rozpouštědla; T = absolutní teplota; D = difúzní koeficient (35)

1.8.5 BET

BET analýza se využívá pro měření adsorpce plynů na povrchu pevné látky. Díky tomu se dá následně určit měrný povrch zkoumané pevné látky, např. nZVI.

Adsorpce znamená, že molekuly plynu (adsorbátu) se zachytávají (adsorbují) na povrchu nějaké pevné látky. Adsorpce je zapříčiněná působením Van der Waalsových sil mezi molekulami plynu a povrchu. Princip měření spočívá ve stanovení adsorpční isotermy. Ta popisuje závislost adsorbovaného množství plynu na rovnovážném tlaku.²⁷

Samotné měření začíná vyčištěním povrchu vzorku od případných kontaminací. K tomu dochází zahříváním vzorku ve vakuu. Po ustálení teploty (měření se obvykle provádí za teploty -196°C , tedy teplotě varu kapalného dusíku) je ke vzorku dávkovaný plyn (již zmiňovaný dusík), který adsorbuje na povrchu vzorku. Dojde-li k vytvoření molekulární monovrstvy plynu na vzorku, dá se vypočíst měrný povrch vzorku (S_{BET}). Pomocí další adsorpce se dá zjistit i pórovitost vzorku a velikost těchto pórů.²⁷

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m A_m N_A}{V_{\text{mol}}}$$

kde V_m = objem monovrstvy plynu; A_m = plocha zaujímaná jednou molekulou plynu; N_A = Avogadrova konstanta; V_{mol} = molární objem adsorbátu (36)

2 Praktická část

V této kapitole jsou popsány přípravy a metodika všech experimentů, které byly v rámci diplomové práce provedeny.

2.1 Vlastnosti jednotlivých typů nZVI

Následující tabulka (Tab. 1) obsahuje atributy jednotlivých typů nZVI, které byly při veškerých uskutečněných experimentech používány. Typ BASF-HQ není nanoželezo, ale pouze mikroželezo.

Tab. 1 Specifikace používaných nZVI a jejich suspenzí

Typ	Procentuální poměr nulamocného železa vůči jeho oxidům	Měrný povrch [m ² /g]
NANOFER25	(88%-96,6%) - (0%-3,4%)	20-25
OPL24	26,2% - 73,8%	4
OPL32	81,5% - 18,5%	17
OPL44	44,5% - 45,5%	15
OPL45	63,8% - 36,2%	16
RPL39	90% - 10%	2,07
RPL40	100% - 0%	11
RPL41	(71,4%-89) - (11%-28,6%)	22
STAR	(79%-83,7%) - (16,3%-21%)	16
BASF-HQ	72,5% - 27,5%	1,3

2.2 Příprava suspenze nZVI

Pracovní směsi nanoželeza byly připraveny jako vodné suspenze v určitém hmotnostním poměru (nejčastěji 1:4 ve prospěch vody). K tomu byl využit laboratorní dispergátor od firmy NANO IRON s.r.o. (viz. Obr. 6). Nanočástice nulamocného železa v suchém stavu se přidávají pod ochrannou atmosférou inertního plynu do vody a s pomocí výše zmíněného dispergátoru se mícháním při vysokých otáčkách dispergují na homogenní suspenzi. Takto připravená suspenze je skladována v uzavřené zásobní nádobě v chladicím zařízení. Nanočástice v suspenzi časem agregují. Proto je nutné ji před každým použitím opět homogenizovat, např. pomocí obyčejného tyčového mixéru.²



Obr. 6 Laboratorní dispergátor firmy NANO IRON s.r.o.

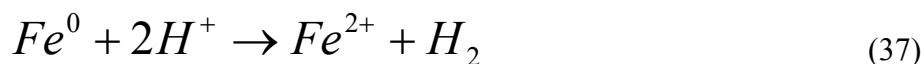
2.2.1 Určení obsahu elementárního nanoželeza

Tato zkouška se provádí, abychom zjistili v suspenzi poměr elementárního železa vůči jeho oxidům. Realizuje se s pomocí laboratorní sady na Obr. 7. Metoda je založena na měření objemu vodíku vzniklého reakcí železa s vodou v kyselém prostředí (rovnice 37). Při této reakci se železo kompletně oxiduje a objem uvolněného vodíku je přímo úměrný obsahu elementárního železa.²



Obr. 7 Laboratorní sada pro určení obsahu elementárního nanoželeza od firmy **NANO IRON s.r.o.**

Koroze železa s vodíkovou depolarizací v kyselém prostředí:



V nádobě uzavřené septem smísíme 5-8 g KHSO₄ (hydrogensíran draselný) s přibližně 40 ml destilované vody. Tuto nádobu propojíme jehlou přes septum se sadou pro měření objemu vzniklého vodíku (viz. Obr. 7). Do nádoby vpravíme přes septum pomocí injekční stříkačky 3-4 ml testované suspenze. Z naměřeného objemu vyloučeného plynného vodíku jednoduchým výpočtem zjistíme poměr

elementárního železa vůči jeho oxidům. Testovaná suspenze by měla obsahovat nejméně 85% elementárního železa v poměru ku jeho oxidům.

2.2.2 Určení přesné koncentrace celkového železa

Přesnou koncentraci celkového železa v suspenzi lze určit např. pomocí ICP. Pro toto stanovení je nutné připravit vzorek vhodný pro měření.

K 5 ml suspenze přidáváme cca 10 ml koncentrované HCl a 5 ml H₂O₂, dokud se veškeré železo nerozpustí. V případě nutnosti přidáme více HCl, musíme však znát přesné množství. Po rozpuštění veškerého železa doplníme roztok destilovanou vodou na přesný objem (zpravidla 1 l). Tím máme připravený vzorek pro měření na ICP přístroji. Z výsledků získaných tímto měřením a z přesné hodnoty přidané suspenze vypočteme přesnou koncentraci celkového železa v suspenzi.

2.3 Spikování vody z lokality

Reálná voda z lokality měla koncentraci Cr⁶⁺ v průměru okolo 2 mg/l. Před testy byla tato koncentrace uměle zvýšena na hodnotu 50 mg/l (40 mg/l pro potřeby kolonových testů). To bylo realizováno přidávkem K₂CrO₄ (chroman draselný). Přesné množství přidávaného K₂CrO₄ bylo zjištěno jednoduchým výpočtem a poté naváženo na laboratorních vahách. Z požadovaného množství zásobního roztoku kontaminované vody z lokality byla odlita malá část do kádinky. V ní byl K₂CrO₄ rozpuštěn a poté přelit zpět do zásobního roztoku. Nakonec byla analyticky stanovena přesná koncentrace Cr⁶⁺ v zásobním roztoku pro případ, že by došlo k chybnému výpočtu.

2.4 Stanovení koncentrace Cr⁶⁺ na fotometru

V rámci této práce byla fotometrie využívána jako rychlá a dostatečně citlivá analytická metoda pro stanovení koncentrace Cr⁶⁺ v roztoku, po reakci s různými suspenzemi nanoželeza. Pro fotometrické stanovení Cr⁶⁺ v roztoku se využívá fialového zabarvení po jeho reakci s 1,5-difenyلكarbazidem v kyselém prostředí.

Odebraný vzorek s neznámou koncentrací Cr^{6+} zpravidla obsahoval i malé množství železa. To bylo nutné pomocí magnetu v nádobě soustředit ke dnu a poté pomocí automatické pipety odebrat předem stanovené množství vzorku. Ten se poté vpravil do odměrné baňky o objemu 50 ml, ve které bylo malé množství destilované vody. Ke vzorku byly přidány 4 ml předem připravené směsi kyseliny H_2SO_4 a H_3PO_4 a 0,5 ml činidla (1% roztok 1,5-difenyلكarbazidu v propanonu). Následně byl roztok doplněn na celkový objem 50 ml destilovanou vodou. Obsahoval-li vzorek Cr^{6+} , došlo k jeho fialovému zabarvení. Z odměrné baňky byla část vzorku odlita do kyvety a ta byla umístěna do fotometru. Měření bylo provedeno při vlnové délce 540 nm. Z naměřené hodnoty absorbance byla pomocí kalibrační křivky vypočtena přesná koncentrace Cr^{6+} ve vzorku. Veškerý postup při stanovení koncentrace Cr^{6+} byl proveden v souladu s normou ČSN ISO 11083.



Obr. 8 Fotometr Hach Lange DR 2800, na kterém byla měřena koncentrace Cr^{6+} veškerých vzorků.

2.5 Metodika vsádkových testů

Jako vsádkové testy byly využity testy třepací. To znamená, že reakční nádoba je spolu se svým obsahem po celou dobu testu protřepávána. V tomto případě na rotační třepačce PluNoTech (viz Obr. 9), díky které je zajištěn maximální kontakt nanoželeza s kontaminovanou vodou (nanoželezo může sedimentovat a díky rotaci v daném časovém intervalu se vždy obsah nádoby promísí). Výhodou tohoto testu je možnost současného uskutečnění většího počtu experimentů.



Obr. 9 Rotační třepačka PluNoTech.

Pro vsádkové experimenty jsme využili skleněné reagenční lahve o objemu 250 ml a plastové uzavíratelné zkumavky o objemu 50 ml. Ty byly naplněny kontaminovanou vodou naspikovanou na požadovanou koncentraci Cr^{6+} , nebo vodou s obsahem chlorovaných uhlovodíků. Poté byl do těchto připravených nádob vpraven přídavek suspenzí různých typů nanoželez, nebo přisypáno samotné nanoželezo v suchém stavu tak, aby mělo požadovanou koncentraci. Součástí experimentu byly samozřejmě i slepé vzorky bez přídávku jakékoli suspenze nanoželeza. Následně byly veškeré vzorky v reagenčních lahvích a plastových zkumavkách umístěny na vertikální třepačku. Zde byly neustále promíchávány a následně, po předem určené době (v řádu dní), opakovaně sejmuty z důvodu odebrání vzorku pro stanovení koncentrace Cr^{6+} , nebo chlorovaných uhlovodíků. Ihned poté byly opět umístěny na vertikální třepačku.

2.5.1 První sada vsádkových testů

V této sadě byly pro redukcí kontaminované vody použity suspenze nanoželeza typu OPL24, OPL32, OPL44, OPL45, RPL41 a STAR. Všechny suspenze byly 20 % (hmotnostní poměr železa vůči demineralizované vodě byl 1:4). Do 250 ml reagenčních lahví s 250 ml naspikované kontaminované vody byly přidány suspenze tak, aby byla celková koncentrace nanoželeza v roztoku 0,2 g/l a 1 g/l. Do 50 ml plastových zkumavek s 40 ml naspikované kontaminované vody byly přidány suspenze tak, aby byla celková koncentrace nanoželeza v roztoku 5 g/l a 10 g/l. Veškeré podrobnosti o této přípravě viz. Tab. 2.

Tab. 2 Podrobné hodnoty přípravy první sady vsádkových testů

Požadovaná koncentrace nZVI v roztoku [g/l]	0,2	1	5	10
Množství kontaminované vody [ml]	250	250	40	40
Množství přidávaného nZVI [g]	0,05	0,25	0,2	0,4
Množství přidávané suspenze [ml]	0,25	1,25	1	2

První měření proběhlo po 1 dnu od nasazení experimentu. Ze všech roztoků byl odebrán do kádinky vzorek a reagenční lahve, popřípadě plastové zkumavky byly vráceny zpět na rotační třepačku. Další odběr byl proveden po 2 dnech a poslední po 6 dnech od nasazení experimentu. Poslední odběr byl učiněn pouze u vzorků ve skleněných reagenční lahvích, kde bylo ještě dostatek roztoku. Vzorky v plastových zkumavkách byly vyčerpány již při druhém odběru. Vždy byla stanovena koncentrace kontaminantu Cr^{6+} .

2.5.2 Druhá sada vsádkových testů

Pro druhou sadu vsádkových testů byla použita nanoželeza typu RPL39, RPL40, RPL41 a NANOFER25. NANOFER25 byl použit ve formě 20% vodné suspenze (hmotnostní poměr železa vůči demineralizované vodě je 1:4). Ostatní typy jsou na vzduchu stálé (není nutné je uchovávat ve formě suspenze) a byly tedy do kontaminované vody přidávány v suchém stavu. Veškeré reakce

probíhaly v reagenčních lahvích o objemu 250 ml, do nichž byl nejprve vpraven tento objem naspikované kontaminované vody. Poté k ní byla přidána různá množství výše zmíněných typů nanoželeza tak, aby bylo dosaženo jejich koncentrace v roztoku 0,2 g/l, 1 g/l, 5 g/l a 10 g/l. Veškeré podrobnosti o této přípravě jsou viz. Tab. 3.

Tab. 3 Podrobné hodnoty přípravy druhé sady vsádkových testů

Požadovaná koncentrace nZVI v roztoku [g/l]	0,2	1	5	10
Množství kontaminované vody [ml]	250	250	250	250
Množství přidávaného nZVI [g]	0,05	0,25	1,25	2,5
Množství přidávané suspenze [ml]	0,25	1,25	6,25	12,5

U této sady vsádkových testů proběhlo pouze jedno měření a to po 1 dnu od nasazení experimentu. U odebraných vzorků bylo kromě koncentrace kontaminantu Cr^{6+} měřeno i pH a ORP daného vzorku.

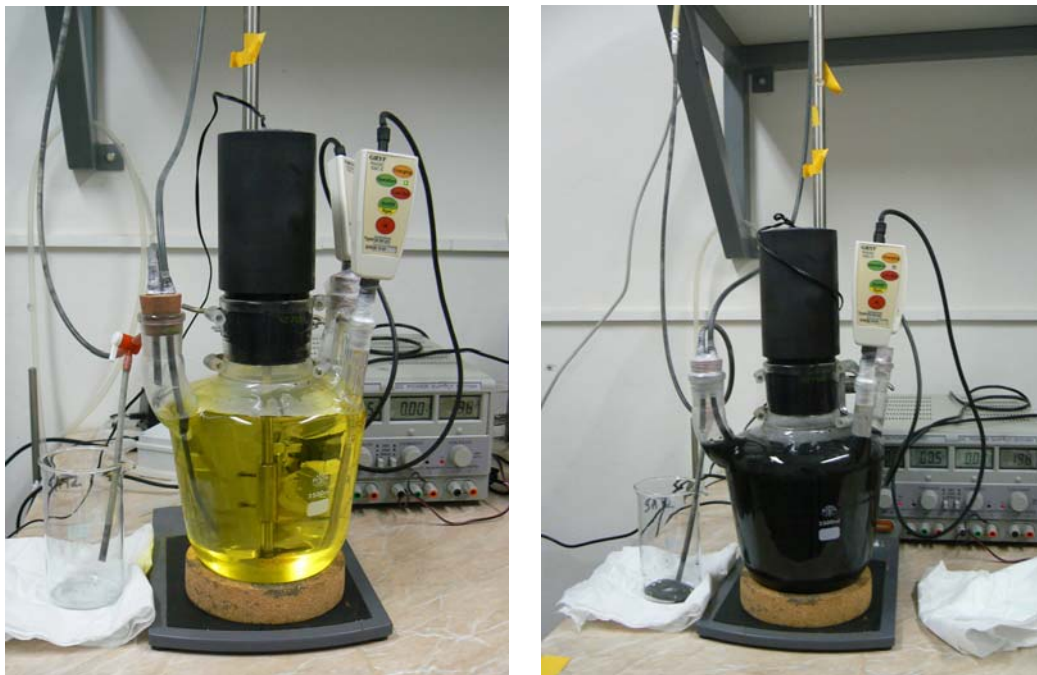
2.5.3 Vsádkové testy s chlorovanými uhlovodíky

Pro degradaci chlorovaných uhlovodíků v kontaminované vodě byla využita nanoželeza typu NANO FER25, OPL24, OPL32, OPL44 a RPL41, opět ve formě 20% suspenze (hmotnostní poměr železa vůči demineralizované vodě je 1:4) jako ve dvou předchozích případech. Do 250 ml reagenčních lahví s 250 ml kontaminované vody byly přidány suspenze tak, aby byla celková koncentrace nanoželeza v roztoku vždy 1 g/l. To znamená 0,25 g samotných nZVI, neboli 1,25 ml přidávané suspenze.

Celý test trval jeden měsíc. Měření koncentrace chlorovaných uhlovodíků bylo provedeno nejdříve před aplikací jednotlivých suspenzí a poté v časech 48 h (2 dny), 144 h (6 dní), 312 h (16 dní), 504 h (21 dní) a 672 h (28 dní) od aplikace suspenzí. Po odebrání vzorku byly reagenční lahve vždy vráceny na třepačku. Dalšími sledovanými parametry byly hodnoty pH a ORP.

2.6 Metodika reaktorových testů

Tento test je vhodný pro měření kinetiky rychle probíhající reakce, díky snadnému a poměrně rychlému odebrání vzorku pro jeho následnou analýzu. Jak vypadá sestavená aparatura pro takovýto test je vidět na Obr. 10 a 11.



Obr. 10 a 11 Podoba reaktorového testu. Nalevo reaktor s kontaminovanou vodou, napravo po přidavku nanoželeza.

Jako reaktory byly použity skleněné nádoby o objemu 2,5 l a 1,5 l. Ty byly naplněny kontaminovanou vodou naspikovanou na požadovanou koncentraci Cr^{6+} . Do té byla přidána suspenze nanoželeza v množství odpovídajícím požadované koncentraci nanoželeza v celém systému. Nejdříve však bylo do nádoby vloženo elektrické míchadlo, které zajišťovalo homogenitu celého prostředí tak, aby docházelo k požadované reakci v celém prostředí reaktoru. Dále byly do reaktoru umístěny sondy pro měření pH a ORP, které po celou dobu běhu testu měřily hodnoty těchto veličin v daných časových intervalech a automaticky je zaznamenávaly. Dále bylo na reaktor připojeno čerpadlo, které umožňovalo odběr vzorku bez nutnosti zásahu do integrity celého systému (zejména bez přístupu atmosférického kyslíku). Toho se využívalo pro opakované odebrání malého podílu vzorku z důvodu stanovení aktuální koncentrace Cr^{6+} v systému. Tyto odběry byly z počátku prováděny v krátkých časových intervalech z důvodu

rychlého poklesu koncentrace Cr^{6+} . Následně se intervaly začaly prodlužovat s tím, jak docházelo ke zpomalování poklesu koncentrace Cr^{6+} .

2.6.1 Různé koncentrace nanonoželeza NANOFER25

Pro všechny reaktory byla využita koncentrace Cr^{6+} v kontaminované vodě cca 40 mg/l. Lišily se koncentrace přídatku nanoželeza NANOFER25. Jejich hodnoty byly 0,5 g/l, 1 g/l, 1,5 g/l a 2 g/l.

2.6.2 Různé koncentrace kontaminantu Cr^{6+}

V prvním případě byla pro všechny reaktory použita jednotná koncentrace přidávaného nanoželeza NANOFER25 a to 1 g/l. Různily se koncentrace Cr^{6+} v kontaminované vodě, do které byla suspenze přidávána. Tyto hodnoty byly 10 mg/l, 20 mg/l, 30 mg/l, 40 mg/l a 10 mg/l.

Ve druhém případě bylo opět aplikováno nanoželezo typu NANOFER25 o jednotné koncentraci. Tato koncentrace byla 0,5 g/l. Testované koncentrace Cr^{6+} v kontaminované vodě byly 5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l a 40 mg/l.

2.6.3 Různé typy nanoželeza

K redukci Cr^{6+} o koncentraci 40 mg/l v kontaminované vodě byly využity různé typy nanoželeza vždy o koncentraci 1 g/l. Testovanými a porovnávanými vzorky byly NANOFER25, OPL32, OPL44, OPL45, RPL41, BASF-HQ a STAR.

2.7 Metodika kolonových testů

Kolonový test slouží pro získání povědomí o migračních schopnostech částic nanoželeza v konkrétním horninovém prostředí a o jejich redukčních vlastnostech v takovémto prostředí. V našem případě byl kolonový test využit zejména pro zjištění množství kontaminantu (Cr^{6+}) redukovatelného jednotkovým množstvím nanoželeza za různých podmínek.



Obr. 12 Kolonový test.

Kolony pro kolonové testy měly délku 20 cm a vnitřní průměr 2,1 cm. Byly naplněny homogenní směsí zeminy z lokality a suspenze železa NANOFE25. Zemina z lokality měla podobu písku se slabou příměsí jílu. Porozita směsi v kolonách byla 36%. Takto připravené kolony byly promývány vodou kontaminovanou Cr^{6+} rychlostí přibližně 2,9 ml/hod. Na vstupu i výstupu byly pravidelně odebírány vzorky vody pro fotometrické stanovení koncentrace kontaminantu. Kolonové testy s nanoželezem byly provedeny dvěma způsoby.

Ze všech provedených experimentů byla vypočtena efektivní redukční kapacita nanoželeza v daném uspořádání. Zároveň byly provedeny i testy s kolonou bez náplně nanoželeza (jako slepý vzorek), z nichž jsme získali údaje o redukčních schopnostech samotné zeminy, pórovém objemu a sorpci v koloně. Výsledky slepých testů byly odečteny od příslušných efektivních redukčních kapacit pro

jednotlivá nanonoželeza. Tím jsme dosáhli korekce výsledků, které tedy nejsou těmito jevy ovlivněny. Korekce byly přibližně 30 %.

2.7.1 První sada kolonových testů

Při prvním experimentu byly kolony plněny směsí kontaminované zeminy s různým přídatkem suspenze nanoželeza. Jednalo se o přídatky 0,05 g, 0,1 g a 0,2 g nZVI na 100 g suché zeminy. V koloně č. 1 zůstala zemina bez přídatku nanoželeza z důvodu zhodnocení vlivu sorpce a redukčních schopností samotné zeminy na pokles koncentrace kontaminantu. Takto připravené kolony byly následně promývány vodou z lokality o stejné koncentraci kontaminantu pro každou jednotlivou kolonu (kontaminovaná voda byla naspikovaná na koncentraci 40 mg/l).

2.7.2 Druhá sada kolonových testů

Druhým postupem byla příprava směsi zeminy vždy se stejným množstvím suspenze nanoželeza do jednotlivých kolon. Na 100 g zeminy vždy připadlo 0,05 g nZVI. Tato směs byla umístěna do jednotlivých kolon. Ty poté byly promývány kontaminovanou vodou o různé koncentraci Cr^{6+} pro každou jednotlivou kolonu. Jednalo se o koncentrace 2, 5, 10 a 20 mg/l.

K doplnění této sady testů byl proveden i kolonový test se stejnými koncentracemi Cr^{6+} , avšak bez přídatku nanoželeza do zeminy v koloně.

3 Výsledky a diskuze

Tato kapitola se věnuje výsledkům experimentů, které byly v předchozích kapitolách popsány. Jsou zde uvedeny veškeré podstatné výsledky a to v podobě naměřených hodnot, textu a zpracovaných grafů. Na další, neméně důležité výsledky je zde odkazováno a nacházejí se dále v kapitole s přílohami.

3.1 Výsledky vsádkových testů

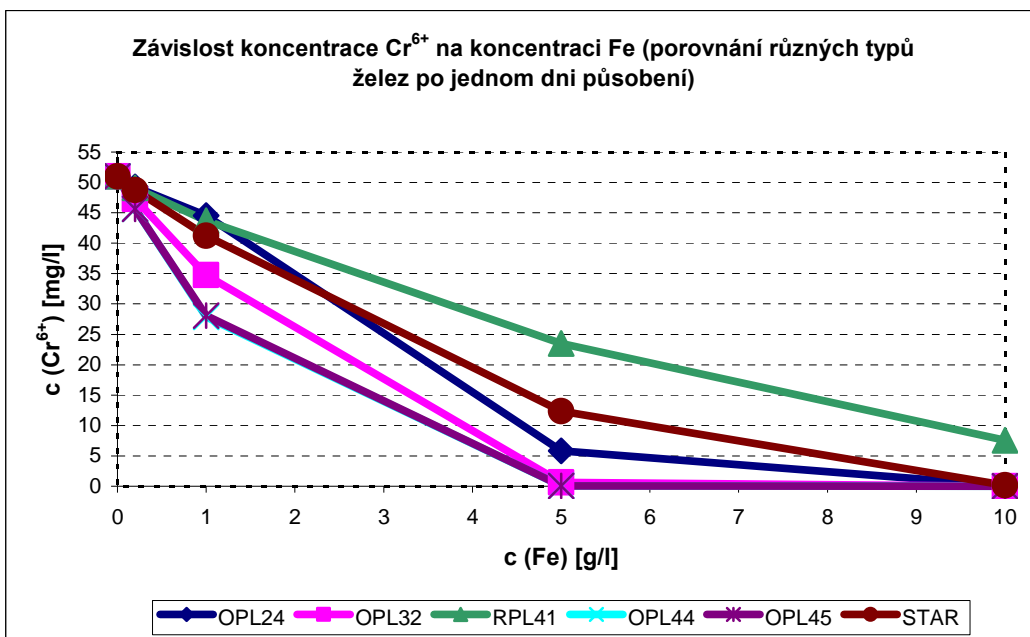
Jak již bylo zmíněno, byly provedeny dvě sady vsádkových testů, ve kterých byl sledován především pokles koncentrace Cr^{6+} v závislosti na čase, koncentraci nanoželeza v přidávané suspenzi nebo druhu přidávané suspenze. Další grafické výstupy příslušných naměřených hodnot pro obě sady testů jsou k nalezení v přílohách B a C.

3.1.1 První sada testů

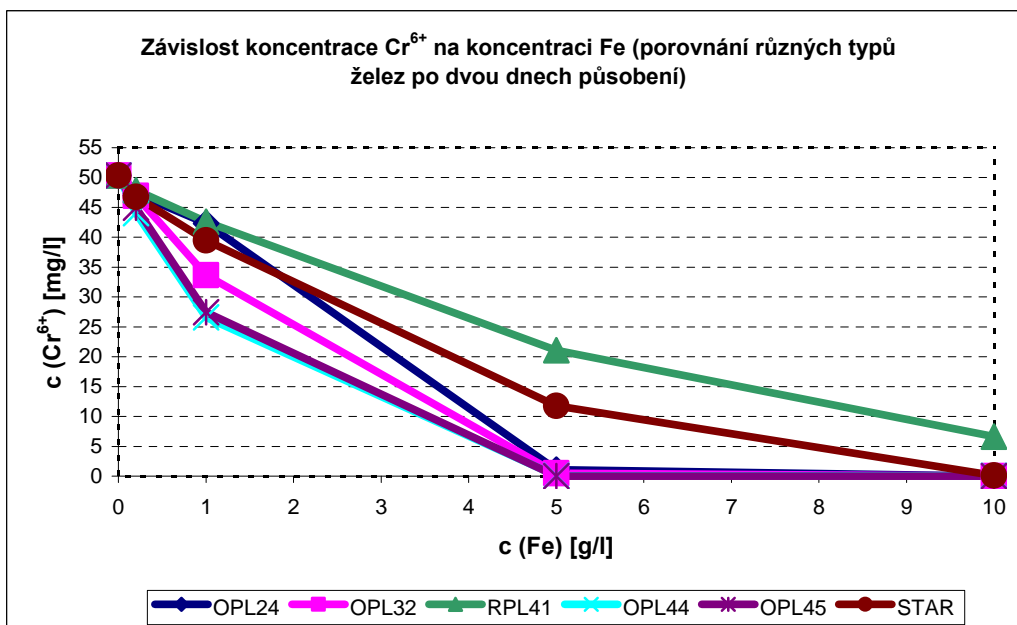
Výsledky získané z této sady testů byly hodnoty koncentrace Cr^{6+} , které se po přidavku různých typů nZVI s časem měnily. Z těchto hodnot v následujících grafech je patrné, že i když jsou si některé typy nZVI svou efektivitou při působení na kontaminovanou vodu podobné, je jejich účinnost většinou rozdílná.

Z grafů na obrázcích 13, 14 a 15 je patrné, že čím je koncentrace přidávaného nanoželeza větší, tím je i větší pokles koncentrace kontaminantu. To je shodné pro všechny typy použitých nZVI. Rozdílná je však míra poklesu sledované koncentrace. Z grafu na obrázku 13 je patrné, že po jednodenním působení jsou z tohoto hlediska nejúčinnějšími nZVI ty typu OPL, přičemž OPL24 má efektivitu oproti ostatním třem nejslabší. Jako nejhorší se jeví nanoželezo typu RPL41. Nanoželezo typu STAR je průměrné.

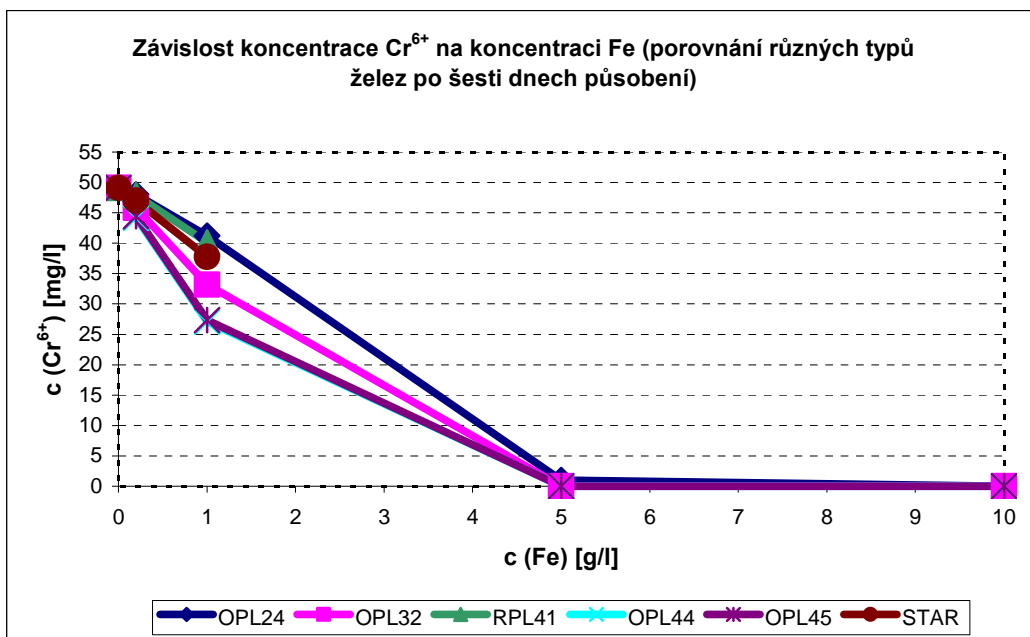
Po dvou dnech se již rozdíly mezi nZVI typu OPL smazávají (viz. Graf na Obr. 14) alespoň z pohledu vyšších koncentrací přidávaného nanoželeza. U nižších koncentrací je stále patrný rozdíl v účinnosti. Totéž se dá říci o dlouhodobějším, šestidenním působení, které je graficky znázorněno na obrázku 15.



Obr. 13 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na koncentraci přidávaného nanoželeza pro různé typy nZVI pro experiment běžící jeden den.



Obr. 14 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na koncentraci přidávaného nanoželeza pro různé typy nZVI pro experiment běžící dva dny.

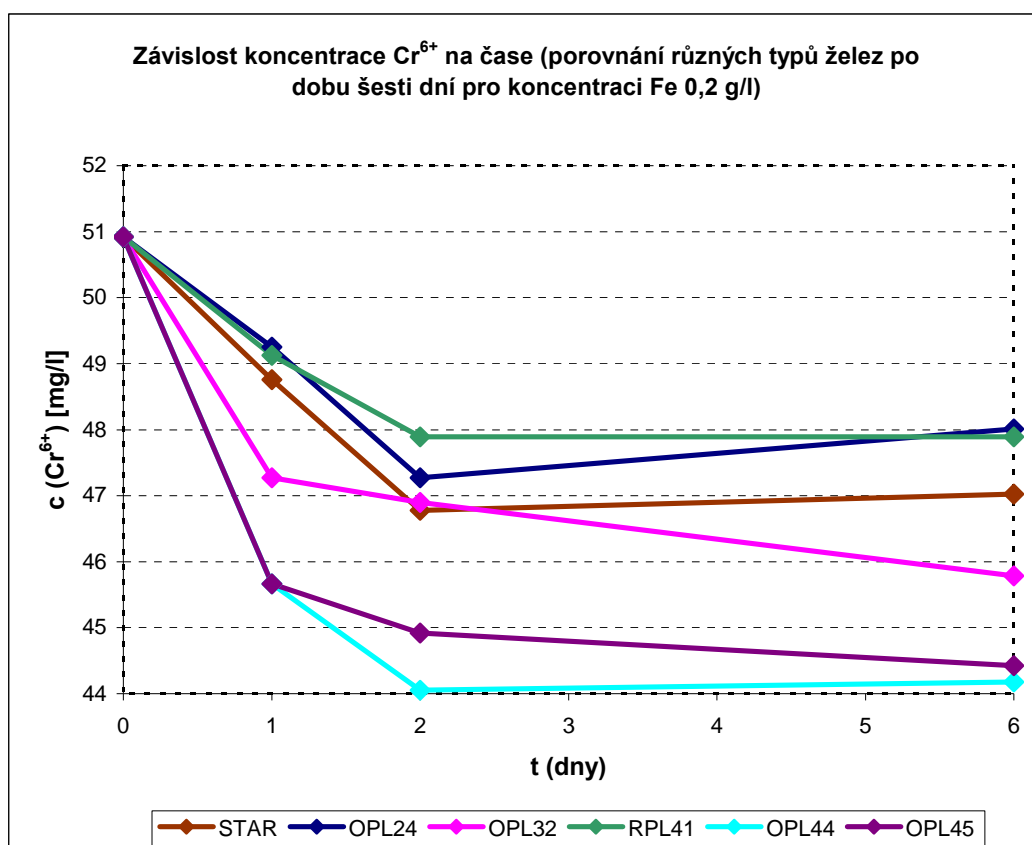


Obr. 15 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na koncentraci přidávaného nanoželeza pro různé typy nZVI pro experiment běžící šest dní.

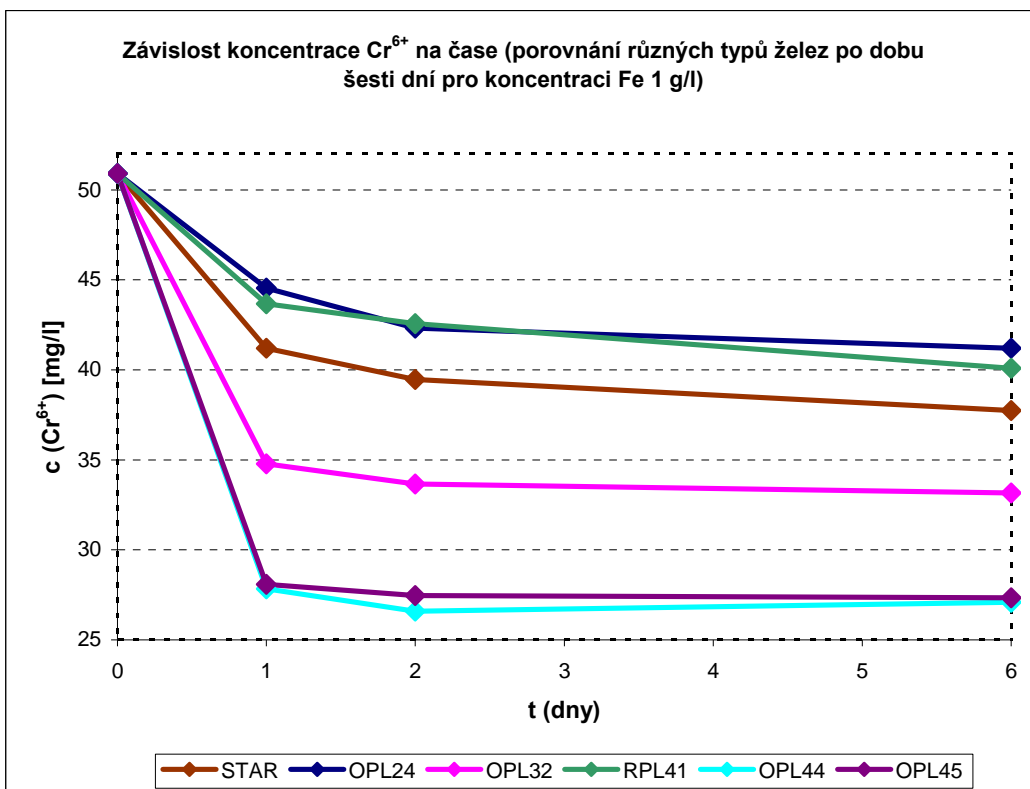
Z grafů na Obr. 16-19 vyplývá, které typy použitých nZVI jsou při redukcí Cr^{6+} neúčinnější. Těmi jsou OPL44 a OPL45. Mezi nimi je při nejnižší koncentraci 0,2 g/l (Obr. 16) jen nepatrný rozdíl, který se při vyšších koncentracích (Obr. 17-19) smazává a nanoželeza jsou si svojí účinností ekvivalentní.

Z uvedených grafů také vyplývá (viz. Obr. 19), že při nejvyšší koncentraci 10 g/l jsou si svojí účinností všechny použité typy nanoželeza, s výjimkou RPL41, rovny.

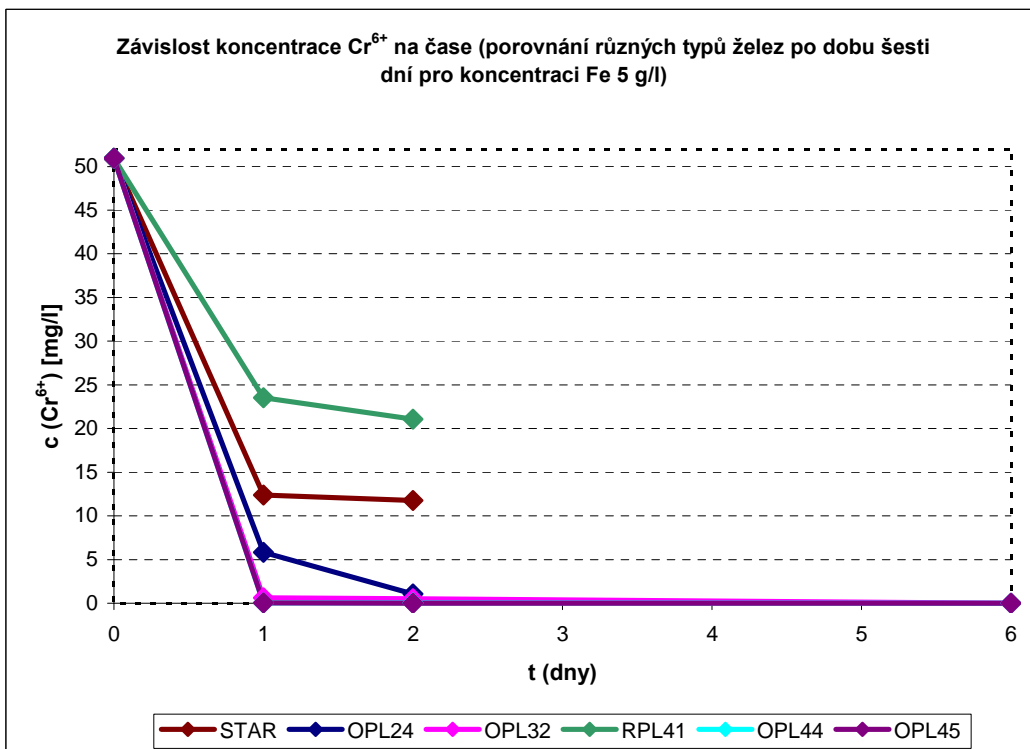
Z výše zmíněného vyplývá, že čím je koncentrace použitého nanoželeza vyšší, tím jsou rozdíly mezi využitými typy nZVI menší.



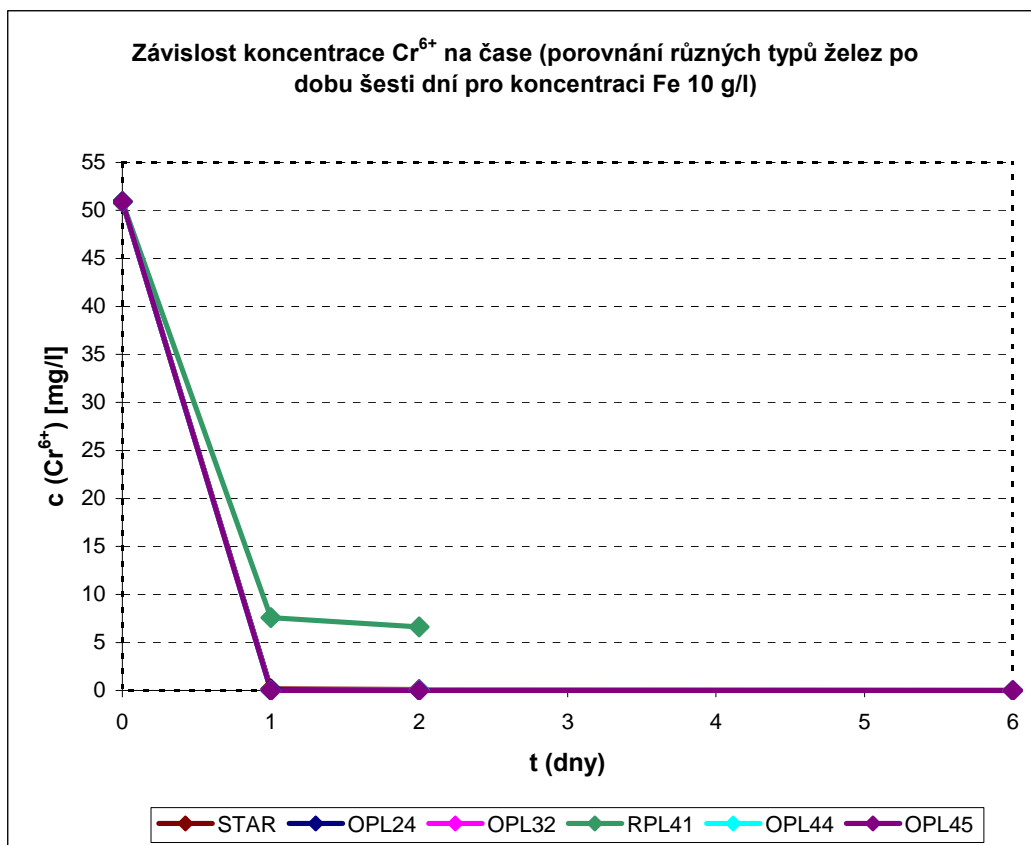
Obr. 16 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé typy nZVI a jejich jednotnou koncentraci 0,2 g/l. Experiment běžel šest dní.



Obr. 17 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé typy nZVI a jejich jednotnou koncentraci 1 g/l. Experiment běžel šest dní.



Obr. 18 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé typy nZVI a jejich jednotnou koncentraci 5 g/l. Experiment běžel šest dní.



Obr. 19 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé typy nZVI a jejich jednotnou koncentraci 10 g/l. Experiment běžel šest dní.

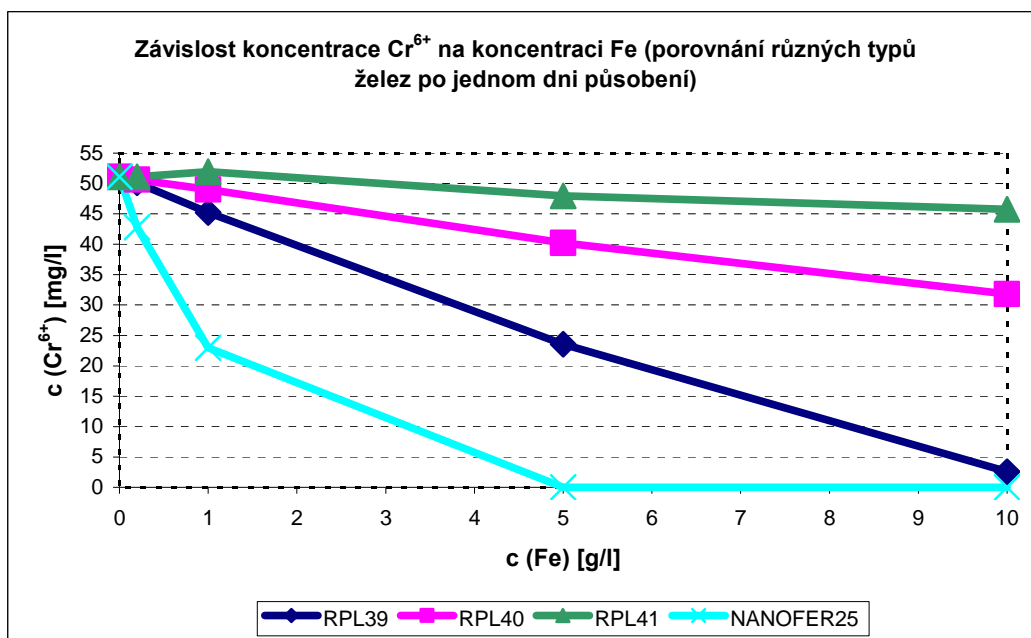
3.1.2 Druhá sada testů

Mezi výsledky získané z druhé sady testů patří hodnoty koncentrace Cr^{6+} , pH a ORP po přidavku různých typů nZVI. Na následujících grafech (viz. Obr. 20, 21 a 22) je patrný rozdíl vlivu užitých nZVI na sledované parametry.

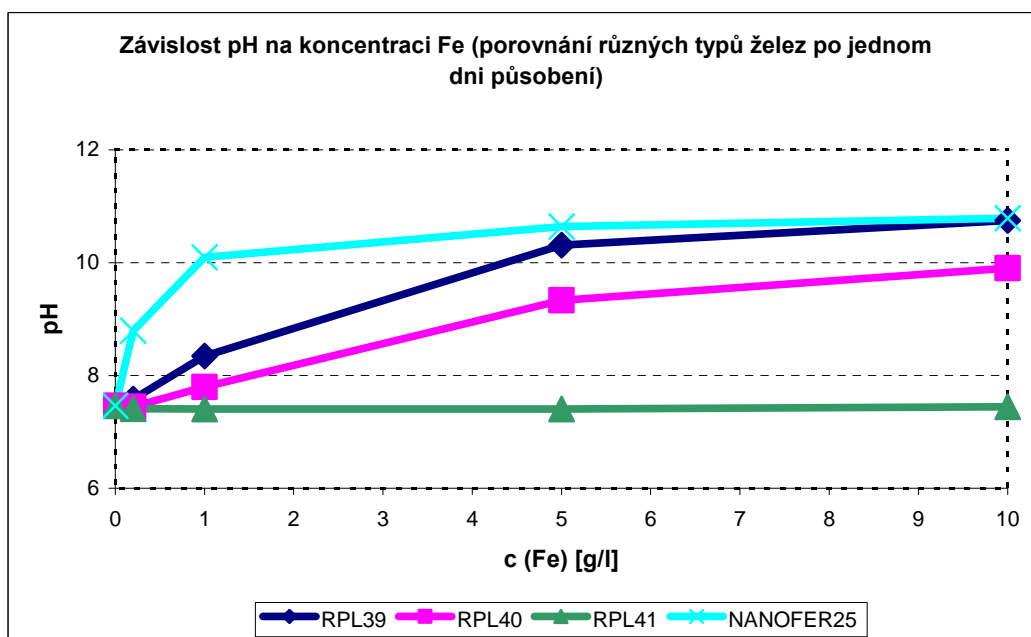
Na grafu z obrázku 20 můžeme sledovat pokles koncentrace kontaminantu po přidavku příslušného typu nanoželeza. U všech typů je patrné, že s rostoucí koncentrací nZVI v roztoku roste i jejich schopnost Cr^{6+} odstraňovat. Také je zde vidět, že nejhorších výsledků dosahuje nanoželezo RPL41, uspokojivějších poté RPL40 a nejlépe si z této trojice vede RPL39. Zdaleka nejlepší je však NANOFER25, který už při své koncentraci 5 g/l dosahuje nulové koncentrace kontaminantu.

Graf na obrázku 21 nám znázorňuje změnu pH po přidavku nZVI. Zde je pořadí účinnosti jednotlivých typů nanoželez shodné s předchozím sledovaným parametrem (koncentrace kontaminantu). Nicméně rozdíly již nejsou tak markantní jako v předešlém případě.

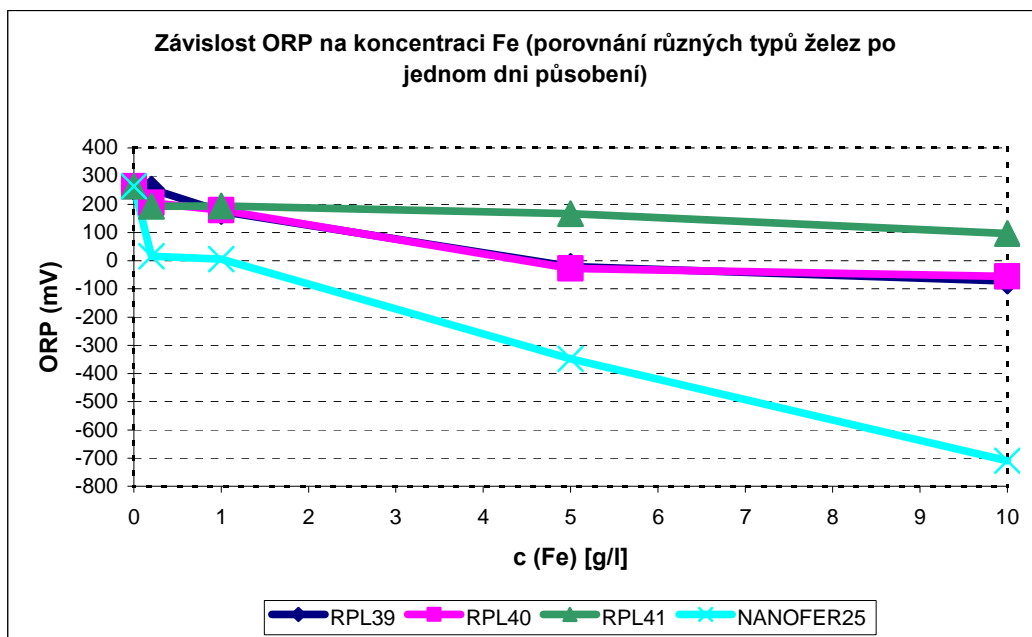
Třetí a poslední graf této sady testů je ten z obrázku 22. I zde je pořadí účinnosti jednotlivých typů nanoželez shodné s prvním, a tedy i s druhým, sledovaným parametrem. I když RPL39 a RPL40 jsou ve svém vlivu na oxidačně redukční potenciál roztoku téměř shodné.



Obr. 20 Graf závislosti koncentrace Cr⁶⁺ na koncentraci přidávaného nanoželeza pro různé typy nZVI pro experiment běžící jeden den.



Obr. 21 Graf závislosti pH na koncentraci přidávaného nanoželeza pro různé typy nZVI pro experiment běžící jeden den.



Obr. 22 Graf závislosti ORP na koncentraci přidávaného nanoželeza pro různé typy nZVI pro experiment běžící jeden den.

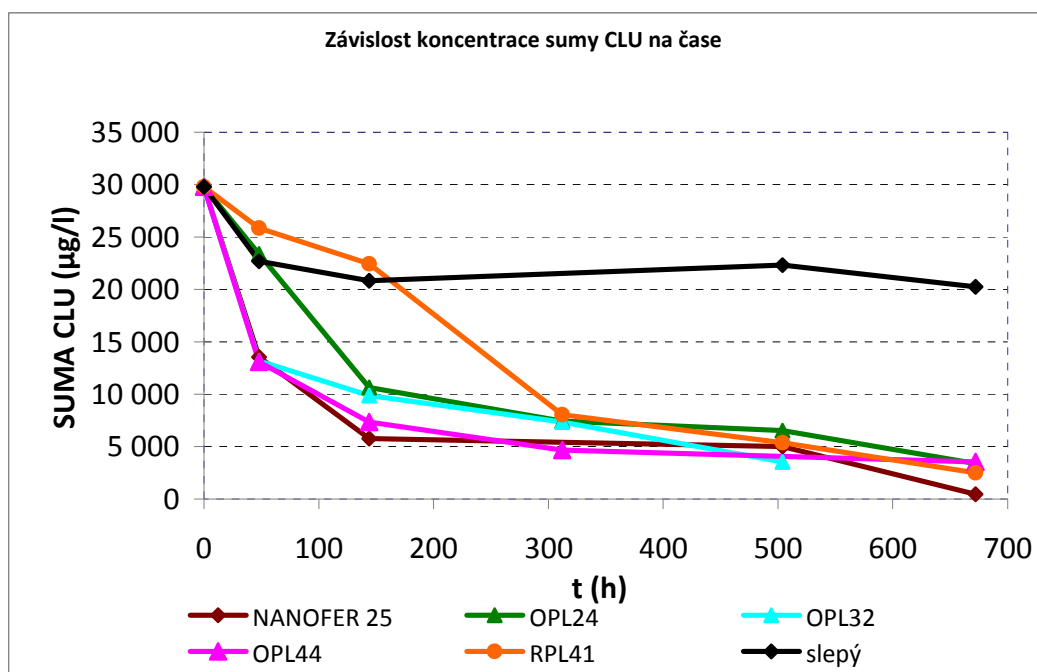
3.1.3 RPL41

Nanoželezo RPL41 bylo využito v obou sadách vsádkových testů. Jak je vidět z grafů na Obr. 13 a následně na Obr. 22, byla jeho účinnost po jednom dni působení rozdílná, ve druhé sadě testů dokonce značně menší. To je s největší pravděpodobností zapříčiněno způsobem dávkování nanoželeza do vzorku. V prvním případě bylo přidáváno ve formě vodné suspenze, kdežto ve druhém případě samotné v suchém stavu. Ve vodné suspenzi se rozmixováním podařilo rozdělit agregáty nZVI na menší a tedy i reaktivnější části. Proto je reakční rychlost RPL41 ve formě vodné suspenze větší v porovnání s RPL41 v suchém stavu.

3.1.4 Vsádkové testy s chlorovanými uhlovodíky

Jak je z grafu (Obr. 23) patrné, všechny typy nanoželeza prokázaly schopnost degradace a přímého rozkladu CLU (současný pokles všech chlorovaných etenů ve směsi). Nejúčinnější byl NANOFE25, ostatní materiály za ním, zejména v první polovině testu, zaostávaly, poté se jejich účinnost NANOFEru25 přiblížila. Po jednom měsíci bylo odbouráno cca 33-34 % původního obsahu CLU (po odečtení přirozené volatilizace, která činí přibližně 30 %).

Zajímavé je srovnání účinnosti nanoželeza NANOFE25 a OPL24. OPL24 má podíl Fe^0 pouze cca 26 %, kdežto NANOFE25 cca 88 %. I tak si jsou svými účinnostmi podobné, což může být způsobeno sorpcí CLU na uhlíkový nosič nanoželeza OPL24.



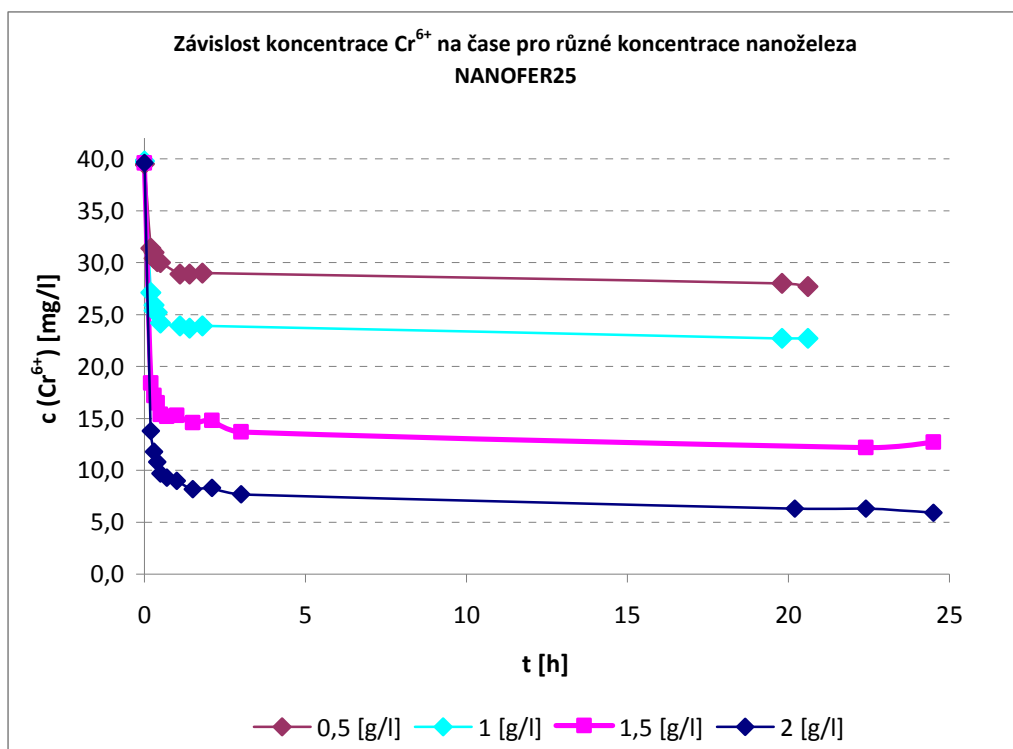
Obr. 23 Graf závislosti koncentrace sumy chlorovaných uhlovodíků na čase pro různé typy nZVI o koncentraci 1 g/l.

3.2 Výsledky reaktorových testů

Tato kapitola obsahuje nejvýznamnější výsledky reaktorových testů. Vzhledem k množství získaných výsledků se další nachází v příloze D.

3.2.1 Různé koncentrace nanoželeza NANOFER25

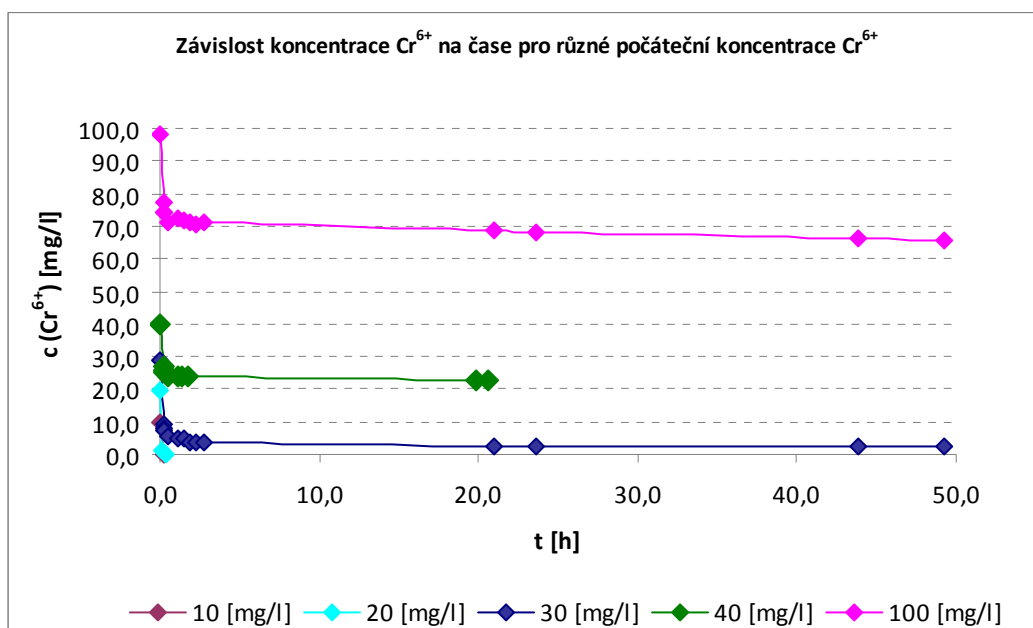
Graf na Obr. 24 představuje průběh reakce nanoželeza NANOFER25 o různých koncentracích s Cr^{6+} v kontaminované vodě. Ve všech případech celková koncentrace kontaminantu klesala a průběh reakcí byl shodný. Lišily se hodnoty konečné koncentrace Cr^{6+} , na kterých se jednotlivé vzorky ustálily. Tyto hodnoty byly tím menší, čím vyšší byla koncentrace nZVI ve vzorku.



Obr. 24 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé koncentrace použitého nanoželeza. Počáteční koncentrace Cr^{6+} v kontaminované vodě byla cca 40 mg/l.

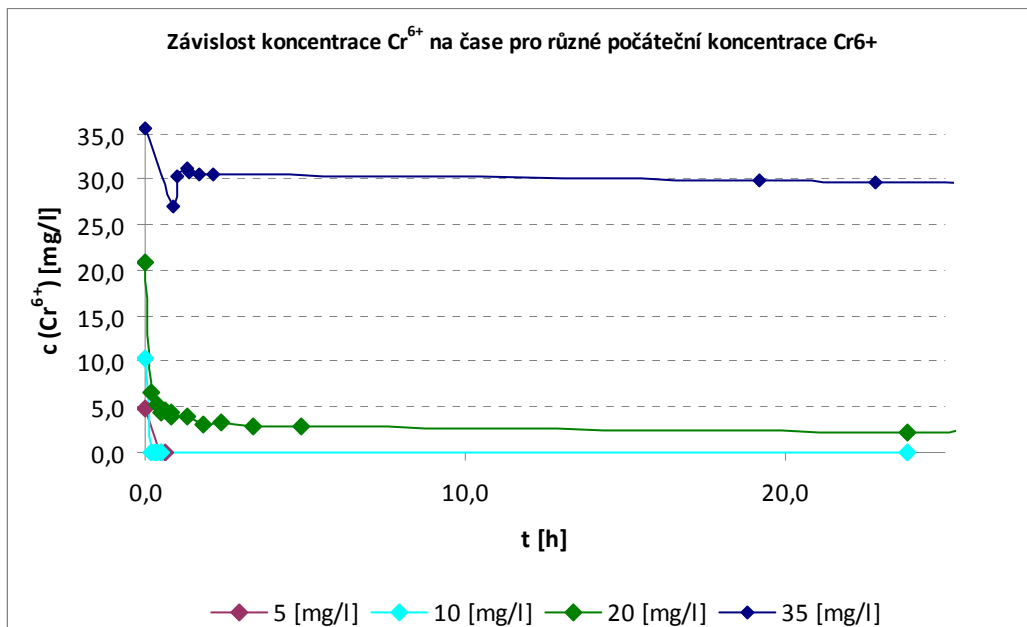
3.2.2 Různé koncentrace kontaminantu Cr⁶⁺

Grafy na Obr. 25 a na Obr. 26 znázorňují pokles kontaminantu Cr⁶⁺ z různé původní hodnoty po přidavcích nanoželeza NANOFER25 o koncentraci 1 g/l (viz. Obr. 25) a 0,5 g/l (viz. Obr. 26). Z prvního zmiňovaného grafu je jasně patrné, že pro nižší koncentrace Cr⁶⁺ (10 mg/l a 20 mg/l) ve vodě byla redukce kontaminantu a ustálení jeho konečné koncentrace rychlejší, než v případě vyšších koncentrací (30 mg/l, 40 mg/l a 100 mg/l). Tento fakt však s největší pravděpodobností souvisí s zatím ne zcela objasněným reakčním mechanismem, kdy předpokládáme, že reakce neprobíhá nebo neprobíhá výhradně jako kontaktní. Prudký pokles kontaminantu v první minutě reakce je nejspíše způsoben produkty reakce nanoželeza s vodou v dávkované suspenzi. Hlubší studium reakčního mechanismu však bylo nad rámec této práce.



Obr. 25 Graf závislosti koncentrace Cr⁶⁺ na čase pro různé počáteční hodnoty koncentrace Cr⁶⁺ v kontaminované vodě. Koncentrace přidávaného nanoželeza NANOFER25 byly ve všech případech 1 g/l.

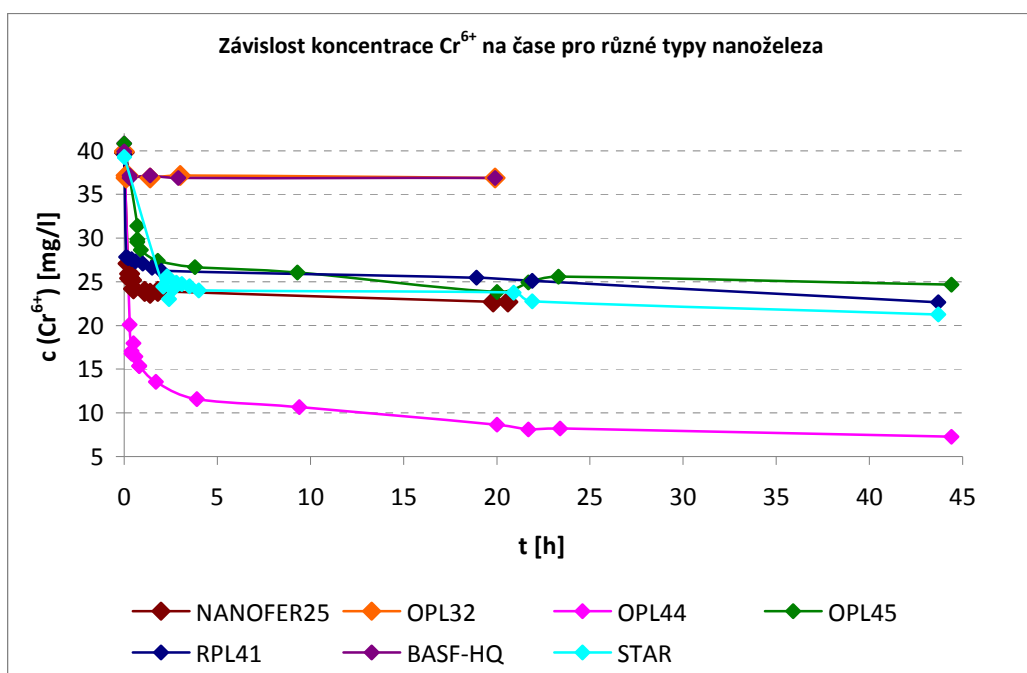
Totéž co pro předešlý platí i pro druhý zmiňovaný graf (Obr. 26). V tomto případě se však jedná o větší rychlost reakce pro koncentrace 5 mg/l a 10 mg/l a o něco pomalejší pro koncentrace 20 mg/l a 35 mg/l.



Obr. 26 Graf závislosti koncentrace Cr⁶⁺ na čase pro různé počáteční hodnoty koncentrace Cr⁶⁺ v kontaminované vodě. Koncentrace přidávaného nanoželeza NANO FER25 byly ve všech případech 0,5 g/l.

3.2.3 Různé typy nanoželeza

Průběhy reakcí znázorněné v grafu na Obr. 27 představují srovnání několika typů nZVI, které byly při reaktorových pokusech postupně testovány. Nejlepšího výsledku dosáhlo nanoželezo typu OPL44, u kterého se konečná koncentrace Cr^{6+} ustálila na nejnižší hodnotě. Průměrného výsledku dosáhla nanoželeza NANOFER25, STAR, OPL45 a RPL41. Minimálního poklesu kontaminantu docílily nZVI typu OPL32 a BASF-HQ.



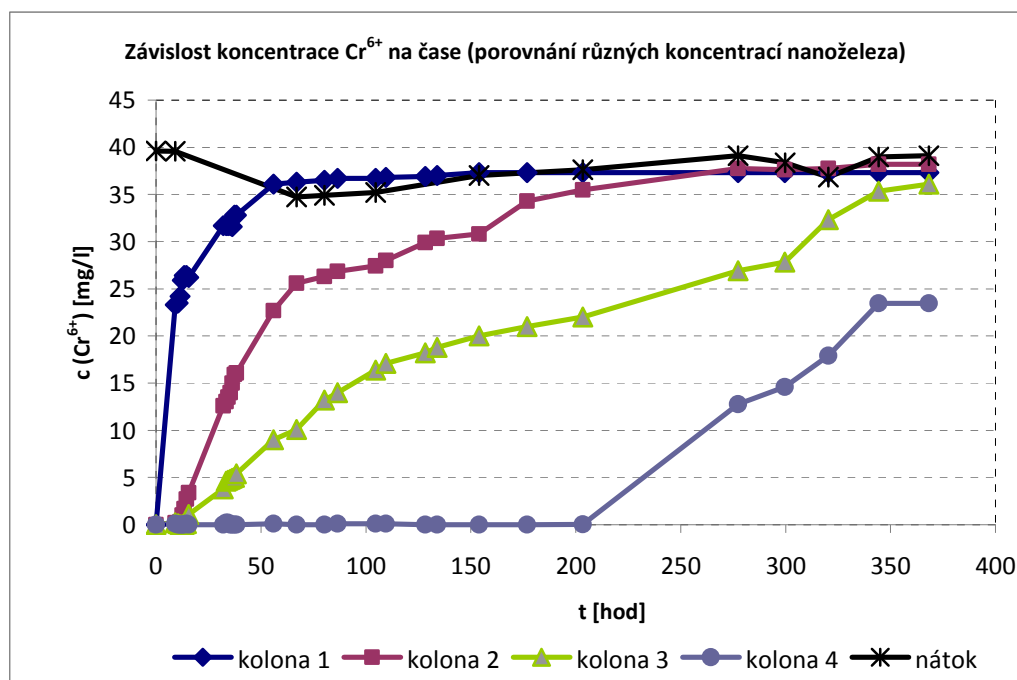
Obr. 27 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé typy nanoželeza. Koncentrace použitého nanoželeza byla ve všech případech 1 g/l. Počáteční koncentrace Cr^{6+} v kontaminované vodě byla cca 40 mg/l.

3.3 Výsledky kolonových testů

Prozatím byly provedeny dvě sady kolonových testů pro nanoželezo typu NANOFER25. Výsledky slouží k optimalizaci kapacity nZVI pro redukci Cr^{6+} v horninovém prostředí. Testy s dalšími typy nanoželeza budou následovat, avšak již nejsou zahrnuty v této diplomové práci.

3.3.1 První sada kolonových testů

Z grafu na Obr. 28 jednoznačně vyplývá, že s rostoucím množstvím nanoželeza v zemině roste i doba, po kterou je takováto soustava schopna redukovat Cr^{6+} v protékající vodě. Avšak nehledě na množství nZVI v takovémto systému, po určité době dochází k vyčerpání jeho redukční kapacity a daná soustava již není déle schopná protékající kontaminant odbourávat.



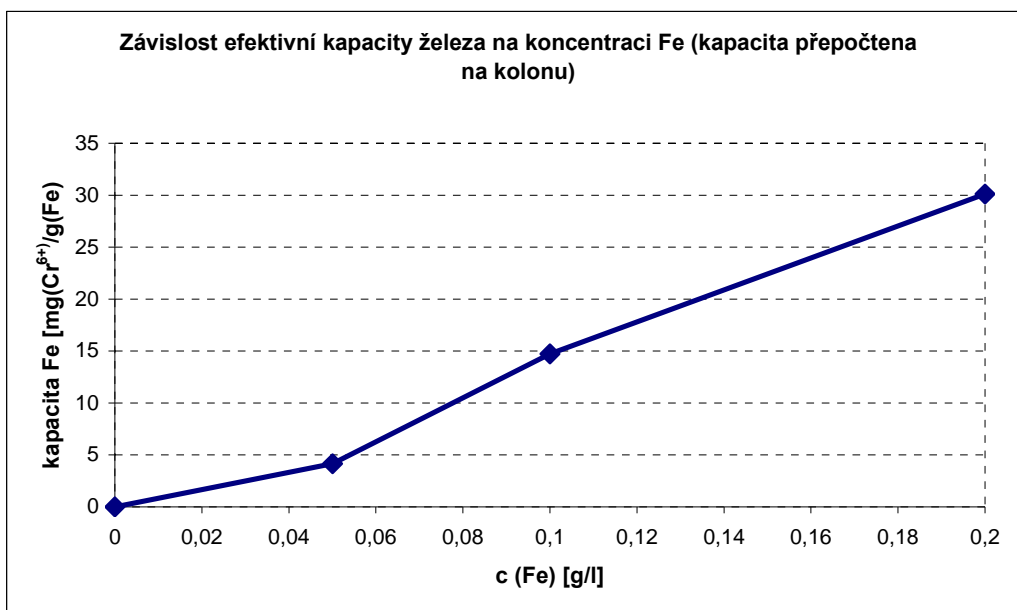
Obr. 28 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé koncentrace nanoželeza v kolonách. Kolona 1: bez přidavku; Kolona 2: 0,05 g Fe na 100 g zeminy; Kolona 3: 0,1 g Fe na 100 g zeminy; Kolona 4: 0,2 g Fe na 100 g zeminy.

Pro tuto sadu testů byly vypočítány efektivní redukční kapacity železa pro stálou koncentraci kontaminantu Cr^{6+} v protékající vodě (40 mg/l) v závislosti na jeho množství v příslušné koloně. Jejich hodnoty viz. Tab. 4.

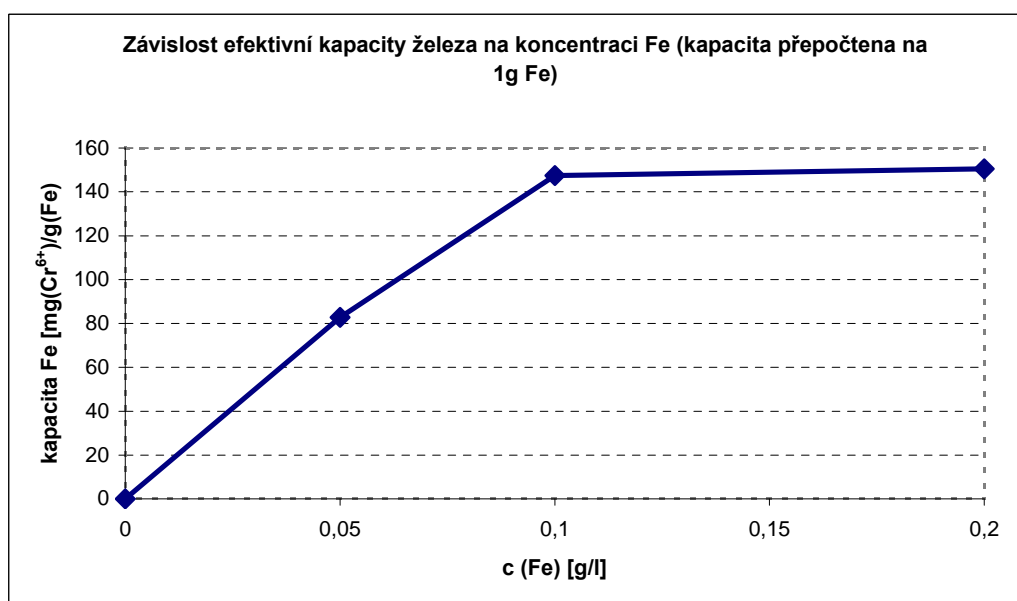
Tab. 4 Zaokrouhlené hodnoty efektivních kapacit Fe pro jednotlivá množství Fe v kolonách a přepočítané na 1 g Fe. Koncentrace Cr^{6+} v proudící vodě je u všech kolon 40 mg/l.

m (Fe) [g/kolona]	0	0,05	0,1	0,2
Efektivní kapacita (Fe) [mg(Cr^{6+})/g(Fe)] pro kolonu	0	4,1	14,7	30,1
Efektivní kapacita (Fe) [mg(Cr^{6+})/g(Fe)] pro 1 g nanoželeza	0	82,8	147,4	150,5

Grafy (viz. Obr. 29 a 30) zobrazují závislost efektivní redukční kapacity železa na jeho koncentraci v jednotlivých kolonách. Ukazuje se, že čím je v koloně nanoželeza více, tím je i jeho efektivní redukční kapacita větší (viz, Obr. 29). Z grafu na Obr. 30, který přepočítává efektivní redukční kapacitu na 1 g Fe je patrné, že u nižších koncentrací, konkrétně u 0,05 g/kolona, není ani zdaleka tak efektivní jako u koncentrací vyšších. Přesněji až do koncentrace cca 0,1 g/kolona. Při nižším podílu nanoželeza ve směsi se zeminou se patrně železo spotřebovává na jiné reakce, než je redukce kontaminantu Cr^{6+} .



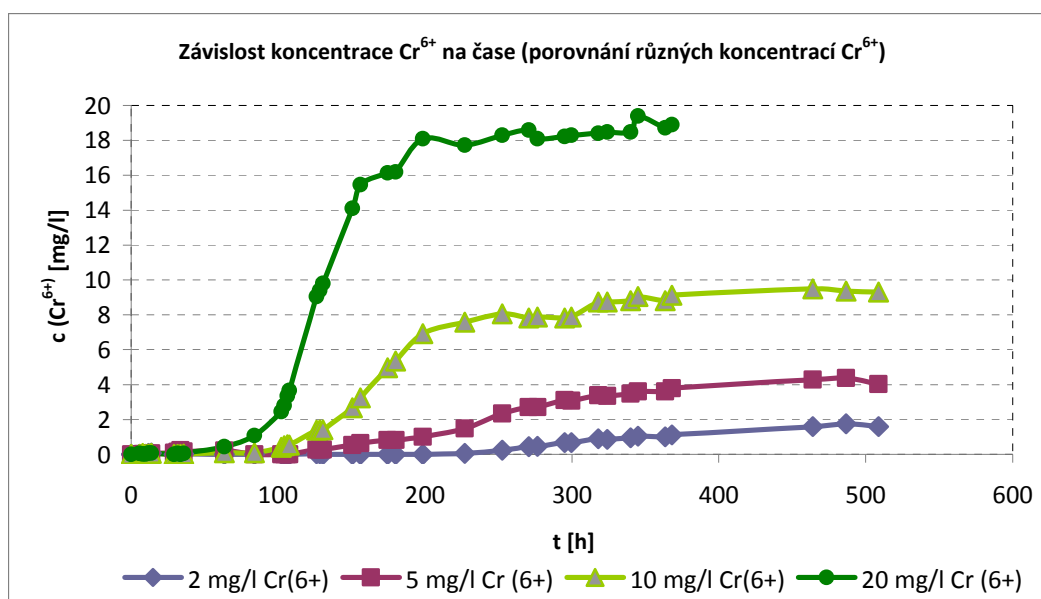
Obr. 29 Graf závislosti efektivní kapacity železa na koncentraci Fe ve směsi zemina + nanoželezo obsažené v koloně. Znáznorněná kapacita je přepočtená na obsah Fe v jednotlivých kolonách.



Obr. 30 Graf závislosti efektivní kapacity železa na koncentraci Fe ve směsi zemina + nanoželezo obsažené v koloně. Znáznorněná kapacita je přepočtená na 1 g Fe vztážený k reálnému obsahu Fe v příslušné koloně.

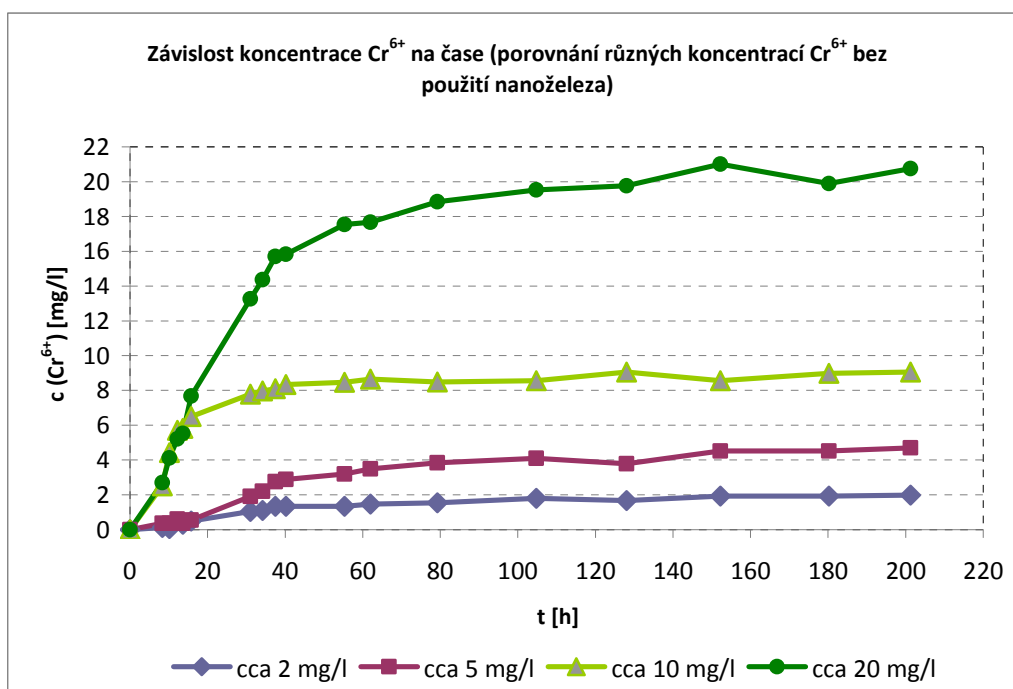
3.3.2 Druhá sada kolonových testů

Graf na Obr. 31 představuje účinnost směsi zeminy a nanočástic NANOFER25 (0,05 g nZVI na 100 g zeminy) pro odbourávání Cr^{6+} z protékající vody. Z grafu je zjevné, že směs vydrží plnit svoji funkci déle pro nižší koncentraci kontaminantu v protékající vodě.



Obr. 31 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé koncentrace Cr^{6+} ve vodě protékající kolonou.

Graf na Obr. 32 představuje hodnotu koncentrace Cr^{6+} ve vodě po průtoku kolonou bez jakéhokoli přídavku nanoželeza. Je z něj patrné, že samotná zemina nemá významný vliv na změnu koncentrace Cr^{6+} v protékající vodě, tedy je její sorpčně redukční kapacita oproti nanoželezu nízká.



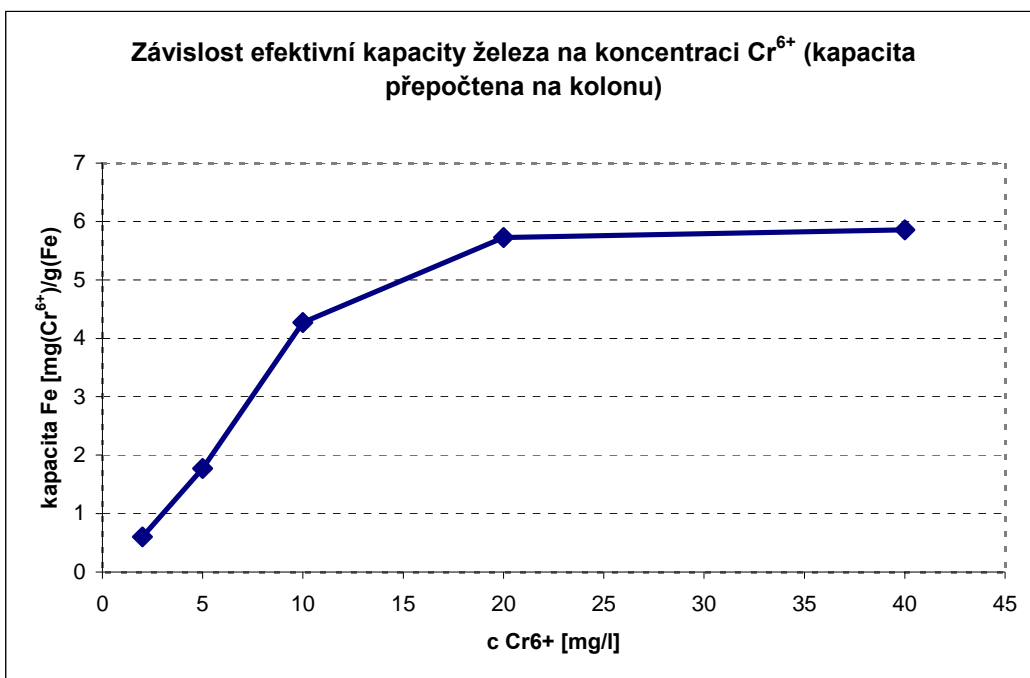
Obr. 32 Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na čase pro různé koncentrace Cr^{6+} ve vodě protékající kolonou. Zemina v kolonách bez přídavku Fe.

I pro druhou sadu kolonových testů byly vypočítány efektivní redukční kapacity železa. Tentokrát pro stálé množství nanoželeza v koloně (0,05 g) v závislosti na koncentraci kontaminantu Cr^{6+} ve vodě protékající příslušnou kolonou. Jejich hodnoty viz. Tab. 5.

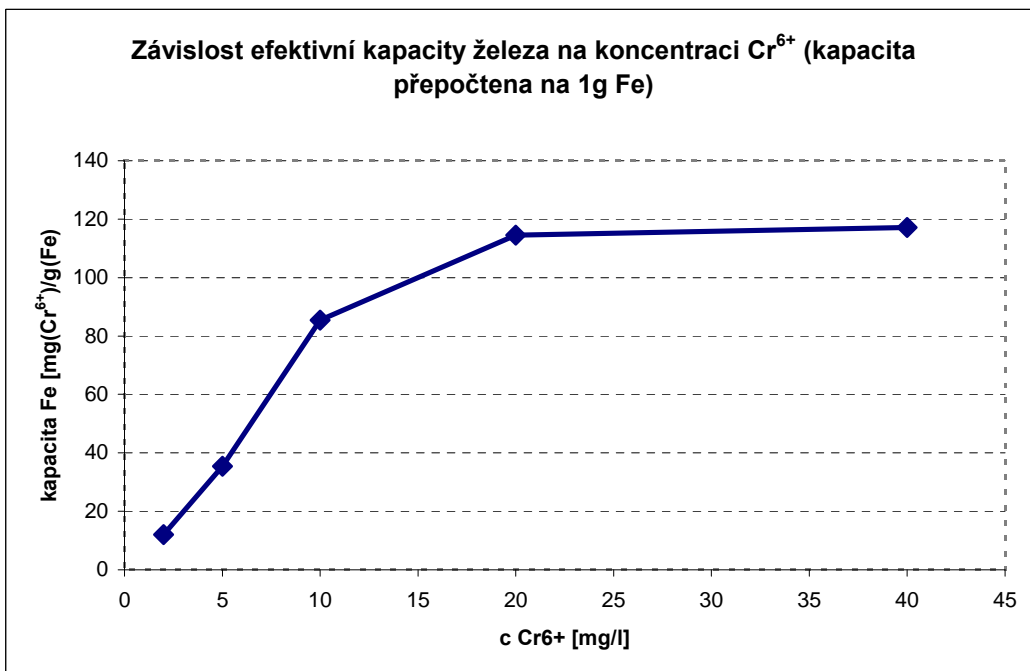
Tab. 5 Zaokrouhlené hodnoty efektivních kapacit Fe pro jednotlivé koncentrace Cr^{6+} ve vodě proudící kolonou. Efektivní kapacity pro dané množství Fe v kolonách a přepočítané na 1 g Fe. Množství Fe ve všech kolonách je 0,05 g.

c (Cr^{6+}) [mg/l]	2	5	10	20	40
Efektivní kapacita (Fe) [mg(Cr^{6+})/g(Fe)] pro kolonu	0,6	1,77	4,27	5,73	5,86
Efektivní kapacita (Fe) [mg(Cr^{6+})/g(Fe)] pro 1 g nanoželeza	12,07	35,38	85,39	114,54	117,1

Grafy (viz. Obr. 33 a 34) stejně jako u první sady kolonových testů zobrazují závislost efektivní redukční kapacity železa, ovšem tentokrát na koncentraci kontaminantu Cr^{6+} ve vodě, která protéká jednotlivými kolonami. Oba grafy jsou téměř totožné (až na celkovou redukční kapacitu), důvodem je stejný obsah nanoželeza ve všech kolonách. Výsledky ukazují, že čím je koncentrace kontaminantu v protékající vodě menší, tím je i menší redukční kapacita nanoželeza. Ta se ustálí až kolem hodnoty 20 mg/l pro koncentraci kontaminantu. Tentokrát bude nižší kapacita způsobena nejspíše nadbytkem nanoželeza v zemině.



Obr. 33 Graf závislosti efektivní kapacity železa na koncentraci Cr^{6+} ve vodě protékající směsí zemina + nanoželezo obsažené v koloně. Znázorněná kapacita je přepočtená na obsah Fe v jednotlivých kolonách.



Obr. 34 Graf závislosti efektivní kapacity železa na koncentraci Cr^{6+} ve vodě protékající směsí zemina + nanoželezo obsažené v koloně. Znázorněná kapacita je přepočtená na 1 g Fe vztahený k reálnému obsahu Fe v příslušné koloně.

Závěry

Zadáním a cílem této práce bylo studium reaktivity různých typů nanočástic elementárního železa, v závislosti na vlastnostech jejich povrchu, schopnosti redukovat kontaminant Cr^{6+} a posouzení využití instrumentálních technik pro jejich studium. Při experimentech byly zkoumány redukční schopnosti jednotlivých typů nanoželeza a jejich vliv na výsledné hodnoty pH a ORP systému. Vedle těchto hodnot byla zkoumaným parametrem především konečná koncentrace Cr^{6+} ve vzorku pro různé typy nanoželeza a jeho rozdílnou koncentraci ve vzorku. Předpokládaným výsledkem byla větší reaktivita v případě vyšší koncentrace přidávaného nanoželeza.

Co se týká srovnání redukčních schopností jednotlivých typů nanoželeza, nejlepších výsledků dosahovala řada OPL, konkrétně OPL44, následovaný jen o něco méně úspěšným OPL45. Ke srovnatelným výsledkům dospěl i NANOFER25.

Zajímavé se zdá srovnání reaktivity nanoželeza RPL41 v suchém stavu s jeho suspenzí. Při použití suspenze sice nedosahoval takových výsledků jako výše zmiňované typy OPL44, OPL45 a NANOFER25, jeho účinnost byla nicméně uspokojivá. To se již nedá říci při jeho použití v suchém stavu, kdy docházelo jen k nepatrnému poklesu sledovaných parametrů, tedy koncentrace Cr^{6+} a ORP. S největší pravděpodobností je to způsobeno vytvářením agregátů nanočástic ve vzorku při dávkování RPL41 v suchém stavu a s tím související menší reaktivitou. Tento problém byl odstraněn použitím suspenze RPL41, která byla před použitím rozmixována a tím došlo k rozbití možných agregátů.

Schopnost degradovat chlorované uhlovodíky prokázaly všechny zkoumané materiály. Nejlepších výsledků dosáhl NANOFER25. Ostatní typy měly, zvláště z dlouhodobějšího hlediska, jen o něco málo menší účinnost.

Nejvýznamnější vliv na celkový pokles hodnoty ORP ve vzorku měl NANOFER25, ten se narozdíl od ostatních typů dostal i hluboko do záporných čísel.

Výsledky reaktorových testů ukazují velkou reakční rychlost v prvních minutách probíhající reakce pro všechny typy použitých nanoželez. Po tomto velmi rychlém začátku dochází už jen k pomalému poklesu koncentrace Cr^{6+} a po několika hodinách i k ustálení její konečné hodnoty. Jak již bylo zmíněno, je to

s největší pravděpodobností způsobeno produkty reakce nanoželeza s vodou. Proto se dá usuzovat, že reakce nanoželeza s kontaminantem neprobíhá jako kontaktní na povrchu nanočástic, ale jedná se o složitý soubor následných a paralelních reakcí, jejichž mechanismus není dosud zcela objasněn.

Kolonové testy ukázaly, že nanoželezo NANOFER25 si ve směsi se zeminou uchovává své redukční schopnosti tím déle, čím je ho více, nebo čím menší je koncentrace kontaminantu Cr^{6+} v protékající vodě. Tyto výsledky byly samozřejmě očekávané. Hlavní přínos kolonových testů byl ve zjištění efektivních redukčních kapacit pro daná množství nanoželeza v zemině, případně pro různé koncentrace Cr^{6+} ve vodě. Tyto výsledky napověděly, jaké množství nanoželeza je pro danou koncentraci kontaminantu nutné do zeminy dodat tak, aby byla výsledná redukce co nejefektivnější.

Dalšími experimenty by měly být kolonové testy s ostatními typy nanoželeza. Taktéž je ve vývoji metoda kolonového testu, při kterém by se nevyužívalo žádných plastů ani pryže (při stavbě kolony, nádoby apod.) tak, aby bylo možné provést kolonové testy i s chlorovanými uhlovodíky.

Literatura

- [1] Problematika šestimocného chromu, 2010. <http://www.ucitsnadno.cz>.
http://www.ucitsnadno.cz/index.php?page=shop.product_details&flypage=flypage.tpl&product_id=161&category_id=15&option=com_virtuemart&Itemid=67 (accessed Jan 14, 2012).
- [2] MIROSLAV ČERNÍK A KOLEKTIV: Chemicky podporované in situ sanacní technologie, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2010.
- [3] BARTOŇ, J. *Kontaminace podzemních vod chlorovanými uhlovodíky na lokalitě DKV Břeclav: Diplomová práce*. Brno: Masarykova univerzita, 2007.
- [4] MATĚJŮ, V. (ed.). *Kompendium sanačních technologií*. 1. st ed. 2006. ISBN 80-86832-15-5.
- [5] KLÍMKOVÁ, Š., NOSEK, J., ČERNÍK, M. In *Výzkum transportu povrchově aktivních směsí nanoželeza: Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi*. 2008, p. 17–22.
- [6] In-situ redukční technologie sanace podzemních vod s využitím nanočástic Fe(0), 2008 - 2010. <http://www.nanoiron.cz>.
<http://www.nanoiron.cz/cs/sanace-podzemnich-vod> (accessed Jan 16, 2012).
- [7] Šváb, M.; Nováková, T.; Müllerová, M.; Šubrt, J.; Závěta, K.; Gregorová, E. In *Některé poznatky z charakterizace „nano“železa*, Sanační technologie XI; , Ed.; 2008; pp 67–79.
- [8] LI, L., FAN, M., BROWN, R. C., VAN LEEUWEN, J., WANG, J., WANG, W., SONG, Y., ZHANG, P.: Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 2006, 36: 405-431
- [9] Klímková, Š. In *Železné nanočástice a jejich fyzikálně-chemické vlastnosti*, Sanační technologie XII; , Ed.; 2009; p 268.
- [10] Klímková, Š.; Černík, M.; Nosek, J.; Pluhař, T.; Lacinová, L. In *Povrchově modifikované nanočástice železa pro dechloraci organických kontaminantů*, Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi II; , Ed.; 2009; pp 21–25.

- [11] NURMI, J. T., TRATNYEK, P. G., SARATHY, V., BAER, D. R., AMONETTE, J. E., PECHER, K., WANG, C., LINEHAN, J. C., MATSON, D. W., PENN, R. L., DRIESSEN, M. D.: Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry and Kinetics. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39(5): 1221-1230
- [12] VOLKA, K. A KOLEKTIV, *Analytická chemie*. Praha : vydavatelství VŠCHT Praha, 1995., ISBN 80-7080-245-6
- [13] PITTER, P. *Hydrochemie*. Praha : vydavatelství VŠCHT Praha, 1999. 568 p.
- [14] DANEŠ, V. *Fyzikální chemie II.* 1.st ed. 1951.
- [15] KRAUS, M., SCHNEIDER, P., BERÁNEK, L. *Chemická kinetika pro inženýry*. 1.st ed. 1978. ISBN 04-621-78.
- [16] MALIJEVSKÝ, A., NOVÁK, J. P., LABÍK, S., MALIJEVSKÁ, I. *Breviár fyzikální chemie* [online]. VŠCHT, 2000, updated 24. ledna 2001 [cited 04 Feb 2012]. Available from: <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREVALL.pdf>.
- [17] HAVELKA, B. *Geometrická optika II. díl*. 1.st ed. 1955.
- [18] MALÁT, M. *Kolorimetrie*. 1.st ed. 1956.
- [19] BOSS, Ch. B., FREDEEN, K. J. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. 1989.
- [20] NOVÁČKOVÁ, M. *Studium přírůstových linií lithiasis laserovou ablací ve spojení s hmotnostní spektrometrií v indukčně vázaném plazmatu: Diplomová práce*. Brno: MASARYKOVA UNIVERZITA, 2009.
- [21] DEAN, J. A. *Chemické dělicí metody*. 1969.
- [22] PURNELL, H. *Plynová chromatografie*. 1966.
- [23] Zachař, P.; Sýkora, D. *Plynová chromatografie*. Ústav analytické chemie VŠCHT Praha. <http://www.vscht.cz/anl/lach2/GC.pdf> (accessed March 06, 2012).

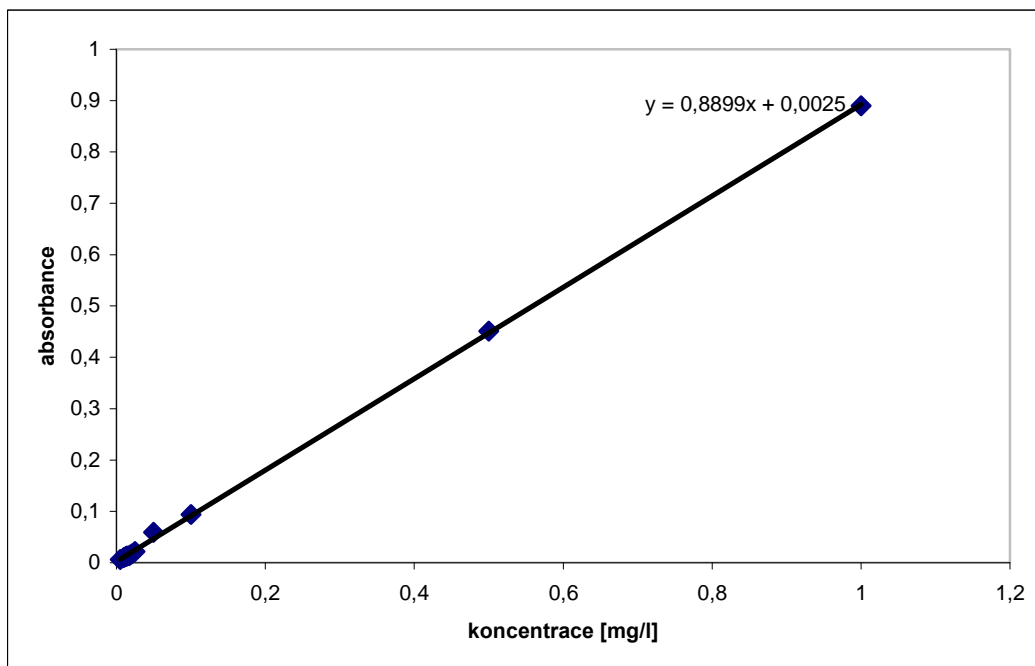
- [24] LACINA, P. *Využití plynové chromatografie pro stanovení reziduí léčiv ve vodách: Diplomová práce*. Brno: VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, 2009.
- [25] MOKÁŇOVÁ, R. *Analýza vonných látek v kosmetických prostředcích metodou plynové chromatografie: Diplomová práce*. Brno: VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, 2009.
- [26] Nosek, J.; Klímková, Š.; Černík, M. In *MĚŘENÍ VELIKOSTNÍ DISTRIBUCE NANOŽELEZA*; , Ed.;
- [27] Pinkas, J.; Moravec, Z. Stanovení měrného povrchu metodou BET. Syntéza a analýza nových materiálů (laboratorní cvičení). http://sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha7_BET.pdf (accessed March 05, 2012).

Přílohy

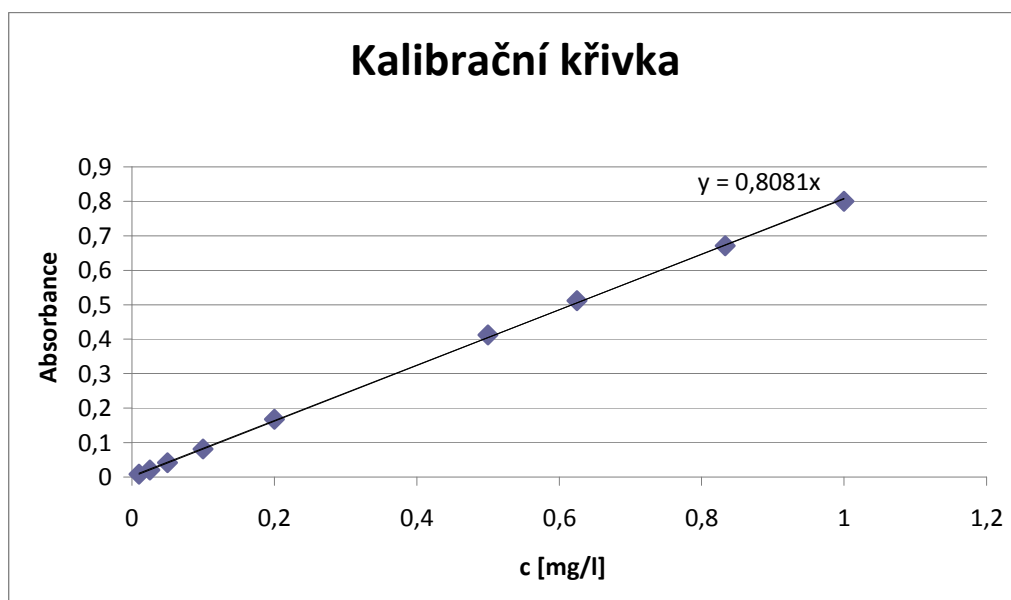
Seznam příloh:

Příloha A	Kalibrační křivky
Příloha B	Doplňkové výsledky první sady vsádkových testů
Příloha C	Doplňkové výsledky druhé sady vsádkových testů
Příloha D	Doplňkové výsledky reaktorových testů
CD příloha	Na přiloženém médiu se nachází elektronická verze diplomové práce ve formátu .DOC a .PDF. Také zde jsou veškeré soubory vzniklé při vyhodnocování výsledků a výpočtu různých hodnot.

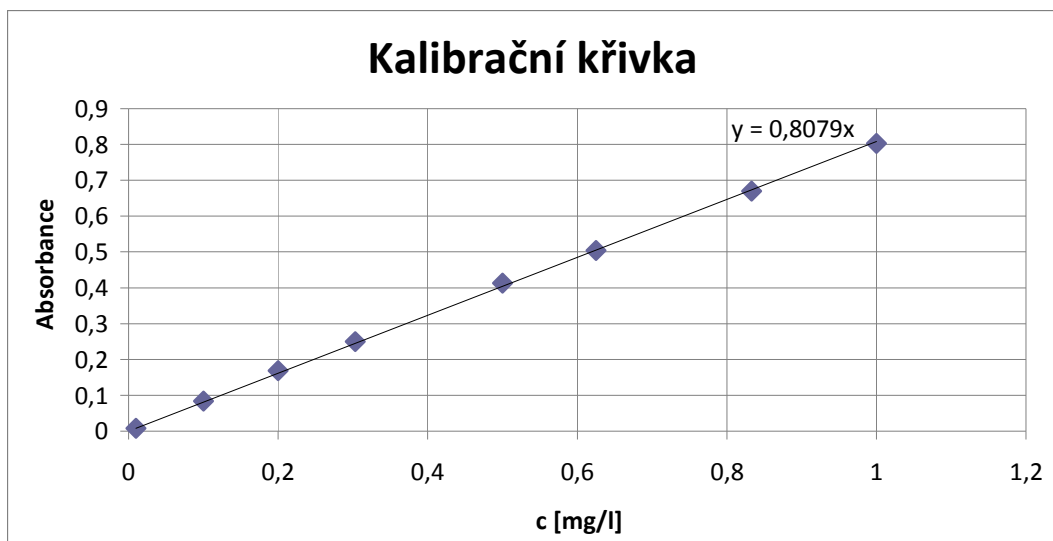
Příloha A – Kalibrační křivky



Kalibrační křivka pro výpočet koncentrace Cr⁶⁺ ve vzorku z 22.11.2011.

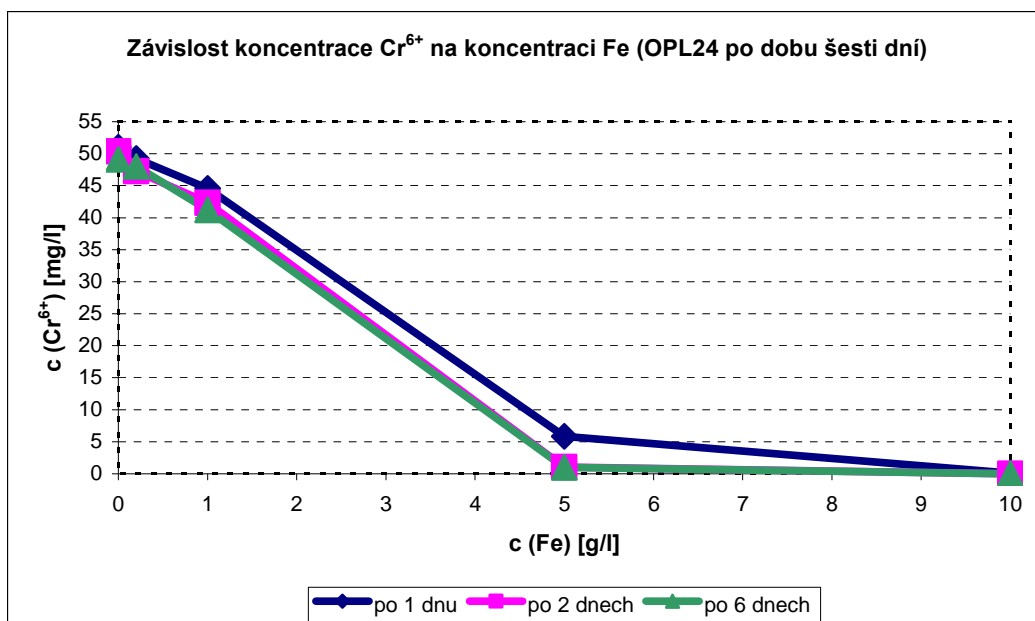


Kalibrační křivka pro výpočet koncentrace Cr⁶⁺ ve vzorku z 3.2.2012.

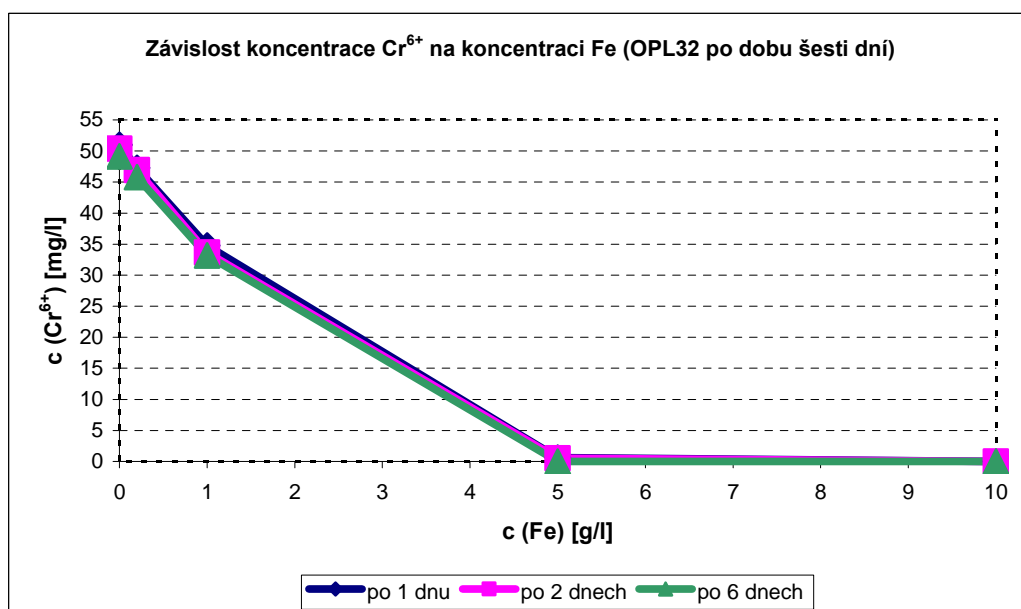


Kalibrační křivka pro výpočet koncentrace Cr^{6+} ve vzorku z 24.4.2012.

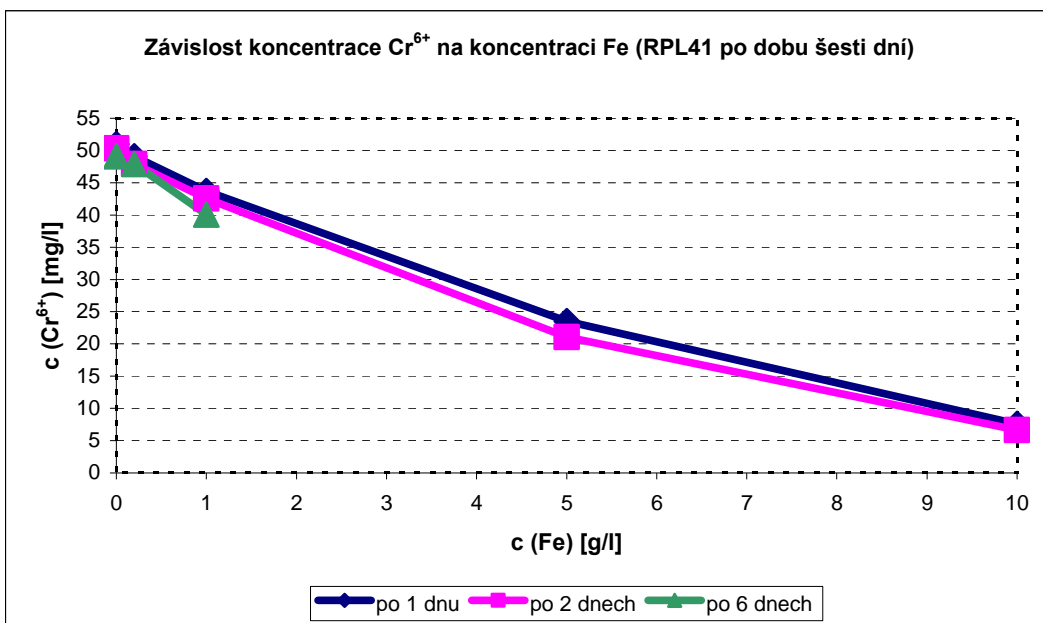
Příloha B - Doplňkové výsledky první sady vsádkových testů



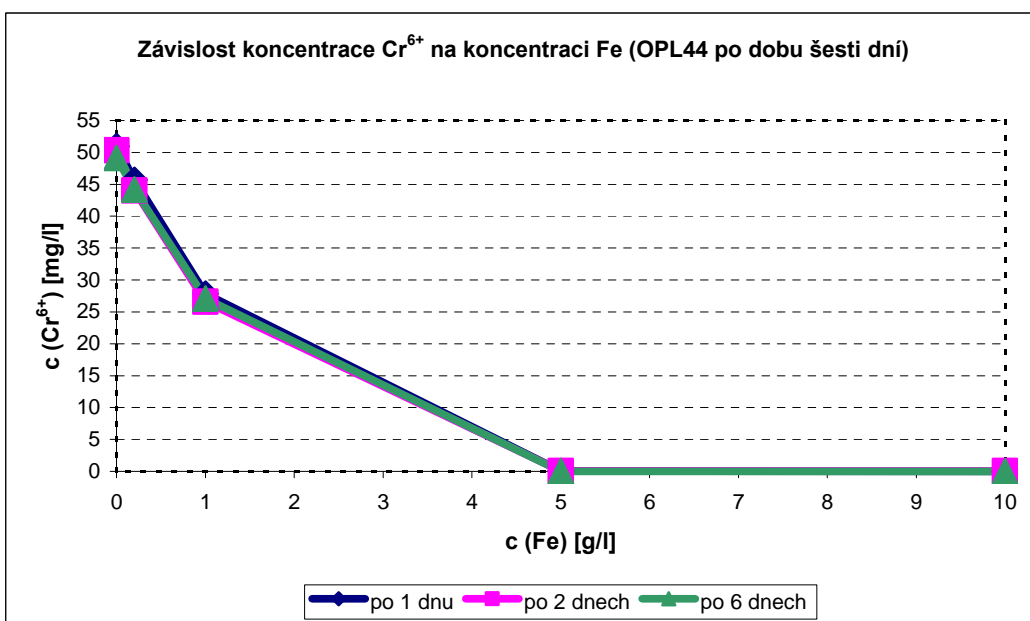
Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na koncentraci Fe pro nZVI typu OPL24 po dobu od jednoho do šesti dní.



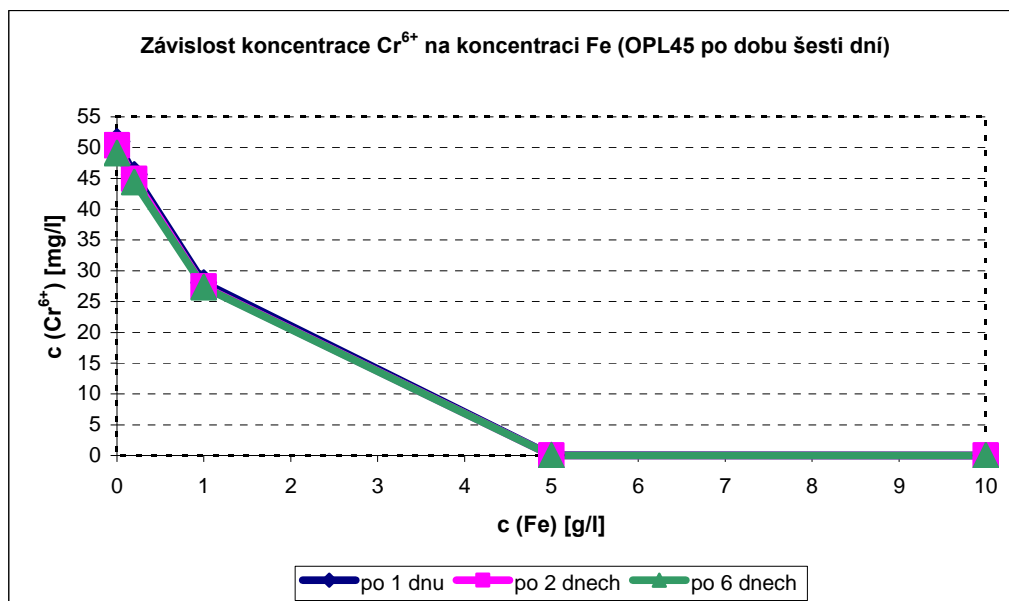
Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na koncentraci Fe pro nZVI typu OPL32 po dobu od jednoho do šesti dní.



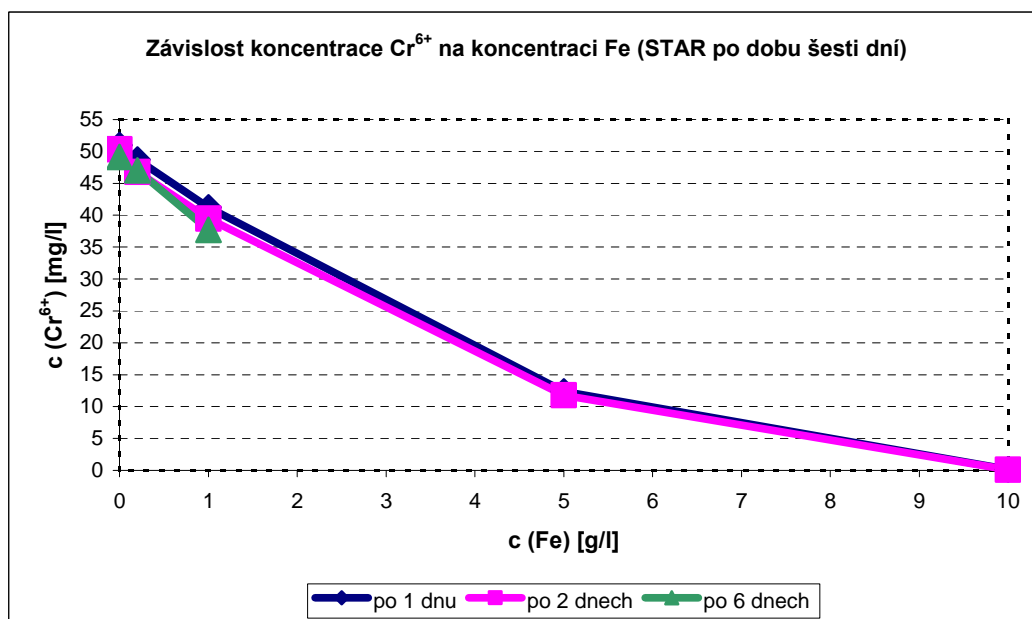
Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na koncentraci Fe pro nZVI typu RPL41 po dobu od jednoho do šesti dní.



Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na koncentraci Fe pro nZVI typu OPL44 po dobu od jednoho do šesti dní.

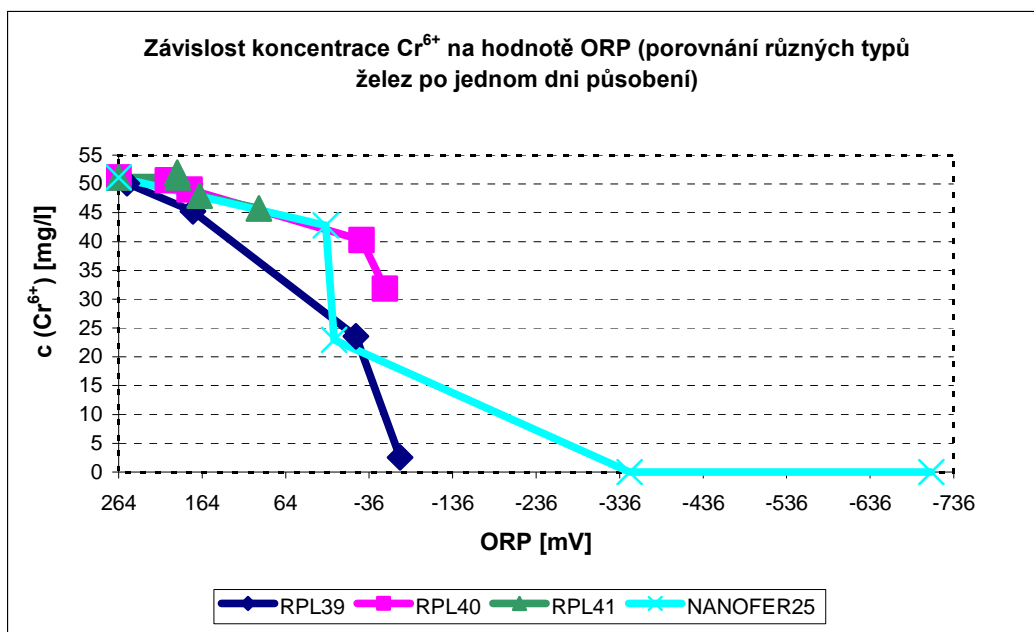


Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na koncentraci Fe pro nZVI typu OPL45 po dobu od jednoho do šesti dní.

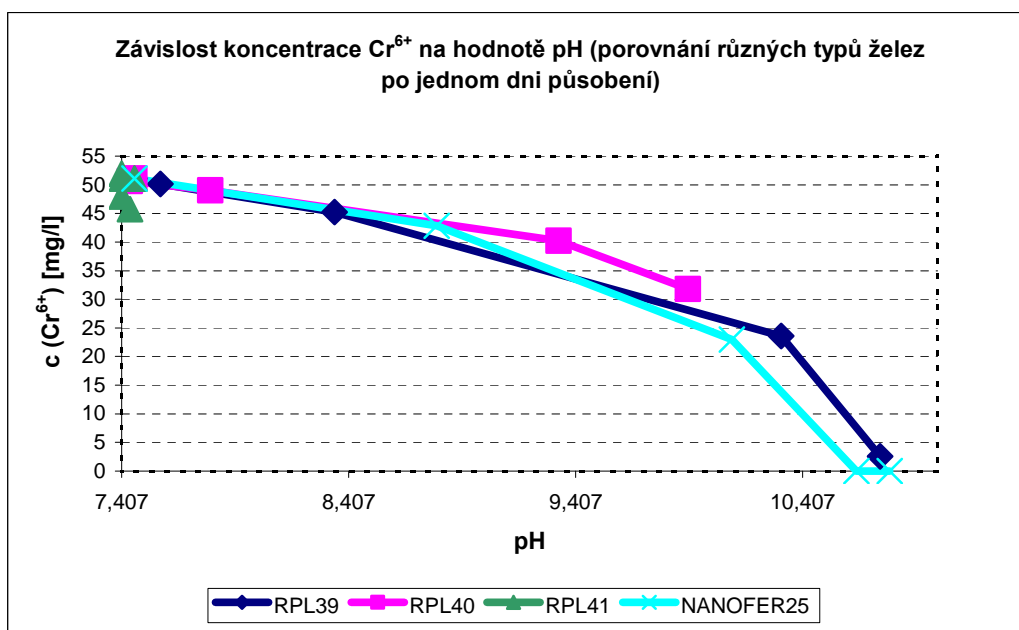


Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na koncentraci Fe pro nZVI typu STAR po dobu od jednoho do šesti dní.

Příloha C - Doplnkové výsledky druhé sady vsádkových testů

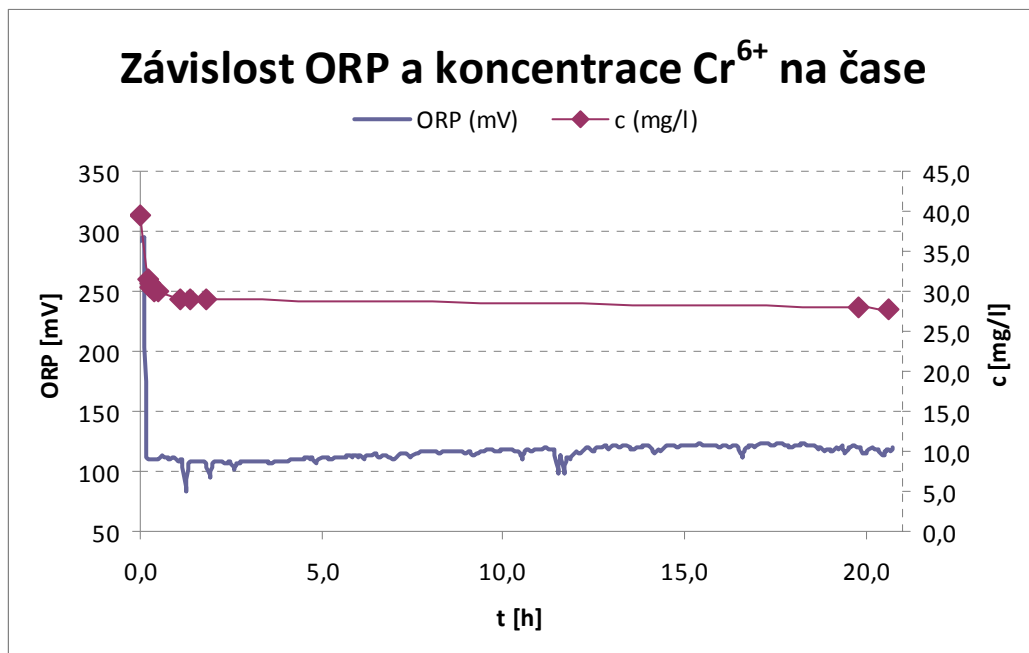


Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na hodnotě ORP pro různé typy nZVI pro experiment běžící jeden den.

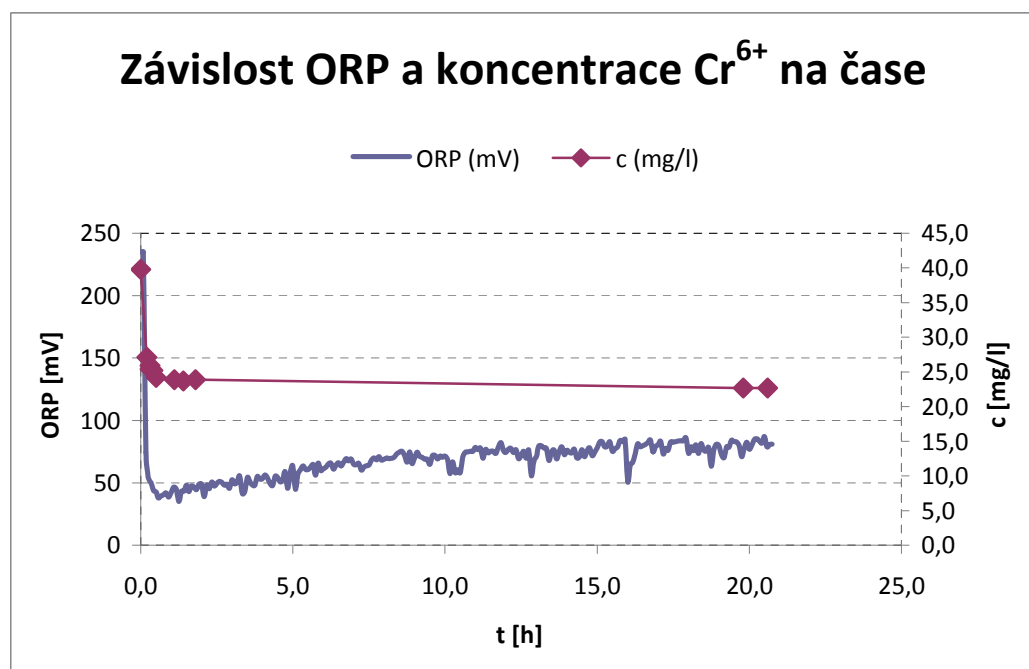


Graf závislosti koncentrace Cr^{6+} na hodnotě pH pro různé typy nZVI pro experiment běžící jeden den.

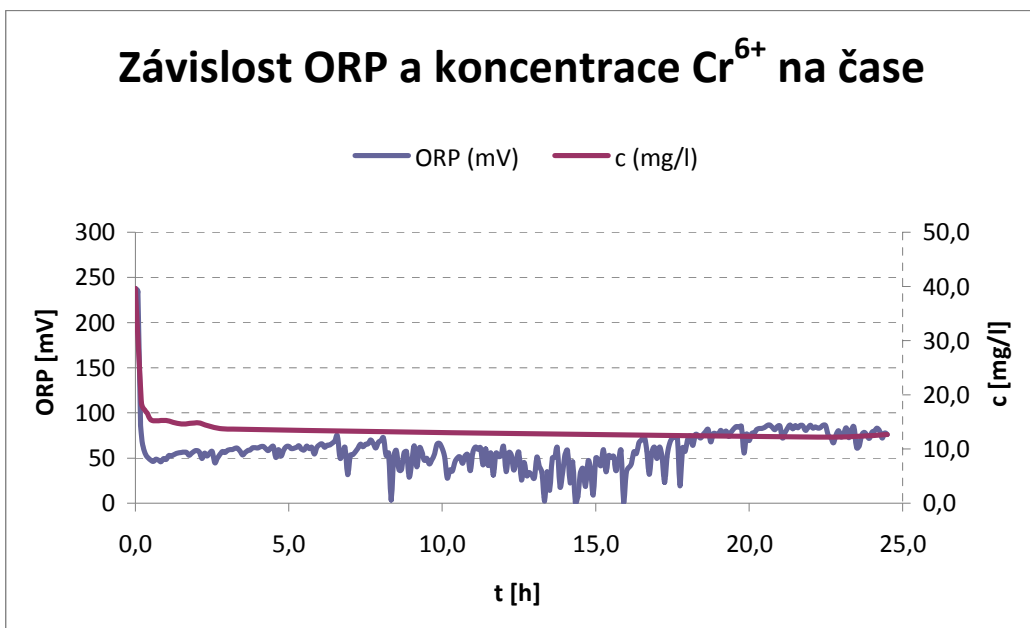
Příloha D – Doplnkové výsledky reaktorových testů



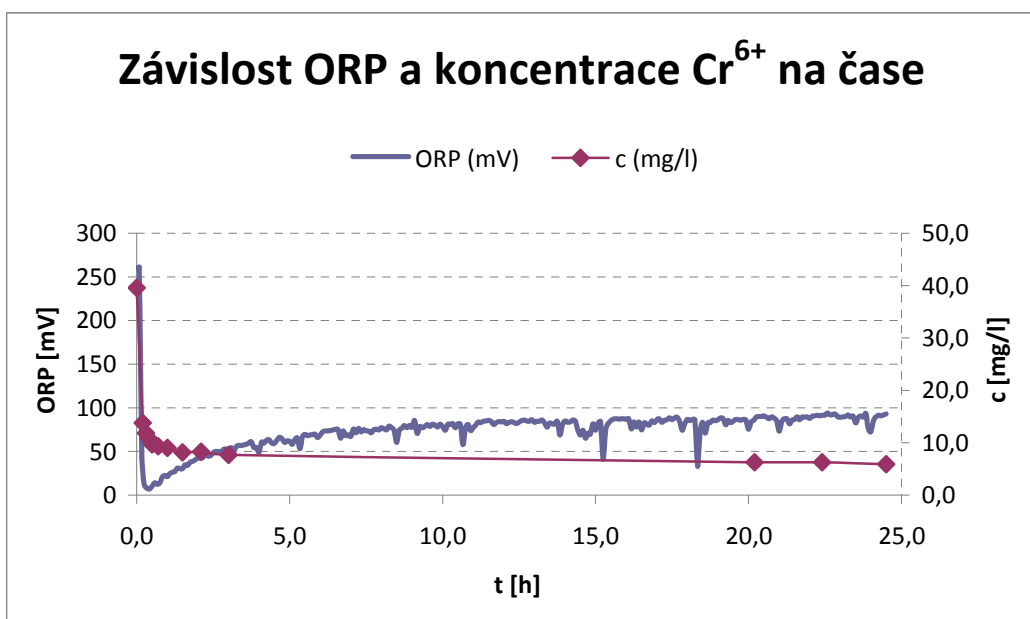
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr^{6+} na čase. Použitá koncentrace NANO FER25 je 0,5 g/l. Počáteční koncentrace Cr^{6+} je cca 40 mg/l.



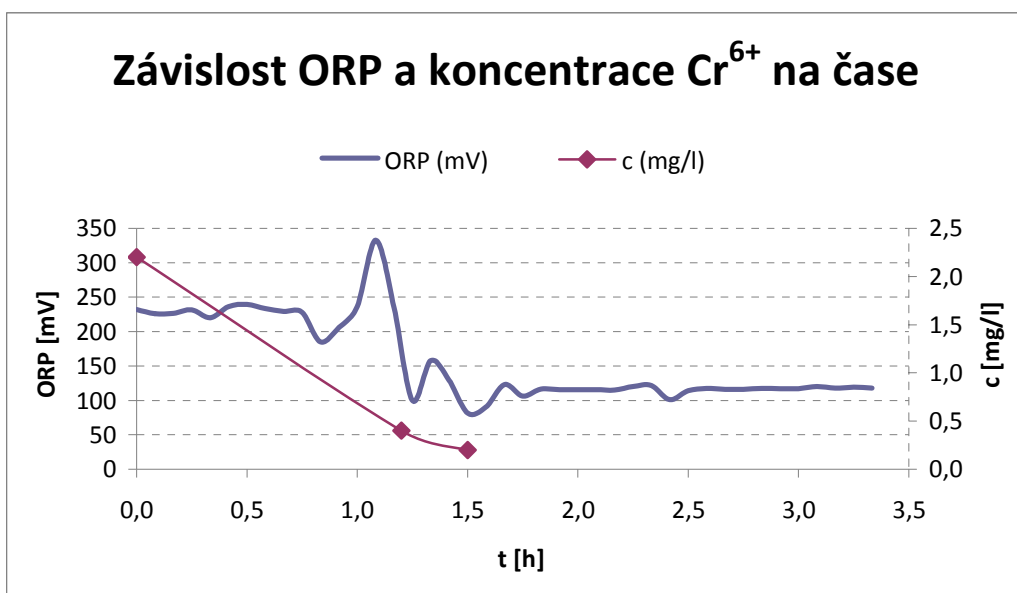
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr^{6+} na čase. Použitá koncentrace NANO FER25 je 1 g/l. Počáteční koncentrace Cr^{6+} je cca 40 mg/l.



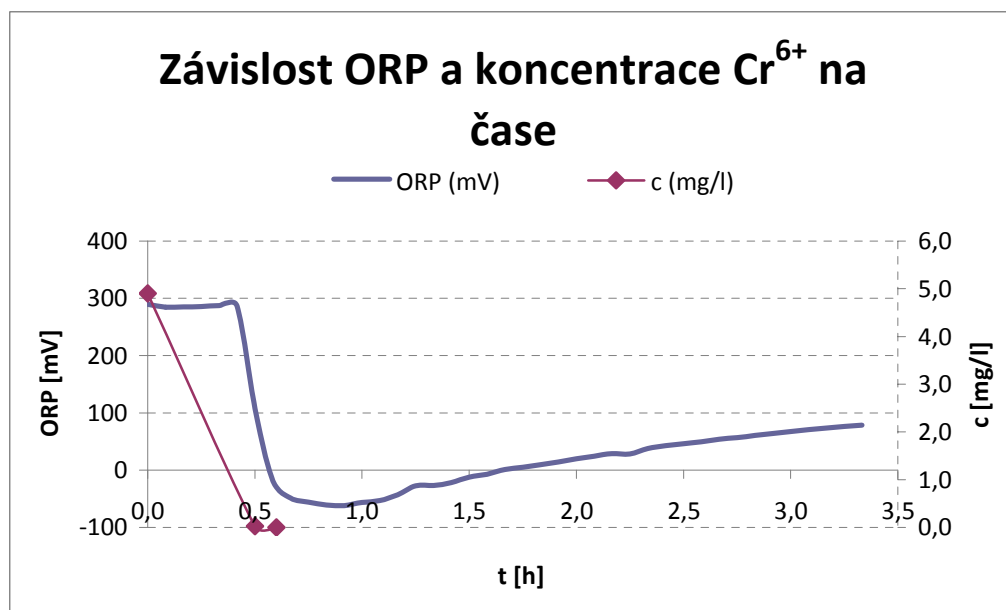
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr^{6+} na čase. Použitá koncentrace NANO FER25 je 1,5 g/l. Počáteční koncentrace Cr^{6+} je cca 40 mg/l.



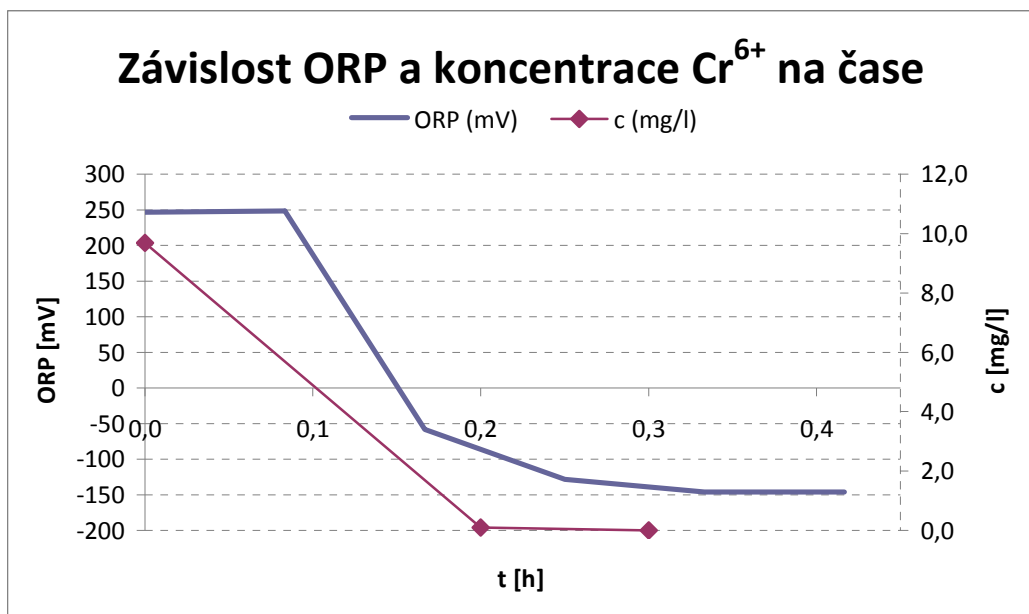
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr^{6+} na čase. Použitá koncentrace NANO FER25 je 2 g/l. Počáteční koncentrace Cr^{6+} je cca 40 mg/l.



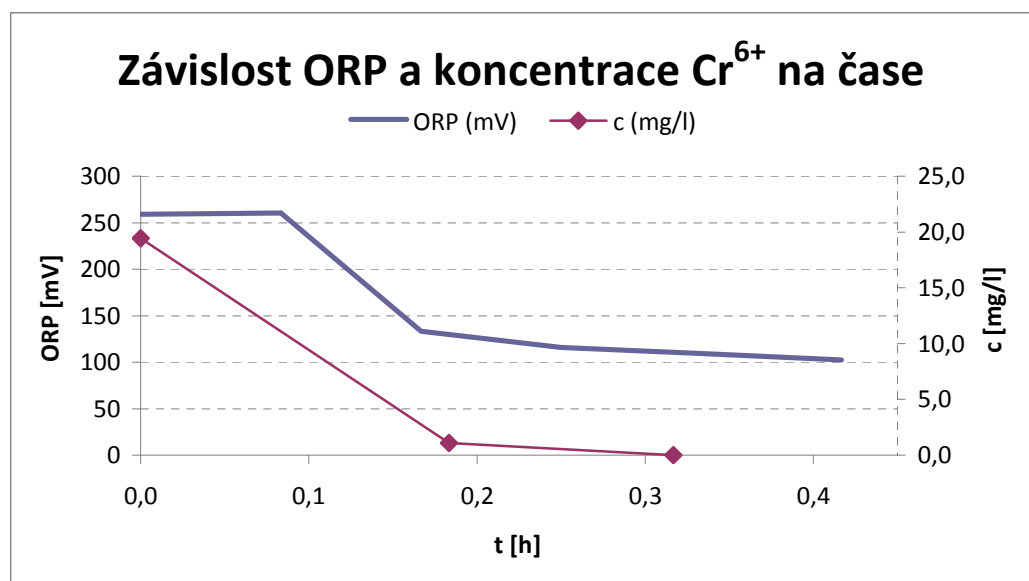
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr⁶⁺ na čase. Použitá koncentrace NANO FER25 je 0,1 g/l. Počáteční koncentrace Cr⁶⁺ je cca 2 mg/l.



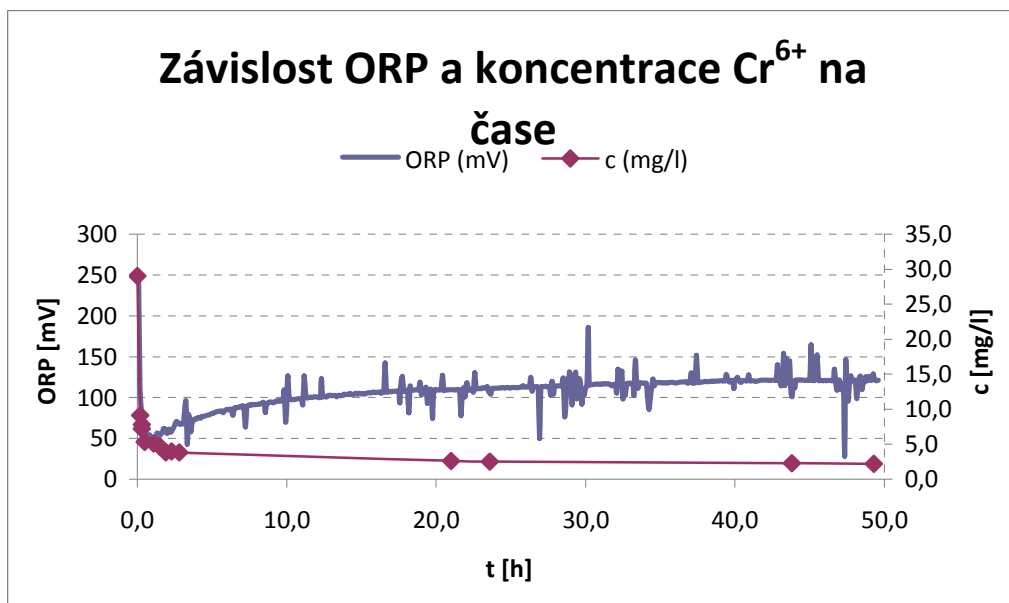
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr⁶⁺ na čase. Použitá koncentrace NANO FER25 je 0,5 g/l. Počáteční koncentrace Cr⁶⁺ je cca 5 mg/l.



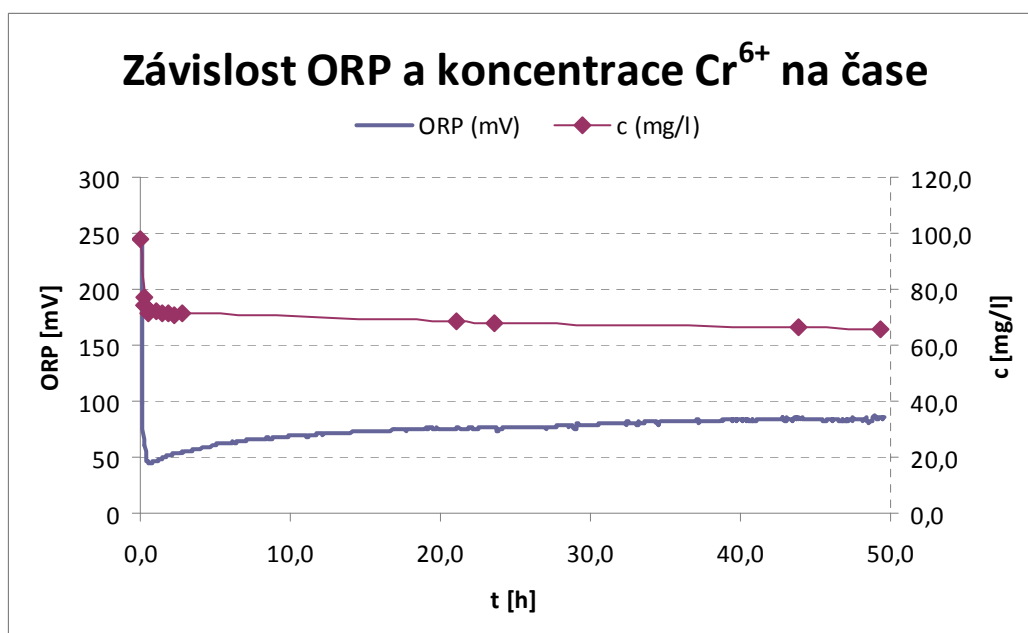
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr^{6+} na čase. Použitá koncentrace NANOFER25 je 1 g/l. Počáteční koncentrace Cr^{6+} je cca 10 mg/l.



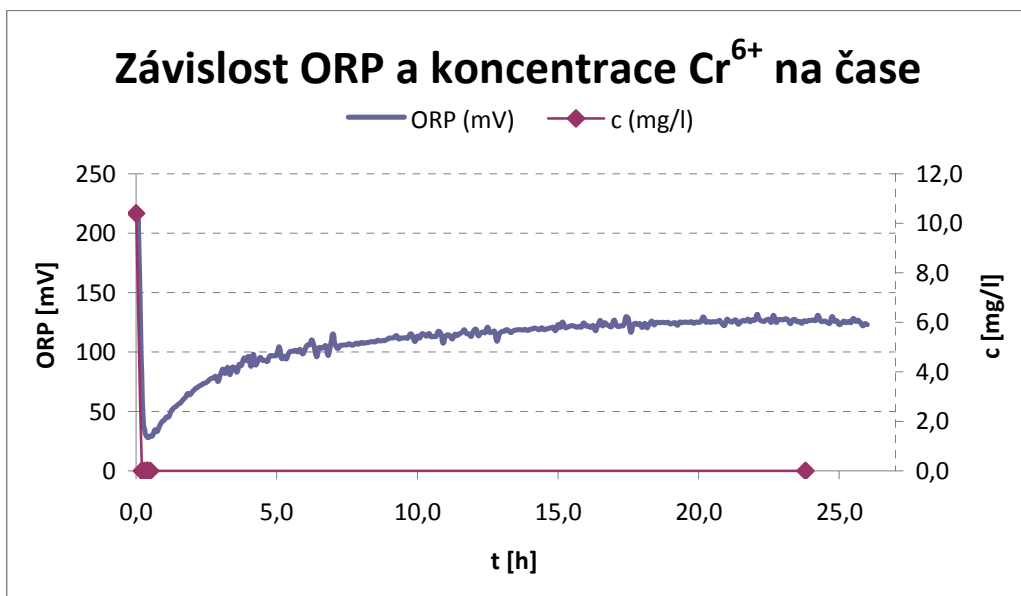
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr^{6+} na čase. Použitá koncentrace NANOFER25 je 1 g/l. Počáteční koncentrace Cr^{6+} je cca 20 mg/l.



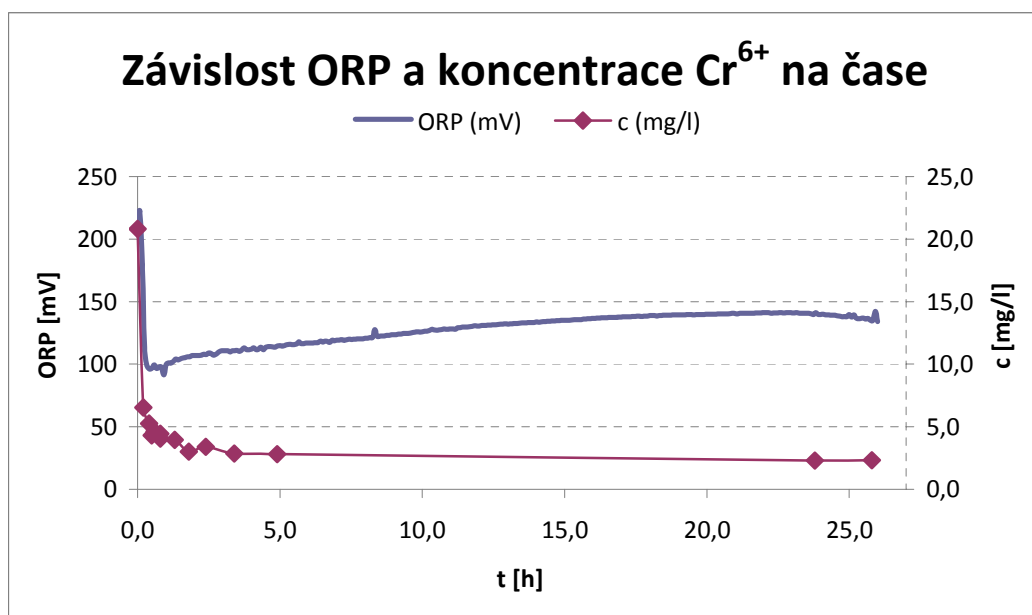
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr^{6+} na čase. Použitá koncentrace NANO FER25 je 1 g/l. Počáteční koncentrace Cr^{6+} je cca 30 mg/l.



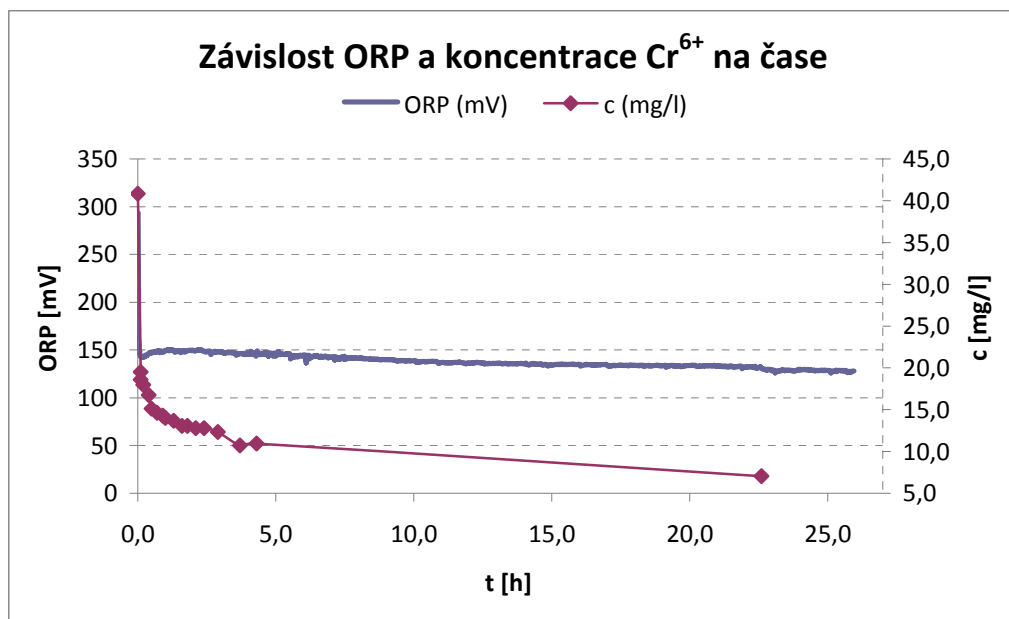
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr^{6+} na čase. Použitá koncentrace NANO FER25 je 1 g/l. Počáteční koncentrace Cr^{6+} je cca 100 mg/l.



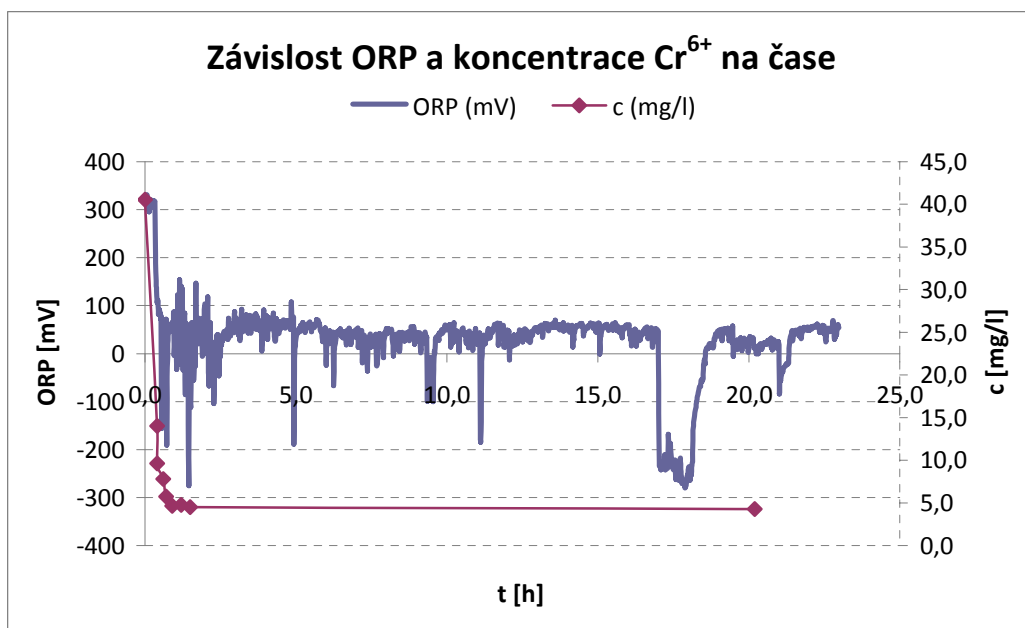
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr^{6+} na čase. Použitá koncentrace NANOFER25 je 0,5 g/l. Počáteční koncentrace Cr^{6+} je cca 10 mg/l.



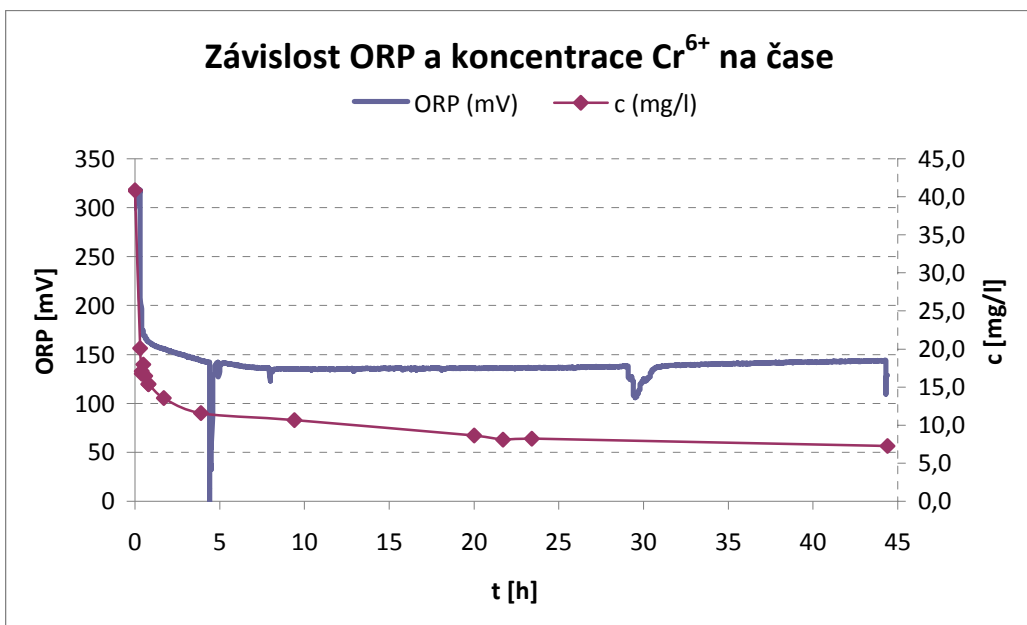
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr^{6+} na čase. Použitá koncentrace NANOFER25 je 0,5 g/l. Počáteční koncentrace Cr^{6+} je cca 20 mg/l.



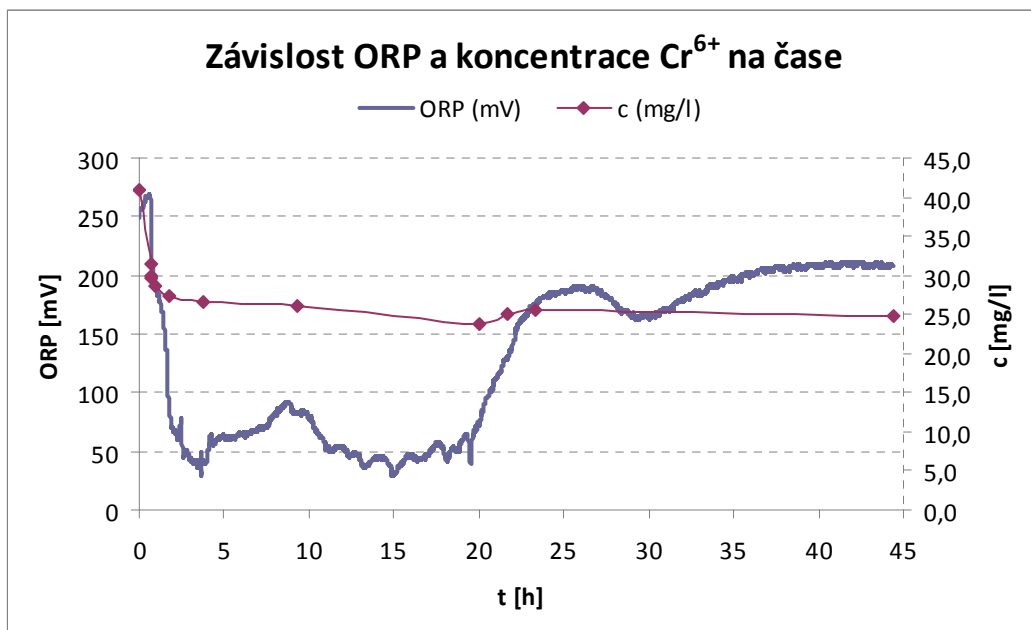
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr⁶⁺ na čase. Použitá koncentrace NANO FER25 je 1 g/l. Počáteční koncentrace Cr⁶⁺ je cca 40 mg/l.



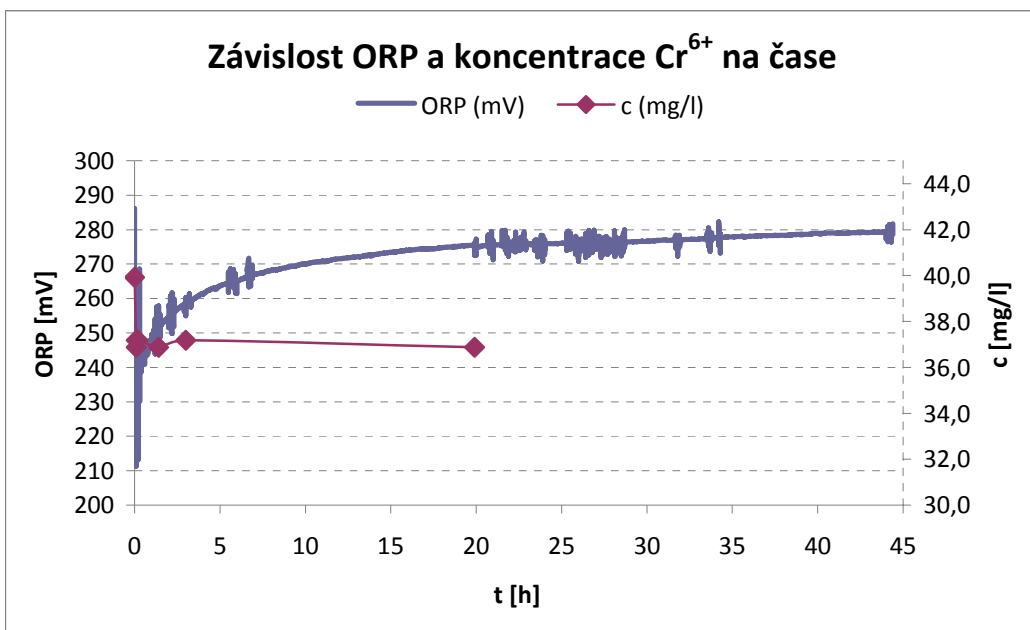
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr⁶⁺ na čase. Použitá koncentrace NANO FER25 je 1,5 g/l. Počáteční koncentrace Cr⁶⁺ je cca 40 mg/l.



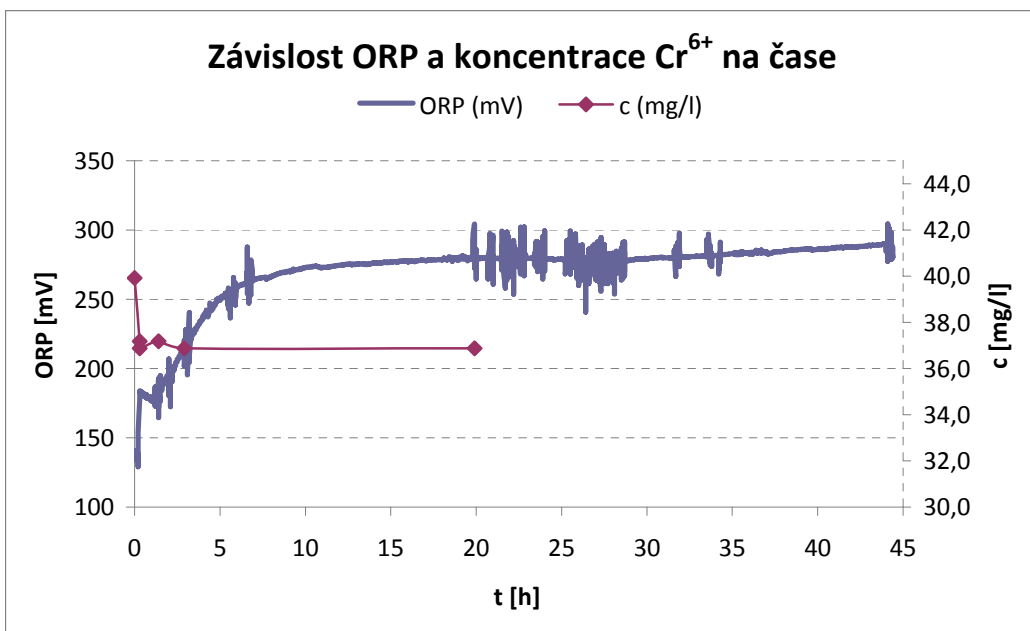
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr^{6+} na čase. Použitá koncentrace OPL44 je 1 g/l. Počáteční koncentrace Cr^{6+} je cca 40 mg/l.



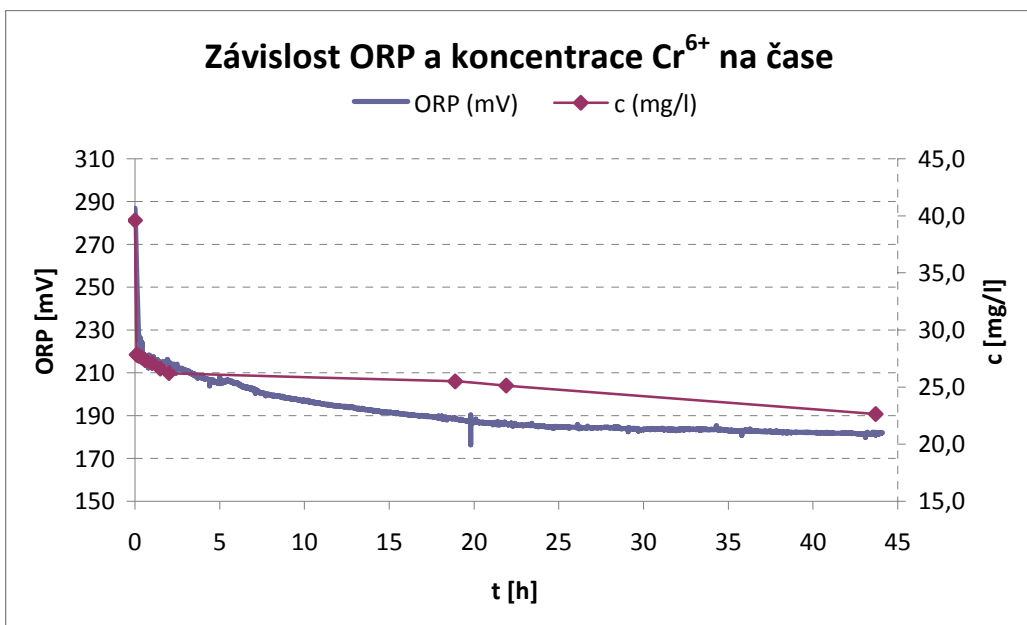
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr^{6+} na čase. Použitá koncentrace OPL45 je 1 g/l. Počáteční koncentrace Cr^{6+} je cca 40 mg/l.



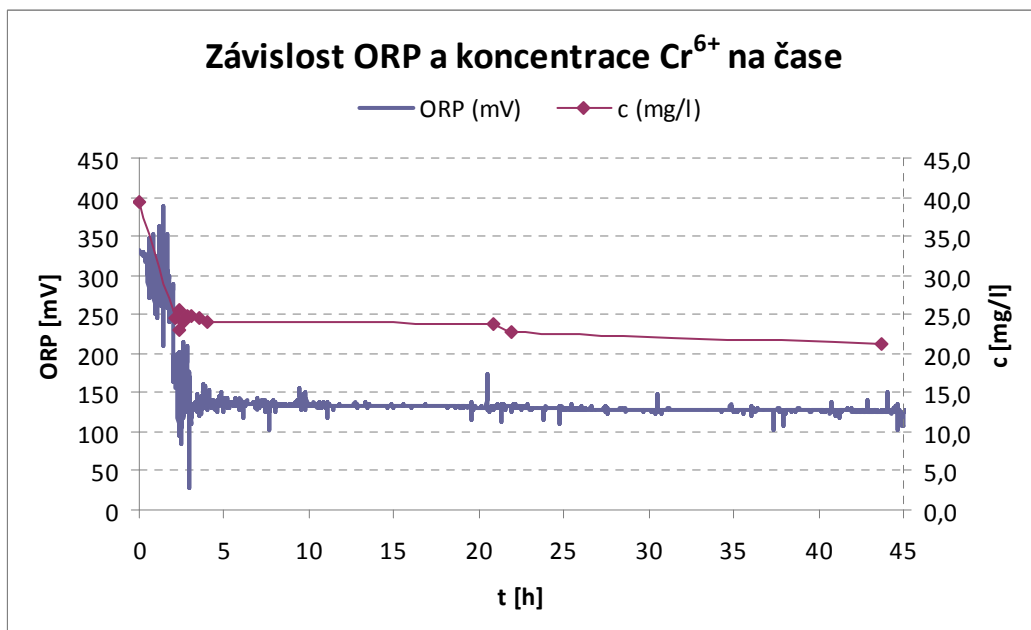
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr^{6+} na čase. Použitá koncentrace OPL32 je 1 g/l. Počáteční koncentrace Cr^{6+} je cca 40 mg/l.



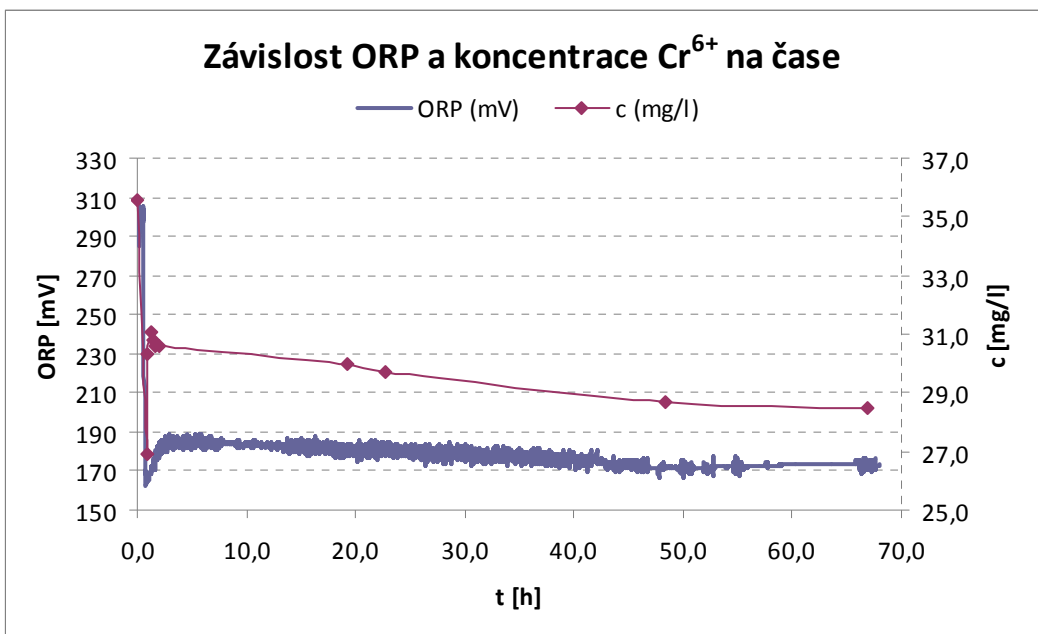
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr^{6+} na čase. Použitá koncentrace BASF-HQ je 1 g/l. Počáteční koncentrace Cr^{6+} je cca 40 mg/l.



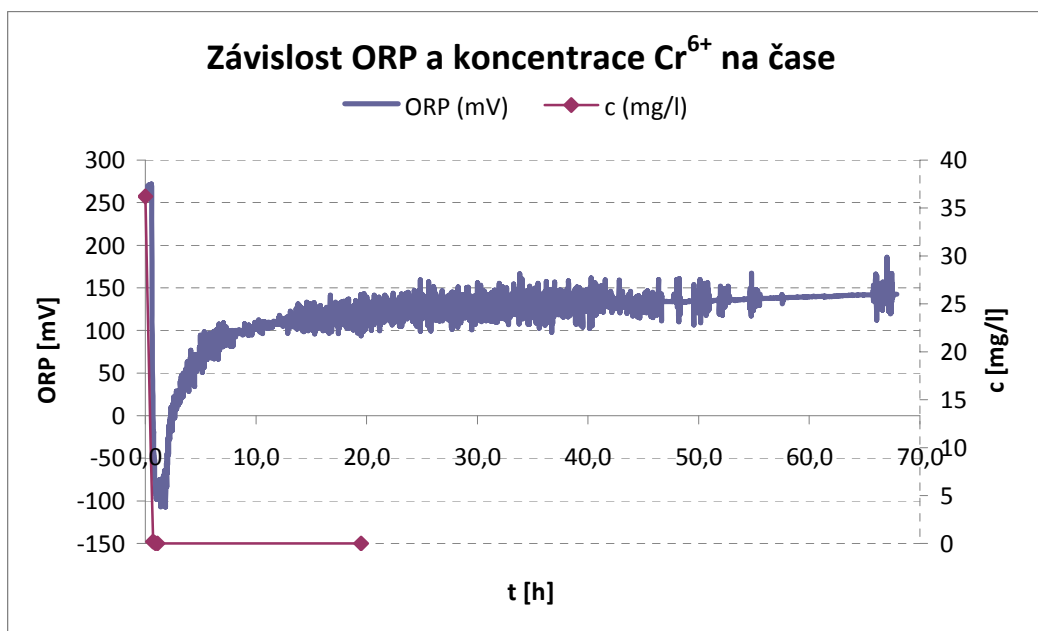
Graf závislosti ORP a koncentrace Cr⁶⁺ na čase. Použitá koncentrace RPL41 je 1 g/l. Počáteční koncentrace Cr⁶⁺ je cca 40 mg/l.



Graf závislosti ORP a koncentrace Cr⁶⁺ na čase. Použitá koncentrace STAR je 1 g/l. Počáteční koncentrace Cr⁶⁺ je cca 40 mg/l.



Graf závislosti ORP a koncentrace Cr⁶⁺ na čase. Použitá koncentrace NANO FER25 je 0,5 g/l. Počáteční koncentrace Cr⁶⁺ je cca 40 mg/l.



Graf závislosti ORP a koncentrace Cr⁶⁺ na čase. Použitá koncentrace NANO FER25 je 2 g/l. Počáteční koncentrace Cr⁶⁺ je cca 40 mg/l.