

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

Redukce polutantů nanočásticemi železa

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor práce:

Ondřej Valas

Studijní obor:

Aplikovaná chemie

Vedoucí práce:

RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.

Olomouc 2013

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně pod odborným vedením RNDr. Evy Otyepkové, Ph.D. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne

.....

Ondřej Valas

Za cenné rady, ochotu, čas a trpělivost bych chtěl poděkovat především vedoucí své práce RNDr. Evě Otyepkové, Ph.D. Za pomoc a vstřícný přístup děkuji také paní Karle Slavičkové. Za konzultaci a cenné připomínky bych chtěl dále poděkovat Mgr. Janu Filipovi, Ph.D. Mé díky dále patří Regionálnímu centru pokročilých technologií a materiálů v Olomouci za poskytnuté vzorky nZVI a také pracovišti Katedry fyzikální chemie PřF UP za umožnění vykonání experimentů nezbytných pro vypracování této práce. Mé díky patří v neposlední řadě také mým rodičům, kteří mi vůbec umožnili studovat na vysoké škole.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Ondřej Valas
Název práce:	Redukce polutantů nanočásticemi železa
Typ práce:	Bakalářská práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2012
Abstrakt:	Cílem této práce je testování redukčních schopností kovových nanočástic železa při interakci s roztokem šestimocného chromu a zjištění, který z použitých typů nanočástic je schopen Cr(VI) nejlépe odstranit. Dalším cílem je testování několika různých navážek jednoho typu nanočástic a vytvoření koncentrační závislosti. Ke stanovení Cr(VI) byla použita spektrofotometrická metoda založená na tvorbě intenzivně zbarveného komplexu mezi Cr(VI) a 1,5-difenyلكarbazidem.
Klíčová slova:	Cr(VI), nZVI, redukce, 1,5-difenyلكarbazid
Počet stran:	vii, 54
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český

Bibliographic identification:

Author's first name and surname: Ondřej Valas

Title: Reduction of pollutants by means of iron nanoparticles

Type of thesis: Bachelor thesis

Department: Department of physical chemistry

Supervision: RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.

Year of presentation: 2012

Abstract: The aim of this thesis is to test reduction abilities of nano zerovalent iron when interacting with the solution of hexavalent chromium and to find out which type of nanoparticles used in the experiments is the best for its removing. Another aim is to determine the concentration dependence by the testing of different amounts of one nZVI type. A spectrophotometric method based on the formation of intensely coloured complex of Cr(VI) and 1,5-diphenylcarbazide was used to determine Cr(VI).

Key words: Cr(VI), nZVI, reduction, 1,5-diphenylcarbazide

Number of pages: vii, 54

Number of appendices: 0

Language: Czech

OBSAH

1. ÚVOD.....	1
2. TEORETICKÁ ČÁST	3
2.1. Chrom	3
2.1.1. Vlastnosti.....	3
2.1.2. Výskyt	4
2.1.2.1. Půdy a horniny.....	4
2.1.2.2. Vodstvo.....	5
2.1.2.3. Vzduch.....	6
2.1.2.4. Ostatní.....	6
2.1.3. Použití	7
2.1.3.1. Metalurgie.....	7
2.1.3.2. Ostatní.....	8
2.1.4. Toxicita	9
2.1.4.1. Toxicita Cr(VI) vůči člověku.....	9
2.2. Nanomateriály	12
2.2.1. Nanočástice kovového železa	13
2.2.1.1. Vlastnosti nZVI	13
2.2.1.2. Příprava nZVI	14
2.2.1.3. Použití nZVI k odstraňování polutantů.....	18
2.2.1.4. Vpravení nZVI do kontaminovaných oblastí	19
2.2.1.5. Mechanismy působení	20
2.2.1.6. Problémy a rizika	22
2.2.2. nZVI a chromany	24
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
3.1. Materiál.....	25
3.1.1. Chemikálie	25
3.1.2. Pomůcky a přístroje.....	25
3.2. Experiment.....	26

3.2.1. Roztoky	26
3.2.2. nZVI	26
3.2.3. Kolorimetrická metoda stanovení šestimocného chromu	27
3.2.4. Provedení.....	29
3.3. Kinetická měření.....	30
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	32
4.1. Redukce Cr(VI) železem	32
4.2. Měření kinetiky.....	33
4.3. Porovnání účinnosti více typů nZVI.....	35
4.4. Koncentrační závislost jednoho typu nZVI	42
5. ZÁVĚR	46
6. SUMMARY	47
7. POUŽITÉ ZDROJE	48

1. ÚVOD

Poslední dobou se do popředí všeobecného zájmu, ať už odborné či laické veřejnosti, dostávají témata úzce spjatá s ekologií. Svět je veskrze nakloněn „zeleným“ projektům a myšlenkám a lidé se obecně více začínají zabývat stavem a budoucností naší planety. Přístup typu „To už je problém budoucích generací“ se stává zastaralým přežitkem a mnoha lidem není osud jejich potomků lhostejný.

Tento trend lze pozorovat v mnoha oblastech lidské činnosti a pomalu se stává součástí každodenního života mnoha lidí v rozvinutějších zemích celého světa. Automobilky věnují značnou pozornost výzkumu hybridních vozidel a alternativních cest jejich pohonu, lidé jsou často ochotni připlatit si za sice dražší, ale teoreticky kvalitnější biopotraviny, jejichž pěstování by mělo být příznivější i vůči přírodě.

Se zvýšenou pozorností věnovanou ožehavým tématům, jako jsou např. globální oteplování, zpracování, čištění a ukládání průmyslového odpadu a jiným, je samozřejmě spojen i rozmach mnoha výzkumných prací a projektů, těmito se zabývajícími.

V případě výzkumů věnujících se čištění odpadních vod a půd od mnoha rozličných kontaminantů, do přírody se dostávajících jako důsledek lidské, převážně průmyslové, činnosti, se značná pozornost věnuje použití nanomateriálů, jimž je mnohdy připisována zářná budoucnost.

Jedním z často diskutovaných a testovaných materiálů jsou nanočástice kovového železa a jeho oxidů. Mnoho vědeckých týmů, z laboratoří rozestých po celém světě, věnuje nemalé úsilí a prostředky snaze porozumět mechanismu působení těchto částic a také výzkumu v laboratoři i terénním testům.

Vzhledem k aktuálnosti problému jsem si ve spolupráci se svou vedoucí RNDr. Evou Otyepkovou, Ph.D. jako téma své bakalářské práce vybral „Redukci polutantů nanočásticemi železa“. Toto je zadáno velmi obsáhle a v rámci jedné práce by bylo velice obtížné zaměřit se podrobněji na více polutantů. Proto jsme se zaměřili pouze na jeden, v přírodě poměrně často se vyskytující, nežádoucí element, kterým je šestimocný chrom. Ten lze přirozeně najít v podstatě pouze v rámci chromanů, případně dichromanů, za jejichž výskyt je převážně zodpovědný člověk.

Cílem této práce je studium interakce chromanů s různými vzorky nanočástic kovového železa (stabilizovanými i nestabilizovanými) a následné porovnání jejich

účinnosti na základě stanovení některých kinetických konstant. Dále je práce zaměřena i na porovnání efektivity různých navážek jednoho typu nanočástic.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. CHROM

2.1.1. VLASTNOSTI

Chrom je 24. prvkem periodické tabulky, jeho relativní atomová hmotnost je 52,00, nachází se v šesté podskupině a řadíme jej tedy mezi přechodné prvky. Jedná se o stříbrolesklý vysokotající kov. Na vzduchu je stálý, čehož lze využít například při ochraně jiných kovů proti korozi pochromováním (Kameníček et al., 2009).

Má šest valenčních elektronů, jeho maximálním oxidačním číslem je tedy číslo šest. V rámci různých sloučenin se může vyskytovat v oxidačních stavech –II až VI (Kameníček et al., 2009), nejstabilnější jsou ale sloučeniny, v nichž se vyskytuje v oxidačních stavech III a VI (stav III je vůbec tím nejstabilnějším). Jsou to zároveň jediné oxidační stavy, ve kterých se chrom vyskytuje přirozeně v přírodě (Kotás, Stasicka, 2000). Trojmocný a šestimocný chrom mají velmi rozdílné vlastnosti, a to nejen co se týká stability, ale také například rozpustnosti, oxidačně-redukčních vlastností, biologické aktivity nebo toxicity (viz 2.1.4.).

Chrom v oxidačním stavu III je považován za esenciální stopový prvek důležitý pro správné fungování živých organismů. Uplatňuje se při kontrole metabolických drah glukosy, lipidů a proteinů u savců (Mukherjee, 1998).

Zajímavým faktem je, že i přes relativně velké rozšíření tohoto kovu jej lidstvo objevilo až na konci 18. století. Roku 1797 Nicolas Louis Vauquelin na Sibiři našel ložiska minerálu krokoitu (PbCrO_4) a tento byl poprvé použit jako pigment. Barevnost mnoha sloučenin chromu se zasloužila i o jeho jméno. Pojmenování chrom pochází z řeckého „*chroma*“, což znamená barva (Barnhart, 1997; National Research Council (U.S.). Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, 1974).

2.1.2. VÝSKYT

V přírodě může chrom existovat ve formě čtyř izotopů ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr a ^{54}Cr . Z nich nejčastěji se objevuje jako ^{52}Cr , který představuje necelých 84 % jeho přirozeného množství (Pawlisz et al., 1997).

V přírodě lze tento kov detekovat v půdě (horninách), ve vzduchu i ve vodě. Jak je již zmíněno výše, přirozeně se vyskytuje především v oxidačním stavu III. Tento velice výrazně převyšuje množství druhého přirozeně se vyskytujícího stavu VI, jehož výskyt je dán především lidskou aktivitou. V přírodě jej nenajdeme v elementární formě. Předpokládá se, že dominantně se v životním prostředí nalézá ve formě hydratovaných hydroxokomplexů $\text{CrOH}^{2+} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ a $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (Kotaš, Stasicka, 2000).

Za jeho globálním výskytem v životním prostředí lze hledat především tři faktory. Jsou jimi vulkanická činnost, která se na objemu chromu vstupujícího do životního prostředí podílí přibližně 1 %, dále biologické cykly (30 %; především převod chromu z půdy do rostlin, které na ní rostou a také eroze hornin a půd). Zbylých přibližně 70 % je dáno lidskou činností. Jedná se o těžbu rud a produkci chromu jako takového, další využívání tohoto kovu a také spalování uhlí (IPCS, 2012).

Koncentrace chromu v životním prostředí dané přirozenými faktory nejsou pro člověka ani jiné organismy nebezpečné, případné zvýšené riziko je proto nutno hledat především za lidskou aktivitou (IPCS, 2012).

2.1.2.1. PŮDY A HORNINY

Chrom je 21. nejčastěji se vyskytujícím prvkem v zemské kůře, průměrný výskyt se odhaduje na přibližně 100 ppm (Barnhart, 1997). Z hlediska biologicky významných prvků zaujímá v četnosti výskytu 4. místo (National Research Council (U.S.). Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, 1974). Doposud bylo objeveno přibližně 40 rud tento kov obsahujících, většina z nich ale ve velmi malých koncentracích (<1000 ppm) (Pawlisz et al., 1997). Často se objevuje v kombinaci se železem, případně jinými kovovými prvky. Nejběžněji jej lze nalézt v podobě rudy chromitu ($\text{FeCr}_2\text{O}_4/\text{FeOCr}_2\text{O}_3$), případně výše zmíněného krokoitu. Celosvětové zásoby chromitu se odhadují na 12 miliard tun, které by měly stačit pokrýt poptávku po chromu

po staletí. Přibližně 95 % světových zásob této rudy se nachází na území Kazachstánu a Jihoafrické Republiky (U.S. Geological Survey, 2013). Jejými největšími producenty v nedávné době (2006–2010) jsou Jihoafrická Republika, Kazachstán, Indie a Turecko, z evropských zemí se jedná o Rusko, Albánii a Finsko (Papp, 2012).

Chrom se nevyskytuje pouze v horninách, ale lze jej v malém množství najít také v uhlí (5–10 ppm) a půdách, kam se dostává ve formě chromitých sloučenin (obvykle nerozpustný $\text{Cr}(\text{OH})_3$ případně jako $\text{Cr}(\text{III})$ adsorbovaný na složky půdy) vznikajících při jejich erozi (IPCS, 2012; Kotaš, Stasicka, 2000).

2.1.2.2. VODSTVO

V přírodních zdrojích vod se chrom vyskytuje poměrně zřídka. Jeho přirozený výskyt ve vodách je dán především zvětráváním a omýváním hornin a také vymýváním z atmosféry. Za zvýšeným obsahem v některých, převážně industriálních, oblastech je nutno hledat člověka. Jeho koncentrace zpravidla nepřekračuje $100 \text{ nmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($5,2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) v řekách a jezerech, v mořích a oceánech jsou koncentrace ještě menší (Kotaš, Stasicka, 2000).

Přirozená koncentrace chromu ve vodách je tak výrazně nižší, než je jeho povolený obsah v pitné vodě. Dle legislativy České Republiky je nejvyšší mezní hodnota koncentrace chromu v pitné vodě $50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (Česká Republika, 2004).

Není úplně přesně známo, v jakých formách se ve vodách vyskytuje. Trojmocný chrom tvoří převážně nerozpustné nebo málo rozpustné sloučeniny, mající tendenci adsorbovat se na pevné materiály, které jsou součástí vodního zdroje, případně jsou s ním v kontaktu. Toto výrazně snižuje jeho mobilitu (může být ale transportován v podobě suspenze) a také znesnadňuje vstup do těl živočichů. Šestimocné sloučeniny chromu jsou naopak většinou dobře rozpustné, hůře se proto sorbují na pevné látky. Jsou tedy mobilní a vodou dobře transportovatelné (IPCS, 2012; Kotaš, Stasicka, 2000).

Chrom vyskytující se v odpadních vodách se častěji objevuje v oxidačním stavu šest. Před vypuštěním, případně uložením takovéto vody na skládku, je jej proto nutné redukovat na trojmocnou formu, aby se omezil potenciálně toxický dopad na životní prostředí. Charakter vypouštěného chromu je závislý na pH a dalších složkách vody a také technologických procesech, při kterých je využíván. Obecně lze říci, že šestimocná forma se bude více objevovat v odpadních vodách pocházejících z metalurgického průmyslu nebo z odvětví zabývajících se výrobou a aplikací chromových pigmentů,

trojmocná se objevuje v souvislosti s koželužnictvím, textilní výrobou nebo produkcí dekorativního nádobí (Kotaš, Stasicka, 2000; Mukherjee, 1998).

2.1.2.3. VZDUCH

Atmosféra je pro transport chemických látek obecně velice příznivou cestou. Malé atmosférické částice obsahující chemikálie jsou přepravovány větrem. V závislosti na meteorologických a topografických podmínkách mohou chemikálie urazit velkou vzdálenost a poté být pomocí srážek a jiných cest transportovány do dalších přírodních systémů.

Co se týče chromu, za jeho výskyt v atmosféře je zhruba ze 60–70 % zodpovědný člověk, zbytek lze přičíst na vrub přirozeným procesům. Hlavními odvětvími lidské činnosti stojícími za vstupem chromu do vzduchu jsou metalurgický průmysl, pokovovací procesy, spalování paliv, produkce chrom obsahujících chemikálií a pigmentů, v menší míře i cementárny, výroby kyseliny fosforečné a jiné. Za hlavní přirozené zdroje lze označit především vulkanickou činnost, erozi hornin a půd. V malé míře jsou to i lesní požáry, jelikož chrom lze v měřitelné míře najít ve dřevu a listech stromů a rostlin (Kotaš, Stasicka, 2000; National Research Council (U.S.). Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, 1974).

Nejnižší atmosférické koncentrace chromu byly detekovány nad jižním pólem ($\sim 10 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$). V okolí měst a průmyslových zón jsou jeho koncentrace výrazně vyšší. Průměrně se pohybují v rozmezí jednotek až desítek $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, v závislosti na dané lokaci. Největší koncentrace lze obvykle najít v okolí závodů vyrábějících ferrochrom. Pokud se ovšem podíváme na situaci v neurbanistických oblastech, ale i mnoha městech, koncentrace chromu nebývají běžně nikterak vysoké a často se pohybují pod detekčními limity používaných metod (IPCS, 2012; Kotaš, Stasicka, 2000).

2.1.2.4. OSTATNÍ

Kromě výše zmíněných lze chrom najít například v rostlinách a vyskytuje se také v potravě, která se drtivou většinou podílí na jeho příjmu člověkem. Kromě ní ho přijímáme především ze vzduchu a z vody.

Co se rostlin týče, není sice známo, zda je pro ně chrom esenciálním prvkem, lze jej každopádně najít ve všech známých druzích. Jeho vyšší obsahy byly detekovány

v nižších rostlinách, jako jsou mechy, lišejníky, traviny a kapradiny. U nich se obsah (v popelu po spálení) běžně pohybuje v řádech jednotek až stovek ppm (v závislosti na obsahu chromu v půdě, na níž rostou), u stromů a keřů se jedná o desetiny až desítky ppm (IPCS, 2012; National Research Council (U.S.). Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, 1974).

V potravě lze největší množství chromu najít například v oříšcích, vaječném žloutku, některých druzích masa a sýrů, pepři nebo pivovarských kvasnicích. Menší koncentrace obsahují mléko, ovoce, zelenina nebo třeba rafinované potraviny jako cukr (IPCS, 2012).

2.1.3. POUŽITÍ

Chrom nachází využití v mnoha odvětvích lidské činnosti. S produkcí látek na bázi chromu a s implementováním mnoha jeho sloučenin do již známých průmyslových odvětví se započalo poměrně záhy po jeho objevení. Již počátkem 19. století začíná Andreas Kurtz v Londýně s výrobou chemikálií obsahujících chrom. Jedná se především o barviva a pigmenty, například chroman olovnatý, známý jako pigment chromová žluť. Postupem času se tento prvek stále více uplatňoval a používal. Na počátku 20. století se začal hojně využívat v metalurgickém průmyslu a našel použití také při pokovování různých materiálů a v jiných oblastech lidské činnosti (National Research Council (U.S.). Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, 1974).

Jak je již zmíněno výše, hlavním zdrojem chromu je ruda chromit, z jiných zdrojů je chrom získáván pouze v omezené míře. Velká část vytěžené rudy je používána v metalurgickém průmyslu (80 %), chemické výrobě (15 %), menší část pak při produkci tepelně odolných a stálých materiálů (obkladové materiály, cihly pro stavbu pecí apod.) (Barnhart, 1997).

2.1.3.1. METALURGIE

Chrom se často uplatňuje při výrobě různých slitin a korozivzdorné (nerezové) oceli. V případě tohoto druhu oceli je to právě chrom, kdo je zodpovědný za její korozivzdorné vlastnosti (Barnhart, 1997). Více než 60 % chromu používaného

v metalurgickém průmyslu je využito právě při tvorbě „nerezu“, zbytek se uplatňuje při výrobě různých slitin a jiných druhů ocelí (často se přidává pro zvýšení teplotní odolnosti při výrobě žáruvzdorných ocelí) (National Research Council (U.S.). Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, 1974; Papp, 2012).

Produkcí korozivzdorné oceli se zabývají i podniky v ČR. Dle Pappa (2012) bylo při její tuzemské produkci za rok 2010 použito 3 000 tun chromu. Jejími největšími producenty (vztaženo na množství použitého chromu) ve stejném roce byly Čína (1 960 000 tun), Japonsko, Spojené státy a Korejská republika.

Chrom se do oceli přidává především ve formě ferochromu (slitina chromu a železa), který byl v roce 2006 produkován například i na Slovensku (Papp, 2012).

2.1.3.2. *OSTATNÍ*

Jak je již zmíněno výše, díky chemické inertnosti a vysoké teplotě tání je chrom (nejčastěji ve formě rudy nebo slitin) využíván při výrobě různých odolných materiálů. Lze zmínit obkladové materiály, vyzdívky nebo třeba speciální druhy cihel, ze kterých jsou budovány metalurgické pece (US EPA, 1984).

Mezi další odvětví, v nichž nachází uplatnění, musíme zařadit výrobu pigmentů a barviv. Jedná se především o žluté pigmenty na bázi chromanu olovnatého, zelená barviva, jejichž hlavní složkou je oxid chromitý, nebo například korozi odolné pigmenty založené převážně na obsahu chromanu zinečnatého (US EPA, 1984).

Dále lze zmínit uplatnění chromu a jeho sloučenin v kožedělném a textilním průmyslu. Používá se k pokovování materiálů, při výrobě tonerů do tiskařských zařízení, má inhibující účinky na korozivní procesy, čehož se využívá například i při výrobě motorů pro automobily a další dopravní prostředky. Ve směsi s oxidem arseničným a organickými sloučeninami olejovité povahy jsou některé jeho sloučeniny využívány ke konzervaci a ochraně dřevostaveb, hlavně v severských zemích. Tato směs má fungicidní účinky, chrání stavby proti termitům a zároveň má pěknou olivově zelenou barvu (Mukherjee, 1998; National Research Council (U.S.). Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, 1974; US EPA, 1984).

2.1.4. TOXICITA

Toxicita sloučenin chromu je, stejně jako i mnoho jiných vlastností, výrazně závislá na oxidačním stavu, ve kterém se v dané látce vyskytuje. Pokud se podíváme na nejběžnější oxidační stavy, v nichž lze chrom najít (III a VI), najdeme mezi nimi propastný rozdíl. Trojvazná forma chromu nevykazuje v podstatě žádnou toxicitu, naproti tomu šestimocný chrom, kterým se tato práce zabývá, je známý svými toxickými účinky. Co se týče kovového chromu, ten je biologicky inertní a v organismu nevytváří nežádoucí produkty (National Research Council (U.S.). Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, 1974).

Toxické efekty chromanů jsou dány především jejich schopností volně difundovat skrz buněčné membrány (v organismu jsou tedy dobře mobilní) a jejich silnými oxidačními schopnostmi. Nebezpečné jsou jednak tyto oxidační vlastnosti samy o sobě, v buňkách navíc dochází při jejich redukcí na chromité sloučeniny ke vzniku reaktivních volných radikálů kyslíku, síry a chromu (IARC, 2012; Kotaš, Stasicka, 2000).

Částečně problematické mohou být (při dostatečně velké koncentraci) i vzniklé chromité kationty. Jsou totiž schopny tvořit koordinační sloučeniny s různými organickými látkami a podílet se na inhibici některých enzymatických systémů (Kotaš, Stasicka, 2000).

Chromany mají dráždivé až žíravé účinky. Do těla se mohou dostat inhalováním, kontaktem s pokožkou případně požitím a mají neblahý efekt především na dýchací soustavu a již zmíněnou pokožku. Tyto lze pozorovat hlavně ve spojení s chronickou toxicitou, tedy u subjektů vystavených dlouhodobějšímu působení chromanů.

Problematické jsou i jejich karcinogenní vlastnosti. Co se týče teratogenity, ta prokázána nebyla a velkým nebezpečím se nezdá být ani mutagenita (US EPA, 1984).

2.1.4.1. TOXICITA Cr(VI) VŮČI ČLOVĚKU

AKUTNÍ TOXICITA

Akutní otrava způsobená těmito sloučeninami není příliš obvyklá a pravděpodobná. Nejčastěji je důsledkem náhodného, případně úmyslného, požití. Projevuje se běžně zvracením a krvácivými průjmy. V případě, že subjekt přežije cca 8 dní, objevuje se

nekróza a selhání ledvin a jater. Jako smrtelná dávka rozpustných chromanů pro dospělého člověka se uvádí 50–70 mg·kg⁻¹ tělesné hmotnosti (IPCS, 2012).

CHRONICKÁ TOXICITA

Dlouhodobé toxické efekty lze pozorovat u zaměstnanců podniků a továren, kde se chromany, případně kyselina chromová, vyrábějí nebo dále zpracovávají. Jsou vyvolávány především inhalací těchto sloučenin.

Obecně lze říci, že mezi nejčastější a nejdůležitější nežádoucí efekty patří změny pokožky a sliznic, tvorba vředů a poškození dýchací soustavy. Byly zaznamenány také neblahé účinky na ledviny, játra, oběhový systém a gastrointestinální trakt.

Pokožka a sliznice

Při pravidelném kontaktu s kůží, v řádu nejméně měsíců, lze pozorovat tvorbu vyrážek, ekzémů, puchýřů a hnisavých vředů, které ale po přerušení expozice do několika týdnů vymizí. U některých jedinců může při inhalaci po delší časový úsek (výjimečně měsíce, častěji roky) dojít také ke tvorbě vředů na nosní sliznici. Poměrně často je poškození takového rozsahu, že dochází až k postupné perforaci nosní přepážky (IPCS, 2012; National Research Council (U.S.). Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, 1974).

Dýchací soustava

Nepříznivé efekty na dýchací soustavu člověka lze pozorovat už při poměrně krátkém (4 hodiny) vystavení výparům, případně prachu, obsahujících Cr(VI). Projevují se především dráždivým kašlem, zarudnutím sliznic, v některých případech mohou vyvolávat astmatické záchvaty. Příznaky obvykle vymizí do 24–36 h po ukončení expozice (IPCS, 2012).

Dlouhodobější vystavení může vést k chronickému podráždění dýchacích cest, otokům hrtanu, vzniku bronchitidy (zánět průdušek) a jiným. Lidé vystavení působení chromanů jsou také obecně náchylnější k zápalům plic a dalším onemocněním dýchací soustavy. Byla pozorována také snížená vitální kapacita plic (IPCS, 2012; US EPA, 1984).

Ostatní

Chromany a sloučeniny obsahující šestimocný chrom vykazují také mírné nefrotoxické účinky projevující se především stopami krve v moči. V ojedinělých případech velké expozice může docházet k nekróze ledvin.

Byly zaznamenány i případy poškození jater (překrvení, nekróza) a oběhového systému. Po požití nebo i dlouhodobější expozici může dojít k problémům s gastrointestinálním traktem (IPCS, 2012; US EPA, 1984). Výše zmíněné efekty na ledviny a játra mohou být důsledkem faktu, že šestimocný chrom je po vstřebání do organismu distribuován téměř do všech tkání, nejvyšší koncentrace lze ale nalézt právě v ledvinách a játrech a také v kostech (IARC, 2012).

KARCINOGENITA

Chrom v oxidačním stavu šest je nebezpečný i díky schopnosti vyvolat rakovinné bujení. Jeho karcinogenní účinky byly pozorovány již během první světové války (Mukherjee, 1998), dostatečně průkazné záznamy o jeho karcinogenitě byly nicméně získány až v průběhu osmdesátých let minulého století (IARC, 2012). Dle dělení organizace IARC (International Agency for Research on Cancer) jsou sloučeniny šestimocného chromu zařazeny do skupiny 1, tedy do skupiny látek karcinogenních vůči člověku. Látky jsou do této kategorie zařazovány, pouze pokud existují dostatečné důkazy o jejich karcinogenních účincích vůči člověku. Výjimečně i látky, u nichž tyto nejsou dostatečně průkazné, ale existují dostatečné důkazy o karcinogenitě vůči zvířatům a zároveň důkazy o tom, že látka na člověka působí prostřednictvím příslušného karcinogenního mechanismu (IARC, 2006).

V souvislosti s působením sloučenin šestimocného chromu se nádory vyskytují nejběžněji na plicích. Výrazně méně zasahují nos a nosní dutiny. Existuje i podezření na souvislost mezi působením těchto sloučenin a nádory žaludku, nicméně tato teorie je v současnosti podpořena pouze malým množstvím důkazů (IARC, 2012).

Sloučeniny obsahující chrom v jiném oxidačním stavu než je stav VI, ani kovový chrom, nevykazují průkazné karcinogenní účinky a dle systému IARC jsou zařazovány do skupiny č. 3, tedy látek které nevykazují karcinogenitu vůči člověku (IARC, 1990).

2.2. NANOMATERIÁLY

Nanotechnologie (zabývá se materiály, jejichž alespoň jeden rozměr je menší než 100 nm (Farré et al., 2009)) jsou v současné době velice slibně se rozvíjejícím oborem (samotný termín „nanotechnologie“ byl poprvé použit Norio Taniguchim, profesorem Tokyo Science University, roku 1974 (Edwards, 2006)). Jeho produkty a poznatky nacházejí uplatnění v mnoha rozličných odvětvích lidské činnosti. Díky svým jedinečným vlastnostem, jako jsou velká plocha povrchu, značná reaktivita a jiné, kterými se nanomateriály odlišují od stejných látek konvenčních makroskopických rozměrů, se stávají velkým příslibem do budoucna. Již dnes se ale uplatňují například při výrobě digitálních záznamových disků a jiných médií, elektromagnetů, transformátorů a dalších elektrických součástek. Potenciální využití nacházejí i v medicíně jako transportéry léčiv (Huber, 2005; Kamyshny, Shlomo, 2010).

Zmínit lze například i aplikaci v souvislosti s tzv. hypertermií, což je nefyziologické zvýšení teploty organismu, kterého se využívá při léčbě onkologických pacientů. Nádory jsou lokálně zahřáty na určitou teplotu, což vede k poškození dané tkáně. Problémem je selektivně zahřát pouze určitou tkáň (nádor). Zde by se dalo využít určitých magnetických nanomateriálů, vpravených do postiženého místa, a zahřívát oblast s jejich pomocí (Huber, 2005).

Významné je i použití nanomateriálů jako katalyzátorů. Za zmínku stojí Fischer-Tropschova syntéza, při které dochází ke vzniku uhlovodíků z oxidu uhelnatého a vodíku. Běžně se jako katalyzátor této reakce používá železo, běžný a snadno dostupný materiál. Lze jej ale nahradit jeho nanočásticemi a dosahovat lepších výsledků (Huber, 2005).

Mezi další komerční oblasti, v nichž se jeví použití nanomateriálů jako výhodné, patří příkladně i kosmetický, farmakologický a optický průmysl nebo jejich aplikace při vytváření senzorů pro identifikaci různých chemických i biologických materiálů. Používají se také při výrobě pigmentů a uplatnění nacházejí i jejich baktericidní účinky (Farré et al., 2009; Kamyshny, Shlomo, 2010; Tratnyek, Richard L. Johnson, 2006).

Velmi významnou roli hrají i při čištění odpadních a podzemních vod nebo půd. Člověk je denně vystaven působení polutantů skrze vzduch, který dýchá a vodu a jídlo, jež přijímá. Je tedy velice důležité zabránit, případně omezit, vypouštění nebezpečných látek do životního prostředí, stejně jako je nezbytné, od těchto čistit již dříve

kontaminované oblasti (sklárky, nepoužívané industriální oblasti, zavřené doly...). Použití nanomateriálů je v této oblasti velice výhodné a perspektivní, což je dáno jejich, pro tyto účely vhodnými, vlastnostmi. Jsou poměrně dobře mobilní, jejich použití a vpravení do znečištěné oblasti je relativně snadné, často se jedná o silná redoxní činidla a díky velké hodnotě poměru plochy povrchu ku objemu se dobře uplatňují adsorpční mechanismy (Wei-xian Zhang, 2003).

Z výše zmíněného lze nabýt dojmu, že nanomateriály začaly být lidmi využívány až v minulých desetiletích. Pravdou ale je, že jejich aplikace je mnohem starší. Známy je např. Lykurgův pohár pocházející ze 4. stol. n. l, který lze v současnosti spatřit v Britském muzeu. Ve skle, z něhož je částečně vyroben, lze najít nanočástice stříbra a zlata (~70 nm), které jsou zodpovědné za jeho unikátní optické vlastnosti. Barva poháru se mění v závislosti na osvětlení. Na běžném denním světle je zelený, pokud je ale zdroj světla umístěn do jeho vnitřku, zbarví se temně karmínově (Kamysny, Shlomo, 2010).

2.2.1. NANOČÁSTICE KOVOVÉHO ŽELEZA

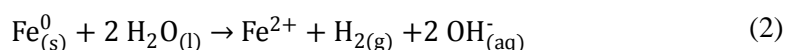
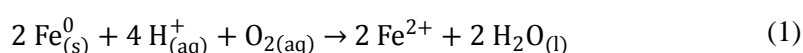
Železo je jedním z klíčových elementů naší civilizace a jako takovému je mu věnována zasloužená pozornost. Částečně i proto jsou jedním z často diskutovaných a používaných nanomateriálů nanočástice kovového železa (nZVI; z angl. nanoscale zero-valent iron). Hned zpočátku by ale bylo vhodné zmínit, že se ve své podstatě většinou nejedná o částice tvořené pouze kovovým železem. Díky extrémní reaktivitě takovýchto částic dochází ve značném množství případů k jejich částečné korozi a pokrytí vrstvičkou oxidů, případně jiných produktů, ihned po jejich syntéze (Crane, Scott, 2012).

2.2.1.1. VLASTNOSTI nZVI

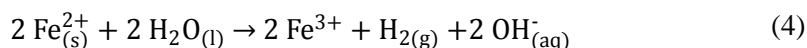
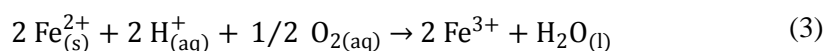
Jako i u ostatních nanomateriálů, vlastnosti nZVI jsou dány především jejich extrémně velkým povrchem (poměrem povrch/objem), což je činí velice reaktivními. Zajímavé jsou i jejich magnetické vlastnosti jako např. superparamagnetismus (Huber, 2005).

Nanomateriály mají velmi odlišné vlastnosti od stejných látek běžných makroskopických rozměrů. To lze pozorovat např. u kovů, které mají ve své nanoformě značně nižší body tání (Kamyshny, Shlomo, 2010).

Z hlediska této práce jsou ale nejdůležitější jejich chemické redoxní vlastnosti. NZVI se velice dobře uplatňují jako redukční činidla. Těchto vlastností lze dobře využít při čištění vod a půd od nežádoucích látek (jsou redukovány na méně nebezpečné sloučeniny). Na druhé straně je tato zvýšená reaktivita problematická, co se týče manipulace a uchovávání těchto částic. Mohou totiž reagovat i s rozpuštěným kyslíkem nebo vodou (Wei-xian Zhang, 2003):



Vznikající dvojmocné železo může dále oxidovat za vzniku Fe^{3+} (Crane, Scott, 2012):



Často jsou nestabilní i na vzduchu a mohou vykazovat dokonce i pyroforické (samozápalné) vlastnosti. K zamezení, respektive zpomalení, reakce se vzduchem lze využít uchovávání nZVI v některých kapalinách, případně pevných látkách. Tímto způsobem je zpomalena difúze kyslíku k povrchu nanočástic a dochází tedy k oddálení redoxního procesu. Jinou možností zamezení samozapálení je pokrytí částic vrstvičkou nereaktivních oxidů (jak je již zmíněno v úvodu, toto se děje téměř automaticky). Toho lze docílit např. vystavením nZVI vzduchu zbavené vodě, karboxylovým kyselinám nebo jiným slabým oxidovadlům. Používá se i kontrola redoxních účinků pomocí tvorby bimetalických částic (Huber, 2005).

2.2.1.2. PŘÍPRAVA nZVI

K výrobě nZVI, stejně jako jiných „nanokovů“, existují dva základní přístupy. Prvním jsou tzv. „Top-down“ (dispergační) metody, které vycházejí z látek makroskopických rozměrů a snaží se je mechanickými nebo fyzikálně-chemickými metodami dispergovat na materiály menších rozměrů. Druhou, používanější, skupinou jsou tzv. „Bottom-up“

(kondenzační) metody, jež jako základ používají analyticky disperzní soustavy (roztoky nízkomolekulárních látek (nejčastěji vodné) obsahující částice menší než je 1 nm; jedná se nejčastěji o roztoky solí), ze kterých se získávají částice větších rozměrů (Edwards, 2006; Kamyshny, Shlomo, 2010; Kvítek, Panáček, 2007).

TOP-DOWN METODY

Mezi základní dispergační metody patří mletí ve speciálních kulových mlýnech (pro zlepšení výsledků může být k požadovanému materiálu při mletí přidána matrice, například hliník), rozměňování málo pevných látek pomocí ultrazvuku nebo elektrické rozprašování, při kterém dochází za pomoci elektrického oblouku mezi elektrodami k odtrhávání částic z jejich povrchu. Rozvíjející se metodou je také použití laserů - tzv. metoda laserové ablace.

Nevýhodou výše zmíněných metod je značná polydisperzita vznikajících částic, které mají navíc i nepravidelný tvar. Top-down metody nejsou také příliš vhodné, pokud chceme vytvořit „malé“ nanočástice a problematická je také jejich stabilizace. Jako výhodu lze zmínit relativní nenáročnost některých postupů (mletí) (Huber, 2005; Kamyshny, Shlomo, 2010; Kvítek, Panáček, 2007).

BOTTOM-UP METODY

Kondenzační metody lze rozdělit do dvou základních skupin založených na fyzikálních, respektive chemických metodách.

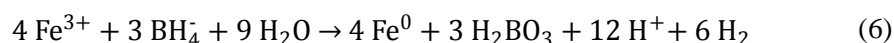
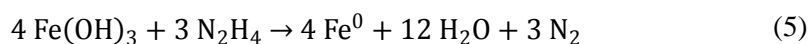
Fyzikální metody souvisí často se změnou rozpustnosti látek vyvolanou použitím rozdílného rozpouštědla nebo teploty rozpuštění. Dalším fyzikálním postupem přípravy nanočástic je vypařování kovu a jeho následné zachycení a ochlazení na vhodném povrchu nebo ve vhodném nosném plynu. Problémem této metody je těžká kontrola velikosti vznikajících částic a jejich množství je také limitováno plochou zachytného povrchu. Možným řešením je například jeho obnovování pomocí zachycování par kovu spolu s určitým solventem, který je na zachytném povrchu mražen, pokrývá tak vznikající částice a zabraňuje tvorbě souvislé vrstvy kovu. Solvent je nakonec rozpuštěn a získá se disperze příslušných nanočástic (Huber, 2005).

Chemické metody zahrnují především srážení a oxidačně-redukční reakce. Redukce lze v podstatě docílit dvěma základními způsoby. Přidáním vhodného redukčního činidla nebo ozařováním roztoku prekursoru (solí) zářením o dostatečné energii (elektrony s E_k několik MeV, gama záření...). Při ozařování dochází k fotolýze

vody a vzniku vhodných redukčních činidel přímo v roztoku (hydroxylové radikály, solvatované elektrony) (Dupas et al., 2007).

V případě, že je redukce dosaženo přidáním redukčního činidla, je důležité toto správně zvolit. Kationty kovů s vysokými standardními redoxními potenciály E^0 (Au^{3+} , Pt^{2+} , Ag^+ ...) mohou být redukovány relativně slabými činidly, naproti tomu kationty kovů se zápornými E^0 (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} ...) vyžadují použití silných redukčních činidel a často je také nutné pracovat za zvýšených teplot (Kamyshny, Shlomo, 2010).

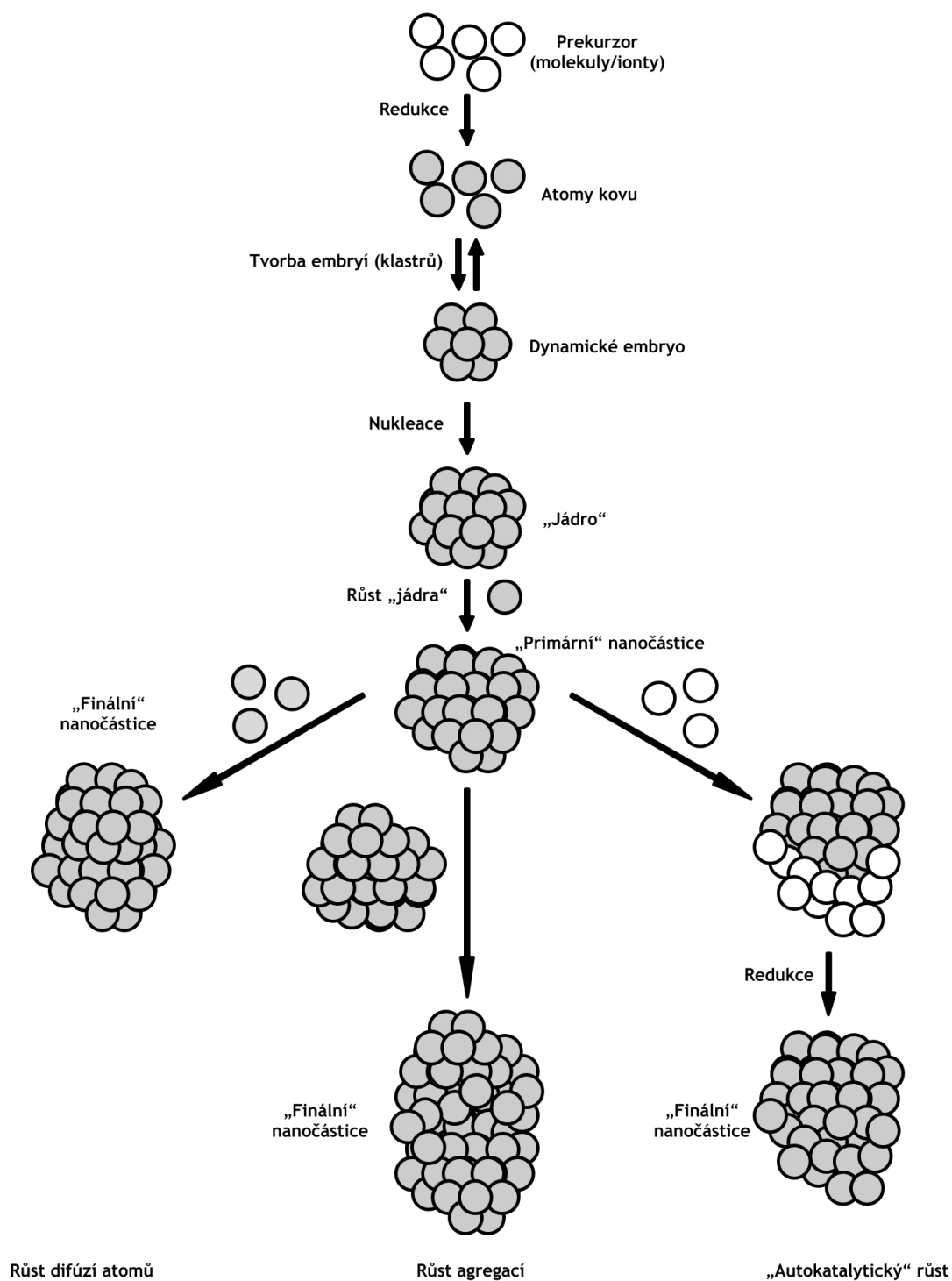
Mezi nejběžněji používaná redukční činidla uplatňující se při tvorbě nZVI patří hydrazin v bazickém prostředí (rovnice 5; (Xiaomin et al., 2005)), tetrahydridoboritan sodný (rovnice 6; (Wei-xian Zhang, 2003)) nebo lithný (Huber, 2005; Kamyshny, Shlomo, 2010).



Po redukci získáváme atomy kovu nerozpustné v daném pracovním médiu (nejčastěji voda). Tyto mají tendenci agregovat a vytvářet tzv. klastry neboli embrya, které se po dosažení určité velikosti stávají (relativně) stabilní „primární“ nanočásticí. Primární částice ale dále rostou a časem vytvářejí „finální“ nanočástice. Existují v podstatě 3 hlavní způsoby, jak může růst probíhat (obrázek 1). Může jít o difúzi a nabalování volných atomů, aglomeraci několika primárních částic nebo „autokatalycický“ růst, při kterém se uplatňuje difúze prekursoru (soli) a jeho další redukce (Kamyshny, Shlomo, 2010).

I tyto „finální“ částice mají ale někdy tendenci dále aglomerovat. K zabránění této nežádoucí aglomerace jsou k částicím často přidávány povrchově aktivní látky (tenzidy) (Kvítek, Panáček, 2007).

Mezi další používané postupy, jež lze při tvorbě nZVI uplatnit, patří např. rozklad pentakarbonylželeza, kterého lze docílit zvýšenou teplotou, případně použitím ultrazvuku. Výhodou těchto metod je relativní nenáročnost a také jediný vznikající vedlejší produkt reakce, oxid uhelnatý (Huber, 2005).



Obrázek 1 Schéma tvorby kovových nanočástic; vytvořeno dle literatury (Kamyshny, Shlomo, 2010)

BIMETALICKÉ NANOČÁSTICE

Pro zlepšení vlastností vytvořených nZVI se využívá jejich pokrytí vrstvou jiného kovu. Vznikají tedy útvary, jejichž jádro je tvořeno elementárním železem a to je obaleno vnější slupkou tvořenou jiným kovem. V případě kontaktu železa s reaktivnějším

kovem (Zn, Al, Mg...) dochází ke zpomalení oxidace samotného železa (reaktivnější kov bude korodovat snáze než Fe). V opačném případě, kdy je železo v kontaktu s méně reaktivním kovem (vzácné kovy), jeho oxidace je urychlena. Těchto vlastností lze dobře využít ke kontrole redoxních účinků nZVI (Yue Xu, Wei-xian Zhang, 2000). Pokud je ale železo pokryto souvislou vrstvou vzácného kovu, tato se chová jako bariéra bránící jeho korozi a oxidace je tedy zpomalena.

Při výrobě takovýchto částic dochází k redukci vhodné soli příslušného kovu a jeho následná depozice na povrch dříve připravených částic.

Jako příklad lze uvést možnou přípravu nZVI s povrchovou vrstvou palladia. Takovéto částice je možno připravit ponořením připravených nZVI do 1% roztoku octanu palladnatého v ethanolu, což vede k redukci palladnatých iontů a jejich následné depozici (Wang, Wei-xian Zhang, 1997):



Obdobně lze připravit i jiné bimetalické částice jako jsou Fe/Ag (Yue Xu, Wei-xian Zhang, 2000), Fe/Au, Fe/Cu a jiné.

VARIANTOU JE I TVORBA NANOČÁSTIC TVOŘENÝCH SLITINOU. NEJEDNÁ SE Tedy O ÚTVARY TVOŘENÉ ŽELEZNÝM JÁDREM A NA NĚ NANESENOU SLUPKOU, ALE O HOMOGENNÍ OBJEKTY. JAKO PŘÍKLAD LZE ZMÍNIT KOMBINACI ŽELEZO-PLATINA (Sun et al., 2000).

2.2.1.3. POUŽITÍ nZVI K ODSTRAŇOVÁNÍ POLUTANTŮ

NZVI nachází, jako ostatně nanomateriály obecně (2.2.), uplatnění v široké škále disciplín a odvětví. Jako jedna z nejperspektivnějších, a v současnosti často diskutovaných, se jeví možnost používat nZVI k čištění kontaminovaných vod a oblastí od nežádoucích polutantů. NZVI se v tomto směru ukazují jako velmi univerzální prostředek, jelikož jsou schopny redukovat na méně toxické produkty látky jak anorganické, tak i organické povahy (tabulka 1).

Chlorované deriváty methanu	Chlorované deriváty benzenu
Trihalogenované deriváty methanu	Chlorované deriváty ethenu
Pesticidy	Jiné polychlorované uhlovodíky
DDT	Polychlorované bifenyly
Lindan	Dioxiny
Organická barviva	Pentachlorfenol
Oranž II	Jiné organické kontaminanty
Chrysoidin	N-nitrosodimethylamin
Tropaeolin O	TNT
Ionty těžkých kovů	Anorganické anionty
Hg ²⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻
Ni ²⁺	AsO ₄ ³⁻
Ag ⁺	ClO ₄ ⁻
Cd ²⁺	NO ₃ ⁻

Tabulka 1 Některé, v přírodě běžně se vyskytující, polutanty, které mohou být transformovány pomocí nZVI (Wei-xian Zhang, 2003)

Díky své malé velikosti, relativní mobilitě (při použití v reálných situacích ale tato zaostává za laboratorními výsledky), robustnosti a schopnosti (některých povrchově modifikovaných částic) zůstat v suspendovaném stavu, jsou částice prostředím poměrně snadno transportovány, čímž se částečně rozšíří oblast, kde jsou tyto schopny působit.

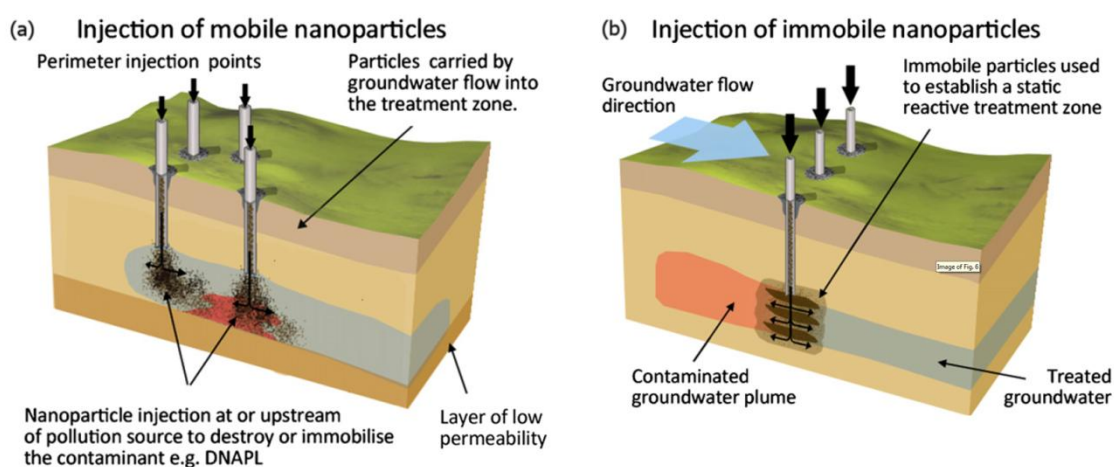
2.2.1.4. VPRAVENÍ nZVI DO KONTAMINOVANÝCH OBLASTÍ

Existují v podstatě dva způsoby, jak je možno nZVI v reálných podmínkách použít, *in situ* a *ex situ* aplikace. Při jejich použití *in situ* jsou tyto aplikovány přímo do kontaminovaného místa, naproti tomu termín *ex situ* je spojován s čištěním kontaminovaného materiálu mimo jeho původní lokaci. Příkladem je např. vypumpování kontaminované podzemní vody do povrchových reaktorů/zásobníků, kde jsou až poté aplikovány nZVI.

Výhodou *in situ* přístupu jsou potenciálně nižší finanční náklady (v případě, že není nutné aplikaci nanočástic několikrát opakovat), na druhou stranu vyvstávají problémy s injekcí částic a jejich chováním v dané oblasti. *Ex situ* přístup je sice nákladnější (stavba reaktorů), ale skýtá výhodu v tom, že částice nezůstávají v přírodě a jejich použití a osud jde lépe kontrolovat (Tratnyek, Richard L. Johnson, 2006).

Při aplikacích *in situ* je také nutné rozlišovat, zda lze kontaminanty najít pouze v určité ohraničené oblasti a jsou nemobilní nebo jestli jsou unášeny proudem vody a jsou tedy pohyblivé. V závislosti na jejich mobilitě je nutné zvolit vhodný způsob aplikace nZVI.

V prvním případě se volí aplikace „mobilních“ nanočástic pomocí podzemního proudu a tato se v určitých intervalech opakuje (obrázek 2a). Druhý případ se řeší průběžnou aplikací nanočástic nízké mobility, což vede k vytvoření reakční čistící zóny. Jedná se v podstatě o druh filtru, skrz který kontaminanty proudí, a kde jsou sorbovány případně odbourávány (obrázek 2b), v závislosti na druhu znečištění, viz 2.2.1.5. (Crane, Scott, 2012; Tratnyek, Richard L. Johnson, 2006).



Obrázek 2 Aplikace nZVI v reálných podmínkách při čištění kontaminantů: (a) nacházejících se pouze v omezeném rozsahu lokace; (b) unášených proudem podzemní vody (Crane, Scott, 2012)

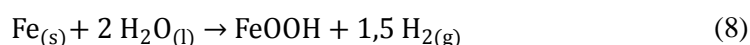
2.2.1.5. MECHANISMY PŮSOBENÍ

NZVI interagují se škodlivinami dvěma hlavními způsoby. Adsorpčním a redoxním mechanismem, respektive jejich kombinací (oba mechanismy se uplatňují současně). Je proto velmi obtížné určit kinetické parametry reakce jako celku. Často se uplatňující adsorpční mechanismus převládá hlavně na počátku čištění, kdy je jeho rychlost větší, než rychlost redukce kontaminantů. Po určitém čase ale dochází k saturaci možných sorpčních míst a odbourávání polutantů je dáno rychlostí jejich redukce.

Kromě výše zmíněných dvou mechanismů byly popsány i další, méně často se uplatňující, způsoby, kterými nZVI působí. Je to např. komplexace kontaminantů se železem nebo redukční srážení.

ADSORPCE

Adsorpční vlastnosti nZVI nelze připisovat samotnému kovovému železu, které je zodpovědné za jejich redukční účinky. Je nutné je diskutovat v souvislosti se vznikem sloučenin železa ve vyšších oxidačních stupních (Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Fe_2O_3 , FeOOH), které se na povrchu částic vytvoří, když dochází ke korozi kovu. Příkladem budiž reakce, kdy se železo pokrývá vrstvou oxidu-hydroxidu železitého (Li, Wei-xian Zhang, 2006):

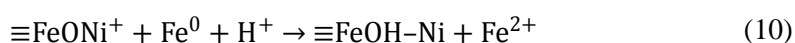
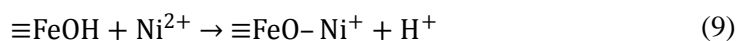


Na takovéto částice se může sorbovat celá řada látek rozdílných vlastností. Pomocí elektrostatických sil jsou schopny na sebe poutat jak skupiny nesoucí záporný (dochází k interakci mezi negativní skupinou sorbované molekuly a trojmocným železem), tak i kladný náboj (interakce je umožněna pomocí $-\text{OH}$ skupin) (Lide Zhang, Fang, 2010). Adsorpční mechanismus se uplatňuje např. při interakci nZVI s trojmocným arsenem (Kanel et al., 2005) nebo dvojmocným niklem (Li, Wei-xian Zhang, 2006).

REDUKCE

Z klasické elektrochemie vycházejícím faktem je, že reaktivnější kovy mohou redukovat méně reaktivní kovy, ležící od nich napravo v elektrochemické řadě napětí kovů. Standardní redoxní potenciál železa je poměrně nízký ($E^0 = -0,41 \text{ V}$), je tedy schopno redukovat mnoho jiných kovů (Li, Wei-xian Zhang, 2006).

Redukční účinky železa jsou často zprostředkovány pomocí vrstvy sloučenin, která se tvoří na jejich povrchu. Pro redukční účinky železa je totiž nezbytné, aby se polutantů nejprve nasorbovaly na povrch částic, případně se k nim dostaly co nejbližší. Povrchová vrstva oxidů/hydroxidů/... tedy umožňuje redukcí polutantů pomocí samotného železa (Crane, Scott, 2012; Timothy L. Johnson et al., 1998; Li, Wei-xian Zhang, 2006). Jako příklad lze uvést redukcí Ni^{2+} , který se nejprve sorbuje na povrch částice a teprve poté dochází k jeho úplné redukci (Li, Wei-xian Zhang, 2006):



Redukce „skrze“ korozi vytvořenou vrstvou je možná díky faktu, že tato je po vytvoření značně porézní. Časem se s přibývajícím množstvím korozivních produktů interakce

kovového železa s okolím (H_2O , O_2 , kontaminant) snižuje a dochází tak k postupné pasivaci jeho redukčních schopností, zároveň se ale také zpomaluje další koroze (Crane, Scott, 2012).

ORGANICKÉ VS. ANORGANICKÉ POLUTANTY

Mechanismus působení částic na organické látky se liší od jejich interakce s látkami anorganickými.

V případě organických polutantů dochází téměř vždy k jejich reduktivní degradaci a jsou tak fyzicky odstraněny z čištěného systému. Na druhé straně při reakci s látkami anorganické povahy (těžké kovy, radionuklidy) k takovému ději nedochází a kontaminanty v systému zůstávají. Pomocí nanočástic jsou většinou „pouze“ imobilizovány (Crane, Scott, 2012). Jelikož při uplatnění nZVI v čistících procesech mimo laboratoř (*in situ*) je jejich následné odstranění z čištěné oblasti téměř nemožné, může v případě použití v reálném prostředí (geochemické změny, další látky, v laboratorních podmínkách nepřítomné) dojít ke zpětnému uvolnění dříve zachycených polutantů. K tomuto jevu došlo např. při použití nZVI k odstranění uranu z kontaminované vody (Crane et al., 2011). Nanočástice se ukázaly být velice efektivní v prvních 48 h působení, následně ale začalo docházet ke zpětnému uvolňování uranu do prostředí.

Použití nZVI v reálných podmínkách zatím není (i přes permanentně probíhající výzkum) dostatečně podrobně prozkoumáno, v tomto směru je tedy potřeba ještě značný čas k provedení potřebných experimentů a získání uspokojivého množství dat. Dosavadní výsledky nicméně naznačují, že při aplikaci v přírodním prostředí nZVI zaostávají za laboratorními výsledky.

2.2.1.6. PROBLÉMY A RIZIKA

MOBILITA

Výše (2.2., 2.2.1.3.) je jako jedna z výhod nanočástic zmíněna jejich značná mobilita. Tento fakt je nicméně pravdivý jen do jisté míry, převážně v laboratorním prostředí. Pokud se ale zaměříme na reálné aplikace, je nutné vzít v úvahu interakce nZVI s okolním prostředím (půda). Při transportu od místa aplikace (*in situ*) dochází ke srážkám mezi použitým materiálem a okolím, což může značně snížit jeho mobilitu. Další jevem, podílejícím se na snížení pohyblivosti, je i agregace (v případě použití

povrchově nemodifikovaných částic), sorpce na samotné složky půdy nebo i jejich přílišná koroze (čerstvě připravené nZVI mohou vykazovat jinou mobilitu, než částice pokryté produkty koroze) (Crane, Scott, 2012).

Ke zlepšení mobility lze přispět několika způsoby. Je to především modifikace povrchu částic, ať už za použití tenzidů nebo jejich pokrývání materiály jako jsou některé polymery, uhlík a jiné (Crane, Scott, 2012).

Lepší pohyblivost lze docílit i zvětšením velikosti částic. Bylo zjištěno, že v závislosti na vlastnostech půd, ve kterých materiál migruje, se jako nejpohyblivější jeví částice v rozmezí velikostí 0,1–2 μm . Zvýšení velikosti je ale vykoupeno změnou reaktivity a jiných vlastností použitých nanočástic (Crane, Scott, 2012).

VELIKOST

Velikost používaných částic je důležitým faktorem ovlivňujícím jejich reaktivitu. Menší částice jsou (i díky větší ploše povrchu) reaktivnější než ty větší. S použitím reaktivnějších materiálů ale mohou nastat problémy, jednak s výše zmíněnou omezenou pohyblivostí, také je ale nutné vzít v úvahu dobu, po kterou budou částice aktivní. Při použití příliš reaktivních nZVI může dojít ke „spotřebování“ jejich čistícího účinku ve velmi krátkém čase. Doba jejich účinnosti by tedy byla pro reálné aplikace příliš krátká.

Je tedy třeba uvažovat a volit vhodnou velikost v závislosti na několika faktorech - požadované reaktivitě, aktivní době účinku a mobilitě. Velikost částic se navíc také může měnit v závislosti na jejich postupném pokrývání produkty koroze, což je další proměnná, kterou je nutno vzít v potaz (Crane, Scott, 2012).

REAKTIVITA

Problémem spojeným s reaktivitou je neselektivnost nZVI vůči organickým látkám. Může tedy dojít i k nechtěným reakcím, při kterých mohou být zahubeny přínosné bakterie a mikroorganismy, což může způsobit ekologickou nerovnováhu (Lide Zhang, Fang, 2010). Na druhou stranu může při reakcích železa docházet i k příznivému ovlivnění okolních podmínek (pH) a bude tak podporována přirozená biodegradace kontaminantů (Wei-xian Zhang, 2003).

Problémem může být i výše zmíněné (2.2.1.5.) znovuvolňování již dříve sorbovaných materiálů, kdy je působení čistících účinků nZVI značně závislé na době strávené v přírodním systému.

2.2.2. nZVI A CHROMANY

Čistícím účinkům železa a jeho sloučenin (ne nutně v „nanoformě“) v souvislosti s degradací sloučenin šestimocného chromu (převážně chromanů či dichromanů) již bylo věnováno poměrně velké množství odborných prací (Blowes et al., 1997; Jae-Hwan Kim et al., 2012; Legrand et al., 2004; Ponder et al., 2000; Powell et al., 1995; Ritu Singh et al., 2012; Yinhui Xu, Zhao, 2007). To je způsobeno jednak značnou oblíbeností a častým využíváním železa (jako důležitého kovu lidské civilizace), ale také toxickými účinky šestimocného chromu. Proto je zřejmé, že takovéto spojení neuniklo pozornosti mnoha vědeckých pracovníků.

V případě používání nZVI byly vesměs pozorovány podobné či stejné mechanismy působení, jako jsou popsány výše v této kapitole (2.2.1.5.). Při odbourávání chromanů hrají tedy důležitou roli jejich adsorpční i redukční účinky.

Stejně tak v případě použití *in situ* postupy dobře reflektují výše popsané (2.2.1.4.) způsoby aplikace.

V této sekci se tedy podrobně nebudu zabývat interakcí nZVI a chromanů (nejdůležitější věci jsou v této kapitole popsány v obecné rovině a dají se dobře aplikovat i na chromany). Případné jiné důležité fakty (reakce, rovnice), které v rámci teoretické části nejsou zmíněny nebo dostatečně popsány, budou vysvětleny v následujících kapitolách.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. MATERIÁL

3.1.1. CHEMIKÁLIE

Během experimentu byly použity následující chemikálie:

85% kyselina fosforečná, H_3PO_4 , p. a., Lach-Ner

96% kyselina sírová, H_2SO_4 , p. a., Lach-Ner

methanol (pro LC), CH_3OH , $\geq 99,8 \%$, Merck

1,5-difenylnitroskarbazid, $((C_6H_5)NHNH)_2CO$, p. a., Fluka Analytical

chroman draselný, K_2CrO_4 , p. a., Lachema

ethanol (pro UV spektroskopii), CH_3CH_2OH , 99,8 %, Lach-Ner

3.1.2. POMŮCKY A PŘÍSTROJE

Při práci bylo použito běžné laboratorní sklo. Vzorky z vialek byly odebírány pomocí automatických pipet Biohit a následně filtrovány skrze filtry Minisart RC 25 od firmy Sartorius Stedim Biotech s velikostí pórů 0,20 μm .

K míchání roztoků byly použity třepačky IKA MS3 Basic.

Ke změření absorpčních spekter byl použit spektrofotometr Specord S600 od firmy AnalytikJena.

3.2. EXPERIMENT

3.2.1. ROZTOKY

Zásobní roztok Cr(VI) ($c \sim 20,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) byl připraven rozpuštěním odpovídajícího množství K_2CrO_4 v destilované vodě ($\sim 39 \text{ mg}$ v 500 ml).

1% roztok DFK byl připraven rozpuštěním příslušného množství 1,5-difenylnitrosimidu v ethanolu (pro UV). Rozpuštění bylo urychleno použitím ultrazvuku. Připravený roztok byl zabalen do hliníkové folie, aby se minimalizovalo jeho osvětlení a zabránilo se tak degradaci. Roztok byl připravován vždy čerstvý před každým měřením.

96% kyselina sírová byla naředěna destilovanou vodou v poměru 1:1 (v/v) a uchovávána v nádobě z tmavého skla.

3.2.2. nZVI

Bylo testováno šest druhů nanočástic kovového železa, které byly poskytnuty Regionálním centrem pokročilých technologií a materiálů (RCPTM) v Olomouci a byly připraveny termickými procesy v redukční atmosféře. (Některé typy pochází z produkce firmy NANOIRON, jiné byly vyrobeny přímo v RCPTM). Z nich několik bylo postprocesně stabilizováno slupkou oxidů železa (Ox_04_NI, Ox_04_RC, Ox_07_RC, Ox_10_RC), jiné stabilizovány nebyly (Ns_NI, Ns_RC). Nestabilizované druhy byly navažovány v inertní atmosféře a poté uchovávány v lednici v 1 ml methanolu do druhého dne, kdy se provádělo měření.

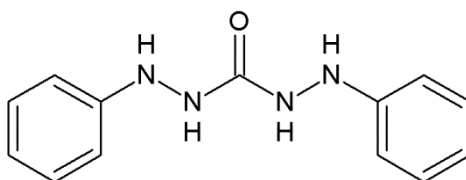
Podrobnější charakteristiku jednotlivých vzorků lze najít v tabulce 2.

Typ Fe		Plocha povrchu [m ² ·g ⁻¹]	Tloušťka		Charakteristika
Značení RCPTM	Značení v této práci		Povrchová vrstva	povrchové vrstvy [nm]	
Fe3	Ns_NI	17,8	NE	–	Nestabilizované vzorky Fe vyrobené firmou NANOIRON
RPL15	Ns_RC	21,1	NE	–	Vzorky Fe vyrobené v RCPTM ze stejného prekurzoru jako používá NANOIRON
FeO1	Ox_04_NI	16,0	ANO	4	Vzorky Fe stabilizované vrstvou oxidů železa vyrobené firmou NANOIRON; obdoba OPL32
OPL32	Ox_04_RC	17,0	ANO	4	Původně Fe3 stabilizované v RCPTM vrstvou oxidů železa
OPL44	Ox_10_RC	15,0	ANO	10	Původně Fe3 stabilizované v RCPTM vrstvou oxidů železa
OPL45	Ox_07_RC	16,0	ANO	7	Původně Fe3 stabilizované v RCPTM vrstvou oxidů železa

Tabulka 2 Charakteristika použitých vzorků nZVI; vzorek FeO1 (Ox_04_NI) byl připraven firmou NANOIRON na základě vzorku OPL32 (Ox_04_RC) vyrobeného v RCPTM; jiné značení vzorků než používá RCPTM je v rámci práce použito pro zvýšení přehlednosti

3.2.3. KOLORIMETRICKÁ METODA STANOVENÍ ŠESTIMOCNÉHO CHROMU

Pro stanovení koncentrace šestimocného chromu byla zvolena jednoduchá kolorimetrická metoda. Je založená na reakci mezi 1,5-difenylkarbazidem (obrázek 3) a Cr(VI) v kyselém prostředí za tvorby intenzivně červenofialově zbarveného komplexu, který svým zbarvením připomíná roztok manganistanu draselného (obrázek 4). Jde o velmi citlivou reakci, absorpční koeficient chromu je cca 40 000 l·mol⁻¹·cm⁻¹ (Ma et al., 2012). Absorpční maximum má tento komplex při 540 nm.



Obrázek 3 1,5-difenyلكarbazid

Jedná se o metodu, která je již dosti stará. V literatuře (Cazeneuve, 1900) je zmiňována již na samém počátku 20. století.

Důležité pro proběhnutí reakce je kyselé prostředí. V literatuře lze nalézt více možných kyselin a jejich směsí, které lze k okyselení použít: H_2SO_4 o různých koncentracích (Ma et al., 2012; Chunlong Carl Zhang, 2006), H_2SO_4 a H_3PO_4 (Prochácková, Foltin, 1997) a jiné. V této práci byly využity kyseliny sírová a trihydrogenfosforečná.

Samotné provedení je popsáno níže (3.2.4.).



Obrázek 4 Komplex chromu s 1,5-difenyلكarbazidem

3.2.4. PROVEDENÍ

Experiment byl prováděn při laboratorní teplotě v 60ml skleněných vialkách. Do těchto bylo naváženo potřebné množství nZVI, ke kterému byl přidán 1 ml methanolu. Pro minimalizování aglomerace a rozbití větších shluků nanočástic byly vialky obsahující nZVI a methanol ponořeny do ultrazvukové lázně a sonifikovány po dobu cca 6 min. Po skončení sonifikace bylo do vialek přidáno 20 ml zásobního roztoku chromanu draselného ($c \sim 78 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) a 19 ml destilované vody (pro výsledné koncentrace Cr(VI) $\sim 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), respektive 40 ml zásobního roztoku soli (pro výsledné koncentrace Cr(VI) $\sim 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Výsledný objem směsi ve vialce byl tedy v prvním případě 40 ml, ve druhém 41 ml. Ty byly poté umístěny do rotačních míchaček a během celého experimentu byly protřepávány ($700 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$).

V čase t bylo poté z vialek odebíráno 1,5 ml připravené směsi. Toto množství bylo následně přefiltrováno pomocí injekční stříkačky skrze PES filtr do připravené 50ml odměrné baňky naplněné asi do poloviny destilovanou vodou a dále obsahující 0,15 ml koncentrované kyseliny trihydrogenfosforečné a 0,5 ml 1:1 (v/v) kyseliny sírové.

Vzorek odebíraný v čase reakce $t = 0$ byl odebírán přímo ze zásobního roztoku (nepřišel tedy do kontaktu s nZVI) a bylo k němu přidáno pouze odpovídající množství destilované vody a methanolu, respektive pouze methanolu.

Ke vzorku bylo do odměrné baňky následně přidáno 0,5 ml 1% roztoku 1,5-difenyلكarbazidu v ethanolu. Ihned po přidání se začal měřit čas vybarvovací reakce. Celá směs byla nakonec doplněna destilovanou vodou po rysku a protřepána.

Po uplynutí 5 min od přidání 1,5-difenyلكarbazidu bylo změřeno absorpční spektrum v rozmezí 350–750 nm (maximum se odečítá při 540 nm; měřeno v 1 cm křemenných kyvetách). Z naměřených výsledků byl poté stanoven obsah Cr(VI) v jednotlivých reakčních časech t_i .

3.3. KINETICKÁ MĚŘENÍ

Redukci, a tedy vlastně odstraňování, Cr(VI) z roztoku lze popsat pomocí kinetického modelu pseudo-prvního řádu vyjádřeného rovnicí:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c \quad (11)$$

Po úpravě se dostáváme na rovnici:

$$\ln c = \ln c_0 - k \cdot t \quad (12)$$

kde c je momentální koncentrace Cr(VI) [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$] v čase t [h], c_0 počáteční koncentrace Cr(VI) [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$] a k hledaná zdánlivá rychlostí konstanta prvního řádu [h^{-1}] (Alowitz, Scherer, 2002 (11); Siskova et al., 2012 (12)).

Prakticky lze hodnotu k zjistit, pokud do grafu vyneseme hodnoty $\ln c$, případně $\ln(c/c_0)$, proti času reakce a proložíme body křivku lineární regrese. Z její rovnice pak odečteme hodnotu k . Rozdíl mezi těmito dvěma vneseními je pouze v posunutí na ose y , hodnota k je pro oba případy stejná při zachování stejné spolehlivosti R^2 .

Pro posuzování relativní reaktivity daného typu nZVI je ale vhodnější využít normalizovanou rychlostí konstantu plochy povrchu k_{SA} [$\text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{l}$]. Ta bere v potaz i koncentraci plošného povrchu kovu ρ_a [$\text{m}^2 \cdot \text{l}^{-1}$] a je tedy na ní nezávislá stejně jako i na použité hmotností koncentraci kovu ρ_m [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$] (Alowitz, Scherer, 2002).

Spočítáme ji na základě rovnice:

$$\frac{dc}{dt} = -k_{SA} \cdot \rho_a \cdot c \quad (13)$$

respektive:

$$\ln c = \ln c_0 - k_{SA} \cdot \rho_a \cdot t \quad (14)$$

Koncentraci plošného povrchu kovu ρ_a vypočítáme dle rovnice:

$$\rho_a = a_s \cdot \rho_m \quad (15)$$

kde a_s je specifická plocha povrchu kovu [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$] (Alowitz, Scherer, 2002 (13); Siskova et al., 2012 (14, 15)).

Při vytváření koncentrační závislosti pro jeden druh nZVI byla pozorována lineární závislost hodnoty k na množství použitého kovu (Alowitz, Scherer, 2002; Ponder et al., 2000). Pro tyto koncentrační závislosti lze poté hodnotu k_{SA} vyčíst ze směrnice přímky lineární regrese této závislosti (k vs. ρ_a) (Alowitz, Scherer, 2002).

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

V rámci experimentální části své práce jsem se zaměřil na 2 hlavní oblasti, z nichž v každé jsou zvoleny odlišné vzorky nanočástic a jiné koncentrace použitých roztoků Cr(VI).

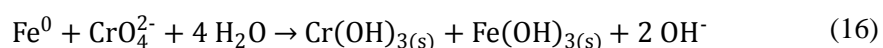
První z nich je studium a porovnání reaktivity různých druhů nZVI. Experiment byl tedy prováděn při jedné výchozí koncentraci Cr(VI) a pro stejnou navážku různých druhů nZVI. Pro porovnání byly vybrány především různě stabilizované vzorky nanočástic, nestabilizované vykazují až přílišnou reaktivitu a kinetické měření je za daných podmínek obtížné.

Druhou částí experimentu je vytvoření koncentrační závislosti použitých nZVI (opět pro jednu výchozí koncentraci Cr(VI)) na průběh reakce. Tato závislost byla měřena pro jeden druh nanočástic. Tentokrát byly vybrány nestabilizované nZVI, při experimentu byl proto použit roztok o vyšší koncentraci Cr(VI), než tomu bylo v předchozí části.

4.1. REDUKCE Cr(VI) ŽELEZEM

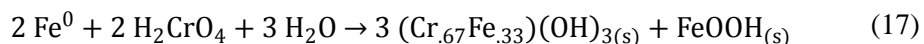
Jak již bylo zmíněno v rámci teoretické části, na odstraňování šestimocného chromu za přítomnosti nZVI se podílejí dva hlavní mechanismy - adsorpce, která převládá na počátku reakce a redukce. Mechanismy jsou v obecné rovině popsány výše (2.2.1.5.), rovnice týkající se konkrétně chromu jsou k nalezení v této kapitole.

Elementární železo pravděpodobně redukuje šestimocný chrom dle následující rovnice a převádí jej na méně toxickou trojmocnou formu (Yinhui Xu, Zhao, 2007):



Vzniklý hydroxid chromitý je ve vodě pouze částečně rozpustný a není tedy příliš problematické jej odstranit (Yinhui Xu, Zhao, 2007).

Při redukci Cr(VI) ale může docházet i k tvorbě nerozpustných směsných hydroxidů chromu a železa (Ponder et al., 2000):



Literatura (Yinhui Xu, Zhao, 2007) nicméně uvádí i jiný možný poměr chromu ku železu, a to 3:1.

Veškerá redukční kapacita použitých nanočástic není ale nejspíše spotřebována na samotný chrom a během jeho redukce dochází i k nechtěným vedlejším reakcím. Pokud pracujeme s vodným roztokem, je značná část redukčních možností železa pravděpodobně využita při redukci samotného rozpouštědla za vzniku vodíku dle rovnice 2 (str. 14). K tomuto předpokladu dospěli na základě pozorování Yinhui Xu a Zhao (2007). Při dávce nZVI, která odpovídá přibližně 2,3násobku stechiometrického množství železa (na základě rovnice 16), bylo do 36 h, kdy pozorovali nastolení rovnováhy, zredukováno pouze 53 % přítomného množství šestimocného chromu.

4.2. MĚŘENÍ KINETIKY

Měření aktuální koncentrace Cr(VI) v roztoku bylo prováděno pomocí měření absorbance komplexu Cr(VI) s 1,5-difenylylkarbazidem. Absorpční spektrum této látky má výrazné maximum při vlnové délce 540 nm. Spektra byla měřena v časech t reakce nZVI a Cr(VI). Podrobnější informace lze najít v sekcích 3.2.3. a 3.2.4.

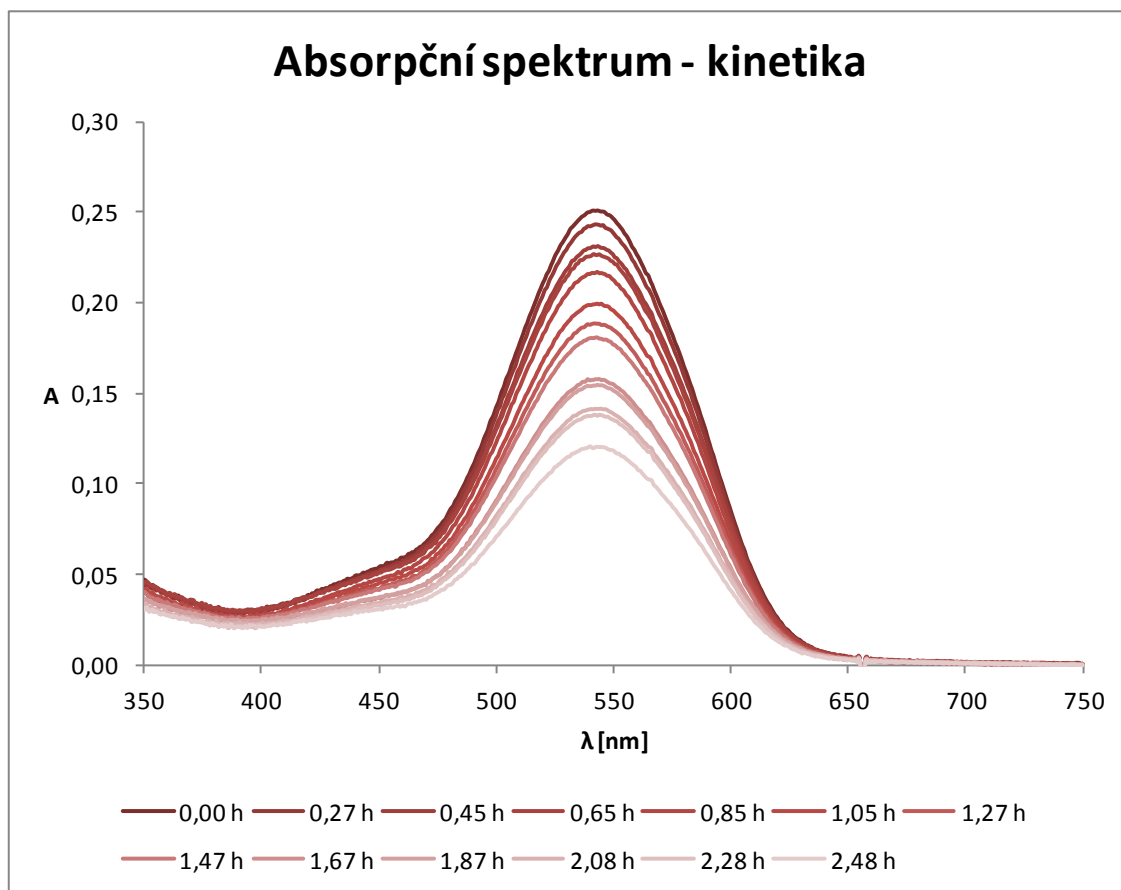
Byla získána sada spekter, viz graf 1, odpovídající poklesu koncentrace Cr(VI) ve sledovaném roztoku v průběhu jednotlivých měření.

Byl proveden i experiment k potvrzení lineární závislosti absorbance roztoku, potažmo vytvořeného komplexu, na koncentraci Cr(VI) vycházející z Lambert-Beerova zákona:

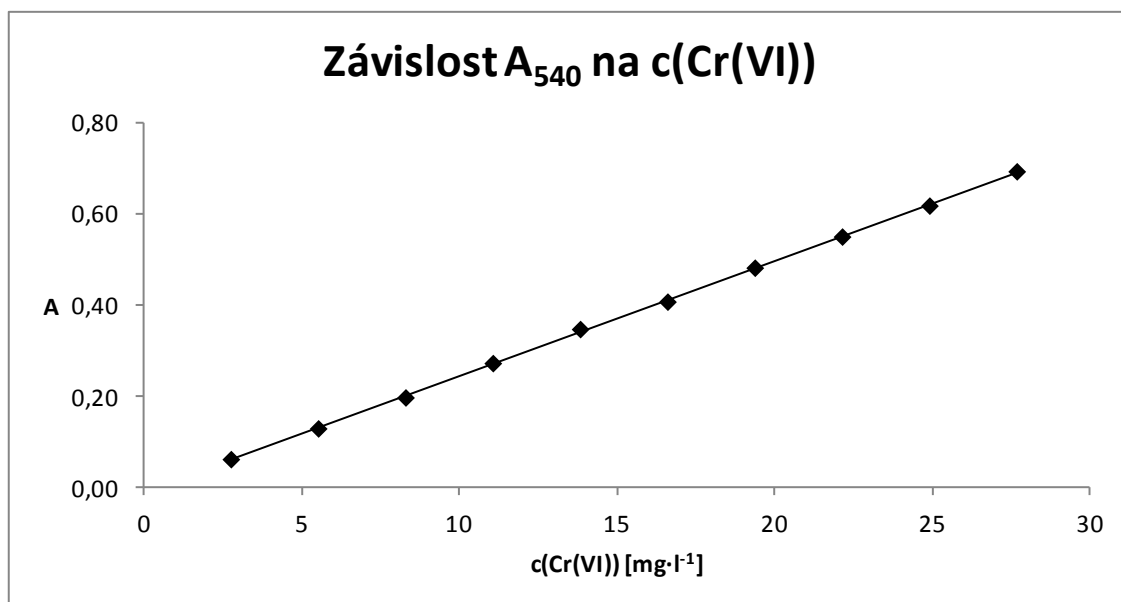
$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (18)$$

kde A je absorbance, ε molární absorpční koeficient [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$], c koncentrace látky (v našem případě Cr(VI)) [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$] a l délka absorpčního prostředí [cm].

Získané výsledky prokazují lineární závislost v rozsahu koncentrací 0–30 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, což pro experiment dobře dostačuje, viz graf 2.



Graf 1 Závislost absorpčního spektra komplexu Cr(VI) s 1,5-difenylnkarbazidem na době působení nZVI na roztok Cr(VI); $c_0(\text{Cr(VI)}) = 10,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; pro redukci použity nZVI Ox_10_RC, $m = 99,9 \text{ mg} \rightarrow c(\text{Ox}_10_RC) = 2,50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$



Graf 2 Kalibrační graf - závislost absorpance při 540 nm na koncentraci Cr(VI); body je proložena přímkou lineární regrese, $R^2 = 0,9998$

4.3. POROVNÁNÍ ÚČINNOSTI VÍCE TYPŮ nZVI

Při tomto experimentu byla porovnávána účinnost různých typů nZVI. Jako kritérium účinnosti byla zvolena normalizovaná rychlostní konstanta plochy povrchu k_{SA} . Ta vychází ze zdánlivé rychlostní konstanty prvního řádu k , je nicméně nezávislá na ploše povrchu materiálu a tedy také na hmotnostní koncentraci použitých nanočástic. Pro porovnávání reaktivity jednotlivých vzorků je proto vhodnější (podrobněji v sekci 3.3.).

Byla srovnávána reaktivita pěti různých druhů nZVI – Ns_NI, Ox_04_NI, Ox_04_RC, Ox_07_RC a Ox_10_RC. Z nich první jmenovaný typ je nestabilizovaný a byl navažován pod inertní atmosférou v RCPTM a poté byl uchovávan v lednici v 1 ml methanolu. Další čtyři typy jsou různě stabilizovány a byly navažovány přímo v laboratořích Katedry fyzikální chemie PŘF UP. Podrobnější charakteristiku lze najít výše v tabulce 2 (str. 27).

Jako navážka, pro kterou bylo porovnávání prováděno, jsme zvolili hmotnost 100 ± 1 mg. Výjimkou je jedna z navážek Ns_NI, která se od hodnoty 100 mg mírně odchyluje. Vzhledem k faktu, že ale porovnáváme k_{SA} , která počítá i s koncentrací materiálu, není navážka v tomto případě rozhodujícím kritériem. Přesné hmotnosti lze najít v tabulce 3.

Počáteční koncentrace Cr(VI) v testovaných roztocích byla pro všechna měření $10,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (vychází ze zásobního roztoku chromanu draselného o koncentraci $c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 4\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ($\sim 78 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), což je ekvivalentní $c(\text{Cr(VI)}) = 20,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$).

Všechna měření byla prováděna několikrát pro potvrzení konzistentnosti a reprodukovatelnosti získaných výsledků.

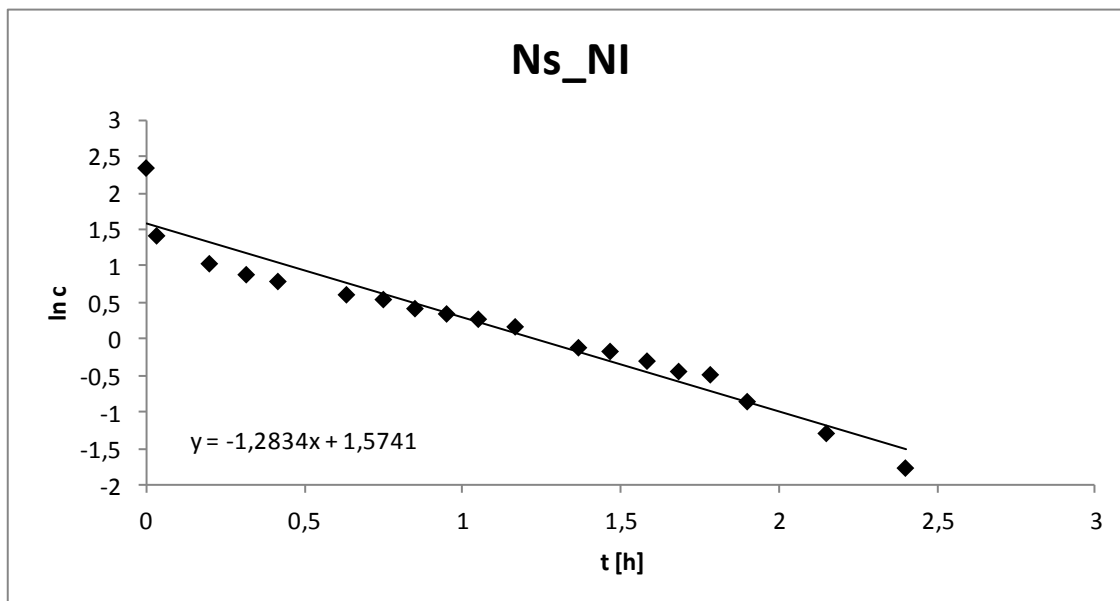
Typ Fe	m_{Fe} [mg]	c_{Fe} [g·l ⁻¹]	k [h ⁻¹]	\bar{k} [h ⁻¹]	k_{SA} [h ⁻¹ ·m ⁻² ·l]	\bar{k}_{SA} [h ⁻¹ ·m ⁻² ·l]
Ns_NI	104,0	2,60	1,2834	1,1255	$27,7 \cdot 10^{-3}$	$24,7 \cdot 10^{-3}$
	100,0	2,50	0,9676		$21,7 \cdot 10^{-3}$	
Ox_04_NI	100,5	2,51	0,0824	0,0751	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
	100,0	2,50	0,0677		$1,7 \cdot 10^{-3}$	
Ox_04_RC	100,1	2,50	0,0316	0,0315	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$
	100,2	2,51	0,0290		$0,7 \cdot 10^{-3}$	
	100,3	2,51	0,0338		$0,8 \cdot 10^{-3}$	
Ox_07_RC	99,0	2,48	0,0656	0,0461	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	100,4	2,51	0,0376		$0,9 \cdot 10^{-3}$	
	99,8	2,50	0,0351		$0,9 \cdot 10^{-3}$	
Ox_10_RC	99,9	2,50	0,2358	0,2663	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$
	99,9	2,50	0,2968		$7,9 \cdot 10^{-3}$	

Tabulka 3 Přesné hodnoty navážek a koncentrací nZVI a zdánlivých (k) a normalizovaných (k_{SA}) rychlostních konstant pro jednotlivá měření; průměrné hodnoty jsou označeny pruhem

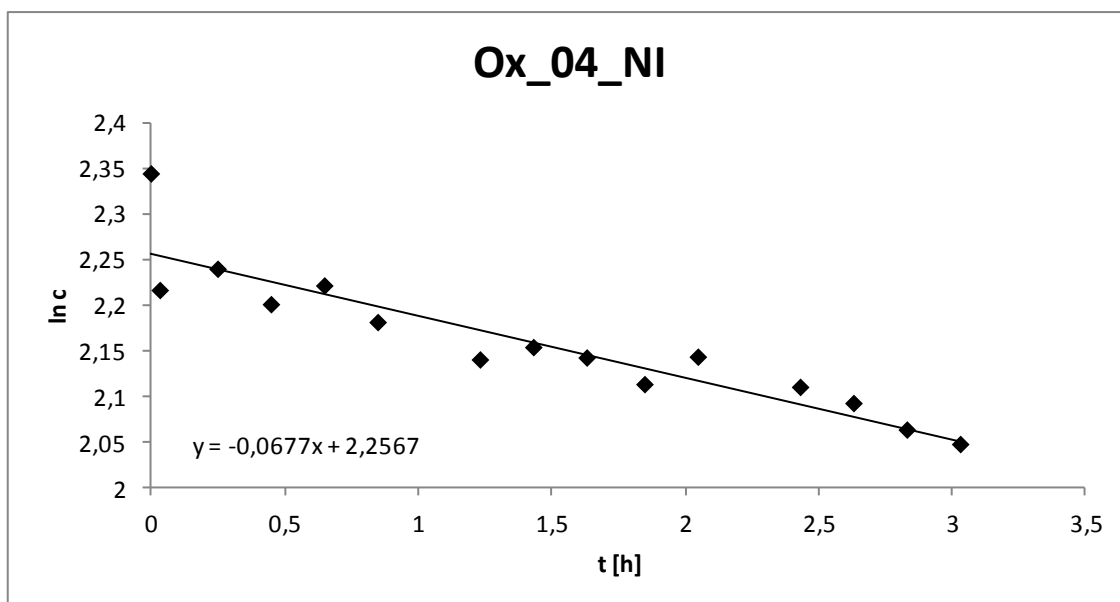
Bylo zjištěno, že nejúčinnějším z testovaných typů je nestabilizované Ns_NI, což odpovídá obecným teoretickým předpokladům o vyšší reaktivitě nestabilizovaného materiálu. Hodnota k_{SA} pro tento druh materiálu je téměř 3,5krát vyšší než pro nejúčinnější typ stabilizovaných nanočástic Ox_10_RC.

Zjištěné hodnoty k i k_{SA} všech testovaných typů nanočástic jsou uvedeny v tabulce 3.

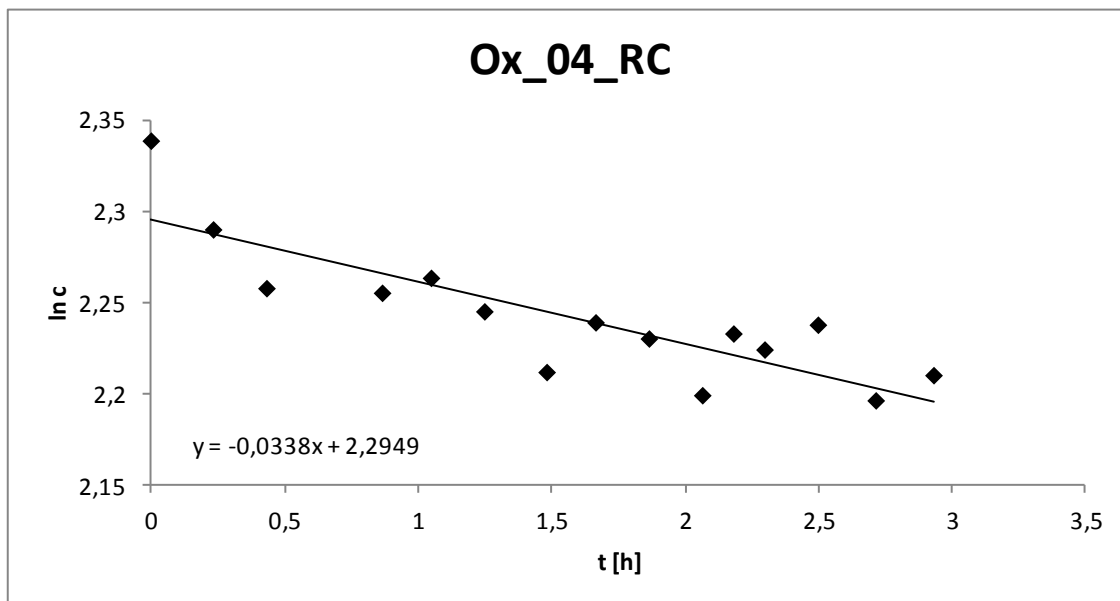
Níže lze najít i grafy $\ln c$ vs. t , znázorňující kinetiku reakce (grafy 3–7). Pro každý testovaný druh nZVI je zde uveden pouze jeden graf ukazující právě jedno měření. Z rovnic lineární regrese lze odečíst hodnoty k pro dané měření a vzorek, výsledné porovnávané hodnoty jsou nicméně brány jako průměr z více měření.



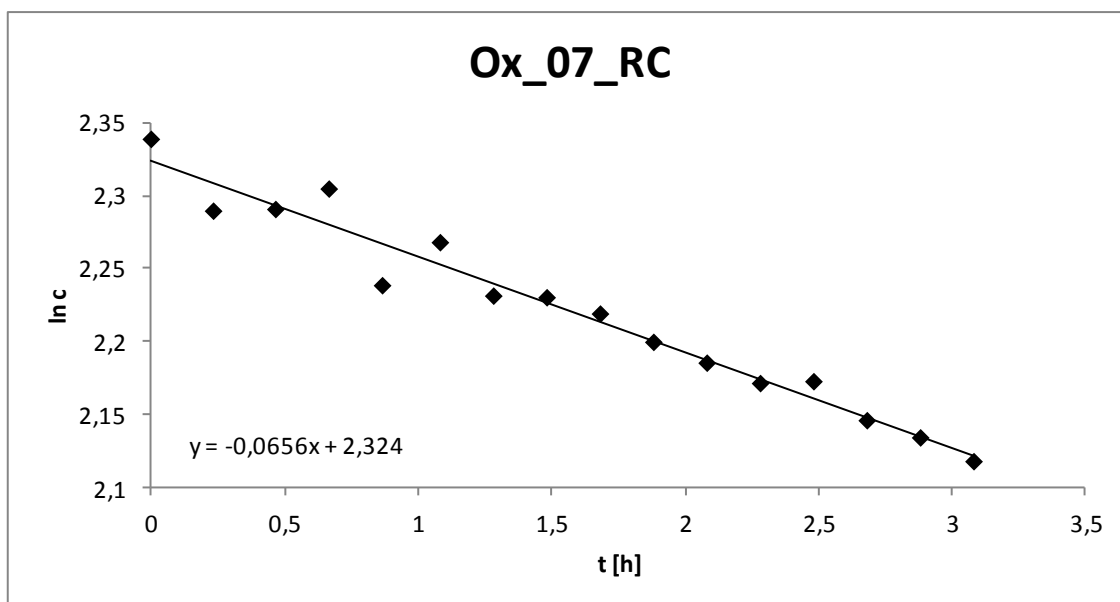
Graf 3 Závislost $\ln c$ na době působení Ns_NI; navážka Ns_NI = 104,0 mg; počáteční koncentrace Cr(VI) = 10,4 mg·l⁻¹; R² = 0,94



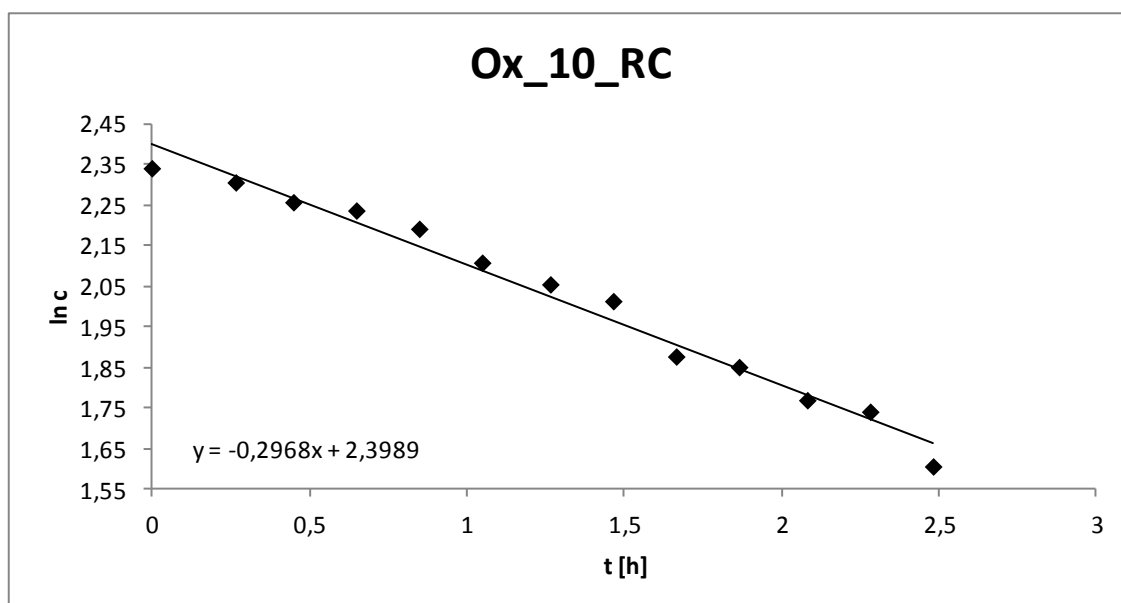
Graf 4 Závislost $\ln c$ na době působení Ox_04_NI; navážka Ox_04_NI = 100,0 mg; počáteční koncentrace Cr(VI) = 10,4 mg·l⁻¹; R² = 0,8



Graf 5 Závislost $\ln c$ na době působení Ox_04_RC; navážka Ox_04_RC = 100,3 mg; počáteční koncentrace Cr(VI) = 10,4 mg·l⁻¹; R² = 0,7



Graf 6 Závislost $\ln c$ na době působení Ox_07_RC; navážka Ox_07_RC = 99,0 mg; počáteční koncentrace Cr(VI) = 10,4 mg·l⁻¹; R² = 0,96



Graf 7 Závislost $\ln c$ na době působení Ox_10_RC; navážka Ox_10_RC = 99,9 mg; počáteční koncentrace Cr(VI) = 10,4 mg·l⁻¹; R² = 0,98

Z grafů je vidět poměrně stálý průběh reakcí. Vzorky Ns_NI, Ox_04_NI a Ox_04_RC ovšem vykazují prudší pokles koncentrace na samém počátku reakce. Tento je pravděpodobně dán rychle probíhající prvotní sorpcí Cr(VI) na nZVI, fáze ale nemá dlouhého trvání a povrch nanočástic je poměrně rychle zahlcen. Další pokles koncentrace je dán převážně redukcí Cr(VI) na Cr(III). Rychlá iniciační fáze experimentu je popsána i v literatuře (Ponder et al., 2000; Yinhui Xu, Zhao, 2007) a nastává při použití rozličných druhů nZVI.

Na základě výsledků testů, u kterých byla adsorpční fáze patrná, lze říci, že tato netrvá nikdy déle než 0,2 h (12 min), nejvýraznější propad ale nastává již do ~ 0,03 h (~ 2 min) reakce, kdy byly z testovaných systémů odebírány první vzorky.

Počáteční propad je nejvýrazněji vidět u nestabilizovaného NS_NI, o něco hůře poté u typů Ox_04_NI a Ox_04_RC, které jsou stabilizovány poměrně tenkou slupkou oxidů. Typy Ox_07_RC a Ox_10_RC, které jsou pokryty silnější vrstvičkou, již tento pokles v podstatě nevykazují.

V tabulce 4 lze najít procentuální množství odstraněného Cr(VI) v různých časech reakce. Pokud se podíváme na hodnoty v čase $t \sim 0,25$ h (15 min), zjistíme, že typy pokryté silnější vrstvou oxidů v tomto čase odstranily pouze nepatrné množství polutantu. Čistící schopnosti jsou ale v čase konzistentnější a probíhají po celou sledovanou dobu přibližně stejně rychle a v čase $t \sim 3$ h je odstraněno již značný díl obsahu Cr(VI). Naopak u typů nestabilizovaných, případně stabilizovaných slabší

slupkou oxidů, dochází k největšímu odstranění polutantu při prvotním „koncentračním propadu“ popsaném výše.

Pokud srovnáme hodnoty v čase $t \sim 3$ h pro typy Ox_04_RC a Ox_07_RC, zjistíme, že jsou téměř shodné (~ 14 %). Hodnoty k_{SA} jsou pro tyto typy nicméně rozdílné. To je dáno tím, že reaktivita typu Ox_04_RC je ovlivněna počátečním koncentračním propadem, který se ale neobjevuje u typu Ox_07_RC.

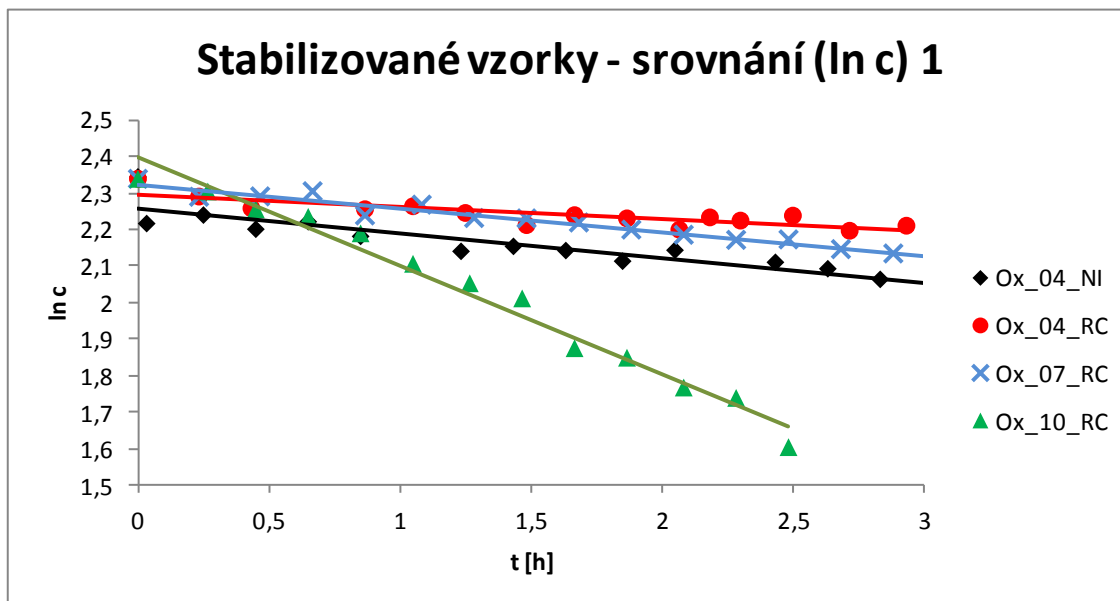
Typ Fe	t [h]				
	0,00	0,25	1,00	2,00	3,00
% odstranění Cr(VI)					
NS_NI	0,00	78,85	88,94	95,66	NEMĚŘENO
Ox_04_NI	0,00	13,31	19,99	21,31	28,11
Ox_04_RC	0,00	4,49	9,00	11,00	14,36
Ox_07_RC	0,00	3,54	5,99	9,10	14,55
Ox_10_RC	0,00	2,30	17,93	39,07	68,33

Tabulka 4 Procentuální odstranění Cr(VI) z roztoku, který byl v kontaktu s nZVI, počítané v různých časech t (brány nejbližší měřené časy); počáteční koncentrace Cr(VI) = $10,4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

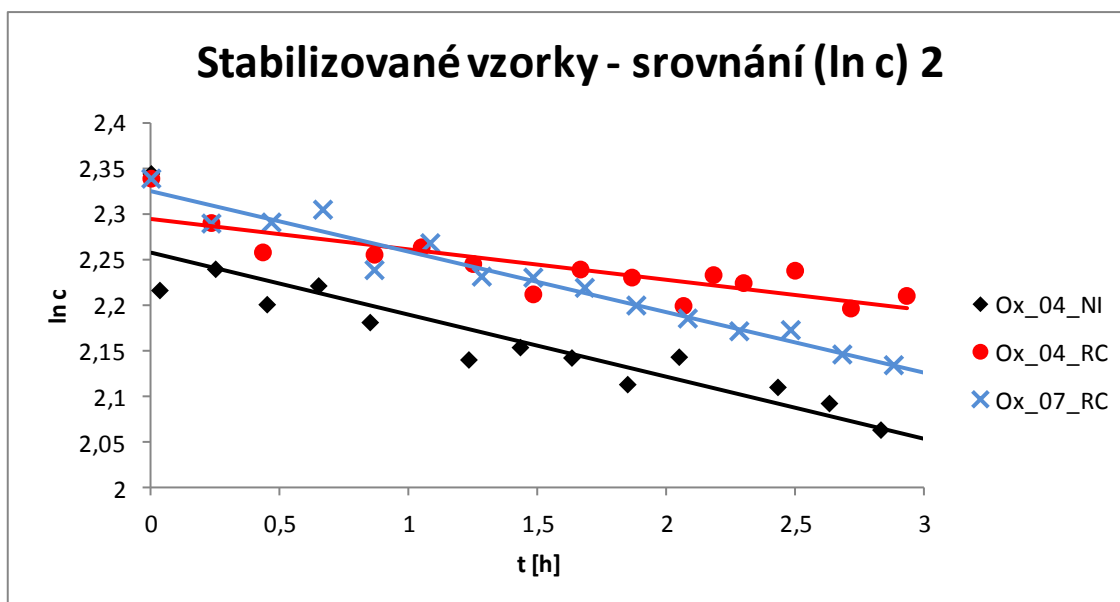
Graf 8 znázorňuje porovnání průběhů reakcí pro stabilizované typy nZVI. Jsou znázorněny také proložené přímky jednotlivých lineárních regresí. Do porovnání nejsou díky výrazně rychlejší kinetice zahrnuta data neměřená pro Ns_NI, došlo by tak k rozšíření rozsahu osy y a grafické porovnání výsledků by bylo obtížnější.

Graf 9 znázorňuje pro lepší představu porovnání pouze tří typů testovaných nanočástic Ox_04_NI, Ox_04_RC a Ox_07_RC, které jsou si reaktivitou nejbližší.

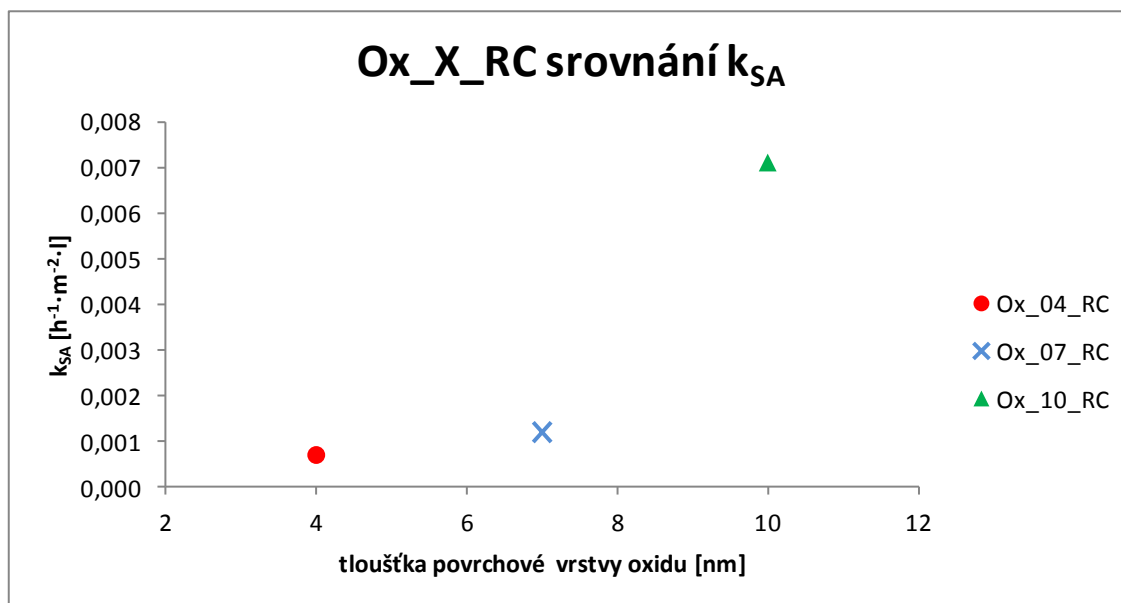
Byla porovnávána také reaktivita typů nZVI vycházejících ze stejného prekursoru vyrobených v RCPTM (Ox_X_RC), které jsou ale stabilizovány různě silnou povrchovou vrstvou oxidů. Z naměřených výsledků je patrné, že s rostoucí tloušťkou této vrstvy roste také reaktivita daného typu nanočástic, viz graf 10. Typ Ox_10_RC, pokrytý nejsilnější vrstvou oxidů, vykazuje výrazně vyšší reaktivitu než zbylé dva typy Ox_04_RC a Ox_07_RC.



Graf 8 Grafické porovnání účinnosti jednotlivých stabilizovaných typů nZVI - Ox_04_NI, Ox_04_RC, Ox_07_RC a Ox_10_RC (číselné hodnoty lze nalézt v tabulce 3)



Graf 9 Grafické porovnání účinnosti jednotlivých stabilizovaných typů nZVI - Ox_04_NI, Ox_04_RC a Ox_07_RC (číselné hodnoty lze nalézt v tabulce 3)



Graf 10 Porovnání k_{SA} vzorků Ox_X_RC v závislosti na tloušťce povrchové vrstvy oxidů železa, kterou jsou pokryty

4.4. KONCENTRAČNÍ ZÁVISLOST JEDNOHO TYPU nZVI

Druhou částí, na kterou jsem se v rámci této práce zaměřil, je porovnání účinnosti různých navážek jednoho druhu nZVI a vytvoření koncentrační závislosti. Jako sledovaný vzorek byly zvoleny nestabilizované nanočástice NS_RC, které mají ze všech typů testovaných během experimentu největší plochu povrchu ($21,12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Podrobnější popis je uveden v tabulce 2 na str. 27.

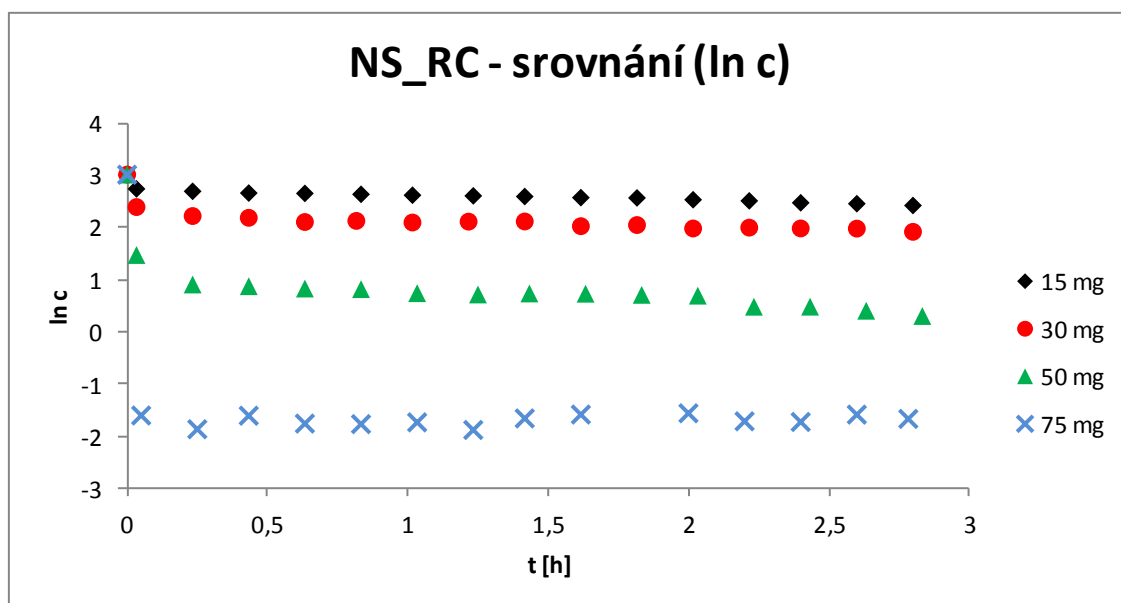
Díky vyšší reaktivitě tohoto typu nanočástic byla zvolena vyšší počáteční koncentrace Cr(VI) ($20,3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), než tomu bylo v případě měření shrnutých v předchozí sekci.

Měření bylo provedeno pro pět různých navážek nZVI pohybujících se v rozmezí 15–100 mg, což odpovídá koncentracím $0,37\text{--}2,44 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Nicméně, navážka 100 mg se ukázala jako příliš vysoká a měření kinetiky pro ni nebylo možno rozumně zaznamenat. Všechn šestimocný chrom byl z každého z testovaných roztoků odstraněn v čase kratším, než kdy bylo prováděno první měření tj. ~ 2 min. Jeden vzorek, do kterého byla přidána navážka 100 mg, byl změřen i v čase $t \sim 1$ min, ale ani v tomto případě již v roztoku nebylo přítomno detekovatelné množství Cr(VI).

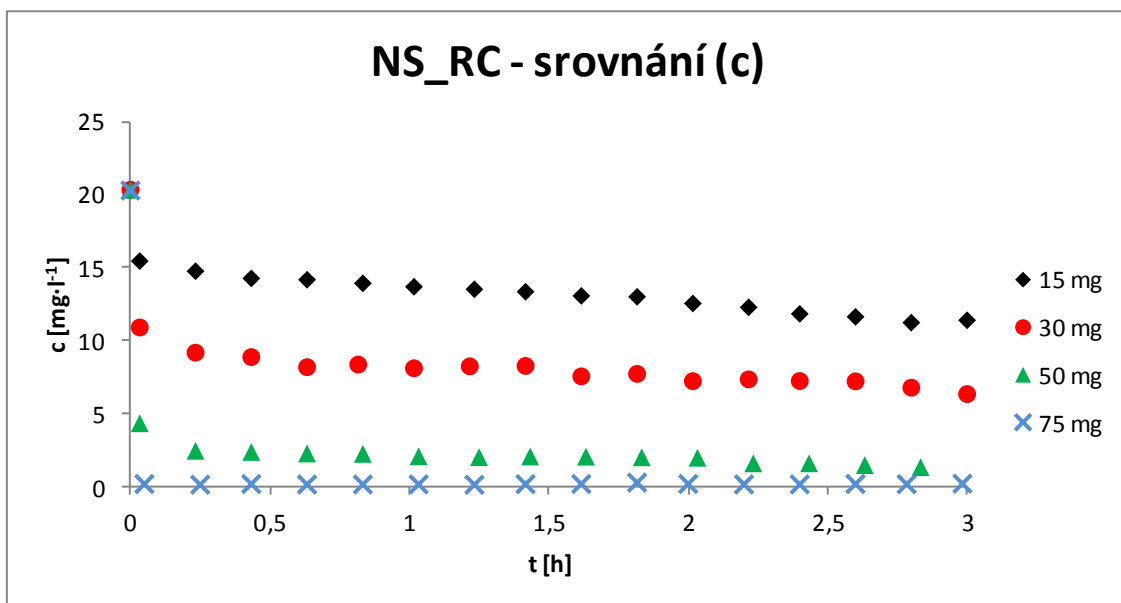
Stejně jako u nestabilizovaných vzorků nebo vzorků stabilizovaných pouze tenkou vrstvou oxidů, byl i u typu NS_RC pozorován prudký pokles koncentrace Cr(VI) na počátku měření. Tento propad byl ale díky značně vyšší reaktivitě NS_RC mnohem výraznější a strmější a to i přes to, že byl použit roztok o vyšší koncentraci Cr(VI) (grafy 11 a 12).

Díky tomuto propadu se ale průběh měření velmi výrazně odlišuje od předpokládaného lineárního průběhu a získané hodnoty obou kinetických konstant by byly velice nepřesné. Proto tyto nejsou u NS_RC, na rozdíl od ostatních vzorků, stanoveny.

Grafy 11 a 12 zobrazují srovnání průběhů reakcí, tedy závislost $\ln c$, respektive c , na čase t pro různé navážky. Z grafu 12 je patrné, že navážka 50 mg v čase $t \sim 3$ h odstranila z roztoku téměř veškerý šestmocný chrom (průměrně > 90 %; přesné hodnoty procentuálního odstranění v závislosti na navážce jsou shrnuty v tabulce 5). To činí NS_RC nejreaktivnější ze všech testovaných typů nZVI. Numerické porovnání nicméně není možné, jelikož byl použit koncentrovanější roztok Cr(VI) a navíc, jak je uvedeno výše, teoretickým postupem nelze dobře vypočítat hodnoty k , respektive k_{SA} .



Graf 11 Srovnání průběhu reakcí ($\ln c$ vs. t) pro různé navážky NS_RC; počáteční koncentrace Cr(VI) = $20,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$



Graf 12 Srovnání průběhu reakcí (c vs. t) pro různé navážky NS_RC; počáteční koncentrace $\text{Cr(VI)} = 20,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

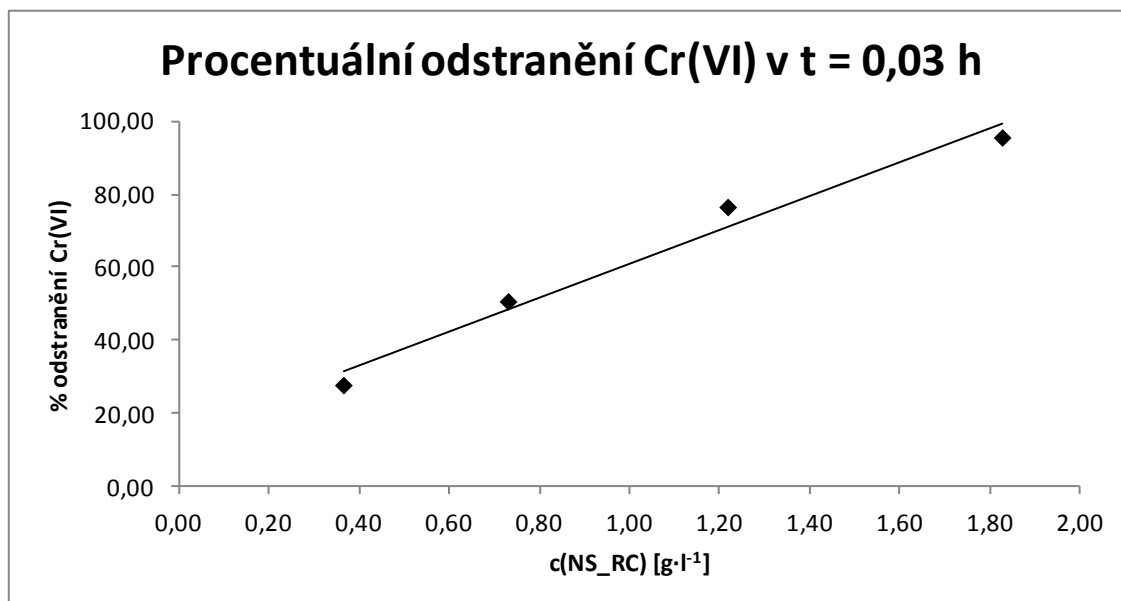
$m_{\text{NS_RC}}$ [mg]	$c_{\text{NS_RC}}$ [g·l ⁻¹]	t [h]					
		0,00	0,03	0,25	1,00	2,00	3,00
		% odstranění Cr(VI)					
15	0,37	0,00	27,59	33,82	39,13	42,67	48,72
30	0,73	0,00	50,48	57,00	60,35	62,29	66,36
50	1,22	0,00	76,30	84,50	86,29	87,00	90,23
75	1,83	0,00	95,31	98,90	98,93	99,01	99,08

Tabulka 5 Procentuální odstranění Cr(VI) z roztoku, v závislosti na navážce NS_RC; počáteční koncentrace $\text{Cr(VI)} = 20,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

Z výše uvedeného je patrné, že s rostoucí navážkou stoupá efektivita čistícího účinku NS_RC a že zásadní pokles koncentrace Cr(VI) nastává (zvláště pro vyšší navážky) již do 0,03 h (~ 2 min) (u navážky 75 mg je v tomto čase průměrně odstraněno již více než 95 % přítomného šestimocného chromu).

Závislost množství odstraněného šestimocného chromu na koncentraci použitých nanočástic se jeví v čase $t \sim 0,03 \text{ h}$ (~ 2 min) jako poměrně lineární, viz graf 13. Od linearity se více odchyľuje jen navážka 75 mg, což může být způsobeno nedostatečnou koncentrací použitého roztoku Cr(VI). Při testování této navážky totiž dochází poměrně brzy k nastolení rovnováhy a k téměř absolutnímu odstranění veškerého šestimocného chromu. Je tedy pravděpodobné, že při použité koncentraci Cr(VI) se nemůže veškerý „čistící potenciál“ použitých nanočástic naplno projevit. Toto potvrzuje i fakt, že když byla lineární regrese provedena jen pro hodnoty tří nižších

navážek (15, 30 a 50 mg; koncentrace 0,37, 0,73 a 1,22 g·l⁻¹), dostáváme lepší hodnotu spolehlivosti R² (0,998 vs. 0,98 pro regresi všech čtyř navážek.)



Graf 13 Závislost procentuálního množství odstraněného šestimocného chromu v $t \sim 0,03$ h na koncentraci (navážce) použitého NS_RC; počáteční koncentrace Cr(VI) = 20,3 mg·l⁻¹; R² = 0,98

Vzorky NS_RC lze celkově označit za velmi účinné, jejich nevýhodou je ale poměrně nízká stabilita. Vysoká reaktivita nese také daň v podobě nutnosti navažování v inertní atmosféře a problematičtější může být i uchovávání.

5. ZÁVĚR

Bakalářská práce je zaměřena na srovnání účinnosti několika druhů nZVI při redukci šestimocného chromu, respektive na komparaci efektivnosti různých navážek jednoho druhu nanočástic.

Jako kritérium účinnosti byla zvolena normalizovaná rychlostní konstanta plochy povrchu k_{SA} , která bere v potaz jak množství použitého materiálu, tak i plochu jeho povrchu. Toto je výhodné, protože rozdíly ve velikosti povrchu různých nZVI mohou být dosti značné.

Byly testovány částice stabilizované povrchovou vrstvou oxidů železa i nestabilizované nZVI. Dle předpokladů, druhé jmenované vykazují značně vyšší reaktivitu, a tedy i účinnost, při odstraňování Cr(VI), než stabilizované nZVI.

Pokud srovnáme reaktivitu pouze stabilizovaných nanočástic vycházejících ze stejného prekursoru, výsledky naznačují, že tato roste s rostoucí tloušťkou povrchové vrstvy oxidů.

Z naměřených výsledků je také patrné, že na odstraňování Cr(VI) z roztoku se u většiny testovaných typů nZVI nepodílí jen redukce, ale že důležitou roli hraje také adsorpce na povrch testovaného materiálu. Při sledování kinetického průběhu reakce je u těchto typů nZVI zřetelný počáteční koncentrační propad Cr(VI), který lze přisoudit právě adsorpčním schopnostem testovaných vzorků.

Tato adsorpční fáze byla pozorována u nestabilizovaných typů nZVI a u částic pokrytých tenkou vrstvou oxidů (4 nm). Silněji pokryté druhy (7 nm a více) již toto chování nevykazují.

Při testování různých navážek jednoho z nestabilizovaných typů částic byla zjištěna lineární závislost množství odstraněného šestimocného chromu na koncentraci (navážce) použitých nanočástic. Linearita byla zkoumána na samém počátku reakce, kdy bylo v roztoku ještě dostatečné množství Cr(VI) a čisticí účinek nZVI se mohl projevit v plné míře.

6. SUMMARY

The aim of this bachelor thesis is to compare the reductive efficiency of several types of nZVI, or various amounts of just one type respectively, when interacting with hexavalent chromium.

The surface area normalized rate coefficient was chosen to be the efficiency criterion, as it takes account of both the amount of material used and its surface area. This is convenient because the differences between surface areas of various nZVIs might be quite considerable.

Particles stabilized by surface layer of iron oxides, as well as non-stabilized nZVIs, were tested during the experiments. As supposed, the non-stabilized types showed higher reactivity, and therefore better efficiency when removing Cr(VI) than the stabilized ones.

Concerning the reactivity of stabilized nanoparticles based on the same precursor, the obtained results suggest, that it rises with the increasing thickness of the oxide layer.

Regarding the results, we can also say that when using certain types of nZVI, the remediation of Cr(VI) is not the sole effect of reduction. The important part has to be attributed to the sorption on the surface of the particles. In regard to the kinetic data of some reactions, we can clearly see the initial Cr(VI) concentration drop, which is the result of the sorption properties of the tested samples.

The adsorption was observed when using the non-stabilized types of iron or particles coated with a thin oxide layer (4 nm). Particles with a thicker coating (7 nm and more) do not show this behaviour.

When testing various amounts of one non-stabilized type, the linear dependence of the amount of removed hexavalent chromium on the concentration (mass) of nanoparticles was found. The linearity was analyzed at the very beginning of the reaction, as there was enough Cr(VI) to reveal the total cleaning effect of nZVI.

7. POUŽITÉ ZDROJE

ALOWITZ, Michael J. a Michelle M. SCHERER, 2002. Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal. *Environmental Science & Technology* [online]. vol. 36, iss. 3, s. 299–306. [cit. 2013-04-08]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es011000h

BARNHART, J, 1997. Occurrences, Uses, and Properties of Chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* [online]. vol. 26, iss. 1, s. S3–S7. [cit. 2013-01-31]. ISSN 0273-2300. Dostupné z: doi:10.1006/rtp.1997.1132

BLOWES, David W., Carol J. PTACEK a John L. JAMBOR, 1997. In-Situ Remediation of Cr(VI)-Contaminated Groundwater Using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies. *Environmental Science & Technology* [online]. vol. 31, iss. 12, s. 3348–3357. [cit. 2013-02-12]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es960844b

CAZENEUVE, M. P., 1900. Sur la diphénylcarbazine, réactif très sensible de quelques composés métalliques : cuivre, mercure, fer au maximum, acide chromique. *Bulletin de la Société chimique de Paris* [online]. vol. 23, s. 701–706. Dostupné z: <http://www.archive.org/details/bulletindelasoc35frangoog>

CRANE, R. A., M. DICKINSON, I. C. POPESCU a T. B. SCOTT, 2011. Magnetite and Zero-Valent Iron Nanoparticles for the Remediation of Uranium Contaminated Environmental Water. *Water Research* [online]. vol. 45, iss. 9, s. 2931–42. [cit. 2013-03-12]. ISSN 1879-2448. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2011.03.012

CRANE, R. A. a T. B. SCOTT, 2012. Nanoscale Zero-Valent Iron: Future Prospects for an Emerging Water Treatment Technology. *Journal of Hazardous Materials* [online]. vol. 211-212, s. 112–25. [cit. 2013-03-12]. ISSN 1873-3336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2011.11.073

ČESKÁ REPUBLIKA, 2004. Vyhláška č. 252/2004 Sb. ze dne 22. dubna 2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. [online]. In: *Sbírka zákonů*. ISSN 1211-1244. Dostupné z: <http://www.beck-online.cz/bo/document-view.seam?documentId=onrf6mrqga2f6mrvgiwte&type=html&conversationId=552547>

DUPAS, Claire, Phillipe HOUDY a Marcel LAHMANI, eds., 2007. *Nanoscience: Nanotechnologies and Nanophysics*. Berlin: Springer. xxxiii, 823 s. ISBN 3-540-28616-0.

EDWARDS, Steven A., 2006. *The Nanotech Pioneers: Where Are They Taking Us?* Weinheim: Wiley-VCH. 244 s. ISBN 3-527-31290-0.

FARRÉ, Marinella, Krisztina GAJDA-SCHRANTZ, Lina KANTIANI a Damià BARCELÓ, 2009. Ecotoxicity and Analysis of Nanomaterials in the Aquatic Environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. vol. 393, iss. 1, s. 81–95. [cit. 2013-03-07]. ISSN 1618-2650. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-008-2458-1

HUBER, Dale L., 2005. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles. *Small* [online]. vol. 1, iss. 5, s. 482–501. [cit. 2013-03-04]. ISSN 1613-6829. Dostupné z: doi:10.1002/sml.200500006

IARC, 1990. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Chromium, Nickel and Welding* [online]. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 687 s. [cit. 2013-02-21]. ISBN 92-832-1249-5. Dostupné z: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol49/mono49.pdf>

IARC, 2006. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Preamble. In: *IARC.fr* [online]. Poslední změna 13. 08. 2012 19:02:58 [cit. 2013-02-21]. Dostupné z: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Preamble/CurrentPreamble.pdf>

IARC, 2012. *A Review of Human Carcinogens. Part C: Arsenic, Metals, Fibres and Dusts* [online]. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 526 s. [cit. 2013-02-21]. ISBN 978-92-832-1320-8. Dostupné z: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C.pdf>

IPCS, 2012. Chromium (EHC 61, 1988). In: *Inchem.org* [online]. Poslední změna 20. 09. 2012 23:40:54 [cit. 2013-02-05]. Dostupné z: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>

JOHNSON, Timothy L., William FISH, Yuri A. GORBY a Paul G. TRATNYEK, 1998. Degradation of Carbon Tetrachloride by Iron Metal: Complexation Effects on the Oxide Surface. *Journal of Contaminant Hydrology* [online]. vol. 29, iss. 4, s. 379–398. [cit. 2013-03-13]. ISSN 01697722. Dostupné z: [doi:10.1016/S0169-7722\(97\)00063-6](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(97)00063-6)

KAMENÍČEK, Jiří, Zdeněk ŠINDELÁŘ, Richard PASTOREK a František KAŠPÁREK, 2009. *Anorganická chemie*. 4. vydání. Olomouc: VUP Olomouc. 317 s. ISBN 978-80-244-2387-6.

KAMYSHNY, Alexander a Magdassi SHLOMO, 2010. Aqueous Dispersions of Metallic Nanoparticles: Preparation, Stabilization, and Application. In: STAROV, Victor M., ed., 2010. *Nanoscience: Colloidal and Interfacial Aspects*. Boca Raton, FL: CRC Press. xxxix, 1216 s. Surfactant Science Series, sv. 147. ISBN 978-1-4200-6500-8.

KANEL, Sushil Raj, Bruce MANNING, Laurent CHARLET a Heechul CHOI, 2005. Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology* [online]. vol. 39, iss. 5, s. 1291–1298. [cit. 2013-03-12]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: [doi:10.1021/es048991u](https://doi.org/10.1021/es048991u)

KIM, Jae-Hwan, Ji-Hun KIM, Varima BOKARE, Eun-Ju KIM, Yoon-Young CHANG a Yoon-Seok CHANG, 2012. Enhanced Removal of Chromate from Aqueous Solution by Sequential Adsorption–Reduction on Mesoporous Iron–Iron Oxide Nanocomposites. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. vol. 14, iss. 8, s. 1010. [cit. 2013-03-04]. ISSN 1388-0764. Dostupné z: [doi:10.1007/s11051-012-1010-6](https://doi.org/10.1007/s11051-012-1010-6)

KOTAŠ, J. a Z. STASICKA, 2000. Chromium Occurrence in the Environment and Methods of Its Speciation. *Environmental Pollution* [online]. vol. 107, iss. 3, s. 263–283. [cit. 2013-01-15]. ISSN 02697491. Dostupné z: [doi:10.1016/S0269-7491\(99\)00168-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00168-2)

KVÍTEK, Libor a Aleš PANÁČEK, 2007. *Základy koloidní chemie*. Olomouc: VUP Olomouc. 52 s. ISBN 978-80-244-1669-4.

LEGRAND, Ludovic, Alaaeddine EL FIGUIGUI, Florence MERCIER a Annie CHAUSSE, 2004. Reduction of Aqueous Chromate by Fe(II)/Fe(III) Carbonate Green Rust: Kinetic and Mechanistic Studies. *Environmental Science & Technology* [online]. vol. 38, iss. 17, s. 4587–4595. [cit. 2013-01-29]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es035447x

LI, Xiao-qin a Wei-xian ZHANG, 2006. Iron Nanoparticles: The Core-Shell Structure and Unique Properties for Ni(II) Sequestration. *Langmuir* [online]. vol. 22, iss. 10, s. 4638–42. [cit. 2013-03-12]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la060057k

MA, Jian, Bo YANG a Robert H BYRNE, 2012. Determination of Nanomolar Chromate in Drinking Water with Solid Phase Extraction and a Portable Spectrophotometer. *Journal of Hazardous Materials* [online]. vol. 219-220, s. 247–52. [cit. 2013-01-15]. ISSN 1873-3336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2012.04.001

MUKHERJEE, Arun, 1998. Chromium in the Environment of Finland. *The Science of The Total Environment* [online]. vol. 217, iss. 1-2, s. 9–19. [cit. 2013-01-31]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/S0048-9697(98)00163-6

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S.). COMMITTEE ON BIOLOGIC EFFECTS OF ATMOSPHERIC POLLUTANTS, 1974. *Chromium* [online]. Washington, D.C.: National Academy of Sciences. 155 s. [cit. 2013-02-02]. ISBN 0-309-02217-7. Dostupné z: <http://books.google.com/books?id=xkcrAAAAYAAJ&pgis=1>

PAPP, John F., 2012. *2010 Minerals Yearbook - Chromium (advance release)* [online]. 25 s. [cit. 2013-02-03]. Dostupné z: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/chromium/myb1-2010-chrom.pdf>

PAWLISZ, A. V., R. A. KENT, U. A. SCHNEIDER a C. JEFFERSON, 1997. Canadian Water Quality Guidelines for Chromium. *Environmental Toxicology and Water Quality* [online]. vol. 12, iss. 2, s. 123–183. [cit. 2013-01-31]. ISSN 1053-4725. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1098-2256(1997)12:2<123::AID-TOX4>3.0.CO;2-A

PONDER, Sherman M., John G. DARAB a Thomas E. MALLOUK, 2000. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron. *Environmental Science & Technology* [online]. vol. 34, iss. 12, s. 2564–2569. [cit. 2012-11-01]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es9911420

POWELL, R. M., R. W. PULS, S. K. HIGHTOWER a D. A. SABATINI, 1995. Coupled Iron Corrosion and Chromate Reduction: Mechanisms for Subsurface Remediation. *Environmental Science & Technology* [online]. vol. 29, iss. 8, s. 1913–22. [cit. 2013-02-01]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es00008a008

PROCHÁCKOVÁ, Tatiana a Miloslav FOLTIN, 1997. Stanovenie Cr(VI) a Cr(III) metódou prietokovej injekčnej analýzy (FIA) po oxidácii Cr(III) jodistanom draselným. *Chemické Listy*, vol. 91, iss. 8, s. 585 – 589. ISSN 1213-7103.

SINGH, Ritu, Virendra MISRA a Rana Pratap SINGH, 2012. Removal of Hexavalent Chromium from Contaminated Ground Water Using Zero-Valent Iron Nanoparticles. *Environmental Monitoring and Assessment* [online]. vol. 184, iss. 6, s. 3643–51. [cit. 2013-03-04]. ISSN 1573-2959. Dostupné z: doi:10.1007/s10661-011-2213-5

SISKOVA, Karolina, Jiri TUCEK, Libor MACHALA, Eva OTYEPKOVA, Jan FILIP, Klara SAFAROVA, Jiri PECHOUSEK a Radek ZBORIL, 2012. Air-Stable nZVI Formation Mediated by Glutamic Acid: Solid-State Storable Material Exhibiting 2D Chain Morphology and High Reactivity in Aqueous Environment. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. vol. 14, iss. 4, s. 805. [cit. 2013-03-16]. ISSN 1388-0764. Dostupné z: doi:10.1007/s11051-012-0805-9

SUN, Shouheng, C. B. MURRAY, Dieter WELLER, Liesl FOLKS a Andreas MOSRE, 2000. Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science* [online]. vol. 287, iss. 5460, s. 1989–1992. [cit. 2013-03-02]. ISSN 00368075. Dostupné z: doi:10.1126/science.287.5460.1989

TRATNYEK, Paul G. a Richard L. JOHNSON, 2006. Nanotechnologies for Environmental Cleanup. *Nano Today* [online]. vol. 1, iss. 2, s. 44–48. [cit. 2013-03-11]. ISSN 17480132. Dostupné z: doi:10.1016/S1748-0132(06)70048-2

U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2013. *Mineral Commodity Summaries 2013: U.S. Geological Survey* [online]. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey. 198 s. [cit. 2013-02-03]. ISBN 978-1-4113-3548-6. Dostupné z: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2013/mcs2013.pdf>

US EPA, 1984. *Health Assessment Document for Chromium - Final Report* [online]. Research Triangle Park, North Carolina. 360 s. [cit. 2013-02-12]. Dostupné z: <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=2000G3EU.txt>

WANG, Chuan-Bao a Wei-xian ZHANG, 1997. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science & Technology* [online]. vol. 31, iss. 7, s. 2154–2156. [cit. 2013-03-09]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: [doi:10.1021/es970039c](https://doi.org/10.1021/es970039c)

XIAOMIN, Ni, Su XIAOBO, Zheng HUAGUI, Zhang DONGEN, Yang DANDAN a Zhao QINGBIAO, 2005. Studies on the One-Step Preparation of Iron Nanoparticles in Solution. *Journal of Crystal Growth* [online]. vol. 275, iss. 3-4, s. 548–553. [cit. 2013-03-10]. ISSN 00220248. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.12.009](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.12.009)

XU, Yinhui a Dongye ZHAO, 2007. Reductive Immobilization of Chromate in Water and Soil Using Stabilized Iron Nanoparticles. *Water Research* [online]. vol. 41, iss. 10, s. 2101–2108. [cit. 2012-12-28]. ISSN 0043-1354. Dostupné z: [doi:10.1016/j.watres.2007.02.037](https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.037)

XU, Yue a Wei-xian ZHANG, 2000. Subcolloidal Fe/Ag Particles for Reductive Dehalogenation of Chlorinated Benzenes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. vol. 39, iss. 7, s. 2238–2244. [cit. 2013-03-10]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: [doi:10.1021/ie9903588](https://doi.org/10.1021/ie9903588)

ZHANG, Chunlong Carl, 2006. Experiments. In: *Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis* [online]. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc. s. 339–401. [cit. 2013-01-29]. ISBN 9780470120682. Dostupné z: [doi:10.1002/9780470120682.oth1](https://doi.org/10.1002/9780470120682.oth1)

ZHANG, Lide a Ming FANG, 2010. Nanomaterials in Pollution Trace Detection and Environmental Improvement. *Nano Today* [online]. vol. 5, iss. 2, s. 128–142. [cit. 2013-01-31]. ISSN 17480132. Dostupné z: [doi:10.1016/j.nantod.2010.03.002](https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.03.002)

ZHANG, Wei-xian, 2003. Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. vol. 5, iss. 3-4, s. 323–332. [cit. 2013-01-15]. ISSN 1388-0764. Dostupné z: doi:10.1023/A:1025520116015