

UNIVERZITA PALACKÉHO
V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

NANOČÁSTICE NITRIDŮ ŽELEZA
POVRCHOVĚ MODIFIKOVANÉ
SULFIDY: PŘÍPRAVA,
CHARAKTERIZACE A TESTOVÁNÍ
REAKTIVITY

Hana Chrastinová

Olomouc 2022

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

Typ práce: Bakalářská práce

Téma: Nanočástice nitridů železa povrchově modifikované sulfidy:
příprava, charakterizace a testování reaktivity

Autor: Hana Chrastinová

Studijní obor: Aplikovaná chemie, prezenční forma

Vedoucí práce: Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Obhajoba: Olomouc 2022

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Hana Chrastinová
Název práce:	Nanočástice nitridů železa povrchově modifikované sulfidy: příprava, charakterizace a testování reaktivity
Typ práce:	Bakalářská práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2022
Abstrakt:	Cílem práce je příprava nitridovaných nanočástic železa povrchově modifikovaných sulfidy, charakterizace a testování jejich reaktivity. Sledoval se vývoj pH a redoxního potenciálu v průběhu sulfidace obou typů částic (nanočástice nulamocného železa, nitridované nanočástice nulamocného železa). Ke stanovení zbytkové síry a železa v roztoku byla použita hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), přičemž byla po dobu experimentu měřena hodnota pH a redoxního potenciálu roztoku. Byly odvozeny optimální podmínky pro přípravu sulfidovaných Fe_xN a jejich další použití.
Klíčová slova:	Nanočástice nulamocného železa, nitridované nanočástice nulamocného železa, sulfidace
Počet stran:	37
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český

Bibliographic identification:

Author's first name and surname: Hana Chrastinová

Title: Iron nitride particles modified by sulfides: synthesis, characterization and evaluation of their reactivity

Type of thesis: Bachelor thesis

Department: Department of physical chemistry

Supervision: Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Year of presentation: 2022

Abstract: The aim of the thesis is the preparation of iron nitrated nanoparticles surface-modified by sulfides, characterization and evaluation of their reactivity. The development of pH and redox potential was measured during the sulfidation of both types of nanoparticles (zero-valent iron nanoparticles, iron nitride nanoparticles). Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was used to determine the residual of sulfur and iron in solution, while the value of pH and redox potential of the solution was measured. Optimal conditions for the preparation of sulfidated Fe_xN particles and their further use were derived

Key words: Nanoscale zero-valent iron, Nanoscale zero-valent iron nitride, sulfidation

Number of pages: 37

Number of appendices: 0

Language: Czech

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně. Veškeré použité podklady, ze kterých jsem čerpala informace, jsou uvedeny v seznamu použité literatury a citovány v textu podle normy ČSN ISO 690.

V Olomouci dne

Hana Chrastinová

Poděkování

Děkuji Mgr. Janu Filipovi, Ph.D. za odborné vedení práce, věcné připomínky, dobré rady, vstřícnost a především trpělivost při konzultacích a vypracovávání bakalářské práce. Nesmím opomenout Ing. Janu Obornou, Ph.D., která byla vždy nápomocná, ochotná a její rady mi usnadnily konání samotného experimentu. Dále bych ráda poděkovala Mgr. Ivu Medříkovi za pomoc v průběhu realizace experimentu. Mé díky patří celému kolektivu z Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů (RCPTM), který se nějakým způsobem podílel na experimentech a usnadnil mi tak jejich vykonání. Patří ale i těm, kteří se na experimentech nepodíleli, jelikož mi pobyt na RCPTM velice zpříjemnili.

OBSAH

ÚVOD	9
1. TEORETICKÁ ČÁST	11
1.1 Vývoj a definice nanočástic	11
1.2 Příprava nanočástic kovů	12
1.3 Nanočástice nulamocného železa	13
1.3.1 Příprava nanočástic nulamocného železa	14
1.3.2 Struktura a charakteristika nanočástic nulamocného železa.....	15
1.4 Modifikace nanočástic nulamocného železa.....	16
1.4.1 Sulfidace nanočástic nulamocného železa	17
1.4.2 Nitridace nanočástic nulamocného železa	18
1.5 Nanočástice železa a jejich environmentální využití	19
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
2.1 Chemikálie a přístroje	21
2.2 Postup při stanovení obsahu železa ve vzorcích pomocí atomové absorpční spektrometrie	22
2.3 Postup při měření pH a redoxního potenciálu	22
2.4 Postup při stanovení koncentrace síry a železa hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem	23
3. VÝSLEDKY A DISKUSE	23
3.1 Stanovení koncentrace železa ve vzorcích pomocí atomové absorpční spektrometrie	23
3.2 Experiment měření pH a redoxního potenciálu v průběhu sulfidace.....	24
3.3 Experiment stanovení koncentrace síry a železa v průběhu sulfidace pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	25
ZÁVĚR	31
SUMMARY	33
REFERENCE.....	35

Seznam použitých zkratk

Fe^{II} .. železnatý kation

Fe^{III} ... železitý kation

TOPO ... trioktylfosfinoxid

Fe_xN ... nitrid železa

TCE ... trichlorethylen

PCE... tetrachloroethylen (perchlorethylen)

nZVI ... nanočástice nulamocného železa (nanoscale zero valent iron)

S-nZVI ... sulfidované nanočástice nulamocného železa

ORP ... oxidačně-redukční potenciál

AAS ... atomová absorpční spektrometrie

ICP-MS ... hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ÚVOD

Nanotechnologie mají v dnešním světě hojné využití. Existuje spousta oblastí, ve kterých jsou vody výrazněji dekontaminovány. Je proto nutné používat stále účinnější technologie k úpravě vod, aby znečištěné vody neměly razantní dopady na zdraví nejen člověka, ale i ostatních živočichů a životního prostředí. Nanotechnologie se v podstatě začlenily do našeho běžného života, jelikož skýtají opravdu širokou škálu využití. Najdeme je v opalovacích krémech, antibakteriálním oblečení, hydrofobních povrchích, sportovních náčiních či mobilních telefonech apod. Oplývají takovými vlastnostmi, které mnohdy nemůžeme spatřit v makrosvětě. Mohou být například pevnější, lépe vést elektrický proud, nebo mohou vykazovat odlišné magnetické vlastnosti.^[1] Jejich povrchová plocha je daleko větší nežli u makroskopických materiálů, které zaujímají shodný objem.^[1]

V povrchových i podzemních vodách najdeme látky, které tyto vody znečišťují. Právě nanotechnologie skýtají veliký potenciál v oblasti environmentálního využití. Techniky zahrnující čištění vod pomocí nanotechnologií mohou mít minimální dopady na životní prostředí a lze je tedy považovat za ekologicky šetrné. Ve srovnání s běžně využívanými metodami jsou tyto metody taktéž finančně dostupnější.

Nanočástice nulamocného železa jsou takové částice, které se využívají k čištění dekontaminovaných vod, a to jak povrchových, tak i podzemních. Oplývají malým rozměrem, velkou povrchovou aktivní plochou a vysokou reaktivitou. To umožňuje efektivní snížení obsahu prvků jako arsenu či uranu, ale i jiných těžkých kovů, fosforečnanů, dusičnanů apod. ^[1, 24, 27] Nanočástice nulamocného železa rovněž umí dekontaminovat vodu obsahující hormony vylučované lidmi, což běžně využívané technologie nedokážou.

Nanočástice nulamocného železa jsou ovšem náchylné ke korozi a dochází tak k razantnímu snížení redukčních účinků. Proto se nanočástice různě modifikují. V posledních letech je zkoumána modifikace pomocí nitridace, která slouží k ochraně kovového železa před korozi a zároveň přispívá ke zvýšení redukčního účinku. Velkou pozornost si zasloužila i modifikace pomocí sulfidace, jež zvyšuje redukční kapacitu a přispívá k vyšší reaktivitě částic.

Tato práce se zabývá přípravou sulfidovaných nanočástic nitridů železa. Jelikož obě modifikace nanočástic železa (sulfidace, nitridace) zvyšují jejich účinnost redukce široké škály kontaminantů, předpokládá se, že sulfidace nitridovaných nanočástic nulamocného železa by mohla přispět k ještě výraznějšímu zvýšení redukčních účinků. Tématem této práce je stanovení optimálních podmínek pro přípravu sulfidovaných nanočástic nitridů železa a jejich další použití.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Vývoj a definice nanočástic

Výzkum nanočástic se začal významně rozvíjet na přelomu dvacátého a jednadvacátého století. Jedná se o různé materiály, které se pohybují ve velmi malých rozměrech v řádech nanometrů, a to od 1 nm do 100 nm. Nespornou výhodou nanočástic jsou nejen jejich velmi malé rozměry, ale především unikátní vlastnosti, kterými jsou elektrické, magnetické, tepelné, optické, ale i jiné. Tyto uvedené vlastnosti se nevztahují rovnoměrně k libovolné nanočástici, nýbrž jsou závislé na chemickém složení nanočástice.

Mezi prvními lidmi, kteří začali využívat nanotechnologie, byli ovšem římsí skláři. V souvislosti s nimi hovoříme o Lykurgových pohárech (obrázek 1), které pocházejí ze 4. století. ^[2] Ty byly v nedávné době zkoumány vědci, kteří zjistili, že do skel byly přidávány prášky z kovů, které způsobily zajímavé barevné efekty na jejich povrchu. Konkrétně zde docházelo k přechodu ze smaragdově zelené, která byla viděna při osvětlení poháru zvenčí, do červené, a to po vložení světelného zdroje dovnitř poháru. Na skutečnost, že ve struktuře pohárů jsou stopy po nanočásticích, upozornili vědci teprve nedávno. Jak však byly vyrobeny, to se vědcům dodnes nepodařilo zjistit. ^[2]



Obr. 1: Lykurgovy poháry. ^[2]

V roce 1959 přišel s možností existence nanosvětla americký profesor teoretické fyziky Richard Phillips Feynman. V přednášce „There’s Plenty of Room at the Bottom“ („Tam dole je spousta místa“) představil svou myšlenku o budoucnosti využití částic a atomů. ^[2] Jeho vize zahrnovala disciplíny, které opravdu pod dnešní nanotechnologické vědecké ústavy spadají. Jedná se o kontrolu uspořádání atomů ve strukturách a především o schopnost, jak uplatnit nanomateriály na základě jejich nových a fascinujících vlastností. Ve dvou následujících desetiletích se začala využívat mikroskopie pro zkoumání nanoobjektů a od devadesátých let vědci s nanomateriály úspěšně

experimentují. V roce 1974 přichází japonský vědec Norio Taniguchi s názvem „nanotechnologie“.^[3]

Nanotechnologie není přesně definovaný obor, jelikož se jedná o vědu, která se neustále dynamicky vyvíjí. Jedna z nejrozšířenějších a nejjednodušších definic zní: „Nanotechnologie se zabývá studiem a využitím struktur o velikostech od 1 nanometru do 100 nanometrů.“^[3] Další z definic, která byla zformulována Foresightovým institutem, říká: „Struktury, zařízení a systémy, které nabývají nových vlastností a funkcí v důsledku uspořádání svých atomů na úrovni velikostí od 1 do 100 nanometrů. Nanotechnologie se rozvíjí díky propojení s mnoha vědními odvětvími, jako jsou molekulární fyzika, materiálová věda, chemie, biologie, počítačová věda, elektrické a mechanické inženýrství.“^[3]

1.2 Příprava nanočástic kovů

Nanočástice jsou syntetizovány buďto přístupem shora dolů (top-down), nebo zdola nahoru (bottom-up).^[2, 31] Přístup zdola nahoru spočívá v nukleaci materiálů o velikosti atomů do případných nanočástic. U metody shora dolů, kde se materiál fyzicky desintegruje na menší částice, je zahrnuto frézování, laserová ablace či jiskrová ablace apod.^[16]

Mezi dvě hlavní metody, jak připravujeme nanočástice, patří metody fyzikální a chemické. Do fyzikálních metod zahrnujeme mechanické dělení kovových agregátů. Tato příprava vede ke vzniku takových částic, které mohou nabývat různých velikostí. Tento způsob přípravy zahrnuje například mechanické mletí hrudkových materiálů. Následně je nutné vzniklé částice stabilizovat, a to přidávkem koloidních chránících činidel.^[2, 16] Další metody zahrnují odpařování kovu.^[2] Tato technika se v průmyslové praxi příliš nepoužívá, jelikož je omezená ve smyslu obtížné syntézy požadované velikosti částice. Proto dnes spíše využíváme metodu „zdola nahoru“ (bottom-up)^[16], která nám poskytuje možnost kontroly velikosti nanočástic. V této metodě používáme chemickou nebo elektrochemickou redukci solí kovů. K tomu, aby byl rozklad kontrolovaný, používáme metastabilní organometalické sloučeniny. Abychom kontrolovali růst nanočástic a ochránili je před agregací, používáme k tomu stabilizátory, kterými jsou například polymery, detergenty či donorové ligandy.^[2] Turkevich, po kterém je pojmenována Turkevichova metoda (redukce citrátu), jako první publikoval návod na přípravu koloidů touto cestou, který je považován jako první standardní a reprodukovatelný návod.^[2]

Jako chemické metody chápeme redukce, kde díky vhodným podmínkám můžeme připravit nanočástice o požadovaných tvarech a velikostech. Konkrétně používáme redukci solí přechodných kovů, jež je považována za nejrozšířenější metodu, a to z důvodu její jednoduchosti provedení. Za těchto podmínek můžeme připravit monodisperzní částice o gramových množstvích.^[2]

Mezi chemické metody přípravy nanočástic řadíme také odstranění ligandů z organokovových sloučenin. Dále jsou používány elektrochemické metody, které umožňují širokou variabilitu velikostí při přípravě nanočástic.^[2]

V rámci přípravy nanočástic kovů nesmíme opomenout ani bimetalické koloidy. Jedná se o částice, které se skládají ze dvou různých kovů. Často vykazují mnoho benefitů, mezi které patří např. lepší aktivita a selektivita v chemických reakcích. To pravděpodobně zapříčiňuje synergismus mezi kovy, které tento koloid tvoří. Takové částice připravujeme současnou redukcí např. více kovových prekurzorů. Postup je identický jako při přípravě monometalických nanočástic. Postupná redukce solí přechodných kovů je další možnou cestou pro přípravu bimetalických koloidů. Dále můžeme použít elektrochemickou redukci, pro kterou je nutná cela, jež obsahuje dvě kovové anody. Elektrochemickou redukcí můžeme syntetizovat např. tyto koloidy: Pd/Ni, Fe/Co a Fe/Ni. Pro syntézu je taktéž možné použít redukci v ultrazvuku, kterou však řadíme spíše mezi metody fyzikální.^[2,16]

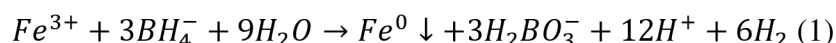
Kovové nanočástice nejsou většinou z důvodu agregace stálé. Vlivem tohoto jevu může dojít ke ztrátě vlastností typických pro koloidní stav těchto nanočástic. V konkrétním případě to může být ztráta katalytické aktivity kvůli koagulaci během katalýzy. Stabilizace může být elektrostatická, sterická a v neposlední řadě stabilizace ligandem nebo rozpouštědlem.^[2]

1.3 Nanočástice nulamocného železa

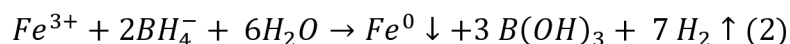
Jedná se o částice, které mají z environmentálního hlediska veliký význam. Používají se totiž pro čištění kontaminovaných vod. Aplikačně důležitý je jejich malý rozměr, velká povrchová plocha a vysoká reaktivita. Kontaminující látky se díky vysoké reaktivitě nZVI redukují na méně toxické či netoxické látky. V průběhu dekontaminace se většinou netvoří nebezpečné produkty, jelikož i meziprodukty nanočástice železa odbourávají.^[7, 10]

1.3.1 Příprava nanočástic nulamocného železa

Nanočástice nulamocného železa mohou být připraveny ve vodných roztocích, a to redukcí dvojmocného železa Fe^{II} nebo trojmocného železa Fe^{III} borohydridem sodným za laboratorní teploty a tlaku. [4, 6-8, 12, 26] Jedná se o velice jednoduchou metodu, což je její největší výhodou. Lze ji tak bezpečně využít ve většině chemických laboratoří. Rovnice 1 znázorňuje chemickou reakci v případě Fe^{III} . [4]

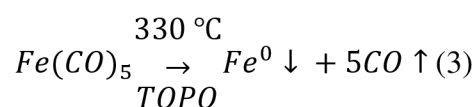


V praxi se nicméně často při této metodě používají drahá a toxická činidla, které mohou mít za následek vznik sekundárního znečištění, jelikož dochází k tvorbě vedlejšího produktu $B(OH)_3$. [7] To znázorňuje rovnice 2.



Další možnou přípravou je karbotermální syntéza. [4, 7] Karbotermální syntéza používá C nebo CO k redukcí oxidu železa, železnatých nebo železitých iontů za zvýšené teploty. Výrobní náklady jsou nízké, nicméně při syntéze dochází k tvorbě oxidu uhelnatého, což je hořlavý a toxický plyn. [7]

Další z metod zahrnuje metodu tepelného rozkladu pentakarbonylu železa. Sférické nanočástice železa lze takto vyprodukovat přidáním $Fe(CO)_5$ do trioktylfosfinoxidu (TOPO) při teplotě 320 °C pod argonovou atmosférou. Takto připravené nanočástice železa mají velmi malý rozměr (2 nm) a dobrou homogenitu. Za nevýhodu lze považovat to, že $Fe(CO)_5$ je vysoce toxický a nestabilní, produktem této metody je mimo jiné i oxid uhelnatý (viz rovnice 3) a proces je energeticky náročný. [7]



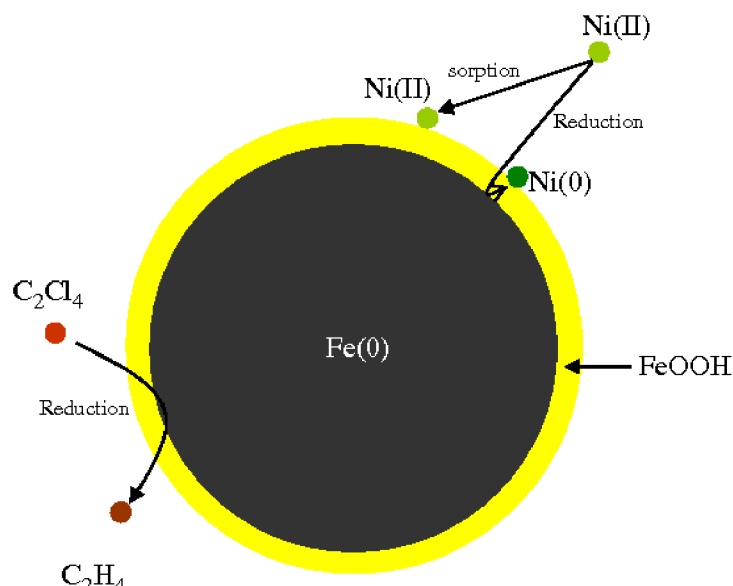
V posledních letech se vědci zaměřili na vývoj ekologicky šetrnější metody. V roce 2009 Hoag a kol. představili zelenou syntézu, která zahrnuje jednostupňovou přípravu nanočástic železa s použitím přírodního redukčního činidla (čajového polyfenolu). Reakce probíhala s dusičnanem železitým v rámci pár minut při okolní teplotě. [7] Jedná se o metodu energeticky úspornou, levnou i šetrnou k životnímu prostředí, nicméně

v průběhu často nedochází k úplné redukci iontů železa, proto vedlejších produktů v rámci této reakce, což v tomto případě chápeme jako oxidy železa, vzniká více.^[4, 7]

Jinou možností přípravy nanočástic nulamocného železa je redukce Fe_2O_3 vodíkem generovaným elektrolýzou vody. Tato metoda může produkovat částice o velmi malých rozměrech (menší než 10 nm) v roztoku.^[32]

1.3.2 Struktura a charakteristika nanočástic nulamocného železa

Z důvodu toho, že železo je vysoce reaktivní v mnoha prostředích, potahují se nanočástice železa buď určitým typem ochranné vrstvy, anebo se vrstva vytvoří samovolně při řízeném kontaktu se vzduchem či vodou. Tuto vnější vrstvu společně s nanočásticí železa označujeme jako core-shell strukturu, což v překladu znamená struktura jádro-obal. Při kontaktu s vodou jádro chápeme jako tu část, kterou zaujímá kovové železné jádro. To je zapouzdřené tenkým obalem tvořeným oxidy/hydroxidy železa.^[5, 6, 8, 20] Strukturu jádro-obal využíváme jakožto nanomateriál s mnohostrannými funkcemi pro separaci a chemickou degradaci kontaminantů. Jádro plní při dekontaminaci funkci takovou, že slouží jako zdroj elektronů a tím jako redukční činidlo, zatímco obal tvořený oxidy železa plní funkci adsorbentu kontaminantů, a to prostřednictvím elektrostatických interakcí a povrchových komplexů.^[4, 11, 12] Tento jev popisuje obrázek 2.



Obr. 2: Core-shell struktura nZVI částice ve vodném prostředí.^[25]

Pro nanočástice železa je typická jejich schopnost rychle snižovat redoxní potenciál ve vodním prostředí. Tento fakt je zásadní pro degradaci určitých typů kontaminantů, skýtá i potenciál pro stimulaci redukční biodegradace chlorovaných rozpouštědel.^[4] Po přidavku již malého množství nanočástic železa dochází ke snížení standardního potenciálu, přičemž vzniká jako produkt dvojmočné železo a dochází ke generování plynného vodíku. Jedná se o podmínky, které napomáhají růstu anaerobních mikroorganismů.^[4]

Nanočástice železa vykazují následující dvojí charakteristiku. Hydroxidy železa plní úlohu tvorby komplexu, zatímco kovové železo má redukční vlastnosti. Oxidy železa ve vodě fungují jako adsorpční materiál. Ty mohou mít ve vodě koordinační vlastnosti podobné kovům či ligandům v závislosti na chemickém složení roztoku, např. pH. Pokud je pH roztoku nízké, dochází ke kladnému nabití oxidů železa, což způsobuje přitažlivost záporně nabitých ligandů (např. oxoanionty atd.). Pokud se pH roztoku pohybuje v rozmezí vyšším, než je hodnota izoelektrického bodu, tj. při pH rovno přibližně osmi, dochází ke vzniku záporného náboje. To může zapříčinit vznik povrchových komplexů s kationty (např. Ni^{II}). Při přidavku dostatečného množství kovového železa, např. více než 0,1 g/l, pH roztoku se pohybuje obvykle v rozmezí 8-10.^[4, 7]

1.4 Modifikace nanočástic nulamocného železa

Nanočástice nulamocného železa mají širokou škálu žádoucích vlastností pro použití při úpravě vody, nicméně tento materiál skýtá i několik nevýhod. Mají vysokou povrchovou energii a probíhají u nich vnitřní magnetické interakce, a z toho důvodu jsou nanočástice náchylné k agregaci, což má za důsledek snížení mobility a reaktivity. Navíc v důsledku oxidace z důvodu jejich silné redukční schopnosti a také kvůli nízké selektivitě vůči kontaminantům, kdy převažuje reakce s vodou, se urychluje koroze nanočástic železa. Povrch tedy bývá pokryt tenkou vrstvou složenou z oxidů či hydroxyoxidů, což taktéž reaktivitu snižuje.^[7, 9]

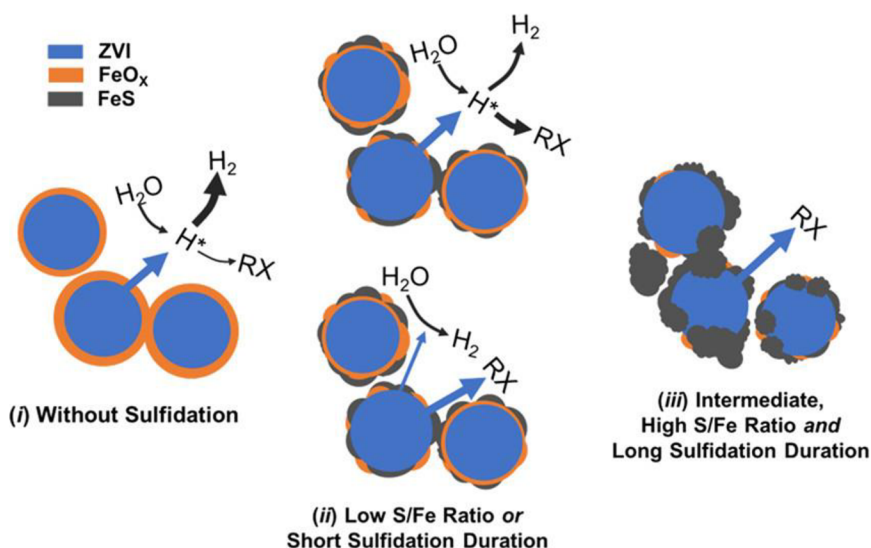
V průběhu posledních let byly hojně testovány různé syntetické metody k výrobě nanočástic železa. Bylo zjištěno, že právě metody, které upravují povrchové vlastnosti nanočástic, zvyšují účinnost dekontaminace široké škály environmentálních

kontaminantů, ke kterým řadíme například chlorovaná organická rozpouštědla, organochlorové pesticidy, organická barviva a jiné.^[4]

1.4.1 Sulfidace nanočástic nulamocného železa

Nanočástice nulamocného železa potažené redukovanou sírou, tzv. sulfidované nZVI (S-nZVI), představují velmi účinný materiál pro dekontaminaci znečištěných vod. Jak vyplývá z mnoha laboratorních studií, S-nZVI částice vykazují zvýšenou reaktivitu, redukční kapacitu a elektronovou selektivitu pro odstraňování šestimocného chromu (Cr^{VI}) či jiných kontaminantů.^[28, 29, 30]

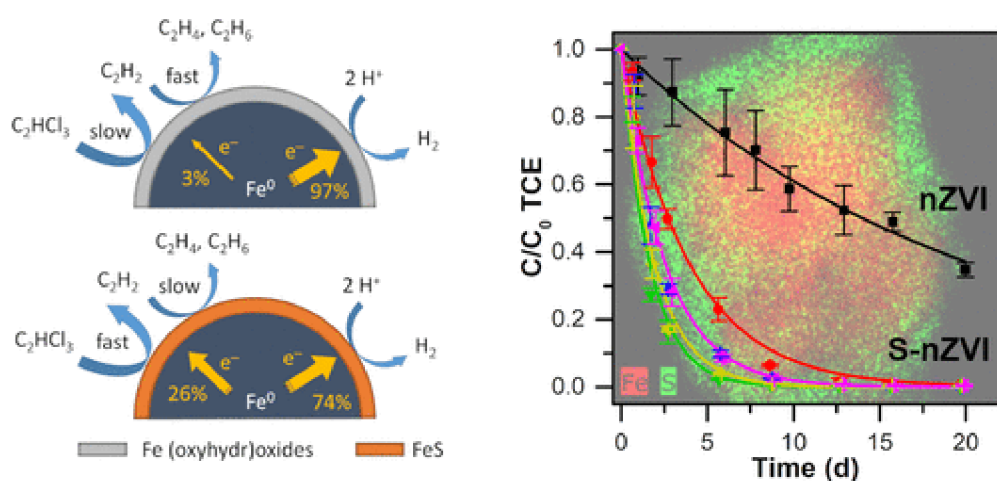
Syntéza spočívá v aplikaci sulfidu sodného k předpřipraveným nZVI částicím, přičemž vzniká tenká slupka sulfidů železa na povrchu nZVI částic (S-nZVI), které lze snadno připravit i mimo laboratoř. Jako činidlo k syntéze se většinou využívá buď dithioničitan sodný, anebo sulfid sodný.^[12] Takto připravené částice skýtají core-shell strukturu. Kovové železo představuje dominantní jádro, které je potaženo obalem obsahující amorfni sulfidy železa. Tloušťku vrstvy sulfidů lze korigovat koncentrací aplikovaného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ či Na_2S .^[28] Obrázek 3 znázorňuje struktury částic nZVI a struktury částic S-nZVI.



Obr. 3: Porovnání struktur nZVI částic se S-nZVI částicemi.^[33]

Částice S-nZVI jsou stabilnější než částice nZVI, pokud hovoříme o obsahu Fe^0 a o průměru částic. Se zvyšujícím se obsahem síry se výrazněji zvyšuje stabilita nanočástic.

Při aplikaci takto modifikovaného materiálu pro odstranění trichlorethylenu (TCE) dochází k degradaci této sloučeniny na plně dechlorované uhlovodíky. To dokazuje rovnováha chloru, která je téměř stoprocentní. A to značí úplnou degradaci TCE. Znamená to, že ve vodě se po aplikaci chlorované produkty již téměř nenachází. [28] Průběh této reakce znázorňuje obrázek 4.



Obr. 4: Core-shell struktura nZVI a odstranění TCE v závislosti na čase. [28]

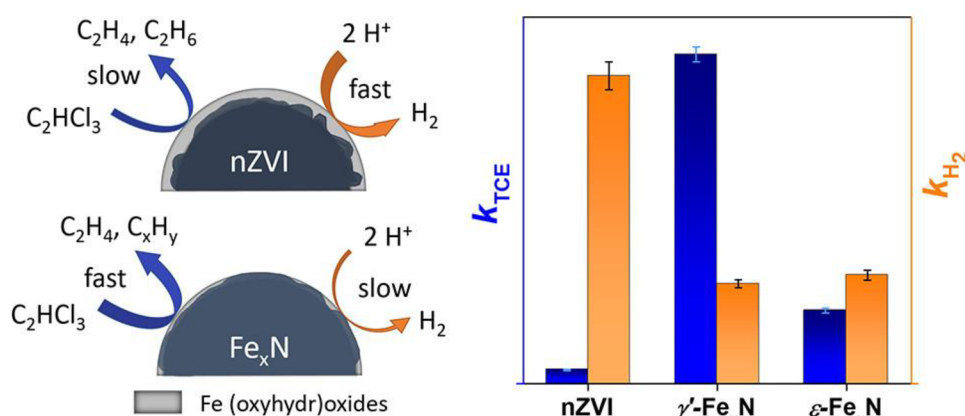
1.4.2 Nitridace nanočástic nulamocného železa

Nitridace nanočástic nulamocného železa slouží k ochraně částic před korozi. [14] Zároveň podstatně zvyšuje jejich reaktivitu, čímž přispívá k účinnější sanaci podzemních vod. Mimo to, nitridované nanočástice nulamocného železa také např. usnadňují přenos elektronů mezi Fe a uhlíkovými nosiči, které se používají v nově vyvinutých bateriích typu kov-vzduch. [15]

Nitridace nanočástic železa mění jejich fyzikálně-chemické vlastnosti a tím i jejich reaktivitu. Dochází k rozšíření mřížky Fe^0 a vzniká fáze Fe_4N , což způsobuje vznik hydrofobnějších povrchů a rychlejší přenos elektronů ve srovnání s částicemi nZVI. Tyto vlastnosti zapříčiňují až 27krát rychlejší degradaci TCE nitridovanými nanočásticemi nulamocného železa. U materiálu je zachována vysoká elektronová účinnost (87-95 %), a to z důvodu značně potlačeným reakcím s vodou (109 - 127krát než u nanočástic nulamocného železa). [13]

Syntéza nanočástic probíhá průchodem plynné směsi NH_3/N_2 přes částice nZVI za zvýšené teploty. Touto syntézou mohou vznikat dva různé strukturální typy nanočástic

Fe_xN , a to plošně centrované kubické (γ' - Fe_4N) a šesterečné struktury (ε - Fe_{2-3}N).^[17] Porovnání rychlosti dechlorace TCE a rychlosti vývoje vodíku struktur γ' - Fe_4N a ε - Fe_{2-3}N s původními nZVI částicemi je znázorněno na obrázku 5. Kontaktní úhel částic s vodou je u struktur γ' - Fe_4N a ε - Fe_{2-3}N zvýšen a železo se delší dobu vyskytuje v redukované formě. Nitridované nanočástice nulamocného železa mají oproti nulamocnému železu několikanásobně zvýšený účinek dechlorace trichlorethylenu (TCE). Zároveň dochází ke snížení rychlosti vývoje vodíku.^[14]



Obr. 5 Porovnání rychlosti dechlorace TCE a rychlosti vývoje vodíku struktur γ' - Fe_4N a ε - Fe_{2-3}N s původními částicemi nZVI.^[14]

1.5 Nanočástice železa a jejich environmentální využití

V povrchových i podzemních vodách můžeme nalézt širokou škálu látek, jež vody kontaminují a jejich přítomnost je riziková pro zdraví živočichů a životního prostředí. Řadíme sem především chlorované uhlovodíky, pesticidy, fosforečnany, dusičnany a těžké kovy, mezi které patří například arsen.^[17] Jedná se o prvek, který je známý svými karcinogenními účinky. Jeho větší množství, jež je definováno Světovou zdravotnickou organizací WHO, tak může mít za následek vznik různých forem rakoviny. Nanočástice železa dále redukují chlorované uhlovodíky jako trichlorethylen (TCE) či tetrachlorethylen (PCE).^[18]

Využití nanočástic nulamocného železa je v dnešní době hojně zastoupeno právě v environmentální oblasti. Nanočástice železa jsou totiž známy pro své dekontaminační účinky. Díky své silné redukční schopnosti, vysoké reakční aktivitě, skvělým adsorpčním vlastnostem, dobré mobilitě a relativně nízké ceně se nulamocné železo považuje za jednu z nejslibnějších sanačních technologií pro odstranění mobilních chlorovaných

uhlovodíků a redukovatelných anorganických aniontů z vod. [17-19, 21, 23, 24, 27] Technologie nanočástic železa je dost možná první environmentální technologií využívající ve velkém měřítku nanočástice s velkým potenciálem dalšího budoucího využití. V poslední době byla vyvinuta různá metodika syntéz k výrobě nanočástic železa, které mají za úkol povrchové vlastnosti nanočástic upravit, což zapříčiňuje zvýšenou účinnost dekontaminačních účinků.

Během sanace podzemních vod či čištění vod odpadních pomocí nZVI může docházet, ať už částečně či úplně, k přeměně kovového železa Fe^0 na netoxické oxidy či hydroxidy železa, jejichž výskyt je v sedimentech a půdách zcela běžný. Na oxidaci či korozi kovového železa má taktéž vliv typ železa, složení vody, typ kontaminantu či podmínky prostředí. [23, 24, 27]

K čištění podzemních vod pomocí nZVI částic využíváme in-situ sanaci. Přístrojové vybavení je částečně vyobrazeno na obrázku 6. Ta je založena na injektáži nanočástic přes malý vrt přímo do kontaminované oblasti. Tento způsob aplikace nanočástic Fe do podzemní vody má celou řadu výhod, a to zejména rychlost aplikace. Ani její provozní náklady nejsou nikterak výrazné oproti jiným sanačním metodám. Aplikace se totiž odehrává přímo v místě kontaminace. Jedná se o efektivní metodu, pro kterou není potřebné tak velké množství materiálu jako při jiných in-situ technologiích. Snižuje se tím tak doba a zároveň i cena této technologie. [21]



Obr. 6: Sanace podzemní vody. [21]

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Chemikálie a přístroje

Používané chemikálie:

- nonahydrát sulfidu sodného, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, p.a. ($M_r=240,18$), Honeywell;
- nanočástice nulamocného železa Nanofer 25P č.š.409 od NANOIRON Future Technology (nZVI);
- nitridované nanočástice nulamocného železa připravené v rámci Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů patřící pod Univerzitu Palackého v Olomouci (původce Mgr. Ivo Medřík) č.š. 154, 155 (směs fází $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ a $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, dále jen Fe_xN);
- destilovaná voda, plynný dusík Messer Spectron EM61

Používané vybavení a přístroje:

- analytické váhy ABT 220-4NM, 220g/0,0001 g; míchadlo Heidolph RZR 2051 control, dispergátor Ultra-Turrax T25 basic IKA-Werke; multimetr LabQues 2 Vernier s elektrodami na měření pH a redoxního potenciálu; rukavicový box Jaxomex (01120, Francie); automatické pipety; injekční stříkačky; laboratorní sklo; diskové filtry 0,1 μm ;
- atomový absorpční spektrometr s elektrotermickou atomizací (ETA-AAS) od firmy Analytik Jena AG
- hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) Agilent Technologies ICP-MS 7700X)

Při experimentech byly použity dva typy nanočástic, kdy jedním z nich byly částice nZVI. Druhým typem částic byly již připravené nitridované nanočástice nZVI. Stěžejním krokem pro všechny níže popsané postupy byla modifikace nanočástic pomocí procesu sulfidace. K takové modifikaci nanočástic byl použit roztok Na_2S . Pro přípravu roztoků byla použita destilovaná voda. V průběhu experimentu bylo využíváno teflonové míchadlo a multimetr LabQues 2 Vernier s elektrodami na měření pH a redoxního potenciálu. Roztok Na_2S měl pH 12,5 a redoxní potenciál -516,5 mV. K separaci částic od roztoku byl použit diskový filtr o velikosti 0,1 μm . Přítomnost síry a železa v roztoku

byla stanovena metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Agilent Technologies ICP-MS 7700X).

2.2 Postup při stanovení obsahu železa ve vzorcích pomocí atomové absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie je analytická metoda, která slouží ke stanovení koncentrací prvků v analyzovaném roztoku.

V rukavicovém boxu bylo do vialky naváženo 50 mg částic nZVI. Do dalších třech vialek bylo naváženo po 50 mg Fe_xN . Měření probíhalo na atomovém absorpčním spektrometru s elektrotermickou atomizací (ETA-AAS) od firmy Analytik Jena AG z Německa. Jedná se o přístroj ContrAA 600 s kontinuálním zdrojem záření, který poskytuje xenonová lampa (Xe). Přístroj je dále vybaven dvojitým monochromátorem Echelle s vysokým rozlišením (spektrální šířka pásma 2 pm při 200 nm). Pro stanovení koncentrace byla připravena kalibrační přímka z roztoku standardu (Sigma-Aldrich).

2.3 Postup při měření pH a redoxního potenciálu

Proces sulfidace byl uplatněn u dvou typů nanočástic: nZVI a Fe_xN při navážce 50 g materiálu. Tento materiál byl v kontaktu s 250 ml roztoku Na_2S po dobu necelých 38 hodin (20 % w/w).

Navážka $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ byla zředěna destilovanou vodou na požadovanou koncentraci. Objem tohoto roztoku činil 250 ml. Nanočástice nZVI byly zváženy v rukavicovém boxu v intertní atmosféře. Roztok Na_2S byl přes zátku pomocí injekční stříkačky aplikován do čtyřhrdlé baňky s naváženými nanočásticemi železa. Roztok byl vpraven přes zátku z toho důvodu, aby nedošlo k oxidaci nanočástic, což by za přítomnosti vzduchu proběhlo. Takto připravený roztok byl následně dispergován 2 minuty. Následně byly do baňky umístěny dvě elektrody – jedna sloužila k měření pH, druhá k měření oxidačně-redukčního potenciálu. Dále bylo aplikováno teflonové míchadlo, které bylo spuštěno po celou dobu experimentu. To bylo nastaveno na 335 otáček za minutu. Přes čtvrté hrdlo byl zaveden přístup dusíku. Multimetr zaznamenával hodnoty pH a redoxního potenciálu každou minutu po dobu necelých 38 hodin.

2.4 Postup při stanovení koncentrace síry a železa hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (zkráceně ICP-MS) je analytická metoda, jež slouží ke stanovení obsahu stopových množství jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku.

V rámci tohoto kroku byla použita sulfidace, která byla uplatněna u dvou typů nanočástic: nZVI a Fe_xN při navážce 60 g materiálu. Tento materiál byl v kontaktu s 300 ml roztoku po dobu 8 hodin (20 % w/w). Časovou řadu kontaktu nanočástic s Na_2S jsme zvolili – 0, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 120, 240 a 480 minut. Po celou tuto dobu byl měřen oxidačně-redukční potenciál pro potvrzení reprodukovatelnosti.

Navážka Na_2S byla zředěna destilovanou vodou na požadovanou koncentraci. Objem tohoto roztoku činil 250 ml. Nanočástice nZVI byly zváženy v rukavicovém boxu v intertní atmosféře. Roztok Na_2S byl přes zátku pomocí injekční stříkačky aplikován do čtyřhrdlé baňky s naváženými nanočásticemi. Takto připravený roztok byl následně dispergován 2 minuty. Následně byla do baňky umístěna elektroda pro měření oxidačně-redukčního potenciálu. Dále obsahovala teflonové míchadlo, které bylo spuštěno po celou dobu experimentu. To bylo nastaveno na 335 otáček za minutu. Přes další hrdlo byl zaveden přístup dusíku. Čtvrté hrdlo posloužilo pro odebrání vzorků ve výše uvedených intervalech. Multimetr zaznamenával hodnoty redoxního potenciálu každou minutu po dobu 8 hodin.

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Stanovení koncentrace železa ve vzorcích pomocí atomové absorpční spektrometrie

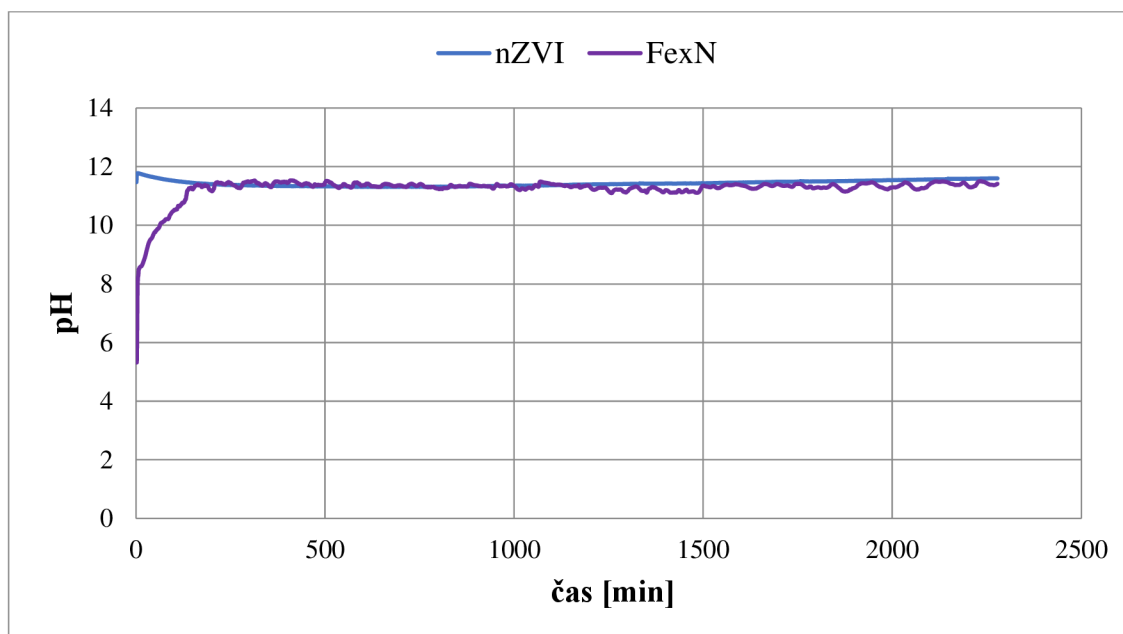
Pomocí atomové absorpční spektrometrie, jež slouží ke stanovení obsahu koncentrací prvků ve vzorku, byl stanoven obsah železa ve vzorcích nZVI a Fe_xN částic, který můžeme vidět v tabulce 1. Experiment stanovení obsahu u Fe_xN proběhl ve třech opakováních pro potvrzení reprodukovatelnosti. Zastoupení železa u Fe_xN částic je nižší než u nZVI, což je vzhledem k tomu, že tyto částice ve své molekule obsahují nitridy, očekávané. Obsah železa se mezi jednotlivými vzorky Fe_xN částic lehce liší, což se dá vzhledem k možné heterogenitě vzorku očekávat.

Tab.1: Zastoupení železa v jednotlivých vzorcích.

	Hmotnost vzorku [g]	Koncentrace vzorku v roztoku 100 ml [g/l]	Koncentrace Fe z AAS [g/l]	Hmotnostní % Fe
1. Fe _x N	0.14819	1.4819	1.3758	92.84
2. Fe _x N	0.14819	1.4819	1.3332	89.97
3. Fe _x N	0.14824	1.4824	1.3390	90.33
nZVI	0.14936	1.4936	1.4787	99.01

3.2 Experiment měření pH a redoxního potenciálu v průběhu sulfidace

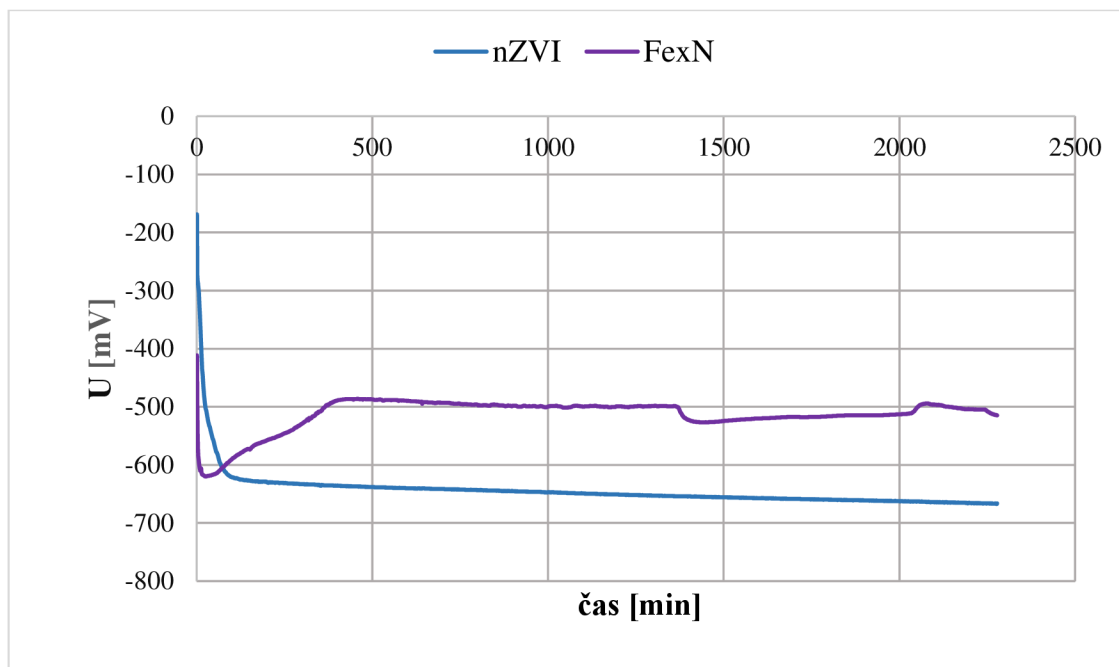
Roztok Na₂S o objemu 250 ml byl v kontaktu s 50 g nZVI a Fe_xN. Experiment probíhal po dobu necelých 38 hodin. Cílem bylo pozorovat průběh pH a oxidačně-redukčního potenciálu v průběhu procesu sulfidace nanočástic železa a porovnat tyto hodnoty mezi těmito dvěma typy částic. Průběh pH můžeme pozorovat na obrázku 7. Asi po 3,5 hodinách můžeme v obou případech pozorovat ustálení hodnot, a to na hodnotě pH přibližně 11,4.



Obr. 7: Průběh pH při 38hodinovém experimentu sulfidace částic nZVI a Fe_xN.

Průběh redoxního potenciálu můžeme vidět viz obrázek 8. V počátku experimentu můžeme pozorovat prudký pokles hodnot. Další průběh se u jednotlivých typů liší.

Částice nZVI vykazují v kontaktu s roztokem ustálení hodnoty redoxního potenciálu po cca 1 hodině. Částice Fe_xN po prudkém poklesu vykazují pozvolný nárůst této hodnoty, přičemž po necelých 7 hodinách dochází k jejímu ustálení.



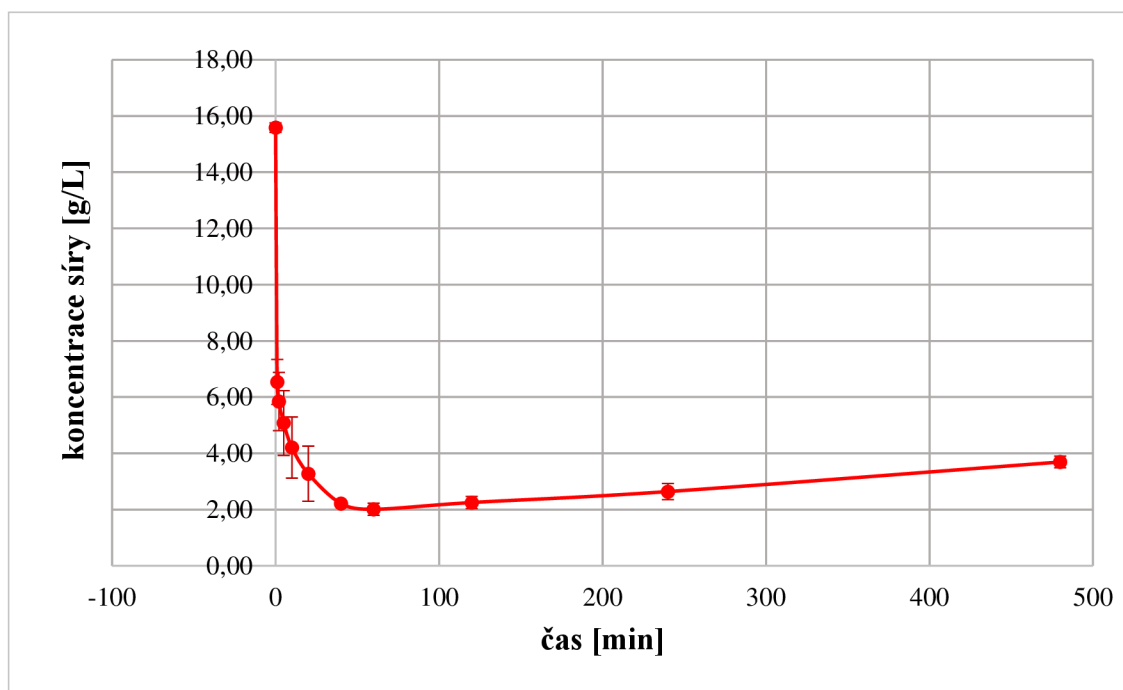
Obr. 8: Průběh redoxního potenciálu při 38hodinovém experimentu sulfidace.

3.3 Experiment stanovení koncentrace síry a železa v průběhu sulfidace pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Částice nZVI a Fe_xN o hmotnosti 60 g byly v kontaktu s 300 ml roztoku po dobu 8 hodin (20 % w/w). Časová řada kontaktu nanočástic s Na₂S byla následující: 0, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 120, 240 a 480 minut. Cílem bylo zjistit průběh procesu sulfidace u částic Fe_xN a porovnat je s částicemi nZVI. Tento experiment byl proveden v duplikátu. Po celou tuto dobu byl měřen oxidačně-redukční potenciál, a to v obou případech. V tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty pro průběh koncentrace síry v roztoku po dobu 8 hodin. Průběh v grafické podobě lze vidět na obrázku 9.

Tab. 2: Vývoj koncentrace síry při experimentu sulfidace částic nZVI po dobu 8 hodin ve dvou opakováních.

t [min]	c (S) [g/L]			
	1. opakování	2. opakování	průměrná c	směrodatná odchylka
0	15,41	15,75	15,58	0,17
1	5,74	7,34	6,54	0,80
2	4,81	6,88	5,84	1,03
5	3,93	6,23	5,08	1,15
10	3,12	5,29	4,21	1,09
20	2,29	4,26	3,28	0,98
40	2,20	2,22	2,21	0,01
60	2,23	1,79	2,01	0,22
120	2,46	2,03	2,25	0,22
240	2,93	2,35	2,64	0,29
480	3,90	3,48	3,69	0,21

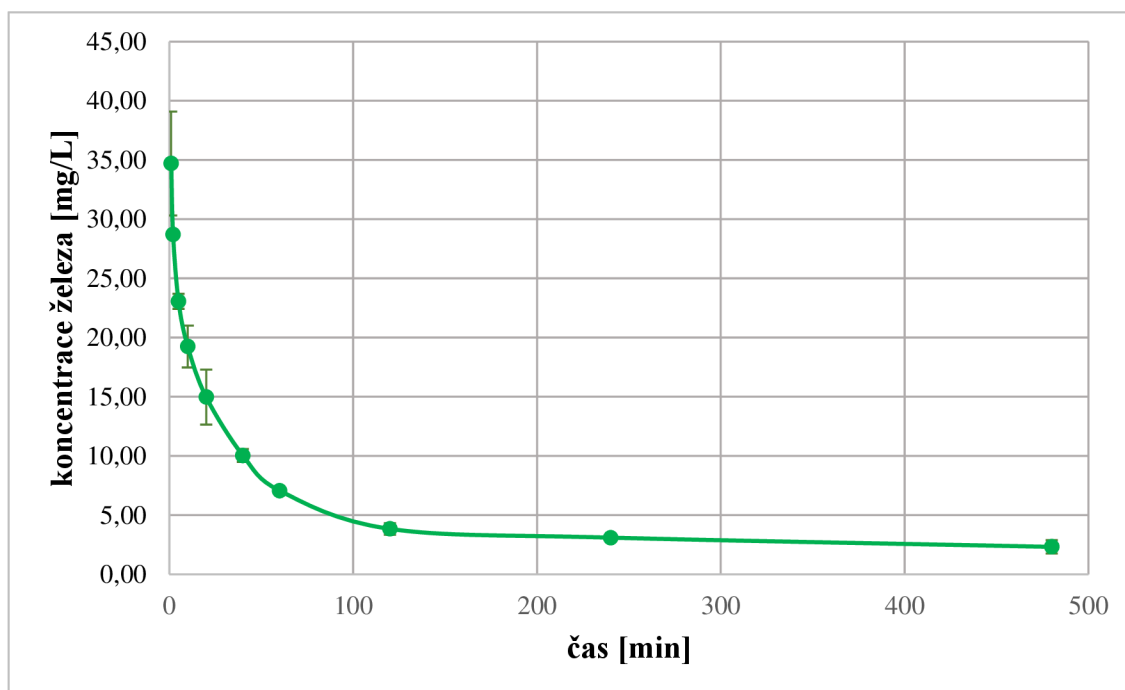


Obr. 9: Vývoj koncentrace síry při experimentu sulfidace nZVI částic po dobu 8 hodin ve dvou opakováních viz Tabulka 2.

V tabulce 3 jsou zahrnuty hodnoty vývoje koncentrace železa při experimentu sulfidace nZVI částic po dobu 8 hodin ve dvou opakováních. Průběh koncentrace železa v grafické podobě lze pozorovat viz obrázek 10.

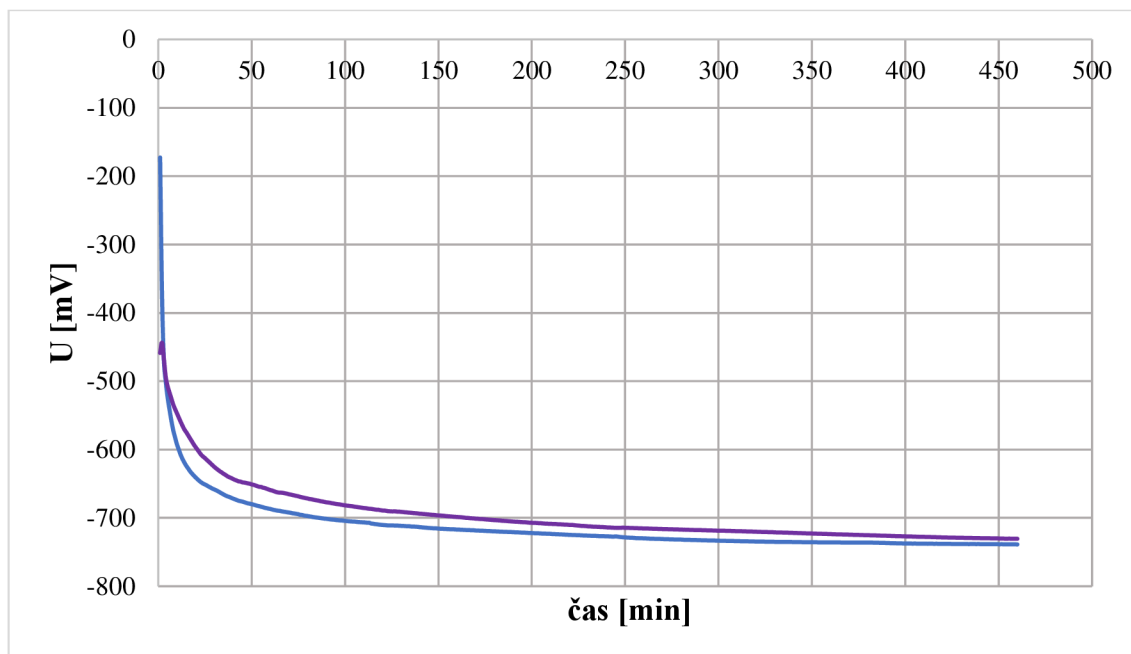
Tab. 3: Vývoj koncentrace železa při experimentu sulfidace částic nZVI po dobu 8 hodin ve dvou opakováních.

t [min]	c (Fe) [mg/L]			
	1. opakování	2. opakování	průměrná c	směrodatná odchylka
0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1	39,10	30,32	34,71	4,39
2	28,68	28,76	28,72	0,04
5	22,43	23,70	23,06	0,64
10	17,48	21,02	19,25	1,77
20	12,65	17,30	14,98	2,32
40	9,49	10,59	10,04	0,55
60	6,89	7,25	7,07	0,18
120	4,33	3,35	3,84	0,49
240	3,05	3,15	3,10	0,05
480	1,76	2,89	2,32	0,56



Obr. 10: Vývoj koncentrace železa při experimentu sulfidace nZVI částic po dobu 8 hodin ve dvou opakováních viz tabulka 3.

Jak bylo již zmíněno, pro reprodukovatelnost výsledků byl opět měřen v rámci tohoto experimentu oxidačně-redukční potenciál, který znázorňuje obrázek 11. V něm můžeme pozorovat jeho průběh ve dvou různých měřeních, která byla provedena.

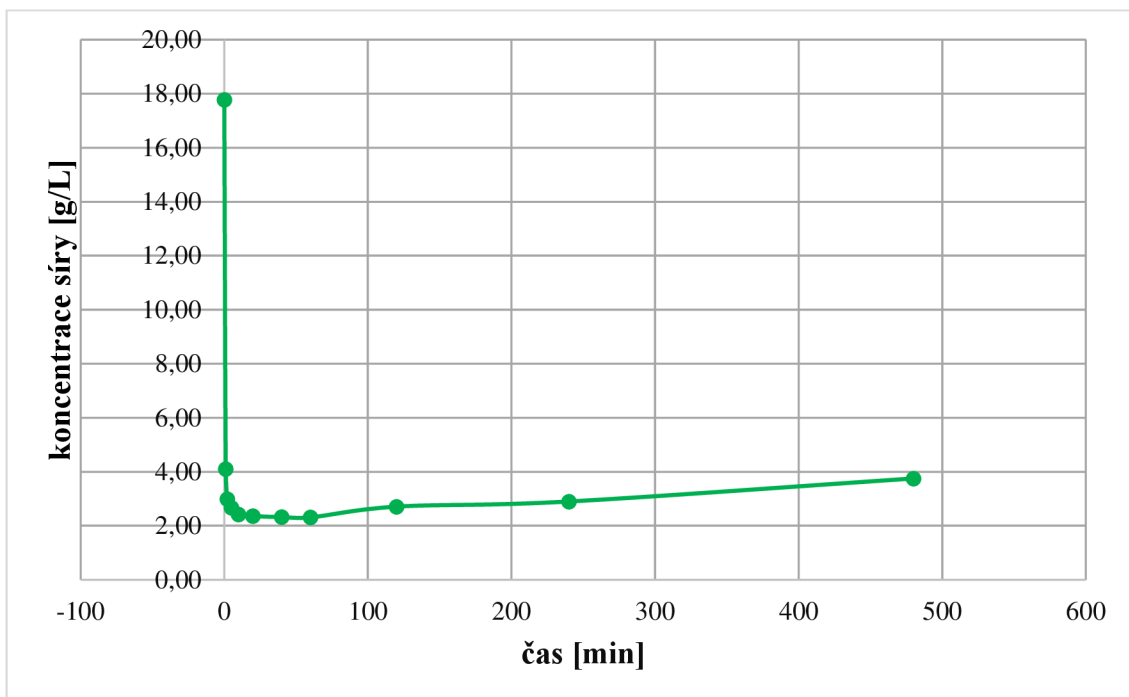


Obr. 11: Průběh redoxního potenciálu při 8hodinovém experimentu sulfidace částic nZVI.

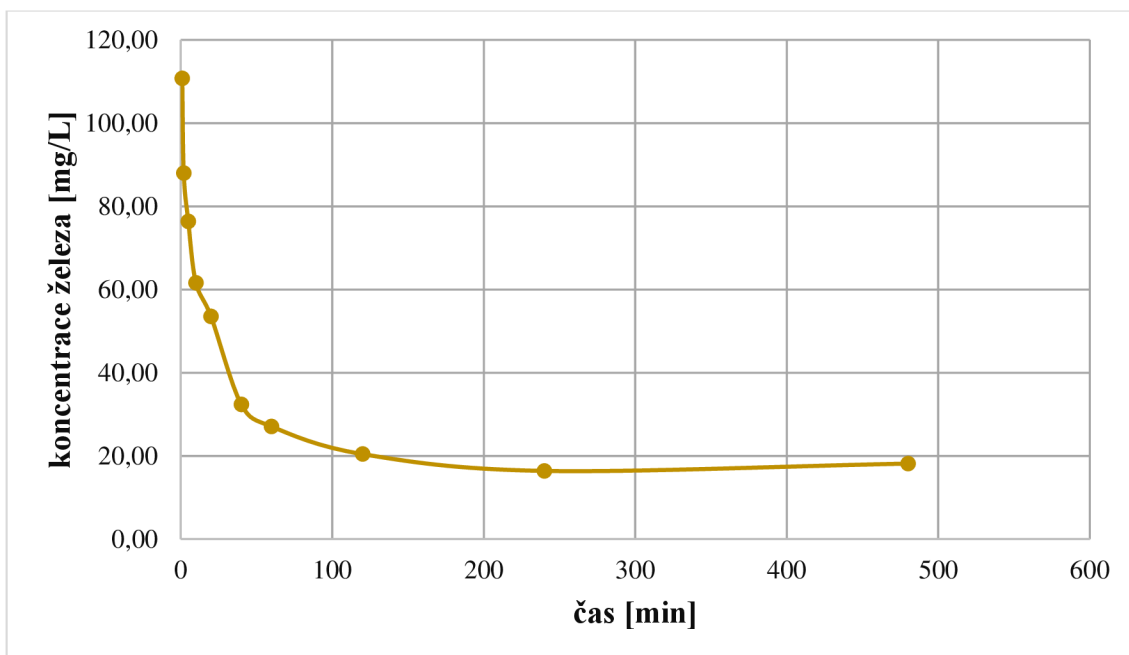
Stejný postup byl uplatněn v případě sulfidace Fe_xN . V tomto případě můžeme pozorovat u prvního odběru výraznější pokles koncentrace síry v roztoku. Koncentrace železa byla v případě kontaktu roztoku Na_2S s částicemi Fe_xN výrazně vyšší. Stejný trend můžeme pozorovat i v případě posledního odběru, kdy je rovněž koncentrace železa při experimentu sulfidace částic Fe_xN několikanásobně vyšší. Všechny hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4. Na obrázku č. 12 je patrný průběh koncentrace síry při experimentu sulfidace Fe_xN . Průběh koncentrace železa při experimentu sulfidace Fe_xN v grafické podobě znázorňuje obrázek č. 13.

Tab. 4: Vývoj obsahu síry a železa při experimentu sulfidace Fe_xN po dobu 8 hodin.

t [min]	c (S) [g/L]	c (Fe) [mg/L]
0	17,77	n.d.
1	4,10	110,74
2	2,99	87,98
5	2,67	76,38
10	2,42	61,59
20	2,36	53,53
40	2,32	32,34
60	2,31	27,05
120	2,71	20,42
240	2,90	16,39
480	3,75	18,15

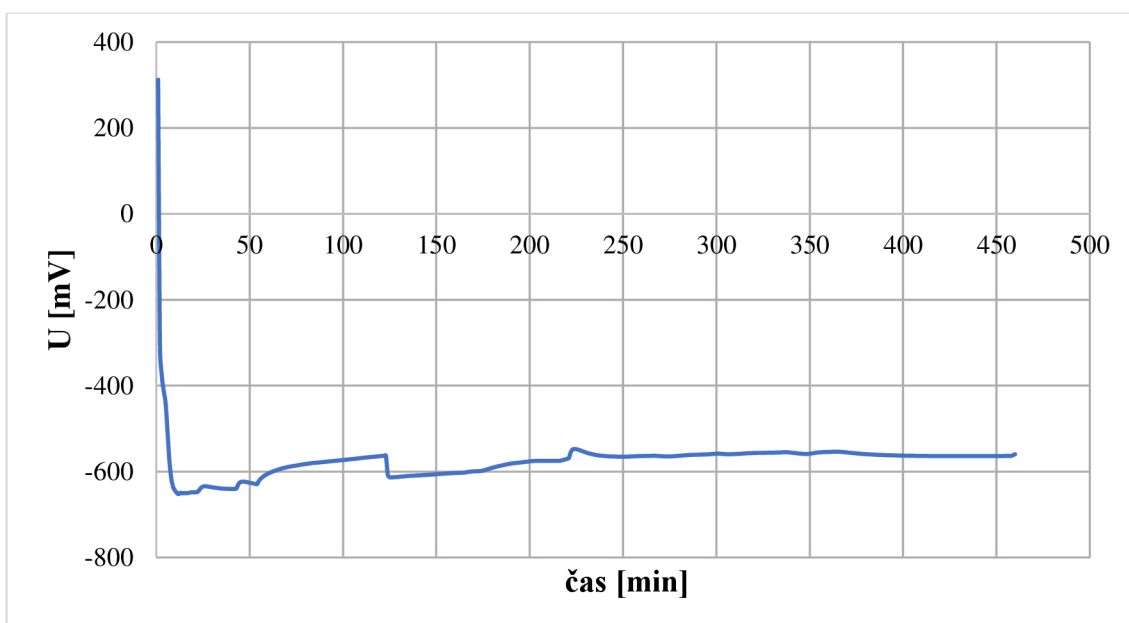


Obr. 12: Vývoj obsahu síry při experimentu sulfidace Fe_xN po dobu 8 hodin viz tabulka 4.



Obr.13: Vývoj obsahu železa při experimentu sulfidace Fe_xN po dobu 8 hodin viz tabulka č. 4.

I pro tento typ částic (Fe_xN) byl v rámci tohoto experimentu měřen oxidačně-redukční potenciál, jenž je znázorněn na obrázku č. 14.



Obr. 14: Průběh redoxního potenciálu při 8hodinovém experimentu sulfidace částic Fe_xN .

ZÁVĚR

V experimentální části práce byl nejprve stanoven obsah železa pomocí atomové absorpční spektrometrie ve výchozích vzorcích nZVI a Fe_xN. Obsah železa v nZVI byl očekávaně vyšší, a to 99,01 %. U Fe_xN byla průměrná hodnota obsahu 91,05 %, nicméně se hodnota mezi jednotlivými vzorky mírně lišila, a to z důvodu heterogenity materiálu.

V následujícím experimentu bylo měřeno pH vodného roztoku s nZVI a Fe_xN. Po 38 hodinách byl experiment ukončen. Největší rozdíl v hodnotách pH je patrný na začátku a asi po 3,5 hodinách, kdy došlo k ustálení hodnot. Ty byly v obou případech dosti podobné. Po ustálení pH u nZVI hodnota činí přibližně 11,4. V případě Fe_xN je pH mírně rozkolísané po celou dobu experimentu a hodnota na konci experimentu činila přibližně 11,3.

Stejným způsobem, jako v předešlém experimentu, byl měřen oxidačně-redukční potenciál (ORP). V obou případech, jak u nZVI, tak u Fe_xN, došlo na začátku experimentu k prudkému poklesu ORP. Po přibližně 1 hodině se u nZVI redoxní potenciál téměř ustálil na hodnotu -590 mV a jeho další pokles byl pozvolný. U Fe_xN po cca 30 minutách nabyl ORP nejnižších hodnot, a to -619,8 mV. V průběhu následujících 8 hodin hodnota ORP mírně vzrostla, a to na hodnotu -486,5 mV. Mezi 22. a 34. hodinou pak došlo z neznámých důvodů k mírnému kolísání hodnot ORP, z čehož lze vyvodit, že mohla nastat nějaká změna v okolním prostředí, která kolísání ORP vyvolala.

Následoval experiment, jehož cílem bylo zjistit vývoj koncentrace klíčových prvků v průběh procesu sulfidace u obou typů částic, to znamená stanovit koncentraci zbytkové síry a železa v roztoku s nZVI i Fe_xN. Stanovení probíhalo ve dvou opakováních pro částice nZVI, v jednom opakování pak pro částice Fe_xN z důvodu nedostatku materiálu. Stanovení proběhlo pomocí ICP-MS. Vzorky pro měření byly odebírány po 10 vzorcích v určitých intervalech. Vývoj síry u nZVI byl v obou případech dosti podobný, kdy došlo ke snížení koncentrace z asi 15,5 g/l na 3,7 g/l. U železa tomu nebylo jinak, kdy hodnota prvního odebraného vzorku byla okolo 5,3 g/l, koncové číslo pak nabývalo hodnoty cca 1,8 g/l u prvního opakování a cca 2,9 g/l u druhého opakování. V obou opakováních u nZVI pak probíhalo kontinuální měření ORP, jehož charakter byl v obou případech téměř shodný. Rozdíl je možné pozorovat pouze na začátku experimentu.

Identický experiment byl proveden i s Fe_xN částicemi v jednom opakování. Z experimentu vyplývá pokles koncentrace síry z cca 17,8 g/l na cca 3,8 g/l. V průběhu však hodnota byla i nižší, a to ve vzorku odebraném po 1 hodině. Koncová koncentrace síry je tedy v tomto případě vyšší než u shodného experimentu s nZVI. Koncentrace železa v prvním odebraném vzorku činila přibližně 110,7 mg/l a v posledním odebraném vzorku měla hodnotu 18,15 mg/l. I pro tento typ částic byl v průběhu experimentu měřen redoxní potenciál. Během 10 minut jeho hodnota výrazně klesla na hodnotu cca -660 mV a v dalším průběhu se vcelku ustálila a docházelo pouze ke drobnějšímu kolísání.

Ze získaných dat a z provedených experimentů lze odvodit optimální podmínky pro přípravu sulfidovaných Fe_xN a jejich další použití. Optimální doba sulfidace nanočástic nitridů železa se jeví v rozmezí 60-120 min, kdy byly zjištěny nejnižší obsahy síry v modifikačním roztoku, došlo k výraznému poklesu rozpuštěného železa a ustálení fyzikálně-chemických parametrů.

SUMMARY

In the experimental part of the thesis, the iron content of the nZVI and Fe_xN samples was first determined using atomic absorption spectrometry. The iron content in nZVI sample was expectedly higher, namely 99.01 %. For Fe_xN, the average iron content was 91.05 %, however, the value was different between individual samples due to the heterogeneity of the material.

In the following experiment, the pH of the aqueous solution with nZVI or Fe_xN was measured. After 38 hours, the experiment was terminated. The largest difference in pH values is seen at the beginning of experiment and after about 3.5 hours the values were stabilized. They were quite similar in both cases. After stabilization of the pH in solution with nZVI, the value was approximately 11.4. In the case of Fe_xN, the pH fluctuated slightly throughout the experiment and the value at the end of the experiment was approximately 11.3.

The oxidation-reduction potential (ORP) was measured in the same way as in the previous experiment. In both cases, both nZVI and Fe_xN solutions, there was a sharp drop in ORP at the beginning of the experiment. After approximately 1 hour, the redox potential of solution with nZVI almost stabilized at -590 mV and its further decrease was gradual. For Fe_xN solution, after about 30 minutes, the ORP reached the lowest values, namely -619.8 mV. During the next 8 hours, the ORP value increased significantly to -486.5 mV. Then, between the 22nd and 34 hours, there was a slight fluctuation in the ORP values, suggesting that some change in the surrounding environment may have caused the ORP fluctuation.

The aim of following experiment was to determine the course of the concentration of key elements during the sulfidation process for both types of particles, that is, to determine the concentration of residual sulfur and iron in the solution with nZVI and or Fe_xN. Determination was carried out in two repetitions for nZVI particles, and in one repetition for Fe_xN particles due to lack of material. The concentration of both elements was determined using ICP-MS. Samples for the measurement were taken 10 times at certain intervals. The development of sulfur in nZVI was quite similar in both cases, when the concentration was reduced from approx. 15.5 g/l to 3.7 g/l. It was similar for iron, when the value of the first sample taken was approx. 5.3 g/l, the final number of value

was about 1.8 g/l for the first repetition and about 2.9 g/l for the second repetition. In both repetitions, continuous ORP measurement was carried out at nZVI, the character of which was almost identical in both cases. The difference can be observed only at the beginning of the experiment.

An identical experiment was also performed with Fe_xN particles in one repetition. The experiment shows a drop in the sulfur concentration from approx. 17.8 g/l to approx. 3.8 g/l. During the course, however, the value was also lower, namely in the sample taken after 1 hour. The final sulfur concentration is therefore higher in this case than in the identical experiment with nZVI. The iron concentration in the first sample taken was approx. 110.7 mg/l and in the last sample taken it was 18.15 mg/l. The redox potential was also measured for this type of particles during the experiment. Within 10 minutes, its value dropped significantly to a value of approx. -660 mV, and in the further course it became quite stable and only minor fluctuations occurred.

From the obtained data and from the performed experiment, optimal conditions for the preparation of sulfidated Fe_xN particles and their further use can be derived. The optimal sulfidation time of Fe_xN appears to be in the range of 60-120 min, when the lowest sulfur contents in the modification solution were found, there was a significant decrease in dissolved iron and stabilization of physico-chemical parameters.

REFERENCE

1. KOLÁŘOVÁ, Lucie a Jiří TUČEK. Čištění vody využitím nanotechnologií a začlenění tohoto tématu do výuky fyziky. *Veletrh nápadů učitelů fyziky 20*. 1-6 [cit. 2022-06-02]. Dostupné z: https://vnuf.cz/sbornik/prispevky/pdf/20-16-Kolarova_L,_Tucek_J.pdf
2. Nanočástice - nanočástice I. *KSICHT: Korespondenční seminář inspirovaný chemickou tematikou*. [cit. 2022-06-02]. Dostupné z: <https://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/nanocastice/1>
3. Definice nanotechnologie. *Nanotechnologie, nanočástice a nanomateriály*. [cit. 2022-06-30]. Dostupné z: <http://www.nanocastice.cz/definice-nanotechnologie/>
4. YUAN-PANG, Sun, Xiao-qin LI, Jiasheng CAO, Wei-xian ZHANG a H. Paul WANG. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in colloid and interface science*. 12 May 2006n. 1., 47-56. ISSN 0001-8686. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.03.001>.
5. NURMI, James T., Paul G. TRATNYEK, Vaishnavi SARATHY, et al. Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics. *Environmental Science & Technology*. 2005, **39**(5), 1221-1230. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es049190u
6. BAER, D. R., P. G. TRATNYEK, Y. QIANG, et al. Synthesis, Characterization, and Properties of Zero-Valent Iron Nanoparticles. *Environmental Applications of Nanomaterials*. USA, 2007, 49-86.
7. LU, Hai-Jiao, Jing-Kang WANG, Steven FERGUSON, Ting WANG, Ying BAO a Hong-xun HAO. Mechanism, synthesis and modification of nano zerovalent iron in water treatment. *Nanoscale*. 2016, **8**(19), 9962-9975 [cit. 2022-07-17]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/C6NR00740F
8. SINGH, Ritu, Virendra MISRA a Rana Pratap SINGH. Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil. *Journal of Nanoparticle Research*. 2011, **13**(9), 4063-4073. ISSN 1388-0764. Dostupné z: doi:10.1007/s11051-011-0350-y
9. SOUKUPOVA, Jana, Radek ZBORIL, Ivo MEDRIK, et al. Highly concentrated, reactive and stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles: Direct surface modification and site application. *Chemical Engineering Journal*. 2015, **262**, 813-822. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2014.10.024
10. LIU, Airong, Jing LIU, Jinhao HAN a Wei-xian ZHANG. Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides. *Journal of Hazardous Materials*. 2017, **322**, 129-135 [cit. 2022-06-02]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2015.12.070

11. SARATHY, Vaishnavi, Paul G. TRATNYEK, James T. NURMI, Donald R. BAER, James E. AMONETTE, Chan Lan CHUN, R. Lee PENN a Eric J. REARDON. Aging of Iron Nanoparticles in Aqueous Solution: Effects on Structure and Reactivity. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, **112**(7), 2286-2293 [cit. 2022-06-06]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp0777418
12. SINGH, Ritu, Virendra MISRA a Rana Pratap SINGH. Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil. *Journal of Nanoparticle Research*. 2011, **13**(9), 4063-4073 [cit. 2022-06-06]. ISSN 1388-0764. Dostupné z: doi:10.1007/s11051-011-0350-y
13. MENG, Fanxu, Jiang XU, Huiwang DAI, Yunlong YU a Daohui LIN. Even Incorporation of Nitrogen into Fe⁰ Nanoparticles as Crystalline Fe₄N for Efficient and Selective Trichloroethylene Degradation. 2022, **56**(7), 4489-4497 [cit. 2022-06-06]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.1c08671
14. BRUMOVSKÝ, Miroslav, Jana OBORNÁ, Vesna MICIĆ, et al. Iron Nitride Nanoparticles for Enhanced Reductive Dechlorination of Trichloroethylene. *Environmental Science & Technology*. 2017, **56**(7), 4425-4436 [cit. 2022-08-09]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.1c08282
15. GONG, Li, Xiaojiang QIU, Paul G. TRATNYEK, Chengshuai LIU a Feng HE. Fe_nX (C)-Coated Microscale Zero-Valent Iron for Fast and Stable Trichloroethylene Dechlorination in both Acidic and Basic pH Conditions. *Environmental Science & Technology*. 2021, **55**(8), 5393-5402 [cit. 2022-06-06]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.0c08176
16. NAGARAJAN. Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology. In: NAGARAJAN, R. a HATTON. *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization*. s. 1-13 [cit. 2022-08-03]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-2008-0996.ch001>
17. Aplikace nanoželeza pro čištění a úpravu vod. *ASIO: Research and development*. 2012 [cit. 2022-06-03]. Dostupné z: <https://www.asio.cz/cz/nanozelezo>
18. Využití nulamocného nanoželeza pro in-situ sanaci podzemních vod. *Enviweb s.r.o.* 1999, 15.11.2011 [cit. 2022-06-03]. Dostupné z: <https://www.enviweb.cz/88972>
19. Uplatnění nanočástic při čištění vody nepřináší žádná rizika. *Naše voda: informační portál o vodě*. 2012, 26.4.2015 [cit. 2022-06-03]. Dostupné z: <https://www.nase-voda.cz/uplatneni-nanocastic-pri-cisteni-vody-nepriinasi-zadna-rizika/>
20. ZAPLETALOVÁ, Jana. *Mechanismus reakce nulamocného železa (Fe⁰) ve vodní fázi vedoucí k tvorbě nanočástic oxidů železa a charakterizace vzniklých*

produktů. Olomouc, 2012. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Mgr. Kateřina Poláková, Ph.D.

21. In-situ reduktivní technologie využívající nanočástice nulamocného železa. *NANOIRON: FUTURE TECHNOLOGY*. 2010 [cit. 2022-06-03]. Dostupné z: <https://nanoiron.cz/cz/aplikace/sanace-podzemnich-vod>
22. BAER, D. R., P. G. TRATNYEK, Y. QIANG, et al. Synthesis, Characterization, and Properties of Zero-Valent Iron Nanoparticles. FRYXELL, Glen E a Guozhong CAO. *Environmental Applications of Nanomaterials* [online]. Imperial College Press, London, 2007, s. 49-86 [cit. 2022-06-03].
23. LI, Xiao-qin, Daniel W. ELLIOTT a Wei-xian ZHANG. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2006, **31**(4), 111-122 [cit. 2022-06-03]. ISSN 1040-8436. Dostupné z: doi:10.1080/10408430601057611
24. YANG, Jinyue, Baohong HOU, Jingkang WANG, Beiqian TIAN, Jingtao BI, Na WANG, Xin LI a Xin HUANG. Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater. *Nanomaterials*. 2019, **9**(3) [cit. 2022-06-03]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano9030424
25. SUN, Yuan, Xiao-qin LI, Jiasheng CAO, Wei-xian ZHANG a H.-. WANG. A core-shell structure for iron nanoparticles in aqueous solution. In: *SEMANTIC SCHOLAR*. 2006 [cit. 2022-06-03]. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/Characterization-of-zero-valent-iron-nanoparticles.-Sun-Li/cad15b44404059fafc650a265f9b64c20708208e/figure/9>
26. ELSHAFI, Maha, Ahmed HAMDY a M M HEFNY. Zero-valent iron nanostructures: synthesis, characterization and application. *Journal of Environment and Biotechnology Research*. January 2018, 1-10 [cit. 2022-06-03]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/322197039_Zero-valent_iron_nanostructures_synthesis_characterization_and_application
27. MCGACHY, Lenka, Radek ŠKAROHLÍD a Marek MARTINEC. Iron Nanoparticles in Environmental Technology. GROUP, Taylor & Francis. *21st Century Nanoscience – A Handbook Nanopharmaceuticals, Nanomedicine, and Food Nanoscience (Volume Eight)*. 2020 [cit. 2022-06-03]. Dostupné z: Doi: 10.1201/9780429351587
28. BRUMOVSKÝ, Miroslav, Jan FILIP, Ondřej MALINA, Jana OBORNÁ, Ondra SRACEK, Thomas G. REICHENAUER, Pavlína ANDRÝSKOVÁ a Radek ZBOŘIL. Core-Shell Fe/FeS Nanoparticles with Controlled Shell Thickness for Enhanced Trichloroethylene Removal. 2020, **12**(31), 35424-35434 [cit. 2022-06-03]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.0c08626
29. BRUMOVSKÝ, Miroslav, Jana OBORNÁ, Petr LACINA, et al. Sulfidated nano-scale zerovalent iron is able to effectively reduce in situ hexavalent chromium in a contaminated aquifer. *Journal of Hazardous Materials*. 1-13

[cit. 2022-06-03]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124665>

30. SEMERÁD, Jaroslav, Jan FILIP, Alena ŠEVCŮ, et al. Environmental fate of sulfidated nZVI particles: the interplay of nanoparticle corrosion and toxicity during aging. *Environmental Science: Nano*. 2020, **7**(6), 1794-1806 [cit. 2022-06-03]. ISSN 2051-8153. Dostupné z: doi:10.1039/D0EN00075B
31. KANDASAMY, Ganeshlenin a Dipak MAITY. *Recent advances in superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) for in vitro and in vivo cancer nanotheranostics*. [cit. 2022-08-03]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.10.058>
32. THI, Nguyen, Thanh HUYEN, Hong NGUYEN, Nhung, Le THANH, Pham Duy KHANH, Tran Dai LAM a Son Anh HOANG. Preparation and characterization of zerovalent iron nanoparticles. *Vietnam Journal of Chemistry*. 2018, **56**(2), 226-230 [cit. 2022-08-09]. ISSN 08667144. Dostupné z: doi:10.1002/vjch.201800018
33. FAN, Dimin, Ying LAN, Paul G. TRATNYEK, Richard L. JOHNSON, Jan FILIP, Denis M. O' CARROLL, Ariel Nunez GARCIA a Abinash AGRAWAL. Sulfidation of Iron-Based Materials: A Review of Processes and Implications for Water Treatment and Remediation. In: *Environmental Science & Technology*. 2017 [cit. 2022-08-09]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04177>