

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Sorpce pentachlofenolu na lignitu

Brno 2008

Gabriela Šnédarová

Prohlášení

Prohlašuji, že diplomová práce byla vypracována samostatně a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně citovány. Tato práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

Gabriela Šnédarová

Děkuji Doc. Ing. Miloslavu Pekařovi, CSc. za vynikající vedení diplomové práce, dále Doc. Ing. Josefu Čáslavskému, CSc., Ing. Jiřímu Kučerikovi, PhD. a Ing. Michalu Klimovičovi za pomoc a cenné rady při řešení této práce

OBSAH

1.	Úvod.....	7
2.	Teoretická část.....	8
2.1	Lignit	8
2.1.1	Definice lignitu.....	8
2.1.2	Lignit jako typ uhlí	9
2.1.3	Definice lignitu jako materiálového systému	9
2.1.4	Elementární a strukturální složení jihomoravských lignitů	10
2.1.5	Alternativní, neenergetické aplikace lignitu.....	12
2.2	Humnové kyseliny v lignitu.....	15
2.3	Zpracování lignitu	16
2.4	Fázová rozhraní pevná látka - kapalina	17
2.4.1	Povrchy pevných látek.....	17
2.4.2	Adsorbenty.....	18
2.4.3	Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka - kapalina	18
2.5	Adsorpce z roztoku - termodynamika	20
2.6	Metody stanovení pentachlorfenolu v roztoku po sorpci lignitem	25
2.6.1	Chromatografie	25
2.6.2	Vysokoučinná kapalinová chromatografie	26
2.6.3	Plynová chromatografie	27
3.	Cíl práce	32
4.	Experimentální část.....	33
4.1	Použitá instrumentální metodika	33
4.1.1	Použité přístroje.....	33
4.2	Použité chemikálie	34
4.3	Experimentální postupy	35
4.3.1	Příprava roztoků pentachlorfenolu	35
4.3.2	Příprava sorpčních roztoků.....	35
4.4	Metody měření množství nenasorbovaného PCP.....	36

5.	Výsledky a diskuse	37
5.1	Určení podmínek měření	37
5.2	Kalibrační křivka	38
5.3	Sorpční proces	40
6.	Závěr	50
7.	Literatura	51
8.	Seznam hlavních symbolů	52

Summary

Within the framework of this diploma thesis, the sorptive capability of a lignite as a natural adsorbent was applied on an aqueous solution of pentachlorophenol. The aqueous solution of this substance, which is very dangerous for the environment, was prepared in various concentration range according to reached solubility. The solubility is noticed in different literatures variously and then is not applicable. That is why it was necessary to find out the "real" solubility. The aqueous solution of pentachlorophenol of given concentration was subsequently put to adsorption with exactly defined quantity of the lignite and as a result the adsorptive isotherms were obtained. These isotherms represent the adsorption capability in dependence on the adsorption duration, quantity of used lignite and concentration of pentachlorophenol solution. By the adsorption with duration longer than one hour, the quantity of adsorbed PCP does not increase markedly.

Souhrn

Byla prostudována sorpční schopnost lignitu jako přírodního sorbentu při aplikaci na vodný roztok pentachlorofenolu. Vodný roztok této látky, nebezpečné pro životní prostředí, byl připraven v různém koncentračním rozpětí podle dosažené rozpustnosti. Ta se v literatuře uvádí různě a nelze se jí tedy řídit. Proto bylo nutné nejprve zjistit, jaké koncentrace lze použít. Vodný roztok pentachlorofenolu o dané koncentraci se následně podrobil sorpci s přesně daným množstvím lignitu a jako výstup byly získány adsorpční izotermy, které znázorňují sorpční schopnost lignitu v závislosti na délce průběhu sorpce, na množství použitého lignitu a koncentraci roztoku pentachlorofenolu. Bylo zjištěno, že při adsorpci delší než 1 hodina už nedochází k významnému zvýšení adsorbovaného množství PCP.

1. ÚVOD

Cílem této diplomové práce je zjistit sorpční kapacitu lignitu, který byl použit jako přírodní sorbent pro zachycení pentachlorofenolu z vodného roztoku. Lignit byl vybrán pro jeho čleňitou povrchovou strukturu s defekty, specifické chemické složení, charakteristický volný objem mezi orientovanými složkami materiálu (mikrotrhliny, kapiláry) a přírodní původ, který nevykazuje negativní zátěž pro životní prostředí.

Chlorované fenoly se do životního prostředí dostávají téměř výhradně působením lidského faktoru. Některé chlorfenoly sloužily jako součást pesticidních, herbicidních a fungicidních prostředků (např. pentachlorofenol se používal jako fungicid nebo jako herbicid na rýžových polích), dále jsou přítomny v průmyslových exhalacích (např. vznikají během spalování městských tuhých odpadů nebo v průběhu hoření čerstvého dřeva) a v odpadních vodách. Také jsou ve značné míře produkovány jako vedlejší produkty při chloraci ligninu při procesu výroby papíru nebo při chemickém bělení chlorem. Chlorfenoly slouží také jako prekurzory vzniku PCDD/F (polychlorovaných dibenzodioxinů/furanů), které patří mezi nejtoxičtější látky vůbec. Chlorované fenoly také vznikají při chloraci pitné vody, která obsahuje přirozené vysokomolekulární organické látky (např. huminové substance).¹

Ve vodě chlorfenoly působí na člověka buď toxicky (jedná se zejména o pentachlorofenol) nebo sensoricky (týká se to především chlorovaných fenolů). Jejich koncentrace v řádech $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ dodávají pitné vodě charakteristický zápach a příchut'. O jejich negativním vlivu na lidské zdraví není pochyb. Vykazují účinky chronické i akutní, mutagenní, karcinogenní a také teratogenní.²

Chlorfenoly byly všestranně používány kvůli jejich dobré rozpustnosti v organických rozpouštědlech a jejich sodných solí. Jedním z nejdůležitějších použití byla ochrana čerstvého dřeva proti houbám poškozujícím mizu, také dlouhodobá ochrana dřeva, železničních podvalů a stavebního dřeva. Dále se používaly jako biocidní přísady do barev a různých druhů olejů.

Chlorované fenoly jsou pokládány za globální polutanty, které byly nalezeny i v sedimentech jezer vzdálených od průmyslových center nebo v usazeninách slujů, které vznikly před více než padesáti lety, než se započala průmyslová výroba a to znamená, že vznikly s největší pravděpodobností při lesních požárech. Kromě toho jsou dokonce známy chlorfenoly původu biologického (např. 2,6-dichlorofenol je feromonem klíšťat).³

Chlorované fenoly jsou pro náš ekosystém velmi nebezpečné. Jejich koncentrace v půdě a vodách se kontroluje ve všech státech Evropské Unie a také v některých státech Asie.

V současné době je známa poměrně velká řada metod, které umí degradovat tyto chlorované fenoly na produkty, které v tak velké míře nezatěžují životní prostředí.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Lignit

2.1.1 Definice lignitu

Lignit můžeme definovat jako přechodný organicko-minerální substrát proměnlivý od rostlinné fytohmoty do vysokého stupně dehydrogenovaného/dehydratovaného a současně deoxidovaného uhlí. Jedná se o morfologicky a molekulárně polydisperzní systém obsahující:

- komplex cyklano/aromatických sloučenin s významnými reaktivními skupinami,
- velké množství vody situované jednak ve volném objemu lignitických partikulí (póry, mikrotrhliny, původní mezibuněčné prostory pletivového systému mateřské hmoty), jednak vodu fyzikálně vázanou na oxidované uhlíkaté struktury,
- partikulární minerální útvary na bázi sloučenin křemíku, železa a dalších prvků,
- makroskopické složky náhodného původu a výskytu.

Fyzikální model struktury lignitu vystihuje:

- vláknité, destičkovité a různě symetrické i nesymetrické složky o různém stupni prouhelnění,
- mikro- a makrodisipace příměsí,
- volný vnitřní objem zahrnující: kapiláry, mikrotrhliny, vakuoly.

Lignit tedy představuje složitý makromolekulární komplex především polyelektrolytů (huminové kyseliny, atd.), polysacharidů, polyaromátů, uhlíkatých řetězců modifikovaných sirnými a dusíkatými skupinami, obsahujících kyslíkaté články spojené s hlavními řetězci.



Obr. 2.1: Lignit v surovém stavu

2.1.2 Lignit jako typ uhlí

Lignit představuje geologicky nejmladší typ uhlí. Patří mezi tzv. kaustobiolity, tedy hmoty s různým stupněm prouhelnění původní fytomasy. Stupněm prouhelnění leží zhruba mezi rašelinou a hnědým uhlím (*tabulka 2.1*).⁴

Lignit je charakteristický zřetelně zachovanou strukturou dřeva. Právě toto relativní mládí lignitu (uvnitř skupiny kaustobiolitů) je příčinou jeho zajímavých kvalitativních ukazatelů, mezi které patří zejména jeho přirozená sorpční schopnost a poměrně vysoký obsah huminových kyselin.

Tabulka 2.1: Prvkové složení tuhých paliv

palivo	uhlík [hmot. %]	vodík [hmot. %]	kyslík [hmot. %]	dusík [hmot. %]
dřevo	50	6	43	1
rašelina	60	6	33	1
hnědé uhlí	73	6	19	1
černé uhlí	82	5	10	1
antracit	94	3	2	1

Uhlí obecně je svým složením v porovnání s jinými přírodními surovinami velmi komplikovanou směsí organických i anorganických látek v různém skupenství. Jde o heterogenní makromolekulární systém, který je složen z mikroskopicky rozlišitelných a chemicky různých látek. Ty mohou být tvořeny organickými komponentami nebo působit jako minerální příměsi.

2.1.3 Definice lignitu jako materiálového systému

Lignit jako složitý makromolekulární systém získal v procesu transformace původní rostlinné hmoty specifické chemické složení, které determinuje dané povrchové vlastnosti, charakteristický volný objem mezi orientovanými složkami materiálu (kapiláry, mikrotrhliny), členitý povrch, na kterém jsou situovány defekty (paramagnetické radikály, volné valence a ionizované skupiny). Nerovnoměrná disipace napětí v strukturálně rozmanitém povrchu, související s přítomností nízkomolekulárních látek a různě orientovaných molekul vody (jako základního peptizačního činidla), vyvolává časovou nestabilitu a je stálým zdrojem proměn.

Lignit je z fyzikálně-chemického hlediska disperzním systémem, který tvoří průnik několika strukturálních prvků, navzájem propojených především prostřednictvím vody jako samostatné disperzní fáze nebo disperzního prostředí. Vzájemná adheze jednotlivých složek má

původ jednak ve struktuře výchozí fytomasy (průnik tkáňových pletiv rostlinných buněk) a také v kompresi hmot při geologickém tvarování prouhelňujících vrstev.

2.1.4 Elementární a strukturální složení jihomoravského lignitu

Lignit se v současné době těží v České republice na jižní Moravě v okolí Mikulčic. Pracuje zde již jen jediný důl z původně poměrně velkého důlního komplexu, využívajícího rozsáhlé ložisko, zasahující až do Slovenské republiky. Lignit, stejně jako uhlí obecně, se využívá snad výhradně jako palivo. Jako palivo je lignit málo kvalitní. Jihomoravské ložisko má relativně vysoký obsah popela a také obsahuje vysoký podíl vody.

Pro hodnocení uhlí jako paliva se vystačí s jednoduchým rozbohem, tj. stanovením množství popela, výhřevnosti, vody, uhlíku, kyslíku, vodíku, dusíku a síry (*tabulka 2.2*).

Tabulka 2.2: Elementární složení jihomoravského lignitu

složka	hmot. %
voda	48-50
popel	11,6-13,2
hořlavina	39,1-10,3
vodík	-2,15
uhlík	25,91
kyslík	10,92
dusík	0,81
síra celková	0,48
síra organická	0,27
síra pyritová	-0,32
halogenidy	<0,01

Vyhodnocení paliva tímto rozbohem ovšem není dostatečné z hlediska studia chemické struktury uhelné hmoty, potom můžeme hovořit o strukturálním složení uhlí. Z důvodu koloidního charakteru uhelné hmoty (podle místa výskytu), komplikované struktury a nedostatku metod pro izolaci jednotlivých složek, nelze určit přesné chemické složení. V uhlí nalézáme různé látky, které je možno na základě jejich povahy rozdělit na několik skupin: rostlinné zbytky, huminové kyseliny, huminy a bitumen. Bitumen je uhelný nebo montánní vosk z lignitů, rašelin a jiného uhlí. Tyto skupiny obsahují látky přibližně stejného chemického složení a jsou pro ně charakteristické určitými vlastnostmi.⁵

Rostlinné zbytky

Vzhledem ke genezi uhlí je zřejmé, že se nalézají zejména v mladší rašelině a hnědém uhlí a kromě vosků, pryskyřic jsou to zbytky celulosy, hemicelulosy, pektinových látek, ligninu, bílkovin a jiných dusíkatých látek.

Celulosa

Je polysacharid nerozpustný ve vodě. Je hlavním stavebním materiálem vyšších rostlin. Se zbytky celulosy se setkáváme v rašelinách a hnědém uhlí v různém množství. Obsah celulosy v ložisku rašeliny klesá s hloubkou uložení jednotlivých vrstev. Průměrně nacházená množství celulosy z jihočeských a jihomoravských rašelin činí 6 až 11 %. Její množství lze určit pomocí hydrolýzy silnou kyselinou po předchozím odstranění ostatních hydrolyzovatelných a rozpustných látek.

Hemicelulosa

Doprovází celulosy v rašelinách, jsou však mnohem snadněji hydrolyzovatelné - úplnou hydrolýzou poskytují jednoduché cukry (xylosa, arabinosa, galaktosa). Většina polysacharidů, které se zařazují mezi hemicelulosy mají lineární řetězec. Hemicelulosy s lignitem tvoří celulární stavbu buněčných stěn rostlin.

Pektinové látky

Složení jsou příbuzné hemicelulosám. Jejich hlavní význam je v tom, že představují pravděpodobně výchozí substanci, z níž vznikl lignin. Při vzniku rašeliny se štěpí, a proto v rašelinách nacházíme jen zbytkové množství. Během prouhelnění probíhají tyto procesy:

pektin → lignin → červené produkty ligninu → huminové kyseliny → huminy

Lignin

Lignin je součást dřeva skládající se z fenylypropanových jednotek s bočními funkčními skupinami methoxylovými a hydroxylovými. Lignin je oproti pektinovým látkám stálý. Je obsažen v rašelinách (v množství 10 až 35 %), kdežto ve výše prouhelněném produktu, tj. v hnědém uhlí je již v množství 3 až 10 %. Přítomnost ligninu byla dokázána též v lignitových hnědých uhlích a mimo to bylo shledáno, že některé druhy obsahují ve značném množství zbytky celulosy. Rozpadem ligninu vznikají huminové kyseliny a dále huminy.

Huminové kyseliny a jejich soli

Huminové kyseliny jsou amorfni látky, vzniklé rozpadem rostlinných zbytků. Jsou hlavní součástí hnědých uhlí a rašeliny a v menší míře se nacházejí i v černém uhlí. Vyskytují se jednak volné a jednak vázané na různé kovy, např. vápník, hliník nebo železo. Huminové látky tvoří širokou skupinu organických sloučenin. Základními stavebními prvky huminových kyselin jsou uhlík, vodík a kyslík. Z chemického hlediska se huminové kyseliny chovají jako pravé kyseliny, schopné poskytovat soli ve styku s různými kationty. Na základě měření

vodivosti bylo zjištěno, že huminová kyselina reaguje jako trojsytná až čtyřsytná kyselina (obsahuje 3-4 karboxylové skupiny a několik hydroxylových skupin fenolické povahy). Dnes známe celou řadu jejich solí, z nichž pouze alkalické jsou rozpustné ve vodě. Zdá se, že základními látkami tvořícími skelet huminových kyselin jsou látky aromatické povahy. Huminové kyseliny lze považovat za koloidní chemické látky vzniklé kondenzací anebo polymerizací jednodušších základních složek, spojených přímo nebo můstkovou vazbou. Lze je dále charakterizovat jako látky skládající se z různých aromatických látek s alifatickými, kyslíkovými, dusíkovými a sírnými můstky, mající různé alifatické, peptidické i lipidické povrchové řetězce a chemicky aktivní funkční skupiny. V přírodě se huminové kyseliny vyskytují ve stavu silně nabobtnalého gelu s velkým obsahem vody, např. rašeliniště. V hnědém uhlí se vyskytují ve stavu značně odvodněném.

Huminy

Představují podstatnou složku hnědého a černého uhlí (v rašelině nebyly prokázány). Lze je považovat za látky cyklické struktury, podobné huminovým kyselinám, neobsahují však karboxylové a hydroxylové skupiny. Po chemické stránce jsou huminy směsí látek především aromatického charakteru, obsahující alkyl skupiny na bočních řetězcích. Huminové zbytky jsou látky celkem rozmanitého složení, skládající se z aromatických šestičlenných a pětičlenných kruhů. Studium těchto látek je stíženo tím, že jejich alkalické roztoky jsou velmi citlivé vůči oxidaci. Huminy jsou látky ještě složitější, co se týče struktury a jsou dalším produktem prouhelňování huminových kyselin, resp. i jiných látek, které se zúčastnily tvorby uhlí. Mají větší obsah uhlíku a z funkčních skupin zde byly prokázány pouze karboxylové skupiny.

2.1.5 Alternativní, neenergetické aplikace lignitu

Spalování lignitu, stejně jako spalování jakéhokoli uhlí, však v každém případě představuje plýtvání cennou chemickou surovinou. Alternativní využití uhlí jako základní suroviny pro chemický průmysl, schopné dočasně nahradit nebo zastoupit ropu je samozřejmě dobře známé. Odborná i firemní literatura uvádí řadu neenergetických aplikací lignitu. Většina vychází ze dvou již zmíněných základních charakteristik lignitu - jeho přirozené sorpční schopnosti a vysokého obsahu huminových látek. Obě tyto vlastnosti spolu zřejmě úzce souvisí, neboť huminové látky jistě budou hlavní příčinou sorpčních schopností.⁶⁻¹⁰

Lignit jako složitý makromolekulární systém získal v procesu transformace původní rostlinné hmoty specifické povrchové vlastnosti dané:

- chemickým složením,
- volným objemem mezi orientovanými složkami materiálu (kapiláry, mikrotrhliny),
- členitým povrchem se situovanými defekty (paramagnetické radikály, volné valence, ionizační skupiny),
- nerovnovážnou, nerovnoměrnou disipací napětí,
- přítomností nízkomolekulárních látek,
- přítomností orientovaných molekul vody jako základního peptizačního činidla.

Uvedené povrchové vlastnosti předurčují lignit jako sorbent samotný, případně po vhodné úpravě.

Oblasti aplikace lignitu jako adsorbentu:

- lignit jako adsorbent pro fyzikální sorpci plynů, kapalin, roztoků,
- lignit jako adsorbent pro chemisorpci těžkých kovů, aniontů a organických sloučenin schopných reagovat s volnými karboxylovými skupinami, fenolickými skupinami a vytvářet komplexy,
- lignit jako složka směsných adsorbentů, ve kterých se uplatňuje vedle adsorbčních schopností především jeho elasticita,
- lignit jako výchozí materiál pro sorpci toxických organických látek.

V podobě, v jaké se lignit dobývá a dostává na povrch, je přímo aplikovatelný jen v omezeném počtu případů. Jako jeho první úprava, která v podstatné míře zvyšuje jeho užitné vlastnosti, je drcení a třídění podle velikosti částic, přičemž každá z frakcí může mít specifické použití buď přímo nebo po určité fyzikálně-chemické úpravě.

Při drcení a následném mletí vzniká systém organického substrátu, který může být oddělen od anorganické minerální doprovodné složky klasickými úpravárenskými procesy.

Přesto, že většina publikací uvádí přípravu sorbentů z lignitu ekonomicky poněkud náročnou karbonizací (tepelnou aktivací), vyskytují se i prameny studující lignit přírodní nebo minimálně upravený. Aplikace lignitických sorbentů směřují do úpravárenství vod, odstraňování těžkých kovů z nejrůznějších zdrojů, se speciálním zřetelem ke rtuti, zachycování organických polutantů z kapalného prostředí a dokonce i oxidů dusíku ze vzduchu.

V praktických aplikacích nejde jen o sorpční odstranění nežádoucích látek, ale i o to, co dále s „nasyčeným“ sorbentem. V případě lignitu se této otázce věnuje vcelku málo pozornosti, nicméně v úvahu přichází několik zajímavých možností. Lignit sám o sobě je přece jen palivem, likvidace spalením tudíž nečiní zvláštní problémy. Vazba kovů k lignitu bývá poměrně pevná, ovšem lignit vykazuje různou selektivitu k různým kovům. Vzhledem k příznivým vlivům lignitu na rostlinnou produkci mohou lignitické sorbenty najít uplatnění

při remediaci kontaminovaných půd bez nutnosti likvidace sorbentu. Lze přijmout hypotézu, že lignit pevnou vazbou zamezí nebo aspoň výrazně zpomalí přístup kontaminantů k rostlinám, k jejichž výživě bude naopak přispívat díky vysokému obsahu huminových látek. Lignit tak může plnit kombinovanou funkci sorbentu a hnojiva.

Mnohem rozmanitější využití jsou uváděna pro nejrůznější humátové produkty připravené z lignitu nebo hnědého uhlí. Německá firma Humintech¹¹ prezentuje čtyři oblasti použití svých produktů - od zemědělství přes ochranu životního prostředí a průmyslové aplikace až po výživu zvířat.

Produkty kapalné nebo tuhé formy těchto produktů jsou používány jako:

- půdní kondicionéry,
- stimulatory růstu rostlin,
- organická hnojiva,
- imobilizátory zejména těžkých kovů v odpadech, skládkách,
- sorbenty v úpravnictví vod,
- prostředky pro potlačování půdní eroze,
- remediátory kontaminovaných půd,
- prostředky pro regulaci půdní salinity,
- součásti vrtných výplachů,
- reologická aditiva v silikátovém průmyslu,
- barviva papíru,
- podpůrné prostředky pro výživu zvířat, kde se využívá jejich baktericidní schopnost a příznivý vliv na optimalizaci pH trávicího traktu.

Intenzivní výzkum v oblasti uhelných huminových látek a jejich aplikace probíhá i v rozvoje světě, zřejmě v naději nalezení významných pomocníků pro řešení problémů výživy rozsáhlých populací a negativních dopadů průmyslového rozvoje. Kromě řady čínských patentů lze nalézt informace o poměrně rozsáhlém a rozvinutém výzkumu v Indii. Kromě klasického palivářského nebo petrochemicky analogického využití indického lignitu, slouží rovněž jako zdroj huminových látek zejména pro hnojivářské aplikace a to dokonce ve spojení s biotechnologickými postupy. Ty slouží buď ke zvýšení obsahu huminových látek v lignitu nebo ke zlepšení kvality lignitického hnojiva využitím mikroorganismů podporujících fixaci dusíku a solubilizaci fosforu v půdě. Probíhá i výzkum zaměřený na biologickou transformaci lignitu na metan, která by v principu mohla probíhat přímo pod zemí, bez nutnosti těžby.

2.2 Huminové kyseliny v lignitu

Huminové kyseliny jsou hlavní součástí hnědých uhlí a rašeliny a menší mírou se nacházejí i v černém uhlí. Vyskytují se jednak volné a jednak vázané na různé kovy, např. vápník, hliník nebo železo. Huminové látky tvoří širokou skupinu organických sloučenin, vznikajících z rozkládajících se rostlinných zbytků a organismů živočišného i rostlinného původu. V důsledku jejich složitosti se dá u nich jen obtížně definovat struktura. Huminové kyseliny lze považovat za koloidní chemické látky vzniklé kondenzací anebo polymerací jednodušších základních složek, spojených přímo nebo můstkovou vazbou. Otázka absolutní struktury huminových substancí je velmi diskutabilní, protože se jedná o heterogenní směs látek, jejichž složení závisí na zdroji, metodách extrakce a dalších parametrech, proto i naměřené vlastnosti jsou komplexem vlastností určujících daný systém. Při existenci velkého počtu rozdílných organických sloučenin v živých organismech vedou jejich degradační a rekombinační procesy téměř k nekonečnému počtu typů molekul. Základními stavebními prvky huminových kyselin jsou uhlík, vodík, kyslík a jejich množství klesá podle původu a způsobu přípravy huminových kyselin.

Huminové kyseliny přes svůj různý původ a molekulární strukturu se dají charakterizovat jako látky skládající se z různých aromatických látek s alifatickými, kyslíkovými, dusíkovými a sírnými můstky, mající různé alifatické, peptidické i lipidické povrchové řetězce a chemicky aktivní funkční skupiny. Mohou být popsány jako kyselé aromatické polymery, obsahující karboxylové a fenolické hydroxylové skupiny ve své struktuře. Společným znakem těchto sloučenin je jejich velká stabilita vůči degradaci a koloidní charakter. Jejich rezistence vůči degradačním procesům trvá často několik století a tisíciletí, proto se někdy nazývají „vzdorující organické látky“.

Tyto kyseliny mají ve své molekulové struktuře zabudovány jak hydrofobní, tak hydrofilní oblasti, a proto mohou být adsorbovány na povrchu mnohých částic. V důsledku toho mají vliv na takové procesy jako je rozpustnost, koagulační vlastnost a růst krystalů. Mají acidobazické vlastnosti v široké oblasti pH a řadu pozoruhodných fyzikálních vlastností, jako jsou jejich agregační schopnosti, konformační změny i povrchově aktivní chování.

2.3 Zpracování lignitu

Aplikovatelnost lignitu v podobě, v jaké se dobývá a dostává na povrch je velmi omezený a použitelný jen ve výjimečných případech. Mezi první úpravu, která značnou mírou zvyšuje jeho užitkové vlastnosti, patří drcení a třídění na základě velikosti částic, přičemž každá frakce může mít specifické použití buď přímo nebo po určité fyzikálně-chemické úpravě. Při drcení a následném mletí vzniká systém organického substrátu, který lze oddělit od doprovodné anorganické složky klasickými úpravárenskými metodami.

Základní operací systému zpracování vytěženého lignitu na partikulární poloprodukt je jeho drcení, resp. drcení spojené s termicky stimulovanou desintegrací v poli teplotního gradientu. Bylo zjištěno, že v tuhých dispergovaných soustavách s vnitřním planárním uspořádáním a podstatně rozdílným izobarickým koeficientem tepelné roztažnosti může být dezintegrace stimulována, buď pulzační změnou teploty nebo účinkem teplotního gradientu. Tento efekt byl využit při drcení lignitu a jeho rozdělení na organickou a minerální složku. Zvláštní je to, že již nepatrný teplotní spád převyšující v uvedených podmínkách 40 °C na fázovém rozhraní, významně napomáhá k oddělení uvedených složek a prekoncentraci některých kovových a nekovových prvků do jemně disperzní minerální fáze. Mechanismus generace napětí na mezifázovém rozhraní může být modelován systémem kov-nekov.^{12, 13}

2.4 Fázová rozhraní pevná látka - kapalina

2.4.1 Povrchy pevných látek

Pevná látka je podle definice hmota, která je tuhá a odolává působení napětí. Účinkem vnější síly se elasticky deformuje a její tvar je dán více předchozí historií než povrchovými silami, jak to můžeme pozorovat u kapalin. Povaha povrchů tuhých látek se vyznačuje značnou rozdílností. Pevné látky jsou obvykle studovány za pokojové teploty, tj. u většiny případů hluboko pod bodem tání. Za těchto podmínek jsou povrchové atomy relativně nepohyblivé, pouze vibrují kolem svých rovnovážných poloh. Vzhledem k tomu, že pohyblivost povrchových částic není dostatečná, je struktura povrchů těchto látek velice složitá. I u relativně jednoduchých materiálů jako jsou kovy existuje spousta možných typů umístění povrchových atomů a vazeb mezi nimi. Většina pevných povrchů je složitá a jedná se o agregáty malých krystalů ve všech možných orientacích s amorfním materiálem v mezerách. Rozmístění nepravidelností a tím i povrchová energie a jiné fyzikální vlastnosti povrchu závisí na předchozí historii materiálu. U složitějších materiálů lze pozorovat řadu různých typů povrchů. Uvažujeme-li např. uhlí, které vzniká ze složitých organických sloučenin, existuje spousta možností vzniku složitých struktur, dutin a výstupků.¹⁴

Na rozdíl od kapalin bývá povrch pevných látek nerovný v mikroměřítku i makroměřítku. Nerovnost povrchů pevných látek (drsnost) se charakterizuje různými veličinami, např. rozdílem nejvyššího a nejnižšího bodu povrchu, střední odchylkou výšky povrchu v daném bodě od průměrného povrchu nebo její střední kvadratickou odchylkou. Pro pórovité látky se používá tzv. faktor drsnosti. Je to poměr plochy skutečného povrchu vzorku k ploše povrchu geometrického.

Vlastnosti povrchů pevných látek se zkoumají různými fyzikálními, většinou optickými metodami. Měření adsorpce se získávají důležité informace, které jsou následně použity ke zjišťování vlastností povrchů porézních nebo jemně práškových látek. Poskytuje informaci o ploše povrchu, případně o rozdělení velikosti pórů nebo o povrchové energii.

U kapalin je povrchová energie definovaná jednoznačně jako energie potřebná k vytvoření jednotkové plochy nového povrchu. U pevných látek však proces vzniku nového povrchu probíhá ve dvou krocích: vznik nového povrchu rozdělením materiálu (např. rozštípnutím), přičemž atomy nového povrchu zachovávají stejné polohy, jaké měly v objemové fázi a poté přeskupení atomů v povrchové oblasti do jejich konečných rovnovážných poloh. U pevných látek na rozdíl od kapalin probíhá druhý děj v důsledku malé pohyblivosti v povrchové oblasti jen pomalu.

Rovněž koncepce povrchového napětí jako tečné síly, stejné ve všech směrech a ve všech místech povrchu, která vyhovovala u kapalin, není u pevných látek adekvátní, neboť povrch pevných látek není homogenní a síla působící v rovině povrchu je různá v různých místech a je také různá v různých směrech; krystalické látky bývají anizotropní - povrchová energie pro různé krystalové roviny je různá.

Velikost povrchu pevných látek je jednou z nejdůležitějších povrchových vlastností. Plocha povrchu, vztažená na jednotku hmotnosti se nazývá *specifický povrch*, vyjadřuje se v $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Každá částice pevné látky má vnější a vnitřní povrch. Vnější povrchem se rozumí geometrický povrch částice, tedy viditelná část povrchu. Vnitřní povrch je povrch všech pórů a trhlin, které částici prostupují. Součet obou povrchů se nazývá celkový. Porézní látky mohou mít tak velký vnitřní povrch, že jejich vnější povrch je zanedbatelný. Objem pórů zaujímá někdy i více než 50 % zdánlivého objemu pevné látky. Vnitřní povrch může dosáhnout hodnoty až $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Stejný význam jako specifický povrch má pro vlastnosti porézních látek struktura, velikost a rozměry jejich pórů. Největší póry (průměr d nad 10^{-7} m) se nazývají makropóry, póry o průměru v rozmezí $10^{-7} \text{ m} > d > 10^{-9} \text{ m}$ přechodné póry a nejmenší jsou označeny jako mikropóry ($d < 10^{-9} \text{ m}$). Adsorbenty často obsahují póry s různou velikostí v určitém poměru. K jejich charakterizaci je důležité znát i rozdělení velikosti pórů. O tvaru pórů je velmi těžké získat přesné informace. Četné studie ukazují, že póry mohou mít tvar kapilár na obou koncích otevřených nebo s jednou stranou uzavřenou, tvar s pravidelnými nebo nepravidelnými štěrbinami mezi dvěma plochami, dále mohou mít kónický tvar písmene V nebo se mohou vyskytovat tzv. lahvovité póry se zúženým vstupním hrdlem.

2.4.2 Adsorbenty

Zachycování molekul plynu nebo kapaliny na tuhém povrchu se nazývá adsorpce. Adsorpce patří mezi významné průmyslové i laboratorní procesy. Aby byla adsorpce z plynné nebo kapalně fáze na tuhém adsorbentu měřitelná, musí adsorbent mít dostatečně velký specifický povrch.

Adsorbenty můžeme rozdělit na přirozené, mezi které patří např. zeolity, a umělé, ze kterých se nejvíce používá aktivní uhlí, silikagel nebo např. oxid titaničitý. Adsorpční vlastnosti pevných adsorbentů mohou být značně ovlivněny znečištěním jejich povrchu, které může být způsobeno pevnými nečistotami, které mohou být část tuhé fáze nebo mohou být naadsorbované na povrchu, nebo naadsorbovanými plynnými nebo kapalnými látkami obvykle z okolního ovzduší. Adsorbenty se čistí extrakcí (vodou, vodnými roztoky jako kyseliny, organickými rozpouštědly). Tímto procesem se odstraní zejména tuhé nečistoty. Při čištění, zvláště při zahřívání, je třeba dbát na to, aby nedošlo ke změně adsorpční schopnosti slinutím pórů, změnou struktury apod.

2.4.3 Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka - kapalina

Adsorpce roztoků na tuhých látkách má široké uplatnění v průmyslové i laboratorní oblasti, zejména jako izolační a čistící metoda (adsorpční chromatografie). I z historického hlediska je využití adsorpce na tomto rozhraní velice dávného data. Čištění vín, olejů, pitné vody atd. dřevěným uhlím se provádělo celá staletí.

Při adsorpci z roztoku se mohou uplatnit síly fyzikální povahy - jedná se o fyzikální adsorpci. Nebo mohou vznikat chemické vazby mezi adsorbentem a složkami roztoku a v tom případě se jedná o chemisorpci. Podle druhu adsorbujících se částic se obvykle rozlišuje adsorpce molekulární, při které se adsorbují celé molekuly a adsorpce iontová, kdy se přednostně adsorbuje jeden ion.

2.5 Adsorpce z roztoku - termodynamika

V případě adsorpce z roztoku nesmí být přehlédnut substrát. Důležitost přilehlých rozsáhlých fází je odstrčen na méně důležitou kolej, pokud se jedná o rozpustné monovrstvy. V tomto případě má adsorbovaný materiál má znatelnou rozpustnost v jedné nebo obou fázích, které definují rozhraní.

Gibbs toto pokládal za část svých výzkumů o fázové rovnováze.¹⁵ Předpoklad - dvě fáze α a β v rovnováze s povrchem s , který tyto fáze rozděluje. Pro systém takovéto konstituce můžeme psát:

$$G = G^\alpha + G^\beta + G^s \quad (2.1)$$

kde horní indexy ukazují příspěvek z každé kategorie. Pro rozsáhlé fáze

$$G = E + pV - TS + \sum_i \mu_i n_i \quad (2.2)$$

kde členy chemického potenciálu jsou shrnuty pro všechny složky do i . Objemový člen je vyměněn za plošný v odpovídajícím výrazu G^s

$$G^s = E^s + \gamma A - TS^s + \sum_i \mu_i n_i \quad (2.3)$$

Substitucí rovnic (2.2) a (2.3) do rovnice (2.1) a se získá celková derivace

$$dG = \sum_{\alpha, \beta, s} \left(dE + pdV - Tds - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \right) + Ad\gamma + \gamma dA \quad (2.4)$$

Pro reversibilní proces platí

$$dE = \delta q - \delta w = \sum_{\alpha, \beta, s} dE = \sum_{\alpha, \beta, s} \left[Tds - (pdV + \delta w_{non-pV}) \right] \quad (2.5)$$

Následná substituce tohoto výsledku do rovnice (2.4) poskytuje

$$dG = \sum_{\alpha, \beta, s} \left(Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i - \delta w_{non-pV} \right) + Ad\gamma + \gamma dA \quad (2.6)$$

Člen γdA může být přirovnán ke beztlaké/objemové práci, pokud je povrchová energie brána v úvahu. S tímto ohledem se rovnice (2.6) více zjednoduší na tvar

$$dG = \sum_{\alpha, \beta, s} \left(Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i - \delta w_{non-pV} \right) + Ad\gamma \quad (2.7)$$

Takto může být uveden další velmi známý vztah z fyzikální chemie:

$$dG = Vdp - SdT - \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.8)$$

Aplikací rovnice (2.8) na rozsáhlé fáze a povrch a odečtením výsledku z rovnice (2.7) se získá

$$\sum_i n_i^\alpha d\mu_i + \sum_i n_i^\beta d\mu_i + \sum_i n_i^s d\mu_i + Ad\gamma = 0 \quad (2.9)$$

Pokud je brána v úvahu pouze jedna fáze, požaduje se tedy jen jeden člen v rovnici (2.1) a zůstane pouze jedna ze souhrnu rozsáhlých fází v rovnici (2.9). Výsledkem je v tomto případě známá *Gibbs-Duhemova rovnice*

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2.10)$$

Tento vztah umožňuje vyhodnocení aktivity jedné složky z měření provedených na jiné v binárních roztocích.

Prostřednictvím Gibbs-Duhemovy rovnice můžeme eliminovat členy v rovnici (2.9), které se aplikují na rozsáhlé fáze a tedy

$$\sum_i n_i^s d\mu_i + Ad\gamma = 0 \quad (2.11)$$

Toto je rovnice *Gibbsovy adsorpce*, která spojuje γ s počtem molů a chemickými potenciály složek na povrchu. Dále bude brán v úvahu dvousložkový systém a identifikováno rozpouštědlo (obvykle voda) jako složka 1 a rozpuštěná látka jako složka 2. Na základě tohoto ustanovení se rovnice (2.11) mění na

$$n_1^s d\mu_1 + n_2^s d\mu_2 + Ad\gamma = 0 \quad (2.12)$$

Konvenčně může být rovnice (2.12) rozdělena prostřednictvím A

$$d\gamma = -\frac{n_1^s}{A} d\mu_1 - \frac{n_2^s}{A} d\mu_2 \quad (2.13)$$

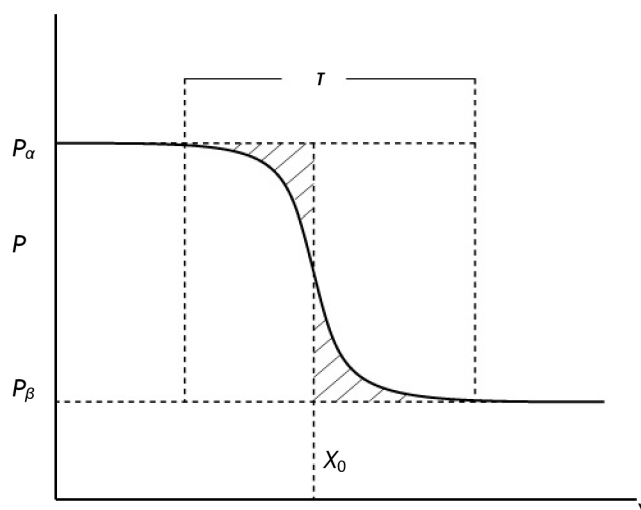
Množství $\frac{n_i^s}{A}$ se nazývá *povrchový nadbytek složky i* a zkráceně je označen symbolem Γ_i

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{A} \quad (2.14)$$

Pomocí tohoto zápisu se rovnice (2.13) mění na

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (2.15)$$

V následujícím odstavci bude vysvětlen, co koncept povrchového nadbytku znamená. Je nutné brát v úvahu změny, které se vyskytují v některé hlavní vlastnosti P jako přechod z fáze α do fáze β . Situace je reprezentována schématicky na obr. 2.2, kde x je vzdálenost měřená kolmo k rozhraní. Stupnice tohoto obrázku je taková, že změny na molekulární úrovni jsou pozorovatelné. Rozhraní není povrch v matematickém smyslu, ale spíše zóna tloušťky τ skrz kterou kolísají vlastnosti systému z hodnot, které charakterizují fázi α na hodnoty charakteristické pro fázi β . Navzdory tomu nelze určit jakýkoliv obsah povrchu, ale je možné s ním pracovat, jakoby vlastnosti fází α a β aplikované přímo na nějakou dělicí rovinu umístěnou na nějaké specifické hodnotě x . Otázkou zůstává, jaká je potom pozice x_0 , která je pokládána za hraniční.



Obr. 2.2: Variace hlavní vlastnosti P s vzdáleností kolmo na povrch mezi dvěma fázemi

Předpoklad - plná čára na obr. 2.2 reprezentuje aktuální změnu vlastnosti P . Squared-off extensions rozsáhlých hodnot této vlastnosti reprezentují aproximaci provedenou takovým způsobem, že se předpokládá nulová tloušťka povrchu. Potom vyšrafovaná oblast nalevo od x_0 ukazuje množství, kterým hodnota P pro systém jako celek byla nadhodnocena prodloužením se P_α . Rovněž vyšrafovaná oblast napravo od x_0 ukazuje, jak prodloužení P_β vede ke snížení P pro systém jako celek. V principu „povrch“ může být umístěn do hodnoty x tak, že tyto dvě oblasti kompenzují jedna druhou. To znamená, že x_0 může být vybráno tak, že obě vyšrafované oblasti na obrázku budou shodné.

Typ profilu zachycený na obr. 2.2 bude různý pro každou uvažovanou vlastnost. Z toho důvodu lze vybrat x_0 k uskutečnění kompenzace diskutované výše za jednu vlastnost, ale ta samá čára rozdělí profily dalších vlastností různě. Rozdíl mezi „prodlouženou“ vlastností a „zkrácenou“ odpovídá za „povrchový nadbytek“ této vlastnosti.

Z pohledu termodynamiky - nehledě na detaily na molekulové úrovni - dělicí hranice může být umístěna na jakoukoliv hodnotu x v rozsahu τ . Aktuální umístění x_0 je řízeno s ohledem na to, jaké vlastnosti systému jsou nejodpovědnější za termodynamické zhodnocení. Přesněji, že vlastnost, která je nejméně vhodná pro matematické pojetí může být eliminována výběrem x_0 tak, že různé množství má povrchový nadbytek nula.

Například jestliže vlastnost na obr. 2.2 by byla G a dělicí povrch by byl umístěn tak, že dvě vyšrafované oblasti budou shodné, potom nevznikne žádný povrchový nadbytek G - poslední člen v rovnici (2.1) bude nulový. Gibbsova volná energie je vhodná v tomto případě, avšak takový výběr x_0 nebude zvláště užitečný.

Při předpokladu, že vlastnost zobrazená v *obr. 2.2* představuje počet molů rozpouštědla na jednotku plochy na díl roztoku určité hodnoty x . Toto množství zcela projde přeměnou v blízkosti rozhraní. Pokud se zvolí x_0 tak, že vyšrafované oblasti jsou shodné, jestliže se jedná o významné množství. Toto umístění dělicího povrchu znamená

$$\Gamma_1 = 0 \quad (2.16)$$

Za této situace se rovnice (2.15) změní na

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (2.17)$$

Fyzikální význam Γ_2 je nyní určen libovolným umístěním matematického povrchu, který je příčinou $\Gamma_1 = 0$. To znamená, že Γ_2 se rovná algebraickému rozdílu mezi zvětšenými a zmenšenými plochami křivky popisující moly rozpuštěné látky, když je tato křivka rozdělena umístěním x_0 , které vytváří povrchový nadbytek nulové rozpuštěné látky.

Je důležité si uvědomit, že diskutovaný matematický dělicí povrch je diskutovaný na referenční úrovni spíše než aktuální fyzikální hranice. Co tato situace fyzicky reprezentuje může být shrnuto do následujícího. Jsou srovnávány dva podíly roztoku obsahujícího identické množství molů rozpuštěné látky. Jeden je z oblasti povrchu a druhý z objemu roztoku. Množství molů rozpuštěné látky ve vzorku z povrchu mínus množství molů rozpuštěné látky ve vzorku z objemu dává povrchový nadbytek množství molů rozpuštěné látky podle této úmluvy. Toto množství rozdělené na plochu povrchu, rovnou Γ_2 . Třeba zdůraznit, že povrchový nadbytek složky 1 bude v tomto stanovení roven nule, symbol Γ_2^1 je tedy všeobecně použit.

Z předchozího by mělo být zřejmé, že vlastnost definovaná s nulovým povrchovým nadbytkem může být libovolně vybrána v závislosti na volbě experimentálních nebo matematických vlastností. Výběrem povrchového nadbytku počtu molů jedné složky rovnající se nula může být zcela zjednodušuje rovnice (2.15). Totéž zjednodušení může být provedeno definováním matematického povrchu tak, že Γ_2 bude rovna nule, výběr, jenž výrazně zeslabí rozpuštěnou látku. Jestliže celkové množství molů N , celkový objem V nebo celková hmotnost W byli vybrány, aby ukázali nulový povrchový nadbytek, pak v každém případě pro Γ_1 i Γ_2 (které budou identifikovány jako Γ^N , Γ^V nebo Γ^W pro tyto tři případy) budou mít nenulové hodnoty. Povrchový „nadbytek“ je algebraické množství, které může být jak pozitivní, tak negativní. To závisí na konvenci, která je pro Γ vybrána. Rozmanitost různých experimentálních metod jsou uvedeny v literatuře k měření množství „povrchového nadbytku“; je třeba ale dbát na to, aby bylo naprosto jasné, které konvence jsou použity v definicích těchto množství.

Rovnice (2.17), jedna z forem Gibbsovi rovnice, je důležitým výsledkem, protože poskytuje spojení mezi povrchovým nadbytkem rozpuštěné látky a povrchovým napětím rozhraní. Pro systémy, ve kterých γ může být změřena, poskytuje tato měření metoda pro hodnocení povrchového nadbytku. Omezená doba požadovaná k vytvoření adsorpční rovnováhy je důvod k použití metod dynamických, které nejsou podporované k určení γ pro roztoky. U pevných rozhraní není γ přímo změřitelná. Nicméně jestliže může být určeno množství

adsorbovaného materiálu, může to souviset s redukcí volné povrchové energie prostřednictvím rovnice (2.17). K pochopení a aplikaci této rovnice je povinné uvědomit si význam Γ_2 .

Chemický potenciál závisí na aktivitě podle rovnice

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad (2.18)$$

Při aplikaci těchto výsledků na adsorpci z roztoku se aktivita rovná tlaku nebo koncentraci vynásobené aktivitním koeficientem f . Diferenciace rovnice (2.18) při konstantní teplotě vede k

$$d\mu_2 = RT \frac{da_2}{a_2} = RT d \ln(fc) \quad (2.19)$$

Vztah může být také aplikován na adsorpci plynů s výměnou koncentrace za tlak plynu a pokračující použitím příslušného aktivitního koeficientu.

Pro adsorpci ředěných roztoků, aktivitní koeficient se blíží k jednotce, kdy v tomto případě kombinace rovnic (2.17) a (2.19) vede k

$$\Gamma_2^1 = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dc} \right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln c} \right)_T = -\frac{1}{2,303RT} \left(\frac{d\gamma}{d \log c} \right)_T \quad (2.20)$$

Tato forma Gibbsovi rovnice ukazuje, že sklon γ versus logaritmus koncentrace (nebo aktivity v případě neidealit roztoku) měří povrchový nadbytek roztoku.

2.6 Metody stanovení pentachlorfenolu v roztoku po sorpci lignitem

Vzhledem k charakteru, množství a koncentrace stanovované látky byly použity analytické separační metody. Separace je operace, při které se vzorek dělí alespoň na dva podíly odlišného složení. V řešení analytických problémů při práci s odebraným vzorkem je nejdůležitější právě separace a na jejím úspěšném zvládnutí závisí správnost a přesnost celé analýzy.

Separální metody lze charakterizovat ze tří níže uvedených hledisek:

- *selektivita metody* - vyjadřuje schopnost separovat látky na základě jejich jedné nebo více specifických vlastností. Mohou se využívat specifické vlastnosti fyzikální, tj. např. separace na základě různé velikosti molekul, separace na základě různé teploty varu a další, nebo specifické vlastnosti chemické, např. odlišná polarita molekul látek v průběhu extrakce. Selektivnější metodou lze oddělit dokonce látky, jenž se vzájemně jen málo liší svými vlastnostmi, např. oddělení optických izomerů na opticky aktivních stacionárních fázích v chromatografii.
- *rozsah použitelnosti* - charakterizuje, jaké typy vzorků mohou být danou metodou odděleny. Dané metody jsou vhodné pro separaci iontů, další pro separaci makromolekul nebo separaci plynů.
- *frakcionační kapacita* - udává maximální počet složek, které lze odseparovat v průběhu jedné operace. Například sublimace, jednoduchá extrakce nebo krystalizace mohou rozdělit vzorek pouze na dvě části a mají tedy frakcionační kapacitu rovnu dvěma. Plynová chromatografie má naopak frakcionační kapacitu až několik set.

2.6.1 Chromatografie

Chromatografie je separační metoda, při které se oddělují složky obsažené ve vzorku. Svým určením se jedná především o metodu kvalitativní a kvantitativní analýzy vzorku.¹⁶

V chromatografii se vzorek vnáší mezi dvě vzájemně nemísitelné látky (fáze). *Stacionární fáze* je nepohyblivá, *mobilní fáze* naopak pohyblivá. Vzorek se umísťuje na začátek stacionární fáze a pohybem mobilní fáze přes stacionární je vzorek touto soustavou unášen. Složky vzorku mohou být stacionární fází zachycovány, a proto se při pohybu zdržují. Více se zdrží složky, které k sobě stacionární fáze poutá víc. Tímto způsobem se složky vzájemně od sebe separují a na konec stacionární fáze doputují složky méně zadržované.

V experimentální části předkládané práce se použily dvě separační metody. Nejprve se jednalo o HPLC (High Performance Liquid Chromatography - Vysokoučinná Kapalinová Chromatografie). Během prvních pokusů se zjistilo, že tato metoda stanovení není pro naše

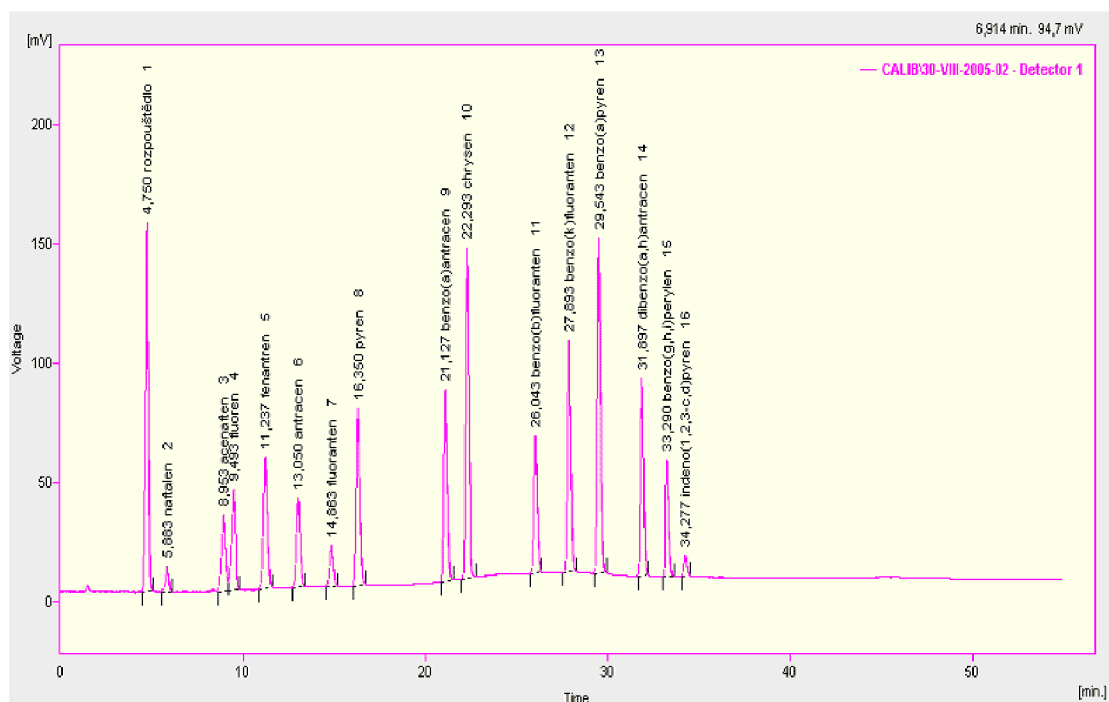
potřeby vhodná, a z tohoto důvodu byla následně vybrána plynová chromatografie (GC - Gas Chromatography s ECD detektorem).

2.6.2 Vysokoučinná kapalinová chromatografie

Typická separace pomocí metody HPLC je založena na selektivní distribuci analytů (dělené látky) mezi kapalnou mobilní fází (eluent) a nemísitelnou stacionární fází (sorbent). Vzorek je nejprve zaveden pomocí injektoru do toku mobilní fáze, která je unášena vysokotlakou pumpou. Dále komponenty této směsi vzorku jsou separovány v koloně, jedná se o proces monitorovaný detektorem jako izolované složky, které vyšly z kolony.

HPLC je velmi široce používaná analytická separační metoda. Tato metoda je oblíbená, protože je nedestruktivní a může být aplikována na tepelně nestabilní sloučeniny (na rozdíl od plynové chromatografie). Také je to velmi citlivá technika, jelikož spojuje široký okruh detekčních metod. S použitím následných kolonových deprivatizačních metod ke zlepšení selektivity a detekčních limitů může HPLC být jednoduše rozšířena na stanovení stopových sloučenin, které obvykle neposkytují adekvátní odezvu detektoru. Široká aplikovatelnost HPLC jako separační metody z ní dělá cenný separační nástroj na mnoha vědeckých polích.

Kapalinová chromatografie je užitečná pro velké množství aplikací jak v průmyslu, tak v akademické obci. Její použití může být rozděleno na analytickou LC a preparativní LC. V případě analytické LC je cílem identifikace a kvantifikace daných sloučenin ve vzorku, obvykle v rozsahu pikogramů až miligramů. U preparativní LC jde o izolaci nebo hromadění separovaných složek vzorku v rozsahu miligramů až kilogramů.

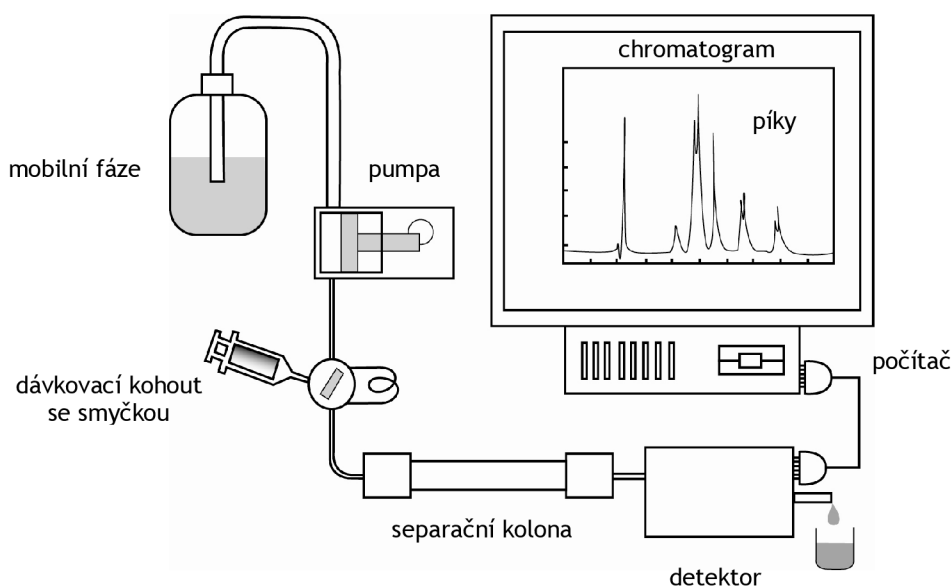


Obr. 2.3: Ukázka výstupního chromatogramu HPLC chromatografie

Užitečná klasifikace různých technik kapalinové chromatografie je založena na typu distribuce (nebo rovnováhy), která je zodpovědná za separaci. Společné interakční mechanismy setkávající se v kapalinové chromatografii jsou klasifikovány jako adsorpce, rozdělení, iontová výměna, gelová permeace nebo rozměrová exkluze, a chirální interakce. V praxi většina LC separací je výsledkem několika mechanismů dohromady.

Adsorpce

Pokud je stacionární fáze v HPLC pevná látka, typ rovnováhy mezi touto fází a kapalnou mobilní fází je označována jako „adsorpce“. Všechny průkopnické práce v chromatografii byly založeny na adsorpčních metodách, ve kterých stacionární fáze je nakonec rozdělená polární pevná látka, která obsahuje povrchová místa pro retenci analytu. Složení mobilní fáze je hlavním parametrem, který ovlivňuje rozdělení analytů. Oxid křemičitý a alumina jsou jediné používané stacionární fáze a dříve byly preferovány pro většinu aplikací. Aplikace adsorpční chromatografie zahrnují separaci relativně nepolární, vodo-nerozpustné organické sloučeniny. Kvůli polární povaze stacionární fáze a účinku změny ve složení mobilní fáze na retenční čas, je adsorpční chromatografie velmi užitečná pro separaci izomerů ve směsi.¹⁷



Obr. 2.4: Schéma vsokoučinného kapalinového chromatografu HPLC

2.6.3 Plynová Chromatografie

Plynová chromatografie je chromatografická technika, která může být použita pro separaci organických sloučenin, které jsou těkavé. Plynový chromatograf sestává z proudící mobilní fáze, vstřikovacího otvoru, detektoru a systému datového záznamu. Organické sloučeniny jsou separovány v důsledku rozdílů v jejich chování při dělení mezi mobilní plynnou fází (nosný plyn) a stacionární fází v koloně.

Vzorek se dávkuje do proudu plynu, který jej dále unáší kolonou. Aby vzorek mohl být transportován, musí být okamžitě přeměněn na plyn. V koloně se složky separují na základě různé schopnosti poutat se na stacionární fázi. Složky opouštějící kolonu jsou indikovány pomocí detektoru. Signál z detektoru se vyhodnocuje a z časového průběhu intenzity signálu se určí druh a kvantitativní zastoupení složek.

Kvůli nutnosti přeměny analytů v plyny se mohou separovat takové látky, které mají dostatečný tlak syté páry, jsou tepelně stálé a mají relativní molekulovou hmotnost menší než 1000. Obecně může být plynová chromatografie použita k separaci plynů, většiny nedisociovaných kapalin a pevných organických molekul a mnoha organokovových látek. Naopak není použitelná pro separaci molekul, organických a anorganických solí. Častým postupem je chemická změna analytů nevyhovujících vlastností na deriváty, které mohou být v analýze plynovou chromatografií použitelné.

Plynový chromatograf

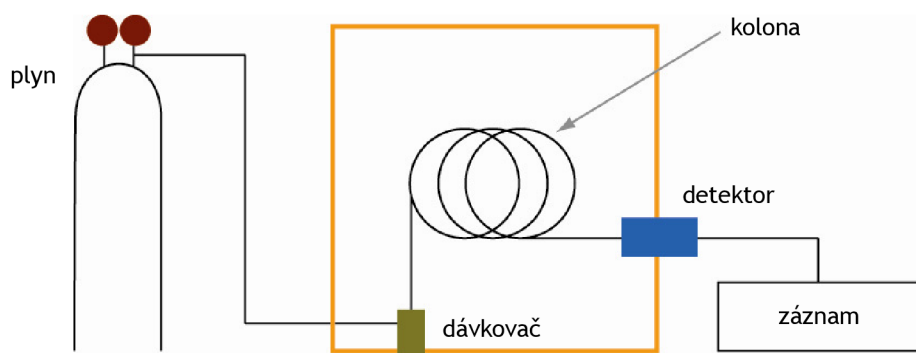
Zdrojem *nosného plynu* je tlaková láhev obsahující vodík, dusík, helium nebo argon. Druh plynu je určen jeho úkolem unášet vzorek kolonou a potřebou inertního chování vůči jeho složkám, proto nemá přímý vliv na jejich separaci. Při volbě plynu také hraje roli potřeba netoxicity, bezpečnosti práce a nižší ceny. Hojně využívaný vodík má zásadní nevýhodu - je hořlavý a explozivní, případně schopný hydrogenace některých látek, které se pak detekují navíc. Volba nosného plynu je často určena druhem kolony a detektoru.

Čistící zařízení zachycuje vlhkost a nečistoty v nosném plynu. Zbavuje nosný plyn nežádoucích stop ostatních plynů. Zejména odstraňuje stopy reaktivního kyslíku, který nevratně poškozuje stacionární fázi v koloně.

Regulační systém zajišťuje stálý nebo programově se měnící průtok nosného plynu. Elektronickou regulací lze dosáhnout stanoveného průtoku i při změně teploty v průběhu separace.

Dávkovač slouží k zavedení vzorku do proudu nosného plynu (mobilní fáze). Technika dávkování musí zajistit odpaření vzorku v co nejkratším čase. Roztoky se dávkují injekčními stříkačkami (0,1-10 μ l) přes pryžové septum. Hovoří se tedy o nástřiku vzorku. V případě experimentu pro tuto práci se použil tzv. nástřík do kolony (on column), jenž je základní metodou u náplňových kolon. Dávkuje se 1 až 10 μ l vzorku. Je preferován i pro kapilární kolony s větším průměrem (od 0,25 mm) s použitím jemné nastříkovací jehly. Horní část kolony je zahřívána na teplotu o 10 až 30 °C nižší než je teplota varu rozpouštědla. Vzorek musí být rychle nastříknut a vytvořit kapalný film na stěně kolony. Po 30-60 s se teplota kolony prudce zvýší, aby nastalo odpaření.

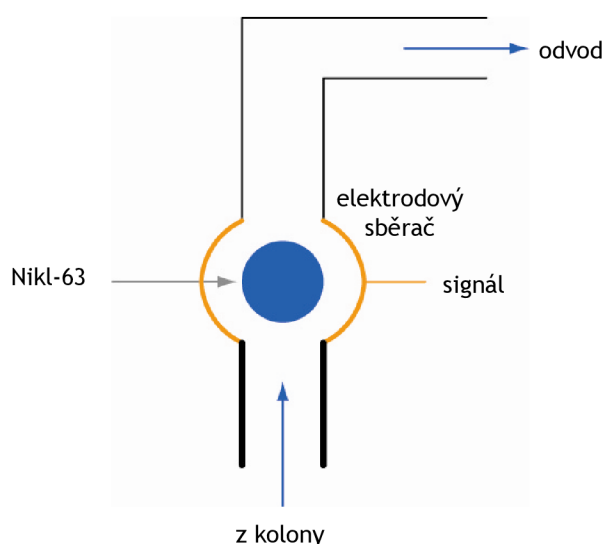
Kolona je část chromatografu, ve které je umístěna stacionární fáze. V koloně dochází k separaci složek.



Obr. 2.5: Schéma plynového chromatografu

Chromatografický detektor je zařízení, které lokalizuje v prostoru a čase pozice složek směsi, které byly podrobeny chromatografickému procesu a takto vyhodnocují povahu separace. Nosný plyn z kolony protéká detektorem, který reaguje na přítomnost analytu a vysílá signál, který je zaznamenán v závislosti na čase. Detektor sleduje takovou vlastnost plynu z kolony, která závisí na druhu a koncentraci složek (analytická vlastnost). Musí mít dostatečnou citlivost (nízký detekční limit) a jeho odezva by měla být lineární funkcí obsahu analytu. Citlivější detektor změni signál při určité změně obsahu složky více než detektor méně citlivý a je schopen detekovat nižší nejmenší postřehnutelný obsah složky. Důležitým požadavkem je vysoká selektivita pro stanovované analyty. Mezi nejpoužívanější patří tepelně-vodivostní detektor, plamenový ionizační detektor a detektor elektronového záchytu.

Detektor elektronového záchytu (ECD - Electron Capture Detector) používá radioaktivní Beta zářič (elektronů) k ionizaci části nosného plynu a k vytvoření proudu mezi nastaveným párem elektrod. Jakmile organická molekula, která obsahuje elektronegativní funkční skupiny, jako např. halogeny, fosforité a nitro skupiny, projde detektorem, zachytí některé elektrony a redukuje proud měřený mezi elektrodami. ECD je stejně citlivý jako plamenový ionizační detektor, ale má limitovaný dynamický rozsah a nachází své největší uplatnění v analýzách sloučenin obsahující halogenové prvky.



Obr. 2.6: Schéma detektoru elektronového záchytu

ECD detektor sestává ze zataveného nerezavějícího ocelového cylindru obsahujícího radioaktivní Nikl-63. Nikl-63 emituje beta částice (elektrony), které se srážejí s molekulami nosného plynu a během těchto srážek ho ionizují. Takto vzniká stabilní oblak volných elektronů v ECD buňce. Když elektronegativní sloučeniny (zejména chlorované, fluované nebo bromované molekuly) jako tetrachlormethan, bromoform, polychlorované bifenyly jako je DDT, vstoupí do buňky, okamžitě se začnou kombinovat s některými volnými elektrony, dočasně redukuje počet zbylých elektronů v elektronovém oblaku. Elektronika detektoru, která měří konstantní napětí (okolo 1 nA) prostřednictvím elektronového oblaku, je nucena pulzovat na rychlejšími stupni, aby kompenzovala nedostatek volných elektronů. Pulzovací stupeň je převáděn na analogový výstup, který je spojen se systémem dat. Protože ECD detektor obsahuje 5 milicurií radioaktivního niklu 63, musejí být opatřeny tzv. „General License“ požadující pravidelné speciální testy.

Během separace se v koloně neustále vytváří a porušuje fázová rovnováha mezi mobilní a stacionární fází. Děj probíhá nepřetržitě. složka má při ustavení rovnováhy ve stacionární fázi koncentraci c_s a v mobilní fázi c_m . Poměr mezi těmito koncentracemi je v ideálním případě konstantní a nazývá se *distribuční konstanta* K_D , protože charakterizuje distribuci - rozdělení mezi obě fáze

$$K_D = \frac{c_s}{c_m} \quad (2.21)$$

Čím je hodnota distribuční konstanty vyšší, tím je složka více vázána stacionární fází a déle zdržována v koloně. Pro oddělení dvou složek je nutné, aby se od sebe lišily svými distribučními konstantami. Distribuční konstanta závisí na teplotě. Zvolí-li se konstantní teplota, pak se závislost koncentrace složky ve stacionární fázi na koncentraci složky v mobilní fázi nazývá izoterma.

Zadržení složky v koloně se vyjadřuje pomocí retenčních charakteristik, které se mohou uvádět absolutně pomocí časů nebo objemů, nebo relativně srovnáním se standardy nebo inertem. Relativní zadržení složky v koloně se vyjadřuje *retenčním faktorem* R . Je-li retenční čas složky t_R a kolona má délku L , průměrná rychlost migrace této zóny složky je rovna:

$$u = \frac{L}{t_R} \quad (2.22)$$

Průměrná rychlost inertu se rovná:

$$u = \frac{L}{t_M} \quad (2.23)$$

Retenční faktor je roven poměru těchto rychlostí. Po dosazení za rychlosti se délka kolony vykrátí:

$$R = \frac{u}{u} = \frac{t_M}{t_R} \quad (2.24)$$

Nosný plyn proudící kolonou má určitý objemový průtok F_m . Vynásobí-li se jím retenční čas složky, získá se objem plynu potřebný k eluci složky - *retenční objem* V_R .

$$V_R = t_R F_m \quad (2.25)$$

Vynásobí-li se retenční rovnice objemovým průtokem, získá se:

$$V_R = t_R F_m = t_M F_m + t_R' F_m = V_M + V_R', \quad (2.26)$$

kde V_M je *mrtvý retenční objem*, V_R' *redukovaný retenční objem*.

3. CÍL PRÁCE

Cílem této práce bylo zjištění sorpčních schopností jihomoravského lignitu po přidání do vodného roztoku pentachlorofenolu o dané koncentraci.

K detekci výše zmíněné látky sloužily metody analytické. Nejprve byla použita vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) a pro získání použitelných výsledků se následně měřilo na plynovém chromatografu s detektorem elektronového záchytu.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použitá instrumentální metodika

Sorpční schopnost lignitu byla určena z měření množství pentachlorofenolu pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie a následně výhodnější technikou, tedy využitím plynové chromatografie s detektorem elektronového záchytu.

4.1.1 Použité přístroje

K experimentálnímu měření byly použity tyto analytické přístroje:

- Kapalinový chromatograf 1200 Series
- Plynový chromatograf GC 5890 Series II



Obr. 4.1: Kapalinový chromatograf 1200 Series

4.2 Použité chemikálie

- Pentachlorfenol
- Lignit, jihomoravský, frakce zachycené mezi síty < 200 μm
- Huminové kyseliny, izolované z jihomoravského lignitu
- Deionizovaná voda
- Kyselina chromsírová

Pro měření byl použit lignit, který bylo nutno nejprve vysušit v sušárně po dobu 24 hodin za teploty 75 °C. Lignit po vysušení a uložení v laboratorním prostředí získal zpět rovnovážnou vzdušnou vlhkost, která tvořila 4 až 5 %. Lignit, jako materiál se širokou distribucí částic a jejich poměrně různorodým tvarem, byl síťován na automatickém síťovacím stroji. Síťování probíhalo po dobu 20 minut za použití sít s průměrem ok max 200 μm .

Veškerá analytická měření byla provedena 3krát. Grafy byly zhotoveny z průměrů hodnot jednotlivých měření. Maximální zjištěná odchylka při opakovaném měření byla 5 %.

4.3. Experimentální postupy

4.3.1 Příprava roztoků pentachlorfenolu

Vzorky byly připraveny v koncentrační řadě: 3; 4; 5; 6; 7; a 8 mg PCP v jednom litru destilované vody. Většina literatur uvádí rozpustnost pentachlorfenolu jako $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ vody a více. Z provedených experimentů bylo zjištěno, že maximální rozpustnost této látky ve vodě je $8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ destilované vody. Také bylo potřeba roztok zahřát, aby se docílilo úplného rozpuštění.

4.3.2 Příprava sorpčních roztoků

Do skleněné zkumavky bylo odváženo příslušné množství jihomoravského lignitu s průměrem částic menších než 0,2 mm, který se následně přelil vodným roztokem pentachlorfenolu o objemu 10 ml. Je nutné zabezpečit, aby byly částice lignitu co nejvíce rozptýleny v roztoku PCP a nezůstaly usazeny na dně zkumavky. Zkumavky se umístí do rotační třepačky a po určenou dobu se nechají rotovat, aby docházelo k neustálému promíchávání. Po uplynutí doby sorpce se obsah zkumavek přelije do tlustostěnných zkumavek a umístí se do ultracentrifugy, aby se dosáhlo odstředění a tedy usazení lignitu na dně. Ze supernatantu se stříkačkou odebere vzorek a přes mikrofiltr se vstříkne do vialek používaných pro analytická měření. Všechny vzorky byly připraveny vždy třikrát.

Používané hmotnosti lignitu v [g]: 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010 a 0,012

Tyto hmotnosti lignitu byly vybrány po proměření různých použitých množství a s ohledem na „navažitelnost“ a velikosti odezvy signálu detektoru. Při hmotnosti větší než 0,012 g a menší než 0,002 g byl výsledný pík nepoužitelný k experimentálním výpočtům. Získaly se malé, chvostující a nepravidelné píky.

4.4. Metody měření množství nenasorbovaného PCP

Prvotní myšlenka, jak by se dalo experimentálně zjistit množství nenasorbovaného pentachlorfenolu v supernatantu po odstředění sorpčního roztoku, padla na vysokoúčinnou kapalinovou chromatografii (HPLC). V tomto případě běžné metody, jako např. spektrofotometrie, používané ve fyzikální chemii nebyly vhodné. Vzhledem k velmi malým koncentracím pentachlorfenolu, které se pohybují $3-8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, se tedy zvolila analytická metoda výše uvedená.

Po proměření odhadem třiceti vzorků se ale ukázala zvolená metoda (HPLC) jako nevhodná pro tento typ vzorku vzhledem k velmi nízkým koncentracím stanovené látky (pentachlorfenol) a také to značně souvisí s použitým rozpouštědlem, což byla v tomto případě destilovaná voda.

Proto bylo nutné přejít na jinou metodou. Jako vhodnější byla zvolena plynová chromatografie s detektorem plamenově-ionizačním (Flame Ionization Detector). Ten však pentachlorfenol vůbec nedetekoval. Zachytil pouze rozpouštědlo a proto ho bylo nutné vyměnit za ECD detektor, tedy detektor elektronového záchytu (Electron Capture Detector).

5. VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1 Určení podmínek měření

Při určování podmínek měření byl jako vzorek použit roztok připravený rozpuštěním 5 mg pentachlorofenolu ve 25 ml methanolu, pomocí kterého se optimalizovala měřící metoda a zjišťoval se retenční čas, ve kterém se projeví obsah pentachlorofenolu ve vzorku jako jeden pík. V tomto kroku se také nastavovaly všechny potřebné parametry měření jako např. průtok, teplota...

5.2 Kalibrační křivka

Pro sestavení kalibrační křivky, ze které lze následně určit množství pentachlorfenolu, které zůstalo po sorpci v supernatantu, byly připraveny standardy roztoků pentachlorfenolu o různé koncentraci.

Tabulka 5.1: Složení roztoků PCP určených pro sestavení kalibrační křivky

množství PCP [mg]	objem ethanolu [ml]
0,01	25
0,55	25
2,51	25
4,62	25
6,32	25
8,21	25
10,60	25

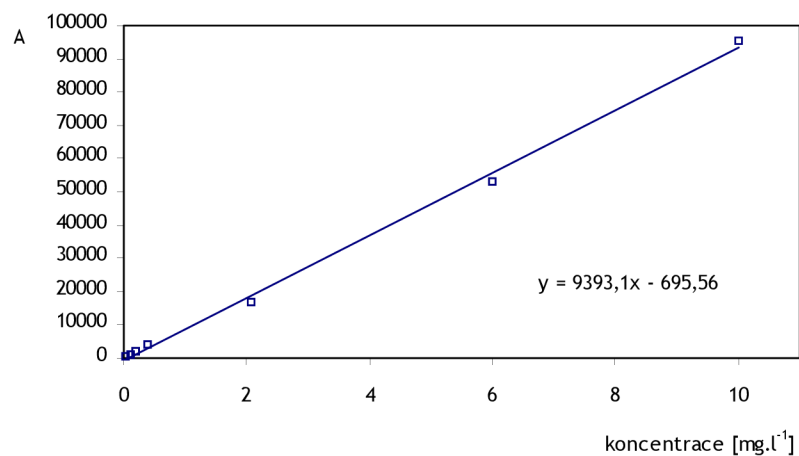
Na obr. 5.1 je sestavena kalibrační křivka pro standardní roztoky pentachlorfenolu, které byly připraveny podle výše uvedeného složení.

Tabulka 5.2: Údaje pro sestavení kalibrační křivky

množství PCP [mg]	A	c_{PCP} [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]
0,01	417,2	0,04
0,55	882,4	0,12
2,51	1 876,2	0,20
4,62	3 912,6	0,40
6,32	16 876,2	2,08
8,21	52 865,9	6,00
10,60	95 265,8	10,00

A představuje plochu píku patřící PCP v chromatogramu

c_{PCP} je koncentrace PCP přepočítaná na litr rozpouštědla



Obr. 5.1: Kalibrační křivka PCP s rovnicí regrese

Z rovnice regrese kalibrační křivky lze určit koncentraci pentachlorofenolu, který zůstal v sorpčním roztoku po ukončení adsorpce. Platí

$$y = 9393,1x - 695,56 \quad (5.1)$$

což odpovídá rovnici

$$A = ac + q \quad (5.2)$$

a tedy lze napsat

$$A = 9393,1c - 695,56 \quad (5.3)$$

Z rovnice (5.3) se určí rovnovážná koncentrace, tedy koncentrace PCP v roztoku supernatantu po proběhlé sorpci a tím se vypočítá, jaké množství pentachlorofenolu na sebe lignit navázal.

5.3 Sorpční proces

Sorpční proces se zkoumal v časových intervalech 1 hod, 6 hod a 24 hod. Výsledky měření (plocha píku, která odpovídá množství PCP v lignitu, rovnovážná koncentrace, množství nasorbovaného lignitu a procentuální účinnost sorpce) jsou uvedeny v *tabulce 5.3* a *tabulce 5.4* níže.

Vysvětlivky k *tabulce 5.3* a *tabulce 5.4*:

$\emptyset A$ je průměrná hodnota plochy píku PCP, která odpovídá jeho koncentraci v supernatantu

c_0 je rovnovážná koncentrace, tedy koncentrace PCP v supernatantu

% PCP je množství pentachlorfenolu, který se adsorboval na lignit

Tabulka 5.3

c_{PCP} [mg·l ⁻¹]	m_{lignit} [g]	$\emptyset A$ (1 hod)	$\emptyset A$ (6 hod)	$\emptyset A$ (24 hod)
3	0,002	22 201,0	21 265,9	20 431,1
	0,004	17 326,6	16 471,5	15 536,7
	0,006	13 115,2	12 180,1	11 495,3
	0,008	8 315,9	7 500,8	6 966,0
	0,010	4 051,0	3 155,9	2 361,1
	0,012	2 257,7	1 472,6	737,8
4	0,002	23 537,4	22 602,3	22 367,5
	0,004	19 633,0	19 007,9	18 473,1
	0,006	15 192,0	14 406,9	13 472,1
	0,008	10 022,0	9 086,9	8 202,1
	0,010	5 277,4	4 542,3	4 297,5
	0,012	4 137,1	3 409,0	2 674,2
5	0,002	26 400,1	26 265,0	25 530,2
	0,004	22 405,7	21 370,6	20 635,8
	0,006	18 354,7	17 369,6	16 634,8
	0,008	12 534,7	11 699,6	11 364,8
	0,010	8 930,1	8 095,0	7 760,2
	0,012	7 406,8	6 571,7	5 836,9

Tabulka 5.3 - pokračování

c_{PCP} [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	m_{lignit} [g]	\emptyset A (1 hod)	\emptyset A (6 hod)	\emptyset A (24 hod)
6	0,002	31 637,4	30 962,3	30 627,5
	0,004	27 856,1	26 931,0	26 196,2
	0,006	21 363,1	21 128,0	20 283,2
	0,008	13 645,6	12 746,5	12 291,7
	0,010	10 018,8	9 453,7	9 238,9
	0,012	9 293,4	8 458,3	7 723,5
	7	0,002	35 296,2	34 361,1
0,004		30 150,8	29 505,0	28 517,2
0,006		22 332,1	21 989,5	21 644,7
0,008		17 436,6	16 601,5	16 224,6
0,010		14 204,2	13 535,2	12 836,9
0,012		12 013,5	11 338,4	10 603,6
8		0,002	38 126,0	37 498,1
	0,004	30 905,5	30 628,7	30 344,2
	0,006	25 493,7	24 658,6	23 960,3
	0,008	20 129,1	19 500,2	19 122,4
	0,010	14 460,4	14 176,5	13 876,7
	0,012	14 335,0	13 472,3	12 837,5

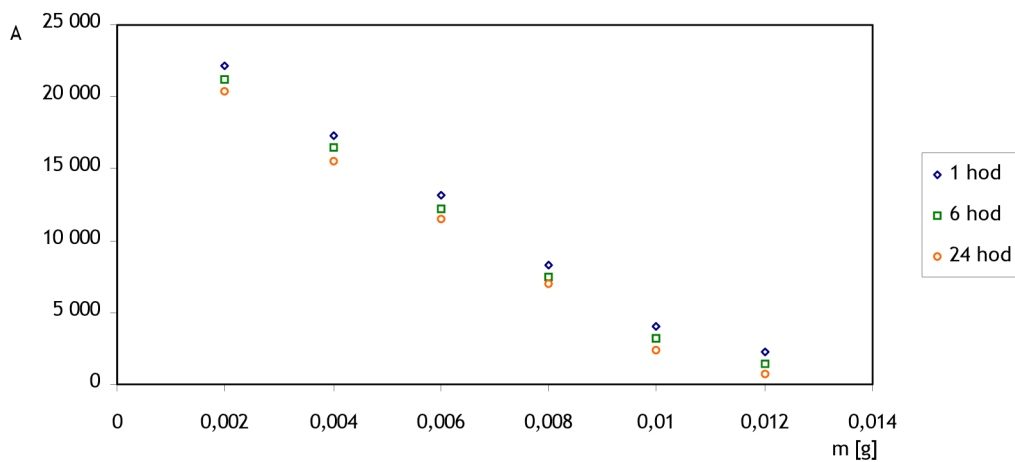
Tabulka 5.4

c_{PCP} [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	m_{lignit} [g]	c_0 (1 hod)	c_0 (6 hod)	c_0 (24 hod)	% PCP (1 hod)	% PCP (6 hod)	% PCP (24 hod)
3	0,002	0,56	0,66	0,75	18,75	22,07	25,03
	0,004	1,08	1,17	1,27	36,04	39,08	42,40
	0,006	1,53	1,63	1,70	50,99	54,31	56,74
	0,008	2,04	2,13	2,18	68,02	70,91	72,81
	0,010	2,49	2,59	2,67	83,16	86,33	89,15
	0,012	2,69	2,77	2,85	89,52	92,31	94,91
4	0,002	1,42	1,52	1,54	35,50	37,99	38,62
	0,004	1,84	1,90	1,96	45,89	47,56	48,98
	0,006	2,31	2,39	2,49	57,71	59,80	62,29
	0,008	2,86	2,96	3,05	71,47	73,96	76,32
	0,010	3,36	3,44	3,47	84,10	86,06	86,71
	0,012	3,49	3,56	3,64	87,14	89,08	91,03
5	0,002	2,12	2,13	2,21	42,31	42,59	44,16
	0,004	2,54	2,65	2,73	50,81	53,02	54,58
	0,006	2,97	3,08	3,15	59,44	61,54	63,10
	0,008	3,59	3,68	3,72	71,83	73,61	74,32
	0,010	3,98	4,06	4,10	79,50	81,28	82,00
	0,012	4,14	4,23	4,30	82,75	84,53	86,09
6	0,002	2,56	2,63	2,67	42,63	43,83	44,42
	0,004	2,96	3,06	3,14	49,34	50,98	52,28
	0,006	3,65	3,68	3,77	60,86	61,28	62,78
	0,008	4,47	4,57	4,62	74,55	76,15	76,96
	0,010	4,86	4,92	4,94	80,99	81,99	82,37
	0,012	4,94	5,03	5,10	82,28	83,76	85,06

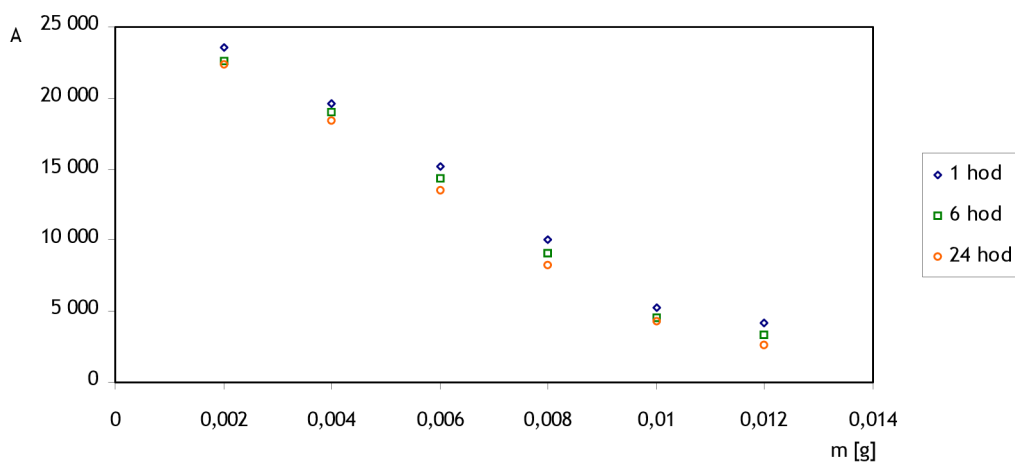
Tabulka 5.4 - pokračování

c_{PCP} [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	m_{lignit} [g]	c_0 (1 hod)	c_0 (6 hod)	c_0 (24 hod)	% PCP (1 hod)	% PCP (6 hod)	% PCP (24 hod)
7	0,002	3,17	3,27	3,34	45,26	46,68	47,65
	0,004	3,72	3,78	3,89	53,09	54,07	55,57
	0,006	4,55	4,58	4,62	64,98	65,50	66,02
	0,008	5,07	5,16	5,20	72,42	73,69	74,27
	0,010	5,41	5,48	5,56	77,34	78,36	79,42
	0,012	5,65	5,72	5,80	80,67	81,70	82,82
8	0,002	3,87	3,93	4,03	48,34	49,17	50,42
	0,004	4,64	4,67	4,70	57,95	58,31	58,69
	0,006	5,21	5,30	5,38	65,15	66,26	67,19
	0,008	5,78	5,85	5,89	72,29	73,12	73,63
	0,010	6,39	6,42	6,45	79,83	80,21	80,61
	0,012	6,40	6,49	6,56	80,00	81,15	81,99

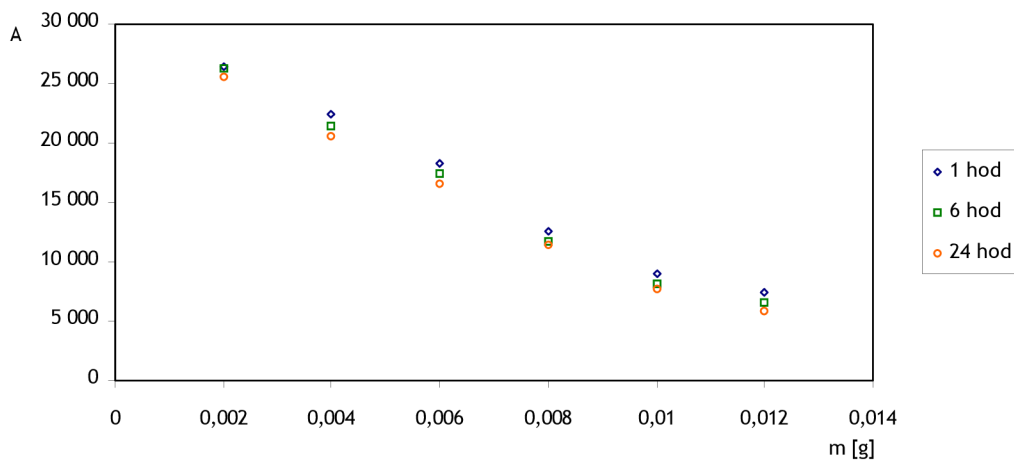
Z tabulky 5.3 je zřejmé, že plocha píku (A , tedy velikost odezvy signálu) pro pentachlorfenol úměrně roste s jeho zvyšující se koncentrací, snižujícím se množstvím použitého lignitu jako sorpčního materiálu a naopak klesá s délkou adsorpce, ačkoli rozdíl mezi nasorbovaným pentachlorfenolem po dobu jedné hodiny a 24 hodin není tak výrazný a významný. Jedná se o nárůst pouhých několika procent s prodlužující se dobou adsorpce.



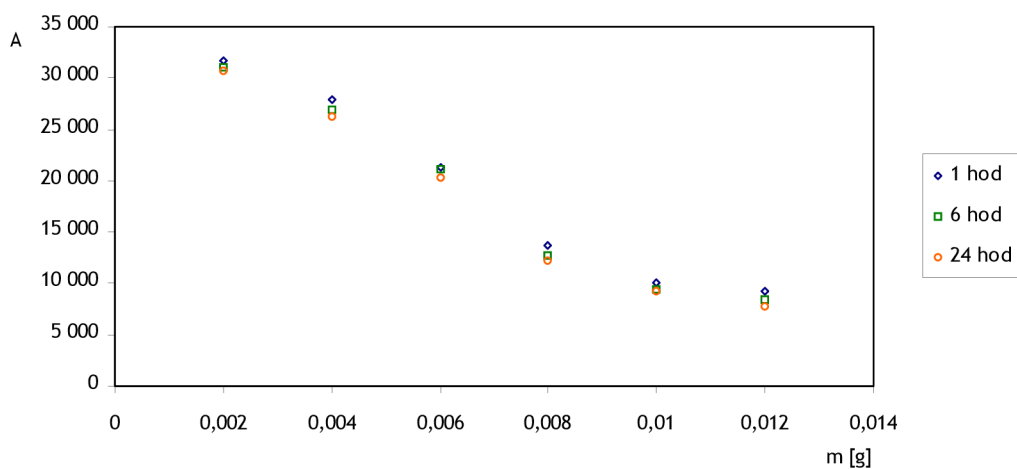
Obr. 5.2: Graf závislosti plochy píku pentachlorofenolu na množství použitého lignitu pro koncentraci PCP $3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$



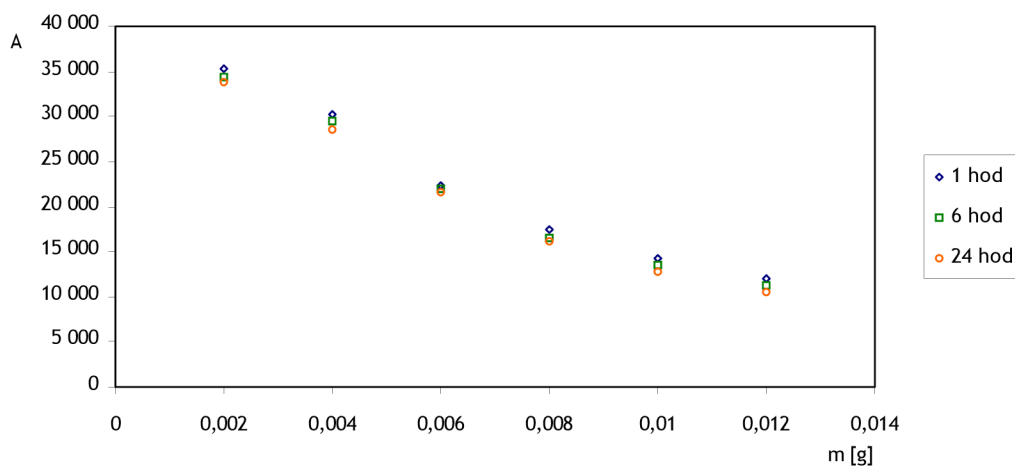
Obr. 5.3 Graf závislosti plochy píku pentachlorofenolu na množství použitého lignitu pro koncentraci PCP $4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$



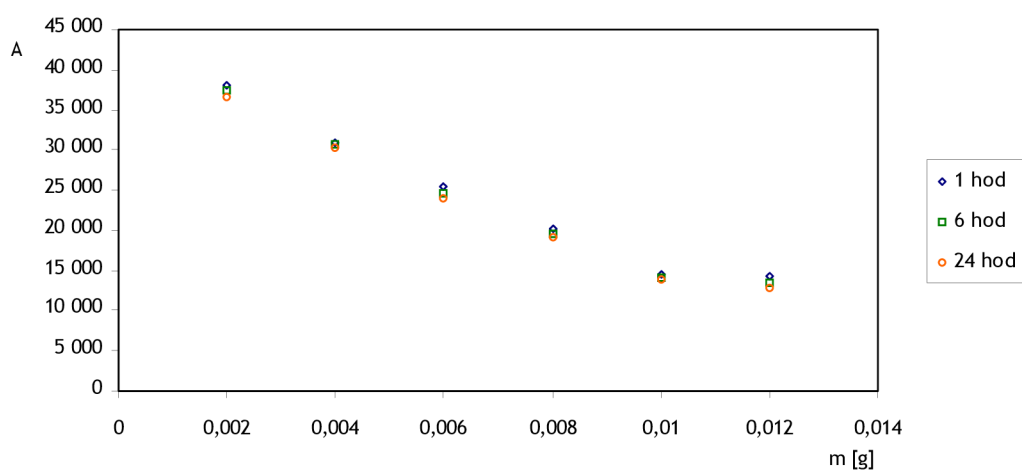
Obr. 5.4: Graf závislosti plochy píku pentachlorofenolu na množství použitého lignitu pro koncentraci PCP $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$



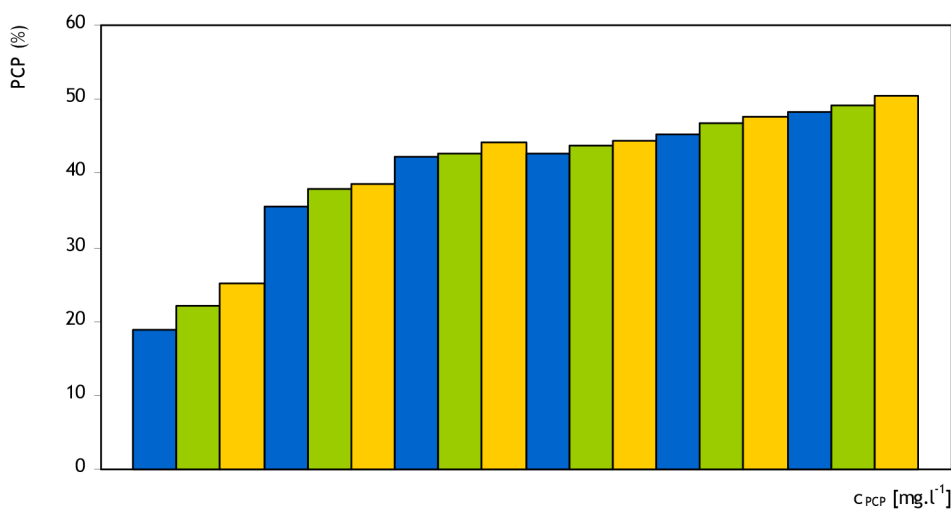
Obr. 5.5: Graf závislosti plochy píku pentachlorofenolu na množství použitého lignitu pro koncentraci PCP $6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$



Obr. 5.6: Graf závislosti plochy píku pentachlorofenolu na množství použitého lignitu pro koncentraci PCP 7 mg·l⁻¹



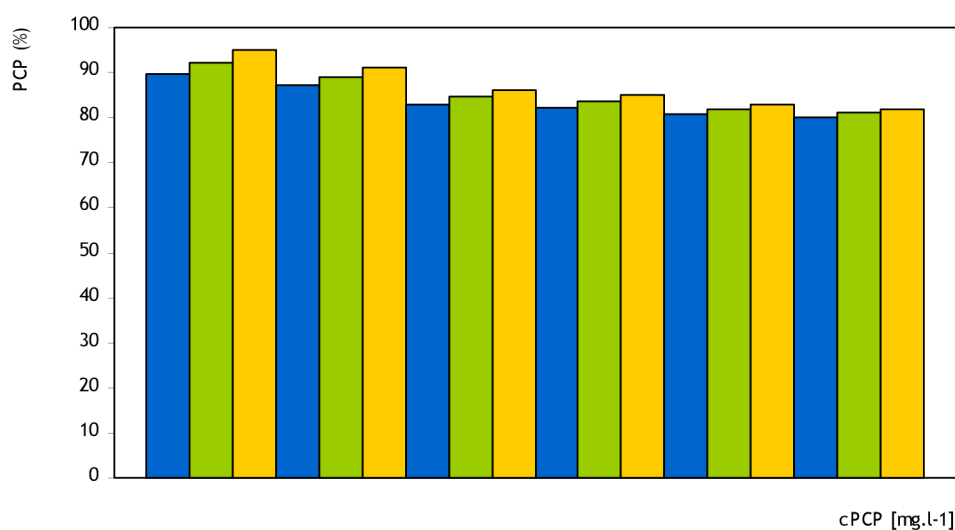
Obr. 5.7: Graf závislosti plochy píku pentachlorofenolu na množství použitého lignitu pro koncentraci PCP 8 mg·l⁻¹



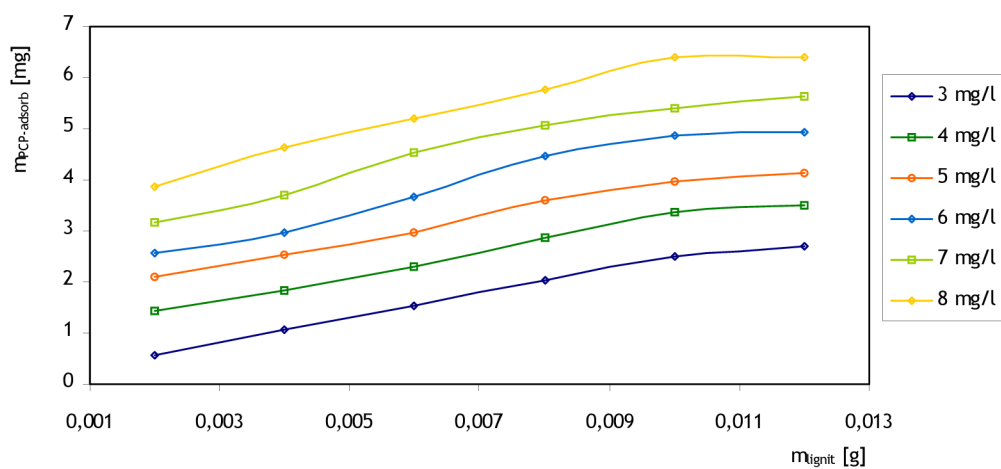
Obr. 5.8: Graf závislosti počáteční koncentrace PCP v sorpčním roztoku na procentuálním množství, které se adsorbovalo na lignit o hmotnosti 0,002 g

Z obr. 5.8 vyplývá, že čím větší koncentrace PCP se použije na sorpci, tím větší množství této látky je lignit schopný na sebe navázat. V obrázku je uvedena vždy trojice pro každou koncentraci PCP s tím, že se jedná vždy o sorpci s délkou 1, 6 a 24 hod (v pořadí).

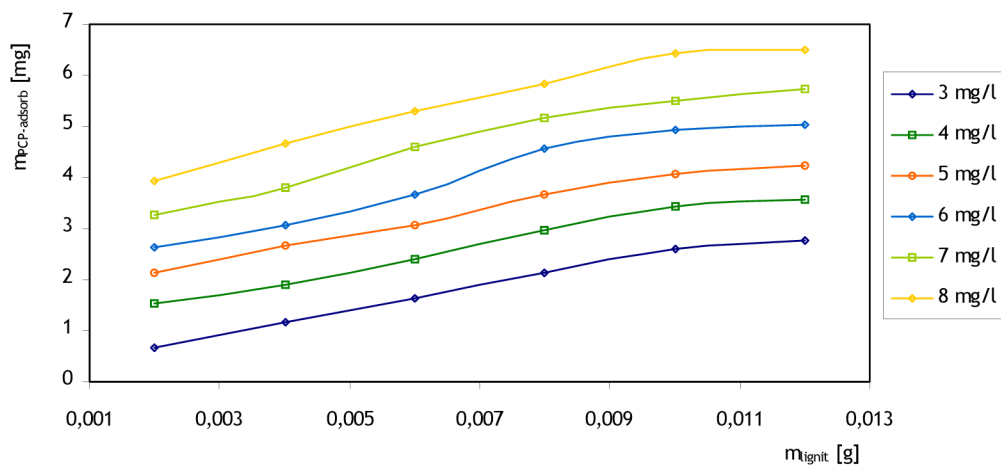
Na obr. 5.9 jsou znázorněna množství pentachlorofenolu (v procentech), který se adsorboval na lignit o hmotnosti 0,012 g v závislosti na různé počáteční koncentraci vodného roztoku PCP.



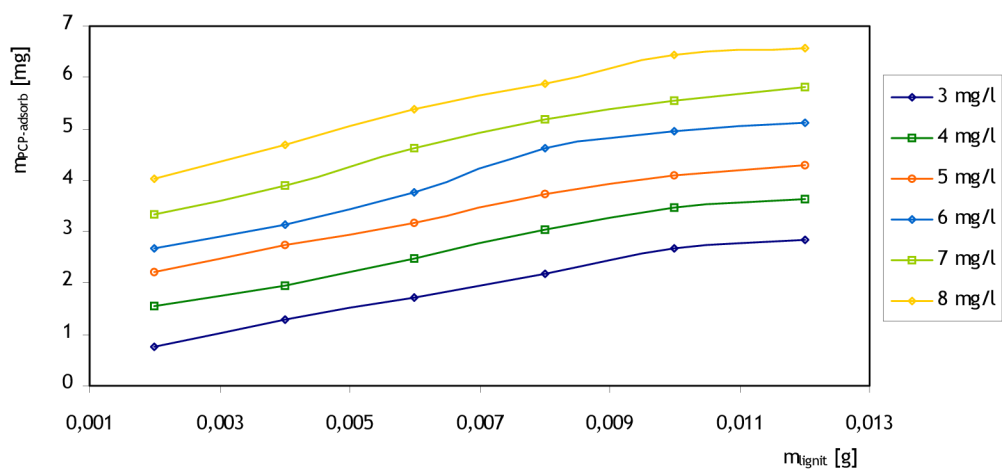
Obr. 5.9: Graf závislosti počáteční koncentrace PCP v sorpčním roztoku na procentuálním množství, které se adsorbovalo na lignit o hmotnosti 0,012 g



Obr. 5.10: Graf závislosti množství adsorbovaného PCP na množství použitého lignitu pro různé koncentrace počátečního roztoku PCP (délka sorpce 1 hod)



Obr. 5.11: Graf závislosti množství adsorbovaného PCP na množství použitého lignitu pro různé koncentrace počátečního roztoku PCP (délka sorpce 2 hod)



Obr. 5.12: Graf závislosti množství adsorbovaného PCP na množství použitého lignitu pro různé koncentrace počátečního roztoku PCP (délka sorpce 24 hod)

6. ZÁVĚR

V rámci této předkládané diplomové práce byl prostudován lignit jako přírodní sorbent při aplikaci na organickou látku, pentachlorfenol, který se vyskytuje v životním prostředí zejména vlivem působení lidského činitele. Vzhledem ke své toxicitě tento chlorovaný fenol představuje značné nebezpečí pro žijící organismy. Některé chlorfenoly sloužily jako součást pesticidních, herbicidních a fungicidních prostředků, dále jsou přítomny v průmyslových exhalacích a v odpadních vodách.

Lignit byl vybrán zejména pro svou strukturu s defekty, specifické chemické složení, charakteristický volný objem mezi orientovanými složkami materiálu (mikrotrhliny, kapiláry) a přírodní původ, který nevykazuje negativní zátěž pro životní prostředí a je přírodě vlastní.

Pro experimenty byl použit roztok pentachlorfenolu s destilovanou vodou v různém koncentračním rozpětí dle dosažené rozpustnosti, který se aplikoval na přesně stanovené množství jihomoravského lignitu o průměru částic menších než 0,2 mm. Doba adsorpce byla stanovena na 1 hod, 6 hod a 24 hod.

Z provedených pokusů bylo zjištěno, že jihomoravský lignit se jeví jako vhodný kandidát na pozici přírodního „lapače“ polutantů, v našem případě se jednalo o pentachlorfenol.

Po srovnání množství zachyceného pentachlorfenolu na lignitu pro tři různé sorpční doby lze usoudit, že při adsorpci delší než jedna hodina již nedocházelo k významnému zachytávání PCP a ustavila se tedy rovnováha mezi volným a sorbovaným PCP. Rozdíl v sorpci mezi 1 hod, 6 hod a 24 hod se pohyboval v jednotkách procent.

Bylo zjištěno, že čím vyšší koncentrace pentachlorfenolu byla použita a čím více lignitu bylo k sorpci naváženo, tím větší množství PCP na sebe lignit navázal. Přidáním 0,01 g lignitu k 10 ml roztoku PCP zvýšilo sorpci v průměru o 40 %. Maximální použité množství lignitu se však stanovilo na 0,012 g kvůli mezi detekce zbylého PCP v supernatantu po odstředění sorpčního roztoku po uplynutí doby adsorpce.

Lignit je tedy jako přírodní sorbent využitelný v remediačních procesech půdy a k zachytávání půdních polutantů.

V návaznosti na získané výsledky by bylo vhodné prozkoumat sorpční proces přímo na reálných půdách v různém rozpětí pH.

7. LITERATURA

1. Dercová K., Sejáková Z., Skokanová M., Barančíková G., Makovníková J.: *Bioremediation of soil contaminated with pentachlorophenol using humic acids and zeolite* (in English)
2. Jursíková K., Janda V.: *Analýza chlorfenolů ve vodách mikroextrakcí tuhou fází a plynovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí*, Chemické listy 93, 803-805, 1999
3. Vlková L., Církva V.: *Chlorované fenoly a způsob jejich degradace*, Chemické listy 99, 125-130, 2005
4. Pekař M., Klučáková M.: *Alternativní, neenergetické aplikace lignitu*, CHEMagazín, číslo 1, ročník XII, 2003
5. Mikulášková B., Lapčík L., Jr., Mašek I.: *Lignit - struktura, vlastnosti a použití*, Chemické listy 91, 160-168 (1997)
6. McKay G., Allen S. J.: *Biosorbents for Metal Ions*, p. 183, 1997
7. Kaloč M., Taraba B.: *Freiberger Forschungshefte A 859*, s. 113, 2000
8. Venkata Mohan S., Chandrasekhar Rao N., Karthikeyan J.: *Journal of Hazardous Materials* 90, p. 189, 2002
9. Lakatos J., Brown S. D., Snape C. E.: *Energy & Fuels* 13, p. 1046, 1999
10. Allen S. J., Whitten L. J., Murray M., Duggan O., Brown P.: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 68, p. 442, 1997
11. *Humintech, humic acids based products* [online], <http://www.humintech.com>
12. Mikulášková B.: *A Study of Physical and Chemical Processes of South Moravian Lignite Utilization*, PhD Thesis, Technical University Brno, 1998
13. Mikulášková B., Lapčík L., Jr., Lapčík L., Mašek I., Salyk O., Koloč M.: *Photochemical and Thermal Transformation of Lignite*, v knize: „Carbon and Carbonaceous Composite Materials“ Structure-Property Relationships, Eds. Wright M. A., Palmer K. R., Marx D. T., World Sci. Publ., London 1996, p. 76-89
14. Pouchlý J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*, VŠCHT Praha, 1998
15. Hiemenz P.C., Rajagopalan P.: *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 3rd Ed., Marcel Dekker 1997
16. Klouda P.: *Moderní analytické metody, Ostrava, 2003*, Ostrava, 2003
17. *Laballiance* [online], <http://www.laballiance.cz>

8. SEZNAM HLAVNÍCH SYMBOLŮ

α, β	fáze systému
s	povrch, který odděluje fáze
G	Gibbsova energie
μ	chemický potenciál
A	specifický povrch sorbentu
Γ	povrchový nadbytek
K_D	distribuční konstanta
R	retenční faktor
V_R	retenční objem
V_M	mrtvý retenční objem
V'_R	retenční objem
F_m	objemový průtok
A	plocha píku