

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie

Barbara Špačková

**REDUKCE POLUTANTŮ
NANOČÁSTICEMI PYROFORICKÉHO
ŽELEZA**

Bakalářská práce

Olomouc 2014

Vedoucí práce: RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární rešerše a informace, které jsem využila, jsou uvedeny v seznamu použitých zdrojů. Souhlasím se zpřístupněním této práce v knihovně Katedry fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....

Barbara Špačková

Za trpělivost, ochotu, čas a cenné rady bych chtěla ze všeho nejvíc poděkovat vedoucí své práce RNDr. Evě Otyepkové, Ph.D. Za vstřícný přístup a pomoc Bc. Ivo Medříkovi. Dále bych chtěla poděkovat paní Karle Slavičkové taktéž za ochotu a vstřícnost. V neposlední řadě mé díky patří pracovníkům Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů za poskytnuté vzorky a pracovišti Katedry fyzikální chemie PřF UP v Olomouci, že mi umožnilo vykonat nezbytné experimenty potřebné k vytvoření této práce. Mé díky patří i mým rodičům, kteří mi umožnili studovat na vysoké škole, za jejich trpělivost a všestrannou podporu.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Barbara Špačková
Název práce:	Redukce polutantů nanočásticemi pyroforického železa
Typ práce:	Bakalářská práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2014
Abstrakt:	Tato práce se zaměřuje na testování redukčních vlastností dvou typů nestabilizovaných nZVI při interakci s roztokem šestimocného chromu. Zabývá se porovnáváním redukčních schopností obou typů nanočástic s cílem určit, který je účinnější. Dalším cílem je vytvoření koncentrační závislosti jednoho typu nZVI. Ke stanovení šestimocného chromu byla použita spektrofotometrická metoda založená na reakci Cr(VI) s 1,5-difenyلكarbazidem za vzniku intenzivně zbarveného komplexu.
Klíčová slova:	nZVI, Cr(VI), 1,5-difenyلكarbazid
Počet stran:	47
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český

Bibliographic identification:

Author's first name and surname:	Barbara Špačková
Title:	Reduction of pollutants by means of pyrophoric iron nanoparticles
Type of thesis:	Bachelor thesis
Department:	Department of physical chemistry
Supervision:	RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.
Year of presentation:	2014
Abstract:	<p>The aim of this thesis is to test reduction properties of two types non-stabilized nZVI when interacting with solution of hexavalent chromium. This thesis deals with the comparison of reduction abilities both types of nanoparticles to determine the most effective ones. Another aim is to determine concentration dependence of one type of nZVI. A spectrophotometric method based on formation of intensively colored complex of 1,5-diphenylcarbazide was used to determine presence of hexavalent chromium.</p>
Key words:	nZVI, Cr(VI), 1,5-diphenylcarbazide
Number of pages:	47
Number of appendices:	0
Language:	Czech

OBSAH

ÚVOD	7
1 TEORETICKÁ ČÁST	8
1.1 CHROM.....	8
1.1.1 Vlastnosti chromu	8
1.1.2 Výskyt chromu	8
1.1.2.1 Chrom ve vodě.....	9
1.1.2.2 Chrom v půdě.....	9
1.1.2.3 Chrom v atmosféře.....	9
1.1.3 Využití chromu.....	9
1.1.4 Toxicita chromu	10
1.1.5 Mobilita chromu.....	10
1.2 NANOMATERIÁLY	10
1.2.1 Nanočástice železa	11
1.2.1.1 Vlastnosti nZVI.....	11
1.2.1.2 Reaktivita nZVI	12
1.2.1.3 Příprava nZVI	14
1.2.1.4 Odstraňování polutantů pomocí nZVI	16
1.2.1.5 Odstraňování chromanů pomocí nZVI	18
1.2.1.6 Aplikace nZVI do kontaminovaných lokalit	19
1.2.1.7 Ekotoxicita nZVI	20
1.2.1.8 Mobilita nZVI.....	22
2 PRAKTICKÁ ČÁST	23
2.1 MATERIÁL.....	23
2.1.1 Chemikálie	23
2.1.2 Pomůcky a přístroje.....	23
2.2 EXPERIMENT	23
2.2.1 Roztoky	23
2.2.2 nZVI.....	24
2.3 STANOVENÍ CHROMANŮ KOLORIMETRICKOU METODOU	24
2.4 POSTUP.....	25
2.5 KINETIKA REAKCE.....	26
3 VÝSLEDKY A DISKUZE	27
3.1 REDUKCE Cr(VI) POMOCÍ nZVI	27
3.2 KINETICKÁ MĚŘENÍ	27
3.3 REAKTIVITA JEDNOTLIVÝCH TYPŮ nZVI.....	29
3.4 KONCENTRAČNÍ ZÁVISLOST JEDNOHO TYPU NESTABILIZOVANÝCH nZVI	36
4 ZÁVĚR	40
5 SUMMARY	41
6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	42

ÚVOD

Téma ekologie a momentální stav naší planety jsou v dnešní době stále diskutovanou otázkou. Široká veřejnost se každý den dostává do kontaktu s různými projekty, které se snaží zlepšit stav životního prostředí, jež nás obklopuje. V posledních letech je zřejmá pozitivní změna ve všeobecném vnímání ekologických problémů. Bylo by velkou chybou tuto problematiku přehlížet a nesnažit se nalézt vhodné řešení pro zlepšení stávajícího stavu.

Úniky, nevhodné nakládání a skladování chormu jsou hlavními důvody přítomnosti jeho značného množství v životním prostředí. Tento fakt je alarmující vzhledem k toxickým účinkům, které vykazuje jeho šestimocná forma. Z tohoto důvodu je v popředí zájmů více sfér nalézt vhodnou metodu odstranění těchto nebezpečných látek, které na nás v našem prostředí číhají.

Jedním z moderních materiálů, který vykazuje výborné vlastnosti pro použití v sanačních technologiích životního prostředí, jsou nanomateriály. Nanotechnologie jsou slibné a zajímavé molekulární technologie. Zahrnují nemálo oblastí vědy a technických aplikací. Poprvé se veřejnost setkala s pojmem nanotechnologie v roce 2010, kdy byla udělena Nobelova cena za fyziku, ruskému vědci Andre Geimovi za studium grafenu.

Kvůli aktuálnosti této tematiky, jsem si ve spolupráci se svou vedoucí RNDr. Evou Otyepkovou, Ph.D. vybrala jako téma bakalářské práce „Redukci polutantů nanočásticemi pyroforického železa“. Jelikož je toto téma velice obsáhlé, zaměřila jsem se pouze na jeden kontaminant. Tímto polutantem je poměrně často se vyskytující šestimocný chrom, který se v přírodě vyskytuje ve větší míře v důsledku antropogenní činnosti, ve formě chromanů či dichromanů.

Tato práce je zaměřena na studium redukčních vlastností dvou typů nestabilizovaných nanočástic nulamocného železa při interakci s šestimocným chromem a porovnání těchto vlastností na základě zjištěných rychlostních konstant. Dále se zabývá srovnáním efektivity různých navážek téhož typu materiálu.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Chrom

1.1.1 Vlastnosti chromu

Chrom se nalézá v periodické tabulce v šesté podskupině a je řazen mezi přechodné prvky. Jeho relativní atomová hmotnost je 52,00. Má šest valenčních elektronů, a proto jeho maximální oxidační číslo je šest. Vyskytuje se v oxidačních stupních od -II po VI, ale nejstálejšími oxidačními stavy jsou II, III, IV, VI (Kameníček et al., 2009).

Chrom je stříbrobílý lesklý kov, stálý na vzduchu. Této vlastnosti se využívá hlavně při ochraně železných výrobků proti korozi. Chrom ve formě chromitých sloučenin patří mezi esenciální stopové prvky zúčastňující se kontroli metabolismu glukózy a lipidů savců (Kameníček et al., 2009; Kotaš, Stasicka, 2000).

Chrom v oxidačním čísle šest je toxický a karcinogenní jak pro lidi, tak i pro zvířata (Niu et al., 2005). Inhalací Cr (VI) může dojít k perforaci nosní přepážky, astmatu, bronchitidě, pneumonii, zánětu hrtanu a zvýšenému výskytu bronchogenního karcinomu. Při styku s kůží Cr (VI) sloučeniny mohou vyvolávat kožní alergie, dermatitidu, kožní nekrózu a kožní erozi (Gad, 1989; Lee et al., 1995). Toxické vlastnosti chromu jsou výsledkem možnosti svobodného šíření přes buněčné membrány a silným oxidačním potenciálem (Kotaš, Stasicka, 2000). Chromany jsou stabilní hlavně v alkalickém prostředí. V kyselém prostředí mohou chromany převažovat jen při vysokých hodnotách oxidačně-redukčního potenciálu. Hexavalentní chrom kromě jiného ovlivňuje i chuť a zabarvení vody (Pitter, 1990).

1.1.2 Výskyt chromu

Chrom je široce rozšířen v zemské kůře ve formě chromitu (FeCr_2O_4) nebo krokoitu (PbCrO_4). Objevuje se také v minerálech obsahujících hliník, který doprovází (Pitter, 2009). Může se objevovat v odpadní vodě z různých zdrojů, jako je tavení kovů, galvanické pokovování, metalurgie a barvářský průmysl. Vyskytuje se buď jako chroman (CrO_4^{2-} , HCrO_4^-) nebo jako dichroman ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Ve vodním systému se vyskytuje především v oxidačních stupních III a VI. Cr (III) je esenciální mikronutrient (Ma et al., 2012). V US je šestimocný chrom považován za hlavní polutant (Niu et al., 2005).

1.1.2.1 Chrom ve vodě

Chrom ve vodách pochází z přírodních zdrojů, jako jsou zvětrávání horninových složek, mokré srážky, suchý spad z atmosféry a odtoku z pozemních systémů. Ve většině přírodních vod se koncentrace chromu pohybuje pod $50 \mu\text{l}^{-1}$, což je nejvyšší povolená hodnota pro pitnou vodu (Pitter, 1990).

Místní zvýšení koncentrace chromu ve vodách (především pak v řekách) je způsobeno vypouštěním odpadních vod z metalurgického průmyslu, galvanického průmyslu, z barvení, chladících věží a jiných chemických odvětví. Velikost znečištění závisí na charakteru průmyslových procesů využívajících chrom (Kotaš, Stasicka, 2000). Přesné chemické formy, ve kterých je chrom přítomen v oceánu a povrchových vodách, nejsou známy. Teoreticky může chrom přetrvávat v šestimocném stavu ve vodě s nízkým obsahem organických látek. Ve formě trojmocného chromu bude tvořit nerozpustné sloučeniny v přirozeném pH vody, není-li chráněna tvorbou komplexu (IPCS, 2014).

1.1.2.2 Chrom v půdě

Hlavním zdrojem chromu v půdách je zvětrávání jejich mateřských materiálů. Zvýšení místní koncentrace chromu v půdě pochází z radioaktivního spadu a vymývání atmosférických částic obsahujících chrom, stejně jako z ložisek kalů a odpadů z průmyslové činnosti, kterého také obsahují. V půdách je chrom přítomen především jako nerozpustný $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{aq}$ nebo Cr (III) adsorbovaný do půdních složek, které brání chromu ve vyplavování do podzemních vod nebo jeho příjmu rostlinami. Dominantní forma chromu je silně závislá na hodnotě pH (Kotaš, Stasicka, 2000).

1.1.2.3 Chrom v atmosféře

Mezi hlavní lidské činnosti, které přispívají ke zvýšení chromu v atmosféře, patří: hutnictví, výroba žáruvzdorných cihel, galvanické pokovování, spalování paliv a výroba chromanů a dichromanů, pigmentů. Výroba cementu, kyseliny fosforečné, spalování odpadů a kalů jsou dalšími potenciálními zdroji atmosférického chromu. Mezi hlavní přírodní zdroje se řadí sopečné erupce a eroze půd a hornin (Kotaš, Stasicka, 2000).

1.1.3 Využití chromu

Soli trojmocného chromu se používají ve sklářském průmyslu k barvení skla a kožedělném průmyslu při čištění kůží. Právě kožedělný průmysl může být zdrojem kontaminace

chromem v povrchových vodách. Sloučeniny šestimocného chromu se využívají při výrobě barev a v textilním průmyslu jako oxidační činidlo (Eckhardt, Martínková, 2010). 80% rud chromu se využije v metalurgickém průmyslu (Barnhard, 1997).

1.1.4 Toxicita chromu

Cr (VI) je vysoce toxický. Podle mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny (IARC) je klasifikován jako karcinogen. Působí jak dlouhodobě, tak i krátkodobě na lidi, zvířata a rostliny. Způsobuje zdravotní potíže jako je poškození jater, plicní kongesce, zvracení, těžký průjem. Kvůli toxicitě je maximální koncentrace Cr (VI) ve vodě podle EU směrnic, WHO a US EPA stanovena na hodnotu 0,05 mg/l (IARC, 1990; Kim et al., 2012; Pitter, 1990). Ulcerace a perforace nosní přepážky se vyskytují často u pracovníků zaměstnaných v odvětvích produkujících šestimocný chrom. Kromě inhalace, přímý kontakt nosní přepážky s kontaminovanou rukou způsobuje nosní expozici. Rakovina nosní přepážky nebyla zaznamenána. Projevy akutní toxicity jsou zvracení, průjem a krvácení do trávicího traktu, což způsobí kardiovaskulární šok. Pokud pacient přežije po intoxikaci zhruba 8 dní, projevuje se tato intoxikace nekrózou jaterní tkáně, tubulární nekrózou ledvin, otravou krve a krvetvorných orgánů (IPCS, 2014).

1.1.5 Mobilita chromu

Valenční stav prvku významně ovlivňuje jeho migrační schopnosti. Šestimocný chrom je velmi dobře rozpustný ve vodě a tak i mobilní. V trojmocném stavu je naopak málo rozpustný, tudíž i nemobilní. Mobilita většiny kontaminantů, především toxických kovů, silně závisí na tom, zda je prostředí oxidační nebo redukční. Stejně tak rozdílná adsorbovatelnost ovlivňuje migrační schopnost chromu v půdě a horninovém prostředí (Černík et al., 2010).

1.2 Nanomateriály

Nanotechnologie jsou odvětvím pohybujícím se v řádu nanometrů (1-100 nm). Pro aplikace v oblasti životního prostředí, nanotechnologie nabízí potenciál nových funkčních materiálů, procesů a zařízení s unikátní aktivitou vůči kontaminantům, zvýšenou mobilitu ve složkách životního prostředí. Mnoho environmentálních technologií založených právě na využití nanomateriálů jsou předmětem velmi aktivního výzkumu a vývoje. Očekává se, že se uplatní jako další generace environmentálních technologií s cílem zlepšit nebo nahradit dosavadní. Nanočástice jsou typické tím, že mají silné magnetické a katalytické

vlastnosti. Mohou mít také unikátní optické, magnetické a chemické vlastnosti, které jsou dány jejich velmi malou velikostí. Tyto efekty jsou nejvýraznější pro velmi malé částic, menší než 10-20 nm a přirozeně mizí, ve většině případů, při dosažení velikosti 40 nebo 50 nm. Dostatečně malé magnetické nanočástice vykazují superparamagnetické chování (Černík et al., 2010).

1.2.1 Nanočástice železa

Železo je velmi jemný magnetický materiál. Má nízkou magnetickou anizotropii, díky čemuž jsou nanočástice tak atraktivním materiálem.

1.2.1.1 Vlastnosti nZVI

Nanočástice elementárního železa mají kulovitý tvar a díky malým rozměrům se velká část atomů Fe nachází na povrchu, což umožňuje, aby byly přístupny reakcím. Jádro nanočástice je tvořeno atomy elementárního železa. Na povrchu nanočástice se nachází vrstva tvořená oxidy železa tzv. core-shell structure. Obal ve styku s vodou se nachází ve formě FeOOH, zatímco jádro zůstává kovové nebo Fe⁰. Tloušťka obalu pravděpodobně roste se zvyšující se oxidací jádra nZVI (z anglického nanoscale zero-valent iron) (Holba et al., 2013; Li, Zhang, 2006).

Povrch částic je zpravidla stabilizován vhodným povrchově aktivním činidlem, protože nanočástice bez další povrchové ochrany se jeví jako pyroforické a oxidují se hořením v kontaktu se vzdušným kyslíkem, což klade velmi vysoké nároky na skladování, přepravu a samotné aplikace do podzemních vrtů. Tyto pyroforické nanočástice se uchovávají pod argonovou nebo dusíkovou atmosférou, aby se zamezilo nežádoucí transformaci Fe⁰ na oxid železitý (Fe₂O₃). Jako povrchové stabilizátory se uplatily např. vzácné kovy, škrob, celulóza, guarová guma, polysacharidy, polyelektrolyty, polyakrylová a polymaleinová kyselina, látky Tween60 a 80 (Liu et al., 2010; Černík, Zbořil, 2013). Na velikost, tvar a složení nanočástic má významný vliv především způsob jejich přípravy (Černík et al., 2010).

Z klasické elektrochemie je známo, že reaktivní kovy, jako je právě železo, slouží jako elektronové donory nebo redukčních činidla pro redukci a vysrážení méně reaktivních kovových iontů. ZVI (Fe²⁺/ Fe) má standardní potenciál (E⁰) -0,41 V, což je méně, než v případě Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Ni a Se (Li,Zhang, 2006).

Mezi jednotlivými částicemi tvořícími disperzní podíl působící přitažlivé síly. Tyto síly jsou v případě kulovitých částic nepřímo úměrné první mocnině vzdálenosti jejich povrchů. Interakční energie mezi makroskopickými útvary klesá se vzdáleností méně než mezi jednotlivými molekulami. Ve výsledku se částice spojují tak rychle, jak k sobě stačí difundovat. Z důvodu velkého měrného povrchu částic je jich povrchová energie vysoká a tendence k agregaci výrazná (Černík et al., 2010). Agregací rozumíme koagulace a flokulace koloidních částic a útvary tak vznikající se označují jako agregáty (Kvítek, Panáček, 2007). Důležitým úkolem je zlepšení stability a disperzibility syntetizovaných nanočástic (nZVI) (Kim et al., 2012).



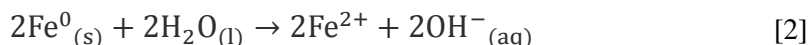
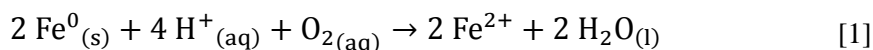
Obrázek 1 Nanočástice pyroforického železa (Černík, Zbořil, 2013)

1.2.1.2 *Reaktivita nZVI*

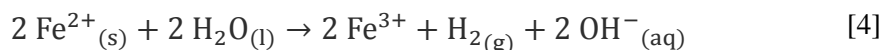
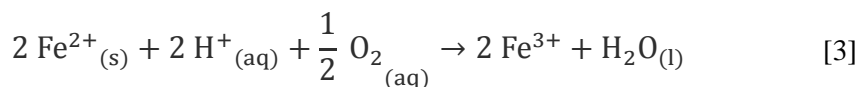
Slabou stránkou železa je jeho reaktivita zvláště s vodou a kyslíkem. Jedná se o reakci velmi podobnou běžnému rezavění, tj. oxidaci železa v přítomnosti oxidantu a vody. Oxidace je změna oxidačního stavu z Fe^0 na kladně nabitě kationy Fe^{2+} a Fe^{3+} , které se vysráží ve formě nerozpustných hydroxid-oxidů, např. FeOOH . Oxidy a hydroxidy železa

jsou zcela běžné sloučeniny vyskytující se v horninovém prostředí. Z pohledu jejich vlivu na životní prostředí se jedná o látky netoxické (Černík, Zbořil, 2013). Koroze je tedy degradace materiálu způsobená prostředím, ve kterém se Fe^0 nachází. Výroba všech kovů z oxidu vyžaduje přísun energie a v důsledku toho má materiál silnou termodynamickou hnací sílu pro návrat do jeho přirozeného nízkoenergetického stavu. Tento proces reverze je nejčastěji označován jako koroze nevyhnutelný proces.

Ke korozi nZVI dochází v první řadě prostřednictvím elektrochemického procesu s anodickými a katodickými komponentami. Anodická reakce zahrnuje rozpuštění Fe^0 a je spojen s redukcí redoxně přístupných druhů na katodě (Crane, Scott, 2012).

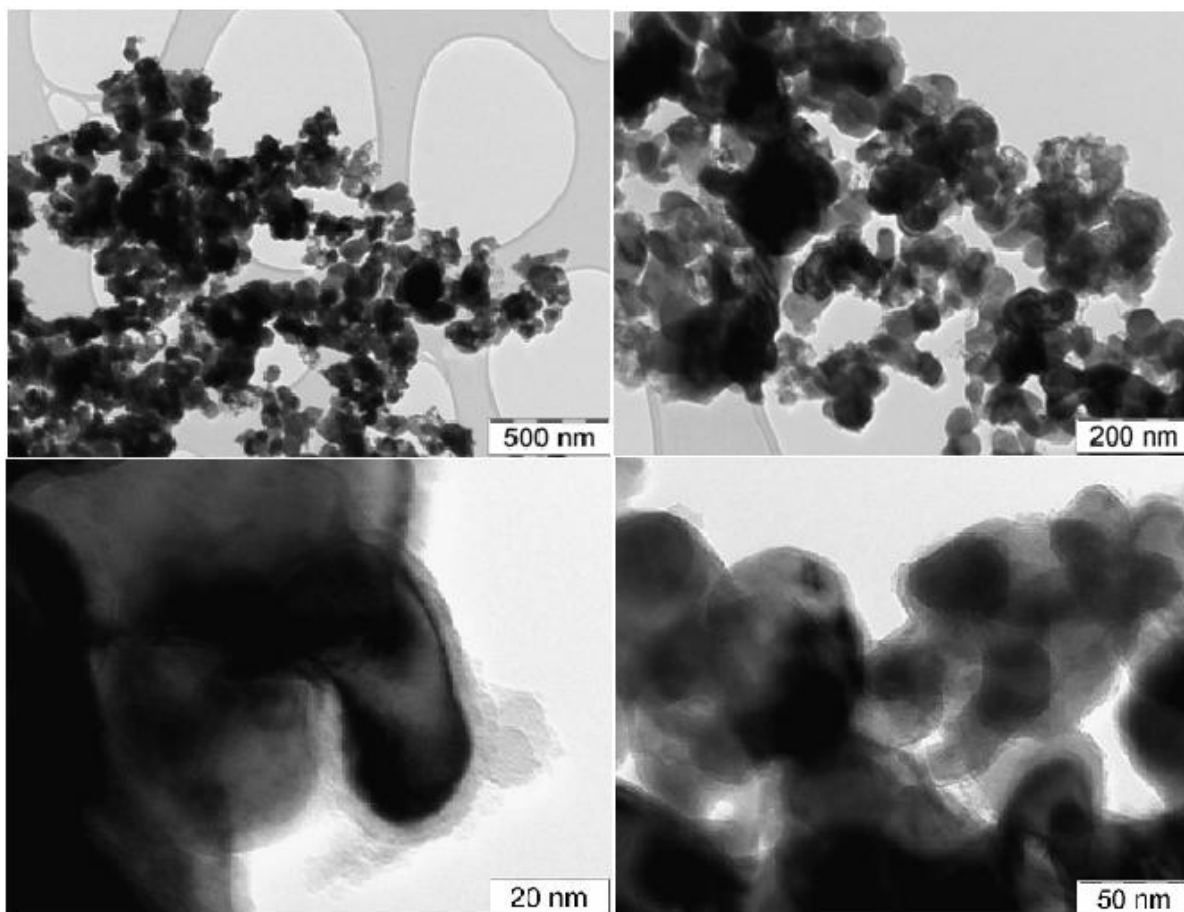


Hlavním produktem těchto reakcí je dvojmocné železo, které může podstoupit další oxidační transformace za vzniku Fe^{3+} (Crane, Scott, 2012; Choe et al., 2000).



Nanočástice mají tendenci být reaktivnější než větší částice (Huber, 2005). Jelikož k redukcí kontaminantů dochází na pevném povrchu železa, menší velikost částic Fe^0 znamená větší specifický povrch a v důsledku toho se zvyšuje reaktivita. Proto jsou nanočástice Fe^0 v popředí zájmu jako nástroj na odstraňování kontaminantů. Existuje zde však stále několik technických výzev spojených s nZVI aplikací, například jak předcházet agregaci, jak docílit zvýšení jejich stability a opětovného použití. Nanočástice jsou slibnými kandidáty pro sanaci kontaminovaných ploch. Během odstraňování kontaminantů nanočásticemi železa hraje významnou roli pH. Povrchová modifikace předchází problémům jako je agregace a stabilita (Li et al., 2012). Hromadění částic je přičítáno magnetickým silám mezi částicemi železa (Niu et al., 2005).

Významnou vlastností železných nanočástic je jejich schopnost migrace v podzemní vodě. Díky svým koloidním rozměrům jsou částice schopny putovat od místa aplikace ke znečištěné oblasti vzdálené mnoho metrů. Místo vytváření permanentních podzemních bariér stačí pouze vyvrtat několik vrtů a nanočástice do nich velmi jednoduchou cestou aplikovat. Následně se nanočástice ponechají dále migrovat znečištěným prostředím (Černík, Zbořil 2013).



Obrázek 2 TEM snímky pyroforického železa typu Fe₃ komerčně vyrobeného firmou NANO IRON (poskytnuty RCPTM)

1.2.1.3 Příprava nZVI

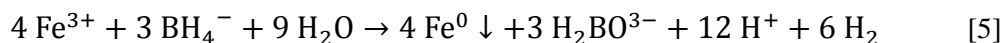
Na velikost, tvar a složení nanočástic má vliv zejména způsob jejich přípravy. Existují dva základní způsoby přípravy nanočástic, fyzikální nebo chemické metody.

Chemické metody mají na rozdíl od fyzikálních výhodu v tom, že je snazší kontrolovat výslednou velikost nanočástic již během jejich přípravy. Mezi nejpoužívanější metody přípravy nZVI patří redukce oxidů železa. Principem této metody je postupný vznik a nárůst jednotlivých kovových jader. Volbou vhodných podmínek můžeme připravit

nanočástice žádaných velikostí a tvarů. Mezi chemické metody přípravy nanočástic patří: redukce v plynné fázi, odstranění ligandů z organokovových sloučenin, elektrochemická metoda, výroba v prostředí reverzních micel, řízené chemické spolusrážení, pulzní elektrodekompozice, sprejování tekutým pískem a redukce v plynné fázi (Černík et al., 2010; Li et al., 2006).

Pro fyzikální metody je charakteristické, že vyprodukované nanočástice bývají zpravidla kolísavě velké. Jejich průměry se pohybují od 10 nm a výše. Příprava se odehrává jako mechanické mletí hrudkových materiálů. Mezi fyzikální metody přípravy nanočástic se řadí kondenzace v inertním plynu, těžká plastická deformace, vysokoenergetické mletí kulovým mlýnkem a zpevňování dávkami ultrazvuku (Černík et al., 2010; Li et al., 2006).

Hlavní metoda syntézy nZVI za laboratorních podmínek je použití tetrahydridoboritanu sodného k redukci železitých solí [5]. U těchto nanočástic dochází přirozeně k hromadění individuálních částic (Kim et al., 2012; Zhang et al., 2006).



Použití uzavíracích činidel, jako jsou například polymery nebo povrchově aktivní látky, brání hromadění nanočástic a zvyšují disperzibilitu roztoku. Účinnou metodou stabilizování těchto nanočástic je také použití dalšího rozpouštědla podporujícího účinek prvního.

Přítomnost tohoto rozpouštědla redukuje nukleace a růst individuálních nanočástic. Karbonylová rozpouštědla jako aceton, etanol a butan (C=O vazby), která mohou být selektivně redukována tetrahydridoboritanem sodným, jsou použitelné a užitečné přísady (Kim et al., 2012).

Další metody přípravy nanočástic železa: Termální dekompozice pentakarbonylu železa [$\text{Fe}(\text{CO})_5$]. Jedná se o metastabilní organokovovou sloučeninu, jejíž snadný rozklad z ní činí extrémně užitečné činidlo. Vše, co je potřeba k syntéze nanočástic železa je pentakarbonyl železa, energie ve formě tepla, vhodný systém rozpouštědlo/povrchově aktivní látka a odstranění jediného vedlejšího produktu (CO). Výťažnost této reakce se pohybuje kolem 50% (Huber, 2005).

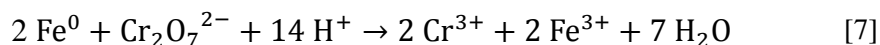
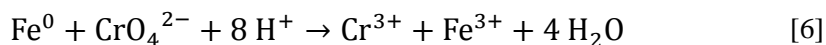
Využití nZVI k *in situ* redukci kontaminantů je příkladem reduktivních abiotických sanačních metod. Tato metoda má velký sanační potenciál. Použití nanoželeza je sanační metodou použitelnou pro širokou škálu kontaminantů, od jednoduchých kationtů a aniontů, až po složité organické halogenované sloučeniny jako jsou bromované difenylethery, polychlorované dibenzo-p-dioxiny a jiné organické pesticidy, těžké kovy, jako je chrom, arsen nebo uran. Další skupinou jsou redukovatelné anionty, jako jsou fosforečnany, dusičnany nebo sírany. Největší uplatnění nalézá nanoželezo při dechloraci organických sloučenin, především chlorovaných ethenů, dále pak polychlorovaných bifenyly a dalších halogenovaných sloučenin (Černík et al., 2010; Klimková et al., 2010).

Efektivita této metody závisí na schopnosti dopravit nanočástice do horninového prostředí a zajistit jejich kontakt s kontaminantem. Nanoželezo je na lokalitách aplikováno do horninového prostředí vtláčením ve formě vodné suspenze s koncentracemi v řádech jednotek gramů na litr. Do aplikačních vrtů je nanoželezo transportováno prouděním podzemní vody. Zásadním parametrem, který ovlivňuje migrační schopnosti nanočástic, je jejich velikostní distribuce a její stabilita v čase. Díky vysoké reaktivitě mají nanočástice vysokou tendenci k agregaci, a tak vytvářejí větší konglomeráty. Ty nemohou dobře migrovat v proudu podzemní vody. Jednou z možností, jak zamezit nežádoucímu shlukování, je modifikace povrchu nanočástic pomocí chemických látek (Černík et al., 2010).

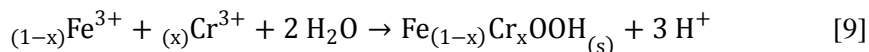
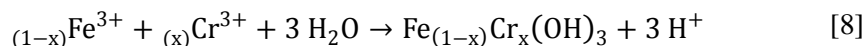
Nanočástice kovů lze v oblasti sanačních technologií využít kromě rozkladu organických kontaminantů také k imobilizaci toxických kovů Cr, Ni, Pb, Cu, Zn, As, U, Se, Cd, Hg apod. Princip interakce s chromem, podobně jako u chlorovaných látek je podstatou sanačního procesu redoxní děj na povrchu nZVI, při kterém se železo uplatňuje jako velmi dobrý donor elektronů a kontaminant jako akceptor. Zredukovaný toxický kov se následně sráží ve formě nerozpustného hydroxidu, nebo se adsorbuje na vznikajících hydroxid-oxidy Fe (Černík et al., 2010).

1.2.1.5 Odstraňování chromanů pomocí nZVI

Interakce s chromem je velmi dobře prozkoumána. Chrom se v přírodě vyskytuje především díky lidské činnosti v šestimocné toxické formě buď jako aniont CrO_4^{2-} , nebo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Tyto anionty jsou v podzemní vodě silně mobilní. Vyskytují se však jen v oxidačním prostředí s vysokou hodnotou E_H . Pokud dojde ke snížení E_H , nastává redukce šestimocného chromu na trivalentní chrom. Vzniká nejčastěji hydroxid chromitý. Sloučeniny trojmocného chromu jsou sice velmi málo rozpustné, a proto imobilní, ale není obtížné je odstranit. Tuto reakci lze popsat rovnicemi [6] a [7] (Černík et al., 2010; Niu et al., 2005).



Následné srážení trivalentního chromu ve $\text{Cr}(\text{OH})_3$ či $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_x(\text{OH})_3$ lze popsat rovnicemi [8] a [9].



Chemická redukce je známá tím, že odstraňuje rapidně a efektivně šestimocný chrom. Předpokládá se, že mechanismus redukce tohoto polutantu pomocí Fe^0 je cyklický a skládá se z více reakcí elektrochemické koroze. Díky extrémně vysoké reaktivitě, původně vytvořené nanočástice mají tendenci buď reagovat s okolním médiem (rozpuštěný kyslík nebo voda) nebo se rychle hromadit, což ústí ve formaci mnoha velkých částic a rychlé ztrátě reaktivity (Niu et al., 2005).

Rostoucí koncentrace Fe^0 výrazně zvyšuje účinnost odstranění Cr (VI). Účinnost odstranění šestimocného chromu značně vzrůstá s klesajícím pH. Porovnání ukázalo, že Fe^0 nanočástice mohou dosáhnout vyšší účinnosti než Fe^0 piliny nebo pudr, ale nemohou po delší dobu udržet aktivitu, kvůli hromadění nanočástic. Koncentrace Fe^0 má významný efekt na redukci Cr (VI). Elektrochemická analýza reakčního procesu ukázala, že $\text{Cr}(\text{OH})_3$ by měl být finálním a dominantním produktem redukce (Niu et al., 2005).

Reakci mezi Fe^0 a chromany lze považovat za reakci pseudo-prvního řádu, ve které je rychlostní konstanta normalizována na celkovou plochu železa (Li et al., 2006).

1.2.1.6 Aplikace nZVI do kontaminovaných lokalit

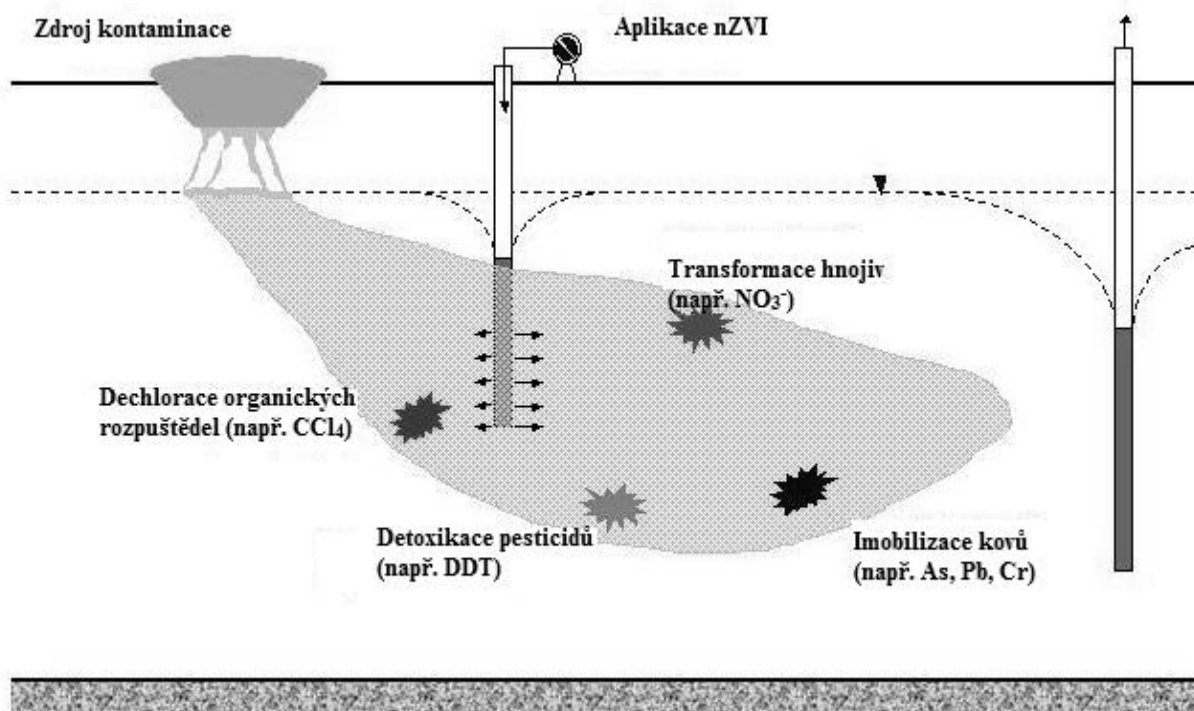
Efektivita sanace a negativní vlivy na ekotoxicitu jsou potřebné pro nalezení vhodné sanační metody. Z hlediska šetrnosti metod k prostředí je přirozené, že oxidačně-redukční sanační technologie by měly brát ohled na základní povahu prostředí, ve kterém jsou uplatňovány. Metody využívající změn oxidačně-redukčních vlastností prostředí se většinou aplikují *in situ*, což s sebou přináší řadu benefitů, jelikož podzemní voda s kontaminací se nevynáší na povrch mimo sanované podzemí. Na druhou stranu použití metod *in situ* přináší i řadu komplikací. Oxidačně-redukční metody jsou zpravidla nové a jejich aplikace na konkrétním místě vyžaduje hlubší fázi přípravy (Černík et al., 2010).

Využití nanočástic Fe^0 *in situ* redukci kontaminantů je příkladem reduktivních abiotických sanačních metod. Tato metoda má velký sanační potenciál. Použití nZVI je sanační metodou použitelnou pro širokou škálu kontaminantů, od jednoduchých kationtů a aniontů až po složité organické halogenované sloučeniny, těžké kovy, jako je chrom, arsen nebo uran. Další skupinou jsou redukovatelné anionty, jako jsou fosforečnany, dusičnany nebo sírany. Největší uplatnění nalézá nZVI při dechloraci organických sloučenin, především chlorovaných ethenů, dále pak polychlorovaných bifenyly a dalších halogenovaných sloučenin (Černík et al., 2010).

Nanočástice železa reprezentují novou generaci technologií sanace životního prostředí, která by mohla být z hlediska nákladů efektivním řešením některých náročných ekologických problémů čištění. Zajišťují nesmírnou flexibilitu pro „*in situ*“ aplikace. Několik faktorů naznačuje, proč by mohly být nanočástice velmi univerzálním nástrojem pro sanace. Hlavní je jejich malá velikost (1-100 nm). Pro porovnání typická bakteriální buňka má průměr v řádu 1 μm (1000 nm) (Zhang, 2003).

Nanočástice mohou být efektivně transportovány pomocí toku spodní vody. Nejčastěji se tyto nanočástice aplikují ve formě suspenze. Voda s nanočásticemi může být pod tlakem vstříkována a/nebo samospádem putovat do kontaminovaného mraku, kde je nutná úprava. Nanočástice mohou zůstat v suspenzi po prodloužených časových periodách, aby založily „*in situ*“ zónu léčby. Vykazují výjimečnou flexibilitu jak pro „*in situ*“ aplikace, tak i pro „*ex situ*“ aplikace (Zhang, 2003).

Efektivita sanace se zlepšuje se vzrůstající dávkou nZVI, klesající počáteční koncentrací polutantu a průtokovou rychlostí vody (Qiu et al., 2012).



Obrázek 4 nZVI in situ sanace (Zhang, 2003)

1.2.1.7 Ekotoxicita nZVI

Aplikace nanomateriálů s sebou přináší i potřebu výzkumu jejich možných negativních dopadů na přírodu a člověka. Studium toxicity nanomateriálů je nutným aspektem pro jejich zavedení do praxe. Ve vodním prostředí se toxicita nanomateriálů studuje vůči bakteriím, houbám, vodním rostlinám a vyšším organismům (Černík, Zbořil, 2013).

Vystavení lidského organismu nanočásticím je výsledkem rapidního rozvoje těchto technologií, který se snaží uspokojit potřeby především chemického průmyslu a medicíny. Nanočástice vstupují do organismu nejčastěji dýchacími cestami, gastrointestinálním traktem a kůží (Radad et al., 2012).

nZVI zřetelně působí na oxidačně-redukční potenciál a pH vodního prostředí. Dochází k tomu v závislosti na množství kyslíku, teplotě a složení okolního materiálu. Nesmí se opomíjet různé povrchové modifikace nZVI, které se používají k jeho stabilizaci. Tyto materiály, které se k nZVI přidávají, mohou také význačně ovlivnit mikroorganismy. Z tohoto důvodu je třeba využívat látky biologicky rozložitelné a netoxické (Černík et al., 2010).

Výzkumy ukázaly, že nZVI se nejeví jako toxické nebo jinak nebezpečné pro lidský organismus (Qiu et al., 2012; Němeček et al., 2013). Naopak aplikací nanoželeza může docházet ke zlepšení ekotoxikologických vlastností jimi ošetřené vody (Holba et al., 2013). Avšak v případě aplikace nZVI do půdy, lze pozorovat určitou doprovodnou ekotoxicitu, která by mohla ovlivňovat způsobilost k reprodukci a délku života těchto organismů. To vše je však závislé na druhu a množství nZVI (El-Temseh, Joner, 2012).

Ekotoxikologický test s *Vibrio fischeri* provedený ve studii Němeček et al., 2012 neindikoval žádné negativní změny v toxicitě podzemní vody, na kterou byla aplikována sanační metoda s využitím právě nZVI. Testy kultivace, PLFA (phospholipid fatty acid analysis) a již zmínění ekotoxikologické testy nezaznamenaly žádné směrodatné změny v toxicitě vod, které byly upravovány pomocí nZVI. Aplikace nZVI vyústila v rapidní pokles oxidačně-redukčního potenciálu a zvýšení pH jeden den po aplikaci. Kultivační test ukázal, že aplikace nZVI nemá vliv na životaschopnost bakterií přítomných v místě aplikace (Němeček et al., 2013).

Avšak nZVI vykazuje selektivní toxicitu, jelikož se osvědčilo v boji s toxickými sinicemi. Nejen, že nanoželezo dokáže zabít buňky sinic, ale dokáže i navázat na povrch vznikajícího oxidu navázat jedovatý mikrocystin, který se uvolňuje rozkladem buněk. V koncentracích, ve kterých je nanoželezo smrtící pro sinice, je téměř netoxické pro vyšší vodní organismy jako jsou dafnie, vodní rostliny a ryby. nZVI je schopno z vody vyvazovat i fosfor, který je důležitou látkou pro život právě sinic. Předchází tak samotnému vzniku a kontaminaci vod (Černík, Zbořil, 2013).

1.2.1.8 Mobilita nZVI

Všeobecně se předpokládá, že nanočástice budou vysoce mobilní v porézním prostředí, protože jsou mnohem menší, než jsou příslušné pórovité prostory, ale to je pouhé zjednodušení. Obecně platí, že mobilita nanočástic v oblasti prostředí nasycených porézních materiálů je určena součinem počtu srážek nanočástic s porézním médiem na jednotku transportní vzdálenosti a pravděpodobnost, že kolize vyústí v odstranění nanočástice ze systému průtoku. Ke kolizi může dojít třemi způsoby: Brownova difúze, zachycení a gravitační sedimentace.

Aspektem ovlivňujícím mobilitu nZVI je již zmíněná agregace v případě povrchově nemodifikovaných nanočástic, velikost částic, iontová síla, složení půdy, rychlost proudění podzemní vody, nadměrná koroze v případě železných nanočástic a sorpce na okolní horninové prostředí (Černík, Zbořil, 2013; Li et al., 2006; Tratnyek, Johnson, 2006).

Klíč ke zlepšení mobility částic se nachází v modifikaci jejich povrchových vlastností. Alternativním způsobem, jak zlepšit mobilitu materiálu, aniž by se změnilo jeho povrchové vlastnosti, je zvýšit velikost částic (Crane, Scott, 2012).

2 PRAKTICKÁ ČÁST

2.1 Materiál

2.1.1 Chemikálie

Během experimentu byly použity tyto chemikálie:

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

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

1,5-difenyلكarbazid, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$, p. a., Fluka Analytical

Chroman draselný, K_2CrO_4 , p. a., Lachema

Etanol pro UV, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, p. a., 99,8%, Lach-Ner

2.1.2 Pomůcky a přístroje

Při práci v laboratoři bylo použito běžné laboratorní sklo. Vzorky byly odebírány pomocí automatických pipet značky Biohit, následně byly filtrovány přes filtry Minisart RC 25 od firmy Sartorius Stedim Biotech velikosti pórů 20 μm .

K míchání vzorků byly použity rotační míchačky značky IKA MS3 Basic.

Měření absorpčních spekter bylo prováděno na spektrofotometru Specord S600 od firmy AnalytikJena.

Dále byl pro přípravu vzorků a roztoku 1,5-difenyلكarbazidu použit ultrazvuk značky Ficher Brand FB11201.

2.2 Experiment

2.2.1 Roztoky

Zásobní roztok šestimocného chromu ($c \sim 21,42 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) byl připraven rozpuštěním odpovídajícího množství chromanu draselného (K_2CrO_4) v destilované vodě ($\sim 80 \text{ mg}$ v 1 l).

Roztok 1,5-difenyلكarbazidu (DFK) o hmotnostní koncentraci 1% byl připraven rozpuštěním odpovídajícího množství DFK v etanolu pro UV. Rozpuštění bylo urychleno vložением roztoku do ultrazvuku. Takto připravený roztok byl vždy zabalen do hliníkové

fólie, aby se předešlo vystavení roztoku světlu a tak jeho degradaci. Roztok byl před každým měřením připravován čerstvý.

Kyselina sírová o hmotnostní koncentraci 96% byla zředěna s destilovanou vodou v poměru 1:1 (v/v) a uchovávána v zásobní nádobě z tmavého skla.

2.2.2 nZVI

Byly testovány dva druhy nanočástic pyroforického železa. Konkrétně se jednalo o pyroforické železo typu Fe₃ a o suspenzi pyroforického železa typu Fe₂ ve vodě. Tyto nanočástice poskytl pro tento experiment Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů v Olomouci (RCPTM). Tyto vzorky byly připraveny redukcí oxidů železa v redukční atmosféře.

Nestabilizované nanočástice NI_N byly navažovány v inertní atmosféře. Následně byly uchovávány v lednici v 1 ml metanolu do druhého dne, kdy se provádělo měření.

Suspenze NI_S ve vodě byla připravována pomocí laboratorního dispergátoru a uchovávána taktéž v lednici do druhého dne, kdy se provádělo měření.

Typ železa			
Označení používané v RCPTM	Označení používané v této práci	Plocha povrchu	Charakteristika
Fe ₃	NI_N	17,8	Nestabilizované vzorky Fe vyrobené firmou NANOIRON
Fe ₂ suspenze	NI_S	15,0	Suspenze nanočástic Fe ₂ ve vodě připravená v RCPTM na laboratorním dispergátoru

Tabulka 1 Charakteristika vzorků nZVI použitých v této práci

2.3 Stanovení chromanů kolorimetrickou metodou

Jako metoda stanovení šestimocného chromu byla vybrána kolorimetrická metoda. Nabízí selektivní a citlivé stanovení Cr(VI). Umožňuje postup založený na reakci Cr(VI) s 1,5-difenykarbazidem (DFK) a následnou fotometrickou detekcí.

Předpokládá se, že Cr (VI) v mírně kyselém prostředí oxiduje 1,5-difenyلكarbazid na difenyلكarbazón. Sám se poté redukuje na Cr(III). Reakční produkty okamžitě vytváří intenzivně zbarvený červenofialový komplex. Poprvé byla tato metoda navrhuta počátkem 20. století a stále se jedná o jeden z nejcitlivějších způsobů stanovení šestimocného chromu (Cazenueve, 1900; Pflaum, Howick, 1956; Prochácková, Foltin, 1997).

Molární absorpční koeficient detekovaného komplexu Cr činí $\sim 40\,000\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Ma et al., 2012). Absorpční maximum má při 540 nm (Pflaum, Howick, 1956)

Pro průběh reakce je potřebné kyselé prostředí. V této práci byly použity kyselina sírová a kyselina trihydrogenfosforečná (Prochácková, Foltin, 1997).

2.4 Postup

Experiment byl prováděn za laboratorní teploty. Byly používány 60 ml vialky, do kterých bylo naváženo vždy potřebné množství nZVI a přidán 1 ml metanolu. Před každým měřením byly vialky s nZVI a metanolem zhruba 10 minut ponechány v ultrazvukové lázni, aby se docílilo snížení aglomerace nanočástic. Po vyjmutí vialek bylo přidáno k nZVI 40 ml zásobního roztoku chromanu draselného ($c \sim 80\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) a tím započal samotný experiment. Následně byly vialky umístěny do rotačních míchaček, kde byly protřepávány rychlostí cca $750\text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$.

Následně bylo v čase t z vialek odebíráno 1,5 ml směsi a směs byla přefiltrována pomocí injekční stříkačky přes PES filtr do odměrné baňky o obsahu 50 ml. V odměrné baňce bylo vždy připraveno zhruba polovina destilované vody, 0,15 ml konc. kyseliny trihydrogenfosforečné a 0,5 ml kyseliny sírové zředěné 1:1 (v/v).

K takto připravené směsi bylo poté přidáno 0,5 ml 1% roztoku 1,5-difenyلكarbazidu v UV etanolu. Ve chvíli přidání 1,5-difenyلكarbazidu ke směsi se začal na stopkách měřit čas vybarvovací reakce. Odměrná baňka se směsí byla doplněna po rysku destilovanou vodou a protřepána.

5 minut po přidání roztoku 1,5-difenyلكarbazidu bylo změřeno absorpční spektrum v rozsahu vlnových délek 350-750 nm. Maximum bylo odečítáno při vlnové délce 540 nm. K měření na spektrofotometru byly použity křemenné kyvety o délce 1 cm.

Vzorek odebíraný v čase $t = 0$ pocházel pouze ze zásobního roztoku. Nepřišel tedy do jakéhokoliv kontaktu s nZVI.

Z naměřených hodnot absorbance byl stanoven obsah Cr(VI) v dílčích reakčních časech.

2.5 Kinetika reakce

Redukci Cr(VI) je možno popsat prostřednictvím kinetického modelu pseudo-prvního řádu reakce formulovaného rovnicí [10].

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c \quad [10]$$

Po úpravě předchozího vztahu dostaneme rovnici:

$$\ln c = \ln c_0 - k \cdot t \quad [11]$$

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

V praxi lze hodnotu k zjistit, jestliže vyneseme hodnoty $\ln c$, případně $\ln (c/c_0)$ proti reakčnímu času t . Následně proložíme vynesené body přímkou lineární regrese. Z rovnice lineární regrese je následně odečtena hodnota k .

V případě hodnocení reaktivity nZVI je vhodnější volbou využít normalizovanou rychlostní konstantu vztaženou na plochu povrchu k_{SA} [$\text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{l}$]. Tato konstanta bere v úvahu i koncentraci plošného povrchu kovu ρ_A [$\text{m}^2 \cdot \text{l}^{-1}$] a hmotnostní koncentraci kovu ρ_m [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$] (Alowitz, Scherer, 2002).

Normalizovanou rychlostní konstantu lze vypočítat podle rovnice:

$$\ln c = \ln c_0 - k_{SA} \cdot \rho_A \cdot t \quad [12]$$

Koncentraci plošného povrchu kovu ρ_A lze vypočítat podle rovnice:

$$\rho_A = a_s \cdot \rho_m \quad [13]$$

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

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

V praktické části své práce jsem se zaměřila na pozorování reaktivity dvou druhů pyroforických nZVI. V prvním případě se jednalo o nestabilizované vzorky nanočástic železa a ve druhém o suspenzi nZVI ve vodě. Následně jsem se zaměřila na vytvoření koncentrační závislosti jednoho typu nestabilizovaných nZVI. Pro tento experiment byla vybrána pouze suspenze nestabilizovaných nanočástic.

Oba experimenty byly prováděny vždy s jednou výchozí koncentrací zásobního roztoku Cr(VI). V případě prvního experimentu se pracovalo se stejným množstvím NI_N i NI_S. Pro druhý experiment se vycházelo z různých navážek suspenze.

3.1 Redukce Cr(VI) pomocí nZVI

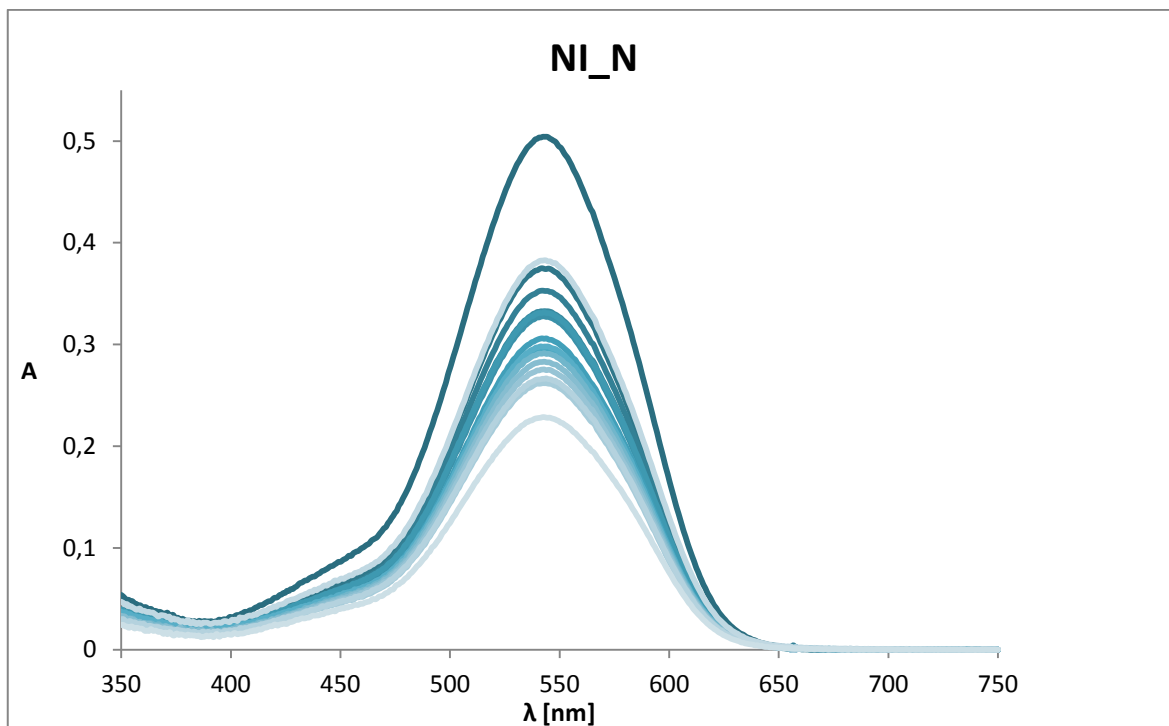
Jak již bylo řečeno v teoretické části, k redukci Cr(VI) s využitím nZVI, dochází díky dvojí vlastnosti nZVI adsorpce a redukce. Na počátku převládá převážně adsorpce a po ní následuje redukce. Předpokládá se, že Fe^0 redukuje Cr(VI) na jeho méně toxickou trivalentní formu. Mechanismus a rovnice související s touto problematikou jsou k nalezení v kapitole 1.2.1.5.

Železo se v tomto případě uplatňuje jako kvalitní donor a polutant se chová jako akceptor. Toxický kov, který je v této reakci zredukován se poté sráží ve formě nerozpustného hydroxidu. Může se také adsorbovat na vznikající hydroxid-oxidy železa (Černík et al., 2010).

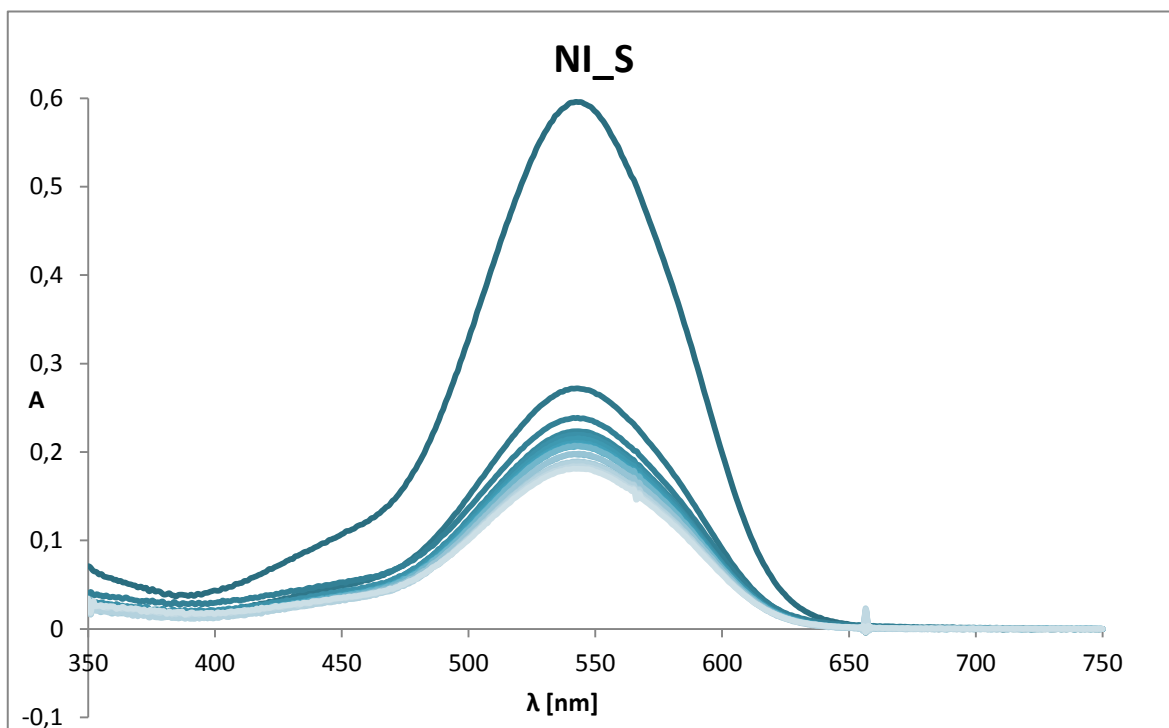
3.2 Kinetická měření

Pro zjištění momentální koncentrace šestimocného chromu bylo použito spektrofotometrické měření absorbance komplexu vznikajícího reakcí Cr(VI) a 1,5-difenyلكarbazidu. Absorpční maximum tohoto komplexu je nejvýraznější při vlnové délce 540 nm. Absorpční spektra reakce Cr(VI) a nZVI byla měřena v čase t . Více informací k této problematice je zmíněno v částech 2.3 a 2.4.

Z každého měření byla získána sada absorpčních spekter, která odpovídala postupnému snižování koncentrace šestimocného chromu v průběhu času ve sledovaném vzorku.



Graf 1 Absorpční spektrum komplexu Cr(VI) s 1,5- difenylkarbazidem po dobu působení nZVI na zásobní roztok Cr(VI), počáteční koncentrace $c_0(\text{Cr(VI)}) = 21,42 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; vzorek NI_N, $m_{\text{NI}_N} = 103 \text{ mg}$



Graf 2 Absorpční spektrum komplexu Cr(VI) s 1,5-difenylkarbazidem po dobu působení nZVI na zásobní roztok Cr(VI), počáteční koncentrace $c_0(\text{Cr(VI)}) = 21,42 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; vzorek NI_S, $m_{\text{NI}_S} = 100 \text{ mg}$

3.3 Reaktivita jednotlivých typů nZVI

V tomto experimentu byla pozorována reaktivita dvou typů nanočástic pyroforického železa, NI_N a NI_S. Vzorek NI_N byl navažován v RCPTM v Olomouci pod inertní atmosférou a byl k němu vždy přidán 1 ml metanolu. Druhý vzorek NI_S byl taktéž připravován v RCPTM a to pomocí laboratorního dispergátoru. Oba vzorky byly do druhého dne, kdy bylo prováděno měření, uchovávány v lednici.

Množství nZVI, pro pozorování reaktivity, bylo stanoveno na hodnotu 100 mg. V případě vzorku NI_N se navážka pohybovala v rozmezí 100-106 mg.

Počáteční koncentrace Cr(VI), používaného při experimentu, byla ve všech případech $21,42 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (zásobní roztok chromanu draselného o koncentraci $\sim 80 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$).

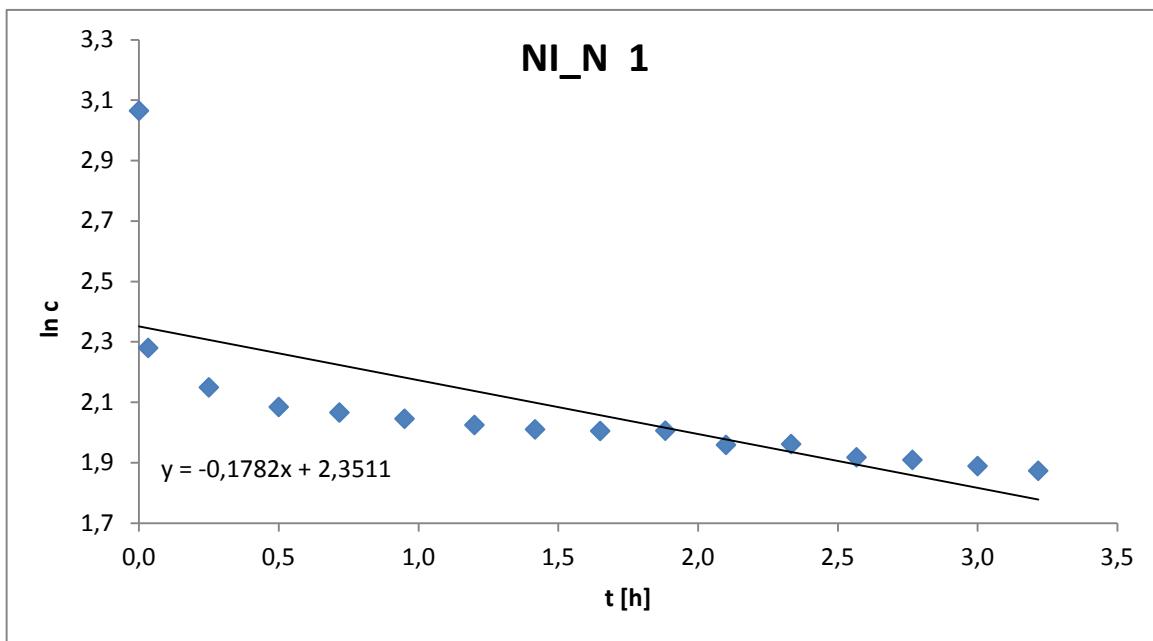
Pro každý typ nZVI byla měření několikrát opakována za účelem docílení reprodukovatelnosti získaných výsledků.

Typ nZVI	m_{nZVI} [mg]	k [h ⁻¹]	\bar{k} [h ⁻¹]	k_{SA} [h ⁻¹ ·m ⁻² ·l]	\bar{k}_{SA} [h ⁻¹ ·m ⁻² ·l]
	103	0,1806		$40,38\cdot 10^{-4}$	
NI_N	103	0,1820	$0,1803 \pm 0,0016$	$40,70\cdot 10^{-4}$	$40,31\cdot 10^{-4} \pm 0,35\cdot 10^{-4}$
	103	0,1782		$39,85\cdot 10^{-4}$	
	100	0,1558		$43,52\cdot 10^{-4}$	
NI_S	100	0,1531	$0,1559 \pm 0,0024$	$42,87\cdot 10^{-4}$	$43,59\cdot 10^{-4} \pm 0,62\cdot 10^{-4}$
	100	0,1589		$44,39\cdot 10^{-4}$	

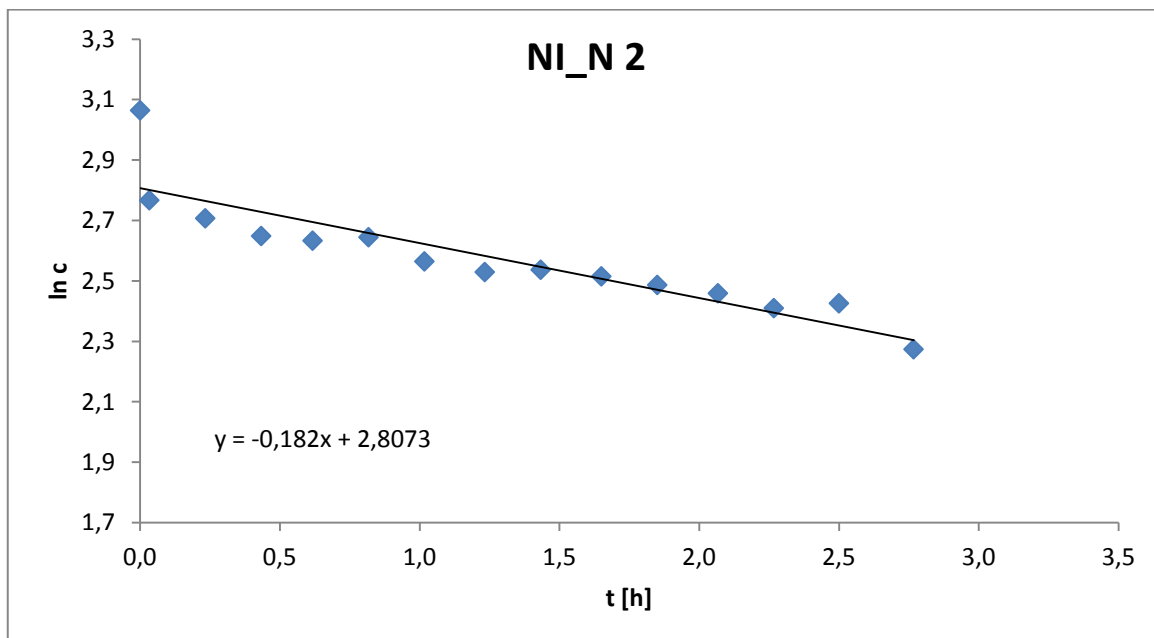
Tabulka 2 Hodnoty navážek nZVI, zdánlivých rychlostních konstant k , normalizovaných rychlostních konstant k_{SA} pro jednotlivá měření; průměrné hodnoty značeny pruhem

Z hodnot uvedených v tabulce 3 vyplývá, že nepatrně lepší účinnost vykazuje suspenze nestabilizovaných nanočástic NI_S. Rozdíl mezi hodnotami normalizované rychlostní konstanty k_{SA} pro každý typ materiálu se pohybuje v řádu desetitisícin ($3,28\cdot 10^4 \text{ h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{l}$).

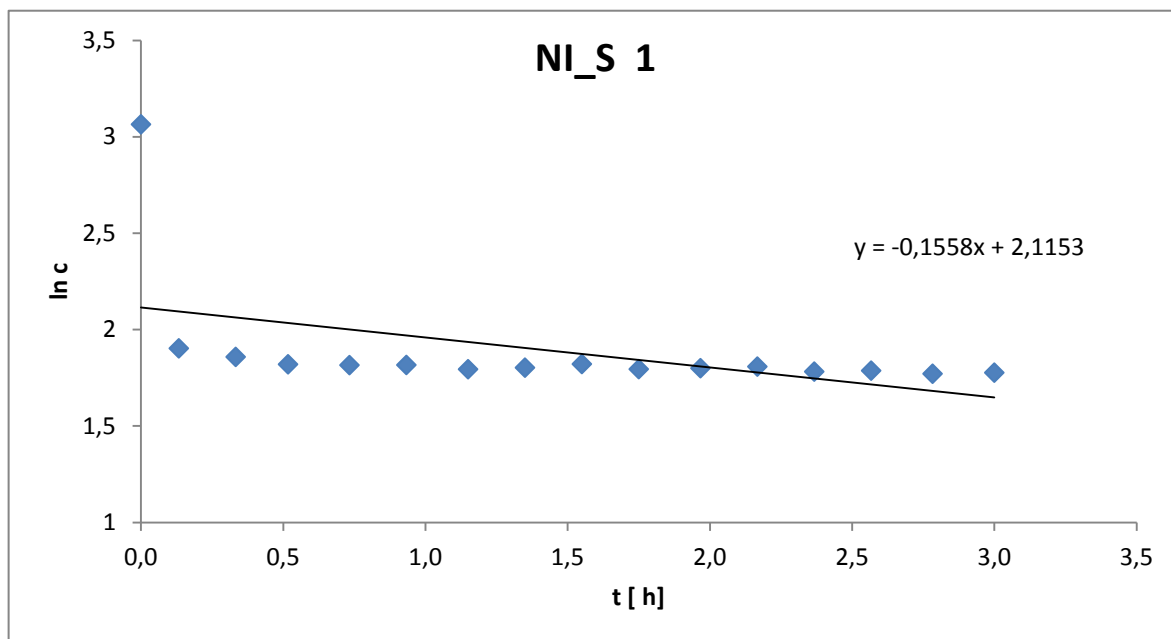
Grafy (3-6), které znázorňují kinetiku reakce pro každý typ nZVI, jsou uvedeny níže. Každému druhu testovaného materiálu přísluší dva grafy závislosti $\ln c$ na čase t , které ukazují právě jedno konkrétní měření. Z lineárních regresí byly zjištěny hodnoty zdánlivé rychlostní konstanty k pro každý vzorek a měření. Výsledné hodnoty uvedené v tabulce 3, které slouží pro porovnání, jsou brány jako průměrné z více měření.



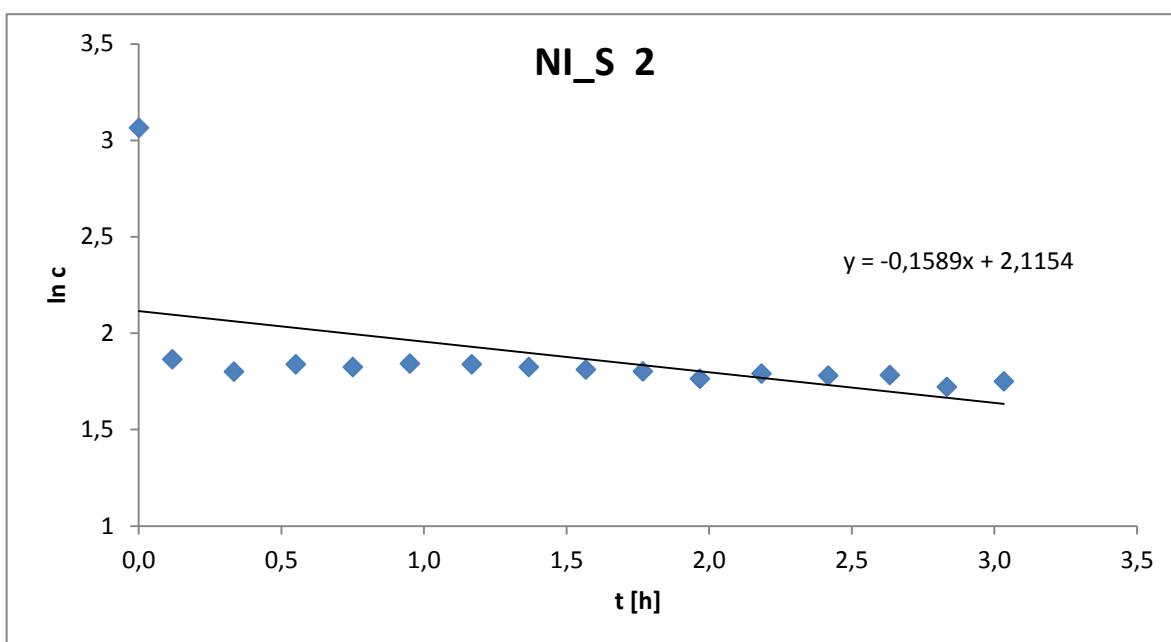
Graf 3 Závislost $\ln c$ na čase t ; $m_{\text{NI}_N} = 103 \text{ mg}$; $c_0(\text{Cr(VI)}) = 21,42 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$



Graf 4 Závislost $\ln c$ na čase t ; $m_{\text{NI}_N} = 103 \text{ mg}$; $c_0(\text{Cr(VI)}) = 21,42 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$



Graf 5 Závislost $\ln c$ na čase t ; $m_{\text{Ni}_2\text{S}} = 100 \text{ mg}$; $c_0(\text{Cr(VI)}) = 21,42 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$



Graf 6 Závislost $\ln c$ na čase t ; $m_{\text{Ni}_2\text{S}} = 100 \text{ mg}$; $c_0(\text{Cr(VI)}) = 21,42 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

Z grafů je zřetelný velký pokles koncentrace Cr(VI) na začátku experimentu u obou testovaných vzorků. Tento pokles je s největší pravděpodobností způsoben sorpcí Cr(VI) na povrch nZVI. Proces adsorpce netrvá dlouho z důvodu rychlého zahlcení povrchu nanočástice. Následně dochází k pomalejšímu poklesu koncentrace, jelikož převládá fáze redukce Cr(VI) na Cr(III), která je konzistentnější. Se stejným průběhem prvotní fáze odbourávání se můžeme setkat v literatuře (Ponder et al., 2000; Xu, Zhao, 2007).

Adsorpční fáze je patrná u obou testovaných materiálů. Z výsledků měření lze konstatovat, že tato fáze netrvá ani u jednoho vzorku déle jak 0,233 h (~ 14 min). Nejvýraznější pokles koncentrace je u vzorku NI_N patrný do ~ 0,033 h (~ 2 min) a u vzorku NI_S do ~ 0,017 h (~ 1 min) reakce. Obecně největší koncentrační pokles je výrazný pro čas, kdy byly ze systému odebírány první vzorky určené k měření.

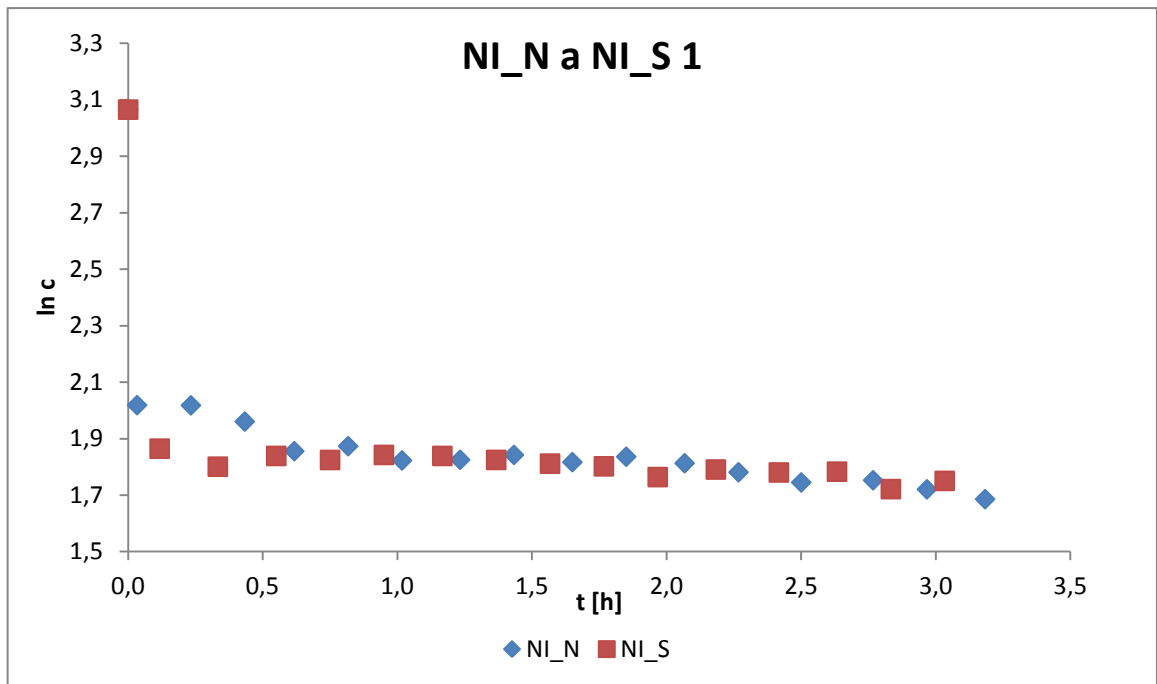
V tabulce 3 uvedené níže, jsou dány hodnoty procentuálního množství odstraněného Cr(VI) v různých reakčních časech t . Z tabulky je zřejmé, že u obou použitých materiálů můžeme pozorovat již zmíněný prudký prvotní pokles koncentrace.

V čase ~ 0,25 h (15 min) je zřejmé, že suspenze NI_S odbourala na začátku experimentu větší množství Cr(VI) než v případě NI_N. S postupem času, ale suspenze vykazuje konzistentní purifikační vlastnosti. Naopak u NI_N je rozdíl mezi množství odstraněného Cr(VI) v ~ 0,25 h a ~3 h více znatelný, než je tomu v případě zmíněné suspenze NI_S. V čase ~ 3 h se oba vzorky dostávají na velice blízké hodnoty množství odstraněného Cr(VI). Z toho lze usuzovat, že tyto vzorky vykazují velmi podobnou čistící schopnost.

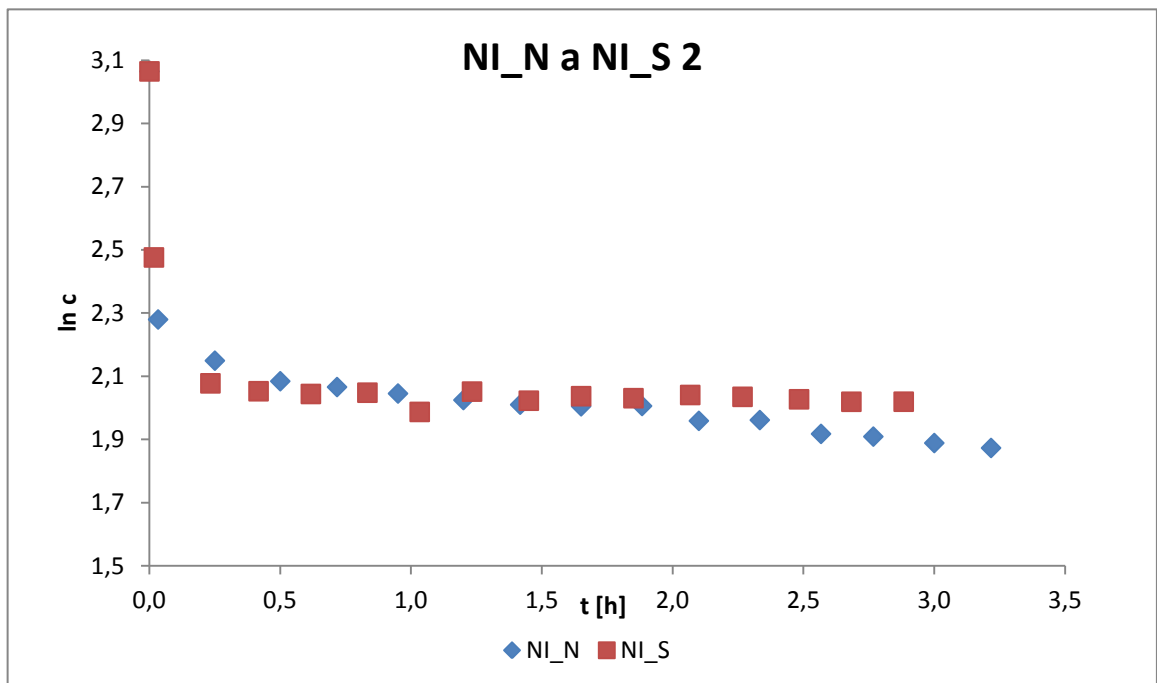
Typ nZVI	t [h]					
	0,00	0,25	0,75	1,00	2,50	3,00
% množství odstraněného Cr(VI)						
NI_N	0,00	64,91	70,17	71,13	73,29	73,93
NI_S	0,00	70,06	71,31	71,91	72,12	72,41

Tabulka 3 Hodnoty procentuálního množství odstraněného Cr(VI) z roztoku v různých časech t (počítáno s nejbližšími měřenými časy); $c_0(\text{Cr(VI)}) = 21,42 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Grafy 7 a 8 prezentují porovnání průběhu reakcí dvou typů nestabilizovaných nZVI. Body v obou grafech jsou proloženy přímkou lineární regrese. Reaktivita těchto materiálů je velmi podobná. Jak již bylo zmíněno, z výsledků měření vyplývá, že suspenze vykazuje konzistentnější čistící vlastnosti než je tomu v případě NI_N. V obou případech je výrazný počáteční koncentrační spád.



Graf 7 Grafické srovnání účinnosti nestabilizovaných vzorků NI_N a NI_S (číselné hodnoty je možné vyhledat v tabulce 2)



Graf 8 Grafické srovnání účinnosti nestabilizovaných vzorků NI_N a NI_S (číselné hodnoty je možné vyhledat v tabulce 2)

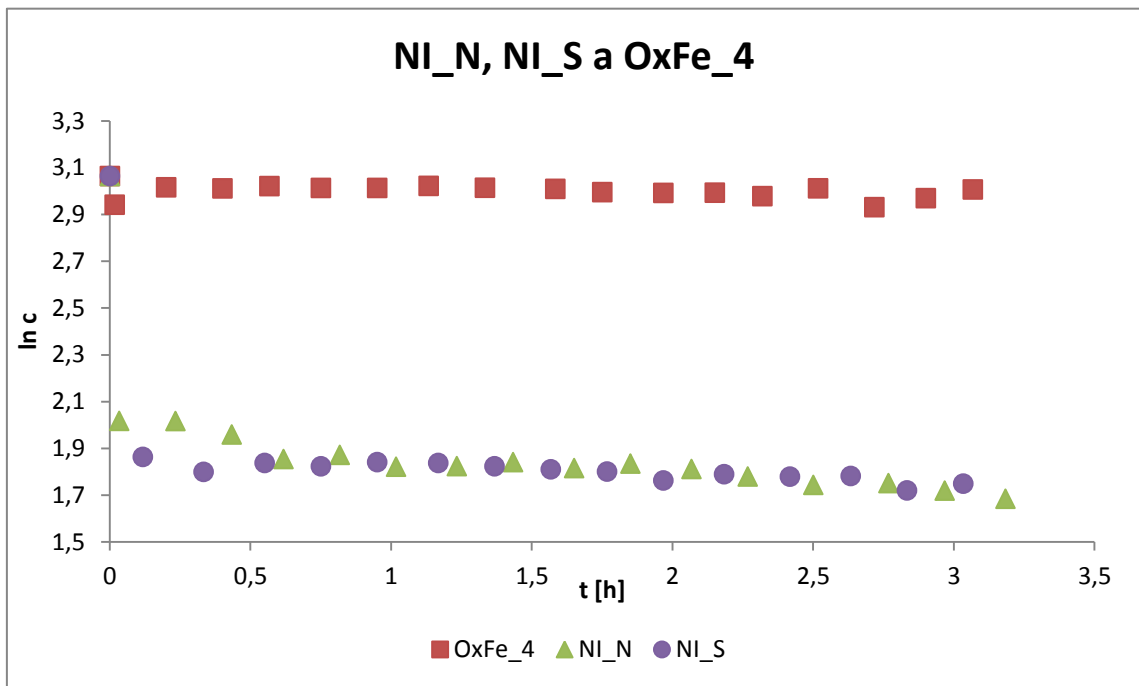
Jelikož se v této práci zabývám pouze nestabilizovanými nanočásticemi, poskytla mi hodnoty pro vzájemné porovnání těchto vzorků má kolegyně Klára Kostelanská, která se zabývá touto tematikou ve své bakalářské práci s názvem Redukce polutantů modifikovanými nanočásticemi železa, Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. Pro účely toho srovnání mi poskytla data ke vzorkům nanočástic stabilizovaného železa, které ve své práci uvedla pod názvy OxFe_4 a OxFe_12. Vzorek OxFe_4 je stabilizován 4 nm vrstvou oxidů železa a OxFe_12 je stabilizován 12 nm vrstvou oxidů železa.

Typ nZVI	a_s [$\text{m}^2 \cdot \text{l}^{-1}$]	m_{nZVI} [mg]	k [h^{-1}]	\bar{k} [h^{-1}]	k_{SA} [$\text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{l}$]	\bar{k}_{SA} [$\text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{l}$]
OxFe_4	17	100,4	0,0130	$0,0137 \pm 0,0070$	$3,12 \cdot 10^{-4}$	$3,28 \cdot 10^{-4} \pm 0,15 \cdot 10^{-4}$
		101,3	0,0144		$3,43 \cdot 10^{-4}$	
OxFe_12	15	101,0	0,1872	$0,1938 \pm 0,0066$	$47,8 \cdot 10^{-4}$	$52,10 \cdot 10^{-4} \pm 4,33 \cdot 10^{-4}$
		101,5	0,2004		$56,5 \cdot 10^{-4}$	

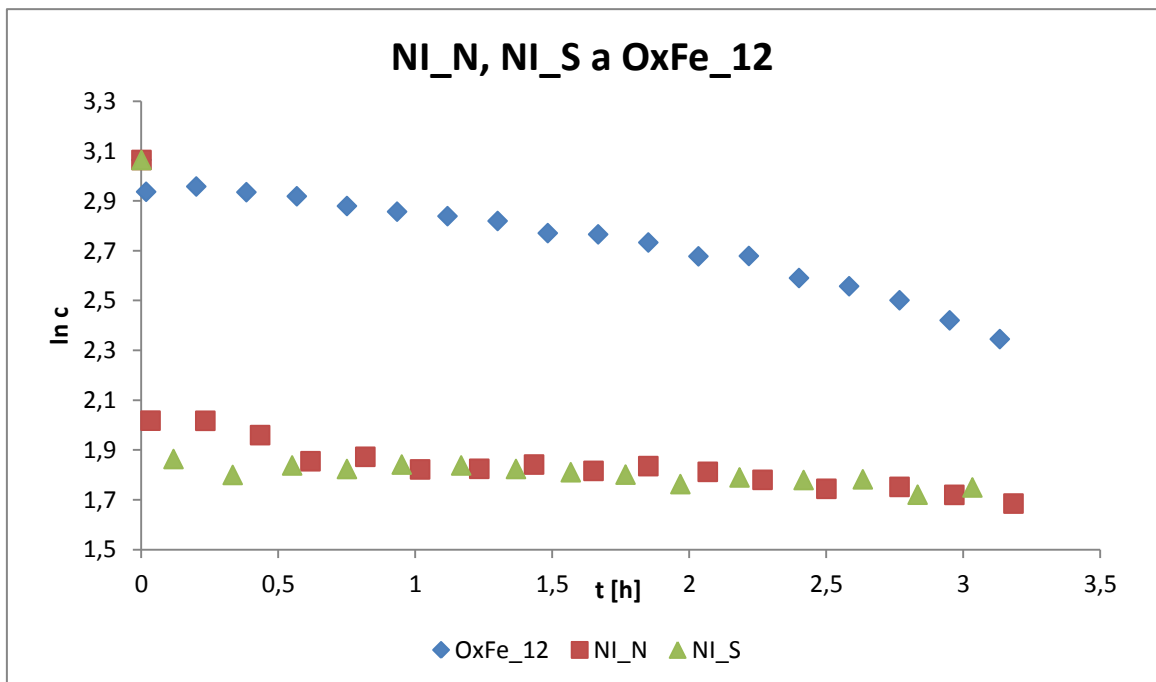
Tabulka 4 Hodnoty navážek stabilizovaných vzorků, specifických ploch a_s , zdánlivých rychlostních konstant k a normalizovaných rychlostních konstant k_{SA} (průměrné hodnoty jsou označeny pruhem), $c_0(\text{Cr(VI)}) = 21,42 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Ze samotných hodnot uvedených v tabulce 4 vyplývá, že stabilizované nanočástice typu OxFe_4 jsou mnohem méně reaktivní, než nestabilizovaný materiál (hodnoty k, k_{SA} jsou uvedeny v tabulce 2). Z grafu 9 je patrné, že zde nedochází k prudkému prvotnímu poklesu, jak tomu je v případě vzorků NI_N a NI_S. Průběh reakce se zdá poměrně konzistentní. Nedochází k žádnému prudšímu poklesu koncentrace Cr(VI) v průběhu celé reakce.

V případě druhého vzorku OxFe_12 je hodnota normalizované rychlostní konstanty k_{SA} (tabulka 4) o celý jeden řád vyšší než u OxFe_4, převyšuje dokonce i hodnoty k_{SA} obou vzorků nestabilizovaných nZVI použitých v této práci (tabulka 2). Z grafu 10 je patrná klesající tendence koncentrace Cr(VI). Opět zde není pozorovatelný počáteční prudký spád koncentrace.



Graf 9 Grafické srovnání účinnosti nestabilizovaných vzorků NI_N a NI_S se vzorkem OxFe_4 stabilizovaným 4nm vrstvou (hodnoty pro vzorky NI_N a NI_S jsou uvedeny v tabulce 2, pro vzorek OxFe_4 v tabulce 4)



Graf 10 Grafické srovnání účinnosti nestabilizovaných vzorků NI_N a NI_S se vzorkem OxFe_12 stabilizovaným 12 nm vrstvou (hodnoty pro vzorky NI_N a NI_S jsou uvedeny v tabulce 2, pro vzorek OxFe_12 v tabulce 4)

3.4 Koncentrační závislost jednoho typu nestabilizovaných nZVI

Ve druhé části této práce jsem se zaměřila na porovnávání reaktivity různých množství stejného vzorku nZVI a vytvoření jeho koncentrační závislosti. Pro tento experiment byla jako sledovaný materiál vybrána suspenze NI_S. Suspenze nestabilizovaných nanočástic má plochu povrchu $15,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Podrobnější charakteristika vzorku je uvedena v tabulce 1 na str. 24.

Počáteční koncentrace Cr(VI) byla opět $\sim 21,42 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ z důvodu vysoké reaktivity nestabilizovaných nanočástic. Experiment byl proveden pro 4 různé navážky nZVI. Množství naváženého materiálu se pohybovalo v rozmezí 25-100 mg.

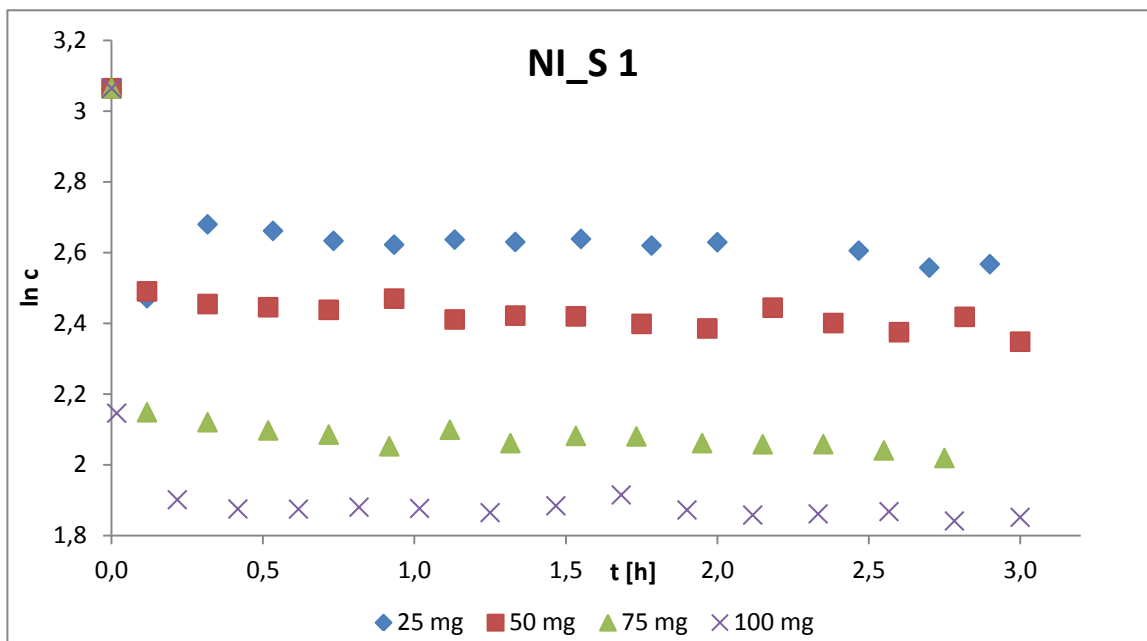
V tabulce 5 jsou uvedeny hodnoty zdánlivých konstant k a normalizovaných konstant k_{SA} pro různé navážky suspenze nestabilizovaných nanočástic. V případě nejnižší navážky vzorku NI_S vyšla nejvyšší normalizovaná rychlostní konstanta k_{SA} a v případě nejvyšší navážky naopak.

Tento jev je způsobený faktem, že použitím menšího množství nZVI dostáváme i menší koncentraci plošného povrchu kovu ρ_A . Tuto koncentraci lze vypočítat podle rovnice [13]. Ve výsledku se to projeví vyšší hodnotou k_{SA} . V tabulce 6 jsou uvedeny hodnoty procentuálního množství odstraněného Cr(VI) v závislosti na čase reakce. Tyto hodnoty odpovídají předpokládanému průběhu koncentrační závislosti. Nejvyšší procentuální množství šestimocného chromu bylo odstraněno za použití navážky 100 mg NI_S.

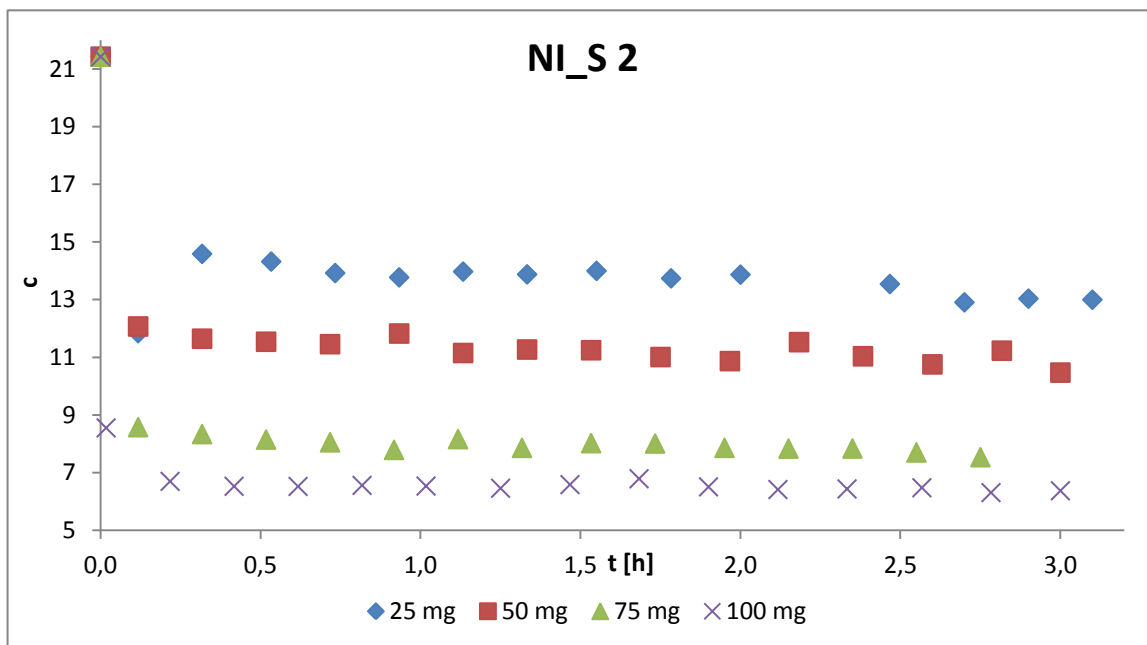
m_{NI_S}	k	\bar{k}	k_{SA}	\bar{k}_{SA}
[mg]	[h ⁻¹]	[h ⁻¹]	[h ⁻¹ ·m ⁻² ·l]	[h ⁻¹ ·m ⁻² ·l]
25	0,0520	0,0508 ± 0,0012	56,09·10 ⁻⁴	54,83·10 ⁻⁴ ± 1,27·10 ⁻⁴
	0,0496		53,56·10 ⁻⁴	
50	0,0923	0,0913 ± 0,0010	50,46·10 ⁻⁴	49,92·10 ⁻⁴ ± 0,55·10 ⁻⁴
	0,0903		49,37·10 ⁻⁴	
75	0,1070	0,1257 ± 0,0187	39,47·10 ⁻⁴	46,35·10 ⁻⁴ ± 6,88·10 ⁻⁴
	0,1443		53,23·10 ⁻⁴	
100	0,1482	0,1466 ± 0,0016	41,50·10 ⁻⁴	41,00·10 ⁻⁴ ± 0,49·10 ⁻⁴
	0,1450		40,50·10 ⁻⁴	

Tabulka 5 Hodnoty zdánlivé rychlostní konstanty k a normalizované konstanty k_{SA} pro různá množství vzorku NI_S (průměrné hodnoty jsou označeny pruhem), $c_0(\text{Cr(VI)}) = 21,42 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

Grafy 11 a 12 znázorňují průběh reakcí pro různá množství použitého materiálu a jejich vzájemné srovnání. Jedná se o zobrazení závislosti $\ln c$, respektive c na čase t . Je zde opět pozorovatelný strmý počáteční pokles koncentrace Cr(VI), který je podle výsledků měření pro nestabilizované vzorky typický. Podle předpokladu, nejreaktivnějším se jeví vzorek o hmotnosti 75 mg. Přesné hodnoty procentuálního množství odstraněného Cr(VI) jsou uvedeny v tabulce 6.



Graf 11 Porovnání průběhů reakcí (závislost $\ln c$ na t) pro různá množství NI_S ; $c_0(\text{Cr(VI)} = 21,42 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$



Graf 12 Porovnání průběhů reakcí (závislost c na t) pro různá množství NI_S ; $c_0(\text{Cr(VI)}) = 21,42 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

m_{NL_N} [mg]	t [h]				
	0,1	0,5	1,0	2,5	3,0
% množství odstraněného Cr(VI)					
25	31,92	33,17	35,73	36,80	39,34
50	43,68	46,15	47,98	49,82	51,14
75	59,98	61,98	63,65	64,07	64,83
100	60,09	69,57	69,87	69,97	70,30

Tabulka 6 Hodnoty procentuálního množství odstraněného Cr(VI) z roztoku v různých časech t (počítáno s nejbližšími měřenými časy); $c_0(\text{Cr(VI)}) = 21,42 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Z výše uvedené tabulky vyplývá, že s rostoucím množstvím použité suspenze nestabilizovaných nanočástic, stoupá i purifikační účinek materiálu. Zásadní pokles koncentrace Cr(VI) je zřetelný již do 0,1 h (~ 6 min). V případě navážky materiálu odpovídající 100 mg je v čase 0,1 h odstraněna více než polovina přítomného Cr(VI).

Průběh reakcí se jeví poměrně stálý a konzistentní. U všech vzorků o různých navážkách dochází k nejvýraznějšímu odstranění na počátku reakce a u navážek 75 mg a 100 mg následuje relativně rychlé ustálení rovnováhy.

Tyto vzorky se zdají být poměrně účinné, jejich zásadní nevýhodou je však nízká stabilita a problémy spojené se skladováním a trvanlivostí.

4 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce je zaměřena na testování účinnosti dvou typů nestabilizovaných nZVI při jejich interakci s Cr(VI) a na porovnání efektivity jednoho druhu testovaných nZVI v závislosti na navážce.

Jako kritérium pro určení míry efektivity byla zvolena normalizovaná rychlostní konstanta k_{SA} , která počítá jak z množstvím použitého materiálu, tak i s plochou povrchu. Tento aspekt je poměrně výhodný, jelikož rozdíly ve velikosti specifického povrchu různých typů nZVI mohou být výrazné.

V této práci byly testovány dva druhy nestabilizovaných nZVI. Tyto nanočástice vykazují poměrně velkou reaktivitu a čistící účinek. Ve srovnání se vzorkem povrchově modifikovaného nZVI, který je stabilizován 4 nm vrstvou, se nestabilizované nZVI jeví jako mnohem reaktivnější. Ve srovnání vzorku stabilizovaného 12 nm vrstvou se nestabilizované nZVI projevují jako méně reaktivní. Podle předpokladu by měly být nestabilizované vzorky obecně více reaktivní jak ty stabilizované. Tento fakt však může být způsoben problémy spojenými s agregací částic, které jsou pro nestabilizované nanočástice typické a snižují tak jeho účinnost.

Ze získaných výsledků je patrné, že se na procesu odstraňování Cr(VI) nepodílí pouze redukce, ale neodmyslitelnou roli hraje i adsorpce na povrchu testovaného materiálu. Ta se projevuje na samém počátku reakce. Zvláště u nestabilizovaných nanočástic je v důsledku adsorpce na začátku reakce zřetelný koncentrační spád Cr(VI). U povrchově modifikovaných nanočástic se tento pokles koncentrace neprojevuje.

Při testování koncentrační závislosti jednoho typu nZVI byla zjištěna závislost množství odstraněného Cr(VI) na navážce použitého materiálu.

5 SUMMARY

The aim of this thesis is to test the effectiveness of two types of non-stabilized nZVI when interacting with Cr(VI) and to compare the efficiency of one type of tested nZVI depending on the quantity of material.

The surface area normalized rate coefficient was chosen to be the efficiency criterion, as it takes account of both the amount of used material and its surface area. This aspect is quite favorable because of fact that the size of the specific surface area of various types nZVI may be different.

In this thesis were tested two types of non-stabilized nZVI. These nanoparticles are characterized by high reactivity and cleaning effect. In comparison with the modified sample of nanoparticles, which are stabilized by a layer of 4 nm, are the non-stabilized nZVI more reactive. The sample of modified nZVI by a layer 12 nm is more reactive than non-stabilized one. According the assumption, the non-stabilized nanoparticles should be more reactive. This problem can be caused by aggregation of nanoparticles which reduces their effectiveness.

The results indicate that the process of removing Cr(VI) doesn't involve only reduction but also adsorption on the surface of the tested material. The adsorption is detectable at the start of the reaction. We can clearly see the initial Cr(VI) concentration drop, which is the result of the sorption properties of the tested non-stabilized nanoparticles. In contrast to non-stabilized nanoparticles, we can't see this concentration drop in case of stabilized nanoparticles.

When testing various amounts of one non-stabilized type, the dependence of the amount of removed hexavalent chromium on quantity of nanoparticles was found.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

ALOWITZ, Michael J. a Michelle M. SCHERER. Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal. *Environmental Science*. 2002, vol. 36, issue 3, s. 299-306. DOI: 10.1021/es011000h. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es011000h>

BARNHART, Joel. Occurrences, Uses, and Properties of Chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* [online]. 1997, vol. 26, issue 1, S3-S7 [cit. 2014-04-08]. DOI: 10.1006/rtph.1997.1132.

CAZENEUVE, M. P., 1900. Sur la diphenylcarbazine, réactif très sensible de quelques composés métalliques : cuivre, mercure, fer au maximum, acide chromique. *Bulletin de la Société chimique de Paris* [online]. vol. 23, s. 701–706 [cit. 2014-04-20]. Dostupné z: <http://www.archive.org/details/bulletindelasoc35frangoog>

CRANE, R.A. a T.B. SCOTT. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2012, 211-212, s. 112-125 [cit. 2014-04-08]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.073. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389411014531>

ČERNÍK, Miroslav. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2010. 348 s. ISBN 978-80-7080-767-5.

ČERNÍK, Miroslav a Radek ZBOŘIL. Nanomateriály a zdravotně nezávadná voda. *Vodní hospodářství* [online]. 2013, roč. 63, č. 5, s. 140-143 [cit. 2014-04-13]. Dostupné z: <http://www.vodnihospodarstvi.cz/ArchivPDF/vh2013/vh05-2013.pdf>

ECKHARDT, Pavel, Marta MARTÍNKOVÁ. Další zdroj dat identifikace potenciálně kontaminovaných a kontaminovaných míst v ČR. *VTEI - Vodohospodářské technicko-ekonomické informace*. 2010, roč. 52, č. 2, s. 14-16. ISSN 0322-8916

EL-TEMSAH, Yehia S. a Erik J. JONER. Ecotoxicological effects on earthworms of fresh and aged nano-sized zero-valent iron (nZVI) in soil. *Chemosphere* [online]. 2012, vol. 89, issue 1, s. 76-82 [cit. 2014-05-01]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.04.020. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653512005188>

FILIP, Jan, Radek ZBORIL, Oldrich SCHNEEWEISS, Josef ZEMAN, Miroslav CERNIK, Petr KVAPIL a Michal OTYEPKA. Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite. *Environmental Science* [online]. 2007, vol. 41, issue 12, s. 4367-4374 [cit. 2014-05-01]. DOI: 10.1021/es062312t. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es062312t>

GAD, Shayne C. Acute and chronic systemic chromium toxicity. *Science of The Total Environment* [online]. 1989, vol. 86, 1-2, s. 149-157 [cit. 2014-04-20]. DOI: 10.1016/0048-9697(89)90201-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0048969789902015>

HOLBA, Marek, Jana MATYSÍKOVÁ, Michal DOŠEK, Daniel JANČULA, Přemysl MIKULA, Blahoslav MARŠÁLEK, Eliška MARŠÁLKOVÁ, Pavel BABICA, Petr NOVÁK, Karolína ŠIŠKOVÁ, Radek ZBOŘIL a Kateřina KEJVALOVÁ. Dočištění a hygienizace komunálního odtoku z ČOV pomocí směsi železnanu/železičnanu a nanočástic nulamocného železa. *Vodní hospodářství* [online]. 2013, roč. 63, č. 5, s. 144-149 [cit. 2014-04-13]. Dostupné z: <http://www.vodnihospodarstvi.cz/ArchivPDF/vh2013/vh05-2013.pdf>.

HUBER, Dale L. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles. *Small*. 2005, vol. 1, issue 5, s. 482-501 [cit. 2014-01-11]. DOI: 10.1002/sml.200500006. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/sml.200500006>

IARC, 1990. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Chromium, Nickel and Welding* [online]. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 687 s. [cit. 2014-05-02]. ISBN 92-832-1249-5. Dostupné z: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol49/mono49.pdf>

IPCS Health and safety guide [online]. Geneva: Published by the World Health Organization for the International Programme on Chemical Safety, 1988-, v. [cit. 2014-05-01]. ISBN 0259-7268. Dostupné z: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>

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

KIM, Jae-Hwan, Ji-Hun KIM, Varima BOKARE, Eun-Ju KIM, Yoon-Young CHANG a Yoon-Seok CHANG. Enhanced removal of chromate from aqueous solution by sequential adsorption–reduction on mesoporous iron–iron oxide nanocomposites. *Journal of Nanoparticle Research*. 2012, vol. 14, issue 8, [cit. 2014-02-20]. DOI: 10.1007/s11051-012-1010-6. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11051-012-1010-6>

KLIMKOVA, Stepanka, Miroslav CERNIK, Lenka LACINOVA, Jan FILIP, Dalibor JANCIK a Radek ZBORIL. Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching. *Chemosphere* [online]. 2011, vol. 82, issue 8, s. 1178-1184 [cit. 2014-04-11]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.075.

KOTAŠ, J. a Z. STASICKA. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*. 2000, vol. 107, issue 3, s. 263-283 [cit. 2014-04-11]. DOI: 10.1016/S0269-7491(99)00168-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749199001682>

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

LEE, C.K., K.S. LOW a K.L. KEK. Removal of chromium from aqueous solution. *Bioresource Technology* [online]. 1995, vol. 54, issue 2, s. 183-189 [cit. 2014-05-01]. DOI: 10.1016/0960-8524(95)00130-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0960852495001301>

LI, Yimin, Jianfa LI a Yuling ZHANG. Mechanism insights into enhanced Cr(VI) removal using nanoscale zerovalent iron supported on the pillared bentonite by macroscopic and spectroscopic studies. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2012, 227-228, (August 15, 2012), s. 211-218 [cit. 2014-05-08]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.034. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438941200516X>

LI, Xiao-qin a Wei-xian ZHANG. Iron Nanoparticles: the Core–Shell Structure and Unique Properties for Ni(II) Sequestration. *Langmuir* [online]. Překlad John Bester. 2006, vol. 22, issue 10, s. 4638-4642 [cit. 2014-04-08]. DOI: 10.1021/la060057k. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la060057k>

LI, Xiao-qin, Daniel W. ELLIOTT a Wei-xian ZHANG. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* [online]. 2006, vol. 31, issue 4, s. 111-122 [cit. 2014-04-11]. DOI: 10.1080/10408430601057611. Dostupné

z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408430601057611>

LIU, Tingyi, Lin ZHAO, Desheng SUN a Xin TAN. Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2010, vol. 184, 1-3, s. 724-730 [cit. 2014-04-08]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.099. Dostupné

z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389410011155>

MA, Jian, Bo YANG a Robert. H. BYRNE. Determination of nanomolar chromate in drinking water with solid phase extraction and a portable spectrophotometer. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2012, 219-220, (June 15, 2012), s. 247-252 [cit. 2014-05-08]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.001. Dostupné

z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389412003792>

NĚMEČEK, Jan, Ondřej LHOTSKÝ a Tomáš CAJTHAML. Nanoscale zero-valent iron application for in situ reduction of hexavalent chromium and its effects on indigenous microorganism populations. *Science of The Total Environment* [In press]. 2013, s. - [cit. 2014-04-08]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.11.105. Dostupné

z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969713014083>

NIU, Shao-feng, Yong LIU, Xin-hua XU a Zhang-hua LOU. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by iron nanoparticles. *Journal of Zhejiang University SCIENCE*. 2005, 6B, issue 10, s. 1022-1027 [cit. 2014-01-21]. DOI: 10.1631/jzus.2005.B1022. Dostupné

z: <http://www.zju.edu.cn/jzus/article.php?doi=10.1631/jzus.2005.B1022>

PFLAUM, Ronald T. a Lester C. HOWICK. The Chromium-Diphenylcarbazide Reaction 1. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1956, vol. 78, issue 19, s. 4862-4866 [cit. 2014-05-02]. DOI: 10.1021/ja01600a014. Dostupné

z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01600a014>

PITTER, Pavel. *Hydrochemie: celost. vysokošk. učebnice pro stud. vys. škol chemickotechnologických oborů. 2. přeprac. a rozšíř. vyd.* Praha: SNTL, 1990, 568 s. Ochrana životního prostředí. ISBN 80-030-0525-6.

PONDER, Sherman M., John G. DARAB a Thomas E. MALLOUK. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron. *Environmental Science*. 2000, vol. 34, issue 12, s. 2564-2569 [cit. 2014-01-21]. DOI: 10.1021/es9911420. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es9911420>

PROCHÁCKOVÁ, Tatiana a Miloslav FOLTIN. Stanovenie Cr (VI) a Cr (III) metódou prietokovej injekčnej analýzy (FIA) po oxidách Cr (III) jodistanom draselným. *Chemické listy*. 1997, roč. 91, č. 8, s. 585-589 [cit. 2014-03-05]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_08_585-589.pdf

QIU, Xiuqi, Zhanqiang FANG, Xiaomin YAN, Fenglong GU a Feng JIANG. Emergency remediation of simulated chromium (VI)-polluted river by nanoscale zero-valent iron: Laboratory study and numerical simulation. *Chemical Engineering Journal*[online]. 2012, 193-194, s. 358-365 [cit. 2014-04-08]. DOI: 10.1016/j.cej.2012.04.067. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894712005293>

RADAD, Khaled, Mubarak AL-SHRAIM, Rudolf MOLDZIO a Wolf-Dieter RAUSCH. Recent advances in benefits and hazards of engineered nanoparticles. *Environmental Toxicology and Pharmacology* [online]. 2012, vol. 34, issue 3, s. 661-672 [cit. 2014-04-08]. DOI: 10.1016/j.etap.2012.07.011. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1382668912001135>

SISKOVA, Karolina, Jiri TUCEK, Libor MACHALA, Eva OTYEPKOVA, Jan FILIP, Klara SAFAROVA, Jiri PECHOUSEK a Radek ZBORIL. Air-stable nZVI formation mediated by glutamic acid: solid-state storable material exhibiting 2D chain morphology and high reactivity in aqueous environment. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. 2012, vol. 14, issue 4, s. - [cit. 2014-04-29]. DOI: 10.1007/s11051-012-0805-9. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11051-012-0805-9>

SUN, Yuan-Pang, Xiao-qin LI, Jiasheng CAO, Wei-xian ZHANG a H. Paul WANG. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2006, vol. 120, 1-3, s. 47-56 [cit. 2014-04-08]. DOI: 10.1016/j.cis.2006.03.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000186860600025X>

TRATNYEK, Paul G. a Richard L. JOHNSON. Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today*. 2006, vol. 1, issue 2, s. 44-48 [cit. 2014-01-01]. DOI: 10.1016/S1748-0132(06)70048-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1748013206700482>

XU, Yinhui a Dongye ZHAO. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. *Water Research* [online]. 2007, vol. 41, issue 10, s. 2101-2108 [cit. 2014-05-05]. DOI: 10.1016/j.watres.2007.02.037. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135407001315>

ZHANG, Wei-xian. Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *Journal of Nanoparticle Research*. 2003, vol. 5, 3/4, s. 323-332 [cit. 2014-01-01]. DOI: 10.1023/A:1025520116015. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1025520116015>