

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
CENTRUM MATERIÁLOVÉHO VÝZKUMU

FACULTY OF CHEMISTRY
MATERIALS RESEARCH CENTRE

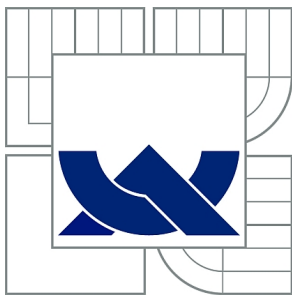
VLIV REAKTIVITY NA TRANSPORT KOVOVÝCH IONTŮ V
HUMINOVÝCH GELECH

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

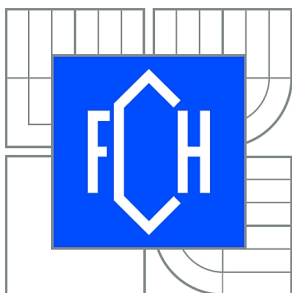
Bc. MICHAELA SMITALOVÁ

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

CENTRUM MATERIÁLOVÉHO VÝZKUMU

FACULTY OF CHEMISTRY

MATERIALS RESEARCH CENTRE

VLIV REAKTIVITY NA TRANSPORT KOVOVÝCH IONTŮ V HUMINOVÝCH GELECH

INFLUENCE OF REACTIVITY ON TRANSPORT OF METAL IONS IN HUMIC GELS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MICHAELA SMITALOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MARTINA KLUČÁKOVÁ,
Ph.D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0726/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Centrum materiálového výzkumu	
Student(ka):	Bc. Michaela Smitalová	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Vliv reaktivity na transport kovových iontů v huminových gelech

Zadání diplomové práce:

- 1) literární rešerše - reaktivita huminových látek, transport kovových iontů v huminových gelech
- 2) plán experimentů
- 3) vlastní experimentální měření
- 4) zpracování výsledků a závěr

Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2013

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Michaela Smitalová
Student(ka)

doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá studiem difúze měďnatých iontů v huminových hydrogelech. Hydrogely byly připraveny z několika vzorků huminových kyselin lišících se způsobem a podmínkami jejich izolace z původních matric. U vybraných vzorků huminových kyselin byla provedena selektivní blokáce reaktivních funkčních skupin (COOH, OH) metylací pomocí trimetylsilyl-diazometanu. Úspěšnost provedené metylace a zablokování funkčních skupin byla ověřena pomocí FT-IR spektrometrie. Byla provedena sada difúzních experimentů. Experimentální uspořádání bylo voleno tak, aby pro zpracování dat mohl být využit matematický aparát okamžitého plošného zdroje. Základem použité metody bylo stanovení rozložení koncentrace měďnatých iontů v hydrogelech, jejich plátkováním, extrakcí do roztoku a stanovením koncentrací v extraktech pro jednotlivé plátky pomocí UV-VIS spektrometrie. Na základě získaných experimentálních dat poté byly určeny efektivní difúzní koeficienty. Výsledné hodnoty v sobě zahrnují jak vliv struktury jednotlivých hydrogelů, tak vliv jejich reaktivity vůči měďnatým iontům. U vybraných vzorků byly připraveny gely s definovaným obsahem blokováných funkčních skupin, což umožnilo prozkoumat vliv reaktivity na difúzi měďnatých iontů bez zásadních změn ve struktuře gelu (pórovitost). Blokáce funkčních skupin se projevila v nižších hodnotách difúzních koeficientů v porovnání s gely připravenými z huminových kyselin takto nemodifikovaných. Byl též prokázán vliv postupu izolace huminových kyselin a jejich vlastností na difuzivitu.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with copper(II) ions diffusion in the humic hydrogels. The hydrogels were prepared from several samples of humic acids using different method and their isolation conditions from the original matrix. A selective blocking of functional groups (COOH, OH) was performed in the selected samples of humic acids. These reactive groups were selectively blocked using methylation agent trimethylsilyl-diazomethane. The success of performed methylation and functional groups blocking was verified using a FT-IR spectroscopy. There was carried out the set of diffusion experiments. The experimental arrangement was selected to enable an instantaneous planar source method for data processing. The basis of this method was to determine the copper(II) ions concentration distribution in the hydrogels. The method consists of slicing of the hydrogels after the diffusion experiments, extraction of the copper ions in the solution and determination of concentration in the extracts from individual slices using UV-VIS spectroscopy. Based on the experimental data the effective diffusion coefficients were determined. The resulting values include both the effect of hydrogels structure and the effect of the reaction between Cu(II) ions and humic acids. There were prepared gels with defined portion of blocked functional groups for selected samples, which allowed to investigate the effect of reactivity on the copper ions diffusion without the significant changes in the gel structure (porosity). The blocking of functional groups reflected in a lower values of diffusion coefficients in comparison to the gels prepared from unmodified humic acids as follows. There was also confirmed the effect of humic acids isolation procedure and their properties on the diffusivity.

KLÍČOVÁ SLOVA

humínové kyseliny, gely, metylace, měďnaté ionty, difúze

KEY WORDS

humic acids, gels, methylation, copper(II) ions, diffusion

SMITALOVÁ, M. *Vliv reaktivity na transport kovových iontů v huminových gelech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 62 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Ráda bych poděkovala mé vedoucí práce doc. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. a Ing. Michalu Kalinovi za jejich vzácný čas, který mi věnovali.

Obzvláště velké poděkování patří mému příteli Mgr. Mariánu Šidlovi a mé rodině a také přátelům, kteří mě na této těžké cestě studiem podporovali.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	Huminové látky.....	9
2.1.1	Co to jsou huminové látky.....	9
2.1.2	Vznik huminových látek	11
2.1.3	Struktura.....	12
2.1.4	Vazebné možnosti.....	14
2.1.5	Modifikace.....	16
2.1.6	Izolace huminových látek.....	18
2.1.7	Využití huminových látek	20
2.2	Gely	22
2.2.1	Vznik a dělení.....	22
2.2.2	Reverzibilní gely.....	22
2.2.2.1	<i>Chemické spoje</i>	23
2.2.2.2	<i>Fyzikální spoje</i>	23
2.2.2.3	<i>Bobtnání</i>	24
2.2.3	Ireverzibilní gely.....	24
2.2.4	Vlastnosti gelů	25
2.2.4.1	<i>Mechanické vlastnosti</i>	25
2.2.4.2	<i>Elektrická vodivost a difuzivita</i>	25
2.2.4.3	<i>Anizotropie gelů</i>	25
2.2.4.4	<i>Stárnutí gelů</i>	25
2.3	Difúze	26
2.3.1	Fickovy zákony.....	27
2.3.2	Řešení Fickových zákonů.....	29
2.3.2.1	<i>Volná difúze</i>	29
2.3.2.2	<i>Difúze v porézních prostředích</i>	30
2.3.2.3	<i>Volná difúze s chemickou reakcí</i>	30
2.3.3	Metoda okamžitého plošného zdroje	31
2.3.4	Difúze kovových iontů v huminových kyselinách	32
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
3.1	Chemikálie a použitá zařízení.....	34

3.1.1	Chemikálie.....	34
3.1.2	Přístroje a vybavení.....	34
3.1.3	Software.....	34
3.2	Příprava huminových kyselin	34
3.3	Příprava huminových gelů.....	36
3.4	Charakterizace huminových kyselin	36
3.5	Difúzní experimenty.....	37
3.6	Metody analýzy.....	37
3.6.1	Ultrafialová a viditelná spektrometrie.....	37
3.6.2	Infračervená spektrometrie.....	38
3.6.3	Acidobazická odměrná analýza	38
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	40
4.1	Charakterizace huminových kyselin a jejich gelů.....	40
4.2	Difúzní experimenty.....	45
5	ZÁVĚR	54
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	55
7	SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	60
7.1	Symboly.....	60
7.2	Zkratky.....	62

1 ÚVOD

Huminové látky jsou přírodní vysokomolekulární sloučeniny přirozeně se vyskytující v přírodě, které byly, jsou a budou předmětem bádání a diskuzí mnoha významných vědců. Vznikají degradací biologických materiálů procesem zvaným humifikace. Tyto komponenty plní v půdě hned několik důležitých funkcí, mezi které lze zařadit funkce akumulární, zásobovací, regulační a ochranné. Dělí se do třech skupin (humínové kyseliny, fulvínové kyseliny a huminy), které se od sebe liší jednak zbarvením, vlastnostmi, rozpustností, ale také funkcí, kterou plní v přírodě.

Za hlavní frakci jsou označovány humínové kyseliny, které představují dokonalý studijní materiál pro své rozmanité vlastnosti v širokém spektru oborů. Základními stavebními jednotkami této skupiny látek jsou aromatické cykly. Funkční skupiny jsou zastoupeny především karboxylovými a fenolickými skupinami, které představují ideální vazebné místo pro různé látky, jako jsou například přechodné kovy, surfaktanty, barviva... Právě schopností tvorby pevné vazby s těmito látkami jsou humínové kyseliny tyto látky schopné imobilizovat a zabránit tak jejich šíření v půdě. Humínové kyseliny se v přírodě vyskytují ve formě koloidních roztoků, nabobtnalých gelů, ale také v pevné fázi. Díky snadné přípravě jejich gelové formy, je možné simulovat transportní jevy probíhající v přírodě v laboratorním prostředí.

Huminové kyseliny představují složité heterogenní látky, jejichž reaktivitu je možné studovat pomocí difúzních experimentů. Hlavní náplní této diplomové práce je modifikace huminových kyselin a studium difúze měďnatých iontů v gelech huminových kyselin. Modifikace byla provedena TMS-N₂, během které došlo k zavedení metylových skupin na karboxylové a fenolické funkční skupiny. Toto činidlo bylo vybráno, protože selektivně blokuje kyselé funkční skupiny huminových kyselin bez rozrušení jejich struktury, a také proto, že je bezpečné z hlediska manipulace s ním [20]. Z takto upravených huminových kyselin byly připraveny směsné gely a z původních huminových kyselin byly připraveny gely čisté. Byla porovnávána difúze v obou typech huminových gelů. Také byl sledován vliv přípravy jednotlivých vzorků huminových kyselin a provedenou metylací vliv reaktivity huminových kyselin na difúzi. Měďnaté ionty byly vybrány, díky vysoké afinitě a tvorbě stabilních komplexů s huminovými kyselinami.

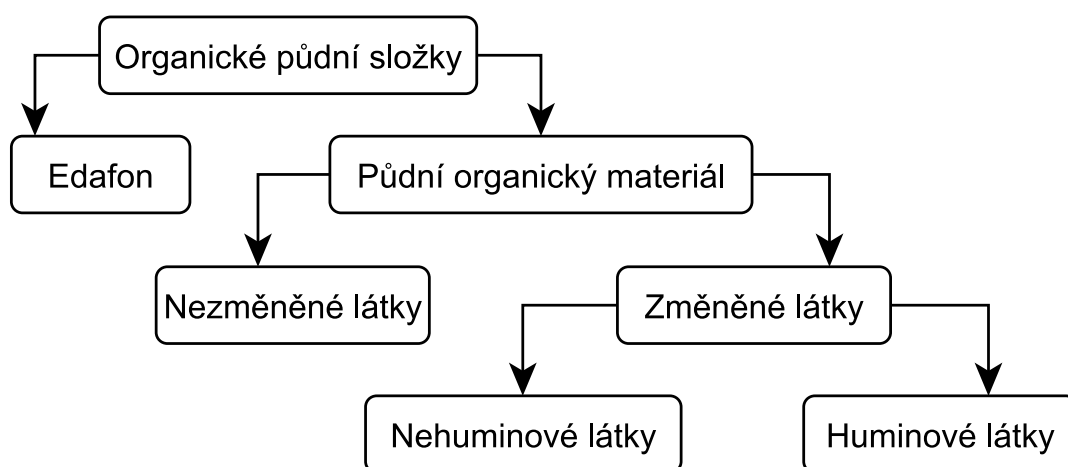
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Huminové látky

2.1.1 Co to jsou huminové látky

Termín humus sahá až do dob starého Říma, kdy se běžně používal k označení půd jako celku. Novější označení bylo používáno výhradně na kompletně rozložené organické složky půdy a kompostů. Později Wallerius jako první definoval pojem humus jako rozloženou organickou hmotu. Dnes je tento výraz často používán pro označení huminových látek. Termínem SOM (Soil Organic Matter = půdní organická hmota) jsou obecně označovány organické složky půdy včetně neporušených rostlinných a živočišných tkání, produktů jejich částečného rozkladu a půdní biomasy [4]. Je pravděpodobné, že SOM obsahuje většinu, možná i všechny organické sloučeniny syntetizované živými organismy. Také je často uváděno, že je tvořen nehuminovými a huminovými látkami. Mezi nehuminové látky patří např. cukry, aminokyseliny, tuky atd. [1].

Organické půdní složky obsahují živé organismy, rozložené, částečně rozložené a nerozložené složky (Obr. 1). Edafon je ta část žijících organismů. Dále jsou zastoupeny neživé složky, které představují heterogenní směs obsahující především produkty mikrobiální a chemické transformace. Nezměněné látky zastupují čerstvé i nerozštěpené látky starších zbytků. Naopak změněné látky neboli humus jsou označovány jako produkty humifikace [4].



Obr. 1 Weberovo dělení SOM [4]

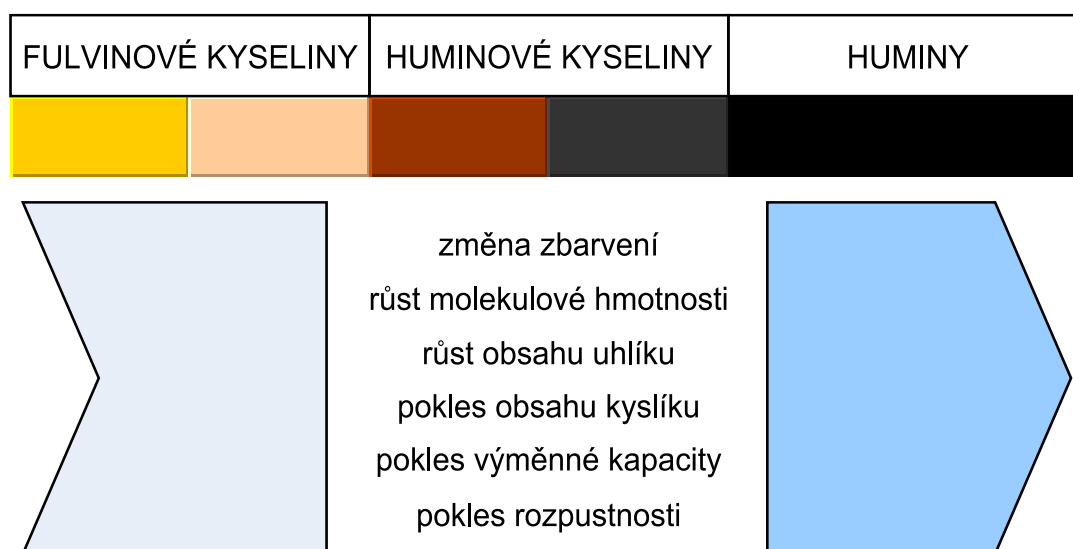
Huminové látky jsou strukturálně velký komplex makromolekul, přirozeně se vyskytující v půdách, vodách, sedimentech a kaustobiolitech (rašelina, hnědé uhlí, lignit, apod.). Velká část (přibližně 50 hmot. %) uhlíku vyskytující se na Zemi je ve formě huminových látek, jejichž charakterizace je složitá. Tyto materiály představují 60 až 70 hmot. % v SOM a 30 až 50 hmot. % v povrchových vodách. Huminové látky vznikají z rostlinných a živočišných zbytků mikrobiálním rozpadem nazývaným humifikace. Již bylo navrženo několik mechanismů jejich vzniku včetně reakčních cest zahrnující lignin, polyfenoly a kondenzaci cukrů s aminy [1], kterým bude věnována kapitola 2.1.2.

Tabulka 1 Přírodní zdroje huminových látek [3]

zdroj	hmot. %
lignit	45–85
hnědé uhlí	10–30
hnůj	5–15
kompost	2–5
půda	1–5
černé uhlí	0–1

Obsah huminových látek v přírodních matricích je různý. Stopová množství obsahují písky, jednotky procent mají zeminy a desítky procent zase lignit. Mimořádně vysoký obsah látek (80 hmot. % a víc) vykazuje rašelina (Tabulka 1). Tyto sloučeniny představují nejhojněji přirozeně se vyskytující organické makromolekuly na Zemi ($2\text{--}3 \cdot 10^{10}$ t) [3].

Huminové látky tvoří heterogenní směs relativně vysoké molekulové hmotnosti (až $200\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Jejich barevný odstín je od žluté do černé. Jsou považovány za nejdůležitější zdroj organického uhlíku v půdním a vodním prostředí. Také hrají klíčovou roli v přírodě, protože přispívají k růstu rostlin a jsou zodpovědné za strukturu a fyzikálně-chemické vlastnosti půdy[1], [3].



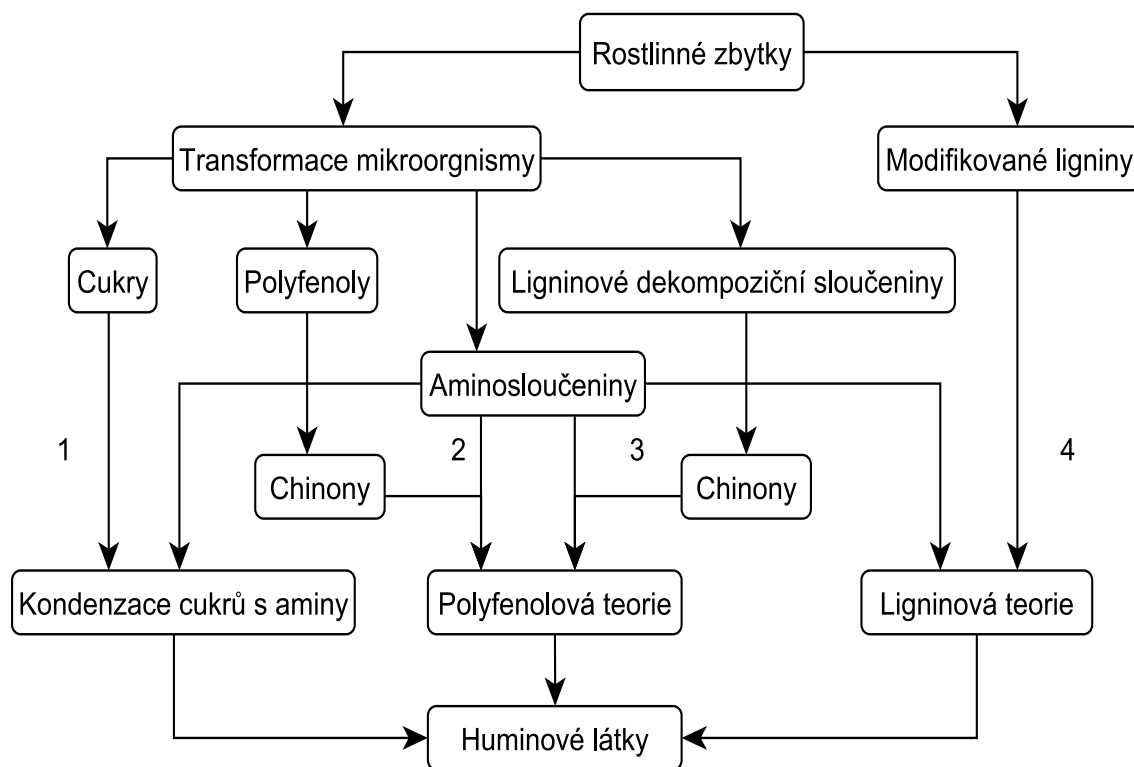
Obr. 2 Vlastnosti huminových látek [4]

Jak již bylo zmíněno, huminové látky tvoří heterogenní směs. Jednotlivé frakce se liší svými fyzikálními, ale i chemickými vlastnostmi. První dělení provedl Berzelius roku 1830. Ten tyto látky rozdělil podle jejich rozpustnosti v alkalických a kyselých roztocích.

Dále je vyčlenil na frakce inertní a jako poslední frakci, která je schopná tvořit komplexy s dvoj- a trojmocnými kovy. Dnešní dělení těchto látek (Obr. 2) vychází z uvedeného dělení, ale je vyčleněno do více větví. A to na *humínové kyseliny* nerozpustné jak ve vodě, tak v kyselém prostředí o pH menším než 2, ale rozpustné pouze při vyšších hodnotách pH, mající tmavě hnědé až černé zbarvení. Další skupinu tvoří *fulvínové kyseliny* rozpustné v celém rozsahu pH, které mají žluté až žluto-hnědé zbarvení. A poslední frakcí jsou *huminy* nerozpustné v celém rozsahu pH. Rozdíly mezi humínovými a fulvínovými kyselinami jsou v molekulové hmotnosti, rozpustnosti a množství funkčních skupin [4], [7].

2.1.2 Vznik huminových látek

Vznik huminových látek je jedním z nejméně srozumitelných aspektů půdní chemie a zároveň jedním z nejzajímavějších. Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole, tak existuje několik cest jejich vzniku v průběhu rozkladu rostlinných a živočišných zbytků v půdě. Existuje mnoho publikovaných teorií jejich vzniku, některé z nich jsou uváděny ve studiích [4], [5], [7] a [8]. Způsoby vzniku lze popsat cestami, které jsou patrné z níže uvedeného Obr. 3.



Obr. 3 Cesty vzniku huminových látek [4], [5]

Propagátorem ligninové teorie byl Waksman, dle kterého huminové látky představují modifikované ligniny (cesta 4). Ale většina badatelů upřednostňuje mechanismy zahrnující chinony (cesty 2 a 3). V praxi jsou tyto uvedené teorie považovány za pravděpodobné způsoby syntézy huminových a fulvínových kyselin v přírodě, včetně kondenzace cukrů s aminy (cesta 1). Zobrazené dráhy mohou fungovat ve všech půdách, ale ne ve velké míře nebo ve stejném pořadí důležitosti. Například ligninová cesta může převládat ve špatně

odvodněných půdách a v mokřích sedimentech (bažiny, apod.). Naopak polyfenolová teorie může mít značný význam v lesních půdách. Časté a velké výkyvy teplot, vlhkosti a ozáření půdy v nepříznivém podnebí podpoří kondenzaci cukrů s aminy [4], [5].

2.1.3 Struktura

Znalost struktury huminových látek je velmi důležitá. Díky jejímu pochopení a znázornění je možné předpovídat a chápat jejich biologické funkce a fyzikálně-chemické vlastnosti v půdní chemii a to jak z hlediska zemědělství a životního prostředí, ale i v jiných oborech. Struktura je rozmanitá a dodnes nejednoznačně popsána a proto je předmětem neustálých diskuzí.

K charakterizaci huminových látek se nejčastěji využívá elementární analýza. Touto analýzou se získají informace o distribuci důležitých prvků, jako jsou uhlík, vodík, dusík, kyslík a síra. Je zřejmé, že huminové a fulvinové kyseliny mají vysoký obsah uhlíku a kyslíku (Tabulka 2), ale přepočtem na atomární procenta je v huminových kyselinách naopak více vodíku, protože je velmi lehký. Uhlík má největší zastoupení v aromatických a alifatických řetězcích, které vytváří strukturální kostru těchto materiálů. Kyslík se vyskytuje především ve funkčních skupinách a v etherových můstcích. Oproti fulvinovým kyselinám obsahují huminové kyseliny kyslíku mnohem méně, ale zase mají vysoké zastoupení uhlíku, vodíku a dusíku. Výstupy z těchto analýz se uvádějí v poměrech H/C, O/C atd., které je možné využít k identifikaci frakcí, k sledování strukturálních změn anebo k sestavování vzorců (Obr. 4, Obr. 5) [3], [5], [7].

Tabulka 2 Elementární zastoupení prvků v půdních kyselinách v hmot. % [3]

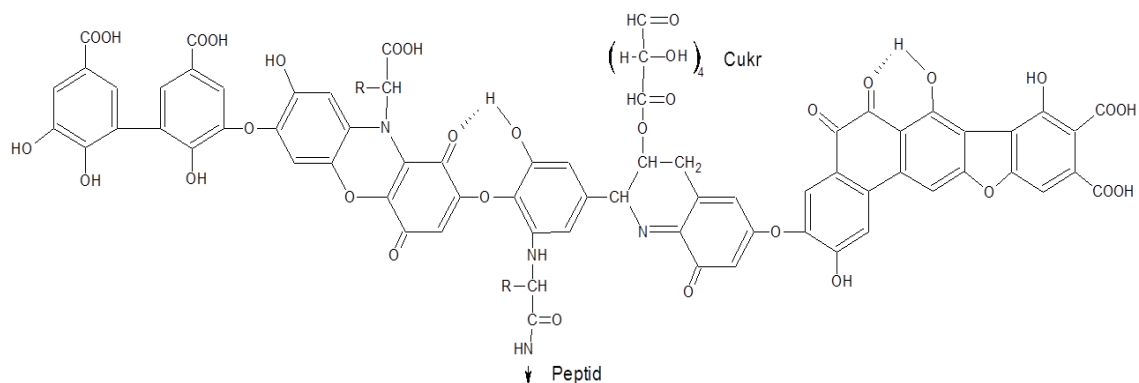
kyseliny	C	H	O	N	S
fulvinové	44,0–49,0	3,5–5,0	44,0–49,0	2,0–4,0	0,0–2,0
huminové	52,0–62,0	3,0–5,5	30,0–33,0	3,5–5,0	0,0–2,0

Hlavními funkčními skupinami obou kyselin jsou karboxylové a fenolické skupiny. Obsah těchto hlavních skupin je poměrně vysoký. Nejnižší zastoupení mají metoxylové skupiny. Stevensonem bylo zjištěno, že během humifikace dochází k nárůstu karboxylových a karbonylových skupin, přičemž zároveň klesá obsah fenolických a alkoholových OH skupin [8], [5]. Lze říci, že každá huminová, případně fulvinová kyselina je svým způsobem originální, protože se jejich složení liší nejen místem původu a dobou odběru, ale i způsobem izolace.

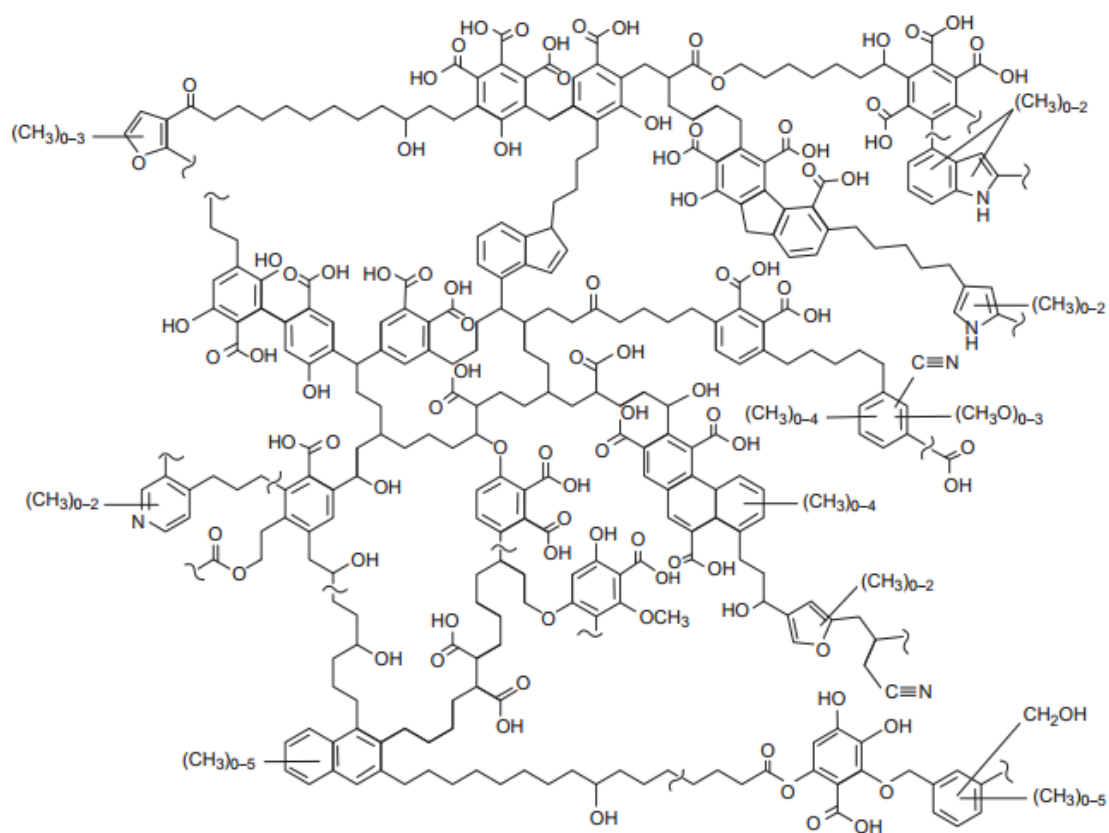
K sestavování hypotetických struktur a určování vlastností huminových látek je využíváno mnoho degradačních i nedegradačních metod. Jejich cílem je vyprodukovat jednoduché deriváty zástupců hlavních konstrukčních celků v huminovém materiálu, které v ideálním případě poskytnou cenné informace k sestavení vzorců a struktur huminových látek [5], [7], [8], [21], [23], [24]. Složitou metodou modifikace huminových látek v [10] bylo potvrzeno, že se esterové a etherové skupiny zásadně podílejí na struktuře huminových kyselin a huminů. Při výstavbě hypotetických struktur je potřebné dbát na spoustu zásadních podmínek [8], a to, že:

- aromatická jádra jsou zásadní ve struktuře huminových kyselin,

- součástí struktury jsou i alifatické oblasti, které u fulvinových kyselin zaujímají až 2/3 struktury
- rozdíly mezi půdními kyselinami jsou především v molekulové hmotnosti, obsahu uhlíku, obsahu a rozložení kyslíku ve struktuře,
- součástí mohou být sacharidové a lipidové domény, které jsou příčinou vzniku hydrofobních částí struktur,
- je zde možnost výskytu kondenzovaných jader, která nepředstavují základní stavební prvek.



Obr. 4 Hypotetický strukturní vzorec humonových kyselin dle Stevenson [4]



Obr. 5 Hypotetický strukturní vzorec huminových kyselin dle Schnitzera a Schultena [9]

2.1.4 Vazebné možnosti

Možnosti využitelnosti huminových látek, nejen v oblasti ochrany životního prostředí a zemědělství, vychází ze znalostí vazebných možností těchto komplikovaných látek. Předběžnou představu o možných vazbách lze odvodit z doposud získaných informací o struktuře a dalších vlastnostech. Ze získaných informací lze předpokládat hned několik typů vazebných interakcí huminových látek s kontaminanty [3], [12], které se do přírody dostávají především lidskou činností.

Iontová vazba vychází z působení elektrostatických sil mezi fixními náboji přítomných funkčních skupin a ionty vyskytujícími se v roztoku. Uvažuje-li se iontová vazba, potom lze ve zjednodušeném pohledu na huminové látky pohlížet jako na ionexy, kterým je možné v některých případech přisuzovat vlastnosti srovnatelné se syntetickými iontoměniči. Vznik tohoto typu vazby u huminových látek lze předpokládat např. v případě alkalických kovů a amoniaku.

Koordináční vazba představuje nejdůležitější typ vazby mezi matricemi huminových látek a ionty kovů. Pravděpodobnost vzniku tohoto spojení je dána značným zastoupením karboxylových, fenolických a dalších funkčních skupin v jejich struktuře. Na vzniku tohoto typu vazby se v huminových látkách nejvíce podílejí karboxylové a fenolické funkční skupiny. Disociace těchto dvou skupin je ovlivnitelná hodnotou pH prostředí. Ve slabě kyselém prostředí se na vzniku vazby podílejí zejména karboxylové skupiny, ke kterým se při vzrůstu pH nad 7 přidávají i fenolické skupiny. Obecně stabilita vznikajících komplexů roste s rostoucím pH a to především u iontů, jako jsou např. Cu^{2+} , které tvoří silné karboxylát-fenolické komplexy.

Kovalentní interakce mohou vznikat bez využití nebo s využitím enzymové katalýzy. Možnost vzniku této vazby mezi huminovými látkami a kontaminanty je z praktického hlediska předpokladem k imobilizaci kontaminantu. Je důležité, zda je možné daný proces vzniku kovalentní vazby považovat za reversibilní nebo ireversibilní. V prvním případě je možné uvažovat regeneraci huminových látek, u ireversibilních reakcí je možné polutant odstranit biologickým způsobem.

Vodíkové můstky lze předpokládat na základě přítomnosti funkčních skupin, jako jsou skupiny amidové, laktamové a nitrilové. Přes svůj nízký energetický obsah se mohou významně podílet na vazebných možnostech mezi huminovými látkami a kontaminanty. Zastoupení vodíkových můstků na vazebných interakcích bylo prokázáno např. pro iminoskupiny v molekulách herbicidů.

Hydrofobní interakce vznikají při kontaktu nepolárních skupin, např. alkylových, nesených molekulami, které se nacházejí ve vodném roztoku, kde tyto interakce mohou např. vycházet z působení Van der Waalsových sil nebo přesunu π elektronů. Tyto vazby jsou nejčastější předpokládanou vazebnou interakcí huminových látek s hydrofobními a alifatickými kontaminanty.

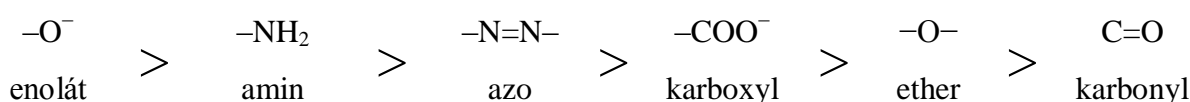
Xenobiotika se dostávají do půdy moderním a extenzivním zemědělstvím a průmyslem nejčastěji ve formě pesticidů. Většina xenobiotik nebo jejich degradační produkty se účastní interakcí s huminovými látkami. Tyto sloučeniny tvoří stabilní komplexy s půdními organickými složkami [12]. Mimo jiné huminové látky jsou schopné tvořit komplexy s toxickými kovy, čímž jsou schopné snižovat jejich obsah a tím pádem i toxicitu v SOM

[1]. Bylo prokázáno, že se v půdě nevyskytuje mnoho huminových látek ve volném stavu, ale jsou vázány na jílu. Způsoby možných interakcí těchto látek jsou následující [4].

Soli nízkomolekulárních organických kyselin vznikají v důsledku působení kyselin, např. kyseliny octové nebo šťavelové, na minerály jako je např. magnezit, vápenec, nebo soli minerálních kyselin s vápenatými, draselnými a jinými kationty.

Interakcí huminových látek s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin vznikají humáty (soli huminových kyselin) případně fulváty (soli fulvinových kyselin). Kationt alkalického kovu, např. sodný, draselný, vápenatý, hořečnatý, je navázán iontovou vazbou na karboxylové skupiny. Soly huminových látek se v půdě do značné míry vyskytují ve směsi s hydroxidem železa a hliníku.

Cheláty s kovovými ionty vznikají zaplněním volných orbitalů kovů elektrony donorových skupin ligandů. V půdě v roli ligandů vystupují jednoduché organické látky a funkční skupiny huminových látek. Afinita funkčních skupin s kovy vytvářet koordinační vazbu klesá v řadě:



Schopnost kovů tvořit cheláty klesá v řadě: $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$. Vznik komplexů s huminovými látkami významně souvisí s obsahem kyslíkatých funkčních skupin, jako jsou karboxylové, fenolické, případně karbonylové skupiny. Fulvinové kyseliny ovlivňují rozpustnost a transport kovových iontů ke kořenům rostlin. Huminové kyseliny plní funkci zásobárny pro polyvalentní kovy. SOM vytváří s kovy rozpustné i nerozpustné komplexy.

Huminové kyseliny při pH blízké 2 tvoří s kovovými ionty stabilní komplexy, jejichž afinita klesá v řadě $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$ [13]. Bylo potvrzeno, že vazebné konstanty huminových kyselin jsou vyšších hodnot než u kyselin fulvinových [14]. Nasorbované množství měďnatých iontů u huminových a fulvinových frakcí je srovnatelné pokud jsou kovové ionty vysoké koncentrace [15]. Na afinitu kovů k huminovým látkám má vliv mimo jiné také jejich molekulová hmotnost. Kobaltnaté ionty mají vysokou afinitu k huminovým frakcím nízké molekulové hmotnosti, naopak kadmínové ionty a ionty kovů vzácných zemin (REE^{3+}) zemin vykazují vyšší afinitu k huminovým látkám vysoké molekulové hmotnosti [16]. Bylo potvrzeno, že měď je mnohem více kompetitivní vůči fenolickým funkčním skupinám než vápník a kadmium. Schopnost huminových kyselin vázat kovové ionty je silně ovlivněna vnitřní chemickou heterogenitou samotného huminového materiálu [17].

Gardea-Torresdey a spol. [18] studovali vazebné možnosti měďnatých iontů u třech vzorků půdních matric. Bylo zjištěno, že adsorpce použitých kovových iontů závisí na pH. U všech vzorků byla měď vázána z 99 hmot. % a velmi rychle. Extrakcí nasorbovaných iontů pomocí 0,1M HCl bylo vyextrahováno 90 hmot. % vázaných měďnatých iontů, čímž se potvrdilo, že za vaznost měďnatých iontů, jsou zodpovědné především karboxylové funkční skupiny. U vybraných vzorků byla provedena esterifikace použitím metanolu v trimetoxymetanu. Po provedené modifikaci byl u vzorků pozorován pokles vázaných měďnatých iontů. Bazickou hydrolyzou esterifikovaných preparátů potvrdili, že došlo k cílené modifikaci a nikoliv k degradaci zkoumaných materiálů.

Schmeide a spol. [19] se zabývali studiem interakcí uranových iontů s mnoha vzorky huminových látek. Byla sledována komplexace uranových iontů s cílem získat informace o jejich vazbě na funkční skupiny huminových látek. Pro tento účel byly vybrány přírodní i syntetické huminové kyseliny. U vybraných vzorků byla provedena složitá metylace fenolických OH skupin metanolem za přítomnosti diazometanu. Z vodné suspenze huminových kyselin a uranylu chloristanu a jejím následným upravením pH blízké 2 přidávkem 0,1M kyseliny chloristé nebo hydroxidu sodného, byly připraveny komplexy huminových kyselin s uranovými ionty. Ke studiu provedené metylace, struktury vzniklých komplexů a účinků jednotlivých funkčních skupin byly používány FT-IR a EXAFS spektrometrie. Takto upravené huminové kyseliny byly vhodným materiálem pro studium funkce fenolických OH skupin v závislosti na pH. Z výsledků EXFAS spektrometrie vyplynulo, že konstrukční parametry byly pro všechny použité humáty uranu identické. Potvrdilo se, že fenolické skupiny nijak neovlivňují vazebnost uranových iontů v huminových kyselinách. Lze tedy říci, že fenolické skupiny nemají až tak zásadní vliv na tvorbu komplexů, na rozdíl od karboxylových skupin.

2.1.5 Modifikace

V poslední době stoupá zájem o modifikace huminových látek. Způsobů jak tyto složité komponenty upravovat je mnoho. V konečném důsledku u získaných látek dochází se změnou struktury ke změnám jejich vlastností, čehož lze využít nejen k sestavování vzorců, ale i ke studiu jejich celkové podstaty. Vhodnou modifikací lze také docílit snížení případně zvýšení reaktivity huminových látek.

Ve studiích [10] a [21] se autoři zabývali modifikacemi huminových látek pyrolýzou s tetrametylammonium hydroxidem nebo tetrametylammonium acetátem. Tato činidla se řadí mezi agresivní vůči huminovým látkám, protože během reakce dochází k rozrušování struktury huminových látek a zároveň ke vzniku různorodých fragmentů. K určení těchto degradačních produktů lze využít různé analytické metody, pomocí kterých lze odvodit složení a vlastnosti původních materiálů.

Bartle a spol. [24] považovali metylaci diazometanem v přítomnosti dioxanu a metanolu za vhodnou modifikaci ke studiu struktur huminových kyselin. Modifikace tímto činidlem obecně mají vysokou reaktivitu na hydroxylových skupinách. Tímto způsobem úpravy vzrostla jejich rozpustnost v organických rozpouštědlech, čímž se docílilo kvalitnějších FT-IR spekter a pomocí NMR mohly být identifikovány hydroxylové a karboxylové skupiny. Bylo prokázáno, že u takto modifikovaných huminových kyselin vzrostly nejen hodnoty obsahu uhlíku, vodíku, ale i poměr H/C v porovnání s původními kyselinami.

Opeida [25] studoval alkalicky katalyzovanou oxidaci uhlí, která byla prováděna molekulárním kyslíkem při 75 °C. Alkalická katalýza byla zajištěna směsí hydroxidu sodného s dimetyl sulfoxidem. Oxidace organických látek tímto způsobem je složitý víceúrovňový proces. Bylo zjištěno, že rychlost oxidace organických materiálů závisí na jeho kvalitě a stupni zuhelnatění. Hlavními produkty oxidace nízko zuhelnatěných organických látek byly huminové kyseliny.

V článku [26] se zabývali *O*-alkylací kyselých skupin lignitických huminových kyselin za použití tetrabutylammoniumhydroxidu jako katalyzátoru fázového přenosu. Alkylace byla provedena na základě nukleofilní substituce požitím několika alkylových halogenidů (např.

metyl jodid, benzyl bromid) v přítomnosti tetrahydrofuranu. Zjistilo se, že takto alkylované huminové kyseliny jsou mírně rozpustné v acetonu a dimetylsulfoxidu, zejména pak metylové a benzylové deriváty. Provedená alkylace byla potvrzena NMR a FT-IR spektrometrií. Touto úpravou huminových kyselin vzrostl obsah uhlíku, vodíku a poměr C/H u všech reakčních produktů díky začlenění alkylových skupin do jejich struktury. Mimo jiné také vzrostl obsah dusíku, což lze vysvětlit nedokonalým odstraněním použitého katalyzátoru po alkylici. *O*-alkylace umožňuje alkylici huminových kyselin různými alkylačními skupinami, nejen malých, ale i větších objemů, čehož bylo dokázáno u butylových a benzylových skupin. Autory použita metoda modifikace huminových kyselin je mírná, všestranná a vysoce výnosná ve srovnání s tradičními metodami metylace aplikovanými na huminové kyseliny. Tím, že je možné do struktur huminových látek zavést mírným způsobem alkylové skupiny, je přínosem k dalšímu pochopení jejich molekulární podstaty, čehož lze využít v různých analytických i separačních metodách.

V článku [27] upravovali huminové kyseliny esterifikací metanol-thionylem a acetylací anhydridem kyseliny octové. Tato činidla selektivně blokují karboxylové a fenolické skupiny. Modifikace byla charakterizována FT-IR spektrometrií. Na základě získaných výsledků bylo dokázáno, že postup s metyl-thionylem je vysoce selektivní, specifický a efektivní způsob k zablokování karboxylových skupin. Acetylace fenolových skupin není dostatečně účinná, ani selektivní a proto není vhodná k modifikaci fenolických skupin.

V práci [28] studovali optimální podmínky pro kondenzaci huminových kyselin s formaldehydem v alkalickém prostředí pro různé poměry a doby reakce. Bylo zjištěno, že konverze formaldehydu je ovlivněna teplotou, dobou trvání reakce, molárním poměrem huminových kyselin k formaldehydu, ale také přítomností katalyzátoru. U modifikovaných huminových kyselin byla určena výměnná kapacita chloridem vápenatým. Následně byla koncentrace vápenatých iontů stanovena komplexometrickou titrací. Nejlépe polykondenzace probíhala za poměru 1:3, při 60 °C, 60 minut a obsah katalyzátoru byl 2 hmot. % vztažených na obsah huminových kyselin. Modifikací formaldehydem došlo ke zvýšení sorpčních vlastností. Tato vlastnost se odvíjela od podmínek přípravy, především poměrem a dobou reakce.

Autoři [29] stanovovali OH skupiny v huminových kyselinách rozdílného původu metylací dimetylsulfátem v přítomnosti acetonu případně metanolu. U takto modifikovaných produktů byla provedena jodometrická stanovení metoxy skupin. Zjistili, že obsah OH skupin po metylaci v acetonu je vyšší, než u modifikace v metanolu. Tento rozdíl lze přisuzovat obsahu karboxylových skupin v molekule huminových kyselin, které nebyly modifikovány v metanolu. Zpozorované rozdíly byly interpretovány jako důsledky různé polarizace rozpouštědel a alkalie reakční směsi.

Ve studii [30] byla předmětem zájmu chemická modifikace původní struktury huminových kyselin acylací chloridem indol-3-octové kyseliny v dietyletheru s trietylamem. Indolové deriváty jsou biologicky aktivní látky, které hrají významnou roli v udržování životně důležitých funkcí živočišných a rostlinných organismů. Použitý chlorid indol-3-octové kyseliny byl použit v nadbytku oproti ostatním činidlům, čímž byla zajištěna reakce se všemi stericky dostupnými aminovými a fenolickými hydroxylovými skupinami. U takto upravených huminových kyselin byl zjištěn nárůst obsahu uhlíku, dusíku a pokles obsahu vodíku. K potvrzení acylace byla využita FT-IR spektrometrie a gelová chromato-

grafie, kterými byla prokázána přítomnost indolového prstence. Byl sledován vliv humátů sodných na různé typy bakterií. Zjistili, že původní humáty mají nepatrný vliv na růst bakterií. U modifikovaných produktů došlo naopak k poklesu kolonií až o 80 hmot. % případně ke kompletní inhibici jejich růstů. Modifikované huminové přípravky měli antibakteriálními účinky.

Autoři [22] redukovali huminové kyseliny pomocí chloridu cínatého a tetrahydroboritanu sodného při různých reakčních podmínkách. Tímto způsobem modifikace vzrostl obsah fenolických skupin bez degradace molekul huminových kyselin. Jako důsledek jejich nárůstu byl pokles chinonových skupin a ketoskupin, které nemají žádný efekt na bioaktivitu huminových kyselin. Nejlepších výsledků bylo dosaženo pro tetrahydroboritan sodný. Reakce huminových kyselin s uvedenými redukčními činidly v atmosféře oxidu uhličitého umožnila redukcí a karboxylaci bez výrazných změn jejich molekulových hmotností v porovnání s původními huminovými kyselinami. Obsah karboxylových skupin v tomto případě vzrostl o 40 hmot. %. Bylo dokázáno, že bioaktivita redukovaných huminových kyselin reakcí s tetrahydroboritanem sodným v atmosféře oxidu uhličitého byla nejvhodnější a vzrostla téměř o 30 hmot. % v porovnání s původní maticí.

2.1.6 Izolace huminových látek

Vlastnosti SOM, především huminových látek, mohou být zkoumány ve volném stavu, zbavené anorganických složek jako jsou písky, jíly a soli. Jako první krok k jejich získání je izolace, po které následuje frakcionace a jako poslední, pokud je potřebná, purifikace.

Metody *extrakce* jsou různé a záleží na charakteru dané látky, např. nepolární složky (tuky, vosky, pryskyřice) mohou být extrahovány organickými rozpouštědly (hexan, ether). Ideální extrakční metoda by měla splňovat tyto požadavky:

- izolace nezměněného materiálu,
- huminové látky neobsahují anorganické kontaminanty (soli, jíly, polyvalentní kationty),
- extrakce je kompletní, zajištění frakcí v celém rozsahu molekulárních hmotností v izolovaném vzorku,
- aplikovatelnost pro různé zdroje huminových látek.

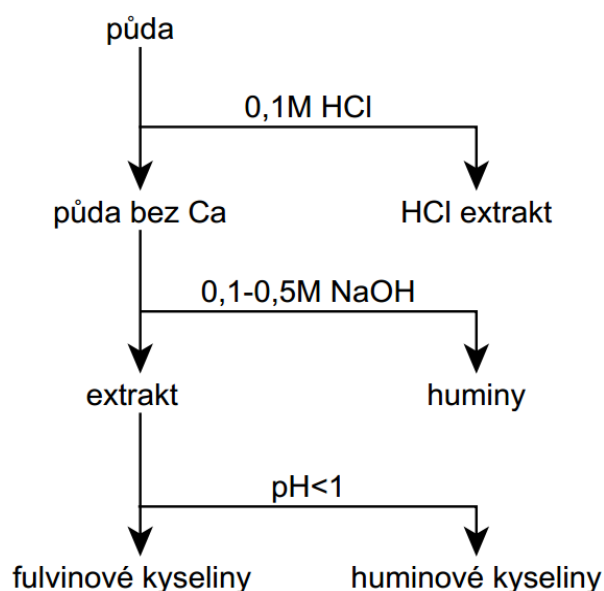
Tabulka 3 Příklady extrakčních činidel [8]

typ	zástupce	výtěžnost [hmotn. %]
alkalické	NaOH	80
neutrální	Na ₂ P ₂ O ₄	30
organické	HCOOH	55

V alkalické extrakci se nejčastěji jako extrakční činidlo používá vodný roztok NaOH o koncentraci 0,5–0,1 M. Jako další extrakční činidla je možné použít Na₂CO₃ nebo EDTA. Poměr NaOH a vzorku půdy je od 1:2 do 1:5 g_{půdy}·cm⁻³. Používá se opakovaná extrakce pro dosažení maximální výtěžnosti. Vyluhováním vzorku zeminy zředěnou HCl, případně směsí HF-HCl, se odstraní vápenaté a jiné polyvalentní kationty. Tímto krokem se zvýší účinnost alkalické extrakce [4]. Autoři [7] uvádějí, že v alkalickém prostředí

při styku huminových látek se vzdušným kyslíkem může docházet k autooxidaci. Nárůst obsahu kyslíku vede k uvolňování oxidu uhličitého a tím pádem ke zvýšení alkality roztoku. Čím víc je roztok alkalický a čím déle se extrahuje, tím je vyšší výtěžnost, ale zároveň roste i riziko chemických změn získaných huminových látek. Těmto nežádoucím změnám lze předejít použitím SnCl_2 nebo systém probublávat inertním plynem (N_2O). Alternativní činidla nejsou tolik účinná jako NaOH . Do této skupiny jsou zahrnuta komplexotvorná činidla ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_4$, EDTA,...), organická rozpouštědla (HCOOH , acetylaceton,...) [4]. Výtěžky těchto činidel v porovnání s alkalickou extrakcí jsou mnohem nižší [5], a jejich hodnoty uvádí Tabulka 3.

Fracionace je používána jako první krok před experimenty a analýzami získaných huminových látek. Bylo použito mnoho metod, které jsou uvedeny ve studiích [5], [7], [8]. Obecně se využívají rozdíly v rozpustnostech jednotlivých frakcí [5]. Obr. 6 znázorňuje celkovou frakcionaci huminových látek. Okyselením HCl se od vzorku oddělí vápenaté a polyvalentní kovy. Použitím NaOH jsou fulvinové a huminové kyseliny rozpuštěny. Huminy nejsou rozpustné v celém rozsahu pH a tudíž jsou prvními produkty tohoto procesu. Také ze schématu plyne, že fulvinové kyseliny jsou oproti huminům rozpustné v celém rozsahu pH a huminové kyseliny se při pH pod 1 vysráží.



Obr. 6 Schéma zisku jednotlivých frakcí huminových látek [8]

Získané fulvinové a huminové kyseliny obsahují značné množství nečistot (solí, jíly, proteiny, peptidy). Tyto nečistoty musí být odstraněny, tedy jsou podrobeny *purifikaci*. Huminové kyseliny vysrážené HCl se rozpustí v $0,1\text{M}$ roztoku NaOH s přidavkem KCl . Tím se vysráží přítomné nečistoty, které se oddělí odstředěním. Poté se opětovně okyselí na pH okolo 1 přidáním roztoku HCl - HF . Takto vysrážené huminové kyseliny se podrobí dialýze do té doby, než budou mít negativní testy na přítomnost chloridových iontů. Takto dialyzované huminové kyseliny jsou sušeny vymrazováním. Nečistoty přítomné ve frakci fulvinových kyselin se odstraňují přechodem přes hydrofobní kolonu. Poté se promývají NaOH do neutrálního pH a také jsou sušeny vymrazováním [5], [7], [8].

2.1.7 Využití huminových látek

Huminové látky nacházejí uplatnění v širokém spektru odvětví. Výrobky s jejich obsahem se využívají jak v živočišné a rostlinné výrobě, ale i k odstraňování látek, které znehodnocují jak půdy, tak i vodní toky (povrchové i podzemní), a dále také v medicíně apod.

Huminové látky nacházejí velké uplatnění v *zemědělství*, kde se nejčastěji aplikují ve formě humátů [3]. Huminové kyseliny díky schopnosti komplexovat nerozpustné kové ionty, oxidy, hydroxidy, jsou schopné je též pomalu uvolňovat podle potřeb rostliny. Díky těmto vlastnostem jsou tyto látky známé fyzikálními, chemickými, biologickými a ekologickými vlivy. Huminové kyseliny *fyzikálně* mění strukturu půdy, zabraňují ztrátám živin v písčinych půdách, zlepšují zvětrávání v těžkých půdách a zadržují vodu. Zamezují vzniku půdních prasklin a půdní erozi schopností slučovat koloidy. Také napomáhají půdnímu uvolňování a rozpadu, což vede k nárůstu provzdušňování a půdní zpracovatelnosti. *Z chemického hlediska* mění fixační vlastnosti půdy tak, že jsou schopné regulovat hodnoty pH půd (neutralizují kyselé i zásadité půdy), zlepšují a optimalizují příjem živin a vody rostlinami. *Z biologického hlediska* stimulují rostliny a aktivitu mikroorganismů tak, že stimulují rostlinné enzymy a zvyšují jejich produkci. Dále působí jako organické katalyzátory v mnoha biologických procesech. A jako poslední podporují růst a množení vhodných půdních mikroorganismů. *Z ekologického hlediska* umožňují efektivní řešení problémů ochrany životního prostředí a přírody. Kdy rozvinutý kořenový systém rostlin s obsahem huminových kyselin předchází příjmu dusičnanů a pesticidů do půdní vody. Kyseliny také redukuje problém zasolování při aplikaci ve vodě rozpustných minerálních hnojiv a zamezují půdní erozi. Huminové látky mají velkou kapacitu k zadržení přechodných kovů, se kterými tvoří komplexy. Tyto kovy jsou pak ve formě lépe nebo hůře dostupné pro rostliny, které je pak zahrnují do potravního řetězce [6], [12], [31].

V průmyslu huminové látky nacházejí uplatnění hned v několika odvětvích. V širokém měřítku se využívají ve *stavebnictví* jako aditiva k urychlení usazování betonu. Také je lze využít při *zpracování kůží*, kde se zpočátku používaly k jejich barvení a později jako činidlo pro činění kůže a nakonec pak jako jedna z přísad finální úpravy. *Dřevozpracující průmysl* je další z oblastí jejich možného využití k barvení dřív. K tomuto účelu je vhodné, aby byly huminové látky součástí ve vodě rozpustných barviv. V *keramickém průmyslu* se využívají jako přísady zvyšující mechanické síly neopracované keramiky, ke zlepšení jejich odlévacích vlastností, k barvení jílových obkladů a také při přípravě kameniny. Dále lze huminové látky aplikovat ve *výrobě plastů*, především jako barviva pro barvení Nylo-nu 6 nebo PVC plastů, zpevňovače PUR pěn nebo jako složka plastifikátoru pro PVC. Také nachází řadu aplikací v *průmyslu papíru*, kde jsou zařazeny do různých výrobních procesů jeho výroby, např. při výrobě papíru, který má vysokou pevnost v tahu, ale také v recyklaci papíru [31].

Přítomnost přírodních organických koloidů (huminové a fulvinové kyseliny) je v *životním prostředí* důležitá díky tvorbě ve vodě rozpustných komplexů s mnoha kovy včetně radionuklidů. Organické látky touto vlastností jsou schopné transportovat pryč radionuklidy a jiné látky, které do daného prostředí nepatří, případně zabraňují jejich další migraci. Iontoměničce na bázi humátu vápenatého lze využít pro odstranění těžkých kovů jako železo, nikl, rtuť, kadmium a měď, ale také k odstraňování radioaktivních prvků z vod jaderných elektráren. Filtry založené na huminových látkách slouží k odstraňování polutantů

(herbicidey, pesticidy, fungicidey atd.), fenolů, olejů a barviv z půd, z odpadních a přírodních vod. Také našly své uplatnění jako sorbenty k čištění plynů. Bylo zjištěno, že fermentující bakterie mohou redukovat huminové látky. Tento fakt má významný dopad na autokologii anaerobních bakterií v půdách a sedimentech [6], [31].

V poslední době stoupá zájem využití huminových látek v medicíně, biologii jako kosmetických a léčivých produktů. Mimo jiné také nacházejí uplatnění také ve zvěrolékařské medicíně a potravinářství. Balneologie je nejrozšířenějším odvětvím jejich využití. Tyto bahenní lázně se předepisují od léčby pohybového aparátu až po léčbu kožních nemocí. U humátů sodných byly prokázány analgetické účinky při léčbě osteoartrózy. Huminové látky také stimulují aktivitu bílých krvinek, která se projeví např. efektivnějším odstraňováním toxických látek z tlustého střeva. Lze je aplikovat, případně podávat jako prevenci proti rakovině tlustého střeva a konečníku. Byla u nich prokázána antivirová a antibakteriální aktivita. [5], [31], [32].

Studium vlastností huminových látek v půdách a ve vodních systémech, ale i jejich využití nejen v průmyslových a farmaceutických aplikacích, je neustálým předmětem zájmů.

2.2 Gely

Koloidní disperze tuhých látek v kapalinách, např. roztoky makromolekul, lyofobní soly, mají schopnost vytvářet gely, tzv. gelovat. Z hlediska struktury lze gely definovat jako 3D síť souvislé struktury, prostupující celým disperzním prostředím. Spojité je jak disperzní prostředí, tak disperzní podíl. Síly zodpovědné za spojení disperzních částic mají chemický, ale i fyzikální charakter. V případě, že je disperzní prostředí kapalné, tak gely v důsledku tohoto uspořádání mají rysy charakteristické pro tuhý stav. Vysušením gelu neboli odstraněním disperzního prostředí, vznikne systém obsahující disperzní podíl zvaný xerogel [34].

Gely a proces gelace mají velký význam v lékařství a v biologii, neboť organismy živočichů a rostlin jsou tvořeny především gely. Gelace vysokomolekulárních látek je důležitý technický proces (např. výroba vláken, aplikace lepidel, zpracování kůží, ...). Rovněž řada pochodů v potravinářství a pekařském průmyslu je založena na tvorbě gelů [34].

2.2.1 Vznik a dělení

Gel může vznikat změnou fyzikálního stavu v roztoku, případně v důsledku chemické reakce. U reverzibilních gelů vznikají z pevného stavu bobtnáním již existujícího xerogelu po přidání rozpouštěla. Gely také mohou vznikat z lyofilních i lyofobních koloidů narušením stabilizačního faktoru. V místech zvaných styčné body dochází k vzájemnému propojení micel a utvoření prostorové sítě. Gelace je proces, při kterém se spojováním molekulárních řetězců v souvislou strukturu vytváří a postupně zpevňuje prostorová síť [35].

Dělíme je dle jejich chování ve vysušeném stavu, a zda obsahují rozpouštědlo ve své struktuře. Ve vysušeném stavu se dále dělí na *reverzibilní* (vratné), které při vysušení zmenšují svůj objem a tvoří kompaktní xerogely a jsou schopny přecházet do původního stavu přijetím disperzního prostředí, tedy bobtnají. Tuto vlastnost vykazují makromolekulární gely. Gely *ireverzibilní* (nevratné) mají ve vysušeném stavu přibližně stejný objem jako původní lyogel, avšak jsou porézní a při styku s disperzním prostředím sorbují určité množství kapaliny, ale do původního stavu se nevracejí. Tyto gely vznikají gelací lyofobních solů. Dle obsahu rozpouštědla je dělíme na *xerogely*, které neobsahují rozpouštědlo, a *lyogely*, jež obsahují rozpouštědlo a jejich vysušením vzniká xerogel [33], [35].

2.2.2 Reverzibilní gely

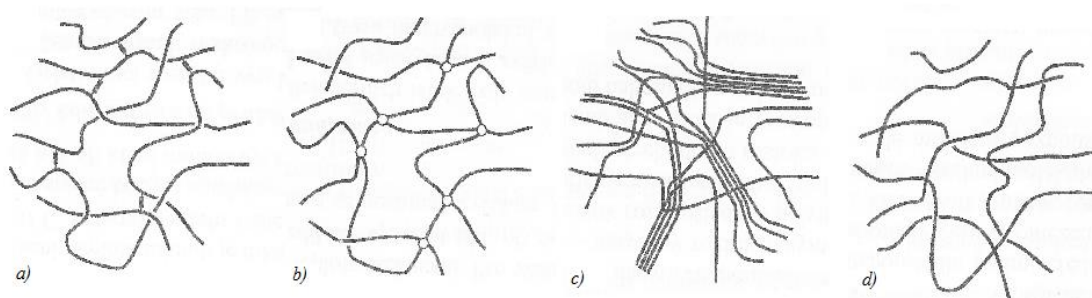
Reverzibilní gely mohou vznikat gelací roztoků vysokomolekulárních látek, ale i bobtnáním xerogelů. Tyto gely jsou schopny pohlcovat kapalinu, čímž dochází ke zvětšování objemu. Při gelaci dochází ke spojování molekulárních řetězců v souvislou strukturu v místech zvaných styčné body nebo uzly, které se mohou vytvořit působením sil chemické nebo fyzikální povahy [33], [36].

Na průběh gelace má vliv teplota, koncentrace, ale i pH prostředí. Zvýšení *teploty* brání vzniku gelu, protože roste intenzita tepelného pohybu jednotlivých segmentů. Její snížení zpravidla podporuje vznik gelu (termoreverzibilní gely). S rostoucí *koncentrací* roste počet srážek makromolekul, čímž dochází k nárůstu množství vazeb a napomáhání gelaci roztoků vysokomolekulárních látek. Nejlépe gelace probíhá při *pH* odpovídající izoelektrickému bodu, který má zásadní vliv u amfoterních roztoků vysokomolekulárních elektrolytů jako jsou například bílkoviny [33].

2.2.2.1 Chemické spoje

Chemicky síťované gely představují nekonečnou trojrozměrnou síťovou strukturu tvořenou chemickými vazbami (Obr. 7a, Obr. 7b), které mohou vznikat vhodně uspořádanou polymerací monomerů, nebo z lineárních polymerů síťováním za přítomnosti vhodného činidla. Struktura gelů s těmito vazbami je pevná. Jejich xerogely v rozpouštědlech bobtnají, ale zpět na roztok by je bylo možné převést jedině odbouráním chemických vazeb. Tyto gely s chemickými uzly je možné připravit síťováním lineárního polymeru nebo síťovací polymerací [36].

Při *síťování lineárního polymeru* nejdříve vznikají větvené makromolekuly, jejichž hmotnost a stupeň rozvětvení postupně rostou. Čím rozsáhlejší je větvená struktura, tím pravděpodobnější je její spojení s dalším můstkem jiné makromolekuly. Po dosažení určitého stupně reakční přeměny se objeví nekonečná trojrozměrná síť. Tento okamžik se nazývá bod gelace. Nejrozšířenějším příkladem tohoto typu síťování je vulkanizace kaučuku [35]. Do *síťovací polymerace* patří kondenzační a adiční polymerace. Spoje se utvářejí již při vzniku polymeru. Hlavní reakcí tohoto způsobu síťování je řetězová reakce, při níž volný radikál reaguje s dvojnou vazbou [33].



Obr. 7 Chemické a fyzikální spoje v gelech [33]

2.2.2.2 Fyzikální spoje

Fyzikálně síťované gely vznikají spojováním úseků polymerních řetězců působením fyzikálních sil, jako jsou Van der Waalovy síly, vodíkové můstky, polární síly, do uzlů nebo uzlových oblastí. Počátek gelace je možno popsat jako asociaci mezi jednotlivými řetězci, vyvolanou snížením afinity vysoce molekulární látky k rozpouštědлу, např. snížením teploty nebo přidávkem špatného rozpouštědla. Jestliže je asociace makromolekul nepravidelná či náhodná vznikají fyzikálním síťováním amorfni gely. Při vzniku gelu se části lineárních makromolekul mohou ukládat rovnoběžně, čímž se v těchto oblastech vytváří krystalická mřížka. Vznikají gely, ve kterých se střídají oblastí s krystalickou (Obr. 7c) a amorfni (Obr. 7d) strukturou. Přejchod od nejjednotnějších bodových kontaktů makromolekul ke krystalitům, tzn. strukturám, v nichž jsou řetězce spojené styčnými body a rovnoběžně orientovány, je spojitý [33], [36].

Gely s fyzikálními spoji se chovají podobně jako gely s kovalentními vazbami, zatímco sítě gelů se slabými uzly se vlivem napětí rozpadají a soustava se začne chovat jako velmi viskózní kapalina. Je-li systém v klidu, přechází samovolně v gel [34].

2.2.2.3 Bobtnání

Bobtnání je proces, kdy je pohlcováno nízkomolekulární rozpouštědlo vysokomolekulární látkou (xerogelem), která při tom zvyšuje svou hmotnost a nabývá na objemu. Vzniká lyogel, v němž pohlcovaná kapalina tvoří disperzní prostředí. Bobtnání je samovolný děj, který spěje k rovnovážnému stavu a může k němu docházet pouze u reverzibilních gelů [33].

Jestliže se bobtnání xerogelu v přebytku kapaliny zastaví ve stádiu lyogelu, tedy v rovnovážném stavu, již není pohlcována další kapalina, je pochod nazýván *omezené bobtnání*. Omezené bobtnání může nastat v případech, kdy je polymer s daným rozpouštědlem omezeně mísitelný. V důsledku bobtnání se v soustavě vytvářejí dvě fáze – nasycený roztok polymeru v rozpouštědle (velmi zředěný nebo čisté rozpouštědlo) a nasycený roztok rozpouštědla v polymeru (nabobtnaný gel). K omezenému bobtnání dochází také u polymerů s příčnými vazbami mezi molekulami, které tvoří prostorovou mřížku, která brání odpoutávání molekul a jejich přechodu do roztoku [34].

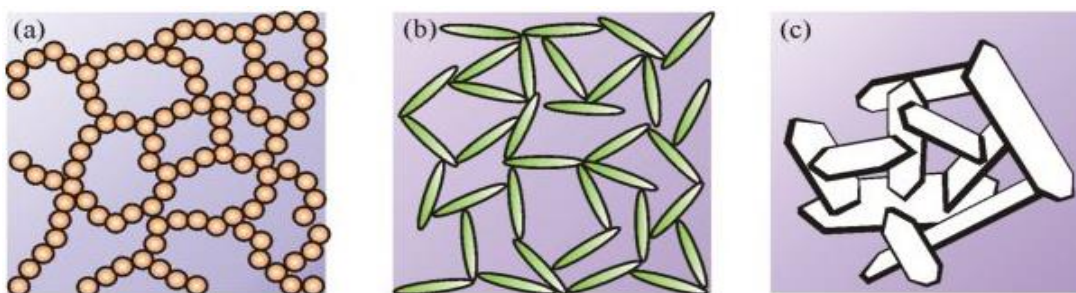
V některých systémech xerogel-rozpouštědlo se bobtnání nezastavuje ve stavu lyogelu, ale za přítomnosti dostatečného množství rozpouštědla zanikají po dosažení určitého stupně nabobtnání styčné body a jednotlivé makromolekuly přecházejí do roztoku, tedy nastává *neomezené bobtnání*. Dalšími přísadami rozpouštědla je možné roztok dále ředit. Jedná se o případ dvojice látek mísitelných ve všech poměrech [35].

O tom, zda bude docházet k omezenému nebo neomezenému bobtnání, rozhoduje afinita polymeru k rozpouštědлу, struktura gelu a fyzikální podmínky – teplota, tlak, přítomnost jiných rozpuštěných látek. Při změně fyzikálních podmínek mohou tytéž látky, tvořící gelovou strukturu, přecházet z kategorie omezeného bobtnání do neomezeného a naopak [35].

2.2.3 Ireverzibilní gely

Ireverzibilní gely vznikají gelací lyofobních solí snížením agregátní stálosti soustavy. Při odstranění stabilizujícího faktoru se částice navzájem spojují ve větší agregáty a nastává koagulace. Není-li odstranění ochranné vrstvy soustavy úplné, ztrácejí stabilitu jen některé části povrchu částic a v důsledku toho se tyto částice vzájemně propojí jen těmito místy a vzniká prostorová síť, v níž je uzavřeno disperzní prostředí [33].

Velký význam pro tvorbu gelu má tvar částic. Gel vzniká mnohem snáz, jsou-li částice anizometrické, které mají na hranách nejméně vyvinuty elektrické dvojvrstvy nebo solvatační obaly. Takže ke spojování částic dochází právě zde. Pro vznik struktury stačí menší koncentrace disperzního podílu, který tvoří jehlicovité (Obr. 8b) nebo destičkové částice (Obr. 8c), než u solí obsahující sférické částice (Obr. 8a) [36].



Obr. 8 Tvary částic [36]

2.2.4 Vlastnosti gelů

2.2.4.1 Mechanické vlastnosti

Gel je schopen odolávat tečnému napětí až do určité hodnoty, pod kterou se chová jako elastické tuhé těleso. Gely s chemickými spoji, které obsahují v jednotce objemu malý počet vazeb, jsou obvykle značně elastické. Čím více vazeb je v řetězci polymeru, tím menší je možnost změny tvaru makromolekuly a tím pevnější vzniká síť [33].

Některé gely s fyzikálními spoji a to reverzibilní i ireverzibilní mají zřetelně tixotropní vlastnosti. Jsou-li síly poutající původní disperzní částice do síťovité struktury velmi slabé, je možné gel více nebo méně prudkým protřepáním převést opět na sol – mechanickými účinky se ruší slabé vazby mezi částicemi. Pokud necháme tento sol v klidu stát, tak se pomalu obnovují vazby a dochází k nové gelaci. Tento jev se nazývá *tixotropie*. Tixotropii nejeví gely polymerů, které obsahují různě pevné uzly. Tedy při mechanickém namáhání se porušují jen nejméně pevné vazby a soustava se rozpadá na velké celky, které se nemožou spojit a vytvořit opět strukturu s původními vlastnostmi [33].

2.2.4.2 Elektrická vodivost a difuzivita

Elektrická vodivost gelů, jejichž disperzní prostředí obsahuje disociované nízkomolekulární elektrolyty, zůstává téměř stejně vysoká jako v odpovídajícím sólu. Také difuzivita nízkomolekulárních látek v gelu je jen o něco menší než v původním sólu, z něhož gel vznikl, ačkoliv při gelaci prudce vzrůstá viskozita soustavy. Malé molekuly a ionty rozpuštěných látek se pohybují v disperzním prostředí v prostorech mezi síťovaným disperzním podílem téměř stejně rychle jako v sólu. Díky síťové struktuře není difúze nízkomolekulárních iontů v gelech téměř ovlivňována prouděním ani tepelnými konvekcemi [33].

Nerušená difúze v gelech umožňuje tvorbu tzv. Liesegangových obrazců. Jestliže do gelu, který obsahuje nějakou nízkomolekulární látku, difunduje další látka, která s ní může tvořit nerozpustnou sloučeninu, probíhá srážecí reakce jen v určitých zónách soustavy, které se střídají se zónami, v nichž se sraženina netvoří [33].

2.2.4.3 Anizotropie gelů

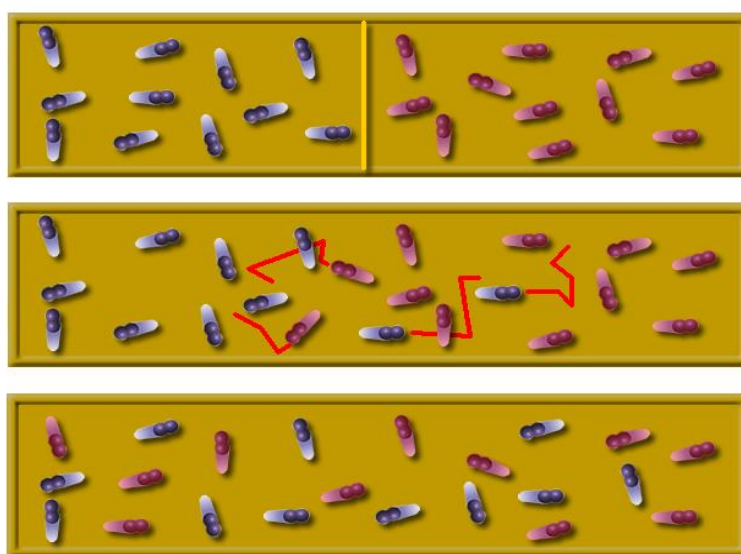
Většina gelů vyskytujících se v rostlinách a v živočišném těle vykazuje anizotropii, která je dána podmínkami tvorby těchto gelů. Příčinou anizotropie uměle připravených gelů je obvykle jejich nerovnoměrná deformace při tvorbě nebo nerovnoměrná objemová kontrakce při vysoušení. U těchto gelů jsou vlastnosti jako změna lineárních rozměrů vzorku gelu při bobtnání, lom a pohlcování světla, dvojlom i mechanické vlastnosti různé v různých směrech [33].

2.2.4.4 Stárnutí gelů

U čerstvých gelů, reverzibilních i ireverzibilních, dochází k řadě samovolných jevů, neboť tyto systémy nejsou v termodynamické rovnováze. Při tomto ději roste počet styčných bodů. Síťová struktura se poněkud smršťuje a s ní i celý gel. Část původně přítomné kapaliny, pro kterou již v gelu není místo je vytlačována a odmísí se od gelu. Tento jev vytékání kapaliny z gelu se nazývá *synereze*. Lze jej pozorovat zvláště u čerstvých gelů a je podporován zvýšením teploty a u mnohých gelů přidávkem elektrolytů [33].

2.3 Difúze

Přestup látky, který se uskutečňuje jako relativní mikroskopický transport částic některé složky směsi určitým směrem v navenek nehybné fázi (tj. ve fázi, která se jako celek nepohybuje) je důsledkem přirozeného pohybového stavu částic a nazývá se molekulová difúze, jednodušeji difúze. Při difúzi se částice samovolně pohybují z oblasti vyšší koncentrace do oblastí nižší koncentrace. Tento proces je velmi pomalý, protože se pohybující molekula v důsledku velkého počtu molekulárních srážek nahodile vychyluje od tohoto směru. Také není jednostranný, ale vzájemný, např. v systému pevná látka-kapalina difunduje pevná látka do rozpouštědla a naopak (Obr. 9). Molekuly se v nehybném roztoku pohybují na základě Brownova pohybu. Důsledkem srážek disperzních částic s molekulami disperzního prostředí je, že se částice pohybují různými směry po velmi složité dráze [33], [34], [36].



Obr. 9 Difúze v systému dvou látek [41]

Hnací silou difúze je koncentrační gradient, obecně gradient chemických potenciálů transportované látky v místech, kde se děj uskutečňuje. Rychlost šíření částic je ovlivněna velikostí částic, teplotou i vlastnostmi prostředí. V koloidně disperzních systémech je značně menší než u analytických disperzí, a v hrubých je neměřitelná. Difúze může probíhat v kapalinách, plynech a pevných látkách [36].

V kapalinách se částice po sobě posouvají, tento děj probíhá pomalu a je závislý na čase, teplotě, viskozitě a vzájemné rozpustnosti. Plyny mají až o tři řády nižší hustotu a až o dva řády nižší viskozitu než kapaliny, proces je nejrychlejší a je závislý na čase a teplotě. V pevných látkách se částice nemohou volně pohybovat, ale mohou přeskočit na vedlejší volné místo v krystalové mřížce a děj v tomto případě probíhá nejpomaleji [37].

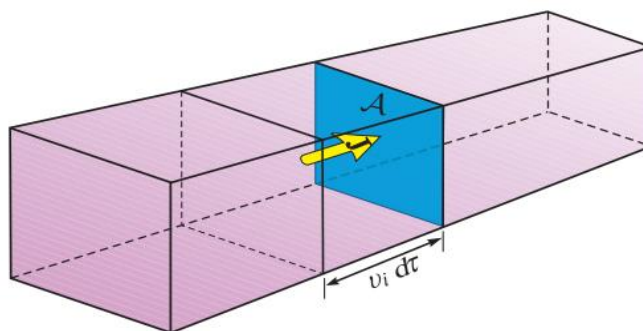
Rychlost difúze se řídí Fickovými zákony, jejíž mírou je difúzní koeficient. Difúze je typický nevratný proces spojený se vzrůstem entropie. Tento jev se velmi významně podílí na mnoha biologických, chemických i fyzikálních procesech [37].

2.3.1 Fickovy zákony

Podstatou difúze je neuspořádaný molekulární pohyb. Stejný pohyb stojí také v pozadí vedení tepla. Mezi oběma jevy tedy existuje určitá analogie, kterou jako první rozeznal Adolf E. Fick, který ve svém díle pojednávajícím o difúzi uvádí: „Difúze rozpuštěné látky... je způsobena molekulárními silami, založenými na stejném principu... jako vedení tepla ve vodiči. Tento úžasný princip byl úspěšně aplikován i v teorii vedení elektřiny...“ (Fick, 1855) [37].

Zákony jsou základem difúze kapalných a plyných látek, jež odvodil výše uvedený autor. Popisují vztah mezi koncentračním gradientem a množstvím nadifundované látky, ale také jeho změnu s časem. Tyto zákony lze aplikovat na více směrné difúze [42].

Koncentrační gradient říká, jak se mění koncentrace se vzdáleností od zvoleného počátku. Látkové množství difundující složky, které za jednotku času projde jednotkovou plochou kolmou ke směru difúze je difúzní tok J . Jeho kladná hodnota znamená, že transport probíhá ve směru kladné osy x , ale záporná hodnota tok ve směru opačném [41].



Obr. 10 Difúzní tok [41]

Za časový interval dt projdou zvoleným průřezem o ploše A všechny částice, které se nacházejí ve vzdálenosti $v dt$ od tohoto průřezu, tedy objemu $\eta A dt$. Pro příslušné látkové množství platí $dn = \eta c A dt$ a difúzní tok je pak dán vztahem (1), který platí pro jednosměrný případ toku (Obr. 10). Ve vícerozměrném prostoru je tok vektorovou veličinou, jejíž složky představují toky v jednotlivých směrech. Obecně je tok úměrný změně jedné vlastnosti se vzdáleností s konstantou úměrnosti vyjadřující tok odpovídající veličiny při jednotkovém gradientu [41].

$$J = \frac{dn}{A dt} = \frac{c v dt}{dx} = c v \quad (1)$$

První Fickův zákon je platný pro stacionární difúze. Látkové množství rozpuštěné látky, která projde za časovou jednotku jednotkovou plochou kolmou ke gradientu koncentrace, neboli hustota difúzního toku, je v daném místě a okamžiku přímo úměrná gradientu koncentrace látkového množství rozpuštěné látky (2) [41].

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2)$$

Konstantou úměrnosti je difúzní součinitel D , který je obecně funkcí teploty, tlaku a složení směsi, především velikosti a pohyblivosti částic. Pro jeho odhad v jednotlivých

konkrétních aplikacích existuje řada empirických a semiempirických vztahů. Např. pro difúzi ve zředěných koloidních roztocích částic nebo polymerů se používá Stokes-Einsteinova rovnice (3), kde k je Boltzmanova konstanta, T je termodynamická teplota, η_2 je viskozita disperzního prostředí a r_1 je poloměr disperzní částice.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_2 r_1} \quad (3)$$

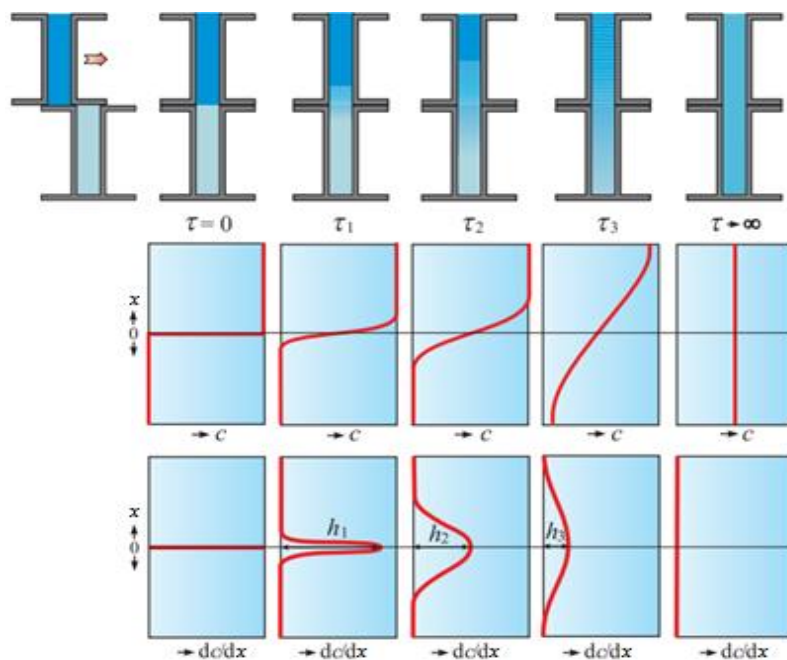
Příkladem uspořádání stacionární difúze je difúzní cela, na jejímž dolním konci je udržována konstantní koncentrace sycením roztoku rozpouštěním tuhé fáze a na horním konci je udržována nulová koncentrace omýváním pomalým proudem čistého rozpouštědla. Hodnoty difúzních koeficientů u plynů se pohybují v řádu $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. V případě kapalin se jejich hodnoty nachází v rozmezí řádů 10^{-9} až $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Upevných látek dosahují hodnot řádově až $10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [37].

Druhý Fickův zákon vyjadřuje změnu gradientu koncentrace s časem, pokud $D_i \neq D_i(c)$ (5) [40]. Rovnice (4) je obecným vyjádřením závislosti difúzního koeficientu na koncentraci a může být vyjádřena pro kartézský, sférický nebo cylindrický souřadnicový systém [42].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D \text{grad} c) = D \text{div} \text{grad} c \quad (4)$$

Mění-li se koncentrace s časem, potom je časová změna koncentrace dána vztahem (5) pro $D = \text{konst}$, čili časová změna koncentrace ve zvolené vrstvě je úměrná změně gradientu koncentrace v této vrstvě. Tento vztah platí pro jednosměrnou nestacionární difúzi ve směru souřadnice x . II. FZ umožňuje určit rozložení koncentrace v závislosti na čase a na vzdálenosti od dané vztažené roviny [41].

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) \quad (5)$$



Obr. 11 Znárodnění průběhu koncentrace a koncentračního gradientu nestacionární difúze [41]

Na uvedeném příkladu nestacionární difúze (Obr. 11) je posunem horní kyvety s roztokem ve směru šipky přiveden do styku s čistým rozpouštědlem ve spodní části kyvety. Tím dojde ke vzniku fázového rozhraní, které se v průběhu difúze rozplývá. Vhodnou analytickou metodou se měří koncentrace v různých místech systému v různých časech od počátku experimentu. Poté může být z průběhu koncentrace nebo z koncentračního gradientu stanovena hodnota difúzního koeficientu [41].

Řešením II. FZ získáme koncentraci jako funkci místa a času. Pro jeho řešení je dobré zvolit vhodné okrajové a počáteční podmínky, tzn. zvolit vhodný model. Pro výše uvedený příklad je rozložení koncentrací popsáno rovnicí (6), kde n_0 je celkové látkové množství difundující složky přítomné na počátku v rovině $y = 0$ [38], [39].

$$c(x, t) = \frac{n_0}{A\sqrt{D\pi t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (6)$$

2.3.2 Řešení Fickových zákonů

2.3.2.1 Volná difúze

Řešení Fickových zákonů pro celou řadu modelů a okrajových podmínek je možné najít v [38]. Za nejjednodušší příklady lze považovat modely difúze skrz tenký film a do nekonečně dlouhého média v jednom směru (také označována jako volná, případně nestacionární difúze). Kde první model odpovídá ustálené, neboli časově neměnné, difúzi a druhý odpovídá neustálené difúzi. U modelu volné difúze se předpokládá, že médium začínající rozhraním je velmi dlouhé. Médium může být plyn, kapalina i pevná látka [42].

Na počátku obsahuje médium konstantní koncentraci látky i . Náhlým zvýšením její koncentrace na rozhraní dojde ke vzniku koncentračního gradientu a látka začíná difundovat hlouběji do média. Změna koncentrace na rozhraní tedy způsobí vznik časově proměnného koncentračního profilu látky i v médiu. Cílem řešení problému je zjistit, jak se mění koncentrační profil difundující látky i se změnou její koncentrace na rozhraní a s časem. Řešení se získá z upraveného II. FZ (5) pro tyto okrajové podmínky[38]:

$t = 0$	všechna x	$c_1 = c_{1\infty}$
$t > 0$	$x = 0$	$c_1 = c_{10}$
	$x = \infty$	$c_1 = c_{1\infty}$

a zavedením substituce „kombinace proměnných“ $\zeta = \frac{x}{\sqrt{4Dt}}$ v níže uvedeném tvaru (7). Podrobnější řešení této diferenciální rovnice je možné nalézt v [38], [39].

$$\frac{c_1 - c_{10}}{c_{1\infty} - c_{10}} = \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad (7)$$

Z výsledků je patrné, že tok je funkcí polohy a času. Zdvojnásobením koncentračního rozdílu dojde ke zdvojnásobení toku, ale zdvojnásobením difúzního koeficientu tok rozhraním vzroste pouze na svůj $\sqrt{2}$ násobek [42].

$$j_1 = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} (c_1 - c_{10}) \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (8)$$

Integrací (8) pro $x = 0$ mezi časy 0 a t_0 získáme vztah (9), ze kterého plyne, že celkové množství látky prošlé rozhraním je funkcí odmocniny času a pro jeho zdvojnásobení musí být doba difúze 4násobná. Čas, který dané místo v médiu potřebuje k dosažení určité koncentrace je úměrné druhé mocnině jeho vzdálenosti od rozhraní a převrácené hodnotě jeho difúzního koeficientu. Pro měnící se koncentrace na rozhraní (např. $c_{10} = kt$, $c_{10} = kt^{0.5}$ apod.) je možné najít další odvození v [38], [42].

$$n_1 = \sqrt{\frac{4Dt_0}{\pi}} (c_{10} - c_{1\infty}) \quad (9)$$

Oba uvedené modely tvoří dva limitní pohledy na stejné uspořádání difúzního experimentu, jeden pro krátké a druhý pro dlouhé časy. Pro zvolení toho správného modelu pro popis systému v definovaném čase poskytuje níže uvedené kritérium (10), je-li větší jak 1, lze předpokládat volnou difúzi, a je-li velmi malé, pak se jedná o ustálenou. Pokud tato hodnota vychází přibližně okolo 1 pak je potřeba provést hlubší rozbor k nalezení vhodného modelu.

$$\frac{(\text{vzdálenost})^2}{Dt} \quad (10)$$

2.3.2.2 Difúze v porézních prostředích

Difunduje-li látka porézním systémem, jehož pevná fáze je neprostupná a póry jsou naplněny tekutým prostředím, difúze probíhá pouze v pórech a to po klikaté trajektorii. Celková dráha, kterou molekuly vykonají, je tedy v porézním médiu vyšší než v homogenním prostupném materiálu. Protože je pevná fáze nepřístupná difúzi, klesá dále celková plocha, skrz niž difúze probíhá. Tyto efekty jsou nejčastěji spojeny v definici efektivního difúzního koeficientu D_{ef} ,

$$D_{\text{ef}} = \phi \frac{D}{\tau} \quad (11)$$

kde D je difúzní koeficient v homogenním prostředí, ϕ je volný objem prostředí a τ určuje křivolakost prostředí, která vyjadřuje vliv prodloužení dráhy molekuly, hodnota se většinou pohybuje mezi 2 a 6, průměrně okolo 3. To lze vysvětlit tím, že látka difunduje ve třech směrech, namísto v jednom směru jako v homogenním prostředí a většinou musí překonat přibližně třikrát větší dráhu [39], [42].

Uvedený vztah (11) je velmi cenný pro studium difúze v gelech, protože difúzní experiment může poskytnout důležité informace o jeho struktuře a naopak znalost strukturních charakteristik gelu a jeho difúzních vlastností umožňuje předpovídat rychlost difúze v homogenním médiu. Dále je gelová fáze vhodná pro studium transportních procesů, protože díky síťovité struktuře není difúze nízkomolekulárních iontů v gelech téměř ovlivňována prouděním ani tepelnými konvekcemi [42].

2.3.2.3 Volná difúze s chemickou reakcí

Doposud byl uvažován systém, ve kterém nedochází k žádné chemické reakci. Pokud je difundující látka během difúze imobilizována, nebo je v reakčních schématech kinetika chemické reakce výrazně ovlivněna zásobováním reakčního centra některým z reaktantů

jeho difúzí, tak v takovém případě je časová změna koncentrace látky i vyjádřena vztahem (12) [39].

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial x} + r_i \quad (12)$$

Dosazením difúzního toku z rovnice (2) do výše uvedeného vztahu (12) získáme tvar (13), kde r_i představuje rychlost zániku látky i chemickými reakcemi v jednotce objemu směsi za jednotku času [39], [42].

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + r_i \quad (13)$$

Rychlost zániku r_i lze v případě reakce 1. řádu (např. reakce za vzniku komplexů v gelu huminových kyselin) vyjádřit vztahem (14), kde k je rychlostní konstanta reakce prvního řádu. Jejím zpětným dosazením do výrazu (13) získáme vztah (15) [39], [42].

$$r_i = -\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial c_j}{\partial t} = k c_i \quad (14)$$

$$r_i = -\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial c_j}{\partial t} = k c_i \quad (15)$$

Předpokládáme-li, že interakce mezi difundující látkou a difúzním prostředím je prostá imobilizace, která probíhá velmi rychle v porovnání s rychlostí difúze, můžeme uvažovat vznik lokální rovnováhy mezi volnými a imobilizovanými frakcemi difundující látky, pro které platí vztah (16) [39], [42].

$$c_{im} = K c \quad (16)$$

Obecně pro vyjádření vlivu těchto interakcí prostřednictvím efektivní difuzivity platí následující vztah (17), kde D představuje difuzivitu v prostředí, ve kterém tyto interakce neprobíhají. Jedná se o zdánlivou hodnotu, ve které je zahrnut vliv chemické reakce [39], [42].

$$D_{ef} = \frac{D}{K + 1} \quad (17)$$

2.3.3 Metoda okamžitého plošného zdroje

Přesné stanovení difúzního koeficientu je obtížné, ale použitím jednoduchých metod lze jeho hodnotu stanovit s 5 až 10% chybou. Tuto metodu lze realizovat např. tak, že namočený filtrační papír do roztoku difundující látky na podložce je přiložen z jedné strany trubičky naplněné difúzním prostředím [42].

V tomto případě je šířka počátečního koncentračního pulzu nekonečně malá, takže má charakter Diracovy funkce. Její bližší význam atd. je možné nalézt v [43]. Počáteční podmínky v tomto případě jsou:

$$\begin{array}{lll} t = 0 & x = 0 & c_1 = \frac{n_1}{\delta(x)A} \\ t = 0 & -\infty < x < \infty & c_1 = c_{10} \end{array}$$

n_{tot} zde představuje celkové látkové množství difundující látky ve zdroji na počátku experimentu. Koncentrační profil při difúzi pouze v jednom směru je vyjádřen po určité době vztahem (18).

$$c_1 = \frac{n_{tot}}{A\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (18)$$

Při exponenciálně stanoveném rozdělení koncentrace v čase t je možné vyhodnotit difúzní koeficient zlogaritmováním výše uvedeného vztahu (18) a získá se výraz (19).

$$\ln c_1 = \ln \frac{n_1}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt} \quad (19)$$

Sestrojením grafické závislosti $\ln c_1 = f(x^2)$ se získá přímka se směrnici (20). Pro možné aplikování řešení pro nekonečný systém, musí být délka vzorku dostatečná na to, aby bylo množství difundující látky, které se dostalo za nekonečný rozměr systému, zanedbatelné vůči celkovému množství.

$$\tan \alpha = -\frac{1}{4}Dt \quad (20)$$

Pokud se uvažuje zanedbatelné množství 0,1 % z celkového množství, poté se volí délka vzorku (21).

$$x' \approx 4\sqrt{Dt} \quad (21)$$

2.3.4 Difúze kovových iontů v huminových kyselinách

Jak již bylo v úvodu zmíněno, huminové kyseliny se v přírodě vyskytují nejen ve formě koloidních roztoků a v pevné fázi, ale i jako nabobtnalé gely. A právě na gelové formě huminových kyselin je možné sledovat transportní jevy, ke kterým dochází v přírodě v důsledku reakce s jejich hlavními funkčními skupinami.

V článku [44] byla pro stanovení difúzního efektivního koeficientu aplikována metoda konstantního zdroje, při které byla zachována konstantní koncentrace kobaltnatých iontů v roztoku. Kobaltnaté ionty byly vybrány z důvodu nenáročné kvantitativní analýzy a velké afinity k huminovým kyselinám. Sledovala se časová závislost celkového toku těchto iontů do gelu. Stanovený difúzní efektivní koeficient byl blízký hodnotě tabelované. Z koncentračních profilů kobaltnatých iontů také vyplynulo, že byla koncentrace iontů od okraje nižší než u difúze bez reakce. Zřejmě došlo k rychlé imobilizaci kobaltnatých iontů prostřednictvím karboxylových a fenolických funkčních skupin. Bylo potvrzeno, že aplikovaná metoda je vhodná pro studium transportu kovových iontů v huminových gelech. Podobných výsledků bylo dosaženo pro difúzi měďnatých a nikelnatých iontů.

Autoři [48] aplikovali metodu difúzního páru. V tomto případě docházelo k difúzi mezi huminovým gelem s obsahem měďnatých iontů a gelem čistým. Také byla studována difúze měďnatých iontů z gelů, které tyto ionty obsahovaly, do destilované vody. Byly připraveny tři druhy gelů. První „čistý“ bez obsahu měďnatých iontů, druhý vycházející z čistého, ale měďnaté ionty do něj nadifundovaly z roztoku chloridu měďnatého a třetí byl připraven tak, že roztok humátu byl vysrážen chloridem měďnatým. Touto metodou lze stanovit difúzní koeficienty měďnatých iontů v huminových gelech s uspokojivou přesností. Difúzní koeficient měďnatých iontů byl nejvyšší ve vodě. Mírný pokles byl zaznamenán

u difúze do huminového gelu, v huminovém gelu je transport iontů mnohem nižší v porovnání s vodou a nejnižší hodnota byla pozorována u gelu, kde se měďnaté ionty podílely na tvorbě síťované struktury. Transport iontů v huminových gelech závisí na podmínkách přípravy gelu bez ohledu na obsah vody.

V práci [49] se zabývali studiem transportu a imobilizace měďnatých iontů v huminovém gelu. V práci byl stanovován difúzní koeficient dvěma různými metodami, a to metodou konstantního zdroje a metodou difúze z roztoku s časově proměnnými koncentracemi měďnatých iontů. Stanovený difúzní koeficient do huminového gelu má nižší hodnotu, než je pro difúzi ve vodě ($1,43 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [52]). Hodnota odpovídala přibližně 55 % hodnoty ve vodě. Což je způsobeno interakcemi iontů s huminovými kyselinami. Dále se zabývali studiem vlivu počáteční koncentrace měďnatých iontů v roztoku a doby trvání experimentů na difúzní tok přes roztok-gel rozhraní. Bylo zjištěno, že konstantní rozdělení iontů na rozhraní roztok-gel je závislé na čase a také, že rozdělovací koeficient zásadně ovlivní průběhy difúzních toků měďnatých iontů.

Autor článku [50] zkoumal difúzi z roztoků s různými koncentracemi měďnatých iontů v huminových gelech přes fázové rozhraní a difúzi v gelu samotném. Experiment byl prováděn s třemi různými koncentracemi iontů pro tři časy. Bylo zjištěno, že na difúzi měďnatých iontů přes fázové rozhraní má zásadní vliv jejich počáteční koncentrace a časový průběh experimentů.

V práci [51] se autoři zabývali adsorpcí vybraných kovových iontů gelovou i práškovou formou huminových kyselin a také sledovali vliv pH na sorpci z roztoků s ionty. Obecně gely mají vyšší afinitu ke kovovým iontům, než huminové kyseliny v práškové formě. Zjistili, že ke gelové formě mají vyšší afinitu kovy vysoké molekulové hmotnosti, jako je olovo, stříbro, měď apod. a trivalentní kovy (železo, chróm, hliník). Lehčí kovy (např. nikl, kobalt, vápník) se váží v menších množstvích.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie a použitá zařízení

3.1.1 Chemikálie

- Huminové kyseliny (HK1, HK2, HK3, HK4, HK5),
- hydroxid sodný, NaOH, Lach-Ner s.r.o. Neratovice,
- hydroxid sodný 1N, Carlo Erba,
- kyselina chlorovodíková, HCl, 35%, Lach-Ner s.r.o. Neratovice,
- kyselina chlorovodíková 1N, PENTA,
- dihydrát chloridu měďnatého, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PENTA,
- metanol, CH_3OH , p. a., ONEX,
- chloroform, CHCl_3 , p. a., Lachner,
- bromid draselný, KBr, Sigma-Aldrich,
- dihydrát octanu vápenatého $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Riedel-de Häen,
- 2M trimetylsilyl-diazometan v hexanu (TMS-N2), Aldrich-chemistry.

3.1.2 Přístroje a vybavení

- UV-VIS spektrofotometr Hitachi U3900H,
- FT-IR spektrofotometr Nicolet Impact 400,
- centrifuga Rotina 46R, Hettich Zentrifugen,
- pH metr WTW pH 330 a Mettler Toledo,
- třepačka Heidolph Vibramax 100,
- automatický titrátor Schott Titroline Alpha,
- kombinovaný altimetr Mettler Toledo SevenMulti s kombinovanou pH elektrodou a vodivostní sondou.

3.1.3 Software

- Microsoft Excel 2007,
- Microsoft Word 2007,
- OMNIC,
- UV Solution,
- Metler Toledo Analytical SevenMulti.

3.2 Příprava huminových kyselin

V této diplomové práci byly použity huminové kyseliny, jejichž způsoby izolace jsou uvedeny níže. Všechny vzorky kromě HK5 byly izolovány z lignitu těženého v Mikulčicích

u Hodonína. Huminové kyseliny označené jako *HK5* byly izolovány členy organizace IHSS z leonarditu, což je přírodně oxidovaný lignit neboli oxyhumolit, jenž se těží v Gascoyne Mine, Bowman Country, Severní Dakota. Touto společností je označována za standard 1S104H [46].

Huminové kyseliny s označením *HK1* byly vyextrahovány tak, že se smíchalo 120 g jihomoravského lignitu s 2 dm³ extrakčního roztoku (0,5 M NaOH, 0,1 M Na₄P₂O₇). Směs byla ponechána třepat přes noc. Poté byl pevný podíl oddělen filtrací přes hustou tkaninu na sítu. Tuhý zbytek byl znovu extrahován po dobu jedné hodiny a opět oddělen filtrací. Oba filtráty byly spojeny, postupným přidáváním 20% HCl okyseleny na pH~1 a ponechány přes noc v ledničce. Po odstranění čirého roztoku byla usazená pevná fáze rozpuštěna v 900 cm³ 1M NaOH. Po jedné hodině byly kyseliny znovu vysráženy 20% HCl (pH~1) a ponechány přes noc v ledničce. Po odsátí roztoku nad sraženinou byly kyseliny odstředěny, opakovaně promyty vodou a vysušeny v sušárně při 50 °C. Suché kyseliny byly zality 2 dm³ směsí HCl a HF (10 cm³ koncentrované HCl, 20 cm³ koncentrované HF, zbytek voda). Směs byla pravidelně promíchávána po dobu 48 hodin s tím, že po 12 hodinách byl roztok směsí HCl a HF vyměněn za čerstvý. Kyseliny poté byly odstředěny, opakovaně promyty vodou a vysušeny při 50 °C.

Huminové kyseliny s označením *HK2* byly získány tak, že 50 g lignitu bylo zalito 1 dm³ extrakčního roztoku (0,5 M NaOH a 0,1 M Na₄P₂O₇). Extrakce probíhala přes noc za stálého protřepávání suspenze. Následující den byl roztok zfiltrován přes hustou tkaninu a tuhý zbytek po filtraci byl znovu extrahován stejným činidlem (60 minut). Poté byla opět provedena filtrace. Oba filtráty byly spojeny a okyseleny 20% HCl do pH~1. Okyselený filtrát byl ponechán v lednici přes noc. Druhého dne byla odsáta kapalina nad usazeninou, sraženina byla od zbytku roztoku oddělena odstředěním a zalita 2 dm³ směsí HCl a HF (10 cm³ konc. HCl, 20 cm³ konc. HF, zbytek voda). Tato směs byla ponechána 24 hodin třepat a následně odstředěna. Po dekantaci byla usazenina znovu zalita roztokem HCl + HF a 24 hodin protřepávána. Roztok byl znovu slit a usazenina promývána vodou s následným odstředěním. Poté byly získané huminové kyseliny vysušeny při 50 °C [45].

Huminové kyseliny s označením *HK3* byly izolovány tak, že 50 g lignitu bylo zalito 1 dm³ extrakčního činidla (0,5 M NaOH, 0,1 M Na₄P₂O₇). Extrakce probíhala přes noc za stálého protřepávání suspenze. Následující den byl roztok zfiltrován přes hustou tkaninu a tuhý zbytek po filtraci byl znovu extrahován stejným činidlem, tentokrát pouze 60 minut. Poté byla provedena filtrace. Oba filtráty byly spojeny a okyseleny 20% HCl do pH~1. Okyselený filtrát byl ponechán v lednici přes noc. Druhý den byla odsáta kapalina nad usazeninou, která byla od zbytku roztoku oddělena odstředěním a zalita 2 dm³ směsí HCl a HF (10 cm³ konc. HCl, 20 cm³ HF, zbytek voda). Směs byla ponechána na míchačce přes noc. Následující den byla odstředěna a vysrážené kyseliny byly promyty destilovanou vodou. Po opětovném odstředění byly kyseliny dialyzovány v membránách (3 500 Da) proti destilované vodě po dobu jednoho týdne. (voda byla měněna každý den za čerstvou). Získané kyseliny byly sušeny v lyofilizátoru (-15 °C) [45].

Huminové kyseliny s označením *HK4* byly připraveny alkalickou extrakcí jihomoravského lignitu. Z něj byly extrahovány směsí 0,5M NaOH a 0,1M Na₄P₂O₇ v poměru 20 g lignitu na litr roztoku. Suspenze byla dána na noc do lednice. Další den byl roztok nad vzniklou pevnou fází slit do jiné nádoby a okyselen 20% HCl na pH blízké jedné. Pev-

ná fáze byla znovu extrahována 1 dm³ extrakčního roztoku. Po hodině míchání se opět roztok slil a okyselil 20% HCl na pH blízké jedné. Takto připravené roztoky byly dány přes noc do lednice. Následující den byly vysrážené huminové kyseliny odstředěny při 4 000 RPM a promývány do vymytí chloridových iontů. Promyté kyseliny byly sušeny při 50 °C. Před samotnou přípravou gelů byly jedenkrát promyty a vysušeny opět při 50 °C.

Modifikace huminových kyselin byla provedena dle postupu vyvinutým na Universitě de Poitiers ve Francii. K 1 g huminových kyselin byly přidány 4 cm³ chloroformu a 2 cm³ metanolu. Následně bylo přidáno 4 cm³ 2M roztoku trimetylsilyl-diazometanu v hexanu (TMS-N2). Směs byla míchána necelé 2 hodiny na míchačce v digestoři. Po vybouření bylo přidáno dalších 0,75 cm³ TMS-N2. Ze získaných modifikovaných kyselin bylo potřeba odpařit nezreagované činidlo. Vzorky byly tedy sušeny nejprve přes noc v digestoři při laboratorní teplotě a poté v sušárně při 40 °C. Po vysušení bylo provedeno měření na FT-IR spektrofotometru pro ověření, zda došlo k požadované modifikaci. Uvedený způsob modifikace je na 1 g huminové kyseliny. Dle potřeby byla uvedená množství reakčních činidel přepočítána. Modifikace byla provedena u všech použitých huminových kyselin.

3.3 Příprava huminových gelů

Práškové huminové kyseliny byly rozpuštěny v 0,5 dm³ 0,5M roztoku NaOH. Vzniklý humát sodný byl okyselen 35% HCl na pH okolo 1. Po každém přidání kyseliny bylo měřeno pH. Nádoba se vzniklým gelem byla dána do lednice na noc. Následující den byl odsát roztok, pokud to bylo možné, nad gelem a zbytek obsahu byl rozdělen do centrifugačních nádobek a odstředěn v centrifuze (4 000 RPM, 15 °C, 10 minut). Supernatant byl slit a gel dvakrát promyt destilovanou vodou. Poslední odstředění trvalo 30 minut za stejných podmínek jako před tím. Následně byl gel uložen do exikátoru s vodou, aby nevyschl [47]. Směsné gely byly připravovány stejným postupem s tím rozdílem, že část nemodifikovaných kyselin byla nahrazena modifikovanou. Celkově byly gely připraveny ze 4 g huminových kyselin, směsné gely byly preparovány smísením 2,5 g původních a 1,5 g metylovaných kyselin. U připravených gelů byly dělány testy obsahu sušiny. Bylo odváženo přibližně 0,5 g gelu, který se sušil v sušárně při 105 °C minimálně 24 hodin.

3.4 Charakterizace huminových kyselin

Huminové kyseliny byly podrobeny elementární analýze na Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR v Praze na přístroji CHNSO Mikroanalyzátor Flash 1112 firmy Carlo Erba. U všech gelů po přípravě a před použitím byl stanoven obsah sušiny, tak že se přibližně 0,5 g daného gelu sušilo při 105 °C jeden den. Také u nich byla změřena infračervená spektra na FT-IR spektrofotometru Nicolet Impact 400 metodou KBr tablet v rozsahu vlnočtu 400–4000 cm⁻¹.

U použitých huminových kyselin byla také stanovena průměrná disociační konstanta, celková a karboxylová kyselost, každá jiným způsobem:

- *celková kyselost zpětnou titrací*

Navážka 100 mg huminových kyselin byla rozpuštěna ve 100 cm³ 0,01M NaOH a byla míchána minimálně 1 hod. Po uplynutí doby byl roztok titrován 0,05M HCl automatickým

titrátorem s konstantním přírůvkem $0,05 \text{ cm}^3$ v intervalu 30 s. Každých 5 s byly automaticky zaznamenávány naměřené hodnoty pH a vodivosti. Celkový přidaný objem byl 30 cm^3 ;

- *celková kyselost a průměrná disociační konstanta přímou titrací*

Navážka 100 mg huminových kyselin byla suspendována ve 100 cm^3 destilované vody a byla míchána minimálně 24 hod. Suspenze huminových kyselin ve vodě byla titrována $0,05 \text{ M NaOH}$ s přírůvkem $0,05 \text{ cm}^3$ každých 5 min. Jako u předchozího stanovení byly snímány hodnoty pH a vodivosti každých 30 s. Celkový přidaný objem byl 30 cm^3 ;

- *karboxylová kyselost*

Navážka 100 mg huminových kyselin byla převedena do 125 cm^3 Erlenmayerovy baňky. Následně se přidalo 10 cm^3 $0,5 \text{ M}$ octanu vápenatého a 40 cm^3 destilované vody. Slepý vzorek byl připraven smícháním 10 cm^3 $0,5 \text{ M}$ octanu vápenatého a 40 cm^3 destilované vody v Erlenmayerově baňce. Roztoky se zazátkovaly a byly ponechány minimálně 24 hod míchat. Po uplynutí doby byly roztoky přefiltrovány a promyty destilovanou vodou. Uvolněná kyselina octová byla stanovena titrací $0,1 \text{ M NaOH}$ za přírůvku $0,05 \text{ cm}^3$ v intervalu 30 s do celkového přírůvku 10 cm^3 . Také se zaznamenávaly hodnoty pH a vodivosti.

3.5 Difúzní experimenty

V této diplomové práci byla stanovována hodnota difúzního koeficientu metodou okamžitého plošného zdroje u všech použitých nemodifikovaných a modifikovaných huminových kyselin. Experimenty byly prováděny pro tři časy (10, 24 a 48 hodin) dvakrát.

Skleněné trubičky ($3 \times 1 \text{ cm}$) byly naplněny gelem huminových kyselin. Z jedné strany byl přiložen filtrační papír, který byl namočen v 1 M roztoku chloridu měďnatého. K oběma koncům trubičky byla přiložena plastová kolečka a pak byla zabalena do parafilmu a alobalu. Takto připravené trubičky byly dány do exikátoru. Každá trubička po uplynutí dané doby byla naplátkována ze strany, ke které byl přiložen filtrační papír s postupným zvětšováním plátek. K jednotlivým plátkům bylo přidáno 10 cm^3 1 M HCl [42]. Po vyextrahování byly výluhy odstředěny a následně proměřeny na UV-VIS spektrofotometru Hitachi U3900H, kde jako pozadí byla použita 1 M HCl . Měřením se získala spektra jednotlivých výluhů, ze kterých byla odečtena absorbance při 810 nm . Z této naměřené hodnoty byla pomocí Lambert-Beerova zákona (24) vypočítána koncentrace měďnatých iontů v jednotlivých výluzích.

3.6 Metody analýzy

V této diplomové práci byla použita zejména UV-VIS spektrometrie ke stanovení celkového obsahu měďnatých iontů v extraktech huminových gelů, FT-IR spektrometrie k charakterizaci a k potvrzení metylace vybraných huminových kyselin. Ke stanovení celkové a karboxylové kyselosti byla aplikována acidobazická titrace s elektrochemickou indikací bodu ekvivalence.

3.6.1 Ultrafialová a viditelná spektrometrie

Podstatou UV-VIS spektrometrie je absorpce ultrafialového a viditelného záření ($200\text{--}800 \text{ nm}$) zředěnými roztoky molekul. Při absorpci dochází k excitaci valenčních elektronů,

kteře jsou součástí molekulových orbitalů. Podstatou přístrojů je měření zářivého toku [53].

Mějme kyvetu s roztokem vzorku, na kterou dopadá zářivý tok Φ_0 . Zářivý tok prošlý vzorkem je ochuzen o odražené, rozptýlené a absorbované záření. Lze zanedbat odraz a rozptýl záření a předpokládá se, že rozhodující část jeho úbytku záření připadá na jeho absorpci. Transmittance T je relativní část prošlého záření, která se často udává v procentech (22). Je-li absorpce záření nulová, transmittance je jednotková (100 %) [53].

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} (\cdot 100)(\%) \quad (22)$$

Absorbance (extinkce) je záporný dekadický logaritmus transmittance (23). Je-li absorpce záření nulová, je nulová i absorbance. S rostoucí absorpcí záření roste absorbance. Blíží-li se transmittance nule, blíží se absorbance nekonečnu. Pro praktické měření zpravidla mívají význam hodnoty nepřekračující jednotku [53].

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad (23)$$

Lineární závislost absorbance na koncentraci absorbující látky a tloušťce absorbující vrstvy popisuje Lambert-Beerův zákon. Tento zákon je splněn jen pro zředěné roztoky do koncentrací přibližně $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ [53].

$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon_\lambda \quad (24)$$

UV-VIS spektrometrie lze využít jako doplněk k identifikaci neznámé organické látky a řešení strukturních otázek porovnáním změřeného průběhu spektra se známými spektry. Též jsou hojně využívány k určení koncentrací sloučenin s chromofory [53].

3.6.2 Infračervená spektrometrie

Principem infračervené spektrometrie je absorpce infračerveného záření molekulami látek. Infračervené záření má větší vlnovou délku a nižší energii než UV-VIS záření. Pokrývá část elektromagnetického spektra v intervalu mezi 0,78 a 1000 μm . Běžně se místo vlnové délky používá vlnčet. Nejdůležitější oblastí je oblast 4000 až 670 cm^{-1} . U této metody je sledována závislost transmittance nebo absorbance na vlnčetu absorbovaného záření. Infračervená spektrometrie se používá v kvalitativní i kvantitativní analýze. Její nejdůležitější využití je ve strukturní analýze a identifikaci organických i anorganických sloučenin. Prakticky lze pracovat se vzorky ve všech skupenstvích [53].

3.6.3 Acidobazická odměrná analýza

Odměrnou analýzou (titrací) se stanovuje obsah určité složky ve vzorku. Podstatou odměrného stanovení je chemická reakce mezi odměrným roztokem známé koncentrace a přesně daným objemem stanovované složky ve vzorku. Proběhne-li chemická reakce kvantitativně, zreagovalo právě ekvimolární látkové množství, bylo dosaženo bodu ekvivalence, který lze identifikovat pomocí indikátoru nebo pomocí přístrojů. Acidobazické titrace jsou založeny na neutralizačních reakcích, které se dělí se na acidimetrii a alkalimetrii. Při neutralizační odměrné analýze se sledují změny pH roztoku v průběhu reakce kyseliny a zásady

[54]. V této práci byly odměrnou analýzou charakterizovány vybrané huminové kyseliny, u kterých byl bod ekvivalence indikován potenciometricky a konduktometricky.

Konduktometrické sledování průběhu titrace má smysl tehdy, když během ní dochází k výrazným změnám vodivosti před nebo za bodem ekvivalence. Proto se uplatňuje zejména u neutralizačních titrací, kde nastávají výrazné koncentrační změny velmi vodivých iontů (oxoniového a hydroxidového), u srážecích a některých komplexotvorných titrací. Nepoužívá se u titrací, kde bývá upraveno pH titrovaného roztoku a příliš se nemění obsah iontů (chelatometrie, redoxní titrace). Konduktometrické titrační křivky neutralizačních titrací mají průběh závislý na síle příslušné kyseliny nebo zásady [53].

Při potenciometrické titraci indikujeme bod ekvivalence bez použití barevného indikátoru pomocí vhodného měřicího článku, kterým sledujeme během titrace změny napětí. Využívá se při stanoveních neutralizačních, oxidačně-redukčních i srážecích (tj. založených na tvorbě málo disociovaných a zpravidla i málo rozpustných sloučenin). Indikační elektroda použitá v měřicím článku musí mít elektrodový potenciál závislý na aktivitě (koncentraci) iontů, jejichž hodnota se během titrace mění. Nejčastěji používanou referentní elektrodou je elektroda kalomelová [55]. Sleduje se závislost napětí vhodně sestaveného článku na objemu přidávaného titračního činidla a z titrační křivky je vyhodnocen bod ekvivalence [53].

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Charakterizace huminových kyselin a jejich gelů

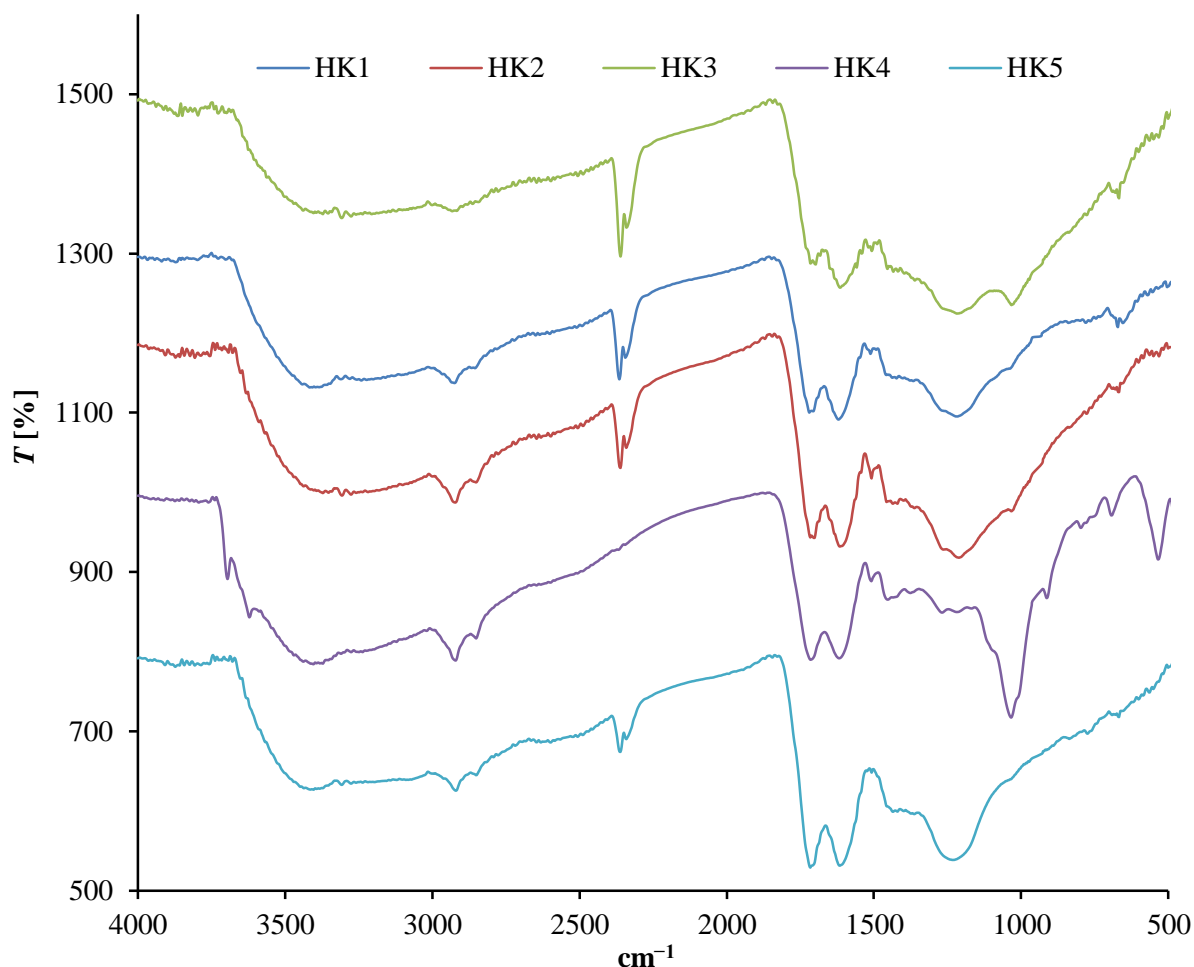
Výsledky elementární analýzy uvádí Tabulka 4. Atomová procenta prvků jsou vztažena na suchý vzorek bez popela. Huminová kyselina HK3 má nejnižší obsah popela, díky promytí směsí HCl-HF a dialýzou. Nejvyšší zastoupení uhlíku má kyselina HK5, která byla složitě izolována společností IHSS. Nejvyšší zastoupení vodíku je u HK4. U modifikovaných huminových kyselin došlo k nárůstu metylací obsahu vodíku a kyslíku.

Tabulka 4 Elementární složení huminových kyselin

	atomová %					poměry		hmot. %
	C	H	O	N	S	C/O	C/H	popel
HK1	39,1	39,0	20,5	0,3	0,3	1,91	1,00	12,7
mHK1	48,3	40,1	10,4	1,2	0,0	4,64	1,20	
HK2	43,9	40,2	15,0	0,7	0,2	2,93	1,09	3,6
mHK2	42,3	40,2	16,1	1,3	0,1	2,63	1,05	
HK3	47,7	33,9	16,7	1,0	0,7	2,86	1,41	1,9
mHK3	38,6	38,5	22,0	0,8	0,1	1,75	1,00	
HK4	41,1	45,1	12,9	0,8	0,1	3,19	0,91	33,7
mHK4	37,7	46,8	14,5	0,8	0,1	2,60	0,81	
HK5	48,1	33,2	17,7	0,8	0,2	2,72	1,45	2,6
mHK5	45,5	37,9	15,9	0,6	0,1	2,86	1,20	

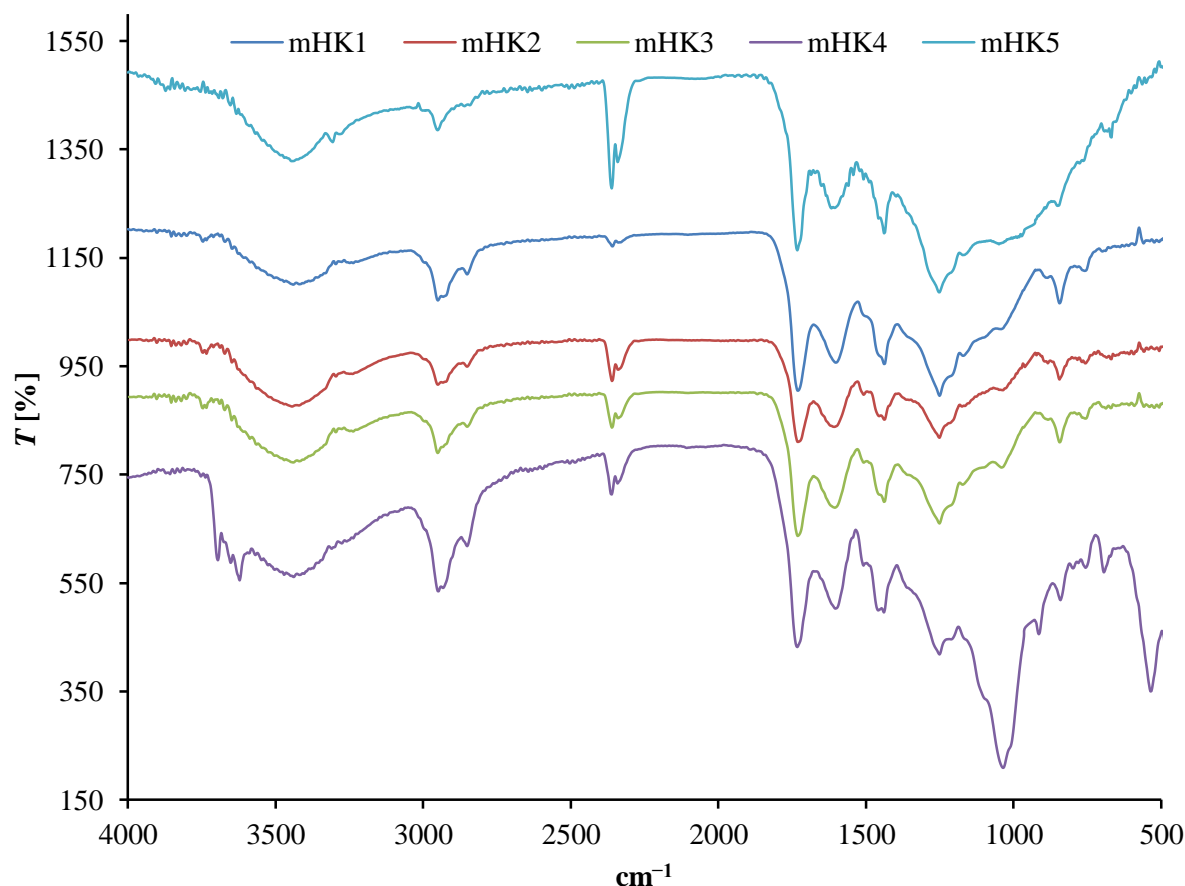
Na Obr. 12 jsou zobrazena FT-IR spektra původních (nemetylovaných) huminových kyselin. Typická široká absorpce při $3\ 600\text{--}3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ přísluší valenčním vibracím --OH^- skupin svázaných vodíkovými vazbami. Tento difuzní pás je natolik výrazný, že překrývá některé diagnosticky významné prvky spektra. Prostřednictvím vodíkových můstků vytváří makromolekuly huminových kyselin složitou polymerní strukturu. Volným --OH^- skupinám, které nejsou spojeny vodíkovou vazbou, přísluší ostrý pík při $3\ 629\ \text{cm}^{-1}$. Volným --NH_2 skupinám náleží pík při $3\ 702\ \text{cm}^{-1}$. Absorpční pásy v oblasti při $3\ 000\text{--}2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ připadají symetrickým a antisymetrickým valenčním vibracím --CH_3 a $\text{--CH}_2\text{--}$ skupin. Jednotlivé pásy nelze přesně přiřadit v důsledcích částečného překrytí širokým pásem --OH^- vibrací a polymorfního zastoupení uvedených skupin v různých molekulárních formách. Soubor pásů mezi $1\ 800\text{--}1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ přísluší valenčním vibracím karboxylové skupiny ($1\ 720\ \text{cm}^{-1}$), karboxylu a deformačním vibracím --NH_3^+ skupin ve strukturách aminokyselin. Jejich valenční vibrace v oblasti $3\ 130\text{--}3\ 030\ \text{cm}^{-1}$ jsou opět překryty širokým pásem hydroxyly. Spřažené valenční vibrace C–O s rovinnými deformačními vibracemi O–H karboxylu jsou skryty ve složité oblasti $1\ 450\text{--}1\ 350\ \text{cm}^{-1}$. Zde se projevují též kruhové a polokruhové módy aromatických struktur a deštníková vibrace koncových --CH_3 skupin. Okolo $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ se projevuje deformační vibrace fenolických --OH^- skupin. Výrazný pás při $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ indikuje přítomnost C–O–C vazeb v anhydridech a esterech. Výrazný pík

v oblasti blízké $1\,000\text{ cm}^{-1}$ u HK4 je zřejmě důsledkem vysokého obsahu popela. Mezi použitými huminovými kyselinami jsou nepatrné rozdíly, což lze vysvětlit jejich rozdílnými způsoby izolace a obsahem popela.



Obr. 12 FT-IR spektra původních huminových kyselin

Na Obr. 13 jsou zobrazeny FT-IR spektra huminových kyselin, u kterých byla provedena metylace pomocí TMS-N₂. V rozsahu $3\,000\text{--}2\,800\text{ cm}^{-1}$ se metylací zvýraznily pásy charakteristické pro symetrické a antisymetrické valenční vibrace $-\text{CH}_3$ a $-\text{CH}_2-$ skupin. Modifikace se projevila v oblasti karbonylových skupin okolo $1\,720\text{ cm}^{-1}$. Další oblast, která potvrzuje úpravu, je pás karboxylových skupin přibližně $1\,580\text{ cm}^{-1}$, u kterých došlo ke snížení obsahu esterifikací jejich OH skupin. Oblast pásu při $1\,450\text{ cm}^{-1}$ se zvýraznila díky provedené modifikaci, zavedením alifatických skupin ($-\text{CH}_3$) do struktury. Pás v oblasti přibližně $1\,250\text{--}1\,240\text{ cm}^{-1}$ je charakteristický pro vazby C–O. Téměř u všech skupin došlo k nárůstu jejich obsahu díky provedené esterifikaci. Výrazný pík v oblasti blízké $1\,000\text{ cm}^{-1}$ u mHK4 je zřejmě důsledkem vysokého obsahu popela. V porovnání s FT-IR spektry původních huminových kyselin jsou metylované huminové kyseliny v těchto uvedených oblastech výraznější.



Obr. 13 FT-IR spektra metylovaných huminových kyselin

Tabulka 5 uvádí hodnoty kyselostí huminových kyselin. Nejvyšších hodnot celkové a karboxylové (COOH) kyselosti bylo dosaženo u huminových kyselin HK5. Naopak nejnižších hodnot těchto kyselostí byly stanoveny u huminových kyselin HK4. Tato kyselina má naopak nejvyšší hodnotu kyselosti hydroxidové (OH). Kyseliny HK3 a HK5 mají podobnou hodnotu celkové kyselosti. Blízké hodnoty hydroxidové kyselosti mají kyseliny HK2 a HK4. Rozdíly mezi vybranými kyselinami v hodnotách kyselostí lze vysvětlit jejich rozdílnou izolací, ale také tím, že každá kyselina je rozdílného složení. Z uvedených hodnot pK_a je možné dle obecných pravidel považovat vybrané huminové kyseliny za slabé kyseliny. Nejnižší hodnota pK_a byla stanovena u huminových kyselin HK4. Nejvyšší hodnotu pK_a vykazuje vzorek huminových kyselin HK2.

Tabulka 5 Kyselosti huminových kyselin vztažených na práškovou formu

kyselost [$\text{mmol} \cdot \text{g}_{\text{HK}}^{-1}$]	HK1	HK2	HK3	HK4	HK5
celková	4,88	4,58	6,34	4,12	6,63
COOH	3,74	2,74	2,57	2,22	6,46
OH	1,14	1,84	3,77	1,90	0,17
pK_a	6,87	9,33	7,89	5,88	6,19

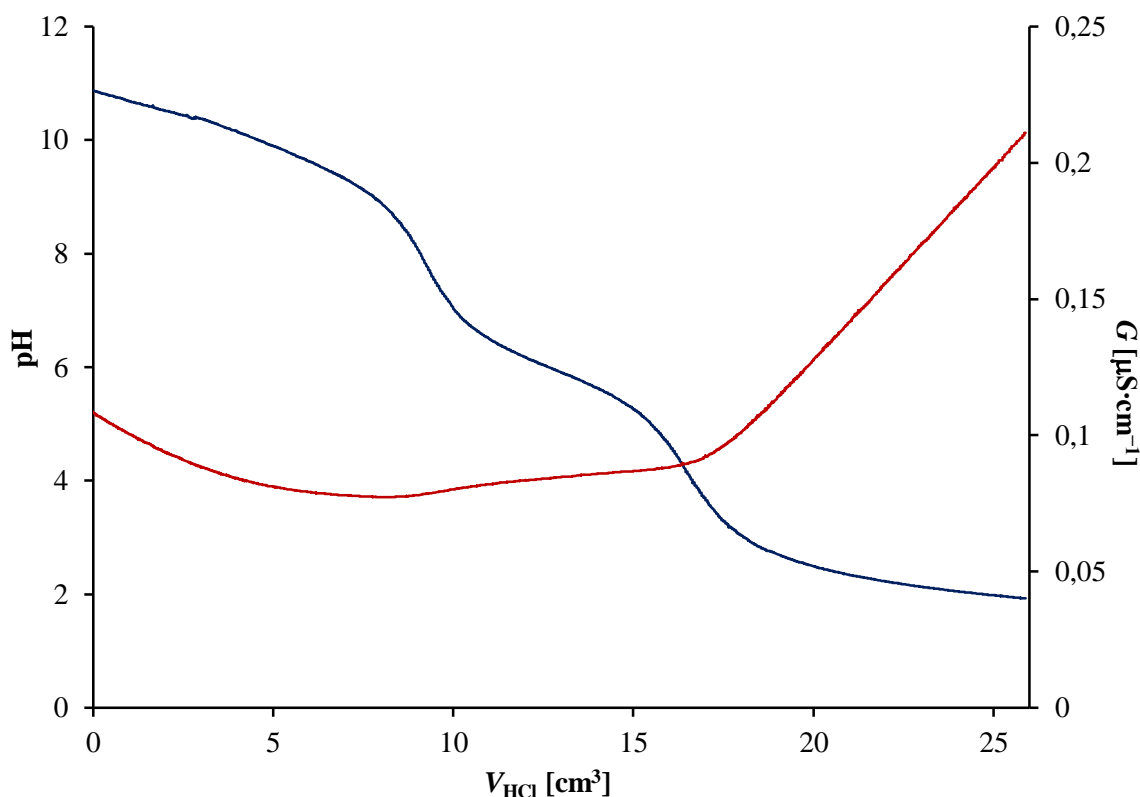
Hodnota celkové kyselosti, stanovována zpětnou titrací HCl, byla určena z rozdílu spotřeby titračního činidla pro titraci přebytku NaOH a celkové spotřeby při vytitrování kyselých skupin. Na Obr. 14 jsou uvedeny grafické závislosti pH a vodivosti na přidaném objemu titračního činidla pro vzorek huminových kyselin HK3.

Celková kyselost byla určena ze spotřeby titračního činidla, které odpovídalo hodnotě inflexního bodu na křivce pH nebo zlomu na vodivostní křivce. Zdánlivá hodnota pak vzorku huminových kyselin byla určena z Henderson-Hasselbachovy rovnice (25), kde stupeň disociace α se vypočítá dle vztahu (26), kde c_{NaOH} je koncentrace odměrného roztoku V_{NaOH} jeho objem, V_{susp} objem suspenze před titrací, $[\text{H}^+]$ koncentrace H^+ iontů, b_c je celková kyselost a g_{HK} je navážka vzorku huminové kyseliny k titračnímu stanovení. Na Obr. 15 je možné vidět grafické závislosti pH a vodivosti na přidaném objemu titračního činidla pro vzorek huminových kyselin HK2.

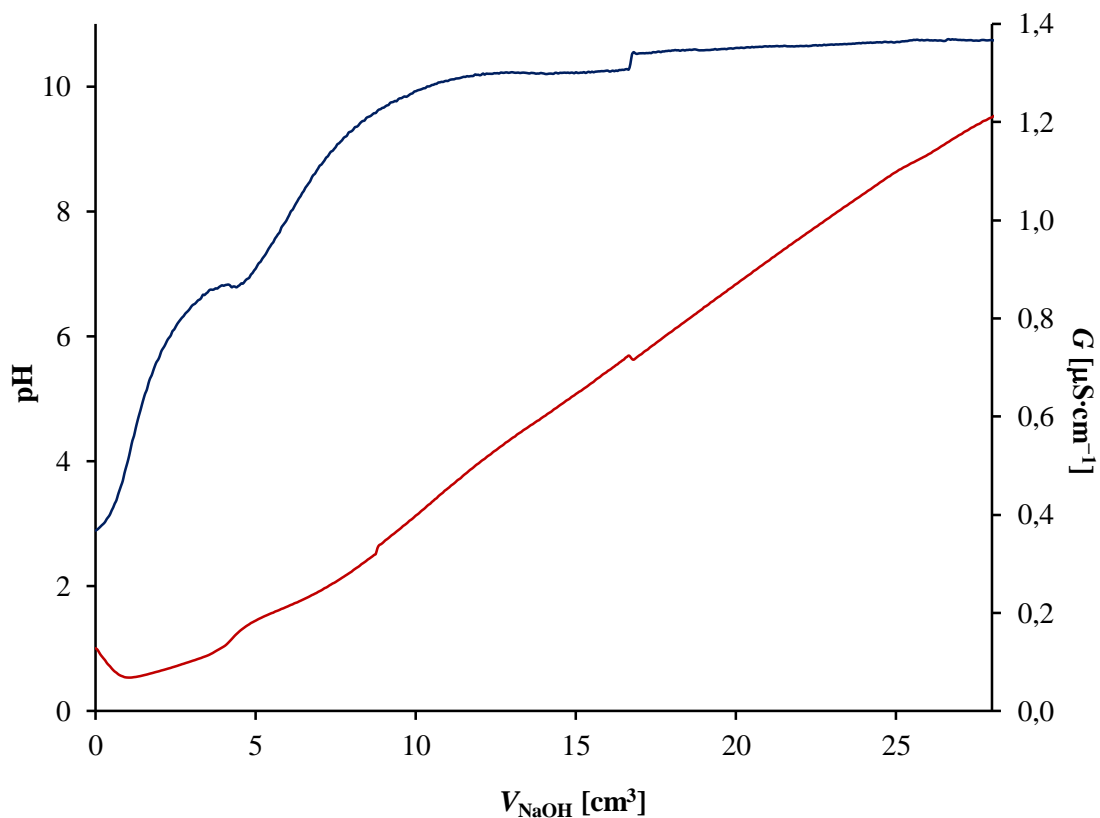
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (25)$$

$$\alpha = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} + [\text{H}^+] \cdot (V_{\text{susp}} + V_{\text{NaOH}})}{b_c \cdot g_{\text{HK}}} \quad (26)$$

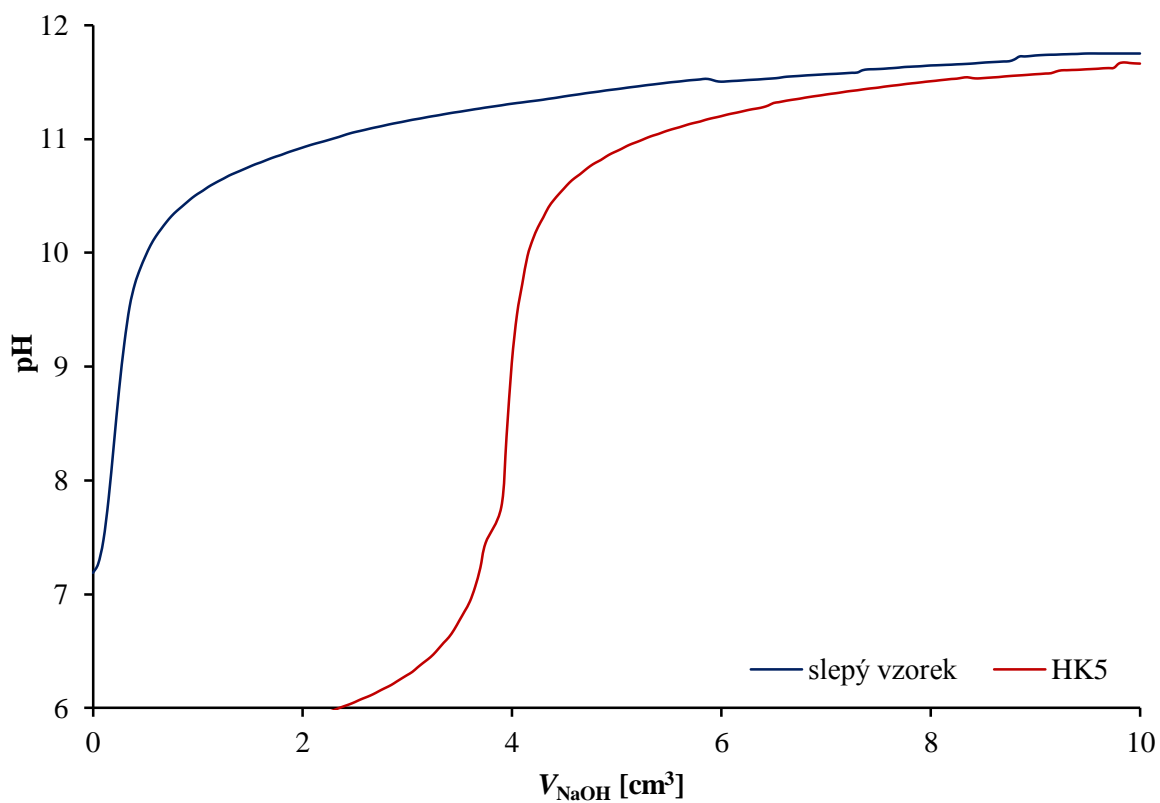
Karboxylová kyselost byla určena z rozdílu uvolněného množství kyseliny octové ve vzorku huminových kyselin a ve slepém vzorku ze spotřeby odpovídající inflexnímu bodu na křivce pH nebo ze spotřeby odpovídající pH 9,8. Na Obr. 16 je ukázán příklad závislosti pH na přidávaném objemu pro slepý vzorek (octan vápenatý) a vzorek huminových kyselin HK5.



Obr. 14 Stanovení celkové kyselosti zpětnou titrací pro HK4



Obr. 15 Stanovení celkové kyselosti a pK_a přímou titrací pro HK2



Obr. 16 Stanovení karboxylové kyselosti slepého vzorku a HK5

U veškerých čistých a směsných gelů byly provedeny testy na obsah sušiny, jejichž hodnoty uvádí Tabulka 6. Nejmenší obsah sušiny měl gel huminové kyseliny HK3 a nejvyšší HK4. U směsných gelů měl nejnižší obsah gel s obsahem mHK5 a nejvyšší mHK4. Srovnatelné hodnoty mají gely HK1 a HK2. Dá se říct, že podobné hodnoty měly i gely mHK1 a mHK3, ale také dvojice mHK2 a mHK4. Lze říci, že čím déle je gel ponechán v klidu, tím u něj vzrůstá obsah sušiny v důsledku vytlačování disperzního prostředí.

Tabulka 6 Sušiny gelů huminových kyselin

	hmot. %		hmot. %
HK1	9,56	mHK1	10,30
HK2	9,61	mHK2	12,08
HK3	5,13	mHK3	10,01
HK4	17,27	mHK4	12,54
HK5	6,19	mHK5	7,85

U používaných gelů byly také dopočítány hodnoty kyselostí pomocí obsahu sušiny v gelech. Ve směsných gelech došlo k poklesu obsahu kyselých funkčních skupin v důsledku nahrazení části původní huminové kyseliny kyselinou upravenou metylací. Nejvyšší hodnoty karboxylové a celkové kyselosti čistých gelů má gel z HK4. Nejnižší hodnoty těchto kyselostí vykazuje kyselina HK3. U směsných gelů má nejvyšší hodnotu celkové kyselosti gel s obsahem mHK4. Vysokou karboxylovou kyselost je možné sledovat u gelu s obsahem mHK5. Obsah OH skupin je u HK5 a mHK5 srovnatelný a zároveň také nejnižší. Nejvyšší hodnoty obsahu OH skupin u čistých gelů má gel z HK4 a u směsných má gel s mHK4.

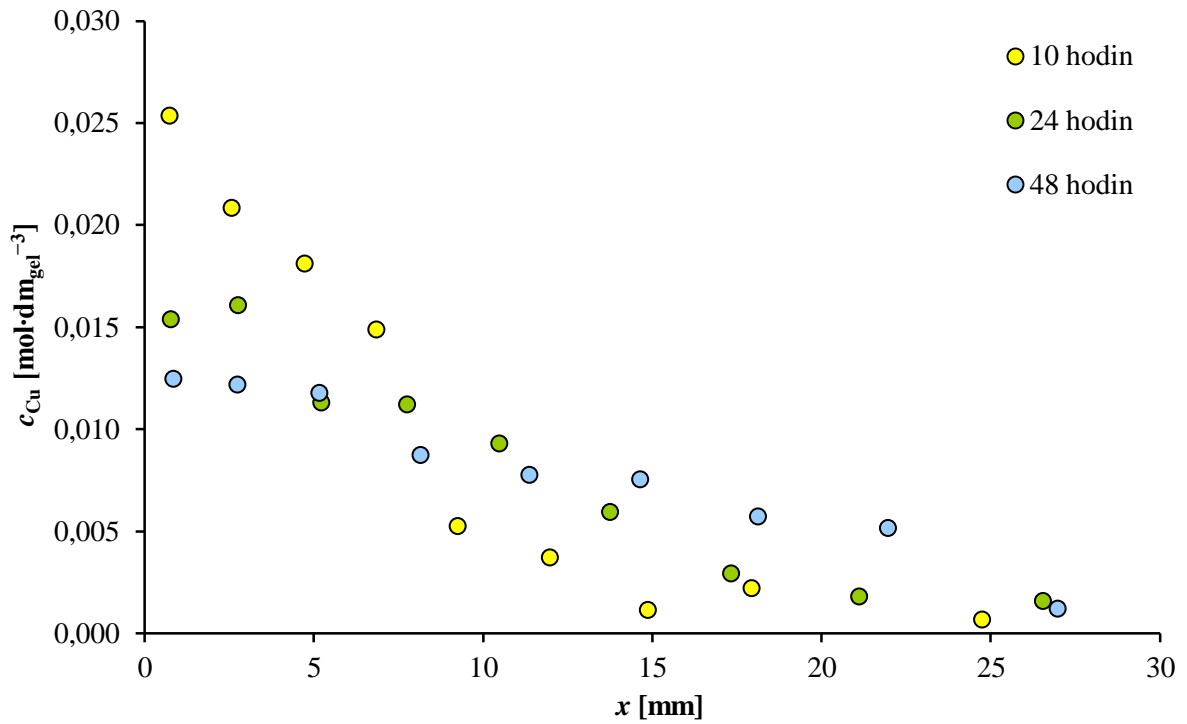
Tabulka 7 Kyselosti huminových kyselin vztažených na gel

kyselost [mmol·g _{gel} ⁻¹]	HK1	mHK1	HK2	mHK2	HK3	mHK3	HK4	mHK4	HK5	mHK5
celková	0,47	0,31	0,44	0,35	0,33	0,40	0,71	0,32	0,41	0,33
COOH	0,36	0,24	0,26	0,21	0,13	0,16	0,38	0,17	0,40	0,32
OH	0,11	0,07	0,18	0,14	0,20	0,24	0,33	0,15	0,01	0,01

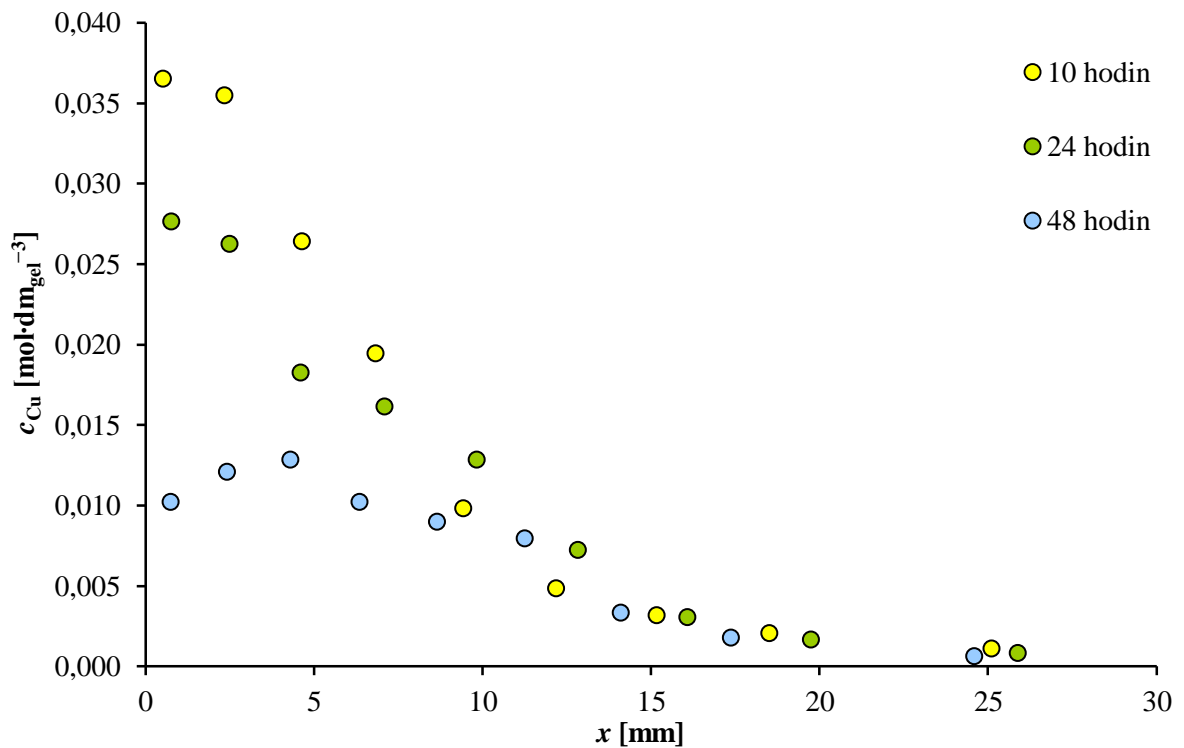
4.2 Difúzní experimenty

Z dat získaných UV-VIS spektrometrií byly sestrojeny grafické závislosti koncentrace měďnatých iontů v gelech huminových kyselin na vzdálenosti od místa začátku difúze (Obr. 17, Obr. 18). Ke stanovení koncentračních profilů byly hodnoty z měření sloučeny do jednoho souboru a zprůměrovány. Z uvedených Obr. 17 a Obr. 18 je patrné, že s rostoucí vzdáleností od rozhraní koncentrace měďnatých iontů nadifundovaných do gelů exponenciálně klesá. Také je možné vidět, že profily mají tendenci se posunovat směrem k nižším hodnotám koncentrací. To znamená, že se měďnaté ionty dostanou do větší vzdálenosti. U směsného gelu s obsahem huminové kyseliny mHK3 (Obr. 18) měďnaté ionty prostoupily do menší vzdálenosti v porovnání s gelem z HK3. To je možné vysvětlit tím,

že zablokováním reaktivních míst dochází ke snížení koncentračního gradientu volných měďnatých iontů, což se mimo jiné také projeví v hodnotách efektivních difúzních koeficientů, dále D_{ef} .

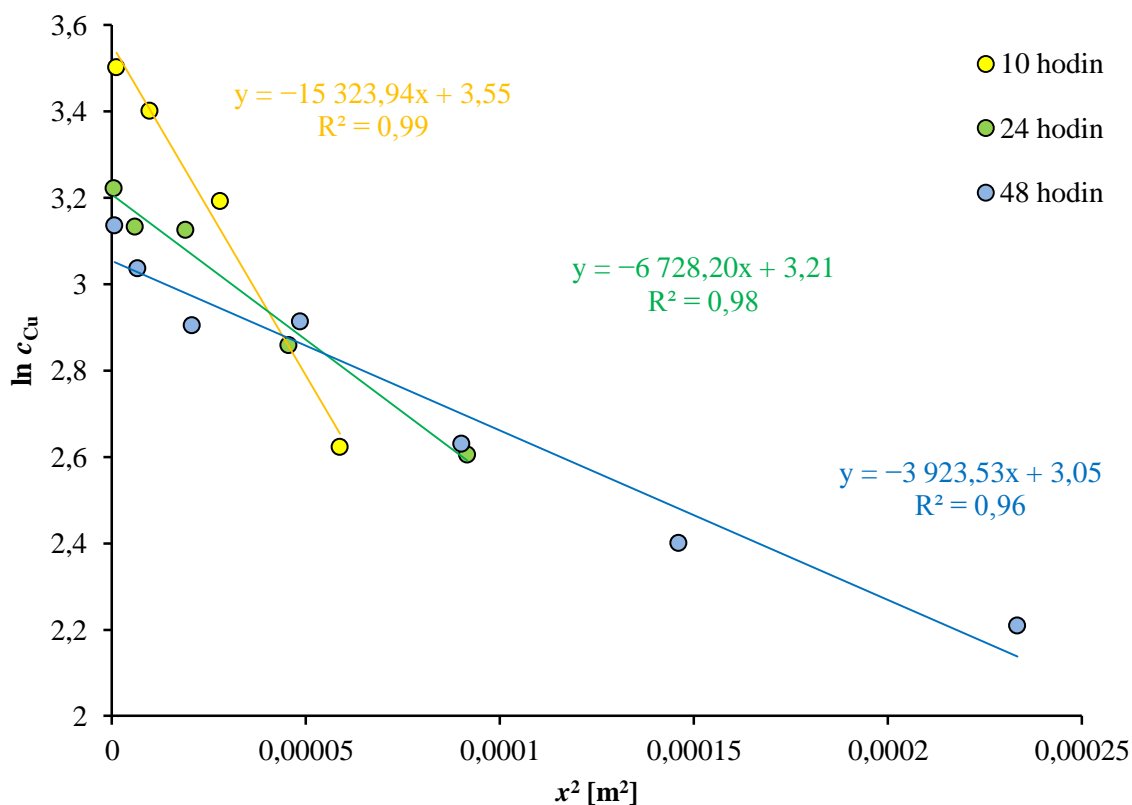


Obr. 17 Koncentrační profily čistého gelu z HK3 pro tři časy difúze



Obr. 18 Koncentrační profily huminového gelu s obsahem mHK3 pro tři časy difúze

Ke stanovení efektivních difúzních koeficientů D_{ef} byl aplikován matematický aparát popsáný v kapitole 2.3.3 teoretické části práce. Jelikož difúze probíhala pouze v jednom směru, byl aplikován vzorec (18), jehož následnou linearizací a sestrojením grafické závislosti $\ln c = f(x^2)$ se získala přímka se směrnici (20). Ze získané směrnice přímky byl vyjádřen a dopočítán D_{ef} . Tento postup vyhodnocení difúze byl aplikován na všechny prováděné experimenty. Na Obr. 19 jsou uvedeny příklady linearizace pro gel s obsahem mHK5 pro všechny tři časy difúze. Jak je možné vidět, tak hodnoty směrnice přímek klesají s rostoucí dobou difúze.



Obr. 19 Linearizace všech časů difúze pro gel s obsahem mHK5

Tabulka 8 uvádí průměrné hodnoty D_{ef} , které mají v sobě, na základě teorie kapitol 2.3.2.2 a 2.3.2.3, zahrnutý jak závislosti na strukturních parametrech použitých gelů tak i na jejich reaktivitě. Obecně jsou tyto hodnoty řádově blízké hodnotám difúzních koeficientů ve vodném prostředí. Difuzivita měďnatých iontů ve vodném prostředí dle Lideho [52] je $1,43 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, dále D . Lze říci, že hodnoty D_{ef} v porovnání s D jsou mnohem nižší, protože gelové prostředí tím, že je tvořeno trojrozměrnou sítí, klade větší odpor procházejícím měďnatým iontům než vodné prostředí. U čistých gelů hodnoty D_{ef} zaujímají D ze 45 %, ale u směsných z 30 %. Nejvyšších hodnot D_{ef} u čistých gelů bylo stanoveno u HK2 a HK3, jejichž hodnoty jsou přibližně stejné. Naopak nejnižší hodnoty vykazovaly čisté gely z HK1 a HK5, které jsou také téměř shodné. Ze získaných hodnot D_{ef} je možné říci, že na difuzivitu má vliv izolace huminových kyselin a tím pádem i jejich složení. U směsných gelů má nejvyšší hodnotu D_{ef} gel s obsahem mHK3. Nejnižší hodnota pak byla stanovena u směsného gelu s mHK1. D_{ef} směsných gelů s mHK2 a mHK5 jsou si

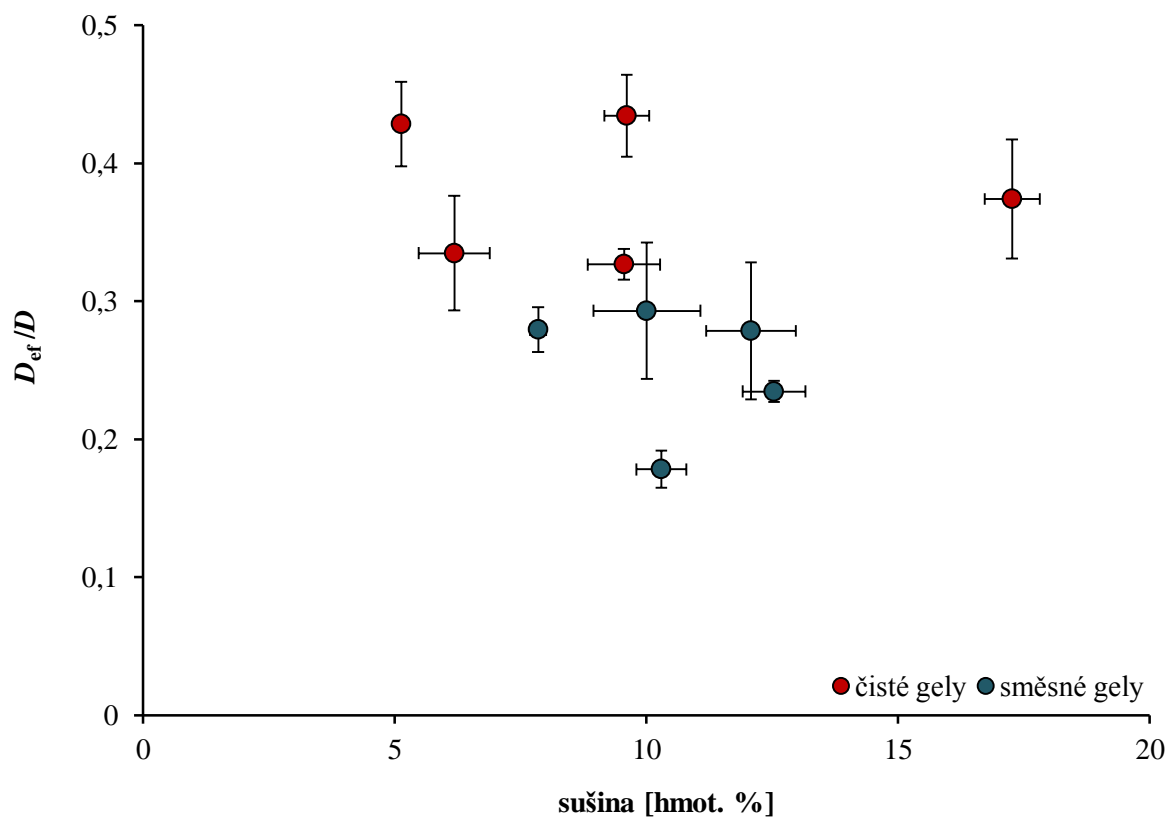
velmi blízké. Ze získaných hodnot je patrné, že u směsných gelů došlo k poklesům v porovnání s hodnotami čistých gelů, v důsledku nahrazení části původních huminových kyselin metylovanými kyselinami. Z uvedených hodnot D_{ef} mimo jiné také vyplývá, že reaktivita huminových kyselin podporuje transport měďnatých iontů v huminových gelech. Hnací silou difúze je koncentrační gradient volných měďnatých iontů, který je u směsných gelů mnohem nižší než u gelů čistých v důsledku obsahu nižšího množství funkčních skupin, které jsou schopny tyto ionty imobilizovat. Uvedené vlivy je možné vyjádřit poměrem D_{ef}/D . Hodnoty těchto poměrů jsou u směsných gelů vždy nižší, protože obsahují huminové kyseliny, u kterých byly metylací zablokovány funkční skupiny.

Tabulka 8 Hodnoty efektivních difúzních koeficientů a poměrů s D

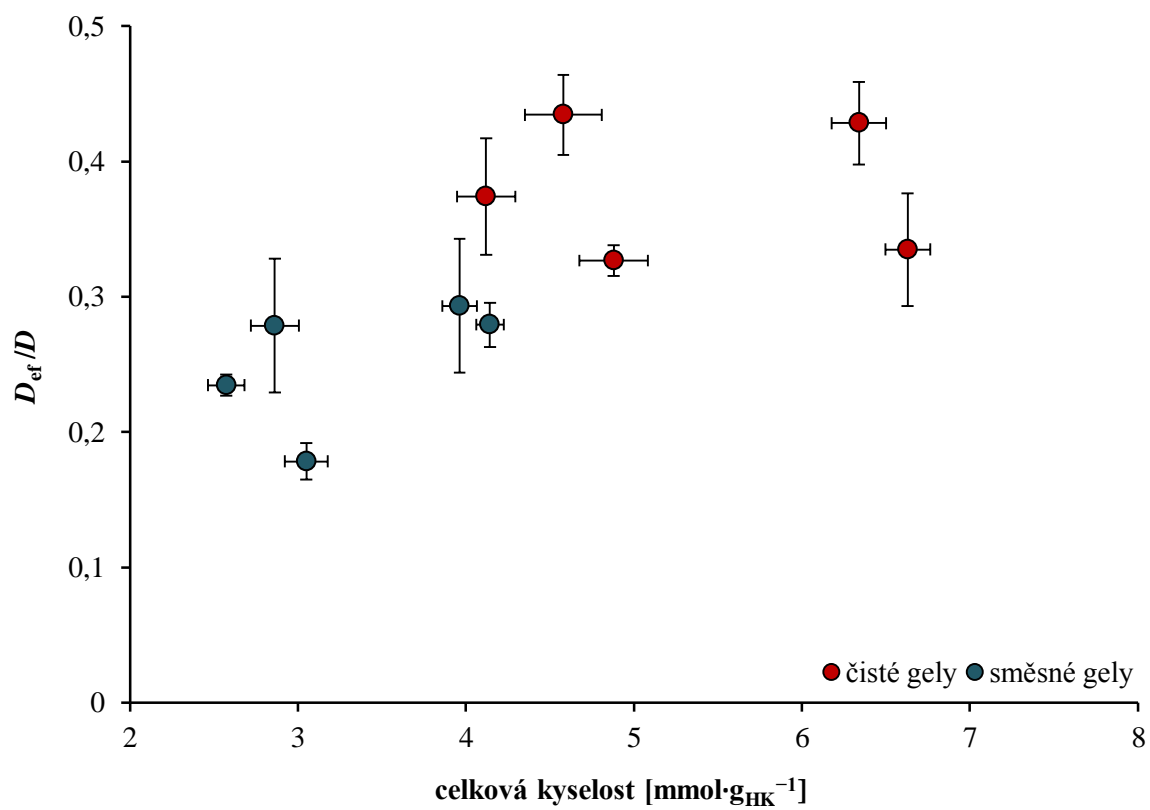
	$D_{ef} \pm \Delta D_{ef} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$		$D_{ef}/D \pm \Delta D_{ef}/D$			$D_{ef} \pm \Delta D_{ef} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$		$D_{ef}/D \pm \Delta D_{ef}/D$	
HK1	$4,67 \cdot 10^{-10}$	$1,61 \cdot 10^{-11}$	0,33	0,01	mHK1	$2,55 \cdot 10^{-10}$	$1,94 \cdot 10^{-11}$	0,18	0,01
HK2	$6,21 \cdot 10^{-10}$	$4,24 \cdot 10^{-11}$	0,43	0,03	mHK2	$3,98 \cdot 10^{-10}$	$7,08 \cdot 10^{-11}$	0,28	0,05
HK3	$6,13 \cdot 10^{-10}$	$4,37 \cdot 10^{-11}$	0,43	0,03	mHK3	$4,19 \cdot 10^{-10}$	$7,07 \cdot 10^{-11}$	0,29	0,05
HK4	$5,35 \cdot 10^{-10}$	$6,17 \cdot 10^{-11}$	0,37	0,04	mHK4	$3,36 \cdot 10^{-10}$	$1,09 \cdot 10^{-11}$	0,23	0,01
HK5	$4,79 \cdot 10^{-10}$	$5,95 \cdot 10^{-11}$	0,33	0,04	mHK5	$4,00 \cdot 10^{-10}$	$2,33 \cdot 10^{-11}$	0,28	0,02

Na Obr. 20 a Obr. 21 jsou znázorněny hodnoty D_{ef}/D na obsahu sušiny v použitých gelech jako jednom ze strukturních parametrů na celkové kyselosti huminových kyselin, která má charakter celkového obsahu kyselých funkčních skupin v jednotlivých huminových kyselinách. Na Obr. 20 je možné vidět, že směsné gely drží více pospolu na rozdíl od čistých gelů, u kterých došlo k vychýlení u gelu z HK4, které bylo způsobeno vysokým obsahem sušiny. Stanovená difuzivita je ovlivněna komplexním působením mnoha rozdílných faktorů, z nichž žádný nepřevažuje. To je potvrzeno na Obr. 22, který znázorňuje závislost D_{ef}/D na karboxylové kyselosti vztažené na hmotnostní jednotku celého gelu. Z uvedeného vyplývá, že karboxylová kyselost vystupuje jako parametr reaktivity huminových kyselin a obsah sušiny jako strukturní parametr v použitých huminových gelech.

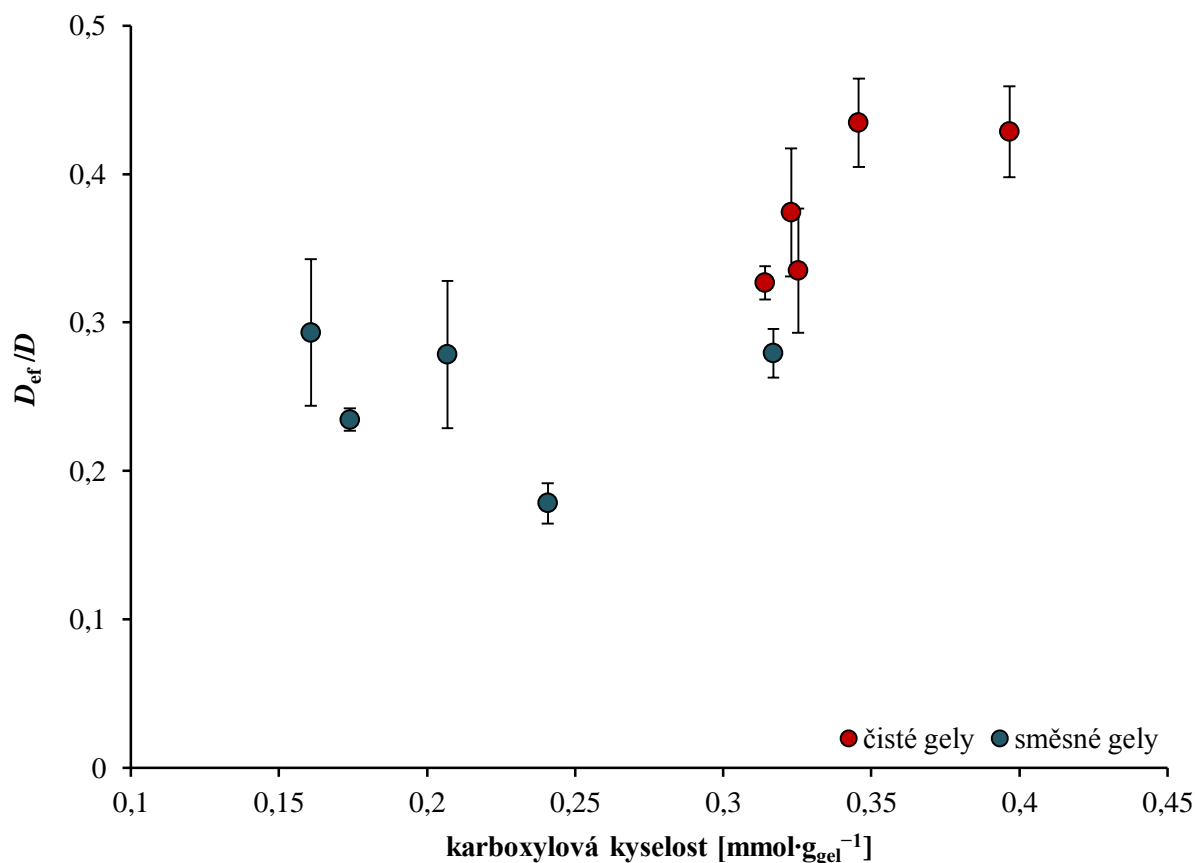
Jelikož není možné připravit gely pouze z metylovaných huminových kyselin, tak nelze od sebe pomocí difúzních experimentů odlišit vlivy strukturní a reaktivity. Avšak na základě následujících úvah je možné toto odlišení provést. V práci [56] byla studována síla vazby měďnatých iontů v huminových gelech. Pomocí různých extrakčních činidel byly měďnaté ionty rozděleny do několika frakcí, a to na frakci mobilní, iontově výměnnou, silně vázanou a reziduální. Výběr extrakčních činidel a jejich přiřazení k jednotlivým frakcím bylo provedeno na základě mnoha prací, které se zabývali silou vazby kovových iontů [57], [58], [59].



Obr. 20 Závislost D_{ef}/D na obsahu sušiny v gelu



Obr. 21 Závislost D_{ef}/D na celkové kyselosti huminových kyselin



Obr. 22 Závislost D_{et}/D na karboxylové kyselosti huminových kyselin v gelu

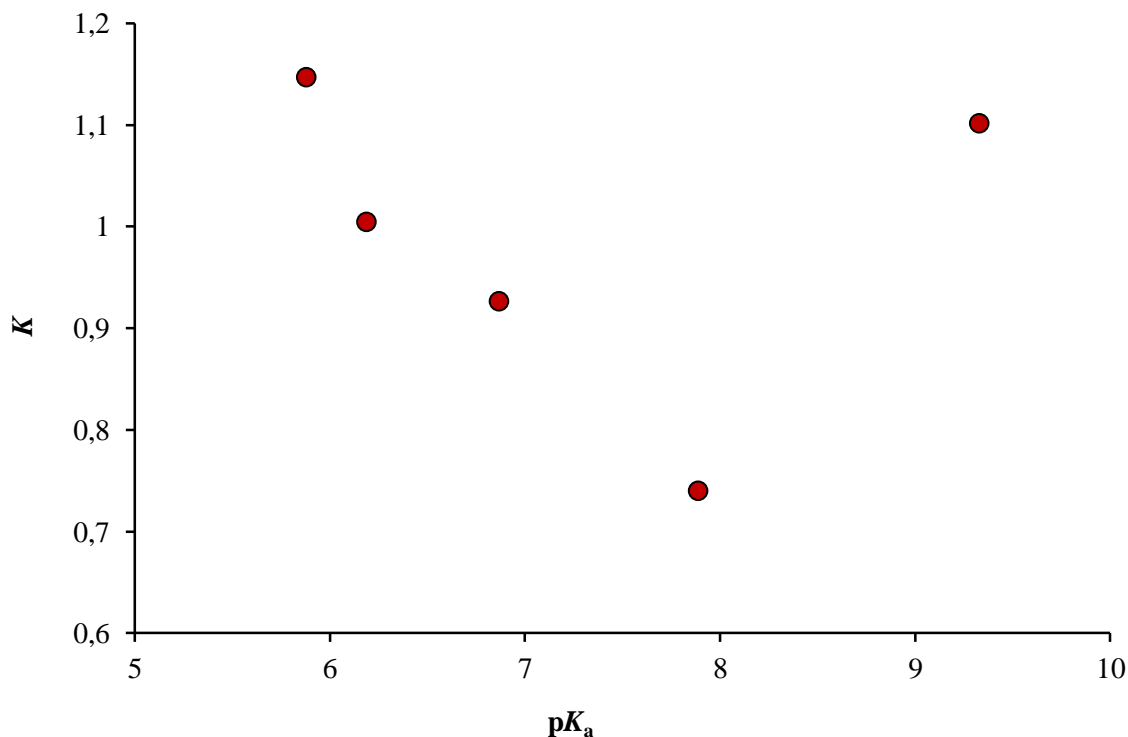
Pokud se předpokládá platnost rovnice (16) a rychlé ustálení rovnováhy mezi volnými a imobilizovanými měďnatými ionty v gelech, je možné mobilní frakci ztotožnit s volnými měďnatými ionty. Za ionty imobilizované jsou v rámci této práce považovány ostatní frakce, které jsou nějakým způsobem navázány na huminové kyseliny v gelech. Na základě získaných experimentálních dat práce [56] je možné určit rovnovážné konstanty K , jejichž hodnoty uvádí Tabulka 9. Hodnoty K jednotlivých vzorků huminových kyselin se pohybují přibližně okolo jedné. Velmi blízké hodnoty je možné pozorovat u vzorků HK1 a HK5, nejvyšší hodnoty vykazuje vzorek HK4 a nejmenší HK3. Lze říct, že i v tomto případě došlo k projevům podmínek a způsobů izolace jednotlivých vzorků.

Další možností jak od sebe odlišit vlivy reakce a struktury na difúzi je předpoklad, že hodnoty K zůstávají v platnosti i v případě směsných gelů, které obsahují metylované huminové kyseliny jejichž funkční skupiny jsou zablokovány a tím pádem jsou neaktivní. Tento předpoklad byl v práci [56] potvrzen pouze u HK5, kde byly stanoveny prakticky stejné hodnoty K pro oba typy gelů ($1,04 \pm 0,03$ pro čistý gel, $0,96 \pm 0,02$ pro směsný gel). Téměř všechny huminové kyseliny byly izolovány z jedné matrice, ale pouze HK3 byla v konečném kroku vysušena lyofilizací. V případě K také nebyl prokázán dominantní faktor mající vliv na její hodnoty.

Tabulka 9 Rovnovážné konstanty imobilizace

	$K \pm \Delta K$	
HK1	0,93	0,02
HK2	1,10	0,01
HK3	0,74	0,03
HK4	1,15	0,02
HK5	1,00	0,03

Na Obr. 23 je znázorněna závislost hodnot K na průměrných disociačních konstantách pK_a kyselých funkčních skupin, které byly stanoveny potenciometrickou titrací (viz kapitola 4.1). Z této závislosti je patrné, že pro většinu vzorků huminových kyselin K klesá s rostoucí pK_a použitých kyselin. Z tohoto trendu vybočuje HK2, která byla na rozdíl od ostatních vzorků opakovaně promývaná směsí HCl-HF, čímž zřejmě došlo k výraznému vymytí nejrozpustnějších frakcí v porovnání s ostatními vzorky.



Obr. 23 $K = f(pK_a)$

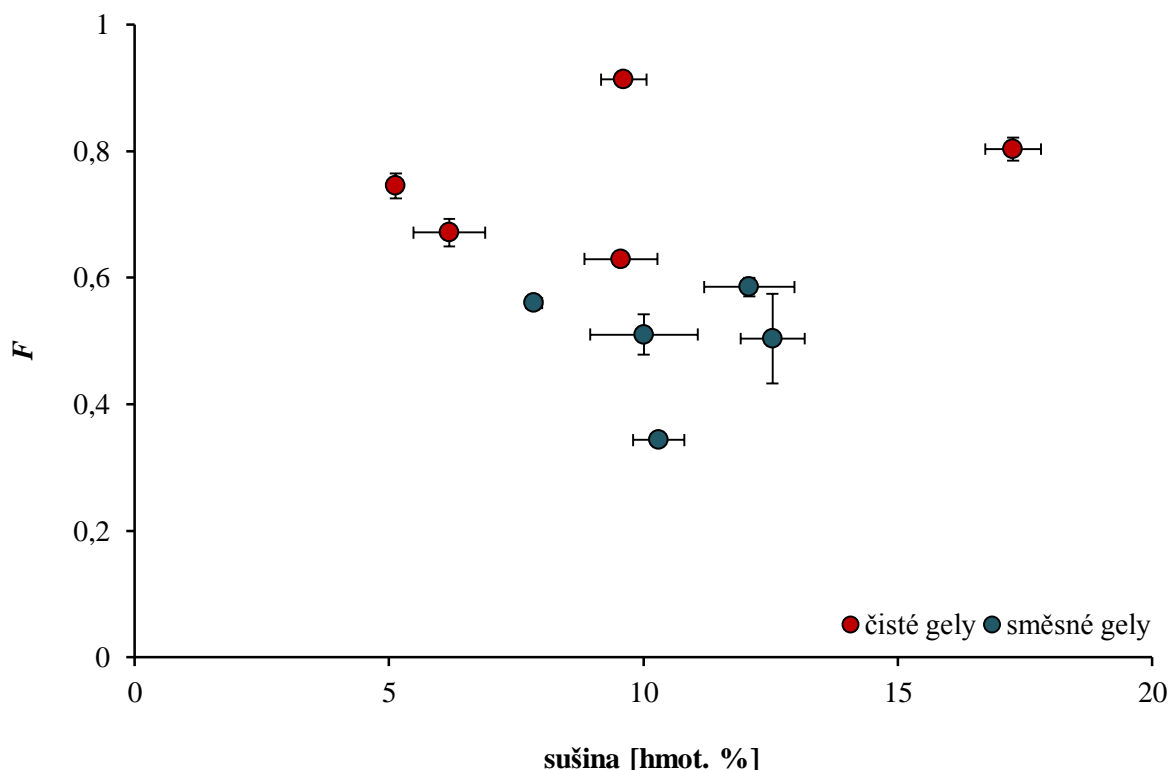
Ze znalosti hodnot K je možné spojením rovnic (11) a (17) určit strukturní faktor F (27), který říká v jakém poměru je volný objem, neboli pórovitost Φ ku tortuozitě τ , která je parametrem křivolakosti pohybu v porézním prostředí. Hodnoty F uvádí Tabulka 10. Také jsou zde uvedeny hypotetické hodnoty efektivních difúzních koeficientů D'_{ef} pro všechny v této práci používané gely, ale za předpokladu, že nedochází k žádné chemické reakci. Nejvyšších, ale i nejnižších hodnot u čistých gelů bylo dosaženo pro HK1 a HK2, v případě směsných gelů mají nejvyšší a nejnižší hodnoty gely s mHK1 a mHK2. Rozdíly

vzniklé srovnáním obou typů difúzních koeficientů mezi čistými a směsnými gely nejsou dány pouze blokací funkčních skupin, ale také změnou ve struktuře, velikosti a zejména konformačním uspořádáním těchto směsí v jednotlivých gelech. Ze závislosti uvedené na Obr. 24 vyplývá, že ani tento strukturní faktor nemá jednoznačnou závislost na jednom ze vstupních strukturních parametrů, tedy na obsahu sušiny v gelu.

$$F = \frac{\Phi}{\tau} = \frac{D_{ef}}{D} \cdot (K + 1) \quad (27)$$

Tabulka 10 Hodnoty strukturních faktorů a hypotetických D'_{ef} pro difúzi bez chemické reakce

	$F \pm \Delta F$		$D'_{ef} \pm \Delta D'_{ef} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$			$F \pm \Delta F$		$D'_{ef} \pm \Delta D'_{ef} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	
HK1	0,63	0,01	$9,00 \cdot 10^{-10}$	$2,70 \cdot 10^{-11}$	mHK1	0,34	0,01	$4,91 \cdot 10^{-10}$	$1,47 \cdot 10^{-11}$
HK2	0,91	0,01	$1,31 \cdot 10^{-9}$	$3,92 \cdot 10^{-11}$	mHK2	0,59	0,01	$8,37 \cdot 10^{-10}$	$2,51 \cdot 10^{-11}$
HK3	0,75	0,02	$1,07 \cdot 10^{-9}$	$3,20 \cdot 10^{-11}$	mHK3	0,51	0,03	$7,29 \cdot 10^{-10}$	$2,19 \cdot 10^{-11}$
HK4	0,80	0,02	$1,15 \cdot 10^{-9}$	$3,45 \cdot 10^{-11}$	mHK4	0,50	0,07	$7,20 \cdot 10^{-10}$	$1,44 \cdot 10^{-11}$
HK5	0,67	0,02	$9,60 \cdot 10^{-10}$	$2,88 \cdot 10^{-11}$	mHK5	0,56	0,01	$8,01 \cdot 10^{-10}$	$2,40 \cdot 10^{-11}$



Obr. 24 Závislost strukturního faktoru na obsahu sušiny

Huminové kyseliny představují složité komponenty, u nichž různými podmínkami a metodami izolace dochází k zásadnímu ovlivnění jejich složení, ale i celkově jejich charakteru. To se především projevilo u difúzních experimentů. Lze říci, že hodnoty efektivních difúzních koeficientů jsou závislé jak na způsobu izolace jednotlivých vzorků humi-

nových kyselin, tak na jejich celkové kyselosti, která udává celkový obsah kyselých funkčních skupin, ale také na obsahu sušiny, v použitých huminových gelech. Z toho vyplývá, že stanovená difuzivita je výsledkem komplexního působení mnoha různých faktorů, z nichž žádný nepřevažuje. U různých, zde uváděných, úvah a korelací, nebyl prokázán žádný jednoznačný faktor na reaktivitu huminových kyselin, ale také ani jeden nemá dominantní vliv. Je možné říct, že hodnoty K byly ovlivněny různými způsoby izolace v práci používaných huminových kyselin. Výměnnou substitucí H^+ iontů za metylové skupiny v kyselých funkčních skupinách došlo ke změnám ve velikosti částic i prostorového rozložení náboje. Důsledkem nahrazení byly změny v molekulární organizaci těchto látek v gelech.

5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo prostudovat difúzi měďnatých iontů v gelech huminových kyselin metodou okamžitého plošného zdroje a posoudit vliv způsobu a podmínek přípravy na rychlost difúze a na hodnoty efektivního difúzního koeficientu. Dalším cílem bylo posoudit vliv reaktivity huminových kyselin na difuzivitu pomocí blokace části kyselých funkčních skupin jejich metylací.

Jedním z cílů této práce bylo provedení modifikace vybraných huminových kyselin. Tato úprava byla provedena použitím metylačního činidla TMS-N₂. Důsledkem této metylace bylo nahrazení malých H⁺ iontů objemnějšími metylovými skupinami. Tento důsledek byl u vybraných vzorků huminových kyselin potvrzen, použitím FT-IR spektrometrie. Porovnáním získaných spekter metylovaných huminových kyselin s kyselinami původními byly zaznamenány rozdíly hned v několika oblastech vlnočtu (3 000–2 800 cm⁻¹, 1 720 cm⁻¹, 1 580 cm⁻¹, 1 480 cm⁻¹, 1 250–1 240 cm⁻¹). Také se metylace projevila změnou zbarvení huminových kyselin z tmavě hnědé na světle hnědou s nasládlou vůní.

Posledním cílem této práce bylo studium reaktivity huminových kyselin, které bylo prováděno pomocí sady difúzních experimentů. Esterifikace kyselých funkčních skupin, zavedením metylových skupin, se především projevila u difúzních koeficientů. Ty se projevily v nižších hodnotách efektivních difúzních koeficientů u směsných gelů v porovnání s gely čistými. Z čehož vyplývá, že náhradou části původních huminových kyselin kyselinami metylovanými, došlo k poklesu obsahu reaktivních míst, což mělo za následek pokles koncentračního gradientu volných měďnatých iontů v huminovém gelu, jako hnací síly difúze.

V této práci bylo potvrzeno, že na reaktivitu huminových kyselin má zásadní vliv způsob izolace jednotlivých huminových kyselin, kterou dochází ke změnám složení a vlastností. Ale také bylo potvrzeno, že difuzivita je výsledkem komplexního působení mnoha odlišných faktorů, do kterých je možné zahrnout obsah sušiny v roli strukturního parametru a celkový obsah funkčních skupin a jejich pK_a v roli parametru reaktivity.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] JONES, Malcolm N. a Nicholas D. BRYAN. Colloidal properties of humic substances. *Advances in colloid and interface science*. 1998, č. 78, s. 1–48. ISSN 0001-8686. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000186869800058X>.
- [2] SENN, T. L., KINGMAN, A. R.: *A review of Humus and Humic Acids* [online]. Research Series No. 145, S. C. Agricultural Experiment Station, Clemson, South Carolina, USA, 1973. [cit. 7. 10. 2012]. Dostupné z: <http://www.humintech.com/001/>.
- [3] VESELÁ, Lenka, Martin KUBAL, Josef KOZLER a Petra INNEMANOVÁ. Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. *Chemické listy*. 2005, č. 99, s. 711–717. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005_10_711-717.pdf.
- [4] WEBER, Jerzy. Definition of soil organic matter. *Humintech: Humic Acids Based Products* [online]. Poslední úprava: 24. 10. 2004 [cit. 2013-02-07]. Dostupné z: <http://www.humintech.com/001/>.
- [5] HOFRICHTER, M. a A. STEINBÜCHEL. *Biopolymers*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001, 513 s. IBSN 3-527-302204-4.
- [6] SKYBOVÁ, Mária. Humínové kyseliny: prínos pre enviromentálny výskum. *Acta Montanistica Slovaca*. 2006, roč. 11, č. 2, s. 362–366.
- [7] SCHNITZER, M., KHAN, S., U.: *Humic subsatnces in the enviroment*. Marcel Dekker, INC., New York, 1972
- [8] STEVENSON, F., J.: *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Willey-Interscience, USA, 1982
- [9] SCHNITZER, Morris a Carlos M. MONREAL. Quo vadis soil organic matter research?: A biological link to the chemistry of humification. *Advances in Agronomy*. 2011, č. 113, s. 139–213. ISSN 0065-2113. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123864734000038>.
- [10] GRASSET, Laurent a André AMBLÈS. Structural study of soil humic acids and humin using a new preparative thermochemolysis technique. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 1998, č. 47, s. 1–12. ISSN 0165-2370. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237098000849>.
- [11] HUMATEX, a. s.: *Huminové látky*. Dostupné z: <http://www.humatex.cz/huminove-latky.html> [cit. 20. 03. 2011]
- [12] SKOKANOVÁ, Marianna a Katarína DERCOVÁ. Humínové kyseliny: Interakcie huminových kyselín s kontaminantami. *Chemické listy*. 2008, roč. 102, č. 102, s. 338–345.
- [13] GHABBOUR, Elham A., Medhat SHAKER, Ahmed EL-TOUKHY, Ismail M. ABID a Geoffrey DAVIES. Thermodynamics of metal cation binding by a solid soil-derived humic acid: Binding of Fe(III), Pb(II), and Cu(II). *Chemosphere*. 2006, roč. 63, č. 3, s. 477–483. ISSN 00456535. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.08.049. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653505011215>

- [14] GONDAR, D., R. LÓPEZ, S. FIOL, J. M. ANTELO a F. ARCE. Cadmium, lead, and copper binding to humic acid and fulvic acid extracted from an ombrotrophic peat bog. *Geoderma*. 2006, roč. 135, č. 5, s. 196–203. ISSN 0016-7061. DOI: 10.1016/j.geoderma.2005.12.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001670610500323X>.
- [15] GONDAR, Dora, Ana IGLESIAS, Rocio LÓPEZ, Sarah FIOL, Juan M. ANTELO a Florencio ARCE. Copper binding by peat fulvic and humic acids extracted from two horizons of an ombrotrophic peat bog. *Chemosphere*. 2006, roč. 63, č. 1, s. 82–88. ISSN 00456535. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.07.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653505008994>.
- [16] FURUKAWA, Kenji a Yoshio TAKAHASHI. Effect of complexation with humic substances on diffusion of metal ions in water. *Chemosphere*. 2008, roč. 73, č. 8, s. 1272–1278. ISSN 0045-6535. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.07.017. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653508009016>.
- [17] BENEDETTI, Marc F., Chris J. MILNE, David G. KINNIBURGH, Willem H. VAN RIEMSDIJK a Luuk K. KOOPAL. Metal Ion Binding to Humic Substances: Application of the Non-Ideal Competitive Adsorption Model. *Environmental Science*. 1995, roč. 29, č. 2, s. 446–457. ISSN 0013-936x. DOI: 10.1021/es00002a022. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00002a022>.
- [18] GARDEA-TORRESDEY, J. L., L. TANG a J. M. SALVADOR. Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of Sphangnum peat moss and its different humic substances. *Journal of hazardous materials*. 1996, č. 48, s. 191–206. ISSN 0304-3894.
- [19] SCHMEIDE, Katja, Susanne SACHS, Marianne BUBNER, Tobias REICH, Karl Heinz HEISE a Gert BERNHARD. Interaction of uranium(VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy. *Inorganica Chimica Acta*. 2003, č. 351, s. 133–140. ISSN 0020-1693. DOI: 10.1016/S0020-1693(03)00184-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020169303001841>
- [20] LAMOUREUX, Guy a Christian AGÜERO. A comparison of several modern alkylating agents. *ARKIVOC: free online journal of organic chemistry*. S. n.: Arkat-USA, 2009, s. 251–264. ISSN 1551-7012. Dostupné z: <http://www.arkat-usa.org/get-file/29478/>.
- [21] GRASSET, Laurent, Cédric GUIGNARD a André AMBLÈS. Free and esterified aliphatic carboxylic acid in humin and humic acids from a peat sample as revealed by pyrolysis with tetramethylammonium hydroxide or tetramethylammonium acetate. *Organic geochemistry*. 2002, roč. 11, č. 33, s. 181–188. ISSN 0146-6380.
- [22] LEBEDEVA, G. F., T. Ya. YARKOVA, V. V. PLATONOV a V. A. PROSKURYAKOV. Chemical modification of peat humic acids to increase their bioactivity. *Russian journal of applied chemistry*. 2005, roč. 78, č. 8, s. 1360–1363. ISSN 1070-4272. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11167-005-0515-5?LI=true#page-1>.

- [23] MORITA, Hirokazu. Facile methylation of humic acids from organic soils. *Canadian journal of chemistry*. 1966, roč. 13, č. 44, s. 1593–1594. ISSN 0008-4042.
- [24] BARTLE, Keith D., Alan POMFRET, Amanda J. PAPPIN, Derek G. MILLS a Hunay EVLIYA. Analysis of methylated humic acids from fossil fuels by size exclusion chromatography and NMR. *Organic geochemistry*. 1987, roč. 11, č. 3, s. 139–149. ISSN 0146-6380.
- [25] OPEIDA, L. I. The kinetics of oxidation of humic coals in dimethyl sulfoxide. *Solid Fuel Chemistry*. 2010, roč. 44, č. 2, s. 103–108. ISSN 0361-5219. DOI: 10.3103/S0361521910020059. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.3103/S0361521910020059>
- [26] PICCOLO, A., P. CONTE a A. F. PATTI. O-Alkylation of a lignite humic acid by phase-transfer catalysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006-2-13, roč. 384, č. 4, s. 994–1001. ISSN 1618-2642. DOI: 10.1007/s00216-005-0254-8. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-005-0254-8>.
- [27] ANDJELKOVIC, T., J. PEROVIC, M. PURENOVIC, S. BLAGOJEVIC, R. NIKOLIC a D. ANDJELKOVIC. Spectroscopic and Potentiometric Studies on derivatized Natural Humic Acid. *Analytical sciences*. 2006, č. 22, s. 1553–1558.
- [28] RYABOVA, I. N. a G. A. MUSTAFINA. Modification of Coal Humic Acids with Formaldehyde. *Russian journal of applied chemistry*. 2003, roč. 78, č. 8, s. 261–263. ISSN 1070-4272.
- [29] KURÁŇ, Pavel, Pavel JANOŠ, Libuše MADRONOVÁ, Jaromír NOVÁK a Josef KOZLER. Determination of OH groups in humic acids using methylation with dimethylsulfate. *Talanta*. 2008-08-15, roč. 76, č. 4, s. 960–963. ISSN 0039-9140. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.04.039. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003991400800310X>.
- [30] YARKOVA, T. A. Chemical modification of humic acids by the introduction of indole-containing fragments. *Solid Fuel Chemistry*. 2011, roč. 45, č. 4, s. 261–266. ISSN 0361-5219. DOI: 10.3103/s0361521911040136. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.3103/S0361521911040136>.
- [31] PEÑA-MÉNDEZ, Eladia M., Josef HAVEL a Jiří PATOČKA. Humic substances-compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *Journal of applied biomedicine online publ. by the Faculty of Health and Social Studies, University of South Bohemia*. 2005, č. 3, s. 13–24. ISSN 1214-0287. Dostupné z: <http://fulvicmineral.com/uploads/6/7/7/3/6773870/4.humic.substances.compnds.of.unknown.structure2005.pdf>.
- [32] Vlastnosti humátů z hlediska biomedicíny | Doktorka.cz. *O zdraví a kráse | Doktorka.cz* [online]. 1999-2013 [cit. 2013-03-13]. Dostupné z: <http://zdravi.doktorka.cz/vlastnosti-humatu-z-hlediska-biomediciny/>.
- [33] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 4. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002, 192 s. ISBN 80-708-0475-0.

- [34] NOVÁK, Josef P. *Fyzikální chemie II*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001, 319 s. ISBN 80-708-0436-X.
- [35] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. 2. Vyd. Praha: VŠCHT, 2001, 198 s. ISBN 80-708-0422-X.
- [36] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. Co je co v koloidní chemii?: Výkladový slovník. [online]. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2005, 28. července 2005 [cit. 2013-03-13]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/.
- [37] DOJČANSKÝ, Ján a Jaroslav LONGAUER. *Chemické ižénýrstvo II: difúzné procesy, prestup látky, absorpcia, destilácia a rektifikácia, úprava vzduchu a chladenie vody, sušenie, membránové procesy*. 1. vyd. Bratislava: Malé centrum, 2000, 392 s. ISBN: 80-967-0648-9.
- [38] CRANCK, J.: *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed. Oxford:Claredon Press 1975
- [39] CUSSLER, E. L.: *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1984, s. 132-143
- [40] ATKINS, Peter William. *Atkins' Physical chemistry*, 7th ed., Oxford Univerzity Press, 2002, 1149 s. ISBN 01-987-9285-9.
- [41] NOVÁK, Josef. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. S. 264–506. ISBN 978-80-7080-675-3.
- [42] SEDLÁČEK, Petr. *Hydrogely huminových kyselin-experimentální model i aplikační forma*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2009. 139 s. (přílohy 58 s). Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [43] PELIKÁN, Petr, Lubomír LAPČÍK, Oldřich ZMEŠKAL a František KRČMA. *Fyzikální chemie: struktura hmoty*. 1. vyd. Brno: VUTIUM, 2000, 238 s. ISBN 80-214-1583-5.
- [44] KLUČÁKOVÁ, Martina. Huminový gel jako model pro studium transportu těžkých kovů v přírodních systémech. *CHEMagazín: časopis pro chemicko-technologickou a laboratorní praxi*. Pardubice: Ing. Miloslav Rotrekl, 2004, roč. 3, č. 14, s. 8–9. ISSN 1210-7409.
- [45] KOLAJOVÁ, Romana. *Rozpustnost a disociace huminových kyselin*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2010. 32 l. Bakalářská práce. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
- [46] International Humic Substances Society: Isolation of IHSS Samples. INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY. *Natural organic matter research* [online]. 2008 [cit. 2012-10-27]. Dostupné z: <http://www.humicsubstances.org/soilhafa.html>.
- [47] KUČEŘÍK, J., M. PEKAŘ a M. KLUČÁKOVÁ. South-Moravian Lignite: potencial source of humic substances. *Petroleum and Coal*. 2003, č. 45, s. 58–62.
- [48] KLUČÁKOVÁ, Martina a Miloslav PEKAŘ. Transport of copper(II) ions in humic gel: New results from diffusion couple. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*. 2009, č. 349, s. 96–101. ISSN 0927-7757.

- [49] SEDLÁČEK, Petr a Martina KLUČÁKOVÁ. Simple diffusion method applied in evaluation of metal transport in model humic matrices. *Geoderma*. 2009, roč. 153, 1–2, s. 11–17. ISSN 0016-7061. DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.07.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706109002109>.
- [50] SEDLÁČEK, Petr. Study of the copper(II) ions non-stationary diffusion in humic gel. *Sborník soutěže Studentské tvůrčí činnosti Student 2006 a doktorské soutěže O cenu děkana 2005 a 2006*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, s. 223–227.
- [51] MARTYNIUK, Halina a Jadwiga WIECKOWSKA. Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. *Fuel Processing Technology*. 2003, roč. 84, 1–3, s. 23–36. ISSN 0378-3820. DOI: 10.1016/S0378-3820(02)00246-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382002002461>.
- [52] LIDE, D. R. *Handbook of chemistry and physics*. 1995. 76th Edn., CRC Press, New York.
- [53] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
- [54] EHRENBERGEROVÁ, Věra. STŘEDNÍ PRŮMYSLOVÁ ŠKOLA CHEMICKÁ BRNO. *Analytická chemie kvantitativní*. 1. vyd. Brno, Ediční středisko MZLU v Brně 2004, 122 s. Učební texty.
- [55] PĚNČÍKOVÁ, Hana. STŘEDNÍ PRŮMYSLOVÁ ŠKOLA CHEMICKÁ BRNO. *Analytická chemie a chemická laboratorní cvičení*. 1. vyd. Brno: Ediční středisko MZLU v Brně, 2003, 200 s. Učební texty.
- [56] POTOČKOVÁ, Jana. *Frakční složení kovových iontů v huminových gelech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 55 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D
- [57] TESSIER, A., P. G. C. CAMPBELL a M. BISSON. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. 1979, roč. 51, č. 7, s. 844–851. ISSN 0003-2700. DOI: 10.1021/ac50043a017. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac50043a017>.
- [58] SLAVEK, J., J. WOLD a W.F. PICKERING. Selective extraction of metal ions associated with humic acids. *Talanta*. 1982, roč. 29, č. 9, s. 743–749. ISSN 0039-9140. DOI: 10.1016/0039-9140(82)80050-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/003991408280050>.
- [59] PÉREZ-CID, B., I. LAVILLA a C. BENDICHO. Comparison between conventional and ultrasound accelerated Tessier sequential extraction schemes for metal fractionation in sewage sludge. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1999-4-9, roč. 363, č. 7, s. 667–672. ISSN 0937-0633. DOI: 10.1007/s002160051269. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s002160051269>.

7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

7.1 Symboly

X	význam symbolu	jednotka
A	plocha, absorbance	$\text{m}^2, -$
b_c	celková kyselost	mol g^{-1}
c	molární koncentrace	$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
c_{NaOH}	koncentrace odměrného roztoku	$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
D	difúzní koeficient	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_{ef}	efektivní difúzní koeficient	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D'_{ef}	hypotetický efektivní difúzní koeficient	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
ΔD_{ef}	chyba efektivního difúzního koeficientu	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
F	strukturní faktor	
ΔF	chyba strukturního faktoru	
G	vodivost	$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
g_{HK}	navážka vzorku huminových kyselin	g
J	celkový difúzní tok	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
j	difúzní tok	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
K	rovnovážná konstanta	
ΔK	chyba rovnovážné konstanty	
k	Boltzmanova konstanta ($= 1,38\cdot 10^{-23}$)	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
l	tloušťka absorbující vrstvy	cm
n	látkové množství	mol
n_{tot}	celkové nanesené látkové množství	mol
$\text{p}K_{\text{a}}$	disociační konstanta	
r	poloměr disperzní částice	m
T	termodynamická teplota; transmitance	K; %
t	čas	s
V_{NaOH}	objem odměrného roztoku	dm^3
V_{susp}	objem suspenze před titrací	dm^3
x	vzdálenost; prostorová souřadnice	m
y	poloha, prostorová souřadnice	m
$[\text{H}^+]$	koncentrace H^+ iontů	$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
α	stupeň disociace	
η_2	viskozita disperzního prostředí	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
$\delta(x)$	Diracova funkce	

ε_λ	molární absorpční koeficient	$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
λ	vlnová délka	nm
τ	křivolakost prostředí, také turtuozita	
Φ_0	dopadající zářivý tok	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$
Φ	volný objem, prošlý zářivý tok	$\text{dm}^3; \text{W} \cdot \text{m}^{-2}$

7.2 Zkratky

COOH	karboxylová skupina
DMS	dimetylsulfát
EDTA	kyselina etylendiammintetraoctová
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FT-IR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
HK	humínové kyseliny
IHSS	International Humic Substances Society
mHK	metylované humínové kyseliny
NMR	nukleární magnetická rezonance
OH	hydroxylová skupina
PUR	polyuretan
PVC	polyvinyl chlorid
SEC	gelová permeační chromatografie (Size Exclusion Chromatography)
SOM	Soil Organic Matter (organická půdní složka)
TMN-S2	trimetylsylil diazometan
UV-VIS	ultrafialová-viditelná oblast
I., II. FZ	první, příp. druhý Fickův zákon