

U n i v e r z i t a P a l a c k é h o v O l o m o u c i

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Sledování kinetiky a účinnosti odstraňování sloučenin As
z vodného prostředí pomocí nanočástic Fe(0), sloučenin
Fe(VI) a jejich kombinací**

Bakalářská práce

Autor:
Školitel:

Petra Skácelová
Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Studijní program:
Studijní obor:
Forma studia:

B 1407 Chemie
Ekochemie
Prezenční

Olomouc 2014

P a l a c k ý U n i v e r s i t y O l o m o u c

Faculty of Science

Department of Physical Chemistry



**Monitoring of kinetics and efficiency of As removal
from aqueous media by using of zero-valent iron
nanoparticles, Fe(VI) compounds and their combination**

Bachelor thesis

Author:

Petra Skácelová

Supervisor:

Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Study programme:

B 1407 Chemistry

Major:

Ecochemistry

Study form:

Daily

Olomouc 2014

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a veškeré literární prameny použité v této práci jsem uvedla v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne:

Petra Skácelová

Děkuji svému vedoucímu Mgr. Janu Filipovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a podporu při tvorbě této bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Janu Kolaříkovi za čas, který mi věnoval, a cennou pomoc při realizaci experimentální části a panu RNDr. Robertu Pruckovi, Ph.D. za jeho rady a připomínky. Také děkuji Bc. Ivo Medříkovi a Mgr. Zdeňkovi Marušákovi za pomoc při přípravě chemikálií.

Bibliografická identifikace

Autor: Petra Skácelová

Název práce: Sledování kinetiky a účinnosti odstraňování sloučenin As z vodného prostředí pomocí nanočástic Fe(0), sloučenin Fe(VI) a jejich kombinací

Typ práce: Bakalářská

Pracoviště: Katedra fyzikální chemie, UP Olomouc

Vedoucí práce: Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Rok obhajoby: 2014

Abstrakt:

Tato bakalářská práce zkoumá účinnost odstranění sloučenin arsenu v oxidačních stavech III a V z vodného prostředí. Zvláštní pozornost byla věnována arsenu ve formě hexafluorokomplexu, stabilní sloučenině, která se může vyskytovat i v reálných kontaminovaných vodách. V laboratorních podmínkách byly testovány dvě metody eliminace polutantu z modelových roztoků – použití suspenze nanočástic kovového železa a ferátu(VI) a jejich kombinace. Výstupem provedených pokusů jsou hodnoty zbytkové koncentrace arsenu v závislosti na množství použitého činidla a pH a kinetická závislost reakcí. Koncentrace zbytkového arsenu byly měřeny pomocí AAS, v případě vzorku reálné kontaminované vody proběhla analýza na přístroji ICP-MS.

Klíčová slova: arsen, hexafluoroarseničnan, znečištění, kontaminovaná voda, odstranění, nanočástice kovového železa (nZVI), ferát(VI)

Počet stran: 47

Počet příloh: 1

Jazyk: Český

Bibliographic identification

Author: Petra Skácelová

Title: Monitoring of kinetics and efficiency of As removal from aqueous media by using of zero-valent iron nanoparticles, Fe(VI) compounds and their combination

Type of Thesis: Bachelor

Department: Department of Physical Chemistry, UP Olomouc

Supervisor: Mgr. Jan Filip, Ph.D.

The Year of Presentation: 2014

Abstract:

This bachelor thesis was carried out to investigate efficiency of removing arsenic species in oxidation states III and V from aqueous media. The attention was paid particularly to arsenic in the form of hexafluoro complex, the stable compound which can occur also in real contaminated water. Two remediation methods under laboratory conditions were examined – the use of zero-valent iron nanoparticles, ferrate(VI) and their combination. The values of residual concentration of As depending on amount of reagent, pH and time were obtained from accomplished experiments. The residual concentrations of As were measured by AAS, in the case of real contaminated water the analysis was carried out by the ICP-MS technique.

Keywords: arsenic, hexafluoroarsenate, contamination, contaminated water, removal, nanoscale zero-valent iron (nZVI), ferrate(VI)

Number of Pages: 47

Number of appendices: 1

Language: Czech

OBSAH

1	ÚVOD	1
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	3
2.1	Arsen	3
2.1.1	Charakteristika prvku	3
2.1.2	Toxicita a ekotoxicita.....	4
2.1.3	Arsen v životním prostředí.....	6
2.1.4	Koncentrace arsenu ve vodách.....	8
2.1.5	Formy výskytu arsenu ve vodním prostředí.....	9
2.1.6	Analytické metody stanovení As ve vodách	11
2.2	Způsoby eliminace As z vodního prostředí.....	13
2.3	Nanočástice železa	17
2.3.1	Vlastnosti nZVI	17
2.3.2	Příprava a povrchová úprava nZVI.....	18
2.3.3	Reaktivita nZVI s polutanty.....	20
2.3.4	Faktory ovlivňující reaktivitu nZVI.....	22
2.3.5	Aplikace nZVI do podzemní vody	23
2.4	Sloučeniny železa ve vysokých oxidačních stavech.....	26
2.4.1	Vlastnosti.....	26
2.4.2	Příprava.....	26
2.4.3	Příklady laboratorních zkoušek a využití v pilotních testech.....	26
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
3.1	Přístrojové vybavení.....	28

3.2	Chemikálie.....	28
3.3	Pracovní postupy.....	29
3.3.1	Příprava suspenze nZVI.....	29
3.3.2	Sledování závislosti účinnosti odstranění As na koncentraci Fe a na pH a studium kinetiky reakce	30
3.3.3	Analýza zbytkového arsenu	32
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	33
4.1	Laboratorní testy odstranění sloučenin As v oxidačních stupních III a V pomocí suspenze nZVI.....	33
4.2	Laboratorní testy odstranění sloučenin As v oxidačních stupních III a V pomocí ferátu(VI)	36
4.3	Laboratorní testy odstranění komplexu Na[AsF ₆] pomocí ferátu(VI) a kombinovaného oxidačně-redukčního-sorpčního přístupu.....	38
4.4	Laboratorní test odstranění As ze vzorku reálné kontaminované vody ..	41
4.5	Shrnutí výsledků.....	42
5	ZÁVĚR	43
6	SUMMARY	44
7	SEZNAM LITERATURY	45
	PŘÍLOHA	48

1 ÚVOD

Stále tíživějším problémem současné civilizace souvisejícím především s průmyslovou činností se stává degradace kvality povrchových i podzemních vod a s ní spojený úbytek zdrojů pitné vody. Životní prostředí je znečišťováno velkým množstvím nejrozličnějších organických i anorganických polutantů, z nichž řada v přírodě setrvává v nezměněné podobě po dlouhou dobu nebo v průběhu času mění své fyzikální a chemické vlastnosti. Následky takovýchto ekologických zátěží se citelně projevují především v rozvojových zemích, jejichž obyvatelé jsou vystaveni chronickému působení relativně nízkých koncentrací škodlivin, obsažených například v pitné vodě i ve vodách používaných k závlaze.

Jedním z prvků, uvolňujících se do životního prostředí při průmyslové činnosti a představujících nebezpečí pro lidské zdraví, je arsen. Ten se ve vodách může vyskytovat v podobě anorganických i organických sloučenin, jež jsou často karcinogenní a mají kumulativní charakter. Metody, založené na principu využití redoxních vlastností železa, se zdají být slibným způsobem rychlé a účinné eliminace arsenu z vod. Pro odstranění As byly vyzkoušeny jak bariéry ze železných pilin či špon, tak nanočástice kovového železa (nanoscale zero-valent iron – nZVI), které mají silné redukční a sorpční účinky a mohou imobilizovat velkou část arsenu, rozpuštěného ve vodě ve formě aniontů. V poslední době se také zaměřuje pozornost na možnosti využití sloučenin železa ve vysokých oxidačních stavech, tzv. ferátů. Ty mají silné oxidační účinky, jsou proto schopny oxidovat As^{III} na méně toxický As^{V} a zároveň, sorpcí na vznikající oxidy železa, snížit jeho mobilitu v životním prostředí.

V reálných vodách se však arsen přirozeně vyskytuje v několika různých podobách, nejčastěji jako arsenitanový či arseničnanový ion, někdy ale také v podobě komplexů, jako je např. hexafluoroarseničnan $[\text{AsF}_6]^-$. Ten představuje vysoce stabilní a mobilní formu arsenu a nelze jej z vody odstranit konvenčními sorpčními metodami využívajícími hydroxid-oxidy železa nebo aktivovaný oxid hlinitý.

Tato práce byla motivována výskytem arsenu ve formě hexafluorokomplexu na konkrétní lokalitě (Opočnice) určené k sanaci firmou EKORA s.r.o. Hexafluoroarseničnan se zde šíří do okolí spolu s prouděním podzemní vody, která je v průběhu svého toku ovlivněna skládkou kalů ze sklářského průmyslu. Analýza

vzorků podzemní vody z dané oblasti prokázala zvýšené koncentrace arsenu ve formě $[\text{AsF}_6]^-$ a vyvstala tak potřeba vývoje metody vhodné pro jeho eliminaci. Z tohoto důvodu byly v experimentální části bakalářské práce zkoumány možnosti odstranění hexafluoroarseničnanu za pomoci vodné suspenze nZVI, ferátu(VI) a kombinace těchto materiálů. Účelem laboratorních testů eliminace $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^{3-}$ a $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ iontů z modelového roztoku bylo zjistit účinnost a mechanismus použitých metod a srovnat je s výsledky analogických experimentů provedených s modelovým roztokem $[\text{As}^{\text{V}}\text{F}_6]^-$. Rovněž byly provedeny testy účinnosti vybrané metody na vzorku reálné kontaminované vody.

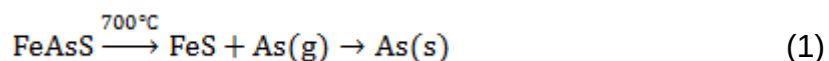
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Arsen

2.1.1 Charakteristika prvku

Arsen je polokovem V.A skupiny periodické soustavy prvků a je jedním z nejstarších známých prvků (jeho objev německým biskupem a učencem Albertem Maghem je datován do 13. století). S 1,8 ppm se řadí až na 51. místo zastoupenosti v zemské kůře, ačkoliv je hlavní složkou některých běžně rozšířených minerálů. [1]

Mezi tyto minerály patří především dva sulfidy, červeně zbarvený realgar (AsS) a světle žlutý auripigment (As₂S₃, v anglické literatuře orpiment), a ve středověku traviči hojně využívaný „bílý arsenik“ - oxid arsenu arsenolit (As₂O₃). [2] V přírodě se také vyskytují arsenidy s Fe, Co, Ni a Cu - löllingit (FeAs₂), domeykit (Cu₃As), nikelín (NiAs) nebo safflorit (CoAs₂). Tyto minerály jsou vzácné a nalézají se především v rudách hydrotermálního a vulkanického původu a ve spojení s dalšími směsnými sulfidickými sloučeninami arsenu.[3] Největší plošně rozšířené koncentrace arsenu jsou spojeny s vrstvami jílovců (v těch může koncentrace As dosahovat 3-15 ppm), slínů a břidlic (množství As asi 18 ppm). V mnoha oblastech světa také nacházíme nezanedbatelný obsah arsenu v uhelných ložiskách, kde jeho podíl kolísá od 0,3 do 35 000 ppm. [2] Zde se nejčastěji vyskytuje ve formě arsenopyritu (FeAsS) [4], jehož tavením bez přístupu vzduchu se kovový arsen získává v průmyslovém měřítku:



Arsen má, obdobně jako fosfor, jen jeden stabilní izotop - ⁷⁵As, jeho relativní atomová hmotnost je proto známa s poměrně velkou přesností (A_r = 74,92160). Vyskytuje se v několika alotropních modifikacích, z nichž nejběžnější je šedý arsen (α-modifikace), formující se v křehké kovově šedé krystaly s vysokým měrným odporem. Dalšími modifikacemi jsou ε-As (známý jako minerál arsenolamprit) a žlutá kubická modifikace. V plynné fázi prvek tvoří tetraedrické molekuly As₄. Elektronová konfigurace arsenu je 4s²4p³ poskytující tři nepárové elektrony. U arsenu se

projevuje snaha o získání jednoho elektronu, avšak přijetí dalších dvou brání značný coulombický odpor, takže vytvoření As^{-III} je reakcí silně endotermickou. Na rozdíl od prvků téže skupiny s nižším atomovým číslem, ovlivňuje reaktivitu As orbital 3d v jeho elektronové konfiguraci, což se projevuje zřetelnou neochotou k oxidaci do maximálního možného oxidačního stavu (díky tomuto jevu mají sloučeniny arsenu ve stavu +V silné oxidační schopnosti). [1] Arsen také vykazuje vyšší oxidační potenciál, než jeho sousedé v V.B skupině, dusík a fosfor, a je tedy spíše schopen poskytnout elektron, což zvyšuje jeho kationtový charakter. S většinou nekovů tvoří silné kovalentní vazby, v přírodě se nejčastěji vyskytuje ve sloučeninách s kyslíkem a sírou. [3]

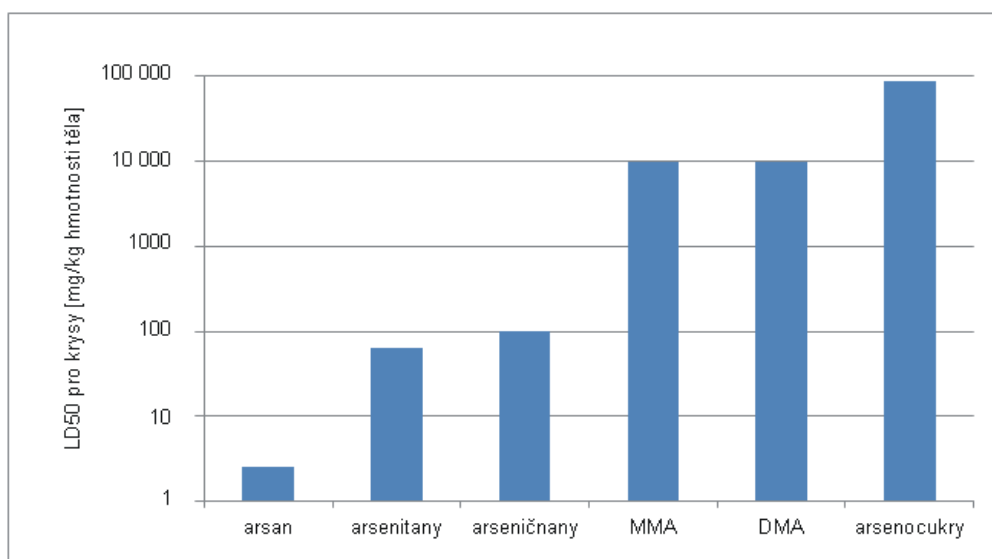
Sloučeniny arsenu jsou známy již od starověku – arsenik, bílý prášek bez chuti a zápachu (chemicky As_2O_3), se uplatňoval jako silný jed, využívaný traviči, a později také ve sklářském průmyslu. Dnes je nejvýznamnějším odvětvím použití sloučenin arsenu zemědělství, v němž jako herbicidy nalézají uplatnění methylarsonát sodný (MSMA), methylarsonát disodný (DSMA) a dimethylarsinová kyselina (známá též jako kyselina kakodylová). Arsenitanem sodným se odhmyzuje dobytek a hubí vodní plevel. Elementární arsen se používá především ve slitinách s olovem a mědí (v akumulátorech, při pájení) a jako součást polovodičů spolu s Al, Ga a In (použití v diodách nebo v laserové technice). [1] V roce 2004 dosáhla světová produkce oxidu arsenitého 37500 tun, jeho největšími producenty byli Čína a Chile s 16500 a 8000 tunami. [2]

2.1.2 Toxicita a ekotoxicita

Toxické účinky arsenu jsou dlouhodobě známy, avšak stále nebyl objasněn přesný mechanismus jeho působení na organismus a nebyly prozkoumány veškeré faktory, které metabolismus arsenu v organismu ovlivňují. V legislativě České Republiky figurují sloučeniny arsenu arsenovodík (AsH_3) a arsenik (As_2O_3) na seznamu jedů v rámci trestního zákoníku. [5] Oxid arsenitý je také podle chemického zákona [6] definován jako látka karcinogenní (kategorie nebezpečnosti A1), vysoce toxická (kategorie nebezpečnosti 2), leptající (kategorie nebezpečnosti 1B) a vysoce toxická pro vodní organismy (kategorie nebezpečnosti 1). LD_{50} oxidu arsenitého při požití je u krys 14,6 mg/kg a předpokládaná letální orální dávka pro člověka je méně

než 5 mg/kg. Arsenovodík je považován za karcinogenní a vysoce toxický při vdechnutí, jeho LD₅₀ je pro krysy 0,3 mg/m³ při 15minutové inhalaci. [7]

Toxicita arsenu, vyskytujícího se v životním prostředí, silně závisí na formě, v níž je v ekosystému přítomen, a na jeho oxidačním stupni (viz Obrázek 1). Nejčastěji je lidský organismus vystaven působení anorganických forem arsenu, přičemž anorganické sloučeniny As^{III} jsou asi pětikrát až dvacetkrát toxičtější než sloučeniny As^V. [8] Po požití je anorganický arsen rychle adsorbován v gastrointestinálním traktu (GIT) a prochází metabolickou přeměnou v játrech, kde je enzymaticky redukován a následně dvojnásobně methylován za vzniku nejprve methylarsonové (MMA) a poté dimethylarsonové kyseliny (DMA). Převládajícím způsobem eliminace sloučenin arsenu z organismu je vylučování močí (sekrece až 70 % přijatého As). [9] Poměr metabolitů v moči se u různých jedinců liší, avšak nejčastěji je tělem vylučováno 15 - 20 % anorganického As, 10 - 15 % MMA a 70 - 80 % DMA. Organické sloučeniny arsenu jako arsenocholin nebo arsenobetain, vyskytující se v tělech mořských živočichů ve vysokých koncentracích, jsou výrazně méně toxické a jsou metabolismem rychle odbourávány. [10] Toxicita již zmiňovaných v přírodě se vyskytujících arsenových minerálů (sulfidů, oxidů, arsenidů) je pouze teoretická, neboť tyto sloučeniny jsou ve vodě téměř zcela nerozpustné. [2]



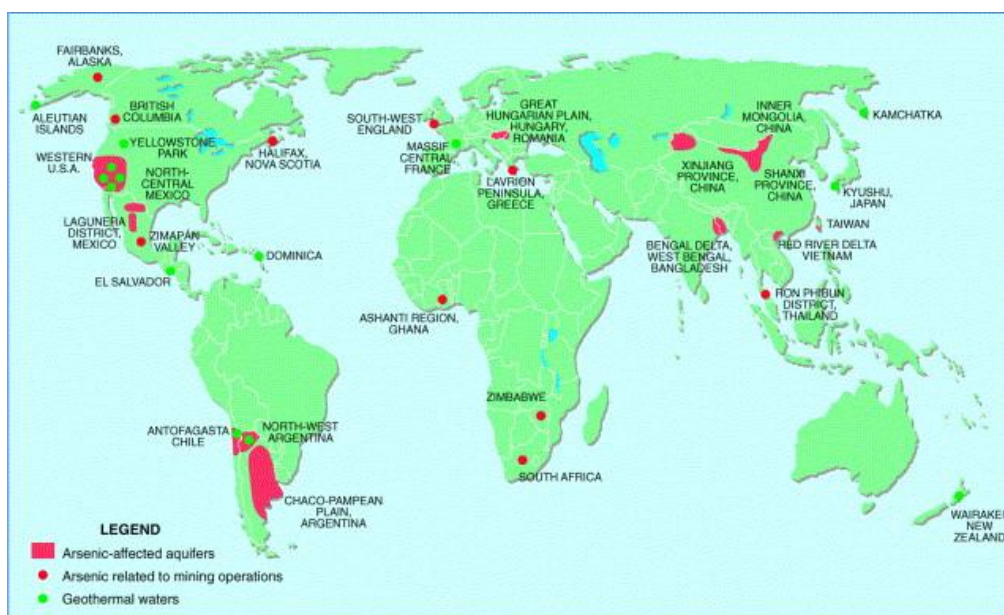
Obrázek 1: Srovnání relativní toxicity arsanu, arsenitanů, arseničnanů a organosloučenin As [2]

Ačkoliv zatím není známo, zda může mít dlouhotrvající působení arsenu na lidský organismus karcinogenní účinky (testy na zvířatech, vlivem rozdílů mezi citlivostí

lidského organismu a organismu hlodavců, nemusí být dostatečně průkazné), zdá se, že chronická expozice As může nepřímo vyvolat chromozomové změny, oxidační stres nebo buněčnou proliferaci - vystavení lidských keranocytů $1\mu\text{M}$ roztoku $(\text{AsO}_3)^{3-}$ dokáže vyvolat rakovinné bujení. [11] Arsen také patří mezi látky kumulativního charakteru – hromadí se ve vlasech, a dlouhodobé vystavení malým dávkám As může vést od onemocnění periferního cévního systému, až ke gangréně končetin (tzv. Blackfoot Disease). [8], [12]

2.1.3 Arsen v životním prostředí

Arsen může být přítomen ve všech složkách životního prostředí. V mnoha oblastech světa nalézáme arsen jak přirozeného, tak i antropogenního původu. Vysoké koncentrace arsenu ve vodách a půdách jsou v globálním měřítku zaznačeny na mapě převzaté od J. Vaughana (Obrázek 2). S rozšířením As do ekosystému jsou nejvíce spojeny tři typy zdrojů – místa s geotermální aktivitou, zvodně, nacházející se v horninovém prostředí bohatém na arsen, a v neposlední řadě také lokality těžby nerostných surovin a úložiště důlního odpadu. [2]



Obrázek 2: Mapa světa s vyznačenými oblastmi charakteristickými vysokými koncentracemi As – červeně jsou vyznačeny oblasti zdrojů podzemní vody s obsahem As, červené body označují bývalé důlní lokality znečištěné As a zelené body geotermální prameny se zvýšenou koncentrací As [2]

V půdě se arsen vyskytuje v podobě pevných anorganických fází s podílem As^{III} a As^{V} , organických sloučenin (jako součást biologické matrice) nebo je adsorbován

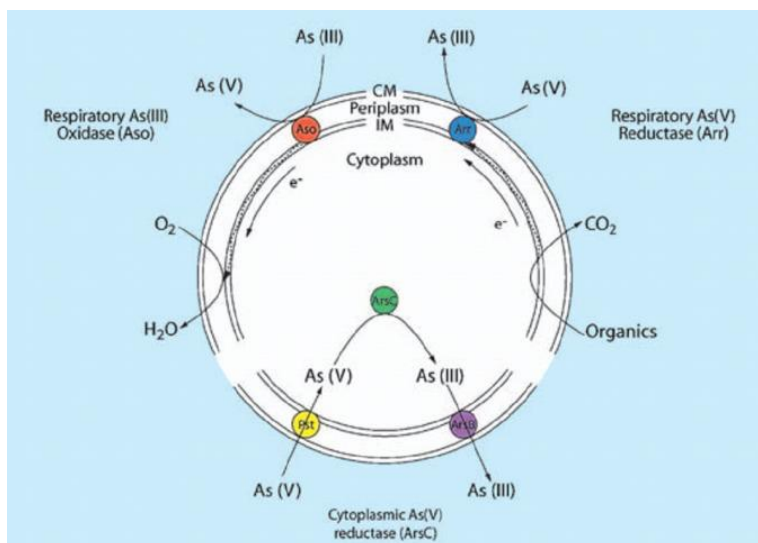
na povrchu minerálů půd, nejčastěji hydroxid-oxidů železa. Pozadové koncentrace As v pedologických profilech se pohybují v rozmezí 5 až 10 mg/kg. Ačkoliv zdrojem půdního arsenu jsou nejčastěji přirozené geochemické procesy, uvolňující jej z podložní horniny (koncentrace As je pak závislá na jeho obsahu v horninovém podloží), lokálně se může arsen v půdě kumulovat vlivem činnosti člověka. Obvykle je zdrojem kontaminace půd tavení rud a spalování fosilních paliv, nebo používání pesticidů a fosfátových hnojiv. Nejvyšší koncentrace As vykazují půdy v místech bývalé těžební aktivity a v okolí důlních odkališť, kde množství As může dosahovat až několika tisíc mg/kg. [13]

Do ovzduší se arsen uvolňuje při vulkanické činnosti nebo opět antropogenně, tavbou rud a spalováním fosilních paliv, jakož i dalšími industriálními procesy. Emise z těchto antropogenních zdrojů tvoří až 70 % celkového množství arsenu v atmosféře. Nicméně koncentrace As ve vzduchu bývá mnohonásobně nižší než v ostatních složkách životního prostředí. V místech bez znečištění se pohybuje okolo 10^{-5} – 10^{-3} $\mu\text{g}/\text{m}^3$, v blízkosti emisních zdrojů mohou být naměřeny koncentrace vyšší než 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. [13]

Způsobů vstupu arsenu do vodního prostředí je několik – vymýváním a následnou mokrou depozicí z atmosféry, vyluhováním z horninového podloží do podzemních i povrchových vod (především v okolí geotermálních zdrojů) nebo vyplavováním z kyselých důlních vod (acid mine drainage, AMD) a ropných polí. Vyjma působení geochemických procesů, kontaminace vod arsenem je zpravidla zapříčiněna člověkem. Například odtok kontaminované důlní vody nebyl v minulosti nijak regulován, dnes je důlní voda nejčastěji čerpána do odkališť a sedimentačních nádrží. [13]

Arsen, akumulovaný v životním prostředí, je přijímán rostlinami, živočichy i mikroorganismy, hromadí se v biomase a putuje dále potravním řetězcem. Například As^{V} rozpuštěný ve vodě je zachycen mořskými organismy a v jejich tělech methylován, dále transformován a nakonec zabudován do tkání ve formě arsenobetainu. Některé prokaryotní organismy (např. bakterie rodu *Sulfurospirillum*) jsou schopny využívat redoxní transformace arsenu k získávání energie a buněčnému růstu (přehled těchto procesů ilustruje Obrázek 3). Buď se jedná o oxidaci As^{III} na As^{V} , kde arsen slouží jako donor elektronů a zajišťuje tak fixaci CO_2

a syntézu buněčné hmoty, nebo o redukci As^{V} na As^{III} , při níž arsen vystupuje jako akceptor elektronů a nahrazuje tak při buněčné respiraci v anaerobních podmínkách kyslík. [14]



Obrázek 3: Mechanismus bakteriální transformace arsenu [14]

2.1.4 Koncentrace arsenu ve vodách

Výskyt arsenu ve vodách je spojen se všemi typy vodních prostředí. Nacházíme jej v povrchových i podzemních vodách, a to jak v terestrických, tak v mořských podmínkách, a také v dešťové vodě, do níž vstupuje z ovzduší vymýváním nebo tzv. „vypršením“. Ačkoliv koncentrace arsenu ve vodách je v různých částech světa velmi variabilní, nejvyšší hodnoty As bývají zaznamenány především u podzemních vod. U těch je za běžné pozadí považována koncentrace $5 \mu\text{g/l}$ As. [8] Zvodně v kontaminovaných oblastech však obsahují často více než $50 \mu\text{g/l}$ As, což je hodnota pětikrát převyšující limit Světové zdravotnické organizace (World Health Organisation, WHO), která pro pitnou vodu povoluje maximální koncentraci As $10 \mu\text{g/l}$. Mezi nejvíce takto postižená místa patří některé části Bangladéše, Argentiny, Chile, Číny nebo Indie, přičemž v těchto oblastech je kontaminace podzemních vod arsenem způsobena zčásti geochemickými procesy, částečně také intenzivní důlní činností. [13]

Jedním z alarmujících příkladů je znečištění zdrojů podzemní vody v Západním Bengálsku (Indie). Z důvodu vysoké koncentrace patogenů a bakteriálního znečištění v říční vodě toků Gangy, Mekongu a Rudé řeky získávají místní obyvatelé vodu

pro vlastní spotřebu i k závlaze polí z podzemních zdrojů. Ty jsou ovšem silně znečištěny arsenem, což se u obyvatelstva projevuje častým rozšířením kožních chorob (přes 100 000 zaznamenaných případů) a dalšími chronickými onemocněními, jako např. zvýšenou pravděpodobností výskytu rakoviny. Kontaminace zvodní v této oblasti je podpořena silně anoxickými podmínkami, role lidské činnosti však v tomto případě nebyla dosud plně objasněna. [15]

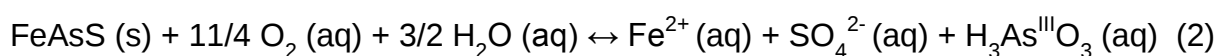
V České Republice byly zaznamenány nejvyšší koncentrace arsenu ve vodách z karlovarských pramenů, což tyto vody řadí mezi tzv. arsenové minerální vody. Průměrná koncentrace As v pitné vodě u nás v r. 2011 dosahovala 1,2 µg/l [16] a nepřekročila tak nejvyšší mezní hodnotu koncentrace As 10 µg/l, stanovenou v ČSN 75 7111 (tato norma se shoduje s limitem WHO).

Provedení experimentální části této bakalářské práce bylo motivováno požadavkem firmy EKORA s.r.o. na odstranění arsenu z podzemní vody na lokalitě Opočnice [17] (okres Nymburk), kde byly zaznamenány zvýšené koncentrace As ve formě hexafluoroarseničnanu (více viz kapitola 2.1.5). V okolí obce Opočnice se arsen do podzemní vody uvolňuje ze skládky společnosti Crystal BOHEMIA a.s., která sloužila k ukládání neutralizačních kalů vznikajících při výrobě křišťálového skla. Sanaci této oblasti provádí firma EKORA s.r.o., která na lokalitě v r. 2012 uskutečnila pilotní pokusy a analýzu znečištění (viz mapa kontaminace, Obrázek 1 v Příloze).

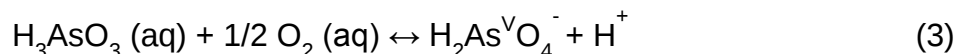
2.1.5 Formy výskytu arsenu ve vodním prostředí

Arsen se ve vodách vyskytuje v trojmocné a pětímocné formě jako anionty $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^{3-}$ a $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$. Valence prvku silně ovlivňuje jeho mobilitu ve vodním prostředí. Zatímco As^{V} je znám schopností sorpce na povrchu některých minerálních fází, více toxický As^{III} zůstává ve vodách mobilní. [14]

Nejčastějším způsobem uvolňování arsenu do vodního prostředí je oxidativní rozpouštění sulfidických minerálů, které probíhá podle následující reakce:

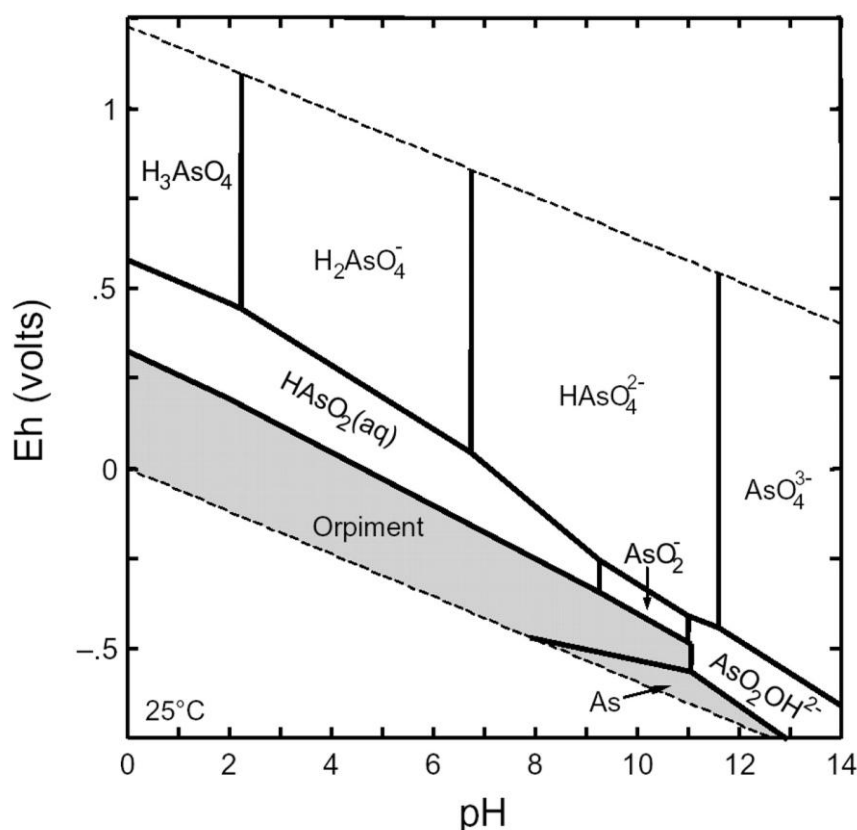


Vznikající arsenitanový anion je za přítomnosti kyslíku oxidován na anion arseničnanový:



Obě uvedené reakce [8] mohou být katalyzovány bakteriálně, například pomocí bakterií rodu *Thiomonas*. [18] Vzájemná přeměna trojmocné a pětímocné formy arsenu (oxidace As^{III} na As^{V} i redukce As^{V} na As^{III}) je pomalý proces, odehrávající se zpravidla v rámci několika desítek dní.

Ze závislosti forem výskytu As na redox-potenciálu a pH vyplývá, že při oxických i anoxických podmínkách jsou ve vodě zastoupeny obě formy výskytu (jak ukazuje Obrázek 4). V aerobních podmínkách v alkalickém a neutrálním prostředí dominuje As^{V} , v anaerobních podmínkách dochází k redukci na As^{III} a převažuje nedisociovaná kyselina trihydrogenarsenitá, za nepřítomnosti kyslíku a v přítomnosti S^{2-} se také mohou tvořit málo rozpustné sulfidy arsenu. Méně rozpustné mohou být i arseničnany některých kovů, např. Fe, Ba, Cr nebo Al. [8]



Obrázek 4: Diagram oblastí existence As^{III} a As^{V} při teplotě 25°C [19]

Bakteriálním působením vzniká ve vodách řada organických derivátů As (MMA, DMA, dimethylarsin Me_2AsH a trimethylarsin Me_3As). Tyto procesy se týkají především eutrofních vod a jedná se pravděpodobně o způsob, jakým se jednobuněčné organismy detoxifikují. [8]

Kromě výše uvedených forem výskytu arsenu ve vodním prostředí připadají v úvahu také některé komplexní sloučeniny As. V kapitole 4.2 této práce bylo podrobněji zkoumáno odstranění komplexu arsenu s fluorem – hexafluoroarseničnanu sodného $\text{Na}[\text{AsF}_6]$. Hexafluoroarseničnanové anionty se do vodního prostředí šíří například odpadními vodami ze sklářského průmyslu, neboť vznikají jako vedlejší produkt při leštění křišťálového skla. [20] I přes silný iontový charakter koordinační vazby mezi As^{5+} a F^- (rozdíl jejich elektronegativit je vyšší než 1,7) jsou tyto sloučeniny velice stabilní. Také mají, ve srovnání s ostatními formami As, nižší schopnost sorpce na povrchu minerálů. Proto jejich dlouhodobé přetrvávání ve vodách (ve spojení s vysokou toxicitou) představuje riziko pro životní prostředí. [21]

2.1.6 Analytické metody stanovení As ve vodách

Postup analytického stanovení arsenu ve vodě u nás předepisuje ČSN EN ISO 11969, která je překladem evropské normy EN ISO 11969:1996 z prosince 1997. Podle ní je As stanovován metodou atomové absorpční spektrometrie (atomic absorption spectrometry, AAS) s atomizací pomocí techniky hydridů. Tato metoda je založena na principu absorpce elektromagnetického záření o vlnové délce 193,7 nm volnými atomy arsenu po atomizaci. Stanovením lze určit koncentrace As v rozsahu 1–10 $\mu\text{g/l}$, při vyšších koncentracích se vzorek patřičně zředí.

Odběr vzorku se provádí nejčastěji do polyethylenových vzorkovnic a vzorek se konzervuje přidávkem kyseliny chlorovodíkové. V praxi je nutné nejprve převést veškerý As^{V} na As^{III} , což se provádí zahříváním vzorku s roztoky HCl , KI a kyseliny askorbové. Poté je vzorek ve speciálním přídavném zařízení k AAS redukován na plynný AsH_3 (reakcí s NaBH_4 v prostředí HCl) a tento hydrid je tepelně rozkládán na jednotlivé atomy. Jejich absorbance je měřena na detektoru, který obvykle sestává z fotonásobiče s fotokatodou. Kvantitativní analýza se provádí s pomocí kalibrační křivky nebo, jedná-li se o vzorek s velmi variabilní matricí, metodou přidavků standardů. [22]

V laboratořích, které nedisponují atomovým absorpčním spektrometrem, se ke stanovení As používá spektrofotometrická metoda s diethyldithiokarbamanem stříbrným. Tento způsob spektrofotometrického stanovení veškerého arsenu (po rozkladu všech jeho sloučenin) popisuje ČSN EN 26595, která je identická s evropskou normou EN 26595:1992. Metoda je vhodná pro stanovení koncentrací As v rozsahu 1–100 µg/l.

Výrazně nižších detekčních limitů dosahují metody na základě indukčně vázaného plazmatu (inductively coupled plasma, ICP). Všeobecně rozšířené je použití ICP-MS, nejčastěji spojené s HPLC kolonou pro separaci jednotlivých forem As. ICP-AES je používána méně a většinou slouží k doplnění informací, příp. zpřesnění výsledků multiprvkové analýzy. Obě tyto techniky jsou velice přesné a navíc nevyžadují přípravné redukční reakce, neboť v rámci měření dochází k dokonalé atomizaci a ionizaci veškerých forem arsenu. [23]

2.2 Způsoby eliminace As z vodního prostředí

Neboť mnozí autoři označují vysoké koncentrace arsenu v podzemní i pitné vodě za globální katastrofu moderní doby, byla již jeho eliminaci z vodního prostředí věnována velká pozornost. K odstranění As z vod bylo dosud vyvinuto značné množství chemických i fyzikálních metod, použitelných jak in-situ, tak ex-situ. Nejvíce se v praxi uplatňují srážení a flokulace, oxidace, adsorpce na nejrozličnějších pevných fázích, membránová filtrace nebo reakce s iontoměniči. [24] Přehled hlavních dekontaminačních technologií je uveden v Tabulce 1.

Tabulka 1: Hlavní typy dekontaminačních technologií pro odstranění As
(přeloženo z: Mohan & Pittman 2007)

Hlavní oxidační/srážecí technologie	Výhody	Nevýhody
Vzdušná oxidace	Jednoduchá a levná metoda používaná také in-situ	Metoda je pomalá
Chemická oxidace	Jednoduchý a rychlý proces, oxidují se i ostatní polutanty, dochází k dezinfekci vody	Nutnost úpravy pH
Hlavní koagulační technologie	Výhody	Nevýhody
Koagulace solemi hliníku	Relativně nízké náklady a jednoduchá obsluha, použitelná pro širokou škálu pH	Produkce toxického kalu, nízká účinnost
Koagulace solemi železa	Účinnější než koagulace hliníkem	Nutnost sedimentace a filtrace
Vápenné změkčování	Chemikálie jsou dobře komerčně dostupné	Nutnost úpravy pH

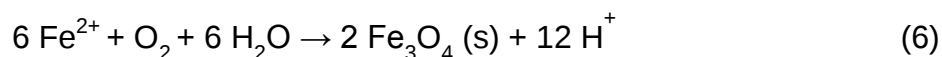
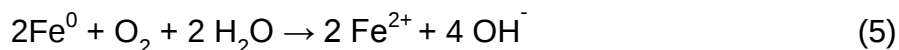
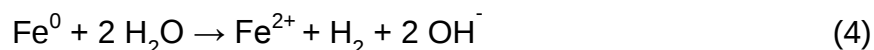
Hlavní sorpční a iontově-výměnné technologie	Výhody	Nevýhody
Aktivovaná alumina	Běžně používaná a komerčně dostupná metoda	Po 4-5 regeneracích musí být alumina vyměněna
Železem potažený písek	Levná technika, bez nutnosti regenerace, odstranění obou forem As^{III} i As^{V}	Produkce toxického kalu
Iontoměničová pryskyřice	Nezávislá na pH, materiál specifický pro arsen	Vysoké pořizovací náklady, nízká životnost, nedokonalé odstranění As^{III}
Hlavní membránové technologie	Výhody	Nevýhody
Nanofiltrace	Vysoká, specifická účinnost	Vysoké pořizovací i provozní náklady
Reverzní osmóza	Nedochází k produkci pevného odpadu	Metoda náročná na provoz a údržbu
Elektrodialýza	Odstranění široké škály kontaminantů	Produkce toxické odpadní vody

K nejlépe prozkoumaným sanačním technologiím patří adsorpce na pevných sorbentech. Dřevěné uhlí a popel byly již od starověku používány k čištění pitné vody a při hygieně. V současnosti se aktivní uhlí vyrábí spalováním různých odpadních materiálů, jako např. skořápek kokosových ořechů, rýžových slupek, ligninu, odpadu z potravinářského nebo gumárenského průmyslu apod. Tento materiál je v řadě případů levnou alternativou komerčně vyráběného a syntetického aktivního uhlí. [25]

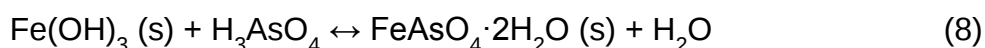
Dalšími variantami účinných sorbentů jsou hydroxyapatit $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, alumina nebo rudé bahno (red mud, odpadní produkt při výrobě oxidu hlinitého), popílek, jílové minerály a zeolity, některé oxidy (např. oxidy titanu a manganu - TiO_2 , MnO_2) a biosorbenty (chitin, celulóza a biomasa). [25], [26]

Kromě výše jmenovaných se při dekontaminaci arsenových vod výrazně uplatňují sloučeniny železa. Mezi účinné sorbenty patří odpadní hydroxid-oxidy železa. Vznikají například oxidací pyritu a následným rychlým srážením z kyselých důlních vod. V závislosti na pH vznikají málo krystalické až amorfni fáze hydroxid-oxidů železa, jako jsou goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$) a ferrihydrit ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Tyto nanokrystalické sloučeniny jsou schopny adsorbovat a spolusrážet z roztoku arsen a další těžké kovy a napomáhat tak jejich eliminaci z důlních vod. [27]

Hydroxid-oxidy železa jsou také nejčastějším konečným produktem dekontaminační technologie, při níž se využívají nanočástice kovového železa (nanoscale zero-valent iron – nZVI). Kovové železo reaguje s vodou a s rozpuštěným kyslíkem za vzniku železnatých a dále pak železitých iontů: [28]

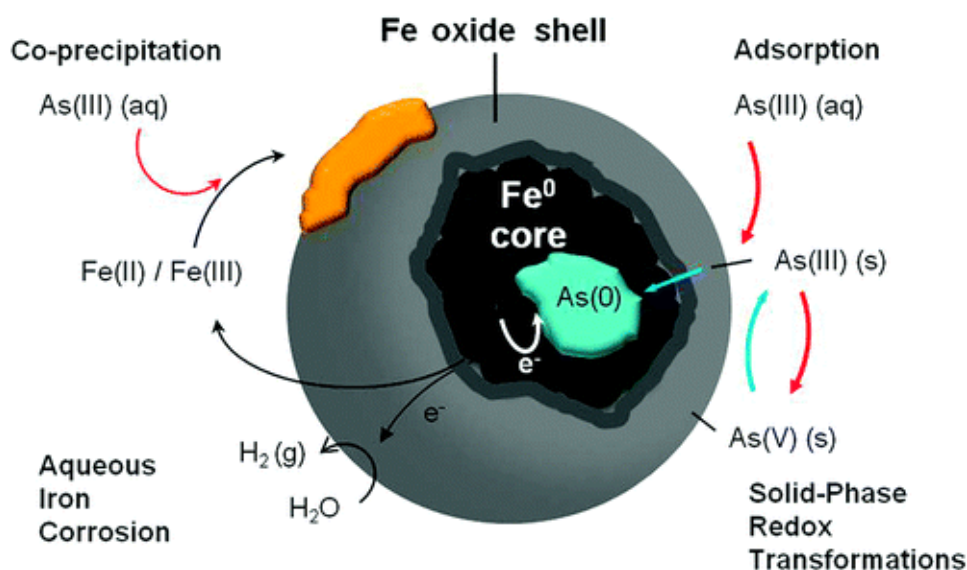


As^{V} je vlivem oxidace kovového železa redukován na As^{III} (což lokálně zvyšuje jeho toxicitu) a zároveň spolusrážen tak, že adsorbuje na povrchu nanočástic Fe a ve formě vnitřních komplexů je zabudován do právě vznikajících hydroxid-oxidů železa:



Princip odstranění As při styku s nZVI ukazuje Obrázek 5. Mechanismus inkorporace arsenu do sférických komplexů na povrchu nanočástic dosud nebyl plně prozkoumán, avšak v této podobě je As pevně vázán na produkty koroze a stává se

tak imobilním. [28] Výhodou výsledné sraženiny jsou její magnetické vlastnosti (způsobené obsahem magnetitu Fe_3O_4), které ji umožňují snadno separovat z roztoku.



Obrázek 5: Princip odstranění arsenu při styku s nanočásticí železa [29]

Naopak některé sloučeniny železa jsou schopny oxidovat As^{III} na As^{V} a snižovat tak jeho toxicitu. Jedná se o soli železa v oxidačních stavech V nebo VI, tzv. feráty (např. K_2FeO_4). Spolu s oxidací dochází při jejich reakci s vodou ke spolusrážení arseničnanových aniontů na povrchu vznikající sraženiny Fe^{3+} a tím k jejich imobilizaci. Celkový mechanismus odstranění As pomocí ferátů však opět není zcela znám a zdá se být daleko komplexnějším. [30]

2.3 Nanočástice železa

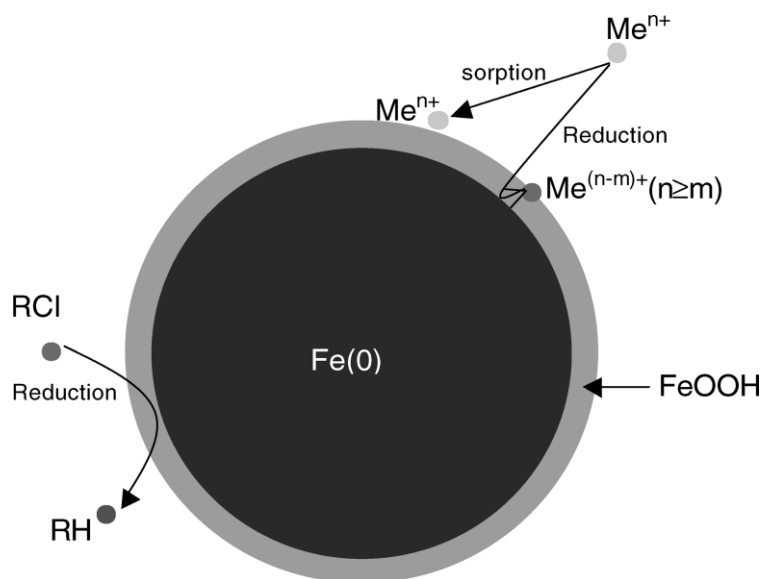
2.3.1 Vlastnosti nZVI

Již od 90. let 20. století jsou známy možnosti dekontaminace starých ekologických zátěží pomocí redoxních účinků železa a jeho sloučenin. Od té doby byla detailně zkoumána environmentální chemie kovového železa a jeho dekontaminační účinky byly spojeny se schopností odevzdávat elektrony při oxidaci Fe^0 na Fe^{II} a Fe^{III} . Akceptorem těchto elektronů může být pestrá škála kontaminantů, jež jsou při tomto procesu redukovány do nižších oxidačních stavů. [31]

Při použití dekontaminačních technologií na bázi železa hraje důležitou roli také adsorpce polutantů na povrchu produktů, vznikajících při korozi Fe^0 . Této schopnosti využívají např. technologie propustných reaktivních bariér s železnou náplní (železné piliny nebo špony). Propustné reaktivní bariéry (permeable reactive barrier, PRB) jsou propustné čisticí stěny, jimiž pasivně protéká podzemní voda a polutanty jsou adsorbovány a sráženy při kontaktu s náplní bariéry - kovovým železem. [28], [32]

Sorpční schopnost materiálu roste s velikostí aktivního povrchu tvořících se částic, neboť atomy na povrchu částice mají tendenci dosáhnout povrchové stability pomocí interakce s dalšími atomy nebo molekulami. Nanočástice (tj. částice, které mají všechny tři rozměry menší než 100 nm) mohou vykazovat unikátní fyzikálně-chemické vlastnosti a zároveň vynikají obrovským aktivním povrchem v poměru k objemu. Z těchto důvodů se nanočástice kovového železa vyznačují mnohem větší reaktivitou než jejich makroskopická obdoba. Stávají se tak velmi účinným a univerzálním dekontaminačním nástrojem. [31], [33]

Obecně sestávají částice nZVI z jádra, tvořeného nulamocným železem a slupky, která je složena z oxidů Fe (tzv. core-shell structure, Obrázek 6). Jádro tedy zajišťuje redukci polutantů, které jsou posléze ve formě komplexů inkorporovány do povrchové struktury obalu částice. Nanočástice jsou ve většině případů kulovité a někdy tvoří řetízkovité agregáty. [28], [33], [34]



Obrázek 6: Struktura nanočástice a schéma jejích reakcí s polutanty [33]

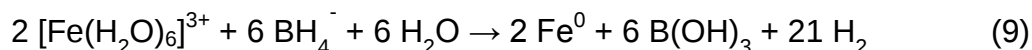
Transport, distribuce a mobilita nZVI v životním prostředí úzce souvisí s jejich povrchovými vlastnostmi, a proto je důležité definovat tvar a povrch nanočástic. Obecné určení těchto parametrů však není možné, neboť nZVI vytvořené pomocí různých metod a za různých podmínek nevykazují jednotnou velikostní a tvarovou distribuci. Proto se obvykle po každé syntéze provádí povrchová úprava těchto nanočástic. [33]

2.3.2 Příprava a povrchová úprava nZVI

Ačkoliv v přírodě nalézáme řadu látek, jejichž nanometrová velikost je řadí mezi nanomateriály (např. oxidy železa a křemičitany vznikající zvětráváním horninového podloží) a jsou za určitých podmínek použitelné při remediaci vod, cílem odborníků z celého světa je optimalizace výroby a povrchové úpravy nZVI. Prvním průkopníkem syntézy a aplikace nZVI byl před bezmála dvaceti lety Dr. Wei-xian Zhang, působící na Lehighské univerzitě (Betlehem, Pensylvánie). [35] Důležitým požadavkem na dekontaminační technologie je rovnoměrná velikostní distribuce částic a nízká cena reaktantu, neboť se zpravidla používají pro úpravu velkých objemů znečištěné vody. Náklady spojené s metodou dekontaminace jsou většinou hlavním faktorem, ovlivňujícím její uplatnění v praxi. [33]

Rozeznáváme dva základní postupy při přípravě nanočástic. Prvním z nich je tzv. bottom-up technika, růst nanostruktur atom po atomu pomocí chemické syntézy a samouspořádání. [33] V laboratoři se běžně používá „bottom-up“ redukce

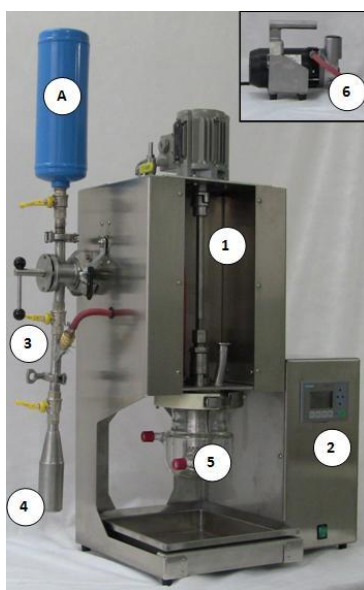
hexahydrátu chloridu železitého (1 M-FeCl₃·6H₂O) postupným přidáváním tetrahydridoboritanu sodného (1,6 M-NaBH₄):



Takto vyrobené nanočástice se označují Fe^{BH} a dosahují velikosti 50 až 100 nm. Vyznačují se vysokým obsahem elementárního železa (až 90 %), což je příčinou jejich extrémní reaktivity. Proto jsou, spíše než k aplikaci in-situ, vhodnější pro experimentální použití.

Druhým postupem je tzv. top-down technika, rozbíjení makroskopické struktury látky leptáním, mletím apod. až na velikost nanočástic. Nanoželezo může být takto vyráběno např. redukcí goethitu a hematitu za vysokých teplot v proudu vodíku. Tento postup využívá japonská společnost TODA Kogyo Corp., která nabízí reaktivní nanočástice železa (reactive nanoscale iron particles – RNIP) v podobě vodné suspenze (proklamovaná velikost částic 40 - 70 nm). [28], [32], [33], [36]

Největším evropským producentem nZVI je firma NANO IRON, s.r.o. Ta vyrábí jak vodné suspenze nanočástic NANOFER 25 a NANOFER 25S (pomocí dispergátoru na Obrázku 7), které jsou povrchově modifikovány a tudíž dlouhodobě stabilní, tak pyroforické nanočástice kovového železa NANOFER 25P bez povrchové úpravy. Novinkou v produkci firmy je na vzduchu stabilní nanoprášek NANOFER STAR, tvořený povrchově upravenými nanočásticemi Fe. [37], [38]



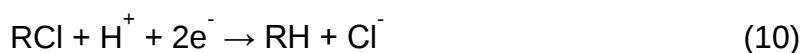
Obrázek 7: Dispergátor pro výrobu vodné suspenze nZVI [38]

Jak již bylo zmíněno, nanočástice kovového Fe se vyznačují vysokou reaktivitou, způsobenou jejich malými rozměry, resp. velkým poměrem plochy vůči jejich objemu. S tím souvisí stárnutí nanočástic, neboť ty nereagují pouze s polutanty, ale také s látkami prostředí, ve kterém se právě nachází (např. s vodou). Dalším faktorem, ovlivňujícím reaktivitu nZVI, je agregace nanočástic (nZVI má tendence se shlukovat do agregátů makroskopických rozměrů). V praxi je tedy velmi důležitá optimalizace reaktivity nZVI tak, aby docházelo k jeho postupné oxidaci (v řádech týdnů až měsíců) a částice byly schopny doputovat podzemní vodou do co nejširšího okolí. Z těchto důvodů byly vyvinuty různé metody povrchové stabilizace nZVI. Jako stabilizační činidla se používají například guarová guma, karboxymethylcelulosa (CMC), polyakrylová kyselina (PAA), polysacharidy nebo škrob. Smísením nZVI s vodou, olejem a tenzidem lze připravit emulgované nanoželezo (EZVI), které lépe reaguje s organickými látkami nemísitelnými s vodou (non-aqueous phase liquids, NAPL). Reaktivitu nanočástic lze naopak zvýšit potažením vrstvou ušlechtilého kovu (např. Pd, Pt, Ag nebo Ni), který v reakcích s polutanty funguje jako katalyzátor. Takovéto bimetalické nanočástice mohou s kontaminanty reagovat daleko rychleji a indukovat tvorbu odlišných výsledných produktů reakce, než jako je tomu u čistého nZVI. [28], [32], [36], [37]

2.3.3 Reaktivita nZVI s polutanty

Díky svým redukčním schopnostem se nZVI stává univerzálním nástrojem pro odstranění velkého množství běžných organických i anorganických kontaminantů.

První skupinou kontaminantů, vyskytujících se v podzemních vodách, jejíž reaktivita s nZVI byla zkoumána na Lehigské univerzitě již koncem 90. let, jsou chlorované uhlovodíky. [31] Tyto organické sloučeniny jsou schopny akceptovat elektrony uvolněné při oxidaci Fe^0 – podléhají tzv. reduktivní dechloraci:



Obecně se účinnost dechlorace zvyšuje s počtem atomů chloru v molekule. [33] U tri- a tetra-substituovaných uhlovodíků je reaktivita vyšší, nachází-li se všechny atomy chloru na jednom atomu uhlíku (např. 1,1,1-trichlorethan je reaktivnější než jeho isomer 1,1,2-trichlorethan). Mezi nejreaktivnější chlorované alifatické uhlovodíky patří

hexachlorethan, který s nZVI reaguje za vzniku tetrachlorethenu (PCE). Pentachlorethan při reakci s nZVI dává jak PCE, tak tetrachlorethen (TCE). PCE a TCE při následných reakcích s nanočásticemi degradují až na nehalogenované konečné produkty - alifatické uhlovodíky. [32] Reakce nZVI s alicyklickými a aromatickými halogenderiváty jsou, kvůli jejich komplikované struktuře a nízké rozpustnosti ve vodě, složitější a pomalejší. Hexachlorbenzen (HCB) lze odstranit pomocí bimetalických nanočástic Fe/Ag. Lindan (hexachlorcyklohexan, HCH), široce používaný pesticid, degraduje při reakci s nZVI na tetrachlorcyklohexan. [33] Velice pomalu a obtížně probíhá reakce nZVI s polychlorovanými bifenylly (PCB). Neboť *meta*- a *para*-substituované kongenery jsou reaktivnější než *ortho*-substituované, dochází k odstraňování chloru z molekuly PCB z jednotlivých pozic v pořadí *para* ≥ *meta* >> *ortho*. [32]

Nanočástice kovového železa se ukázaly být také vhodným nástrojem pro odstranění některých běžných anorganických látek, vyskytujících se v podzemních i odpadních vodách. nZVI může úspěšně redukovat některé stabilní anorganické anionty, jako např. NO_3^- nebo ClO_4^- . Redukce dusičnanových aniontů pomocí nZVI probíhá i za vyššího pH (v rozmezí 8 až 10), dekontaminace pomocí nZVI se tedy zdá být slibnou alternativou biologických metod odstranění dusičnanů, např. při terciárním dočištění odpadních vod. Také chloristanové anionty, pro které bylo dosud vyvinuto jen málo dekontaminačních technik, reagují s nZVI za vzniku redukovaných produktů - chloridů. [33], [39]

Velká pozornost byla v průběhu posledních let věnována reakcím nZVI s některými těžkými kovy, např. Cr, Ni, Pd, Cu, Zn, As, Se, Co a U. Podrobně byl popsán princip interakce nZVI s chromem – ten se ve znečištěných podzemních vodách vyskytuje jako silně mobilní a vysoce toxický Cr^{VI} . Při reakci s nZVI se chrom sráží v podobě málo rozpustného (a tudíž méně toxického) Cr^{III} a může být inkorporován do struktury vznikajících hydroxid-oxidů železa. Na podobném principu funguje interakce nZVI s arsenem, mechanismus této reakce byl popsán v kapitole 2.2. Radioaktivní uran je ve vodním prostředí často ve formě aniontu uranylu UO_2^{2+} (tudíž v oxidačním stavu U^{VI}) a pomocí nZVI je redukován na stabilní a málo rozpustný U^{IV} . [28] Poté může zpětně oxidovat do šestimocného stavu, přičemž je takto vznikající U^{VI} sorbován na povrchu nanočástic. Daleko komplexnější je mechanismus odstranění selenu. Ten může být pomocí nZVI redukován z nejvyššího

oxidačního stavu (Se^{VI}) do stavů Se^{IV} , Se^0 nebo $\text{Se}^{-\text{II}}$. V podobě čtyřmocných komplexů, elementárního kovu nebo selenidů železa je následně vázán na povrch nZVI a imobilizován. Olovo a nikl, časté kontaminanty odpadních vod z galvanického průmyslu, jsou pomocí nZVI také sráženy ve formě povrchových komplexů na vnější straně nanočástic nebo redukovány na nulamocné Ni^0 a Pb^0 . Další kovy významně znečišťující podzemní vody, jako jsou stříbro, rtuť nebo měď, se při interakci s nZVI taktéž redukují na elementární kov, Cu^{II} se přeměňuje i na Cu_2O . Zinek a kadmium se při styku s nanočásticemi vysráží na jejich povrchu v podobě $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a $\text{Co}(\text{OH})_2$. [36]

Kinetika reakce nZVI s polutanty je poměrně rychlá, např. reakce nanočástic s těžkými kovy probíhá (v závislosti na koncentracích kontaminantu a nZVI) v rámci několika minut až hodin. Při aplikaci v terénu se doba odbourávání toxických kovů prodlužuje, měřitelné změny v koncentracích polutantů byly zaznamenány ještě po několika dnech i týdnech. [28]

2.3.4 Faktory ovlivňující reaktivitu nZVI

Rychlost a účinnost odstranění znečišťujících látek z vod pomocí nZVI je ovlivněna řadou faktorů. Jak již bylo zmíněno, reaktivita nanočástic roste s velikostí jejich aktivního povrchu. Ten se s časem mění v závislosti na stupni agregace a oxidace nZVI. Nanočástice mají tendence ke shlukování a tvorbě agregátů, v nichž jsou částice mezi sebou přitahovány Van der Waalsovými a magnetickými silami. Se stupněm agregace klesá nejen reaktivita částic, ale i jejich mobilita v porézním prostředí. Všechny tyto faktory (stupeň oxidace, agregace a mobilita nanočástic) se tedy podílejí na změně reaktivity nZVI s časem. [32], [36]

Dalším parametrem, ovlivňujícím průběh reakce nZVI se znečišťující látkou, je pH prostředí. Na něm závisí redoxní chování Fe^0 i produktů reakce, neboť při vysokých hodnotách pH je povrch nanočástic pasivován vznikající vrstvou hydroxid-oxidů železa. Oxidace Fe^0 je doprovázena vznikem OH^- iontů (viz rovnice 5), což může vést ke zvýšení pH nad hodnotu 8. Vliv pH na redukcí těžkých kovů pomocí nZVI je různý podle oxidačního stavu kovu a mechanismu jeho odstranění. Vysoké pH snižuje adsorpci kovových aniontů na povrchu nanočástic, neboť obal částic při $\text{pH} > 7,8$ vykazuje záporný náboj, takže dochází k elektrostatické repulzi mezi povrchem nZVI a záporně nabitými ionty kovů. Mnoho studií také prokázalo,

že se zvýšením pH klesá účinnost reduktivní dehalogenace chlorovaných uhlovodíků. [36]

Vliv na reaktivitu nZVI mají také koncentrace přirozených složek vod – iontově rozpuštěných anorganických sloučenin. V podzemních vodách se běžně vyskytuje mnoho látek, které mohou být potenciálními akceptory elektronů, vznikajících při oxidaci Fe^0 . Tyto látky mohou reagovat s nZVI a způsobovat tak postupnou pasivaci jeho povrchu. Přednostně jsou z vody odstraňovány fosforečnany, což potlačuje reakci nZVI s cílovým kontaminantem, navíc HPO_4^{2-} je inhibitorem koroze Fe^0 . Reaktivitu nZVI také silně ovlivňují vyšší koncentrace dusičnanů, uhličitánů, síranů nebo chloridů. [28], [36]

2.3.5 Aplikace nZVI do podzemní vody

Prvním krokem, předcházejícím aplikaci sanační technologie na bázi kovových nanočástic železa, jsou laboratorní testy, studující reaktivitu a mobilitu zvoleného typu nZVI. Kromě vsádkových experimentů je prováděno studium velikostní distribuce částic, rychlosti sedimentace nZVI a kolonové srovnávací testy, jež probíhají v kolonách, které jsou naplněny materiály simulujícími reálné horninové prostředí. [28]

Geologické podloží sanované lokality hraje při praktické aplikaci dekontaminační technologie mnohdy významnější roli, než veškeré parametry použitého nZVI. Proto je vždy před samotnými pilotními testy provedena pečlivá charakterizace prostředí. Je třeba znát historii i aktuální využití dané lokality, její geologickou stavbu, fyzikálně-chemické vlastnosti podzemní vody a rozsah kontaminace zkoumané oblasti. Zjišťování posledních tří jmenovaných parametrů probíhá prostřednictvím systému karotážních a monitorovacích vrtů. Pomocí stopovacích zkoušek, při kterých se do vrtů zasakuje stopovací činidlo a sleduje se jeho migrace, je určen režim a směry proudění podzemní vody. Dalším způsobem, kterým je možno zjistit rozsah kontaminace, je monitoring plynů, které vznikají při degradaci chlorovaných uhlovodíků. [28], [40]

Teprve po těchto přípravných testech se přistupuje k pilotní injektáži nZVI (Obrázek 8). Nanočástice jsou do vrtu aplikovány pod tlakem ve formě vodné suspenze (aplikační zařízení ukazuje Obrázek 9). Se vzdáleností od místa zásaku

rychlost pohybu nanočástic klesá, až za hranicí přibližně dvou metrů již suspenze nZVI putuje pouze s tokem podzemní vody. Výhodou *in situ* zásaku je skutečnost, že aplikované nZVI sledují podobné migrační cesty, kterými se do okolí šířila i kontaminující látka. [28], [41]



Obrázek 8: Síť aplikačních vrtů na lokalitě Písečná [37]



Obrázek 9: Aplikační zařízení pro injektáž nZVI [28]

Prvním pilotním testem provedeným průkopníky nZVI-technologie D. W. Elliottem a W. Zhangem v roce 2001 byla aplikace bimetalických (Fe^0/Pd^0) nanočástic. V oblasti aktivní průmyslové zóny v Trentonu, hlavním městě New Jersey, byl v průběhu 2 dnů proveden zásak 1,7 kg nZVI. Během jednoho měsíce došlo k degradaci 96 % TCE, který byl hlavní příčinou kontaminace lokality a jehož

koncentrace před injektáží dosahovala až 800 µg/l. [42] V České republice bylo od té doby realizováno několik sanačních projektů, využívajících technologii na bázi nZVI. Jedním z prvních byl pilotní test v areálu strojírenského závodu Permon Křivoklát, na jehož území se podařilo odstranit znečištění chromem (původní koncentrace Cr^{VI} byla 9 mg/l). Terénní zkoušky aplikace nZVI proběhly také na lokalitách Kuřívody a Piešťany (Slovensko), znečištěných chlorovanými uhlovodíky, a v areálu chemické továrny KORTAN (Hrádek nad Nisou), kontaminovaném Cr^{VI}. [43] Úspěšným příkladem úplné sanace za pomoci nanočástic kovového Fe je odstranění chlorovaných uhlovodíků na lokalitě Hořice v Podkrkonoší. Dekontaminace byla provedena firmou MEGA a. s. ve spolupráci s Technickou Univerzitou v Liberci v letech 2008 - 2009. Oblast výrobního podniku KARBOX byla znečištěna chlorovanými uhlovodíky, především TCE, jejichž koncentrace dosahovala až 60 mg/l. Několik měsíců po aplikaci nZVI monitoring areálu potvrdil snížení koncentrací chlorovaných uhlovodíků na 0,1 -20 mg/l. Na rok 2014 jsou naplánovány pilotní testy aplikace nZVI na lokalitě Hájek u Karlových Varů, znečištěné především lindanem (HCH), a na několika dalších lokalitách. [28], [44]

2.4 Sloučeniny železa ve vysokých oxidačních stavech

2.4.1 Vlastnosti

Feráty, sloučeniny železa v oxidačních stupních +V a +VI, jsou látky stabilní bez přístupu vzdušné vlhkosti a zároveň silná oxidační činidla. Jejich reakce s polutanty je tedy založena na opačném principu, než jak je tomu u nZVI. Železan draselný (K_2FeO_4) se vyznačuje silnými oxidačními účinky, a proto se v kyselém prostředí přeměňuje bouřlivou exotermickou reakcí na Fe^{III} a kyslík. V silně zásaditém prostředí je stálý a ani se nerozpouští ve většině organických rozpouštědel. Reakce K_2FeO_4 s organickými i organickými látkami probíhá velice rychle, obvykle v řádu několika milisekund až minut. [45]

Feráty jsou schopny oxidovat pestrou škálu látek, včetně běžných polutantů vod. Jejich výhodou je šetrnost k životnímu prostředí – při reakci s kontaminantem se Fe^{VI} redukuje až na Fe^{III} a vzniká tak prakticky netoxický hydroxid železitý. [30], [45]

2.4.2 Příprava

Pro přípravu Fe^{VI} se využívají tři základní metody: elektrochemická, při níž se oxiduje železná anoda ponořená v elektrolytu (roztoku NaOH/KOH); suchá metoda, využívající minerály s obsahem oxidů železa, které prochází alkalickým tavením (nebezpečí výbuchu při překročení určité teploty) a mokrá metoda, vyvinutá v r. 1951 Thompsonem et al. Tento způsob přípravy K_2FeO_4 spočívá v oxidaci železité soli v silně alkalickém prostředí a za použití chloru nebo chlornanu coby oxidačního činidla. Neboť tato technika je snadno proveditelná, používá se v praxi nejvíce. Při pečlivém dodržení pracovního postupu a několikanásobném přečištění produktu organickými rozpouštědly lze dosáhnout až 99% čistoty K_2FeO_4 . Komerčně dostupný železan draselný (čistota 97 %) nabízí např. společnost Sigma-Aldrich. [46]

2.4.3 Příklady laboratorních zkoušek a využití v pilotních testech

Podrobně bylo studováno využití ferátu jako desinfekčního/baktericidního i oxidačního a koagulačního činidla pro odstranění řady škodlivin, znečišťujících odpadní i podzemní vody. Byly prokázány jeho účinky při reakcích s těžkými kovy (oxidace chromu i arsenu a jejich inkorporace do vznikající sraženiny Fe^{III}) [30], [47], organickými látkami (např. s léčivy a endokrinními disruptory [39], [47] nebo fenolem

a bisfenolem A [46]) a schopnost desinfekce bakteriálního znečištění. Na rozdíl od obvyklých oxidačních metod čištění vod, jako je použití Mn^{VII} nebo Cr^{VI} , vykazují feráty vysokou selektivitu a prakticky nulovou toxicitu pro životní prostředí. [45]

Přesto se však dosud nepodařilo dekontaminační technologie na bázi ferátů úspěšně implementovat do praxe. Problémů, spojených s praktickou aplikací této metody při čištění vod, existuje hned několik. Jedním z nich je nízká stabilita ferátů na vzduchu a za pokojové teploty, stejně tak jako ve vodném roztoku. Použití těchto sloučenin neusnadňuje ani vysoká cena komerčně dostupného K_2FeO_4 . [48]

Jedním z možných řešení, jak si poradit s vysokými provozními náklady metody a nízkou stabilitou ferátu, je generovat reaktant *in situ* a okamžitě jej využít pro dekontaminaci. Na tomto principu byl založen pilotní experiment, provedený v roce 2009 na čističce odpadních vod (ČOV) v Hailshamu (Velká Británie). Při něm byl ferát generován elektrochemickou cestou přímo na lokalitě a v průběhu testu byly zkoumány jak podmínky, potřebné k vývoji dostatečného množství reaktantu, tak jeho následná reakce s odpadní vodou. Výsledky pokusu ukázaly, že již při nízké koncentraci Fe^{VI} (0.005–0.04 mg/l) lze dosáhnout odstranění 70 % nerozpuštěných látek, 40 % fosforečnanů a 40% poklesu chemické spotřeby kyslíku (CHSK). [48]

Využití sloučenin železa ve vyšších oxidačních stavech v kombinaci s nZVI testoval také Holba a kol. [39] Experiment s odpadní vodou z komunální ČOV byl proveden na poloprovozním reaktoru a jako dekontaminační činidla byly použity železany, železičnany a nZVI od firmy NANO IRON, s.r.o. Poloprovozní testy prokázaly účinnost metody při odstranění estrogenních látek (85–94 %), celkového fosforu (94,5 %) i bakterií (63 %).

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Přístrojové vybavení

Pro přípravu a následnou analýzu reakčních směsí byly použity tyto přístroje:

- Analytická váha OHAUS Pioneer™ PA213CM
- Ultrazvuková lázeň POWERSONIC - ultrasonic compact cleaner (Notus-Powersonic s.r.o., Slovenská republika)
- Orbitální třepačka Grant Bio POS-300 (Keison Products, UK)
- pH-metr Eutech pH 2700 (Eutech Instruments B.V., Nizozemsko)
- Atomový absorpční spektrometr contrAA® 300 (Analytik Jena AG, Německo) s plamenovou ionizací, kontinuálním zdrojem záření (xenonová lampa s rozsahem vlnových délek 190–900 nm) a CCD detektorem
- ICP-MS spektrometr Agilent 7700x (Agilent, Japonsko) vybavený reakčním systémem Octopole (ORS3)

Podrobnější informace o použitých analytických metodách a přístrojích jsou uvedeny v kapitole 3.3.3.

3.2 Chemikálie

Experimenty byly provedeny za použití následujících chemikálií:

- heptahydrát hydrogenarseničnanu sodného ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), čistota 99,995 %, SIGMA-ALDRICH®, Německo
- oxid arsenitý (As_2O_3), čistota 99,995 %, SIGMA-ALDRICH®, Německo
- hexafluoroarseničnan sodný ($\text{Na}[\text{AsF}_6]$), DORAPIS, Česká republika
- železan sodný (K_2FeO_4), čistota > 90 %, SIGMA-ALDRICH®, Německo
- vodná suspenze pyroforického nanoželeza NANO FER 25P, číslo šarže 057, NANO IRON s.r.o., Česká republika
- kyselina chlorovodíková (HCl), 35 % (m/m), Lach-Ner, s.r.o., Česká republika
- hydroxid sodný (NaOH), perly p.a., Lach-Ner, s.r.o., Česká republika

Zásobní roztoky arsenitanových, arseničnanových a hexafluoroarseničnanových iontů o objemu 250 ml (pro $[\text{AsF}_6]^-$ 50 ml) a celkové koncentraci arsenu $c(\text{As}^{\text{III}}/\text{As}^{\text{V}}) = 1 \text{ g/l}$ byly připraveny rozpuštěním 1,041 g $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,434 g As_2O_3 a 0,141 g $\text{Na}[\text{AsF}_6]$ v 250 ml (50 ml) demineralizované vody.

Pro úpravu pH reakčních směsí byly vytvořeny vodné roztoky 10% (m/m) HCl a NaOH (o objemu 10 ml). Tato kyselina a zásada byly vybrány proto, že ionty Cl^- i Na^+ představují přirozenou složku vod a neovlivňují analýzu roztoku pomocí AAS.

Pro kalibraci měření pomocí AAS byly použity kalibrační standardy, které byly připraveny rozpuštěním As_2O_3 v demineralizované vodě a jejichž koncentrace byly 0,5; 2; 5; 7,5 a 10 mg/l As.

3.3 Pracovní postupy

3.3.1 Příprava suspenze nZVI

Používaná vodná suspenze nZVI byla připravena dispergací pyroforického prášku nanočástic železa NANOFE^R 25P od společnosti NANO IRON s.r.o., číslo šarže 057. Výroba suspenze probíhala v laboratorním dispergátoru LD 05 (LAC s. r. o., Česká republika), vybaveném vývěvou a přívodem dusíku, který umožňuje práci s nZVI pod inertní atmosférou. Rozdispergováno bylo vždy cca 8,5 až 9,5 g nanočástic ve 400 nebo 500 ml demineralizované vody, suspenze byla transportována v polypropylenové lahvi pod dusíkovou atmosférou. Experimenty probíhaly během několika následujících hodin po výrobě, neboť Fe^0 v suspenzi nZVI rychle degraduje, a její použití je proto již následující den zatíženo značnou chybou.

3.3.2 Sledování závislosti účinnosti odstranění As na koncentraci Fe a na pH a studium kinetiky reakce

Při zjišťování účinnosti odstranění arsenitanových a arseničnanových iontů z vodného roztoku v závislosti na množství nZVI byla nejprve připravena sada erlenmayerových baněk (objem 250 ml) naplněných roztokem $\text{As}^{\text{III}}/\text{As}^{\text{V}}$ o počáteční koncentraci 10 mg/l arsenu tak, aby reakce s nZVI probíhala vždy v 200 ml reakční směsi. Do baněk bylo poté přidáno příslušné množství suspenze (v rámci jedné sady byly zvoleny koncentrace Fe ve 200 ml roztoku 100, 250, 500, 750, 1000 a 5000 mg/l). Pomocí pH-metru bylo zjištěno pH reakční směsi a upraveno pomocí 10% (m/m) roztoků HCl a NaOH na hodnotu 6,6. Reakční směsi byly v erlenmayerových baňkách třepány po dobu 30 minut při 260 otáčkách za minutu. Po uplynutí reakční doby bylo z každé baňky přes stříkačkový filtr (velikost pórů 100 nm) odfiltrováno cca 5 ml roztoku a tyto vzorky byly analyzovány na množství zbytkového arsenu. Z každé reakční sady byl také před přidavkem nZVI odebrán srovnávací vzorek o původní koncentraci As.

Dále byla zkoumána závislost odstranění $\text{As}^{\text{III}}/\text{As}^{\text{V}}$ pomocí suspenze nZVI na pH reakční směsi. Roztoky byly připraveny analogicky k předchozím experimentům s tím rozdílem, že do každé baňky bylo přidáno stejné množství suspenze tak, aby výsledná koncentrace Fe v 200 ml roztoku byla 500 mg/l. Úpravou pomocí HCl/NaOH bylo v každé ze šesti reakčních směsí dosaženo jiného pH v rozmezí od 6,4 do 10. Experiment probíhal opět po dobu 30 minut a směsi byly třepány při 260 otáčkách za minutu. Po uplynutí této doby byly zfiltrvány vzorky roztoků. Z každé reakční sady byl odebrán i srovnávací vzorek o původní koncentraci As.

Pokusy studující kinetickou závislost odstranění $\text{As}^{\text{III}}/\text{As}^{\text{V}}$ pomocí nZVI byly navrženy obdobným způsobem jako předchozí experimenty. V 250 ml erlenmayerových baňkách byla vytvořena sada 200 ml roztoků, obsahujících 500 mg/l Fe a 10 mg/l As a s pH = 6,6. Směsi byly ponechány třepat při 260 otáčkách za minutu po dobu 0, 10, 15, 25, 40 a 60 minut. Navíc jeden roztok z každé sady takto reagoval po dobu jednoho dne. Z každé reakční sady byl rovněž odebrán srovnávací vzorek o původní koncentraci As. Po uplynutí požadované reakční doby bylo z každé baňky odfiltrováno 5 ml vzorku k analýze.

Pro sledování účinnosti odstranění $\text{Na}[\text{AsF}_6]$ z roztoku v závislosti na množství kovového železa (v suspenzi), pH a čase byly použity shodné pracovní postupy jako u arsenitanových a arseničnanových iontů. Počáteční koncentrace $[\text{AsF}_6]^-$ byla 10 mg/l.

Dále byla zkoumána reakce roztoku $\text{Na}[\text{AsF}_6]$ s ferátem(VI). Navážené množství K_2FeO_4 bylo smícháno s roztokem hexafluoroarseničnanových iontů v demineralizované vodě - před stykem s $[\text{AsF}_6]^-$ tak nedošlo k úplné redukci Fe^{VI} a hexafluoroarseničnanové ionty mohly být inkorporovány do struktury vznikajících nanočástic Fe^{III} . Nejprve byla připravena sada reakčních směsí o objemu 30 ml obsahujících 10 mg/l As a 50, 100, 250, 500, 750, 1000 nebo 5000 mg/l Fe^{VI} (to odpovídá navážkám 5,8; 11,5; 28,8; 57,7; 86,5; 115,4 a 577 mg železanu draselného). Ve všech roztocích bylo pH upraveno na 6,6 a směsi byly ponechány za soustavného třepání (260 otáček/min) v erlenmayerových baňkách po dobu 2 hodin. Vzorky obsahující zbytkový arsen byly odebírány v množství 5 ml a filtrovány přes stříkačkový filtr. Shodný postup byl uplatněn i při zjišťování závislosti reakce na pH (koncentrace Fe^{VI} byla 1 g/l a zvolené hodnoty pH 3,5; 5; 6,9; 8,2; 9 a 10) a při studiu kinetiky odstranění $[\text{AsF}_6]^-$ ($c(\text{Fe}^{\text{VI}}) = 1 \text{ g/l}$, reakce probíhaly po dobu 1, 2 a 4 hodin a po dobu 1 a 4 dnů). Při všech experimentech byl na počátku odebrán kontrolní vzorek původního roztoku hexafluoroarseničnanu.

Pro zjištění účinnosti kombinovaných metod odstranění As v komplexu byly vytvořeny postupy kombinující použití suspenze nZVI a ferátu(VI). S roztokem $[\text{AsF}_6]^-$ nejprve reagovala suspenze ($c(\text{Fe}) = 500 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 6,6$) po dobu 7 dní, poté bylo odebráno 29,5 ml reakční směsi a k ní přidáno 0,3 ml roztoku $[\text{AsF}_6]^-$ (to odpovídá $c(\text{As}) = 10 \text{ mg/l}$) a navážené množství ferátu tak, aby jeho koncentrace v jednotlivých baňkách byly 100, 250, 500, 750, 1000 a 5000 mg/l. Po 1 hodině bylo z každé směsi odebráno 5 ml vzorku k analýze. Druhý experiment probíhal analogicky s tím rozdílem, že nejprve probíhala reakce směsi s ferátem po dobu 1 hodiny (při $\text{pH} = 6,6$), poté došlo k přidání suspenze nZVI ($c(\text{Fe}) = 500 \text{ mg/l}$) a směsi reagovaly po dobu dalších 24 hodin (vše za stálého třepání při 260 otáčkách/min).

Na závěr proběhl test účinnosti odstranění As z reálné kontaminované vody odebrané z vodovodní sítě v oblasti Vojvodiny (Srbsko). Testována byla účinnost metod, využívajících nZVI, směs připravenou experimentálně ve firmě LAC s.r.o.

označenou IIOX-002 (vzorek je tvořený směsí ferátů(V) a sorbentu) a komerčně dostupný ferát(VI). Poněvadž experimenty provedené se suspenzí nZVI a směsí IIOX-002 neposkytly relevantní data, je dále uváděn pouze pracovní postup, aplikovaný při eliminaci As pomocí ferátu(VI).

Odebrané vzorky reálných vod s obsahem arsenu více než 20 µg/l byly smíchány s naváženým množstvím K_2FeO_4 . Navážka 9,8 mg K_2FeO_4 ve 100 ml vody představovala koncentraci 25,5 mg/l Fe^{VI} , 10,7 mg K_2FeO_4 v 200 ml vody poskytlo koncentraci 13,9 mg/l Fe^{VI} a smísením 11,3 mg K_2FeO_4 se 400 ml vody vznikla koncentrace 7,3 mg/l Fe^{VI} . pH směsí nebylo upravováno a u nejvyšší koncentrace ferátu dosáhlo při začátku reakce hodnoty 8,47; po reakci bylo naměřeno pH = 8,97. Směsi byly v erlenmayerových baňkách třepány po dobu 2 hodin (260 otáček/min) a poté z nich byly odebrány a přefiltrovány 5 ml vzorky k analýze. Taktéž byl odebrán srovnávací vzorek reálné vody, který prošel totožným procesem bez přídavku K_2FeO_4 .

3.3.3 Analýza zbytkového arsenu

Analýza vzorků modelových roztoků po reakci probíhala metodou atomové absorpční spektrometrie na přístroji contrAA[®] 300. Jako zdroj kontinuálního záření byla použita xenonová lampa, vzorek byl atomizován plamenem pomocí směsi paliva a oxidovadla (acetylen-vzduch) a jeho absorbance měřena CCD řádkovým detektorem. Kvantifikace zbytkového As byla provedena metodou kalibrační křivky, kterou tvořila sada standardů As v rozmezí 0,5 až 10 mg/l a blanku v podobě demineralizované vody. Absorbance vzorků byla měřena při vlnové délce 193,7 nm.

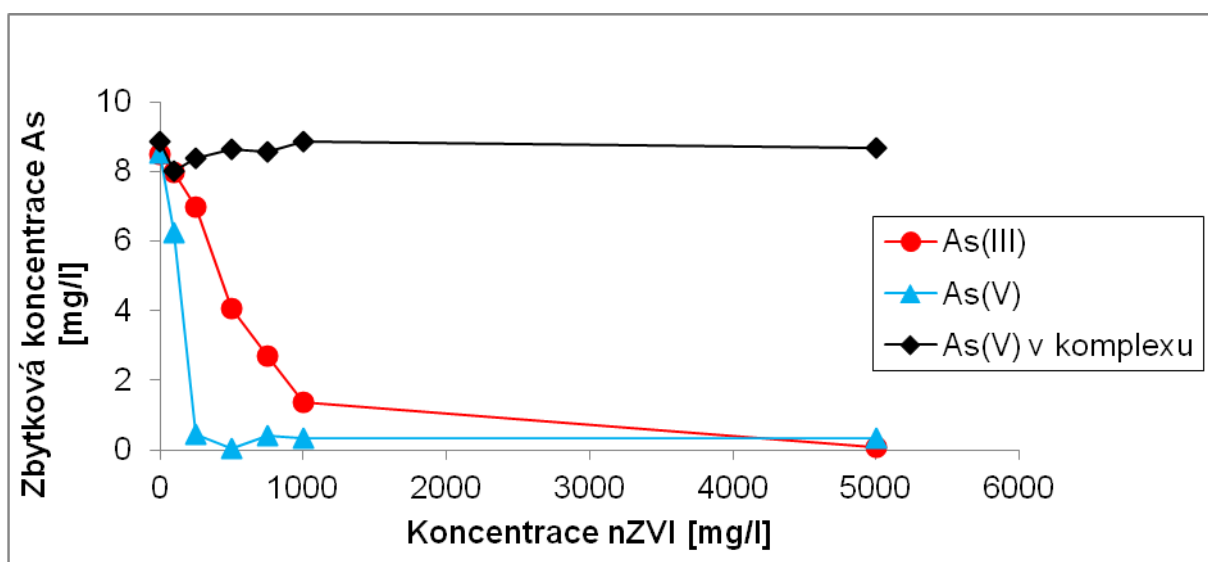
Pro analýzu vzorků reálných vod bylo z důvodu nízké počáteční koncentrace As nutné použít metodu hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Měření proběhlo za pomoci spektrometru ICP-MS 7700x s využitím kolizně-reakční cely na principu ORS (Octopole Reaction System) a v heliovém modu pro odstranění polyatomických interferencí. Stanovení zbytkového arsenu bylo provedeno metodou kalibrační křivky, tvořené absorbancemi sady standardů As o koncentracích 1, 5, 10, 30 a 100 ppb a demineralizované vody.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Laboratorní testy odstranění sloučenin As v oxidačních stupních III a V pomocí suspenze nZVI

Suspenze nanočástic kovového železa byla použita ve třech sadách experimentů s roztoky $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^{3-}$, $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ a $[\text{As}^{\text{V}}\text{F}_6]^-$.

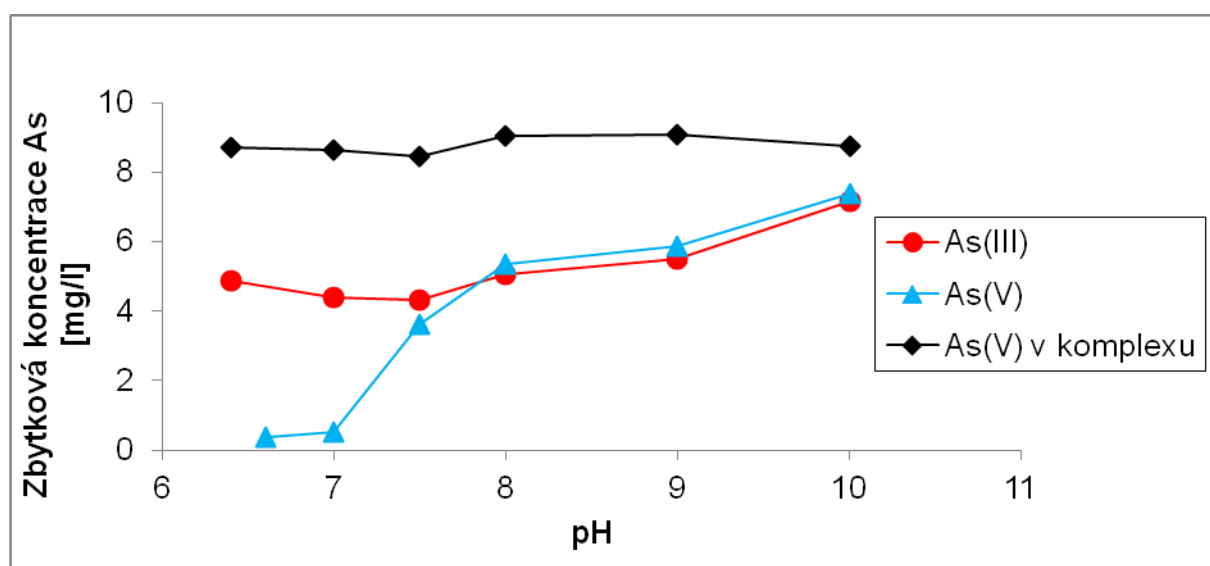
Reakce testující schopnost kovového železa odstranit arsen z reakčního roztoku v závislosti na použitém množství suspenze nZVI probíhaly po dobu 30 minut a při $\text{pH} = 6,6$. Změny koncentrace zbytkového arsenu v závislosti na dávce suspenze znázorňuje Obrázek 10, přesné hodnoty zbytkových koncentrací As jsou uvedeny v Tabulce 1 v Příloze.



Obrázek 10: Graf závislosti zbytkové koncentrace As na množství nZVI

Pro snížení koncentrace As^{V} v roztoku z původních 8,5 mg/l na hodnotu nižší než 0,5 mg/l byla dostačující dávka suspenze, která odpovídá 250 mg/l Fe^0 . Při použití 100 mg/l nZVI byl také patrný pokles koncentrace As^{V} na hodnotu okolo 6 mg/l. Pro odstranění As^{III} z modelové směsi byly zapotřebí vyšší dávky nZVI. S přibývajícím množstvím suspenze byl pozorován kontinuální pokles koncentrace As^{III} , jež při koncentraci Fe^0 1 g/l klesla na hodnotu 1,4 mg/l a teprve při dávce 5 g/l nZVI bylo pozorováno téměř úplné odstranění As^{III} z reakčního roztoku. Při použití roztoku $[\text{AsF}_6]^-$ se veškeré hodnoty koncentrace As po reakci pohybovaly mezi 8 až 9 mg/l a závislost nevykazovala žádný zřetelný trend.

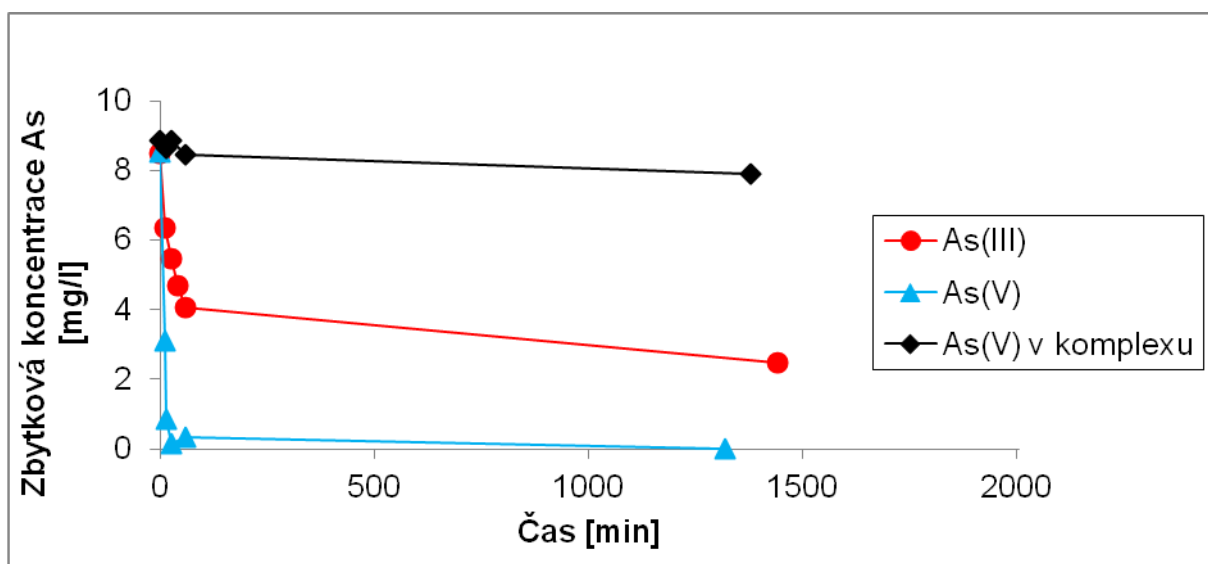
Neboť odstranění arsenu z modelové směsi je silně ovlivněno pH roztoku (viz kapitola 2.3.4), byl rovněž zkoumán vliv pH na zbytkovou koncentraci As po reakci se suspenzí nZVI. Jako výchozí hodnota bylo použito pH = 6,6, které se v předchozích experimentech ukázalo jako optimální pro eliminaci As v laboratorních podmínkách. [30] Závislost odstranění arsenu na pH reakční směsi byla studována za použití koncentrace Fe^0 500 mg/l a reakční čas byl opět 30 min. Na Obrázku 11 je zobrazen výsledný graf, přesné hodnoty zbytkových koncentrací As jsou uvedeny v Tabulce 2 v Příloze.



Obrázek 11: Graf závislosti zbytkové koncentrace As na pH

Při experimentech s roztokem As^{V} vykazovala metoda na bázi suspenze nZVI nejvyšší účinnost při hodnotách pH 6,6 a 7,0. Při dalším zvýšení pH na hodnoty 7,5 až 10 výrazně klesala schopnost odstranění As. Při pH = 10 se podařilo odstranit z původních 8,5 mg/l pouze necelých 14 % celkového množství pětimocného arsenu. Ionty As^{III} byly opět hůře odstranitelné z reakční směsi, a proto nebyl vývoj účinnosti odstranění As v závislosti na pH tak patrný, jako tomu bylo u arsenu v oxidačním stavu V. V rozmezí od pH 6,4 po 7,5 se dokonce zbytková koncentrace As^{III} s rostoucím pH mírně snižovala. Po dosažení hodnoty pH = 8,0 se účinnost odstranění As začala snižovat, aby při pH = 10 bylo odstraněno jen necelých 16 % z původního množství trojmocného arsenu. Při reakci suspenze s roztokem $[\text{AsF}_6]^-$ se veškeré hodnoty koncentrace As po reakci taktéž pohybovaly mezi 8 až 9 mg/l a nevykazovaly žádný zřejmý trend.

Kinetika odstranění As pomocí suspenze nZVI byla taktéž studována za použití As^{III} , As^{V} a $[\text{AsF}_6]^-$. Časové rozpětí reakcí se pohybovalo mezi 10 minutami až 24 hodinami. Kinetická závislost byla testována opět za použití koncentrace $\text{Fe}^0 = 500 \text{ mg/l}$ a po úpravě pH na hodnotu 6,6. Vývoj eliminace arsenu ze směsi v závislosti na době reakce ukazuje Obrázek 12, přesné hodnoty zbytkových koncentrací As jsou uvedeny v Tabulce 3 v Příloze.

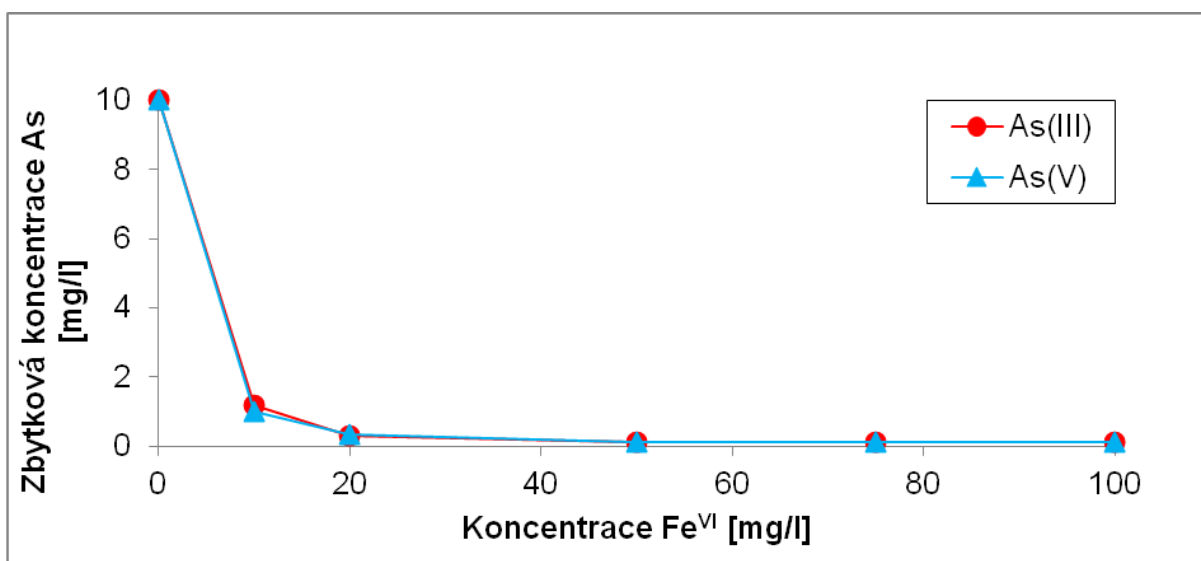


Obrázek 12: Graf závislosti zbytkové koncentrace As na čase

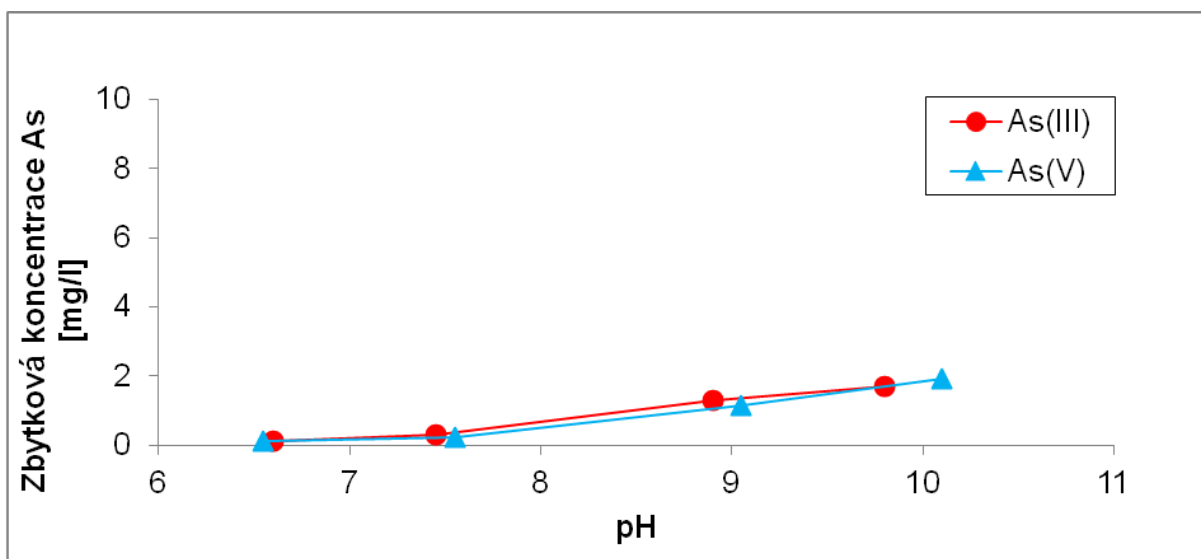
Reakce suspenze nZVI s modelovým roztokem As^{V} měla velice rychlý průběh. Již po 10 minutách bylo ze směsi odstraněno téměř 64 % arsenu, po čtvrt hodině reakce klesla koncentrace As^{V} pod 1 mg/l. Poměrně rychlé bylo taktéž odstranění As^{III} z roztoku. Po prvních 10 minutách reakce došlo k eliminaci 25 % arsenu a s časem koncentrace As dále klesala. Avšak ani po 24 hodinách se nepodařilo snížit hodnotu zbytkové koncentrace As^{III} pod 2 mg/l. Reakce suspenze nZVI s modelovým roztokem $[\text{AsF}_6]^-$ opět nenaznačila žádný pokles zbytkových koncentrací arsenu (pouze poslední hodnota odpovídající 23hodinové reakci klesla mírně pod 8 mg/l As).

4.2 Laboratorní testy odstranění sloučenin As v oxidačních stupních III a V pomocí ferátu(VI)

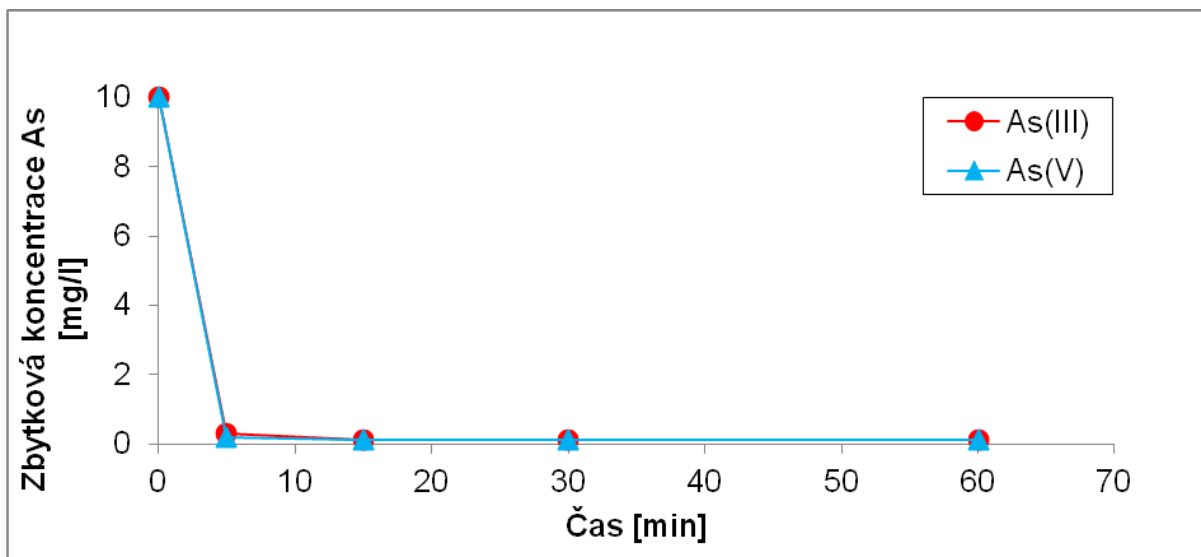
Velmi účinnou metodou eliminace iontů $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^{3-}$ a $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ z vodního prostředí se již dříve ukázalo být použití ferátu(VI). [30] Mechanismus odstranění arsenu s jeho pomocí a závislost zbytkových koncentrací As na množství použitého K_2FeO_2 , pH a čase sledoval v r. 2013 Pucek a kol. Výsledky této práce jsou zde uvedeny pro porovnání účinnosti redoxních metod na bázi nZVI a ferátu(VI). Grafy vývoje naměřených hodnot zbytkové koncentrace As byly překresleny do Obrázků 13–15.



Obrázek 13: Graf závislosti zbytkové koncentrace As na množství ferátu [30]



Obrázek 14: Graf závislosti zbytkové koncentrace As na pH [30]

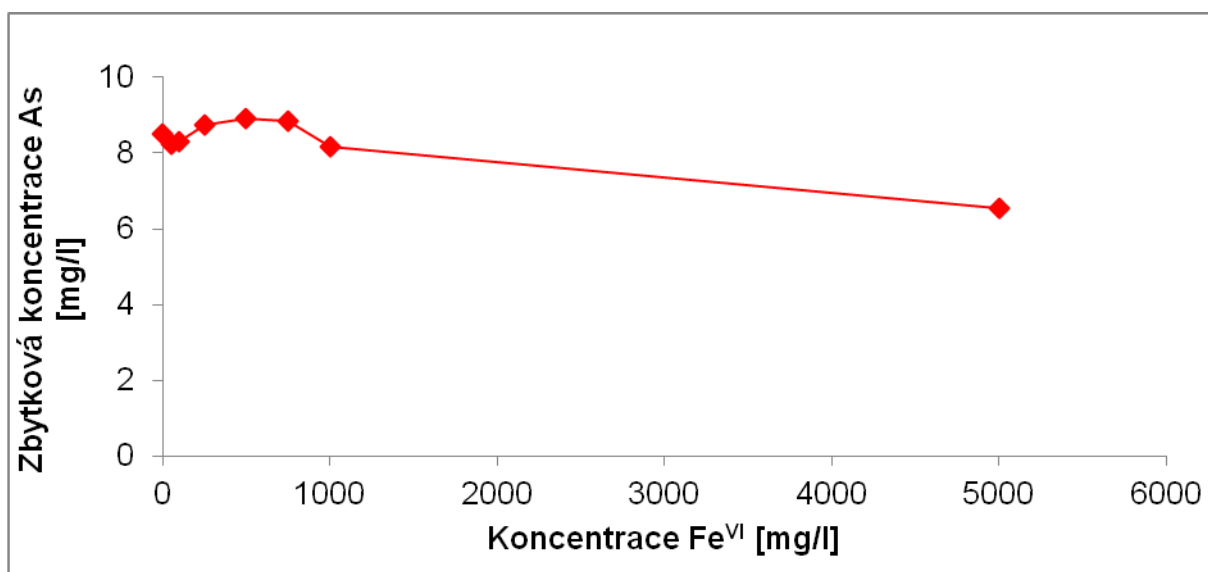


Obrázek 15: Graf závislosti zbytkové koncentrace As na čase [30]

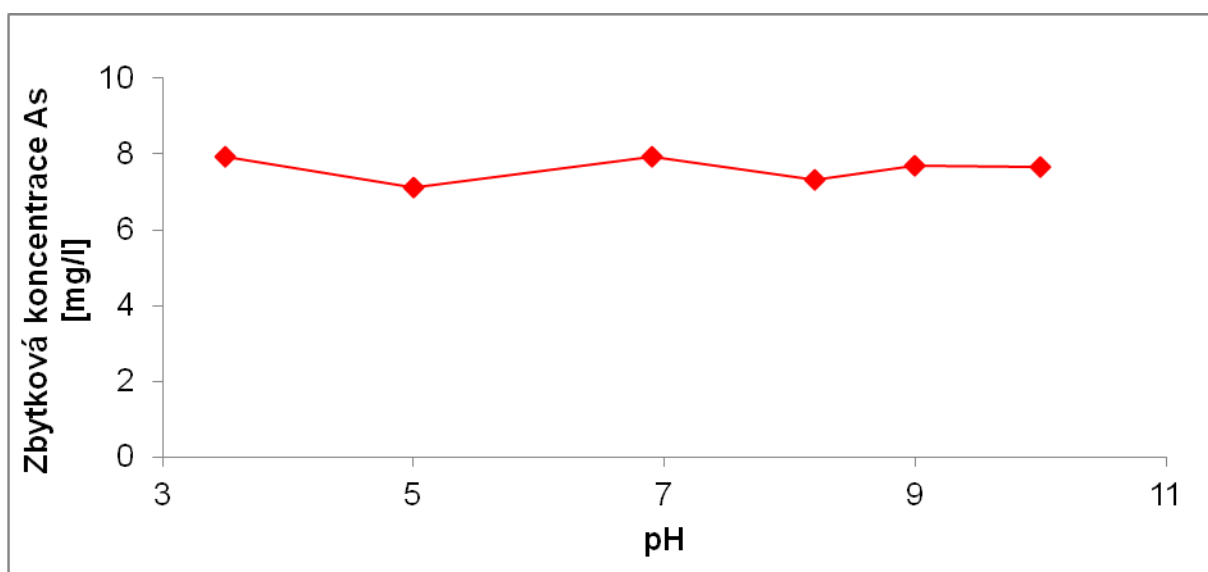
Oxidační metoda na bázi Fe^{VI} je, na rozdíl od redukční metody využívající suspenzi nZVI , vysoce účinná již při použití malého množství ferátu. Pro eliminaci většiny $\text{As}^{\text{III}}/\text{As}^{\text{V}}$ iontů je dostatečná koncentrace $10 \text{ mg/l Fe}^{\text{VI}}$. Zbytková koncentrace arsenu vykazuje analogický trend závislosti na pH roztoku, jako tomu bylo u pokusů se suspenzí nZVI . Je však změnami pH daleko méně ovlivněna – zatímco při použití suspenze nZVI se koncentrace arsenu v závislosti na pH měnila až o 7 mg/l , u experimentů s ferátem se zbytková koncentrace As pohybovala vždy v rozmezí 2 mg/l . Reakce arsenu s Fe^{VI} taktéž probíhá velice rychle – téměř veškerý As je z vodního prostředí eliminován během prvních 5 minut reakční doby.

4.3 Laboratorní testy odstranění komplexu $\text{Na}[\text{AsF}_6]$ pomocí ferátu(VI) a kombinovaného oxidačně-redukčního-sorpčního přístupu

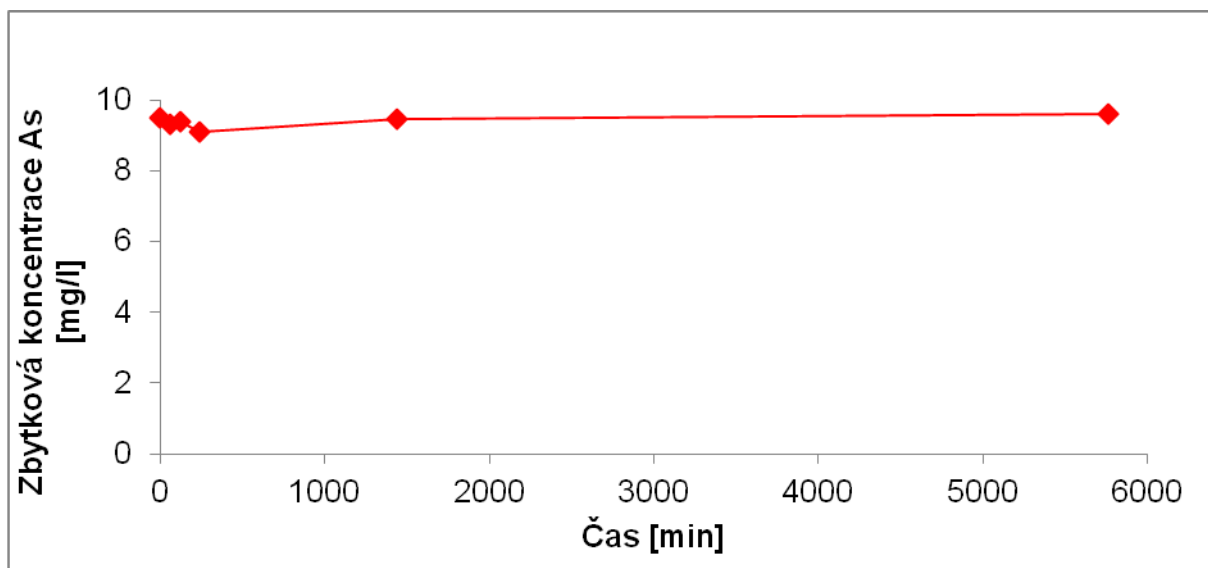
Fluorokomplexy arsenu se vyznačují vysokou stabilitou (více v kapitole 2.1.5), a proto představují formu As, která je obtížně odstranitelná redukčními metodami na bázi kovového železa (viz kapitola 4.1). Z tohoto důvodu byla v laboratorních podmínkách taktéž testována reakce roztoku $\text{Na}[\text{AsF}_6]$ s ferátem(VI). Vývoj zbytkové koncentrace As v závislosti na množství použitého Fe^{VI} , pH a čase je zaznamenán na Obrázcích 16, 17 a 18 a příslušné hodnoty koncentrací jsou uvedeny v Tabulce 4 v Příloze.



Obrázek 16: Graf závislosti zbytkové koncentrace As na množství ferátu



Obrázek 17: Graf závislosti zbytkové koncentrace As na pH

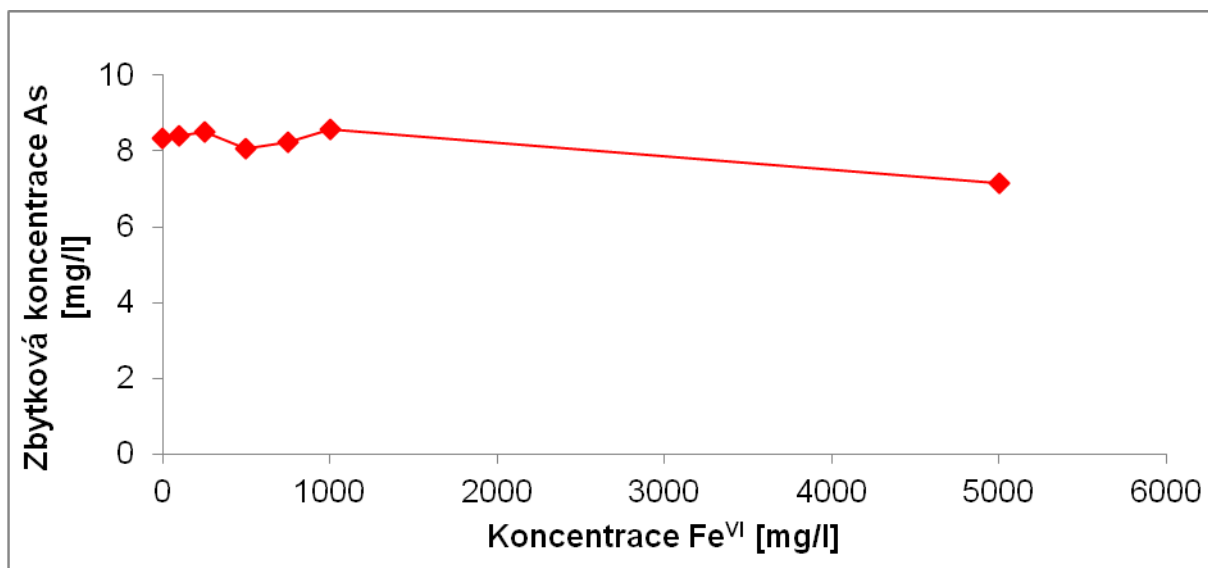


Obrázek 18: Graf závislosti zbytkové koncentrace As na čase

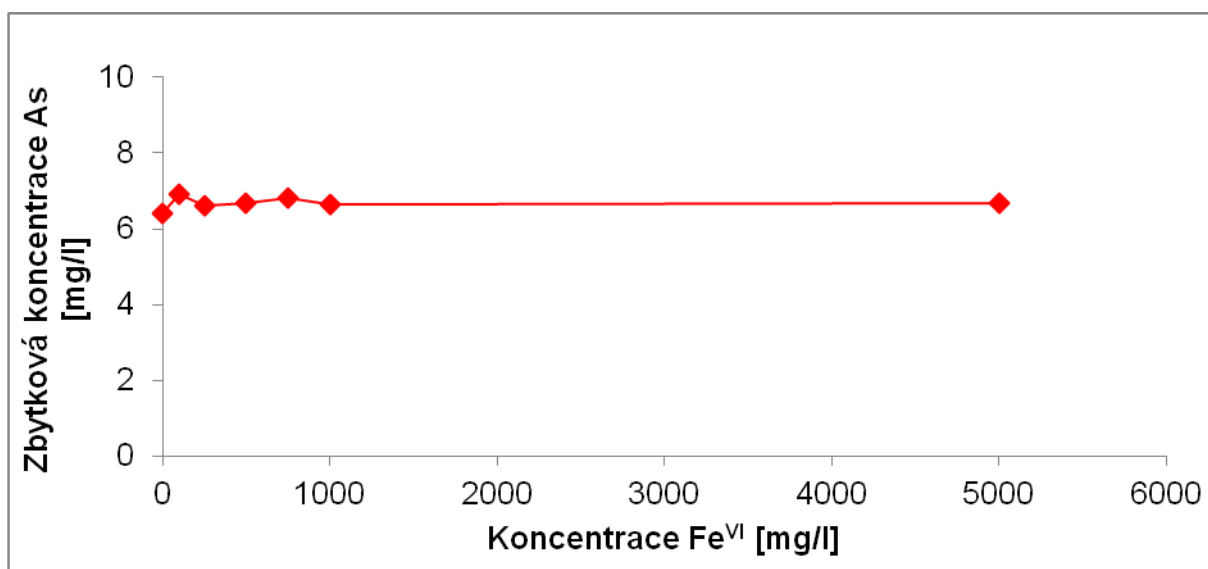
Počáteční podmínky experimentů byly nastaveny tak, že bylo použito 50 až 5000 mg/l Fe^{VI} (vypočteno z navážek K_2FeO_4), pH bylo upravováno v rozsahu hodnot od 3,5 do 10 a testy probíhaly v časovém rozsahu od 1 až po 96 hodin.

Pouze při použití počáteční koncentrace $\text{Fe}^{\text{VI}} = 5 \text{ g/l}$ byl sledován mírný pokles koncentrace arsenu v reakční směsi (z původních 8,5 mg/l na 6,6 mg/l As). Ostatní pokusy o odstranění As ve formě komplexu nevyvolaly žádné významnější změny koncentrace $[\text{AsF}_6]^-$ v modelovém roztoku a naměřené hodnoty nevykazovaly závislost na použitém množství ferátu, pH ani čase. Mírné odchylky hodnot zbytkové koncentrace As od hodnoty původní koncentrace arsenu v modelovém roztoku lze přičíst chybě měření.

Jako další metoda, jejíž účinnost při eliminaci iontů $[\text{AsF}_6]^-$ byla laboratorně testována, byla zvolena kombinace redukční metody pomocí nZVI a oxidační metody na bázi ferátu(VI). V první sadě experimentů byla nejprve použita suspenze, která s roztokem reagovala po dobu 7 dní, poté byl přidán ferát a reakce probíhala další hodinu. Ve druhé sadě experimentů byla suspenze nZVI ke směsi přidána až po tom, kdy roztok reagoval s K_2FeO_4 jednu hodinu, a reakce poté probíhala ještě po dobu dalších 24 hodin. Závislost koncentrace zbytkového As na množství přidaného ferátu je zaznamenána na Obrázcích 19 a 20 a příslušné hodnoty jsou zaznamenány v Tabulkách 5 a 6 v Příloze.



Obrázek 19: Graf závislosti zbytkové koncentrace As na množství ferátu poté, co nejprve proběhla reakce se suspenzí nZVI (po dobu 7 dní)

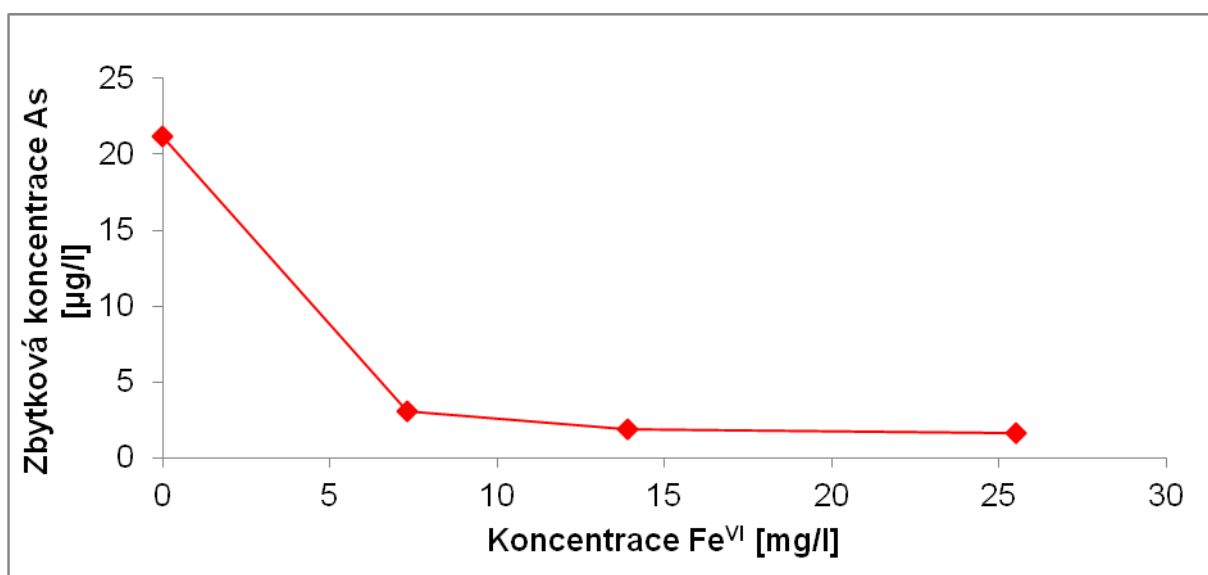


Obrázek 20: Graf závislosti zbytkové koncentrace As na množství ferátu v případě, kdy nejprve proběhla reakce s ferátem a poté se suspenzí nZVI (po dobu 1 dne)

Ani při použití techniky založené na kombinaci suspenze nZVI a ferátu(VI) se nepodařilo významněji snížit původní koncentrace As v modelovém roztoku hexafluoroarseničnanových iontů. Pouze v případě, kdy byla použita výchozí koncentrace čistého Fe^{VI} 5 g/l, došlo ke snížení hodnoty koncentrace As z počátečních 8,3 na 7,1 mg/l. Tento trend koresponduje s již uvedeným analogickým pokusem (Obrázek 16), využívajícím k eliminaci arsenu pouze ferát(VI).

4.4 Laboratorní test odstranění As ze vzorku reálné kontaminované vody

Účinnost metody eliminace As pomocí ferátu(VI) byla dále ověřena pokusy, provedenými na vzorcích reálné vody kontaminované arsenem, která byla odebrána v dubnu r. 2013 z vodovodní sítě na území Vojvodiny (Srbsko). Tato oblast je známa dlouhodobě zvýšenou koncentrací arsenu v pitné vodě – u testovaných vzorků dosahovala její hodnota 21 $\mu\text{g/l}$, tedy dvojnásobku limitu WHO pro koncentraci arsenu v pitné vodě. Odstranění As bylo provedeno za použití suspenze nZVI, směsi ferátů IIOX-002 (obsahující cca 25 % Fe^{V}) a ferátu(VI). U experimentů s nZVI a směsí ferátů IIOX-002 analytická chyba znemožnila interpretaci naměřených dat, proto je v této kapitole uveden pouze výsledek testu účinnosti odstranění As pomocí ferátu(VI), jenž probíhal bez úpravy pH po dobu 2 hodin. Zvolené koncentrace Fe^{VI} se pohybovaly v rozmezí 5 až 26 mg/l . Na Obrázku 21 je patrná závislost zbytkové koncentrace As na použitém množství ferátu(VI). Přesné hodnoty koncentrací As zaznamenává Tabulka 7 v Příloze.



Obrázek 21: Graf závislosti zbytkové koncentrace As na množství ferátu (jednotky koncentrací As a Fe^{VI} se liší o tři řády)

Již při použití takového množství ferátu, které odpovídá 7,3 mg/l Fe^{VI} , byla účinnost odstranění celkového arsenu z reálné vody téměř 86 %. Koncentrace As v tomto případě klesla z původních 21 $\mu\text{g/l}$ na 3 $\mu\text{g/l}$, tedy hluboko pod limit pro koncentraci As v pitné vodě (10 $\mu\text{g/l}$). Pokud se dávka K_2FeO_4 zvýšila na 14 a 26 mg/l Fe^{VI} , bylo dosaženo hodnoty zbytkové koncentrace arsenu nižší než 2 $\mu\text{g/l}$ a účinnosti odstranění přesahující 90 %.

Zároveň s těmito experimenty byly na vzorcích vod ze stejné lokality prováděny firmou ASIO, spol. s r.o. analogické testy, které taktéž využívaly k eliminaci As vodnou suspenzi nZVI. Použity v nich byly jak pyroforické, tak stabilizované nanočástice kovového železa a reakce byly realizovány v reaktoru pod inertní dusíkovou atmosférou. Tyto pokusy poskytly výsledky prokazující vysokou účinnost obou forem suspenze nZVI při odstranění celkového As ze vzorků reálných kontaminovaných vod.

4.5 Shrnutí výsledků

Účinnost eliminace arsenu v oxidačních stavech III a V z vodného roztoku za pomoci nanočástic kovového železa, provedená v laboratorních podmínkách, je závislá na použité dávce nZVI, pH reakčního prostředí i na době trvání reakce. Dávka, dostačující pro snížení původní koncentrace iontů $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ v modelovém roztoku o více než 94 %, byla 250 mg/l Fe^0 ; optimálním pro průběh reakce se jevílo pH = 6,6 (účinnost odstranění více než 95 %) a reakční čas > 15 minut (po této době byla účinnost odstranění As necelých 90 %). Pro eliminaci přibližně 84 % $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^{3-}$ z modelového roztoku byl zapotřebí 1 g/l Fe^0 ; nejlepší účinnosti odstranění (přibližně 49 %) za použití poloviční dávky Fe^0 (500 mg/l) bylo dosaženo při pH = 7,5 a době interakce ~ 1 den (účinnost vystoupala na necelých 71 %). Koncentraci arsenu, vyskytujícího se v modelovém roztoku ve formě komplexu $[\text{AsF}_6]^-$, se nepodařilo významněji snížit žádnou z použitých metod (tj. pomocí suspenze nZVI, ferátu(VI) a kombinovaných technik). Pouze v případě použití koncentrace 5 g/l Fe^{VI} byl pozorován mírný pokles zbytkové koncentrace As. Při pokusu s reálnou vodou se ukázala být metoda, používající ferát(VI), vhodným způsobem odstranění celkového arsenu. Její účinnost přesáhla 90 % již při počáteční koncentraci Fe^{VI} 14 mg/l. Studium mechanismů odbourání arsenu pomocí suspenze nZVI a ferátu(VI) bude předmětem návazné studie. Pro případné další experimenty zkoumající odstranění $[\text{AsF}_6]^-$ z reálné kontaminované vody bude na lokalitě Opočnice (EKORA s.r.o.) proveden odběr vzorků vod, znečištěných hexafluoroarseničnanem.

5 ZÁVĚR

V této bakalářské práci bylo v laboratorních podmínkách zkoumáno odstranění arsenu z vodného roztoku za pomoci metod založených na redoxních vlastnostech železa. Navržené experimenty měly za úkol simulovat a následně zkoumat průběh reakcí, které probíhají při použití suspenze nZVI a ferátu(VI) k odstranění arsenitanových, arseničnanových a hexafluoroarseničnanových iontů z vod. Tyto remediační techniky jsou již v praxi částečně využívány nebo se předpokládá, že jejich aplikací lze účinně eliminovat arsen z povrchových i podzemních vod.

Z naměřených výsledků je patrné, že obě použité metody byly vysoce účinné pro odstranění iontů arsenu v oxidačních stavech III a V, avšak nevykazovaly téměř žádný pozorovatelný účinek při pokusu o eliminaci arsenu ve formě komplexu $[\text{AsF}_6]^-$. Ani ferát(VI), který dokázal při srovnávacím testu velmi účinně eliminovat celkový arsen ze vzorku reálné vody, nebyl schopen významněji ovlivnit koncentraci $[\text{AsF}_6]^-$ v modelovém roztoku. Z tohoto důvodu byla zkoumána také účinnost kombinace nZVI a ferátu(VI), aplikovaných postupně na tentýž roztok. Ani v tomto případě však nedošlo k poklesu původní koncentrace As v modelových směsích.

Závěry práce tedy naznačují, že arsen ve formě fluorokomplexu je stabilním polutantem, jež z vodného roztoku nelze odstranit redoxními metodami na bázi nanočástic kovového železa a ferátu(VI), ani jejich kombinací. Pro určení techniky, která by dokázala $[\text{AsF}_6]^-$ efektivně eliminovat, bude zapotřebí další podrobnější výzkum, který umožní porozumět mechanismu reakcí této sloučeniny v prostředí reálných vod.

6 SUMMARY

Arsenic is common pollutant present in ground and surface waters which is known for its toxicity and carcinogenicity. It occurs as arsenite or arsenate ion in water but it can form complexes too, e.g. hexafluoroarsenate. This compound can be found in waste water and can leak to the environment where $[\text{AsF}_6]^-$ persists for a long term as a result of its stability.

Due to needs for decrease of concentration levels of pollutants in the environment, new methods of removing inorganic and organic compounds from water are investigated. Zero-valent iron nanoparticles and ferrate(VI) technologies provide solution, leading to the removing of wide range of chemicals from aqueous media. Therefore, both these methods were used to eliminate arsenic from aqueous solution under laboratory conditions. While the residual concentration of arsenite and arsenate ions decreased depending on amount of reagent, pH and time, the concentration of hexafluoroarsenate in aqueous solution remained without changes after the use of either of techniques and also after the use of their combination.

The conclusion of this study shows that iron-based methods like nZVI and ferrate(VI) techniques effectively eliminate arsenic from aqueous media. An efficiency of removing As strongly depends on amount of reagent, pH and time. The optimal conditions for elimination of As^{III} and As^{V} were determined. However, no significant removal of hexafluoroarsenate from water was observed. The solution for this problem could be seen in optimization of different methods for $[\text{AsF}_6]^-$ remediation.

7 SEZNAM LITERATURY

- [1] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993, p. 1635.
- [2] D. J. Vaughan, *Elements*, vol. 2, p. 7 1 – 7 5, 2006.
- [3] P. A. O'Day, *Elements*, vol. 2, p. 7 7 – 8 3, 2006.
- [4] A. Kolker, C. A. Palmer, L. J. Bragg, and J. E. Bunnell, "Arsenic in Coal", Reston, 2006.
- [5] *NAŘÍZENÍ VLÁDY ze dne 14. prosince 2009, kterým se pro účely trestního zákoníku stanoví, co se považuje za jedy a jaké je množství větší než malé u omamných látek, psychotropních látek, přípravků je obsahujících a jedů*. Česká republika: Sbírka zákonů, 2009, pp. 7550–7570.
- [6] *ZÁKON ze dne 27. října 2011 o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů (chemický zákon)*. Česká republika: Sbírka zákonů, 2011, pp. 4353–4375.
- [7] Airgas, "Material Safety Data Sheet: Arsine," 2010. .
- [8] P. Pitter, *Hydrochemie*, 4th ed. Praha: VŠCHT Praha, 2009, p. 568.
- [9] M. Vahter and G. Concha, *Pharmacol. Toxicol.*, vol. 89, no. 1, pp. 1–5, Jul. 2001.
- [10] C. Hopenhayn, *Elements*, vol. 2, pp. 103–107, 2006.
- [11] M. Y. Kumasaka, O. Yamanoshita, S. Shimizu, S. Ohnuma, A. Furuta, I. Yajima, S. Nizam, M. Khalequzzaman, H. U. Shekhar, T. Nakajima, and M. Kato, *Arch. Toxicol.*, vol. 87, no. 3, pp. 439–47, Mar. 2013.
- [12] A. Schoen, B. Beck, R. Sharma, and E. Dubé, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 198, no. 3, pp. 253–67, Aug. 2004.
- [13] P. . Smedley and D. . Kinniburgh, *Appl. Geochemistry*, vol. 17, no. 5, pp. 517–568, May 2002.
- [14] J. R. Lloyd and R. S. Oremland, *Elements*, vol. 2, p. 8 5 – 9 0, 2006.
- [15] L. Charlet and D. A. Polya, *Elements*, vol. 2, p. 9 1 – 9 6, 2006.
- [16] D. Weyessa Gari and F. Kožíšek, "Zpráva o kvalitě pitné vody v ČR za rok 2011," Praha, 2012.
- [17] P. Švorc and J. Čepelík, "Závěrečná zpráva pilotního pokusu," Praha, 2013.

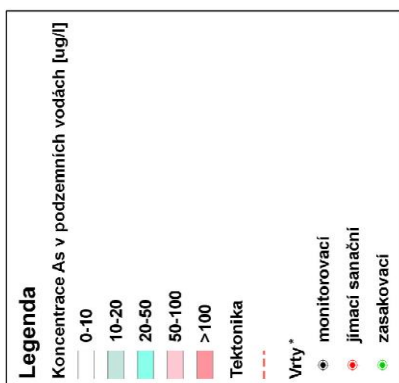
- [18] G. Morin and G. Calas, *Elements*, vol. 2, p. 97 – 101, 2006.
- [19] R. J. Reeder, M. A. A. Schoonen, and A. Lanzirotti, *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 64, no. 1, pp. 59–113, Jan. 2006.
- [20] B. Daus, W. von Tümpling, R. Wennrich, and H. Weiss, *Chemosphere*, vol. 68, no. 2, pp. 253–8, Jun. 2007.
- [21] D. Langmuir, *Aqueous Environmental Geochemistry*, 1st ed. New Jersey: Prentice Hall, 1997, pp. 86–88.
- [22] M. a kol. Horáková, *Analytika vody*, 2nd ed. Praha: VŠCHT Praha, 2003, p. 335.
- [23] D. Q. Hung, O. Nekrassova, and R. G. Compton, *Talanta*, vol. 64, no. 2, pp. 269–77, Oct. 2004.
- [24] P. Mondal, S. Bhowmick, D. Chatterjee, A. Figoli, and B. Van der Bruggen, *Chemosphere*, vol. 92, no. 2, pp. 157–70, Jun. 2013.
- [25] D. Mohan and C. U. Pittman, *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, no. 1–2, pp. 1–53, Apr. 2007.
- [26] G. Liu, J. W. Talley, C. Na, S. L. Larson, and L. G. Wolfe, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 4, pp. 1366–72, Feb. 2010.
- [27] J. Filip, B. Doušová, B. Jakubíková, I. Šafařík, I. Medřík, and R. Zbořil, “Využití odpadních hydroxid-oxidů železitých pro čištění kontaminovaných vod,” 2013.
- [28] Černík Miroslav a kol., *Chemicky podporované in situ sanační technologie*, 1st ed. Praha: VŠCHT Praha, 2010, p. 336.
- [29] W. Yan, M. A. V. Ramos, B. E. Koel, and W. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 9, pp. 5303–5311, Mar. 2012.
- [30] R. Prucek, J. Tuček, J. Kolařík, J. Filip, Z. Marušák, V. K. Sharma, and R. Zbořil, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 7, pp. 3283–92, Apr. 2013.
- [31] W. Zhang, *J. Nanoparticle Res.*, vol. 5, pp. 323–332, 2003.
- [32] T. Nováková, M. Šváb, and M. Švábová, *Chem. List.*, vol. 103, pp. 524–532, 2009.
- [33] X. Li, D. W. Elliott, and W. Zhang, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 31, no. 4, pp. 111–122, Dec. 2006.
- [34] K. M. Siskova, J. Straska, M. Krizek, J. Tucek, L. Machala, and R. Zboril, *Procedia Environ. Sci.*, vol. 18, pp. 809–817, Jan. 2013.

- [35] D. W. Elliott, "Perspectives on Environmental Remediation with nZVI: Accomplishments, Challenges, and Issues Moving Forward," in *NANOBIOWAT 2013*, 2013.
- [36] D. O'Carroll, B. Sleep, M. Krol, H. Boparai, and C. Kocur, *Adv. Water Resour.*, vol. 51, pp. 104–122, Jan. 2013.
- [37] M. Černík and R. Zbořil, *Vodn. hospodářství*, vol. 5, pp. 140–144, 2013.
- [38] NANO IRON, "NANO IRON s.r.o." [Online]. Available: <http://www.nanoiron.cz/cs/uvodni-stranka>. [Accessed: 05-Mar-2014].
- [39] M. Holba, J. Matysíková, M. Došek, D. Jančula, P. Mikula, B. Maršálek, E. Maršálková, P. Babica, P. Novák, K. Šišková, R. Zbořil, and K. Kejvalová, *Vodn. hospodářství*, vol. 5, pp. 144–149, 2013.
- [40] P. Kvapil, M. Procházka, R. Šuráňová, and M. Stavělová, "Problems in characterizing sites during the application of in-situ remediation technologies," in *NANOBIOWAT 2013*, 2013, pp. 44–45.
- [41] P. Parma, K. Pešková, J. Nosek, and M. Černík, "1D, 2D and 3D laboratory tests of migration of nanoiron in porous environment," in *NANOBIOWAT 2013*, 2013, p. 42.
- [42] D. W. Elliott and W. Zhang, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 24, pp. 4922–4926, Dec. 2001.
- [43] O. Lhotský, J. Němeček, and T. Cajthaml, "Nanoscale Zero-Valent Iron application for in-situ reduction of hexavalent chromium and its effects on indigenous microorganism populations," in *NANOBIOWAT 2013*, 2013, p. 30.
- [44] AQUATEST, "AQUATEST a. s.," 2009. [Online]. Available: <http://www.aquatest.cz/cz/portfolio-sluzeb/sanacni-ekologie/sanace-znecistení/>. [Accessed: 27-Feb-2014].
- [45] V. K. Sharma, *Adv. Environ. Res.*, vol. 6, pp. 143–156, 2002.
- [46] C. Li, X. Z. Li, and N. Graham, *Chemosphere*, vol. 61, no. 4, pp. 537–43, Oct. 2005.
- [47] J.-Q. Jiang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 89, no. 2, pp. 165–177, Feb. 2014.
- [48] J.-Q. Jiang, C. Stanford, and M. Alsheyab, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 68, no. 2, pp. 227–231, Aug. 2009.

PŘÍLOHA

1. **Obrázek 1: Mapa kontaminace lokality Opočnice**
2. **Tabulky naměřených zbytkových koncentrací arsenu (při experimentech s modelovými roztoky, analýza proběhla pomocí AAS)**
3. **Tabulka naměřených zbytkových koncentrací arsenu v případě, že nejprve proběhla reakce se suspenzí nZVI, a poté s ferátem (při experimentech s modelovými roztoky, analýza proběhla pomocí AAS)**
4. **Tabulka naměřených zbytkových koncentrací arsenu v případě, že nejprve proběhla reakce s ferátem, a poté se suspenzí nZVI (při experimentech s modelovými roztoky, analýza proběhla pomocí AAS)**
5. **Tabulka naměřených zbytkových koncentrací arsenu (při experimentech s reálnou kontaminovanou vodou, analýza proběhla pomocí ICP-MS)**

**Rozsah kontaminace
podzemních
a povrchových vod
arsenem v roce 2012**



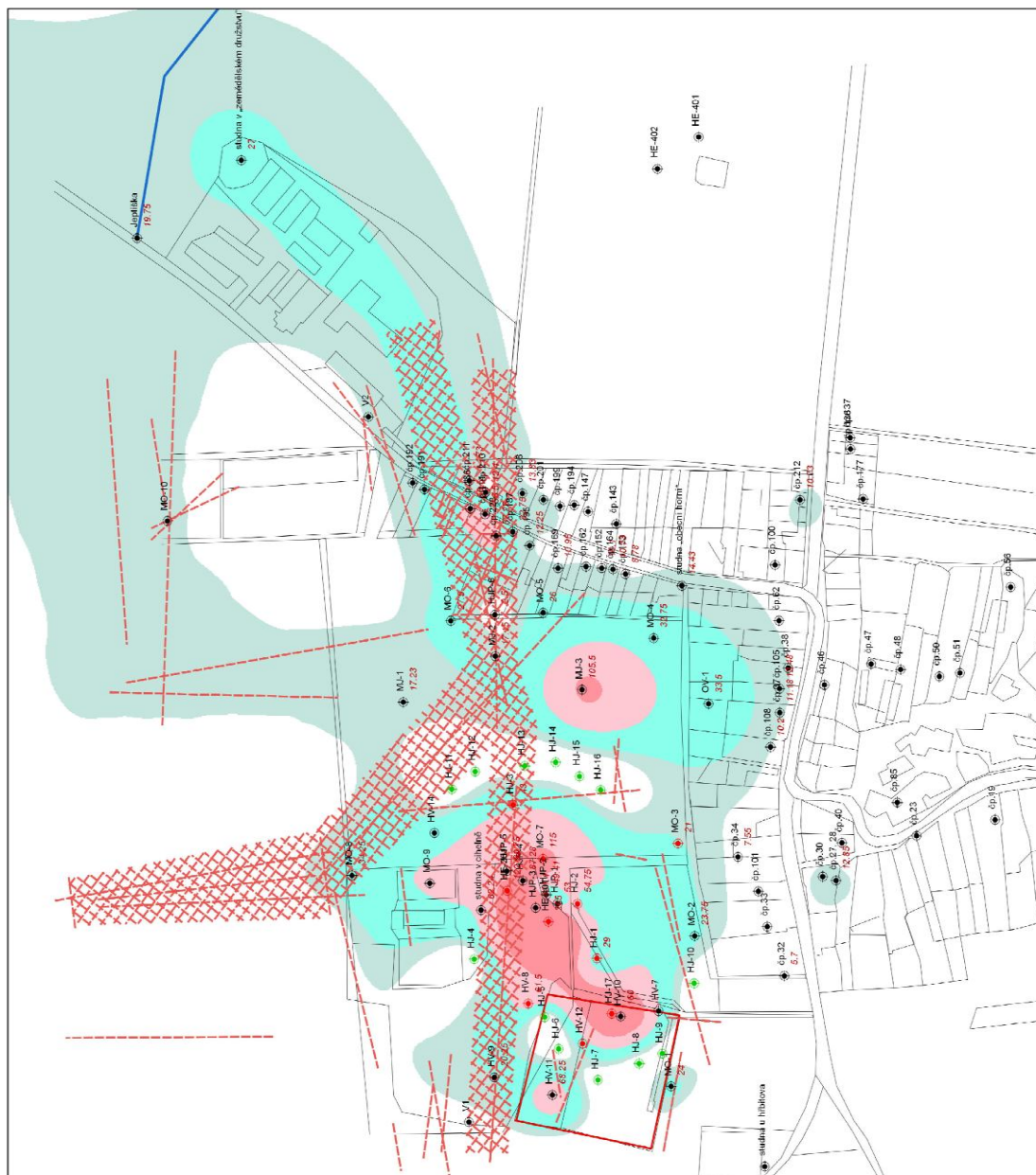
* hodnota kurzivou pod názvem vrtu
znázorňuje koncentraci As v ug/l



Měřítko: 1:3882

Vypracoval: Mgr. Jan Helebrant

EKORA s.r.o.
Sinkulova 48/329
140 00 Praha 4



Obrázek 1: Mapa kontaminace lokality Opočnice [17]

2. Tabulky naměřených zbytkových koncentrace arsenu (při experimentech s modelovými roztoky, analýza proběhla pomocí AAS)

Tabulka 1: Naměřené hodnoty zbytkové koncentrace As v závislosti na počáteční koncentraci Fe(0)

koncentrace Fe ⁰ [mg/l]	koncentrace As ^V [mg/l]	účinnost odstranění [%]
0	8,523	0
100	6,234	27
250	0,453	95
500	0,042	100
750	0,424	95
1000	0,329	96
5000	0,356	96
koncentrace Fe ⁰ [mg/l]	koncentrace As ^{III} [mg/l]	účinnost odstranění [%]
0	8,476	0
100	7,969	6
250	6,984	18
500	4,073	52
750	2,700	68
1000	1,373	84
5000	0,076	99
koncentrace Fe ⁰ [mg/l]	koncentrace [As ^V F] [mg/l]	
0	8,864	
100	8,006	
250	8,392	
500	8,627	
750	8,578	
1000	8,866	
5000	8,690	

Tabulka 2: Naměřené hodnoty zbytkové koncentrace As v závislosti na pH

pH	koncentrace As ^V [mg/l]	účinnost odstranění [%]
6,6	0,372	96
7,0	0,531	94
7,5	3,618	58
8,0	5,346	37
9,0	5,865	31
10,0	7,368	14

pH	koncentrace As ^{III} [mg/l]	účinnost odstranění [%]
6,4	4,871	43
7,0	4,398	48
7,5	4,335	49
8,0	5,065	40
9,0	5,495	35
10,0	7,144	16
pH	koncentrace [As ^V F] [mg/l]	
6,4	8,702	
7,0	8,624	
7,5	8,445	
8,0	9,056	
9,0	9,071	
10,0	8,758	

Tabulka 3: Naměřené hodnoty zbytkové koncentrace As v závislosti na čase

time [min]	koncentrace As ^V [mg/l]	účinnost odstranění [%]
0	8,523	0
10	3,094	64
15	0,857	90
25	0,140	98
60	0,327	96
1320	0,021	100
time [min]	koncentrace As ^{III} [mg/l]	účinnost odstranění [%]
0	8,476	0
10	6,364	25
25	5,451	36
40	4,682	45
60	4,080	52
1440	2,466	71
time [min]	koncentrace [As ^V F] [mg/l]	
0	8,864	
10	9,183	
15	8,641	
25	8,844	
40	9,153	
60	8,457	
1380	7,909	

Tabulka 4: Naměřené hodnoty zbytkové koncentrace As v závislosti na počáteční koncentraci Fe(VI), pH a čase

koncentrace Fe ^{VI} [mg/l]	koncentrace [As ^V F] [mg/l]
0	8,501
50	8,245
100	8,311
250	8,745
500	8,894
750	8,847
1000	8,150
5000	6,557
pH	koncentrace [As ^V F] [mg/l]
3,5	7,917
5,0	7,134
6,9	7,914
8,2	7,324
9,0	7,708
10,0	7,673
time [min]	koncentrace [As ^V F] [mg/l]
0	9,500
60	9,331
120	9,394
240	9,097
1440	9,475
5760	9,598

3. Tabulka naměřených zbytkových koncentrací arsenu v případě, že nejprve proběhla reakce se suspenzí nZVI, a poté s ferátem (při experimentech s modelovými roztoky, analýza proběhla pomocí AAS)

Tabulka 5: Naměřené hodnoty zbytkové koncentrace As v závislosti na počáteční koncentraci Fe(VI)

koncentrace Fe ^{VI} [mg/l]	koncentrace [As ^V F] [mg/l]
0	8,331
100	8,406
250	8,500
500	8,081
750	8,237
1000	8,567
5000	7,146

4. Tabulka naměřených zbytkových koncentrací arsenu v případě, že nejprve proběhla reakce s ferátem, a poté se suspenzí nZVI (při experimentech s modelovými roztoky, analýza proběhla pomocí AAS)

Tabulka 6: Naměřené hodnoty zbytkové koncentrace As v závislosti na počáteční koncentraci Fe(VI)

koncentrace Fe ^{VI} [mg/l]	koncentrace [As ^V F] [mg/l]
0	6,408
100	6,923
250	6,611
500	6,670
750	6,796
1000	6,634
5000	6,663

5. Tabulka naměřených zbytkových koncentrací arsenu (při experimentech s reálnou kontaminovanou vodou, analýza proběhla pomocí ICP-MS)

Tabulka 7: Naměřené hodnoty zbytkové koncentrace As v závislosti na počáteční koncentraci Fe(VI)

koncentrace Fe ^{VI} [mg/l]	koncentrace As [μg/l]
0	21,15
7,3	3,04
13,9	1,87
25,5	1,67