

Univerzita Palackého v Olomouci  
Přírodovědecká fakulta  
Katedra fyzikální chemie

# Studium vlivu stabilizace na reaktivitu nanočástic železa

Bakalářská práce



Autor práce:

Petr Novák

Studijní obor:

Nanomateriálová chemie

Vedoucí práce:

doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2017

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. Veškerou použitou literaturu a jiné prameny, ze kterých jsem čerpal, jsem uvedl v seznamu použitých zdrojů. Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne .....

.....

Petr Novák

Touto cestou bych chtěl poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce doc. RNDr. Liboru Kvítkovi CSc. za cenné rady, ochotu, čas a trpělivost, kterou mi během zpracování poskytoval. Dále bych chtěl poděkovat Regionálnímu centru pokročilých technologií a materiálů za poskytnutí vzorků nanočástic železa. V neposlední řadě patří mé díky Katedře fyzikální chemie PřF UP v Olomouci za to, že jsem mohl vykonávat experimenty nutné k vytvoření této práce. A za vstřícnost a poskytnutí potřebných pomůcek děkuji paní Karle Slavičkové.

**Bibliografická identifikace:**

Jméno a příjmení autora:	Petr Novák
Název práce:	Studium vlivu stabilizace na reaktivitu nanočástic železa
Typ práce:	Bakalářská práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce:	2017
Abstrakt:	Cílem této práce je zjistit vliv stabilizace nZVI polymery na jeho reaktivitu sledovanou přes rychlost redukce modelových organických i anorganických polutantů (methylenová modř, měď a stříbro). Rychlost průběhu modelových reakcí byla zjišťována spektroskopicky, v případě methylenové modři byla využita UV/Vis spektroskopie a v případě iontů mědi a stříbra atomová absorpční spektroskopie.
Klíčová slova:	nZVI, redukce, měď, stříbro
Počet stran:	44
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český

**Bibliographic identification:**

Author's first name and surname:	Petr Novák
Title:	The study of influence of stabilizers on reactivity of iron nanoparticles
Type of thesis:	Bachelor thesis
Department:	Department of physical chemistry
Supervision:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Year of presentation:	2017
Abstract:	The aim of this thesis is to determine the influence of polymer stabilizers of nZVI on reactivity, which was observed by speed of reduction of model pollutants (methylene blue, copper and silver). A spectroscopic method was used to determine the speed, at reaction with methylene blue it was UV/Vis spectroscopy and atomic absorption spectroscopy with copper and silver ions.
Key words:	nZVI, reduction, copper, silver
Number of pages:	44
Number of appendices:	0
Language:	Czech

## Obsah

1	Úvod.....	8
2	Teoretická část .....	9
2.1	Koloidní systémy a nanomateriály .....	9
2.1.1	Kinetické vlastnosti koloidních soustav.....	9
2.1.2	Optické vlastnosti koloidních soustav.....	10
2.2	Železo .....	11
2.2.1	Příprava nZVI.....	12
2.2.2	Stabilizace nZVI.....	13
2.2.2.1	Povrchově aktivní látky jako stabilizátory.....	13
2.2.2.2	Polymery jako stabilizátory .....	14
2.3	Čištění vod a půd pomocí nZVI .....	14
2.3.1	Parametry nZVI pro využití při čištění vod .....	15
2.3.2	Mechanismus čištění vod .....	15
2.3.3	Mechanismus čištění půd .....	17
2.4	Polutanty v životním prostředí .....	17
2.4.1	Chrom.....	18
2.4.1.1	Toxicita chromu .....	18
2.4.1.2	Redukce chromu .....	18
2.4.2	Stříbro.....	18
2.4.2.1	Toxicita stříbra.....	19
2.4.3	Arsen .....	19
2.4.3.1	Toxicita arsenu.....	19
2.4.4	Měď.....	20
2.4.4.1	Toxicita mědi .....	20
2.4.4.2	Redukce mědi .....	20
2.5	Atomová absorpční spektroskopie .....	21

3	Experimentální část.....	23
3.1	Použité materiály .....	23
3.1.1	Chemikálie .....	23
3.1.2	Pomůcky a přístroje.....	23
3.2	Popis experimentálních postupů.....	24
3.2.1	Roztoky .....	24
3.2.2	nZVI.....	25
3.2.3	Provedení kinetických experimentů.....	26
3.2.3.1	Redukce methylenové modři .....	26
3.2.3.2	Redukce měďnatých iontů .....	26
3.2.3.3	Redukce stříbrných iontů .....	27
3.2.4	Kinetické výpočty .....	28
3.3	Výsledky a diskuze.....	28
3.3.1	Reakce s methylenovou modří.....	29
3.3.2	Redukce měďnatých iontů .....	32
3.3.3	Redukce stříbrných iontů .....	33
4	Závěr .....	39
5	Summary .....	40
6	Seznam použitých zdrojů .....	41

# 1 Úvod

Jeden z mnoha problémů, se kterým se lidstvo potýká v dnešní době, je znečišťování životního prostředí planety Země látkami toxickými pro člověka i životní prostředí. Nejen průmyslové výroby, ale i další lidské činnosti vypouští do ovzduší, povrchových vodních toků i půdy velké množství polutantů. Existují problémy s odpady, ze kterých mohou unikat škodliviny nebo i obyčejné používání dopravních prostředků způsobí zvýšení koncentrace určitých škodlivých látek v ovzduší.

Dnes se snaží lidé žít zdravěji, a i průmyslové výroby začínají používat nové ekologické metody výroby. Bohužel půdy i vody obsahují kontaminanty, které jsou velmi odolné a mohou způsobovat zdravotní problémy nejen u lidí, ale také odumírání rostlin a úhyn živočichů. A díky koloběhu látek v přírodě se šíří tyto látky do všech sfér životního prostředí.

V posledních několika letech se lidé snaží najít nové způsoby, jak odstraňovat znečišťující látky ze životního prostředí. Jeden z možných postupů je využití nanočástic nulamocného železa (nZVI). Tyto částice mají unikátní vlastnosti a mnohé testy potvrdily, že jsou vhodnými kandidáty na redukci polutantů z podzemních i povrchových vod a také kontaminovaných půd. Jejich výhodou je také to, že jsou magnetické, a proto se dají jednoduše odstranit po ukončení reakce, aby se kontaminace nešířila dále. Navíc produkty reakce (oxidy železa) se běžně vyskytují v přírodě, takže mnohdy není ani třeba je po použití odstraňovat. Typicky se nZVI ukázaly jako vhodné pro odstraňování sloučenin chromu, arsenu a mědi. Nevýhodou nZVI z hlediska praktických aplikací je jejich vysoká reaktivita, projevující se rychlou oxidací při styku se vzduchem. Proto jsou studovány metody stabilizace nZVI pokrytím povrchu málo propustnou vrstvou oxidu, uhlíku či jiné látky. A právě studium stabilizace nZVI pro aplikace ve vodném prostředí se staly cílem této práce

Konkrétním cílem této práce bylo zjistit, jaký vliv má typ modifikátoru na povrchu železa na jeho reaktivitu ve vztahu k modelovým polutantům. Jako stabilizátory byly použity syntetické polární polymery – polyakrylová kyselina o molární hmotnosti 100 000 g/mol, polyethylenimin o dvou různých molekulových hmotnostech a jako referentní systém byly použity nanočástice železa pokryté oxidickou slupkou. V rámci studia reaktivity byly provedeny experimenty, ve kterých se redukovala methylenová modř, měďnaté a stříbrné ionty a byl porovnán vliv různého typu stabilizace na průběh příslušných reakcí.



## 2 Teoretická část

### 2.1 Koloidní systémy a nanomateriály

Disperzní soustavy se skládají ze dvou částí, a to disperzní fáze a disperzního prostředí. V jejich rámci rozlišujeme koloidní disperze (mezi které patří i nanočástice), což jsou systémy, které obsahují částice v rozmezí velikostí přibližně od jednoho nanometru po jeden mikrometr. [1] Právě v tomto rozmezí velikostí dosahují částice unikátních vlastností, které nemají jejich protějšky v makrosvětě. S klesající velikostí částic roste počet molekul na jejím povrchu, což je jeden z parametrů studovaných u nanočástic – plocha povrchu. Jedna z nejdůležitější veličin studovaných u koloidních soustav je stupeň disperzity. Ten vyjadřuje, jaké je zastoupení jednotlivých velikostí částic v systému. Monodisperzní systémy (všechny částice mají stejnou velikost) se téměř nevyskytují a v praxi se setkáváme pouze s polydisperzními systémy. [1-4] U koloidních disperzní (tedy i nanosystémů) dochází ke změně optických, elektrických i povrchových vlastností ve srovnání s chováním téže látky v makrofázi. [1]

#### 2.1.1 Kinetické vlastnosti koloidních soustav

Kinetické vlastnosti koloidních soustav jsou dány tepelným pohybem jednotlivých částic – Brownův pohyb. Ten je mimo teploty závislý i na tvaru a velikosti jednotlivých částic. Právě tento jev ovlivňuje stabilitu koloidní soustavy, protože působí proti směru sedimentace. [4] Z Brownova pohybu vychází další jev spojený s koloidy, a tím je difúze. Difúze způsobuje pohyb částic v systému, ve směru gradientu chemických potenciálů. Pomocí difúze se dá určit rozměr částic. [1-4]

Jeden z hlavních problémů koloidních soustav je jejich malá stabilita vůči sedimentaci. Pokud máme nanočástice v roztoku, tak nám sedají na dno nádoby vlivem gravitační síly. [3] Oproti ní působí Brownův pohyb, ale i tak po určité době převládne gravitace. Navíc některé nanočástice lehce aglomerují či agregují. Agregace je proces, při kterém se částice přibližují k sobě, ale stále se dají od sebe oddělit například ultrazvukem. Při aglomeraci je již tento proces nevratný a částice tvoří větší systémy, které si nemusí zachovat vlastnosti samostatných nanočástic. [2-4]

Zachování stability proti agregaci a následné sedimentaci lze docílit dvěma přístupy, a to elektrostatickou nebo stérickou stabilizací. Při elektrostatické stabilizaci dochází k tvorbě elektrické dvojvrstvy na povrchu částice. Pokud mají dvě částice

stejný náboj a přiblíží se na dostatečnou vzdálenost, začnou se odpuzovat. Musely by pro spojení překonat velkou energetickou bariéru, a proto je pro ně výhodnější zůstat od sebe oddělené. Tímto způsobem se připraví stabilní koloidy. Velkou nevýhodou je, že elektrická dvojrstva se může snadno narušit přidáním elektrolytů a tím ztratit své vlastnosti. Naproti tomu stericke stabilizace pracuje na jiném principu. Na povrch molekuly jsou navázány molekuly, nejčastěji povrchově aktivní látky nebo makromolekuly, které zabraňují jejich koagulaci. Při přibližování částic mohou nastat dva stavy, které záleží na typu polymeru. Může dojít k pronikání jednotlivých řetězců do sebe a tím k agregaci částic (reverzibilní) nebo se řetězce navzájem odpuzují a tím podporují stabilitu koloidu. Výhodou této stabilizace je, že pokud disperzi ochladíme a následně zahřejeme, nedochází k agregaci částic a ty se opět vrací do původního stavu, ale u elektrostatické může dojít ke koagulaci. [4]

### **2.1.2 Optické vlastnosti koloidních soustav**

Koloidní systémy jsou průhledné, ale určitý podíl světla rozptylují. Rozptyl světla je jeden z hlavních jevů určující vlastnosti koloidních soustav. Je pozorovatelný u systémů s různými indexy lomu disperzní fáze a prostředí. [2] Poprvé byl pozorován již v 19. století, kdy John Tyndall zjistil, že světelný paprsek se při průchodu koloidní soustavou rozšiřuje. Teoreticky rozptyl světla popsal v roce 1871 anglický fyzik John Rayleigh, po kterém je také pojmenován jeden z případů tohoto jevu. Rozptyl světla je základem pro jednu z metod měření velikosti částic. Pokud je světelným zdrojem laser, který je zdrojem koherentního záření, dochází při kontaktu se systémem pohybujících se nanočástic k dynamickému rozptylu světla. [1]

V tomto případě se intenzita rozptýleného záření v závislosti na čase mění, a právě díky těmto odchýlkám dokážeme zjistit rychlost částic a tím i jejich velikost. Na tomto principu funguje celá řada přístrojů na měření jak velikosti, tak i polydisperzity částic. Z Abbeho vztahu pro rozlišovací schopnost mikroskopu je zřejmé, že optický mikroskop není schopen zobrazovat koloidní částice. Pro tento účel je třeba použít jiné než viditelné záření – proud elektronů. Na základě de Broglieho vztahu je s proudem letících elektronů spojeno elektromagnetické vlnění o určité vlnové délce, která je při dostatečně vysokém urychlovacím napětí podstatně kratší než u viditelného záření. A toto zařízení využívají elektronové mikroskopy. Podle umístění vzorků a

jednotlivých čoček rozlišujeme dva hlavní typy těchto mikroskopů, a to skenovací elektronový mikroskop (SEM) a transmisní elektronový mikroskop (TEM). [1-4]

## 2.2 Železo

Železo je nejrozšířenější přechodný kov na Zemi a zároveň druhý nejrozšířenější kov na Zemi hned po hliníku. Vyskytuje se ve formě různých sloučenin, jako je hematit, magnetit, pyrit a další. Je to bílý, lesklý, kujný a tažný kov, ale je také neušlechtilý, což znamená, že jej lze rozpouštět i ve zředěných kyselinách za vzniku železnatých solí. Železo je na vzduchu nestálé a snadno se oxiduje, což se projeví jako rez na povrchu. [5, 6]

Krystalická mřížka a magnetické vlastnosti se mění v závislosti na teplotě. Do teploty 906 °C je stabilní forma nazývaná  $\alpha$ -železo, která má tělesně centrovanou krychlovou mřížku a feromagnetické vlastnosti. Nad tuto teplotu je to  $\gamma$ -železo s plošně centrovanou krychlovou mřížkou až do 1401 °C, kde se objevuje forma  $\delta$ -železo, která má opět tělesně centrovanou krychlovou mřížku. Při teplotě 768 °C (Curieův bod) se začínají měnit feromagnetické vlastnosti a při 906 °C se stává železo paramagnetickým. Díky jeho rozšířenosti se s ním setkáváme téměř každodenně, prakticky výhradně jako s konstrukčním materiálem. [5]

Existují tři hlavní oxidy železa, a to oxid železnatý FeO, oxid železitý Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a oxid železnato-železitý Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. FeO je černý prášek, který se snadno oxiduje. Je stálý jen za vysoké teploty, a proto má paramagnetické vlastnosti. Naproti tomu je Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> červený prášek, který se vyskytuje v různých modifikacích, z nichž jeden je hematit. Má feromagnetické vlastnosti, protože je stabilní i za nízkých teplot. [6]

Pokud ovšem připravíme nanočástice nulamocného železa (nZVI z anglických slov nano zero valent iron), dochází k zásadní změně vlastností směrem k vysoké reaktivitě způsobené vysokým zastoupením povrchových atomů. Bohužel tyto nanočástice nejsou odolné proti oxidaci vzdušným kyslíkem a pokud nejsou stabilizovány, pak začnou při kontaktu se vzdušným kyslíkem hořet (pyroforické železo). [7]

### 2.2.1 Příprava nZVI

Existuje řada metod na přípravu nanočástic. Hlavní dělení je na top-down a bottom-up metody, které se značně liší nejen postupem, ale i připravenými nanočásticemi, které se liší jak ve velikosti, tak i polydisperzitě. [8]

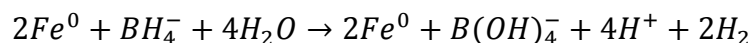
Top-down metody jsou spíše fyzikálního charakteru. Tímto způsobem se připravují nanočástice o velikostech 10 nm a více. Problémem bývá nízká stabilita připravených částic, které se často agregují a tvoří větší systémy, a také vysoká polydisperzita. Mezi hlavní metody patří mletí v kulových mlýnech, rozmělnování pomocí ultrazvuku nebo odtrhávání jednotlivých částic pomocí elektrického oblouku. Jednou z moderních technologií je laserová ablace, kdy dochází k vytváření nanočástic pomocí rychlých pulzů laseru směřovaných do jednoho místa výchozího materiálu. [8]

Bottom-up metody jsou nejvyužívanější metodou na výrobu nanočástic. Připravené částice mají většinou malou polydisperzitu a částice mohou dosahovat až jednotek nanometrů. V případě nanočástic kovů se nejčastěji používá redukce solí pomocí vhodného činidla. Nejčastěji se používá tetrahydridoboritan sodný ( $\text{NaBH}_4$ ), citran sodný ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) nebo hydrazin ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ). [8]

Nanočástice nulamocného železa se dají připravit třemi postupy. Mletí železných částic za tvorby nanočástic, redukce ve vodné fázi, anebo redukce oxidů železa za zvýšené teploty pomocí vodíku. [7]

Pomocí mletí železného prášku se vyrobí nanočástice o velikosti přibližně 50 nm, pokud mletí probíhá alespoň osm hodin. Bohužel takto připravené nanočástice nejsou stabilní a podléhají agregaci ve vodném prostředí a spojují se do částice o velikostech několika milimetrů. [7]

Pokud se použije některá z chemických metod, typicky redukce železnatých solí ve vodném roztoku pomocí tetrahydridoboritanu sodného, dostáváme částice o velikostech několik desítek nanometrů. [7]

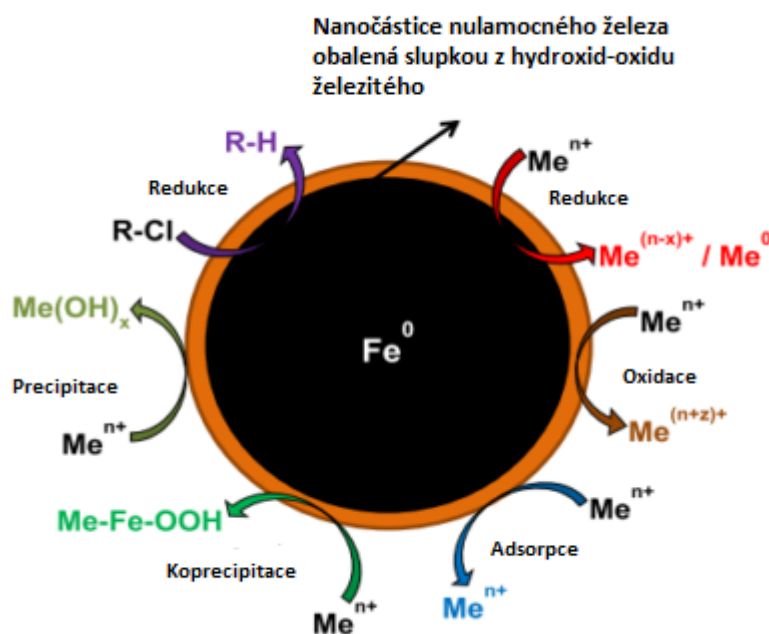


Redukce tetrahydridoboritanem je sice jednoduchá, ale finančně náročná. Proto se začínají používat metody tzv. zelené syntézy, kdy se využívají extrakty z různých přírodních materiálů, jako jsou čajové lístky. Velikost a tvar částic zde záleží na použité výchozí látce a její koncentraci. Takto připravené nanočástice mají nižší reaktivitu než částice připravené pomocí  $\text{NaBH}_4$ , ale jsou kulovité, a navíc odolné proti aglomeraci. Ukázalo se, že jsou schopny redukovat arsen a chrom ze znečištěné vody. [7-11]

## 2.2.2 Stabilizace nZVI

Jelikož jsou připravené nanočástice nulamocného železa málo odolné proti vzdušnému kyslíku, ihned se oxidují, a proto je nutno je stabilizovat, abychom zabránili oxidaci. Musí se použít stabilizátor, který tomu zabrání, ale zároveň zachová důležité vlastnosti, pro které jsou nanočástice železa využívány v praxi. [7-12]

Stabilizace nZVI je náročný proces, protože nanočástice mají velkou reaktivitu povrchu a mají velkou přitažlivost mezi jednotlivými částicemi díky jejich magnetickým vlastnostem. V průběhu posledních dvou desítek let se objevilo několik látek, které jsou vhodné pro stabilizaci těchto částic. Jedny z možných stabilizátorů jsou thiooly, křemík, povrchově aktivní látky, polymery, ve vodě rozpustné polysacharidy, polyakrylová kyselina a dlouhé řetězce alkoholů. Jakmile se nanočástice připraví a nejsou v inertní atmosféře, ihned se obalí oxidickou vrstvou. Vznikají tak tzv. core-shell struktury, kdy je uprostřed jádro částice nulamocného železa a obal je tvořený oxidy železa nebo hydroxid-oxidem železitým. [8, 11, 13]



**Obr. č. 1:** Core-shell struktura nZVI s ukázkou reakcí, které mohou probíhat jak na povrchu, tak i uvnitř nanočástice [13]

### 2.2.2.1 Povrchově aktivní látky jako stabilizátory

Povrchově aktivní látky neboli surfaktanty je jedna z velkých skupin stabilizátorů používaných v koloidní chemii. V průběhu let byla v této oblasti využita řada

surfaktantů. Jeden z prvních byl dodecylbenzensulfonát sodný (SDBS), což je anionický surfaktant, u kterého bylo zjištěno, že vytváří na povrchu záporný náboj a tím snižuje schopnost částic spojovat se dohromady (agregovat). [7] Jako další byly využity například Tween 20 nebo Rhamnolipid. U všech se zjistilo, že dokáží kvalitně ochránit nanočástice, ale musí se použít jejich vysoké koncentrace. Navíc takto vzniklé částice mají menší pohyblivost v půdě při její dekontaminaci, což je jedna z hlavních aplikací nZVI. A některé surfaktanty mohou vykazovat toxicitu, což omezuje jejich následné použití v enviromentálních technologiích. [7, 11, 12]

### **2.2.2.2 Polymery jako stabilizátory**

Další velkou skupinou stabilizátorů koloidních částic před agregací jsou polymery a makromolekuly. Jedny z nejpoužívanějších syntetických polymerů jsou karboxymethyl celulóza (CMC), polyakrylová kyselina (PAA), polyaspartát (PAP), polyakrylamid (PAM) nebo polyvinylpyrolidon (PVP). Z přírodních polymerů jsou nejvíce používané guarové gumy, xanthanové gumy a polysacharidy. [7, 9-14]

Stabilita a polydisperzita se dá ovlivnit změnou koncentrace stabilizátorů. Podle použitého stabilizátoru se mění výsledné vlastnosti materiálu. Například CMC snižuje schopnost agregace nZVI, zvyšuje reaktivitu a zlepšuje pohyblivost v půdách. Při srovnávacích testech jednotlivých modifikátorů nejlépe dopadla CMC, která se ukázala jako nejefektivnější stabilizátor, protože nZVI zůstanou stabilní déle jak 48 hodin. Přitom zůstala zachována vysoká reaktivita nulamocného železa. [7]

## **2.3 Čištění vod a půd pomocí nZVI**

Znečištění půd a podzemních vod je v současné době velký problém mnoha zemí, a proto se vědci snaží najít nové postupy, jak se zbavit těchto látek, které tyto části životního prostředí znečišťují. Již od 90. let 20. století jsou známy nanočástice železa a postupem času se zjišťoval jejich potenciál pro tyto použití. Nanočástice železa mají velkou výhodu v tom, že jsou netoxické a jejich příprava je relativně levná. Jedna z velkých skupin látek, které znečišťují životní prostředí, jsou polychlorované uhlovodíky. nZVI jsou jedno z možných řešení tohoto problému, protože redukují chlorované uhlovodíky, přičemž chlor přechází na chloridy, které se v přírodě vyskytují běžně a jsou netoxické. [15-22]

### 2.3.1 Parametry nZVI pro využití při čištění vod

Aby mohly být nanočástice využity pro čištění vody, musí mít vhodné vlastnosti. Musíme znát nečistoty, které se v kontaminované vodě nachází, a právě na tyto nečistoty je vhodné upravit vlastnosti nanočástic. Jako hlavní vlastnosti, určující aplikaci nZVI v praxi jsou jejich velikost, rychlost pohybu ve vodném prostředí a typ stabilizátoru. [15, 16]

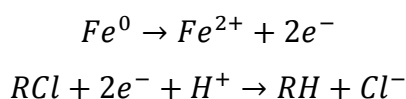
Velikost se musí pohybovat v rozumných mezích, aby se vyrovnal poměr mezi reaktivitou a dobou účinku. Tato hranice se u nZVI stanovila na 20 nm. Pod touto hranicí jsou částice hodně reaktivní a jejich účinek vydrží pouze krátkou dobu. Navíc se musí brát v úvahu i typ stabilizátoru. Pokud je nanočástice stabilizovaná oxidickou slupkou, dochází k nárůstu počtu molekul oxidů železa na povrchu částice a tím se redukuje množství nulamocného železa, které lze využít pro vlastní aplikaci. [10]

Pohyb částic ve vodném prostředí je dán hlavně typem stabilizátoru, protože pokud není částice obalená jinou molekulou, dochází k agregaci a tím k vyrušení vlastností, které nZVI mají. Jestliže se použijí surfaktanty pro stabilizaci, dochází k omezenému využití pro přírodu. Mnoho surfaktantů je toxických, a navíc můžou ve vodném prostředí reagovat s nečistotami a tím narušit obal nanočástice. Lepšího využití dosahují nanočástice obalené guarovou gumou nebo CMC, protože tyto látky jsou netoxické, levné a biodegradabilní. [7, 17, 18]

### 2.3.2 Mechanismus čištění vod

nZVI mají již reálné využití při čištění podzemních vod. V posledních letech se vyvinuly technologie, jak dopravit nanočástice železa do cílené oblasti a jak je poté bezpečně odstranit, aby dále nekontaminovaly vyčištěnou vodu. Hlavními sloučeninami, které znečišťují vodu, jsou polychlorované uhlovodíky, které jsou odpadními produkty při některých chemických výrobcích, dále sloučeniny chromu a arsenu. [7, 17]

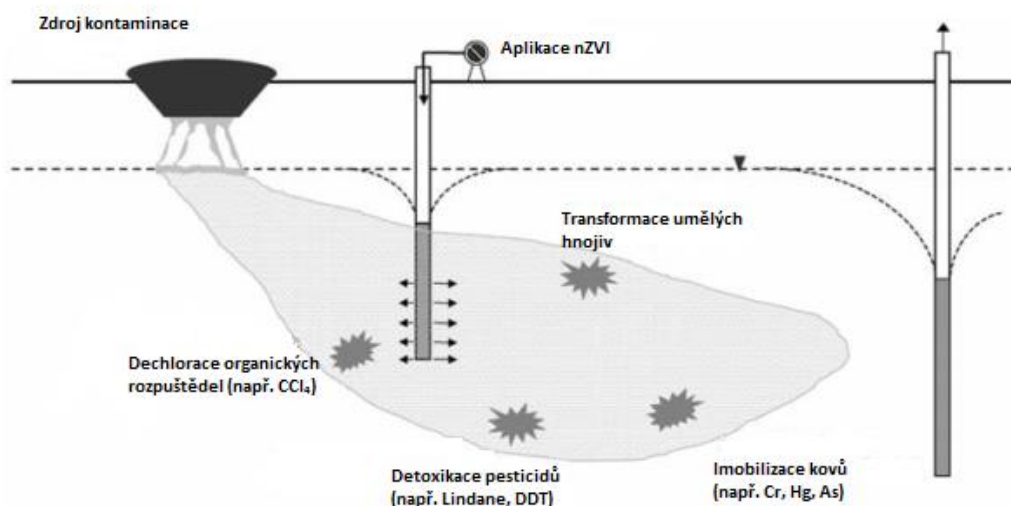
Při odstraňování polychlorovaných uhlovodíků dochází nejprve k oxidaci železa na železnaté ionty a vzniklé elektrony redukují polychlorovaný uhlovodíkový řetězec na samostatný alkan a chloridové ionty. [7]



Tato reakce se dá urychlit nahrazením části atomů železa jiným kovem, který zvýší rychlost elektronového přenosu. Nejvýznamnějším kovem, který tvoří slitiny se železem je palladium. Pro odstranění polychlorovaných bifenylů (PCB) jsou zapotřebí extrémnější podmínky, jako je vysoká teplota. Snížením velikosti částic dochází k zvětšení plochy povrchu a tím i rychlejší reakci, takže menší částice jsou vhodné pro odstranění PCB z vody bez použití vysoké teploty. [7, 18]

Nejlepší i nejrychlejší reakci poskytují nanočástice železa s malým obsahem palladia, které jsou stabilizované CMC. Tyto nanočástice vykazují rychlejší degradaci polutantů než částice stabilizované škrobem. Navíc se zmenšující se velikostí roste počet částic na povrchu a tím probíhá reakce ještě rychleji. Takto upravené částice se také dají využít pro odstranění anorganických polutantů (sloučeniny arsenu, chromu, uranu nebo technecia). Ve výsledku jsou asi pětikrát rychlejší a efektivnější v odstranění těchto nečistot než nestabilizované částice. [7, 9, 18]

V praxi se používá tzv. in situ degradace, kde do znečištěné podzemní vody aplikujeme nZVI ve formě suspenze, které jsou nesené proudem vody a postupně redukují polutanty, které se v ní nacházejí. Ihned po vpravení nanočástic do vody začíná reakce s polutanty. Nejrychlejší reakce probíhají v prvních dvou týdnech a poté nastává dlouhodobá dechlorace, která trvá přibližně dva roky. [17]



**Obr. č. 2:** Čištění podzemních vod in situ pomocí nZVI [17]



### 2.3.3 Mechanismus čištění půd

Mezi hlavní anorganické látky, která kontaminují půdu, patří arsen a jeho sloučeniny. Odstraňování arsenu probíhá obdobným způsobem jako u redukce organických polutantů v podzemních vodách. Opět zde probíhá aplikace nZVI ve formě suspenze. V půdách dochází hlavně k zastavení pohybu a dalšímu uvolňování arsenu jak do půdy, tak i do podzemních vod díky vazbě na vznikající oxidy železa. Tímto způsobem dochází k imobilizaci sloučenin chromu v oxidačním stavu VI a také sloučenin mědi. [7, 9, 15-22]

## 2.4 Polutanty v životním prostředí

Do životního prostředí proniká velké množství škodlivých a zdraví nebezpečných látek. Tyto látky mohou vznikat přirozeně, ale ve většině případů se do prostředí dostávají díky lidské činnosti, a to hlavně při průmyslových výroбах a nešetrném zacházení s odpady. Nečistoty se dělí do několika skupin, ať jsou to látky znečišťující ovzduší, vodu a půdu nebo ty, které přímo postihují rostliny a živé organismy. Ve vodě i ve vzduchu se polutanty šíří velmi rychle a mohou se rozšířit na velké území. Oproti tomu nečistoty v půdě se pohybují pomalu a mohou kontaminovat rostliny, které zde vyrostou. Látky se poté šíří v celém životním prostředí a mohou způsobovat problémy i na vzdálených místech od místa kontaminace. [18, 23]

Polutanty se dále dají rozdělit do dvou velkých skupin, a to na anorganické a organické látky. Mezi nejnebezpečnější organické látky, které znečišťují hlavně půdu a vodu patří polychlorované bifenyly (PCB), polychlorované dibenzo-paradioxiny (PCDD) a polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU). V ovzduší je to methan nebo styren. [23]

V ovzduší se může nacházet velké množství anorganických polutantů. Největší skupinou těchto látek jsou dusíkaté sloučeniny. Patří zde amoniak ( $\text{NH}_3$ ), oxid dusnatý (NO) a oxid dusičitý ( $\text{NO}_2$ ). Dále se v ovzduší mohou nacházet oxidy síry, oxidy uhlíku (hlavně oxid uhelnatý (CO) a uhličitý ( $\text{CO}_2$ )) a rtuť. Do povrchových i podzemních vod se mohou dostávat polutanty hlavně z průmyslových výrob. Zde jsou hlavním problémem sloučeniny kadmia (Cd), chromu (Cr), mědi (Cu), rtuti (Hg), olova (Pb), zinku (Zn), stříbra (Ag) a arsenu (As). [23]

## 2.4.1 Chrom

Chrom se v přírodě vyskytuje jen velmi vzácně a jediná významnější ruda, ze které se získává je chromit ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Je to stříbrolesklý, nekorodující kov, který málo reaguje se zředěnými kyselinami a v koncentrovaných se pasivuje. Využívá se při ochraně výrobků proti korozi. Bohužel sloučeniny chromu v oxidačním stavu VI jsou jedovaté a velmi často se dostávají do životního prostředí. [5, 6]

### 2.4.1.1 Toxicita chromu

Již dlouhou dobu je prokázána toxicita chromu a jeho karcinogenita u zvířat i lidí. Bylo také prokázáno, že sloučeniny chromu způsobí poškození DNA (mutagenita), inhibici enzymů, cytotoxicitu a úbytek množství některých vitamínů. Chrom v oxidačním stavu III byl dlouho dobu považován za netoxický, ale po podrobnějších studiích se objevila toxicita i u těchto sloučenin. Hlavním problémem u těchto látek je uvolňování chromu v oxidačním stavu II, který je vysoce nebezpečný. [24-28]

### 2.4.1.2 Redukce chromu

Moderní způsob odstraňování sloučenin chromu je pomocí nZVI, které jsou v komplexu s bentonitem. Bentonit snižuje schopnost agregace nanočástic železa a nijak nenarušuje vlastnosti nZVI. U toho komplexu byla zjištěná vysoká účinnost při odstranění chromu ( $\text{Cr(VI)}$ ) a také fenolu. Tento komplex prokazoval i vysokou účinnost při redukci olovnatých, měďnatých a zinečnatých iontů z odpadních vod. [29, 30] Další možností je využití uhlíkových nanotrubiček, ve kterých jsou zakomponovány nanočástice železa. Tento komplex vykazoval vysokou stabilitu a také dobře redukoval sloučeniny chromu v oxidačním stavu VI. [31]

## 2.4.2 Stříbro

Stříbro patří mezi ušlechtilé kovy. V přírodě se nachází jen zřídka, a to buď v ryzí formě nebo v podobě sulfidických rud jako jsou argentit  $\text{Ag}_2\text{S}$  nebo proustit  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ . Stříbro je skvělý vodič elektriny i tepla, má vynikající kujnost a tažnost a díky těmto vlastnostem našel využití v elektrotechnice, šperkařství, mincovnictví a také při výrobě fotografií. Nejčastější anorganické sloučeniny jsou stříbrné sloučeniny, a to převážně halogenidy či oxidy. [5, 6]

#### **2.4.2.1 Toxicita stříbra**

Stříbrné ionty mohou být toxické pro životní prostředí. Jejich toxicita není tak vysoká jako u arsenu nebo chromu, ale může být potencionální hrozbou. Způsobů, jak se stříbro může dostat do lidského organismu, je hned několik. Častým způsobem je vzdechnutí prachových částic obsahujících stříbro nebo také pomocí jehel. Pokud se koncentrace stříbra příliš zvýší, může dojít k akutním příznakům otravy jako je zvýšený krevní tlak, zvracení či špatné dýchání. Chronické příznaky jsou například odumírání ledvin a jater. Jeden z častých příznaků při dlouhodobém vystavení stříbra je pigmentace kůže, kdy se stává naředlou. I přes tyto věci se stříbro jeví spíše netoxické a k nemocem dochází pouze při dlouhodobém kontaktu. [32, 33]

V posledních letech spíše dochází k problémům s toxicitou nanočástic stříbra. Bylo zjištěno, že mají silné antibakteriální účinky, ale toxicita na lidech a zvířatech zatím nebyla plně prozkoumána. Nanočástice stříbra se mohou uvolňovat z produktů, na kterých jsou nanoseny a tím se dostat do životního prostředí. Tyto problémy jsou nyní předmětem zkoumání mnoha studií. [34]

#### **2.4.3 Arsen**

Arsen je taktéž jedna z hlavních vysoce toxických látek, které mohou poškozovat živé organismy. Arsen je na vzduchu málo stálý a má schopnost se oxidovat. Používá se při výrobě některý slitin, ale znečišťuje přitom výrobní zařízení. Díky jeho toxicitě se dá využít jako insekticid nebo fungicid. Také z těchto látek se může dostávat zbytkový arsen do půdy. [5, 6]

##### **2.4.3.1 Toxicita arsenu**

Arsen je toxický nejen pro živočichy, ale i pro rostliny. Má totiž schopnost kumulovat se v živých buňkách. Pro rostliny je smrtící koncentrace arsenu v rozmezí od 0,01 do 5 µg/g. Zjistilo se, že je malá šance, aby se zvíře nakazilo arsenem tak, že sní toxikovanou rostlinu, protože ta dříve zemře. U živočichů je toxická dávka vyšší a liší se u jednotlivých druhů. U savců se arsen hromadí hlavně ve vlasech a nehtech, kde normálně vyskytuje v malých množstvích (méně než 0,3 µg/g). [35, 36]

Arsen se může vyskytovat v různých formách, kdy nejzávažnější jsou anorganické sloučeniny s arsenem v oxidačním stavu III. Smrtelná dávka pro člověka se pohybuje v rozmezí 1 až 3 mg/kg. Nejčastějšími projevy akutní toxicity jsou

problémy se zažíváním, zvracení, průjem, krev v moči, křeče, koma až smrt. Projevy chronické toxicity jsou poškození až zčernání kůže, cukrovka, cirhóza jater a další. [35, 36]

#### **2.4.4 Měď**

Měď je kov, který je známý již od pravěku. Nachází se jak v ryzí formě, tak i ve formě sloučenin, například kuprit nebo chalkopyrit. Měď slouží k výrobě mnoha součástek v elektronice, protože dobře vede elektřinu i teplo. Dále je součástí mnoha slitin, jako je bronz nebo mosaz. Na povrchu se oxiduje pomocí vzdušného kyslíku a vzniká měděnka. [5, 6]

##### **2.4.4.1 Toxicita mědi**

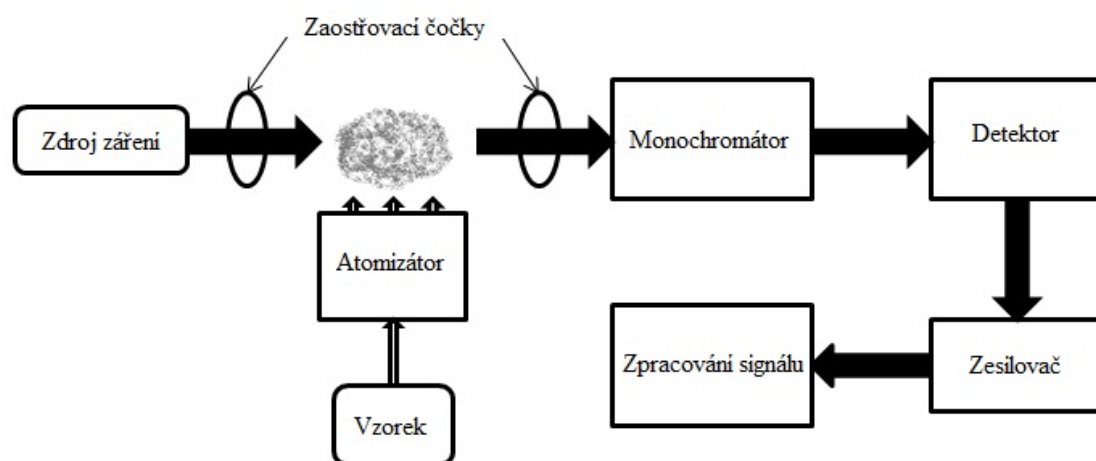
Měď patří mezi biogenní prvky a je důležitá pro syntézu ATP u rostlin. Bohužel se s rozvojem průmyslu a těžby dostává zbytková měď do životního prostředí. Tyto zbytky se poté dostávají do půdy a mohou ovlivnit hlavně rostliny, protože nastává přesycení rostliny sloučeninami mědi. U nich poté dochází k pomalejšímu růstu a nedostatku chlorofylu v listech. Vytváří se tak oxidativní stres a mohou v rostlině vznikat reaktivní kyslíkové radikály. Toto přesycení mědi bylo dokázáno například u rostliny tařinky horské. [24, 25, 37]

##### **2.4.4.2 Redukce mědi**

Jeden z možných způsobů redukce měďnatých iontů ze znečištěných vod je pomocí speciálních filtrů tvořených z uhlíkových nanotrubiček v matrici tvořené polyakrylovou kyselinou a polyvinyl alkoholem. V této matrici jsou přichycené nanočástice nulamocného železa, které mají schopnost redukce polutantů. Tento materiál je vložen do znečištěné vody, ve které jsou měďnaté ionty. nZVI v materiálu redukuje ionty na měď, kterou zachytávají na povrchu. Po dokončení reakce je jednoduché odstranit tento filtr, aby se zabránilo možné kontaminaci. Ukázalo se, že tyto filtry jsou vhodné i pro odstraňování sloučenin dalších těžkých kovů jako jsou olovnaté, chromové a arseničné sloučeniny. [38] Další z možných způsobů, jak odstranit měď ze znečištěných podzemních vod je pomocí speciálních trojrozměrných struktur vytvořených z nanočástic nulamocného železa. [39]

## 2.5 Atomová absorpční spektroskopie

Atomová absorpční spektroskopie je jedna ze spektroskopických metod studia látek. Využívá se k stanovení množství prvků ve vzorku. Touto metodou se dá stanovit více než 60 prvků, a to s vysokou citlivostí. Tato metoda je založená na tom, že stanovovaný vzorek se převede na aerosol, který je zaveden do plamene. V plamenu se tento vzorek odpaří a na základě interakce s paprskem světla vhodné vlnové délky dochází k přechodu do excitovaného stavu. Při tomto přechodu dochází k úbytku intenzity světla, která se zaznamenává a z přístroje jsou získána data o absorbanci. Pro každý prvek je nutné si nejdříve připravit kalibrační řadu před samotným měření daného vzorku. [40, 41]



**Obr. č. 3:** Schéma uspořádání jednotlivých částí atomového absorpčního spektrometru (Zdroj: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File%3ABlockDiagram.JPG>, citováno: 26. 4. 2017)

Každý atomový absorpční spektrometr se skládá ze čtyř základních částí. Těmi jsou zdroj monochromatického záření, atomizátor, monochromátor a detektor. Zdrojem záření bývá často výbojka s dutou katodou. Tato výbojka emituje čárové spektrum prvku, ze kterého je vyrobena. Díky tomu je dána vysoká selektivita a dokáží se stanovit koncentrace mnoha prvků. Atomizátor je zařízení, které převádí daný vzorek na volné atomy. Na to se využívá plamen, který má teplotu alespoň 2000 kelvinů. Nejčastěji se využívá laminární plamen, který se získává hořením směsi acetyleny a vzduchu. Vzorek se do atomizátoru přivádí ve formě aerosolu. Navíc se dá hlavice hořáku upravovat podle potřeby pro měření daného vzorku. Po atomizátoru

následuje monochromátor, který slouží k rozdělení záření na dané vlnové délky. Poslední částí je detektor, kde dochází k detekci toku záření. Nejčastějším detektorem bývá fotonásobič. Zjišťuje se rozdíl intenzity původního a prošlého záření a díky těmto informacím se získají hodnoty absorpance a koncentrací sledovaných atomů ve vzorku. [40, 41]

## 3 Experimentální část

### 3.1 Použité materiály

#### 3.1.1 Chemikálie

Pro realizaci experimentů byly využity následující chemikálie:

- 65% kyselina dusičná, HNO<sub>3</sub>, p. a., Penta
- 35% kyselina chlorovodíková, HCl, p. a., Penta
- Hydroxid sodný mikroperly, NaOH, p. a., 98,5%, Lach-Ner
- Roztok methylenové modři, koncentrace  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l
- Anhydrid kyseliny maleinové, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, p. a., 99,5%, Lachema
- Dusičnan stříbrný, AgNO<sub>3</sub>, p. a., Fagron
- Pentahydrát síranu měďnatého, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, p. a., 99,0%, Lachema
- Copper standard for AAS, Cu, 1000 mg/l, Fluka
- Nanokrystalické nulamocné železo – Fe(0) pyroforické (NANOIRON s.r.o) stabilizované ve vodné disperzi pomocí PAA nebo PEI
- Nanokrystalické nulamocné železo stabilizované oxidickou vrstvou Nanofer STAR (NANOIRON s.r.o.)

#### 3.1.2 Pomůcky a přístroje

Při práci v laboratoři bylo použito běžné laboratorní sklo (kádinky, odměrné baňky, odměrné válce). Vzorky byly odebírány pomocí automatických pipet Vitrum o rozsahu objemů 100-1000 µl a 0,5-5 ml.

K míchání vzorků byly využity rotační magnetické míchačky značky Heidolph Mr Hei-Mix S.

Měření pH probíhalo pomocí pH metru značky Eutech pH 700.

Vážení chemikálií probíhalo na analytických vahách AND HM-120.

Měření absorpčních spekter probíhalo na spektrometrech od firmy AnalytikJena. Jednalo se o přístroje Specord S 600 pro měření UV/Vis spekter a atomový absorpční spektrometr s plamenovou atomizací (FA-AAS) ContrAA ® 300 vybavený kontinuálním zdrojem záření (xenonová lampa) a Echelle dvojitým monochromátorem s rozlišením 2 pm.

## 3.2 Popis experimentálních postupů

### 3.2.1 Roztoky

Na první kinetické experimenty byl použit roztok methylenové modři o koncentraci  $2 \cdot 10^{-3}$  M, který byl v reakčním systému naředěn na koncentraci  $5 \cdot 10^{-6}$  M. Bylo tedy odebráno 0,25 ml roztoku a ten byl naředěn do odměrné baňky o objemu 100 ml.

Pro úpravu pH byly použity 0,1 M roztoky NaOH a HCl. Na přípravu NaOH bylo rozpuštěno 0,4 g ve 100 ml odměrné baňce. Roztok HCl byl připraven z koncentrovaného roztoku 35% HCl, kdy z něj bylo odpipetováno 0,9 ml do 100 ml odměrné baňky, kde byl roztok doplněn po rysku destilovanou vodou.

Pro přípravu roztoku mědi byl použit  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Bylo naváženo 80 mg modré skalice a toto množství bylo rozpuštěno destilovanou vodou v odměrné baňce o objemu 100 ml. Výsledná koncentrace mědi v roztoku tak byla 200 mg/l.

Pro přípravu kalibrační řady byl využit kalibrační roztok mědi o koncentraci 1 g/l. Tento roztok byl zředěn 100krát (0,5 ml kalibračního roztoku bylo naředěno 2% roztokem  $\text{HNO}_3$  na objem 50 ml). Poté byla připravena kalibrační řada o koncentracích 0,1; 0,2; 0,5; 1 a 2 mg/l. Bylo tedy postupně odebráno 0,5; 1; 2,5; 5 a 10 ml z dříve připraveného roztoku o koncentraci 10 mg/l, tyto objemy byly přelity do 50 ml odměrných baněk a doplněny po rysku 2% roztokem  $\text{HNO}_3$ .

2% roztok  $\text{HNO}_3$  byl připraven z 65% kyseliny dusičné. Do kádinky o objemu 1 litr bylo nalito 684,6 ml destilované vody a do ní bylo přidáno 15,4 ml 65%  $\text{HNO}_3$ .

Roztok stříbra pro první pokusy byl připraven z  $\text{AgNO}_3$ , kdy do 100 ml odměrné baňky bylo naváženo 31,5 mg  $\text{AgNO}_3$ , který byl rozpuštěn a doplněn po rysku destilovanou vodou. Výsledná koncentrace stříbrných iontů v takto připraveném roztoku byla 200 mg/l. Pro další pokusy s maleinovým pufrům bylo stejné množství dusičnanu stříbrného rozpuštěno v předem připraveném roztoku pufru.

Pro přípravu kalibrační řady pro AAS byl použit krystalický  $\text{AgNO}_3$ . Nejprve bylo připraveno 50 ml roztoku o koncentraci stříbra 200 mg/l (15,75 mg  $\text{AgNO}_3$  bylo rozpuštěno ve 2%  $\text{HNO}_3$  a doplněno po rysku). Následně byl tento zásobní roztok zředěn dvacetkrát na koncentraci 10 mg/l. Z toho roztoku byly připraveny další v kalibrační řadě o koncentraci stříbra 0,25; 0,5; 1; 1,5 a 2. Proto bylo odebráno postupně 1,25; 2,5; 5; 7,5 a 10 ml roztoku do 50 ml odměrných baněk a následně doplněno 2%  $\text{HNO}_3$  po rysku.



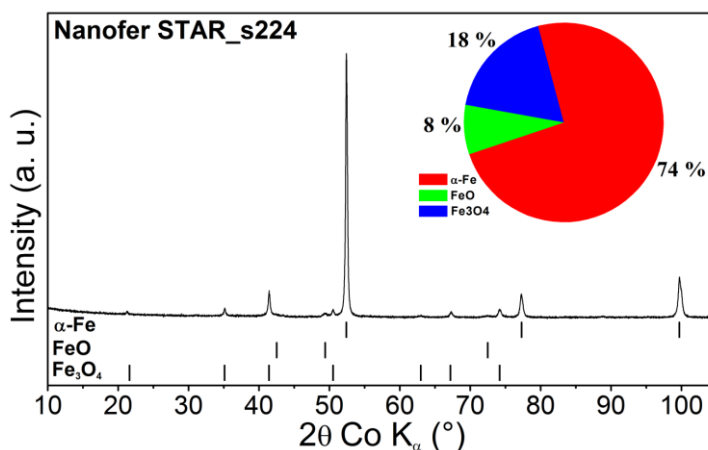
Maleinový pufr byl připraven smícháním určitých poměrů 0,4 M roztoku hydrogenmalonátu sodného a 0,2 M NaOH. Pro přípravu hydrogenmalonátu sodného bylo naváženo 1,6 g NaOH a 3,92 g anhydridu kyseliny maleinové a následně byly tyto látky rozpuštěny v destilované vodě ve 100 ml odměrné baňce a ta byla doplněna po rysku. Na 0,2 M roztok NaOH bylo potřeba rozpustit 0,8 g NaOH ve 100 ml odměrné baňce a ta se také doplnila po rysku destilovanou vodou. Poté se tyto roztoky smíchaly v určitém poměru, aby výsledný roztok měl požadované pH. Roztoky se připravovaly ve 100 ml odměrných baňkách a po přidání daných objemů roztoků (Tab. 1) byly doplněny po rysku destilovanou vodou.

pH	Hydrogenmalonát sodný	NaOH
5,2	12,5	7,2
6,0	12,5	26,9
6,8	12,5	44,4

**Tabulka 1:** Objemy jednotlivých roztoků pro přípravu maleinového pufru o daném pH.

### 3.2.2 nZVI

Byly testovány celkem 4 modifikace nanočástic nulamocného železa, jejichž disperze byly připraveny v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů (RCPTM) z nanočástic dodaných firmou NanoIron, která spolupracuje s RCPTM. Použity byly koncentrované vodné disperze pyroforického nZVI (forma pasty) o koncentraci Fe 75 hm.% stabilizované buď polyakrylovou kyselinou (PAA,  $M_w \approx 100.000$ ), nebo polyethyleniminem (PEI,  $M_w \approx 2.000$  a  $M_w \approx 750.000$ ), stabilizátory byly použity v koncentraci 5 hm.%. nZVI stabilizované oxidickou vrstvou (Nanofer STAR) bylo použito přímo ve formě prášku. Protože jeho složení odpovídá obsahu cca 75 hm.% Fe(0), bylo do reakčního systému v případě stejné navážky všech testovaných typů nZVI dodáváno přibližně stejné množství Fe(0).



**Obr. č. 4:** Rentgenová prášková difrakce nZVI s oxidickou slupkou (Nanofer STAR) s uvedením zastoupení jednotlivých fází určených z Mössbauerovy spektroskopie (převzato z propagačních materiálů RCPTM).

### 3.2.3 Provedení kinetických experimentů

#### 3.2.3.1 Redukce methylenové modři

Kinetické experimenty byly prováděny při laboratorní teplotě v kádinkách o objemu 250 ml. Do kádinky byl přelit  $5 \cdot 10^{-6}$  M roztok methylenové modři (100 ml). Poté bylo upraveno pH pomocí 0,1 M roztoků HCl a NaOH, aby byla hodnota v rozmezí od 5,5 do 6,0. Kádinka byla umístěna na magnetickou míchačku a roztok byl pomalu míchán. Do roztoku bylo přidáno 0,1 g nanočástic železa, resp. jejich disperze. Ihned po přidání byly spuštěny stopky a v pravidelných intervalech se reakční systém odstavil z míchačky, byl přiložen magnet, aby se odtáhly nanočástice a bylo odebráno asi 2,5 ml vzorku do plastové kyvety. Poté byla disperze vrácena zpět na míchačku a u vzorku v kyvetě bylo změřeno absorpční spektrum na UV/Vis spektrometru. Následně se změřený vzorek vrátil zpět do kádinky, aby byl zachován objem disperze. Nejprve byly měřené vzorky odebírány každých 30 sekund, po přibližně 5 minutách každou minutu, následně po 2, 5 a poslední vzorek po 10 minutách. Celková doba kinetického experimentu byla v rozmezí 40 minut až 1 hodiny.

#### 3.2.3.2 Redukce měďnatých iontů

Experimenty probíhaly opět ve 250 ml kádinkách. Do kádinky umístěné na magnetické míchačce bylo přelito 100 ml roztoku mědi o koncentraci 200 mg/l. Do roztoku bylo přidáno 200 mg disperze nanočástic železa stabilizovaných polyakrylovou kyselinou.

Nejprve byl proveden rychlejší experiment, kdy se odebíraly vzorky po dobu jedné hodiny v daných časových intervalech. Kádinka byla odložena z magnetické míchačky, nZVI byly odtaženy magnetem a bylo odebráno 125  $\mu\text{l}$  vzorku pomocí automatické pipety. Tento obsah byl napipetován do 25 ml odměrné baňky. Ta byla doplněna po rysku pomocí 2% roztoku  $\text{HNO}_3$ . Po skončení reakce byly všechny vzorky proměřeny na atomovém absorpčním spektrometru.

Další experiment probíhal v delším časovém intervalu. Disperze byla připravena stejně jako v předchozím pokusu, jen se lišily časy, ve kterých se odebíraly vzorky. Celkem trval experiment 48 hodin, kdy bylo odebráno 13 vzorků po 125  $\mu\text{l}$ , které byly opět naředěny 2% kyselinou dusičnou na objem 25 ml a obsah Cu byl změřen na AAS.

### **3.2.3.3 Redukce stříbrných iontů**

Experimenty byly opět prováděny za laboratorní teploty. Do kádinky o objemu 250 ml bylo přelito 100 ml roztoku  $\text{AgNO}_3$ , kde byla koncentrace stříbrných iontů 200 mg/l. Kádinka byla umístěna na magnetickou míchačku. Do roztoku bylo přidáno 0,2 g disperze nanočástic železa stabilizovaných polyakrylovou kyselinou. V půlhodinových intervalech bylo odebíráno 125  $\mu\text{l}$  vzorku z disperze, kde nZVI byly odtaženy magnetem. Vzorek byl napipetován do odměrné baňky o objemu 25 ml a ta byla doplněna po rysku 2% roztokem  $\text{HNO}_3$ . Celková doba experimentu činila 4 hodiny. Po této době byly proměřeny obsahy stříbra na AAS.

Následně byly prováděny experimenty při různých hodnotách pH udržovaných pufrů. Nejprve byl proveden pokus s acetátovým pufrům, který se bohužel neukázal jako vhodný, protože redukce probíhala příliš rychle a pufr nedokázal udržet své pH. Následně byl použit maleinový pufr. Tento pufr má dostatečnou pufrací kapacitu v rozmezí od pH 5,2 do 6,8. Pro experimenty byly použity pufrů s pH 5,2; 6,0 a 6,8. Pokusy probíhaly obdobně jako v předchozím případě. Do 250 ml kádinky byl přelit roztok pufru (100 ml), ve kterém byl rozpuštěn  $\text{AgNO}_3$ , aby byla koncentrace stříbra v něm 200 mg/l. Do roztoku bylo přidáno 100 mg disperze nanočástic železa stabilizovaných PAA. V daných časových intervalech bylo odebíráno 125  $\mu\text{l}$  vzorku, ze kterého byly odtaženy nanočástice magnetem. Vzorek byl napipetován do odměrné baňky a doplněn na objem 25 ml 2% roztokem  $\text{HNO}_3$ . Celková doba reakce se lišila v závislosti na pH roztoku. U pH 5,2 byla doba asi 12 minut, u pH 6,0 asi 20 minut a u 6,8 více než hodinu. Po odebrání vzorků byly změřeny obsahy stříbra na AAS. Tyto

experimenty byly provedeny celkem třikrát, aby byla ověřena statistická správnost výsledků.

Poté byly reakce, při kterých byl použit maleinový pufr, zopakovány pro nanočástice stabilizované oxidickou vrstvou (Nanofer STAR). Celkové reakční časy byly obdobné jako u předchozích experimentů. Následně byly tyto pokusy zopakovány, aby byla zajištěna správnost výsledků.

### 3.2.4 Kinetické výpočty

Po provedení veškerých experimentů bylo nutné zpracovat výsledky z pohledu určení rychlosti jednotlivých reakcí. Průběh redukce jednotlivých látek lze popsat pomocí kinetické rovnice pseudo-prvního řádu, kde rychlost reakce je úměrná koncentraci dané látky.

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c$$

Po zlogaritmování této rovnice dostáváme tvar:

$$\ln c = \ln c_0 - k \cdot t$$

kde  $c$  je koncentrace redukované látky v daném čase,  $c_0$  je počáteční koncentrace,  $k$  je zjišťovaná rychlostní konstanta a  $t$  je čas, ve kterém se odebíraly jednotlivé vzorky.

Skutečnou hodnotu rychlostní konstanty  $k$  dokážeme zjistit z grafu závislosti  $\ln c$  na čase  $t$ . Pokud tento graf proložíme přímkou lineární regrese získáme rovnici, jejíž směrnice je zjišťovaná rychlostní konstanta.

Dalším důležitým údajem pro výpočty rychlostních konstant a obecně pro vyhodnocení reakční rychlosti je poločas reakce, který vyjadřuje dobu, za kterou se počáteční koncentrace sníží na polovinu. Ten se pro reakci 1. řádu vypočítá podle následující rovnice:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

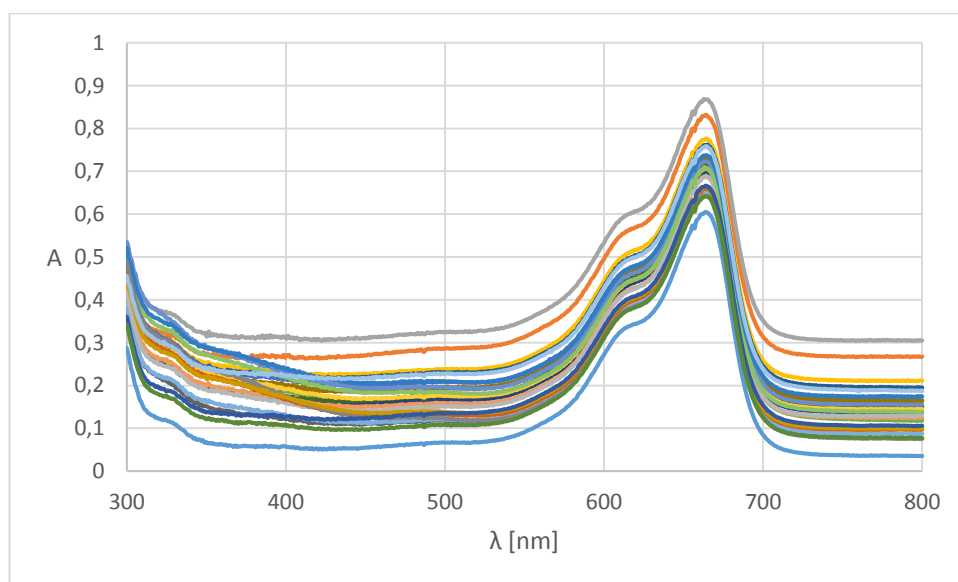
## 3.3 Výsledky a diskuze

V praktické části jsem se zaměřil na sledování vlivu jednotlivých stabilizátorů na rychlost redukce různých látek (modelových polutantů). V prvních experimentech s barvivem jsem zjišťoval, který stabilizátor pyroforického nZVI je nejvhodnější v porovnání se stabilizací oxidickou vrstvou (Nanofer STAR). Následně jsem

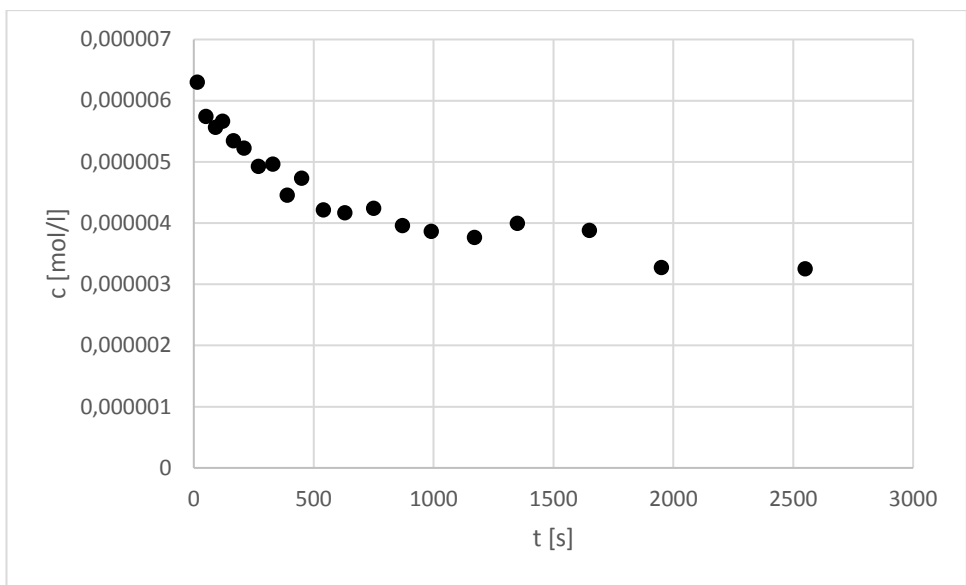
zjišťoval rychlost redukce a odstraňování měďnatých a stříbrných iontů již pouze s částicemi stabilizovanými polyakrylovou kyselinou.

### 3.3.1 Reakce s methylenovou modří

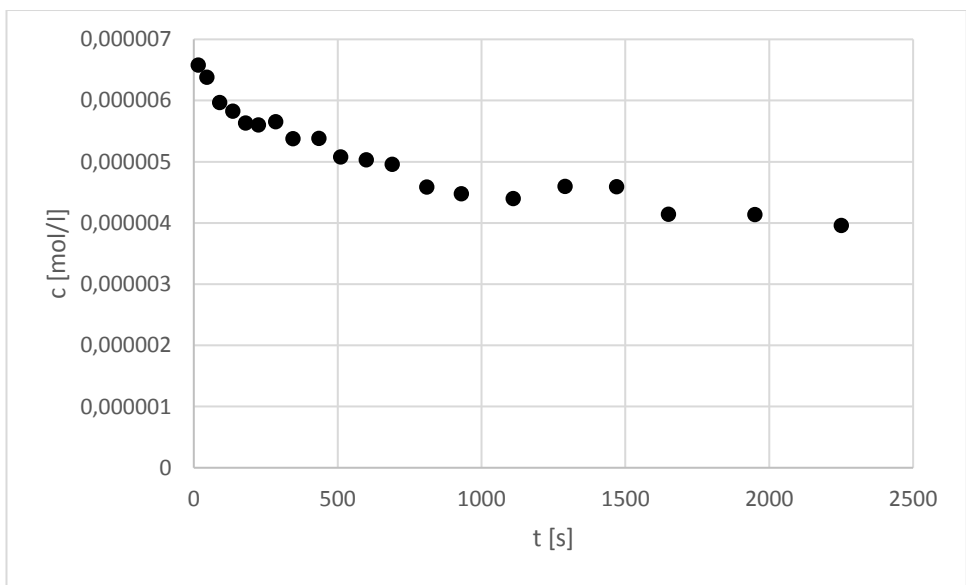
Při těchto experimentech byla zjišťována rychlost reakce v závislosti na použitém stabilizátoru. Nejprve byly použity nZVI stabilizované oxidickou vrstvou (Nanofer STAR). Po provedení těchto experimentů byly zjištěny reakční rychlosti pro pyroforické nZVI stabilizované PAA, PEI (obě dvě molekulové hmotnosti). Počáteční koncentrace barviva byla vždy  $5 \cdot 10^{-6}$  M a množství přídavku železa bylo konstantní – 0,1 g. Rychlost reakce se měnila pouze v závislosti na použité stabilizaci. U všech vzorků byla v průběhu reakce měřena absorpční spektra, protože redukovaná forma methylenové modře je bezbarvá na rozdíl od výrazné modré barvy výchozí oxidované formy s absorpčním maximem při 665 nm. Z hodnot absorbancí pro jednotlivé časy byly sestaveny grafy kinetických křivek. Pro konstrukce kinetických křivek byly absorbance přepočteny na koncentrace za pomoci hodnoty molárního absorpčního koeficientu pro methylenovou modř a vlnovou délku 665 nm  $\epsilon=95000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Všechna měření byla zopakována třikrát kvůli ověření reprodukovatelnosti.



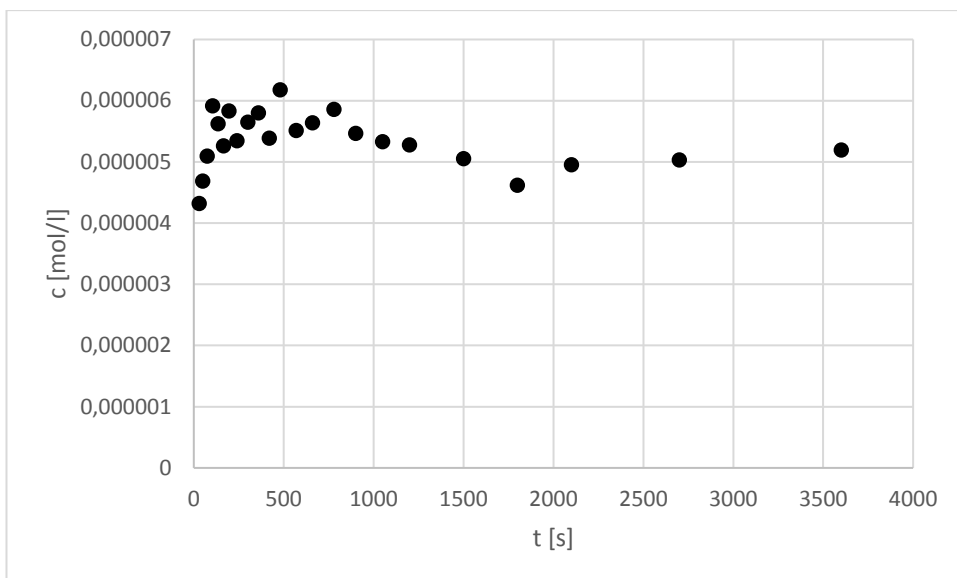
**Obr. č. 5:** Závislost absorbance roztoku methylenové modře v kinetickém experimentu s PEI na době reakce.



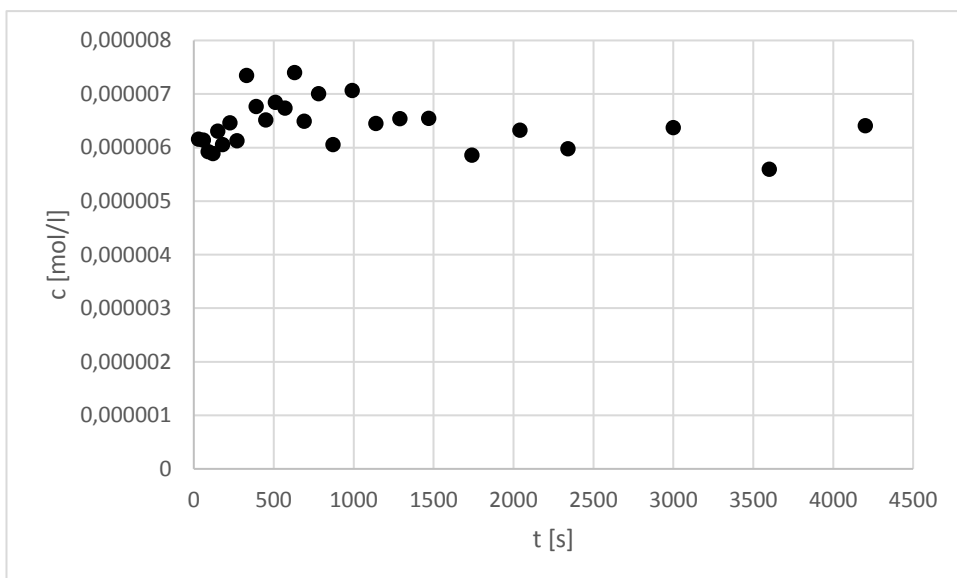
**Obr. č. 6:** Kinetická křivka redukce methylenové modře pomocí nZVI stabilizovaném oxidickou vrstvou (Nanofer STAR).



**Obr. č. 7:** Kinetická křivka redukce methylenové modře pomocí nZVI stabilizovaném PAA.



**Obr. č. 8:** Kinetická křivka redukce methylenové modře pomocí nZVI stabilizovaném PEI o  $M_w \approx 2.000$ .



**Obr. č. 9:** Kinetická křivka redukce methylenové modře pomocí nZVI stabilizovaném PEI o  $M_w \approx 750.000$ .

U všech experimentů byly zjišťovány rychlostní konstanty, jejichž průměrné hodnoty ze tří provedených měření jsou uvedené v tabulce 2.

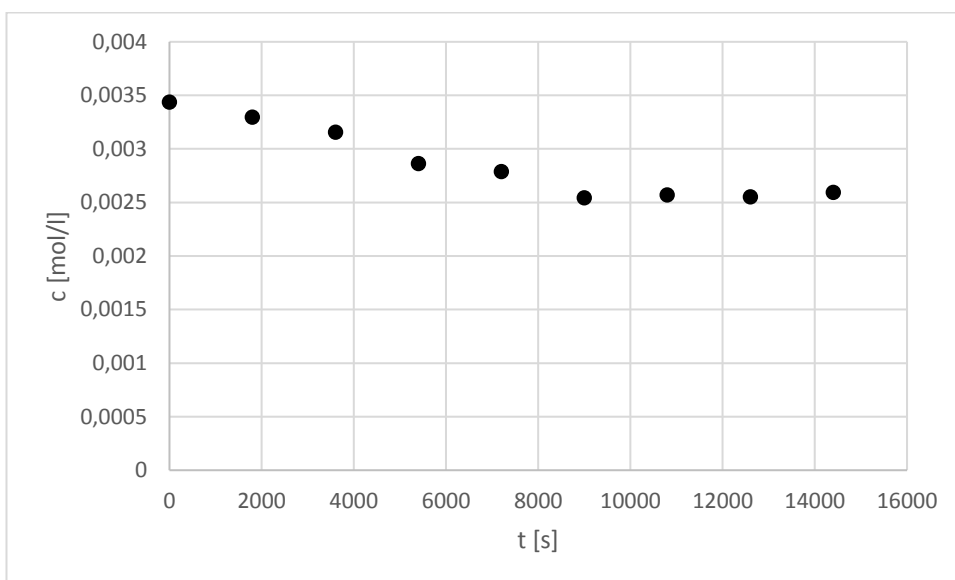
Typ nZVI	k [s <sup>-1</sup> ]
Nanofer STAR	0,0002
PAA	0,00035
PI (1. $M_w$ )	0,00002
PI (2. $M_w$ )	0,00001

**Tabulka 2:** Rychlostní konstanty pro redukce methylenové modře jednotlivými typy nanočástic železa. Konstanty jsou spočteny jako průměr ze tří měření.

Z tabulky 2 je vidět, že rychlost reakce u nanočástic železa stabilizovaných PAA je srovnatelná s rychlostí redukce nZVI s oxidickou vrstvou. Ostatní pokusy s polyethyleniminem byly příliš pomalé pro další použití a methylovou modř redukovaly tyto částice velmi málo i po delším časovém období.

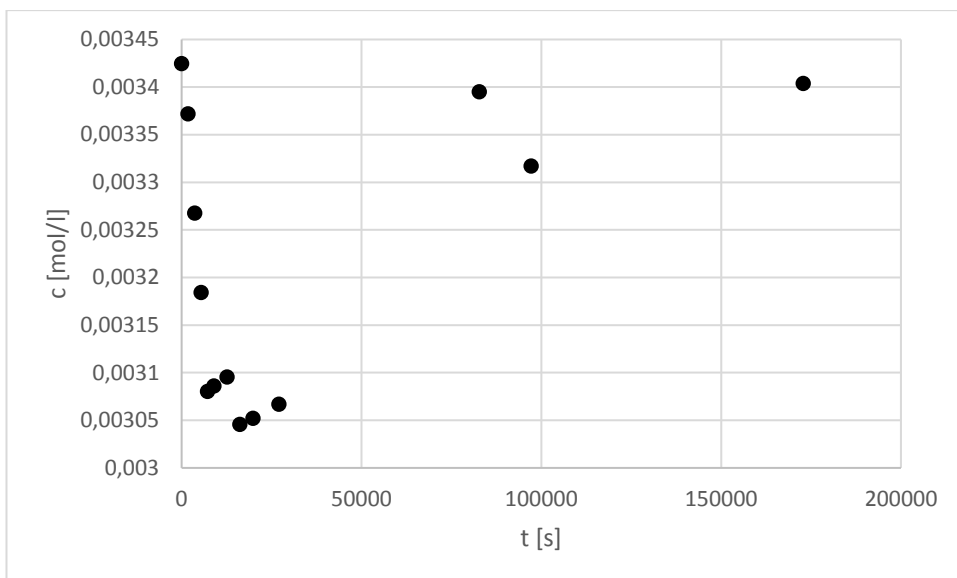
### 3.3.2 Redukce měďnatých iontů

Při těchto experimentech se sledovala rychlost redukce měďnatých iontů z roztoku  $\text{CuSO}_4$ . Pro tuto reakci byly použity nZVI stabilizované pouze PAA, protože na rozdíl od stabilizace pomocí PEI vykazovaly vysokou rychlost reakce. Nejprve bylo provedeno krátkodobé sledování reakce (4 hodiny) a poté byl proveden experiment, který trval dva dny.



**Obr. č. 10:** Závislost koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  na čase pro redukci pomocí nZVI stabilizovaném PAA, doba reakce 4 hodiny.



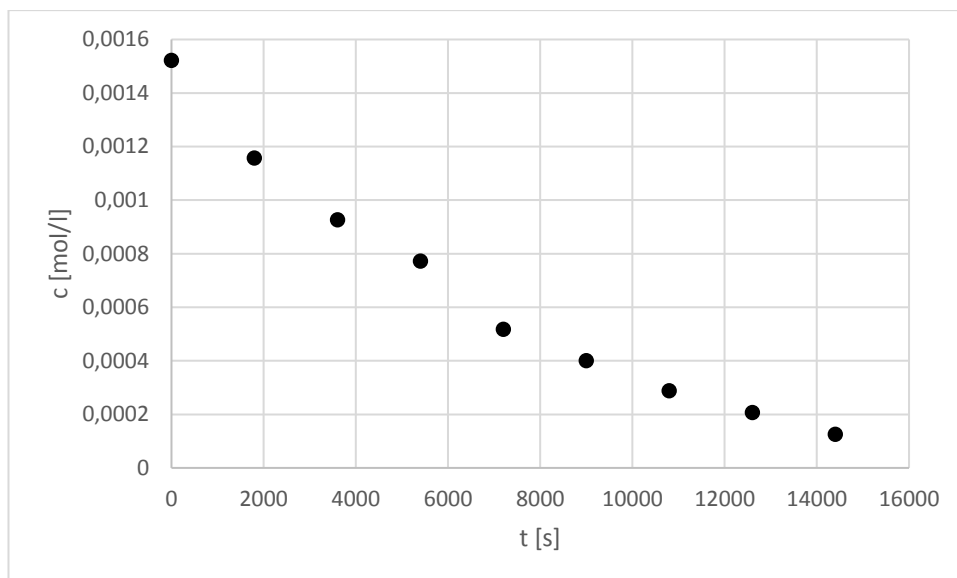


**Obr. č. 11:** Závislost koncentrace  $\text{Cu}^{2+}$  na čase pro redukci pomocí nZVI stabilizovaném PAA, doba reakce 2 dny.

Dlouhodobý experiment potvrdil, že měďnatý kation se v prvních několika hodinách redukuje, ale již po jednom dni se jeho koncentrace v roztoku vrací přibližně na původní, a proto nemělo smysl pokračovat v těchto experimentech dále. Navíc byla rychlost reakce relativně nízká, rychlostní konstanta pouze  $0,00002 \text{ s}^{-1}$ . Za dobu reakce neklesla koncentrace ani na polovinu počáteční hodnoty.

### 3.3.3 Redukce stříbrných iontů

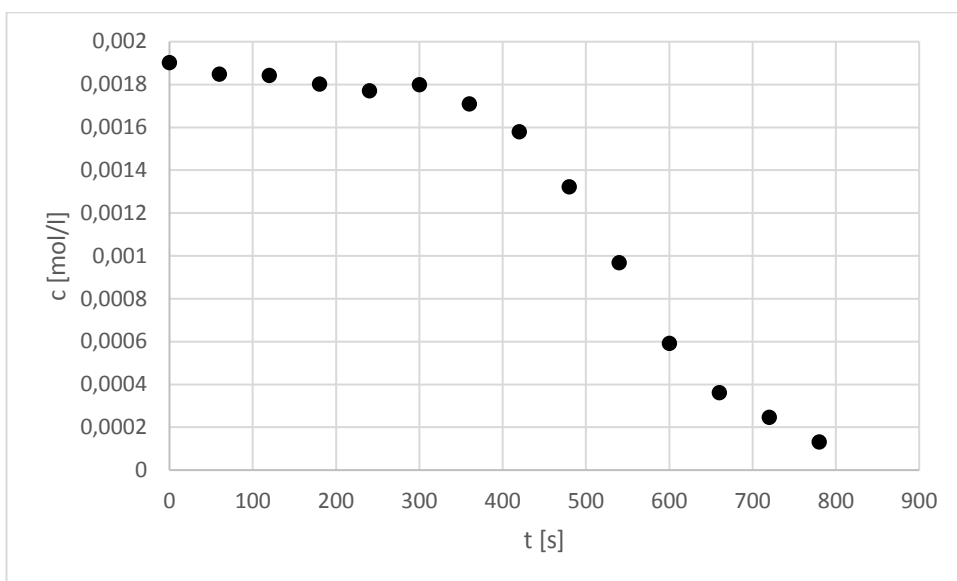
Pro redukci stříbrných iontů byly opět použity nanočástice pyroforického železa stabilizované PAA a jako srovnávací byly použity nZVI s oxidickou vrstvou. Nejprve byla proměřena rychlost redukce pro roztok  $\text{AgNO}_3$  ve vodě bez úpravy pH.



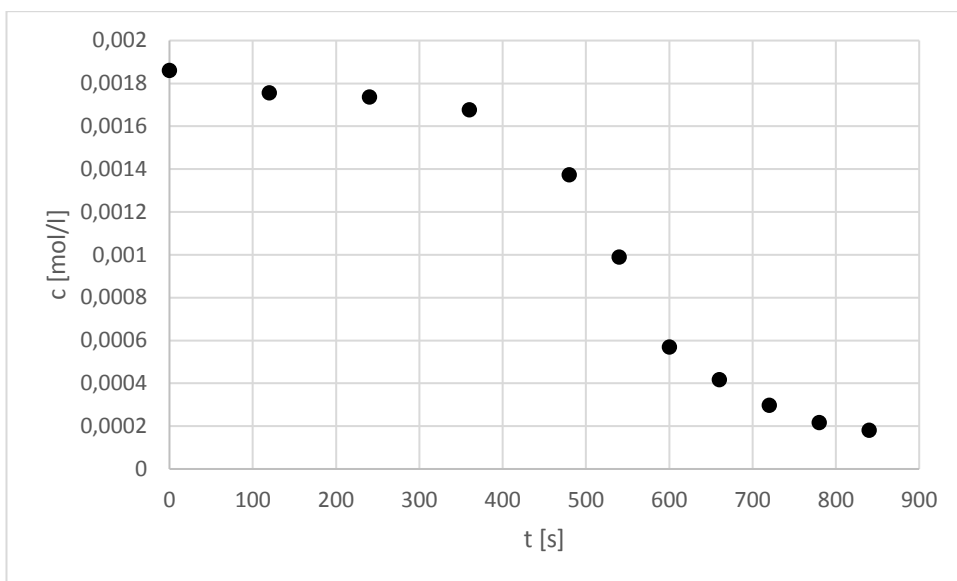
**Obr. č. 12:** Závislost koncentrace  $\text{Ag}^+$  na čase pro roztok  $\text{AgNO}_3$  ve vodě ( $c_{\text{Ag}} = 200 \text{ mg/l}$ ) při použití nZVI stabilizovaných PAA ( $m = 0,2 \text{ g}$ ).

Rychlostní konstanta pro tento experiment byla  $0,0002 \text{ s}^{-1}$  a čas, kdy se koncentrace  $\text{Ag}^+$  snížila na polovinu byl 3466 s.

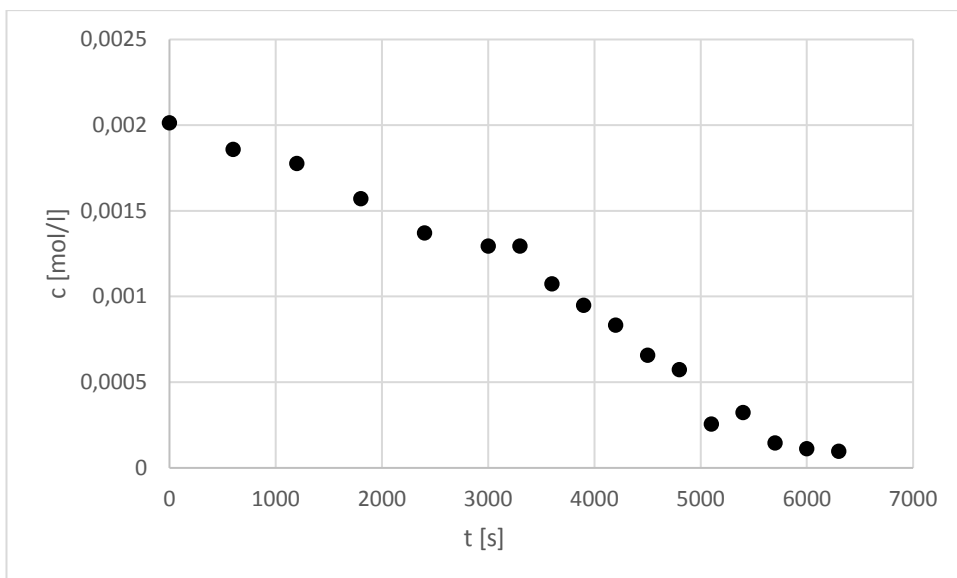
U dalších experimentů byl použit maleinový pufr, aby se mohla proměřit rychlost reakce v závislosti na pH roztoku. Právě tento pufr se jevil jako nejlepší, protože nevytvářel se stříbrem sloučeniny, a navíc měl rozsah pH v mezích (rozmezí pH 5,2 – 6,8), kdy redukce pomocí použitých typů nanočástic železa probíhá optimální rychlostí z hlediska délky kinetického experimentu. Byly využity pufry o pH 5,2; 6,0 a 6,8. Pro každou hodnotu pH byla provedena reakce s nZVI stabilizovaném PAA. Každé měření bylo zopakováno třikrát kvůli ověření reprodukovatelnosti a provedení správného statistického zpracování.



**Obr. č. 13:** Závislost koncentrace  $\text{Ag}^+$  na čase pro redukci pomocí nZVI stabilizovaném PAA ( $m = 0,2 \text{ g}$ ) při pH 5,2.

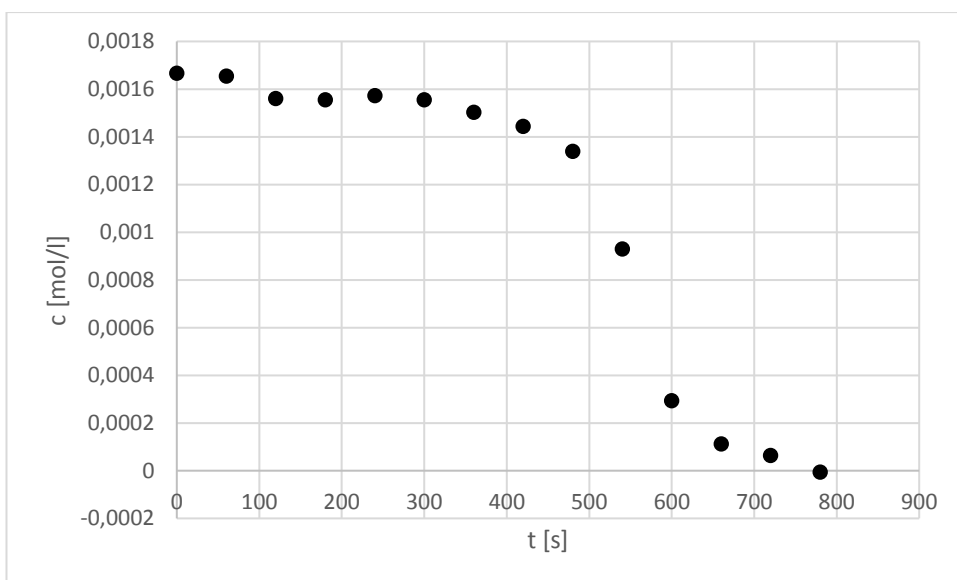


**Obr. č. 14:** Závislost koncentrace  $\text{Ag}^+$  na čase pro redukci pomocí nZVI stabilizovaném PAA ( $m = 0,2 \text{ g}$ ) při pH 6,0.

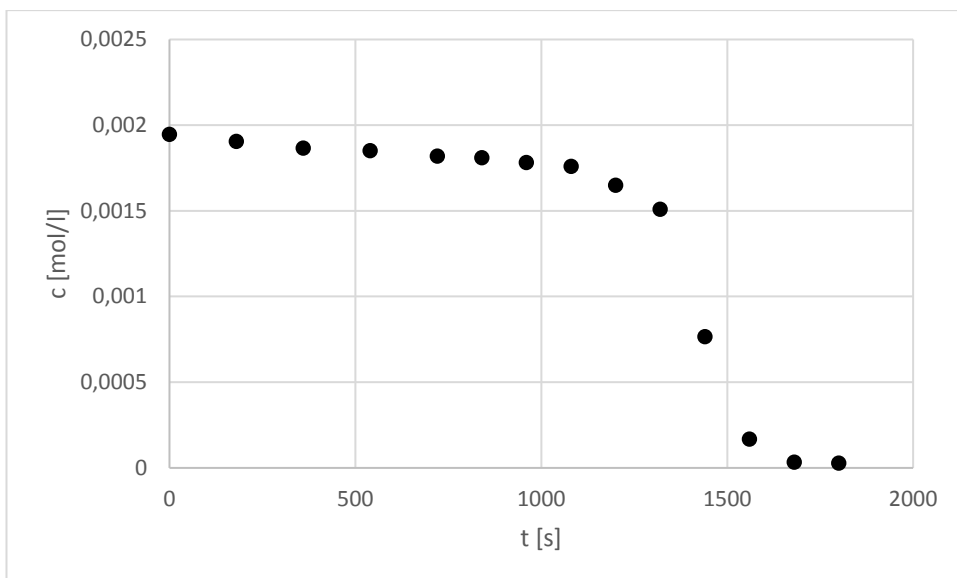


**Obr. č. 15:** Závislost koncentrace  $\text{Ag}^+$  na čase pro redukci pomocí nZVI stabilizovaném PAA ( $m = 0,2 \text{ g}$ ) při pH 6,8.

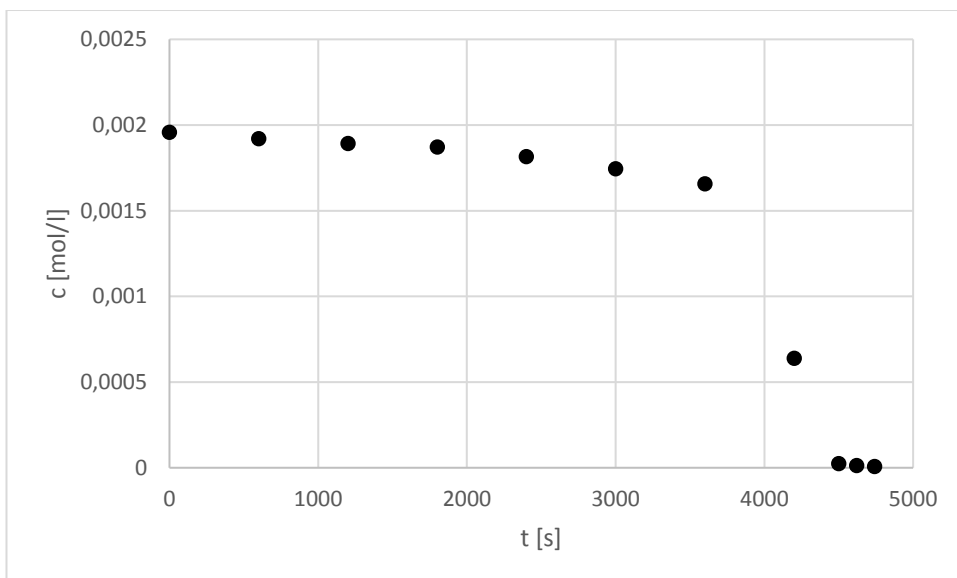
Experimenty byly zopakovány pro nanočástice železa stabilizované oxidickou vrstvou (Nanofer STAR). V každém z nich byla koncentrace stříbra 200 mg/l a navážka nZVI 0,2 g. I tyto pokusy byly provedeny třikrát kvůli ověření reprodukovatelnosti.



**Obr. č. 16:** Závislost koncentrace  $\text{Ag}^+$  na čase pro redukci pomocí nZVI stabilizovaném oxidickou vrstvou ( $m = 0,2 \text{ g}$ ) při pH 5,2.



**Obr. 17:** Závislost koncentrace  $\text{Ag}^+$  na čase pro redukcí pomocí nZVI stabilizované oxidickou vrstvou ( $m = 0,2 \text{ g}$ ) při pH 6,0.



**Obr. 18:** Závislost koncentrace  $\text{Ag}^+$  na čase pro redukcí pomocí nZVI stabilizované oxidickou vrstvou ( $m = 0,2 \text{ g}$ ) při pH 6,8.

U všech naměřených experimentů byly zjištěny rychlostní konstanty (z rychlé fáze reakce), indukční časy (doba pomalé první fáze reakce) a poločasy reakce. Indukční čas určuje, kdy se průběh reakce vzrůstá skokově oproti, tedy kdy se redukce začne výrazně zrychlovat. V následující tabulce jsou shrnuty všechny rychlostní konstanty, indukční časy i poločasy jednotlivých reakcí.

	pH	k [s <sup>-1</sup> ]	t <sub>ind</sub> [s]	t <sub>1/2</sub> [s]
PAA	5,2	0,0056	300	423,8
	6,0	0,0036	360	555,3
	6,8	0,0005	3600	4986,3
Nanostar	5,2	0,0115	420	480,3
	6,0	0,0029	1080	1319,0
	6,8	0,0015	3600	4062,1

**Tabulka 3:** Srovnání rychlostních konstant, indukčních časů a poločasů reakce pro redukcí Ag<sup>+</sup> pomocí nZVI stabilizovaných PAA nebo oxidickou vrstvou. Výsledky jsou průměrem ze tří měření.

Z tabulky 3 můžeme pozorovat, že při pH 6,0 je výhodnější použít nanočástice železa stabilizované polyakrylovou kyselinou. Při pH 5,2 a 6,8 je vhodnější použít nZVI stabilizované oxidickou vrstvou. Z obecnějšího pohledu ovšem lze konstatovat, že rychlost redukce je ve všech těchto případech srovnatelná (celkový průběh reakce ovlivňuje nejen rychlá, ale i pomalá reakční fáze), takže o použití typu stabilizace budou rozhodovat další požadavky na reakční systém z praktického pohledu (ekonomika, skladovatelnost, snadnost aplikace).

Při odbourávání stříbrných iontů hraje velkou roli pH připraveného roztoku. S rostoucím pH narůstá indukční čas i poločas reakce, odbourávání tedy probíhá pomaleji. Rychlostní konstanta klesá v závislosti na rostoucím pH. Nejrychlejší reakce probíhá při pH 5,2 (t<sub>1/2</sub> přibližně 450 s) a nejpomalejší při pH 6,8 (t<sub>1/2</sub> v rozmezí 4000–5000 s v závislosti na použité stabilizaci). Ukázalo se, že poločasy reakcí a indukční časy jsou menší u nZVI stabilizovaných PAA, ale rychlostní konstanta je menší než u stabilizace oxidickou vrstvou (kromě reakce při pH 6,0).

## 4 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo zjistit, jaký vliv mají různé typy stabilizátorů nZVI na rychlost redukce vybraných látek, které se potenciálně mohou nacházet v kontaminovaných vodních tocích. Jako stabilizátory nanočástic železa byly použity polyakrylová kyselina o molekulové hmotnosti 100 000 g/mol, polyethylenimin o dvou různých molekulových hmotnostech ( $M_w \approx 2.000$  a  $M_w \approx 750.000$ ) a oxidická vrstva. Jako redukované látky byly použity methylenová modř, měďnaté a stříbrné ionty.

Experimenty s methylenovou modří byly provedeny, aby se pomocí této jednoduché modelové reakce zjistilo, zda mají stabilizátory nějaký vliv na rychlost reakce při porovnání s nZVI stabilizovaných oxidickou vrstvou. U všech typů modifikovaných nZVI byly zjištěny rychlostní konstanty. Nanočástice stabilizované polyethyleniminem se ukázaly jako nevhodné pro praktické použití, protože rychlost redukce byla velmi malá a koncentrace methylenové modří po skončení reakce se téměř nelišila od počáteční ani o několikahodinovém experimentu. Naopak rychlost reakce u nZVI s PAA byla srovnatelná s nZVI s oxidickou vrstvou, proto byly použity v dalších experimentech.

Redukce měďnatých iontů probíhala znatelně při pokusech, které trvaly přibližně 4 hodiny. Ale při dvoudenním experimentu bylo zjištěno, že koncentrace mědi se vrátila na počáteční hodnotu již po 24 hodinách, a tudíž nZVI stabilizované PAA se ukázalo jako nevhodné pro tuto redukci.

Redukce stříbrných iontů probíhala nejprve ve vodném roztoku, kdy koncentrace stříbra klesala exponenciálně a přibližně po jedné hodině byla poloviční. Následně probíhaly experimenty v maleinovém pufru, aby se zjistila rychlost reakce při různých hodnotách pH. Tento pufr byl zvolen kvůli rozsahu své puфраční kapacity (pH 5,2 až 6,8). U všech reakcí se stříbrem byly zjišťovány rychlostní konstanty, poločasy reakce (čas kdy se původní koncentrace snížila na polovinu) a indukční časy (čas, kdy rychlost reakce vzrůstá skokově). Byly provedeny měření s nZVI stabilizovanými PAA a oxidickou vrstvou pro srovnání při pH 5,2; 6,0 a 6,8. Tyto experimenty ukázaly, že nZVI stabilizované oxidickou vrstvou při pH 5,2 a 6,8 vykazuje sice rychlost dvakrát až třikrát větší než při využití nZVI stabilizovaných PAA, ale díky dlouhé indukční periodě se poločasy reakce pro oba typy nZVI srovnávají.

## 5 Summary

This thesis is focused on the comparison of different kinds of stabilizers of nZVI on speed of reduction of selected substances, which could possibly contaminate water resources. As stabilizers of iron nanoparticles were used polyacrylic acid of molecular weight 100.000 g/mol, polyethyleneimine of two different molecular weights ( $M_w \approx 2.000$  a  $M_w \approx 750.000$ ) and iron oxide shell. As exemplary pollutants were used methylene blue, copper and silver ions.

The experiments with methylene blue were done to determine, if there is any influence on speed of reduction in comparison with nZVI stabilized with iron oxide shell. The speed constants were identified in all types of nZVI modifications. The nanoparticles stabilized with polyethyleneimine showed unusable because speed of reduction was very small and concentration of methylene blue after reaction was not different from initial concentration, even if the experiment took couple of hours. On the other hand, speed of reduction at nZVI stabilized with PAA was comparable with nZVI with iron oxide shell and that is the reason why they were used in the other experiments.

Reduction of copper ions react noticeably in the experiment that take 4 hours. However, during two-day experiment was determined that concentration of copper ions come back to initial state after 24 hours. That result showed that nZVI stabilized with PAA were unsuitable for this reduction.

The first reduction of silver ions took place in water solution, where concentration of the silver exponentially declined and after one hour the concentration declined to the half of original. Next experiments took place in maleate buffer to identify the speed of reduction in different values of pH. This buffer was chosen because of its buffer capacity (pH 5,2 to 6,8). In all reactions with silver were determined speed constants, half-life of the reaction (time when initial concentration decline to the half) and induction time (time when speed of reaction grows faster). The experiments were done with nZVI stabilized with PAA and iron oxide shell to compare each other at different values of pH (5,2; 6,0 and 6,8). These experiments showed that nZVI stabilized with iron oxide shell at pH 5,2 and 6,8 were two or three times faster than nZVI stabilized with PAA, but they have long induction time so the half-life of the reaction is almost the same.



## 6 Seznam použitých zdrojů

- [1] Kvítek L.; Panáček A.: *Základy koloidní chemie*; Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci; **2007**; 1-52
- [2] Novák J.; Bartovská L.; Cibulka I.; Dohnal V.; Chuchvalec P.; Kolafa J.; Malijevský A.; Matouš J.; Řehák K.; Slavíček P.; Šobr J.; Voňka P.: *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*; Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze; **2008**; 363-436
- [3] Pouchlý J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*; Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze; **2008**; 9-61
- [4] Bartovská L.; Šišková M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*; Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze; **2005**; 101-157
- [5] Kameníček J.; Šindelář Z.; Pastorek R.; Kašpárek F.: *Anorganická chemie*; Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci; **2009**; 121-127; 233-238; 256-268; 292-300
- [6] Klikorka J.; Votinský J.; Hájek B.: *Obecná a anorganická chemie: Vysokoškolská učebnice*; Praha: Nakladatelství technické literatury; **1985**; 499-504; 538-567
- [7] Zhao X.; Liu W.; Cai Z.; Han.; Quian T.; Zhao D.: *An Overview of Preparation and Application of Stabilized Zero-Valent Iron Nanoparticles for Soil and Groudwater Remediation*; *Water Res.*; **2016**; *100*; 245-266
- [8] Huber D. L.: *Synthesis, Properties and Applications of Iron Nanoparticles*; *Small*; **2005**; *1*; 482-501
- [9] Stefaniuk M.; Oleszczuk P.; Ok Y. S.: *Review on Nano Zerovalent Iron (nZVI): From Synthesis of Environmental Applications*; *Chem. Eng. J.*; **2016**; *287*; 618-632
- [10] Sun Y.; Li Y.; Cao J.; Zhang W.; Wang H. P.: *Characterization of Zero-Valent Iron Nanoparticles*; *Adv. Colloid. Interfac.*; **2006**; *120*; 47-56
- [11] Sun Y.; Li J.; Huang T.; Guan X.: *The Influences of Iron Characteristics, Operating Conditions and Solution Chemistry on Contaminants Removal by Zero-Valent Iron: A Review*; *Water Res.*; **2016**; *100*; 277-295
- [12] He F.; Zhao D.: *Preparation and Characterization of a New Class of Starch-Stabilized Bimetallic Nanoparticles for Degradation of Chlorinated Hydrocarbons in Water*; *Environ. Sci. Technol.*; **2005**; *39*; 3314-3320

- [13] O'Carroll D.; Sleep B.; Krol M.; Boparai H.; Kocur C.: Nanoscale Zero Valent Iron and Bimetallic Particles for Contaminated Site Remediation; *Adv. Water Resour.*; **2013**; *51*; 104-122
- [14] He F.; Zhao D.: Preparation and Characterization of a New Class of Starch-Stabilized Bimetallic Nanoparticles for Degradation of Chlorinated Hydrocarbons in Water; *Environ. Sci. Technol.*; **2005**; *39*; 3314-3320
- [15] Cundy A. B.; Hopkinson L.; Whitby R. L. D.: Use of Iron-Based Technologies in contaminated Land and Groundwater Remediation: A Review; *Sci. Total. Environ.*; **2008**; *400*; 42-51
- [16] Crane R. A.; Scott T. B.: Nanoscale Zero-Valent Iron: Future Prospects for an Emerging Water Treatment Technology; *J. Hazard. Mater.*; **2012**; *211-212*; 112-125
- [17] Zhang W.: Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview; *J. Nanopart. Res.*; **2003**; *5*; 323-332
- [18] Zou Y.; Wang X.; Khan A.; Wang P.; Liu Y.; Alsaedi A.; Hayat T.; Wang X.: Environmental Remediation and Application of Nanoscale Zero-Valent Iron and Its Composites for the Removal of Heavy Metal Ions: A Review; *Environ. Sci. Technol.*; **2016**; *50*; 7290-7304
- [19] Gonçalves J. R.: The Soil and Groundwater Remediation with Zero Valent Iron Nanoparticles; *Procedia Engineer.*; **2016**; *143*; 1268-1275
- [20] Liu W.; Qian T.; Jiang H.: Bimetallic Fe Nanoparticles: Recent Advances in Synthesis and Application in Catalytic Elimination of Environmental Pollutants; *Chem. Eng. J.*; **2014**; *236*; 448-463
- [21] Han J.; Xin J.; Zheng X.; Kolditz O.; Shao H.: Remediation of Trichloroethylene-Contaminated Groundwater by Three Modifier-Coated Microscale Zero-Valent Iron; *Environ. Sci. Pollut. Res.*; **2016**; *23*; 14442-14450
- [22] Scott T. B.; Popescu I. C.; Crane R. A.; Noubactep C.: Nano-Scale Metallic Iron for the Treatment of Solutions Containing Multiple Inorganic Contaminants; *J. Hazard. Mater.*; **2011**; *186*; 280-287
- [23] Panáček A.; Balzerová A.: *Základy toxikologie a ekotoxikologie*; Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci; **2013**; 28-60
- [24] Stohs S. J.; Bagchi D.: Oxidative Mechanisms in the Toxicity of Metal Ions; *Free Radic. Biol. Med.*; **1995**; *18*; 321-336
- [25] Nagajyoti P. C.; Lee K. D.; Sreekanth T. V. M.: Heavy Metals, Occurrence and Toxicity for Plants: A Review; *Environ. Chem. Lett.*; **2010**; *8*; 199-216

- [26] Zayed A. M.; Terry N.: Chromium in the Environment: Factors Affecting Biological Remediation; *Plant Soil*; **2003**; *249*; 139-156
- [27] Shnaker A. K.; Cervantes C.; Loza-Tavera H.; Avudainayagam S.: Chromium Toxicity in Plants; *Environ. Int.*; **2005**; *31*; 739-753
- [28] Sikder M. T.; Mihara Y.; Islam M. S.; Saito T.; Tanaka S.; Kurasaki M.: Preparation and Characterization of Chitosan-Carboxymethyl- $\beta$ -Cyclodextrin Entrapped Nanoscale Zero-Valent Iron Composite for Cu (II) and Cr (IV) Removal from Wastewater; *Chem. Eng. J.*; **2014**; *236*; 378-387
- [29] Diao Z. H.; Xu X. R.; Jiang D.; Kong L. J.; Sun Y. X.; Hu Y. X.; Hao Q. W.; Chen H.: Bentonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron/Persulfate System for the Simultaneous Removal of Cr(VI) and Phenol from Aqueous Solutions; *Chem. Eng. J.*; **2016**; *302*; 213-222
- [30] Shi L. N.; Zhang X.; Chen Z. L.: Removal of Chromium (VI) from Wastewater Using Bentonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron; *Water Res.*; **2011**; *45*; 886-892
- [31] Lv X.; Xu J.; Jiang G.; Xu X.: Removal of Chromium(VI) from Wastewater by Nanoscale Zero-Valent Iron Particles Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes; *Chemosphere*; **2011**; *85*; 1204-1209
- [32] Drake P. L.; Hazelwood K. J.: Exposure-Related Health Effects of Silver and Silver Compounds: A Review; *Ann. Occup. Hyg.*; **2005**; *49*; 575-585
- [33] Wood C. M.; Hogstrand C.; Galvez F.; Munger R. S.: The Physiology of Waterborne Silver Toxicity in Freshwater Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*); *Aquat. Toxicol.*; **1996**; *35*; 93-109
- [34] Kittler S.; Greulich C.; Diendorf J.; Köller M.; Epple M.: Toxicity of Silver Nanoparticles Increases Durind Storage Because of Slow Dissolution under Release of Silver Ions; *Chem. Mater.*; **2010**; *22*; 4548-4554
- [35] Mandal B. K.; Suzuki K. T.: Arsenic Round the World: A Review; *Talanta*; **2002**; *58*; 201-235
- [36] Hughes M. F.: Arsenic Toxicity and Potential Mechanisms of Action; *Toxicol. Lett.*; **2002**; *133*; 1-16
- [37] Gaetke L. M.; Chow C. K.: Copper Toxicity, Oxidative Stress, and Antioxidant Nutrients; *Toxicology*; **2003**; *189*; 147-163

- [38] Xiao S.; Ma H.; Shen M.; Wang S.; Huang Q.; Shi X.: Excellent Copper (II) Removal Using Zero-Valent Iron Nanoparticle-Immobilized Hybrid Electrospun Polymer Nanofibrous Mats; *Colloid. Surface A.*; **2011**; *381*; 48-54
- [39] Slovák P.; Malina O.; Kašlík J.; Tomanec O.; Tuček J.; Petr M.; Filip J.; Zoppellaro G.; Zbořil R.: Zero-Valent Iron Nanoparticles with Unique Spherical 3D Architectures Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment; *ACS Sustainable Chem. Eng.*; **2016**; *4*; 2748-2753
- [40] Bings N. H.; Bogaerts A.; Broekaert J. A. C.: Atomic Spectroscopy: A Review; *Anal. Chem.*; **2010**; *82*; 4653-4681
- [41] Robinson J. W.: *Atomic Absorption Spectroscopy*; Marcel Dekker; **1975**; 5-180