



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**TRANSPORT KOVOVÝCH IONTŮ V HUMINOVÝCH
HYDROGELECH**

TRANSPORT OF METAL IONS IN HUMIC HYDROGELS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Martin Hegr

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1005/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Bc. Martin Hegr**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Transport kovových iontů v huminových hydrogelech

Zadání diplomové práce:

Seznámit se s problematikou transportu kovových iontů v huminových hydrogelech, literární rešerše. Zvolit vhodný způsob studia, vybrat systémy vhodné pro studium a metody analýzy. Navrhnout a realizovat vlastní experimenty, zpracovat data a vyvodit závěry ze získaných výsledků.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Martin Hegr
student(ka)

prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na studium difúze kovových iontů v hydrogelu huminových kyselin. Náplní práce bylo prozkoumání vlivu koncentrace zásobních zdrojů kovových iontů a doby trvání difúze na transport gelem pomocí metody difúzního páru.

Jako difúzní medium byly použity měďnaté, nikelnaté a kobaltnaté ionty. Všechny tyto ionty byly vybrány díky jejich vyšší afinitě k huminovým kyselinám a jsou tedy ideální pro zkoumání difúze skrz huminový gel. Jako zásobní roztok byly použity jejich chloridové soli, tedy CuCl_2 , NiCl_2 a CoCl_2 . Byly porovnávány tři různé koncentrace každého roztoku, konkrétně 0,05M, 0,1M a 1M, a také tři různé doby trvání difúze – 10 hodin, 1 den a 3 dny. Mezi sebou byly porovnány také jednotlivé kovové ionty za účelem zjistit, který má nejlepší transportní vlastnosti skrz huminový hydrogel. Data potřebná pro výpočty byla získána pomocí UV–VIS spektrofotometru. Z naměřených dat byly zjištěny difúzní koeficienty a difúzní tok jednotlivých kovových iontů.

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on the study of diffusion of metal ions in hydrogel of humic acid. The objective of this thesis was to investigate the effect of the concentration of metal ions supply source and duration of diffusion on transport through the gel using method of diffusion couple.

Cupric, nickel and cobalt ions were used like the diffusion medium. All these ions were selected thanks to their high affinity for the humic acids and because they are ideal to investigate the diffusion through the humic gel. Chloride salts of these metals, namely CuCl_2 , NiCl_2 and CoCl_2 , were used like supply sources. Three different concentrations of each solution were compared, specifically 0,05M, 0,1M and 1M, and also were three different durations of diffusion, specifically 10 hours, 1 day and 3 days. Metal ions were compared with each other in order to determine which one has the best transport properties through the humic hydrogel. The data, necessary for calculation, were obtained by UV–VIS spectrophotometry. Diffusion coefficients and diffusive flux of individual metal ions were determined from measured data.

KLÍČOVÁ SLOVA

huminové látky, huminové kyseliny, difúze, gel, ionty těžkých kovů

KEYWORDS

humic substances, humic acids, diffusion, gel, heavy metal ions

HEGR, M. *Transport kovových iontů v huminových hydrogelech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 60 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Velmi rád bych na tomto místě poděkoval vedoucí diplomové práce prof. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. za její poskytnuté odborné rady, připomínky a čas, který mi věnovala.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Huminové látky	8
2.1.1	Úvod o huminových látkách a jejich výskyt	8
2.1.2	Dělení huminových látek	9
2.1.3	Vznik huminových látek	10
2.1.4	Vlastnosti a struktura huminových látek	12
2.1.5	Vazebné možnosti huminových látek	16
2.1.6	Interakce huminových látek s xenobiotiky	17
2.1.7	Využití huminových látek	19
2.2	Gely	20
2.2.1	Disperzní systémy	20
2.2.2	Charakterizace gelů	21
2.2.3	Vznik gelů	22
2.2.4	Dělení gelů	22
2.2.5	Reverzibilní gely	23
2.2.6	Ireverzibilní gely	24
2.2.7	Vlastnosti gelů	25
2.2.8	Hydrogely	26
2.3	Difúze	27
2.3.1	Definice difúze	27
2.3.2	Fickovy zákony	28
2.3.3	Difúze s chemickou reakcí	29
2.3.4	Stanovení difúzního koeficientu	30
3	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	34
3.1	Interakce huminových kyselin s kovy	34
3.2	Difúze v gelech huminových kyselin	36
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
4.1	Použité chemikálie	38
4.2	Použité přístroje	38
4.3	Příprava huminových kyselin	38

4.4	Příprava gelu huminových kyselin.....	38
4.5	Charakterizace huminových kyselin a huminového gelu.....	39
4.6	Difúzní experimenty	39
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	40
5.1	Charakterizace huminových kyselin a huminového gelu.....	40
5.2	Difúzní experimenty	42
6	ZÁVĚR.....	55
7	POUŽITÁ LITERATURA.....	56
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	60
8.1	Použité symboly	60
8.2	Použité zkratky	60

1 ÚVOD

Huminové láky (HL) jsou přírodní organické látky, které mají zásadní význam pro život na zemi. Nacházejí se téměř všude, nejčastěji jsou obsaženy v půdách, vodách a sedimentech. Jejich vzniku se říká humifikace a mohou vznikat rozkladem zbytků rostlin a živočichů. HL mají spoustu frakcí, nejdůležitější z nich jsou huminové kyseliny (HK). Dalšími frakcemi jsou nízkomolekulární fulvokyseliny a vysokomolekulární huminy. Díky svým vlastnostem mají v současnosti HL rozsáhlé využití v mnoha odvětvích, například v zemědělství, průmyslu nebo v oblasti ochrany životního prostředí.

HK jsou vysokomolekulární sloučeniny hnědé až šedé barvy. Na rozdíl od dalších frakcí HL obsahují ve své struktuře převážně aromatické cykly, avšak jejich přesná struktura se i kvůli jejich heterogenitě nedá určit. Mezi hlavní funkční skupiny ve struktuře HK patří fenolické a karboxylové skupiny. Díky těmto skupinám mají HK schopnost tvořit s těžkými kovy a jinými toxickými látkami stabilní komplexy. Této vlastnosti se využívá především v oblasti ochrany životního prostředí. Vlivem v zemědělství využívaných chemických látek a průmyslového odpadu se v půdě a ve vodě nachází spousta škodlivých látek. S těmi mohou HK interagovat a zbavit je jejich toxicity.

V práci se využívá huminového hydrogelu. Ten je ideální ke studiu transportu těžkých kovů, protože velmi dobře simuluje prostředí, ve kterém se HK v přírodě nacházejí. Proto byly vybrány těžké kovy s dobrou afinitou k HK pro získání přesnějších výsledků a přiblížení tak reálné situaci v přírodě.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Huminové látky

2.1.1 Úvod o huminových látkách a jejich výskyt

Huminové látky (HL) jsou nejrozšířenější organické sloučeniny v přírodě. Vznikají totiž chemickým i biologickým rozkladem organické hmoty, (převážně ze zbytků rostlin a živočichů), a syntetickou činností mikroorganismů [1, 2]. HL jsou velmi důležitou součástí přírodní organické hmoty. Nacházejí se téměř všude, zejména ale v půdě, sedimentech, hnědém uhlí, lignitech, ale i v povrchové a podzemní vodě [3]. HL se ve vodě mohou vyskytovat buď jako jednotlivé molekuly, nebo se mohou vzájemně spojovat slabými vazebnými interakcemi do supramolekulárních struktur (např. micelární koloidy) [4].

Obsah HL v přírodních matricích není všude stejný a celkem značně se liší. Kolísá od stopových množství (pisky, jíly), přes jednotky procent (běžné zeminy) až k desítkám procent (hnědé uhlí, lignit, leonardit). Procentuální zastoupení HL v různých přírodních materiálech je znázorněno v Tab. 1 [2].

Tab. 1 Zastoupení HL v celkové hmotě u vybraných přírodních materiálů [5]

Zdroj	Obsah HL [hm. %]
leonardit, lignit	40–85
rašelina	10–40
hnědé uhlí	10–30
hnůj	5–15
kompost	2–5
půda, usazeniny	1–5
černé uhlí	0–1

HL jsou složité vysokomolekulární polycyklické organické sloučeniny, jejichž relativní molekulová hmotnost je v rozmezí několika stovek až desítek tisíců [3]. HL mají zásadní význam pro život na Zemi, bez nich by život nebyl možný. Pomáhají totiž vytvářet příznivé podmínky pro mikroorganismy v půdě [6]. Množství uhlíku vázaného v HL obsažených v půdě a rašelině je téměř čtyřikrát vyšší než obsah uhlíku vázaného v organických látkách veškerých rostlin a živočichů na světě [1]. Ve vodných systémech, jako jsou např. řeky, přibližně 50 % rozpuštěných organických materiálů jsou HL, které ovlivňují pH a alkalitu. Ovlivňují také biologickou produktivitu vodních ekosystémů [7]. Důležité jsou také hlavně pro růst rostlin, kde usnadňují transport živin z půdy. Půdě zas značně vylepšují schopnost držet vodu a udržovat kompaktní konzistenci [6].

Přítomnost HL v půdě byla zjištěna i na Antarktickém kontinentě. Tam ale proces jejich vzniku probíhá velmi specificky a odlišně než na jiných kontinentech [8].

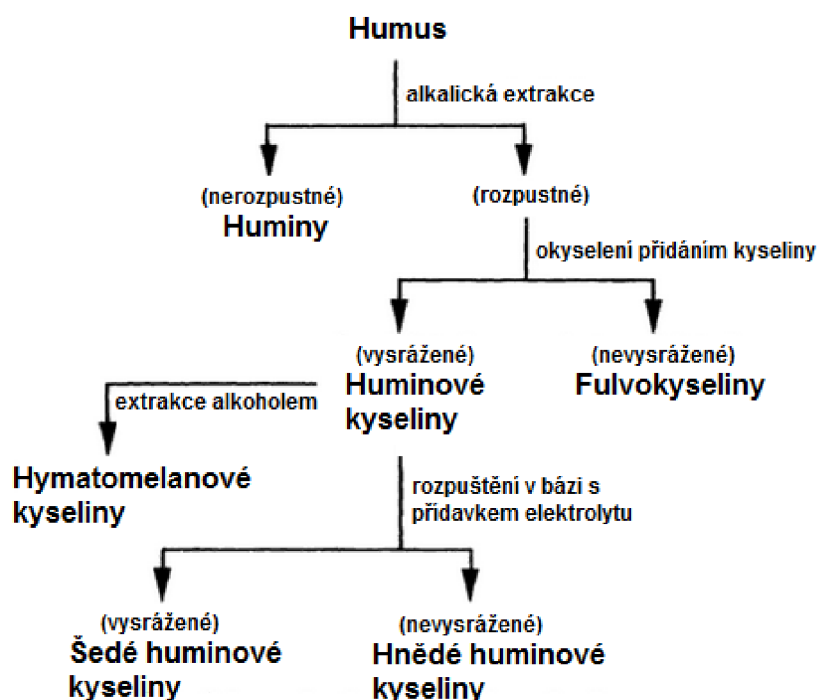
2.1.2 Dělení huminových látek

HL se mohou dělit podle různých faktorů. Lze je rozdělit podle chemických a fyzikálně-chemických vlastností na humusové kyseliny (huminové kyseliny, fulvokyseliny, hymatomelanové kyseliny), huminy a humusové uhlí [4].

Nejčastěji se však HL rozdělují podle jejich acidobazické rozpustnosti na [9]:

- *huminové kyseliny* (HK) – skupina HL, která není rozpustná v kyselých vodných roztocích (při pH nižší než 2 se vysráží), ale je rozpustná v roztocích s vyšší hodnotou pH,
- *fulvokyseliny* (FK) – skupina HL rozpustná v kyselých i alkalických vodných roztocích,
- *huminy* – skupina HL nerozpustná v kyselých ani v alkalických vodných roztocích.

HK se ještě dále mohou dělit na hymatomelanové kyseliny nebo na šedé a hnědé HK. Kompletní přehled rozdělení jednotlivých skupin HL je znázorněn na Obr. 1 [10].



Obr. 1 Schéma rozdělení HL v závislosti na jejich rozpustnosti [10]

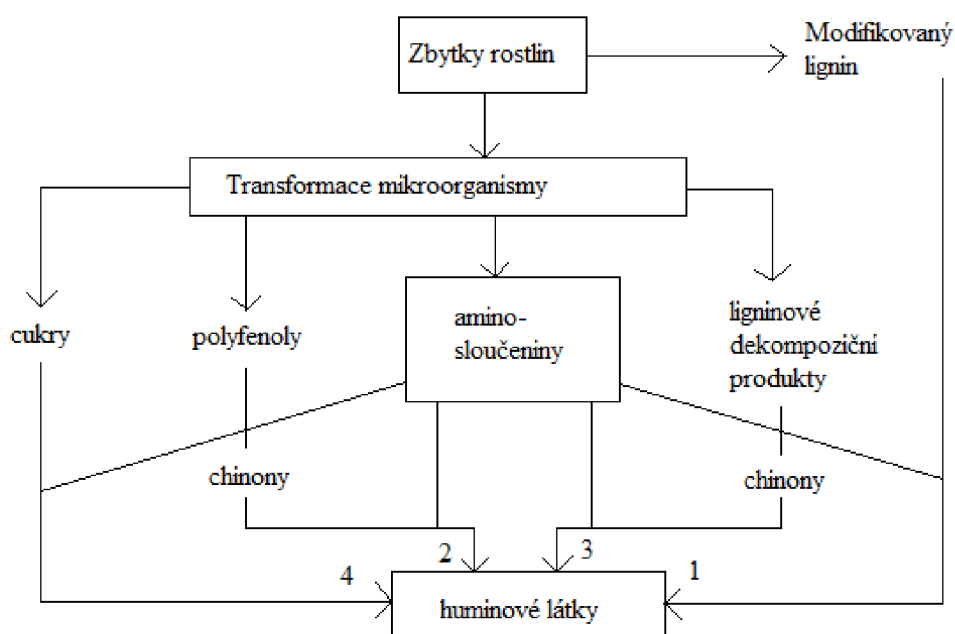
Všechny tyto skupiny HL mají podobnou strukturu. Liší se molekulovou hmotností, obsahem funkčních skupin, kyselostí nebo rozpustností v některých rozpouštědlech. Hodně také závisí na jejich způsobu získávání, a také z jakého zdroje jsou získávány. Závisí na tom jejich konkrétní vlastnosti (např. schopnost disociace, rozpustnost ve vodě, atd.) a také jejich struktura [4].

2.1.3 Vznik huminových látek

Proces vzniku HL se nazývá humifikace a zahrnuje mnoho biochemických reakcí. Úzce souvisí s organickým a dusíkovým cyklem v životním prostředí [11]. Vznik HL je jedna z nejméně prozkoumaných oblastí v půdní chemii. Studie a výzkumy na toto téma stále probíhají, proto existuje několik teorií a cest vzniku HL. Mezi hlavní cesty vzniku HL patří tyto:

- cesta na základě ligninové teorie,
- dvě cesty na základě polyfenolové teorie,
- cesta na základě kondenzace cukrů s aminy [9].

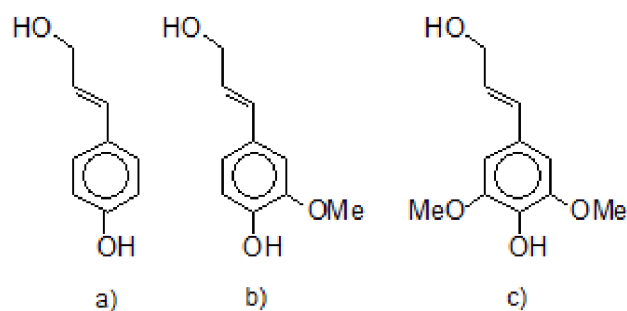
Všechny tyto cesty probíhají v půdě zároveň, ale ne ve stejném rozsahu či důležitosti. Cesta na základě ligninové teorie převažuje ve špatně odvodněných půdách (např. bažiny), zatímco cesta na základě polyfenolové teorie převládá v lesních půdách. Každopádně v praxi se musí považovat všechny cesty za stejně pravděpodobné [9].



Obr. 2 Mechanismus vzniku HL v půdě podle Stevensona [9]

Ligninová teorie

Lignin je organická látka, která je důležitou složkou buněčných cév a vláken tvořící dřeviny. Je to jedna ze tří hlavních složek dřeva, stejně jako celulóza a hemicelulóza. Definovat přesnou strukturu ligninu není možné, protože se liší v závislosti na jejich výskytu. Nicméně obecně je lignin systém termoplastických, vysoce aromatických polymerů a skládá se ze tří různých fenyl-propanových monomerů (Obr. 3) [9, 11, 12].



Obr. 3 Fenyl-propanové monomery obsažené v ligninu: a) *p*-kumaryl alkohol, b) koniferyl alkohol, c) synapil alkohol

Tuto teorii (na Obr. 2 cesta číslo 1) poprvé popsal S. A. Waksman už v roce 1932, a proto si lidé mnoho let mysleli, že HL jsou odvozeny jen z ligninu. Podle této teorie není lignin zcela využit mikroorganismem a zbytek se stane součástí humus v půdě a podléhá několika modifikacím, které zahrnují ztráty methoxylových skupin ($-\text{OCH}_3$) a zároveň vznik *o*-hydroxyfenolů. Oxidací postranních alifatických řetězců pak vznikají karboxylové skupiny ($-\text{COOH}$). Takto modifikovaný lignin dále podléhá několika dalším reakcím, při kterých postupně vznikají huminy, následně pak HK a nakonec FK [9,11].

Aby tuto teorii vzniku HL Waksman podpořil, citoval následující důkazy:

- lignin a huminové kyseliny (HK) se špatně rozkládají a jsou rozložitelné houbami a bakteriemi,
- lignin a HK jsou částečně rozpustné v alkoholu a pyridinu,
- lignin a HK jsou rozpustné v zásadách a srážejí se kyselinami,
- lignin a HK obsahují methoxylové skupiny ($-\text{OCH}_3$),
- lignin a HK jsou kyselé povahy,
- když se lignin zahřeje ve vodném zásaditém roztoku, je přeměněn na HK s methoxylovými skupinami,
- HK mají vlastnosti podobné oxidovaným ligninům [9].

Polyfenolová teorie

V současnosti je podle mnoha vědců ligninová teorie považována za zastaralou. Právě polyfenolová teorie je považována za tu nejvíce pravděpodobnou. Tato teorie má dvě cesty. V první z nich (na Obr. 2 cesta číslo 3) stále hraje důležitou roli lignin, ale jiným způsobem než v předchozí teorii. Zde jsou fenolické aldehydy a kyseliny, které byly uvolněné z ligninu při mikrobiologickém rozpadu, enzymaticky přeměněny na chinony. Ty se nadále polymerizují za přítomnosti (i nepřítomnosti) aminosloučenin na huminové makromolekuly. Fleigova představa vzniku HL je:

- lignin, který se v průběhu rozkladu rostlinných zbytků rozpojí s celulózou, podléhá oxidačnímu štěpení za vzniku primárních strukturních jednotek (deriváty fenylpromanu),
- postranní řetězce stavebních jednotek ligninu jsou oxidovány a výsledné polyfenoly jsou přeměněny na chinony,

- chinony, vzniklé z ligninu, reagují se sloučeninami obsahující dusík za vzniku tmavě zbarvených polymerů (hnědé zbarvení způsobuje melanin) [9].

Druhá cesta (na Obr. 2 cesta číslo 2) je podobná té první. Liší se však tím, že jsou syntetizovány mikroorganismy z neligninových zdrojů uhlíku (např. celulóza). Polyfenoly jsou pak enzymaticky oxidovány na chinony a ty nadále převedeny na HL [9].

Kondenzace cukrů s aminy

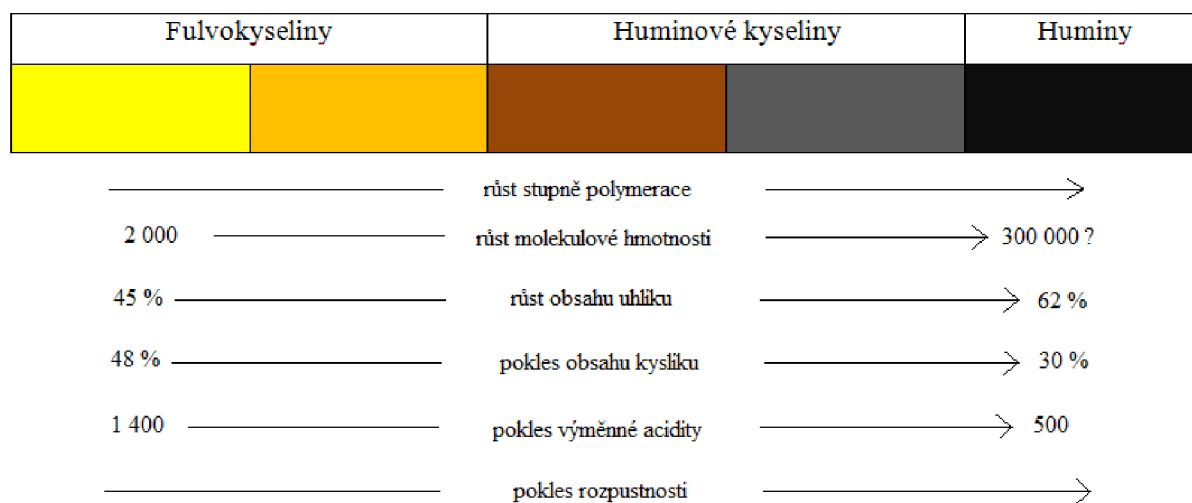
V této teorii vzniku HL (na Obr. 2 cesta číslo 4) jsou výchozími a klíčovými složkami cukry a aminy vzniklé jako vedlejší produkty mikrobiálního metabolismu. Lignin ani jeho deriváty se tohoto procesu neúčastní [11].

Počáteční reakcí této teorie je reakce cukru s aminem za vzniku Schiffovy báze, která je následně převedena na N-substituovaný glykosylamin. Ten je nadále přeměněn na aldehydy a ketony, které jsou poté dehydrovány. Všechny tyto sloučeniny jsou vysoce reaktivní a za přítomnosti aminosloučenin snadno polymerují na hnědě zbarvené dusíkaté polymery podobné HL [9,11].

Hlavním problémem této teorie je nízká rychlost reakce při běžných teplotách vyskytujících se v půdách. Nicméně časté drastické změny v půdách (mrznutí a rozmrznutí půdy, zvlhčování a sušení půdy), společně s promícháváním reakčních složek s minerály, mají na tento proces katalytické účinky a reakci tedy urychlují [9].

2.1.4 Vlastnosti a struktura huminových látek

Vlastnosti chemické i fyzikální jednotlivých skupin HL se od sebe liší. Na Obr. 4 je znázorněno, jak se jejich vlastnosti mění od FK přes HK až po huminy. Na první pohled se jednotlivé frakce liší zbarvením, kdy nejsvětlejší jsou FK (žlutá až žluto-hnědá) a nejtmaší jsou huminy (černé). Dále také od FK roste molekulová hmotnost. Huminy jsou vysokomolekulární a jejich molekulová hmotnost je v řádech 100 000 g/mol. FK obsahují ze všech frakcí HL nejvíce kyslíku, který je obsažený ve funkčních skupinách, hlavně v karboxylových skupinách (–COOH). Proto jsou FK také nejkyselější ze všech frakcí [9,11].



Obr. 4 Vlastnosti jednotlivých frakcí HL [9]

Fyzikální vlastnosti HL ještě nejsou zcela prozkoumány. Je ale známo, že vlivem zvýšené teploty nastávají nevratné změny ve struktuře HL. Při zahřívání totiž dochází k deformaci, která zřejmě souvisí se změnou konfigurace bočních řetězců. S touto deformací je pak spojena i rozpustnost HL po vysušení [13].

Mezi významné vlastnosti HL patří také schopnost tvořit nejrůznější komplexy převážně s vícemocnými kationty. Tato vlastnost je umožněna přítomností karboxylových a fenolických skupin. Vliv na tvorbu komplexů má také pH, s jehož vzrůstající hodnotou se tato schopnost zvyšuje [4].

Zajímavou vlastností HL je jejich biologická aktivita. HL zvyšují aktivitu enzymu protonové pumpy, který reguluje transport živin do rostlin. Rostliny pak rychleji rostou a jsou silnější. Přítomnost HL také rostlinám prodlužuje kořinky a podporuje růst postraních kořinek [6].

Chemická struktura HL ještě není zcela prozkoumána a stále probíhají nové studie pomocí technik, které dříve nebyly dostupné. Asi největším problémem při určování struktury (nebo také reaktivity) je jejich velká chemická heterogenita a rozmanitý původ [14].

Základem pro pochopení struktury HL je znalost jejich prvkového složení. Mezi hlavní prvky, které jsou obsaženy ve struktuře HL, patří uhlík, kyslík, vodík, dusík, síra a fosfor. Všechny tyto prvky jsou zde vždy přítomny bez ohledu na původ HL a jejich způsob vzniku [8]. Nejvyšší zastoupení ve struktuře mají hlavně uhlík a kyslík. Uhlík je obsažen především v aromatické a alifatické části, která tvoří základní kostru HL. Kyslík je nejvíce zastoupen ve funkčních skupinách nebo také v etherových můstcích [8]. Procentuální zastoupení hlavních prvků obsažených v HK a FK je uvedeno v Tab. 2.

Tab. 2 Elementární složení FK a HK z půdy (v hmot. %) [15]

	C	O	H	N	S
HK	53,8–58,7	32,8–38,3	3,2–6,2	0,8–4,3	0,1–1,5
FK	40,7–50,6	39,7–49,8	3,8–7	0,9–3,3	0,1–3,6

Z Tab. 2 je patrné, že FK mají oproti HK nižší obsah uhlíku, ale naopak vyšší obsah kyslíku. Obsahují totiž více kyslíkatých funkčních skupin. Na množství hlavních prvků má velký vliv původ HL. Např. z vody získané HL mají oproti půdním HL méně uhlíku a dusíku. Vliv má například i skutečnost, v jakých klimatických podmínkách jsou HL získány [15].

Běžně se pro zjištění skupiny HL, struktury nebo molekulové hmotnosti používají poměry H/C a O/C (případně i O/H nebo N/C). Poměr H/C bývá pro HL v rozmezí 0,9–1,3. Je-li tento poměr vyšší než 1,3, značí to přítomnost nehumínové sloučeniny. Podle poměru O/C je možné určit, zda se jedná o FK, nebo HK. Tento poměr mají HK nižší (0,42–0,66) než FK (0,65–0,99). Tyto poměry také umožňují odhadnout, jaké funkční skupiny jsou v molekule převážně zastoupeny. Vyšší hodnota poměru O/C značí např. vyšší výskyt kyslíkatých funkčních skupin. Proto je poměr O/C u FK vyšší než u HK, protože mají ve své struktuře více karboxylových skupin [11].

Celkově je struktura HL převážně aromatického charakteru. Aromatická jádra bývají spojována alifatickými řetězci, které jsou převážně cyklické. Svoji povahou se pak HL řadí mezi polyfenoly a polykarboxylové kyseliny [4].

Hlavními funkčními skupinami ve struktuře HL jsou hlavně kyslíkaté a dusíkaté funkční skupiny. Mezi kyslíkaté funkční skupiny patří hlavně karboxylové skupiny ($-\text{COOH}$) a fenolické i alkoholové hydroxylové skupiny ($-\text{OH}$). Dalšími skupinami jsou methoxylové ($-\text{OCH}_3$) a karbonylové skupiny ($\text{C}=\text{O}$). Tyto skupiny mohou být vázány jak na aromatická jádra, tak i na postraní alifatické řetězce. Přítomnost karboxylových a hydroxylových skupin ve struktuře HL způsobují kyselost vod s vysokým obsahem HL, a také dávají HL záporný náboj i při běžných hodnotách pH. Dusíkaté funkční skupiny jsou hlavně aminoskupiny a mohou se objevovat v primární ($-\text{NH}_2$), v sekundární ($-\text{NH}-$) i v terciární ($-\text{N}=\text{}$) formě [4, 10].

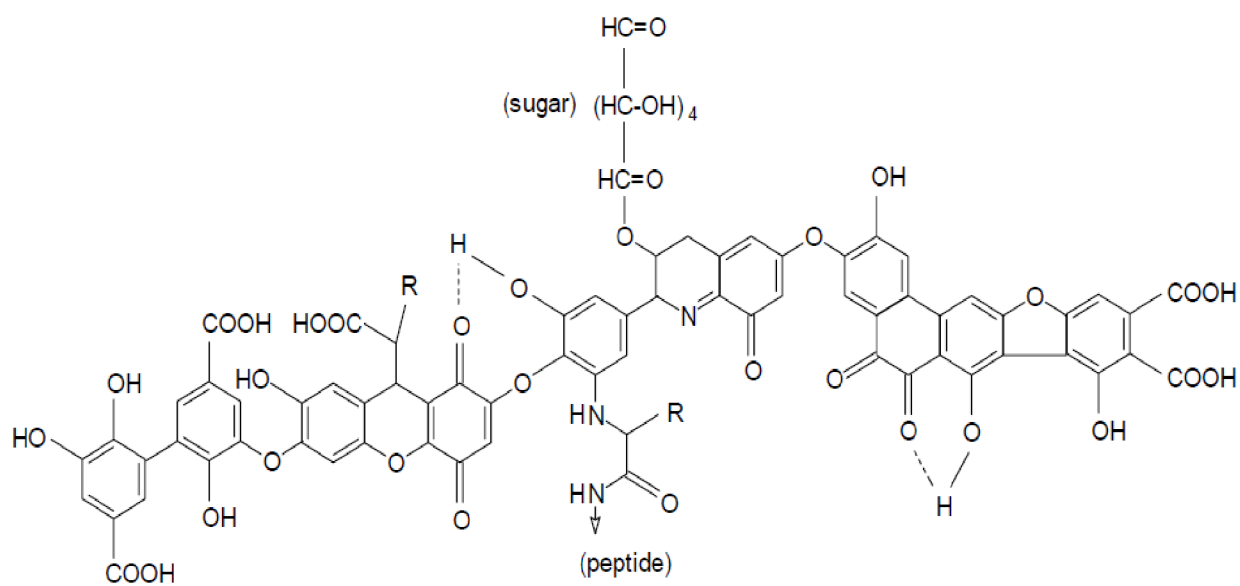
Jak už bylo zmíněno, oproti HK obsahují FK ve své struktuře více funkčních skupin kyselé povahy ($-\text{COOH}$ a $-\text{OH}$). FK jsou tedy výrazně kyselejší. Celkový obsah karboxylových skupin v FK je 900–1400 mmol/100 g a v HK je 400–870 mmol/100 g. Dalším důležitým rozdílem je fakt, že kyslík je v FK obsažen převážně ve funkčních skupinách s vysokým obsahem kyslíku ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$), zatímco ve struktuře HK je kyslík nejspíše strukturní součástí jádra. FK jsou také mnohem více alifatické než HK (až ze 2/3) [8].

Rozdíl mezi FK a HK je také v karbonylových skupinách. Ve struktuře FK je vyšší zastoupení ketonových skupin, zatímco u HK se nacházejí hlavně chinonové skupiny. Právě chinoidní struktura HK hraje důležitou roli při chemické vytváření kovalentních vazeb s cizorodými látkami bez asistence enzymatické katalýzy [2, 5].

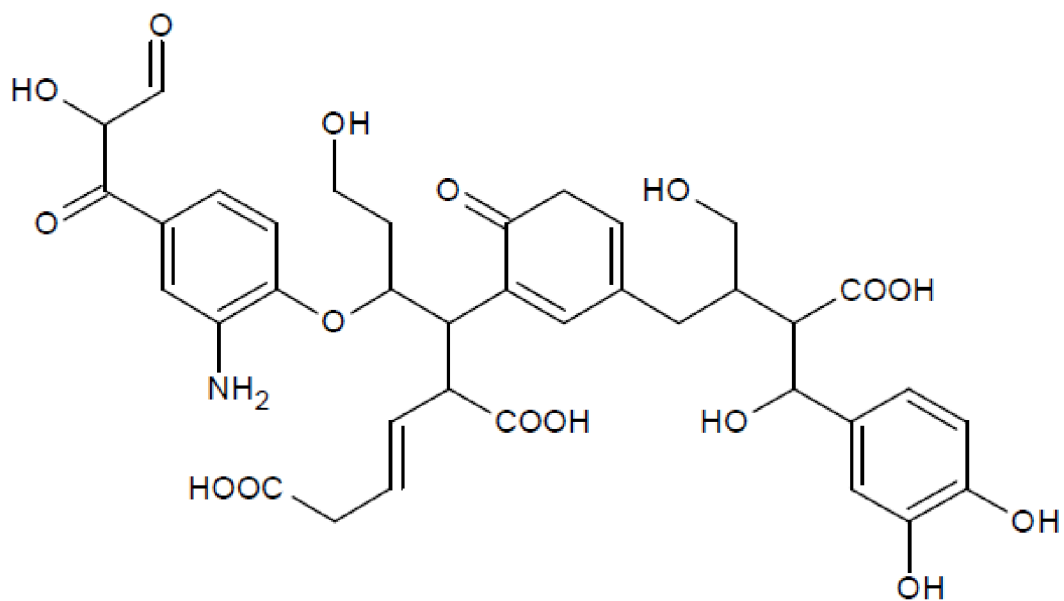
HK jsou považovány za komplexní aromatické makromolekuly, ve kterých se na propojení mezi aromatickými skupinami podílejí aminokyseliny, aminocukry, peptidy a alifatické sloučeniny. Díky tomuto složení jsou HK schopné vázat polární i nepolární sloučeniny [9].

HK obsahují ve své molekulární struktuře převážně hydrofobní sloučeniny, které jsou stabilizovány při neutrálním pH hydrofobními disperzními silami (van der Waalovy síly, $\pi-\pi$ a $\text{CH}-\pi$ vazby). Obsahují ale i hydrofilní sloučeniny, a proto mohou být adsorbovány na povrchu mnohých částic. To má za důsledek, že mají vliv na různé procesy, jako je rozpustnost, koagulační vlastnosti nebo růst krystalů. [16, 17].

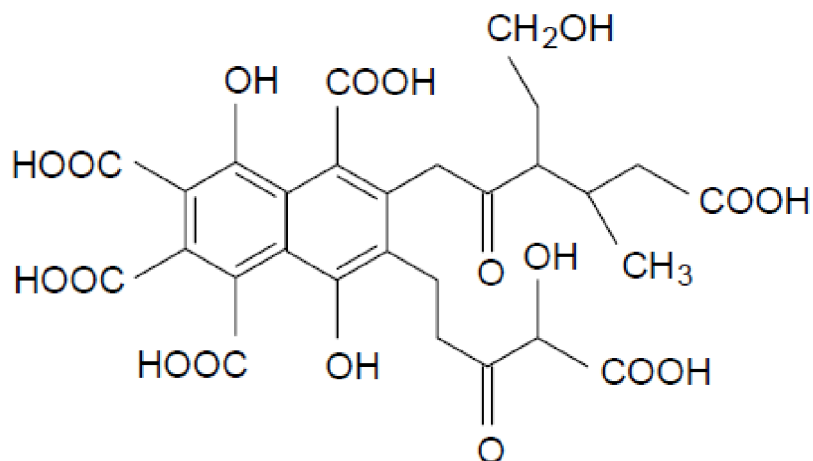
Přesnou strukturu HL je téměř nemožné vyjádřit. Struktura je totiž velice složitá a heterogenní. Závisí například na způsobu přípravy nebo z jakého materiálu jsou HL získány. Jelikož je těchto možností spousta, dá se říct, že každé získané HK nebo FK nemají stejnou strukturu. Tato problematika se stále řeší a názory autorů se mnohdy liší. Používají se proto jen hypotetické struktury, které jsou znázorněny na Obr. 5, Obr. 6 a Obr. 7 [2].



Obr. 5 Hypotetická struktura HK podle Stevenson[8]



Obr. 6 Hypotetická struktura HK podle Steelinka [18]



Obr. 7 Hypotetická struktura FK podle Buffla [8]

2.1.5 Vazebné možnosti huminových látek

Z hlediska využitelnosti HL je nezbytná znalost vazebných možností těchto látek s různými cizími látkami obsažených v půdě či ve vodě. Představy o možných vazebných interakcích HL lze odvodit především z dosud známých informací o struktuře HL (např. tvoření komplexů s kovy díky fenolickým a karboxylovým skupinám) a z některých dalších vlastností HL.

Na základě dostupných informací lze předpokládat několik typů vazebných interakcí mezi HL a cizorodými látkami [2, 5]:

Iontová vazba

Tato vazba vzniká působením elektrostatických sil mezi některými funkčními skupinami v HL a ionty vyskytující se v roztoku. Vznik této vazby lze předpokládat při interakci HL s alkalickými kovy nebo amoniakem [2, 5].

Koordinační vazba

Tento typ vazby se uplatňuje při interakcích HL s těžkými kovy, které jsou schopny tento typ vazby vytvářet. Vytváření koordinačních vazeb je tedy důležitý např. při odstraňování toxických kovů z podzemních či odpadních vod. Vznik této vazby je zapříčiněn hlavně přítomností karboxylových a fenolických skupin ve struktuře HL. Velký vliv na vznik koordinační vazby má kromě již zmíněných skupin také hodnota pH a tím tedy míra disociace těchto skupin. Ve slabě kyselém prostředí se na vzniku této vazby podílejí především karboxylové skupiny. Při zvýšení hodnoty pH nad 7 se do tvorby koordinační vazby zapojí i fenolické skupiny. Stabilita vznikajících komplexů tedy roste společně s pH. [2, 5].

Kovalentní vazba

Kovalentní vazby mohou u HL vznikat buď nekatalyticky, nebo katalyticky pomocí aktivity enzymů. Možnost vzniku kovalentní vazby mezi makromolekulární strukturou HL a kontaminantem je z praktického hlediska předpokladem k imobilizaci kontaminantu. V této souvislosti je důležité zjistit, zda je proces vedoucí ke vzniku vazby reverzibilní,

nebo ireverzibilní. Příkladem tohoto typu vázání může být kovalentní vazba anthracenu na HK izolovaných z polyaromáty znečištěné půdy [2, 5].

Vodíkové můstky

Na základě prokázané přítomnosti některých funkčních skupin (amidová, laktamová, nitrilová) ve struktuře HL lze předpokládat vznik vodíkových můstků. I přes nízkou vazebnou energii se tato vazba může podílet na vazebných schopnostech mezi HL a kontaminanty [2, 5].

Hydrofobní interakce

Tyto interakce vznikají při kontaktu nepolárních skupin (např. alkylových) nesených molekulami, které se nachází ve vodném prostředí. Zde mohou tyto interakce vycházet z působení např. van der Waalsových sil nebo přesunu π elektronů. Hydrofobní interakce jsou hlavně předpokládány při interakcích HL s hydrofobními a alifatickými kontaminanty (např. imobilizace S-triazinových herbicidních látek) [2, 5].

2.1.6 Interakce huminových látek s xenobiotiky

Díky své heterogenní povaze mohou HL poskytovat vysoký počet vazebných míst pro různé látky obsažené v půdě či ve vodě. Díky tomu mohou interagovat se složkami půdy, jako jsou například jíly nebo kovové ionty. Také mohou vázat i „umělé“ látky jako jsou herbicidy a pesticidy používané v zemědělství. Dá se říci, že HL mohou vázat všechny přechodné kovy, lanthanoidy, aktinoidy, alkalické kovy a kovy alkalických zemin. Proto se HL v půdě vyskytují častěji vázané na nějaký polutant než ve volném stavu. Navázáním jiných sloučenin na HL vznikají [9, 21]:

Soli nízkomolekulárních organických kyselin

Vznikají působením organických kyselin (kyselina octová, kyselina šťavelová, kyselina mléčná, ...) na různé minerály (např. na magnezit nebo kalcit) nebo soli minerálních kyselin s Ca a K [8].

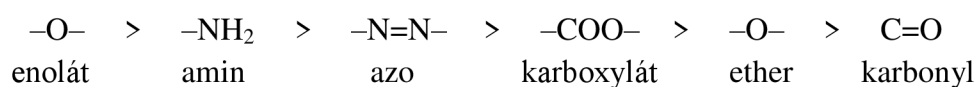
Soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin

Vznikají navázáním alkalických iontů (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) iontovou vazbou na karboxylové skupiny ($RCOONa$, $RCOOK$, atd.). Tyto soli se pak nazývají humáty (HK) resp. fulváty (FK) [8].

Komplexy s kovy

Reakce HL s kovy za vzniku komplexů jsou velmi důležité pro životní prostředí. Interakcí s těžkými kovy totiž snižují jejich koncentraci v půdě a tím i jejich toxicitu. HL dokážou s těžkými kovy tvořit stabilní komplexy a cheláty. To je dáno hlavně tím, že HL mají ve své struktuře spoustu ionizovatelných míst (aktivní centra). Jsou to zejména funkční skupiny, hlavně karboxylové, fenolické a enolické hydroxylové skupiny [22, 23].

Principem tvorby komplexů HL s kovy je zaplnění volných orbitalů kovů elektrony donorových skupin ligandů. K nejběžnějším donorům patří atomy dusíku, kyslíku a v menší míře i síry. V půdě jako ligandy vystupují jednoduché organické sloučeniny a funkční skupiny v molekule HL. Afinita těchto skupin ke kovovým iontům klesá následovně [8]:



K méně významným skupinám patří např. sulfonové kyseliny (–SO₃H), hydroxyly (–OH) a thioly (–SH) [8].

Stabilita a vlastnosti komplexů se liší v závislosti na druhu vázaného kovu. Podle typu donoru elektronů můžeme kovové ionty rozdělit na dvě skupiny:

- *A – typ*: tyto ionty mají elektronovou konfiguraci jako inertní plyny a jejich elektronový obal nelze snadno deformovat (tvrdé kovy). Příkladem jsou Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺ a další.
- *B – typ*: tyto ionty mají nízkou elektronegativitu a vysokou polarizovatelnost (měkké kovy). Příkladem jsou Au⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Tl³⁺ a další.

Zatímco první skupina (A – typ) preferuje jako donory elektronů ligandy obsahující kyslík, druhá skupina (B – typ) zase preferuje ligandy s dusíkem a sírou [24].

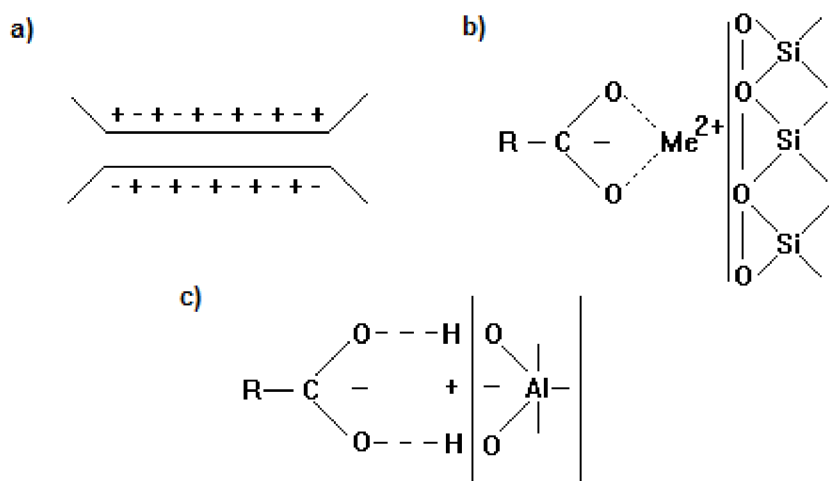
Stabilitou komplexů podle druhu kovu se zabývá mnoho studií. Podle [9] stabilita komplexů HL s těmito kovy klesá v pořadí: Fe³⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺ > Co²⁺ > Zn²⁺ > Fe²⁺ > Mn²⁺.

Schopnost HL tvořit komplexy celkem značně ovlivňuje jejich struktura. Důležitý je zde vysoký výskyt kyslíkatých funkčních skupin (karboxylové a fenolické hydroxylové skupiny). Komplexy kovů s FK jsou více rozpustné ve vodě na rozdíl od komplexů HK, které jsou spíše nerozpustné. Dalšími faktory ovlivňující stabilitu komplexů jsou hodnota pH, iontová síla a stupeň disociace [9, 17].

Organické komplexy s jíly

Interakce HL s jílem má za následek změny fyzikální, chemických a biologických vlastností půdy. Existuje několik způsobů navázání HL na jíly. Mezi hlavní patří [9]:

- *van der Waalsovy síly* – slabé síly vzniklé kolísáním elektronové hustoty jednotlivých atomů (Obr. 8a),
- *kationtové můstky* – vznikají jen u vícemocných kationtů (Ca²⁺, Fe²⁺, Al³⁺,...). Na rozdíl od Na⁺ a K⁺ dokážou neutralizovat jak náboje na povrchu jílu tak i kyselou funkční skupinu v molekule HL. Vytváří pak mezi jílem a HL kationtové můstky (Obr. 8b),
- *vodíkové vazby* – vznikají mezi polárními skupinami HL a molekulou vody adsorbovanou na povrchu minerálu nebo s atomy kyslíku z křemičitanového povrchu (Obr. 8c).



Obr. 8 Způsoby navázání HL na jíl: a) van der Waalsovy síly, b) kationtové můstky, c) vodíkové vazby [9]

Interakce s biocidy

Biocidy (pesticidy a herbicidy) se hojně využívají v zemědělství, a proto je jejich navázání na HL velmi důležité pro životní prostředí. HL při interakcích s biocidy ovlivňují jejich mobilitu, biologickou přístupnost, degradaci a toxicitu. Navázáním biocidů na HL dojde k jejich deaktivaci, což velice podporuje inhibici toxických účinků a také zabraňuje jejich dalšímu transportu například do odpadních vod. Na vázání těchto látek má vliv mnoho faktorů jako např. hodnota pH, koncentrace obou látek v půdě či ve vodě, teplota a spousta dalších [16, 21].

2.1.7 Využití huminových látek

Jelikož jsou HL hojně obsaženy v uhlí, využívaly se dříve hlavně v energetice jako palivo. Z ekologických důvodů ale bylo spalování uhlí v tepelných elektrárnách postupně nahrazeno ekologičtějšími zdroji. Proto se vedlo mnoho výzkumů zaměřených na jiné využití HL v jiných oblastech lidské činnosti. V současné době můžeme využití HL rozdělit do několika hlavních skupin:

- využití v zemědělství,
- průmyslové využití,
- aplikace v oblasti životního prostředí,
- využití v biomedicíně [2, 8].

Využití v zemědělství

HL hrají v zemědělství důležitou roli a jsou zde hojně využívány. Mají totiž pozitivní vliv na růst a vývoj mnoha zemědělských plodin (včetně lesních porostů). Také pomáhají zlepšit tvorbu kořenového systému a zlepšují kvalitu a produktivitu půdy [19]. Proto se HL používají jako aditiva do hnojiv. Důležité jsou hlavně humáty (soli HL). Např. humát vápenatý se používá pro zvýšení úrodnosti půdy, humát amonný má zase stimulační účinky na růst [8].

Významný vliv mají také HK. Ty pomáhají při přenosu stopových prvků z půdy do rostlin a pozitivně ovlivňují klíčení semen. HK také pomáhají zadržovat vodu v půdě a zpomalují její vypařování. To je důležité zejména v písčitých půdách a v suchých oblastech. Karboxylové funkční skupiny ve struktuře HK zvyšují výměnou kapacitu půdy pro kationty, což je důležité při vázání těžkých kovů [20].

Průmyslové využití

HL se využívají v několika různých oblastech průmyslu. Využívají se například ve stavebnictví, kde se používají jako účinná složka plastifikátorů betonových směsí a díky tomu je možné řídit rychlost tuhnutí betonu. Dále se také využívají při výrobě barviv. V dřevozpracujícím průmyslu se využívají pro výrobu přírodního indiga pro barvení dřevěných dýh. Jako barviva se využívají i pro barvení PVC plastů nebo nylonu 6 [8].

Dalším odvětvím je papírenský průmysl, kde se uplatňují HK (resp. humát sodný), které se používají také jako barvivo. Při výrobě papíru jsou využívány jako iontoměniče. Neposledním odvětvím je také keramický průmysl, kde se HL využívají jako aditiva pro zvýšení mechanické síly keramiky [8, 19].

Aplikace v oblasti životního prostředí

Hlavním úkolem HL v oblasti životního prostředí je odstranit toxické kovy (Fe, Ni, Hg, Cd, Cu, ...), antropogenní organické chemikálie a různé polutanty (pesticidy, insekticidy, atd.) z vody. HL dokážou s těmito škodlivými látkami tvořit ve vodě rozpustné komplexy. Proto se HL využívají jako přísady do odpadních vod. Pro čištění odpadních vod byly také vyvinuty filtry na bázi humusu, které dokážou odstranit různá barviva nebo pesticidy z vody [8, 20].

Využití v biomedicíně

HL se hodně rozšířily ve veterinární i humánní medicíně, a to hlavně díky jejich antivirovým a protizánětlivým vlastnostem. HL také podporují aktivitu estrogenu. Schopnost HL tvořit komplexy s těžkými kovy lze využít k odstranění těžkých kovů z živých organismů. Mnohé lékařské studie zjistily, že HL (zejména FK) mají schopnost bránit vzniku rakoviny a bojují proti rakovinotvorným virům. Proto se při nádorovém onemocnění někdy používá speciální terapie s HL [8, 20].

Taktéž bylo zjištěno, že HK podávané potkanům, snižují dobu poškození žaludku, jež jsou vyvolané etanolem. Nadále urychlují hojení žaludečních a jícnových vředů. HL obsažené ve vodních systémech a vodních sedimentech se používají i při hydroterapiích a balneoterapiích (bahenní terapie). HL lze také využít i v kosmetice jako různé masti. [8, 20].

2.2 Gely

2.2.1 Disperzní systémy

Disperzní systémy jsou takové soustavy, které obsahují alespoň dvě složky nebo dvě fáze, přičemž jedna složka (disperzní podíl) je ve formě malých částic rozptýlena ve druhé složce (disperzní prostředí). Až na pár výjimek jsou disperzní podíl a disperzní prostředí chemicky odlišné složky případně směsí složek [25, 26].

Disperzní systémy se mohou dělit podle několika faktorů:

Podle počtu fází

- *homogenní systémy* – disperzní podíl a disperzní prostředí tvoří jednu fázi, vznikají samovolně (např. analytické a lyofilní koloidní systémy),
- *heterogenní systémy* – disperzní podíl je od disperzního prostředí oddělen fázovým rozhraním, nevznikají samovolně (např. lyofobní soly, emulze, pěny, mlhy) [27].

Podle tvaru částic

- *globulární* – systémy s izometrickými částicemi (stejně rozměry ve všech směrech),
- *laminární* – systémy s anizometrickými částicemi (jeden rozměr je řádově menší než další dva),
- *fibrilární* – systémy s anizometrickými částicemi (jeden rozměr je řádově vyšší než další dva) [26].

Podle struktury disperzního podílu

- systémy s disperzním podílem ve formě částic,
- systémy, kde částice disperzní podílu tvoří trojrozměrnou síť, která prostupuje kapalným disperzním prostředím (gely) [28].

Podle velikosti částic

- *analytické disperze* – částice mají průměr menší než 10^{-9} m a nelze je vidět ani v elektronovém mikroskopu. Procházejí filtračním papírem i membránami, vykonávají velmi intenzivní tepelný pohyb a nesedimentují ani v ultracentrifuze. Vznikají samovolným rozpouštěním, jsou stále a vždy homogenní (jsou to právě roztoky),
- *koloidní disperze* – částice mají průměr v rozmezí od 10^{-9} do 10^{-6} m, nejsou viditelné v obyčejném mikroskopu, v elektronovém už ano. Jsou většinou průhledné a při bočním osvětlení dokážou opaleskovat (Tyndallův efekt). Procházejí filtračním papírem, ale některými membránami ne, pomalu difundují i sedimentují. Koloidní disperze se dělí na lyofilní a lyofobní. Lyofilní disperze jsou homogenní a vznikají samovolným rozpouštěním, lyofobní disperze jsou heterogenní a vznikají srážením nebo dispergováním,
- *hrubé disperze* – částice mají průměr větší než 10^{-6} m a jsou viditelné v mikroskopu nebo taky pouhým okem. Neprocházejí filtračním papírem, nedifundují a sedimentují rychle. Nevznikají samovolně, jsou nestálé a samovolně zanikají (sedimentací, koagulací). Jsou vždy heterogenní [25, 27].

2.2.2 Charakterizace gelů

Gely patří mezi disperzní systémy, konkrétně to jsou koloidní disperze tuhých látek v kapalinách. Z hlediska struktury se jedná o systémy tvořené trojrozměrnou sítí tvořící souvislou strukturu, která prostupuje celým disperzním prostředím. Přesto, že je disperzní prostředí kapalná, mají gely díky tomuto uspořádání mechanické vlastnosti charakteristické pro tuhý stav (ale jen do určitého napětí). Síly způsobující spojení disperzních částic mohou být chemického i fyzikálního charakteru [25].

Gely a proces gelace mají velký význam např. v lékařství a v biologii. Organismy živočichů a rostlin jsou totiž tvořeny především gely. Gelace vysokomolekulárních látek se

hojně využívá v průmyslu např. při výrobě vláken nebo lepidel. V potravinářství je také řada procesů založena na gelaci (želatina) [27].

2.2.3 Vznik gelů

Gely mohou vznikat z roztoku i z pevného stavu. Z roztoku vznikají buď změnou ve fyzikálním stavu roztoku, nebo v důsledku chemické reakce. Z pevného stavu vznikají jen reversibilní gely, a to botnáním xerogelu po přidání rozpouštědla [27].

Všeobecně se vzniku gelu říká gelace. Jde o proces, při kterém se spojováním molekulárních řetězců vytváří a postupně zpevňuje prostorová síť. Místa, na kterých dochází ke styku řetězců, se nazývají styčné body (uzly) a mohou být vytvořeny působením sil chemické či fyzikální povahy. Spojování pokračuje až do bodu gelace, což je okamžik, v němž se v systému objeví nekonečná trojrozměrná síť. Slovem „nekonečná“ je myšlena skutečnost, že rozměry vzniklé sítě jsou totožné s rozměry makroskopické gelové fáze [26, 27].

Gelaci ovlivňuje spousta faktorů, mezi nejdůležitější patří [25]:

- *vliv teploty* – zvýšení teploty obvykle nepodporuje vznik gelu, protože roste intenzita tepelného pohybu a tím klesá počet vazeb mezi makromolekulami. Snížení teploty naopak vznik gelu podporuje. Gely, které lze zahříváním převést na roztok a po ochlazení zpět na gel, se nazývají termoreverzibilní gely,
- *vliv koncentrace* – růst koncentrace podporuje vznik gelu, protože roste počet srážek makromolekul a tím se zvětšuje počet vznikajících vazeb,
- *vliv pH* – pH roztoku má velký vliv na gelaci vodných roztoků amfoterních vysokomolekulárních elektrolytů (např. bílkoviny). Gelace probíhá nejlépe při hodnotě pH odpovídající izoelektrickému bodu.

2.2.4 Dělení gelů

Gely lze dělit podle několika faktorů. Například podle toho, zda obsahují či neobsahují rozpouštědlo:

- *lyogely* – obsahují rozpouštědlo, vzniká nabotnáním xerogelu,
- *xerogely* – neobsahují rozpouštědlo, vzniká vysoušením lyogelu [26].

Nejčastěji však bývají děleny podle chování ve vysušeném stavu [28]:

- *reverzibilní gely* – při vysoušení zmenšují svůj objem a vznikají tak xerogely, které jsou schopny přejít opět do původního stavu přijetím disperzního prostředí (botnáním),
- *ireverzibilní gely* – přeměna ireverzibilní gelu na xerogel je již nevratná. Po vysoušení má sice přibližně stejný objem jako původní lyogel, jsou ale porézní. Při styku s disperzním prostředím sorbují malé množství kapaliny, ale do původního stavu se nevrátí.

Dále je možné gely dělit podle chemického složení disperzního podílu (*anorganické* a *organické*) nebo podle charakteru vodného prostředí (*hydrogely* s vodným disperzním prostředím a *organogely*, jejichž disperzní prostředí tvoří organická kapalina) [28].

2.2.5 Reverzibilní gely

Jak už bylo zmíněno, reverzibilní gely jsou po vysušení schopny přecházet opět do původního stavu přidáním disperzního prostředí. Mohou tedy vznikat botnáním nebo i gelací roztoků vysokomolekulárních látek. Prostorová struktura je tvořena sítí makromolekulárních řetězců, které mohou být spojeny působením sil fyzikální i chemické povahy, a to v místech, které se nazývají uzly nebo styčné body [27, 28].

Chemicky síťované gely

Spojením lineární makromolekuly chemickými uzly vzniká vysokomolekulární sloučenina nikoliv již lineární, ale síťově struktury. Tato struktura s chemickými vazbami je velice pevná. Zpět na původní roztok lze převést jedinečně odbouráním chemických vazeb. Výsledný produkt by se tedy lišil od výchozího polymeru, protože se dá předpokládat, že se vyruší i jiné vazby než jen ty, které vznikly gelací [25].

Chemicky síťované gely lze připravit [25, 26]:

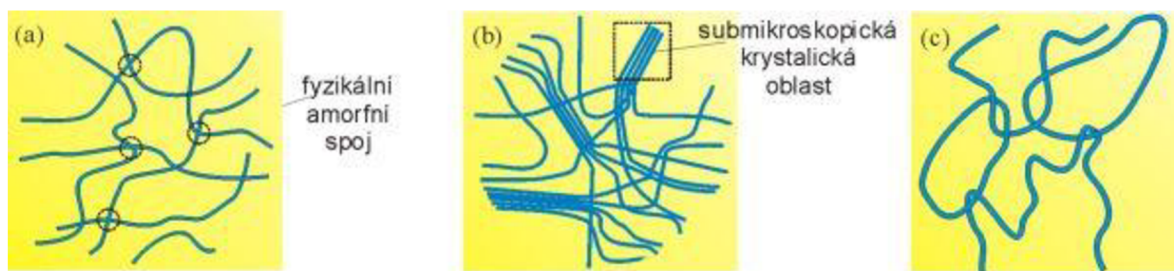
- *síťováním lineárního polymeru* – nejprve vznikají větvené makromolekuly, které se pak postupně zvětšují. Čím rozsáhlejší je větvená struktura, tím je větší pravděpodobnost navázání jiné velké makromolekuly přes další můstek. Největší větvené makromolekuly tedy rostou nejrychleji až do bodu gelace. Příkladem tohoto postupu je vulkanizace kaučuků,
- *síťovací polymerace* – příkladem je kondenzační polymerace nebo adiční polymerace, jejichž součástí je řetězová reakce, při níž volný radikál reaguje s dvojnou vazbou.

Fyzikálně síťované gely

Gely s fyzikálním síťováním vznikají z roztoků polymerů sdružováním úseků makromolekulárních řetězců působením fyzikálních sil (van der Waalovy síly, vodíkové můstky). Tyto řetězce se dále sdružují do útvarů plnicí funkci uzlů. Sdružování řetězců může být vyvoláno snížením afinity vysokomolekulární látky k rozpouštědлу například snížením teploty, zvýšením koncentrace nebo přidáním špatného rozpouštědla [27, 28].

Makromolekuly se mohou fyzikálně sdružovat náhodně a nepravidelně, tím vznikají amorfní gely (Obr. 9a). Při vzniku gelu se ale mohou mezi sebou interagovat lineární části makromolekuly, které jsou rovnoběžně ukládány. Tyto interakce vedou ke vzniku krystalitů. Přejít z amorfní struktury na krystalitu je spojitý, což znamená, že ve struktuře gelu se objevují jak amorfní styčné body, tak i krystalické styčné body (Obr. 9b) [28].

Kromě působení fyzikálních sil na vznik gelu může docházet i ke geometrickému síťování a jako fyzikální uzly zde působí zapleteniny (Obr. 9c). Jedná se o mechanické propletení řetězců v důsledku tepelného pohybu. Je-li gel v dynamické rovnováze, tak neustále vznikají nové zapleteniny a staré zanikají. Takové systémy se nazývají pseudogely [26, 28].



Obr. 9 Fyzikální spoje gelů: a) amorfni gel, b) gel s krystalickými oblastmi, c) geometrické síťování [28]

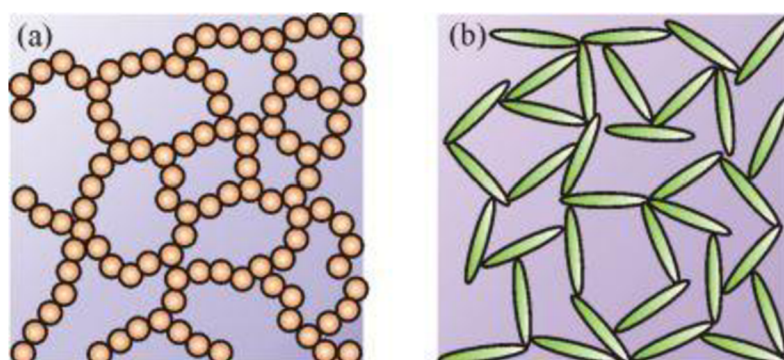
Vzniklé uzly ve fyzikálně síťovaných gelech se liší strukturou, velikostí, a především pevností a životností. To má velký vliv na jejich vlastnosti. Gely s fyzikálními spoji můžeme dělit na [25, 26].:

- *gely s pevnými uzly* – chovají se podobně jako gely s chemickými spoji (jsou obdobně elastické).
- *gely se slabými uzly* – Jsou málo trvanlivé, vlivem vyšších napětí uzly zanikají a soustava se začne chovat jako velmi viskózní kapalina. Když je systém ponechán v klidu, přechází samovolně zpět na gel. Takové chování se nazývá plastické.

2.2.6 Ireverzibilní gely

Ireverzibilní gely vznikají z lyofobních solů snížením jejich agregátní stálosti. Aby proběhla gelace, je třeba zbavit micely částečně stabilizačního faktoru (elektronová dvojrůstva). Toho se může docílit například přidávkem elektrolytu. Nesmí se ale elektronová dvojrůstva odstranit úplně, proběhla by totiž koagulace. Pokud ale není odstraněna u všech částic, spojí se jen místa bez dvojrůstvy a vzniká tak síť. Proto je nutno provádět tento zásah tak, aby částice vytvářely síťovou strukturu a nekoagulovaly. Velký význam pro vznik gelu má také tvar částic. Ideální jsou anizotropické částice, protože na hranách a hrotech jsou nejméně vyvinuty elektronové dvojrůstvy a snáze tam dochází ke spojování částic [28].

Na rychlost tvorby a následné vlastnosti gelu má značný vliv teplota. Čím je teplota vyšší, tím rychleji probíhá gelace. Naopak mechanickým působením (např. mícháním) se obvykle vzniku gelu brání [25].



Obr. 10 Ireverzibilní gel a) s izotropickými částicemi, b) s anizotropickými částicemi [28]

2.2.7 Vlastnosti gelů

Mechanické vlastnosti

Jak již bylo zmíněno, i když je disperzní prostředí kapalné, mají gely díky svému uspořádání mechanické vlastnosti podobné tuhému stavu. Do určité hodnoty (kritické napětí) je gel schopen odolávat tečnému napětí. Tato hodnota závisí na koncentraci uzlů a jejich pevnosti. Čím více uzlů je obsaženo ve struktuře gelu, tím hůře mění makromolekuly svůj tvar. Gely s chemickými spoji obsahují v jednotce objemu malý počet vazeb a jsou obvykle velice elastické [25].

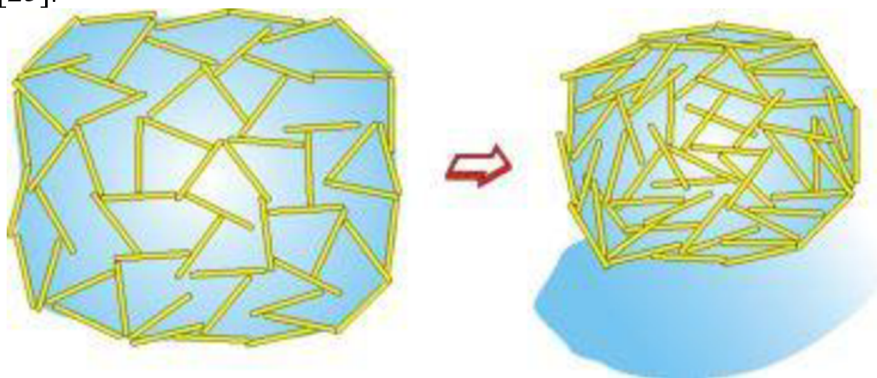
Některé gely s fyzikálními spoji mají tixotropní vlastnosti. To znamená, že gel po protřepání nebo promíchání lze převést opět na sol (přeruší se slabé vazebné síly) a necháme-li víceméně tekutý sol v klidu, tak dojde k nové gelaci (vazby se pomalu obnovují) [27].

Elektrická vodivost a difuzivita

Disperzní prostředí gelů obsahuje disociované nízkomolekulární elektrolyty, proto jejich elektrická vodivost je téměř stejná jako v původním solu, ze kterého gel vznikl. I přes značný vzrůst viskozity při gelaci, také difuzivita nízkomolekulárních látek je jen o něco menší než v původním solu. Ionty nebo malé molekuly se díky síťované struktuře pohybují v disperzním prostředí téměř stejně rychle jako v solu [25].

Stárnutí gelu

Procesu stárnutí gelu se říká synerze. V tomto jevu dochází ke smršťování síťovité struktury, a tím je kapalina (disperzní podíl) vytlačována pryč ze struktury gelu. Toto lze pozorovat hlavně u čerstvých gelů. Synerze je podporována zvýšením teploty nebo přidávkem elektrolytů [25].



Obr. 11 Proces stárnutí gelu[25]

Botnání

Botnání je proces, při kterém je nízkomolekulární rozpouštědlo pohlcováno xerogelem (vysokomolekulární látkou). Ten při tom zvyšuje svoji hmotnost a nabývá na objemu za vzniku lyogelu. Je to děj samovolný a probíhá jen u reverzibilních gelů [27].

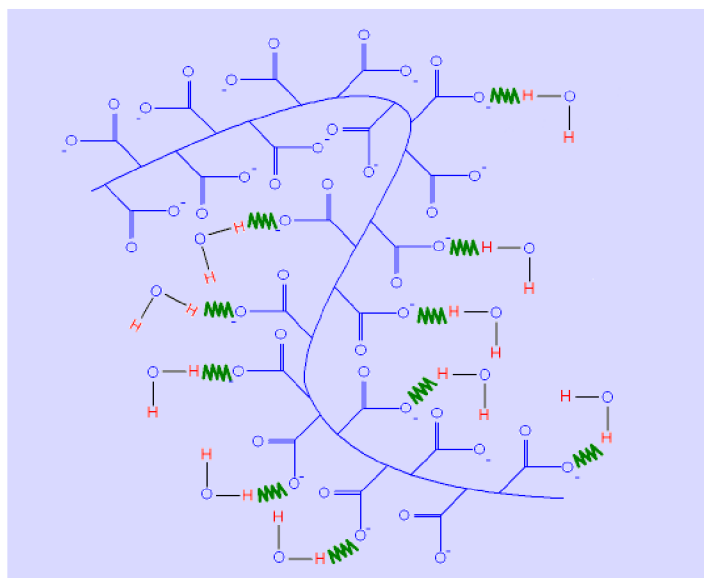
Botnání se rozděluje na omezené a neomezené. Omezené botnání nastává tehdy, jestliže se botnání xerogelu zastaví ve fázi lyogelu i ve velkém přebytku kapaliny. To se stává, je-li polymer s daným rozpouštědlem omezeně mísitelný. Při neomezeném botnání se proces

nezastavuje ve stavu lyogelu, ale při dostatku rozpouštědla (dosažením určitého stupně) zanikají styčné body a jednotlivé makromolekuly přecházejí do roztoku. To nastává u dvojic neomezeně mísitelných [27].

2.2.8 Hydrogely

Hydrogely jsou typ lyogelu, ve kterém je disperzním prostředím voda. Hydrogel může být definován jako dvou nebo vícesložkový systém, který se skládá z trojrozměrné sítě polymerních řetězců a vody, která vyplňuje prostor mezi makromolekulami. V závislosti na použitém polymeru obsahují hydrogely různá množství vody. Obvykle ale v nabobtnalém stavu bývá hmotnostní zlomek vody značně větší než hmotnostní zlomek polymeru (až 90 % vody) a mohou se roztáhnout na velikost až dvacetkrát větší než je jejich původní stav [29, 30].

Ve struktuře hydrogelů jsou obsaženy polymery s hydrofilními skupinami, nejčastěji s karboxylovými skupinami. Příkladem takového polymeru může být polyakrylát sodný. Po odstranění veškerých sodných iontů se polymer natáhne vlivem odpudivých sil záporných nábojů ($-\text{COO}^-$) a lépe tak dokáže navázat molekuly vody pomocí vodíkových můstků (Obr. 12). Ovšem je-li přidána slaná voda (s NaCl), tak kladně nabitě sodné ionty zabírají místa molekulám vody, a tím hydrogel ztrácí vodu. Negativní náboje ($-\text{COO}^-$) podél řetězce se za přítomnosti sodíkových iontů odpuzují méně a řetězec je tak více stočený a vytlačuje tak vodu z hydrogelu [31].



Obr. 12 Příklad struktury hydrogelu [31]

Hydrogely se mohou dělit podle několika faktorů [29]:

Podle původu:

- *syntetické* – polymery jsou jen syntetického původu,
- *přirodní* – polymery obsahují proteiny (kolagen, želatina) a polysacharidy (škrob, agarozy).

Podle polymerního složení:

- *homopolymerní hydrogel* – hydrogelová síť je složena jen z jednoho druhu polymeru,
- *kopolymerní hydrogel* – hydrogelová síť je složena ze dvou a více polymerů s alespoň jednou hydrofilní složkou,
- *multipolymerní prostupující hydrogel* – obsahuje dva nezávisle síťované polymery (syntetické i přírodní).

Podle typu síťování:

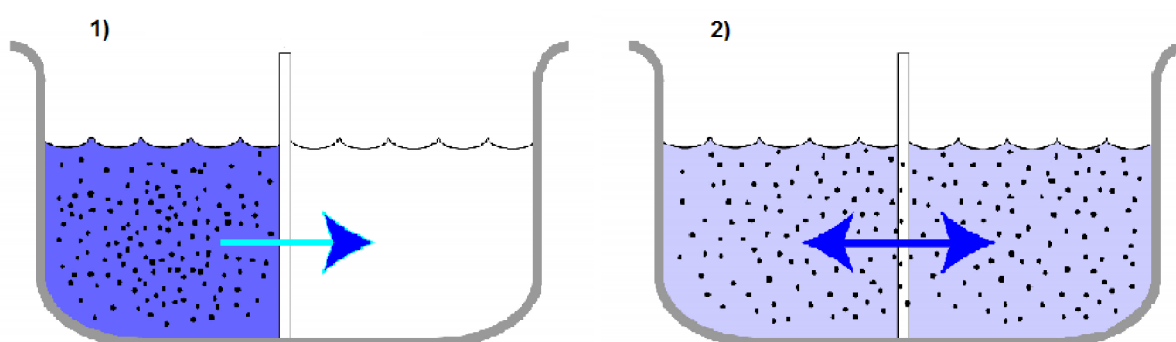
- *chemicky síťované* – mají trvalé spoje a připravují se např. tepelně iniciovanou radikálovou polymerací,
- *fyzikálně síťované* – spoje nejsou trvalé, vznikají nekovalentními vazebnými interakcemi (např. iontové interakce nebo vodíkové vazby) [32].

Hydrogely se využívají v mnoha odvětvích. Velké využití mají ve zdravotnictví. Používají se jako nosiče léčiv jelikož umožňují řízené uvolňování léčiv do těla. Využití mají i v tkáňovém inženýrství, kde se používají jako 3D buněčné scaffoldy. Dále se také využívají k výrobě kontaktních čoček a obvazů na rány, kde zastavují vysychání a infekci. Hojně se také využívají v zemědělství jako hnojiva. Využívají zde svoji schopnost zadržovat vodu a živiny pro rostliny [31, 32].

2.3 Difúze

2.3.1 Definice difúze

Difúze je proces, při kterém jsou částice na atomové a molekulární úrovni samovolně transportovány z oblasti o vyšší koncentraci do oblasti s nižší koncentrací. K difúzím tedy dochází v soustavách s koncentračním gradientem. Molekuly se pohybují na základě Brownova pohybu, jehož podstatou je náhodný pohyb částic. Konečným stavem difúze je pak vyrovnaní koncentrací v celém systému [33, 34].



Obr. 13 Difúze částic v roztoku

Difúze může probíhat v plynech, kapalinách a také i v pevných látkách. Rychlost difúze se ovšem v každém prostředí liší. V plynech je difúze nejrychlejší, protože pohybu částic nic nebrání. Rychlost částic je tak v řádech $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. V kapalinách je rychlost difúze

pomalejší než v plynech, jelikož zde hraje roli viskozita prostředí a také vzájemná rozpustnost. Částice se pohybují v řádech $0,05 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. V pevných látkách se jedná o velmi pomalý proces a rychlost difúze zde silně klesá s teplotou. Částice se zde nepohybují, ale přesouvají se v krystalové mřížce do vedlejšího volného místa. V blízkosti teploty tání kovu se částice přesouvají rychlostí v řádech mikrometrů za minutu. V poloviční teplotě tání to jsou až nanometry za minutu [35, 36].

Rychlost difúze také závisí na teplotě, tlaku, velikosti částic a viskozitě. Může být také vyjádřena difúzním tokem, který je definovaný jako látkové množství látky dn_i prošlé plochou A za jednotku času dt [27]:

$$J_i = \frac{1}{A} \frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (1)$$

Hnací silou difúze v nechybné fázi je rozdíl koncentrací určité látky mezi dvěma místy, kde probíhá transport. Obecně platí, že za konstantní teploty a tlaku je maximální práce dw (jiná než objemová), kterou vykoná jeden mol látky při transportu z místa o chemickém potenciálu μ do místa s potenciálem $\mu + d\mu$ je rovna změně chemického potenciálu $d\mu$. V systému, ve kterém je chemický potenciál funkcí prostorové souřadnice x platí vztah [37]:

$$dw = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T} dx \quad (2)$$

Porovnáním s obecným teoretickým vyjádřením práce dostáváme:

$$dw = -Fdx \quad (3)$$

2.3.2 Fickovy zákony

Jak již bylo popsáno, difúze je založena na neuspořádaném pohybu molekul. Vedení tepla kondukcí je založeno také na neuspořádaném pohybu. Této analogie mezi těmito jevy si poprvé všiml německý vědec Alfred Fick. Ten ve své práci uvedl, že difúze je založena na stejném principu jako vedení tepla ve vodiči a také vedení elektřiny. Na základě této analogie mezi Fourierovým zákonem pro vedení tepla a Ohmovým zákonem pro vedení elektřiny vytvořil matematický popis pro difúzní procesy a definoval dva zákony [35, 38].

1. Fickův zákon

První Fickův zákon je odvozen pro stacionární difúzi. Ta nastává tehdy, když se koncentrační gradient v libovolném místě nemění s časem (je ustálený difúzní tok) [34]. Fick definoval jednorozměrný difúzní tok J_i jako [38]:

$$J_i = A j_i - AD \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (4)$$

A je velikost plochy, přes kterou látka difunduje, j_i je tok látky i přes jednotkovou plochu, c_i je koncentrace látky i a x je vzdálenost. Koeficient D je difúzní koeficient a má rozměr $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

První Fickův zákon lze obecně zapsat také jako:

$$J_i = -D \cdot \text{grad } c_i \quad (5)$$

Difúzní tok má zde charakter vektorové veličiny a jeho jednotkou je $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (množství látky přenesené přes jednotkový objem za jednotku času). Záporné znaménko, které se objevuje na pravé straně rovnice, se objevuje proto, že difúze probíhá z více koncentrovaného místa do méně koncentrovaného (proti koncentračnímu gradientu) [34].

Probíhá-li difúze jen v jednom směru osy (např. ve směru osy x), lze rovnici prvního Fickova zákona zapsat jako [25]:

$$J_i = -D \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (6)$$

2. Fickův zákon

Druhý Fickův zákon odvodil Fick paralelně k Fourierovu zákonu vedení tepla. Tento zákon platí při nestacionární difúzi. Ta nastává tehdy, jestliže se koncentrační gradient mění s časem a difúzní tok se mění s polohou. Pro difúzi ve všech směrech lze obecně tento zákon vyjádřit ve tvaru [25, 38]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \text{div}(D \cdot \text{grad } c_i) = D \cdot \text{div grad } c_i \quad (7)$$

pokud $D \neq D(c)$.

Rovnice (7) není závislá na souřadnicovém systému. Může být vyjádřena pro kartézský, sférický nebo cylindrický systém, případně i pro jiné speciální souřadnicové systémy [38].

Stejně jako v případě prvního Fickova zákona, probíhá-li difúze jen v jednom směru osy, lze rovnici zjednodušit jako [34]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (8)$$

2.3.3 Difúze s chemickou reakcí

Doposud se předpokládala jen difúze, při níž nedochází k chemické reakci mezi difundující látkou a prostředím. Často však může docházet k reakci mezi nehybným prostředím a difundující látkou, která je pak následně imobilizována. Kinetika difúze je v tomto případě odlišná a 2. Fickův zákon je třeba vyjádřit vztahem [27]:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + r_i \quad (9)$$

kde r_i je rychlost vzniku (nebo zániku) látky i chemickou reakcí v jednotce objemu za jednotku času. Pro reakci prvního řádu lze tuto rychlost vyjádřit vztahem [39]:

$$r_i = \frac{\partial c_1}{\partial t} = -\frac{\partial c_2}{\partial t} = -k c_1 \quad (10)$$

kde k je rychlostní konstanta. Dosazením r_i do rovnice (9) dostaneme vztah:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - \frac{\partial c_2}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - k c_1 \quad (11)$$

Za předpokladu, že chemická reakce (způsobující imobilizaci difundující látky) porovnáním s difúzí probíhá mnohem rychleji, může vznikat lokální rovnováha mezi imobilizovanými (c_2) a volnými (c_1) částmi difundující látky [39]:

$$c_2 = Kc_1 \quad (12)$$

dosazením do rovnice (11) dostaneme tvar:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - K \cdot \frac{\partial c_1}{\partial t} \quad (13)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{D}{K+1} \cdot \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad (14)$$

a následnou substitucí dostaneme:

$$D_{eff} = \frac{D}{K+1} \quad (15)$$

D_{eff} je tzv. efektivní difúzní koeficient, což je zdánlivý difúzní koeficient, který již zahrnuje vliv chemické reakce.

2.3.4 Stanovení difúzního koeficientu

Difúzní koeficient [$m^2 \cdot s^{-1}$] je koeficient úměrnosti mezi difúzním tokem a koncentračním gradientem. Číselně je roven látkovému množství difundující složky i , které projde jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém koncentračním gradientu. Difúzní koeficient je závislý na vlastnostech difundujících částic a vlastnostech prostředí jako je např. tlak a teplota. S rostoucí teplotou difúzní koeficient mírně roste. V plynech je jeho hodnota přibližně kolem $10^{-5} m^2 \cdot s^{-1}$, v kapalinách kolem $10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$ a v pevných látkách, kde je difúze velice pomalá, je hodnota difúzního koeficientu až $10^{-20} m^2 \cdot s^{-1}$ [27, 28].

Ke stanovení difúzního koeficientu existuje mnoho metod. Obecně se tyto metody dají rozdělit do dvou skupin, a to na metody za ustáleného, nebo neustáleného stavu. Metody za neustáleného stavu se experimentálně provádějí snadněji, jelikož nevyžadují tolik času jako metody za ustáleného stavu. Příklady metod za neustáleného stavu jsou [33]:

Metoda okamžitého plošného zdroje

Při této metodě je používán jako zdroj difundující látky tenký film, který je nanesen na rovinném povrchu difúzního prostředí nebo mezi dvěma stejnými difúzními prostředí. Příkladem tohoto tenkého filmu může být filtrační papír, který je nasáklý difundující látkou o určité koncentraci. Difúzní prostředí je nekonečné, což znamená, že difundovaná látka nikdy neprojde skrz celé difúzní prostředí [33, 34].

Okrajové podmínky pro tuto metodu jsou [33]:

$$\begin{aligned} c &= m/\delta(x)A, & x &= 0, & t &= 0 \\ c &= c_0, & -\infty &< x < \infty, & t &= 0 \end{aligned}$$

Po určité době t bude při jednosměrné difúzi rozdělení koncentrací po celé délce difúzního prostředí dáno vztahem [34]:

$$c = \frac{m}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (16)$$

nebo v případě obousměrné difúze:

$$c = \frac{m}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (17)$$

kde m vyjadřuje množství difundující látky ve zdroji na počátku difúze.

Difúzní koeficient sledované látky se dá stanovit zlogaritmováním experimentálně stanovených koncentračních profilů (rovnice (9)):

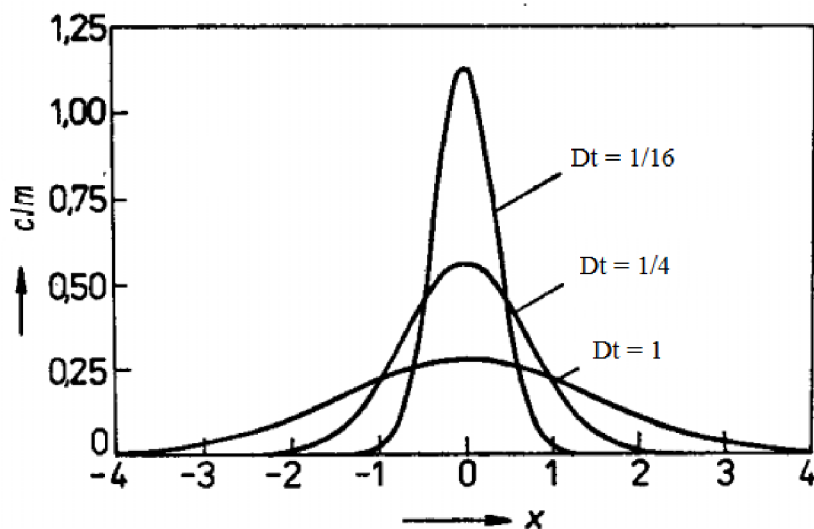
$$\ln c = \ln \frac{m}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt} \quad (18)$$

a následným vynesemím závislosti $\ln c$ na x^2 získáme přímkou se směrnici $\text{tg } \alpha = 1/4Dt$. Pro difúzní koeficient tak dostaneme vztah [34]:

$$D = \frac{1}{4t \text{tg } \alpha} \quad (19)$$

Aby bylo dodrženo nekonečné difúzní prostředí, musí být množství difundující látky prošlé na konec difúzního prostředí zanedbatelné vůči celkovému množství difundující látky. Pokud za zanedbatelné množství považujeme 0,1 %, délka vzorku pak je [34]:

$$x^* = 4\sqrt{Dt} \quad (20)$$



Obr. 14 Rozdělení koncentrace pro difúzi z okamžitého plošného zdroje do nekonečného prostředí [34]

Metoda konstantního zdroje

Při této metodě je důležitá neměnná koncentrace difúzního zdroje c_0 . Ten je neustále v kontaktu s difúzním médiem. Neměnná koncentrace je udržována například tak, že jako zásobní zdroj se použije nasycený roztok, který je buď v nadměrném objemu vůči difúznímu

médiu, nebo je v něm obsažena jeho nerozpuštěná forma. Tato metoda se objevuje při technických jevech, např. při rozpouštění pevných látek ve viskózních kapalinách [33, 34].

Okrajové podmínky jsou zde[34]:

$$\begin{aligned} c &= 0, & x &> 0, & t &= 0 \\ c &= c_0, & x &= 0, & t &\geq 0 \end{aligned}$$

pro které má druhý Fickův zákon tvar:

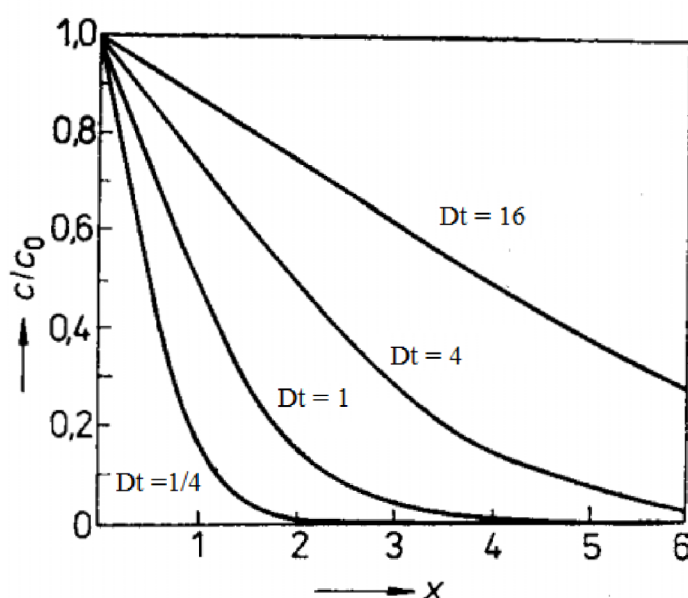
$$c = c_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (21)$$

Pokud počáteční koncentrace v difúzním médiu nebyla nulová, tak platí:

$$c - c_1 = (c_0 - c_1) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (22)$$

Celkové množství látky prošlé rozhraním o jednotkové ploše za čas t je:

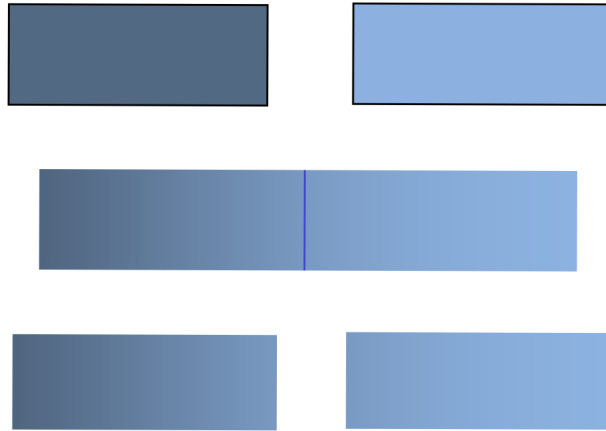
$$m = 2c_0 \cdot \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (23)$$



Obr. 15 Rozdělení koncentrace pro difúzi z konstantního zdroje do nekonečného prostředí [34]

Metoda difúzního páru

Při této metodě se difúzní prostředí skládá ze dvou částí, a to ze zdrojové části a přijímací části. Tyto dvě části se liší koncentrací difundující látky, v přijímací části není obsažena (nebo je v menším množství než ve zdrojové části). Na počátku jsou obě části spojeny a probíhá tak transport látky ze zdrojové do přijímací části. Po uplynutí určité doby jsou od sebe obě části odděleny a koncentrace difundované látky je pak měřena v různých polohách [33].



Obr. 16 Difúzní pár

Počáteční podmínky pro tuto metodu jsou [34]:

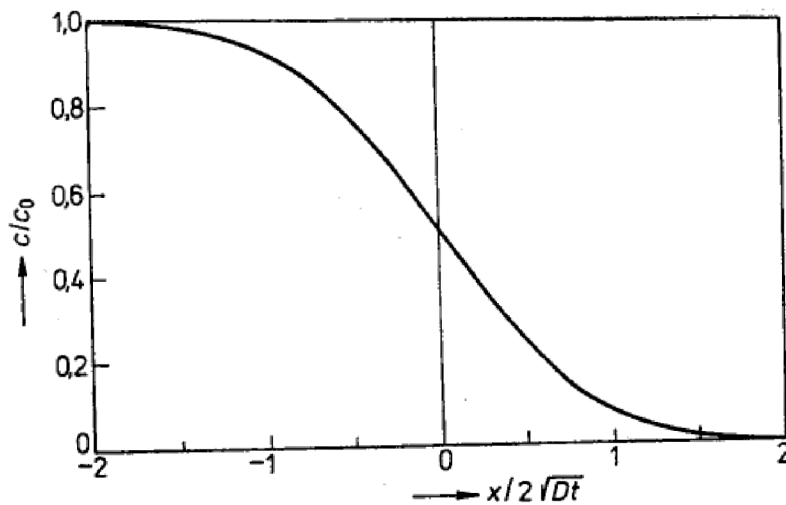
$$\begin{aligned} c &= 0, & x > 0, & & t = 0 \\ c &= c_0, & x < 0, & & t = 0 \end{aligned}$$

pro které má druhý Fickův zákon tvar:

$$c = \frac{1}{2} c_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (24)$$

Celkové množství látky prošlé rozhraním o jednotkové ploše za čas t pak je:

$$m = c_0 \cdot \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (25)$$



Obr. 17 Koncentrační profil difúzního páru (vyjádřeno bezrozměrnými veličinami) [34]

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

3.1 Interakce huminových kyselin s kovy

Díky své struktuře mají huminové kyseliny dobré sorpční vlastnosti a využívají se tak v mnoha aplikacích. Zejména pak v zemědělství a v oblasti ochrany životního prostředí. Tam se především využívá schopnosti HK sorbovat různé toxické látky a těžké kovy, se kterými dokážou tvořit komplexy. Tímto tématem se zabývá spousta prací, které zkoumají interakce mezi HK a různými kovovými ionty.

Ve studii [40] autoři zkoumali adsorpci kovů na HK extrahovaných z hnědého uhlí. Ze získaných výsledků stanovili, že nejvyšší afinitu k HK má olovo. Kovy o vysoké atomové hmotnosti (Ag^+ , Hg^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} a Ba^{2+}) jsou adsorbovány ve značném množství a s nižší atomovou hmotností schopnost adsorpce klesá. Kovové ionty s vyšší valencí (V^{4+} , Cr^{3+} , Al^{3+}) jsou naopak adsorbovány v nejmenším množství. Na základě těchto výsledků sestavili autoři řadu kovů podle jejich klesající afinity vůči HK: $\text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ \sim \text{Hg}^+ > \text{Cd}^{2+} \sim \text{Ba}^{2+} \sim \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \sim \text{Co}^{2+} \sim \text{Mn}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+} \sim \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \sim \text{V}^{4+} \sim \text{Al}^{3+} \sim \text{Cr}^{3+}$. Dále také sledovali adsorpci kovů ve vícesložkových roztocích jako simulaci průmyslového odpadu. Tuto studii zkoumali jak pro pevné HK, tak i pro jejich gelovou formu. Jejich výsledky ukázaly, že obě formy mají selektivní afinitu k iontům olova. Naopak jen gel má selektivní afinitu hlavně k trojmocným iontům Cr^{3+} a Al^{3+} . Podle výsledků získaných z IČ spekter zjistili, že kovové ionty reagují převážně s karboxylovými skupinami, a dokonce že s rostoucím pH roste i míra adsorpce kovů. To je proto, že při $\text{pH} > 5$ se adsorpce kromě karboxylových skupin začíná účastnit i fenolické skupiny. Výjimku tvoří ionty Pb, Ag, Hg a Cu, které interagují s fenolickými skupinami i při nižším pH.

Lepší adsorpci při vyšší hodnotě pH potvrzuje i studie [41], kde autoři zkoumali odstranění Pb^{2+} a Zn^{2+} z roztoku navázáním na HK. Z naměřených dat zjistili, že při $\text{pH} = 3$ se navázalo přibližně 45 % Pb^{2+} , a když se zvýšila hodnota pH na $\text{pH} = 5$, navázalo se přibližně 85 % olovnatých iontů. Autoři také odkazují na studii [42], kde Fukushima a spol. seřadili kovy podle klesající hodnoty logaritmu konstant stability, které jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3 Logaritmy konstant stability vybraných komplexů kovů s HK

kov	Fe^{3+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Pb^{2+}	Ca^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}
log K	7,5	5,1	4,6	4,4	4,2	3,5	3,5	3,1	2,8	2,6

Vlivem pH na sorpci kovových iontů se ve své studii [43] zabýval také Erdogan a spol. Použili zde HK izolované z oxidovaného uhlí a pokusy prováděli ve vodném roztoku. Potvrdilo se, že zvýšením pH se zvýší i sorpce iontů na HK. Kovy podle jejich sorpční schopnosti na HK seřadili následovně: $\text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \geq \text{Al}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$ pro $\text{pH} = 2,5$ a $\text{Fe}^{3+} = \text{Pb}^{2+} = \text{Cu}^{2+} = \text{Al}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$ pro $\text{pH} = 5,5$. Dále také studovali interakce těchto kovů s HK pomocí FTIR. Výsledky ukázaly, že Fe^{3+} a Al^{3+} se přednostně vážou na karboxylové skupiny,

zatímco Pb^{2+} se váže na karboxylové i na alkoholové skupiny. Cu^{2+} se váže přednostně na funkční skupiny obsahující kyslík a dusík.

Stabilitou komplexů HK s kovy se zabývali také autoři ve studii [44], kde pomocí elektrochemický analytických metod (voltametrie, iontometrie a potenciometrie) zjišťovali konstanty stability třinácti různých kovových iontů s HK. HK byly extrahovány z jílovité půdy. Z neměřených dat konstatovali, že nejsilnější komplexy HK jsou s Al^{3+} a Fe^{3+} , naopak nejslabší komplexy jsou s kovy alkalických zemin a manganem. Pořadí kovových iontů podle jejich sestupné afinity k HK sestavili autoři následovně: $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. Tímto se ve své práci zabývali také Baruah a Upreti [45], kteří pro zkoumání stability komplexů použili HK extrahované z lignitu. Kovy, podle jejich stability v komplexech s HK, seřadili následovně: $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Pomocí potenciometrického měření také zjistili, že afinita těchto kovových iontů k HK klesá ve stejném pořadí.

V práci [46] studovali autoři komplexaci iontů Ni^{2+} , Ca^{2+} a Al^{3+} , což má simulovat situaci v podzemních vodách. Ze získaných výsledků zjistili, že Ni^{2+} a Ca^{2+} i při komplexaci s HK silně konkurují, zatímco Al^{3+} má na komplexaci Ni^{2+} a Ca^{2+} malý vliv kvůli jeho hydrolyze a vysrážení při $\text{pH} \sim 5$. Vyšší koncentrace Ca^{2+} v podzemních vodách tak může bránit navázání se Ni^{2+} na HK. Zvýšení hodnoty pH nebo zvýšení koncentrace HK ale tuto inhibici potlačuje.

Ve studii [47] autoři porovnávali difúzní koeficienty volných kovových iontů, konkrétně Co^{2+} , Cd^{2+} a REE^{3+} (kovy vzácných zemin), a jejich komplexů s HL. Zjistili, že difúzní koeficienty volných REE^{3+} se od sebe liší, zatímco v komplexech si byly velmi podobné. To je dáno tím, že komplexaci s makromolekulou HL zmizí nepatrné rozdíly mezi jednotlivými kovy vzácných zemin. Ostatní kovy ale nemají vždy podobné vlastnosti po navázání na HL, protože se různé kovy vážou na frakce o různé molekulové hmotnosti. Autoři tak zjistili, že Cd^{2+} a REE^{3+} mají vyšší afinitu k frakcím HL o vyšší molekulární hmotnosti a naopak Co^{2+} k frakcím o nižší molekulární hmotnosti.

Lishtvan a spol. [48] zkoumali tepelnou stabilitu čtyř komplexů pomocí termogravimetrické metody. Z výsledků určili následující pořadí komplexů podle teplené stability: $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+} \sim \text{Cu}^{2+}$. Stabilita komplexu při tomto vysoušení závisí na magnetických vlastnostech kovového iontu. Dále také zjistili, že schopnost tvořit komplexy je přímo úměrná k obsahu karboxylových skupin ve struktuře HK. Maximální sorpční kapacitu mají právě karboxylové skupiny na alifatických řetězcích ($\text{pK}_a \sim 2,56$) a na aromatickém jádře ($\text{pK}_a \sim 5$) nebo fenolické hydroxylové skupiny ($\text{pK}_a \sim 8,4$). Na skupinu o $\text{pK}_a > 10$ už se kovy téměř nesorbují, proto se do tvorby komplexů moc nezapojují alkoholové hydroxylové skupiny ($\text{pK}_a \sim 13$).

Stabilitou HK s Cu^{2+} a Ni^{2+} se zabývali ve své práci [49] Baker a Khalili. Stabilitu pozorovali za konstantní iontové síly při $\text{pH} = 4$ a $\text{pH} = 5$ a odlišných teplotách pomocí Schubertovy iontoměničové rovnovážné metody. Ze získaných dat zjistili, že podmíněná konstanta stability pro všechny komplexy roste s rostoucím pH i rostoucí teplotou. Výjimku tvoří komplex HK s Ni^{2+} při $\text{pH} = 4$, kdy konstanta stability s rostoucí teplotou klesala. Dále také zjistili, že konstanta stability je ve všech případech vyšší pro komplexy s Cu^{2+} než

pro Ni^{2+} . Výsledky také ukázaly, že vznik kovových komplexů je proces endotermní, samovolný (záporné ΔG) a s příznivou změnou entropie (kladné ΔS). Výjimkou je opět vznik komplexu s Ni^{2+} při $\text{pH} = 4$, který je exotermní a s méně příznivou změnou entropie.

3.2 Difúze v gelech huminových kyselin

HK se v přírodě kromě pevné formy objevují také v gelové formě, kde je disperzním prostředím hlavně voda. Difúze v gelech není zdatelně pomalejší než v kapalném prostředí, protože transportované látky se pohybují skrz trojrozměrnou síť vodným difúzním prostředím. Transportem různých látek skrz gel se již zabývalo mnoho studií.

V práci [50] autoři zkoumali nestacionární difúzi dvou barviv (metylenová modř a Rhodamin 6G) skrz agarózový hydrogel s různým obsahem HK. Hydrogel byl plněn do kyvet a ponořen do roztoku s barvivu. Po určitém čase byly kyvety vytáhnuty a v různých místech byla spektrometricky proměřena koncentrace barviva v gelu. Ze získaných dat byly vypočteny difúzní koeficienty. Výsledky potvrdily, že HK mají zásadní vliv na transport skrz gel. Jejich sorpční vlastnosti totiž snižují pohyblivost barviva skrz gel. Autoři zkoumali také vliv teploty, pH a iontové síly a zjistili, že rovnovážná konstanta překvapivě roste s klesající hodnotou pH . Stejní autoři se zabývali toutéž problematikou také ve své další práci [51], tentokrát s využitím metody difúzních cel. I v tomto případě se potvrdilo, že HK mají imobilizační účinky na transport barviva.

Sedláček a Klučáková se v práci [52] zabývali transportem a imobilizací Cu^{2+} iontů v huminovém gelu. Pro stanovení difúzního koeficientu autoři použili dvě metody nestacionární difúze, a to difúze z konstantního zdroje a difúze z časově proměnného zdroje. Zkoumali zde také vliv počáteční koncentrace Cu^{2+} v roztoku a čas difúze na celkovém difúzním toku. Z naměřených dat zjistili, že není zcela dodržena linearita časové závislosti na difúzním toku. V oblasti krátkých časů difúzní tok prvně roste s druhou odmocninou času, ale po cca 6 hodinách se linearita vychyluje k nižším hodnotám. Příčinou toho je nejspíše chemická reakce mezi HK a Cu^{2+} ionty.

Difúzi měďnatých iontů v huminových gelech se také zabývali autoři v práci [53]. Autoři se snažili stanovit difúzní koeficient mezi dvěma gely, které byly naplněny do silikonových trubiček a následně spojeni. V první trubičce byl „čistý“ huminový gel bez měďnatých iontů, ve druhé trubičce již ionty byly obsaženy. Gel s měďnatými ionty byl připraven dvěma způsoby. V prvním případě byly Cu^{2+} ionty do již vzniklého gelu nadifundovány ze zásobního roztoku CuCl_2 . Ve druhém případě Cu^{2+} ionty byly v gelu již během jeho přípravy, a to při srážení humátu sodného roztokem CuCl_2 . Z výsledků bylo zjištěno, že difúzní koeficient pro gel připravený prvním způsobem (nedifundováním iontů z CuCl_2) je výrazně vyšší než pro druhý typ gelu. To je zřejmě dáno tím, že ve druhém případě jsou Cu^{2+} ionty více zakomponovány ve struktuře gelu, jelikož už jsou přítomny při síťování gelu. Příprava gelu tedy výrazně ovlivňuje difúzi Cu^{2+} iontů.

V práci [54] autoři porovnávali mezi sebou difúzní metody pro zjištění difúzního koeficientu. Jako difúzní medium použili měďnaté ionty (roztok CuCl_2). Byly zde použity metoda difúzního páru, metoda konstantního zdroje a metoda difúzních cel. Výsledky ukázaly, že všechny metody dávají slušné informace o transportu iontů a hodnoty efektivních

difúzních koeficientů (Tab. 4) se od sebe moc neliší. Difúzní koeficient v gelu byl také porovnán s difúzí ve vodě a potvrdilo se, že difúze v gelech je podobná té v kapalném prostředí.

Tab. 4 Porovnání difúzních koeficientů v huminovém gelu

Použitá metoda	Efektivní difúzní koeficient D_{eff} [$m^2 \cdot s^{-1}$]
Metoda difúzního páru	$7,19 \cdot 10^{10}$
Metoda konstantního zdroje	$7,92 \cdot 10^{10}$
Metoda difúzních cel	$7,40 \cdot 10^{10}$
Difúze ve vodě	$1,43 \cdot 10^9$

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

- huminové kyseliny
- hydroxid sodný, p.a., Penta Praha
- pyrofosforečnan sodný, p.a., Sigma Aldrich
- kyselina chlorovodíková 35 %, p.a., Penta Praha
- hexahydrát chloridu nikelnatého, p.a., Lach-ner s.r.o.
- hexahydrát chloridu kobaltnatého, p.a., Lach-ner s.r.o.
- destilovaná voda

4.2 Použité přístroje

- třepačka (Heidolph Vibramax 100)
- centrifuga (Hettich Rotina 46R)
- pH metr a konduktometr (Mettler Toledo)
- vpichová elektroda pro měření vnitřního pH gelů (Mettler Toledo)
- UV–VIS spektrofotometr (Hitachi U 3900H)
- sušárna (Ecocell)
- titrátor (Titronic Universal, Schott Instruments)
- FT-IR spektrofotometr (Nicolet iS50)
- TGA Q5000 (TA Instruments)
- Euro EA CHNO Elementar Analyser (Eurovector Intrumetns and Software)
- exsikátor

4.3 Příprava huminových kyselin

HK byly připraveny alkalickou extrakcí z jihomoravského lignitu. Lignit byl extrahován směsí 0,5M NaOH a 0,1M Na₄P₂O₇ v poměru 30 g lignitu na 1 dm³ směsi. Extrakce probíhala 12 hodin, po uplynutí této doby byla směs zfiltrována. Tuhá část byla opět extrahována směsí o stejném složení, tentokrát 1 hodinu. Poté byla tuhá část odfiltrována a kapalná část slita s roztokem z předchozí filtrace. Tento roztok byl následně okyselen 35% kyselinou chlorovodíkovou na pH = 1. Okyselený roztok, ve kterém probíhalo srážení HK, byl ponechán přes noc v lednici. Druhý den byly vysrážené HK odděleny od roztoku odstředěním v centrifuze při 4000 ot/min. HK byly pak několikrát promyty vodou a znova odstředěny až do odstranění chloridových iontů. Promyté HK poté byly vysušeny v sušárně při 50 °C.

4.4 Příprava gelu huminových kyselin

Huminový gel byl připraven rozpuštěním již připravených HK v 0,5M NaOH v poměru 8 g HK na 1 dm³ 0,5M NaOH. Vzniklý humát sodný byl okyselen 35% kyselinou chlorovodíkovou na pH ~ 1. Okyselený humát byl ponechán 2 noci v lednici. Po uplynutí této doby byl čirý roztok nad vzniklým gelem odsát a zbylý gel byl promíchán a odstředěn v centrifuze (4 000 ot/min, 15 °C, 12 min). Odstředěn gel byl následně dvakrát promyt destilovanou vodou a opět odstředěn za stejných podmínek. Připravený gel byl uložen do exsikátoru s vodou pro zabránění vyschnutí gelu.

4.5 Charakterizace huminových kyselin a huminového gelu

Připravené HK byly podrobeny elementární analýze na přístroji Euro EA CHNO Elemental Analyser. Pomocí přístroje TGA Q5000 bylo také stanoveno zastoupení popela v HK a jejich vlhkost.

Dále byla zjištěna celková kyselost HK pomocí zpětných titrací. 100 mg HK bylo rozpuštěno v 50 ml 0,1M NaOH a po dobu 24 hodin byl roztok míchán. Po uplynutí této doby byl roztok titrován 0,1M HCl s přídatkem 0,05 ml ve 30 vteřinových intervalech až do celkového přidaného množství 60 ml.

Pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FT-IR) byly zjištěny informace o funkčních skupinách ve struktuře HK. V této práci byla pro měření na spektrofotometru použita metoda DRIFTS (metoda difúzního odrazu). Bylo naváženo a vyžiháno 200 mg KBr bylo vyžiháno a následně v třetí misce rozetřeno. K tomuto množství KBr byly přidány 2 mg HK a důkladně promíchány. Tento vzorek byl umístěn do nástavce a vložen do spektrofotometru. Následně bylo měřeno IČ spektrum v rozmezí 4000–400 cm^{-1} .

Huminový gel byl podroben testu na množství sušiny. Tři vzorky gelu byly vysušeny v sušárně při 110 °C. Množství sušiny bylo zjištěno rozdílem hmotností gelu před a po vysušení a zprůměrováním tří získaných výsledků. Vpichovou elektrodou bylo také zjištěno pH gelu.

4.6 Difúzní experimenty

Připravený huminový gel byl plněn do předem zvážených skleněných trubiček o délce 1 cm a 0,5 cm a o průměru 1 cm. Prvně byly plněny trubičky ze zdrojové části difúzního páru a jedna „blank“ trubička. Po naplnění byly trubičky ponořeny do zásobního roztoku, kde byly ponechány 3 dny. Byly použity dva zásobní roztoky, konkrétně NiCl_2 a CoCl_2 . Oba zásobní roztoky byly použity v koncentracích 0,05M, 0,1M a 1M. Gel byl dále naplněn do trubiček z přijímací části difúzního páru a po uplynutí tří dnů, kdy byly zdrojové trubičky ponořeny v zásobním roztoku, byly zdrojové i přijímací trubičky spojeny v jeden difúzní pár, kde probíhala difúze kovových iontů. Trubičky byly následně zabaleny do parafilmu a uloženy do exsikátoru s vodou. Difúze v trubičkách probíhala ve třech různých časech, a to 10 hodin, 1 den a 3 dny. Po uplynutí těchto dob byly trubičky od sebe odděleny, zváženy a ponořeny do 10 ml 1M HCl, kde probíhala extrakce kovových iontů. Pomocí UV-VIS spektrofotometru byly následně změřeny spektra kyseliny chlorovodíkové s nikelnatými, resp. kobaltnatými ionty. Tyto spektra byla měřena v rozmezí 380–850 nm. Ze zjištěných absorbancí při 510 nm pro kobalt a při 390, 680 a 720 nm pro nikel bylo vypočteno množství kovových iontů ve výluhu HCl. Pro lepší zjištění výsledků byl pokus pro každou koncentraci a každý čas proveden dvakrát.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Charakterizace huminových kyselin a huminového gelu

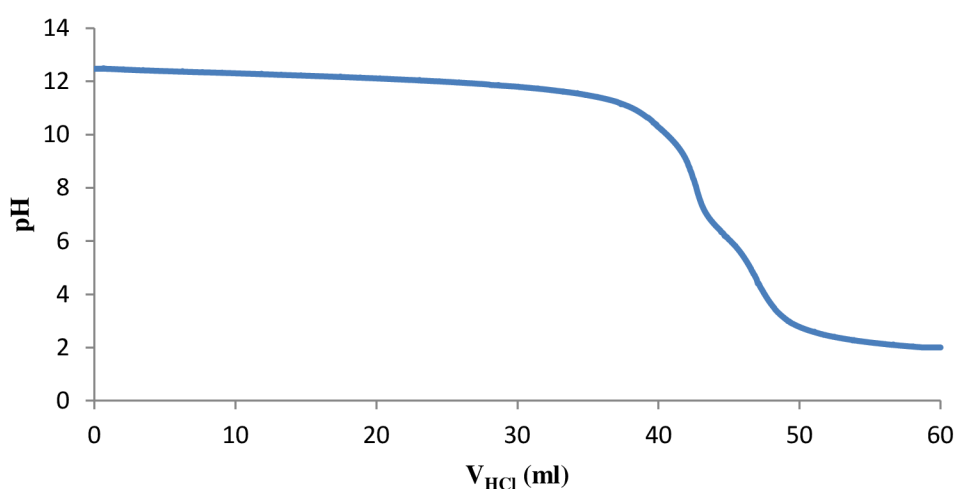
Připravené HK byly podrobeny elementární analýze. V Tab. 5 jsou uvedeny získané procentuální zastoupení prvků ve struktuře HK. Potvrdilo se, že nejvyšší zastoupení ve struktuře má uhlík a kyslík (v hm. %). Uhlík je ale v přebytku, což je typické pro HK. Byly také zjištěny poměry H/C a O/C. Obě hodnoty jsou v rozmezí charakteristickém pro HK.

Tab. 5 Elementární složení připravených HK

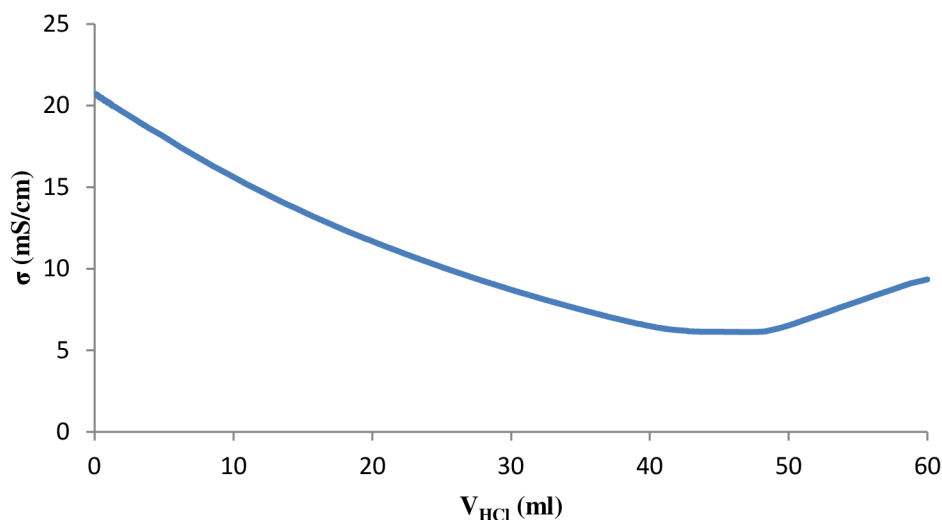
Prvek	Procentuální zastoupení [hm. %]	Procentuální zastoupení [atom. %]
C	45,17 ± 1,45	39,07 ± 0,47
O	32,97 ± 1,03	21,41 ± 0,43
H	3,73 ± 0,11	38,44 ± 0,41
N	1,46 ± 0,61	1,08 ± 0,47
H/C	0,98	
O/C	0,55	

Termogravimetrickou analýzou bylo stanoveno zastoupení popela v HK a jejich vlhkost. Připravené HK obsahovaly 10,99 % popela a 5,69 % vlhkosti.

Pomocí zpětných titrací byla zjištěna celková kyselost HK, tj. obsah kyselých funkčních skupin (COOH a OH) ve struktuře HK. Při titracích bylo v závislosti na přidaném HCl měřeno pH (Obr. 18) a konduktivita (Obr. 19). Celková kyselost vztažená na 1 g HK (včetně popela) byla stanovena na $9,0 \pm 0,4$ mmol/g.



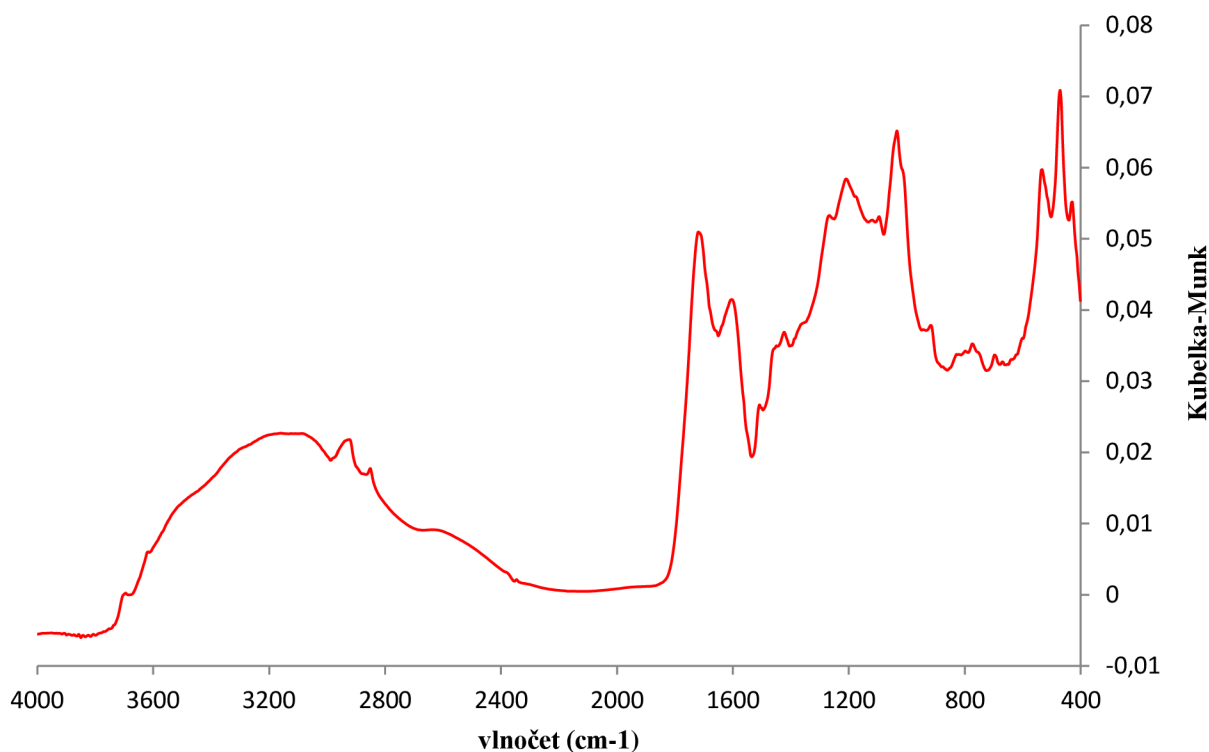
Obr. 18 Závislost pH na přídavku HCl



Obr. 19 Závislost konduktivity na přidavku HCl

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací byla použita pro zjištění funkčních skupin ve struktuře HK. Metoda DRIFT byla vybrána hlavně proto, že při použití běžné metody lisování HK s KBr do podoby tablet může docházet k dekarboxylaci karboxylových skupin a naměřená data by byla nepřesná. Na Obr. 20 je znázorněno získané IČ spektrum připravených HK. Menší pík při 3695 cm^{-1} dává informaci o přítomnosti OH skupiny, která je bez vodíkové vazby (např. fenol se stericky bráněnou OH skupinou). Široký pás v oblasti $3600\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ je charakteristický pro vibrace OH v karboxylových skupinách, fenolech, alifatických alkoholech aj. Dva středně intenzivní píky při 2924 a 2851 cm^{-1} dávají informaci o přítomnosti $-\text{CH}_2-$ skupin v alifatickém řetězci nebo v etherové vazbě $-\text{CH}_2-\text{O}-$. Tato přítomnost je potvrzena menším píkem při 1422 cm^{-1} . Středně silný pás při $3100\text{--}3050 \text{ cm}^{-1}$ dává informaci o aromatických strukturních jednotkách. Jejich přítomnost potvrzuje rovněž pík při 1604 cm^{-1} , což je typická hodnota pro vibrace konjugovaných vazeb v aromatické struktuře. Menší pík při 1508 cm^{-1} je typický pro deformační vibrace NH skupin a také valenční vibrace $\text{C}=\text{N}$ skupin. Dva ostré pásy při 1718 a 1604 cm^{-1} jsou charakteristické pro COO^- resp. COOH skupiny. Pás v oblasti $1250\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$ dává informaci o přítomnosti fenolů. Intenzivní pásy v oblasti $1100\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ jsou zas typické pro asymetrické a symetrické valenční vibrace $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ vazeb v alifatických etherech. Široký pás v oblasti $900\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ také potvrzuje přítomnost $-\text{NH}_2$ skupin.

Informace získané ze spektra tedy potvrzují obecné poznatky o struktuře HK. Obsahují ve struktuře aromatické jednotky, ale také alifatické části s etherovými vazbami. Přítomny jsou hojně OH skupiny buď v alkoholech, nebo karboxylových kyselinách, dále také karboxylové a aminové skupiny.



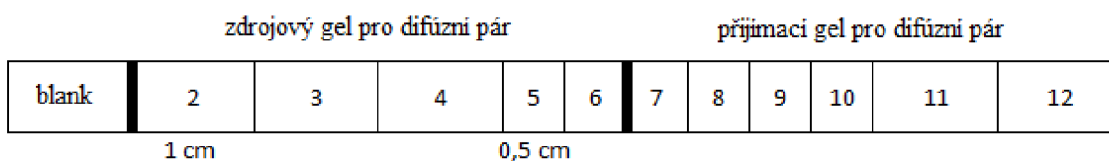
Obr. 20 FTIR spektrum připravených HK

Připravený gel byl podroben testu na množství sušiny v sušárně. Zprůměrováním tří získaných výsledků bylo množství sušiny v gelu stanoveno na 10,13 hm. %. Vnitřní pH gelu bylo zjištěno vpichovou elektrodou a jeho hodnota byla 1,26.

5.2 Difúzní experimenty

Cílem této diplomové práce bylo prozkoumání transportu Ni^{2+} a Co^{2+} iontů skrz huminový gel a zjištění jejich difúzního koeficientu a difúzního toku pomocí metody difúzního páru. Byly také použity různé koncentrace zásobního roztoku a různé doby trvání difúze za účelem prozkoumání jejich vlivu na transport kovových iontů gelem.

Difúzní pár byl připraven spojením jedenácti skleněných trubiček a různé délce, které byly naplněny gelem. Prvních pět trubiček s gelem obsahovalo nadifundované kovové ionty (zdrojový gel), zbylých šest trubiček bylo naplněno čistým gelem bez kovových iontů (přijímací gel). Schéma tohoto difúzního páru je znázorněno na Obr. 21.

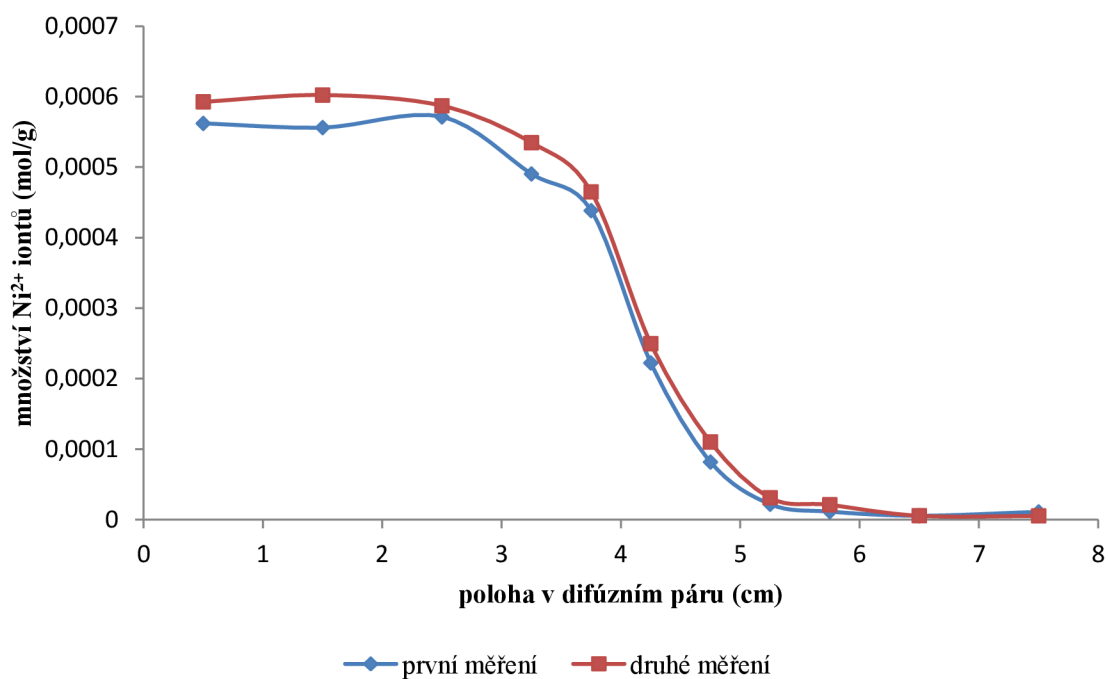


Obr. 21 Schéma difúzního páru

Trubička s gelem nazvaná jako „blank“ byla společně se zdrojovou částí také ponořena do zásobního roztoku a obsahovala tak kovové ionty, ale nebyla zapojena do konečného difúzního páru za účelem zjištění počáteční koncentrace kovových iontů v gelu.

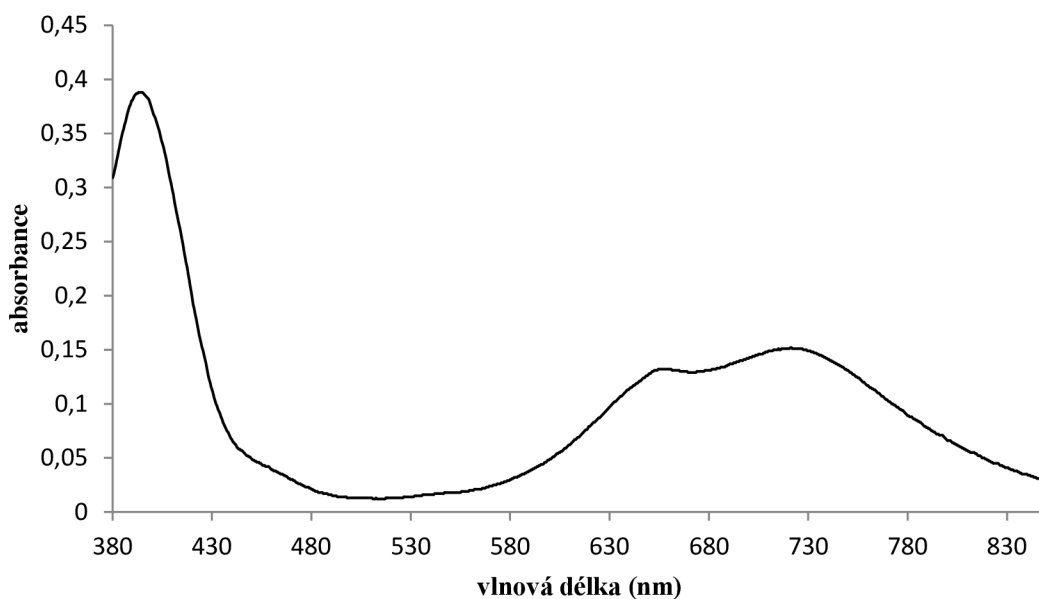
V zásobním roztoku kovových iontů byla zdrojová část difúzního páru společně s „blankovou“ trubičkou ponořena 3 dny. Zpočátku byly zkoušeny 2 dny, ale ze získaných výsledků bylo zřejmé, že tato doba je krátká pro dostatečné nadifundování iontů do gelu (platí jak pro Ni, tak i pro Co). Měďnatým iontům, které byly použity v bakalářské práci, stačily 2 dny pro dostatečné nadifundování ze zásobního roztoku do gelu. Měď tedy difunduje v huminových gelech rychleji než nikl a kobalt.

Vypočítaná množství kovových iontů obsažených v gelu byla v závislosti na poloze gelu v difúzním páru vynesena do grafů. Příklad takové závislosti je uveden na Obr. 22. Pro každou koncentraci a každý čas probíhalo měření dvakrát za účelem zpřesnění výsledku a ověření správnosti měření. Z Obr. 22 je patrné, že výsledky z obou měření vycházely velice podobně.



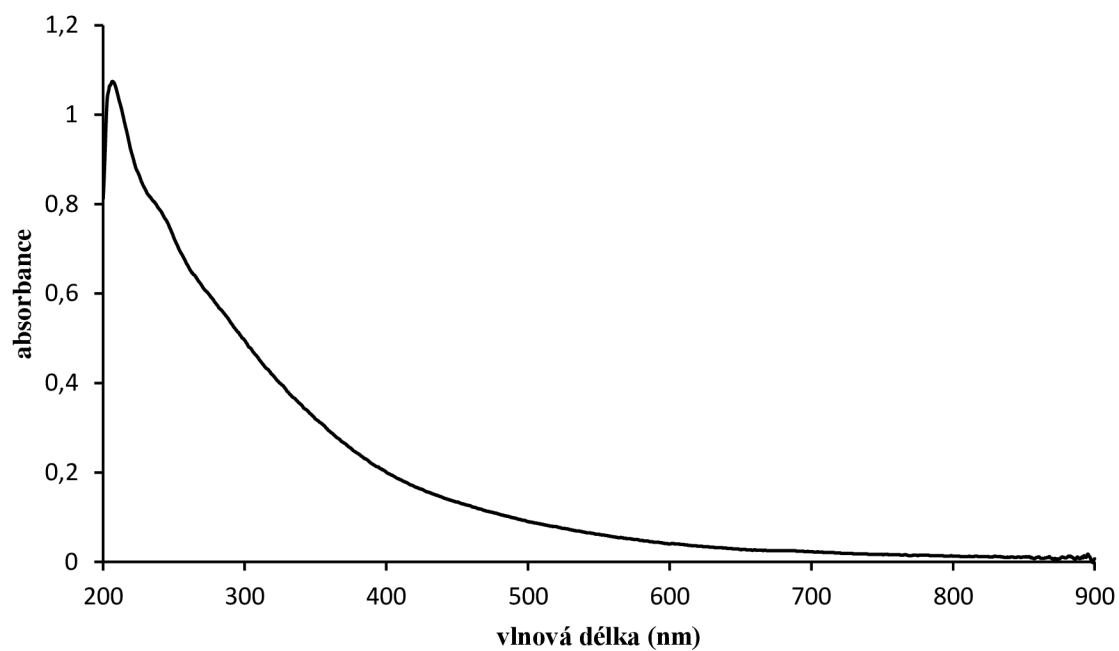
Obr. 22 Závislost množství Ni^{2+} iontů v gelu na poloze v difúzním páru – pro 1M zásobní roztok $NiCl_2$ a dobu trvání difúze 10 hodin

Množství a koncentrace kovových iontů se počítaly ze zjištěných maximálních absorbancí příslušného kovu. Zatímco měď a kobalt mají jedno absorpční maximum (Cu při 810 nm, Co při 510 nm), nikl má hned tři (390, 650 a 720 nm). Proto byly pro nikl výsledky počítány pro každou vlnovou délku zvlášť. Na Obr. 22 se jedná o hodnoty zjištěné při 650 nm. Obr. 23 je příklad absorpčního spektra niklu a je možné na něm vidět tři absorpční maxima.

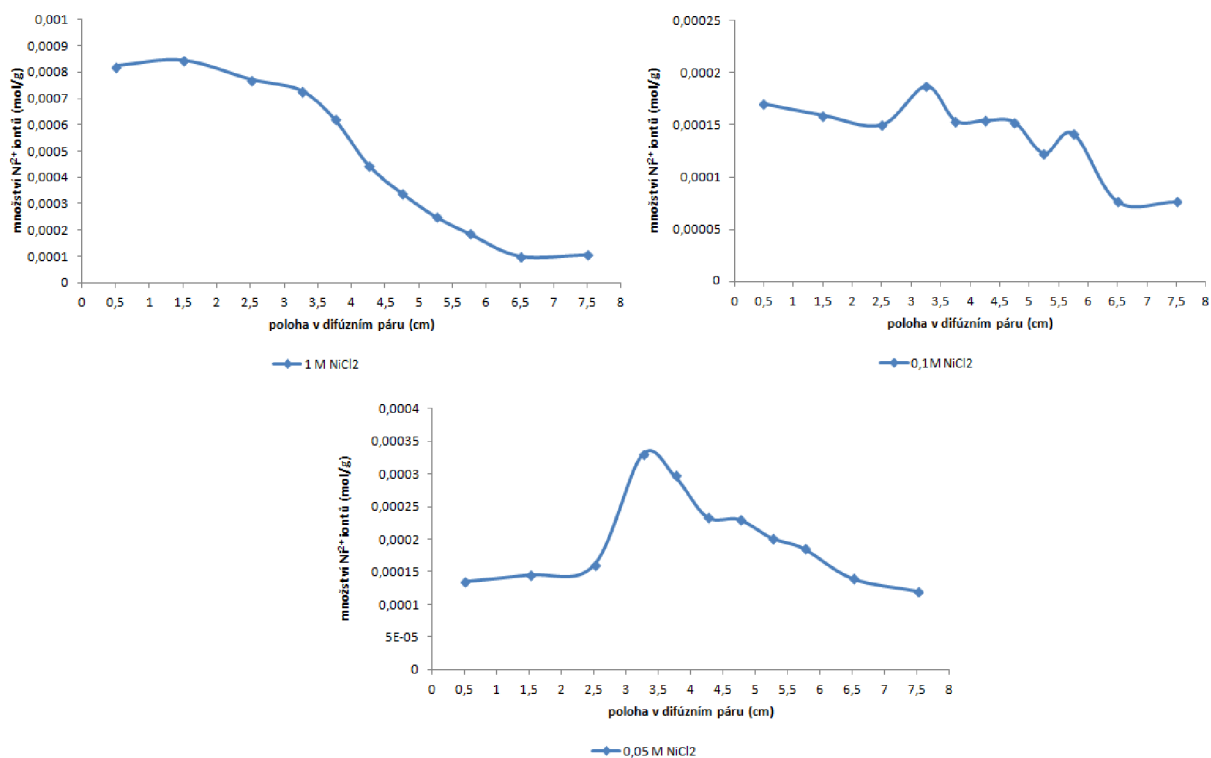


Obr. 23 Naměřené absorpční spektrum niklu

Největší absorpční maximum má nikl při 390 nm. Bohužel při této vlnové délce hrálo velkou roli vymývání HK do kyseliny chlorovodíkové. Na Obr. 24 je znázorněno absorpční spektrum čistých HK připravených z lignitu. Je vidět, že s klesající vlnovou délkou rostla absorbance a tím tedy vliv vymývání HK. Proto jsou hodnoty pro nikl získané při 390 nm nejvíce postiženy chybou. Při 650 a 720 nm je již tento vliv malý. To samé platí i pro kobalt a měď, které mají absorpční maxima 510 nm (Co) resp. 810 nm (Cu). Získané hodnoty pro měď jsou tedy vlivem vymývání HK postiženy nejméně. Při použití nižší koncentrace kovových iontů však tento vliv opět sílil, jelikož získané absorbance byly nízké a už byly v pásmu, kde vymývání HK hraje velkou roli. Pro nízké koncentrace zásobního roztoku nikelnatých iontů (0,05M a 0,1M) tak byly vypočtené hodnoty pro absorpční maximum při 390 nm velice zkreslené. Jen při vyšší koncentraci (1M) byl vliv menší. Difúzní profily nikelnatých iontů (pro všechny koncentrace) získané z maximální absorbance při 390 nm jsou porovnány na Obr. 25. Z něj je vidět, že nižší koncentrace zásobního roztoku nedávají použitelné výsledky.



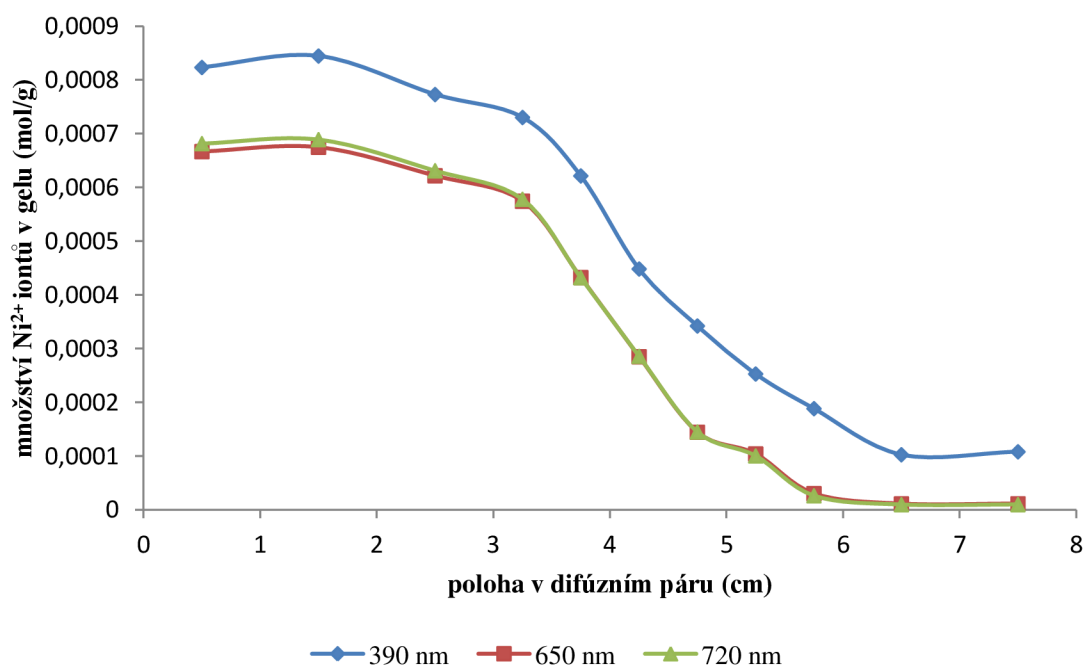
Obr. 24 Absorpční spektrum čistých HK v HCl [55]



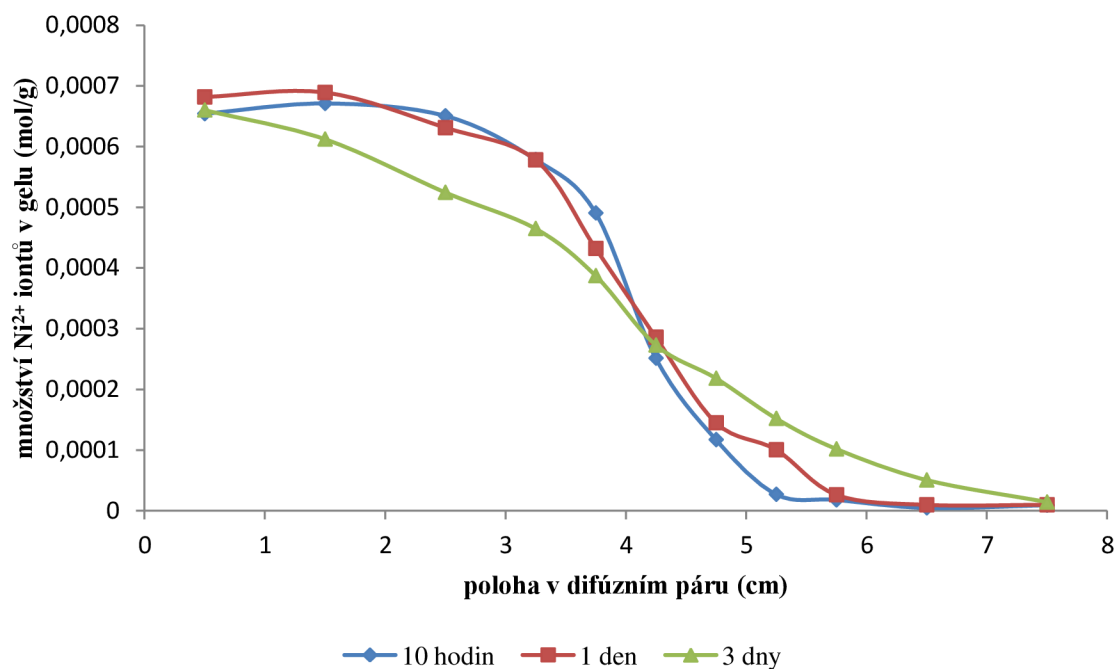
Obr. 25 Závislosti množství Ni^{2+} iontů v gelu na poloze v difúzním páru – pro 1 den trvající difúzi a hodnoty získané při 390 nm

Na Obr. 26 jsou porovnány difúzní profily 1M zásobního roztoku NiCl_2 pro různá absorpční maxima. Hodnoty získané při 650 a 720 nm jsou téměř shodné, a to platí i pro další koncentrace i doby trvání difúze při těchto vlnových délkách. Při 390 nm má profil podobný tvar jako při vyšších vlnových délkách, akorát jsou zde vyšší množství nikelnatých iontů. Je vidět, že v poslední trubičce (7,5 cm) difúzního páru množství Ni^{2+} iontů není nulové ani nule blízké. To může být dáno zkreslením již zmíněného vymývání HK, které jsou při této vlnové délce také měřeny.

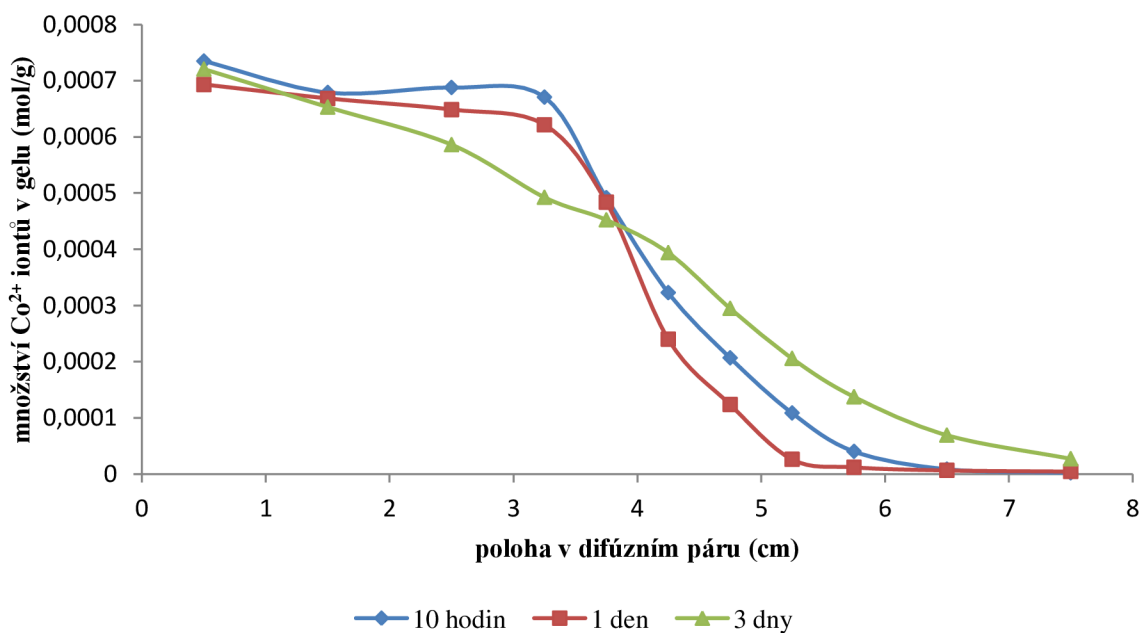
Difúze pro všechny koncentrace probíhala ve třech různých časech, konkrétně 10 hodin, 1 den a 3 dny. Porovnání závislosti množství kovových iontů v gelu na poloze v difúzním páru pro různé časy je znázorněno na Obr. 27 pro nikl (abs. maximum při 720 nm) a Obr. 28 pro kobalt. Z nich je patrné, že čím vyšší je doba trvání difúze, tím více se prodifunduje kovových iontů skrz difúzní pár. Z výsledků lze vyčíst, že množství kovových iontů obsažených na počátku difúzního páru (poloha 0,5 cm) je pro všechna měření téměř stejná jako na počátku difúze. Množství kovových iontů obsažených na druhém konci difúzní páru (poloha 7,5 cm) je ve všech případech téměř nulové. Dá se tedy říct, že je dodržena podmínka nekonečnosti difúzního páru.



Obr. 26 Závislosti množství Ni^{2+} iontů v gelu na poloze v difúzním páru – pro 1 den trvající difúzi, zásobní roztok NiCl_2 o koncentraci 1M a různé absorpční maxima



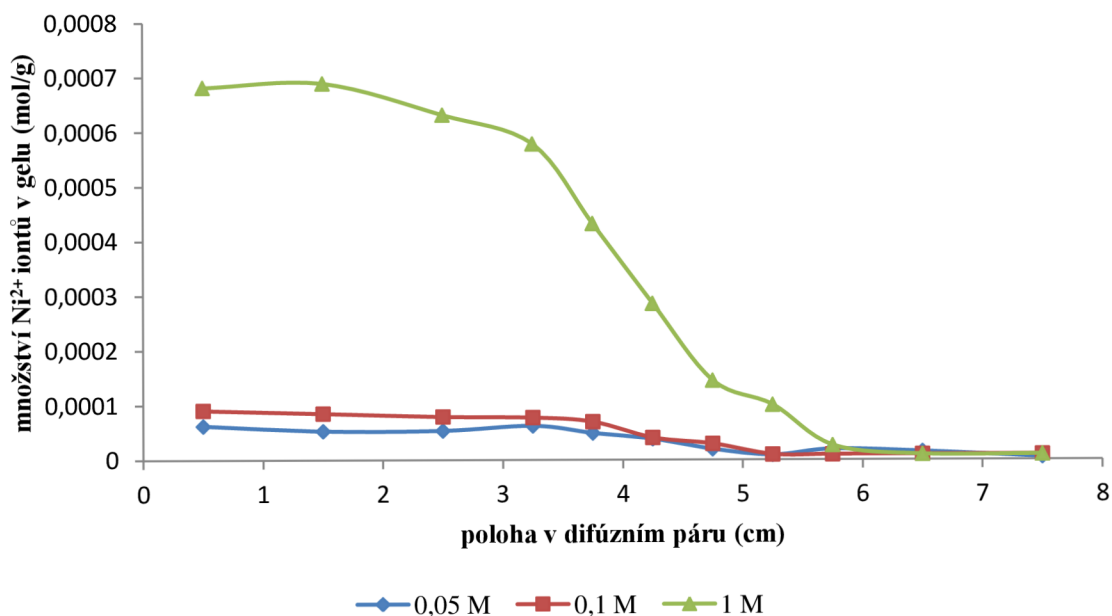
Obr. 27 Závislost množství Ni^{2+} iontů v gelu na poloze v difúzním páru – pro 1M zásobní roztok NiCl_2 a různé doby trvání difúze pro abs. maximum při 720 nm



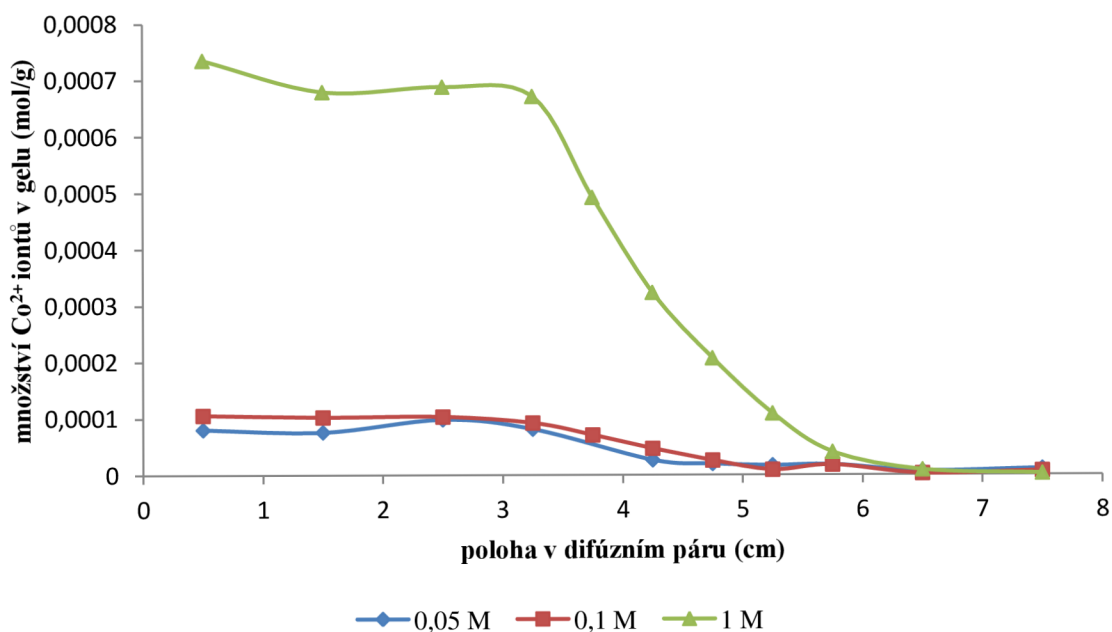
Obr. 28 Závislost množství Co^{2+} iontů v gelu na poloze v difúzním páru – pro 1M zásobní roztok CoCl_2 a různé doby trvání difúze

Koncentrace zásobního roztoku kovových iontů byly použity také tři, konkrétně 0,05M, 0,01M a 1M. Všechny tyto koncentrace pro 1 den trvající difúzi byly porovnány na Obr. 29 pro nikl, resp. na Obr. 30 pro kobalt. Z nich je patrné, že čím je koncentrace zásobního

roztoku vyšší, tím ionty difundují lépe. To je následkem většího koncentračního gradientu, difúze je tehdy efektivnější. Také 0,05M a 0,1M se svými hodnotami příliš neliší na rozdíl od 1M, kdy už je rozdíl velký.



Obr. 29 Závislost množství Ni²⁺ iontů v gelu na poloze v difúzním páru – pro různé koncentrace zásobního roztoku NiCl₂ a doby trvání difúze 1 den (pro abs. maximum při 720 nm)

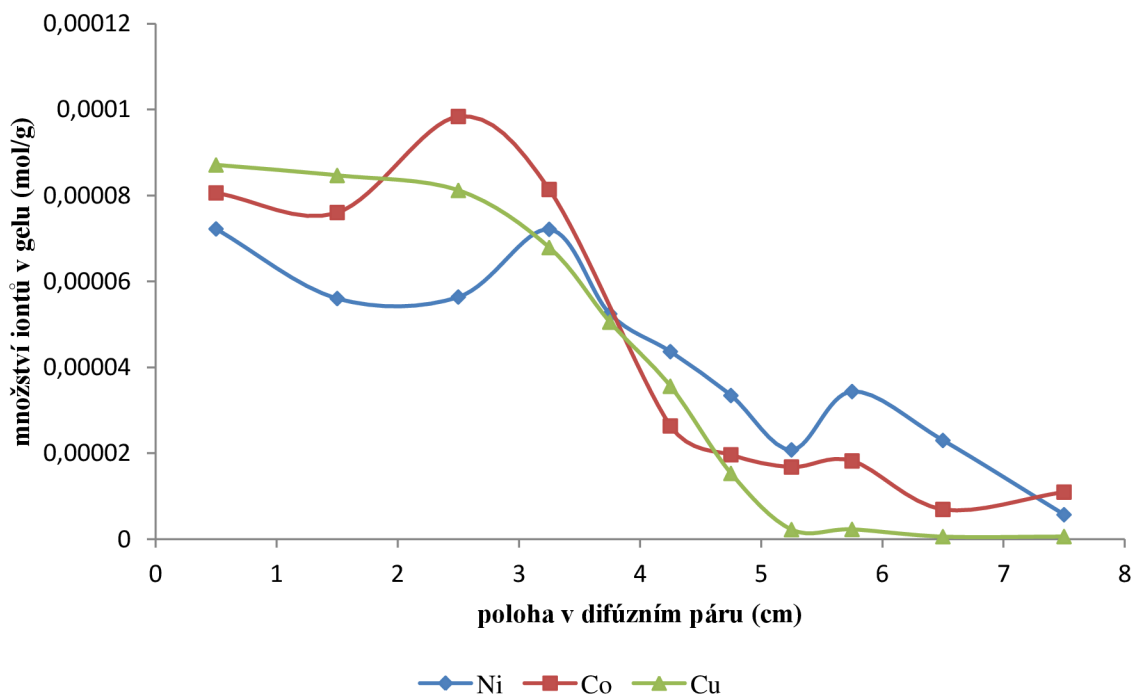


Obr. 30 Závislost množství Co²⁺ iontů v gelu na poloze v difúzním páru – pro různé koncentrace zásobního roztoku CoCl₂ a doby trvání difúze 1 den

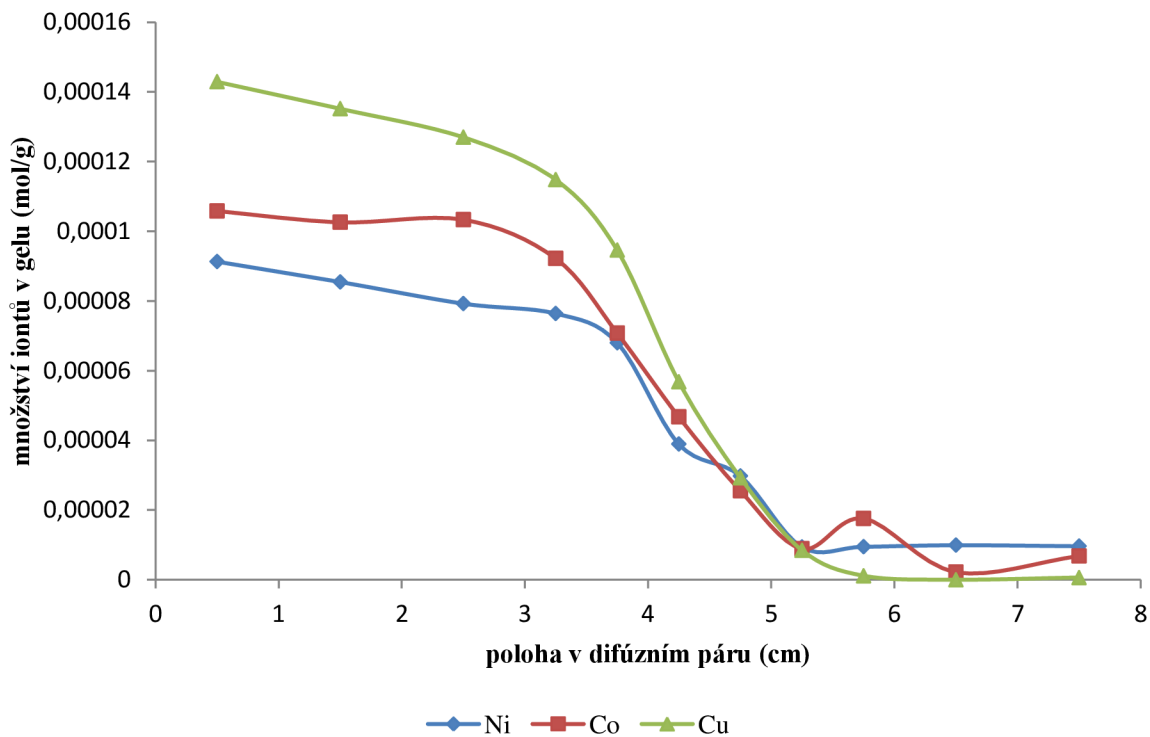
Difúzní profily při nižších koncentracích nikelnatých a kobaltnatých iontů nejsou tak „hezké“ jako při vyšší koncentraci (1M zásobní roztok). Objevují se tam výkyvy množství kovových iontů v závislosti na poloze v difúzním páru, to znamená, že množství nadifundovaných iontů postupně neklesá od počátku difúzního páru, ale občas je v následující poloze vyšší koncentrace iontů než v předchozí poloze. To může být dáno navázáním iontů na HK. A jelikož koncentrace iontů je nízká, tak volně difundující ionty nedokážou zcela nahradit ty navázané a vznikají tak ty výkyvy v profilu.

Porovnání difúzních profilů Ni^{2+} a Co^{2+} iontů s Cu^{2+} ionty pro všechny koncentrace je znázorněno na Obr. 31–33. Při nejnižší koncentraci (Obr. 31) je vidět kontrast mezi ideálním difúzním profilem Cu^{2+} iontů a „kotrbatým“ pro Ni^{2+} a Co^{2+} . Tyto rozdíly postupně mizí s vyšší koncentrací iontů a při nejvyšší koncentraci (Obr. 33) už mají difúzní profily kovových iontů podobný průběh. Ze všech těchto závislostí lze vyčíst, že měď má při každé koncentraci (hlavně při 0,01 M) vyšší počáteční množství iontů než kobalt a nikl. To znamená, že když byl zdrojový gel ponořen v zásobním roztoku, nejrychleji se dokázaly nadifundovat Cu^{2+} ionty. Difúzní profily mědi jsou oproti niklu a kobaltu při všech koncentracích také mnohem „povedenější“ a dá se tedy říct, že měď je z těchto tří kovů nejlepší volbou pro zkoumání transportu skrz huminový gel.

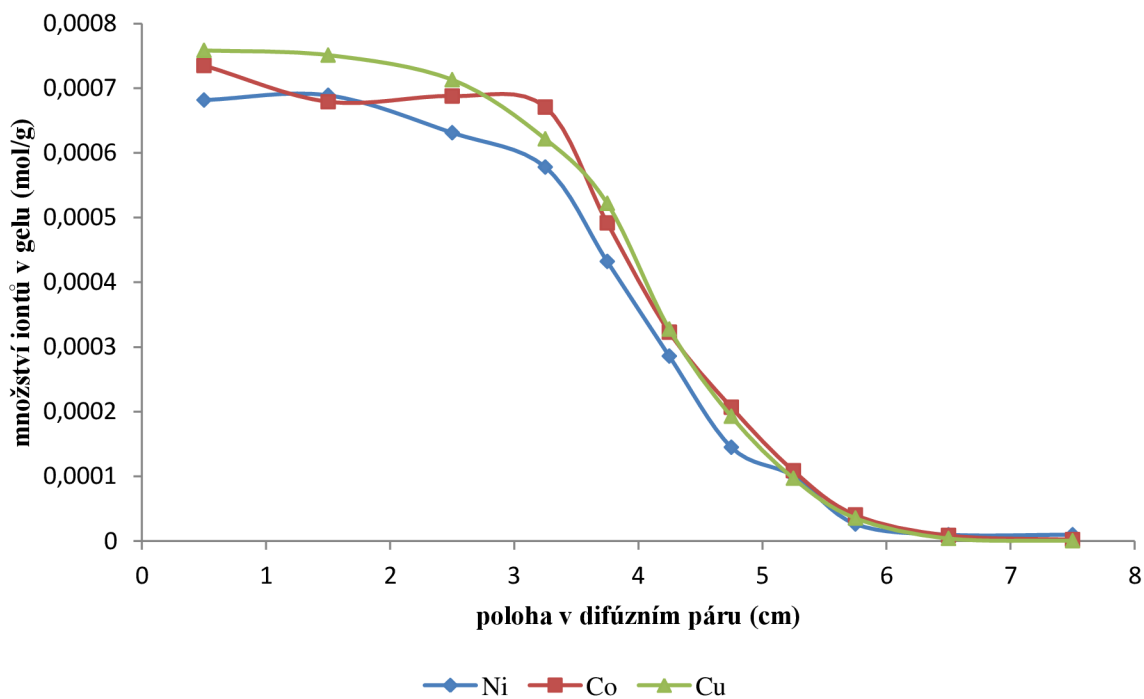
Naopak získané hodnoty pro nikl a kobalt si byly velice podobné. Počáteční množství Co^{2+} iontů v gelu je sice o trochu vyšší než u Ni^{2+} iontů, ale je třeba brát ohled na to, že pro závislosti na Obr. 31–33 byly u niklu použity hodnoty získané při 720 nm, což není vlnová délka pro jeho nejvyšší absorpční maximum (Obr. 23).



Obr. 31 Závislost množství kovových iontů v gelu na poloze v difúzním páru – pro zásobní roztok o koncentraci 0,05M a doby trvání difúze 1 den

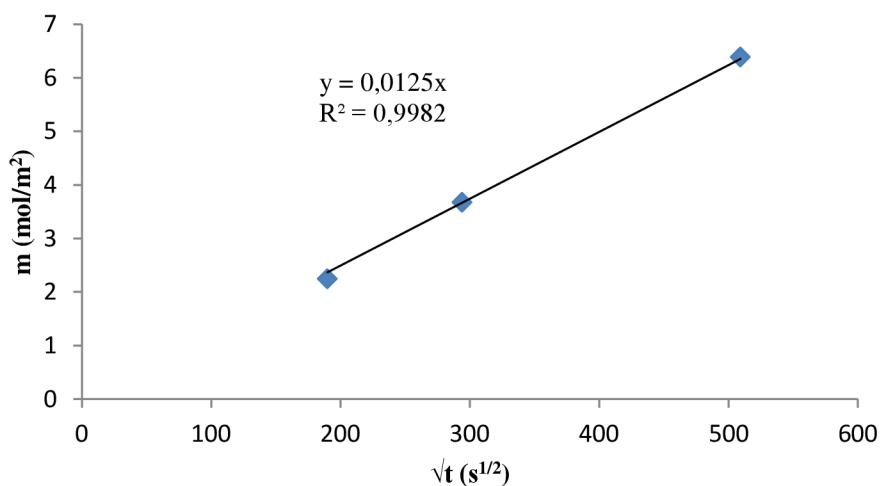


Obr. 32 Závislost množství kovových iontů v gelu na poloze v difúzním páru – pro zásobní roztok o koncentraci 0,1M a doby trvání difúze 1 den

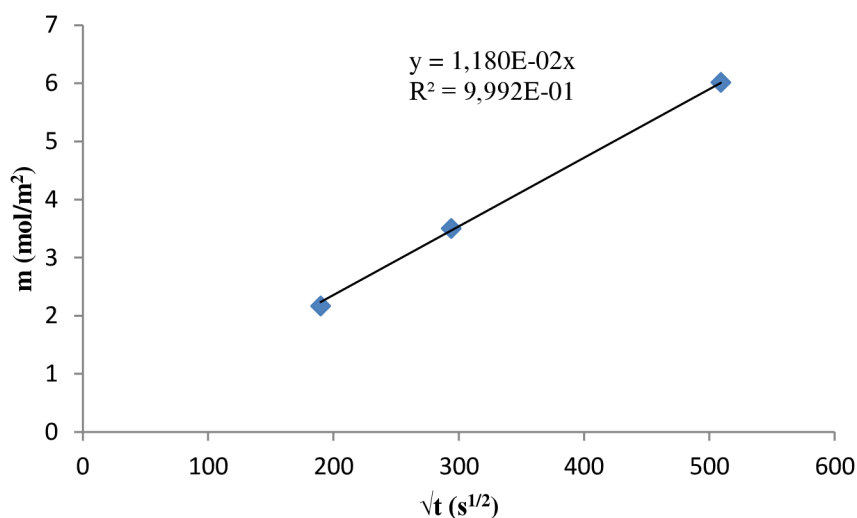


Obr. 33 Závislost množství kovových iontů v gelu na poloze v difúzním páru – pro zásobní roztok o koncentraci 1M a doby trvání difúze 1 den

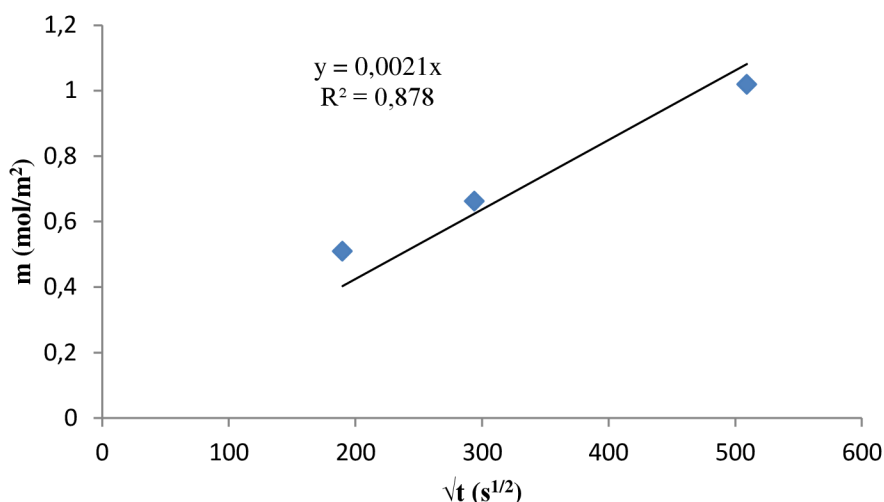
Z naměřených dat byl pro všechny kovy zjištěn difúzní tok, který byl následně pro jednotlivé koncentrace vyneseno do grafu v závislosti na druhé odmocnině času. Tato závislost potvrdila, že celkové množství kovových iontů prošlé skrz gel je lineárně závislé na době trvání difúze. Na Obr. 34 je tato závislost znázorněna pro 1M zásobní roztok CoCl_2 (na Obr. 35 pro Ni). Lineární závislost platila i pro další kovy o stejné koncentraci. Pro nižší koncentrace byla závislost převedena také do linearitu, ale čím nižší byla koncentrace zásobního roztoku, tím méně přesné byly lineární závislosti difúzního toku. To je možné vidět na Obr. 36, kde je znázorněna stejná závislost pro Ni (pro abs. max. při 720 nm). Tím se potvrdilo, že pro zkoumání transportu kovových iontů skrz huminový gel je vhodnější koncentrace zásobního roztoku 1 mol/dm³ a více.



Obr. 34 Celkový difúzní tok – pro 1M zásobní roztok CoCl_2



Obr. 35 Celkový difúzní tok – pro 1M zásobní roztok NiCl_2 (pro abs. maximum při 720 nm)



Obr. 36 Celkový difúzní tok – pro 0,1M zásobní roztok NiCl_2 (pro abs. maximum při 720 nm)

Ze směrnic získaných z těchto závislostí a z rovnice (25) byl vypočítán efektivní difúzní koeficient. Hodnoty efektivních difúzních koeficientů všech kovů a všech koncentrací jsou uvedeny v Tab. 6.

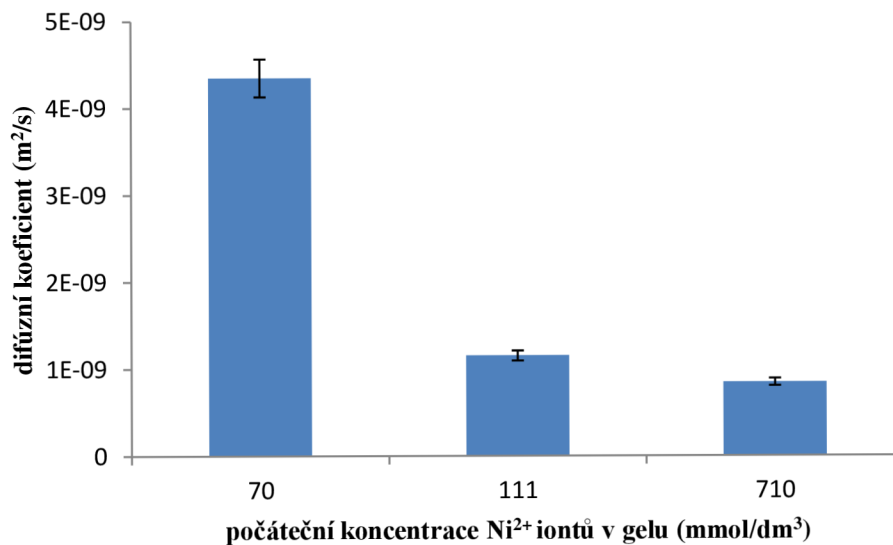
Tab. 6 Naměřené difúzní koeficienty kovových iontů

Koncentrace zásobního roztoku [mol/dm^3]	Efektivní difúzní koeficient [m^2/s]				
	Ni (390 nm)	Ni (650 nm)	Ni (720 nm)	Co	Cu
0,05	–	$4,348 \cdot 10^{-9}$	$3,340 \cdot 10^{-9}$	$1,000 \cdot 10^{-9}$	$3,340 \cdot 10^{-10}$
0,1	$8,145 \cdot 10^{-10}$	$1,153 \cdot 10^{-9}$	$1,259 \cdot 10^{-9}$	$1,021 \cdot 10^{-9}$	$5,385 \cdot 10^{-10}$
1	$1,299 \cdot 10^{-9}$	$8,463 \cdot 10^{-10}$	$1,953 \cdot 10^{-9}$	$7,129 \cdot 10^{-10}$	$6,341 \cdot 10^{-10}$

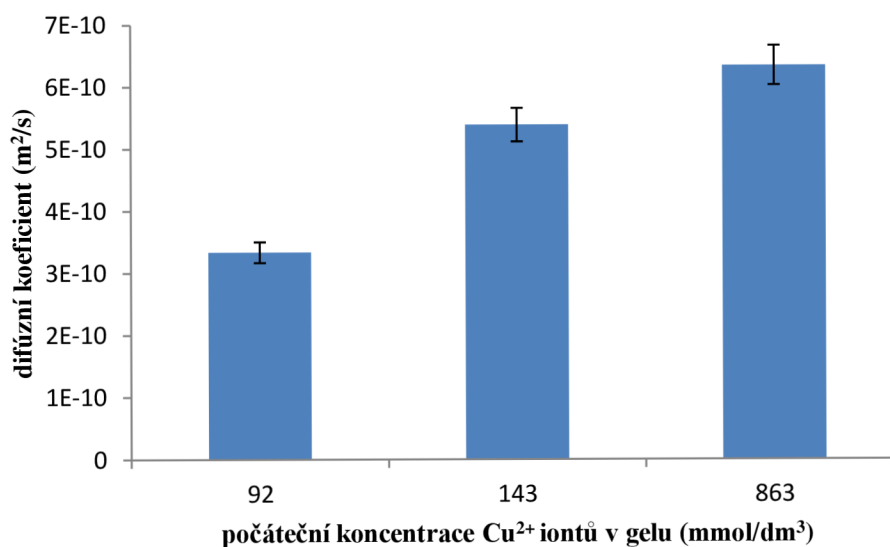
Z vypočtených hodnot je patrné, že nejmenší difúzní koeficient je pro měď. Jak už bylo ale řečeno, jedná se o efektivní difúzní koeficient, ve kterém je zahrnut i vliv chemické reakce (viz. rovnice (15)). Jak bylo zjištěno v jiných studiích [39, 40, 43], měď má z těchto tří kovů nejvyšší afinitu k HK a je tedy pravděpodobné, že se navázala na HK v gelu ve větším množství než nikl a kobalt. Proto je efektivní difúzní koeficient nižší. Nikl a kobalt mají hodnoty difúzních koeficientů podobné, avšak nikl je má nepatrně vyšší. Hodnoty u niklu pro abs. max. při 390 nm jsou zkreslené a nedají se brát vážně. Pro koncentraci 0,05M už difúzní koeficient nebylo možné vypočítat.

Následně byla vynesena závislost difúzních koeficientů na počáteční koncentraci kovových iontů v gelu, což je znázorněno na Obr. 37–39. Z těchto závislostí je patrné, že difúzní koeficient je závislý a počáteční koncentraci kovových iontů. Pro každý kov ale tato závislost vyšla jinak. Pro nikl (Obr. 37) difúzní koeficient s koncentrací klesá, pro měď (Obr. 38) ale naopak s koncentrací roste. U kobaltu jsou hodnoty difúzního

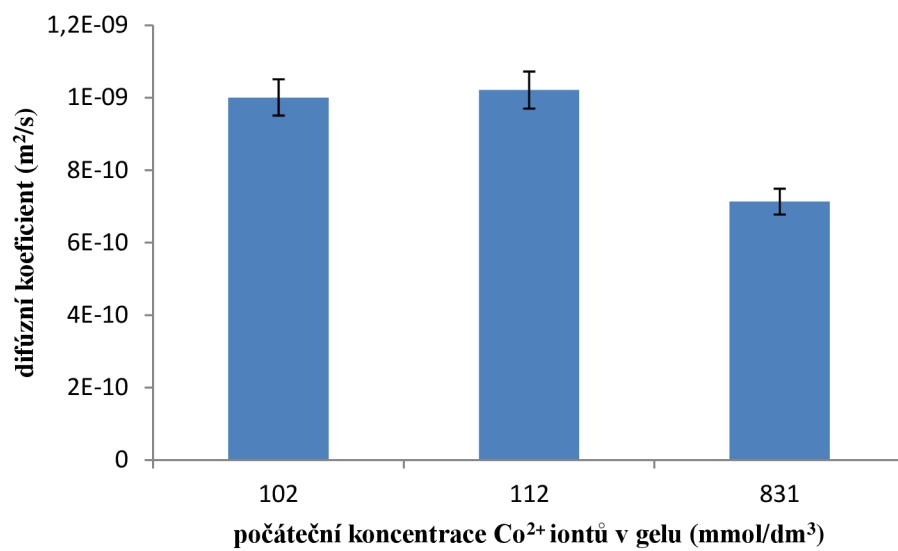
koeficientu pro nižší koncentrace podobné, avšak s vyšší koncentrací také klesá. To je opět dáno tím, že každý kov reaguje s HK jinak. Teoreticky by ale měl difúzní koeficient s koncentrací klesat, jelikož s vyšší koncentrací iontů roste i pravděpodobnost proběhnutí chemické reakce s HK, a tím by byl výsledný difúzní koeficient nižší.



Obr. 37 Závislost difúzního koeficientu na počáteční koncentraci Ni²⁺ iontů (pro abs. max. při 650 nm)



Obr. 38 Závislost difúzního koeficientu na počáteční koncentraci Cu²⁺ iontů



Obr. 39 Závislost difúzního koeficientu na počáteční koncentraci Co^{2+} iontů

6 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo prozkoumání transportu kovových iontů skrz huminový hydrogel a také prozkoumání vlivu různých koncentrací zásobních roztoků na difúzi v huminovém hydrogelu. Pro tuto práci byly jako difundující látka použity nikelnaté a kobaltnaté ionty. V předchozí práci (BP) byly použity měďnaté ionty, jejichž naměřené hodnoty zde byly pro srovnání také použity. Pro difúzní experimenty byla použita metoda difúzního páru.

HK, použité na výrobu gelu, byly připraveny alkalickou extrakcí z lignitu. Huminový hydrogel byl poté připraven ze získaných HK jejich rozpuštěním v NaOH a následným vysrážením HCl. Připravený hydrogel i HK byly podrobeny charakterizaci. Charakterizace huminového hydrogelu byla provedena testem na obsah sušiny a změřením vnitřního pH hydrogelu. Charakterizace HK byla provedena třemi způsoby. Nejprve elementární analýzou, při které bylo zjištěné prvkové zastoupení v jejich struktuře. Dále pak zpětnou titrací za účelem zjištění celkové kyselosti HK. Nakonec byly HK proměřeny na FTIR spektrofotometru a ze získaného spektra bylo možné určit zastoupení skupin ve struktuře HK.

Jako zásobní roztoky byly použity NiCl_2 a CoCl_2 o třech různých koncentracích, konkrétně 0,05M, 0,1M a 1M. Pro každou koncentraci a zásobní roztok byly zvoleny tři různé doby trvání difúze, a to 10 hodin, 1 den a 3 dny. Ze získaných výsledků je zřejmé, že pro zkoumání transportu kovových iontů je nejvhodnější použít zásobní roztok o koncentraci 1M. Pro tuto koncentraci byly difúzní profily všech použitých kovů nejhezčí a následkem vyššího koncentračního gradientu byla difúze efektivnější. U nižších koncentrací byl problém se zkreslením výsledků z důvodu vymývání HK do roztoku. Především u niklu, který měl jedno ze tří absorpčních maxim při 390 nm, kdy vymývání HK má už velký vliv na naměřené hodnoty (*Obr. 24*).

Z naměřených dat byl pro všechny kovy zjištěn difúzní tok, který byl následně vyneseno do grafu v závislosti na druhé odmocnině času. Podle rovnice (25) by tato závislost měla být lineární, což se u všech kovů potvrdilo. Pro nižší koncentrace byla tato linearita už méně přesná. Dále byl vypočten efektivní difúzní koeficient. Získané hodnoty potvrdily závislost difúzního koeficientu na počáteční koncentraci. Pro každý kov však tato závislost byla jiná. U mědi difúzní koeficient s koncentrací rostl, u niklu naopak klesal a u kobaltu prvně rostl a nakonec klesal. To je způsobeno různou afinitou jednotlivých kovů k HK.

Z konečných výsledků lze zjistit, že pro transport skrz huminový hydrogel je nejvhodnější měď. Pro nikl a kobalt byly výsledky podobné, ale oproti mědi byly při nižších koncentracích méně přesné. Nikl a kobalt také potřebovaly delší čas pro nadifundování se ze zásobního roztoku do gelu (3 dny) než měď (2 dny).

7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] TUGARINOV, L. V., ALEXEJEVA, S. V., SKRENŽEVSKÝ, S. S.: Lignohumát v zemědělství. Rozsah použití [online]. [cit. 2017–3–15]. Dostupné z: <<http://docplayer.cz/7166449-Lignohumat-v-zemedelstvi-rozsah-pouziti.html>>
- [2] VESELÁ, L., KUBAL, M., KOZLER, J., INNEMANOVÁ, P.: Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. *Chemické listy* 99, 2005, p. 711–717.
- [3] HAVELCOVÁ, M., MIZERA, J., MACHOVIČ, V., PŘIBYL, O., BORECKÁ, L., KRAUSOVÁ, I.: Sorbenty na bázi huminových látek a chitosanu. *Chemické listy* 104, 2011, p. 913–917.
- [4] PIVOKONSKÝ, M., PIVOKONSKÁ, L., BUBÁKOVÁ, P., JANDA, V.: Úprava vody s obsahem huminových látek. *Chemické listy* 104, 2010, p. 1015–1022.
- [5] SKOKANOVÁ, M., DERCOVÁ, K.: Humínové kyseliny. Povôd a štruktúra. *Chemické listy* 102, 2008, p. 262–268.
- [6] *Chempoint*: Huminové látky – budoucnost "zelené" chemie [online]. poslední úprava 2. 2. 2011, [cit. 2017–3–15]. Dostupné z: <<http://www.chempoint.cz/huminove-latky>>.
- [7] *International Humic Substances Society*: What are humic substances [online]. 2007, [cit. 2017–3–15]. Dostupné z: <<http://www.humicsubstances.org/whatarehs.html>>
- [8] PEÑA-MÉNDEZ, E. M., HAVEL, J., PATOČKA, J.: Humic substances – compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *Journal of Applied Biomedicine*, 2005, vol. 3, p. 13–24, ISSN 1214-0287.
- [9] WEBER, J.: Soil humic substances [online]. [cit. 2017–3–15]. Dostupné z <<http://karnet.up.wroc.pl/~weber/humic.htm#start>>
- [10] STEVENSON, F. J.: *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*, 2nd edition. New York, 1994, p. 496. ISBN 0-0471-59474-1.
- [11] TAN, Kim H. *Humic matter in soil and the environment: principles and controversies*. New York: Marcel Dekker, 2003, p. 386. ISBN 0-8247-4272-9.
- [12] *The international lignin institute*: About lignin [online]. [cit. 2017–3–15]. Dostupné z: <<http://www.ili-lignin.com/aboutlignin.php>>
- [13] DOLEJŠ, P.: *Procesy úpravy pirné vody z povrchových zdrojů obsahujících huminové látky – interakce teorie a praxe*. Brno, 2002. Zkrácená verze habitační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [14] PICCOLO, A.: The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*, 2001, vol. 166, no. 11, p. 810–832.
- [15] SCHNITZER, M., KHAN, S. U.: *Soil organic matter*. New York: distributors for the U.S. and Canada, Elsevier/North-Holland, 1978, p. 319. ISBN 04-444-1610-2.

- [16] DRASTÍK, M., ČTVRTNÍČKOVÁ, A., KUČERÍK, J.: Self-aggregation of humic and fulvic acids studied on IHSS standards. *Chemické listy* 102, 2008, p. 1072–1074.
- [17] MIKULÁŠOVÁ, B., LAPČÍK JR., L., MAŠEK, I.: Lignit – struktura, vlastnosti a použití. *Chemické listy* 91, 1997, p. 160–168.
- [18] SEIN, L. T. Jr., VANUM, J. M., JANSEN, S. A.: Conformation modeling of a new buildnig block of humic acid: Approaches to the lowest energy conformer, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, vol. 33, p. 546–552.
- [19] TYL, P., ŘIMNÁČ, M., ŠPÁNEK, R., ŠTULLER, J., LINKOVÁ, Z., KOZLER, J., ANTOŠOVÁ, B., VÁŇA, V.: Tvorba ontologie huminových látek. *Institute of Computer Science, Academy of Science of the Czech Republic*. no. 1098. [online]. [cit. 2017–3– 22]. Dostupné z: <http://ihss-cz.cz/content/file/O_huminových_latkach/Ontologie_huminovykh_latek.pdf>
- [20] RUPIASIH, N. N., VIDYASAGAR, P. B.: *Humic substances: structure, fiction, effects and applications*. Department of Physics, University of Pune, India.
- [21] JONES, M. N., BRYAN N. D.: Colloidal properties of humic substances. *Advances in colloid and interface science*, 1998, vol. 78, no. 1, p. 1–48.
- [22] RATE, A. W.: *Humic acid protonation, metal ion binding and metal complex dissociation kinetics*. Lincoln University, New Zealand, 1990.
- [23] KOSTIČ, I., ANDELKOVIČ, T., NIKOLIČ, R., BOJIČ, A., PURENOVIČ, M., BLAGOJEVIČ, S., ANDELKOVIČ, D.: Copper(II) and lead(II) complexaton by humic acid and humic-like ligands. *Journal of the Sevbian Chemical Society*, 2011, vol. 76, no. 9, p. 1325–1336.
- [24] EPHRAIM, J. H., ALLARD, B.: Metal on binding by humic substances. *Modelling in aquatic chemistry*. Washington, D. C.: Distributor, OECD Washington Center, 1997, p. 207–244. ISBN 92-64-15569-4.
- [25] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. VŠCHT v Praze, 1999. ISBN 80-7080-337-1.
- [26] POUCHLÝ, J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. VŠCHT v Praze, 2001. ISBN 80-7080-422-x.
- [27] NOVÁK, J. P.: *Fyzikální chemie II*. VŠCHT v Praze, 2001. ISBN 80-7080-436-x.
- [28] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M.: *Co je co v povrchové a koloidní chemii*. VŠCHT v Praze, 2005. [online]. [cit. 2017–3–28]. Dostupné z: <http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/ebook.help.htm>
- [29] ENAS, M. A.: Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 2015, vol. 6, no. 2, p. 105–121.
- [30] SUN, J. Y., ZHAO, X., ILLEPERUMA, W. R. K., CHAUDHURI, O., OH, K. H., MOONEY, D. J., VLASSAK, J. J., SUO, Z.: Highly stretchable and though hydrogels. *Nature*, 2012, vol. 489, no. 7414, p. 133–136.

- [31] *GCSE Science: Product from Oils* [online]. 2015, [cit. 2017–3–28]. Dostupné z: <<http://www.gcescience.com/o70.htm>>
- [32] MA, S., YU, B., PEI, X., ZHOU, F.: Structural hydrogels. *Polymer*, 2016, vol. 98, p. 516–535.
- [33] GARCIA-GUTIÉRREZ, M. a kol.: Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. *Journal of Iberian Geology*, 2006, vol. 32, no. 1, p. 37–53. ISSN: 1698-6180.
- [34] Hlaváč, J.: *Základy technologie silikátů*. Druhé upravené vydání. Praha 1988. SNTL – Nakladatelství technické literatury.
- [35] MEHRER, H., STOLWIJK, N. A.: *Heroes and Highlights in History of Diffusion*. Institut für Materialphysik, Universität Münster, Germany 2009.
- [36] MASARO, L., ZHU, X. X.: Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. *Progress in Polymer Science*, 1999, vol. 24, no. 5, p. 731–775.
- [37] ATKINS, P., DE PAULA, J.: *Atkins' physical chemistry*, 1st ed., Oxford University Press, 2006. ISBN 0-7167-8759-8.
- [38] CUSSLER, E.: *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. 3rd ed. New York: Cambridge University Press, 2009. ISBN 978–0–521–87121–2.
- [39] KLUČÁKOVÁ, M., PEKAŘ, M.: Diffusion of Metal Cations in Humic Gels. *Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials*, Francis and Taylor, New York, 2004, p. 263–274.
- [40] MARTYNIUK, H., WIECKOVSKA, J.: Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. *Fuel Processing Technology*, 2003, no. 1 – 3, vol. 84, p. 23–36.
- [41] HANKINS, N. P., LU, N., HILAL, N.: Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation. *Separation and Purification Technology*, 2006, vol. 51, no. 1, p. 46–56.
- [42] FUKUSHIMA, M., NAKAYASU, K., TANAKA, S., NAHAMURA, H.: Chromium(III) binding abilities of humic acids. *Analytica Chimica Acta*, 1995, vol. 317, no. 1, p. 195–206.
- [43] ERDOGAN, S., BAYSAL, A., AKBA, O., HAMAMCI, C.: Interaction of metals with humic acid isolated from oxidized coal. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2007, vol. 16, no. 5, p. 671–675.
- [44] DINU, M.: Interaction between metal ions in waters with humic acids in gley-podzolic soils. *Geochemistry International*, 2015, vol. 53, no. 3, p. 265–276.
- [45] BARUAH, M. K., UPRETI, M. C.: Preferential uptake of Fe(III) by humic acid extracted from lignite. *Fuel*, 1994, vol. 73, no. 2, p. 273–275.
- [46] ZHOU, P., YAN, H., GU, B.: Competitive complexation of metal ions with humic substances. *Chemosphere*, 2005, vol. 58, no. 10, p. 1327–1337.

- [47] FURUKAWA, K., TAKAHASHI, Y.: Effect of complexation with humic substances on diffusion of metal ions in water. *Chemosphere*, 2008, vol. 73, no. 8, p. 1272–1278.
- [48] LISHTVAN, I. I., KAPUTSKIY, F. N., YANUTA, Y. G., ABRAMETS, A. M., STRIGUTSKIY, V. P., KACHANOVA, E. V.: Humic acids: Interaction with metal ions, feature of structure and properties of metal humic complexes. *Chemistry for Sustainable Development*, 2006, vol. 14, p. 367–373.
- [49] BAKER, H., KHALILI, F.: Comparative study of binding strengths and thermodynamic aspects of Cu(II) and Ni(II) with humic acid by Schubert's ion-exchange method. *Analytica Chimica Acta*, 2003, vol. 497, no. 1, p. 235–248.
- [50] SEDLÁČEK, P., SMILEK, J., KLUČÁKOVÁ, M.: How the interactions with humic acids affect the mobility of ionic dyes in hydrogels – 2. Non-stationary diffusion experiments. *Reactive and Functional Polymers*, 2014, vol. 75, p. 41–50.
- [51] SEDLÁČEK, P., SMILEK, J., KLUČÁKOVÁ, M.: How the interactions with humic acids affect the mobility of ionic dyes in hydrogels – Results from diffusion cells. *Reactive and Functional Polymers*, 2013, vol. 73, no. 11, p. 1500–1509.
- [52] SEDLÁČEK, P.; KLUČÁKOVÁ, M.: Simple diffusion method applied in evaluation of metal transport in model humic matrices. *Geoderma*, 2009, vol. 153, no. 1–2, p. 286–292.
- [53] KLUČÁKOVÁ, M., PEKAŘ, M.: Transport of copper(II) ions in humic gel – New results from diffusion couple. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, vol- 349, no. 1–3, s. 96–101.
- [54] SEDLÁČEK, P., KLUČÁKOVÁ, M., BUŠINOVÁ, P.: *The use of humic gel in the simulation of pollutants transport in soils*. Institute of Physical and Applied Chemistry, Brno University of Technology, Czech Republic.
- [55] KARBANOVÁ, K.: *Disociační chování huminových kyselin*. Bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. Vedoucí práce prof. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

8.1 Použité symboly

Symbol	Význam symbolu	Jednotka
J_i	difúzní tok	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
A	plocha	m^2
n_i	látkové množství	mol
t	čas	s
w	práce	J
μ	chemický potenciál	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
F	síla	N
p	tlak	Pa
T	teplota	K
r_i	rychlost chemické reakce	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
k	rychlostní konstanta chemické reakce	s^{-1}
D	difúzní koeficient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{eff}	efektivní difúzní koeficient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
K	rovnovážná konstanta	
c_i	koncentrace látky	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
c_0	počáteční koncentrace látky	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
x	prostorová souřadnice, vzdálenost	m
π	ludolfovo číslo	
m	celkový difúzní tok	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$

8.2 Použité zkratky

Zkratka	Význam zkratky
HL	huminové látky
HK	huminové kyseliny
FK	fulvinové kyseliny
UV	ultrafialová oblast spektra elektromagnetické záření
VIS	viditelná oblast spektra elektromagnetické záření
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací