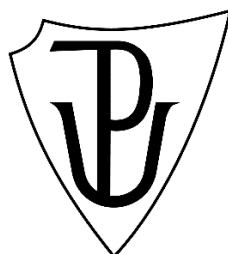


UNIVERZITA PALACKÉHO
V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie



DIPLOMOVÁ PRÁCE

VÝZKUM MECHANISMU ODSTRANĚNÍ
RTUTI Z VODNÝCH ROZTOKŮ POMOCÍ
NANOČÁSTIC KOVOVÉHO ŽELEZA

Bc. Lucie Slavíková

Olomouc 2021

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

Typ práce: Diplomová práce

Téma: Výzkum mechanismu odstranění rtuti z vodných roztoků pomocí nanočástic kovového železa

Autor: Bc. Lucie Slavíková

Studijní obor: Materiálová chemie, prezenční forma

Vedoucí práce: Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Obhajoba: Olomouc 2021

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Bc. Lucie Slavíková
Název práce:	Výzkum mechanismu odstranění rtuti z vodných roztoků pomocí nanočástic kovového železa
Typ práce:	Diplomová práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2021
Abstrakt:	<p>Cílem práce je stanovení mechanismu odstranění rtuti z vodného roztoku pomocí nanočástic železa. Sledovala se účinnost odbourání Hg^{2+} nanočásticemi nulamocného železa (nZVI) a stříbrem modifikovanými nanočásticemi nZVI (nZVI_Ag). Ke stanovení neodbourané Hg^{2+} byla použita metoda hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Stanovila se kinetika reakce a maximální adsorpční kapacita nanočástic. Zaznamenal se redoxní potenciál a pH během kontaktu nanočástic se Hg^{2+}. Byla provedena charakterizace částic metodami transmisní elektronové mikroskopie, energiově disperzní spektrometrie, RTG práškové difrakce, RTG fotoelektronové spektroskopie a skenovací transmisní elektronové mikroskopie.</p>
Klíčová slova:	Nanočástice nulamocného železa, modifikované nanočástice nulamocného železa stříbrem, rtuťnatý kation
Počet stran:	77
Počet příloh:	5
Jazyk:	Český

Bibliographic identification:

Author's first name and surname: Bc. Lucie Slavíková

Title: Investigation of the mechanism of mercury removal from aqueous solutions by nanoscale zero-valent iron particles

Type of thesis: Master thesis

Department: Department of physical chemistry

Supervision: Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Year of presentation: 2021

Abstract: The aim of this thesis is to determine the mechanism of mercury removal from aqueous solution using nanoparticles of iron. The efficiency of mercuric cation (Hg^{2+}) degradation by nanoparticles of zerovalent iron (nZVI) and silver modified nanoparticles of nZVI (nZVI_Ag) was monitored. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was used to determine residual Hg^{2+} . The reaction kinetics and maximum adsorption capacity of the nanoparticles were determined. The redox potential and pH during contact of the nanoparticles with Hg^{2+} were recorded. Characterization of the particles was performed by methods of transmission electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, X-ray powder diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning transmission electron microscopy.

Key words: Nanoparticles of zerovalent iron, silver modified nanoparticles of nZVI, mercuric cation

Number of pages: 77

Number of appendices: 5

Language: Czech

Práci jsem vypracovala samostatně. Použité literární rešerše a informace jsem uvedla do seznamu použitých zdrojů. Souhlasím se zpřístupněním práce v knihovně Katedry fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

Lucie Slavíková

Za cenné rady a poskytnutý čas děkuji svému vedoucímu Mgr. Janu Filipovi, Ph.D. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Janu Kolaříkovi, Mgr. Ivu Medříkovi a RNDr. Tomáši Pluháčkovi, Ph.D. za jejich ochotu a vstřícnost. Děkuji Katedře fyzikální chemie, UPOL a RCPTM za možnost studia a vykonání této diplomové práce. Mé díky patří i rodičům za poskytnutou podporu.

OBSAH

ÚVOD.....	10
1 TEORETICKÁ ČÁST	11
1.1 Historie a definice nanotechnologie.....	11
1.1.1 Výroba nanomateriálů a jejich aplikace.....	12
1.1.2 Nanočástice a jejich aplikace	13
1.2 NANOČÁSTICE NULAMOCNÉHO ŽELEZA (nZVI).....	16
1.2.1 Syntéza částic nZVI	16
1.2.2 Struktura a mechanismy působení částic nZVI	17
1.2.3 Částice nZVI ve vodě.....	18
1.2.4 Vliv anoxických a oxických podmínek ve vodě na nZVI.....	19
1.2.5 Stárnutí a agregace částic nZVI	20
1.2.6 Stabilizace povrchu částic nZVI	21
1.2.7 Ovlivnění reaktivity částic nZVI	21
1.2.8 Bimetalické nanočástice.....	22
1.2.9 Syntéza a struktura částic nZVI_Ag	23
1.2.10 Vlastnosti a aplikace částic nZVI_Ag.....	24
1.3 RTUŤ	25
1.3.1 Výskyt, těžba a využití rtuti	26
1.3.2 Vlastnosti rtuti a její sloučeniny	27
1.3.3 Rtuťné a rtuťnaté sloučeniny	28
1.3.4 Organické sloučeniny rtuti	29
1.3.5 Rtuť v životním prostředí.....	30
1.3.6 Methylace a demethylace různých forem rtuti.....	31
1.3.7 Expozice a toxicita rtuti a sloučenin rtuti	34
1.4 ZPŮSOBY ODSTRANĚNÍ Hg ²⁺ Z VODNÉHO PROSTŘEDÍ	36
1.4.1 Použití částic nZVI, nZVI_Ag pro odstranění Hg ²⁺	37
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
2.1 Chemikálie a přístroje	39
2.2 Částice nZVI a příprava nZVI_Ag.....	40
2.3 Příprava vzorků částic k charakterizaci	41
2.4 Postup při odbourávání Hg ²⁺ částicemi nZVI a nZVI_Ag	43
2.5 Stanovení Hg ²⁺ hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem.....	45
2.6 Určení adsorpční kapacity částic nZVI a nZVI_Ag a kinetiky odbourání Hg ²⁺	45
3 VÝSLEDKY A DISKUZE	47
3.1 Charakterizace nZVI a nZVI_Ag částic.....	47
3.2 Experiment s 25ml Hg(NO ₃) ₂ o koncentraci 500 μg·l ⁻¹ v kontaktu s 50 a 10 mg nZVI a nZVI_Ag	51
3.2.1 Adsorpční kapacita částic a kinetika odbourání Hg ²⁺	54
3.3 Experiment s 25ml Hg(NO ₃) ₂ o koncentraci 200 μg·l ⁻¹ v kontaktu s 5 mg nZVI a nZVI_Ag	56
3.3.1 Sledování pH a redoxního potenciálu reakce.....	58
3.3.2 Adsorpční kapacita částic	60
3.4 Porovnání účinnosti odstranění Hg ²⁺ částicemi nZVI a nZVI_Ag o hmotnostech 50, 10 a 5 mg v kontaktu s 25 ml Hg(NO ₃) ₂	60
3.5 Charakterizace částic nZVI a nZVI_Ag po odstranění Hg ²⁺	62
ZÁVĚR	67
SUMMARY.....	68
POUŽITÉ ZDROJE.....	69
PŘÍLOHY	76

Seznam použitých zkratk (obrázků, grafů, tabulek)

nZVI ... nanočástice nulamocného železa (nanoparticles of zerovalent iron)	
nZVI_Ag ... stříbrem modifikované nanočástice nulamocného železa	
ORP ... oxidačně redukční potenciál	
Hg^{2+} ... rtuťnatý kation	
Hg_2^{2+} ... rtuťný kation	
MMHg ... monomethylrtuť	
CH_3Hg^+ ... methylrtuťný kation	
SRB ... bakterie redukující sírany (sulfate-reducing bacteria)	
DOM ... rozpuštěné organické sloučeniny (dissolved organic matter)	
TEM ... transmisní elektronová mikroskopie	
STEM-HAADF ... skenovací-transmisní elektronový mikroskop s detekcí neelastických odražených elektronů	
EDS ... energiově disperzní spektrometrie	
XRD ... rentgenová prášková difraktometrie	
XPS ... rentgenová fotoelektronová spektrometrie	
ICP-MS ... hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	

Obr. 1: Struktura částice nZVI a možné mechanismy při interakci s kontaminanty ^[24]	18
Obr. 2: Transformace částice nZVI ve vodě za anoxických a oxických podmínek ^[19]	20
Obr. 3: Struktura bimetalické nanočástice nZVI_Ag ^[27]	24
Obr. 4: Cyklus rtuti v životním prostředí ^[30]	31
Obr. 5: Souhrn methylačních a demethylačních drah v životním prostředí ^[36]	34
Obr. 6: TEM snímek částic nZVI	47
Obr. 7: TEM snímek částic nZVI_Ag_1	48
Obr. 8: EDS spektrum částic nZVI_Ag_1	48
Obr. 9: Difrakční záznam částic nZVI_Ag_1	49
Obr. 10: TEM snímek částic nZVI_Ag_2	50
Obr. 11: EDS spektrum částic nZVI_Ag_2	50
Obr. 12: Difrakční záznam částic nZVI_Ag_2	51
Obr. 13: TEM snímek částic nZVI+ Hg	62
Obr. 14: EDS spektrum částic nZVI+Hg	63
Obr. 15: Difrakční záznam částic nZVI+Hg	63
Obr. 16: TEM snímek částic nZVI_Ag+Hg	64
Obr. 17: EDS spektrum částic nZVI_Ag+Hg	65
Obr. 18: Difrakční záznam částic nZVI_Ag+Hg	65
Obr. 19: STEM snímky částic nZVI_Ag+Hg a prvkové mapování Hg, Ag, Fe	66

Graf 1: Úbytek koncentrace Hg^{2+} z roztoku $Hg(NO_3)_2$ o $c_0 = 500 \mu g \cdot l^{-1}$ při 2 hodinovém kontaktu s 50 mg a 10 mg nZVI a nZVI_Ag	52
Graf 2: Odstranění Hg^{2+} v procentech z $Hg(NO_3)_2$ o $c_0 = 500 \mu g \cdot l^{-1}$ při 2 hodinovém kontaktu s 50 mg a 10 mg nZVI a nZVI_Ag	53
Graf 3: Pseudo-druhý řád reakce nZVI a nZVI_Ag o 50 mg a 10 mg při kontaktu s 25 ml $Hg(NO_3)_2$ o $c_0 = 500 \mu g \cdot l^{-1}$	55
Graf 4: Úbytek koncentrace Hg^{2+} z roztoku $Hg(NO_3)_2$ o $c_0 = 200 \mu g \cdot l^{-1}$ při kontaktu s 5 mg nZVI a nZVI_Ag po dobu 2 dnů	57
Graf 5: Odstranění Hg^{2+} v procentech z roztoku $Hg(NO_3)_2$ o $c_0 = 200 \mu g \cdot l^{-1}$ při kontaktu s 5 mg nZVI a nZVI_Ag po dobu 2 dnů	57
Graf 6: Průběh pH při experimentu s $Hg(NO_3)_2$ o $c_0 = 200 \mu g \cdot l^{-1}$ při kontaktu s 5 mg nZVI a nZVI_Ag po dobu 2 dnů	58
Graf 7: Průběh redoxního potenciálu při experimentu s $Hg(NO_3)_2$ o $c_0 = 200 \mu g \cdot l^{-1}$ při kontaktu s 5 mg nZVI a nZVI_Ag po dobu 2 dnů	59
Graf 8: Porovnání účinnosti odstranění Hg^{2+} částicemi nZVI a nZVI_Ag o $m = 50; 10; 5$ mg po 120 minutovém kontaktu s roztokem $Hg(NO_3)_2$	61
Tab. 1: Úbytek koncentrace Hg^{2+} při kontaktu s nZVI a nZVI_Ag po dobu 120 min	52
Tab. 2: Odstranění Hg^{2+} v procentech při kontaktu s nZVI a nZVI_Ag po dobu 120 min	53
Tab. 3: Adsorbované množství Hg^{2+} na gram částic nZVI a nZVI_Ag	54
Tab. 4: Hodnoty odpovídající hodnotě t/q_t pro nZVI a nZVI_Ag	55
Tab. 5: Stanovené hodnoty z kinetiky pseudo-druhého řádu	56
Tab. 6: Úbytek koncentrace Hg^{2+} a její odstranění v procentech při kontaktu s nZVI a nZVI_Ag po dobu 2 dnů	56
Tab. 7: Adsorbované množství Hg^{2+} na gram částic nZVI a nZVI_Ag	60
Příloha 1: XPS spektrum částic nZVI+Hg	76
Příloha 2: Difrakční záznam částic nZVI+Hg	76
Příloha 3: TEM snímek částic nZVI+Hg	76
Příloha 4: XPS spektrum částic nZVI_Ag+Hg	77
Příloha 5: Difrakční záznam částic nZVI_Ag+Hg	77

ÚVOD

Nanotechnologie zahrnuje výrobu, charakterizaci a aplikaci nanomateriálů. Během výroby lze kontrolovat výsledný tvar a velikosti výsledných nanoproduktů.^[2] Nanočástice vykazují řadu nových specifických vlastností ve srovnání s mikročásticemi. Tyto unikátní vlastnosti jsou způsobené malými rozměry částic, typem chemického povrchu částic a jejich tvarem.^[3] Jejich aplikace je díky tomu velice rozsáhlá.^[4]

Nanočástice železa se používají zejména při čištění znečištěných půd a vod. Díky svým malým rozměrům jsou mobilní v daném prostředí, nejsou pro něj toxické a jsou schopné rozložit nebo imobilizovat toxické látky. Používají se přímo v místě znečištění, kde se do znečištěné oblasti zavádějí přímou injektáží bez vedlejších úprav.^[12] K degradaci kontaminantů se využívají mechanismy jako oxidační a redukční reakce, adsorpce a/nebo srážení.^[13] Ke zvýšení jejich reaktivity se jejich povrch pokrývá ušlechtilým kovem běžně používaným pro katalýzu jako Pd, Pt, Ag nebo Ni.^[27] Stříbrem modifikované nanočástice železa mají řadu výhod, například baktericidní, fungicidní a katalytické účinky.^[26]

Nejčastějšími kontaminanty vod jsou organochlorované pesticidy, chlorovaná organická rozpouštědla, anorganické sloučeniny, těžké kovy a kovů jako Cr^{6+} , As^{3+} , Cu^{2+} nebo Hg^{2+} .^[16] Právě toxická rtuť a její sloučeniny jsou nebezpečnými kontaminanty ve vodném prostředí. Mají schopnost akumulovat se v rybách a biomagnifikují se v potravinovém řetězci.^[29, 30] Nejvíce se s konzumací rtuťí kontaminovaných ryb setkávají obyvatelé přímořských států.^[36] V přírodě má rtuť svůj přirozený globální cyklus a kvůli jejímu pohybu mezi půdou, vodou a vzduchem je složité sledovat její formu a množství. Ve vodách je anorganická rtuť převáděna methylovací vodní biotopy na monomethylrtuť, a proto je tato forma rtuti nejvíce studovanou sloučeninou.^[30]

Cílem práce bude použití nanočástic nulamocného železa a modifikovaných nanočástic nulamocného železa stříbrem pro odstranění kationtu Hg^{2+} z vodného roztoku. Bude stanovena účinnost odstranění Hg^{2+} , kinetika odbourání a adsorpční kapacita použitých nanočástic. Nanočástice budou charakterizovány před a po kontaktu s Hg^{2+} za účelem možného určení mechanismu odstranění Hg^{2+} ,

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Historie a definice nanotechnologie

Myšlenku nanosvětla poprvé prezentoval v roce 1959 americký profesor teoretické fyziky Richard Phillips Feynman (1918-1988).^[1, 2] Přednáška měla název „There is Plenty of Room at the Bottom“ a byla prezentována na Caltechu. Přednášel zde o své vizi, ve které by stroje vyráběly menší komponenty v měřítku atomů.^[2] Předpověděl možnosti pozorování a manipulování s hmotou ve velikosti atomů a použití nanočástic.^[2, 6] Profesor R. P. Feynman tak pomohl vzniku konceptu nového vědního odvětví, který nazval mikrotechnologie.^[2, 4, 6] Ve stejnou dobu měl podobný nápad americký vědec Marvin Lee Minsky (1927-2016), který se zabýval umělou inteligencí. V té době byla jeho představa o tom, že bude možné sestavit stroj o velikosti buněk a uvažoval o konstrukci malých a rychlých počítačů.^[2]

V roce 1974 japonský profesor Norio Taniguchi (1912-1999) tento nový obor nazval nanotechnologie.^[1, 4] Samotný pojem použil při popisu polovodičového procesu depozice tenkých vrstev a frakce iontových paprsků, kterými lze kontrolovat vznikající materiál v měřítku nanometrů. Popsal nanotechnologii jako proces, který zahrnuje zpracování či separaci materiálů jedním atomem nebo molekulou.^[2] Od 80. let se rozmohl výzkum, studium a vyvíjení nanostruktur.^[4] V následujících dvou desetiletích došlo k vývoji počítačů a mikroskopů. Sestrojením skenovacího tunelového mikroskopu a mikroskopu atomárních sil bylo umožněno zobrazení vzorků na atomární úrovni. Tímto pokrokem bylo možné nanomateriály pozorovat a experimentovat s nimi.^[1, 4]

Nanotechnologie jako taková je odvětví vědy zahrnující výrobu, manipulaci a aplikaci materiálů na molekulární a atomové stupnici.^[4] Definicí samotného pojmu existuje však více.^[2] Základem všech definic je, že struktura materiálů, se kterými v tomto oboru pracujeme, se pohybuje v rozměrech od 1 nm do 100 nm.^[1] Jeden nanometr odpovídá 10^{-9} m a předpona nano má význam řeckého původu, ve kterém slovo *nanos* znamená trpasličí.^[4] V zásadě slovníková definice popisuje pojem nanotechnologie jako výrobu, charakterizaci a aplikaci materiálů, u kterých při jejich výrobě kontrolujeme jejich výsledný tvar a velikost.^[2]

Jedna z definic popisuje nanotechnologii jako inženýrství s atomovou přesností, ale nezahrnuje popis jedinečných vlastností, které tyto nanomateriály vykazují.^[2] Definice US National Nanotechnology Initiative (americký federální program pro vědu, inženýrství

a technologii)^[7] uvádí, že nanotechnologie se zabývá prací s materiály na molekulární úrovni a z nich vytváření větších struktur. Navíc uvádí, že se toto odvětví zabývá systémy, jejichž komponenty vykazují jiné fyzikální a chemické vlastnosti oproti objemovým materiálům.^[1, 2, 7] V definici US Foresight Science and Technology (americké výzkumné zařízení zaměřené na nanotechnologii, molekulární zařízení a umělou inteligenci)^[8] se označuje nanotechnologie jako oblast vědy, která se zabývá zpracováním materiálů, u kterých můžeme výrobou předurčit jejich výsledné vlastnosti a jejichž výsledný rozměr musí být menší než 100 nm.^[2, 8] Výsledné chování nanomateriálů je závislé na jejich rozměru, tvaru a složení. Podle těchto aspektů vykazují oproti objemovým materiálům velkou plochu povrchu, povrchovou plazmonovou rezonanci, superparamagnetismus, kvantové efekty, vysokou reaktivitu a jedinečné optické, magnetické a elektrické vlastnosti.^[1, 3, 8]

1.1.1 Výroba nanomateriálů a jejich aplikace

Nanotechnologie zahrnuje manipulaci s atomy či molekulami a kontrolu výsledných vlastností nanomateriálů podle způsobu jejich výroby.^[3] Existují dva hlavní mechanismy výroby - top-down (z objemných materiálů vznikají nanomateriály) a bottom-up (spojením jednotlivých atomů nebo molekul vznikají nanomateriály), které dále zahrnují další typy syntéz.^[2, 14] Hlavní výhodou tohoto vědního odvětví je malá spotřeba materiálu a potřeba málo energie k výrobě.^[2]

Při mechanismu výroby top-down jsou objemnější materiály převáděny na nanomateriály pomocí fyzikálních procesů, kterými mohou být například drcení a mletí.^[2, 14] Pomocí těchto metod nelze získat velmi malé nanočástice a ovlivnit jejich výsledný tvar.^[14] Během mechanismu bottom-up jsou nanomateriály syntetizované postupně skládáním atomů nebo molekul k sobě.^[2, 14] Během tohoto způsobu výroby se pracuje v plynné nebo kapalně fázi a jedná se o kontrolované chemické syntézy. Tento způsob výroby přináší řadu výhod. Jednou z nich je, že výsledný produkt má požadovanou velikost a tvar. Používají se hydrotermální, termální, mikrovlnné, templátové metody, metoda laserové ablace, metoda chemické depozice z plynné fáze nebo sol-gel metody.^[14] Je-li aspoň jeden z rozměrů výsledného materiálu v nanometrech, jedná se o nanoobjekt. Materiál, který má více prvků v nanoměřítku se nazývá nanokompozitem. Dalším objektem, se kterým se můžeme v této oblasti setkat, je nanozařízení, které je schopno automaticky ukládat, anebo zpracovávat informace v nanoměřítku. Dále se dají

vyrobit materiály různých tvarů s odlišnými vlastnostmi, například nanočástice, nanotrubičky, nanovlákna, kvantové tečky.^[2]

Nanotechnologie je spjatá kromě materiálové chemie a fyziky s mnoha dalšími obory a vytváří tak vylepšené a levnější materiály.^[2, 3] Obory, se kterými zde spolupracujeme, jsou například biologie, medicína, informatika, elektronika, stavebnictví, strojírenství, zemědělství, automobilový průmysl, vojenský průmysl a mnoho dalších.^[3, 4] V praxi se například nanomateriály, které jsou tvrdé a zároveň křehké, používají jako pevné konstrukční materiály ve stavebnictví a strojírenství.^[1, 5] V automobilovém průmyslu se setkáváme s nanonátěry, které vykazují antikorozi a izolační vlastnosti.^[1, 5]

Jednu velkou oblast využití nanotechnologie tvoří výzkum a aplikace.^[6] Do výzkumné části patří, například sledování chování nanočástic v kontaktu se studovaným systémem. Zjišťuje se toxicita částic, ekologické dopady nebo i odpadní produkty při výrobě nanomateriálů.^[6] Pro ukládání a přenos informací slouží oblast zvaná nanoelektronika. Patří zde nanomateriály, nanozařízení, optoelektronika, optické materiály, organická fotonika a magnetické materiály.^[6] V elektrochemickém průmyslu se používají například elektrody s nanostrukturními povrchy a nanozařízení při filtraci, katalýze či syntéze.^[6] Nanomateriály vykazující vysoké vodivé vlastnosti jsou využívány jako velkokapacitní záznamová média, palivové články nebo supravodivé materiály.^[1, 5] Širokou oblast tvoří nanomedicína. Nanočástice a nanofilmy se využívají při zapouzdřování léků, k cílené dopravě léků, rozpoznávání tkání či při diagnostice.^[5, 6] S nanomateriály se setkáváme při molekulární analýze a analýze DNA. Používají se biokompatibilní nanomateriály a nanovrstvy. Velké využití našla nanotechnologie i ve tkáňovém inženýrství.^[6]

1.1.2 Nanočástice a jejich aplikace

Používání nanočástic sahá daleko do historie, kdy se používaly nevědomky díky svým optickým vlastnostem v umění na ozdobu skel, keramiky a maleb.^[1, 2] Ve starém Římě se například používaly nanokrystaly sulfidu olovnatého k obarvení vlasů na černo.^[2] Největší rozmach použití měly při ozdobě skel a keramiky. Tehdejší skláři se ke svým konečným produktům dopracovávali experimentováním, kdy používali nanočástice ve formě kovových prášků za účelem dosažení dané barvy.^[1, 5] První zjištěný případ použití kovových prášku ve skle se datuje do 4. století při výrobě tzv. Lykurgových pohárů. Samotná technologie jejich výroby není známá, ale byla prokázána přítomnost kovových nanočástic ve skle. Ta se projevuje změnou zabarvení v závislosti na umístění

světelného zdroje. V případě Lykurgových pohárů se jedná o dichroické sklo, které mění barvu podle světelných podmínek. Pohár má zelenou barvu v odraženém světle a červenofialovou, když jím světlo prochází.^[1] Dále můžeme přítomnost nanočástic nalézt na povrchu lesklé glazované keramiky z 13. až 16. století.^[1, 5] V Anglii v roce 1449 si sklář John Utynam zažádal o patent pro výrobu vitrážových oken. Jedná se možná o jeden z prvních patentů vůbec.^[9] Dále se používaly nanočástice kovu v křemičité struktuře nebo nanočástice mědi a stříbra pro zušlechtnění renesanční keramiky, které poskytovaly metalizový efekt.^[1, 5]

Chování a vlastnosti nanočástic v kapalném prostředí lze popsat pomocí disperzních soustav. Disperzní soustavy jsou složeny ze dvou částí, kterými jsou disperzní fáze a disperzní prostředí. Spojitou část soustavy tvoří disperzní prostředí, ve kterém je rozptýlena disperzní fáze.^[10] Tyto soustavy se třídí podle velikosti či tvaru dispergovaných částic, anebo podle skupenství disperzní fáze a prostředí. Soustavy se dělí na analytické, koloidní a hrubé podle velikosti dispergovaných částic.^[10] V nanotechnologii pracujeme s koloidními soustavami. Koloidní disperze se pohybují v rozměrech 10^{-9} - 10^{-6} m.^[10] Díky takto malým rozměrům částice vykazují odlišné chování oproti objemovým částicím.^[1] S malým rozměrem vznikají efekty kvantových velikostí, které mění elektronovou strukturu částice.^[15] Kvantové efekty u kovových částic ovlivňují fyzikální a chemické vlastnosti, když je jejich velikost menší než 5 nm. Pro materiály s nižší hustotou elektronů (oxidy, polovodiče) se kvantové efekty projevují při velikostech částic 10-150 nm a způsobují změny v úrovni Fermiho hladiny, což má za následek, že se zvyšuje reaktivita s klesající velikostí částic.^[15]

Specifické chování nanočástic souvisí s jejich velkou plochou fázového rozhraní mezi disperzní fází a prostředím vzhledem k vlastnímu objemu rozptýlené disperzní fáze. Plocha fázového rozhraní roste s klesající velikostí částic, tudíž roste podíl povrchových molekul, které se stýkají s disperzním prostředím oproti počtu molekul, které se nacházejí uvnitř dispergovaných částic.^[10] Na velké ploše povrchu nanočástic se uplatňují povrchové jevy například adsorpce.^[10] Oproti objemovým částicím mají také odlišné elektrické, magnetické, tepelné a optické vlastnosti.^[1] Odlišné optické vlastnosti nanočástic oproti objemovým částicím jsou způsobeny tím, že při takto malých rozměrech jsou v částicích jinak uspořádány energetické hladiny elektronů, což se projeví při interakci s elektromagnetickým zářením.^[10] Tyto unikátní fyzikálně chemické vlastnosti jsou spjaty s konečnou velikostí částice, s typem chemického povrchu částice a s jejich tvarem.^[1, 3] Podle způsobu jejich výroby se dá kontrolovat jejich konečný tvar a velikost, čímž se

mohou vylepšit jejich výsledné fyzikální a chemické vlastnosti, kterými mohou být například i lepší trvanlivost, pevnost, reaktivita či biokompatibilita.^[4]

Aplikace nanočástic je velice rozsáhlá díky jejich specifickým vlastnostem. Setkáváme se s jejich použitím v různých průmyslových odvětvích.^[4] V medicíně se nanotechnologie využívá k lepší a rychlejší diagnostice, terapii nebo prevenci.^[4] Nanočástice se používají k léčení rakoviny, k imobilizaci bioaktivních substrátů nebo k cílené aplikaci léků.^[1, 4] Při léčení rakoviny mají nanočástice na sebe navázány speciální molekuly s chemoterapeutickou látkou. Molekuly jsou poté přitahovány rakovinovými buňkami a při styku s nimi se uvolní daný lék.^[5] Výhody oproti klasické chemoterapii jsou, že nanočástice umožní cílený transport léku do ložiska nádoru a předejde se poškození okolních tkání a vedlejším účinkům, které mají vliv na celé tělo (např. vypadávání vlasů, zvracení).^[5, 11] Magnetické nanočástice oxidů železa obalených řetězci dextranu se dají využít jako kontrastní činidlo, čehož se využívá pro zobrazování vnitřních orgánů u metody magnetické rezonance MRI (magnetic resonance imaging).^[6, 11] Magnetické vlastnosti nanočástic se dají využít také při filtrování a detoxikaci krve.^[6]

Dále se nanočástice mohou využít při čištění a úpravě znečištěných vod a půd.^[11] Používají se pro své unikátní vlastnosti, kdy díky nanorozměrům jsou mobilní ve znečištěném prostředí, nejsou toxické pro své okolí, pro sanaci není potřeba velkého množství a jejich výroba není nákladná.^[12, 13] Jsou schopny toxické látky rozložit nebo imobilizovat.^[13] Pro detoxikaci kontaminovaného území nebo k čištění vod lze použít železné nanočástice jako nanoprášek Fe_2O_3 , nanočástice nZVI aj.^[1, 6] Použití nanomateriálů na bázi nulamocného železa je vhodné pro odstranění široké škály anorganických (PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-}) i organických (bromované difenylethery, chlorované etheny, polychlorované bifenyly) kontaminantů, těžkých kovů (chrom, arsen, uran) a pesticidů.^[13]

S nanočásticemi se setkáváme i v běžném životě. Nejčastěji se využívají ve formě nanoprášků.^[6] V kosmetických krémech, pleťových vodách či v opalovacích krémech se nejčastěji používají částice TiO_2 a ZrO_2 .^[6] Částice TiO_2 se přidávají například do laků s reflexními vlastnostmi nebo do skel pro optimální ztmavení, kdy je sklo schopné i dobře odrážet sluneční paprsky.^[6] Na povrch skla se aplikují i nanočástice SiO_2 , které zabraňují srážení vody na skle. Toho se využívá například u skel v autech, v brýlích nebo koupelnových zrcadel.^[6] Často se používají i spreje s antikorozními a lubrikačními vlastnostmi. Nanočástice obsažené ve spreji se po nástřiku zachytí na daném kovovém povrchu a vyplní mikrotrhliny, ze kterých vytěsní vlhkost. Takto vytvořená ochranná

povrchová vrstva poskytuje dlouhotrvající ochranu proti korozi a chrání tak povrch před vnějšími vlivy.^[5] Využívají se například i jako barevné pigmenty, katalyzátory chemických reakcí, magnetická záznamová média nebo počítačové paměti.^[6]

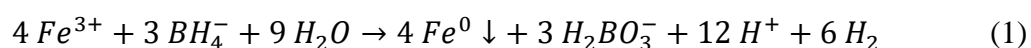
1.2 NANOČÁSTICE NULAMOCNÉHO ŽELEZA (nZVI)

Nanočástice železa jsou reaktivnější oproti mikročásticím železa. Díky menšímu rozměru vykazují větší hustotu reaktivních povrchových míst s vyšší reaktivitou.^[15] Částice nZVI mohou vykazovat některé kvantové efekty, které jsou charakteristické pro kovové nanočástice. Jako celek však budou vykazovat vlastnosti jak svého jádra nulamocného železa, tak svého obalu, který je tvořen oxidy a hydroxidy železa.^[15]

Používají se při sanaci životního prostředí.^[16, 19] K odstranění nečistot z vod a půd se používaly granulované částice nulamocného železa. Aplikují se i nanočástice železa, protože vykazují vyšší reaktivitu a degradují kontaminanty rychleji než formy granulovaného železa.^[15, 16] Nanočástice jsou reaktivnější s cílovými kontaminanty, mobilnější v porézním médiu, vhodnější pro injekci přímo do znečištěné oblasti a mohou být vpraveny do větších hloubek.^[15, 18] Částice nZVI jsou účinné při transformaci široké škály kontaminantů vyskytujících se v životním prostředí z antropogenních zdrojů. Jedná se nejčastěji o chlorovaná organická rozpouštědla, organochlorované pesticidy, organická barviva, anorganické sloučeniny, těžké kovy a kovové ionty jako As^{3+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} nebo Hg^{2+} .^[16]

1.2.1 Syntéza částic nZVI

Nanočástice nulamocného železa lze připravit třemi způsoby. Nejpoužívanější syntézou nZVI je redukční srážení borohydridem sodným (Fe^{BH}).^[15, 22] Počáteční fází je vodný roztok iontů Fe^{3+} nebo Fe^{2+} .^[16] Vzniklé částice mají obvykle průměr 10–100 nm s jádrem $\alpha\text{-Fe}^0$ a vnějším obalem složeným z oxidů železa.^[24] Tato syntéza se používá nejčastěji, protože její provedení je jednoduché. Výroba se dá bezpečně provést i v laboratoři v baňkovém reaktoru.^[16] Redukci železitých iontů borohydridem na nulamocné železo popisuje rovnice 1.^[16]



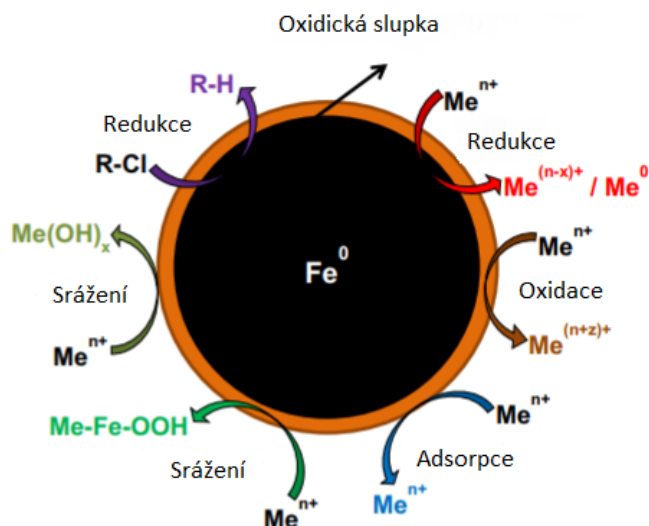
Druhou používanou syntézou nZVI je redukce goethitu $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ a hematitových částic Fe_2O_3 teplem a plynným vodíkem (Fe^{H_2}).^[15, 22] Připravené

nanočástice jsou dvoufázovým materiálem. Skládají se z jádra $\alpha\text{-Fe}^0$ o průměru 40-70 nm.^[15, 24] Druhou fází je magnetit Fe_3O_4 , který tvoří vnější obal částic.^[15, 24] Nejméně používaný způsob přípravy nZVI je rozkladem pentakarbonylu železa $\text{Fe}(\text{CO})_5$ organickým rozpouštědlem nebo argonem.^[16]

1.2.2 Struktura a mechanismy působení částic nZVI

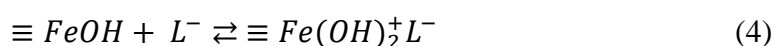
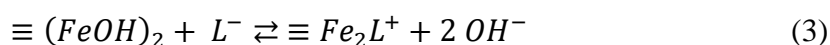
Částice nZVI mají sférický tvar s velkým specifickým povrchem.^[17] Mají průměr menší než 100 nm a strukturu ve formě jádro-obal.^[19, 24] Jádro je tvořeno kovovým železem Fe^0 , které je dokola obklopené tenkým pláštěm oxidů a hydroxidů železa. Kovové jádro má redukční charakter a slouží jako zdroj elektronů.^[19] Tenká vrstva oxidů na povrchu umožňuje přenos elektronů z jádra Fe^0 na povrch částice. Elektrony mohou oxidovým obalem projít přímo vadami v oxidické slupce (jámy, díry) na povrch kovu, nepřímo prostřednictvím vodivosti oxidů, pomocí nečistot, redukcí vody (vznikající vodík slouží jako redukční činidlo, ale je zapotřebí přítomnost katalyzátoru) nebo za přítomnosti ligandů, kdy se Fe^{2+} oxiduje na Fe^{3+} .^[24] Obal z oxidů podporuje adsorpci látek elektrostatickými interakcemi a povrchovou komplexací.^[19, 24]

Částice nZVI jsou schopny provést několik typů mechanismů při odbourávání nečistot z vod v závislosti na povaze kontaminující látky, znázorněno na obr. 1.^[24] Při interakci s kovem může nastat redukce, adsorpce, oxidace a/nebo srážení.^[20, 24] Některé kovy mohou reagovat s nZVI více než jen s jedním mechanismem například ion Cr^{6+} se může zredukovat na Cr^{3+} a/nebo se adsorbovat na povrch částice. Jiné ionty kovů například Cu^{2+} , Hg^{2+} lze převést redukcí přímo do jejich elementární formy.^[20, 24] Částice nejčastěji způsobuje redukcí bez ohledu na svou velikost.^[16, 24] Adsorpce je také častým jevem, protože vrstva hydroxidů a oxidů na povrchu nZVI má vysokou sorpční kapacitu pro kationty kovů.^[24] Některé kovy, například U a Se jsou zpočátku redukovány jádrem Fe^0 , ale lze je redukcí oxidů železa částečně zoxidovat zpátky. Adsorpce se tak může stát dominantním mechanismem pro odstranění některých kontaminantů.^[24]



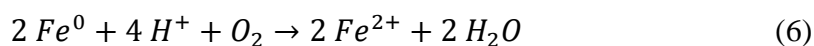
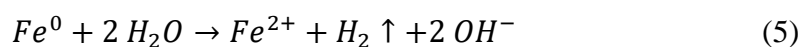
Obr. 1: Struktura částice nZVI a možné mechanismy při interakci s kontaminanty^[24]

Na oxidický obal částice nZVI se mohou adsorbovat ligandy, které jsou ve formě aniontů například chloridy nebo fosfáty. Tyto anionty totiž mají jeden nebo více atomů s volným elektronovým párem a mohou fungovat jako donor v koordinační vazbě.^[16] Ligandy se adsorbují specificky nebo nespecificky. Mechanismus je popsán v rovnicích 2 a 3^[16] pro specifickou adsorpci a v rovnici 4^[16] pro nespecifickou adsorpci, kde symbol \equiv je pro železný povrch a L^- pro aniontový ligand.^[16]

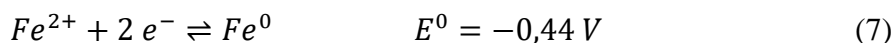


1.2.3 Částice nZVI ve vodě

Ve vodném roztoku reaguje kovové jádro s vodou za produkce plynného vodíku a sraženin hydroxidu-oxidu železa FeOOH podle rovnice 5.^[24] To má za následek tvorbu povrchové vrstvy tzv. oxidické slupky na částici nZVI.^[16, 24] Složení oxidické slupky je ovlivněno velikostí částic a prostředím, ve kterém se částice nachází.^[15] V podzemních vodách na částice nZVI působí i do určité míry zbytkový rozpuštěný kyslík, rovnice 6.^[16]



Částice nZVI zprostředkovává redoxní reakce, během kterých se generuje plynný vodík (rovnice 5) a tím se pH roztoku mírně zvyšuje nad hodnotu 8.^[24] Současně se zvyšujícím se pH klesá hodnota redoxního potenciálu roztoku.^[19] Pro poloreakci mezi dvojicí Fe^{2+}/Fe^0 je hodnota standardního redukčního potenciálu $E^0 = -0,44 V$, rovnice 7.^[16, 19] Standardní potenciál, který se často měří jako ORP (oxidačně-redukční potenciál) se používá k hodnocení účinnosti nZVI. Pozitivní hodnoty ORP znamenají obecně oxidační podmínky a negativní hodnoty indikují redukci.^[19]



Kovy, které mají standardní redoxní potenciál mnohem pozitivnější než je hodnota pro Fe^0 (například Cr, Hg), jsou odstraněny převážně redukcí a srážením. Kovy, které mají standardní redoxní potenciál mírně pozitivnější (například Ni, Pb) lze odstranit redukcí i adsorpcí. Kovy s negativnějším standardním redoxním potenciálem než má Fe^0 se odstraňují čistě jen adsorpcí na oxidický obal částice nZVI.^[24]

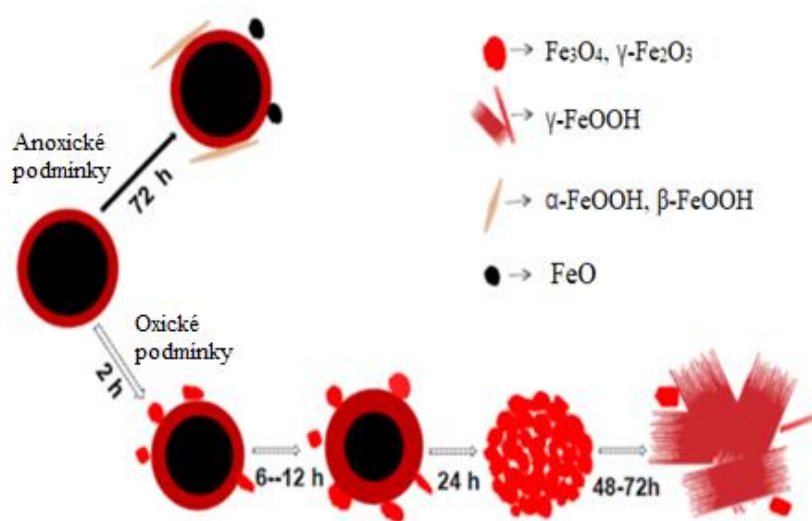
Nanočástice nZVI mají dvojí vlastnosti. Tvoří komplexy díky přítomnosti hydroxidů-oxidů železa na povrchu a jsou schopny redukce kvůli svému kovovému železnému jádru.^[16] Hydratovaný povrch částice ve vodě může zvyšovat či snižovat povrchový náboj ve vodě.^[16] Při nízkém pH vodného roztoku dochází k urychlení koroze povrchu nZVI.^[24] Oxidy na povrchu částice jsou pozitivně nabitě a přitahují negativně nabitě ligandy, například fosfát.^[16] Adsorpce aniontů má za následek snížení izoelektrického bodu, protože k neutralizaci jejich negativního náboje je potřeba více protonů.^[16] Izoelektrický bod charakterizuje kritickou hodnotu pH, při které je čistý povrchový náboj částice nulový.^[16] Když je pH roztoku nad izoelektrickým bodem tzn. hodnota pH je kolem 8, tak se povrch částice nabije negativně a může tvořit povrchové komplexy s kovovými kationty.^[16] Pokud se do vody přidá dostatek částic nZVI (například více jak $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$), tak se pH systému zvýší a je v rozmezí 8-10.^[16] V tomto případě nastává pasivace povrchu tvorbou oxidů železa.^[24]

1.2.4 Vliv anoxických a oxických podmínek ve vodě na nZVI

Před ponořením do vody se částice skládají z jádra a oxidického obalu složeného z maghemitu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a částečně oxidovaného magnetitu Fe_3O_4 . Ponoření může spustit rozpad oxidového obalu hydratací, oxidací povrchu spojenou s redukcí rozpuštěných reaktivních složek nebo agregací částic.^[18] Rozlišuje se anoxický a oxický roztok, protože částice v nich odlišně stárnou a přetváří se jejich struktura, viz obr. 2.^[19, 20]

Za anoxických podmínek je struktura částice jádro-plášť udržována i po uplynutí 72 hodin. Korozní produkty obvykle obsahují směs oxidu wustitu FeO a oxidu-hydroxidů goethitu $\alpha\text{-FeOOH}$ a akaganeitu $\beta\text{-FeOOH}$, viz obr. 2.^[19] Anoxické podmínky jsou typické pro podpovrchové prostředí. Kovové jádro v částici nZVI rychle eliminuje zbytkový rozpuštěný kyslík a reaguje pomalu s vodou.^[19] Pro simulaci anoxických podmínek v podzemní vodě se manipuluje s částicemi nZVI v atmosféře dusíku bez kyslíku.^[20]

Za oxických podmínek se struktura jádra a pláště časem mění. V počátku si částice zachovává sférický tvar. Po 24 hodinách se transformuje do vločkovitých šupinatých tvarů složených z magnetitu Fe_3O_4 a maghemitu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Po 48 hodinách se struktura opět mění na jehlicovitý tvar lepidokrocitu $\gamma\text{-FeOOH}$, zobrazeno na obr. 2.^[19]



Obr. 2: Transformace částice nZVI ve vodě za anoxických a oxických podmínek^[19]

1.2.5 Stárnutí a agregace částic nZVI

Výsledkem stárnutí je ztráta obsahu kovového železa v jádře, což vede ke snížení redukčních vlastností částic.^[24] Tento proces je jeden z nepříznivých faktorů, který se vyskytuje při používání částic nZVI během sanace znečištěného prostředí.^[18] Stárnutí zahrnuje dva procesy. Nejprve nastává krátkodobá depasivace rozpadem existující vrstvy oxidu na povrchu částice nZVI a po čase dochází k repasivaci tvorbou silnější vrstvy oxidů na povrchu částice.^[18] Tento nežádoucí jev se řeší stabilizací povrchu částic nZVI,^[23] více v kapitole 1.2.6.

Částice nZVI jsou schopné se shlukovat ve vodném roztoku do větších útvarů, tzn. agregovat.^[15] Tato vlastnost má dopad na stabilitu částic a snižuje jejich mobilitu v porézním prostředí, v půdách i v podzemních vodách.^[16] Částice nZVI mají určitý povrchový náboj, který vytváří odpuzivé síly mezi nimi. Rychlost agregace je ovlivněna

magnetickými vlastnostmi částic. Magnetické síly přispívají k přitažlivým silám a částice tak agregují.^[17, 23] Velikost tohoto jevu závisí na magnetickém poli kolem částic, které působí v závislosti na jejich složení. Síla agregace se odvíjí podle rozsahu polarizace nanočástic, jejich směru působení a vzdáleností částic mezi sebou.^[17] Hlavní nevýhodou tohoto jevu je, že při shlukování částic se snižuje dostupnost jejich povrchu a snižuje se tak jejich reaktivita.^[23] Ke zlepšení disperzi částic nZVI v roztoku se používá ultrazvuk, který částečně rozbíjí oxidickou slupku a zvýší tak reaktivitu částic.^[21]

1.2.6 Stabilizace povrchu částic nZVI

Při sanaci znečištěného prostředí se nanočástice musí přepravit a uskladnit. Poté se s nimi manipuluje, a nakonec probíhá jejich nástřik do kontaminované oblasti.^[23] Toto zacházení s částicemi způsobuje jejich agregaci a stárnutí. Částice tak mají nižší mobilitu v daném prostředí a nižší reaktivitu k odstranění nežádoucích složek.^[17] Aby se k těmto efektům předešlo, tak se povrch částic nZVI stabilizuje různými typy povlaků, které zvětší povrch částice pro danou reakci a chrání ji před stárnutím.^[23, 24] K jejich stabilizaci se používají anorganické i organické látky. Anorganické látky pasivují povrch a jsou například na bázi uhlíku a železa.^[23] Organické látky aktivují nebo pasivují oxidickou slupku s ohledem na redoxní reakci mezi částicemi nZVI a roztokem, ve kterém se částice nachází. Do této skupiny látek patří biologicky odbouratelné povrchově aktivní látky.^[23] Nejčastější přírodními stabilizátory jsou xantanová guma, guarová guma nebo alginát.^[24] Běžně používanými polymery jsou poly(kyselina akrylová), poly(ethylenglykol), polyaspartát nebo karboxymethylcelulóza.^[25] Na povrch částice je lze buď nanést fyzicky jako polymerní potahy po syntéze částic nZVI, nebo syntéza probíhá v přítomnosti daného polymeru, který se začlení do matrice nZVI nebo membrány.^[24] Další možností, jak stabilizovat částice, je nanést na jejich povrch jiný kov například Ni nebo Pd.^[22]

1.2.7 Ovlivnění reaktivity částic nZVI

Suché neupravené částice nZVI jsou vysoce reaktivní a na vzduchu pyroforické,^[21, 23] aby se tomuto problému předešlo, vyrábějí se částice nZVI s vrstvou oxidů na svém povrchu. To má za následek snížení jejich reaktivity, ale zároveň prodloužení jejich stability na vzduchu.^[21] Reaktivita částic se strukturou jádro-obal je řízená oxidací jejich kovového železného jádra. Pro redukci kontaminantů je důležitý transport náboje z jádra skrz obal na povrch.^[15] U částic dlouhodobě vystavených vodné fázi dochází k růstu jejich oxidické slupky a nastane pasivace povrchu částic.^[21]

Reaktivitu ovlivňuje typ povrchu částic, stáří částic, typ použitého stabilizátoru, pH vodné fáze a koncentrace kontaminantů.^[24] Tvorba oxidické slupky je hlavním parametrem zodpovědným za snížení reaktivity.^[21] Tloušťka obalu oxidů na povrch částic se pohybuje od 1 do 25 nm. Vytvoření tohoto obalu závisí na oxidačních podmínkách a nezávisí na průměru nanočástic.^[21] Cílenou pasivací povrchu lze vytvořit tloušťku v rozmezích 2-5 nm.^[23] Vytvoření oxidického obalu přináší i výhody během manipulace a skladování částic, protože částice si tak déle zachovají své vlastnosti a mohou být použity k pozdější aplikaci.^[23] Zlepšení reaktivity částic s oxidickým obalem souvisí s jeho degradací. Degradace obalu zvýší přenos elektronů mezi jádrem a povrchem částice. Lepší reaktivita je způsobena částečným rozpuštěním oxidické slupky a je tím vyšší, čím je tenčí oxidická slupka a čím větší je hustota defektů.^[21] K narušení slupky se používá ultrazvuk pro rozptýlení částic. V terénu se však používají částice se schopností chemické aktivity, tj. narušení nebo odstranění oxidické slupky ve vodním prostředí.^[23]

Za účelem udržení stability se na povrch částic nanášejí stabilizátory ve formě polymerů nebo polyelektrolytů.^[22, 23] Stabilizace částic po jejich syntéze však snižuje jejich reaktivitu, protože polymer, který se na povrch stabilizuje, blokuje reakční místa na povrchu částic nZVI. Celý proces je však závislý na koncentraci polymeru a vlastnostech vytvořeného polymerního povlaku.^[24] Stabilizace částic během syntézy způsobí zvětšení plochy jejich povrchu a zlepší tak jejich reaktivitu.^[24]

Pasivace povrchu je závislá na okolních podmínkách. Při vysokém pH má pasivace za důsledek snížení reaktivity částic nZVI. Je to způsobeno tím, že se při těchto podmínkách brání přenosu elektronů z kovového jádra na povrch.^[24] Při pH roztoku nad 7,8 mají částice nZVI negativní povrchový náboj, což má za následek snížení adsorpce kovových aniontů na povrch částic v důsledku elektrostatického odpuzování. Negativní povrchový náboj je na druhou stránku příznivý k adsorpci kovových kationtů. Některé kovy, například Cd, Zn, Co, jsou při vysokém pH imobilizovány srážením, kdy vznikají hydroxidy těchto kovů.^[24]

1.2.8 Bimetalické nanočástice

Částice nZVI jsou nejvíce studovaným nanomateriálem v aplikaci při odstraňování znečišťujících látek v životním prostředí. Umožňují redukci, adsorpci, oxidaci a/nebo vysrážení nebezpečných kontaminantů.^[27] Díky svému velkému specifickému povrchu jsou však extrémně reaktivní a mají tendenci reagovat spontánně s okolním médiem, podléhat stárnutí a agregovat. Tyto jevy snižují jejich reaktivitu a tím se snižuje

účinnost částic dekontaminovat okolí.^[26, 27] Ke zvýšení reaktivity částic se připravují hybridní nanočástice tzv. bimetalické nanočástice.^[27] Jedná se o částečné pokrytí korozivního kovu, jako je Fe nebo Ni, ušlechtilým kovem například Pd, Pt, Ag, Ni, nebo Cu, tedy kovem, který se často používá pro katalýzu. Přítomnost ušlechtilého kovu zvyšuje rychlost reakce, což vede k účinnějšímu odstranění znečišťujících látek.^[24, 27]

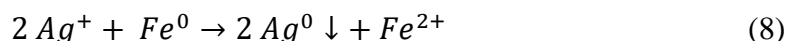
Bimetalické nanočástice se syntetizují různými způsoby. Částice nZVI se mohou vložit do ethanolového roztoku, který obsahuje daný ušlechtilý kov. Podobně lze ušlechtilý kov mít přítomen ve vodě ve formě malého množství soli, která daný kov obsahuje. Princip syntézy je však stejný a dochází k redukci ušlechtilého kovu na povrchu železa.^[24] Výsledné nanočástice s kovovým jádrem Fe⁰ mají na povrchu tenkou diskontinuální vrstvu ušlechtilého kovu.^[24] Hybridní částice vykazují více funkcí a jedinečné vlastnosti.^[26] Nevýhodou použití tohoto typu částic je jejich potenciální krátká životnost v důsledku povrchové pasivace. Některé typy bimetalických částic například Fe_Pd vykazují změny ve struktuře, které vedou ke snížení reaktivity.^[24] V tomto případě se doporučuje zavést ušlechtilý kov do nZVI až v době, kdy se částice mají aplikovat do znečištěného prostředí.^[24]

1.2.9 Syntéza a struktura částic nZVI_Ag

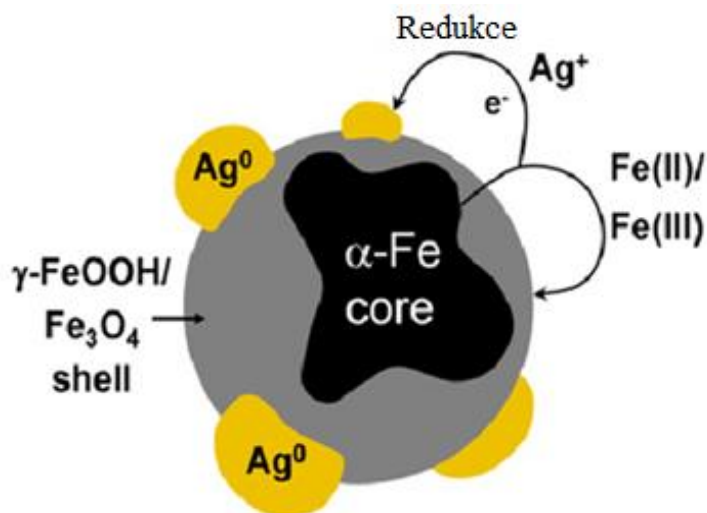
Nanočástice stříbra se používají převážně díky svým baktericidním a fungicidním vlastnostem. Setkáváme se s nimi v kosmetice, v textilu nebo v lékařství.^[27] Není přesně určeno, jakým způsobem nanočástice Ag působí baktericidně a fungicidně, ale je navrženo několik mechanismů, jak se tyto částice chovají. Buď jsou adsorbovány na povrch buněčné membrány, což má za následek propustnost a poruchy dýchání buňky, nebo mohou vyvolat tvorbu volných radikálů a poškodit membránu. Posledním návrhem je, že mohou proniknout dovnitř bakterií a uvolnit v nich ionty stříbra, které dále ovlivňují proteiny.^[27]

Stříbrné nanočástice se přidávají k částicím nZVI za účelem vzniku bimetalických nanočástic nZVI_Ag. Příprava těchto bimetalických částic je založena na přímé redukci, viz rovnice 8.^[24] Kovové železo z jádra částic nZVI redukuje stříbrné ionty z vodného roztoku.^[26, 27] Zredukované kovové stříbro Ag⁰ se ukládá na povrchu částic nZVI. Samotné nZVI je částečně oxidováno za vzniku hydroxidů a oxidů železa. Reakce je jednoduchá a rychlá. Lze ji provést ve velkém měřítku s kontrolovatelným obsahem a velikostí stříbrných nanočástic.^[27] Železné jádro těchto částic je feromagnetické, takže částice nZVI_Ag lze snadno oddělit z vodného roztoku pomocí magnetu. Nanočástice Ag v tomto

hybridním útvaru přispívají svými baktericidními a fungicidními vlastnostmi a zvyšují účinnost odstraňování kontaminantů ve vodě.^[26]



Připravené částice nZVI_Ag se skládají ze 4 krystalických fází,^[26] viz obr. 3.^[27] Jádro tvoří nulamocné železo α -Fe. Na povrchu částice je navázané kovové stříbro Ag^0 , které vzniklo redukcí své soli Ag^+ .^[26, 27] Další fáze jsou obsaženy v plášti částic nZVI, které vznikly při oxidaci. Povrch nZVI se skládá z maghemitu γ - Fe_2O_3 nebo magnetitu Fe_3O_4 a lepidokrocitu γ - $FeOOH$.^[26, 27] Při syntéze se dá kontrolovat výsledné složení a velikost částic nZVI_Ag. Zvýší-li se koncentrace roztoku soli Ag^+ , tak se v reakční směsi zvětší i velikost nanočástic Ag . Tím vzroste hmotnostní procento kovového stříbra navázaného na částici nZVI. Vzrůst množství částic Ag^0 má za následek snížení množství ostatních fází železa.^[26]



Obr. 3: Struktura bimetalické nanočástice nZVI_Ag^[27]

1.2.10 Vlastnosti a aplikace částic nZVI_Ag

Hybridní nanočástice nZVI_Ag vykazují díky kombinaci dvou kovů lepší vlastnosti než samostatné nanočástice Ag a nZVI. Fáze Fe^0 je zodpovědná za redukční a adsorpční mechanismy při odstraňování znečišťujících látek.^[26] Kovové stříbro Ag^0 na povrchu částic nZVI_Ag slouží jako katalyzátor k urychlení redukce kontaminantů zvláště dusičnanů. Katalyzuje dechloraci a debromaci halogenových organických sloučenin a inhibuje mikrobiální růst.^[26]

Částice nZVI_Ag jsou stabilní během dlouhodobého zahřívání a během dlouhodobého působení ultrazvuku nenastává uvolňování stříbra z povrchu částic nZVI.^[27]

Částice mohou být použity pro odstranění kontaminujících látek a odseparovány z daného prostředí, aniž by do něj pronikly nanočástice Ag.^[26] V některých případech nanočástice Ag nehrají v odstranění znečišťujících látek žádnou roli, například při odbourávání fosfátu. V takovém případě je výhodnější připravit částice s menším množstvím stříbra.^[26]

Ve stavu suchého prášku jsou částice nZVI_Ag stabilní i během skladování na vzduchu.^[26, 27] To značí, že oxidický plášť práškových částic způsobuje účinnou pasivaci kovového železného jádra Fe⁰. Fáze kovového stříbra Ag⁰ zůstává na vzduchu také stabilní, neoxiduje se.^[27] Ve vodě částice nZVI_Ag vykazují ve svém složení časem změny. Obsah kovového železa Fe⁰ v jádře a množství kovového stříbra Ag⁰ na povrchu částic časem klesá.^[26]

Tyto částice se používají v pokročilých technologiích pro antimikrobiální a redukční úpravy vod.^[27] Částice nZVI_Ag se používají pro sanaci životního prostředí, které může být znečištěno toxickými těžkými kovy, halogenovanými organickými látkami nebo pesticidy.^[27] Aplikují se do životního prostředí pro odstranění fosfátů, dusičnanů a halogenových aromátů.^[26] Používají se i pro své baktericidní účinky. Existuje celá řada mikroorganismů patogenů způsobující nemoci (bakterie *Salmonella enterica*, *Staphylococcus aureus* ad.), prvoků (*Giardia lamblia*), hub (*Candida*) až virů (virus hepatitidy A) proti, kterým se mohou částice použít.^[27]

1.3 RTUŤ

Rtuť se řadí spolu se zinkem a kadmiem do 12. skupiny periodické tabulky prvků. Elektronová konfigurace pro tuto skupinu je obecně $ns^2(n-1)d^{10}$.^[28, 29] Skupina se řadí do *d*-bloku a jedná se tedy o přechodné prvky. Stabilně zaplněné *d*-orbitály způsobují, že prvky nevykazují tolik vlastností, které jsou pro přechodné prvky charakteristické, například oproti prvkům z 11. skupiny nejsou schopny k vazebným účelům využít *d*-elektrony.^[28] Maximální oxidační stav prvků 12. skupiny je +2. Rtuť, oproti zinku a kadmiu, vystupuje i v oxidačním stavu +1 ve formě kationtu Hg_2^{+2} s vazbou *Hg* – *Hg*. Nepřechodným prvkům se podobají tím, že jejich sloučeniny jsou převážně bezbarvé a diamagnetické, ale narozdíl od nich tvoří stabilní komplexy s halogenidy, aminy, kyanidy a tvoří π -komplexy s CO, NO a olefiny.^[28] Vazby v jejich sloučeninách jsou převážně kovalentní. V koordinačních sloučeninách upřednostňují tetraedrické uspořádání s koordinačním číslem 4. Koordinační sloučeniny Hg^{2+} jsou charakteristické svým lineárním uspořádáním s koordinačním číslem 2.^[28]

Prvky podskupiny zinku se vyskytují v rudách. Kadmium doprovází rudu zinku sfalerit ZnS_2 jako příměs ve formě sulfidu kademnatého. Při zpracování rud dochází k redukci prvků, jejich destilaci a následně se čistí elektrolyticky. Rtuť se vyskytuje v rumělce jako sulfid rtuťnatý. Čistá rtuť se z ní dostává několika postupy a čistí se destilací. Oproti zinku a kadmiu je rtuť ušlechtilý kov.^[29] Důležité jsou i slitiny těchto prvků s jinými kovy tzv. amalgámy. Amalgámy zinku se používají jako redukční činidla. Slitiny kadmia vedou dobře elektrický proud a amalgámy rtuti se používají v zubním lékařství.^[28] Z biologického hlediska patří zinek k důležitým minerálním látkám pro lidský organismus. Kadmium a rtuť se řadí k nejtoxičtějším sloučeninám vůbec.^[28]

1.3.1 Výskyt, těžba a využití rtuti

Rtuť se v životním prostředí vyskytuje jak z přírodních, tak i z antropogenních zdrojů.^[30] Vyskytuje se v kovové formě, v anorganických nebo organických komplexech.^[30] V zemské kůře je zastoupena vzácně v průměru 0,08 gramů na tunu horniny.^[33, 34] Přírodní rtuť je směsí 7 stabilních izotopů v zastoupení 0,15 % izotopu ^{196}Hg ; 9,97 % izotopu ^{198}Hg ; 16,87 % izotopu ^{199}Hg ; 23,10 % izotopu ^{200}Hg ; 13,18 % izotopu ^{201}Hg ; 29,86 % izotopu ^{202}Hg a 6,87 % izotopu ^{204}Hg . Izotopově čistá rtuť ^{198}Hg se připravuje bombardováním neutronem přírodního izotopu zlata ^{197}Au .^[34]

Významnou rudou rtuti je rumělka neboli cinnabarit.^[28] Jedná se o červený sulfid rtuťnatý, ve které bývá i v nepatrném množství obsažena i ryzí rtuť.^[28, 34] Těží se v šachtách nebo v povrchových lomech, rafinuje se flotací a získává se z ní čistá rtuť.^[34] Dalšími známými nerosty rtuti jsou tilmannit $HgSe$, coloradoit $HgTe$, kalomel Hg_2Cl_2 a coccinit Hg_2I_2 .^[28] Ve stopovém množství se rtuť vyskytuje v ložiskách minerálů rud jiných těžkých kovů.^[31, 32] Největší světovou dodávku rtuti poskytuje Čína poté Kyrgyzstán a Chile.^[34] Kovová rtuť se vyskytuje obvykle s rumělkou a v kapkách nebo větších tekutých hmotách blízko sopek nebo horkých pramenů.^[34] Takto přirozeně vyskytující se rtuť v životním prostředí může být distribuována jinými přírodními procesy, například sopečnou činností.^[31, 32] Do ovzduší může být uvolněna zvětráváním hornin obsahující rumělku nebo z antropogenních zdrojů, například při spalování fosilních paliv.^[30] Rtuť je přítomna v povrchových a podzemních vodách v anorganické i organické formě.^[33] Její koncentrace ve vodách bývá pod $1 \mu g \cdot l^{-1}$.^[32] Vyšší koncentrace je způsobena přítomností ložiska jejich nerostů nebo se jedná o následek znečištění dané oblasti.^[33] V nekontaminované vodě je přítomna ve formě Hg^{2+} .^[31]

Ryzí rtuť se získává pražením rumělky v proudu vzduchu při teplotě 600 °C, následnou kondenzací par a přečištěním destilací.^[31] K její výrobě se mohou použít i jiné rudy bohaté na rtuť, které se zahřívají páleným vápnem a rtuť se poté vydestiluje.^[28, 29] Kvůli toxickým vlastnostem rtuti se zavedly přísné kontroly, aby nedocházelo ke znečištění okolního prostředí. Proto se pro těžbu rtuti upřednostňují bezpečnější metody.^[34] V těchto metodách se využívá toho, že rumělka je snadno rozpustná v roztocích chlornanu sodného nebo sulfidu sodného. Z těchto roztoků se poté rtuť získává následným srážením se zinkem, hliníkem nebo elektrolyzou.^[34]

Po průmyslové revoluci v 19. století se začala rtuť používat v průmyslových procesech.^[31] Je využívána jako surovina v průmyslových, zemědělských fungicidech a léčivech. Její sloučeniny se používají s jinými látkami jako konzervační látky nebo antiseptika.^[31, 32] Používá se v měřicí a vakuové technice, v chemické technologii, v elektrických zařízeních.^[28, 33] Využívá se vlastností, že rtuť nenavlhne ani nedeří na skle, v celém jejím objemu dochází k rovnoměrné expanzi a že má vysokou hodnotu hustoty 13,53 g·cm⁻³.^[28, 34] Díky její dobré elektrické vodivosti se používá ve spínačích, usměrňovačích, rtuťových člancích, lampách a elektrodách.^[31, 32] V rtuťových výbojkách se využívá modravé záři bohaté na ultrafialové světlo. Toto záření vzniká v trubičce z taveného křemene, kde proniká elektrický výboj skrz rtuťové páry v inertním plynu.^[34] Bývá součástí teploměrů, barometrů a různých laboratorních přístrojů, například v polarografii se používá rtuťová kapající elektroda.^[29, 32]

Rtuť se používá dále jako katoda při elektrolyze solanky. Během tohoto procesu se na anodě uvolňuje plynný chlor a na katodě se rozpouští uvolněný sodík a vzniká kapalný amalgám.^[32, 34] Amalgámy jsou tekuté i tuhé slitiny rtuti s jinými kovy. Amalgámy se sodíkem se využívají jako silná redukční činidla. Oproti pevnému sodíku mají výhodu, že se s nimi snadněji manipuluje a nejsou tak reaktivní při kontaktu s vodou. Slitiny rtuti se stříbrem a cínem se používají v zubním lékařství jako výplně do zubů po odstranění zubního kazu.^[31, 33] Její průmyslové využití klesá a je ovlivněno legislativou z důvodu ochrany životního prostředí.^[31]

1.3.2 Vlastnosti rtuti a její sloučeniny

Rtuť je hustý stříbrolesklý kov.^[28] Za normální teploty a tlaku je v kapalném stavu.^[31] Je vodivá, těkavá a na vzduchu stálá.^[28] Její valenční stavy jsou +1, +2.^[29] Teplota varu rtuti je 356,9 °C a teplota tání je -38,87 °C.^[28] Za teplot 300–350 °C se oxiduje na oxid rtuťnatý a při teplotách nad 400 °C se rozkládá zpět.^[28, 34] Je to kov ušlechtilý, tudíž

nerеагује s kyselínou chlorovodíkovou a se zředěnou kyselínou sírovou.^[29] Rozpouští se ve zředěné i koncentrované kyselině dusičné za vzniku dusičnanu rtuťného nebo dusičnanu rtuťnatého a oxidů dusíku. Za horka se rozpouští i v koncentrované kyselině sírové za vzniku síranu rtuťnatého a oxidů síry.^[28, 29] Otrava rtuťí může být důsledkem vdechování jejich par, absorpcí rtuti kůží nebo při požití jejich rozpustných sloučenin.^[34] Její páry jsou prudce jedovaté a mohou způsobit bolesti hlavy, ztrátu paměti nebo třes.^[28] Její anorganické i organické formy jsou velice toxické a nejvíce poškozují ledviny.^[30]

1.3.3 Rtuťné a rtuťnaté sloučeniny

Sloučeniny rtuti v oxidačním stavu +1 obsahují dvojjaderný ion s kovalentní vazbou Hg-Hg a zapisuje se jako Hg_2^{2+} . Většina rtuťných sloučenin je bílá a ve vodě špatně rozpustná až nerozpustná.^[28] Výjimkami jsou chloristan rtuťný a dusičnan rtuťný, které rozpustné jsou. Dusičnan se navíc v alkalickém prostředí disproportionuje na rtuť a rtuťnatou sloučeninu.^[28, 29] Disproporcionace rtuťné soli způsobuje, že se vyskytuje málo komplexních sloučenin se rtuťným iontem.^[28] Nejznámější sloučeninou je chlorid rtuťný tzv. kalomel Hg_2Cl_2 .^[28] Kalomel je bílý prášek, který je nerozpustný ve vodě nebo ve zředěných kyselinách.^[28] Používá se k přípravě kalomelových elektrod a antiseptických mastí.^[28, 34]

Většina rtuťnatých solí se připravuje oxidací rtuťných solí nebo reakcí oxidu rtuťného s příslušnou kyselinou. Iontové sloučeniny například HgF_2 , $HgSO_4$, $Hg(NO_3)_2$, $Hg(ClO_4)_2$ ve vodném roztoku disociují a podléhají hydrolyze. Kyanidy, thiokyanatany, chloridy a bromidy rtuťnatých solí jsou rozpustné, ale jsou disociovány málo.^[28] Rtuť ve stavu +2 má na rozdíl od Hg_2^{2+} silný sklon ke tvorbě komplexních sloučenin. V koordinačních sloučeninách tvoří lineární, tetraedrická a oktaedrické uspořádání.^[28, 29]

Nejběžnější sloučeninou Hg^{2+} je chlorid rtuťnatý $HgCl_2$. Jedná se o extrémně toxickou látku, která je bezbarvá a bez zápachu. I přes vysokou toxicitu se používá například v zemědělství jako fungicid, v medicíně jako lokální antiseptikum, v chemickém průmyslu katalyzuje reakci při výrobě vinylchloridu a používá se jako výchozí látka pro výrobu dalších sloučenin rtuti.^[34] Dalším známým halogenidem rtuti je jodid rtuťnatý HgI_2 . Je to červený krystalický prášek, který je rozpustný v roztocích alkalických jodidů za vzniku jodortuťnatanů. Při důkazových reakcích se používá dihydrát tetrajodortuťnatanu draselného $K_2[HgI_4] \cdot 2H_2O$, který je v prostředí hydroxidu draselného známý pod názvem Nesslerovo činidlo a používá se k důkazu amonných iontů. Další známou sloučeninou je oxid rtuťnatý HgO . Rozlišuje se jeho červená a žlutá modifikace.^[33] Směs s grafitem

se používá jako elektroda v elektrických člancích oxidu zinečnatého a oxidu rtuťnatého a v rtuťových bateriích. Při teplotách nad 400 °C se oxid rtuťnatý rozpadá zpět na elementární rtuť a kyslík.^[34] Sloučenina dusičnanu rtuťnatého $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ se připravuje reakcí rtuti s nadbytkem koncentrované kyseliny dusičné. Jiným způsobem přípravy je reakce oxidu rtuťnatého s kyselinou dusičnou. Ve výsledném roztoku poté krystalizuje ve velkých bezbarvých krystalech jako dihydrát. V roztoku se krystaly snadno hydrolyticky štěpí, a proto se udržují v nadbytku kyseliny dusičné.^[28]

1.3.4 Organické sloučeniny rtuti

V organických sloučeninách bývá mezi rtuťí a uhlíkem kovalentní vazba, která je citlivá na světlo, ale je stabilní na vzduchu.^[35] Tento druh sloučenin se kvalifikuje jako organokov.^[36] Komplexní ionty rtuti se mohou spojovat i s jinými prvky. Toxicita jednotlivých sloučenin závisí na formě rtuti, které jsou lidé nebo zvířata vystaveni.^[35] Podle typu organické formy rtuti a povaze expozice se mohou tyto látky do organismu dostat inhalační, orální nebo dermální cestou.^[37]

Některé sloučeniny vykazují antibakteriální a fungicidní vlastnosti, například aromatické sloučeniny - octan fenylртуťnatý, fenylртуť a ethoxyethylртуť.^[37, 38] Tyto toxické látky se používaly jako pesticidy a fungicidy. Vzhledem k značnému znečištění životního prostředí po jejich využití bylo jejich používání zakázáno.^[36] V životním prostředí se vzácně vykytuje ethylртуť. Je velice nestabilní a její formace v přírodě není známá. Ve formě thiomersalu se však používá pro konzervaci vakcín. Vakcína je tak chráněna před bakteriemi, které by ji mohly znehodnotit.^[36] Další známou organickou sloučeninou rtuti je dimethylртуť. Jedná se o bezbarvou kapalinu, která je snadno fotodegradovatelná.^[35] Rozkládá se jen v silných oxidačních činidlech. Má velmi vysoký tlak par, je hydrofobní a netvoří komplexní sloučeniny.^[36] Používá se při kalibraci, při výrobě jiných sloučenin nebo jako referenční materiál v nukleární magnetické rezonanční spektroskopii. Na rozdíl od ostatních forem rtuti je extrémně toxická. Absorbuje se v celém svém množství téměř okamžitě přes neporušenou kůži.^[37]

Nejběžnější organickou sloučeninou, které jsou lidé vystaveni je monomethylртуť (MMHg).^[39] Ve své čisté formě je to velmi stabilní bílá krystalická látka.^[35] V horké koncentrované mineralizující kyselině se rozkládá velice pomalu až několik stovek dnů. Pro její rozklad se musí použít velice silná oxidační činidla jako manganistan nebo peroxid. Její degradace v životním prostředí je zprostředkována mikrobiální demethylací.^[36] Vazba C-Hg je náchylná k fotochemickému štěpení za přítomnosti

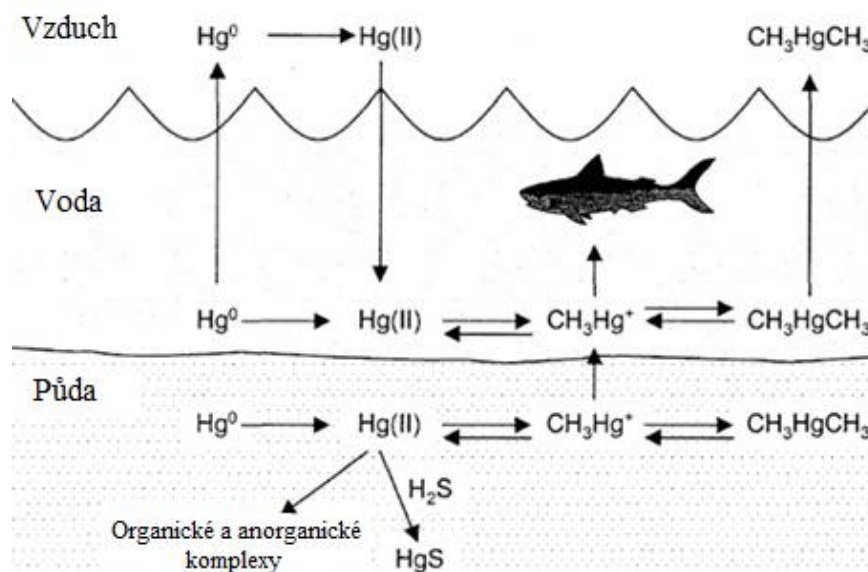
UV/VIS záření a vzniká tak methylrtuťný kation CH_3Hg^+ .^[36] V životním prostředí se tento kation volně nevyskytuje. Je koordinován s jinými ligandy za vzniku komplexů obsahujících ve funkčních skupinách například síru, hydroxid, amin nebo kyslík.^[36] MMHg nemá průmyslové využití, a proto není do přírody vypouštěna ve formě odpadů.^[38] Vzniká přírodními procesy za účasti určitých mikroorganismů methylací anorganické rtuti ve vodě.^[35, 38] Bioakumuluje se ve sladkovodních i v mořských rybách podle množství přeměněné MMHg ve vodě.^[35] Konzumací těchto ryb se dostává tato toxická látka i do těl mořských savců a lidí. Jedná se o nejčastější kontaminující látku z ryb na celém světě.^[38] Vstřebává se do těla žaludkem a střevy. Je to silný neurotoxikant. Expozice MMHg během těhotenství může poškodit vývoj mozku plodu, protože snadno prochází placentární bariérou.^[35] Mnoho výzkumů se proto soustřeďuje na sledování hladin MMHg v rybách a u obyvatel přímořských států, kvůli jejich častější konzumaci ryb. Proto je toxicita této látky podrobněji prostudována v porovnání s ostatními sloučeninami rtuti.^[36]

1.3.5 Rtuť v životním prostředí

Rtuť se může ve svém cyklu v životním prostředí přirozenými procesy a podle okolních podmínek měnit z jedné své formy na jinou. Všechny její formy jsou toxické a ovlivňují životní prostředí a organismy v závislosti na tom, v jaké formě a v jakém množství se rtuť vyskytuje.^[34] Množství rtuti a sloučenin rtuti ve vzduchu se pohybuje v rozmezí 2-10 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.^[31] V podzemních a povrchových vodách zřídka překračují koncentraci 0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.^[31] V dešťové vodě se průměrné množství rtuti pohybuje okolo 1 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$.^[31] Vyšší koncentrace jsou způsobeny kontaminací vod blízko těžebních oblastí, přírodními zdroji nebo antropogenními zdroji. Sloučeniny rtuti jsou ve vodě různě rozpustné, což může hrát roli v jejich výsledné toxicitě.^[30, 31] Páry elementární rtuti jsou nerozpustné.^[31] Při 25 °C má elementární rtuť rozpustnost 5,6·10⁻⁵ $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.^[36] Anorganická forma rtuti například chlorid rtuťnatý je snadno rozpustný.^[36] Při 20 °C má rozpustnost 69 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.^[33] Organická forma chloridu methylrtuti je méně rozpustná.^[31] Při 20 °C má hodnotu rozpustnosti 0,1 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.^[36] Tato látka je díky své malé rozpustnosti ve vodě považována za relativně rozpustnou v tucích.^[30, 31]

Přirozený globální cyklus rtuti zahrnuje - vypaření z půd a povrchových vod, transport atmosférou, depozici rtuti zpět do půd a povrchových vod, adsorpci sloučenin do půdy a opětovné vypaření z půdy a vody. Neustálé emise, depozice, uvolňování a přeměny na jiné formy rtuti znesnadňují sledování pohybu rtuti a sloučenin rtuti

v životním prostředí. Obr. 4 znázorňuje přeměny rtuti na jiné formy v různých místech jejího výskytu.^[31]



Obr. 4: Cyklus rtuti v životním prostředí^[30]

Elementární rtuť je nejjednodušší formou v přírodě. V biosféře je vysoce mobilní a cykluje mezi atmosférou a zemským povrchem. Může být zachycena povrchovými půdami nebo vodními plochami.^[34] Do atmosféry se dostane po uvolnění z rud, z minerálních usazenin v zemské kůře nebo z úniku v průběhu průmyslových procesů jako jsou spalování, těžba, výroba chloru.^[34, 40] Může se následně přeměňovat na anorganickou rtuť Hg^{2+} ve vodách i v půdách, jak je znázorněno na předešlém obr. 4.^[30, 40] Anorganickou formu rtuti lze odstranit ze vzdušných emisí ve srovnání s elementární rtuť poměrně snadno.^[34] Rtuťnatý kation se může vázat na částice sedimentů a převést se tak na nerozpustný sulfid rtuťnatý HgS . Dále se může vysrážet i do rozpustnějších forem a znovu tak vstoupit do vod nebo atmosféry.^[41] Ve sladkých i slaných vodách se anorganická rtuť přeměňuje methyloací na kation monomethylrtuti CH_3Hg^+ . Tento kation je schopný se bioakumulovat v tělech některých ryb.^[30, 41] Proces methylace je podrobněji popsán v následující kapitole 1.3.6. Kation CH_3Hg^+ se dále může přeměnit na dimethylrtuť, která je přítomna v půdách a ve vodách, ze kterých se může vypařit zpět do atmosféry.^[30]

1.3.6 Methylace a demethylace různých forem rtuti

Rtuť vstupující do oceánů, jezer a řek se převádí na monomethylrtuť (MMHg) methyloací pomocí vodní biotopy. Ke konverzi dochází primárně u mikroorganismů.^[30] MMHg po uvolnění z mikroorganismů vstupuje do potravinového řetězce vlivem rychlé difuze.^[31] Methylovaná forma rtuti se začne v potravinovém řetězci bioakumulovat v menších

rybách. Poté se konzumací těchto ryb dostává do větších dravých ryb a řetězec takto může pokračovat až do bodu, kdy se může této toxické sloučenině vystavit i divoká zvěř nebo lidé.^[30] Množství MMHg v životním prostředí závisí především na rovnováze mezi bakteriální methylací a demethylací.^[31] K samotné methylaci anorganické rtuti dochází dvěma způsoby. Biotickou methylací, která je způsobena bakteriemi a abiotickou methylací probíhající bez účasti těchto bakterií.^[36]

Nejčastějším typem bakterií při biotické methylaci ve vodním prostředí jsou bakterie redukující sírany tzv. sulfate-reducing bacteria (SRB).^[36, 42] SRB jsou staršími typy bakterií, které se v přírodě vyskytují v komplexech jako různé heterogenní skupiny. Jsou aktivní ve vodě, ve sladkovodním sedimentu, a v jiných prostředích s nízkým obsahem kyslíku.^[36] Nejlépe charakterizovanými SRB jsou čeledi *Desulfovibrionaceae*, *Desulfobacteriaceae* a *Desulfobulbaceae*. Společným rysem této skupiny je schopnost používat sírany jako akceptory elektronů v anaerobním dýchání.^[36, 43] Vzniká tak sulfid, který s anorganickou rtutí Hg^{2+} reaguje za vzniku nerozpustného sulfidu rtuťnatého HgS . Jedná se o základní mechanismus biotické methylace. Zvyšuje se tak hladina dostupné rtuti pro biologickou transformaci. Dále se vytváří i rozpustné komplexy rtuť-sulfid $Hg[SH]_2$, které přispívají k mírnému zvýšení rozpustnosti rtuti.^[43] Předpokládá se, že tyto komplexy pronikají buněčnými membránami do bakterií, ve kterých probíhá následná methylace.^[36] Tyto komplexy představují zdroj rtuti, která je pak dále dostupná pro methylaci. V přírodních vodách se vyskytují sloučeniny jako $HgCl_2$, $Hg(OH)_2$, $(HgCl_4)^{2-}$.^[36, 43]

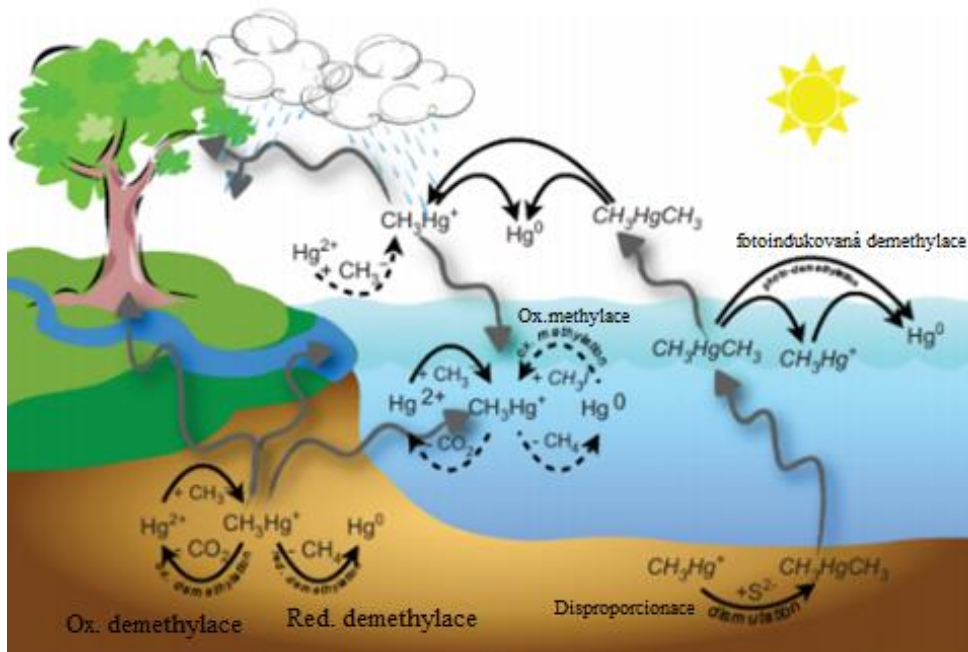
Na biotickou methylaci má především vliv přítomnost bakterií, koncentrace síranů, koncentrace anorganické rtuti, přítomnost rozpuštěných organických látek, pH a teplota.^[42] K udržení optimální aktivity bakterií SRB musí být přítomno dostatečné množství síranu. Je-li ve vodě vysoká hladina síranů, značí to, že ve vodě není dostatek Hg^{2+} pro tvorbu HgS a jiných rtuť-sulfid komplexů.^[36] Ke snížení tvorby MMHg vede inhibice redukce síranů. Specifickým inhibátorem je například molybdenan.^[43] Biologickou dostupnost Hg^{2+} reguluje dále přítomnost rozpuštěných organických sloučenin tzv. dissolved organic matter (DOM).^[36] DOM slouží jako organický substrát pro mikroorganismy. Jejich přítomnost zvyšuje mobilitu Hg^{2+} . DOM mohou vytvářet komplexy se vzniklým MMHg a zvyšovat tak jeho koncentraci ve vodě, a tím zvýšit i rychlost bioakumulace.^[36] DOM s vysokým obsahem síry mohou však Hg^{2+} vázat tak silně, že nenastane methylace. Velké molekuly DOM se mohou vázat na vzniklý MMHg a snížit tak jeho biologickou dostupnost. Zvýšená tvorba MMHg bývá za podmínek nízkého pH. Jedno z možných vysvětlení, proč se tak děje je, že při nižším pH prostředí dominují ty bakterie, které methylaci způsobují.

Dalším faktorem podporujícím metylaci anorganické rtuti je teplota. Vyšší teploty podporují metylaci rtuti, protože se urychlí bakteriální aktivita.^[38]

Abiotická methylace anorganické rtuti se vyskytuje v prostředích, kde je aktivita bakterií nepravděpodobná, například ve svrchní vrstvách atmosféry a v polárních oblastech.^[42] Methylace probíhá extracelulárními enzymy nebo jinými abiotickými procesy, které jsou iniciovány bakteriálním produktem.^[40] Průběh je čistě chemickou cestou. Jedna cesta je, že přeměna Hg^{2+} probíhá při aerobních podmínkách, tzn. oxidační metylací. Methylace anorganické rtuti probíhá pouze, vyskytuje-li se v prostředí vhodný donor methylové skupiny - jedná se o transmethylaci.^[42] Nejčastějšími donory methylových skupin jsou methyljodid, dimethylsulfid, fulvokyseliny a huminové kyseliny.^[43] Methylace může být dále způsobena methylkobalaminem, který je schopen v nepřítomnosti enzymů přenést svou methylovou skupinu na Hg^{2+} a vzniká tak MMHg. Tato látka se používá k syntéze MMHg a k izotopovému značení sloučenin MMHg.^[41]

V životním prostředí probíhá také demethylace MMHg. Ta opět může být způsobena bakteriální aktivitou nebo chemickou cestou.^[42] Bakterie způsobující demethylaci jsou například *Desulfovibrio desulfuricans*, *Selenomonas ruminantum* a *Megasphaera elsdenii*. Demethylace MMHg probíhá oxidační i redukční cestou. Oxidační demethylace probíhá výrazněji ve sladkovodních sedimentech a produkuje zpátky toxickou Hg^{2+} a oxid uhličitý. Redukční cesta dominuje v mořském prostředí a vede k tvorbě methanu a elementární rtuti.^[38] Rozklad může být zprostředkován fotoindukovanou demethylací. MMHg je degradována ultrafialovým zářením (100-400 nm) i viditelným světlem (400-800 nm). Proces je řízen vlnovou délkou a její intenzitou. Kratší vlnové délky účinněji štěpí vazbu C-Hg.^[38]

Na obr. 5 je znázorněn souhrn methylačních a demethylačních drah v životním prostředí. Plné černé šipky označují hlavní procesy – oxidační a redukční demethylaci a fotoindukovanou demethylaci. Přerušované černé šipky označují vedlejší reakci, kterou je oxidační methylace. Procesy jsou jednosměrné a ne rovnovážné. Vyskytuje-li se reverzní reakce, tak je způsobena jiným druhem bakterií a za jiných podmínek okolí. Šedé šipky značí křížení toků mezi monomethylrtutí a dimethylrtutí.^[36] Z obrázku je patrné, že kation CH_3Hg^+ se dostává do vody nejen metylací, ale i z atmosféry a z půd.^[36] Ne všechna rtuť z atmosféry je ve vodním ekosystému dostupná pro biologickou metylaci. Jisté množství rtuti se usadí na dno vodního prostředí a deponuje se do sedimentu bez jakékoli další transformace. Sediment však může zpětně uvolnit tuto toxickou formu rtuti zpátky do vody.^[41]



Obr. 5: Souhrn methylačních a demethylačních drah v životním prostředí^[36]

1.3.7 Expozice a toxicita rtuti a sloučenin rtuti

Rtuť v životním prostředí je vysoce perzistentní a má schopnost bioakumulace.^[35] Nejvíce se akumuluje v játrech a ledvinách, menší množství se vylučuje ve svalech a mozku. U zvířat je ukazatelem expozice MMHg kožovina, kvůli redistribuci rtuti z jiných orgánů.^[37] Rtuť může způsobovat několik toxických účinků včetně teratogenity, nefrotoxicity (poškození ledvinové tkáně) nebo poškození kardiovaskulárního systému.^[35] Podle mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny patří organické sloučeniny rtuti do potenciálních karcinogenů pro lidi, skupina 2B dle IARC. Elementární rtuť a její anorganické sloučeniny nejsou klasifikovány za karcinogenní, skupina 3 dle IARC.^[38] Klinické příznaky, které nastávají po expozici různých forem rtuti, zahrnují nevolnosti, bolest břicha, paralýzu, ztrátu paměti a poškození ledvin.^[38]

Všechny formy rtuti jsou toxické pro člověka i životní prostředí. Podle způsobu expozice a druhu sloučeniny se liší jejich toxické účinky. Faktorů, které ovlivňují míru toxicity je však více.^[40] Jak moc vystavení těchto toxických látek ovlivní zdraví člověka, záleží na množství dané látky, na době trvání vystavení této látky (akutní, chronická), na zranitelnosti a životní fázi exponované osoby. V raném věku jsou zaznamenány nejnebezpečnější účinky.^[40] Důležitým aspektem je také fyzická dostupnost pro expozici, absorbovatelnost do krevního oběhu organismu, vnitřní transport uvnitř organismu do tkáně, například prostup střešní membránou, akumulace, biomodifikace a detoxikace ve tkáních a vylučování z nich.^[40] Zdrojem expozice rtuti bývá u lidí pracoviště, například

závody pro výrobu alkalických chloridů, nebo těžba a dolování jiných kovů extrahovaných pomocí rtuti. Vystavení sloučenin rtuti může být i z lokálního znečištění vody nebo vzduchu. Zdrojem expozice sloučenin rtuti je i potrava, zejména ryby.^[35]

Téměř 100 % MMHg se při konzumaci kontaminovaných ryb dostane do krevního řečiště. Následně je transportována do ledvin, jater, nervové soustavy a částečně i do mozku, kde se ukládá. V lidském organismu je stabilní a rozkládá se pomalu. Střední poločas rozpadu MMHg na elementární rtuť je pro lidský organismus 44-80 dnů.^[41] Akutní vystavení vysokým hladinám MMHg má pro člověka za následek negativní účinky na centrální nervovou soustavu. Může nastat hluchota, slepota a zhoršení vědomí.^[39] Při chronické expozici MMHg u lidí se opět projevují účinky na centrální nervovou soustavu, které zahrnují rozmazané vidění, zúžení zorného pole, malátnost, řečové obtíže a parestezie (pocit píchání či pálení kůže).^[39] Děti narozené ženám, které byly vystaveny MMHg vykazovaly vývojové abnormality, mentální retardaci, ataxii (porucha koordinace pohybů), slepotu nebo mozkovou obrnu.^[38, 39]

Anorganickým sloučeninám rtuti nebývá populace obvykle vystavena. Tento typ sloučenin se používal v projímadlech, krémech a v latexových barvách až do roku 1990.^[39] Příměs sloučenin rtuti zabraňoval růstu bakterií a hub. Výroba většiny produktů je dnes zakázána, stále se však používá chlorid rtuťnatý jako dezinfekční prostředek nebo pesticid. Expozice této látky u zvířat vedla ke vzniku nádorů žaludku, štítné žlázy a ledvin.^[31, 39] Akutní expozice anorganické rtuti, která nastane při konzumaci, se projevuje podrážděním zažívacího systému. Způsobuje nevolnost, zvracení a silné bolesti břicha.^[38, 39] Chronická expozice vyvolává toxické účinky, které se projevují hlavně v ledvinách.^[33, 39]

Pro nervový systém je jedovatá i elementární rtuť. Hlavním zdrojem její expozice je vdechování jejich par. Rtuť je tak absorbována plícemi do krevního řečiště a transportována do mozku.^[35] Při nízkých koncentracích par rtuti se mohou objevit neurologické poruchy. Při vysokých koncentracích může nastat i závažné poškození plic.^[38] Během akutní expozice elementární rtuti nastávají poruchy centrální nervové soustavy. Nastávají třesy, emoční nestabilita, zpomalují se funkce senzorických a motorických nervů.^[39] Při chronické expozici nastávají závažnější poruchy centrální nervové soustavy. Může se objevit nespavost, podrážděnost i poškození štítné žlázy.^[39, 43]

1.4 ZPŮSOBY ODSTRANĚNÍ Hg^{2+} Z VODNÉHO PROSTŘEDÍ

Mezi těžké kovy znečišťující vodu patří rtuť, olovo, měď, selen, kadmium, chrom, stříbro a nikl. Maximální koncentrace těžkých kovů v pitné vodě se pohybuje v řádech $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.^[45] Ve vodárenství se k odstranění těžkých kovů z vody využívá koagulace, adsorpce na aktivní uhlím, iontová výměna na speciálních ionexech a reverzní osmóza.^[44, 45]

Rtuť má maximální limit koncentrace v pitné vodě $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.^[45] US EPA (United States Environmental Protection Agency) stanovila maximální limit koncentrace rtuti v odpadních vodách jako $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.^[46] K odstranění nadbytečné rtuti z vody se používá koagulace s filtrací, změkčování vody přidáním vápna, reverzní osmóza, granulované a práškové aktivní uhlí.^[45, 46] Koagulace s filtrací je běžný proces. Používá se síran hlinitý, který reaguje se rtuť za vzniku pevné látky, která se vysráží z vody. Výsledný kal se zneškodňuje na skládce nebezpečného odpadu. Proces je spolehlivý a není drahý.^[46] Dalším možným procesem je metoda změkčování vody přidáním vápna. Používá se přebytek hydroxidu vápenatého ke zvýšení hodnoty pH. Rtuť se poté vysráží jako hydroxid rtuťnatý. Tato metoda je spolehlivá a není třeba vysokých nákladů.^[47] Drahou metodou pro čištění a získání velice kvalitní vody je reverzní osmóza. Principem metody je protlačování vody polopropustnou membránou. Často používaným materiálem membrány je polyamidový film. Systémy fungující na tomto principu obsahují sedimentační filtr, filtr s aktivním uhlím, membránu reverzní osmózy a UV záření, které eliminuje prošlé mikroorganismy.^[46]

Další metodou k odstranění rtuti z vod je její adsorpce na aktivním uhlí. Aktivní uhlí se používá buď granulované, nebo práškové.^[45] Porézní uhlíková média používají granulované aktivní uhlí. Uhlíkové médium zachytává z vody rozpuštěné nečistoty, které jsou adsorbovány na pevném povrchu granulovaného aktivního uhlí. To se používá jako filtrační náplň a jeho výhodou je, že po vyčerpání adsorpční kapacity ho lze regenerovat.^[46] Tento proces je omezen velikostí povrchu média a koncentrací rtuti ve vodě.^[45] Práškové aktivní uhlí se aplikuje přímo do znečištěné vody. Využívá se během sezónních úpravách. Nevýhoda jeho použití je, že po vyčerpání adsorpční kapacity se nedá regenerovat a musí se z vody odstranit.^[46]

Obecně se používají dva mechanismy v adsorpčních metodách pro odstranění rtuti z vod. Jedná se o fyzikální adsorpci u materiálů s velkou plochou povrchu a chemickou adsorpci u oxidů kovů.^[47] Fyzikální adsorpce zahrnuje Van der Waalovy síly

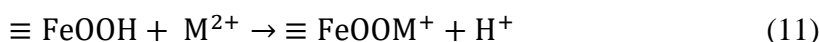
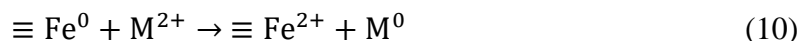
nebo elektrostatickou interakci mezi adsorbentem a rtuťnatým kationtem. Probíhá na celém povrchu materiálu a není specifická. Využívají se porézní materiály kvůli své velké ploše povrchu, která je tvořena póry na povrchu materiálu. Používají se materiály jako aktivní uhlí, různé formy materiálů na bázi uhlíku, mezoporézní oxid křemičitý nebo zeolity.^[47] Během chemické adsorpce dochází k reakci mezi adsorbentem a kontaminující látkou nebo dochází k tvorbě komplexu. Při chemické adsorpci probíhají jako jeden z hlavních mechanismů redoxní reakce. Adsorbenty se dělí na anorganické aktivní látky a organické látky. Anorganické materiály jsou oxidy kovů, anebo jejich kompozity, které mají silnou afinitu se rtuťnatým kationtem. Prostřednictvím atomů kyslíku nabízejí mnoho aktivních adsorpčních míst pro kation rtuti. Do organických adsorbentů se řadí makromolekuly, řetězce funkčních skupin a proteiny. Chemická adsorpce je rychlejší a vykazuje vyšší účinnost odstranění stopového rtuťnatého kationtu oproti fyzikální adsorpci.^[47] Používají se i magnetické chemické adsorbenty. Jejich výhodou je, že mohou být magnetickou separací získány zpátky s naadsorbovanou látkou a poté mohou být regenerovány. Používají se hlavně oxidy železa a oxid manganatý. Kompozity oxidů kovů vykazují vyšší účinnost než jednotlivé oxidy.^[47]

Novějším principem z roku 2018 pro odstranění rtuťnatých kationtů je elektrochemický princip tvorby slitiny na tenkých platinových filmech.^[48] Na leštěné křemenné sklo je nanese tenká 3nm vrstva titanu a na ní je 100nm vrstva platiny. Tato elektroda tvoří pod aplikovaným potenciálem se rtuťnatými ionty v roztoku stabilní slitinu $[PtHg]_4$ s platinou na katodě. Během procesu dochází k redukci na platinovém povrchu rtuťnatých kationtů na elementární rtuť. Ta poté tvoří s atomy platiny termodynamicky stabilní slitinu. Po vytvoření první vrstvy této slitiny proniknou atomy rtuti do filmu kovové slitiny a ta následkem toho roste. Výhodou metody je, že elektroda má velmi vysokou kapacitu. Každý atom platiny dokáže vázat až čtyři atomy rtuti, které jsou schopny pronikat hlouběji do materiálu a vytvořit silnější vrstvy. Elektrodu tak lze používat delší dobu a lze ji snadno regenerovat.^[48]

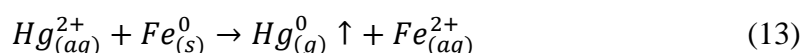
1.4.1 Použití částic nZVI, nZVI_Ag pro odstranění Hg^{2+}

Nanočástice nulamocného železa nZVI jsou silným redukčním činidlem díky svému jádru Fe^0 s redukčním potenciálem $-0,44$ V.^[49, 50] Odstraňují těžké kovy v závislosti na rozdílu jejich standardních redoxních potenciálů.^[50] Kovy, které mají o něco pozitivnější standardní redoxní potenciál než železo jsou přednostně železem redukovány a mohou být i adsorbovány,^[49, 50] rovnice 10 pro redukci^[50] a rovnice 11 pro adsorpci,^[50]

kde symboly jsou \equiv pro železný povrch a L^- aniontový ligand. U iontů těžkých kovů, které mají standardní redoxní potenciál mnohem vyšší, než má železo, dominují mechanismy redukce a srážení.^[50]



Rtuť má standardní redoxní potenciál 0,86 V, viz rovnice 12.^[50] Rtuťnaté ionty lze odstranit pomocí částic nZVI za vzniku elementární rtuti, viz rovnice 13.^[49] Oxidace kovového jádra částice nZVI poskytuje 2 elektrony, které následně mohou zredukovat rtuťnatou sůl na elementární rtuť.^[51]



Částice nZVI tak pomáhají imobilizovat a změnit toxickou Hg^{2+} na netoxickou formu pomocí mechanismů redukce a adsorpce.^[52] Dominantním mechanismem je pravděpodobně adsorpce.^[53] Za účelem zlepšení účinnosti částic nZVI se částice modifikují jiným kovem.^[50] Syntéza bimetalických částic nZVI_Ag spočívá v redukci stříbrných iontů na částicích nZVI. Kovové jádro částice se z Fe^0 oxiduje na Fe^{2+} a vzniklé kovové stříbro je modifikováno na povrch částice.^[54] Jelikož je redoxní potenciál objemového stříbra (rovnice 14)^[50] srovnatelný s redoxním potenciálem rtuti (0,86 V), nelze očekávat vysokou reaktivitu samotného objemového stříbra spolu se rtuť.^[54] Nanočástice stříbra však vykazují vyšší reaktivitu oproti svým objemovým částicím, protože redoxní potenciál klesá s klesající velikostí částic. Během redukování iontů těžkých kovů probíhá i částečná oxidace stříbra.^[50] Větší množství nanočástic stříbra na povrchu částic nZVI zvětšuje plochu povrchu částic a zvyšuje tak její reaktivitu.^[54]



2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Chemikálie a přístroje

Používané chemikálie:

- dusičnan stříbrný, AgNO_3 , p.a. ($M_r = 169,87$), Sigma-Aldrich;
- dusičnan rtuťnatý v 10% kyselině dusičné, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ v HNO_3 10% Suprapur, ($M_r = 324,6$) Merck KGaA;
- nanočástice nulamocného železa č.š. 655 od NANOIRON Future Technology (nZVI);
- destilovaná voda; ethanol; vzdušný dusík Messer Spectron EM61.

Používané vybavení a přístroje:

- analytické váhy ABT 220-4NM, 220g/0,0001g; ultrazvukový homogenizátor Sonopuls HD 3200, BANDELIN; Sonda Sonotrode MS73 ultrazvuková lázeň BANDELIN, Sonorex Digitec typ DT103H; míchadlo IKA Eurostar 40 digital; multimetr LabQuest 2 Vernier s elektrodami na měření redoxního potenciálu a pH; třepačka Grant-Bio PTR-35 360stupňový vertikální multifunkční rotátor; rukavicový box, Jacomex; laboratorní sklo a pomůcky; pipety; injekční stříkačky; diskové filtry 0,22 μm ;
- hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem, Agilent Technologies ICP-MS 7700X; s integrovaným autosamplerem propojen s Agilent 1260 UHPL systémem;
- transmisní elektronový mikroskop, TEM JEOL 2100 (TEM);
- RTG práškový difraktometr Aeris, PANalytical, B.V. (XRD);
- RTG-fotoelektronový spektrometr, PHI5000 VersaProbe II, Physical Electronics (XPS);
- Skenovací transmisní elektronový mikroskop Super-X, s detektorem HAADF 3000, Fischione (STEM).

Standardní roztok rtuti pro metodu ICP-MS o koncentraci 1 000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ve formě $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ v 10% HNO_3 byl poskytnut panem RNDr. Tomášem Pluháčkem, Ph.D. z Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů v Olomouci (RCPTM) v Olomouci. Tento roztok se pro jednotlivá měření ředil kohoutkovou vodou z RCPTM, která byla předem probublána 30 minut dusíkem. Probublávání dusíkem probíhalo za účelem vytlačení kyslíku z vody, aby se tak předešlo oxidaci používaných nanočástic. Kohoutková voda se používala místo destilované vody za účelem přiblížení reálných podmínek ve vodě. Roztok se během měření používal o počátečních koncentracích 500 a 200 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ podle typu experimentu a o koncentracích 500 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a 200 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při charakterizaci částic.

Pracovalo se celkem se dvěma typy nanočástic. Prvním byly nanočástice nZVI a druhým byly modifikované nanočástice nZVI stříbrem, nZVI_Ag. Nanočástice nZVI byly poskytnuty panem Mgr. Ivo Medříkem z RCPTM od firmy NANOIRON Future Technology. K modifikaci nanočástic byl použit roztok AgNO₃. Během experimentů byl použit ultrazvukový homogonizátor se sondou Sonopuls HD 3200, BANDELIN, Sonda Sonotrode MS73 a ultrazvuková lázeň BANDELIN, Sonorex Digitec typ DT103H k dispergaci částic. K protřepávání částic s roztokem Hg(NO₃)₂ byla použita třepačka Grant-Bio, PTR-35 360° vertikální multifunkční rotátor. Měření pH a redoxního potenciálu roztoku v kontaktu s nanočásticemi proběhlo pomocí multimetru LabQues 2 Vernier. Kohoutková voda z RCPTM měla neutrální hodnotu pH. Roztok Hg(NO₃)₂ o koncentraci 200 µg·l⁻¹ měl hodnotu pH 3,3 a roztok o koncentraci 200 mg·l⁻¹ měl hodnotu pH 0,5. K oddělení roztoku Hg(NO₃)₂ od nanočástic byly použity diskové filtry o velikosti ok 0,22 µm. Přítomnost zbytkové neodbouratelné Hg²⁺ byla stanovována metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Agilent Technologies ICP-MS 7700X).

Pro charakterizaci čistých nanočástic a nanočástic po kontaktu s Hg(NO₃)₂ byly použity přístroje - transmisní elektronový mikroskop, TEM JEOL 2100, vybaven elektronovým dělem s krystalem LaB₆ s urychlující napětím 80-200 kV a mezním bodovým rozlišením 0,194 nm; energiově disperzní spektrometr integrovaný v popsaném transmisním elektronovém mikroskopu; RTG práškový difraktometr Aeris, PANalytical, B.V. pracujícím v Bragg-Brentanově geometrii s vlnovou délkou kobaltové rentgenky K α_1 1,789010 a K α_2 1,792900 při rozsahu skenování 4-105°; RTG-fotoelektronový spektrometr, PHI 5000 VersaProbe II, Physical Electronics s monochromatickým zdrojem RTG záření Al K α s detekcí fotoelektronů pocházejících z hloubky maximálně 10 nm pod povrchem vzorku; skenovací transmisní elektronový mikroskop se systémem Super-X a se 4 detektory driftu křemíku Bruker, snímky STEM byly pořízeny detektorem HAADF 3000, Fischione.

2.2 Částice nZVI a příprava nZVI_Ag

Částice nZVI jsou práškovité pyroforické nanočástice kovového železa bez povrchové úpravy. Jsou uchovávány pod dusíkovou atmosférou v rukavicovém boxu, protože jsou na vzduchu nestabilní a velice reaktivní. Jsou vhodné pro povrchovou modifikaci a používají se jako výchozí materiál pro přípravu vodné suspenze při in-situ aplikací. Jejich komerční název je NANO FER 25P a byly poskytnuty firmou NANOIRON FUTURE TECHNOLOGY.^[55] V práci byla sledována účinnost odstranění Hg²⁺ při navážkách 50 mg

a 10 mg těchto částic v kontaktu s 25 ml $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Poté byla sledována účinnost částic nZVI o navážce 5 mg v kontaktu s 25 ml $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. K charakterizaci částic nZVI byla použita metoda TEM.

Příprava částic nZVI_Ag byla provedena dle postupu publikovaném v článku^[27]. Podle výsledků charakterizace částic byl v této práci určen optimální postup jejich výroby, aby byly částice vhodné pro náš experiment, například aby se předešlo vzniku nechtěných oxidačních produktů, které by snižovaly účinnost působení částic.

První příprava částic nZVI_Ag_1 byla provedena navážením 50 mg částic nZVI do vialky v rukavicovém boxu. Vialka byla vytažena z boxu a přes septum byl do ní vstříknut roztok AgNO_3 . Na jednu vialku bylo použito 12,5 mg AgNO_3 ve 25 ml destilované vody probubláné 30 minut vzdušným kyslíkem. Voda byla probublána za účelem odstranění nadbytečného kyslíku z vody. Cílem bylo předejít nechtěné oxidaci nanočástic kyslíkem z vody. Byl použit ultrazvukový homogenizátor (Sonoplus HD 3200), Do otevřené vialky s roztokem AgNO_3 a s částicemi nZVI byla vložena sonda Sonotrode MS 73 o výkonu 50 W. Provedlo se 5 impulzů po 2 sekundách. Modifikované částice byly následně pomocí ručního magnetu odděleny od roztoku, 5x promyty destilovanou vodou a následně charakterizovány metodami TEM, EDS a XRD.

Kvůli přítomnosti nechtěného zoxidovaného produktu byla provedena optimalizace přípravy částic nZVI_Ag_2. Rozdílný krok v přípravě byl při použití ultrazvuku. V tomto případě vialka nebyla otevřena, aby byla do ní vložena sonda, ale byla vložena na 15 minut do ultrazvukové lázně o výkonu 640 W a pracovní frekvenci 35 kHz. Vzniklé modifikované částice nZVI_Ag_2 byly z roztoku odseparovány pomocí ručního magnetu, 5x promyty destilovanou vodou a charakterizovány metodami TEM, EDS a XRD.

2.3 Příprava vzorků částic k charakterizaci

Vzorky, které byly charakterizovány:

- nanočástice nZVI;
- modifikované nZVI dusičnanem stříbrným, nZVI_Ag_1, nZVI_Ag_2;
- nZVI po 2 hodinovém kontaktu s dusičnanem rtuťnatým, nZVI+Hg;
- nZVI_Ag po 2 hodinovém kontaktu s dusičnanem rtuťnatým, nZVI_Ag+Hg.

Metody použité pro charakterizaci vzorků:

- transmisní elektronová mikroskopie (TEM);
- energiově disperzní spektrometrie (EDS);
- rentgenová prášková difraktometrie (XRD);
- rentgenová fotoelektronová spektrometrie (XPS);
- skenovací transmisní mikroskopie (STEM).

Na danou metodu byly dodány vzorky nanočástic ve vialce v prostředí ethanolu. Pro měření na mikroskopu TEM byl nakápnut vzorek na podložní mřížku. Po vypřechání ethanolu byla mřížka s částicemi vložena do držáčku vzorku. Následně byl držák zasunut do mikroskopu a byly snímány obrazy daných částic. K mikroskopu TEM je přidán detektor EDS. Částice tak byly charakterizovány při jednom měření oběma metodami. Při měření TEM prochází elektrony z elektronového děla systémem elektromagnetických čoček a vzorkem. Snímají se ty elektrony, které vzorkem projdou.^[56, 57] Informace z TEM nám daly vizuální přehled o tvaru a velikosti částic. Metoda EDS měří rentgenové paprsky, které jsou emitovány ze vzorku po jeho excitaci elektronovým svazkem. Ve spektru závisí pozice spektrálních čar na energii a identifikují se tak prvky. Metoda EDS detekuje téměř všechny prvky a využívá se k prvkovému mapování. Minimální detekční limit se zde pohybuje od 0,1 do několika atomových procent.^[58, 59] Ze spekter z EDS byly získány informace o prvkovém složení vzorku. Dále byl použit mód měření STEM s detektorem HAADF a provedlo se prvkové mapování prvků Fe, Ag a Hg.

Pro měření XRD byl vzorek nakápnut na příslušnou podložku. Nakápnutí proběhlo 2-3x, aby bylo na podložce přítomno dostačující množství částic. Po vypřechání ethanolu byl vzorek zasunut do příslušné měřicí cely. Takto připravený vzorek byl vložen do přístroje XRD a změřen. Metoda je založena na rozptylu rentgenového záření na krystalické mřížce.^[60] Výsledná difrakční data jsou prezentována jako distribuce intenzity rentgenového záření na funkci rozptýleného úhlu.^[61] Ze získaných difrakčních záznamů byly s pomocí databáze identifikovány jednotlivé přítomné fáze.

Pro měření na XPS byl vzorek částic v ethanolu nakápnut na podložní destičku. Po vypřechání ethanolu byl vzorek vložen do přístroje. Principem měření je bombardování vzorku měkkým rentgenovým zářením. Následkem toho vzorek produkuje fotoelektrony, které jsou rozděleny podle své kinetické energie. Detekuje se četnost fotoelektronů pro danou kinetickou energii.^[62] Metoda nám dala informaci o povrchu vzorku a výsledná spektra poskytla údaje o chemickém stavu atomů (oxidační stav, vazebné uspořádání).

2.4 Postup při odbourávání Hg^{2+} částicemi nZVI a nZVI_Ag

Účinnost odbourání Hg^{2+} , která byla ve formě $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o počáteční koncentraci $500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, byla sledována z pohledu 2 typů nanočástic: nZVI a nZVI_Ag při navážkách 50 mg a 10 mg. Doba kontaktu nanočástic s roztokem byla 0; 5; 10; 15; 30; 60; 120 minut. Bylo vypočítáno naadsorbované množství rtuti na částicích a stanovila se kinetika odbourání. Podle chování celého systému pak probíhala druhá část experimentu, ve které byl použit roztok $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o počáteční koncentraci $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Navážka nanočástic nZVI a nZVI_Ag byla 5 mg a kontaktní doba byla 0; 5; 10; 15; 30; 60; 120; 1440 (1. den); 2880 (2. den) minut. Tato část byla provedena za účelem sledování, zda se odbouraná forma Hg^{2+} nevrací zpět do roztoku. Podobný fenomén byl zpozorován v bakalářské práci,^[63] ve které se přeměněná Cu^{2+} do formy Cu^0 za použití částic nZVI časem re-oxidovala zpátky do své iontové formy. Po dobu 2 dnů měření se sledovalo pH a redoxní potenciál a byla vypočítána adsorpční kapacita částic. Všechna jednotlivá měření byla provedena 3x pro zajištění reprodukovatelnost dat.

Postup první části experimentu

Standardní roztok $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $1\ 000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ byl ředěn kohoutkovou vodou z RCPTM pro přípravu roztoku o koncentraci $500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a objemu 200 ml. Časová řada kontaktu částic nZVI a nZVI_Ag s roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ byla zvolena – 0; 5; 10; 15; 30; 60 a 120 minut pro navážky částic 50 mg a 10 mg a objemu roztoku 25 ml. Pro každý čas byla vyhrazena vialka, takže podle časové řady bylo třeba na jeden experiment 8 vialek. Vialka v čase 0 minut obsahovala pouze roztok $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ bez přítomnosti částic. Do ostatních vialek bylo naváženo příslušné množství částic nZVI. Vážení probíhalo v rukavicovém boxu v inertní atmosféře. V případě měření s částicemi nZVI_Ag se částice nZVI ve vialkách modifikovali roztokem AgNO_3 , viz předešlá kapitola 2.2.

Do vialek s částicemi byl přes septum pomocí injekční stříkačky vstříknut roztok $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o počáteční koncentraci $500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a o objemu 25 ml. Roztok byl vstříknut přes septum z toho důvodu, aby při otevření vialky, které by způsobilo vpuštění vzduchu k přítomným částicím, nenastala jejich oxidace. Vialka s částicemi a s roztokem byla umístěna do třepačky s rychlostí 20 orbitálních otáček za minutu. Po uplynutí daného času byla vialka sejmuta z třepačky. Poté byla vialka otevřena a bylo z ní odebráno 10 ml roztoku s částicemi nZVI popřípadě s nZVI_Ag. Těchto 10 ml bylo vpraveno do stříkačky s diskovým filtrem o velikosti ok $0,22 \mu\text{m}$. Částice nZVI popřípadě nZVI_Ag byly zachyceny na tomto filtru a odseparovaný čirý roztok byl vpraven do zkumavek.

Zkumavky se vzorky byly měřeny pomocí ICP-MS pro zjištění množství zbytkové Hg^{2+} . Před měřením byly vzorky okyseleny 0,1 ml 65% HNO_3 a to z toho důvodu, aby přítomná Hg^{2+} byla ve stejném prostředí jako na začátku měření, protože byl použit standardní roztok $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ v 10% HNO_3 . Bez okyselení vzorků by mohlo dojít k adsorpci Hg^{2+} na sklo vialek a na stěny hadiček přístroje ICP-MS. Jelikož slepý vzorek obsahoval roztok $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, byla zvolena kalibrace přístroje v rozmezí 1; 10; 50; 100; 250; 500 a $750 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Stanovení rtuti metodou ICP-MS probíhalo měřením 6 replik izotopu ^{202}Hg . Veškerá měření byla provedena 3x pro reprodukovatelnost.

K určení reakčního mechanismu odbourávání Hg^{2+} z roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o objemu 25 ml a koncentraci $500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ částicemi nZVI a nZVI_Ag o navážkách 50 mg a 10 mg byly zvoleny metody TEM, EDS, XRD a XPS. Charakterizovány byly částice, které byly kontaktu s $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ po dobu 120 minut. Poté byla provedena charakterizace částic nZVI_Ag o navážkách 50 mg a 10 mg, které byly v kontaktu s roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o objemu 25 ml a koncentraci $200 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ po dobu 120 minut, metodami XRD a STEM.

Postup druhé části experimentu

V dalším kroku experimentu bylo sledováno působení částic nZVI a nZVI_Ag o navážce 5 mg při delším časovém kontaktu s roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o objemu 25 ml a koncentraci $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Časová řada kontaktu částic s roztokem byla - 0; 5; 10; 15; 30; 60; 120; 1440 (1. den); 2880 (2. den) minut. Přidáním vzorků v časech 1. den a 2. den bylo z důvodu sledování, zda odbouraná forma Hg^{2+} se nevrací zpět do roztoku. Navážka částic 5 mg byla vybrána z důvodu lepšího sledování odbourání Hg^{2+} , protože předešlé použité navážky vykazovaly prudké odbourávání Hg^{2+} hned ze začátku působení s vysokou účinností. Postup měření byl stejný jako při měření v první části experimentu. Pro oba druhy částic bylo měření provedeno 3x pro reprodukovatelnost.

V této části experimentu bylo sledováno pH a redoxní potenciál systému nZVI a nZVI_Ag o navážce 5 mg v kontaktu s 25ml $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Do trojhrdlé baňky byla zavedena z multimetru elektroda na měření pH a elektroda na měření redoxního potenciálu. Zvláště do vialky bylo v rukavicovém boxu naváženo 5 mg částic nZVI, v případě měření s částicemi nZVI_Ag byly částice nZVI modifikovány roztokem AgNO_3 . Do vialky s nanočásticemi bylo přes septum vstříknuto 25 ml roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ a její obsah byl co nejrychleji přelit do trojhrdlé baňky. Do prostředního hrdla bylo poté zavedeno míchadlo, které bylo nastaveno na 100 otáček za minutu. Multimetr měřil pH a redoxní potenciál každou minutu po dobu necelých 2 dnů.

2.5 Stanovení Hg^{2+} hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem

K analýze neodbourané Hg^{2+} byla zvolena metoda hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). V této metodě se kombinuje indukčně vázaná plazma, která je zdrojem kladně nabitých iontů, s hmotnostní spektrometrií, která tyto ionty detekuje.^[65]

Samotný přístroj se skládá z pěti hlavních částí. První částí je oblast pro vstříkávání vzorku. Druhou částí je plazmový zdroj, který generuje plazmu z inertního plynu.^[66] Vzniklá plazma je zdrojem iontů o teplotě až 10 000 K a je schopna ionizovat většinu prvků. Třetí částí je rozhraní mezi plazmou a hmotnostním spektrometrem, které je tvořeno expanzní komorou. Tlakový gradient v rozhraní vytváří paprsek ionizovaných částic, který dále vstupuje do spektrometru.^[65] Čtvrtá část přístroje separuje dané ionty a bývá jím nejčastěji kvadrupól.^[66] Výsledný signál je dále zpracován a vzniká spektrum.^[65] Spektra mohou obsahovat ionty nuklidů jednotlivých analytů, ionty argonu, ionty plynů z okolní atmosféry a ionty z rozpouštědla vzorku.^[64]

ICP-MS má mimořádné nízké detekční limity.^[64] V závislosti na typu stanovovaného analytu se detekční limity pohybují v koncentracích jednotkách $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ až po desetiny $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.^[65, 66] Mezi nevýhody se řadí požadavky, které má splňovat vzorek. Ten nesmí obsahovat velké množství kyselin a solí, jinak by došlo k zanesení otvoru děliče tlaku přístroje. Ve vzorku se musí dodržet limit pro koncentraci tuhých látek, a proto bývá ve vysokém stupni zředění. Koncentrace tuhých látek nesmí překročit $1\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.^[65] Metoda byla použita pro stanovení iontů Hg^{2+} ve vodném roztoku.

2.6 Určení adsorpční kapacity částic nZVI a nZVI_Ag a kinetiky odbourání Hg^{2+}

Při styku kapaliny s tuhou látkou, s tzv. adsorbentem, dochází k navázání vrstvy molekul na povrch tuhé látky. Dochází k adsorpci jen některých složek z roztoku a v důsledku toho dochází ke změně ve složení roztoku. Mezi složkami roztoku a adsorbentem mohou působit fyzikální síly (fyzikální adsorpce) nebo vznikají chemické vazby (chemisorpce).^[67] V experimentech, jejichž postup byl popsán výše, známe množství použitého roztoku ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $c_0 = 500; 200\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ o objemu 25 ml), množství použitých nanočástic (50; 10; 5 mg), dobu kontaktu (0; 5; 10; 15; 30; 60; 120; 1440 (1. den); 2880 (2. den) minut) a koncentrace Hg^{2+} pro jednotlivé časy, které byly stanoveny metodou ICP-MS.

Za pomoci těchto údajů byla vyjádřena tzv. zdánlivá adsorpce. Rovnice 15^[68] vyjadřuje adsorpční kapacitu Hg^{2+} na povrchu nanočástic nZVI a nZVI_Ag, kde q_e je množství adsorbované Hg^{2+} v rovnovážném stavu [$mg \cdot g^{-1}$], c_0 je počáteční koncentrace Hg^{2+} [$mg \cdot l^{-1}$], c_e je koncentrace zbytkové Hg^{2+} v roztoku při rovnováze [$mg \cdot l^{-1}$], V je objem roztoku [ml], m je hmotnost použitého adsorbentu tzn. částic nZVI a nZVI_Ag [g].^[68, 69]

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (15)$$

Při popisování kinetiky odbourání Hg^{2+} nanočásticemi železa se využívá kinetické rovnice pseudo-druhého řádu. Jedná se o kinetickou rovnici popisující adsorpci bivalentních kovových iontů, v našem případě Hg^{2+} , na tuhém adsorbentu, kterými jsou nanočástice železa. Kinetika reakce je popisována rovnicemi, které vyjadřují rozdíl mezi rovnovážným a okamžitým stavem adsorbovaného množství Hg^{2+} .^[70] Lineární tvar rovnice pseudo-druhého řádu je popsán rovnicí 16,^[70, 71] ve které je q_e adsorbované množství Hg^{2+} na jednotku adsorbentu v rovnovážném stavu [$mg \cdot g^{-1}$], q_t adsorpční kapacita Hg^{2+} v čase t [$mg \cdot g^{-1}$] a k_2 rychlostní konstanta pseudo-druhého řádu [$g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$]. Hodnotu rychlostní konstanty lze určit z rovnice lineární regrese vynesemím $\frac{t}{q_t}$ proti t .^[68, 70] Směrnici funkce je člen $\frac{1}{q_e}$ a rychlostní konstanta se vyjádří ze členu $\frac{1}{k_2 q_e^2}$.^[70]

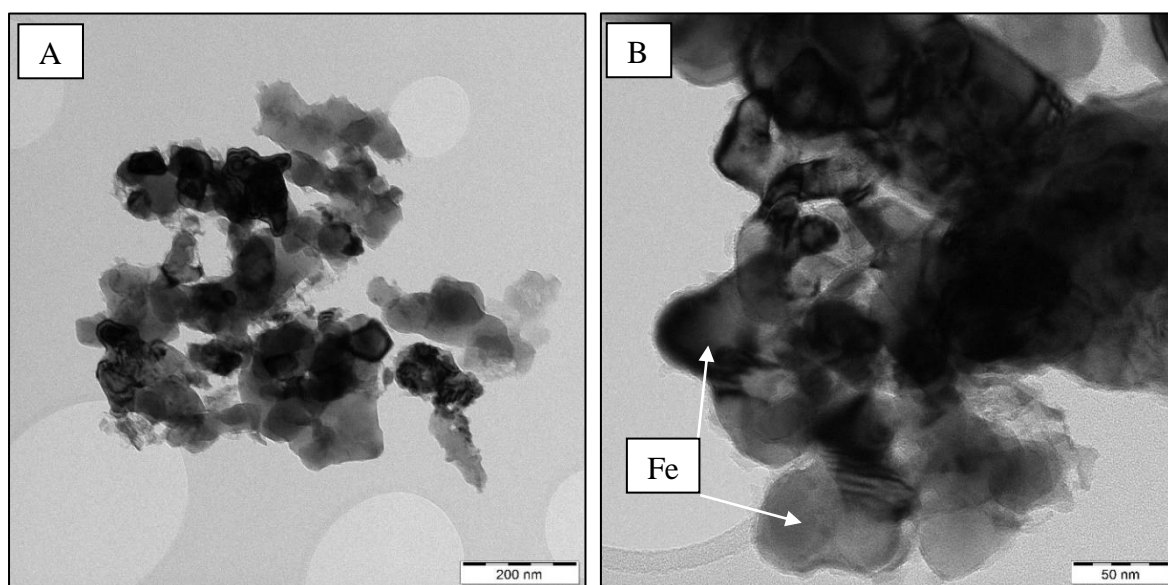
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (16)$$

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Charakterizace nZVI a nZVI_Ag částic

Charakterizace nZVI

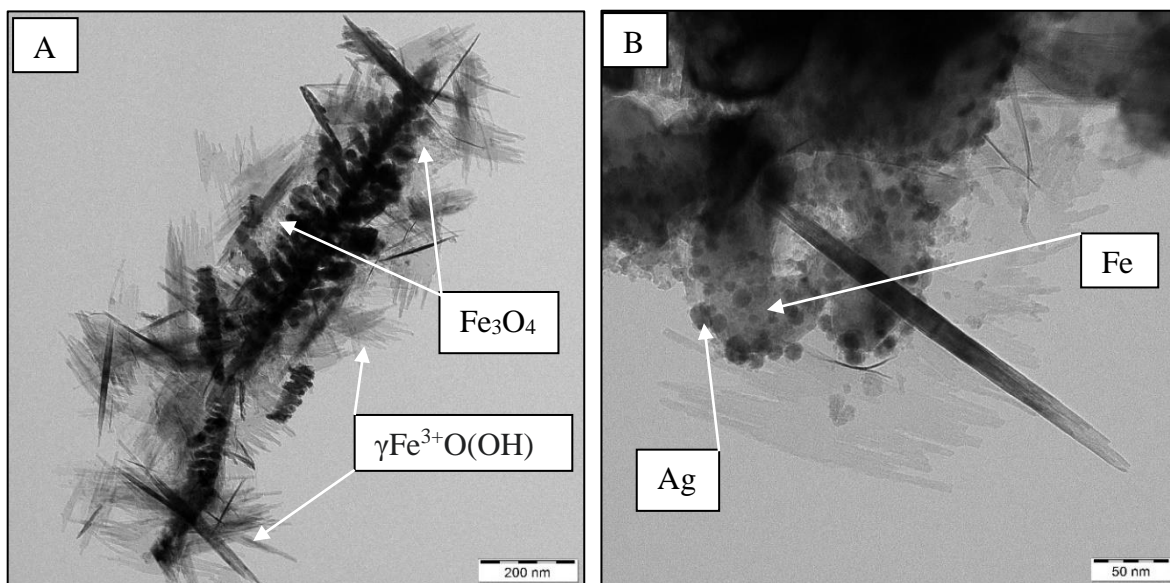
Výchozí částice nZVI byly charakterizovány metodou TEM. Jednalo o jedinou metodu charakterizace tohoto druhu nanočástic, protože nZVI jsou neupravené částice a tudíž na svém povrchu nemají vrstvu oxidické slupky. Snímky TEM částic nZVI jsou znázorněny na obr. 6 při menším zvětšení (A) a větším zvětšení (B). Při menším zvětšení (A) vidíme tmavší oblasti znázorňující místa, kde se nacházejí agregáty částic. Při větším zvětšení (B) je vidět detail částic. Lze vidět, že se jedná o kulovité částice, které mají na některých místech na povrchu velice tenkou nepravidelnou vrstvu oxidického obalu (šedé oblasti na povrchu). Oxidický obal na povrchu částic vznikl během přípravy vzorku pro měření TEM.



Obr. 6: TEM snímek částic nZVI

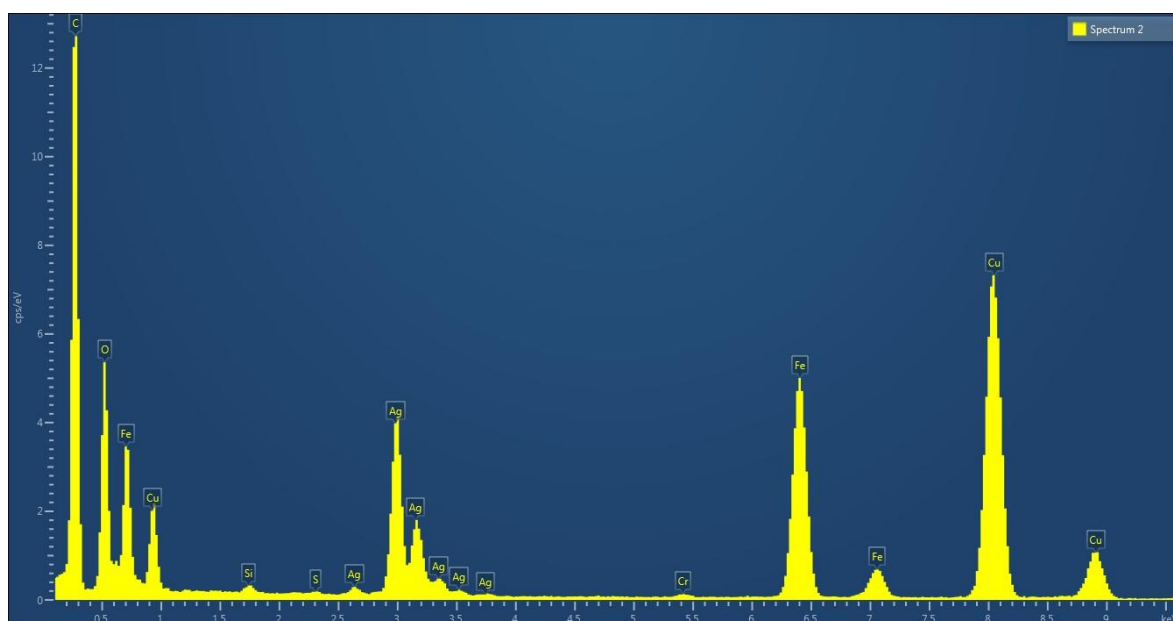
Charakterizace nZVI_Ag_1

Pro charakterizaci připravených částic nZVI_Ag_1 byla provedena metoda TEM s EDS. Snímky TEM částic nZVI_Ag_1 jsou znázorněny na obr. 7 při menším zvětšení (A) a větším zvětšení (B). Z TEM snímků pozorujeme kulovité větší útvary znázorňující částice nZVI. Na jejich povrchu pozorujeme menší kulovité útvary prezentující vyredukované kovové stříbro v podobě nanočástic. Tyčinkovité útvary v okolí nZVI částic značí přítomnost oxidačního produktu, který vzniknul během přípravy jako nežádoucí jev.



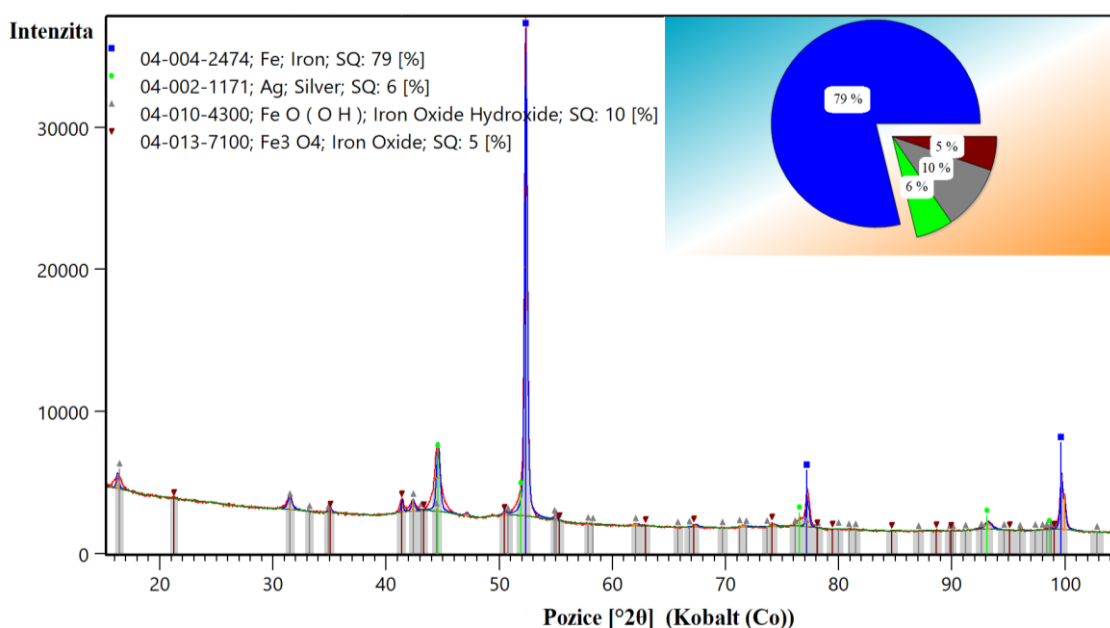
Obr. 7: TEM snímek částic nZVI_Ag_1

Těmto snímku odpovídá EDS spektrum, které je znázorněno na obr. 8. Na EDS spektru je přítomen uhlík a měď z důvodu, že se z těchto prvků skládá podložní mřížka, na které byl měřen vzorek. Dále lze vidět, že ve vzorku částic nZVI_Ag_1 bylo přítomné železo, stříbro a kyslík. Kyslík je přítomný z toho důvodu, že částice během promývání byly přístupné vzduchu a mohla u nich nastat oxidace. Také to potvrzuje naši domněnku, že během výroby vzniknul nechtěnou oxidací částic další produkt. Ten vznikl v kroku přípravy, který zahrnoval otevření vialky během modifikace částic nZVI roztokem AgNO₃. Příprava je detailněji popsána v experimentální části v kap 2.2.



Obr. 8: EDS spektrum částic nZVI_Ag_1

Pro stanovení přítomných fází byla použita metoda XRD. Na obr. 9 je difrakční záznam částic nZVI_Ag_1 potvrzuje přítomnost oxidačního produktu. Jedná se o oxidy-hydroxidy železa ve strukturní formě odpovídající v zastoupení v hmotnostních procentech – 10 % lepidokrokit ($\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$) a 5 % magnetit Fe_3O_4 . V částicích nZVI_Ag_1 bylo přítomno ze 79 % železo a z 6 % stříbro. Během jejich přípravy byla navážka částic nZVI 50 mg modifikována 12,5 mg AgNO_3 , tzn. výsledné částice by měly být tvořeny z 80 % železem a z 20 % stříbrem. Hmotnostní procenta pro fázi železa odpovídají, ale stříbro se liší. Je to způsobeno oxidací povrchu částic a vznikem oxidačního produktu.



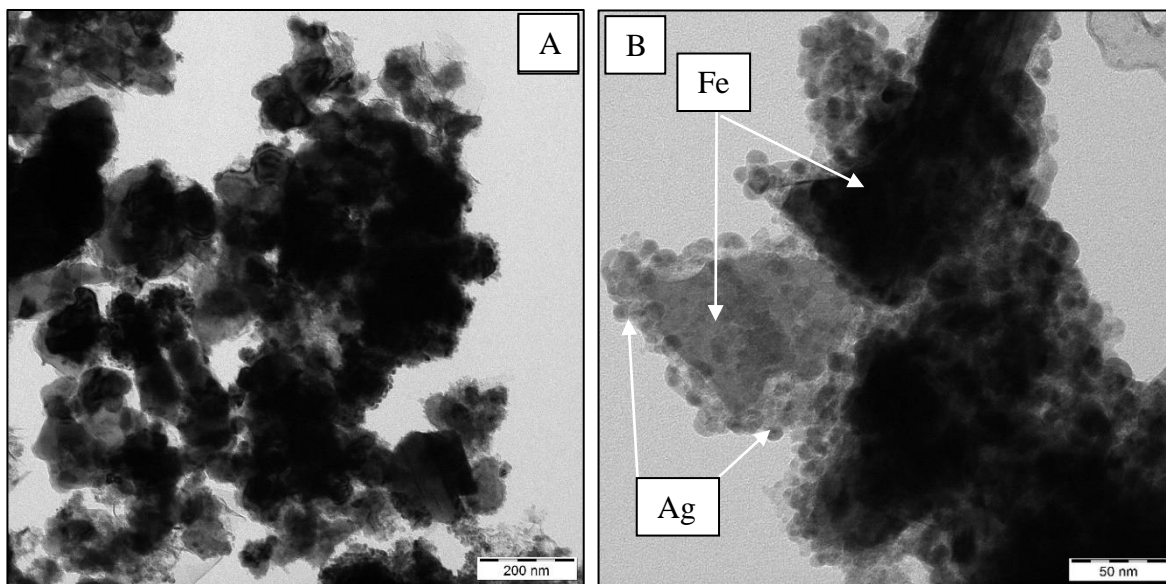
Obr. 9: Difrakční záznam částic nZVI_Ag_1

Charakterizace nZVI_Ag_2

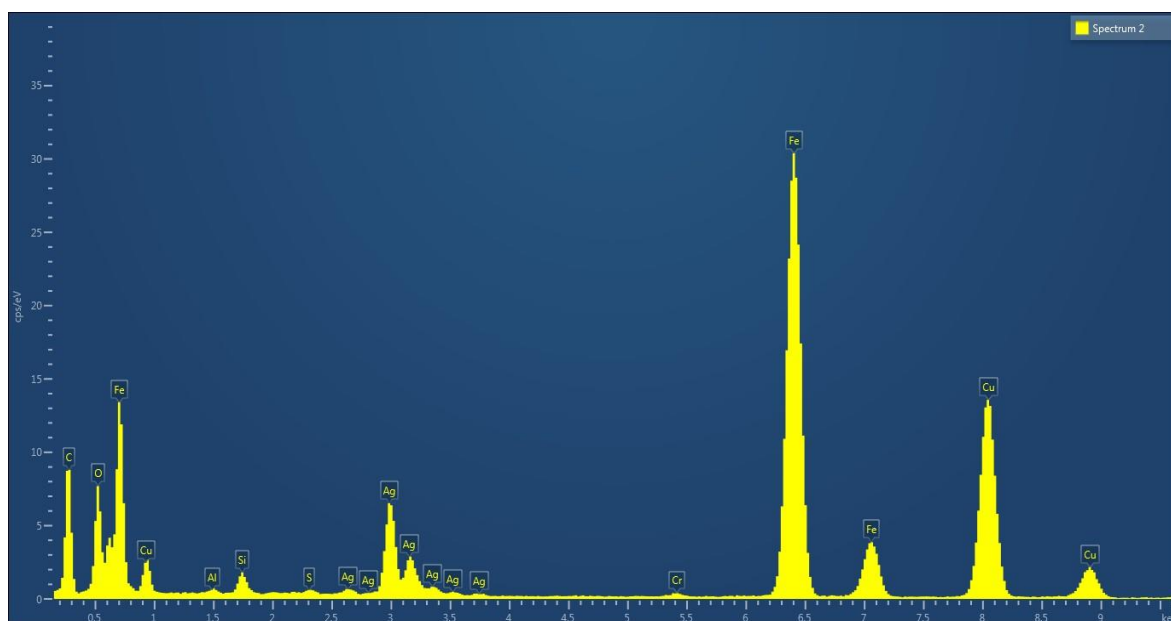
Z výsledku charakterizace nZVI_Ag_1 je patrné, že při jejich přípravě vznikl nechtěný produkt, který by snižoval účinnost částic nZVI_Ag při odstraňování Hg^{2+} , a proto byl změněn krok v přípravě částic nZVI_Ag_2 při použití ultrazvuku. Vialka během přípravy nebyla otevřena, ale byla vložena do ultrazvukové lázně (podrobně v kap 2.2). Metody charakterizace připravených částic nZVI_Ag_2 byly TEM s EDS a následně XRD.

Na obr. 10 je znázorněn TEM snímek částic nZVI_Ag_2 při menším zvětšení (A) a větším zvětšení (B). Odpovídající EDS spektrum tomuto útvaru částic z TEM snímku je znázorněno na obr. 11. Na TEM snímku částic nZVI_Ag_2 při zvětšení A je z prvního pohledu patrné, že tyčinkovité útvary prezentující nechtěné oxidační produkty, které byly u částic nZVI_Ag_1 (obr. 7) zde přítomny nejsou. Útvar částic nZVI_Ag_2 při zvětšení (B) znázorňuje větší částice prezentující nZVI a na jejich povrchu menší kulovité útvary

odpovídající kovovému stříbru. Na EDS spektru na obr. 11 lze vidět přítomnost velkého množství železa, stříbra a malé množství kyslíku. Menší množství kyslíku je přítomno z důvodu kontaktu připravených částic nZVI_Ag_2 se vzduchem během jejich promývání a vzniku menšího množství oxidačních produktů na povrchu částic. Oxidační produkty na povrchu částic nZVI vzniknou vždy po kontaktu s vodným roztokem. V tomto případě je množství kyslíku v EDS spektru mnohem menší než u částic nZVI_Ag_1, tzn. že nevzniknul nechtěný oxidační produkt.

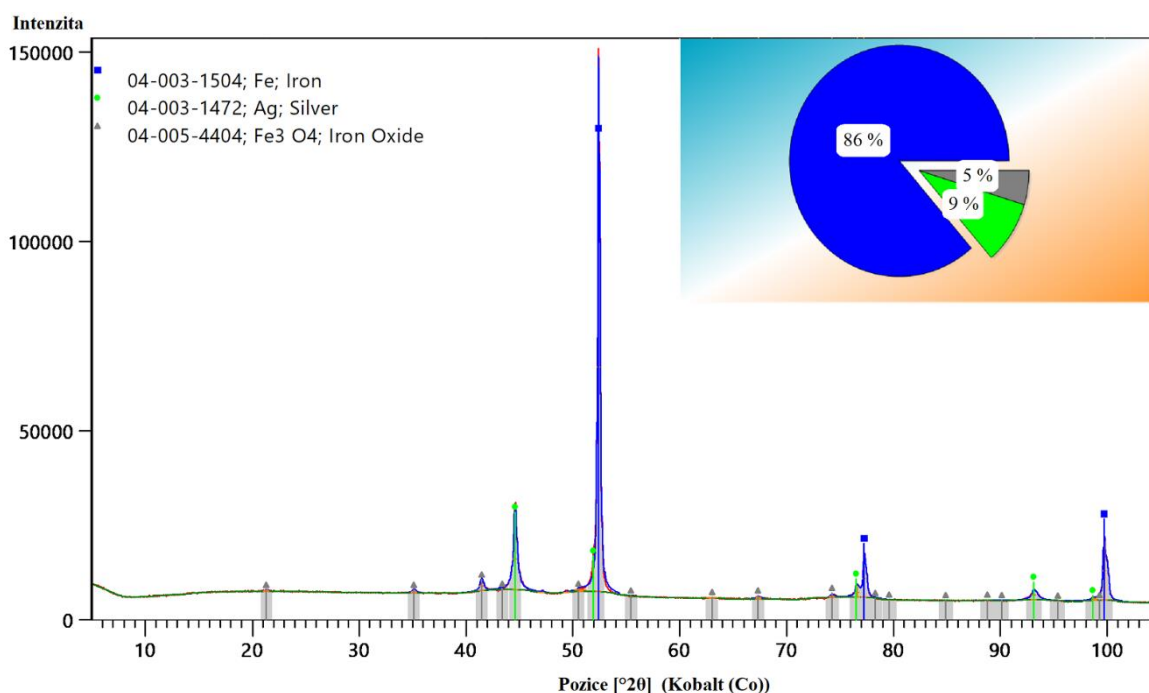


Obr. 10: TEM snímek částic nZVI_Ag_2



Obr. 11: EDS spektrum částic nZVI_Ag_2

Pro stanovení přítomných fází byly částice nZVI_Ag_2 charakterizovány metodou XRD (obr. 12). Příprava částic probíhala s navázkou 50 mg částic nZVI modifikovaných 12,5 mg AgNO₃, tzn. výsledné částice by měly obsahovat 80 % železa a 20 % stříbra. Hmotnostní procento pro fázi železa je ve skutečnosti vyšší o 6 % a stříbro je přítomno pouze z 9 %. Dále je přítomna z 5 % fáze Fe₃O₄. Z výsledku je patrné, že nebylo modifikováno tolik železa, kolik teoreticky mělo být a modifikaci stříbra konkuruje oxidační slupka, která vzniká během kontaktu částic se vzduchem či s vodou. Jiné složky ve srovnání s nZVI_Ag_1 zde přítomny nejsou.



Obr. 12: Difrakční záznam částic nZVI_Ag_2

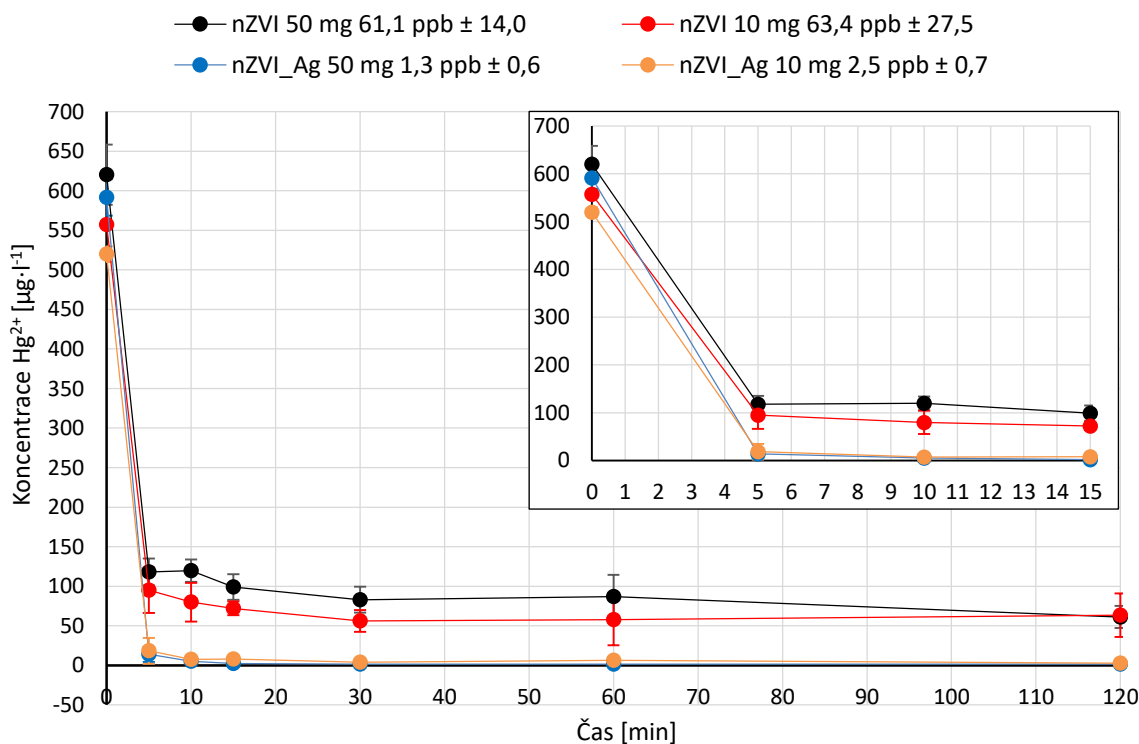
3.2 Experiment s 25ml Hg(NO₃)₂ o koncentraci 500 μg·l⁻¹ v kontaktu s 50 a 10 mg nZVI a nZVI_Ag

V tomto experimentu probíhal kontakt roztoku Hg(NO₃)₂ o objemu 25 ml a počáteční koncentraci 500 μg·l⁻¹ s částicemi nZVI a nZVI_Ag o navázkách 50 mg nebo 10 mg. Doba kontaktu roztoku s částicemi byla 0; 5; 10; 15; 30; 60 a 120 minut. Cílem bylo zjistit průběh odstranění Hg²⁺, porovnat účinnost částic a jejich navážek a stanovit adsorpční kapacitu a kinetiku odbourání. V Tab. 1 jsou shrnuty naměřené úbytky koncentrace Hg²⁺ a jim odpovídající směrodatné odchylky. Výsledky úbytku koncentrace Hg²⁺ na čase jsou shrnuty v grafu 1. Z grafu je zřejmé, že odstranění Hg²⁺ probíhá třemi kroky. V prvním kroku, který probíhá v prvních 5 minutách, nastává prudký pokles koncentrace Hg²⁺, protože čistý povrch částic na začátku kontaktu s roztokem Hg(NO₃)₂ je rychle zahlcen

kationtem Hg^{2+} . V dalším kroku, který probíhá v rozmezí 5-15 minut lze pozorovat mírnější pokles koncentrace Hg^{2+} . Může to být způsobeno úplnou saturací povrchu částic, probíhajícími oxidačně-redukčními reakcemi kovových částic, ve kterých jádro Fe^0 redukuje Hg^{2+} a samo se přitom oxiduje. V posledním kroku v čase 30-120 minut nastává ustálení úbytku koncentrace Hg^{2+} . Došlo totiž k úplnému odbourání Hg^{2+} , protože její počáteční koncentrace byla nízká ($500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). Nelze přesně určit moment, ve kterém nastává rovnovážný stav, protože probíhá jak redukce Hg^{2+} tak oxidace kovového jádra částic.

Tab. 1: Úbytek koncentrace Hg^{2+} při kontaktu s nZVI a nZVI_Ag po dobu 120 min

t	nZVI 50 mg		nZVI 10 mg		nZVI_Ag 50 mg		nZVI_Ag 10 mg	
	c	směr.od	c	směr.od	c	směr.od	c	směr.od
min	$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$		$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$		$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$		$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	
0	620,4	38,1	557,4	1,3	591,8	23,2	519,9	10,1
5	118,0	17,1	95,0	28,9	13,9	9,4	18,3	16,4
10	119,5	14,2	79,9	24,5	5,2	4,7	7,5	1,9
15	99,1	16,0	72,1	8,7	2,2	1,3	8,1	2,0
30	83,0	16,3	56,1	13,9	1,7	0,8	4,1	0,3
60	86,9	27,4	57,6	32,2	1,5	0,7	6,3	2,9
120	61,1	14,0	63,4	27,5	1,3	0,6	2,5	0,7

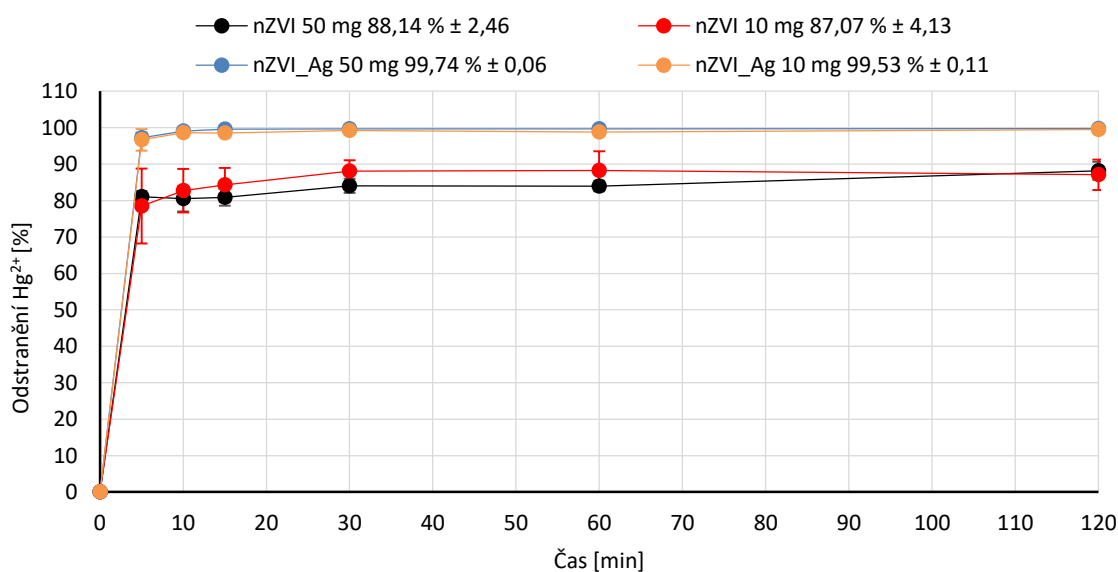


Graf 1: Úbytek koncentrace Hg^{2+} z roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o $c_0 = 500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ při 2 hodinovém kontaktu s 50 mg a 10 mg nZVI a nZVI_Ag

Pro lepší porovnání účinnosti odstranění Hg^{2+} byly úbytky koncentrací přepočítány na odstranění Hg^{2+} v procentech (Tab. 2, Graf 2). Z grafu 2 je patrné, že částice nZVI_Ag lépe odbourávají Hg^{2+} . Po 2 hodinách nZVI_Ag o hmotnosti 50 mg v kontaktu s 25ml roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ odstranily 99,74 % Hg^{2+} a nZVI_Ag o hmotnosti 10 mg odstranily 99,53 % Hg^{2+} . Částice nZVI o hmotnosti 50 mg v kontaktu s 25ml roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ mají účinnost odstranění Hg^{2+} 88,14 % a částice nZVI o hmotnosti 10 mg mají účinnost odstranění 87,07 %. Lepší účinnost u částic nZVI_Ag může být způsobena kovovým stříbrem na povrchu částic, které může fungovat jako katalyzátor a/nebo vázat na sebe Hg^{2+} . Železo je v částicích nZVI_Ag více stabilizováno díky předešlé modifikaci částic nZVI roztokem AgNO_3 . U neupravených částic nZVI může být menší účinnost odstranění Hg^{2+} způsobena tím, že tyto částice jsou vysoce reaktivní a díky neupravenému povrchu rychleji korodují. Srovnáme-li mezi sebou účinnosti navážek částic 50 mg a 10 mg, není zde patrný velký rozdíl.

Tab. 2: Odstranění Hg^{2+} v procentech při kontaktu s nZVI a nZVI_Ag po dobu 120 min

t min	nZVI 50 mg		nZVI 10 mg		nZVI_Ag 50 mg		nZVI_Ag 10 mg	
	Odstr. %	směr.od	Odstr. %	směr.od	Odstr. %	směr.od	Odstr. %	směr.od
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	81,08	1,59	78,52	10,26	97,25	1,39	96,65	2,91
10	80,52	3,48	82,73	5,95	99,06	0,80	98,60	0,35
15	80,88	2,25	84,26	4,70	99,59	0,18	98,49	0,32
30	84,06	1,92	88,09	2,94	99,68	0,09	99,24	0,05
60	83,99	1,43	88,19	5,29	99,71	0,06	98,82	0,53
120	88,14	2,46	87,07	4,13	99,74	0,06	99,53	0,11



Graf 2: Odstranění Hg^{2+} v procentech z $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o $c_0 = 500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ při 2 hodinovém kontaktu s 50 mg a 10 mg nZVI a nZVI_Ag

3.2.1 Adsorpční kapacita částic a kinetika odbourání Hg^{2+}

Po provedení experimentu a získání dat úbytku koncentrací Hg^{2+} byl proveden výpočet adsorpční kapacity částic a byla stanovena kinetika odbourání. Adsorpční kapacita byla vypočítána podle rovnice 15 z kap 2.6. Vypočtené adsorpční kapacity q_t [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] pro jednotlivé úbytky koncentrace Hg^{2+} c_t [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$] jsou uvedeny v Tab 3. Po 120 minutovém kontaktu Hg^{2+} o objemu 25 ml a počáteční koncentraci $500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ s částicemi nZVI a nZVI_Ag o hmotnostech 50 mg a 10 mg je patrné, že mírně vyšší adsorpční kapacitu vykazují částice nZVI_Ag. V odstranění Hg^{2+} byly skoro 100%, za to účinnost částic nZVI se pohybovala kolem 87 %. Srovnáme-li vypočítanou adsorpční kapacitu mezi navážkami částic z Tab. 3 vidíme, že vyšší navážka má nižší adsorpční kapacitu. To může být způsobeno tím, že byl použit roztok o nízké koncentraci Hg^{2+} a tudíž u vyšší navážky částic nZVI_Ag nedošlo k saturaci částic kvůli vyčerpání množství Hg^{2+} v roztoku.

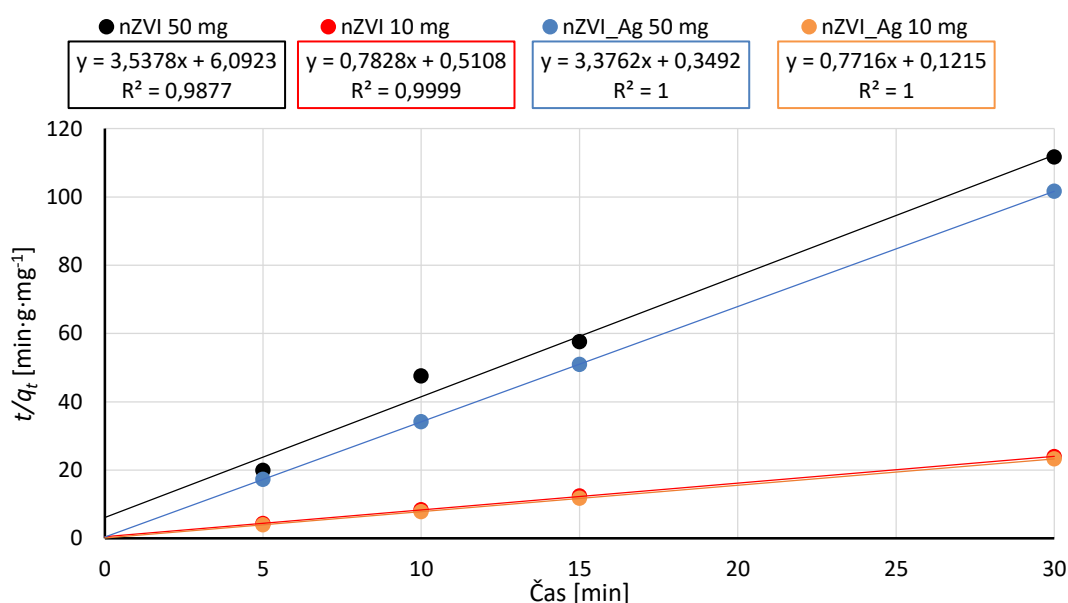
Tab. 3: Adsorbované množství Hg^{2+} na gram částic nZVI a nZVI_Ag

t	nZVI 50 mg		nZVI 10 mg		nZVI_Ag 50 mg		nZVI_Ag 10 mg	
	c_t	q_t	c_t	q_t	c_t	q_t	c_t	q_t
min	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
0	0,6204	0,0000	0,5574	0,0000	0,5918	0,0000	0,5199	0,0000
5	0,1180	0,2512	0,0950	1,1558	0,0139	0,2889	0,0183	1,2538
10	0,1995	0,2104	0,0799	1,1935	0,0052	0,2933	0,0075	1,2810
15	0,0991	0,2606	0,0721	1,2132	0,0022	0,2948	0,0081	1,2795
30	0,0830	0,2687	0,0561	1,2530	0,0017	0,2950	0,0041	1,2895
60	0,0869	0,2667	0,0576	1,2493	0,0015	0,2951	0,0063	1,2839
120	0,0611	0,2797	0,0634	1,2350	0,0013	0,2953	0,0025	1,2935

Kinetika odbourání částic nZVI a nZVI_Ag byla určena podle rovnice 16 pseudo-druhého řádu, která je popsána v kap 2.6. Podle mnoha článků^[68, 69] nejlépe kinetiku takového typu systému popisuje právě pseudo-druhý řád. Grafem v tomto případě je závislost $\frac{t}{q_t}$ na t . Hodnoty odpovídající $\frac{t}{q_t}$ (podíl času na adsorpční kapacitě Hg^{2+} v čase t) jsou pro jednotlivé typy a navážky částic v Tab. 4 a vynesení těchto hodnot proti času t je znázorněno v grafu 3. Časová řada byla zvolena 0; 5; 10; 15 a 30 minut. Tato oblast byla vybrána z toho důvodu, protože v tomto čase probíhal nejdůležitější krok reakce, před ustálením hodnot úbytku koncentrace Hg^{2+} .

Tab. 4: Hodnoty odpovídající hodnotě t/q_t pro nZVI a nZVI_Ag

t	nZVI 50 mg	nZVI 10 mg	nZVI_Ag 50 mg	nZVI_Ag 10 mg
	t/q_t	t/q_t	t/q_t	t/q_t
min	[min·g·mg ⁻¹]	[min·g·mg ⁻¹]	[min·g·mg ⁻¹]	[min·g·mg ⁻¹]
0	-	-	-	-
5	19,9045	4,3260	17,3045	3,9879
10	47,5229	8,3784	34,0996	7,8067
15	57,5503	12,3639	50,8834	11,7237
30	111,6591	23,9417	101,6806	23,2656



Graf 3: Pseudo-druhý řád reakce nZVI a nZVI_Ag o 50 mg a 10 mg při kontaktu s 25 ml $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o $c_0 = 500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

V grafu 3 jsou znázorněny rovnice lineární regrese pro měření nZVI a nZVI_Ag o hmotnostech 50 mg a 10 mg v závislosti $\frac{t}{q_t}$ na t . Z rovnic lze vyčíst hodnoty adsorpční kapacity q_e [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$], rychlostní konstanty pseudo-druhého řádu k_2 [$\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$] a hodnotu spolehlivosti R^2 . Tyto hodnoty jsou shrnuty v Tab. 5 spolu s hodnotou $q_{e,teor.}$ [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$], která odpovídá teoreticky vypočítaným hodnotám adsorpční kapacity q_t částic nZVI a nZVI_Ag v rovnovážném čase (Tab. 3). V Tab. 5 lze vidět, že teoretické hodnoty $q_{e,teor.}$ se téměř shodují s hodnotami q_e získaných z lineární regrese přímek. Zjištěné rychlostní konstanty k_2 mají vyšší hodnoty u vyšší navážky. U částic nZVI se hodnota spolehlivosti R^2 blíží k jedné a u částic nZVI_Ag je jejich hodnota rovna jedné. Kinetický model pseudo-druhého řádu tak odpovídá našemu měření.

Tab. 5: Stanovené hodnoty z kinetiky pseudo-druhého řádu

		nZVI 50 mg	nZVI 10 mg	nZVI_Ag 50 mg	nZVI_Ag 10 mg
$q_{e,teor.}$	[mg·g ⁻¹]	0,2797	1,2350	0,2953	1,2935
q_e	[mg·g ⁻¹]	0,2827	1,2775	0,2962	1,2960
k_2	[g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹]	2,0544	1,1996	32,6424	4,9001
R^2	-	0,9877	0,9999	1	1

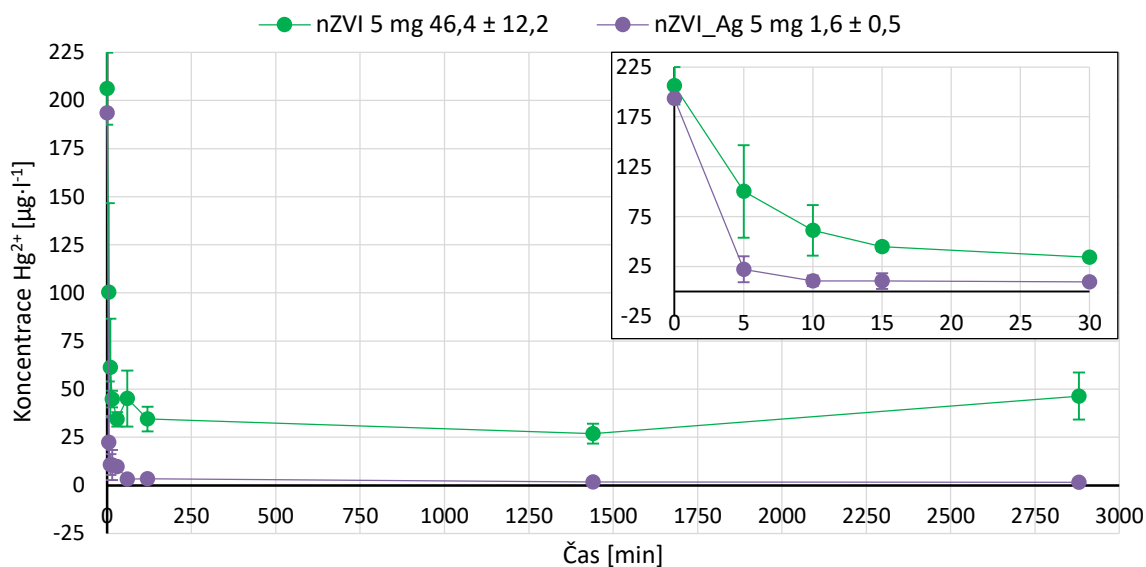
3.3 Experiment s 25ml Hg(NO₃)₂ o koncentraci 200 µg·l⁻¹ v kontaktu s 5 mg nZVI a nZVI_Ag

Druhá část experimentu byla zaměřena na sledování kontaktu roztoku Hg(NO₃)₂ o objemu 25 ml a počáteční koncentraci 200 µg·l⁻¹ s částicemi nZVI a nZVI_Ag při navážce 5 mg. Časová řada byla - 0; 5; 10; 15; 30; 60; 120; 1440 (1. den); 2880 (2. den) minut. Cílem tohoto experimentu bylo pozorovat odstraňování Hg²⁺ po delší čas působení částic. Sledovalo se pH a redoxní potenciál systému, za účelem zjištění, jestli vývoj podmínek roztoku nepovede k opětovnému uvolňování nebo reoxidaci Hg²⁺. Byla vypočtena adsorpční kapacita částic pro sledování případné desorpce. Přehled naměřených úbytků koncentrací Hg²⁺ v čase a jejich přepočtení na odstranění Hg²⁺ v procentech je uveden v Tab. 6.

Tab. 6: Úbytek koncentrace Hg²⁺ a její odstranění v procentech při kontaktu s nZVI a nZVI_Ag po dobu 2 dnů

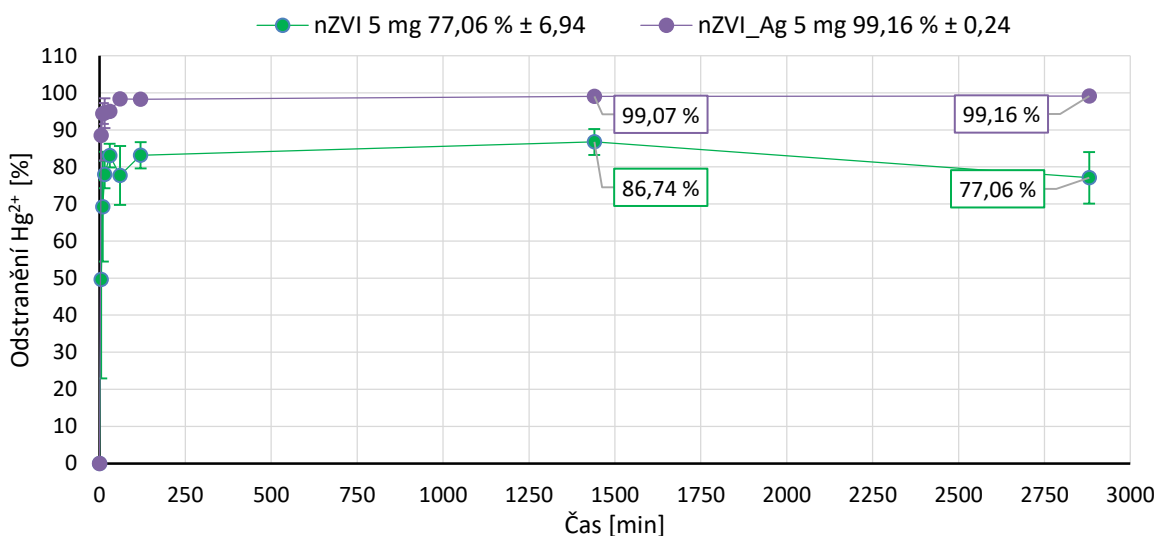
t	nZVI 5 mg				nZVI_Ag 5 mg			
	c	směr.od	Odstr.	směr.od	c	směr.od	Odstr.	směr.od
min	µg·l ⁻¹		%		µg·l ⁻¹		%	
0	206,1	18,7	0,00	0,00	193,5	0,6	0,00	0,00
5	100,3	46,3	49,64	26,74	22,3	13,0	88,49	6,70
10	61,3	25,3	69,27	14,82	10,8	5,3	94,41	2,78
15	44,9	4,3	77,94	3,68	10,6	7,8	94,52	4,02
30	34,3	3,7	83,06	3,18	9,7	1,5	94,97	0,74
60	45,1	14,6	77,72	7,93	3,2	0,9	98,33	0,45
120	34,5	6,4	83,12	3,54	3,4	0,5	98,26	0,28
1440	26,8	5,2	86,74	3,53	1,8	0,4	99,07	0,19
2880	46,4	12,2	77,06	6,94	1,6	0,5	99,16	0,24

V grafu 4 je znázorněn úbytek koncentrace Hg²⁺ v závislosti na době kontaktu roztoku s částicemi o navážce 5 mg. Je zde stejný mechanismus, jako byl popsán u grafu 1 v kap. 3.2 – v prvních 5 minutách byl zaznamenán prudký pokles koncentrace Hg²⁺, v 5-30 minutách koncentrace ještě mírně klesala a po 30 minutách došlo k ustálení hodnot.



Graf 4: Úbytek koncentrace Hg^{2+} z roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o $c_0 = 200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ při kontaktu s 5 mg nZVI a nZVI_Ag po dobu 2 dnů

Graf 5 znázorňuje odstranění Hg^{2+} v procentech. Zde vidíme, že částice nZVI_Ag byly účinnější než nZVI a po překročení doby 120 min do konce měření bylo odbourání Hg^{2+} ustálené. Účinnost nZVI_Ag byla po 2. dni (2440 minut) na hodnotě 99,16 %. V případě částic nZVI vidíme pokles v odstranění. V 1. dni (1440 minut) bylo odstraněno 86,74 % Hg^{2+} , respektive bylo přítomno 13,26 % Hg^{2+} . Po 2. dni (2880 minut) bylo však přítomno v roztoku 22,94 % Hg^{2+} . Zpětné uvolnění menšího množství Hg^{2+} do roztoku by bylo možné z důvodu pasivace povrchu částic nZVI. Dalším možným důvodem zvýšené koncentrace Hg^{2+} by mohla být případná změna redoxního potenciálu a s ním spojeného pH roztoku, viz následující kap 3.3.1.

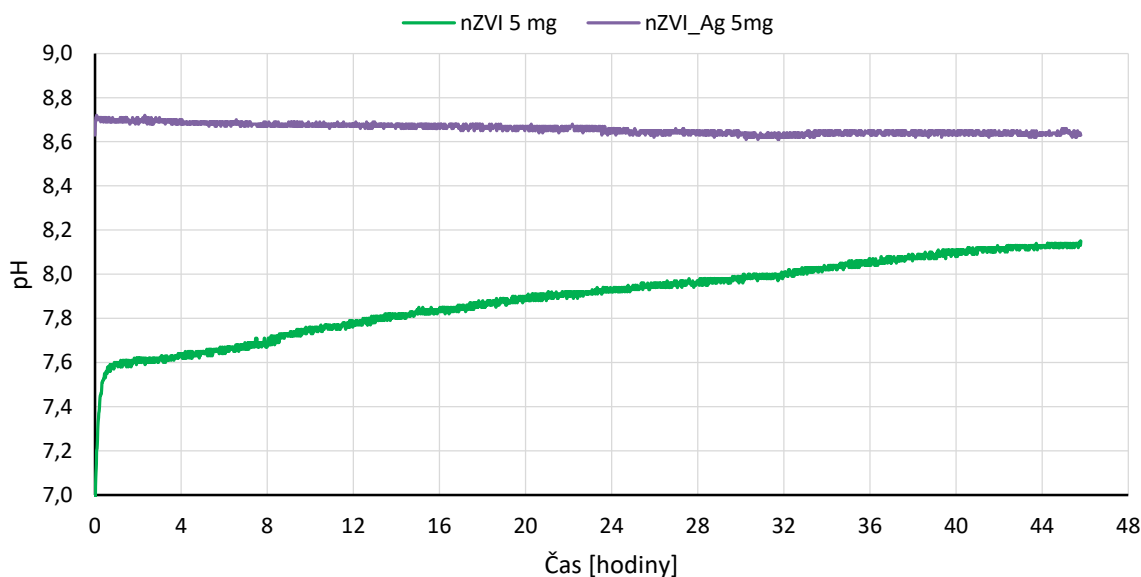


Graf 5: Odstranění Hg^{2+} v procentech z roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o $c_0 = 200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ při kontaktu s 5 mg nZVI a nZVI_Ag po dobu 2 dnů

3.3.1 Sledování pH a redoxního potenciálu reakce

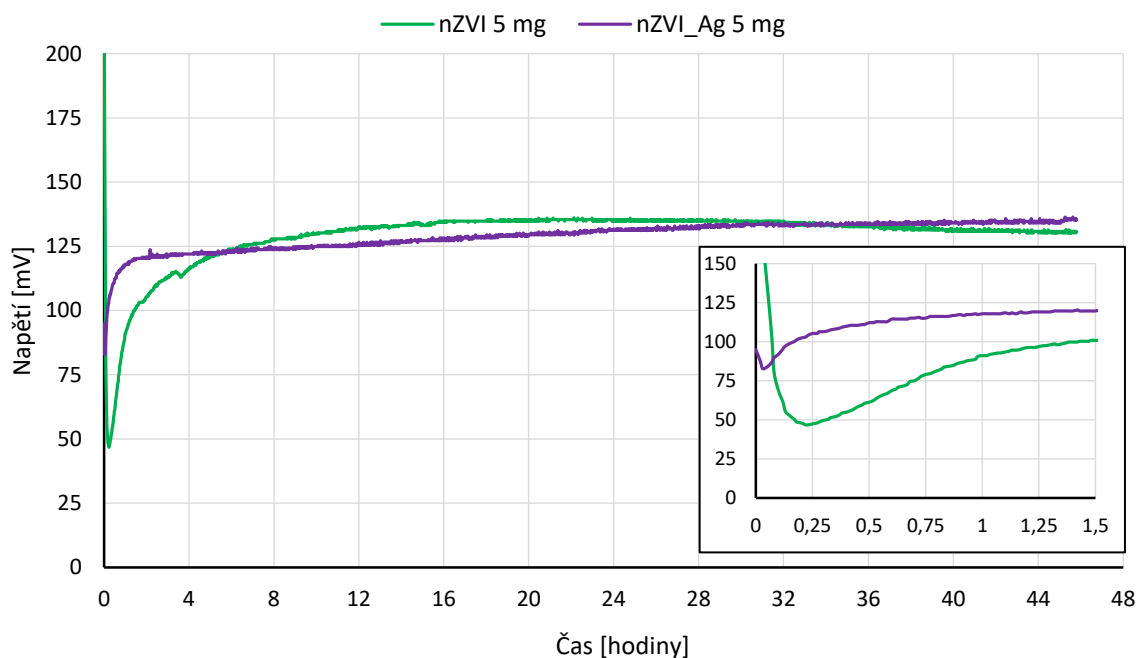
Graf 6 znázorňuje průběh pH roztoku částic nZVI a nZVI_Ag o navážce 5 mg při kontaktu s 25 ml $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o počáteční koncentraci $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ po dobu necelých 48 hodin. Postup při měření pH i redoxního potenciálu, který je znázorněn v grafu 7, je popsán v kap 2.4. Stručně probíhalo měření tak, že se nejprve smíchaly částice s roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ve vialce. Roztok byl následně přelit do trojhrdlé baňky, ve které byly nachystány elektrody z multimetru na měření pH a redoxního potenciálu. Kvůli tomuto způsobu měření nebyly zaznamenány údaje v počátcích experimentu a nelze porovnávat chování částic v závislosti na počátečním čase měření mezi sebou. Částice nZVI jsou pyroforické a celé měření by muselo probíhat v inertní atmosféře. Toto provedení v našem případě nebylo možné.

Na grafu 6 znázorňující pH v průběhu experimentu vidíme, že roztok s částicemi nZVI_Ag měl při kontaktu s $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ relativně ustálenou hodnotu pH. Na začátku měření bylo pH 8,7 a ke konci měření 8,63. Roztok s částicemi nZVI vykazoval odlišné chování. Na začátku měření pH vzrostlo z hodnoty 7 na hodnotu 7,6. Poté pH mírně stoupalo po celou dobu měření. Po necelých 48 hodinách byla hodnota pH 8,1. Změna pH roztoku s částicemi nZVI může být způsobena delším kontaktem částic s vodou, viz vývoj redoxního potenciálu v grafu 7. Forma částic, která se časem působení mění kvůli oxidačně-redukčním dějům, způsobuje jak změnu pH tak i změnu v redoxním potenciálu.



Graf 6: Průběh pH při experimentu s $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o $c_0 = 200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ při kontaktu s 5 mg nZVI a nZVI_Ag po dobu 2 dnů

Průběh redoxního potenciálu je znázorněn na grafu 7. U obou typů částic vidíme na začátku měření prudší pokles redoxního potenciálu, který následně stoupá. Pokles hodnot na začátku byl kvůli ustálení podmínek měření, než se začly generovat první výsledky. Roztok s částicemi nZVI_Ag vykazoval v první hodině měření menší nárůst hodnot z 85 mV na 120 mV. Poté napětí mírně stoupalo a po necelých 48 hodinách roztok vykazoval hodnotu 135 mV. Roztok s částicemi nZVI_Ag se choval stabilněji oproti roztoku s částicemi nZVI. Je to způsobeno tím, že jádro Fe^0 těchto modifikovaných částic je už stabilizováno právě díky jejich modifikaci a částice nestárnou tak rychle. Roztok s částicemi nZVI vykazoval podobné chování na začátku měření jako roztok s nZVI_Ag. V tomto případě však trvalo delší dobu, než se hodnoty redoxního potenciálu ustálily. Na začátku tento systém vykazoval hodnotu 50 mV. Redoxní potenciál poté stoupl po dobu 24 hodin až na hodnotu 135 mV. Po 24 hodinách vidíme mírný pokles redoxního potenciálu na hodnotu 130 mV. Pokles redoxního potenciálu ve druhém dni měření souvisí s rostoucím pH (graf 6). Toto chování roztoku s částicemi nZVI, které je pravděpodobně způsobeno povrchovou oxidací částic, může způsobovat uvolňování Hg^{2+} do roztoku ve druhém dni měření. Podle článků^[71, 72] způsobuje vyšší pH roztoku, ve kterém jsou částice nZVI přítomny, pasivaci jejich povrchu tvorbou oxidů železa a dochází tak ke snížení jejich účinnosti.



Graf 7: Průběh redoxního potenciálu při experimentu s $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o $c_0 = 200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ při kontaktu s 5 mg nZVI a nZVI_Ag po dobu 2 dnů

3.3.2 Adsorpční kapacita částic

Byla vypočtena adsorpční kapacita částic nZVI a nZVI_Ag o navážce 5 mg, které byly v kontaktu s 25 ml $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o počáteční koncentraci $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ po dobu 2 dnů. Vypočtené údaje adsorpčních kapacit q_t [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] na koncentrace zbytkové Hg^{2+} c_t [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$] jsou shrnuty v Tab 7. Při srovnání částic mezi sebou vidíme rozdíl v adsorbovaném množství Hg^{2+} hned v prvních 5 minutách měření a to o 3 řády. Částice nZVI_Ag s vyšší hodnotou adsorpční kapacity $0,8562 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ adsorbovaly Hg^{2+} rychleji než částice nZVI s hodnotou $0,5290 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Ve 2. dni měření vykazovaly částice nZVI_Ag vyšší hodnotu adsorbovaného množství Hg^{2+} $0,9595 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ oproti částicím nZVI s hodnotou $0,7987 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Částice nZVI_Ag adsorbovaly Hg^{2+} účinněji. Při pohledu na hodnoty adsorpčních kapacit částic nZVI vidíme, že hodnoty adsorpční kapacity rostly do prvního dne měření na $0,8967 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a ve druhém dni hodnota klesla na $0,7987 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. To mohlo být způsobeno desorpcí Hg^{2+} zpátky do roztoku, která mohla být způsobena pasivací povrchu částic nZVI.

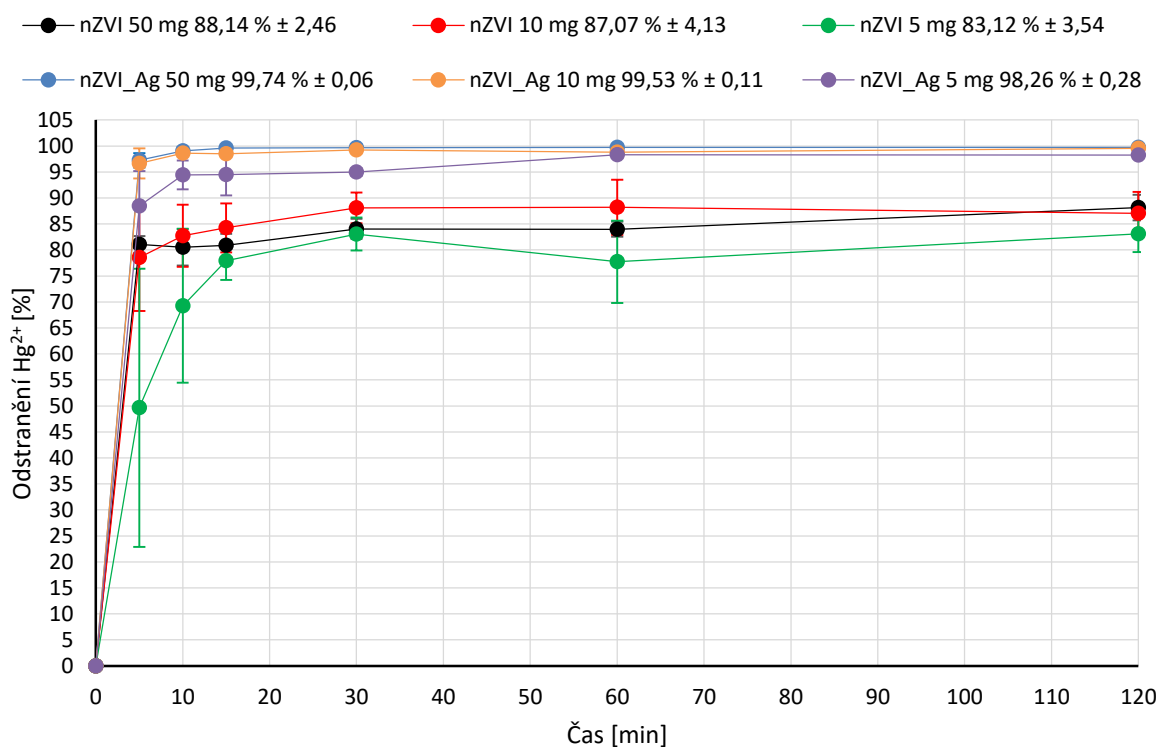
Tab. 7: Adsorbované množství Hg^{2+} na gram částic nZVI a nZVI_Ag

t	nZVI 5 mg		nZVI_Ag 5 mg	
	c_t	q_t	c_t	q_t
min	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
0	0,2061	0,0000	0,1935	0,0000
5	0,1003	0,5290	0,0223	0,8562
10	0,0613	0,7240	0,0108	0,9137
15	0,0449	0,8062	0,0106	0,9145
30	0,0343	0,8590	0,0097	0,9190
60	0,0451	0,8052	0,0032	0,9515
120	0,0345	0,8582	0,0034	0,9508
1440	0,0268	0,8967	0,0018	0,9587
2880	0,0464	0,7987	0,0016	0,9595

3.4 Porovnání účinnosti odstranění Hg^{2+} částicemi nZVI a nZVI_Ag o hmotnostech 50, 10 a 5 mg v kontaktu s 25 ml $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

Je porovnána účinnost odstranění Hg^{2+} částicemi nZVI a nZVI_Ag o navážkách 50, 10 a 5 mg, které byly v kontaktu s 25ml roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Čas, ve kterém se porovnávaly konečné hodnoty účinnosti odstranění, byl zvolen na 120 minut. Porovnání je znázorněno

v grafu 8, kde je znázorněna závislost odstranění Hg^{2+} v procentech na čase. Nebylo provedeno srovnání hodnot úbytku koncentrací Hg^{2+} , protože experiment s navážkami částic 50 mg a 10 mg probíhal s počáteční koncentrací roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o $500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a druhý experiment probíhal s navážkou částic 5 mg s roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o počáteční koncentraci $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Ve všech případech měření vidíme na grafu 8 celkem tři kroky mechanismu odbourání Hg^{2+} . V prvních 5 minutách probíhalo prudké odstranění Hg^{2+} u obou typů částic. Částice nZVI byly podle typu navážky účinné v oblastech odstranění 50-80 % a částice nZVI_Ag měly účinnost odstranění kolem 87-97 %. Ve druhém kroku proběhlo ještě mírné odstranění Hg^{2+} . V posledním kroku po 30 minutách byly hodnoty koncentrace Hg^{2+} ustálené. Jak už bylo zmíněno částice nZVI_Ag byly v odstraňování účinnější než částice nZVI. Srovnáme-li jednotlivé navážky (50; 10; 5 mg) vidíme, že vyšší navážka částic odstranila Hg^{2+} účinněji. V případě částic nZVI o navážce 50 mg byla účinnost odstranění Hg^{2+} 88,14 % a při použití částic nZVI_Ag o navážce 50 mg byla účinnost 99,74 %. Vyšší účinnost při vyšší navážce byla způsobena tím, že v suspenzi bylo přítomno více částic s volným povrchem, na kterém se Hg^{2+} adsorbovala a bylo přítomno více jader Fe^0 pro případné oxidačně-redukční reakce. Rapidní rozdíl v odstranění mezi jednotlivými navážkami nebyl zaznamenán z důvodu použití roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o nízkých koncentracích.



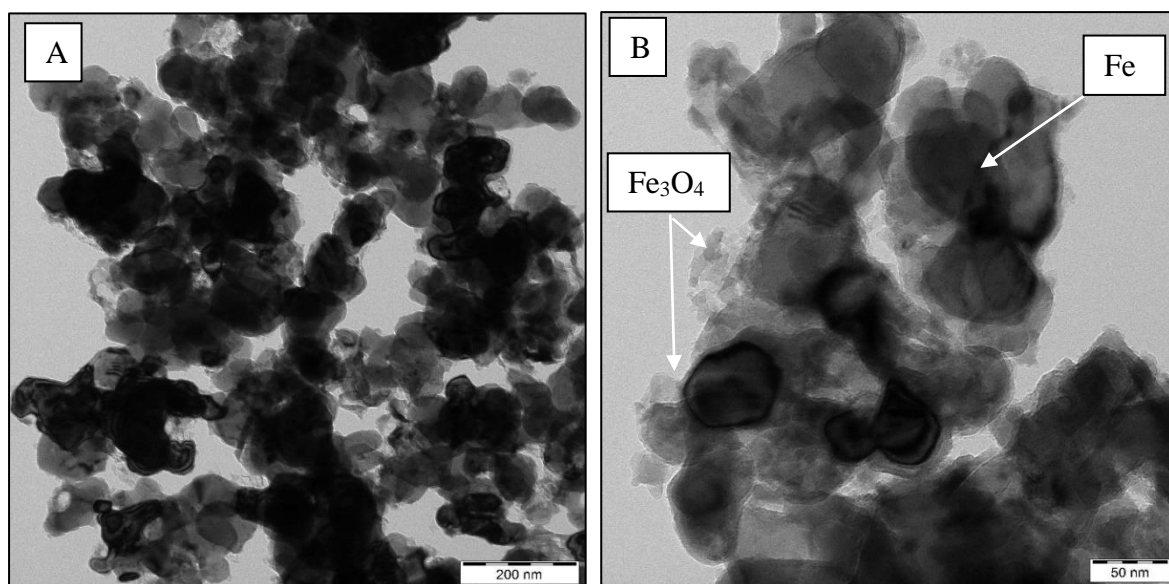
Graf 8: Porovnání účinnosti odstranění Hg^{2+} částicemi nZVI a nZVI_Ag o $m = 50; 10; 5$ mg po 120 minutovém kontaktu s roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

3.5 Charakterizace částic nZVI a nZVI_Ag po odstranění Hg²⁺

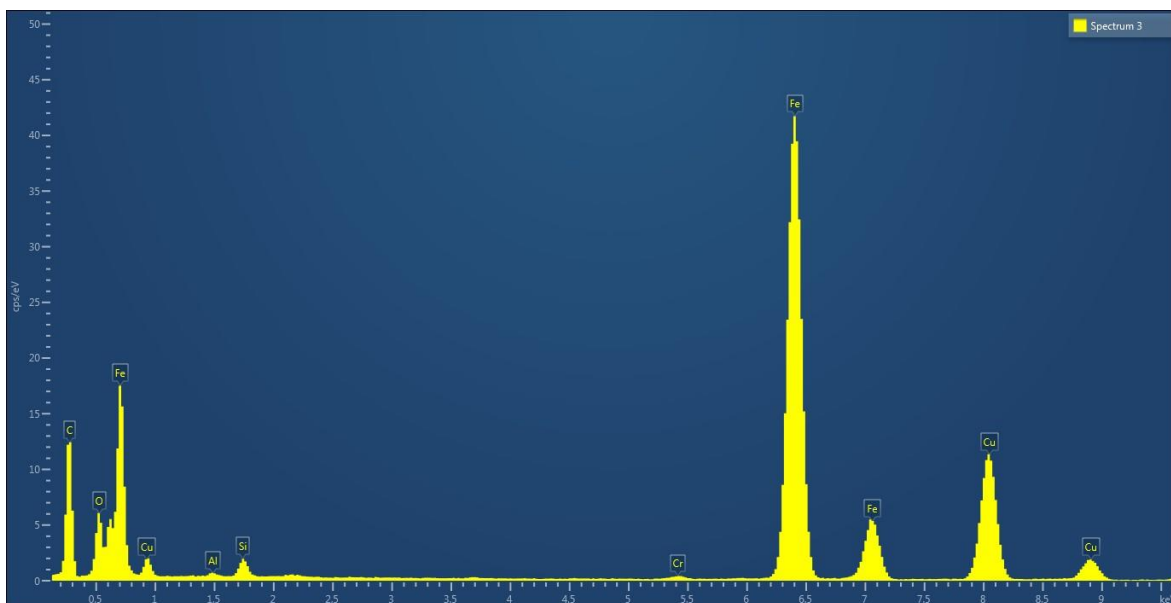
Pro pochopení mechanismu odstranění Hg²⁺ z vodného roztoku byla provedena charakterizace částic nZVI a nZVI_Ag po 2 hodinovém kontaktu s roztokem Hg(NO₃)₂. Pro metody TEM, EDS, XRD a XPS byl použit roztok Hg(NO₃)₂ o počáteční koncentraci 500 µg·l⁻¹ a objemu 25 ml, který byl v kontaktu s 50 mg částic nZVI nebo nZVI_Ag. Další metody použité pro charakterizaci částic o navážce 50 mg po 2 hodinovém kontaktu s 25ml roztokem Hg(NO₃)₂ o koncentraci 200 mg·l⁻¹ byly XRD a STEM-HAADF.

Charakterizace nZVI+Hg

Na obr. 13 jsou znázorněny snímky TEM částic nZVI+Hg při menším zvětšení (A) a větším zvětšení (B). Tmavší oblasti na snímcích znázorňují agregáty částic nZVI. Světlejší útvary, vyskytující se na povrchu částic, představují výskyt oxidační produktů. Ty vznikly vlivem oxidace jádra Fe⁰ během možné redukce Hg²⁺ a/nebo koroze částic nZVI, kdy se na jejich povrchu začíná tvořit oxidická slupka složená z oxidů-hydroxidů železa. Ze snímků nelze přesně určit, zda se na nanočásticích nachází rtuť. K TEM snímkům odpovídá EDS spektrum na obr. 14., ve kterém vidíme přítomnost železa, ale rtuti ne. Rtuť nebyla stanovena nejspíše z důvodu použití roztoku Hg(NO₃)₂ o nízké koncentraci (500 µg·l⁻¹) vzhledem k 50mg navážce částic nZVI.

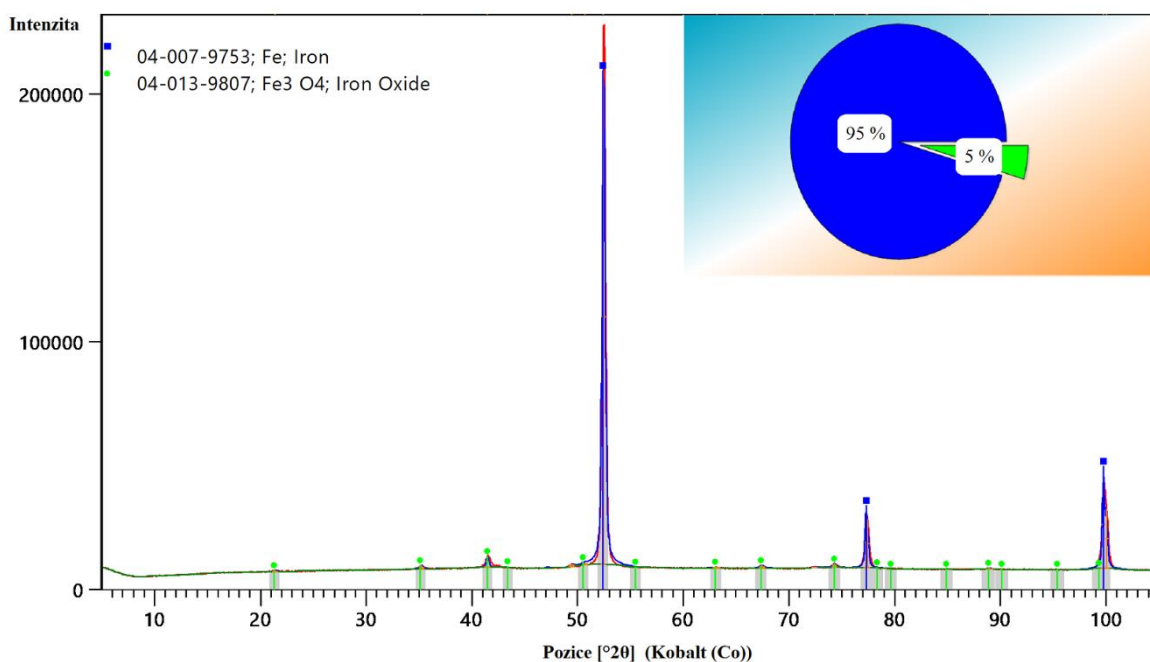


Obr. 13: TEM snímek částic nZVI+ Hg



Obr. 14: EDS spektrum částic nZVI+Hg

Měření XRD také neposkytlo informace o přítomné formě rtuti. Z difrakčního záznamu na obr. 15 je vidět přítomnost fáze v hmotnostních procentech - 95 % Fe a 5 % Fe_3O_4 , což poukazuje na nezoxidovaný charakter částic nZVI. Fáze Fe_3O_4 byla přítomna i ve výchozím materiálu a jedná se o artefakt výroby nZVI částic.^[20] Vzorek částic nZVI+Hg byl dále charakterizován metodou XPS (Příloha 1). Ve spektru nebyla taktéž stanovena přítomnost rtuti. Formy rtuti nebyly identifikovány metodami TEM, EDS, XRD a XPS z důvodu její nízké koncentrace v roztoku při kontaktu s 50mg navážkou částic nZVI.

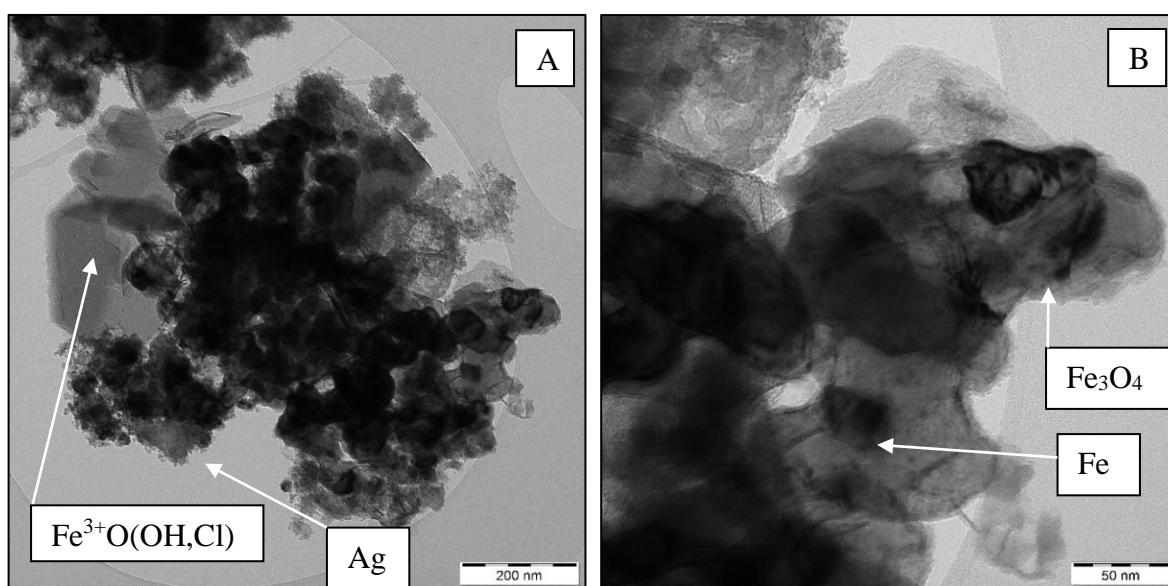


Obr. 15: Difrakční záznam částic nZVI+Hg

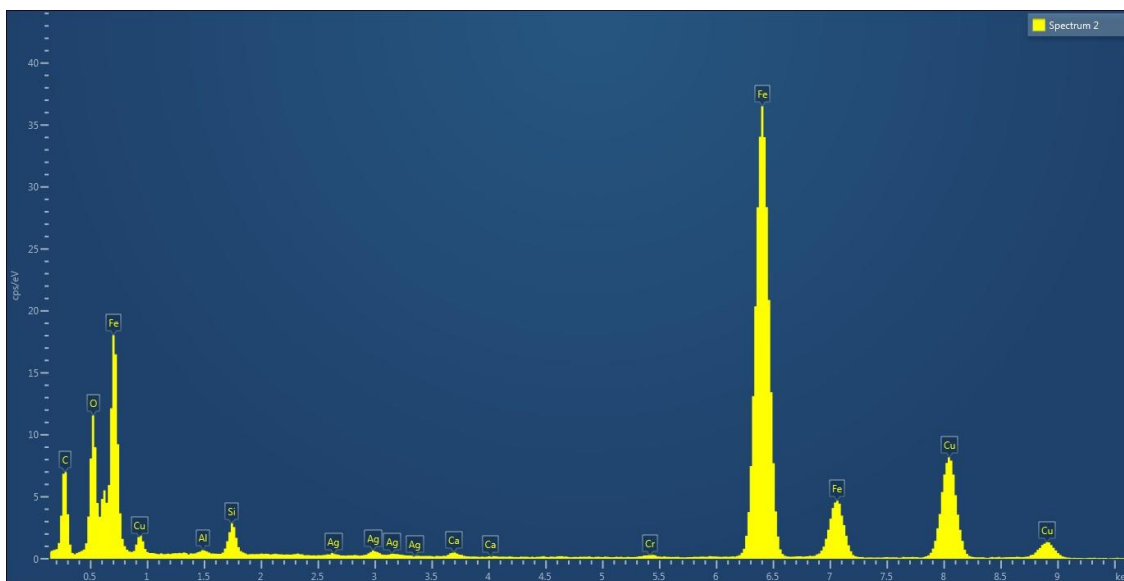
Dále proběhly měření XRD a STEM vzorku částic nZVI o navážce 50 mg v kontaktu s roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o vyšší koncentraci $200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Na difrakčním záznamu (Příloha 2) byla zjištěna přítomnost pouze Fe_3O_4 a HgCl_2 . Přítomnost Hg^{2+} ve formě HgCl_2 byla z důvodu ředění roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ kohoutkovou vodou - přítomné chloridy z vody vysrážely Hg^{2+} do formy HgCl_2 . Na difrakčním záznamu nebylo přítomno kovové železo, které by prezentovalo částice nZVI. Stanovení pouze fáze Fe_3O_4 značí, že částice byly zcela podrobeny oxidaci. Rozpad částic byl nejspíše způsoben použitím vysoké koncentrace roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, který byl poskytnut ve formě standardu v 10% HNO_3 . Jeho vysoká koncentrace způsobila snížení pH roztoku, ve kterém částice nZVI podléhají korozi.^[70, 71] V případě metody STEM se na snímcích nezaznamenaly žádné částice nZVI ani formy rtuti. Byly přítomny jen oxidy železa Fe_3O_4 (Příloha 3).

Charakterizace nZVI_Ag+Hg

Pro metody TEM, EDS, XRD a XPS byly charakterizovány částice nZVI_Ag o navážce 50 mg při 120 minutovém kontaktu s 25ml roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Snímky TEM částic nZVI_Ag+Hg při menším zvětšení (A) a větším zvětšení (B) jsou na obr. 16. Na povrchu větších kulovitých částic železa je vidět zredukované stříbro v kulovité formě a světlejší šedé útvary prezentující vznik oxidačních produktů na povrchu částic. Větší světlé šedé útvary na snímku při menším zvětšení (A) jsou vzniklé oxidy-hydroxidy železa. Spektrum EDS částic nZVI_Ag+Hg je znázorněno na obr. 17. V částicích nZVI_Ag+Hg bylo stanoveno železo a v malém množství pozůstatky stříbra. Rtuť stanovena nebyla.

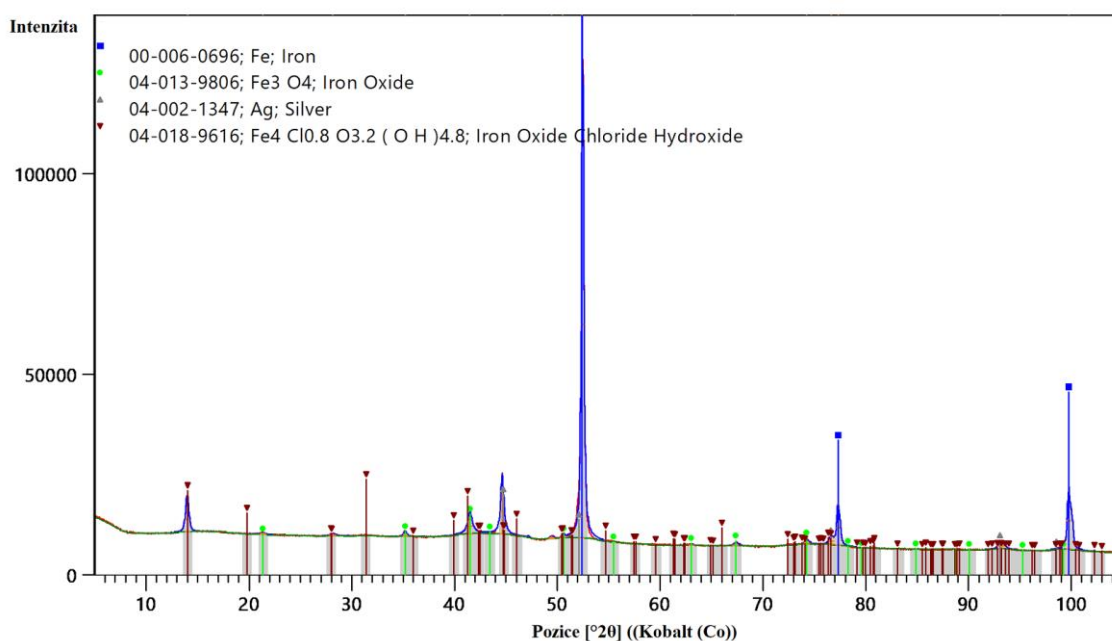


Obr. 16: TEM snímek částic nZVI_Ag+Hg



Obr. 17: EDS spektrum částic nZVI_Ag+Hg

Pro ověření, zda byla rtuť přítomna v podobě krystalické fáze, byla provedena metoda XRD. Difrakční záznam na obr. 18 znázorňuje přítomnost fází Fe, Ag, Fe_3O_4 a $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH},\text{Cl})$. Zaznamenání železa a stříbra potvrdilo přítomnost částic nZVI_Ag. Přítomnost Fe_3O_4 byla způsobena oxidací částic nZVI_Ag. Přítomná fáze $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH},\text{Cl})$ odpovídá minerálu akageneitu. Chloridy byly přítomny z důvodu ředění roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ kohoutkovou vodou, která je obsahovala, tzn. vzniklé oxidy a hydroxidy železa stárnutím částic nZVI_Ag vytvořily s přítomnými chloridy další fázi.

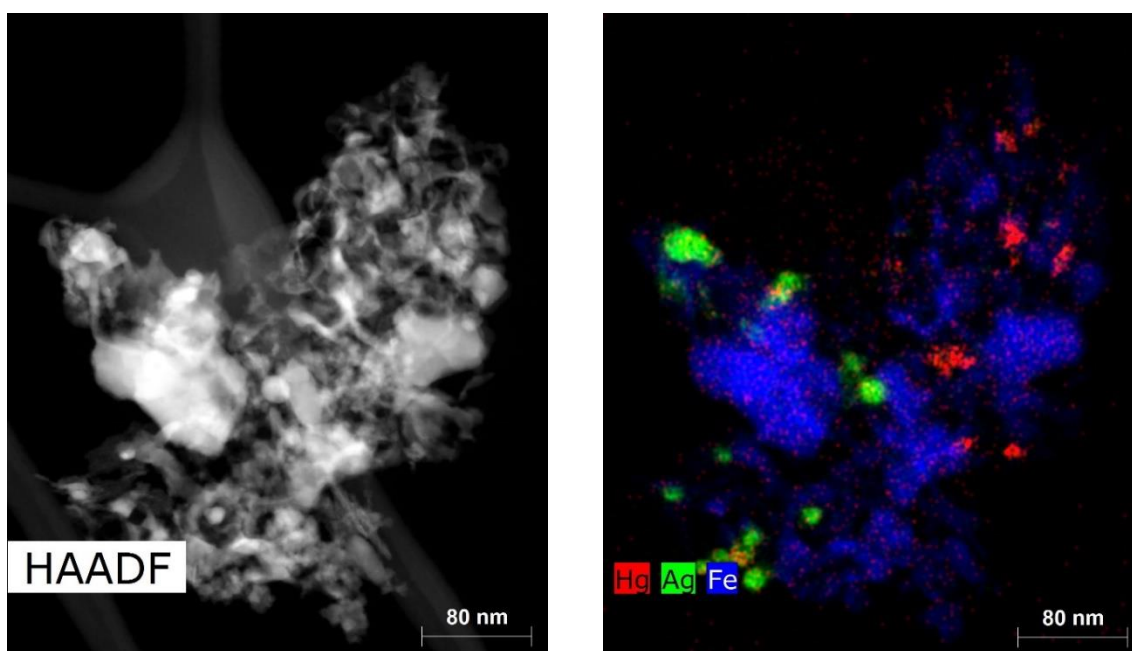


Obr. 18: Difrakční záznam částic nZVI_Ag+Hg

Dále proběhlo měření částic metodou XPS (Příloha 4). XPS spektrum nepřineslo žádné informace o rtuti nebo jejím oxidačním stavu na povrchu částic nZVI_Ag. Stejně jako v případě částic nZVI+Hg se i zde pomocí metod TEM, EDS, XRD a XPS nepodařilo stanovit formu rtuti. Mechanismus odbourávání Hg^{2+} pomocí částic nZVI_Ag se nezdařilo určit.

Dalšími metodami charakterizace částic nZVI_Ag+Hg byly XRD a STEM-HAADF. Zde byla použita vyšší koncentrace roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ $200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Difrakční záznam z měření XRD (Příloha 5) zaznamenal přítomnost fáze Fe_3O_4 , HgCl_2 a AgCl . Na difrakčním záznamu nebylo přítomno kovové železo a ani stříbro v krystalické formě. I v tomto případě došlo ke snížení pH kvůli použití vyšší koncentrace roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ v 10% HNO_3 . To mělo za následek úplnou oxidaci částic nZVI_Ag, a proto nebylo identifikováno kovové železo ani stříbro. Byla stanovena pouze přítomnost fáze Fe_3O_4 . Po rozpadu částic nZVI_Ag byly kromě kationtů Hg^{2+} přítomny i kationty Ag^+ , které se vysrážely s přítomnými chloridy z kohoutkové vody.

Pořízené STEM snímky pomocí detektoru HAADF jsou spolu s prvkovým mapováním na obr. 19. Na snímku z prvkového mapování vidíme přítomnost Fe, Ag a Hg. Zde vidíme, že se rtuť neadsorbovala na částice stříbra, ale byla zvláště na povrchu železných částic. Bohužel i v tomto případě došlo k rozpadu částic nZVI_Ag vlivem vysoké koncentrace roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ v 10% HNO_3 . Z těchto výsledků nelze tudíž jednoznačně popsat mechanismus odstranění Hg^{2+} .



Obr. 19: STEM snímky částic nZVI_Ag+Hg a prvkové mapování Hg, Ag, Fe

ZÁVĚR

V práci bylo sledováno odstranění dvojmocné rtuti z vodného roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ v 10% HNO_3 pomocí částic nZVI a nZVI_Ag. Proběhla příprava částic nZVI_Ag s cílem připravit optimální kompozit a byla provedena charakterizace nZVI a nZVI_Ag částic. Účinnost odstranění Hg^{2+} částicemi nZVI a nZVI_Ag byla sledována ve 2 etapách.

V první etapě byly navážky částic 50, 10 mg v kontaktu s roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ po dobu 120 minut. Rozdíl v odbourání Hg^{2+} mezi navážkami znatelný nebyl. Částice nZVI_Ag odstranily rtuť téměř ze 100 %. Částice nZVI vykazovaly účinnost kolem 88 %. Výpočty adsorpční kapacity částic ukázaly, že vyšší navážka částic vykazuje nižší adsorpční kapacitu. To mohlo být způsobeno nízkou koncentrací použitého roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ a tudíž u vyšší navážky nedocházelo k saturaci částic kvůli nedostatku Hg^{2+} v roztoku. Stanovení kinetiky odbourání Hg^{2+} odpovídalo kinetickému modelu pseudo-druhého řádu. Zjištěná hodnota spolehlivosti z rovnice byla u částic nZVI_Ag rovná 1, u nZVI se blížila k 1.

Ve druhé etapě byla navážka částic 5 mg v kontaktu s roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ po dobu 2 dnů. Modifikací nZVI se mohly výsledné částice nZVI_Ag stabilizovat. Stříbro se během měření neuvolňovalo a mohlo sloužit jako katalyzátor. Hodnoty pH i redoxního potenciálu byly ustálené a odbouraná Hg^{2+} se do roztoku nevracela zpátky. Částice nZVI_Ag se po celou dobu chovaly stabilně. V případě nZVI ve 2. dni měření mírně vzrostla koncentrace Hg^{2+} . Hodnota pH časem mírně rostla a hodnota redoxního potenciálu po 1. dni mírně klesala. Byla vypočítána adsorpční kapacita částic, která ukázala, že ve 2. dni měření se Hg^{2+} částečně desorbovala zpátky do roztoku. Částice nZVI stabilní nebyly. Jejich nestabilita byla způsobena velice reaktivním povrchem, který se časem pasivoval.

Proběhlo porovnání účinnosti odstranění Hg^{2+} z roztoku $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ o objemu 25 ml za 120 minut působení částic nZVI a nZVI_Ag při navážkách 50, 10 a 5 mg. Ukázalo se, že rozdíl v účinnosti při různých navážkách není příliš velký, avšak vyšší navážka částic byla účinnější. Účinnosti u nZVI_Ag byly skoro 100%, u nZVI se pohybovaly v rozmezí 83-88 %.

Poslední etapa zahrnovala charakteristiku částic po 120 minutovém kontaktu s roztokem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Z dostupných měřících technik se nepodařilo určit daný mechanismus. Kvůli situaci s COVID-19 a dočasné nedostupnosti měřících technik nebylo možno provést ověřovací měření k jednoznačnému určení mechanismu odstranění Hg^{2+} .

SUMMARY

The removal of Hg^{2+} from a solution of $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in 10% HNO_3 using nZVI and nZVI_Ag particles was monitored. Particles of nZVI_Ag were prepared in order to make optimized nanocomposite. The characterization of pure nZVI and nZVI_Ag particles was made. Efficiency of Hg^{2+} removal by nZVI and nZVI_Ag was monitored in 2 different steps.

In the first step, the particle weights were 50, 10 mg in contact with $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ for 120 minutes. The difference in degradation of Hg^{2+} between batches was not noticeable. Particles of nZVI_Ag removed almost 100 % Hg^{2+} and nZVI showed an efficiency of removing about 88 %. Calculations of the adsorption capacity of the particles showed that a higher weight of particles showed a lower adsorption capacity. This could be due to the low concentration of the $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ and due to Hg^{2+} deficiency; there was not saturation at higher weight of particles. The determination of the adsorption kinetics of the reaction correspond to a pseudo-2nd order kinetic model. The reliability value found from the equation was equal to 1 for nZVI_Ag and for nZVI approached to 1.

In the second step, the particle weight of 5 mg was in contact with a solution of $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ for 2 days. Particles of nZVI_Ag could be stabilized via modification of nZVI. Silver was not released during the measurement and could serve as a catalyst. In the case of nZVI on the 2nd day of measurement the concentration of Hg^{2+} slightly increased. The pH value increased slightly over time and the redox potential value decreased slightly after 1st day. The calculated adsorption capacity of the particles showed that on 2nd day of measurement, Hg^{2+} partially desorbed back into solution. Particles of nZVI turned out to be unstable. Their instability was caused by a bare and highly reactive surface, which was passivated over time.

The efficiency of removing of Hg^{2+} from 25 ml of solution $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ using batches 50, 10 and 5 mg of nZVI and nZVI_Ag in 120 minutes of treatment was compared. The difference in efficiency at different weights was not very high, but higher weights of particles were more effective. The efficiency of nZVI_Ag was almost 100 % and of nZVI ranged 83-88 %.

The last step involved the characterization of particles after 120 minutes contact with $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. From the available measurement techniques, it was not possible to determine the mechanism. Because of the COVID-19 situation and temporal unavailability of measurement techniques, other measurements allowing full understanding of the reaction mechanism could not be performed.

POUŽITÉ ZDROJE

- [1] *Technologie produktů Nanoprotech*. Nanoprotech [online]. 2019 [cit. 2020-10-12]. Dostupné z: <https://www.nanoprotech.cz/o-nas/technologie-nanoprotech/>
- [2] RAMSDEN, Jeremy J. *Nanotechnology: An Introduction. Chapter 1 What is nanotechnology?* Micro and Nano Technologies [online]. 2016, 1-18 [cit. 2020-10-12]. ISBN 978-0-323-39311-9. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323393119000078>
- [3] SAYLAN, Yeseren, YAVUZ Handan a ULGER Celal. *Microbial Nanobionics. Chapter 1 Introduction to Nanoscience, Nanomaterials, Nanocomposite, Nanopolymer, and Engineering Smart Materials*. Microbial Nanobionics [online]. 2019, 1-12 [cit. 2020-10-12]. ISBN 978-3-030-16534-5. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-16534-5_1
- [4] GHOSH, Shyamasree. *Nanomaterials Safety: Toxicity And Health Hazards: Chapter 1 Nanomaterials Safety And Health Hazards*. De Gruyter [online]. 2019, 1-42 [cit. 2020-10-12]. DOI: 10.1515/9783110579093-001 Dostupné z: <https://www.degruyter.com/view/book/9783110579093/10.1515/9783110579093-001.xml>
- [5] *Historie a současnost nanotechnologií*. Nanoprotech [online]. 2016 [cit. 2020-10-12]. Dostupné z: <https://www.nanoprotech.cz/historie-a-soucasnost-nanotechnologie/>
- [6] KUBÍNEK, Roman a STRÁNSKÁ Vendula. *Katedra experimentální fyziky: Úvod do problematiky nanotechnologií* [online]. 2006 [cit. 2020-10-12]. Dostupné z: <http://exfyz.upol.cz/didaktika/oprlz/>
- [7] *What It Is and How It Works*. Nanotechnology Initiative [online]. 2020 [cit. 2020-10-12]. Dostupné z: <https://www.nano.gov/nanotech-101/what>
- [8] *About Nanotechnology*. Foresight Institute [online]. 2020 [cit. 2020-10-12]. Dostupné z: <https://foresight.org/about-nanotechnology/>
- [9] NASCIMENTO, Marcio Luis. *The First Patents and the Rise of Glass technology*. Recent Innovations in Chemical Engineering [online]. 2016, 9(1), 20-30 [cit. 2020-10-24]. DOI: 10.2174/2405520408666160811124832. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/310764219_The_First_Patents_and_the_Rise_of_Glass_Technology
- [10] KVÍTEK, Libor a PANÁČEK Aleš. *Základy koloidní chemie* [online]. Olomouc: UPOL. 2007 [cit. 2020-10-17]. ISBN 978-80-244-1669. Dostupné z: <https://fch.upol.cz/skripta/kol/koch.pdf>
- [11] ŠRÁMEK, Jaromír. *Nanotechnologie v medicíně* [online]. Brno: MUNI. 2009 [cit. 2020-10-17]. Dostupné z: <http://www.med.muni.cz/biofyz/doc/NMgr/nanotech.pdf>
- [12] TRATNYEK, Paul G. a JOHNSON Richard L. *Nanotechnologies for environmental cleanup*. Nano Today [online]. 2006, 1(2), 44-48 [cit. 2020-10-27]. DOI: 10.1016/S1748-0132(06)70048-2. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1748013206700482>

- [13] ČERNÍK, Miroslav. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. 1. Praha: VŠCHT. 2010 [cit. 2020-10-27]. ISBN 978-80-7080-767-5.
- [14] KHAN, Firdos Alam. *Applications of Nanomaterials in Human Health: Synthesis of Nanomaterials: Methods & Technology* [online]. 2020, 15-21 [cit. 2020-11-05]. ISBN 978-981-15-4802-4. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-15-4802-4_2
- [15] NURMI, James, TRATNYEK Paul G. a SARATHY Vaishnavi. *Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics*. Environmental Science & Technology [online]. 2005, 39(5), 1221-1230 [cit. 2020-12-27]. DOI: 10.1021/es049190u. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es049190u>
- [16] SUN, Yuan-Pang, LI Xiao-Qin a CAO Jiasheng. *Characterization of zero-valent iron nanoparticles*. Advances in colloid and interface science [online]. 2006, 120(1-3), 47-56 [cit. 2020-12-27]. DOI: 10.1016/j.cis.2006.03.001. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000186860600025X>
- [17] ROSICKÁ, Dana a ŠEMBERA Jan. *Influence of structure of iron nanoparticles in aggregates on their magnetic properties*. Nanoscale research Letters [online]. 2011, 6(1), 527 [cit. 2020-12-27]. DOI: 10.1186/1556-276X-6-527. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1186/1556-276X-6-527>
- [18] SARATHY, Vaishnavi, TRATNYEK Paul a NURMI James. *Aging of Iron Nanoparticles in Aqueous Solution: Effects on Structure and Reactivity*. The Journal of Physical Chemistry [online]. 2008, 112(7), 2286-2293 [cit. 2020-12-27]. DOI: 10.1021/jp0777418. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0777418>
- [19] LIU, Airong, LIU Jing a HAN Jinhao. *Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides*. Journal of Hazardous Materials [online]. 2017, 322, 129-135 [cit. 2020-12-27]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.12.070. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389415303319>
- [20] FILIP, Jan, KARLICKÝ František a MARUŠÁK Zdeněk. *Anaerobic Reaction of Nanoscale Zerovalent Iron with Water: Mechanism and Kinetics*. The Journal of Physical Chemistry [online]. 2014, 118(25), 13817-13825 [cit. 2020-12-27]. DOI: 10.1021/jp501846f. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp501846f>
- [21] RIBAS, David, ČERNÍK Miroslav a BENITO Jose Antonio. *Activation process of air stable nanoscale zero-valent iron particles*. Chemical Engineering Journal [online]. 2017, 320, 290-299 [cit. 2020-12-27]. DOI: 10.1016/j.cej.2017.03.056. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717304163>
- [22] ŠIŠKOVÁ, Karolína, TUČEK Jiří a MACHALA Libor. *Air-stable nZVI formation mediated by glutamic acid: solid-state storable material exhibiting 2D chain morphology and high reactivity in aqueous environment*. Journal of Nanoparticle Research [online]. 2012, 14(4), 1-13 [cit. 2020-12-27]. DOI: 10.1007/s11051-012-0805-9. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11051-012-0805-9>
- [23] KAŠLÍK, Josef, KOLAŘÍK Jan a FILIP Jan. *Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal*. Chemical

Engineering Journal [online]. 2018, 354, 335-345 [cit. 2020-12-27]. DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.015. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718314827>

[24] O'CARROLL, Denis, SLEEP Brent a KROL Magdalena. *Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation*. *Advances in Water Resources* [online]. 2013, 51, 104-122 [cit. 2020-12-28]. DOI: 10.1016/j.advwatres.2012.02.005. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0309170812000358>

[25] SOUKUPOVÁ, Jana, ZBOŘIL Radek a MEDŘÍK Ivo. *Highly concentrated, reactive and stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles: Direct surface modification and site application*. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2015, 262, 813-822 [cit. 2020-12-28]. DOI: 10.1016/j.cej.2014.10.024. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138589471401345X>

[26] SHARMA, Virender, ŠIŠKOVÁ Karolína a ZBOŘIL Radek. *Magnetic Bimetallic Fe/Ag Nanoparticles: Decontamination and Antimicrobial Agents*. *Interactions of Nanomaterials with Emerging Environmental Contaminants* [online]. 2013, 1150, 193-209 [cit. 2020-12-30]. DOI: 10.1021/bk-2013-1150.ch011. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2013-1150.ch011>

[27] MARKOVÁ, Zdenka, ŠIŠKOVÁ Karolína a FILIP Jan. *Air Stable Magnetic Bimetallic Fe–Ag Nanoparticles for Advanced Antimicrobial Treatment and Phosphorus Removal*. *Environmental Science and Technology* [online]. 2013, 47(10), 5285–5293 [cit. 2020-12-30]. DOI: 10.1021/es304693g. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es304693g#>

[28] KAMENÍČEK, Jiří, ŠINDELÁŘ Zdeněk a PASTOREK Richard. *Anorganická chemie*. 4. Olomouc: UPOL. 2009, 303-314 [cit. 2020-11-17]. ISBN 978-80-244-2387-6.

[29] NÁDVORNÍK, Milan. *Přípravný kurz pro studium obecné a anorganické chemie. Část 5 Chemie vybraných prvků* [online]. Pardubice: FCHT. 2018 [cit. 2020-11-17]. ISBN 9788073951214. Dostupné z: https://fcht.upce.cz/sites/default/files/public/luva3059/blok5-2_22266.pdf

[30] *Toxicological Effects of Methylmercury. Chapter 1 Introduction, Chapter 2 Chemistry, Exposure, Toxicokinetics and Toxicodynamics*. National Research Council [online]. 2000 [cit. 2020-11-17]. DOI: 10.17226/9899. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK225778/>

[31] *Mercury in Drinking-water*. World Health Organization [online]. 2005 [cit. 2020-11-17]. Dokument: WHO/SDE/WSH/05.08/10. Dostupné z: https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/mercuryfinal.pdf

[32] THOMPSON, Terrence, FAWELL John a KUNIKANE Shoichi. *Chemical safety of drinking-water: Assessing priorities for risk management*. World Health Organization [online]. 2007 [cit. 2020-11-17]. ISBN 92 4 154676 X. Dostupné z: https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/dwchem_safety/en/

[33] *Guidelines for drinking-water quality: 12. Chemical fact sheets*. World Health Organization [online]. 2005 [cit. 2020-11-17]. Dostupné z: https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506_12.pdf?ua=1

- [34] RAFFERTY, John. *Mercury chemical element*. Encyclopaedia Britannica. 2019 [cit 2020-11-19]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/mercury-chemical-element>
- [35] *Green Facts - Mercury*. Facts on Health and the Environment [online]. 2004 [cit 2020 11-19]. Dostupné z: <https://www.greenfacts.org/en/mercury/mercury-1.htm>
- [36] HINTELMANN, Holger. *Organomercurials. Their Formation and Pathways in the Environment*. Metal Ions in Life Sciences [online]. 2010, 7, 365-401 [cit 2020-11-19]. DOI: 10.1039/9781849730822-00365. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/ko/content/chapterpdf/2010/9781849730822-00365?isbn=978-1-84755-177-1&sercode=bk>
- [37] RISHER, John F., MURRAY Edward a PRINCE George. *Organic mercury compounds: human exposure and its relevance to public health*. Toxicology and Industrial Health [online]. 2002, 18(3), 109-160 [cit. 2020-11-19]. DOI: 10.1191/0748233702th138oa. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12974562/>
- [38] *Mercury fact sheets*. Centers for Disease Control and Prevention [online]. 2009 [cit. 2020-11-17]. Dostupné z: https://www.cdc.gov/biomonitoring/pdf/Mercury_FactSheet.pdf
- [39] *Mercury Compounds*. United States Environmental Protection Agency [online]. 2000 [cit. 2020-11-17]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/mercury-compou>
- [40] *Risk from mercury for human health and the environment*. World Health Organization [online]. 2016 [cit. 2020-11-17]. Dostupné z: https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0018/334701/Risks-mercury-HHE-report-Armenia.pdf
- [41] ECKLEY, Chris. *Assessing Methylmercury Formation in Lake Water Using a Stable Isotope Technique*. Canada: Trent University [online]. 2005 [cit 2020-11-20]. ISBN 0494003537. Dostupné z: <https://www.bac-lac.gc.ca/eng/services/theses/Pages/item.aspx?idNumber=63124768>
- [42] CELO, Valbona, LEAN David a SCOTT Susannah. *Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment*. Science of the Total Environment [online]. 2006, 368(1), 126-137 [cit 2020-11-20]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.09.043. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16226793/>
- [43] KING, Jeffrey, HARMON Michele, FU Theresa a GLADDEN John. *Mercury removal, methylmercury formation, and sulfate-reducing bacteria profiles in wetland mesocosms*. Chemosphere [online]. 2002, 46(6), 859-870 [cit. 2020-11-20]. DOI: 10.1016/s0045-6535(01)00135-7. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11922066/>
- [44] *Těžké kovy ve vodě*. Vodní Info Informace o vodě [online]. 2016 [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: <https://vodniinfo.cz/problemy-vody/tezke-kovy-ve-vode/?fbclid=IwAR0H5NF9rn7zXX3Lty-i3Fi3RZXI4VHiMiq5A35Moq-ZLAvCYEe8OZocAUK>
- [45] *Těžké kovy ve vodě*. EuroClean [online]. 2019 [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: <https://euroclean.cz/slovník/tezke-kovy-ve->

vode/?fbclid=IwAR3Ou7IW3I8bl_E0emt2VF7IeKaKAnecpyGbKANjBDDhUR-D5lRq4eiaU70

[46] *Mercury in the Environment and Water Supply: Removal of Mercury in the Environment*. University of Wisconsin-Eau Claire [online]. 2005 [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: https://people.uwec.edu/piercech/hg/mercury_water/removalmercury.htm

[47] XIA, Mengdan, CHEN Zhixin a LI Yao. *Removal of Hg(ii) in aqueous solutions through physical and chemical adsorption principles*. RSC Advances [online]. 2019, 9(36), 20941-20953 [cit. 2021-03-15]. DOI: 10.1039/c9ra01924c. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/ra/c9ra01924c#!divAbstract>

[48] TUNSU, Cristian a WICKMAN Bjorn. *Effective removal of mercury from aqueous streams via electrochemical alloy formation on platinum*. Nature Communications [online]. 2018, 9(1), 4876 [cit. 2021-03-15]. DOI: 10.1038/s41467-018-07300-z. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/s41467-018-07300-z>

[49] GONG, Yanyan, HUANG Yao a WANG Mengxia. *Application of Iron-Based Materials for Remediation of Mercury in Water and Soil*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology [online]. 2019, 102, 721-729 [cit. 2021-02-10]. DOI: 10.1007/s00128-019-02559-4. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00128-019-02559-4>

[50] YANG, Jinyue, WANG Jingkang a TIAN Beigian. *Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater*. Nanomaterials [online]. 2019, 9(3), 424 [cit. 2021-02-21]. DOI: 10.3390/nano9030424. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6473982/>

[51] CHAPMAN, Ellen, MOORE Christine a CAMPBELL Linda. *Evaluation of a nanoscale zero-valent iron amendment as a potential tool to reduce mobility, toxicity, and bioaccumulation of arsenic and mercury from wetland sediments*. Environmental Science and Pollution Research [online]. 2020, 27, 18757–18772 [cit. 2021-02-10]. DOI: 10.1007/s11356-020-08347-6. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-020-08347-6>

[52] QUASIM, Ghulam, LEE Sangwook a LEE Giehyeon. *Dissolved oxygen and nitrate effects on the reduction and removal of divalent mercury by pumice supported nanoscale zero-valent iron*. Environmental Science Water Research & Technology [online]. 2018, 4, 1651-1661 [cit. 2021-02-10]. DOI: 10.1039/C8EW00326B. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ew/c8ew00326b#!divAbstract>

[53] LEWIS, Ariel, HUNTINGTON Thomas a MARVIN-DIPASQUALE Mark. *Mercury remediation in wetland sediment using zero-valent iron and granular activated carbon*. Environmental Pollution [online]. 2016, 212, 366-373 [cit. 2021-02-10]. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.11.047. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26874318/>

[54] XU, Yue a ZHANG Wei-xian. *Subcolloidal Fe/Ag Particles for Reductive Dehalogenation of Chlorinated Benzenes*. Industrial & Engineering Chemistry Research [online]. 2000, 39(7), 2238–2244 [cit. 2021-02-14]. DOI: 10.1021/ie9903588. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie9903588>

- [55] *Nanofér 25P. NANOIRON FUTURE TECHNOLOGY* [online]. 2010 [cit. 2021-03-01]. Dostupné z: <https://nanoiron.cz/cz/produkty/nanozelezo/nanofér-25p>
- [56] SHARD, Alexander, HODOROABA Vasile-Dan a UNGER Wolfgang. *Characterization of Nanoparticles. Chapter 1 Introduction*. Micro and Nano Technologies [online]. 2020, 1-6 [cit. 2021-02-18]. DOI: 10.1016/B978-0-12-814182-3.00001-8. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128141823000018>
- [57] VÚJTEK, Milan, KUBÍNEK Roman a MAŠLÁŇ Miroslav. *Nanoskopie* [online]. Olomouc: UPOL. 2012 [cit. 2021-02-18]. ISBN 978-80-244-3102-4. Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/nanoskopie.pdf>
- [58] MAST, Jan, VERLEYSSEN Eveline, HODOROABA Vasile-Dan a KAEGI Ralf. *Characterization of Nanoparticles. Chapter 2.1.2 Characterization of nanomaterials by transmission electron microscopy: Measurement procedures*. Micro and Nano Technologies [online]. 2020, 29-48 [cit. 2021-02-18]. DOI: 10.1016/B978-0-12-814182-3.00004-3. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128141823000043>
- [59] HODOROABA, Vasile-Dan. *Characterization of Nanoparticles. Chapter 4.4 Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)*. [online]. 2020, 397-417 [cit. 2021-02-18]. DOI: 10.1016/b978-0-12-814182-3.00021-3. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128141823000213>
- [60] EPP, Jérémy. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods: Chapter 4 X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization*. Foundation Institute of Materials Science [online]. 2016, 81-124 [cit. 2021-02-01]. DOI: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081000403000043>
- [61] HOLDER, Cameron a SHAAK Raymond. *Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials*. ACS Nano [online]. 2019, 13(7), 7359-7365 [cit. 2021-02-01]. DOI: 10.1021/acsnano.9b05157. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsnano.9b05157>
- [62] MATĚJKA, Pavel. *Fotoelektronová spektroskopie ESCA, UPS spektroskopie Augerových elektronů* [online]. Praha: VŠCHT [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010359/07-Fotoelektronova-spektroskopie.pdf>
- [63] LICHOVNÍK, Martin. *Nanočástice kovového železa povrchově modifikované mědí: příprava, charakterizace a testování reaktivity*. UPOL, 2020
- [64] KOPLÍK, Richard. *Metody atomové spektrometrie* [online]. Praha: VŠCHT [cit. 2021-02-28]. Dostupné z: https://web.vscht.cz/~koplíkr/6_FA_atomov%C3%A1_%20spektrometrie.pdf
- [65] MIHALJEVIČ, Martin, STRNAD Ladislav a ŠEBEK Ondřej. *Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii*. Chemické listy [online]. 2004, 98, 123-130 [cit. 2021-02-28]. Dostupné z: http://www.chemickelisty.cz/docs/full/2004_03_02.pdf

[66] HA, Yonghwang, TSAY Olga G. a CHURCHILL David G. *A tutorial and mini-review of the ICP-MS technique for determinations of transition metal ion and main group element concentration in the neurodegenerative and brain sciences*. Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly [online]. 2011, 142(4), 385–398 [cit. 2021-02-28]. DOI: 10.1007/s00706-010-0438-6. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00706-010-0438-6>

[67] BARTOVSKÁ, Lída a ŠIŠKOVÁ Marie. *Adsorpce z kapalně fáze na tuhé látce* [online]. Praha: VŠCHT [cit. 2021-04-15]. Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/adsorpce_z_kapalne_faze_na_tuhe_latce.html

[68] BO, Guo, LI Meiling a LI Sai. *The comparative study of a homogeneous and a heterogeneous system with green synthesized iron nanoparticles for removal of Cr(VI)*. Scientific Reports [online]. 2020, 10(1) [cit. 2021-04-15]. DOI: 10.1038/s41598-020-64476-5. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32355322/>

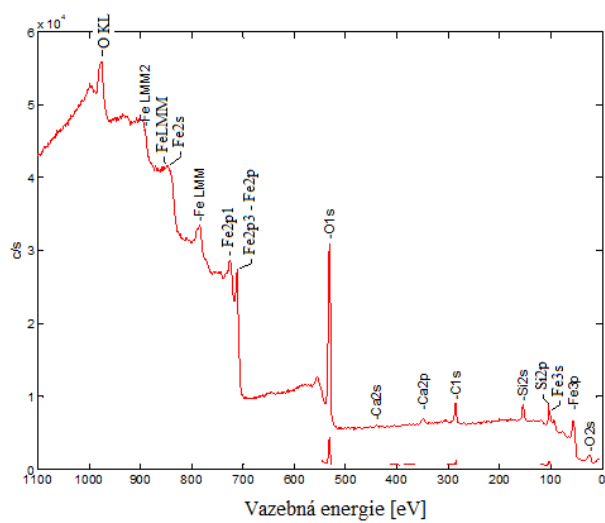
[69] WU, Zhicheng, SU Xiaobao a LIN Zhang. *Mechanism of As(V) removal by green synthesized iron nanoparticles*. Journal of Hazardous Materials [online]. 2014, 268, 124-131 [cit. 2021-04-15]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120811. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389419307642>

[70] QIU, Hui, LV Lu a PAN Bing-cai. *Critical review in adsorption kinetic models*. Journal of Zhejiang University-SCIENCE A [online]. 2009, 10(5), 716-724 [cit. 2021-04-15]. DOI: 10.1631/jzus.a0820524. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1631/jzus.A0820524>

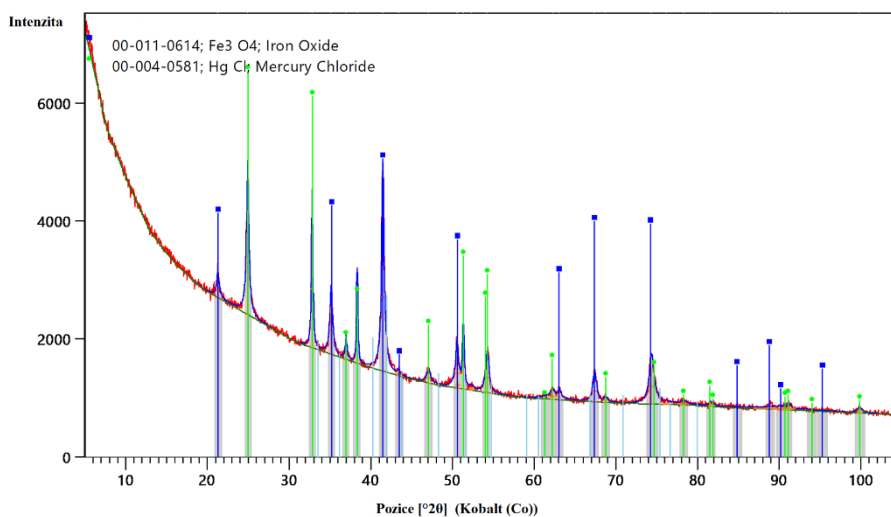
[71] CHANG, Ming a SHIH Yang-Hsin. *Synthesis and application of magnetic iron oxide nanoparticles on the removal of Reactive Black 5: Reaction mechanism, temperature and pH effects*. Journal of Environmental management [online]. 2018, 224, 235-242 [cit. 2021-04-15]. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.07.021. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30055456/>

[72] FENG, Liyun, MA Minhua a ZHU Yongshuang. *Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal*. Journal of Hazardous Materials [online]. 2012, 217-218, 439-446 [cit. 2021-04-05]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.073. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22494901/>

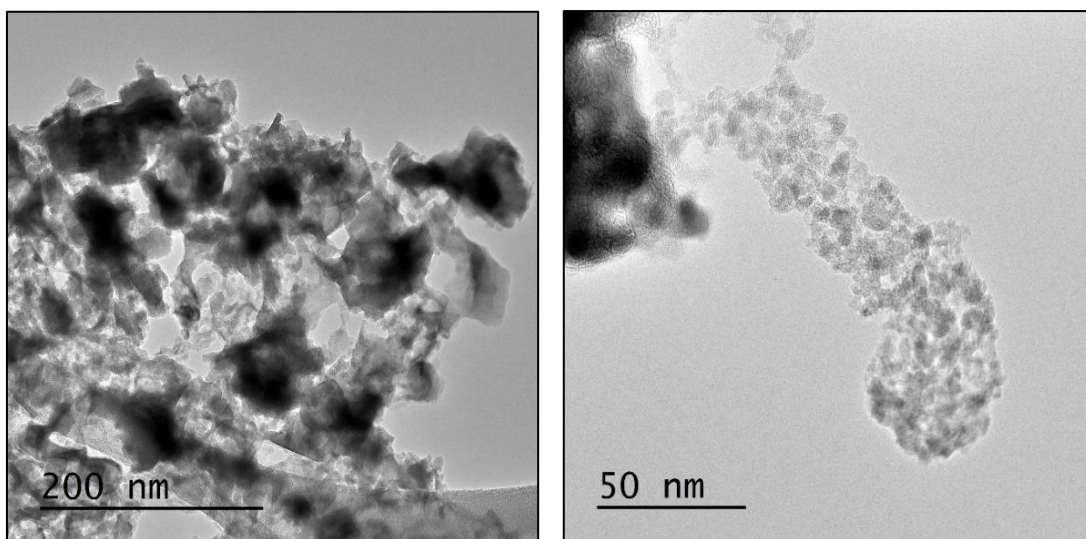
PŘÍLOHY



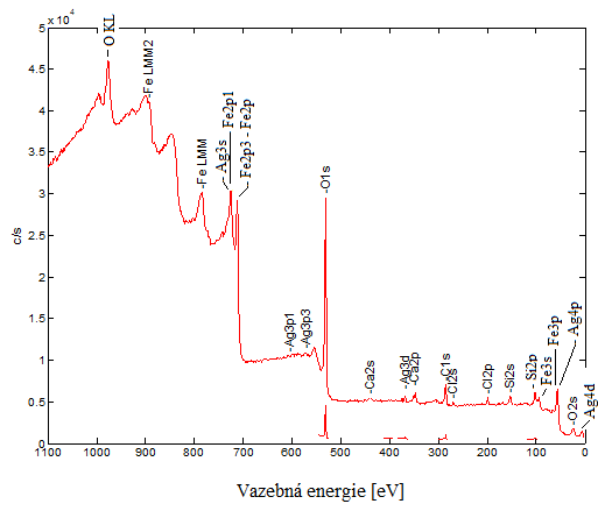
Příloha 1: XPS spektrum částic nZVI+Hg



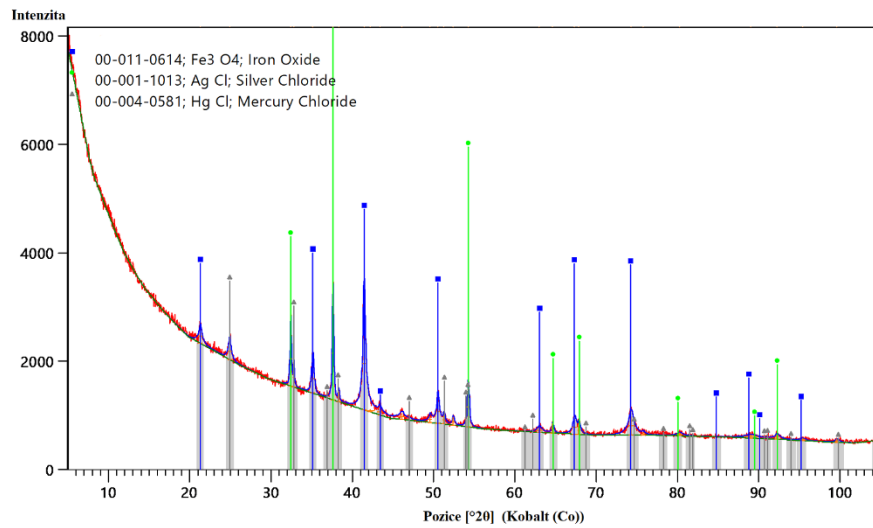
Příloha 2: Difrakční záznam částic nZVI+Hg



Příloha 3: STEM snímek částic nZVI+Hg



Příloha 4: XPS spektrum částic nZVI_Ag+Hg



Příloha 5: Difrakční záznam částic nZVI_Ag+Hg