

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Bakalářská práce

**STUDIUM INTERAKCE
NITRIDOVANÝCH NANOČÁSTIC ŽELEZA
S ORGANICKÝMI POLUTANTY**

Pavel Chudík

Vedoucí práce: Ing. Jana Oborná, Ph.D.

Olomouc 2020

PALACKY UNIVERSITY OLMOUC

Faculty of Science

Department of Physical Chemistry



Bachelor thesis

**STUDY OF NITRIDED IRON
NANOPARTICLES INTERACTION
WITH ORGANIC POLLUTANTS**

Pavel Chudík

Supervisor: Ing. Jana Oborná, Ph.D.

Olomouc 2020

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod odborným vedením Ing. Jany Oborné, Ph.D. Souhlasím se zveřejněním bakalářské práce podle zákona - č. 111/1998 Sb. o vysokých školách. Veškeré literární prameny a zdroje, které jsem v práci použil, jsou uvedeny v seznamu literatury.

V Olomouci dne

.....

Pavel Chudík

Na tomto místě bych chtěl poděkovat Regionálnímu centru pokročilých technologií a materiálů za možnost využití laboratorních prostor a veškerého vybavení, dále bych chtěl poděkovat vedoucí mé bakalářské práce Ing. Janě Oborné, Ph.D. za její cenné rady, připomínky a příjemné vedení této bakalářské práce. Dále bych chtěl také poděkovat Mgr. Ivu Medříkovi za přípravu nanočástic a Mgr. Josefu Kašlíkovi, Ph.D. za analýzu vzorků pomocí rentgenové práškové difrakce. V neposlední řadě děkuji svým rodičům, kteří mi umožnili studovat vysokou školu a vždy mě podporovali. Dále také své přítelkyni Kateřině Pavlíkové a nejbližším přátelům za podporu během celého studia.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Pavel Chudík
Název práce:	Studium interakce nitridovaných nanočástic železa s organickými polutanty
Typ práce:	Bakalářská práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Ing. Jana Oborná, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2020
Abstrakt:	<p>Tato bakalářská práce se zabývá problematikou odstraňování organického polutantu trichlorethylenu (TCE) z vodného prostředí pomocí nově vyvinutých nitridovaných nanočástic kovového železa (N-nZVI) a srovnává je s jejich prekurzorem, dnes již konvenčně používanými pyroforickými nanočásticemi kovového železa (nZVI). V rámci této práce byly materiály charakterizovány pomocí rentgenové práškové difrakce (XRD) a provedeny experimenty zahrnující sledování vývoje oxidačně-redukčního potenciálu, pH a testy eliminace TCE. Byl kvantifikován úbytek TCE a detekovány degradační produkty pomocí plynové chromatografie ve spojení s plamenově ionizačním detektorem (GC/FID) a hmotnostním spektrometrem (GC/MS). Získaná data prokázala, že N-nZVI materiály mnohem rychleji odstraňují TCE, než konvenční nZVI.</p>
Klíčová slova:	Trichlorethylen, nanočástice nulamocného železa, chlorované ethyleny, nitridy železa, nitridované nanočástice nulamocného železa, dehalogenace, plynová chromatografie, hmotnostní spektrometrie
Počet stran:	59
Počet příloh:	7
Jazyk:	Český

Bibliographic identification

Author's Name:	Pavel Chudík
Title:	Study of nitride iron nanoparticles interaction with organic pollutants
Type of thesis:	Bachelor thesis
Department:	Department of physical chemistry
Supervisor:	Ing. Jana Oborná, Ph.D.
Year of presentation:	2020
Abstract:	<p>This bachelor's thesis deals with organic pollutant trichloroethylene (TCE) removal from the aqueous environment using newly developed nitrided iron nanoparticles (N-nZVI) and compares them with their precursor nano zero valent iron (nZVI). The study materials were characterized by X-ray powder diffraction (XRD). pH and ORP values were monitored in the samples containing TCE and nanoparticles (N-nZVI or nZVI). The reactivity nanomaterials with TCE was evaluated like a decrease in TCE concentration in water samples. Gas chromatography coupled with flame ionization detector was used for TCE quantification and 1,2-<i>cis</i>-dichloroethylene, vinyl chloride identification. Gas chromatography coupled with mass spectrometry was used for the non-target analysis of other degradation products. The obtained data showed that N-nZVI materials remove TCE much faster than conventional nZVI.</p>
Keywords:	Trichlorethylen, zero valent iron nanoparticles, chlorinated ethylenes, iron nitrides, nitrided nanoparticles of zero valent iron, gas chromatography, mass spectrometry
Number of pages:	59
Number of appendices:	7
Language:	Czech

Obsah

1	Úvod.....	9
2	Teoretická část.....	10
2.1	Nanomateriály.....	11
2.1.1	Nanočástice nulamocného železa	12
2.1.1.1	Vlastnosti a reaktivita nZVI	12
2.1.1.2	Příprava nZVI.....	15
2.1.1.3	Modifikace nZVI.....	16
2.2	Nitridy.....	18
2.2.1	Klasifikace nitridů	18
2.2.2	Využití nitridů	19
2.2.3	Stabilita nitridů ve vodném prostředí	20
2.3	Nitridy železa	21
2.3.1	Příprava nitridových nanočástic železa	24
2.3.2	Nitridace nZVI	24
2.3.3	Vlastnosti nitridů železa	25
2.4	Organické polutanty životního prostředí	26
2.4.1	Kontaminace podzemních vod	28
2.4.2	Chlorované ethyleny	28
2.4.2.1	Trichlorethylen (TCE).....	29
2.5	Analytické stanovení	30
2.5.1	Plynová chromatografie	30
3	Experimentální část.....	32
3.1	Přístroje, zařízení, software.....	33
3.1.1	Přístroje použité k přípravě vzorků	33
3.1.2	Plynová chromatografie	33
3.1.3	Software pro zpracování a prezentaci dat.....	33
3.2	Použité chemikálie a standardy.....	33
3.2.1	Chemikálie	33
3.2.2	Standardy	34
3.2.3	Charakterizace testovaných nanomateriálů.....	34
3.2.4	Sledované analyty.....	34
3.3	Příprava vzorků a design testů	35
3.3.1	Příprava zásobní disperze	35
3.3.2	Příprava vzorků pro měření Eh-pH	35

3.3.3	Sledování vývoje pH a ORP	35
3.3.4	Příprava vzorků pro sledování eliminace TCE.....	36
3.3.5	Příprava vzorků pro analýzu pomocí HS-GC/FID	36
3.3.6	Příprava vzorků pro GC/MS analýzu.....	36
3.4	GC/FID podmínky pro stanovení TCE, 1,2- <i>cis</i> -DCE, VC	36
3.5	GC/MS podmínky stanovení	37
3.6	Metody použité pro charakterizaci nanočástic	38
4	Výsledky a diskuse.....	39
4.1	Charakterizace testovaných materiálů pomocí XRD	40
4.2	Vývoj Eh-pH ve vzorcích nZVI a N-nZVI.....	43
4.3	Eliminace TCE pomocí nZVI a N-nZVI.....	45
4.3.1	Identifikace a kvantifikace TCE, 1,2- <i>cis</i> -DCE a VC	45
4.3.2	Testování reaktivity nZVI a N-nZVI s polutantem TCE.....	47
4.4	GC/MS NECÍLOVÁ ANALÝZA	50
5	ZÁVĚR.....	51
6	SUMMARY	52
7	Bibliografie.....	53
8	Seznam použitých textových zkratk a symbolů.....	58
9	Přílohy	59

1 ÚVOD

Nanočástice jsou všude kolem nás. Setkáváme se s nimi, i když nevědomky, už od pravěku. Nejde jen o aktuální problematiku vědeckého zájmu, ale také o rychle se rozvíjející směr, který zasahuje do mnoha odvětví, ať už do zdravotnictví, potravinářství, strojírenství, zemědělství či hutnictví.

Nanotechnologie jsou jedním z nejdynamičtěji se rozvíjejících odvětví průmyslu, a to především díky jejich účinkům a vlastnostem. V současnosti neustále roste zájem o využití nanotechnologií při odstraňování organických i anorganických kontaminantů z prostředí, zejména z podzemní vody a horninového prostředí. Organické polutanty vznikající především průmyslovou činností měly ve 20. století za následek devastaci ekosystémů a zánik mnoha druhů rostlin a živočichů, proto je jejich odstraňování nezbytné [1; 2].

Nicméně tato rychle se rozvíjející technologie s sebou přináší i řadu úskalí. Příkladem může být vnášení velkých objemů nanočástic do místa aplikace či negativní vliv na živé organismy [2].

Jedním z materiálů, který se již při odstraňování kontaminantů osvědčil, jsou nanočástice nulamocného železa (z angl. nano zero-valent iron, nZVI), které jsou známy již od počátku 80. let 20. století. Jedná se o materiál s obrovským reakčním povrchem a vysokými redukčními vlastnostmi, díky kterým je při *in situ* sanacích hojně využíván [1; 3].

V rámci této práce se zaměřím na odbourávání polutantu trichlorethylenu (TCE) pomocí nitridovaných nanočástic železa. Jedná se o známý materiál, který dosud nebyl studován pro odstraňování chlorovaných polutantů z aquatického prostředí. TCE je velmi využívané organické rozpouštědlo. V průmyslových procesech slouží především jako odmašťovací a čisticí činidlo, které nevhodným nakládáním unikalo v minulosti do životního prostředí [4; 5].

Cílem této práce je zjistit, zda jsou nitridované nanočástice železa účinnější při odstraňování škodlivého polutantu TCE než jejich prekurzor nZVI. V sadách experimentů je sledován vývoj oxidačně-redukčního potenciálu, pH a vznik degradačních produktů reakce.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Nanomateriály

Pokud máme látku, která má jeden ze svých tří rozměrů menší než 100 nm (např. nanovlákná, velmi tenké vrstvy, nanotrubičky, nanoprášky atd.), můžeme ji považovat za nanomateriál. Jsou-li všechny tři rozměry pod hranicí 100 nm, mluvíme o nanočásticích [1]. Názory jsou na tuto tematiku různé, proto není definice nanočástic ani jejich terminologie dosud přesně stanovená. Za své chemické, optické a magnetické vlastnosti vděčí svým malým rozměrům. O magnetické nanočástice je dnes velký zájem, jelikož železo patří mezi magnetické materiály, které lze v praxi často využít, například při výrobě elektrických komponent (transformátorů), senzorů, v lékařství (léčba hypertermie, řízené dodávání léčiv, součást kontrastních látek pro magnetickou rezonanci) a při separaci (magnetické) biologických materiálů. Pokud jde o jejich složení, nejedná se o nové látky. Jejich odlišné vlastnosti jsou způsobeny jejich malými rozměry [2; 3].

Nanotechnologie jsou dnes již velmi rozšířené a můžeme je najít napříč všemi obory, např. ve farmakologii, průmyslu (stavebnický, automobilový, textilní), medicíně, veterinárním lékařství, fyzice, kvantové mechanice, chemii, biochemii, elektronice, potravinářství apod. Postupně stoupá i zájem o využívání nanočástic, a to zejména nulamocného železa, při odstraňování kontaminantů z podzemních vod a půd. Každým rokem se vyrobí stovky až tisíce tun nanomateriálů a tato hranice stále vstupuje. Přesto nejsou použití ani výroba nijak zvlášť omežovány. To vyvolává obavy z možné kontaminace životního prostředí, jelikož s rostoucím objemem výroby roste i množství, které se dostává do životního prostředí [2].

Nanomateriály se vyskytují na planetě Zemi už od jejího vzniku. Nejedná se tedy o materiály, který by byl pouze uměle vytvořený. Vznikají při sopečné činnosti, lesních požárech, mikrobiální aktivitou a jsou také obsaženy v prachu, písku a půdních koloidech. Lidé přispívají ke vzniku nanočástic několika způsoby – především spalovacími procesy (automobilová i letecká doprava, průmysl, energetika), důlní činností a svařováním. Byly zde tedy mnohem dříve, než se začaly cíleně vyrábět. Organismy s nimi byly v kontaktu již od počátku evoluce a mohly se na ně postupně adaptovat. Důvod, proč se jejich vlivem na životní prostředí zabýváme je, že i přírodní nanočástice mohou být toxické (např. sopečný prach). Tím pádem i člověkem vyráběné nanočástice mohou mít toxické účinky [2; 6].

Důležité je brát v potaz, že dochází ke změnám nanočástic v čase v závislosti na různých podmínkách. Proto je při přípravě nutné zvolit kvalitní materiál, který zřejmě určuje účinnost nanočástic, a tudíž i smysluplnost celé aplikace [1].

2.1.1 Nanočástice nulamocného železa

Často diskutovaným materiálem v ČR, ale i ve světě, jsou nanočástice nulamocného železa (z angl. nanoscale Zero-Valent Iron – nZVI) a jeho oxidů. Železo je přechodný kov, který se vyskytuje téměř všude. Jeho nejčastější formy jsou magnetit Fe_3O_4 , hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [7]. V zemské kůře je čtvrtým nejrozšířenějším prvkem a lidstvu je známý už od pravěku. Reaktivitu železa lze pozorovat i u rezivění, ale v nano měříku je znatelně vyšší. Důkazem jsou pyroforické (samozápalné) vlastnosti, i kvůli kterým nebylo železo donedávna plně studováno. Díky této vysoké reaktivitě je studium nZVI značně náročnější. I přesto má nano železo pořád co nabídnout [3].

Sféra dekontaminačních technologií prošla v posledních letech značným vývojem. Jde o technologie, které pracují na principu rozkladu organických kontaminantů (např. hexachlorethan, pentachlorethan, trichlorethylen – TCE, polychlorované bifenyly - PCB; chlorované benzeny apod.). Dále na principu redukce/imobilizace anorganických kontaminantů aplikací patřičných činidel přímo do určené oblasti životního prostředí a iontů rizikových prvků, jako jsou As (III), Pb (II), Cu (II), Ni (II) a Cr (VI) [1; 8]. Nanočástice nulamocného železa se hojně využívají v sanačních technologiích z důvodu, že je železo přirozenou součástí životního prostředí a nedochází tedy k vnesení cizorodé nebo toxické látky do životního prostředí. nZVI jsou dostupné ve formě prášku, suspenzí v minerálních olejích a vodných suspenzích. Pro dekontaminační účely je nejvíce vhodná vodná suspenze [1].

2.1.1.1 Vlastnosti a reaktivita nZVI

Elementární železo je donorem elektronů, zatímco sloučeniny, které oxiduje, slouží jako elektronové akceptory. Běžné rozměry nanočástic jsou v průměru menší než 100 nm. Pokud přijdou do kontaktu se vzdušným kyslíkem nebo vodou, dojde na jejich povrchu k okamžité pasivaci čili pokrytí povrchu specifickou vrstvou oxidu. Důsledkem pasivace je typická „core-shell“ struktura částic, kdy jádro („core“) tvoří elementární železo a je poskytovatelem elektronů do reakcí s kontaminanty. Obal („shell“) tvoří nejčastěji oxidy a hydroxidy železa a může dojít i k tvorbě komplexů (např. chemisorpci) s kontaminantem [1; 9].

Nanočástice nulamocného železa jsou téměř vždy pokryty pasivující vrstvou. Tato vrstva se liší podle toho, v jakém prostředí se částice nachází. Uvnitř nanočástic v kovovém jádře může docházet ke kvantovým efektům. To však nemá vliv na chování nanočástic jako celku. Provedenými měřeními se zjistilo, že povrchovou vrstvou ovlivňují přítomné znečišťující látky, rozměr částic a prostředí, ve kterém se vyskytuje.

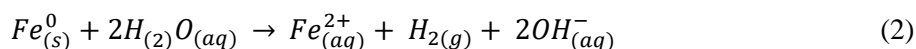
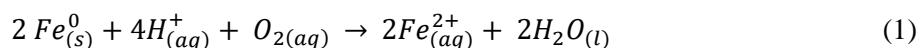
Pro disperzní roztoky nanočástic je charakteristická agregace. V laboratorních podmínkách lze připravit stabilní suspenze dispergovaných nanočástic, problém nastává v životním prostředí, kde se agregaci těžko zabraňuje. Důsledkem shlukování částic je těžké určit, zda za vlastnost materiálu mohou samotné částice nebo jejich agregáty. Proto i stanovení plochy povrchu může být značně obtížné, jelikož se reaktivní plocha suspendovaných nanočástic od suchých nanočástic liší [10].

Jak již bylo zmíněno, nanočástice mají chemické, optické či magnetické vlastnosti. „Tyto účinky jsou nejvýraznější pro velikost částic v rozmezí od 10 do 20 nm. V případě, že jsou kovové částice menší než 5 nm, ovlivňují fyzikální a chemické vlastnosti kvantové efekty. V materiálech s nižší elektronovou hustotou (např. oxidy a polovodiče) o velikosti 10-150 nm se vyskytují účinky obdobné. Kvůli těmto kvantovým efektům dochází ke změnám na Fermiho hladinách a s klesající velikostí částic reaktivita stoupá [3; 10].“¹

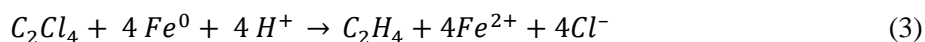
Nanočástice v porovnání s konvenčním železem mají větší podíl atomů umístěných na povrchu, dokážou urychlit průběh oxidace a začlenit se do vodných suspenzí, kde se chovají jako koloidy. Jejich nano velikost také zvyšuje tendence k adsorpcím, interakcím a reakcím s jinými atomy, molekulami a komplexy. Tyto vlastnosti tak nabízí perspektivní využití v mnoha oborech [11].

Reaktivita nZVI s organickými polutanty

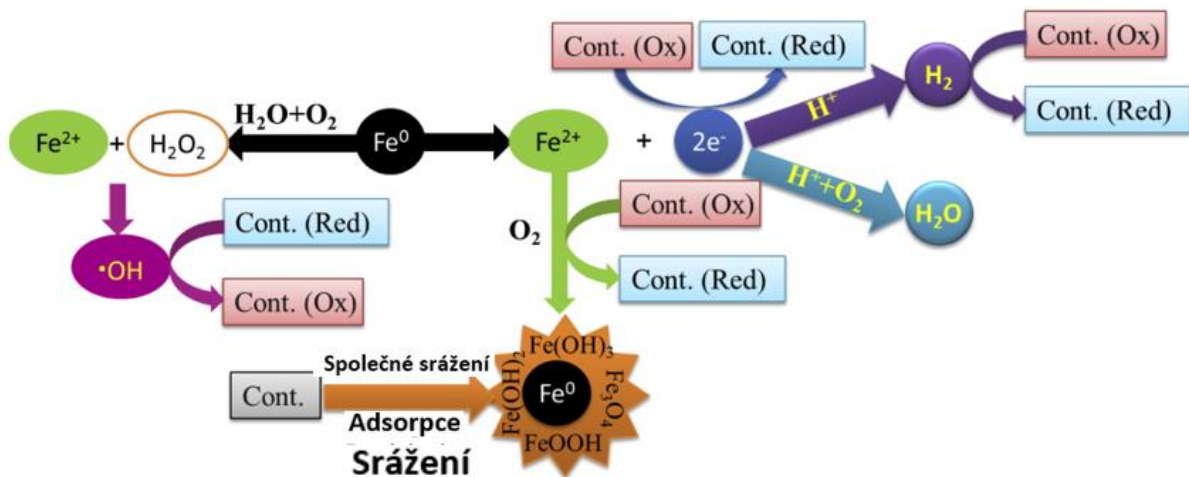
Následující elektrochemické/korozní reakce (rovnice 1 a 2), ve kterých vystupuje nulamocné železo (Fe^0) jako redukční činidlo, ukazují, jak je Fe^0 oxidováno působením kyslíku a vody [12].



V následující reakci (rovnice 3) lze vidět redukci běžného rozpouštědla tetrachlorethanu (C_2Cl_4) pomocí Fe^0 na ethen za současné oxidace železa [12].



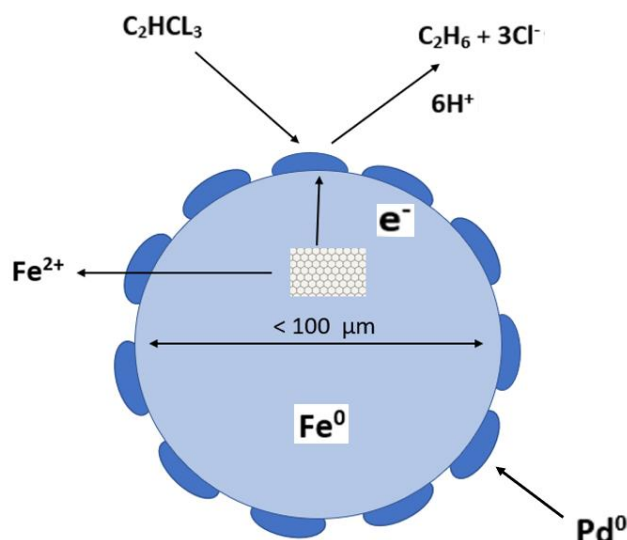
¹ Překlad vlastními slovy z angličtiny do češtiny.



Obrázek 1: Ilustrace hlavních reakcí, ke kterým dochází v systému $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}$ a mechanismů odstraňování kontaminantů (Cont.) [13]

Terénní experimenty ukazují, že během odstraňování kontaminantů z půdy a vody je schopné být nZVI reaktivní více jak 4-8 týdnů a po několika dnech během *in situ* aplikace dokáží snížit obsah trichlorethylenu až o 99 %. Samotná aplikace suspenze do zvodnělé vrstvy není příliš složitá. Podzemní voda je navíc schopna unášet nanočástice až do vzdálenosti 20 metrů a pokrýt tak rozsáhlou část znečištěné oblasti [12].

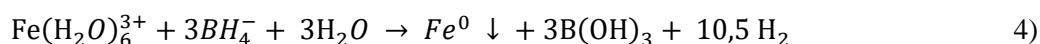
Schématické zobrazení redukce trichlorethylenu ve vodě nanočásticemi nZVI lze vidět na obrázku 2 [12].



Obrázek 2: Schématické zobrazení redukce trichlorethylenu ve vodě nanočásticemi nZVI [12].

2.1.1.2 Příprava nZVI

Připravit nanočástice nulamocného železa lze provést různým způsobem. V počátcích se používaly fyzikální metody, jako jsou broušení, ořez a litografie. V současnosti jsou populárnější metody nukleace z homogenních roztoků nebo plynu, separace fází nebo žíhání při zvýšených teplotách. Vyjma fyzikálních metod uvedených výše byly vyvinuty pro syntézu nZVI i chemické metody. Lze je připravit například použitím tetrahydroboritanu sodného (NaBH_4) jako redukčního činidla podle následující reakce (rovnice 4):



Kvůli vysokým nákladům na tetrahydroboritan sodný (~ 11,25 USD za kilogram; říjen, 2009) je cena metody poměrně vysoká, výhodou ovšem je, že ji lze provádět při normální teplotě a tlaku ve standardně vybavené laboratoři [14]. Pro přípravu nZVI s laditelnými vlastnostmi se během jejich přípravy může přidat do jejich prekurzorového roztoku povrchově aktivní látka, díky které budou výsledné nanočástice stabilní [15]. Jiným způsobem výroby nZVI je redukce goethitu ($\alpha\text{-FeOOH}$) nebo hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) pomocí vodíku při zvýšené teplotě, nebo rozklad pentakarbonylu železa ($\text{Fe}(\text{CO})_5$). Chemická redukce je jednoduchou a zároveň nejčastěji používanou metodou pro získávání nZVI. Vzniklý produkt má vysokou reaktivitu, která je způsobena jeho homogenní strukturou. Vývoj nových metod pro výrobu nZVI se soustředí na snížení výrobních nákladů, aby měly částice nZVI v praxi širší využití [16].

Metoda, která se často používá k výrobě nanočástic nZVI se nazývá „top-down“ - shora dolů. Funguje na principu zmenšování vstupních substancí (mikročástece, granule železa), které se postupně stávají menšími, až do nano velikosti. Tento proces není samovolný, proto se jejich výroba neobejde bez vynaložení určité práce. Na opačném principu funguje metoda „bottom-up“ - zdola nahoru. Ke vzniku nanočástic dochází postupným spojováním atomů a molekul. Příkladem „bottom-up“ metody je např. chemická syntéza [16].

Metoda, která není příliš běžná, ale má velký potenciál je „precision milling“. Principem je frézování mikro slitiny ve vysokorychlostní rotační komoře s ocelovým hrotem. U této metody nejsou potřeba žádná toxická činidla a lze s ní vyrobit velké množství částic. Nevýhodou je, že při výrobě vznikají částice nepravidelných tvarů, které jsou způsobeny porušenou krystalovou strukturou. Problém brzy nastává i u výrobního zařízení, které se snadno mechanicky opotřebuje [14; 15; 16]. Jiným typem výroby nZVI je tepelná redukce sloučenin železa (tzv. karbotermální redukce). Během této metody, probíhající za zvýšené teploty, vznikají nZVI pomocí redukce oxidu železa. Jako katalyzátory jsou přítomny plynná redukční činidla např. H_2 , CO_2 nebo CO vznikající v průběhu reakce tepelným rozkladem materiálů na bázi uhlíku. Při teplotě nad $500\text{ }^\circ\text{C}$ se vytváří nZVI v důsledku endotermické reakce, ve které jsou přítomny pouze plynné produkty. Způsob, jak zlepšit parametry redukce je aplikace ultrazvuku, díky kterému vznikají malé, rovnoměrné částice s rovnými osami a průměrem 10 nm. Při aplikaci ultrazvuku se rovněž používá tetrahydroboritan sodný [16].

Další možností, jak vyrobit nZVI je elektrolyza. Používá se při ní elektrický proud, elektrody (katoda a anoda) a roztok, ve kterém jsou obsaženy soli Fe^{2+}/Fe^{3+} . Cenově a časově je značně dostupnější než chemická redukce. Při elektrolyze, kdy se atomy železa se usazují na katodě, může docházet k agregaci a tvorbě shluků. Aby se takovému jevu předešlo, používají se kationtové povrchově aktivní látky, fungující jako stabilizační činidlo. Zdrojem energie, odstraňující nZVI z katody, jsou ultrazvukové vlny o frekvenci 20 kHz [16].

2.1.1.3 Modifikace nZVI

Současný výzkum v oblasti modifikace povrchů nZVI se zaměřuje především na otázky, týkající se stability, pasivace povrchu a omezené mobility částic v různých prostředích. Tyto slabiny nZVI částic mohou být vyřešeny povrchovou modifikací. Nejběžnějším způsobem povrchové modifikace je použití příměsí jiných kovů, potažení povrchu různými druhy povlaků nebo emulgace [16].

Známým a konvenčně dlouho využívaným způsobem pro zlepšení remediačních vlastností nZVI je potažení částic tenkou vrstvou ušlechtilého kovu, která tvoří méně než 1 % hmotnosti. Díky ní jsou nZVI reaktivnější a odolnější vůči pasivaci. Typy těchto nanočástic se nazývají bimetalické. Spojením prvků vzniká slitina železo-ušlechtilý kov, která funguje jako galvanický článek. Železo má funkci anody (oxidace; poskytovatel elektronů), zatímco ušlechtilý kov katody (redukce; přijímá elektrony). Z přechodných kovů, které se studovaly jako katalyzátory dehalogenační reakce, se jako nejúčinnější ukázalo paladium (bimetalické nanočástice Fe/Pd). Mezi další bimetalické nanočástice patří např. Fe/Pt, Fe/Ag, Fe/Ni apod. [1; 16].

Dalším způsobem, jak se dají částice modifikovat je pokrýt jejich povrch tzv. stabilizátorem. Pokud je stabilizátor aplikován, může se na částicích změnit jejich povrchový náboj. Částice pak nejsou k sobě přitahovány tak velkou silou a mohou se lépe dispergovat ve vodě nebo pohybovat v různých prostředích.

Na základě toho byly provedeny testy přírodních a povrchově upravených polymerů, aniontových povrchově aktivních látek a jiných organických sloučenin, aby se zjistilo, jaké jsou pro povrchovou modifikaci vhodné. Vzhledem k velké dostupnosti, nízké ceně a šetrnosti k životnímu prostředí se ukázalo jako velmi výhodné použití biopolymerů, konkrétně škrobu, karboxymethylcelulózy (CMC) a guarové gumy. Modifikace pomocí guarové gumy způsobuje nabitý povrch částice, který zabraňuje shlukování. Tyto povrchové úpravy pomocí polymerů znatelně rozšiřují oblast použitelnosti [16].

„Zajímavou modifikací je i tzv. emulgace. Z názvu je zřejmé, že se povrchová vrstva modifikuje emulzemi různých typů např. voda-olej-voda V/O/V nebo olej ve vodě O/V. Částice upravené emulzí V/O/V mají hydrofobní membránu, pomocí níž jsou nZVI (obsažené ve vodných kapičkách o velikosti 10-20 μm) odděleny od zbývajících média. Emulze typu O/V se aplikuje vložením nZVI do nepolární substance, kterou může být např. sójový olej. Díky tomuto typu nedochází k časté agregaci, a navíc je nanomateriál po této úpravě lépe pasivován. Berge a Ramsburg zjistili, že nanočástice železa obsahující kapky oleje o velikosti 1-2 μm dokážou snadno prostupovat skrz písčité média a jsou účinné v dechloračních reakcích [16].“²

² Překlad vlastními slovy z angličtiny do češtiny.

2.2 Nitridy

Nitridy jsou binární sloučeniny obsahující dusík v oxidačním stavu -3 . Tvoří se mezi dusíkem a prvky, které jsou méně elektronegovní. Chemický zápis je N^{3-} . Dusík se vyznačuje silnou chemickou vazbou s velkou energií (945 kJ/mol), která způsobuje, že je volná energie při tvorbě nitridů méně exotermická než u odpovídajících oxidů. To má za následek, že je velká část nitridů náchylná k oxidaci nebo vzdušné hydrolyze. Některé kineticky stabilní sloučeniny nitridů nachází uplatnění v keramickém průmyslu (nitrid boritý – BN, nitrid hlinitý – AlN, nitrid křemičitý – Si_3N_4 , nitrid titanu – TiN) nebo jako světelné emisní diody (nitrid galia – GaN, nitrid india – InN) [19].

Nitridy přechodných kovů se vyznačují výjimečnou tvrdostí, kovovým leskem, vysokou teplotou tání a jednoduchými kovovými strukturami spojenými s výbornou elektrickou a tepelnou vodivostí. Nezvyklá kombinace těchto vlastností umožňuje nitridům využití v široké škále aplikací. Nitridy přechodných kovů mohou tvořit slitiny s karbidy přechodných kovů z důvodu jejich podobné struktury. Jsou také poměrně stabilní vůči zředěným kyselinám, kromě oxidujících kyselin, kyseliny fluorovodíkové a alkalických roztoků [20; 21].

Nitridy (konkrétně kyanamid vápenatý – CaNCN) byly poprvé použity v průmyslu jako hnojivo. Tato látka reaguje s půdní vlhkostí a uvolňuje dusík ve formě amoniaku, který prochází několika meziprodukty. V přírodě jsou nitridy ojedinělé a nevyskytují se příliš často. Detekován byl například nitrid titanu v silikátových meteoritech jako minerál osbornit. Další nitridy lze najít v surovém železe, kde se zřídka vyskytují nitrid titanu a karbonitrid titanu ve formě zlatožlutých krystalů [21; 22].

2.2.1 Klasifikace nitridů

Nitridy lze rozdělit na čtyři hlavní skupiny podle jejich vazebného charakteru:

- iontové – nitridy alkalických kovů, kovů alkalických zemin a kovů spadajících do 3. skupiny periodické tabulky. Reakcí těchto nitridů s H_2 ionty vznikají ionty amonné. Příkladem může být M_3N_2 , kde M je Be, Mg, Ca, Sr a Ba. Nejstabilnější sloučenina a technicky nejzajímavější je nitrid lithia (Li_3N) [18; 21],
- kovalentní – kovalentní nitridy jsou tvořeny prvky 13.–15. skupiny tabulky prvků (např. BN, Si_3N_4). Vlastností těchto sloučenin je vysoká tvrdost a jsou vodivého nebo polovodivého charakteru. Dle toho, s jakým kovem se dusík sloučil, se mění také vlastnosti [18; 21],

- kovové (intersticiální) – jsou to nitridy přechodných kovů. Jedná se o nejrozsáhlejší skupinu nitridů obecného vzorce – MN, M₂N a M₄N, ve kterých atomy dusíku obsazují některé nebo všechny intersticiální polohy v kubické nebo těsně hexagonálně uspořádané kovové mřížce. Jejich vlastnosti jsou – tvrdost, neprůhlednost, lesklost, žáruvzdornost a vodivost [21]. Intersticiální nitridy přechodných kovů (4.–6. skupiny) se vyrábějí rozpuštěním atomů dusíku v kovových mřížkách [22],
- molekulární – nitridy prvků 15.–17. skupiny (např. tetranitrid tetrasíry – S₄N₄). Mezi jejich vlastnosti patří těkavost, nízká teplota tání a výbušnost [21].

2.2.2 Využití nitridů

Nitridy, resp. porézní nanomateriály nitridu boritého (BN) mohou být využity například pro odstraňování velkého množství znečišťujících látek z přírodních vod a půd, jako jsou syntetická barviva, organická rozpouštědla, ionty těžkých kovů, oleje apod., a navíc jsou šetrné pro životní prostředí. Velký rozvoj výzkumu nanostruktur započal roku 1842, kdy bylo připraveno mnoho nanostruktur nitridu boritého, mezi které patří nanotrubičky, nanovrstvy, nanovlákná apod. Nitrid boritý se začal aplikovat v mnoha oblastech díky svým vynikajícím fyzikálním a chemickým vlastnostem. Mezi fyzikální vlastnosti patří nejen vysoký měrný povrch (z angličtiny „specific surface area“, zkratka SSA) nebo elektrická izolace, ale i vysoká tepelná stabilita, vodivost a ultrafialová fotoluminiscence. Z chemických vlastností je třeba zmínit vynikající odolnost vůči oxidaci, popř. chemickou inertnost [23].

Mezi další objevené nanostruktury nitridů patří i nitrid titanu. Jeho nanočástice slouží mimo jiné i v solárních termických člancích pro ohřev vody, neboť mohou pokrýt široký rozsah slunečního spektra. Zjistilo se, že vykazují lepší účinnost než nanočástice uhlíku a zlata [24]. Nanočástice nitridů uhlíku zase výborně absorbují světlo ve viditelných a blízkých infračervených oblastech. Jsou také chemicky stabilní a mají univerzální využití v konstrukci hybridních materiálů. Pokud jsou nitridy uhlíku nasyntetizovány s jinými kovovými nanočásticemi (Au, Cu), mohou získat různě laditelné fyzikální i chemické vlastnosti, které mohou být katalytické, elektronické nebo optické. Ty lze využít ve fotokatalýze [25].

Nitridy mají široké využití mimo jiné i jako difuzní bariéry v elektronických zařízeních (např.: nitrid titanu - TiN, nitrid zirkonia – ZrN, nitrid tantalu - TaN). Přidáním dusíku do slitin (Ti–W) se zlepšují jejich vlastnosti. Toto zlepšení vlastností slitin je využíváno i v solárních článcích. Katalytické vlastnosti zase vykazuje např. nitrid lithia (Li_3N), který upravuje uspořádání v krystalové mřížce. Dokáže katalyzovat přeměnu hexagonálního nitridu boritého (α – BN) na kubickou vysokotlakou modifikaci (β – BN). Z anorganické chemie je známo, že kubický nitrid boru se řadí mezi nejtvrďší kovy jako tvrdý řezný materiál a v Mohsově stupnici tvrdosti se řadí hned za diamant. Kromě využití v solárních článcích a jiných zmíněných uplatněních existuje u nitridů také využití v elektronice, či v optice. V elektronice jsou využívány jako vrstvy pro magnetická záznamová úložiště (nitridy železa – FeN nebo nitridy kobaltu – FeCo). Nitridy titanu, nitridy tantalu, nitridy zirkonia a nitridy hafnia jsou využívány jako jímače tepla. Nitridy zirkonia - ZrN, nitrid vanadu - VN a nitrid niobu - NbN zase mají supravodivé vlastnosti. V současné době narůstá počet metod výroby nanovláken (povlaků) z nitridů a tyto povlaky zlepšují odolnost proti korozi či opotřebení [18; 21; 26].

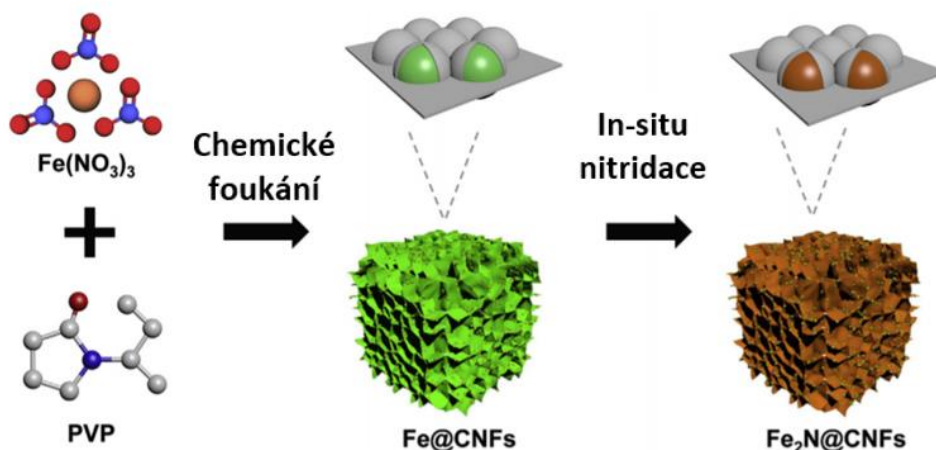
2.2.3 Stabilita nitridů ve vodném prostředí

Nitridy je nutné připravovat synteticky. V přírodě se nevyskytují z důvodu rychlé reakce s vodou i při pokojové teplotě. Při syntéze je důležitá nepřítomnost kyslíku a vodní páry, v opačném případě totiž dochází k jejich oxidaci [18].

Ivana Matanovic a kol. provedli analýzu ve vodném prostředí a zjišťovali odolnost různých nitridů (MoN , Mo_2N , VN, Fe_2N , Fe_4N , Ni_3N). Na základě termodynamických dat dostupných v softwaru HSC Chemistry zjistili, že ze zkoumaných nitridů je nejodolnější vůči oxidaci a rozkladu nitrid molybdenu (kubického uspořádání – Mo_2N) a nejméně odolný je nitrid vanadu (VN). Ze zkoumaných nitridů se u nitridů molybdenu a nitridu vanadu (Mo_2N , MoN a VN) snižuje stabilita nitridů, díky změně pH z kyselého na neutrální až alkalické prostředí. Tím je jejich stabilita ve vodném prostředí nízká. Rostoucí teplota do 100 °C však není při tvorbě oxidů přechodných kovů významná [27].

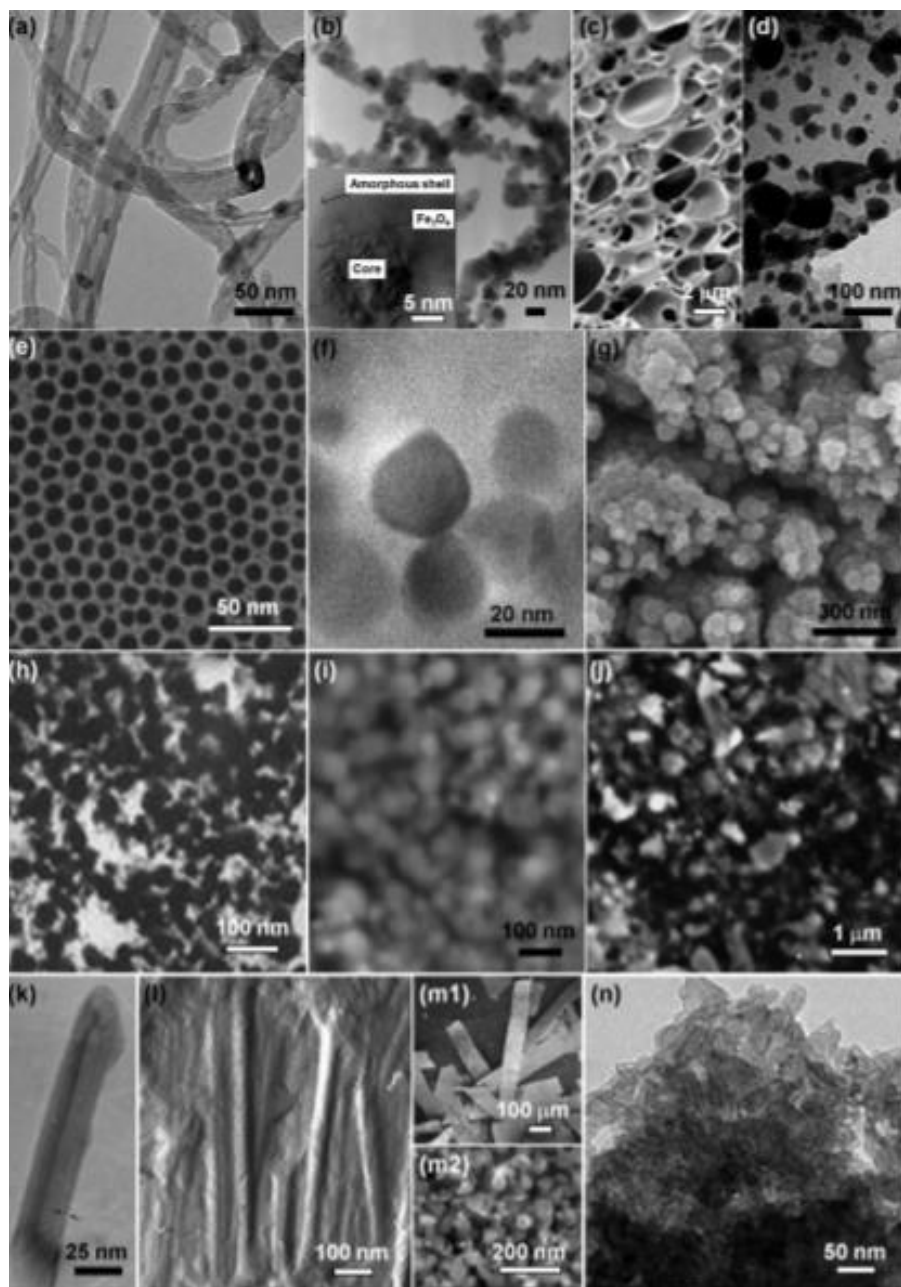
2.3 Nitridy železa

Nitridy železa jsou sloučeniny dusíku a železa v různém molárním poměru a tento poměr významně ovlivňuje jejich vlastnosti. Příkladem může být α'' - Fe_{16}N_2 a ε - Fe_3N . První z těchto dvou fází má v poměru se železem menší počet dusíků než ε - Fe_3N a dosahuje díky tomu vysoké magnetizace, jakou vykazují vzácné zeminy. Naopak ε - Fe_3N má slabší magnetické vlastnosti, ale je velmi stabilní a odolný vůči korozi. Začlenit dusík do systému železa je velmi náročná úloha, což značně ztěžuje syntézu nitridových nanočástic. Nitridy železa se používají mimo jiné i jako katalyzátory při výrobě amoniaku. Díky jejich zajímavým fyzikálním vlastnostem se také uplatňují při výrobě lithiových baterií, mající oproti grafitu vyšší kapacitu na hmotnost aktivní látky. Nitridované elektrody však mají krátkou životnost cyklů. Proto byla vynalezena jejich úprava, díky které se nitridované nanočástice zapouzdří do grafenu uzavřeného v trojrozměrné (3D) ultratenké uhlíkové nanovrstevnaté struktuře (označované jako $\text{Fe}_2\text{N}@\text{CNF}$) pomocí chemického foukání polyvinylpyrrolidonu (PVP) urychleného dusičnanem železitým a následným nitridačním procesem. To lze vidět na obrázku 3. Tato úprava dokáže z části zabránit oxidaci a strukturálnímu rozpadu [28; 29; 30].



Obrázek 3: Schéma výroby $\text{Fe}_2\text{N}@\text{CNF}$ pomocí foukání PVP polymeru urychleného dusičnanem železitým a následným nitridačním procesem [30].

Dle analýzy provedené Ivanou Matanovic a kol. pH výrazně ovlivňuje stabilitu studovaných nitridů přechodných kovů (včetně železa), nicméně změny teploty až do 100 °C na potenciál tvorby oxidů přechodných kovů z nitridů významný vliv nemají. Z termodynamických měření je patrná stabilita kosočtverečného Fe₂N pouze v alkalických podmínkách, zatímco Fe₄N je stabilní při hodnotě pH 7. Pokud dojde ke změně těchto hodnot pH, stabilita Fe₄N se snižuje a nastává tak pravděpodobnější vznik oxy- a hydroxy- sloučenin. Použití nitridů kovů ve vodných elektro-katalytických aplikacích je tak limitováno z důvodu jejich omezené stability [27]. U nanočástic těchto nitridů byla také prokázána antibakteriální aktivita (konkrétně u *Pseudomonas aeruginosa*). Nanočástice nitridů železa jsou oproti nanočásticím stříbra cenově méně nákladné a jde tak o výhodnou alternativu [31]. Na obrázku 4 můžeme vidět různé struktury a modifikace nitridů železa [32].



Obrázek 4: (a) - Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) nano struktur Fe-N. (b) - Složitě řetězce složených nanočásti γ' -Fe₄N/ α -Fe. (c) - SEM a (d) TEM obraz houbovitého ϵ -Fe₃N. (e) - ϵ -Fe₃N magnetická tekutina syntetizovaná z roztoku s 200 g Fe(CO)₅ v 50,1 g petroleje. (f) - TEM obraz ϵ -Fe_{3-y}N_{1+y} nanočástic. (g) - SEM (skenovací elektronová mikroskopie) obrázek nanosených částic Fe-N spoměrem N/Fe 0,23. (h) TEM obraz ϵ -Fe_{2,6}Ni_{0,4}N. (i) obrázek SEM nanočástic ϵ Fe_{2,8}Cr_{0,2}N. (j) - Nanočástice γ' -Fe_{0,75}Ni_{0,25}N. (k) -TEM a (l) SEM obrázky ϵ -Fe₃N-GaN nano tyčinek. Obrázek FESEM (z angl. field emission scanning electron microscopy) nanokompozitního vzorku γ' -Fe₄N/ Fe_{4-x}GaxN 70:30 (Fe:Ga) ukazuje (m1) pásovou morfologii při malém zvětšení a (m2) jednotlivé sférické nanočástice uvnitř proužků. (n) TEM obráz částic γ' -Fe₄N/Fe_{4-x}GaxN [32].

2.3.1 Příprava nitridových nanočástic železa

Práškové nanočástice nitridu železa se syntetizují dvěma způsoby. „Prvním způsobem je sonikace $Fe(CO)_5$ v dekanovém roztoku plynné směsi NH_3 a H_2 v molárním poměru 3,5:1 při nulové teplotě. Druhým způsobem je nitridace amorfního železa, který je připraven sonochemicky, při 400 °C po dobu 4 hodin ve smíšeném proudu $NH_3 - H_2$, v molárním poměru 3,5:1.“³ Produkty obou reakcí se lišily. V prvním případě vznikl $Fe_{2-3}N$ a oxid železa. Hlavním produktem nitridace sonochemicky připraveného amorfního železa byl Fe_4N [33].

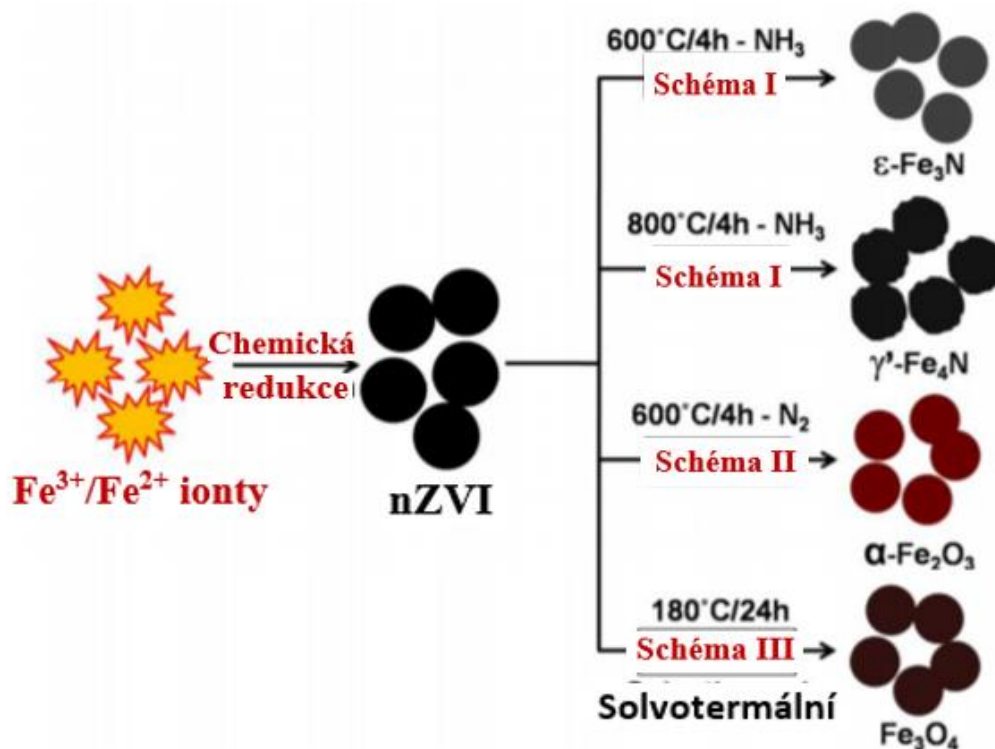
2.3.2 Nitridace nZVI

Nitridace je zavedenou technikou syntézy nitridů železa s lepšími magnetickými vlastnostmi. Umožňuje zlepšení odolnosti α -Fe vůči oxidaci. Nitridy železa nabízejí proměnné magnetické, katalytické, optoelektrické a polovodivé vlastnosti a získaly tak technologický význam [36].

Existují dvě různé strategie syntézy nitridovaných nanočástic nulamocného železa - a to solvatotermální metoda a difúze plynů pomocí N_2 a NH_3 , viz obrázek 5. Mezi faktory ovlivňující tvorbu různých fází nitridů železa patří teplota a chemická reaktivita výchozích látek. „To dokazuje také to, že solvatotermální metody a difúze plynu N_2 poskytují fáze oxidu železa, zatímco difúze plynu NH_3 poskytuje čistou fázi nitridu železa. Typickými druhy nitridů železa jsou: α - $Fe_{16}N_2$, γ' - Fe_4N a ϵ - Fe_3N . V závislosti na celkové koncentraci dusíku v kompozicích mají tyto fáze nitridu různé strukturální, fyzikální a magnetické vlastnosti. Zásadní význam, při určování fáze a chemického složení nitridů železa, hraje při výrobě fází nitridu železa metoda syntézy. Nitridační proces je znám jako proces inkorporace dusíku do Fe-mřížky. Často se však v průběhu vyskytují potíže s krystalizací požadované struktury nitridu železa [36].“⁴

„Začleňování dusíku do Fe-mřížky je problematické. Na Fe-mřížku se váže kyslík kovalentní vazbou, která vyžaduje větší úsilí o nahrazení dusíkem. Ačkoli se tedy oxidy železa používají jako prekurzor při výrobě fází nitridu železa, jsou zkoumány strategie, které by umožňovaly výrobu nitridů železa pomocí nanočástic nulamocného železa (nZVI) jako prekurzorů namísto oxidů železa [36].“⁵

^{3,4,5} Překlad vlastními slovy z angličtiny do češtiny.



Obrázek 5: Schematické znázornění tvorby různých fází nitridu železa během nitridace nZVI za různých podmínek [36].

2.3.3 Vlastnosti nitridů železa

„Nitridy železa se vyznačují vynikajícími magnetickými vlastnostmi a relativně nízkou cytotoxicitou ve srovnání s oxidy železa. Z toho plyne jejich potenciální využití v magnetických záznamových hlavách a magnetických záznamových mediích, dále v biomedicině a jako povlaky vysoce odolné proti korozi a opotřebení. Další výhodou je, že nejsou tak nákladné jako feromagnetické slitiny (např. železo nebo platina) a vyznačují se vyšším stupněm magnetizace oproti oxidům železa. Pro Fe-N slitiny jsou charakteristické lesklé kovové barvy a hydrolytická stabilita. Nitridy železa jsou díky svým vynikajícím třecím, korozivzdorným a elastickým vlastnostem považovány za atraktivní především v metalurgii, kde je tyto vlastnosti předurčují pro kalení oceli. Srážení nitridových slitin v oceli a vlivu procesu na vlastnosti je věnována čím dál větší pozornost. V oceli je často ve velké míře obsažen dusík, který v případě oceli s nízkým obsahem uhlíku pochází ze šrotu, přísad slitin a z atmosféry. Plynný dusík se vyznačuje nízkou rozpustností v tekutém železe – při tlaku 1 atmosféry a teplotě 1600°C má rozpustnost 0,045 hm. %. Přesto má vyšší koncentraci než komerční nelegované uhlíkové oceli.

Na rozpustnost dusíku má vliv uhlík a křemík – zvyšují koeficient aktivity dusíku v tavenině, a tím snižují jeho rozpustnost. S výjimkou vysoce legovaných žáruvzdorných ocelí, kde dusík dosahuje 0,3 % hmotnosti, a Bessemerových ocelí, kde je obsah přibližně 0,015 %, je obsah dusíku obvykle menší než 0,01 % (v případě hladkých uhlíkových ocelí) [32; 34].“⁶

„Větší absorpce dusíku do povrchu a zlepšení povrchových vlastností se dá dosáhnout pomocí jednoduchého ozařování železa a oceli působením pulzů excimerového laseru (UV laser) v dusíkové atmosféře nebo ve vzduchu. S vyšším počtem impulzů se zvyšuje tvrdost a odolnost vůči opotřebení. Pro analýzu závislosti nitridačního procesu na laserových parametrech (jako je hustota energie laseru, počet a doba trvání pulsů) se jako velmi vhodná metoda ukázala Mössbauerova spektroskopie [35].“⁷

Jak už bylo řečeno, magnetické vlastnosti nitridů železa jsou velice atraktivní díky jejich vysokému magnetickému momentu, který je laditelný koncentrací dusíku v mřížce Fe_xN_y . Problém nastává při stabilizaci uspořádaných fází těchto materiálů v nano měřítku. Během procesu zmenšování částic nitridu železa na nanočástice totiž dochází k destabilizaci spontánní magnetizace působením superparamagnetických účinků. Pro všechny dostupné nitridy železa je charakteristická vodivost I. třídy [32].

2.4 Organické polutanty životního prostředí

V průběhu prvních dvou třetin minulého století se lidé příliš nezajímali o ochranu životního prostředí. Do aquatického prostředí bylo vneseno velké množství organických, anorganických a biologicky znečišťujících látek, přičemž některé z nich se dostaly do půdy, odtud do rostlin, až se nakonec staly součástí zvířat a lidí. Důsledkem takového zacházení byla devastace ekosystémů a zánik mnoha druhů rostlin a živočichů. Stav životního prostředí, včetně kvality vody, má významný dopad na lidské zdraví. V důsledku toho je odstranění kontaminantů z vod nezbytné pro zásobování naší společnosti neznečištěnou vodou [23; 37].

Přehled běžných kontaminantů životního prostředí můžeme vidět v následující tabulce (Tabulka 1) [12].

^{6,7} Překlad vlastními slovy z angličtiny do češtiny.

Tabulka 1: Běžné kontaminanty životního prostředí. Převzato a přeloženo z [12].

Chlorované methany	Trihalomethany
Tetrachlormethan (CCl ₄)	Bromoform (CHBr ₃)
Trichlormethan (CCl ₃)	Dibromochlormethan (CHBr ₂ Cl)
Dichlormethan (CH ₂ Cl ₂)	Dichlorbrommethan (CHBrCl ₂)
Chlormethan (CH ₃ Cl)	
	Chlorované etheny
Chlorované benzeny	Tetrachlorethene (C ₂ Cl ₄)
Hexachlorbenzen (C ₆ Cl ₆)	Trichlorethen (C ₂ HCl ₃)
Pentachlorbenzen (C ₆ HCl ₅)	<i>cis</i> -Dichlorethen (C ₂ H ₂ Cl ₂)
Tetrachlorbenzen (C ₆ H ₂ Cl ₄)	<i>trans</i> -Dichlorethen (C ₂ H ₂ Cl ₂)
Trichlorbenzen (C ₆ H ₃ Cl ₃)	1,1-Dichlorethen (C ₂ H ₂ Cl ₂)
Dichlorbenzen (C ₆ H ₄ Cl ₂)	Vinylchlorid (C ₂ H ₃ Cl)
Chlorbenzen (C ₆ H ₅ Cl)	
	Ostatní polychlorované uhlovodíky
Pesticidy	Polychlorované bifenyly
DDT (C ₁₄ H ₉ Cl ₅)	Dioxiny
Lindan (C ₆ H ₆ Cl ₆)	Pentachlorfenol (C ₆ HCl ₅ O)
Organická barviva	Další organické kontaminanty
Orange II (C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S)	N-nitrosodimethylamine (NDMA) (C ₄ H ₁₀ N ₂ O)
Chrysoidin (C ₁₂ H ₁₃ ClN ₄)	Trinitrotoluen (C ₇ H ₅ N ₃ O ₆)
Tropaeolin O (C ₁₂ H ₉ N ₂ NaO ₅ S)	
	Anorganické anionty
Ionty kovů rizikových prvků	Dichroman (Cr ₂ O ₇ ²⁻)
Hg ²⁺	Arseničnan (AsO ₃ ³⁻)
Ni ²⁺	Chloristan (ClO ⁴⁻)
Ag ⁺	Dusičnan (NO ₃ ⁻)
Cd ²⁺	

2.4.1 Kontaminace podzemních vod

Vážným problémem je i kontaminace podzemních vod. K rozšířenému výskytu organických znečišťujících látek vedla výroba, používání a likvidace chemikálií, které se běžně používají v průmyslu, zemědělství, medicíně i v domácnostech. V důsledku emise z výroby, nesprávného zacházení při skladování či likvidaci a uvolňování různých produktů, se v podzemních vodách nachází mnoho různých škodlivých látek, mezi které řadíme chlorované ethyleny, zejména trichlorethylen (TCE) [38; 39].

2.4.2 Chlorované ethyleny

Chlorované ethyleny jsou látky patřící mezi významná a často používaná organická rozpouštědla. Spadají do skupiny organických chlorovaných uhlovodíků, kde atom chloru nahrazuje jeden nebo více atomů vodíku. Nejvyužívanějšími chlorovanými ethyleny jsou perchlorethylen (PCE) a trichlorethylen (TCE), díky čemuž se staly látkami nejvíce zatěžujícími životní prostředí. TCE a PCE dokážou snadno přijmout elektron, a proto jsou lehce redukovatelné. Dárce elektronu, rozpouštějícím se v podzemní vodě, je vodík. Produkty redukce prostředí zamořeného TCE a PCE jsou většinou 1,2-*cis*-DCE a vinylchlorid (VC). Ty už nemají tak vysokou reaktivitu, ale jedná se o látky s prokázanými karcinogenními účinky a vyšší toxicitou než u TCE. Mezi chlorované ethyleny patří tetrachlorethylen (někdy nazývaný perchlorethylen, PCE), trichlorethylen (TCE), který má tři chlorované substituenty, dále dichlorethylen s více izomery (1,1-dichlorethylen, 1,2-*trans*-dichlorethylen, 1,2-*cis*-dichlorethylen) a chlorethylen, známější pod názvem vinylchlorid (VC). Ve své struktuře má navázaný jeden atom chloru. Následující tabulka (Tabulka 2) představuje chlorované ethyleny a jejich limitní koncentrace v podzemních vodách [39].

Tabulka 2: Limitní koncentrace chlorovaných ethylenů v podzemní vodě [50]

Chlorovaný ethylen	Limit [$\mu\text{g/l}$]
1,1-dichlorethylen (1,1-DCE)	260,00
<i>cis</i> -1,2-dichlorethylen (<i>cis</i> -1,2-DCE)	28,00
<i>trans</i> -1,2-dichlorethylen (<i>trans</i> -1,2-DCE)	86,00
trichlorethylen (TCE)	0,44
tetrachlorethylen (PCE)	9,70
chlourethylen (VC)	0,02

2.4.2.1 Trichlorethylen (TCE)

TCE je těkavá, bezbarvá, alifatická, halogenovaná organická sloučenina a rozpouštědlo, které je v podzemních vodách a půdě jednou z nejčastěji detekovaných chemikálií vůbec. Vlastnosti TCE jej předurčují k využití jako čisticí prostředek pro elektronické součástky v průmyslových procesech, dále jako univerzální odmašťovací činidlo, odstraňovač nátěrů a lepidla, odstraňovač skvrn, kapalina na čištění kobereců nebo jako extrakční rozpouštědlo pro tuky, oleje, vosky a dehty. TCE má sladký zápach podobný etheru nebo chloroformu, není hořlavý a je-li v kapalném stavu, tak se rychle odpařuje. Trichlorethylen není perzistentní chemikálií v atmosféře, jeho poločas rozpadu ve vzduchu je asi 7 dní. V minulosti byl používán jako anestetikum [4; 5; 40; 45].

Inhalování TCE může negativně ovlivnit centrální nervový systém člověka. Mezi symptomy patří celková slabost, zmatenost, bolesti hlavy, zmatenost, otupělost obličeje či euforie. TCE může negativně působit na ledviny, játra, imunní, endokrinní systém a je také spojován s několika typy rakoviny – zejména jater, ledvin, lymfatického systému a děložního čípku. Dle studií na zvířatech zvyšuje expozice TCE riziko vzniku nádorů jater, ledvin, plic, varlat a lymfomu [40].

2.5 Analytické stanovení

Pro stanovení chlorovaných sloučenin se v dnešní době nejběžněji využívá separačních techniky, jako jsou plynová nebo kapalinová chromatografie i případně kapilární elektroforéza. Pro netěkavé chlorované sloučeniny se využívá vysokoúčinná kapalinová chromatografie (z angl. high pressure liquid chromatography – HPLC). Pro stanovení semivolatilních a volatilních sloučenin se využívá plynová chromatografie [41].

2.5.1 Plynová chromatografie

Základní pracovní princip GC zahrnuje odpaření vzorku ve vyhřívaném vstupu neboli injektoru plynového chromatografu, po kterém následuje separace složek směsi na koloně. Pro GC analýzu jsou vhodné pouze sloučeniny, které mohou být odpařeny, aniž by došlo k jejich rozkladu. Nosný plyn (někdy označovaný jako mobilní fáze), obvykle vodík nebo helium, se používá k přenosu vzorku z injektoru skrz kolonu do detektoru. Oddělení složek je určeno distribucí (dělením) každé složky mezi mobilní fázi (nosný plyn) a stacionární fázi. Nejčastěji se dnes v plynové chromatografii používají kapilární kolony se stacionární fází zakotvenou na vnitřní stěně kapiláry. Mezi konvenční detektory používané v plynové chromatografii se řadí tepelně vodivostní detektor (z angl. thermal conductivity detector – TCD), plamenově-ionizační detektor (z angl. flame ionization detector – FID), plamenově-fotometrický detektor (z angl. flame photometric detector – FPD) a detektor elektronového záchytu (z ang. Electron capture detector – ECD) [42; 43].

Plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (z angl. mass spectrometry – MS) je nejčastější analytická technika pro identifikaci a kvantifikaci organických látek v komplexních matricích. Plynový chromatograf v tandemu s hmotnostním spektrometrem je velmi využíván v mnoha oborech (např. ekologie, forenzní vědy, zdravotnictví, lékařský a biologický výzkum, průmyslu aromatických a vonných látek apod.). Složky směsi se na koloně plynového chromatografu separují na základě odlišné schopnosti různě silně se poutat se stacionární fází a hmotnostní spektrometr poskytuje informace, které slouží k identifikaci struktury jednotlivých složek [42].

Mezi analyzátory používané v MS patří například iontová mobilitní spektrometrie s vysokonapěťovou asymetrickou vlnou (FAIMS), díky které se v prostředí inertního plynu ionty separují na základě různé pohyblivosti [49]. Dále kvadrupólový analyzátor, sférická iontová past, průletový analyzátor (z angl. time of flight – TOF, k rozdělení iontů dochází na základě jejich odlišné doby letu), orbitální past (snímá se frekvence oscilace) a magnetický sektorový analyzátor [44].

Na obrázku 6 můžeme vidět plynový chromatograf ve spojení s hmotnostním spektrometrem, který by využit pro měření této bakalářské práce.



Obrázek 6: Plynový chromatograf ve spojení s hmotnostním spektrometrem

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Přístroje, zařízení, software

3.1.1 Přístroje použité k přípravě vzorků

desintegrátor T10 standard ULTRA-TURAX s nástavcem SAON-8G, výrobce IKA, Německo

multimetr Multi 3630 IDS, WTW, Německo

analytické váhy, AEJ 200-4CM, KRN, Německo

rukavicový box, Jacomex, Francie

orbitální třepačka, UNIMAX 2010, Heidolph, Německo

vertikální třepačka, PluNoTech s.r.o., Česká republika

běžné analytické vybavení

3.1.2 Plynová chromatografie

plynový chromatograf Agilent Technologies 7890 B, USA

automatický dávkovač PAL RSI 85, Agilent Technologies, USA

termostat kolon

FID a TCD detektor

kolona GS-Q, 30 m x 0,530 mm, Agilent Technologies, USA

kolony HP-5MS 15 m x 250 μm x 0,25 μm , Agilent Technologies, USA

hmotnostní spektrometr s analyzátozem typu Q-TOF 7250, Agilent Technologies, USA

3.1.3 Software pro zpracování a prezentaci dat

Microsoft WORD 2016

Microsoft POWER POINT 2016

Microsoft EXCEL 2016

OriginPRO 2020

Agilent MassHunter Quantitative Analysis B.09.00

Agilent MassHunter Unknowns Analysis B.09.00

3.2 Použité chemikálie a standardy

3.2.1 Chemikálie

methanol, čistota $\geq 99,5 \%$, Honeywell, Francie

3.2.2 Standardy

trichlorethylen, čistota $\geq 99,5$ %, Sigma Aldrich, USA

cis - 1,2 dichlorethen, analytický standard, Sigma Aldrich, USA

vinylchlorid, roztok 2 mg/ml v methanolu, Sigma Aldrich, USA

3.2.3 Charakterizace testovaných nanomateriálů

nanočástice nulamocného železa (nZVI)

nZVI byly zakoupeny jako NANOFER 25P, NANOIRON, Česká republika

pyroforický práškový materiál černé barvy,

obsah $\text{Fe}^0 > 80$ %,

průměrná velikost částic (D_{50}) 50 nm

nitridované nanočástice nulamocného nZVI

nitridované nanočástice nulamocného nanoželeza (N-nZVI) připravené v poloprovozní

laboratoři Mgr. Ivo Medříkem pomocí nitridace nZVI, RCPTM Olomouc

pyroforický práškový materiál černé barvy

3.2.4 Sledované analyty

Trichlorethylen

Chemicky: 1,1,2-trichlorethen (C_2HCl_3)

$M_r = 131,39$ g/mol

těkavá bezbarvá kapalina s teplotou varu $87,2$ °C a hustotou $1,46$ g/cm³ (20 °C) [45]

1,2-*cis*-DCE

Chemicky: *cis*-1,2-dichlorethylen ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$)

$M_r = 96,94$ g/mol

hořlavá bezbarvá kapalina s teplotou varu $60,2$ °C a hustotou $1,28$ g/cm³ (20 °C) [46]

Vinylchlorid

Chemicky: chlorethen (CH_2CHCl)

$M_r = 62,49$ g/mol

bezbarvý, vysoce hořlavý plyn s teplotou varu -13 °C, hustota při zkapalnění je $0,91$ g/cm³ [47]

3.3 Příprava vzorků a design testů

3.3.1 Příprava zásobní disperze

Disperze vzorků nanočástic byla vždy připravena disperzací 5 g materiálu nanočástic ve 20 ml destilované vody. Příprava byla provedena v rukavicovém boxu kvůli možné reakci nanočástic se vzdušným kyslíkem. Disperze byla dispergována pomocí desintegrátor T10 standard ULTRA-TURAX po dobu 3 min při 11 500 rpm.

3.3.2 Příprava vzorků pro měření Eh-pH

Pro měření pH a oxidačně redukčního potenciálu (ORP) byly připraveny vzorky do 100ml vialek s krimpovacím uzávěrem. Příprava byla provedena v rukavicovém boxu bez přístupu vzdušného kyslíku. Koncentrace TCE byla 35 ppm a koncentrace nanočástic činila 1 g/l. Vzorky byly po přípravě umístěny na orbitální třepačku UNIMAX 2010 a horizontálně třepány při 140 rpm. K měření byly vzorky opět přemístěny do rukavicového boxu a měřeny anaerobně.

3.3.3 Sledování vývoje pH a ORP

Vzorky pro měření pH a ORP byly připraveny v rukavicovém boxu. Přes stěnu vialky byla provedena separace nanočástic pomocí magnetu a následně byl roztok odlit do kádinky, ve které probíhalo samotné měření fyzikálně-chemických parametrů. Hodnoty z jednotlivých měření byly odečítány po jedné hodině od ustálení pH a ORP hodnot. Vývoj byl měřen 1., 3., 6., a 8. den od přípravy vzorků. Získaný oxidačně-redukční potenciál z multimetru byl přepočítán na systém se standardní vodíkové elektrody (U_H) pomocí vzorce (č.5).

$$U_H = U_{\text{MĚŘENÉ}} + U_{\text{REFERENTNÍ}}. \quad 5)$$

Napětí referenční elektrody proti standardní vodíkové elektrodě bylo získáno z manuálu používaného multimetru. Každé měření bylo provedeno 3x v rukavicovém boxu za anaerobních podmínek.

3.3.4 Příprava vzorků pro sledování eliminace TCE

Pro měření eliminace TCE v závislosti na čase pomocí testovaných nanočástic byly připraveny vzorky do 20ml tmavých HS-vialek s krimpovacím uzávěrem. Vzorky byly vždy připravovány minimálně v triplicátech a obsahovaly 20 ml destilované vody obsahující 35 ppm TCE a 1 g/l testovaného materiálu. K měřeným vzorkům byly připravovány také blanky, které byly připraveny ve třech opakováních obdobným způsobem, avšak neobsahovaly testovaný materiál. Vzorky byly připraveny aerobně. Po přípravě byly vzorky umístěny na třepačku PluNoTech a vertikálně třepány 5 rpm po celou dobu testování.

3.3.5 Příprava vzorků pro analýzu pomocí HS-GC/FID

Vzorky pro HS-GC/FID analýzu byly připravovány aerobně v digestoři. Po sejmutí vzorků z vertikální třepačky se nechaly částice ve vzorcích pomocí magnetů přes stěnu vialky separovat. Po separaci částic bylo z 20ml HS-vialek odebráno 7 ml roztoku, který byl napipetován do 20ml HS-vialek určených pro samotné měření na GC/FID.

3.3.6 Příprava vzorků pro GC/MS analýzu

Pro GC/MS analýzu byly vzorky připravovány v rukavicovém boxu za inertní atmosféry do 40ml vialek se speciálním uzávěrem typu Miniinert. Vialky obsahovaly 20 ml destilované vody, která byla kontaminována TCE o koncentraci 35 ppm a následně byly přidána disperze nanomateriálu, tak aby koncentrace nanočástic byla 1 g/l. Takto připravené vzorky byly umístěny na orbitální třepačku UNIMAX 2010 a třepány při 160 rpm. Tyto experimenty byly provedeny pouze pro nitridované nanočástice z toho důvodu, že prozatím nejsou popsány v literatuře degradační produkty TCE při reakci s N-nZVI.

3.4 GC/FID podmínky pro stanovení TCE, 1,2-*cis*-DCE, VC

Kvantitativní stanovení TCE, 1,2-*cis*-DCE a VC byla prováděna na přístroji Agilent Technologies 7890 B vybaveného kolonou GS-Q (30 m x 0,530 mm) a pro detekci analytů byl využíván FID detektor. Plynový chromatograf byl spojen s automatickým dávkovačem PAL RSI 85, který umožňuje head-space techniku.

HEAD-SPACE PODMÍNKY

- Množství použitého kapalného vzorku: *7 ml*
- Teplota inkubace vzorku: *80 °C*
- Doba inkubace vzorku: *5 minut*

PLYNOVÝ CHROMATOGRAF

- Množství nastříknutého vzorku: *0,1 ml*
- Teplota nástřiku (inlet temperature): *150 °C*
- Metoda nástřiku: *split (30:1)*
- Průtok nosného plynu: *25 ml/min*
- Průtok H₂: *40 ml/min*
- Průtok syntetického vzduchu: *400 ml/min*
- Teplotní program: *začátek 40 °C po dobu 5 minut, poté nárůst teploty 8 °C/min na 200 °C, která byla udržována po dobu 10 min., poté nárůst teploty 20 °C/min na 220 °C, která byla udržována po dobu 2 minut.*
- Teplota FID detektoru: *300 °C*

3.5 GC/MS podmínky stanovení

Kvalitativní stanovení degradačních produktů TCE bylo provedeno na přístroji Agilent Technologies 7890 B vybaveného dvěma kolonami HP-5MS (15 m x 250 µm x 0,25 µm). Nosným plynem bylo helium (99,99990%, Messer Technogas, ČR). Plynový chromatograf byl propojen s hmotnostním spektrometrem Agilent Technologies 7250 s elektronovou ionizací a analyzátozem typu Q-TOF. Plynná fáze vzorků byla nastříknuta manuálně pomocí plynotěsné stříkačky.

PLYNOVÝ CHROMATOGRAF

- Množství nastříknutého vzorku: *100 µl*
- Teplota nástřiku (inlet temperature): *250 °C*
- Metoda nástřiku: *split (50:1)*
- Průtok nosného plynu He: *1,2 ml/min*
- Teplotní program: *začátek 40 °C po dobu 13,30 minut, poté nárůst teploty 3,1 °C/min na 180 °C, následně nárůst teploty 11,5 °C/min na 250 °C*
- Teplota transfer line: *250 °C*

HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETR

- Rozsah sledovaných molekulových hmotností: *20 - 300*
- Ionizační energie: *70 eV*
- Teplota iontového zdroje: *200 °C*

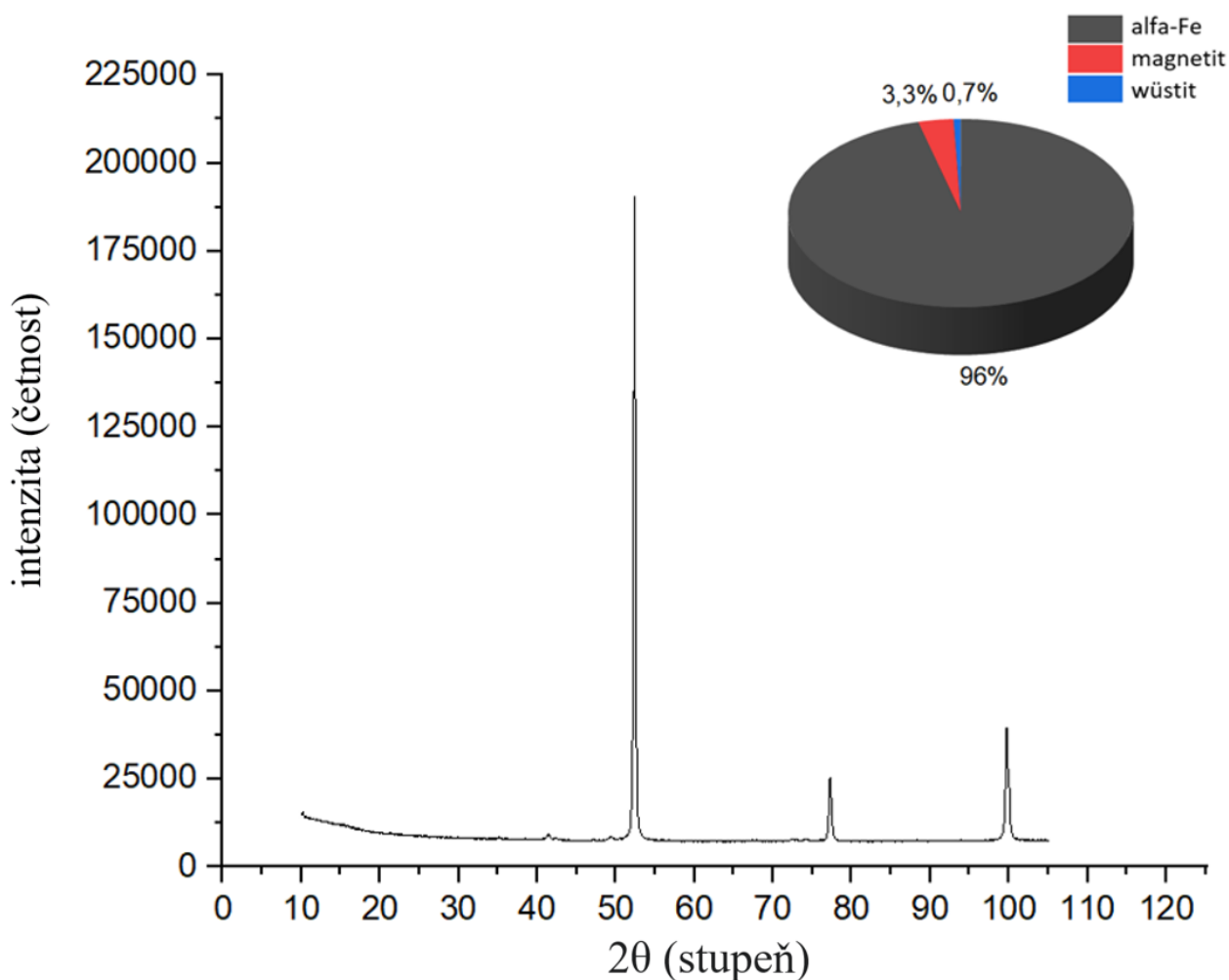
3.6 Metody použité pro charakterizaci nanočástic

Charakterizace N-nZVI a nZVI byla provedena pomocí rentgenové práškové difrakce (XRD) na přístroji Aeris (Malvern PANalytical, Nizozemsko), pracujícím v Bragg-Brentanově geometrii.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

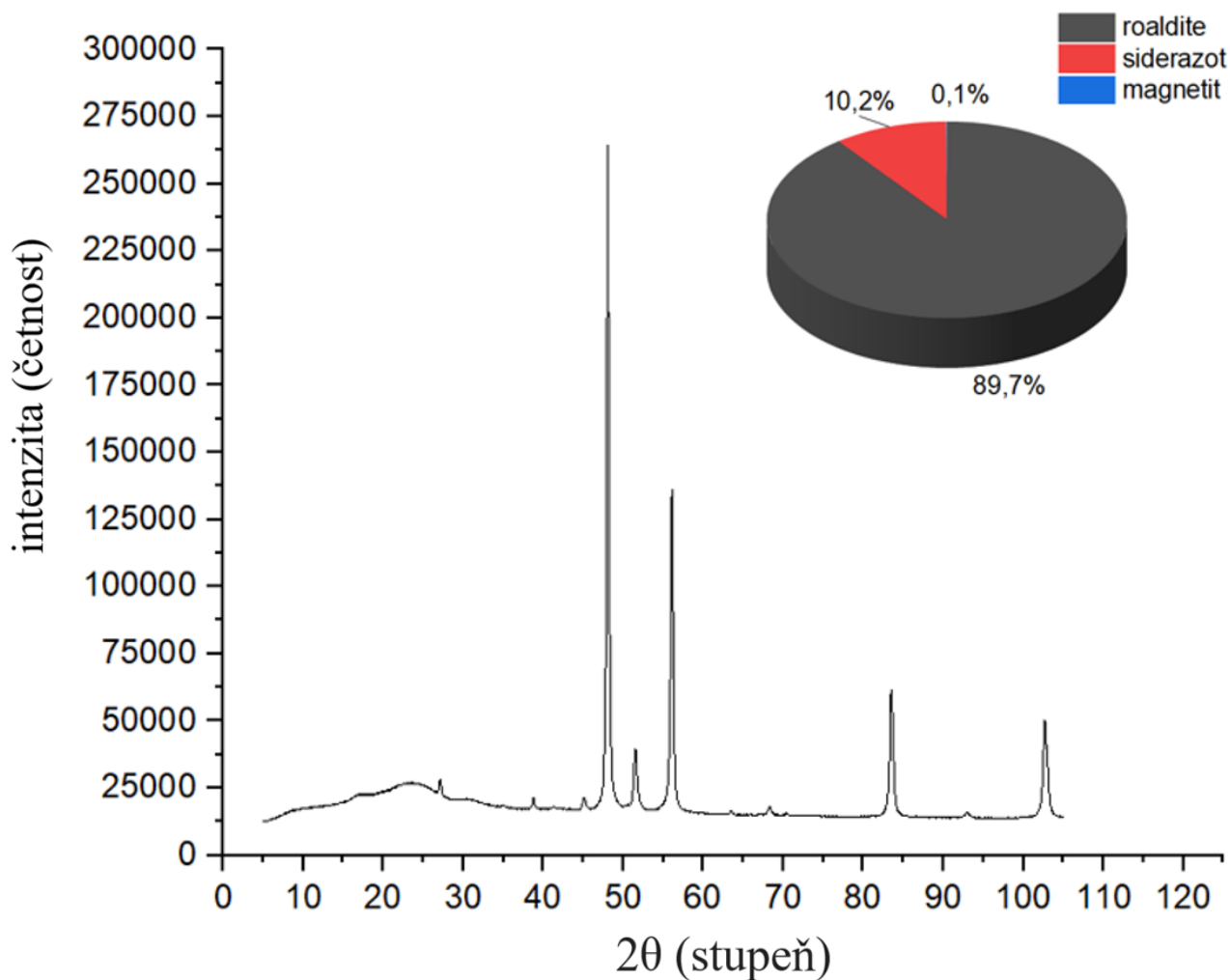
4.1 Charakterizace testovaných materiálů pomocí XRD

Pomocí rentgenové práškové difrakce byla provedena kvalitativní i kvantitativní fázová analýza částic nZVI a dalších dvou nitridovaných materiálů s označením γ -N-nZVI a ε -N-nZVI. Vyhodnocení záznamů proběhlo v programu HighScore Plus s využitím PDF-4+ a ICSD databáze byla zjištěna a kvantifikována přítomnost těchto fází pro NANOFER 25P (nZVI): 96 % kovového železa (α -Fe), 3,3 % magnetitu (Fe_3O_4) a 0,7 % wüstitu (FeO). Zastoupení jednotlivých fází ve vzorku s označením nZVI je na Obr. 7.



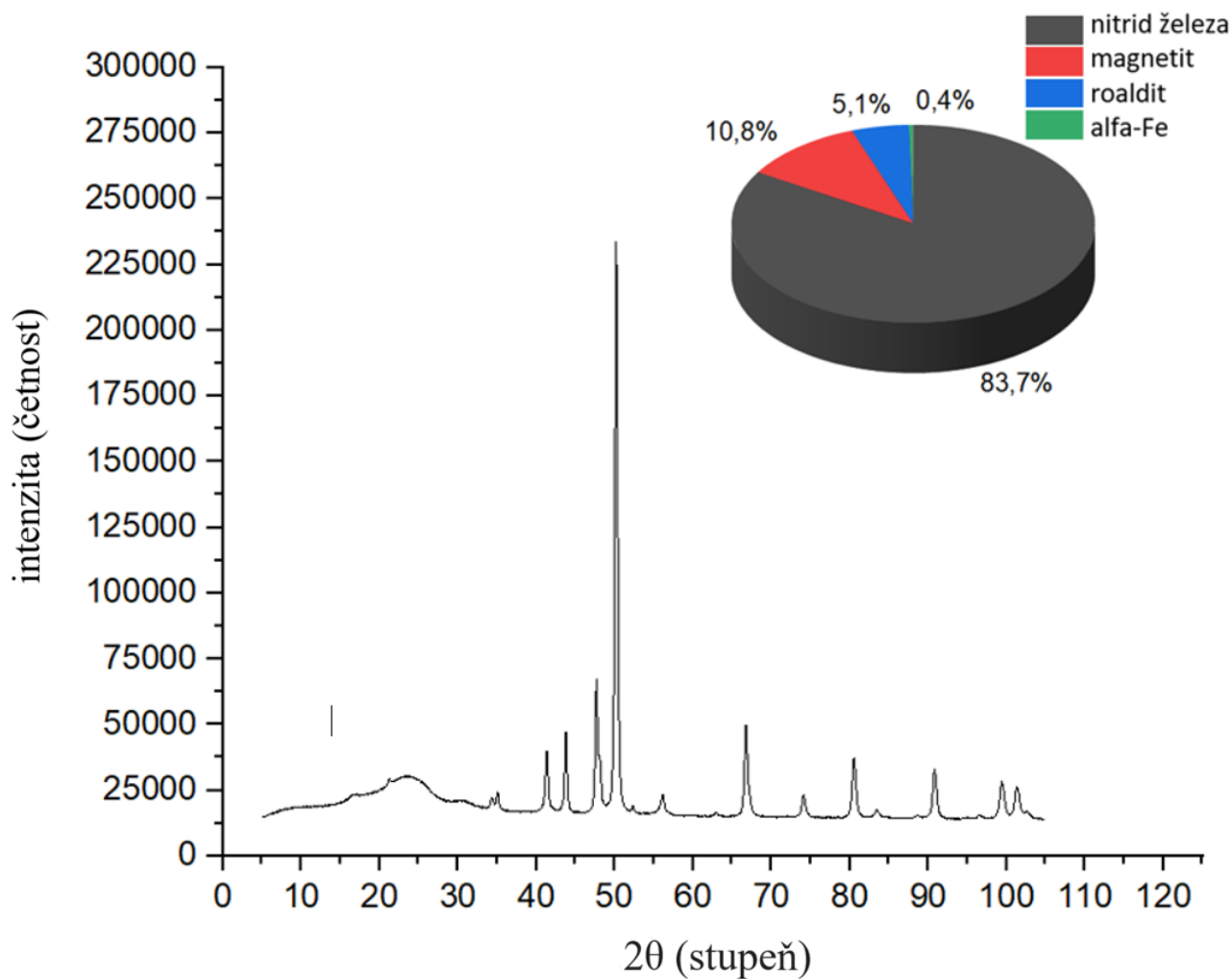
Obrázek 7: Difrakční záznam vzorku nZVI. Identifikované fáze: kovové železo (α -Fe), magnetit (Fe_3O_4) a wüstit (FeO).

U nitridovaného materiálu γ -N-nZVI byla zjištěna a kvantifikována přítomnost těchto fází: 89,7 % roalditu ($(\text{Fe},\text{Ni})_4\text{N}$), 10,2 % siderazotu (Fe_5N_2), 0,1 % magnetitu (Fe_3O_4). Zastoupení jednotlivých fází ve vzorku s označením γ -N-nZVI je na Obr. 8.



Obrázek 8: Difrakční záznam vzorku γ -N-nZVI. Identifikované fáze: roaldit $((\text{Fe},\text{Ni})_4\text{N})$, siderazot (Fe_5N_2) a magnetit (Fe_3O_4) .

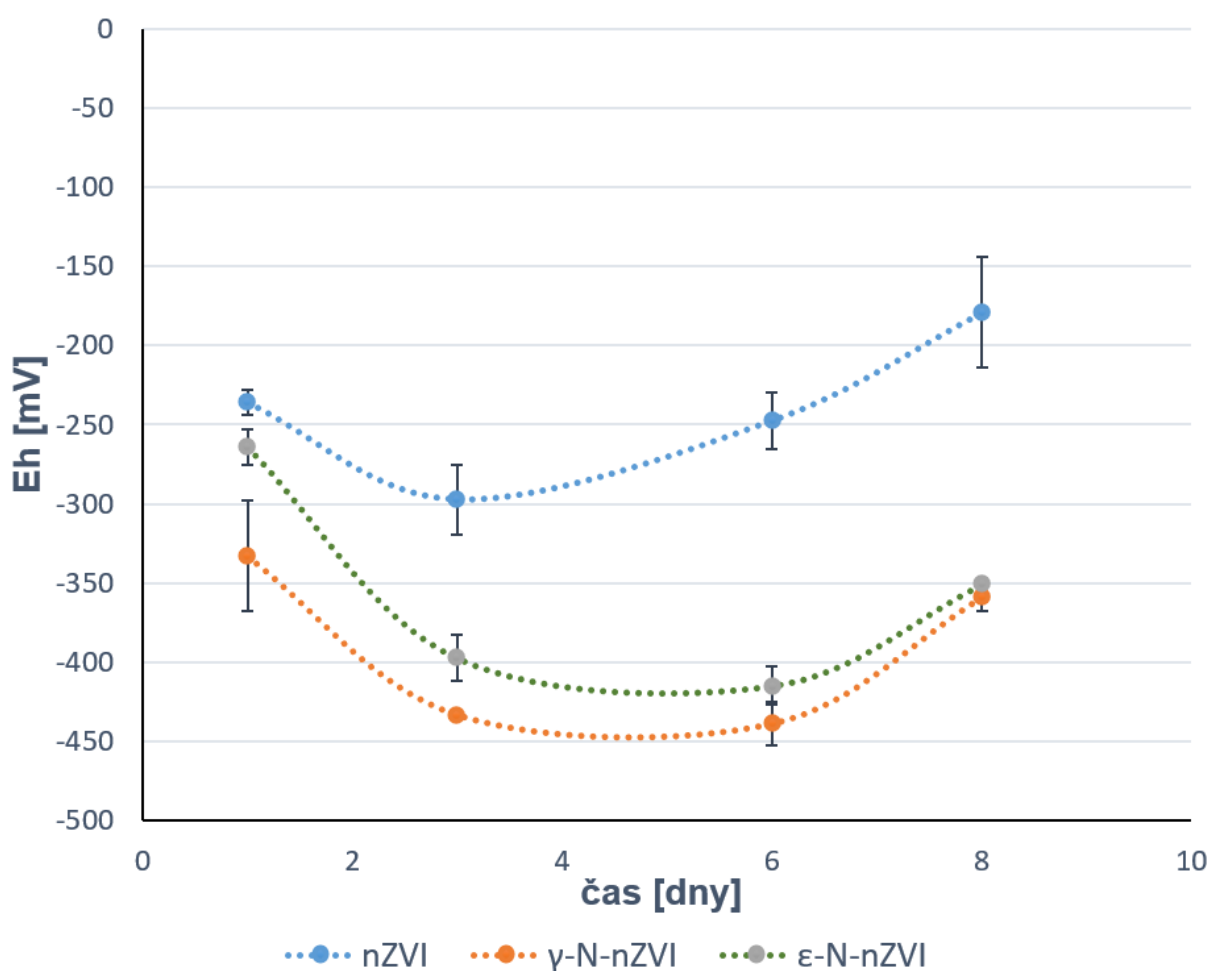
U nitridovaného materiálu ε -N-nZVI byla zjištěna a kvantifikována přítomnost těchto fází: 83,7 % nitridu železa (Fe_3N), 10,8 % magnetitu (Fe_3O_4), 5,1 % roalditu $((\text{Fe},\text{Ni})_4\text{N})$ a zanedbatelné množství α -Fe. Zastoupení jednotlivých fází ve vzorku s označením ε -N-nZVI je na Obr. 9.



Obrázek 9: Difrakční záznam vzorku ϵ -N-nZVI. Identifikované fáze: nitrid železa (Fe_3N), magnetitem (Fe_3O_4), roalditem ($(\text{Fe,Ni})_4\text{N}$) a α -Fe.

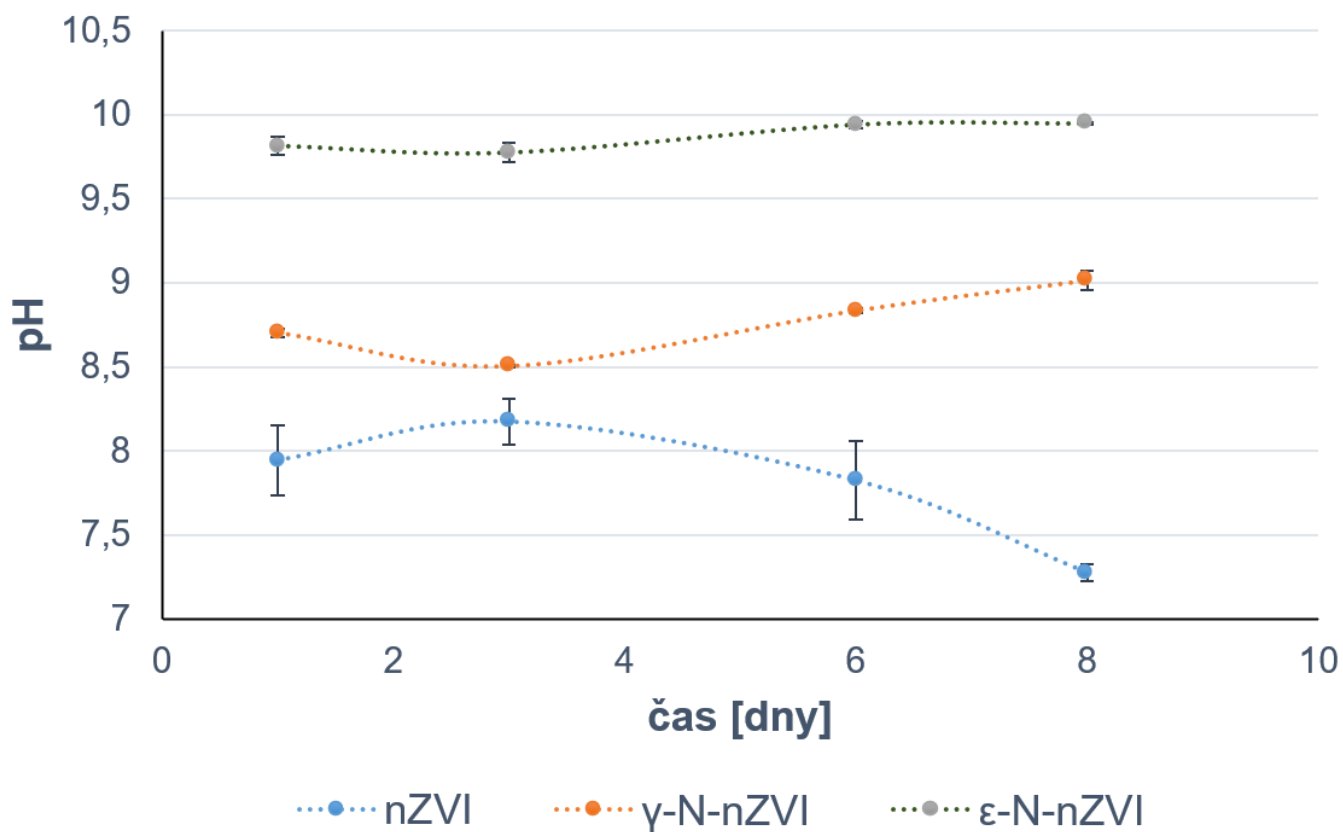
4.2 Vývoj Eh-pH ve vzorcích nZVI a N-nZVI

Vývoj pH a oxidačně-redukčního potenciálu v čase byl sledován ve vzorcích po dobu 8 dnů. Měření neprobíhalo kontinuálně, ale pouze bodově ve vybraných časových úsecích a to: 24 hodin po přípravě vzorků a následně po 3, 6 a 8 dnech od jejich přípravy. Experimenty byly provedeny vždy ve třech opakováních, průměrné hodnoty byly vyneseny do grafů na Obr. 10 v případě oxidačně-redukčního potenciálu (uváděn dále jako potenciál vztažený ke standardní vodíkové elektrodě E_h) a na Obr.11 v případě pH.



Obrázek 10: Vývoj E_h ve vzorcích nZVI, γ -N-nZVI a ϵ -N-nZVI

Získané výsledky z měření ORP ukazují, že 24 hodin po přípravě vzorků dosahoval nejnižších hodnot (-333 mV) materiál γ -N-nZVI, poté následoval materiál ϵ -N-nZVI (-264 mV) a až poté nZVI (-236 mV). Tento klesající trend byl dále pozorován u nitridovaných nanočástic i 3. a 6. den od přípravy vzorků. Naopak pro nZVI se 6 den ORP posunulo do méně záporných hodnot (-247,4 mV). Pro 8. den od přípravy začaly ORP hodnoty nitridovaných materiálů mít také vzrůstající tendenci (-350 mV).



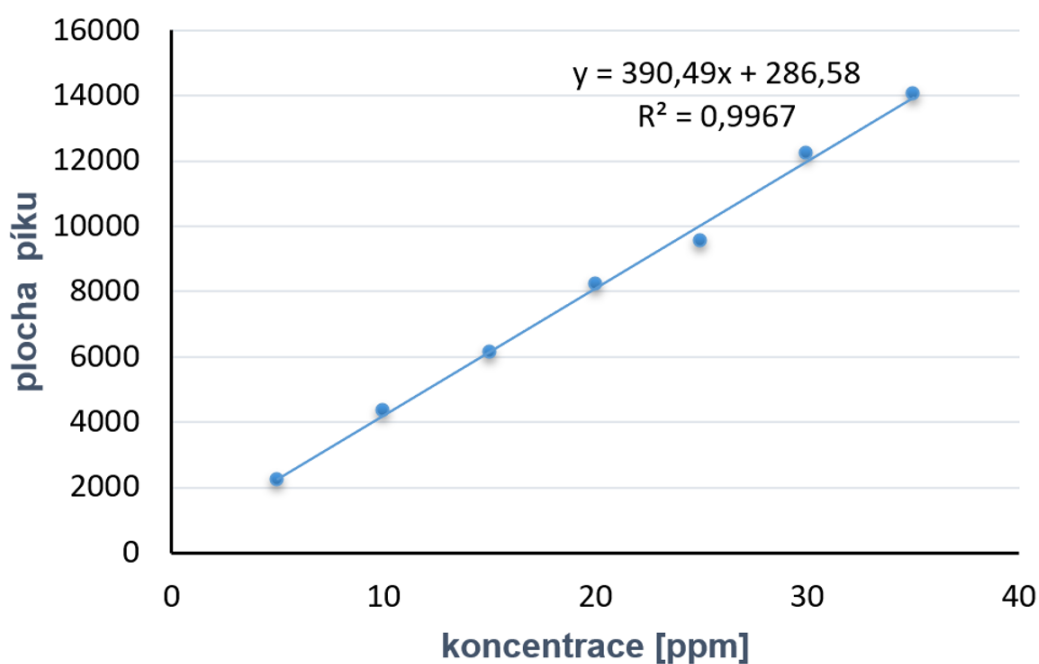
Obrázek 11: Vývoj pH ve vzorcích nZVI, γ -N-nZVI a ϵ -N-nZVI

Ze získaných výsledků měření pH je patrné, že hodnoty pH pro nZVI se pohybují od mírně zásadité oblasti (pH = 7,9) až do téměř neutrální oblasti (pH = 7,2). Pro materiál γ -N-nZVI se hodnoty pH po 24 hodinách až do konce testování pohybovaly okolo hodnoty 8,7 - 9,0. Hodnoty pH materiálu ϵ -N-nZVI se pohybovaly v oblasti 9,8 - 9,9 po celou dobu testování. Odlišné chování je způsobeno tím, že pH roztoku je vyšší, pokud v něm dochází k poklesu koncentrace TCE. Očekává se, že pH roztoku, ve kterém železo podléhá oxidaci, vzroste v důsledku tvorby OH^- .

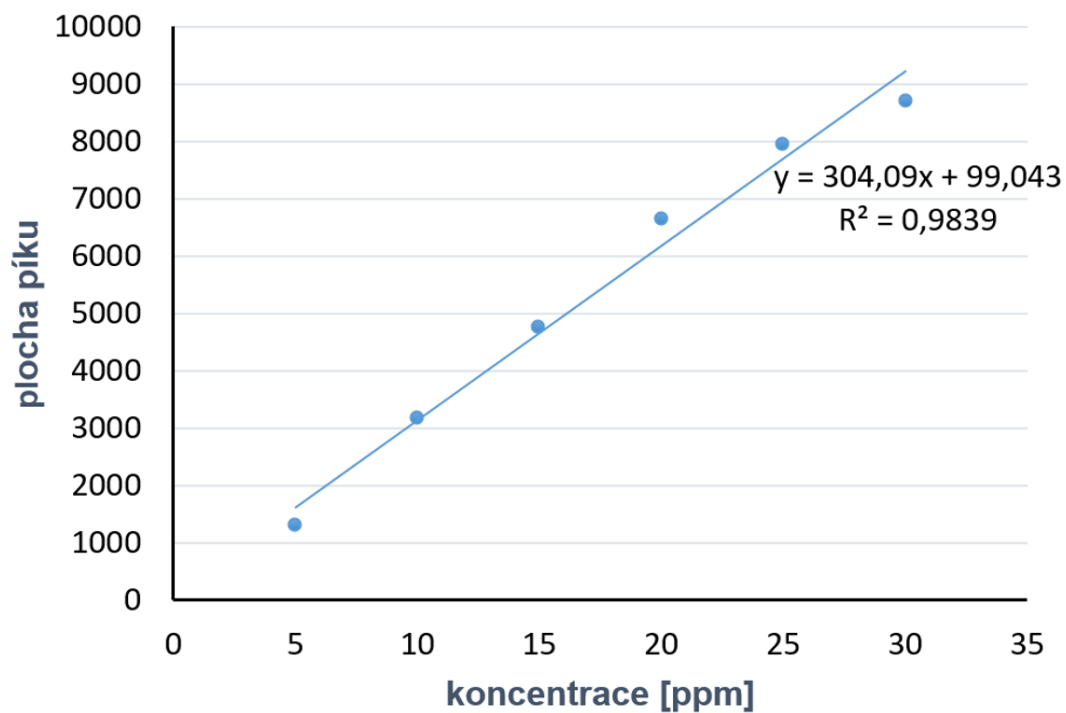
4.3 Eliminace TCE pomocí nZVI a N-nZVI

4.3.1 Identifikace a kvantifikace TCE, 1,2-*cis*-DCE a VC

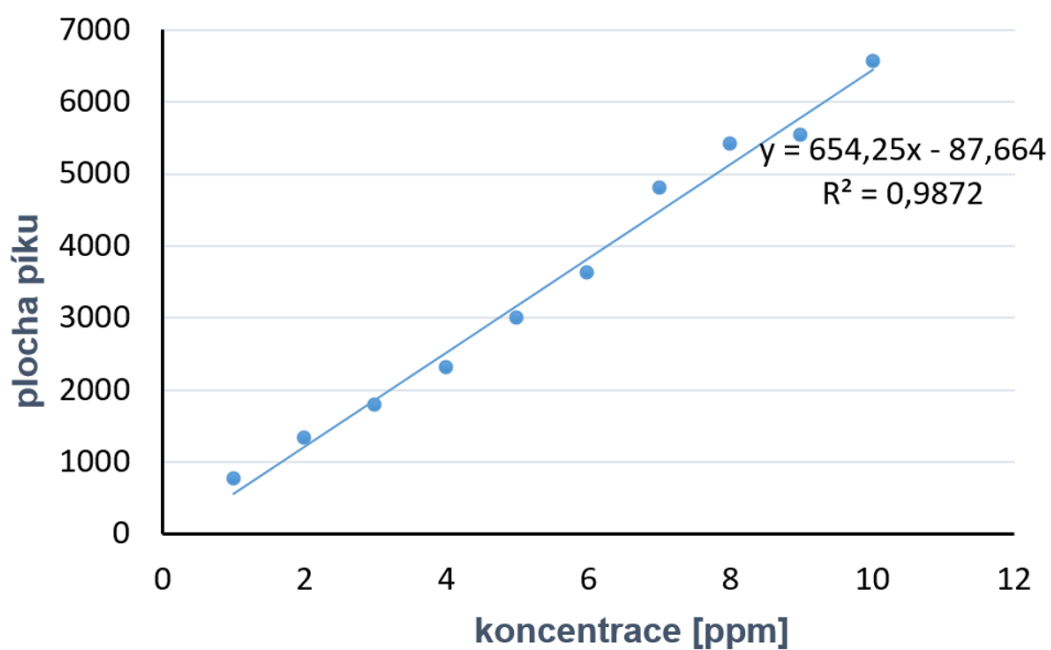
Během testování nanomateriálů byl sledován pokles koncentrace TCE a případný monitoring degradačních produktů a to zejména 1,2-*cis*-DCE a VC. Jednotlivé analyty byly vyhodnoceny pomocí kalibrační závislosti plochy píku na koncentracích jednotlivých sloučenin.



Obrázek 12: Grafické znázornění kalibrační přímky pro analyt TCE



Obrázek 13: Grafické znázornění kalibrační přímky pro analyt 1,2 -*cis*-DCE



Obrázek 14: Grafické znázornění kalibrační přímky pro analyt VC

Byla vypočtena mez detekce (LOD; rovnice 6) a mez stanovitelnosti (LOQ; rovnice 7) ze šumu základní linie. Nejdříve byla odečtena výška píků TCE, 1,2-*cis*-DCE a VC z nejnižšího bodu kalibrace a následně bylo vybráno 15 píků zastupujících šum po celé linii v reálném vzorku. Mez detekce představuje koncentraci, jejíž odezva na detektoru bude mít poměr signálu k šumu větší než 3. Mez stanovitelnosti je koncentrace, jejíž odezva na detektoru bude mít poměr signálu k šumu větší než 10. *S* ve vzorci představuje výšku signálu analytu, *N* ve vzorci představuje výšku signálu šumu. *c* ve vzorci představuje koncentraci.

$$LOD = 3 * \left(\frac{c \text{ (ppm)}}{\frac{S}{N}} \right) \quad 6)$$

$$LOQ = 10 * \left(\frac{c \text{ (ppm)}}{\frac{S}{N}} \right) \quad 7)$$

Tabulka 3: Meze stanovitelnosti a detekce v přehledu pro jednotlivé analyty

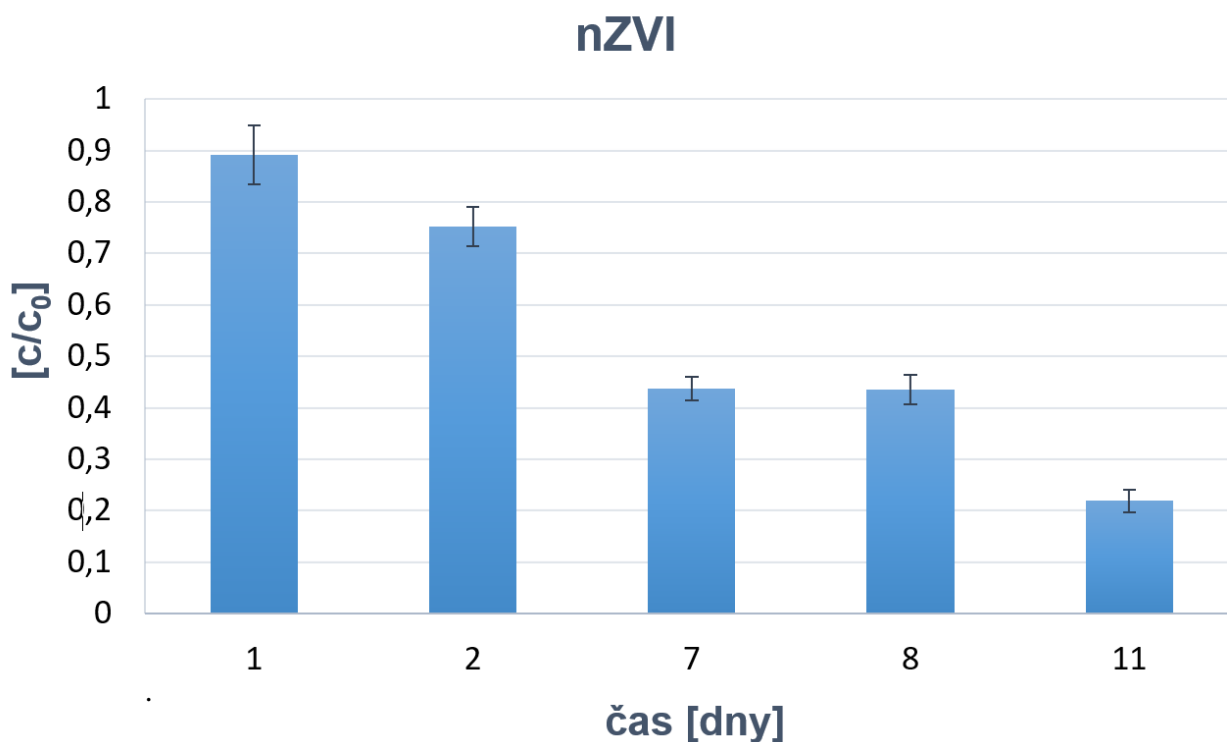
	LOD [ppm]	LOQ [ppm]
VC	0,0028	0,0096
1,2- <i>cis</i> -DCE	0,0031	0,0105
TCE	0,0153	0,0511

4.3.2 Testování reaktivity nZVI a N-nZVI s polutantem TCE

Výsledky testování reaktivity zahrnují především stanovení množství eliminovaného TCE vyjádřeného jako podíl jeho okamžité a počáteční koncentrace. Testování probíhalo v případě materiálu nZVI po dobu 11 dnů, kdy došlo k eliminaci TCE a jeho koncentrace klesla pod hodnoty LOQ. Testování nitridovaných nanočástic probíhalo kratší časový úsek a to: 24 až 48 hodin, kdy opět koncentrace TCE byla menší, jak LOQ. Hodnoty uváděné v grafech představují průměr ze tří měření, chybové úsečky udávají směrodatnou odchylku výběru.

Na obrázku 15 je porovnán úbytek TCE v disperzi nZVI. Po 24 hodinách od přípravy poklesla koncentrace TCE o 11,33 %. Mezi 24 a 48 hodinami nebyly pozorovány velké rozdíly v poklesu. Mezi 7. a 8. dnem je pokles v rámci směrodatné odchylky zanedbatelný. Patrný pokles je až 11. den, kdy bylo měření ukončeno. Následující dny již byla koncentrace TCE pod LOQ metody.

Během testování nZVI materiálu byl sledován vývoj i níže chlorovaných ethylenů jako jsou 1,2-*cis*-DCE a VC. Koncentrace 1,2-*cis*-DCE byla po celou dobu testování nZVI vůči TCE pod limitem detekce používané metody. To může být vysvětleno tím, že dechlorace 1,2-*cis*-DCE na VC je velmi rychlý proces [48]. Vinylchlorid byl již detekován po 24 hodinách od přípravy vzorků a jeho koncentrace byla i po 48 hodinách pod LOQ metody. Koncentrace vinylchloridu si udržela koncentraci po celou dobu testování pod hranicí LOQ. To může být interpretováno tak, že proces dehalogenace vinylchloridu na plně dehalogenované degradační produkty je pomalejší reakcí. V příloze (Obrázek 7) lze vidět chromatogramy obsahující VC po 24 hodinách měření u materiálu nZVI, γ -N-nZVI a ϵ -N-nZVI.

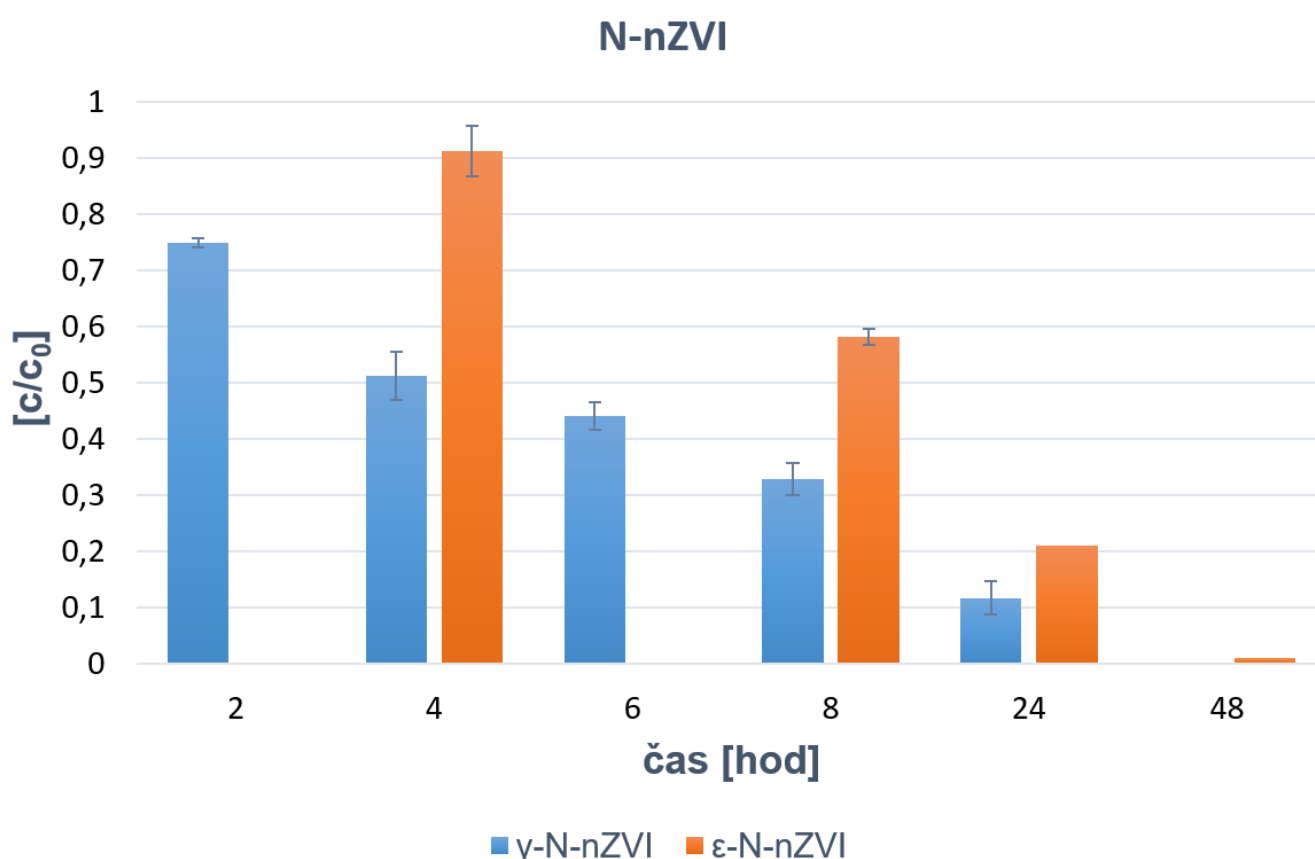


Obrázek 15: Koncentrace TCE v disperzi nZVI během testování 1 až 11 dní.

Na obrázku 16 je porovnán úbytek TCE v disperzi nitridovaných materiálů. Disperze γ -N-nZVI byla měřena po 2, 4, 6, 8 a 24 hodinách, zatímco ϵ -N-nZVI po 4, 8, 24 a 48 hodinách. Po 4 hodinách od přípravy poklesla koncentrace TCE u γ -N-nZVI zhruba o 40 % víc než u ϵ -N-nZVI. Pokles TCE v disperzi γ -N-nZVI mezi 2. a 4. hodinou byla značně větší, než mezi 4. a 6. hodinou. Stejně tomu bylo i u ϵ -N-nZVI disperze. Koncentrace TCE u γ -N-nZVI klesla po 24 hodinách pod LOQ dané metody a u ϵ -N-nZVI po 48 hodinách.

Vývoj chlorovaných ethylenů (1,2-*cis*-DCE a VC) u N-nZVI materiálů byl následující. Koncentrace 1,2-*cis*-DCE u ϵ -N-nZVI byla po celou dobu měření pod limitem detekce, zatímco VC byl detekován pouze po 8. a 24. hodině měření. V časech 4, 48 a 72 hodin detekován nebyl.

Koncentrace 1,2-*cis*-DCE u testů s materiálem γ -N-nZVI byla pod LOQ pouze 6, 8 a 24 hodinách měření, ve 2. a 4. hodině 1,2-*cis*-DCE detekován nebyl. VC byl pouze detekován u γ -N-nZVI po dvou hodinách od přípravy vzorků, po zbytek průběhu testování byla jeho koncentrace pod limitem kvantifikace.



Obrázek 16: Koncentrace TCE v disperzích N-nZVI materiálů během testování 2 – 48 hodin.

4.4 GC/MS NECÍLOVÁ ANALÝZA

Během testování nitridovaných nanomateriálů s TCE byly zaznamenány v chromatogramech píky, u kterých nebylo jisté, o jaké sloučeniny se jedná – viz příloha – obrázek 6. Z toho důvodu byla provedena GC/MS necílová analýza a získaná spektra byla vyhodnocena podle knihovny MS spekter NIST 2017 MS Library. Zahrnuty byly pouze výsledky, které měly shodu spekter vyšší jak 85 % s knihovnou MS spekter. GC/MS necílovými analýzami plynné fáze vzorků bylo zjištěno, že vznikají uhlovodíky ze skupiny alkanů (2-methylbutan), alkenů (hex-2-en, hept-3-en) a alkadienů (penta-1,4-dien). Dále byla zjištěna přítomnost cyklických uhlovodíků např. cyklopropanu, cyklopentanu, cyklohexa-1,4-dienu. Bylo samozřejmě detekováno jak samotné TCE tak i jeho degradační produkt, a to 1,1-dichlorethen (1,1-DCE). Alkany, cykloalkany a 1,1-DCE byly detekovány již po 4 hodinách od přípravy vzorků. Po 48 hodinách experimentu byly detekovány nitrosloučeniny např. 2-methyl-1-nitro-propan. Během 120 hodin od přípravy se začaly objevovat ve vzorcích heterocyklické sloučeniny a to např. 3,4 dimethyldihydrofuran-2,5-dion. Benzen známý svými karcinogenními účinky byl detekován pouze při testování γ -N-nZVI materiálu.

Vznikající produkty degradace TCE po měření v různých časových intervalech lze vidět na chromatogramech obsažených v příloze (Obrázek 1-5).

Pomocí technik GC/FID i GC/MS bylo potvrzeno, že dochází k dehalogenaci TCE na nižší chlorované ethyleny (1,2-*cis*-DCE, 1,1-DCE a VC), tyto reakce mají nitridované nanomateriály společné se svým prekurzorem nZVI. Zda dochází k úplné dehalogenaci na produkty typu ethen, ethan a acetylen, jak je tomu u konvenčního nZVI, musí být ověřeno navazujícími studiemi. Pomocí necílové GC/MS analýzy bylo prokázáno, že nitridované nanočástice v interakci s TCE mají i určitý katalyzující účinek, neboť vznikají vyšší alifatické i cyklické uhlovodíky.

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se věnuje nanočásticím kovového železa upraveného nitridací a jejich reaktivitou s organickým polutantem trichlorethylenem (TCE) ve vodném prostředí. TCE je častým polutantem podzemních vod a dnes je tato sloučenina spolu s dalšími chlorovanými ethyleny odstraňována převážně *in situ* reduktivními sanačními technologiemi, ve kterých jsou využívány i nanočástice kovového nulamocného železa (nZVI). Cílem práce bylo zjistit, zda jsou nitridované nanočástice železa (γ -N-nZVI a ϵ -N-nZVI) účinnější při odstraňování TCE, než jejich nemodifikovaný prekurzor nZVI. Laboratorní experimenty zahrnovaly materiálovou charakterizaci nitridovaných nanočástic pomocí rentgenové práškové difrakce (XRD) a také sledování vývoje fyzikálně-chemických parametrů a to: oxidačně-redukčního potenciálu (ORP) a pH. Stěžejními experimenty této práce bylo testování reaktivity N-nZVI a nZVI vůči TCE v prostředí destilované vody. Při interakci nově vyvíjeného materiálu s organickými polutanty je nezbytné plně charakterizovat i degradační produkty reakce z důvodu následné možné vyšší toxicity těchto degradačních produktů. Částečná identifikace plynných degradačních produktů byla provedena pomocí necílové GC/MS analýzy.

Výsledky z XRD analýzy materiálu γ -N-nZVI ukázaly, že připravené nitridované částice obsahují tyto kvantifikované fáze: 89,7 % roaldit ($(\text{Fe},\text{Ni})_4\text{N}$), 10,1 % siderazot (Fe_5N_2) a zanedbatelné množství magnetitu (Fe_3O_4). V případě materiálu ϵ -N-nZVI byly kvantifikovány tyto fáze: 83,6 % nitrid železa (Fe_3N), 10,8 % magnetit (Fe_3O_4), 5,1 % roaldit ($(\text{Fe},\text{Ni})_4\text{N}$) a 0,4 % alfa železo (α -Fe). TCE bylo eliminováno, za zvolených podmínek pod hodnotu LOQ používané metody, s testovanými nanomateriály následovně:

- 24 hodin pomocí γ -N-nZVI,
- 48 hodin pomocí ϵ -N-nZVI,
- 11 dnů nZVI.

Oba testované nitridované nanomateriály tak výrazně rychleji odstranily zvolený polutant, než jejich prekurzor nZVI. Během testování nitridovaných nanomateriálů byla pomocí metody GC/FID detekována přítomnost degradačních produktů TCE a to zejména vinylchlorid i 1,2 -*cis*-DCE. Z výsledků necílové GC/MS analýzy plynných degradačních produktů TCE po interakci s nitridovaným materiálem byl zaznamenán převážně vznik lineárních i cyklických uhlovodíků.

6 SUMMARY

This bachelor's thesis deals with nano zero valent iron particles (nZVI) modified by nitridation (N-nZVI) and their reactivity with organic pollutant trichlorethylene (TCE) in aqueous environment. TCE is frequent groundwater pollutant. Nowadays TCE and other chlorinated ethylenes is removed mainly *in situ* remediation technologies where nZVI is used. The aim of this study was to determine whether nitrided iron nanoparticles (γ -N-nZVI and ϵ -N-nZVI) are more effective in removing TCE than their unmodified precursor nZVI.

Nitrided nanoparticles were characterized by X-ray powder diffraction (XRD). Physico-chemical parameters, specifically oxidation-reduction potential (ORP) and pH were long-term monitoring. Testing the reactivity of N-nZVI and nZVI with TCE in a distilled water was the main experiments of this study.

Degradation products of the reaction (meaning the interaction of new material with organic pollutants) must be fully characterized due to the subsequent possible higher toxicity of these arising products. Partial identification of gaseous degradation products was performed by non-target GC/MS analysis.

The XRD analysis results of the material γ -N-nZVI showed that the prepared nitrided particles contain the following quantified phases: 89,7 % roaldite ((Fe,Ni)₄N), 10,1 % siderazote (Fe₅N₂) and negligible amount of magnetite (Fe₃O₄). In case of ϵ -N-nZVI, the following phases were quantified: 83,6 % iron nitride (Fe₃N), 10,8 % magnetite (Fe₃O₄), 5,1 % roaldite ((Fe,Ni)₄N) a 0,4 % alpha iron (α -Fe). TCE was eliminated under selected conditions below the LOQ value of the used methos with the tested nanomaterials as follows:

- 24 hours using γ -N-nZVI,
- 48 hours using ϵ -N-nZVI,
- 11 days using nZVI.

Both tested nitrided nanomaterials removed the selected pollutant substantially faster than their nZVI precursor. The presence of degradation products (vinyl chloride and 1,2-*cis*-DCE) was detected by GC/FID.

The non-target GC/MS analysis of gaseous degradation products of TCE showed formation of linear and cyclic hydrocarbons.

7 BIBLIOGRAFIE

1. NOVÁKOVÁ, Tereza, Marek ŠVÁB a Martina ŠVÁBOVÁ. Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav. *Chemické listy* [online]. 2009, **103**(7), 524-532 [cit. 2020-04-29]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/2009_07_524-532.pdf
2. SOVOVÁ, Tereza a Vladimír KOČÍ. Ekotoxikologie nanomateriálů. *Chemické listy* [online]. 2012, **106**, 82-87 [cit. 2020-04-29]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_02_82-87.pdf
3. HUBER, Dale. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles. *Small* [online]. 2005, **1**(5), 482-501 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1002/sml.200500006. ISSN 1613-6810. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/sml.200500006>
4. OHLEN, K., Y.K. CHANG, W. HEGEMANN, C.-R. YIN a S.-T. LEE. Enhanced degradation of chlorinated ethylenes in groundwater from a paint contaminated site by two-stage fluidized-bed reactor. *Chemosphere* [online]. 2005, **58**(3), 373-377 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.08.060. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653504007295>
5. CHEE, Gab-Joo. A novel whole-cell biosensor for the determination of trichloroethylene. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2016, **237**, 836-840 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1016/j.snb.2016.07.034. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400516310681>
6. DOHNALOVÁ, Lucie a Vlastimil DOHNAL. Nanočástice a jejich toxicita. *Chemické listy* [online]. 2015, **109**, 444-450 [cit. 2020-04-29]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://ww.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_06_444-450.pdf
7. TEJA, Amyn S. a Pei-Yoong KOH. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* [online]. 2009, **55**(1-2), 22-45 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003. ISSN 09608974. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960897408000168>
8. SUN, Yuan-Pang, Xiao-qin LI, Jiasheng CAO, Wei-xian ZHANG a H. Paul WANG. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2006, **120**(1-3), 47-56 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1016/j.cis.2006.03.001. ISSN 00018686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000186860600025X>
9. HUANG, Pengpeng, Zhengfang YE, Wuming XIE, Qi CHEN, Jing LI, Zhencheng XU a Maosheng YAO. Rapid magnetic removal of aqueous heavy metals and their relevant mechanisms using nanoscale zero valent iron (nZVI) particles. *Water Research* [online]. 2013, **47**(12), 4050-4058 [cit. 2020-04-29]. DOI: ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135413001917>
10. NURMI, James T., Paul G. TRATNYEK, Vaishnavi SARATHY, et al. *Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics* [online]. 2005, **39**(5), 1221-1230 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1021/es049190u. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es049190u>

11. CRANE, R.A. a T.B. SCOTT. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2012, **211-212**, 112-125 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.073. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389411014531>
12. ZHANG, Wei-xian. Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. 2003, **5**(3/4), 323-332 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1023/A:1025520116015. ISSN 13880764. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1025520116015>
13. GUAN, Xiaohong, Yuankui SUN, Hejie QIN, Jinxiang LI, Irene M.C. LO, Di HE a Haoran DONG. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994–2014). *Water Research* [online]. 2015, **75**, 224-248 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1016/j.watres.2015.02.034. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135415001074>
14. LI, Shaolin, Weile YAN a Wei-xian ZHANG. Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling. *Green Chemistry* [online]. 2009, **11**(10), 1618–1626 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1039/b913056j. ISSN 1463-9262. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b913056j>
15. YAN, Weile, Hsing-Lung LIEN, Bruce E. KOEL a Wei-xian ZHANG. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environ. Sci.: Processes Impacts* [online]. 2013, **15**(1), 63-77 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1039/C2EM30691C. ISSN 2050-7887. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C2EM30691C>
16. STEFANIUK, Magdalena, Patryk OLESZCZUK a Yong Sik OK. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2016, **287**, 618-632 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1016/j.cej.2015.11.046. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894715015892>
17. MACHADO, S., S.L. PINTO, J.P. GROSSO, H.P.A. NOUWS, J.T. ALBERGARIA a C. DELERUE-MATOS. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of The Total Environment* [online]. 2013, **445-446**, 1-8 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.12.033. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969712015835>
18. THOMPSON, D. P. Nitrides. *Digital Encyclopedia of Applied Physics* [online]. 2003, 65-79 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1002/3527600434.eap580.
19. CLARKE, S.J. Nitrides. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* [online]. Elsevier, 2001, 2001, , 6161-6163 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/01094-9. ISBN 9780080431529. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0080431526010949>
20. LENGAUER, Walter. Nitrides: Transition Metal Solid-State Chemistry. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* [online]. 2015, 1-24 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1002/9781119951438.eibc0146.pub2.

21. ETTMAYER, Peter a Walter LENGAUER. Nitrides. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. 2000, s. 227-249 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1002/14356007.a17_341. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/229756206_Nitrides
22. CHEN, Jingguang G. Carbide and Nitride Overlayers on Early Transition Metal Surfaces: Preparation, Characterization, and Reactivities. *Chemical Reviews* [online]. 1996, **96**(4), 1477-1498 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1021/cr950232u. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr950232u>
23. YU, Shujun, Xiangxue WANG, Hongwei PANG, Rui ZHANG, Wencheng SONG, Dong FU, Tasawar HAYAT a Xiangke WANG. Boron nitride-based materials for the removal of pollutants from aqueous solutions: A review. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2018, **333**, 343-360 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.163. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894717316601>
24. ISHII, Satoshi, Ramu Pasupathi SUGAVANESHWAR a Tadaaki NAGAO. Titanium Nitride Nanoparticles as Plasmonic Solar Heat Transducers. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2016, **120**(4), 2343-2348 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09604. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5b09604>
25. TEIXEIRA, Ivo F., Eduardo C. M. BARBOSA, Shik Chi Edman TSANG a Pedro H. C. CAMARGO. Carbon nitrides and metal nanoparticles: from controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis. *Chemical Society Reviews* [online]. 2018, **47**(20), 7783-7817 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1039/C8CS00479J. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8CS00479J>
26. GLASSON, D. R. a S. A. A. JAYAWEERA. Formation and reactivity of nitrides I. Review and introduction. *Journal of Applied Chemistry* [online]. 1968, **18**(3), 65-77 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1002/jctb.5010180301. ISSN 00218871. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.5010180301>
27. MATANOVIC, Ivana a Fernando H. GARZON. Assessing Stability of Transition Metal Nitrides in Aqueous Environments: The Case of Molybdenum, Iron, Vanadium and Nickel Nitride. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2020, **167**(4) [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1149/1945-7111/ab7a8b. ISSN 1945-7111. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ab7a8b>
28. VINOD, R. K., P. SARAVANAN, M. SAKAR a S. BALAKUMAR. *Optimization of processing temperature in the nitridation process for the synthesis of iron nitride nanoparticles* [online]. 2015, , 1-2 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1063/1.4918154. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4918154>
29. SCEPANIAC, J. J., C. S. VOGEL, M. M. KHUSNIYAROV, F. W. HEINEMANN, K. MEYER a J. M. SMITH. Synthesis, Structure, and Reactivity of an Iron(V) Nitride. *Science* [online]. 2011, **331**(6020), 1049-1052 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1126/science.1198315. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1198315>
30. DONG, Yanfeng, Yao LI, Haodong SHI, Jieqiong QIN, Shuanghao ZHENG, Ronghuan HE a Zhong-Shuai WU. Graphene encapsulated iron nitrides confined in 3D carbon nanosheet frameworks for high-rate lithium ion batteries. *Carbon* [online]. 2020, **159**, 213-220 [cit. 2020-04-

- 29]. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.12.041. ISSN 00086223. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000862231931276X>
31. ARMIJO, Leisha M., Stephen J. WAWRZYNIEN, Michael KOPCIUCH, et al. Antibacterial activity of iron oxide, iron nitride, and tobramycin conjugated nanoparticles against *Pseudomonas aeruginosa* biofilms. *Journal of Nanobiotechnology* [online]. 2020, **18**(1) [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1186/s12951-020-0588-6. ISSN 1477-3155. Dostupné z: <https://jnanobiotechnology.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12951-020-0588-6>
32. BHATTACHARYYA, Sayan. Iron Nitride Family at Reduced Dimensions: A Review of Their Synthesis Protocols and Structural and Magnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2015, **119**(4), 1601-1622 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1021/jp510606z. ISSN 1932-7447. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp510606z>
33. KOLTYPIN, Yu., X. CAO, R. PROZOROV, J. BALOGH, D. KAPTAS a A. GEDANKEN. Sonochemical synthesis of iron nitride nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* [online]. **7**(12), 2453-2456 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1039/a704008c. ISSN 09599428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=a704008c>
34. JACK, D.H. a K.H. JACK. Invited review: Carbides and nitrides in steel. *Materials Science and Engineering* [online]. 1973, **11**(1), 1-27 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1016/0025-5416(73)90055-4. ISSN 00255416. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025541673900554>
35. SCHAAF, Peter. *Hyperfine Interactions* [online]. **111**(1/4), 113-119 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1023/A:1012637230016. ISSN 03043834. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1012637230016>
36. VINOD, R. K., P. SARAVANAN, M. SAKAR a S. BALAKUMAR. Insights into the nitridation of zero-valent iron nanoparticles for the facile synthesis of iron nitride nanoparticles. *RSC Advances* [online]. 2016, **6**(51), 45850-45857 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1039/C6RA04935D. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA04935D>
37. CAJTHAML, Tomáš a Zdena HRSINOVÁ KŘESINOVÁ. *Hormonální látky kolem nás: hrozba 21. století* [online]. Praha: Academia, 2016 [cit. 2020-04-29]. ISBN 8020025928. Dostupné z: https://www.bc.cas.cz/data/files/BC/Strategie%20AV21/Strategie_5_latky.pdf
38. SOUSA, João C.G., Ana R. RIBEIRO, Marta O. BARBOSA, M. Fernando R. PEREIRA a Adrián M.T. SILVA. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2018, **344**, 146-162 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.09.058. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389417307483>
39. TRLICOVÁ, Lenka. *Kontaminace podzemní vody chlorovanými ethyleny*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2019, 99 s. (138 567 znaků). Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/45340>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Dvořáčková, Marie.
40. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological Profile for Trichloroethylene (TCE)* [online]. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2019 [cit. 2020-03-05]. Dostupné z: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp19.pdf>

41. DELINSKY, Amy D., James V. BRUCKNER a Michael G. BARTLETT. A review of analytical methods for the determination of trichloroethylene and its major metabolites chloral hydrate, trichloroacetic acid and dichloroacetic acid. *Biomedical Chromatography* [online]. 2005, **19**(8), 617-639 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1002/bmc.488. ISSN 0269-3879. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/bmc.488>
42. SPARKMAN, O. David, Zelda PENTON a Fulton KITSON. *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide* [online]. 2. Academic Press, 2011 [cit. 2020-04-29]. ISBN 9780080920153.
43. JENNINGS, Walter G. a Colin F. POOLE. Milestones in the Development of Gas Chromatography. *Gas Chromatography* [online]. Elsevier, 2012, 2012, , 1-17 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1016/B978-0-12-385540-4.00001-8. ISBN 9780123855404. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123855404000018>
44. MEDHE, Sharad. Mass Spectrometry: Detectors Review. *Chemical and Biomolecular Engineering* [online]. 2018, 2018, **3**(4), 51-58 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.11648/j.cbe.20180304.11. ISSN 2578-8884. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Sharad_Medhe/publication/328661548_Mass_Spectrometry_Detectors_Review/links/5bdb0512a6fdcc3a8db587da/Mass-Spectrometry-Detectors-Review.pdf
45. Trichlorethylen. *PubChem database* [online]. National Center for Biotechnology Information [cit. 2020-07-27]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Trichloroethylene#section=2D-Structure>
46. cis-1,2-dichlorethylen. *PubChem database* [online]. National Center for Biotechnology Information [cit. 2020-07-27]. Dostupné z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/cis-1_2-Dichloroethylene
47. Vinylchlorid. *PubChem database* [online]. National Center for Biotechnology Information [cit. 2020-07-27]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6338>
48. MAYMÓ-GATELL, Xavier, Timothy ANGUISH a Stephen H. ZINDER. Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes and 1,2-Dichloroethane by “Dehalococoides ethenogenes” 195. *Applied and Environmental Microbiology*. 1999, **65**(7), 3108-3113. DOI: 10.1128/AEM.65.7.3108-3113.1999. ISSN 1098-5336. Dostupné také z: <https://AEM.asm.org/content/65/7/3108>
49. SWEARINGEN, Kristian E a Robert L MORITZ. High-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry for mass spectrometry-based proteomics. *Expert Review of Proteomics* [online]. 2014, **9**(5), 505-517 [cit. 2020-08-10]. DOI: 10.1586/ep.12.50. ISSN 1478-9450. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1586/ep.12.50>
50. MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. Metodický pokyn MŽP: Indikátory znečištění [online]. 2013 [cit. 2020-08-10]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/metodiky_ekologicke_zateze/\\$FILE/OES-MZP_%20Indikator-%20zncisteneni-akt-2013-20140318.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/metodiky_ekologicke_zateze/$FILE/OES-MZP_%20Indikator-%20zncisteneni-akt-2013-20140318.pdf)

8 SEZNAM POUŽITÝCH TEXTOVÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

CMC	karboxymethylcelulóza (Carboxymethyl Cellulose)
CNS	centrální nervový systém
DCA	dichloracetát
DCE	dichlorethylen
ECD	detektor elektronového záchytu (Electron Capture Detector)
FAIMS	iontová mobilitní spektrometrie s vysokonapěťovou asymetrickou vlnou (High Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry)
FPD	plamenově-fotometrický detektor (Flame Photometric Detector)
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie (High Pressure Liquid Chromatography)
LOD	mez detekce (Limit of Detection)
LOQ	mez stanovitelnosti (Limit of Quantitation)
MRI	magnetická rezonance (Magnetic Resonance Imaging)
NMR	nukleární magnetická rezonance
NP	nanočástice (nanoparticles)
nZVI	nanočástice nulamocného železa (nanoscale Zero Valent Iron)
PCB	polychlorované bifenyly
PCE	perchlorethylen
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SSA	vysoký specifický měrný povrch (Specific Surface Area)
TCD	tepelně vodivostní detektor (Thermal Conductivity Detector)
TCE	trichlorethylen
TEM	transmisní elektronová spektrometrie
TOF	analyzátor doby letu (Time of Flight)
VC	vinylchlorid
XRD	rentgenová difrakce (X-ray diffraction)

9 PŘÍLOHY

Seznam příloh

Obrázek 1: GC/MS chromatogramy plynné fáze vzorků po 4 a 24 hodinách reakce vodného roztoku TCE (35 ppm) s γ N nZVI nanočásticemi.

Obrázek 2: GC/MS chromatogramy plynné fáze vzorků po 48 a 120 hodinách reakce vodného roztoku TCE (35 ppm) s γ -N-nZVI nanočásticemi.

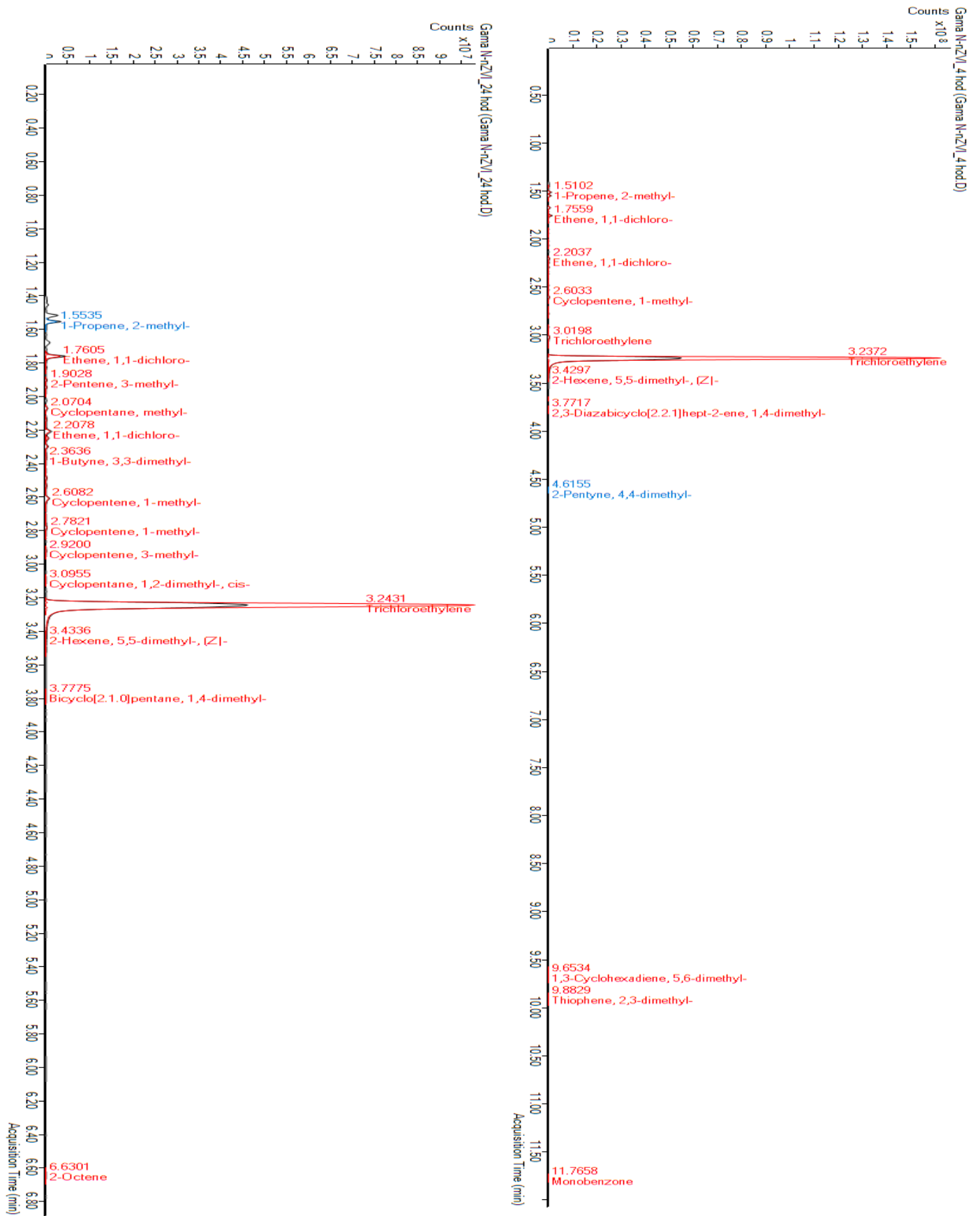
Obrázek 3: GC/MS chromatogramy plynné fáze vzorků po 4 a 24 hodinách reakce vodného roztoku TCE (35 ppm) s ϵ -N-nZVI nanočásticemi.

Obrázek 4: GC/MS chromatogramy plynné fáze vzorků po 48 a 120 hodinách reakce vodného roztoku TCE (35 ppm) s ϵ -N-nZVI nanočásticemi.

Obrázek 5: GC/MS chromatogramy plynné fáze vzorků po 168 hodinách reakce vodného roztoku TCE (35 ppm) s ϵ -N-nZVI a γ N nZVI částicemi.

Obrázek 6: GC/FID chromatogramy plynné fáze vzorků po 24 hodinách reakce vodného roztoku TCE (35 ppm) s ϵ -N-nZVI a γ -N-nZVI částicemi.

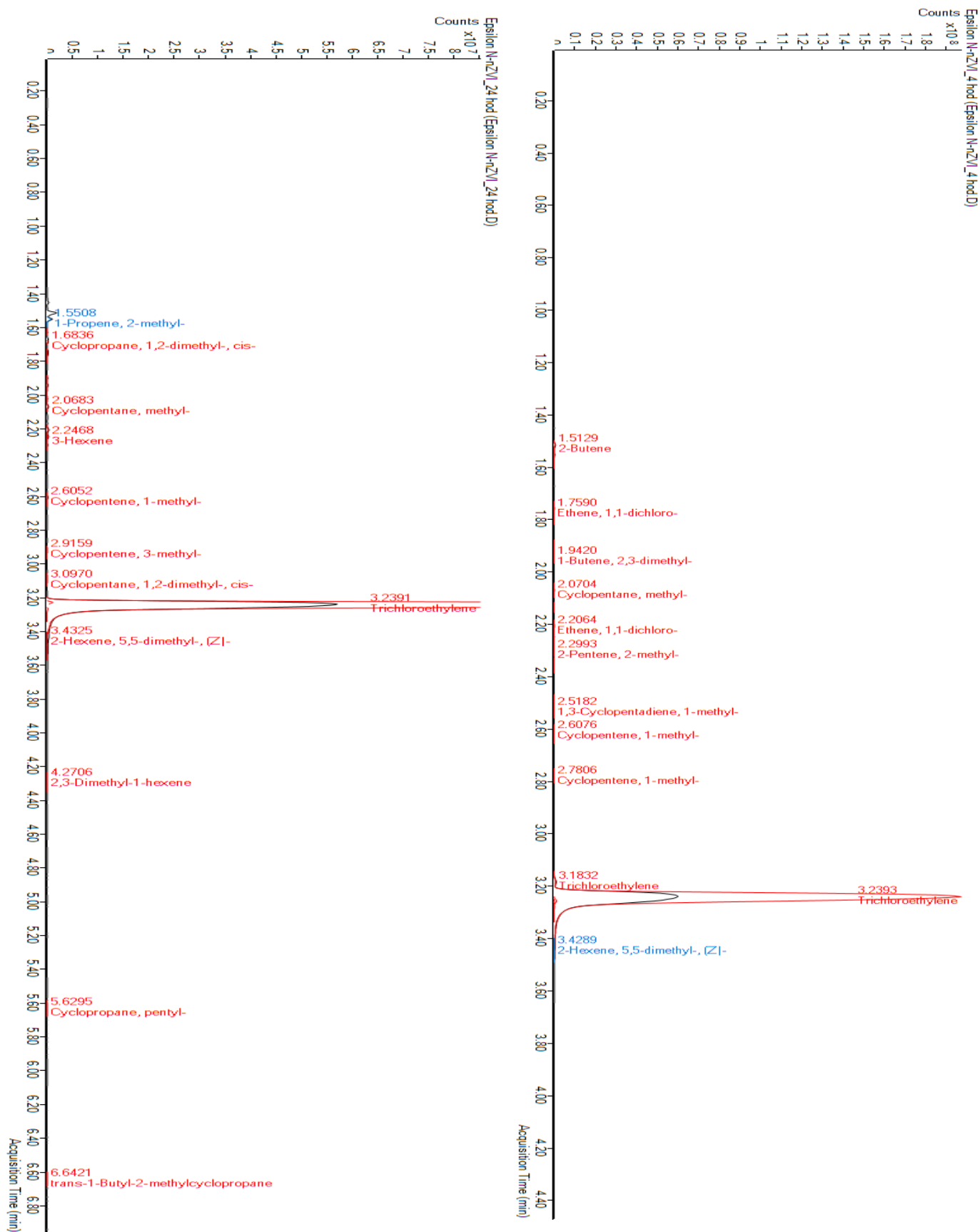
Obrázek 7: GC/FID chromatogramy obsahující pík VC po 24 hodinách reakce vodného roztoku TCE (35 ppm) s nZVI, ϵ -N-nZVI a γ N nZVI částicemi



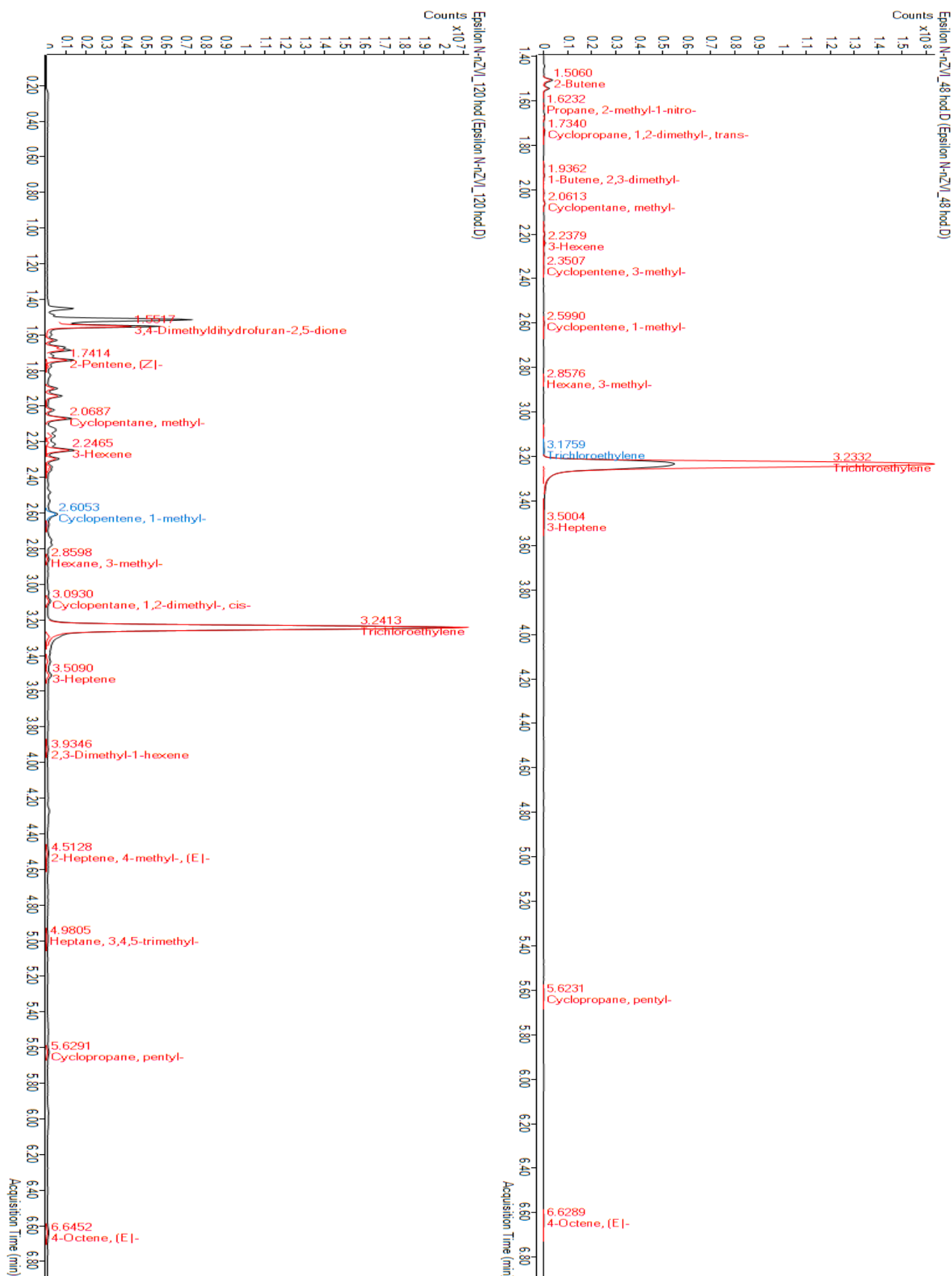
Obrázek 1: GC/MS chromatogramy plynné fáze vzorků po 4 a 24 hodinách reakce vodného roztoku TCE (35 ppm) s γ -N-nZVI nanočásticemi



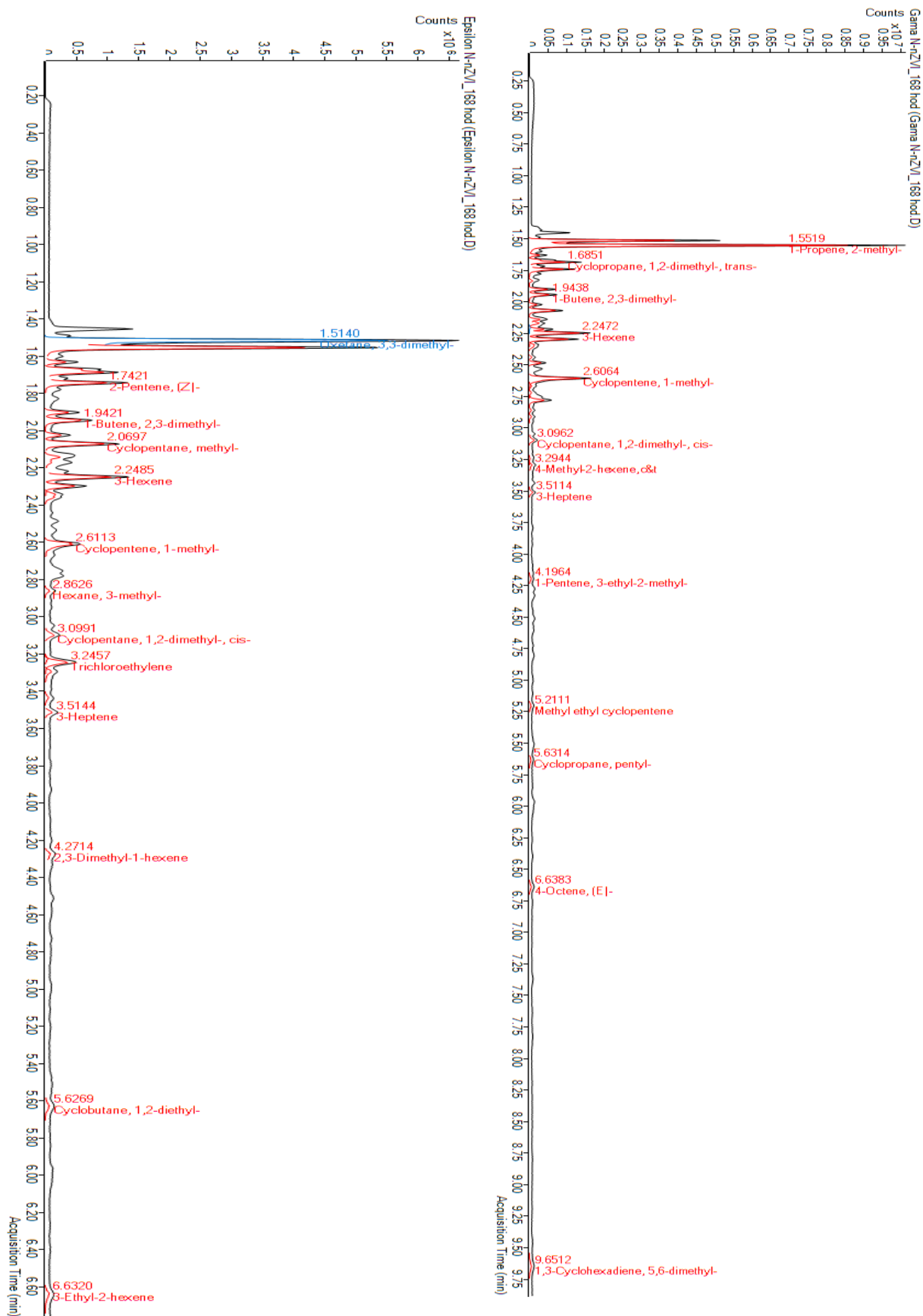
Obrázek 2: GC/MS chromatogramy plynné fáze vzorků po 48 a 120 hodinách reakce vodného roztoku TCE (35 ppm) s γ -N-nZVI nanočásticemi



Obrázek 3: GC/MS chromatogramy plynné fáze vzorků po 4 a 24 hodinách reakce vodného roztoku TCE (35 ppm) s ϵ -N-nZVI nanočásticemi



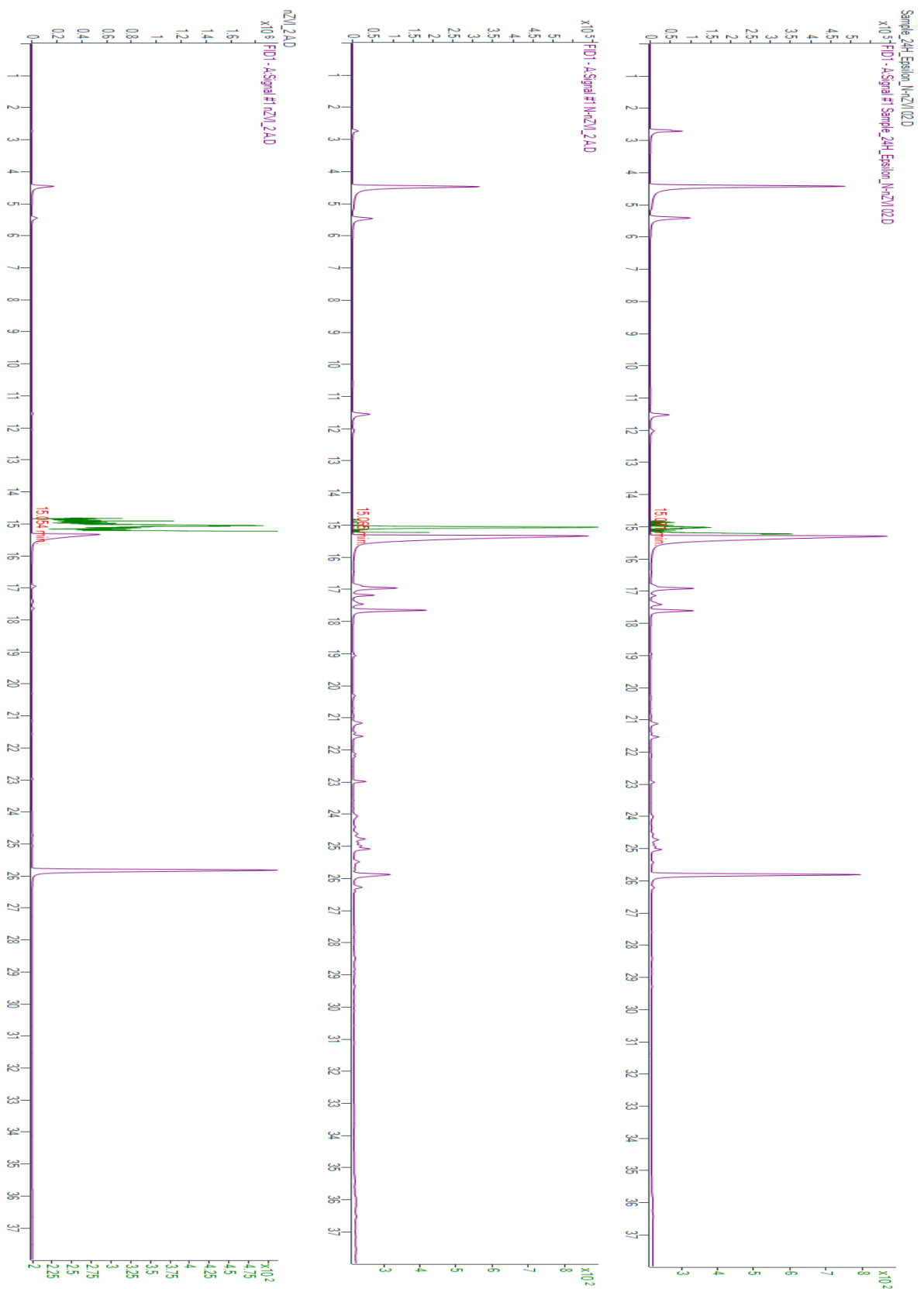
Obrázek 4: GC/MS chromatogramy plyné fáze vzorků po 48 a 120 hodinách reakce vodného roztoku TCE (35 ppm) s ϵ -N-nZVI nanočásticemi



Obrázek 5: GC/MS chromatogramy plynné fáze vzorků po 168 hodinách reakce vodného roztoku TCE (35 ppm) s ϵ -N-nZVI a γ -N-nZVI částicemi



Obrázek 6: GC/FID chromatogramy plynné fáze vzorků po 24 hodinách reakce vodného roztoku TCE (35 ppm) s ϵ -N-nZVI a γ -N-nZVI částicemi



Obrázek 7: GC/FID chromatogramy obsahující VC po 24 hodinách reakce vodného roztoku TCE (35 ppm) s nZVI, ε-N-nZVI a γ-N-nZVI částicemi