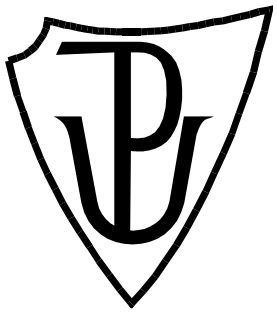
UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Výzkum mechanismu odstranění (polo)kovů z vodných roztoků pomocí povrchově modifikovaných nanočástic kovového železa

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:	**Bc. Martin Lichovník**
Studijní program:	N1407 Chemie
Studijní obor:	Materiálová chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	**Mgr. Jan Filip, Ph.D.**
Rok:	2022

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracoval pod vedením Mgr. Jana Filipa, Ph.D., samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Souhlasím se zveřejněním diplomové práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve znění pozdějších předpisů.

V Olomouci dne …… ……..

podpis

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu této práce, Mgr. Janu Filipovi, Ph.D., za veškerý čas, který mi a mé práci věnoval, za konzultace při návrhu experimentů a jejich výsledků, motivaci a revizi výsledného textu.

Dále bych si přál poděkovat Mgr. Janu Kolaříkovi, Ph.D., za jeho ochotu a pomoc při návrhu experimentů a při analýze vzorků pomocí atomové absorpční spektrometrie, Mgr. Martinu Petrovi, Ph.D., za analýzu vzorků pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie, Ing. Janě Oborné, Ph.D., a Mgr. Ivu Medříkovi za pomoc při práci v laboratoři.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora	Martin Lichovník
Název práce	Výzkum mechanismu odstranění (polo)kovů z vodných roztoků pomocí povrchově modifikovaných nanočástic kovového železa
Typ práce	Diplomová práce
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2022

Abstrakt

Předmětem studia této diplomové práce je interakce povrchově modifikovaných nanočástic kovového železa (nZVI) s vybranými těžkými kovy. Studováno bylo odstranění Ni(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) a As(V) z vodných roztoků pomocí sulfidovaných nanočástic kovového železa (S-nZVI). K přípravě částic S-nZVI byly využity komerčně dostupné nanočástice železa v práškové formě; sulfidačním činidlem byl roztok sulfidu sodného. Zvolený hmotnostní poměr částic nZVI a síry byl 100 : 1. Experimenty byly prováděny v deionizované vodě za anoxických podmínek. Průběh odstranění (polo)kovů byl sledován na základě stanovení zbytkové koncentrace těžkých kovů ve zvolených časových intervalech po dobu 120 min pomocí atomové absorpční spektroskopie. Získaná data byla modelována adsorpční kinetikou pseudoprvního a pseudodruhého řádu. Složení povrchu částic po reakci s těžkými kovy bylo analyzováno pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Účinnost odstranění těžkých kovů částicemi S-nZVI klesala v pořadí Pb(II) > Cu(II) > > Ni(II) > As(V) > Cd(II) a v porovnání s částicemi nZVI byla vyšší u všech těžkých kovů kromě As(V). Hlavním mechanismem odstranění (polo)kovů je ve většině případů jejich srážení na povrchu částic ve formě oxidů nebo hydroxidů a částečná redukce na elementární kov. Složení povrchu částic nZVI a S-nZVI po reakci s těžkými kovy se příliš neliší, a důvodem vyšší účinnosti částic S-nZVI je tak zřejmě zvýšení selektivity interakce částic s (polo)kovy v důsledku inhibice reakce částic s vodou.

Klíčová slova	Nanočástice železa, modifikace, těžké kovy, rentgenová fotoelektronová spektroskopie, adsorpční kinetika
Počet stran	94
Počet příloh	Tabulky (3), grafy (13)
Jazyk	Český

Bibliographical identification

Author's first name and surname	Martin Lichovník
Title	Investigation of the mechanism of metal(loid) removal from aqueous solutions by surface-modified nanoscale zero-valent iron particles
Type of thesis	Master's diploma thesis
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
The year of presentation	2022

Abstract

Presented master's diploma thesis is focused on the interaction of surface-modified nanoscale zero-valent iron (nZVI) particles with heavy metal ions. The removal of Ni(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) a As(V) by sulfidated nZVI particles (S-nZVI) was examined. The S-nZVI particles with S/Fe ratio of 0.01 were synthesized using commercially available nZVI particles in a form of a powder and a solution of sodium sulfide as a modifying agent. The experiments were carried out in deionized water in anoxic conditions. The evolution of the nZVI and S-nZVI adsorption capacity was determined within the time range of 120 min. The data were modelled with pseudo-first order (PFO) and pseudo-second order (PSO) adsorption kinetics. The adsorption capacity of the S-nZVI particles is higher for all the examined heavy metals except As(V). No substantial remobilization of heavy metal ions was found out after the 24-hour-long experiments. The efficiency of metal uptake by S-nZVI particles decreased according to the following order: Pb(II) > Cu(II) > > Ni(II) > As(V) > Cd(II). Possible mechanisms of metal(loid) removal were deduced based on the analysis of the surface of particles after the reaction with heavy metals using X-ray photoelectron spectroscopy. Generally, the heavy metals were removed by precipitation on the surface of particles in the forms of oxides or hydroxides and partially reduced to elemental state. The forms of heavy metals on the surface of nZVI and S-nZVI particles were similar. The reason for the improvement of removal efficiency using S-nZVI particles is possibly an enhanced selectivity due to the inhibition of the reaction with water.

Keywords	Nanoscale zero-valent iron, modification, heavy metals, X-ray photoelectron spectroscopy, adsorption kinetics
Number of pages	94
Number of appendices	Tables (3), figures (13)
Language	Czech

OBSAH

1	**ÚVOD**	1
2	**TEORETICKÁ ČÁST**	2
2.1	**Historie výzkumu nanočástic železa a jejich využití v environmentálních technologiích**	2
2.1.1	*Úprava pitné vody pomocí kovového železa*	2
2.1.2	*Nanočástice železa*	3
2.1.3	*Nanočástice železa pro dekontaminaci podzemních vod*	4
2.2	**Vlastnosti nanočástic železa a jejich chování ve vodném prostředí**	6
2.2.1	*Reaktivita*	7
2.2.2	*Struktura částic*	8
2.2.3	*Nanočástice železa ve vodném prostředí – koloidní vlastnosti*	12
2.3	**Modifikace nanočástic kovového železa**	16
2.3.1	*Sulfidované nanočástice kovového železa (S-nZVI)*	18
2.4	**Těžké kovy a nZVI**	23
2.4.1	*Mechanismy odstranění těžkých kovů z vodných roztoků pomocí nanočástic kovového železa*	24
2.4.2	*Adsorpční kinetika*	31
3	**EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**	33
3.1	**Použitý materiál**	33
3.2	**Použité metody**	34
3.2.1	*Kinetické experimenty s částicemi nZVI a S-nZVI a těžkými kovy*	34
3.2.2	*Stanovení těžkých kovů metodou ETA-AAS*	36
3.2.3	*Vyhodnocení experimentálních dat pomocí modelů adsorpční kinetiky*	38
3.2.4	*Analýza složení povrchu částic metodou XPS*	40
4	**VÝSLEDKY A DISKUSE**	43
4.1	**Interakce částic (S-)nZVI s těžkými kovy: kinetika**	43
4.1.1	*Nikl*	43
4.1.2	*Měď*	45
4.1.3	*Olovo*	47
4.1.4	*Kadmium*	49
4.1.5	*Arsen*	51
4.2	**Charakterizace povrchu částic (S-)nZVI metodou XPS**	53
4.3	**Interakce částic (S-)nZVI s těžkými kovy: mechanismy**	59
4.3.1	*Nikl*	59
4.3.2	*Měď*	61
4.3.3	*Olovo*	63
4.3.4	*Kadmium*	65
4.3.5	*Arsen*	67
5	**ZÁVĚR**	70
6	**SUMMARY**	72
7	**SEZNAM LITERATURY**	74
8	**PŘÍLOHY**	85

1 ÚVOD

Znečištění životního prostředí těžkými kovy v důsledku lidské činnosti je globální problém. Historicky došlo k jeho rozšíření již před více než dvěma tisíci let zpracováním kovových rud a výrobou kovů vyspělými civilizacemi. Analýzou grónského ledu bylo doloženo rozšíření znečištění olovem z jeho výroby v Evropě již ve starověku [1,2].

Prvním krokem při novém výskytu takového znečištění (např. při havárii) je zabránění dalšímu úniku polutantů do prostředí. Znečištění půdy a podzemních vod je možné odstranit vhodnými sanačními technologiemi. Odstranění polutantů je zpravidla velmi nákladné a může trvat několik let, než je dosaženo požadovaného limitu koncentrace.

V současnosti se rozšiřuje využití technologií realizovaných přímo v kontaminovaném prostředí (*in situ*), aniž by bylo potřeba kontaminovanou podzemní vodu čerpat na povrch. Vhodnou metodou může být aplikace nanočástic kovového železa (nZVI) ve formě vodné disperze [3–5]. Klíčovými vlastnostmi tohoto materiálu jsou vysoká reaktivita v důsledku velkého specifického povrchu a dostatečná šetrnost (částice nZVI jsou postupně přeměněny korozí na netoxické, přirozeně se vyskytující, oxidy a hydroxid-oxidy železa) [6–8].

Účinnost odstranění polutantů pomocí nanočástic železa je omezena shlukováním (agregací) částic, nízkou selektivitou a možným uvolněním adsorbovaných polutantů zpět do vodného prostředí [9,10]. Překonat uvedená omezení je cílem výzkumu modifikací částic nZVI [11,12]. Jednou z nejrozšířenějších modifikací je příprava částic nZVI s povrchem pokrytým vrstvou sulfidů železa (S-nZVI). Sulfidace povrchu částic působí inhibičně na reakci kovového železa s vodou, a zvyšuje tak selektivitu a účinnost odstranění polutantů [13,14].

V této práci byla studována interakce částic nZVI a S-nZVI se zvolenými těžkými kovy (Ni, Cu, Pb, Cd a As) ve formě vodných roztoků solí $NiCl_2$, $CuCl_2$, $Pb(CH_3COO)_2$, $CdCl_2$ a Na_2HAsO_4. Chloridy kovů byly vybrány proto, že ionty Cl^- v roztoku obvykle nepodléhají oxidačně-redukčním reakcím; místo omezeně rozpustného chloridu olovnatého byl použit octan olovnatý.

Práce si kladla za cíl pochopit rozdíly v odstranění těchto (polo)kovů za identických podmínek pro dva typy nanočástic s obdobnými materiálovými charakteristikami (tzn. byly připraveny ze stejných prekurzorů). K popisu mechanismu odstranění (polo)kovů pomocí částic nZVI a S-nZVI byla využita rentgenová fotoelektronová spektroskopie. Na základě získaných informací o chemických formách jednotlivých prvků na povrchu částic bylo usuzováno na možný mechanismus odstranění těžkých kovů. Účinnost odstranění (polo)kovů byla vyhodnocena na základě kinetických experimentů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Cílem teoretické části je uvést současné poznatky o vlastnostech nanočástic kovového železa, jejich modifikaci a interakcích s těžkými kovy ve vodném prostředí. První část tvoří stručný historický úvod, v němž je představen vývoj technologií na bázi nanočástic železa. V další části jsou popsány vlastnosti nanočástic železa, které umožňují interakci s kontaminanty. Následně je věnována pozornost sulfidaci nanočástic železa a mechanismům interakce s těžkými kovy.

2.1 Historie výzkumu nanočástic železa a jejich využití v environmentálních technologiích

Současný rozvoj environmentálních technologií na bázi nanočástic železa by nebyl možný bez jednoduché metody přípravy tohoto materiálu vycházející z objevů v chemii komplexních hydridů v polovině 20. století. O sto let dříve bylo železo využito k úpravě pitné vody.

2.1.1 Úprava pitné vody pomocí kovového železa

Událostí, která vedla k rozvoji technologií pro úpravu pitné vody, byla epidemie cholery v Londýně roku 1854. Lékař J. Snow zde určil zdrojem nákazy studniční vodu, kontaminovanou nějakým mikroskopickým druhem živého organismu [15] (jednalo se o bakterie druhu *Vibrio cholerae*, které v témže roce objevil F. Pacini [16]).

Úprava vody pomocí kovového železa byla poprvé popsána roku 1857 H. Medlockem. Patentovaná metoda [17] využívá železo v různých formách (např. piliny, špony nebo dráty). O několik let později byl G. Bischofovi udělen patent na úpravu vody pomocí porézního, tzv. houbovitého železa (železná houba) [18]. Tento materiál byl nejprve součástí filtrů pro čištění vody v domácnostech, ve velkém měřítku jej roku 1881 začala používat úpravna zásobující pitnou vodou Antverpy v Belgii [19,20]. Cílem bylo odstranit zabarvení a zákal přiváděné říční vody a snížit v ní obsah organických látek. Vylepšená Andersonova verze původního Bischofova statického zařízení obsahovala rotující válcové nádrže zčásti naplněné granulemi houbovitého železa. V říční vodě přiváděné do nádrží se železo v malé míře rozpouštělo, působením vzdušného kyslíku docházelo k jeho částečné oxidaci a následnému vzniku vločkovité sraženiny, na níž se zachytávaly přítomné organické látky a koloidní

částice způsobující zákal. Vzniklá sraženina byla poté z vody odstraňována pomocí pískové filtrace [21].

Technologie úpravy pitné vody pomocí kovového železa se na počátku 20. století dále nerozvíjela [22]. Místo toho se uplatňovala účinnější a dodnes běžná metoda koagulace a flokulace, založená na přídavku rozpustné železité nebo hlinité soli (např. $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$) za účelem destabilizace koloidních částic a jejich odstranění spolu s přítomnými organickými látkami [23,24].

2.1.2 Nanočástice železa

Počátek systematického výzkumu nanočástic – jejich vlastností, možností přípravy a využití, splývá s ustavením oboru koloidní chemie v polovině 19. století. Koloidní chemie je oblast fyzikální chemie zaměřená na studium systémů obsahujících objekty (částice) s rozměry v přibližném rozsahu 1–1000 nm. Z hlediska rozměrů označujeme jako nanočástice objekty o velikosti přibližně 1–100 nm v každém směru. Samotný termín nanočástice je ekvivalentem anglického termínu *nanoparticle*, který v odborných publikacích na konci 70. let 20. století začala používat výzkumná skupina P. Speisera (ETH, Curych, Švýcarsko) [25]. Skupina P. Speisera se věnovala využití nanočástic ve farmacii a patří k průkopníkům v oblasti nanomedicíny.

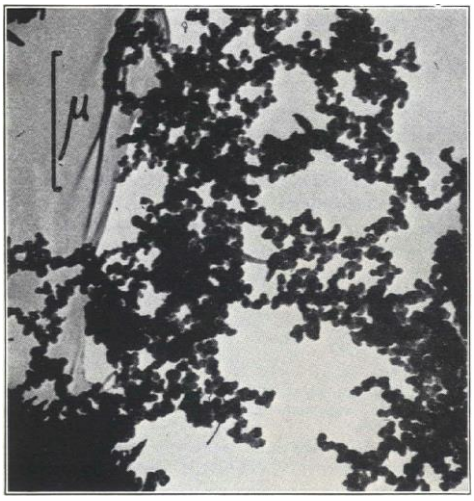
Nanočástice kovového železa byly studovány nejprve pro své magnetické vlastnosti, s možným využitím v medicíně (léčba nádorových onemocnění) [26]. Jejich příprava spočívala např. v elektrodepozici na elektrodách tvořených kapalnou rtutí nebo roztavenými kovy [27]. Příklad takto připravených nanočástic je uveden na obr. 1. Dalším způsobem byla obdoba procesu přípravy Raneyova niklu – reakce slitiny železa a hliníku v práškové formě s koncentrovaným roztokem hydroxidu sodného (rovnice 2.1) [28].

$$FeAl_2 + 6NaOH \longrightarrow Fe^0 + 2Na_3AlO_3 + 3H_2 \qquad 2.1$$

Současná nejčastější metoda pro přípravu nanočástic železa ve vodné fázi, tzv. borohydridová metoda, vychází z práce H. I. Schlesingera *et al.* publikované roku 1953 [29]. Autoři zde uvádějí možné způsoby urychlení hydrolýzy tetrahydridoboritanu sodného, $NaBH_4$, za účelem získání plynného vodíku podle rovnice 2.2:

$$BH_4^- + 2H_2O \longrightarrow BO_2^- + 4H_2 \qquad 2.2$$

Jako výhodný způsob je označen přídavek některé rozpustné soli, např. $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ nebo $NiCl_2$, který vede k tvorbě tmavé sraženiny se značným katalytickým účinkem. Na základě tohoto objevu byly vypracovány metody využívající tetrahydridoboritan sodný (případně draselný) jako redukční činidlo k přípravě nanočástic železa redukcí Fe^{2+}/Fe^{3+} iontů ve vodné fázi [30–33]. Železo tvoří obvykle okolo 90 % hmotnosti částic [30–32], zbývající část zejména bor a kyslík [32].



Obr. 1: Snímek nanočástic železa z roku 1958, pořízený pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Převzato z [26].

2.1.3 Nanočástice železa pro dekontaminaci podzemních vod

Nanočástice železa jsou v současnosti studovány nejčastěji pro využití v environmentálních technologiích, zejména při *in situ* sanacích kontaminovaných podzemních vod. Výzkum v oblasti sanačních technologií a jejich aplikace probíhá od 80. let 20. století. Klasickým přístupem je metoda sanačního čerpání kontaminované vody na povrch a její následné zpracování *ex situ* (metoda je obecně označována *pump and treat)* [34]. Tento přístup je obvykle velmi nákladný a nedostatečně účinný [34]. Alternativu představují technologie realizované přímo v kontaminovaném horninovém prostředí, tedy *in situ,* anebo pasivní využití přirozených vlastností prostředí, které za vhodných podmínek umožňují degradaci organických polutantů [35] a také imobilizaci anorganických polutantů [36].

In situ sanační technologie mohou být založeny na různých fyzikálních, chemických či biologických principech. Pro realizaci chemických *in situ* technologií byla nejprve vypracována metoda, při níž jsou kontaminanty imobilizovány nebo degradovány průtokem podzemní vody přes geochemickou bariéru obsahující vhodnou reaktivní chemickou látku (*permeable reactive barrier,* PRB) [37]. Bariéra může mít podobu rovné „zdi“, případně lze

pomocí nepropustných zón nasměrovat tok podzemní vody na úzkou reakční oblast (*funnel and gate*) [38].

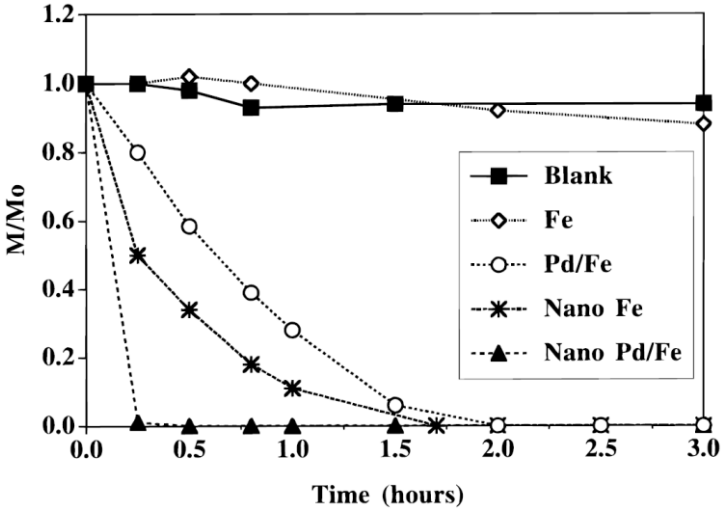
Využití kovového železa pro odstranění environmentálních polutantů poprvé popsali K. H. Sweeny a J. R. Fischer. Jejich metoda uvádí možnost rozkladu organického pesticidu DDT (dichlordifenyltrichlorethan) na základě chemické reakce s neušlechtilými kovy, jako je zinek, železo nebo hořčík (případně v kombinaci s malým množstvím mědi nebo stříbra) [39,40]. Na začátku 90. let 20. století byla navržena možnost degradace chlorderivátů uhlovodíků (často používaná rozpouštědla) v podzemních vodách pomocí železa ve formě prášku [41,42]. Následně byla tato technologie metodou PRB realizována na několika lokalitách v USA [43]. Podobně bylo navrženo využití práškového železa pro odstranění těžkých kovů (resp. jejich převedení na méně nebezpečné formy s omezenou mobilitou v horninovém prostředí) [44,45].

Obvyklý postup realizace geochemické reaktivní bariéry (*trench and fill*) komplikuje potřeba vytvořit příkop, který bude naplněn příslušným reaktivním materiálem, a následná dekontaminace vytěžené zeminy. Vhodnou alternativu v případě použití železa představuje jeho aplikace ve formě koloidní disperze [46,47]. Injektáž disperze koloidních částic železa prostřednictvím vrtů může snížit vstupní náklady a nedochází při ní k významnému narušení terénu. Tímto způsobem lze zároveň provádět sanace ve větší hloubce pod povrchem (oproti PRB) a aplikaci lze snáze v případě potřeby zopakovat [47].

Uvedené poznatky o přípravě nanočástic železa, degradaci environmentálních polutantů pomocí kovového železa a možnosti přímé injektáže dispergovaných částic do kontaminovaného horninového prostředí propojil výzkum skupiny W. Zhanga (Lehigh University, Pensylvánie, USA). První publikace (od roku 1997) byly zaměřeny zejména na testování reaktivity nanočástic železa připravených redukcí tetrahydridoboritanovými ionty a následně modifikovaných palladiem vůči organickým polutantům, např. trichlorethylenu (TCE) nebo polychlorovaným bifenylům (PCB) [48,49]. Vysokou reaktivitu nanočástic železa při degradaci trichlorethykenu ilustruje obr. 2.

Roku 2001 bylo poprvé demonstrováno využití nanočástic železa v reálných podmínkách [3]. Od té doby již byla provedena řada terénních aplikací v pilotním i provozním, tj. „full-scale“ měřítku, nejčastěji v USA a v Evropě (např. Německo, Česká republika) [50]. Cílovými kontaminanty jsou obvykle chlorderiváty uhlovodíků [51], z anorganických látek zejména sloučeniny těžkých kovů, např. Cr(VI) [52]. Nanočástice používané pro tyto aplikace se získávají redukcí oxidů železa ve vodíkové atmosféře nebo původní borohydridovou

metodou. Mezi výrobce patří společnosti NANO IRON s.r.o. (Česká republika), Toda Kogyo corp. (Japonsko), PARS Environmental inc. (USA) a další [53].



Obr. 2: Porovnání reaktivity nanočástic (specifická plocha povrchu 33,5 $m^2 \cdot g^{-1}$) a mikročástic železa (0,9 $m^2 \cdot g^{-1}$) při odbourávání trichlorethylenu (TCE). Hodnota počáteční koncentrace TCE byla 20 $mg \cdot l^{-1}$, koncentrace částic železa 20 $g \cdot l^{-1}$. Převzato z [48].

Výzkum nanočástic železa je od počátku 21. století do současnosti soustředěn zejména v oblastech syntézy [11] a charakterizace částic [54], modifikace jejich povrchu (kapitola 2.3), studia kinetiky a mechanismů odstranění kontaminantů (kapitola 2.4), kompozitních materiálů s nanočásticemi železa [55], kombinovaných sanačních technologií [56], (eko)toxicity [57], transportu a osudu nanočástic v životním prostředí [58].

2.2 Vlastnosti nanočástic železa a jejich chování ve vodném prostředí

Cílem této kapitoly je popsat klíčové vlastnosti nanočástic železa, které se uplatňují při interakci s kontaminanty a které mají významný vliv na účinnost jejich odstranění. Pozornost je věnována zejména vztahům mezi strukturou částic, jejich reaktivitou a koloidním chováním (přehled vlastností a parametrů je uveden na obr. 3). V dalším textu je používáno označení „částice nZVI“, vycházející z anglického *nanoscale zero-valent iron particles*. Struktura částic a jejich vlastnosti obvykle závisí na způsobu přípravy, pro zjednodušení textu je zde využito označení $nZVI^B$ pro částice připravené redukcí Fe^{2+} nebo Fe^{3+} iontů v roztoku pomocí tetrahydridoboritanu, BH_4^- (tzv. borohydridová metoda) a $nZVI^H$ pro částice získané termickou redukcí oxidů železa v pevné fázi plynným vodíkem.

Struktura částic

Základní vlastnosti:

- Obsah Fe^0
- Tvar, velikost částic a její distribuce
- Specifická plocha povrchu (BET)
- Přítomnost stabilizačních činidel
- Modifikace povrchu částic

Pokročilé vlastnosti:

- „Core-shell" struktura (složení povrchu částic, tloušťka povrchové vrstvy)
- Krystalinita jádra částic
- Nečistoty na povrchu a uvnitř částic
- Vývoj struktury v čase
- Magnetické vlastnosti

Koloidní chování

- Velikostní distribuce částic
- Povrchový náboj (ζ potenciál)
- Agregace a sedimentace
- Interakce s rozpuštěnými látkami

Reaktivita

- Stabilita částic na vzduchu
- Interakce s disperzním prostředím
- Vývoj pH, ORP a vodíku (H_2)
- Účinnost odstranění cílových polutantů (vsádkové testy za různých podmínek)
- Selektivita
- Mobilita částic (kolonové experimenty)
- „Doba života" částic v daném prostředí

Obr. 3: Přehled klíčových fyzikálně-chemických vlastností nanočástic železa. Podle [50], upraveno.

2.2.1 Reaktivita

Schopnost kovového železa degradovat některé kontaminanty (zejména organické látky) je důsledkem jeho reaktivity, která souvisí s redukčními účinky. Železo, stejně jako další neušlechtilé kovy (např. zinek, hliník nebo hořčík), má redukční vlastnosti. Přestože je někteří autoři označují jako extrémně silné [47,59], podle hodnoty standardního oxidačně-redukčního potenciálu pro poloreakci $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$ (−0,447 V [60]) lze železo spíše zařadit mezi prvky se středně silnými redukčními vlastnostmi. Hodnota standardního oxidačně-redukčního potenciálu zřejmě závisí na velikosti částic, výrazné změny však lze očekávat jen u velmi malých částic s rozměry menšími než 10 nm [61–63].

Vysokou reaktivitu nanočástic oproti částicím s většími rozměry je možné vysvětlit na základě rozdílu ve velikosti specifické plochy povrchu. Příklad uvádí C. Noubactep a S. Caré [64]: Uvažujeme 250 mg práškového železa tvořeného kulovitými částicemi o průměru 50 μm a 50 nm. V tab. 1 jsou pro tyto dva materiály vypočteny vybrané charakteristiky. Počet částic představujících stejná množství obou materiálů se bude lišit faktorem 10^9. V přímém kontaktu s roztokem bude vždy nejsvrchnější vrstva atomů; jen tyto atomy se v daný okamžik mohou podílet na reakci s kontaminantem. Počet povrchových atomů se u jednotli-

Tab. 1: Porovnání reaktivity mikročástic a nanočástic železa na základě teoretických hodnot specifické plochy povrchu a počtu atomů; vztaženo na 250 mg každého materiálu [64]

Materiál (průměr částic)	S **($m^2 \cdot g^{-1}$)**	N	N^1	N^{S1}	N^S	n^S **(µmol)**
Mikro-Fe (50 µm)	0,0154	$4{,}90 \cdot 10^5$	$5{,}56 \cdot 10^{15}$	$1{,}91 \cdot 10^{11}$	$9{,}36 \cdot 10^{16}$	0,155
Nano-Fe (50 nm)	15,4	$4{,}90 \cdot 10^{14}$	$5{,}56 \cdot 10^6$	$1{,}91 \cdot 10^5$	$9{,}36 \cdot 10^{19}$	155

S specifická plocha povrchu

N celkový počet částic

N^1 počet atomů v jedné částici

N^{S1} počet atomů na povrchu jedné částice

N^S celkový počet atomů na povrchu částic ($N^S = N \cdot N^{S1}$)

n^S látkové množství Fe uvolněného při rozpuštění povrchové vrstvy atomů

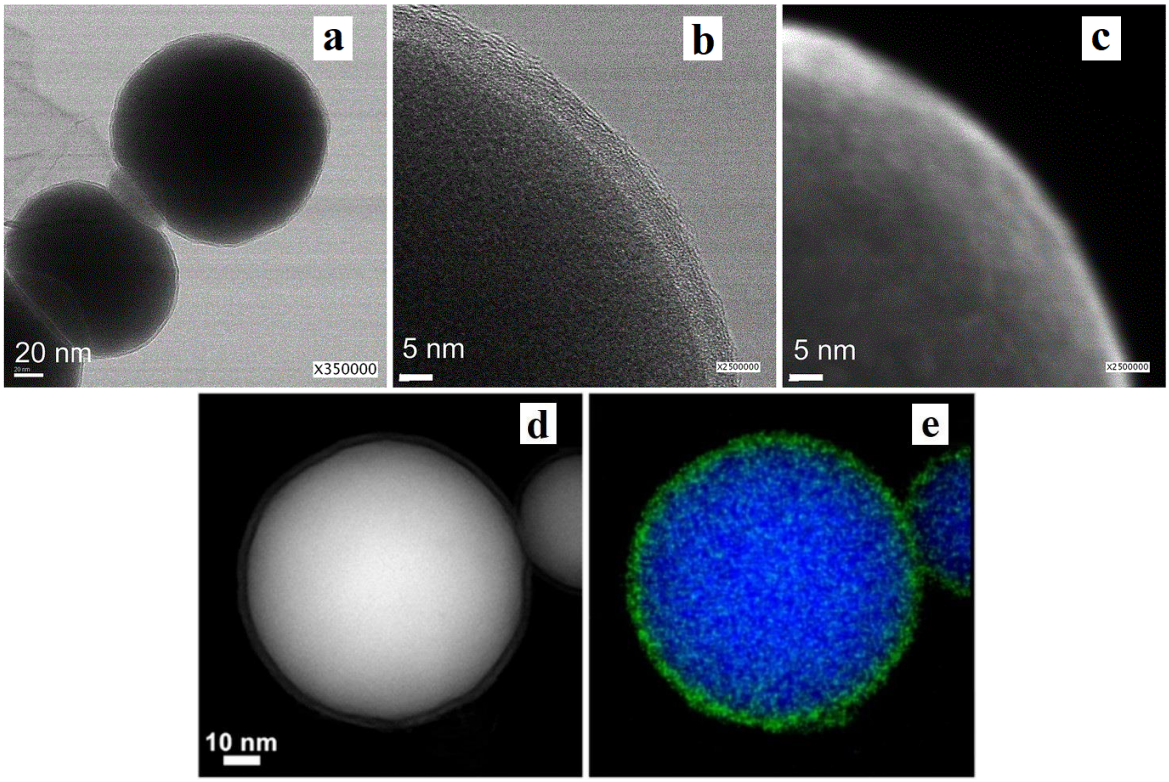
vých částic bude lišit o faktor 10^6. Vynásobením počtu atomů na povrchu jedné částice celkovým počtem částic zjistíme, že materiál tvořený nanočásticemi bude obsahovat 1 000× více povrchových atomů než materiál tvořený mikročásticemi. Stejný rozdíl bude ve velikosti specifické plochy povrchu uvažovaných materiálů.

Částice železa ve vodném prostředí podléhají korozi. Budeme-li zjednodušeně předpokládat rychlost koroze nezávislou na velikosti částic, dojde u obou materiálů k rozpuštění svrchní vrstvy atomů za stejnou dobu. Množství železa, které přitom přejde do roztoku a spolu s uvolněnými elektrony může reagovat s kontaminanty, bude v případě nanočástic 1 000× větší. To je důvodem větší reaktivity nanočástic železa. Zároveň se však výrazně zkrátí „doba života“ nanočástic, tj. doba než dojde k jejich úplnému rozpuštění či oxidaci [65]. Při této úvaze bylo ovšem zanedbáno srážení oxidů a hydroxidů železa na povrchu částic v důsledku koroze.

2.2.2 Struktura částic

Nejvýznamnější charakteristikou částic nZVI je jejich struktura. Ve vodném prostředí elementární železo koroduje, a povrch částic se tak spontánně pokrývá vrstvou tvořenou produkty oxidace železa (obr. 4). Složení povrchové vrstvy se liší v závislosti na způsobu přípravy částic (viz dále). Vzniklá struktura je označována *core-shell* (tzn. jádro-obal) [50].

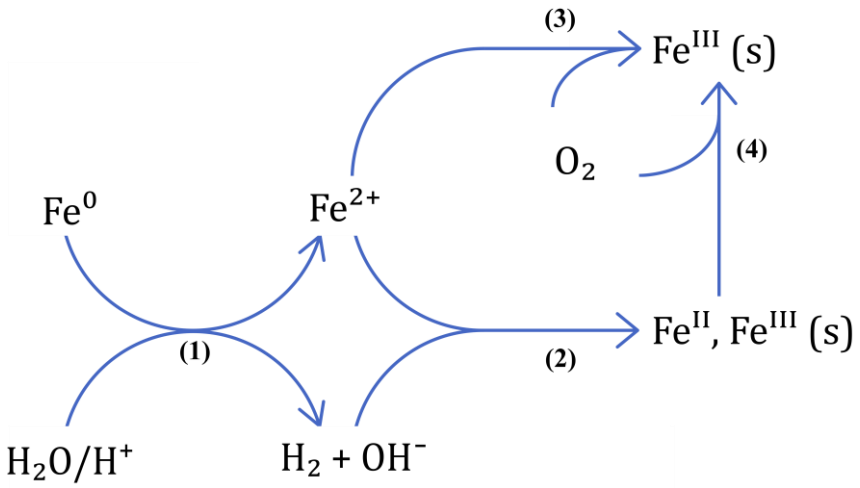
Částice $nZVI^B$ mají obvykle sférický tvar, jejich jádro je zřejmě polykrystalické, přičemž jednotlivá zrna (krystality) elementárního železa mohou mít velikost <1,5 nm [66]. V důsledku shlukování částic tohoto typu mohou vznikat řetízkovité agregáty [66].



Obr. 4: Snímky nanočástic železa připravených borohydridovou metodou (nZVI^{B}) zobrazující *core-shell* strukturu. Snímky *a, b* byly získány skenovací transmisní elektronovou mikroskopií (STEM) ve světlém poli (BF) a *c* pomocí STEM v režimu sekundárních elektronů (SE). Snímek *d* mikroskopií STEM v režimu prstencového temného pole pod vysokým úhlem (HAADF); *e* je výsledek prvkového mapování pomocí energiově disperzní rentgenové fluorescenční spektrometrie (STEM-EDX)**.** Železo je znázorněno modře, kyslík zeleně. Převzato z [67] (*a–c*) a [68] (*d, e*).

Částice nZVI^{H} jsou naopak typicky nepravidelného tvaru, mají krystalické jádro (α-Fe) a na rozdíl od nZVI^{B} neobsahují sloučeniny boru [50,66].

Mechanismus vzniku *core-shell* struktury částic nZVI je naznačen na obr. 5. Prvním krokem je spontánní reakce elementárního železa s vodou. Při této reakci dochází k reduktivnímu rozkladu molekul vody za vzniku molekulárního vodíku a hydroxidových iontů. To se projeví poklesem oxidačně redukčního potenciálu (ORP) a vzrůstem pH disperze [58]. Železo se při tom oxiduje a může se rozpouštět jako Fe^{2+} (*aq*). Rychlost tohoto děje výrazně závisí na velikosti specifické plochy povrchu, což lze pozorovat např. při srovnání vývoje ORP v disperzích nanočástic a mikročástic železa [69]. Interpretaci výsledků měření vývoje ORP v čase však komplikuje rozdílná rychlost sedimentace nano- a mikročástic – ve statických systémech mohou být nanočástice delší dobu v přímém kontaktu s měrnou elektrodou, zatímco mikročástice se brzy usadí u dna nádoby, což se projeví v naměřených hodnotách ORP [58,69]. Povrch částic se pokrývá vrstvou oxidačních produktů. Reakcí, které vedou k jejich vzniku, se účastní také rozpuštěný kyslík (obr. 5).



Obr. 5: Schéma reakcí nanočástic železa ve vodném prostředí. Povrch částic koroduje – elementární železo se oxiduje při reakci s vodou (1) za vzniku hydroxidových iontů a vodíku, následují srážecí reakce (2) a (3). Mezi vzniklými oxidy, hydroxidy a hydroxid-oxidy železa v oxidačních stavech II nebo III dochází k transformacím (4). Podle [58].

Při korozi železa (znázorněno na obr. 5, č.1) se uvolňují hydroxidové ionty. V kyselém prostředí dochází k jejich neutralizaci (odebírání produktu), což podporuje další průběh koroze, zároveň s rozpouštěním povrchové vrstvy oxidických sloučenin [70]. Zásadité prostředí, ve kterém je koncentrace hydroxidových iontů vysoká, způsobuje rychlou pasivaci povrchu částic vrstvou oxidických sloučenin, jež omezí kontakt kovového železa s vodou, a průběh koroze se zpomalí. Kyselé prostředí tedy obvykle urychluje odstranění kontaminantů [71–73], ovšem v silně kyselých roztocích (např. pH 3) bývá pozorován pokles rychlosti odstranění kontaminantu, pravděpodobně v důsledku vývinu příliš velkého množství vodíku, vedoucího k omezení adsorpce molekul kontaminantu [71,72]. V některých případech může být výhodnější naopak zásadité prostředí [74].

Složení částic nZVI ve vodném prostředí se v čase vyvíjí. Tento vývoj lze zcela obecně označit jako zrání či stárnutí; ve smyslu nevratných změn materiálu v důsledku chemických reakcí s okolím se využívá termín koroze. Obecným trendem je pokles zastoupení elementárního železa Fe^0 a vzrůst zastoupení oxidických sloučenin (souhrnné označení pro oxidy, hydroxidy a hydroxid-oxidy) železa, mezi nimiž dochází k vzájemným přeměnám. Ke studiu složení částic v průběhu stárnutí se využívá zejména rentgenová prášková difrakce (XRD) a Mössbauerova nebo také Ramanova spektroskopie. Částice $nZVI^B$ se za aerobních podmínek ve vodě oxidují za tvorby magnetitu (Fe_3O_4), maghemitu (γ-Fe_2O_3), goethitu (α-FeOOH) a lepidokrokitu (γ-FeOOH), přičemž lepidokrokit v podobě jehličkovitých a vločkovitých krystalů se po určité době stává hlavním oxidačním produktem [69,72–75]. Za

anaerobních podmínek probíhá koroze částic nZVI^{B} pomaleji; vzniká zde wüstit (FeO), goethit a akaganéit (β-FeOOH) [6]. Produkty oxidace částic nZVI^{H} jsou zejména magnetit a lepidokrokit, v malé míře pak wüstit a metastabilní hydroxid železnatý, $Fe(OH)_2$ [7].

Experimenty realizované za striktně anaerobních podmínek odhalily přítomnost jediné látky v pevné fázi jako produktu oxidace částic nZVI^{H} ve vodném prostředí, a to hydroxidu železnatého [8]. Vznik této látky lze popsat rovnicí 2.3.

$$Fe + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + H_2 \qquad 2.3$$

Pomocí metod kvantové mechaniky byl pro tuto reakci navržen dvoustupňový reakční mechanismus (rovnice 2.4, 2.5), kde jako meziprodukt vystupuje molekula HFeOH s atomem železa v oxidačním stavu I [8].

$$Fe + H_2O \longrightarrow HFe^{I}OH \qquad 2.4$$

$$HFe^{I}OH + H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + H_2 \qquad 2.5$$

Vývoj složení částic nZVI v čase vede také ke změnám specifické plochy povrchu. Stanovení specifické plochy povrchu se obvykle provádí pomocí metody založené na adsorpci inertního plynu na vysušené a odplyněné nanočástice a vyhodnocení získaných dat podle izotermy BET (S. Brunnauer, P. H. Emmet, E. Teller). Hodnoty získané pro částice nZVI^{B} stárnuté ve vodě za aerobních podmínek dle H. Pullin *et al.* [76] jsou uvedeny v tab. 2. Již během prvních dvou hodin vzrostla plocha povrchu na desetinásobek, maximální hodnota byla zaznamenána po jednom dni. Následný pokles specifické plochy povrchu zřejmě souvisí s transformací korozních produktů. Po dvou měsících došlo k ustálení na přibližně pětinásobku původní hodnoty. V této době již bylo veškeré elementární železo zoxidováno. S pozorovaným zvýšením specifické plochy povrchu souvisí dobré adsorpční vlastnosti tohoto materiálu.

Tab. 2: Vývoj specifické plochy povrchu nanočástic železa (nZVI^{B}) ve vodě za aerobních podmínek; stanoveno BET metodou [76]

Čas	0	2 h	1 d	3 d	1 týden	2 týdny	4 týdny	8 týdnů	16 týdnů
S **($m^2 \cdot g^{-1}$)**	11,5	112,5	160,8	136,1	95,1	91,5	65,8	57,4	57,8

Dalším důsledkem vývoje složení částic nZVI je i objemová expanze. Oxidické sloučeniny vznikající v průběhu koroze železa mají nižší hustotu než železo samotné, dochází tak k nárůstu objemu původního materiálu. Tento jev charakterizuje koeficient objemové expanze η, označovaný také jako Pillingův-Bedworthův poměr, PBR [77]:

$$V_{\mathrm{ox.}} = \eta \cdot V_{\mathrm{Fe}} \qquad 2.6$$

kde $V_{\mathrm{ox.}}$ označuje objem příslušné sloučeniny vzniklé úplnou oxidací železa o původním objemu V_{Fe}. Podle hodnoty η lze usoudit, zda vzniklá vrstva oxidických sloučenin bude mít pasivační účinek, tedy zda bude bránit dalšímu průběhu oxidace elementárního kovu [78]. Je-li hodnota koeficientu objemové expanze v rozmezí 1–2, má vzniklá vrstva ochranný účinek a dochází k pasivaci. Pokud je menší než 1, anebo větší než 2, vrstva oxidických sloučenin není kompaktní a nebrání další oxidaci (korozi) daného kovu. Hodnota η pro např. magnetit (Fe_3O_4) je přibližně 2 [77,79,80]. Objemová expanze železa v důsledku koroze má velký význam ve stavebnictví, uplatňuje se zejména při korozi ocelových výztuží v železobetonu a negativně ovlivňuje jeho vlastnosti [80]. V případě částic nZVI a dalších materiálů na bázi železa se tento jev uplatní především tehdy, pokud jsou využity jako náplň filtrů či reaktivních bariér (PRB). Jestliže je v obou případech náplň tvořena pouze železem, může objemová expanze způsobit významnou ztrátu propustnosti [77,81]. Důsledkem je pak snížení efektivity dekontaminačního procesu. Možné řešení spočívá ve využití směsi s materiálem, který objemové expanzi nepodléhá, např. pískem. Je při tom potřeba zvolit optimální poměr směsi, aby bylo dosaženo vysoké efektivity při relativně nízkém obsahu železa [81].

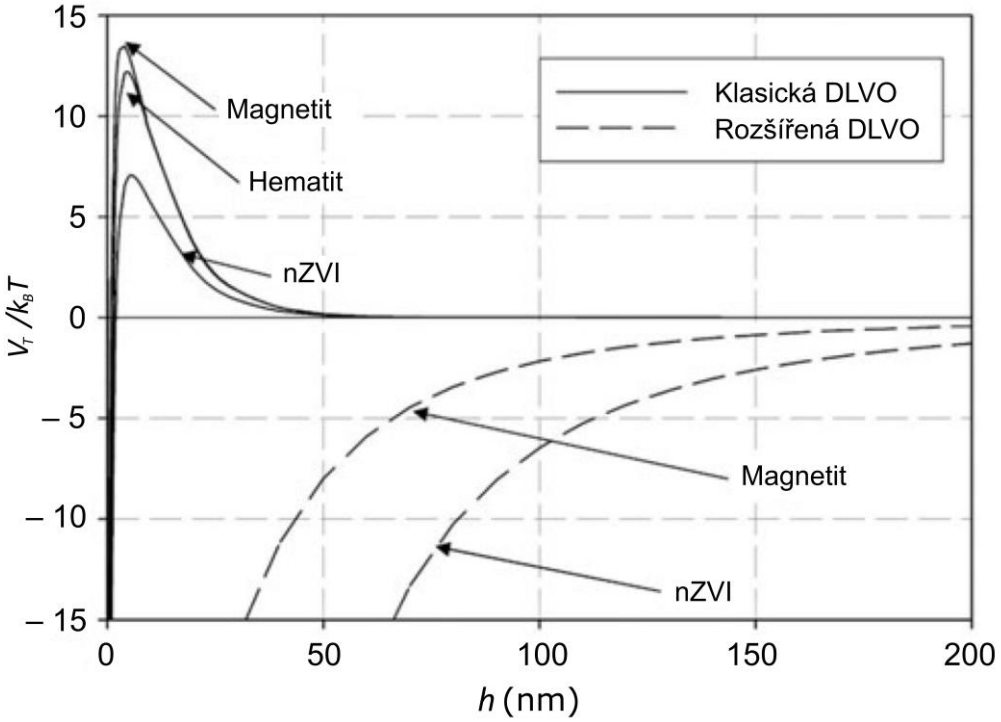
2.2.3 Nanočástice železa ve vodném prostředí – koloidní vlastnosti

Klíčovým parametrem při popisu chování nanočástic v okolním prostředí je jejich stabilita. Pro aplikace nanočástic v environmentálních technologiích je významná především fázová stabilita (vývoj struktury částic v čase), diskutovaná v předchozím oddíle, a stabilita koloidní (disperzní) [82]. Koloidní stabilita vyjadřuje odolnost částic vůči tvorbě shluků – agregaci – v průběhu času; lze ji také označit jako kinetickou stabilitu [83, s. 15].

Agregace má podstatný vliv na reaktivitu, transport, toxicitu a osud nanočástic v životním prostředí [84]. Ve vztahu ke schopnosti nanočástic železa odstraňovat polutanty je agregace obvykle považována za nežádoucí jev, jelikož agregované částice mají sníženou mobilitu a vysokou tendenci se usazovat (sedimentovat) [85]. Tyto jevy spolu se snížením velikosti specifické plochy povrchu vedou k omezení kontaktu částic s molekulami kontaminantů v disperzním prostředí a celkovému snížení účinnosti dekontaminace. K agregaci dochází jak mezi částicemi stejného materiálu (homoagregace), tak mezi částicemi různých materiálů, např. nanočásticemi železa a částicemi široce rozšířených jílových minerálů (heteroagregace) [86].

Kvantitativní popis koloidní stability poskytuje klasická teorie DLVO (B. Děrjagin, L. Landau – E. Verwey, T. Overbeek). Stabilita disperze je zde vyhodnocena na základě celkové interakční energie mezi částicemi jako součtu příspěvků přitažlivých van der Waalsových sil a odpudivých sil, které mají původ v překryvu elektrických dvojvrstev iontů obklopujících částice [87,88]. Elektrická dvojvrstva je útvar tvořený dvěma částmi: vnitřní a vnější vrstvou iontů. Vnitřní vrstvu představují funkční skupiny s nábojem v kontaktu s okolím částice nebo monovrstva adsorbovaných iontů. Vnější vrstva je tvořena opačně nabitými ionty (tzv. protiionty); v rámci této vrstvy lze dále rozlišit část těsně přiléhající k vnitřní vrstvě (Sternova vrstva) a část difúzní [89].

Křivka celkové interakční energie v závislosti na vzdálenosti částic vypovídá o odolnosti částic vůči agregaci. Částice jsou tím odolnější, čím je větší energetická bariéra, tj. maximum křivky. Disperze částic může být považována za stabilní, má-li bariéra velikost alespoň 15 k_BT, kde k_B je Boltzmannova konstanta a T absolutní teplota [83, s. 601]. Pokud křivka nevykazuje maximum, disperze je nestabilní a dochází k rychlé koagulaci (každá srážka částic vede ke vzniku agregátu). V případě nanočástic železa je potřeba uvažovat také vliv přitažlivých magnetických interakcí, a celkovou interakční energii tak rozšířit o další člen [87,88].



Obr. 6: Srovnání modelových křivek interakční energie V_T v závislosti na vzdálenosti h nanočástic železa (nZVI), magnetitu (Fe_3O_4) a hematitu (α-Fe_2O_3) podle klasické teorie DLVO a teorie DLVO rozšířené o člen přitažlivé magnetické interakce. Křivky pro hematit se významně neliší. Převzato z [86] a upraveno.

Srovnání křivek interakční energie podle klasické a rozšířené teorie DLVO na obr. 6 dokládá významný vliv magnetických interakcí na stabilitu disperzí nanočástic železa [86]. Křivky v uvedené studii byly simulovány pro jednodoménové částice o průměru 40 nm se souhlasně orientovanými magnetickými momenty ležícími na jedné přímce. Existenci magnetických interakcí je připisována také organizace primárních agregátů částic nZVI do typických řetízkovitých struktur [86].

Vliv prostředí na koloidní stabilitu částic vyplývá z jednotlivých příspěvků k celkové interakční energii. Intenzita přitažlivých van der Waalsových a magnetických interakcí závisí v obou případech na materiálu a velikosti částic, vlastnosti prostředí se zde neuplatňují [50]. Intenzita odpudivých interakcí naopak na vlastnostech prostředí závisí velmi výrazně [50,84] – kromě teploty se jedná o iontovou sílu (zahrnuje koncentraci všech iontů v roztoku, přičemž vícenásobně nabitým iontům přikládá větší váhu) a elektrický náboj na povrchu částice. Mírou povrchového náboje je zeta (ζ) potenciál [83, s. 565], jehož hodnotu lze stanovit z měření elektroforetické mobility částic [90–92]. Zeta potenciál je potenciál na tzv. pohybovém rozhraní mezi Sternovou vrstvou a difúzní částí vnější vrstvy elektrické dvojvrstvy [89, s. 101]. Obecně platí, že koloidní systémy jsou stabilnější při nižší iontové síle a při větších absolutních hodnotách zeta potenciálu [50,84], obvykle alespoň ±30 mV [90].

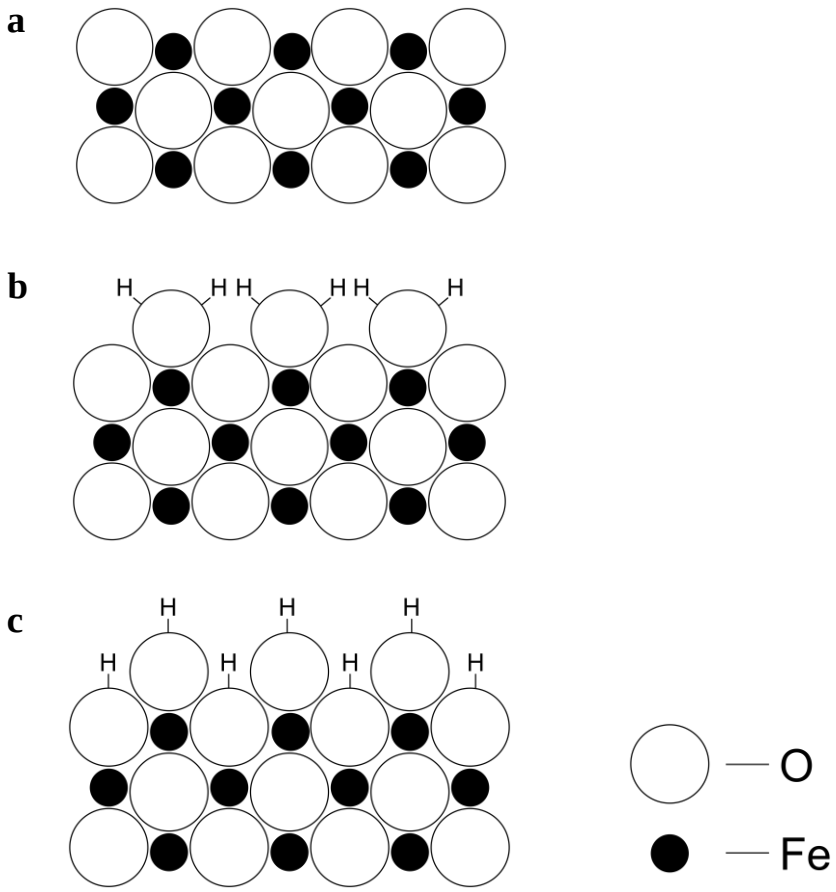
Chování částic nZVI ve vodném prostředí významně závisí na pH. Hodnota pH má vliv především na průběh koroze kovového železa (kap. 2.2.2) a velikost elektrického náboje na povrchu částic, a tedy i zeta potenciálu. Nejnižší stabilitu lze očekávat v podmínkách, při nichž je povrchový náboj blízký nule. V takovém případě se již neuplatňují elektrostatické odpudivé síly a částice nejsou chráněny elektrickou dvojvrstvou před agregací.

Hodnota pH, při které je povrchový náboj částic nulový (*point of zero charge*, *pzc*), se často určuje potenciometrickou titrací [93]. Provedeme-li titrace několika disperzí studovaného materiálu v roztocích indiferentního elektrolytu o různých koncentracích, budou se získané titrační křivky protínat v jednom bodu. Hodnotu pH v tomto bodě lze ztotožnit s hodnotou *pzc*. Z elektroforetických měření lze určit izoelektrický bod (*isoelectric point*, *iep*). Odpovídá hodnotě pH, při které se částice v elektrickém poli nepohybují, tj. jejich elektroforetická mobilita je nulová.

Hodnoty *iep* a *pzc* pro oxidy kovů jsou obvykle velmi blízké [94]. Pro různé oxidické sloučeniny železa se nachází v rozsahu pH přibližně 6–9,5 [95]. Vzhledem k tomu, že tyto látky tvoří povrch částic nZVI ve vodném prostředí, lze zde očekávat hodnoty v obdobném rozsahu. Pro čerstvě připravené částice $nZVI^{B}$ za anoxických podmínek se hodnota *iep*

nachází okolo 8,3 [54,95], během 10 minut byl pozorován pokles a následné ustálení *iep* na hodnotě okolo 7 [95]. Při pH > *iep* je povrch částic nabitý záporně, při pH < *iep* kladně.

Elektrický náboj na povrchu částic významně ovlivňuje jejich koloidní stabilitu [96, s. 636]. Původ elektrického náboje na povrchu nanočástic železa spočívá ve vlastní struktuře těchto částic. Významnou charakteristikou oxidů železa (společně s hydroxidy a hydroxid-oxidy) ve vodném prostředí je přítomnost hydroxylových skupin –OH na jejich povrchu [97]. Tyto funkční skupiny mohou být v některých případech přirozenou součástí struktury; k povrchové hydroxylaci těchto látek ale dochází samovolně (znázorněno na obr. 7). To je obvykle připisováno interakci adsorbovaných molekul vody s povrchovými ionty kovu, které mají vlastnosti Lewisovy kyseliny [98]. Dalším mechanismem je interakce adsorbovaných molekul vody s povrchovými ionty kyslíku, které mají naopak vlastnosti Lewisovy báze [99].



Obr. 7: Schéma vzniku hydroxylových skupin na povrchu hydr(oxidů) železa. (a) Řez povrchu ve vakuu. (b) Koordinace molekul vody k povrchovým iontům kovu. (c) Disociativní chemisorpce molekul vody vede ke vzniku hydroxylových skupin. Podle [98].

Povrchové –OH skupiny mohou v závislosti na pH disociovat a uvolňovat do prostředí ionty H^+ nebo mohou ionty H^+ naopak vázat (rovnice 2.7 a 2.8 [95]). To je příčinou vzniku povrchového náboje oxidických sloučenin železa ve vodném prostředí.

$$\equiv \mathrm{FeOH} + \mathrm{H^+} \rightleftharpoons \equiv \mathrm{FeOH_2^+} \qquad 2.7$$

$$\equiv \mathrm{FeOH} \rightleftharpoons \equiv \mathrm{FeO^-} + \mathrm{H^+} \qquad 2.8$$

Přítomnost oxidických sloučenin na povrchu nanočástic železa pak vysvětluje existenci povrchového náboje i těchto částic. Na povrchovém náboji částic nZVI se také podílí adsorpce iontů z okolního prostředí.

2.3 Modifikace nanočástic kovového železa

Značná reaktivita a velká specifická plocha povrchu – klíčové vlastnosti nanočástic železa pro jejich uplatnění v sanačních technologiích – jsou zároveň vlastnostmi, které v reálných aplikacích významně omezují účinnost tohoto materiálu. Zásadní omezení představuje agregace nanočástic, jejich depozice na okolní horninu a sedimentace, což se projeví nízkou mobilitou částic v podzemní vodě a omezením kontaktu částic s molekulami kontaminantů [100]. Dalšími faktory, které nepříznivě ovlivňují efektivitu odstranění kontaminantů jsou nízká selektivita [10,101], rychlá pasivace povrchu částic [70,102], omezená doba života [10], a možné zpětné uvolnění (remobilizace) adsorbovaných polutantů do prostředí [103].

Snaha překonat uvedená omezení vedla k rozvoji řady modifikací částic nZVI. Obvykle se jedná o úpravu postupu syntézy nanočástic, nebo o úpravu již syntetizovaných částic nZVI. Výsledkem mohou být částice v disperzi s odlišnými vlastnostmi, částice s povrchem modifikovaným jinou látkou, nebo také kompozitní materiál obsahující nanočástice železa.

Cílem modifikace je nejčastěji zvýšit koloidní stabilitu částic nZVI přídavkem vhodného organického polymeru v průběhu syntézy nebo postsynteticky [5]. Adsorbované molekuly polymeru představují fyzickou bariéru (sterická stabilizace), nebo ovlivňují hodnotu povrchového náboje (elektrostatická stabilizace) prostřednictvím ionizovaných funkčních skupin, což zamezuje agregaci částic [100].

Odlišným přístupem vedoucím ke stabilizaci nanočástic je jejich imobilizace v porézní struktuře materiálů, jako jsou např. aktivní uhlí a další materiály na bázi uhlíku, zeolity či kaolin [104]. Značná pozornost je v současnosti věnována nanokompozitním materiálům tvořeným nanočásticemi železa a biouhlem (*biochar*) [105]. Biouhel je materiál blízký

aktivnímu uhlí získávaný pyrolýzou rostlinného materiálu a využívá se v zemědělství jako půdní aditivum. Vyznačuje se dobrými adsorpčními vlastnostmi a je vysoce perzistentní; díky tomu vede jeho výroba k trvalému odstranění atmosférického oxidu uhličitého zachyceného rostlinami [106, s. 303].

V průběhu syntézy částic nZVI je možné provést řízenou oxidaci jejich povrchu za tvorby pasivující vrstvy oxidických sloučenin. Tímto způsobem lze materiálu zajistit stabilitu, dostatečnou pro bezpečnou manipulaci na vzduchu, mimo inertní podmínky [107–109]. Sníženou reaktivitu materiálu je poté možné částečně obnovit (aktivace), a to několika způsoby, např. ponecháním ve vodě po dobu 1–2 dnů [110] či zahříváním disperze stabilizovaných částic vlivem elektromagnetické indukce nebo na vodní lázni [111].

Rozšířeným způsobem modifikace je dopování povrchu částic malým množstvím jiného, nejčastěji ušlechtilého kovu [5]. Dopování povrchu obvykle spočívá v reduktivní depozici kovů z roztoku svých solí [5]. Získané tzv. bimetalické nanočástice se vyznačují zvýšenou reaktivitou (rychlejší odstranění polutantů) oproti nemodifikovaným částicím nZVI. Nejvyšší reaktivita bývá pozorována u částic modifikovaných palladiem [12,85]. Kromě palladia se k modifikaci využívá např. měď, nikl nebo stříbro. Zvýšení reaktivity bývá přisuzováno katalytickému působení ušlechtilých kovů na hydrogenaci (redukci) derivátů uhlovodíků s násobnými vazbami mezi atomy uhlíku a galvanickým efektům [112–114]. Praktické využití této modifikace je limitováno rizikem vyplývajícím z toxicity uvedených kovů, vysokými náklady (zvláště v případě palladia), možnému omezení doby života částic v důsledku vysoké reaktivity a také potenciální ztrátě katalytické aktivity kovů působením např. přirozeně se vyskytujících sloučenin síry.

Nanočástice železa intenzivně reagují s vodou a jen malá část jejich celkové reaktivní (zejména redukční) kapacity se využije pro reakce s kontaminanty, potenciálně vedoucí k degradaci těchto látek. Zde se nabízí upravit vlastnosti částic tak, aby byla zpomalena jejich reakce s vodou ve prospěch zvýšení selektivity vzhledem k reakcím s kontaminanty. Tento postup je vhodný v případě, kdy jsou cílovými kontaminanty organické látky (často se jedná o toxické chlorderiváty uhlovodíků – rozpouštědla jako např. trichlorethylen, nebo polychlorované bifenyly dříve využívané v různých oblastech průmyslu), jež lze redukcí převést na látky méně toxické. Mezi modifikace vedoucí ke zvýšení selektivity patří především sulfidace, diskutovaná podrobněji v následující části, dále tvorba kompozitů s uhlíkovými (nano)materiály [10,101], emulzifikace [10] (částice nZVI ve směsi s rostlinným olejem a povrchově aktivními látkami v podzemní vodě vytváří emulzi; v rozptýlených kapič-

kách oleje se dobře rozpouštějí organické polutanty a je omezen kontakt železa s vodou [115]) nebo magnetizace [101] (působení vnějšího magnetického pole na disperzi částic nZVI před interakcí s polutanty nebo v jejím průběhu s komplexními důsledky na vlastnosti částic, jejich chování ve vodném prostředí a chování polutantů [116]).

Mezi nejnovější způsoby modifikace patří fosforylace. Fosforylace povrchu částic popsaná v publikacích M. Li *et al.* 2020, 2021 je realizována přídavkem roztoku dihydrogenfosforečnanu draselného, KH_2PO_4, k disperzi částic nZVI [117,118]. Takto modifikované nanočástice se vyznačují množstvím prasklin procházejících povrchovou vrstvou oxdických sloučenin. U fosforylovaných částic nZVI byla pozorována relativně rychlá difúze atomů železa z jádra na povrch částic (za vzniku dutin) zároveň s difúzí polutantu – iontů Ni^{2+} – v opačném směru (Kirkendallův jev), usnadněnou přítomností „nanoprasklin“ [118].

2.3.1 Sulfidované nanočástice železa (S-nZVI)

Termín sulfidace (*sulfidation, sulfidization*) je obecné označení pro modifikaci nebo transformaci kovového materiálu působením sloučenin síry v různých oxidačních stavech [14]. Sulfidace nanočástic železa patří v současnosti k nejrozšířenějším modifikacím tohoto materiálu. Důvodem jejího rozšíření je zřejmě skutečnost, že výhody, které tato modifikace poskytuje (podrobněji dále) nejsou v takové míře kompenzovány omezením a nedostatky, obvyklými u jiných přístupů, např. toxicitou či vysokými náklady u částic dopovaných ušlechtilými kovy. V této kapitole je zaměřena pozornost na možnosti syntézy částic S-nZVI a na vlastnosti, které tento materiál činí potenciálně vhodnější pro reálné aplikace.

Motivací ke studiu sulfidace nanočástic železa byly poznatky o schopnosti málo rozpustných sulfidů interagovat s běžně se vyskytujícími polutanty. Interakce řady sulfidů (včetně FeS) s ionty těžkých kovů v roztocích byly studovány již v 19. století [119]. V průběhu 20. století byla patentována metoda využívající sraženiny sulfidů pro separaci iontů kovů z vodných roztoků [120] a využití tohoto separačního procesu v chromatografii [121]. Od konce 70. let byl tentýž proces studován pro potenciální využití při sanacích vod kontaminovaných těžkými kovy [122–124]. Okolo roku 2000 publikovali E. Butlerová a K. Hayes několik studií, v nichž popsali schopnost sulfidu železnatého reduktivně transformovat řadu chlorderivátů ethanu a ethylenu [125–128]. V publikaci [128] je zároveň představena modifikace povrchu mikročástic kovového železa FeS působením roztoku hydrogensulfidu sodného, NaHS, vedoucí ke zvýšení rychlosti přeměny (dechlorace) trichlorethylenu na plynné

uhlovodíky. Syntézu nanočástic železa modifikovaných FeS poprvé uvedli E-J. Kim *et al.* v roce 2011 [129].

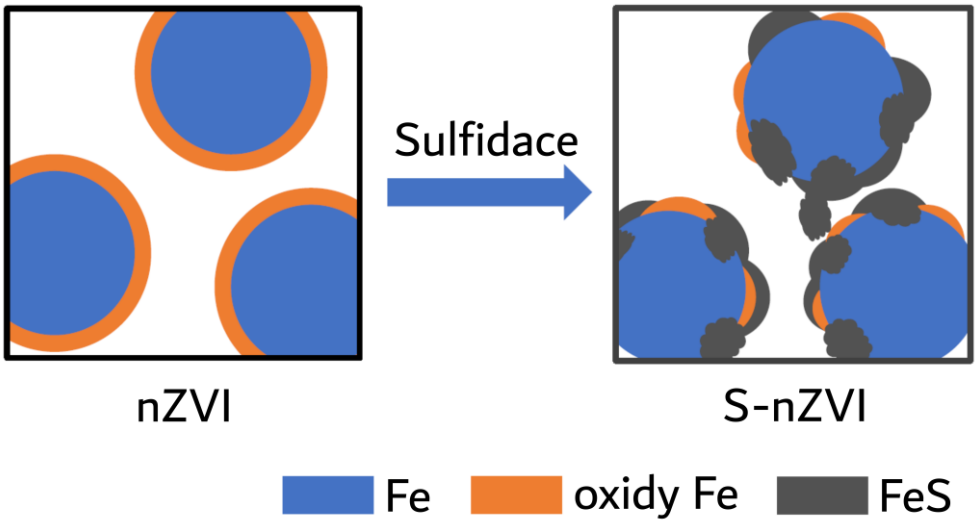
Metody využívané k syntéze sulfidovaných částic nZVI lze rozdělit na jednostupňové a dvoustupňové [130]. Jednotlivé přístupy se pak liší druhem sulfidačního činidla a fází, ve které se dané činidlo nachází. Používaná činidla jsou přehledně uvedena v tab. 3, přičemž ta nejběžnější [13] jsou vyznačena tučně.

Tab. 3: Přehled činidel využívaných k sulfidaci nano- a mikročástic kovového železa

Činidlo (oxidační číslo atomu síry)	**Typ reakce***	**Odkaz na seznam literatury**
Jednostupňová syntéza:		
Dithioničitan sodný, $Na_2S_2O_4$ (III)	*aq* – Fe^{2+}/Fe^{3+} (*aq*)	[129]
Thiosíran sodný, $Na_2S_2O_3$ (−II, VI)	*aq* – Fe^{2+}/Fe^{3+} (*aq*)	[131]
Dvoustupňová syntéza:		
Thiosíran sodný, $Na_2S_2O_3$ (−II, VI)	aq – nZVI	[131]
Síra, S (0)	s – mZVI	[132]
Polysulfidy, Na_2S_x (−I, 0)	*aq* – nZVI	[133]
Hydrogensulfid sodný, NaHS (−I)	aq – mZVI	[128]
Sulfid sodný, Na_2S (−II)	*aq* – nZVI	[134]
Thioacetamid, $HC_3C(=S)NH_2$ (−II)	*aq* – nZVI	[135]

* Fáze sulfidačního činidla (*aq* = vodný roztok, *s* = pevná látka) – prekurzor kovového železa nebo substrát

Jednostupňová syntéza částic S-nZVI vychází ze základní borohydridové metody pro přípravu nanočástic železa. K roztoku solí Fe^{II}/Fe^{III} je zde přidáván roztok obsahující kromě tetrahydridoboritanu (nejčastěji $NaBH_4$) navíc sulfidační činidlo, obvykle dithioničitan sodný ($Na_2S_2O_4$), případně thiosíran sodný ($Na_2S_2O_3$). Chemický popis tohoto reakčního systému je složitý, vzhledem k velkému počtu vzájemně se ovlivňujících reakcí, které zde mohou probíhat – jedná se o vznik pevné fáze redukcí iontů Fe^{2+}/Fe^{3+}, srážením FeS, případně jiných sulfidů, rozklad dithioničitanových iontů, reakce produktů rozkladu a iontů BH_4^- [13,14]. Strukturu získaných částic ovlivňuje poměr výchozích látek. Při vyšším poměru S/Fe částice nemusí být magnetické [130]; sloučeniny síry mohou být obsaženy jak na povrhu, tak i v rámci celého objemu částice [136].



Obr. 8: Schéma struktury částic S-nZVI získaných sulfidací nanočástic železa se strukturou core-shell. Převzato z [137] a upraveno.

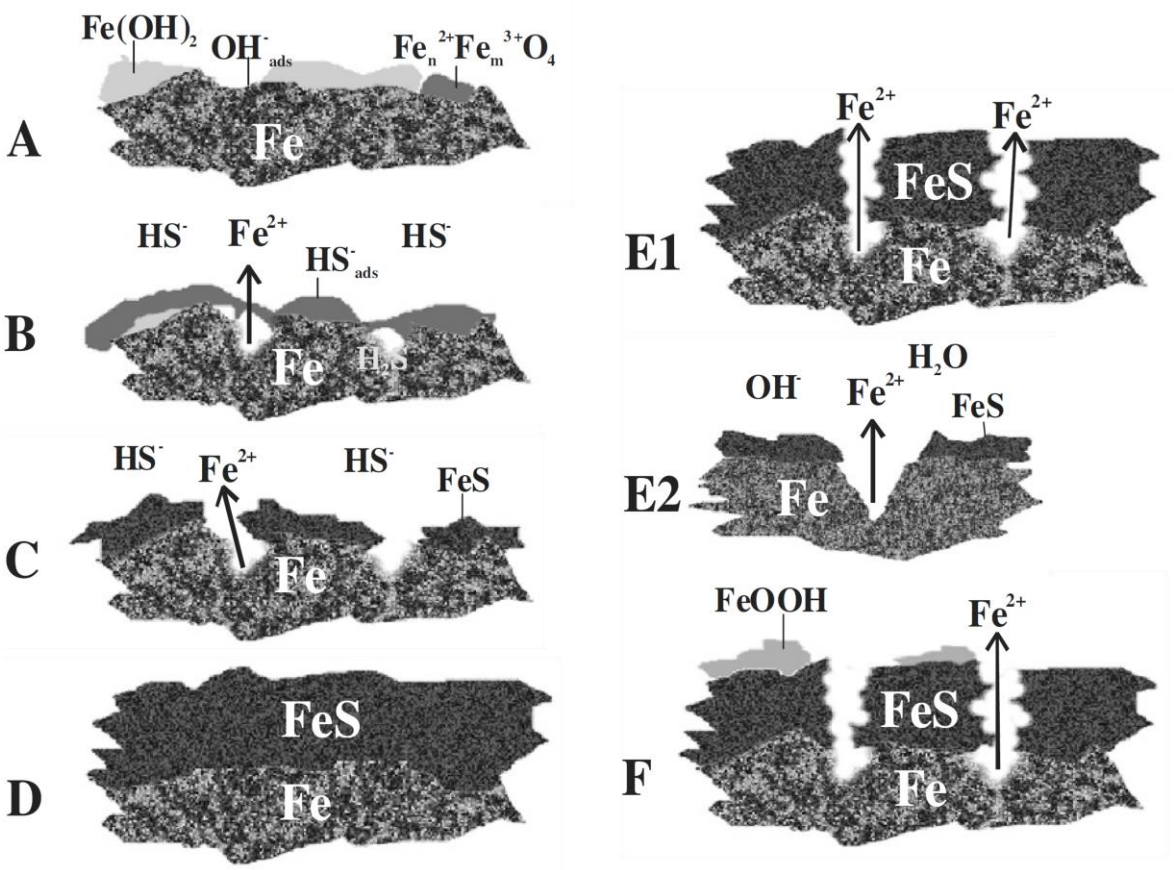
Dvoustupňová syntéza se skládá ze syntézy samotných nanočástic železa a jejich následné sulfidace [130]. Jako sulfidační činidlo je nejčastěji využíván sulfid sodný – síra v oxidačním stavu −II nemůže být dále redukována, a tak v tomto případě nedochází k neúčelnému snižování redukční kapacity materiálu. Částice S-nZVI získané dvoustupňovou syntézou si obvykle zachovávají strukturu s jádrem tvořeným elementárním železem a povrchovou vrstvou sulfidů železa a oxidických sloučenin (znázorněno na obr. 8). Se zvyšujícím se poměrem množství použitého sulfidačního činidla vůči množství nZVI se zvětšuje zastoupení síry (zejména ve formě některého sulfidu) ve výsledných částicích S-nZVI; spolu s tím však klesá účinnost sulfidace: během přípravy částic S-nZVI s poměrem síry a železa 0,01 byl pozorován pokles koncentrace sulfidových iontů v reakční směsi o téměř 97 %, ale v případě pětinásobně většího poměru (0,05) došlo k poklesu jen o přibližně 39 % [138].

Mechanismus sulfidace je zde stejně jako v případě jednostupňové syntézy složitý a stále nedostatečně objasněný. Roztoky Na_2S využívané při sulfidaci jsou silně zásadité vzhledem k téměř úplné hydrolýze sulfidových iontů S^{2-} dle rovnice 2.9.

$$S^{2-}(aq) + H_2O \rightleftharpoons SH^-(aq) + OH^-(aq) \qquad 2.9$$

Existence iontů S^{2-} ve vodném roztoku je přinejmenším sporná; podle studie P. May *et al.* 2018 zatím jednoznačný důkaz podán nebyl [139]. Hydrolýzou vzniklé hydrogensulfidové a hydroxidové ionty se kompetitivně adsorbují na povrch nanočástic, obr. 9.B a rovnice 2.10.

$$Fe - OH^-_{ads} + SH^-(aq) \rightleftharpoons Fe - SH^-_{ads} + OH^-(aq) \qquad 2.10$$



Obr. 9: Návrh mechanismu sulfidace povrchu kovového železa. Na povrchu částic ve vodném prostředí (a) dochází k adsorpci hydrogensulfidových iontů, SH^- (b) vzniklých hydrolýzou rozpuštěného sulfidu sodného, Na_2S. Železo rozpuštěné ve formě železnatých iontů, Fe^{2+} reaguje s SH^- za tvorby sulfidu železnatého, FeS (c). Výsledkem je povrch pokrytý vrstvou FeS (d). Vrstva FeS je narušena objemovými změnami, a je tak podpořen další průběh koroze (e1). Při významném úbytku koncentrace SH^- vznikají reakcemi rozpuštěných iontů Fe^{2+}, vody, OH^- a rozpuštěného kyslíku (e2) na povrchu hydroxid-oxidy železa, FeOOH (f). Převzato z [140] a upraveno.

Tvorba FeS (obr. 9.C a 9.D) pak může být popsána následujícími rovnicemi:

$$\mathrm{Fe-SH^-_{ads}} \rightleftharpoons \mathrm{Fe-SH^+_{ads}} + 2e^- \qquad 2.11$$

$$\mathrm{Fe-SH^+_{ads}} \rightleftharpoons \mathrm{FeS}\,(s) + \mathrm{H^+}(aq) \qquad 2.12$$

Na vzniku FeS se dále podílí interakce iontů SH^- s rozpuštěnými ionty Fe^{2+} (rovnice 2.13); a vysrážení vzniklých iontů $FeSH^-$ ve formě FeS na povrchu částic.

$$\mathrm{Fe^{2+}}(aq) + \mathrm{SH^-}(aq) \rightleftharpoons \mathrm{FeSH^-}(aq) \qquad 2.13$$

Změny objemu materiálu dané vznikem povrchové vrstvy FeS mohou vést k narušení soudržnosti této vrstvy a jejímu rozpraskání (obr. 9.E1, 9.E2). FeS tedy nezpůsobuje pasivaci povrchu, ale naopak může podpořit další průběh koroze. Uvnitř prasklin pak také dochází

k lokálním změnám pH a oxidačně-redukčního potenciálu. V případě, že již významně poklesla koncentrace rozpuštěných iontů SH^-, pokračuje koroze tvorbou hydroxid-oxidů železa na povrchu částic (obr. 9.F). Uvedený návrh mechanismu sulfidace podle E. Hansson *et al.* je stále zjednodušený; neuvažuje např. vliv vznikajícího atomárního vodíku [140].

Sulfidace komplexně ovlivňuje vlastnosti nanočástic železa. Sulfidované nanočástice mohou oproti nemodifikovaným nanočásticím železa vykazovat odlišné koloidní chování, reaktivitu vůči vodě a polutantům a také toxicitu [130]. Vliv sulfidace na interakci nanočástic železa s těžkými kovy je diskutován v kapitole 2.4.1.

Mezi hlavní důvody zvýšené efektivity degradace organických polutantů (především trichlorethylenu, TCE) pomocí částic S-nZVI bývá nejčastěji uváděno omezení interakce částic s vodou. Zabráněním reduktivnímu rozkladu vody za vývinu plynného vodíku (obr. 5.1) je dosaženo zvýšení selektivity vzhledem k reakcím vedoucím k degradaci polutantů [138,141] a také prodloužení doby života částic, tj. uchování obsahu elementárního železa po delší dobu [142]. Omezení interakce s vodou je zřejmě důsledkem inhibičního efektu síry na rekombinaci atomárního vodíku, který je klíčovým prvkem nepřímé redukce TCE [131].

Další vlastností částic S-nZVI, která může pozitivně ovlivňovat jejich efektivitu při degradaci polutantů, je zvýšená hydrofobicita, projevující se omezením interakce s vodou [138] a zvýšením reaktivity vůči hydrofobním (málo polárním) polutantům, např. TCE [131,143]. Naopak reaktivita vůči hydrofilním (polárním) polutantům, např. dusičnanům klesá [131,143]. Naměřené hodnoty kontaktního úhlu vody (metoda sedící kapky) na částicích S-nZVI slisovaných do tablet přesahovaly 90° (obvykle udávaná hranice mezi hydrofilními a hydrofobními povrchy), pokud byly připraveny jednostupňovou syntézou. Tablety z částic syntetizovaných dvoustupňově byly hydrofilní s kontaktním úhlem okolo 36°; kontaktní úhel vody na tabletách z nemodifikovaných částic byl přibližně poloviční (18°) [143].

Toxicita částic S-nZVI je zatím málo prozkoumána. Výsledky dosud publikovaných studií ukazují na nižší nebo srovnatelnou míru toxicity tohoto materiálu v porovnání s nemodifikovanými částicemi. Y. Cheng *et al.* studovali toxicitu částic S-nZVI vůči bakteriím druhu *Escherichia coli* vyvolanou pravděpodobně oxidativním stresem a pozorovali pokles toxicity se zvyšujícím se poměrem S/Fe [144]. Podle Y. Han *et al.* naopak sulfidace cytotoxicitu částic nZVI výrazně neovlivňuje a v přítomnosti huminových kyselin (přirozené složky půd) u obou materiálů cytotoxicita klesá [145]. J. Semerád *et al.* hodnotili míru oxidativního stresu působícího na bakterie *Pseudomonas putida* [7]. Stanovením koncentrace

malondialdehydu (biomarker oxidativního stresu) produkovaného bakteriemi demonstrovali toxicitu částic nZVI a S-nZVI v koncentracích nad 100 $mg \cdot l^{-1}$ a snížení toxicity při vyšším poměru S/Fe a při interakci s částicemi, které byly vystaveny stárnutí ve vodě po dobu přes 14 dní. Z. Han *et al.* 2021 pozorovali snížení mortality žížaly hnojní (*Eisenia fetida*) v testech s umělou půdou obsahující 50 ppm As a 0,3 % S-nZVI oproti situaci, kdy bylo použito stejné množství nemodifikovaných částic nZVI; délka trvání experimentu byla 28 dní [146].

2.4 Těžké kovy a nanočástice kovového železa

Světová zdravotnická organizace sestavila seznam deseti chemických látek, nebo jejich skupin, s nejzávažnějším dopadem na zdraví lidské populace (tab. 4). Čtyři prvky z tohoto seznamu jsou obvykle řazeny mezi tzv. těžké kovy. Ačkoliv se jedná o velmi rozšířený pojem, neexistuje jeho jednotná definice [147]. Jako těžké kovy jsou obvykle označovány prvky, které jsou spojovány se znečištěním životního prostředí vzhledem k (potenciálně) toxickým účinkům a které mají za normálních podmínek kovový nebo polokovový charakter. Tento pojem je užíván bez ohledu na to, že jak znečištění, tak toxicita souvisí zpravidla s různými formami těchto prvků (např. ionty ve vodné fázi, organokovové sloučeniny), nikoliv s elementárními (polo)kovy. Jako alternativa se využívá označení potenciálně toxické prvky (*potentially toxic elements*, PTE) [148], ovšem ani tento pojem není patřičně vymezen.

Tab. 4: Deset chemických látek a jejich skupin s prokázaným nejzávažnějším dopadem na veřejné zdraví podle světové zdravotnické organizace [149]

Polutanty v atmosféře
Arsen
Azbest
Benzen
Kadmium
Dioxiny a další perzistentní organické polutanty, např. polychlorované bifenyly
Fluoridy
Olovo
Rtuť
Pesticidy

* Těžké kovy zvýrazněny tučně

Těžké kovy a jejich sloučeniny se ve vodném prostředí vyskytují v různých formách. Mohou být rozpuštěné ve formě komplexních kationtů (např. $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cd(H_2O)_6Cl]^{+}$), oxoaniontů ($HAsO_4^{2-}$, CrO_4^{2-}) nebo neutrálních molekul (H_3AsO_3, $HgCl_2$, $Pb(CH_2CH_3)_4$) Další formou jsou částice, tvořené oxidy, hydroxidy, sulfidy nebo např. uhličitany, a také ionty nebo molekuly adsorbované na povrchu částic. Forma, v jaké se daný kov vyskytuje, úzce souvisí s mírou environmentálního a zdravotního rizika. Nejzávažnější riziko představují zpravidla rozpuštěné těžké kovy a jejich sloučeniny. Důvodem je jejich vysoká mobilita a biologická dostupnost [150]. Z výše uvedeného vyplývají základní principy, na nichž jsou založeny metody eliminace rizika spojeného s přítomností těžkých kovů: převedení na nerozpustnou formu (srážení) a adsorpce na vhodné pevné látce. Kromě srážení a adsorpce patří mezi základní principy současných metod iontová výměna, membránová separace, flotace a elektrochemické procesy [151].

2.4.1 Mechanismy odstranění těžkých kovů z vodných roztoků pomocí nanočástic kovového železa

Interakce iontů těžkých kovů s nanočásticemi železa se odehrává převážně na fázovém rozhraní roztoku a pevné fáze. Povrch částic (kap. 2.2.2) je tvořen produkty koroze kovového železa (oxidy, hydroxidy a hydroxid-oxidy). V případě, že se ionty dostatečně přiblíží k povrchu částic nZVI, může dojít k řadě jevů. Jsou to zejména: a) adsorpce iontů na oxidických sloučeninách, b) tvorba sraženiny na povrchu částic, případně spolusrážení s rozpuštěnými formami železa, c) redukce a depozice těžkého kovu v elementární formě, nebo ve formě málo rozpustné sloučeniny, d) difúze těžkého kovu povrchovou vrstvou částice.

Adsorpci iontů na oxidech železa lze popsat stejným způsobem jako tvorbu koordinačních (komplexních) sloučenin v roztocích [152]. Klíčovou úlohu v tomto procesu zastávají povrchové hydroxylové skupiny (jejich původ je popsán v kap. 2.2.3). Adsorpce kationtů je tedy interakce mezi donorovými atomy kyslíku povrchových –OH skupin a akceptorovými atomy kovu v roztoku. Při adsorpci aniontů vystupují jako donory elektronového páru atomy kyslíku daného aniontu a jeho akceptory jsou atomy kovu na povrchu. Tyto interakce lze obecně popsat např. rovnicemi 2.14.–2.17.

$$\equiv \mathrm{FeOH} + \mathrm{M}^{z+}(aq) \rightleftharpoons \equiv \mathrm{FeOM}^{(z-1)+} + \mathrm{H}^{+}(aq) \qquad 2.14$$

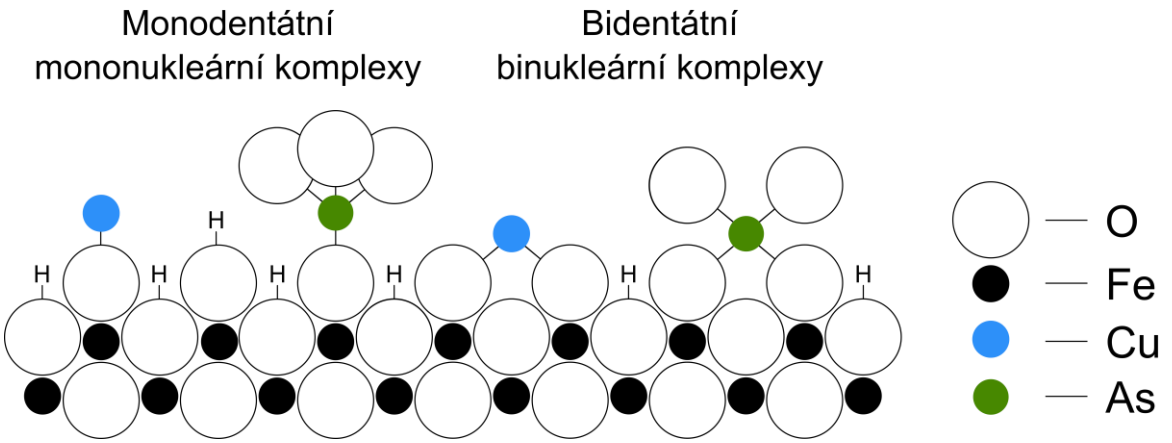
$$\equiv (\mathrm{FeOH})_2 + \mathrm{M}^{z+}(aq) \rightleftharpoons \equiv (\mathrm{FeO})_2\mathrm{M}^{(z-2)+} + 2\mathrm{H}^{+}(aq) \qquad 2.15$$

$$\equiv \mathrm{FeOH} + \mathrm{L}^{-}(aq) \rightleftharpoons \equiv \mathrm{FeL} + \mathrm{OH}^{-}(aq) \qquad 2.16$$

$$\equiv (\mathrm{FeOH})_2 + \mathrm{L}^{-}(aq) \rightleftharpoons \equiv \mathrm{Fe_2L}^{+} + 2\mathrm{OH}^{-}(aq) \qquad 2.17$$

Povrchové komplexy mohou být z hlediska struktury jednoduché monodentátní (ligand vytváří s centrálním atomem jednu vazbu) mononukleární (ligand se váže k jednomu centrálnímu atomu), např. $\equiv$FeOCu^{+}. Stejně tak ale mohou vznikat složitější polydentátní polynukleární (vícejaderné) komplexy, např. tridentátní binukleární komplex ($\equiv$Fe$_3$O(OH)$_2$)Cu$_2$(OH)$_3^0$ [153]. Ke studiu těchto struktur se využívají pokročilé metody rentgenové absorpční spektrometrie a výpočetní metody vycházející např. z teorie funkcionálu hustoty (DFT). Příklad adsorbovaných měďnatých a arseničnanových iontů je uveden na obr. 10.

Všechny výše uvedené poznatky se váží k tzv. specifické adsorpci. Tento jev charakterizuje vznik chemické vazby mezi adsorbátem (ionty kovů v roztoku) a adsorbentem s vysokým podílem kovalence, a proto je možné jej označit jako chemickou adsorpci (chemisorpci). Dalším typem adsorpce je pak tzv. nespecifická adsorpce, která je důsledkem elektrostatické interakce mezi adsorbátem a adsorbentem nesoucími navzájem opačné elektrické náboje. V tomto případě nedochází ke vzniku kovalentní vazby; taková adsorpce je označována jako fyzikální (někdy také fyzisorpce). Při chemické adsorpci vznikají tzv. vnitřní (*inner-sphere)* komplexy, při fyzikální adsorpci vznikají tzv. vnější (*outer-sphere*) komplexy. U vnějších komplexů není interakce mezi centrálním atomem a ligandem přímá, nýbrž zprostředkovaná jednou nebo více molekulami vody [154].



Obr. 10: Specifická adsorpce iontů těžkých kovů na oxidech železa. Na fázovém rozhraní probíhají komplexotvorné reakce. Ionty Cu^{2+} a AsO$_4^{3-}$ mohou tvořit např. komplexy $\equiv$FeOCu^{+}, $\equiv$FeOAsO$_3^{2-}$, $\equiv$(FeO)$_2$Cu, $\equiv$(FeO)$_2$AsO$_2^{-}$. Pro větší přehlednost nejsou u atomů mědi vyobrazeny komplexně vázané molekuly vody.

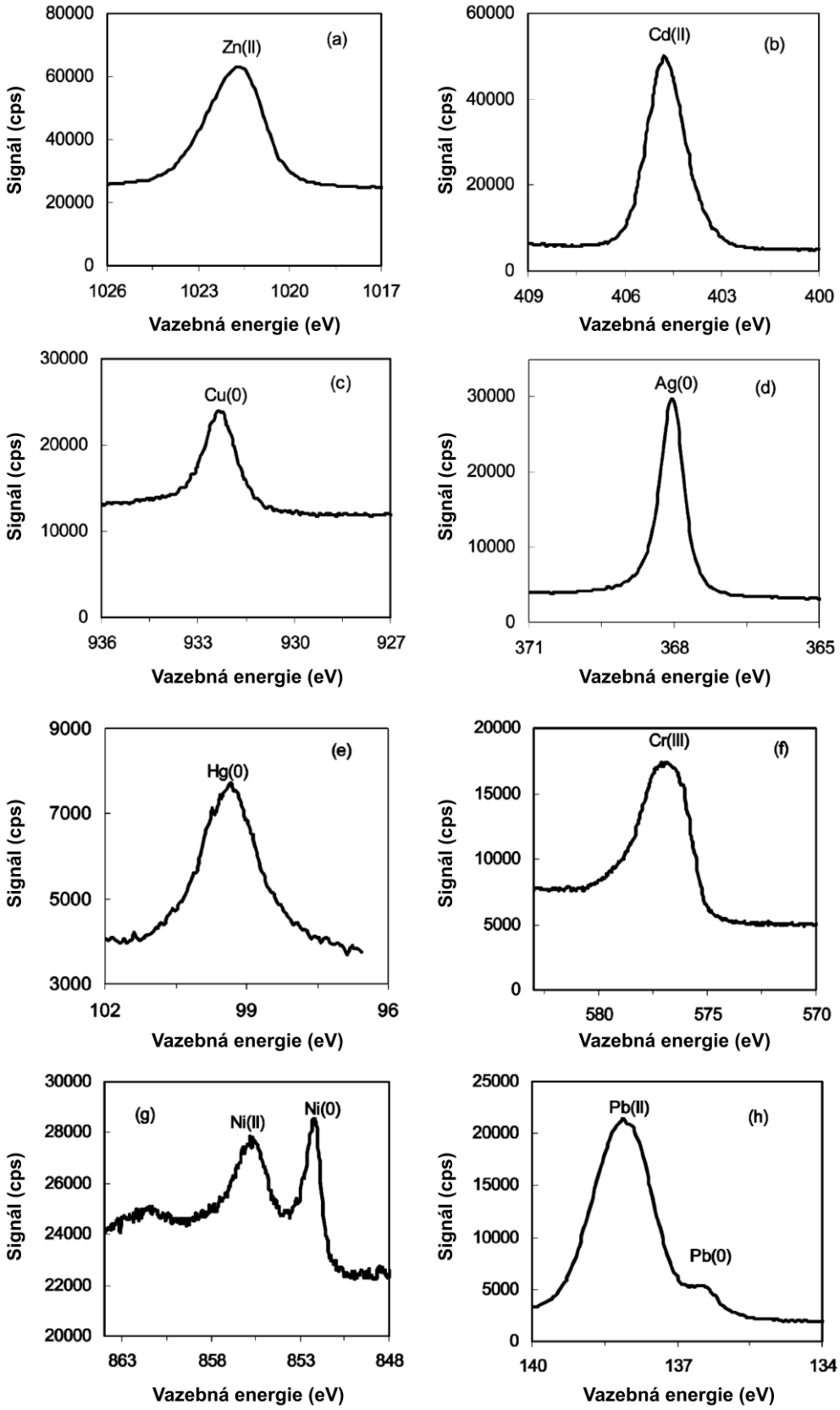
Specifická adsorpce na rozdíl od nespecifické adsorpce není omezena podmínkou opačného náboje adsorbátu a adsorbentu. Může tak docházet k adsorpci iontů na neutrální povrch, adsorpci kationtů na kladně nabitý povrch a aniontů na záporně nabitý povrch. Vyplývá to z příspěvků chemických (specifických) a elektrostatických interakcí k celkové Gibbsově adsorpční energii ΔG_{ads}, kdy chemický příspěvek v případě specifické adsorpce převažuje. Adsorpce je samovolný proces, hodnota ΔG_{ads} je proto záporná.

Adsorpcí iontů dochází v roztoku ke změnám pH. Z rovnic 2.14–2.17 vyplývá, že adsorpce kationtů může být spojena se snížením pH, kdežto adsorpce aniontů se zvýšením pH. Nespecifická adsorpce aniontů může probíhat jen v prostředí s pH menším, než je *pzc* (viz kap 2.2.3) adsorbentu, tzn. je-li povrch nabitý kladně [97].

Dalším mechanismem interakce iontů těžkých kovů s oxidy železa je tvorba sraženiny (precipitace) [155]. Od běžné adsorpce se odlišuje tvorbou nové pevné fáze na povrchu. Tyto jevy lze experimentálně odlišit mj. ze závislosti zbytkové koncentrace adsorbátu v roztoku na zeta potenciálu (míra povrchového náboje): tvorba sraženiny se projeví ustálením počátečního lineárního poklesu zeta potenciálu s klesajícím množstvím adsorbátu v roztoku (složení povrchu se při srážení dále nemění, proto je konstantní i zeta potenciál) [156].

Redukce těžkých kovů nanočásticemi železa je možná (z hlediska termodynamiky), je-li standardní oxidačně-redukční potenciál příslušné poloreakce (např. redukce $Cr^{VI}O_4^{2-}$ na Cr^{3+}, Cu^{2+} na Cu^0) vyšší, než je jeho hodnota pro poloreakci $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$ (−0,447 V [60]). V případě zmiňované redukce chromanů, CrO_4^{2-}, je samotná redukce zpravidla spojena se srážením $Cr(OH)_3$, případně spolusrážením s Fe^{3+} ionty za vzniku směsných hydroxidů nebo hydroxid-oxidů [5]. U iontů ušlechtilých kovů s vysokým standardním oxidačně-redukčním potenciálem může být redukce primárním mechanismem jejich odstranění z roztoku [5]. Redukce řady těžkých kovů v přítomnosti částic nZVI byla experimentálně prokázána [157–159].

Mezi vhodné metody, jimiž lze analyzovat složení částic po reakci s těžkými kovy patří rentgenová prášková difrakce (XRD) a rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS). Metoda XRD umožňuje identifikaci krystalických fází; z difrakčních záznamů je tedy možné získat informaci o proběhlé redukci na elementární kov nebo např. o vzniku některého oxidu či hydroxidu, jsou-li přítomny v krystalické formě. Na rozdíl od XRD je metoda XPS povrchově citlivá. Informace o zastoupení prvků a jejich oxidačním stavu získané pomocí XPS odpovídají povrchové vrstvě analyzovaného materiálu do hloubky zpravidla jednotek nm [160]. Analýzu povrchu částic nZVI po reakci s těžkými kovy pomocí XPS uvádí obr. 11.

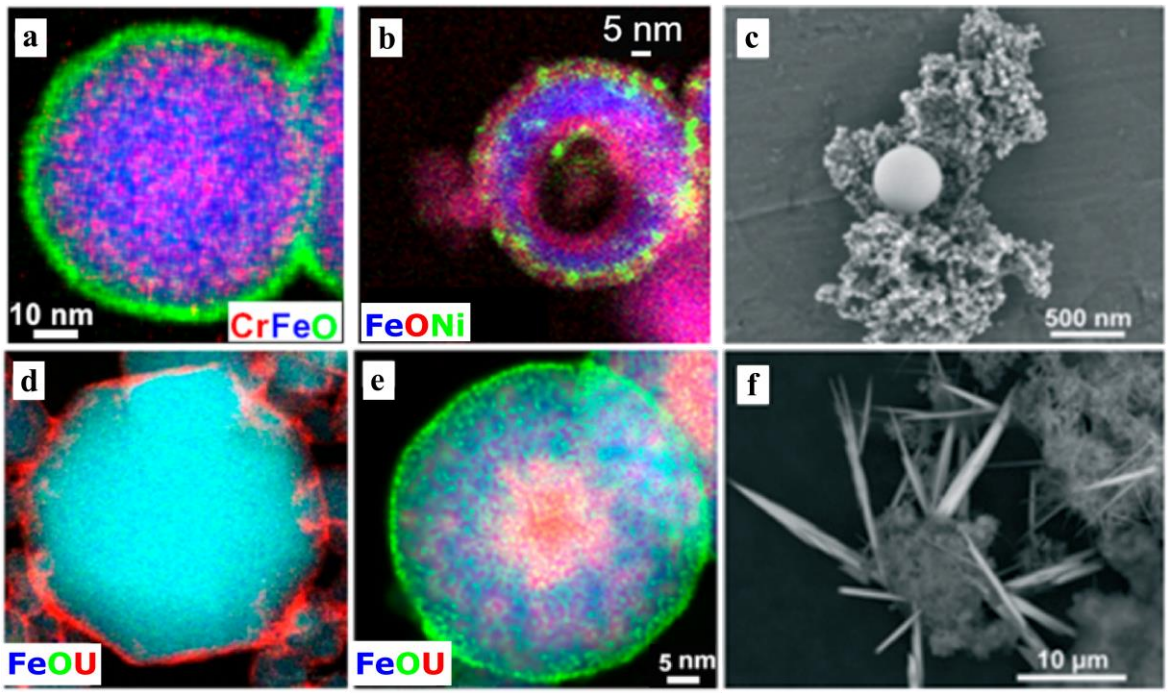


Obr. 11: XPS spektra s vysokým rozlišením pro těžké kovy na povrchu částic nZVI: a) Zn $2p_{3/2}$, b) Cd $3d_{5/2}$, c) Cu $2p_{3/2}$, d) Ag $3d_{5/2}$, e) Hg $4f_{7/2}$, f) Cr $2p_{3/2}$, g) Ni $2p_{3/2}$, h) Pb $4f_{7/2}$. Počáteční koncentrace částic nZVI byla 5 g/l, koncentrace každého těžkého kovu 1 $g \cdot l^{-1}$. Experiment probíhal v deionizované vodě po dobu 3 h kromě Pb (10 min) a Hg (1 h). Převzato z [157] a upraveno.

Principem XPS je detekce elektronů emitovaných ze vzorku po interakci s fotony rentgenového záření (vnější fotoelektrický jev). Z kinetické energie detekovaných elektronů lze získat hodnoty vazebné energie, které odpovídají prvkům, z jejichž atomů byly elektrony emitovány. Intenzita signálu na detektoru elektronů (počty zaznamenaných impulzů za sekundu) je sledována v úzkých intervalech kinetické (přeneseně vazebné) energie vybraných analyzátorem, jež ve výsledku tvoří spektrum. Obvykle je nejprve získáno tzv. přehledové spektrum, obsahující informace o přítomnosti a zastoupení všech prvků, které jsou předmětem následné analýzy. Dále je možné pro vybrané prvky zaznamenat spektra s vysokým rozlišením. Zobrazené pásy lze vhodně proložit křivkami (případně provést rozklad, tzv. dekonvoluci, jednoho pásu pomocí několika křivek) a určit hodnoty vazebných energií v jejich maximech. Tyto hodnoty se mohou lišit pro různé oxidační stavy daného prvku. Tak je možné např. určit, zda došlo k redukci daného těžkého kovu či nikoliv.

Počáteční fáze interakce těžkých kovů s nanočásticemi železa je obvykle relativně rychlý proces. K nejvýraznějšímu poklesu koncentrace iontů těžkých kovů v disperzi částic nZVI dochází v řádu minut až hodin. V té době probíhá adsorpce, srážení, redukce a depozice na povrchu částic. Tyto procesy mohou probíhat současně a s rozdílnou intenzitou. Přítomnost těžkých kovů může dále vyvolat změny částic, a to jak v morfologii (tvar částic), tak v distribuci prvků v rámci celého objemu částic. Strukturní změny již byly pozorovány u mnoha těžkých kovů pomocí prvkového mapování na základě mikroskopických metod s vysokým rozlišením (skenovací transmisní elektronová mikroskopie, STEM) společně s prvkovou analýzou zobrazované plochy rentgenovou fluorescenční spektrometrií.

Difúze těžkého kovu směrem ke středu částic nZVI byla pozorována při interakci s oxoanionty arsenu v oxidačním stupni III nebo V [159,161]. U adsorbovaných aniontů zde částečně dochází k redukci až na elementární arsen, který pak vytváří souvislou vrstvu na rozhraní mezi jádrem částic (Fe^0) a oxidickými sloučeninami na povrchu. Podobně se chovají také anionty Cr(VI). Redukce Cr(VI) na $Cr(OH)_3$ je následována difúzí ke středu částic, Cr(III) je však přítomen v celém objemu jádra (obr. 12.a) [162]. V případě vyššího poměru Cr a Fe (více než 0,01) již tato difúze neprobíhá – dochází naopak k pasivaci povrchu částic vrstvou hydroxidů nebo hydroxid-oxidů Fe(III) a Cr(III), jež zabraňuje další korozi kovového železa [162]. Seleničitanové anionty, SeO_3^{2-}, mohou být v přítomnosti částic nZVI redukovány na elementární selen. Se^0 se nemusí stát součástí struktury částic nZVI, ale může vytvářet izolované částice sférického tvaru (obr. 12.c), větší než původní částice nZVI, nebo také krystaly jehličkovitého tvaru o délce v řádu desítek μm (obr. 12.f) [163].



Obr. 12: Vzhled částic nZVI po reakci s těžkými kovy. Prvkové mapování pomocí STEM-EDS: a) reakce s $K_2Cr_2O_7$, b) reakce s $NiCl_2$, d) částice hematitu (α-Fe_2O_3) a e) nZVI po reakci s $\cdot UO_2(NO_3)_2$. Snímky d, e jsou ve stejném měřítku. c, f) snímky částic po reakci s Na_2SeO_3 pořízené pomocí SEM. Doba reakce byla ve všech případech 24 h. Převzato z [68] (snímek a), [164] (b), [163] (c,f) a [165] (d,e).

Rozmanité struktury vznikají také po interakci částic nZVI s kationty těžkých kovů. Ionty Ni^{2+} se adsorbují a částečně redukují na povrchu částic a spíše než souvislou vrstvu vytváří izolované oblasti (obr. 12.b) [68,164]. V průběhu reakce může ve středu částic vznikat dutina. Podobné nanostruktury na povrchu částic nZVI mohou vznikat redukcí iontů Ag^+ na elementární Ag [68,166]. Ionty uranylu(VI), UO_2^{2+}, mohou být v přítomnosti částic nZVI redukovány na omezeně rozpustné sloučeniny např. sloučeniny uranylu(V), UO_2^+. Nejvyšší zastoupení uranu po 24 h reakce bylo zjištěno ve středu částic nZVI (obr. 12.e), srovnávací experiment s nanočásticemi hematitu (α-Fe_2O_3) ukázal pouze adsorpci na povrchu částic (obr. 12.d) [165].

Interakce těžkých kovů se sulfidovanými nanočásticemi železa je studována po dobu posledních deseti let (první publikace roku 2013). Většina publikací uvádí experimenty s částicemi připravenými borohydridovou metodou, ať už jednostupňově (kapitola 2.3.1), nebo sulfidací připravených částic $nZVI^B$ [13]. Publikovaných poznatků o interakci těžkých kovů se sulfidovanými částicemi $nZVI^H$ (syntetizovaných redukcí prekurzorů v pevné fázi vodíkem za vysokých teplot) je dosud minimum. Na základě kinetických experimentů bylo zjištěno rychlejší odstranění těžkých kovů z roztoku pomocí částic S-nZVI oproti nemodifi-

kovaným částicím nZVI, např. [134,167,168]. Významný vliv na rychlost odstranění (vyjádřeno hodnotou rychlostní konstanty) má poměr S a Fe při syntéze částic, přičemž tato závislost může mít různý průběh: se zvyšujícím se poměrem S a Fe rychlost odstranění kovů nejprve roste, následně dosáhne maxima a opět klesá [134,169]. Tento typ závislosti je obdobný tzv. vulkánovým grafům, demonstrujícím Sabatierův princip v katalýze (závislost účinnosti katalyzátoru na síle interakce mezi katalyzátorem a substrátem, kdy je pro dosažení nejvyšší účinnosti potřeba zajistit, aby interakce nebyla příliš silná ani příliš slabá [170, s. 65]). Dále může být pozorováno při určitém poměru S a Fe minimum a oběma směry může rychlost odstranění kovů růst [171], záleží ovšem na podmínkách experimentu, zkoumaném rozsahu poměrů S/Fe a druhu polutantu.

Mechanismy interakce částic S-nZVI s těžkými kovy lze interpretovat kombinací příspěvků interakce s nemodifikovanými částicemi nZVI a s FeS, a synergického působení FeS--nZVI. Stejně jako v případě interakce s částicemi nZVI zde dochází k adsorpci na oxidické sloučeniny vzniklé korozí elementárního železa, srážení, spolusrážení a oxidačně-redukčním reakcím. Adsorpce může probíhat zároveň na FeS a vzhledem k významné afinitě většiny těžkých kovů k síře může být tato adsorpce preferována. Příspěvkem FeS je také tvorba málo rozpustných sulfidů těžkých kovů v důsledku substitučních reakcí. V publikaci L. Liang *et al.* 2021 je demonstrována souvislost vyššího zastoupení síry ve formě sulfidů na povrchu částic (stanoveno pomocí XPS) s nižší hodnotou součinu rozpustnosti sulfidu daného těžkého kovu [172]. U kovů, jejichž sulfidy a hydroxidy mají srovnatelnou hodnotu součinu rozpustnosti (Ni, Zn) zde byl zjištěn negativní vliv sulfidace na účinnost jejich odstranění [172]. FeS může rovněž vystupovat jako redukční činidlo. Při interakci s roztokem dichromanu draselného, $K_2Cr_2O_7$, byl pozorován pokles zastoupení sulfidů na povrchu částic, jež mohly být oxidovány až na sírany [173]. FeS může dále přispět k redukci těžkých kovů také tím, že působí inhibičně na reakci kovového železa s vodou (zvýšení selektivity [174]), a zároveň svou elektrickou vodivostí zprostředkovat transport elektronů z jádra částice nZVI na její povrch [130].

Využití částic nZVI pro odstranění iontů těžkých kovů z vod je spojeno s rizikem jejich zpětného uvolnění (remobilizací). Těžké kovy mohou být vlivem částic nZVI vždy jen imobilizovány, nikoli zcela odstraněny jako např. některé organické kontaminanty (TCE), které se chemicky degradují. Míra remobilizace závisí mimo jiné na pH; zatímco v zásaditém prostředí je omezena, kyselé prostředí ji naopak v různé míře pro různé těžké kovy podporuje [175]. Vzhledem k tomu, že interakce těžkých kovů se sulfidovanými nanočásticemi železa

může vést ke stabilnějším produktům (sulfidům), lze v případě S-nZVI očekávat vyšší odolnost vůči jejich remobilizaci [130]. Y. Liu *et al.* 2022 využili sulfidované mikročástice železa k odstranění Pb, Zn, Cd, a As ve formě komplexních sloučenin s huminovými kyselinami; po 60 min reakce částice odseparovali a dávkovali do deionizované vody zbavené rozpuštěného kyslíku [176]. Během 30 dní pak nezjistili téměř žádné množství těžkých kovů uvolněných do vodného prostředí.

2.4.2 Adsorpční kinetika

Schopnost nanočástic železa odstraňovat ionty těžkých kovů z vodných roztoků je možné vyhodnotit kinetickými experimenty. Tyto experimenty se obvykle realizují ve vsádkovém režimu: ve vhodných nádobách je smícháno zvolené množství roztoku soli daného těžkého kovu v deionizované vodě (případně v syntetické podzemní vodě, nebo přímo v kontaminované vodě odebrané na reálné lokalitě) se známým množstvím částic nZVI. Připravené disperze v uzavřených nádobách jsou míchány a ve stanovených intervalech jsou z nich odebírány vzorky pro analýzu zbytkové koncentrace daného těžkého kovu. Získaná data je možné vyjádřit např. jako poměr zbytkové koncentrace v čase *t* (c_t) a počáteční koncentrace c_0 nebo jako adsorbované množství (někdy také označováno jako adsorpční kapacita) těžkého kovu v čase *t* (q_t) podle následujícího vztahu:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \qquad 2.18$$

Hodnoty q_t se zpravidla udávají v mg těžkého kovu vztažených na 1 g adsorbentu ($mg \cdot g^{-1}$). V uvedeném vztahu 2.18 je proto vhodné dosazovat hodnoty koncentrace v $mg \cdot l^{-1}$ objem *V* reakční směsi v l a hmotnost *m* adsorbentu v g.

Závislost adsorbovaného množství na čase popisují modely adsorpční kinetiky. Existuje velké množství kinetických modelů; mezi nejčastěji používané patří kinetika pseudoprvního (PFO) a pseudodruhého řádu (PSO) [177]. Předpona pseudo- se zde uvádí pro odlišení od modelů reakční kinetiky využívané k popisu reakcí v homogenních systémech. Kinetickou rovnici pseudoprvního řádu odvodil S. Lagergren roku 1898 [178]. Podle Lagergrena je změna adsorbovaného množství q_t s časem úměrná dostupnému množství aktivních míst adsorbentu (vyjádřeno jako rozdíl adsorbovaného množství v rovnováze, q_e, a adsorbovaného množství q_t); konstantou úměrnosti je kinetická konstanta k_1 (v jednotkách t^{-1}).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad 2.19$$

Integrací rovnice 2.19 v mezích $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, $t = 0$ a $t = t$ získáme vztah 2.20, který lze linearizovat do tvaru daného rovnicí 2.21 [179].

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \qquad 2.20$$

$$\ln\frac{q_e}{q_e - q_t} = k_1 t \qquad 2.21$$

Adsorpční kinetika pseudodruhého řádu podle Y. S. Ho a G. McKay 1999 považuje změnu q_t s časem úměrnou druhé mocnině dostupného množství aktivních míst (rovnice 2.22) [180].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad 2.22$$

Integrální tvar kinetické rovnice pseudodruhého řádu je vztah 2.23, který lze několika způsoby linearizovat (nejužívanější je vztah 2.24) [177].

$$q_t = \frac{{q_e}^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \qquad 2.23$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 {q_e}^2} \qquad 2.24$$

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použitý materiál

Seznam chemických látek, využitých při kinetických experimentech, je uveden v tab. 5. Veškeré experimenty byly realizovány s nanočásticemi železa získanými termickou redukcí oxidů železa v pevné fázi vodíkem (typ $nZVI^{H}$). Jako výchozí materiál byl zvolen produkt NANOFER 25P, který obsahuje minimálně 80 hmot. % elementárního železa a až 20 % magnetitu (Fe_3O_4) [182]; dále může obsahovat wüstit (FeO), jehož přítomnost je dána neúplnou redukcí prekurzoru ve výrobním procesu [109]. Jedná se o pyroforický práškový materiál černošedé barvy, uchovávaný v inertní atmosféře. Velikost specifické plochy povrchu částic je přibližně 25 $m^2 \cdot g^{-1}$, medián velikosti částic (D50) je menší než 50 nm [182].

Tab. 5: Přehled použitých chemických látek

Název látky, vzorec, čistota	**Výrobce/dodavatel**
NANOFER 25P, č. š. 409	NANO IRON, Česká republika
chlorid nikelnatý (bezvodý), $NiCl_2$, ≥ 98 %	Sigma-Aldrich, UK
chlorid měďnatý (bezvodý), $CuCl_2$, ≥ 98 %	Sigma-Aldrich
trihydrát octanu olovnatého, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, ≥ 99 %	Sigma-Aldrich, Německo
dihydrát chloridu kademnatého, $CdCl_2 \cdot 2H_2O$, ≥ 96 %	Lach-Ner, Česká republika
heptahydrát hydrogenarseničnanu sodného, $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, ≥ 98 %	Sigma-Aldrich
nonahydrát sulfidu sodného, $Na_2S \cdot 9H_2O$, ≥ 98 %	Alfa Aesar, Německo
dihydrogenfosforečnan amonný, $NH_4H_2PO_4$, modifikátor matrice pro AAS, 40% vodný roztok, 99,999 %	Fluka Analytikal, USA
dusičnan hořečnatý, $Mg(NO)_3$, modifikátor matrice pro AAS, roztok o koncentraci (10,0 ±0,3) $g \cdot l^{-1}$ v ~17% HNO_3	Sigma-Aldrich, Švýcarsko
dusičnan palladnatý, $Pd(NO)_3$, modifikátor matrice pro AAS, roztok o koncentraci (10,0 ±0,3) $g \cdot l^{-1}$ v ~17% HNO_3	Sigma-Aldrich, Německo
kyselina dusičná, HNO_3, 67–69 %, ANALPURE, obsah kovů maximálně 1 ppb	ANALYTIKA, Česká republika
kalibrační standardy Ni, Cu, Pb, Cd a As pro AAS, (1000 ±4) $mg \cdot l^{-1}$, TraceCERT	Fluka Analytikal, Švýcarsko

3.2 Použité metody

Všechny operace s pyroforickými částicemi byly prováděny v inertní atmosféře (N_2) v rukavicovém boxu (Jacomex, Francie). Po převedení práškového materiálu do vodné fáze byla provedena dispergace pomocí homogenizátoru T 10 basic ULTRA-TURRAX (IKA-Werke, Německo) s hlavicí S 10 N – 8 G, vždy po dobu 2 min při 10 900 ot·min^{-1} ±6 %. Dispergace byla prováděna v rukavicovém boxu (Sylatech, Německo) s inertní atmosférou N_2). Disperze byly vždy čerstvě připravovány v deionizované vodě zbavené rozpuštěného kyslíku. Rozpuštěný kyslík byl odstraňován probubláváním dusíku deionizovanou vodou ve skleněné lahvi se šroubovacím uzávěrem se závitem GL 45 a nasazeným promývacím nástavcem dle Drechsela (někdy také Drechslera) zakončeným fritou po dobu přibližně 30 min.

Disperze ve skleněných vialkách o objemu přibližně 62 ml s uzávěry se septy (silikon s povrchovou vrstvou PTFE) byly míchány pomocí vertikálního rotátoru PTR-35 (Grant Instruments, UK) s orbitálním pohybem při 15 ot·min^{-1}.

3.2.1 Kinetické experimenty s částicemi nZVI a S-nZVI a těžkými kovy

Pro porovnání schopnosti sulfidovaných nanočástic železa odstraňovat těžké kovy z vodných roztoků byla navržena série kinetických experimentů s pěti zástupci této skupiny polutantů. Vhodné podmínky (zejména koncentrace kovů a částic) byly testovány nejprve na nemodifikovaných částicích nZVI a poté byly experiment zopakovány za totožných podmínek se sulfidovanými částicemi. Jako modelové polutanty byly zvoleny nikl, měď, olovo, kadmium a arsen ve formě vodných roztoků rozpustných solí $NiCl_2$, $CuCl_2$, $Pb(CH_3COO)_2$, $CdCl_2$ a Na_2HAsO_4. Chloridy kovů byly vybrány proto, že ionty Cl^- v roztoku obvykle nepodléhají oxidačně-redukčním reakcím; místo omezeně rozpustného chloridu olovnatého byl použit octan olovnatý. Experimenty byly realizovány za anoxických podmínek.

Přehled koncentrací částic nZVI a těžkých kovů je uveden v tab. 6. Experimenty podle následujícího postupu byly prováděny pro každý polutant zvlášť. V rukavicovém boxu byl vždy nejprve připraven zásobní roztok soli daného těžkého kovu v deionizované vodě zbavené rozpuštěného kyslíku (dále uváděno jako „DO/DI voda“). Koncentrace zásobních roztoků Ni(II), Cu(II) a Pb(II) byla 600 mg·l^{-1}, v případě Cd(II) 200 mg·l^{-1} a As(V) 100 mg·l^{-1}.

Do šesti skleněných vialek o objemu přibližně 62 ml bylo odměřeno 50 ml DO/DI vody pomocí odměrného válce a přidáno 10 ml zásobního roztoku soli daného těžkého kovu.

Tab. 6: Koncentrace částic nZVI (c_{nZVI}) a těžkých kovů (c_{Me}) v kinetických experimentech. Hodnoty c_{Me} jsou vyjádřeny jako koncentrace daného prvku, tj. Ni, Cu, Pb, Cd a As.

Polutant	c_{nZVI} **(mg·l^{-1})**	c_{Me} **(mg·l^{-1})**	**Hmotnostní poměr nZVI : Me**
Ni(II)	1 000	100	10 : 1
Cu(II)	100	100	1 : 1
Pb(II)	100	100	1 : 1
Cd(II)	1 000	33	30 : 1
As(V)	1 000	100	10 : 1

Výsledná koncentrace kovů ve vialkách tak byla 100 mg·l^{-1} (33 mg·l^{-1} v případě Cd(II)). V zásobním roztoku As(V) bylo (mimo rukavicový box) upraveno pH na hodnotu 5,5 pomocí přibližně 0,1M-HCl. Pro zajištění anoxických podmínek byl do roztoku As(V) po úpravě pH opět vháněn dusík po dobu 15 min. Do vialek v rukavicovém boxu pak bylo odměřeno vždy 60 ml takto připraveného roztoku As(V).

Práškový materiál NANOFER 25P (1,0 g) byl v rukavicovém boxu navážen do polystyrenové zkumavky a po přidání 4 ml DO/DI vody byl po dobu 2 min dispergován. Takto byla připravena 20% disperze částic nZVI. Z této disperze bylo do vialek s roztoky solí těžkých kovů převedeno 25 µl v případě Cu(II) a Pb(II), 250 µl v případě Ni(II), Cd(II) a As(V).

Sulfidace částic nZVI byla provedena přidáním roztoku Na_2S (74,9 mg $Na_2S{\cdot}9H_2O$ ve 400 µl DO/DI vody) do disperze 1,0 g NANOFER 25P v 3,6 ml DO/DI vody (předem dispergováno po dobu 1 min) a následnou dispergací po dobu 1 min. Zkumavka s disperzí uzavřená polyethylenovým uzávěrem byla poté na 30 min umístěna do vertikálního rotátoru při 30 ot·min^{-1}. Takto byly připraveny částice S-nZVI s poměrem nZVI a síry 100 : 1. Částice S-nZVI byly před přidáním do vialek s roztoky solí těžkých kovů promyty DO/DI vodou: částice byly nejprve přiložením permanentního magnetu odděleny a vodná fáze převedena do odměrného válce o objemu 10 ml. Poté byl přidán příslušný objem čisté DO/DI vody, zkumavka protřepána, částice opět pomocí magnetu odděleny, vodná fáze převedena do odměrného válce a opět přidán příslušný objem čisté DO/DI vody. Po protřepání pak byla do vialek s roztoky solí těžkých kovů převedena stejná množství jako v případě nemodifikovaných částic nZVI.

Disperze ve vialkách byly míchány prvních 15 min od přídavku částic (S-)nZVI uvnitř rukavicového boxu ručně, poté byly vialky umístěny do vertikálního rotátoru při 15 ot·min^{-1}. Uzávěry a hrdla vialek byly obaleny parafilmem.

Vzorky disperzí částic nZVI s těžkými kovy (přibližně 1,5 ml) byly odebírány uvnitř rukavicového boxu pomocí injekční stříkačky o objemu 2 ml. Vzorky byly odebírány ze tří vialek v intervalech 5, 15, 30, 45, 60, 90 a 120 min. Ihned poté byly vzorky zfiltrovány pomocí stříkačkových diskových mikrofiltrů LUT s hydrofilní membránou na bázi polyethersulfonu (PES); velikost pórů byla 0,45 μm. Po převedení do mikrozkumavek typu Eppendorf byly vzorky umístěny do chladničky. Zbylé tři vialky byly ponechány ve vertikálním rotátoru při 15 ot·min^{-1} po dobu 24 h a vzorky z nich byly odebírány jen po uplynutí této doby. Vzorky byly odebírány rovněž ze zásobních roztoků solí těžkých kovů.

Odděleně od kinetických experimentů bylo v disperzích o stejném složení provedeno měření pH a oxidačně-redukčního potenciálu. Hodnoty pH a ORP byly stanoveny v intervalu 120 min od přídavku částic (S-)nZVI. Částice (S-)nZVI byly před měřením vždy odděleny pomocí magnetu a vodná fáze byla převedena z vialky do kádinky. Hodnoty pH a ORP byly také stanoveny v čisté DO/DI vodě, v samotných roztocích solí těžkých kovů o koncentracích 100 mg·l^{-1} (33 mg·l^{-1} v případě Cd(II)) a v disperzích částic (S-)nZVI o koncentracích 100 mg·l^{-1} a 1 000 mg·l^{-1} v DO/DI vodě po uplynutí 120 min od jejich přípravy.

Hodnoty pH a oxidačně-redukčního potenciálu (ORP) byly zaznamenávány pomocí multimetru Multi 3630 IDS (WTW, Německo) s připojenými elektrodami pro měření pH (SenTix 940, WTW) a ORP (SenTix ORP-T 900, WTW). SenTix® 940 je kombinovaná elektroda s gelovým elektrolytem a plastovým tělem, SenTix® ORP-T 900 je kombinovaná elektroda obsahující platinovou měrnou elektrodu, argentochloridovou referenční elektrodu, roztok chloridu draselného o koncentraci 3 mol·dm^{-3} jako elektrolyt, skleněné tělo a keramické spojení s okolím. Elektroda pro měření pH byla kalibrována pomocí dvou standardizovaných roztoků s hodnotou pH 7,00 a 9,21. Zaznamenané hodnoty ORP (vztažené původně k argentochloridové referenční elektrodě) byly převedeny na hodnoty vztažené ke standardní vodíkové elektrodě (SHE) přičtením potenciálu referenční elektrody, 207 mV (hodnota platná pro 25 °C) [183]. K ověření správnosti měření ORP byl využit standardizovaný roztok s hodnotou ORP 427 mV vůči SHE.

3.2.2 Stanovení těžkých kovů metodou ETA-AAS

Stanovení koncentrace těžkých kovů v kinetických experimentech bylo provedeno metodou atomové absorpční spektrometrie (AAS). Použitý přístroj contrAA 600 (Analytik Jena, Německo) patří do kategorie spektrometrů s elektrotermickou atomizací (ETA), označovaných

v anglickojazyčné literatuře také jako spektrometry s grafitovou pecí (GF-AAS). Spektrometr využívá kontinuální zdroj záření, xenonovou výbojku, s rozsahem vlnových délek 185–900 nm. Kapalné vzorky jsou dávkovány automatickým podavačem MPE 60 (Analytik Jena) do transverzálně (příčně) vyhřívané grafitové kyvety (trubice) s vrstvou pyrolytického uhlíku na povrchu. Teplotní program zahrnuje kroky sušení, pyrolýzu, adaptaci plynu, atomizaci, čištění a chlazení (tab. 7). Teplotu jednotlivých kroků lze nastavit s přesností ± 1 °C a rampou (rychlostí nárůstu teploty) do 3 000 °C·s^{-1}, maximální dosažitelná teplota je 3 000 °C. Vizuální kontrolu dávkování vzorku a průběhu sušení umožňuje integrovaná kamera. Vnitřní i vnější povrch grafitové kyvety v atomizační hlavici je omýván proudem vysoce čistého argonu (čistota 5.0, tzn. 99,9990 %; Messer Technogas, Česká republika).

Selektivitu analýzy zajišťuje dvojitý monochromátor typu échelle s vysokým rozlišením ($\lambda/\Delta\lambda$ = 145 000), obsahující optický hranol z křemenného skla a difrakční mřížku typu échelle. Přesnost volby vlnové délky je zajištěna automatickou vnitřní kalibrací pomocí záření emitovaného integrovanou neonovou výbojkou.

Používaný spektrometr je vybaven polovodičovým CCD detektorem se zvýšenou citlivostí v UV oblasti spektra; rozlišení detektoru 2 pm/pixel při vlnové délce 200 nm. Detektor umožňuje zaznamenat nejen hodnotu intenzity zvolené absorpční čáry, ale současně i jejího okolí v rozsahu až 1 nm vlnové délky. Ze zaznamenaného spektra lze získat informace o přítomnosti spektrálních interferencí. Získané spektrum zároveň umožňuje přímou, simultánní korekci pozadí (nespektrální interference) [184]. Přístroj byl ovládán prostřednictvím programu Aspect CS, verze 2.2.2 (Analytik Jena).

Tab. 7: Teplotní program použitý při stanovení kovů metodou ETA-AAS

	Fáze	**Teplota (°C)**	**Teplotní rampa (°C·s^{-1})**	**Doba konstantní teploty (s)**
1	Sušení	80	6	20
2	Sušení	90	3	20
3	Sušení	110	5	10
4	Pyrolýza	350	50	20
5	Pyrolýza	1050[a]/1100[be]/800[c]/600[d]	300	10
6	Adaptace plynu*	1050[a]/1100[be]/800[c]/600[d]	0	5
7	Atomizace*	2300[a]/2000[b]/1500[c]/1200[d]/2200[e]	1500[abce]/1400[d]	5[a]/4[bce]/3[d]
8	Čištění	2450	500	4

* Průtok Ar v těchto fázích zastaven; [a] Ni; [b] Cu; [c] Pb; [d] Cd; [e] As

Tab. 8: Parametry stanovení kovů metodou ETA-AAS. Uvedena vlnová délka, při níž probíhalo měření, rozsah kalibrace s typem kalibrační křivky a použitý modifikátor.

Prvek	λ (nm)	Rozsah kalibrace ($\mu g \cdot l^{-1}$)*	Modifikátor
Ni	232,0	10–100 (lineární)	0,1% $Mg(NO_3)_2$
Cu	324,8	10–100 (lineární)	0,1 % $Pd(NO_3)_2$ + 0,05% $Mg(NO_3)_2$
Pb	217,0	10–100 (nelineární)	0,1% $NH_4H_2PO_4$
Cd	228,8	12,5–50 (nelineární)	–
As	193,7	80–800 (nelineární)	0,1 % $Pd(NO_3)_2$ + 0,05% $Mg(NO_3)_2$

* Typ kalibrační křivky v závorce: lineární – obecná přímka ve tvaru $ax + b$; nelineární – racionální funkce ve tvaru $(a + bx)/(1 + cx)$, kde x je koncentrace analytu a a, b, c konstanty.

Stanovení těžkých kovů bylo provedeno metodou kalibrační křivky. Základní parametry analýzy jednotlivých prvků jsou uvedeny v tab. 8.

Vzorky byly před analýzou zředěny roztokem vysoce čisté kyseliny dusičné o koncentraci přibližně 0,5 %. Před každým měřením série vzorků byla provedena automatická kalibrace s využitím kalibračních standardů Ni, Cu, Pb, Cd a As pro AAS o koncentraci (1000 ±4) $mg \cdot l^{-1}$ (řada TraceCERT, Fluka Analytikal, Švýcarsko). Roztoky standardu byly vždy ředěny v odměrných baňkách pomocí 0,5% HNO_3 v deionizované vodě na koncentraci nejvyššího bodu kalibrace. Přístroj pak dalším ředěním tohoto roztoku automaticky proměřil kalibrační řadu pro daný prvek (koncentrace 10; 20; 50 a 100 $\mu g \cdot l^{-1}$ pro Ni, Cu a Pb, 12,5; 25; 35 a 50 $\mu g \cdot l^{-1}$ pro Cd a 80; 160; 400 a 800 $\mu g \cdot l^{-1}$ pro As). Do kalibrace byl rovněž zahrnut nulový bod (čistá 0,5% HNO_3). Množství vzorku dávkovaného na platformu grafitové kyvety bylo 20 µl s přídavkem 5 µl modifikátoru (kromě stanovení Cd). Jako slepý vzorek byla vždy použita samotná 0,5% HNO_3, jež sloužila také k ředění vzorků. Analýza byla prováděna v grafitové kyvetě s integrovanou platformou. Každý vzorek byl měřen dvakrát a výsledné hodnoty koncentrace vyjádřeny jako aritmetický průměr.

3.2.3 Vyhodnocení experimentálních dat pomocí modelů adsorpční kinetiky

Naměřené hodnoty zbytkové koncentrace těžkých kovů, c_t, byly převedeny na adsorbované množství v čase t, q_t, podle rovnice 2.18. Za hodnoty počáteční koncentrace, c_0, byly dosazovány změřené koncentrace zásobních roztoků dělené příslušným zřeďovacím faktorem. Za objem reakční směsi, V, byla dosazována hodnota 60 ml a za hmotnost adsorbentu, m,

byla dosazována hodnota 60 mg v případě experimentů s Ni(II), Cd(II) a As(V) a 6 mg v případě experimentů s Cu(II) a Pb(II). Získané hodnoty q_t z experimentů realizovaných ve třech replikách byly zprůměrovány (v některých případech byl po vyloučení odlehlého výsledku počítán průměr ze dvou replik) a vypočtena směrodatná odchylka výběru.

Závislosti adsorbovaného množství, q_t, na čase byly proloženy křivkami adsorpčních modelů pseudoprvního řádu (PFO) a pseudodruhého řádu (PSO). Nelineární regrese závislosti q_t na t podle rovnic 2.20 a 2.23 byla provedena v programu OriginPro (verze 2022b, OriginLab, USA) s použitím Levenbergova-Marquadrtova algoritmu. Počáteční odhady parametrů byly získány z lineární regrese podle rovnic 2.21 a 2.24. V případě PFO byla provedena lineární regrese závislosti $\ln(q_e/(q_e - q_t))$ na t; za q_e zde byla dosazována experimentálně zjištěná hodnota adsorbovaného množství v čase 24 h. Hodnota směrnice uvedené závislosti, rovná rychlostní konstantě pseudoprvního řádu, k_1 byla použita jako počáteční odhad v nelineární regresi. V případě PSO byla provedena lineární regrese závislosti t/q_t na t. Počáteční odhad parametru q_e (adsorbované množství v rovnováze) byl získán ze směrnice a podle vztahu $q_e = 1/a$. Počáteční odhad rychlostní konstanty pseudodruhého řádu, k_2, byl získán z úseku b podle vztahu $k_2 = 1/(q_e^2 b)$.

Výběr vhodnějšího regresního modelu byl učiněn pomocí nástroje pro porovnání modelů (*Compare Models*) v programu OriginPro. Nelineární modely PFO a PSO byly porovnány na základě hodnot Akaikova informačního kritéria (AIC). Akaikovo informační kritérium je určeno ze vztahu 3.1,

$$\mathrm{AIC} = n \ln \frac{S_e}{n} + 2k + \frac{2k(k+1)}{n-k-1} \qquad 3.1$$

kde n je počet experimentálních bodů, k počet parametrů a S_e reziduální součet čtverců (součet druhých mocnin tzv. reziduí, tedy rozdílů mezi experimentálně zjištěnými hodnotami závisle proměnné y_i a hodnotami předpovězenými modelem, $\hat{y}_i$, viz rovnice 3.2). Uvedený vztah 3.1 obsahuje korekci na nízký počet experimentálních bodů a platí pro $n/k < 40$.

$$S_e = \sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2 \qquad 3.2$$

Akaikovo informační kritérium zohledňuje věrohodnost daného modelu a jeho složitost. Za nejvhodnější model pro danou sadu experimentálních dat je považován ten, který má nejnižší hodnotu AIC. Liší-li se hodnota AIC pro daný model od nejnižší hodnoty ($\mathrm{AIC_{min}}$) o méně než 2, pak je tento model také dostatečně vhodný. Se zvětšujícím se rozdílem

vzhledem k hodnotě AIC_{min} klesá vhodnost použití daného modelu. Je-li rozdíl hodnot AIC větší než 10, pak lze daný model oproti nejvhodnějšímu spolehlivě označit jako nevhodný [185]. Na základě vypočtených hodnot AIC lze také pro každý porovnávaný model určit parametr w_i, označovaný jako Akaikova váha:

$$w_i = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\Delta_i \mathrm{AIC}\right)}{\sum_{i=1}^{N} \exp\left(-\frac{1}{2}\Delta_i \mathrm{AIC}\right)} \qquad 3.3$$

kde $\Delta_i AIC$ je rozdíl $AIC_i - AIC_{min}$; ve jmenovateli je sumace přes všechny porovnávané modely, v případě porovnávání dvou modelů má jmenovatel tvar $1 + \exp\left(-\frac{1}{2}\Delta \mathrm{AIC}\right)$. Součet w_i pro všechny porovnávané modely je pak roven 1.

Podíl hodnot Akaikových vah pro libovolné dva modely určuje, kolikanásobně je jeden model vhodnější než druhý. Jsou-li hodnoty pro dva modely w_i např. 0,8 a 0,2, pak je model s vyšší váhou 4krát vhodnější.

3.2.4 Analýza složení povrchu částic metodou XPS

Chemické složení povrchu částic nZVI po reakci s těžkými kovy bylo analyzováno metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) na přístroji PHI 5000 VersaProbe II (Physical Electronics, USA). Zdrojem rentgenového záření je hliníková anoda (analýza se provádí pomocí charakteristického záření linie Al K_α o energii 1 486,7 eV). Záření je generováno dopadem elektronů emitovaných elektronovým dělem na anodu, s možností rastrování elektronového svazku po jejím povrchu. Rastrování zaostřeným elektronovým svazkem po povrchu hliníkové anody způsobuje rovněž rastrování generovaného rentgenového záření po povrchu vzorku. Monochromatizace záření je zajištěna difrakcí na zakřiveném křemenném krystalu.

Měření probíhá v ultravysokém vakuu, jehož je dosaženo pomocí rotačních a turbomolekulárních výměv. Vzorek, umístěný na hliníkovém disku, je nejprve ve vstupní komoře ve vakuu (po dobu několika hodin) zbavován těkavých složek a adsorbovaných molekul plynů a až poté pomocí manipulátorů přesunut do hlavní komory. Pomocí vestavěného fotoaparátu je pořízen snímek, který slouží k výběru oblasti vzorku určené k analýze. Je možné zvolit bod (průměr analyzované plochy 9 μm až 200 μm) nebo linii, či provést mapování oblasti o rozměrech až 1×1 mm.

Emise fotoelektronů z povrchu vzorku způsobuje jeho nabíjení. Vznikající náboj je neutralizován dopadem svazku nízkoenergetických elektronů z elektronového děla a zároveň dopadem iontů Ar^+ z iontového děla (duální kompenzace náboje vzorku). Iontové dělo se dále využívá k čištění povrchu vzorku; postupné odprašování povrchových vrstev také umožňuje analýzu hloubkových profilů. Rozdělení emitovaných fotoelektronů v prostoru podle jejich kinetické energie zajišťuje hemisférický analyzátor, složený ze dvou opačně nabitých soustředných hemisfér. Volbou elektrického napětí na hemisférách je možné postupně měnit úzkou oblast kinetické energie fotoelektronů dopadajících na multikanálový detektor, a získat tak fotoelektronové spektrum.

Metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie byly analyzovány vzorky sulfidovaných a nemodifikovaných částic nZVI po 120 min reakce s těžkými kovy. Disperze částic (S-)nZVI byly připraveny podle postupu uvedeného v kapitole 3.2.1 se stejnými koncentracemi těžkých kovů (viz tab. 6). Po 120 min reakce byly vialky s disperzemi přeneseny do rukavicového boxu. Přiložením permanentního magnetu byly částice odděleny z disperze a vodná fáze dekantována. Následně byly částice dvakrát promyty malým množstvím 96% ethanolu. Po dalším přídavku ethanolu byly vialky s částicemi skladovány do druhého dne v chladničce. Obdobně byly získány vzorky čerstvě připravených sulfidovaných a nemodifikovaných částic nZVI (odebrány z 20% disperze a promyty ethanolem) a také vzorky částic (S-)nZVI o koncentraci 1 000 $mg \cdot l^{-1}$ po 120 min v čisté DO/DI vodě.

Vzorky pro analýzu byly odebírány z disperzí částic v ethanolu krátce ponechaných v ultrazvukové lázni. Na hliníkový disk byly nanášeny kapky disperzí, až se odpařením ethanolu utvořila souvislá vrstva. Měření probíhalo v ultravysokém vakuu ($1{,}6 \cdot 10^{-7}$ Pa) a při laboratorní teplotě. Při měření byla využita duální kompenzace náboje vzorku.

Přehledová spektra byly načítána v rozsahu vazebných energií 1100–0 eV s nastavením energie průchodu (energie elektronů na výstupu z analyzátoru, *pass energy*) 187,850 eV a velikostí kroku 0,8 eV (spektrum v uvedeném rozsahu je proměřeno v krocích po 0,8 eV). Spektra s vysokým rozlišením byla načítána s nastavením energie průchodu 23,500 eV a velikostí kroku 0,2 eV. Získaná spektra byla posunuta na ose vazebných energií tak, aby hodnota fotoelektronové linie uhlíku C 1s s vazbou C–C byla 248,80 eV.

Ke zpracování spekter byl použit program MultiPak (Physical Electronics). Zastoupení prvků bylo vypočteno s využitím relativních citlivostních faktorů (RSF), které jsou součástí programu MultiPak. Kvantifikace byla provedena u prvků Fe, O, C, S (u vzorků S-nZVI) a příslušných těžkých kovů. Výsledné hodnoty jsou uváděny v atomárních procentech.

U každého vzorku byla (kromě přehledového spektra) změřena spektra s vysokým rozlišením pro železo (Fe 2p), kyslík (O 1s), uhlík (C 1s) a síru (S 2p) a v jednotlivých případech spektra příslušných těžkých kovů (Ni 2p, Cu 2p, Pb 4f, Cd 3d a As 3d). Spektra síry a těžkých kovů byla proložena křivkami, případně byly vybrané fotoelektronové linie rozloženy. Na základě hodnot vazebné energie v maximech křivek byly fotoelektronovým liniím přiřazeny chemické formy jednotlivých prvků z databáze (součást programu MultiPak) a z literatury. Naměřená a vyhodnocená spektra byla vyexportována ve formě textových souborů a vizualizována v programu OriginPro.

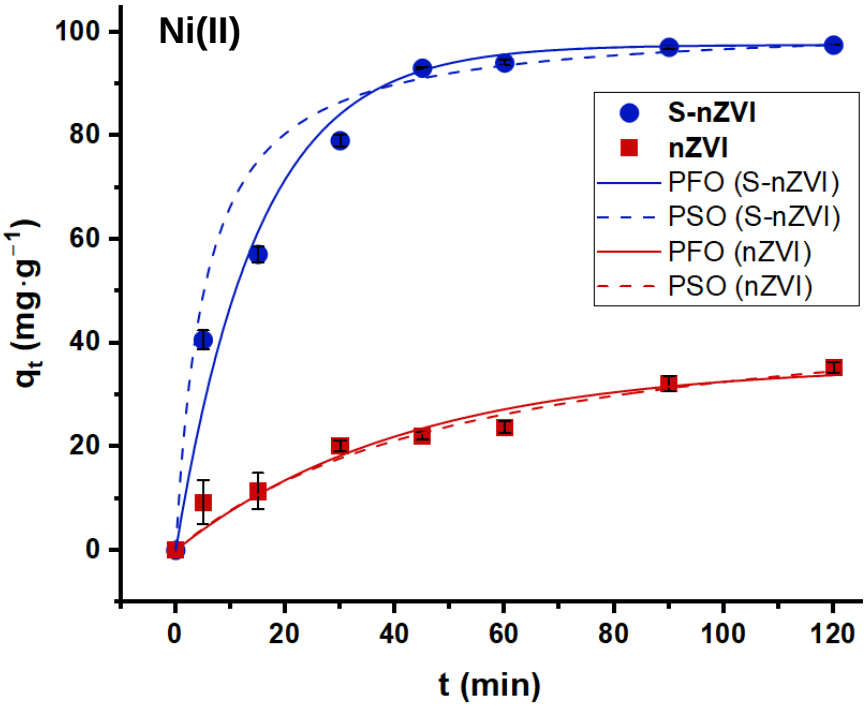
4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Interakce částic (S-)nZVI s těžkými kovy: kinetika

V této kapitole jsou uvedeny výsledky kinetických experimentů s nemodifikovanými a sulfidovanými částicemi nZVI vybranými pěti těžkými kovy (Ni, Cu, Pb, Cd a As). V tab. P.1 a P.2 v příloze jsou doplněny změřené hodnoty pH a oxidačně-redukčního potenciálu pro používanou vodu, čisté roztoky solí těžkých kovů, samotné disperze částic nZVI a S-nZVI, a hodnoty změřené po 120 min průběhu experimentů.

4.1.1 Nikl

Výsledky experimentu se sulfidovanými a nemodifikovanými částicemi nZVI pro odstranění niklu v hmotnostním poměru 10 : 1 (nZVI : Ni) jsou znázorněny na obr. 13. Chybové úsečky u datových bodů představují směrodatnou odchylku určenou z měření tří replik. V tab. 9 jsou pak shrnuty parametry získané pomocí modelů adsorpční kinetiky, tj. kinetické konstanty a hodnoty adsorbovaného množství v rovnováze, q_e. Pro srovnání jsou uvedeny experimentálně stanovené hodnoty adsorbovaného množství v čase 24 h, označené $q_{e,\,exp}$.



Obr. 13: Vývoj adsorbovaného množství niklu v čase. Experimentální data jsou modelována adsorpční kinetikou pseudoprvního řádu (PFO) a pseudodruhého řádu (PSO).

Tab. 9: Parametry modelů adsorpční kinetiky pseudoprvního (PFO) a pseudodruhého řádu (PSO) při odstranění Ni(II) pomocí nemodifikovaných a sulfidovaných částic nZVI.

Model	Parametr	nZVI	S-nZVI
	$q_{e,\,exp.}$ (mg·g^{-1})	60 ±4	97,2 ±0,2
PFO	q_e (mg·g^{-1})	38 ±3	97,5 ±0,1
	k_1 (min^{-1})	(2,0 ±0,3)·10^{-2}	(6,6 ±0,3)·10^{-2}
PSO	q_e (mg·g^{-1})	51 ±5	102 ±1
	k_2 (g·mg^{-1}·min^{-1})	(3,6 ±1,1)·10^{-4}	(1,8 ±0,4)·10^{-3}

Vzhledem k použitému hmotnostnímu poměru částic (S-)nZVI a Ni(II), tj. 10 : 1, je teoretické maximální adsorbované množství 100 mg·g^{-1}. V případě částic S-nZVI bylo během 120 min dosaženo hodnoty přibližně 97 mg·g^{-1}, která zůstala beze změny i po uplynutí 24 h. Obdobné hodnoty byly získány také z adsorpčních modelů pseudoprvního a pseudodruhého řádu. V případě částic nZVI bylo adsorbované množství Ni(II) po 120 min asi 35 mg·g^{-1}, nebylo však dosaženo ustáleného stavu a po 24 h byl zjištěn nárůst na přibližně 61 mg·g^{-1}. Tomu je bližší hodnota q_e získaná z modelu PSO. Z porovnání rychlostních konstant vyplývá zvýšení k_1 na více než trojnásobek a k_2 na pětinásobek vzhledem k S-nZVI. Podle rozdílů hodnot Akaikova informačního kritéria v tab. 10 je pro popis odstranění Ni(II) pomocí částic S-nZVI výrazně vhodnější zvolit kinetický model pseudoprvního řádu. V případě částic nZVI je naopak poněkud vhodnější model pseudodruhého řádu; tento model poskytuje hodnotu q_e bližší experimentálně stanovené hodnotě $q_{e,\,exp.}$, na druhou stranu je zde relativně velká nejistota v hodnotě rychlostní konstanty k_2.

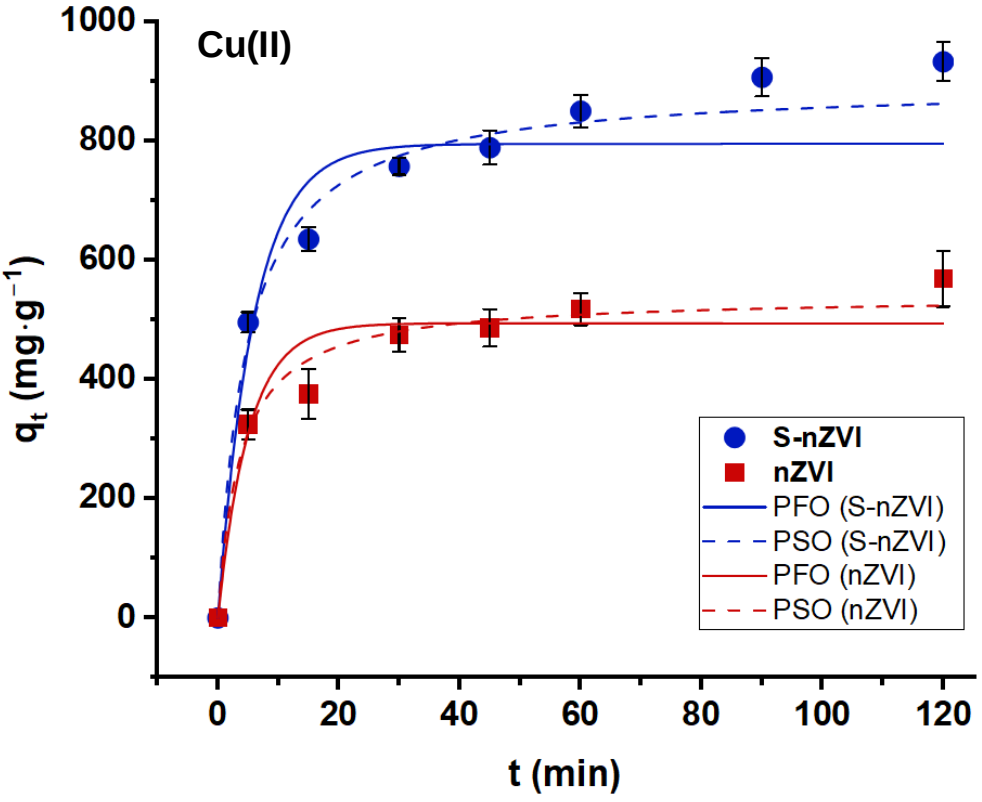
Tab. 10: Porovnání modelů PFO a PSO pro odstranění Ni(II) na základě hodnot Akaikova informačního kritéria a příslušných Akaikových vah

	nZVI		S-nZVI	
Model	**AIC**	w_i	**AIC**	w_i
PFO	18	0,25	32	0,99
PSO	16	0,75	41	0,012
Vhodnější model	PSO		PFO	

Srovnatelných výsledků s částicemi S-nZVI připravenými jednostupňovou metodou dosáhli Y. Su *et al.* [171]. Se shodným poměrem S-nZVI : Ni (koncentrace 500 a 50 $mg \cdot l^{-1}$) bylo po 120 min zjištěno odstranění přibližně 99 % Ni(II), zatímco při použití nemodifikovaných částic nZVI byla účinnost odstranění okolo 59 %. L. Liang *et al*. naopak při experimentech s výchozími koncentracemi 2,5 $g \cdot l^{-1}$ částic (S-)nZVI a 750 $mg \cdot l^{-1}$ Ni(II) pozorovali výrazné snížení účinnosti odstranění Ni(II) při použití sulfidovaných částic [172]. V této studii byl ovšem zvolen výrazně vyšší poměr S : Fe (0,75, resp. 3 : 4). Experimenty s odstraňováním Ni(II) částicemi S-nZVI připravenými dvoustupňovou metodou nebyly v literatuře nalezeny.

4.1.2 Měď

Výsledky kinetických experimentů s částicemi (S-)nZVI pro odstranění mědi ve stejném hmotnostním poměru ukazuje obr.14. Odstranění iontů Cu^{2+} z vodných roztoků pomocí částic nZVI probíhá obvykle velmi rychle a s vysokou účinností [186,187]. Hmotnostní poměr 1 : 1 částic (S-)nZVI a mědi byl zvolen proto, aby bylo možné vliv sulfidace zhodnotit.



Obr. 14: Vývoj adsorbovaného množství mědi v čase. Experimentální data jsou modelována adsorpční kinetikou pseudoprvního řádu (PFO) a pseudodruhého řádu (PSO).

Pokud by bylo využito desetinásobné koncentrace částic (S-)nZVI oproti mědi jako u experimentů s ostatními kovy (kromě olova a kadmia), rozdíl mezi účinností částic nZVI a S-nZVI by na zvolené časové škále byl pravděpodobně minimální. V experimentu s nemodifikovanými částicemi nebyly odebrány vzorky pro stanovení zbytkové koncentrace mědi v čase 90 min, a na obr. 14 tak chybí příslušný experimentální bod.

Průběh odstranění iontů Cu^{2+} bylo možné pozorovat vizuálně – již v čase 5 min, kdy byly odebírány první vzorky, získala původně černošedá disperze hnědý odstín, který je zřejmě důsledkem redukce iontů Cu^{2+} na elementární měď nebo oxid měďný, Cu_2O.

Hodnoty adsorbovaného množství po 24 h, $q_{e,\,exp.}$, v tab. 11 naznačují, že měď je odstraněna v relativně stabilní formě, která omezuje zpětné uvolnění do vodného prostředí. Z kinetických modelů je podle hodnot adsorbovaného množství v rovnováze v případě částic nZVI i S-nZVI vhodnější kinetika pseudodruhého řádu. Hodnoty kinetických konstant pro experiment se sulfidovanými částicemi nejsou vyšší než v případě nemodifikovaných částic. Ionty Cu^{2+} tedy nejsou odstraněny pomocí částic S-nZVI rychleji, ale zato s vyšší účinností. Důvodem mohou být změny mechanismu, které v případě S-nZVI umožňují navázání většího množství mědi.

Tab. 11: Parametry modelů adsorpční kinetiky pseudoprvního a pseudodruhého řádu při odstranění Cu(II) pomocí částic (S-)nZVI.

Model	Parametr	nZVI	S-nZVI
	$q_{e,\,exp.}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	540 ±50	960 ±50
PFO	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	490 ±20	790 ±30
	k_1 (min^{-1})	0,20 ±0,04	0,17 ±0,04
PSO	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	540 ±20	900 ±30
	k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$(2{,}4 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-4}$

Průběh interakce iontů Cu^{2+} s částicemi (S-)nZVI lépe vystihuje kinetika pseudodruhého řádu také podle stanovených hodnot Akaikova informačního kritéria (tab. 12). Průběh po 60 min (obr. 13) naznačuje, že řád této interakce může být vyšší než 2.

Experimenty s částicemi S-nZVI a mědí realizovali W. Xu *et al.* s koncentrací 5 $g \cdot l^{-1}$ částic (S-)nZVI a 100 $mg \cdot l^{-1}$ iontů Cu^{2+} [174]. Kvůli vysokému poměru (S-)nZVI : Cu však byla veškerá měď odstraněna téměř okamžitě s minimálním rozdílem mezi účinností sulfidovaných a nemodifikovaných částic. Obdobných výsledků dosáhli také L. Liang *et al.*

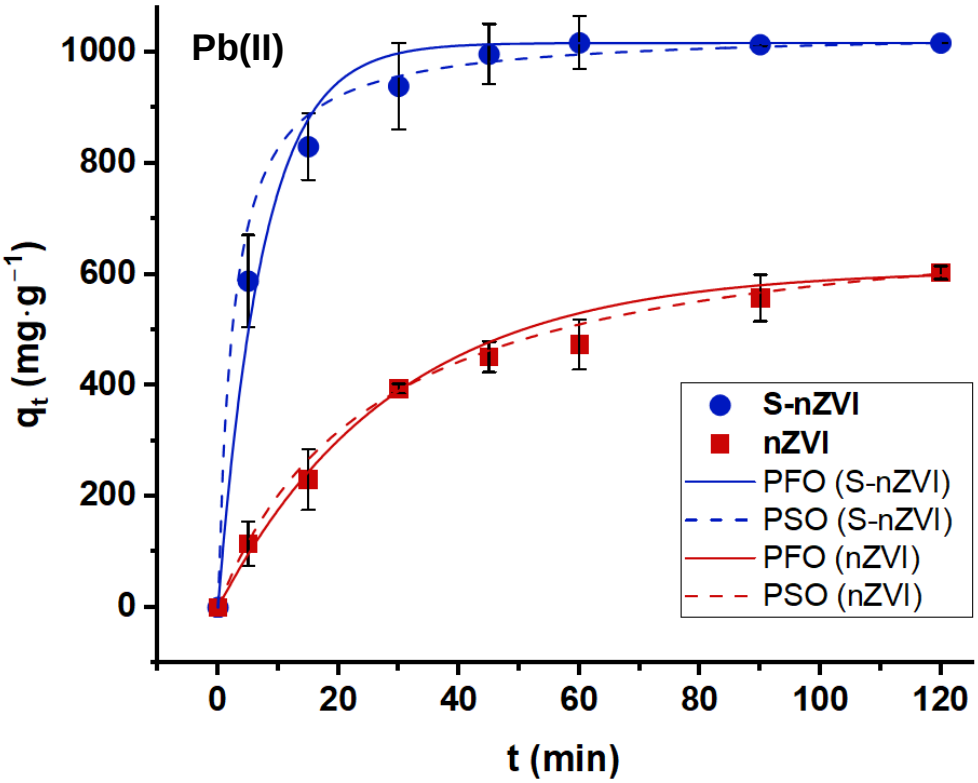
[172]. P. Slovák *et al.* porovnali hodnoty adsorpční kapacity iontů Cu^{2+} pro různé materiály na základě více než sta publikovaných prací (do roku 2016) [188]. Hodnota zjištěná pro částice S-nZVI v této práci, tj. přibližně 960 $mg \cdot g^{-1}$, by v uvedeném srovnání patřila mezi nejvyšší, překonána jen materiály na bázi grafenu.

Tab. 12: Porovnání modelů PFO a PSO pro odstranění Cu(II) na základě hodnot Akaikova informačního kritéria a příslušných Akaikových vah

	nZVI		S-nZVI	
Model	**AIC**	w_i	**AIC**	w_i
PFO	16	0,033	29	$6{,}7 \cdot 10^{-3}$
PSO	9,1	0,97	19	0,99
Vhodnější model	PSO		PSO	

4.1.3 Olovo

Odstranění olova pomocí částic (S-)nZVI bylo testováno s poměrem částic a Pb^{2+} 1 : 1 (obr. 15). V experimentu se sulfidovanými částicemi bylo odstraněno téměř veškeré olovo



Obr. 15: Vývoj adsorbovaného množství olova v čase. Experimentální data jsou modelována adsorpční kinetikou pseudoprvního řádu (PFO) a pseudodruhého řádu (PSO).

a lze předpokládat, že by se přídavkem iontů Pb^{2+} adsorbované množství dále zvyšovalo. Z tohoto důvodu je v případě experimentu s částicemi S-nZVI omezena vypovídací schopnost parametrů kinetických modelů (tab. 13) a jejich porovnání (tab. 14).

Tab. 13: Parametry modelů adsorpční kinetiky pseudoprvního a pseudodruhého řádu při odstranění Pb(II) pomocí částic (S-)nZVI.

Model	Parametr	nZVI	S-nZVI
	$q_{e,\,exp.}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	680 ±80	1008 ±2
PFO	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	610 ±10	1016,63 ±0,04
	k_1 (min^{-1})	$(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	0,13 ±0,02
PSO	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	730 ±10	1038 ±5
	k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	$(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$

Tab. 14: Porovnání modelů PFO a PSO pro odstranění Pb(II) na základě hodnot Akaikova informačního kritéria a příslušných Akaikových vah

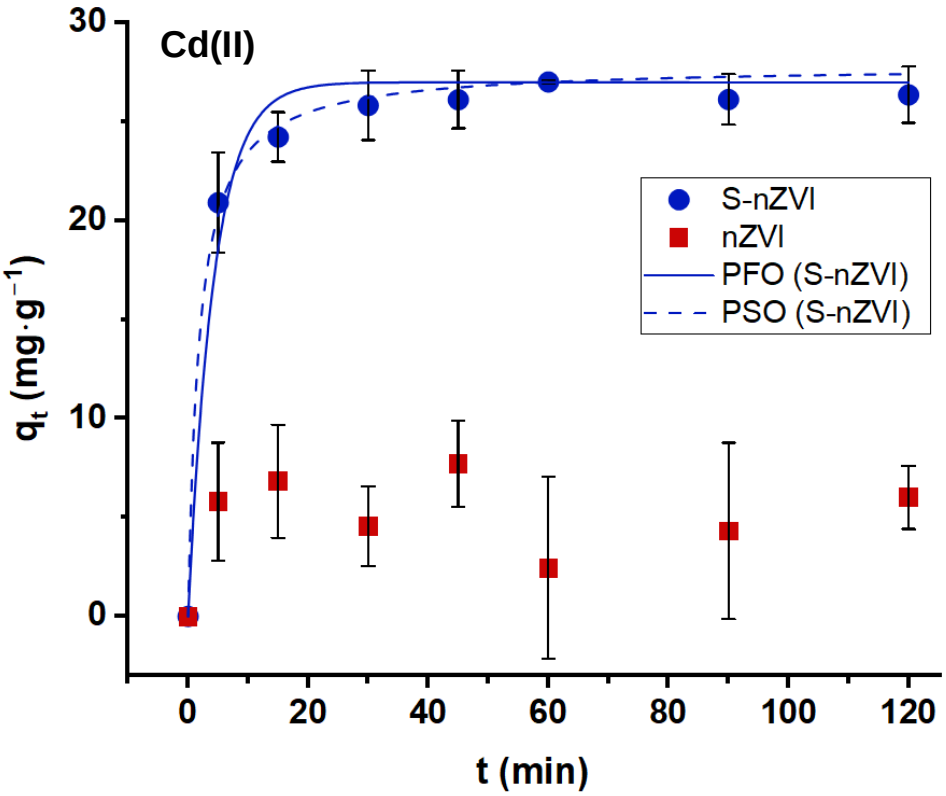
	nZVI		S-nZVI	
Model	**AIC**	w_i	**AIC**	w_i
PFO	5,3	0,033	6,7	0,76
PSO	−1,4	0,97	9,0	0,24
Vhodnější model	PSO		PFO	

V případě částic nZVI je hodnota q_e podle kinetiky pseudodruhého řádu bližší hodnotě stanovené experimentálně a tento model je na základě Akaikova informačního kritéria vhodnější.

Odstranění olova pomocí částic nZVI je obvykle značně účinné. V literatuře byly publikovány hodnoty adsorbovaného množství v rovnováze výrazně přes 1 000 $mg \cdot g^{-1}$ [189]. Zvýšení účinnosti odstranění olova pomocí částic S-nZVI zjistili X. Wei *et al.* (koncentrace částic 2 $g \cdot l^{-1}$ a Pb^{2+} 50 $\mu M \cdot l^{-1}$), přičemž jako nejúčinnější byly označeny částice s poměrem síry a železa 0,2 [190]. Výrazný vliv sulfidace na účinnost odstranění olova se neprojevil při koncentraci částic 300 $mg \cdot l^{-1}$ a 10 $mg \cdot l^{-1}$ Pb^{2+} v práci Z. Luo *et al.* [191].

4.1.4 Kadmium

Výsledky experimentu s částicemi (S-)nZVI pro odstranění kadmia zobrazuje obr. 16. Vzhledem k obvyklé relativně nízké účinnosti odstranění kadmia byl využit vyšší poměr částic nZVI a iontů Cd^{2+}, a to 30 : 1, s koncentrací Cd^{2+} 33 $mg \cdot l^{-1}$. Hodnoty naměřené zbytkové koncentrace kadmia při experimentu s nemodifikovanými částicemi byly zatíženy velkou chybou. Zde se projevilo omezení použité metody pro jeho stanovení. Analýza Cd pomocí ETA-AAS je v porovnání s ostatními kovy stanovovanými v rámci této práce nejcitlivější. Měření probíhalo v relativně úzkém rozsahu kalibrace 12,5–50 $\mu g \cdot l^{-1}$, v němž byla zároveň závislost absorbance na koncentraci nelineární. Nejistota, která byla do analýzy vnesena v důsledku ředění vzorků (v tomto případě zpravidla tisícinásobném), se tak ještě zvýraznila. Vzhledem k nízké kvalitě dat nebyla získaná data modelována adsorpční kinetikou.



Obr. 16: Vývoj adsorbovaného množství kadmia v čase. Experimentální data pro S-nZVI jsou modelována adsorpční kinetikou pseudoprvního řádu (PFO) a pseudodruhého řádu (PSO).

Parametry kinetických modelů odstranění kadmia pomocí částic S-nZVI jsou uvedeny v tab. 15. Hodnoty adsorbovaného množství v rovnováze podle obou modelů jsou blízké experimentálně stanovené hodnotě (28,2 ±0,2) $mg \cdot g^{-1}$, celkový průběh však výrazně lépe popisuje kinetika pseudodruhého řádu (tab. 16).

Tab. 15: Parametry modelů adsorpční kinetiky pseudoprvního a pseudodruhého řádu při odstranění Cd(II) pomocí částic S-nZVI.

Model	Parametr	nZVI	S-nZVI
	$q_{e,\,exp.}$ (mg·g^{-1})	8 ±2	28,2 ±0,2
PFO	q_e (mg·g^{-1})	–	26,99 ±0,07
	k_1 (min^{-1})	–	0,23 ±0,05
PSO	q_e (mg·g^{-1})	–	27,8 ±0,2
	k_2 (g·mg^{-1}·min^{-1})	–	(1,9 ±0,4)·10^{-2}

Tab. 16: Porovnání modelů PFO a PSO pro odstranění Cd(II) na základě hodnot Akaikova informačního kritéria a příslušných Akaikových vah

	S-nZVI	
Model	**AIC**	w_i
PFO	7,9	0,022
PSO	0,28	0,98
Vhodnější model	PSO	

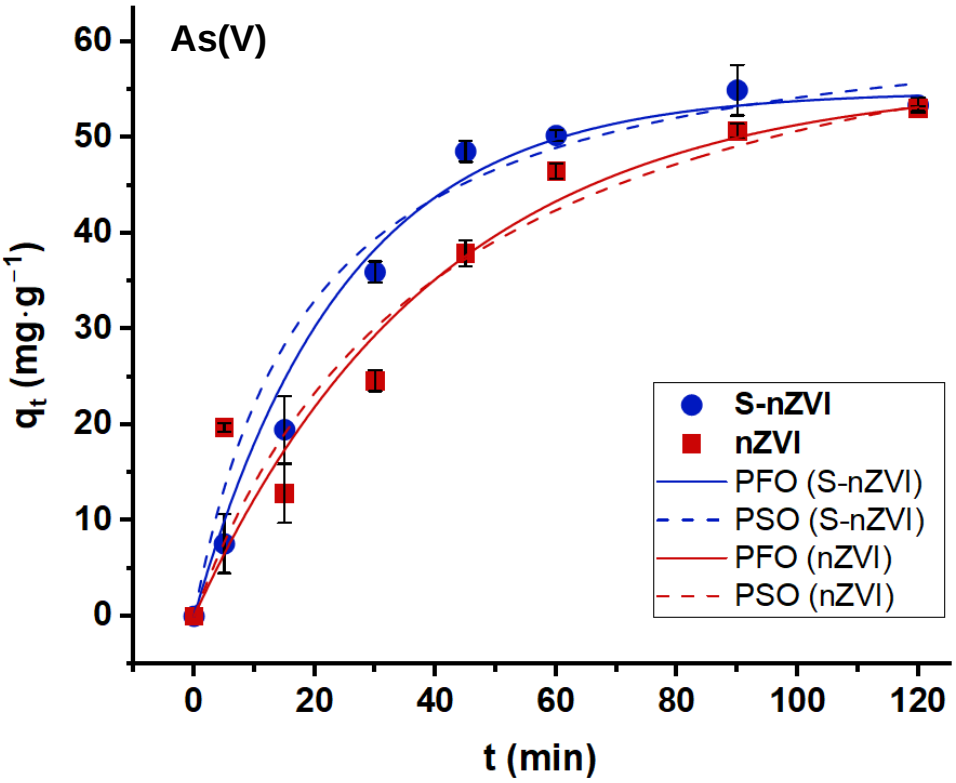
Podle D. Lv *et al.* je odstranění kadmia nejúčinnější pomocí částic S-nZVI s poměrem S a Fe 0,3 (téměř úplné odstranění kadmia během 15 min při koncentraci částic (S-)nZVI 300 mg·l^{-1} a počáteční koncentraci Cd^{2+} 20 mg·l^{-1}) [167]. Podle Y. Su *et al.* jsou pro odstranění kadmia pomocí částic S-nZVI výhodnější aerobní podmínky [171]. Experimenty se sulfidovanými částicemi připravenými dvoustupňovou metodou (poměr S a Fe 0,3) provedli R. Li *et al.* [192]. Pomocí částic S-nZVI o koncentraci 50 mg·l^{-1} bylo dosaženo úplného odstranění kadmia v chelátovém komplexu s kyselinou ethylendiamintetraoctovou (EDTA) o počáteční koncentraci 2 mg·l^{-1} v průběhu 30 min. Experiment probíhal v kyselém prostředí (pH 3,5) s vysokou salinitou (koncentrace NaCl 20 g·l^{-1}). Nižší účinnost odstranění kadmia v této práci v porovnání s uvedenými studiemi může souviset s nízkým poměrem S a Fe (0,01) v použitých částicích S-nZVI.

4.1.5 Arsen

Průběh odstranění arsenu ve formě hydrogenarseničnanu, $HAsO_4^{2-}$, částicemi (S-)nZVI zobrazuje obr. 17. Účinnost odstranění arsenu pomocí oxidů železa značně závisí na pH. Pro sloučeniny As(III) roste s vyšším pH, naopak pro sloučeniny As(V) roste s nižším pH [97, s. 272]. Podle W. Zhang *et al.* je optimální pH pro odstranění As(V) pomocí přírodních minerálů Fe(III) v rozmezí 4,5–6,5 [193].

Připravený roztok $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ byl zásaditý (pH 8,2), pravděpodobně v důsledku hydrolýzy iontů $HAsO_4^{2-}$ (rovnice 4.1). Pomocí kyseliny chlorovodíkové o koncentraci přibližně 0,1 mol·l^{-1} byly roztoky Na_2HAsO_4 okyseleny na hodnotu 5,5.

$$HAsO_4^{2-}(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_2AsO_4^{2-}(aq) + OH^-\ (aq) \qquad 4.1$$



Obr. 17: Vývoj adsorbovaného množství arsenu částicemi nZVI a S-nZVI v čase. Experimentální data v čase 120 min splývají. Bod nZVI – 5 min nebyl zahrnut do modelů adsorpční kinetiky pseudoprvního a pseudodruhého řádu.

Dosažené experimentální hodnoty adsorbovaného množství po 24 h a zjištěné hodnoty kinetických konstant (tab. 17) jsou mírně vyšší pro částice S-nZVI. Hodnoty q_t pro nZVI v čase 5 min jsou odchýleny od pozorovaného trendu a nebyly uvažovány v modelech adsorpční kinetiky. Pravděpodobně se nejedná o anomálii, ale spíše o chybu při analýze AAS.

Tab. 17: Parametry modelů adsorpční kinetiky pseudoprvního a pseudodruhého řádu při odstranění Cd(II) pomocí částic S-nZVI.

Model	Parametr	nZVI	S-nZVI
	$q_{e,\,exp.}$ (mg·g^{-1})	58 ±1	64,0 ±0,9
PFO	q_e (mg·g^{-1})	56 ±1	55 ±1
	k_1 (min^{-1})	(2,4 ±0,3)·10^{-2}	(4,0 ±0,4)·10^{-2}
PSO	q_e (mg·g^{-1})	72 ±5	65 ±4
	k_2 (g·mg^{-1}·min^{-1})	(3 ±1)·10^{-4}	(8 ±3)·10^{-4}

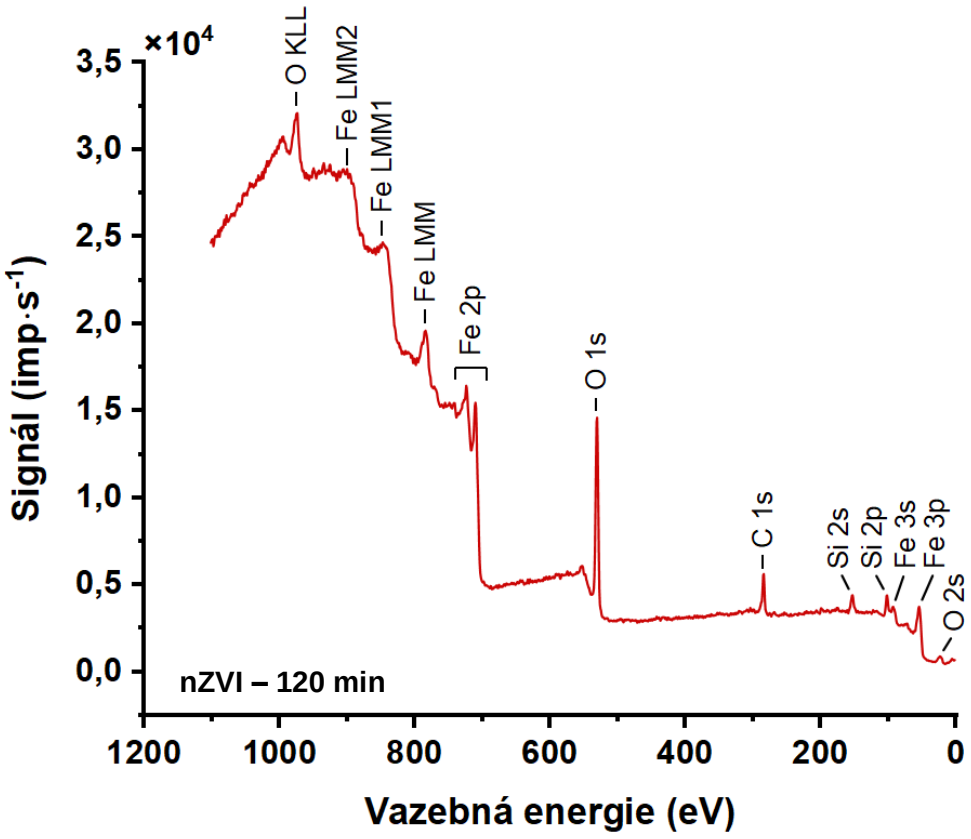
Na základě hodnot Akaikova informačního kritéria (tab. 18) je v obou případech vhodnější model pseudoprvního řádu. Pro částice S-nZVI připravené jednostupňovou metodou může být vhodnější kinetika pseudodruhého řádu. Tuto možnost podporují následující studie: P. Singh *et al.* testovali účinnost odstranění As(V) s koncentraci 10 mg·l^{-1} v disperzi částic S-nZVI (500 mg·l^{-1}) s pH upraveným na hodnotu 7 [169]. Zjištěný optimální poměr S a Fe byl 0,1 a vhodnější se ukázala kinetika PSO (použity byly jen linearizované formy kinetických modelů). C. Zhou *et al*. testovali kompozitní materiál tvořený částicemi S-nZVI a zeolitem v hmotnostním poměru 1 : 6 [194]. Na základě experimentů s koncentracemi kompozitu 100 mg·l^{-1} a As(V) v rozsahu 1–5 mg·l^{-1} (pH 4) trvajících 24 h byly určeny hodnoty adsorbovaného množství v čase a získané hodnoty byly modelovány adsorpční kinetikou PFO a PSO v nelineárních formách. Porovnáním hodnot Akaikova informačního kritéria pro jednotlivé modely bylo v uvedené publikaci zjištěno, že kinetika pseudodruhého řádu popisuje průběh odstranění As(V) za uvedených podmínek výrazně vhodněji.

Tab. 18: Porovnání modelů PFO a PSO pro odstranění As(V) na základě hodnot Akaikova informačního kritéria a příslušných Akaikových vah

	nZVI		S-nZVI	
Model	**AIC**	w_i	**AIC**	w_i
PFO	26	0,85	18	0,98
PSO	29	0,15	26	0,019
Vhodnější model	PFO		PFO	

4.2 Charakterizace povrchu částic (S-)nZVI metodou XPS

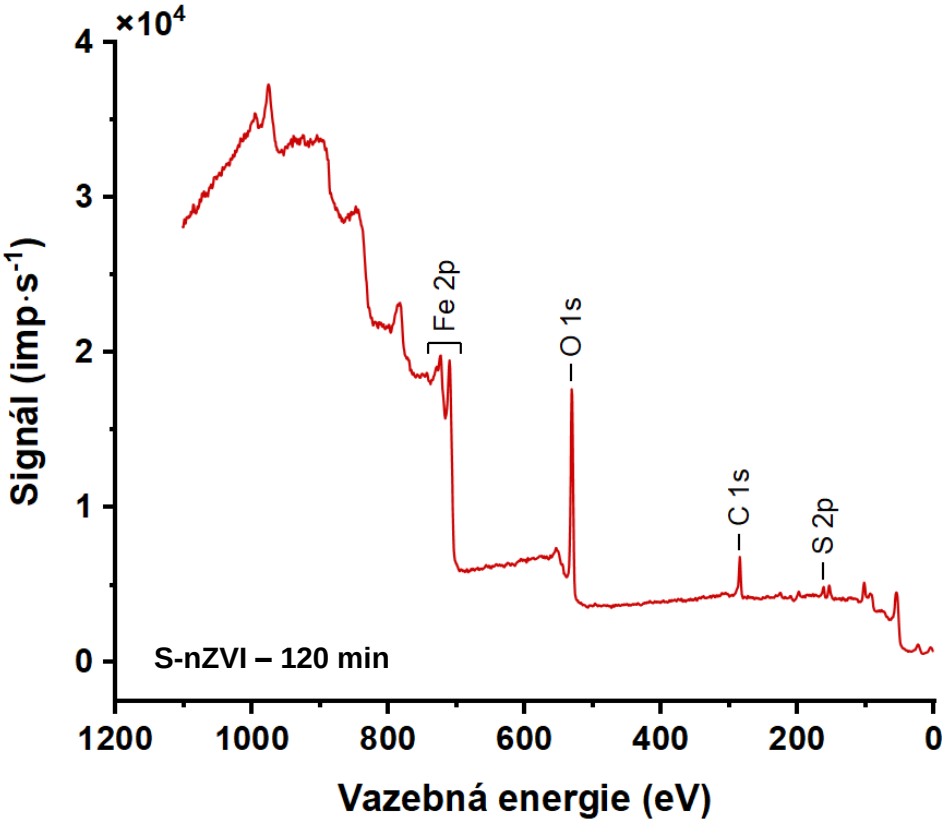
Povrch částic tvoří především kyslík, uhlík a železo, dále jsou zde zastoupeny síra (v případě částic S-nZVI) a křemík. Přehledové XPS spektrum vzorku částic nZVI po 120 min v čisté deionizované vodě zbavené rozpuštěného kyslíku (DO/DI voda) je uvedeno na obr. 18. Označeny jsou identifikované fotoelektronové linie a linie Augerových elektronů (O KLL, Fe LMM). V dále uvedených spektrech jsou z důvodu větší přehlednosti označeny již jen ty linie, na jejichž základě byla provedena kvantifikace zastoupení prvků, a další linie, které se ve spektru na obr. 18 nevyskytují.



Obr. 18: Přehledové spektrum vzorku částic nZVI po 120 min v čisté DO/DI vodě.

Přítomnost uhlíku ve vzorcích je pravděpodobně dána adsorbovanými molekulami ethanolu, v němž byly materiály před analýzou uchovávány, a dalších látek, k jejichž adsorpci mohlo dojít ze vzduchu bezprostředně před vložením vzorku do vstupní komory přístroje. Křemík, který byl detekován ve všech vzorcích, pochází zřejmě z prekurzoru pro přípravu částic nZVI.

Přehledové spektrum vzorku částic S-nZVI po 120 min v čisté DO/DI vodě je uvedeno na obr. 19.



Obr. 19: Přehledové spektrum vzorku částic S-nZVI po 120 min v čisté DO/DI vodě.

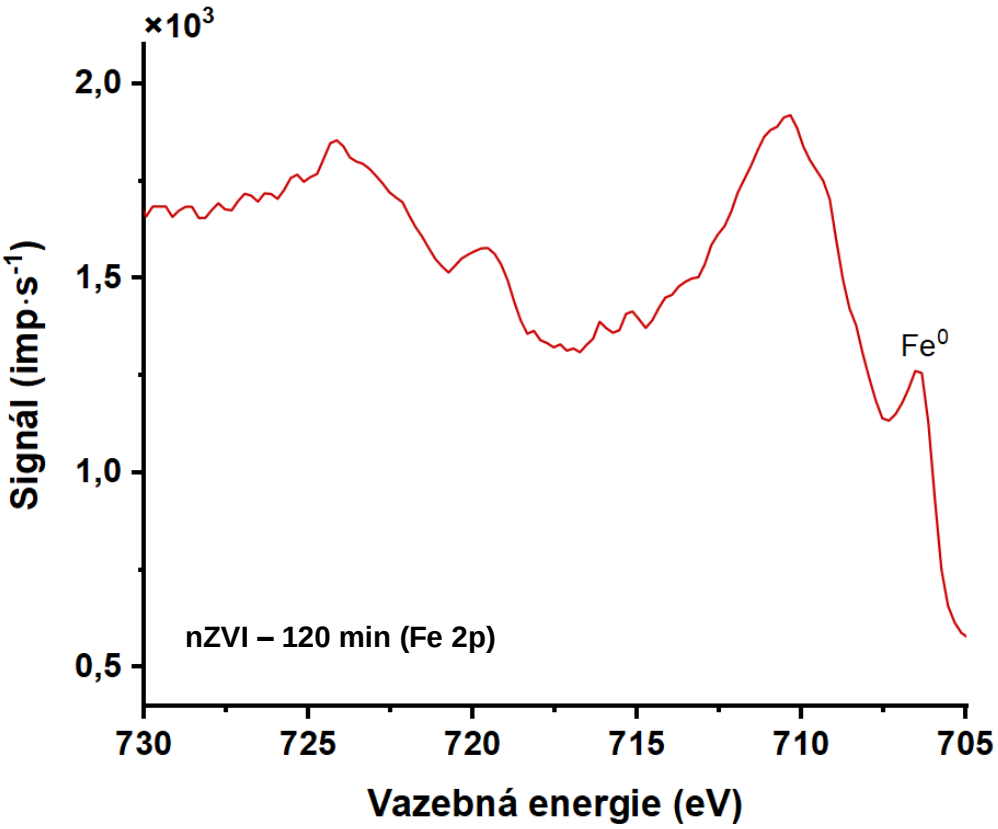
V tab. 19 je uvedeno zastoupení prvků na povrchu čerstvě připravených částic (S-)nZVI (označeno nZVI – 0 a S-nZVI – 0) a na povrchu částic (S-)nZVI po 120 min v čisté DO/DI vodě. Stanovení touto metodou je pouze semikvantitativní, odchylky činí přibližně ±10 %. Z výsledků je patrné, že složení částic nZVI a S-nZVI se až na obsah síry výrazně neliší, a stejně tak nedochází ke změnám složení po 120 min v DO/DI vodě v porovnání s čerstvě připravenými částicemi.

Tab. 19: Složení povrchu částic stanovené metodou XPS. Hodnoty udávají relativní zastoupení prvků v atomárních %.

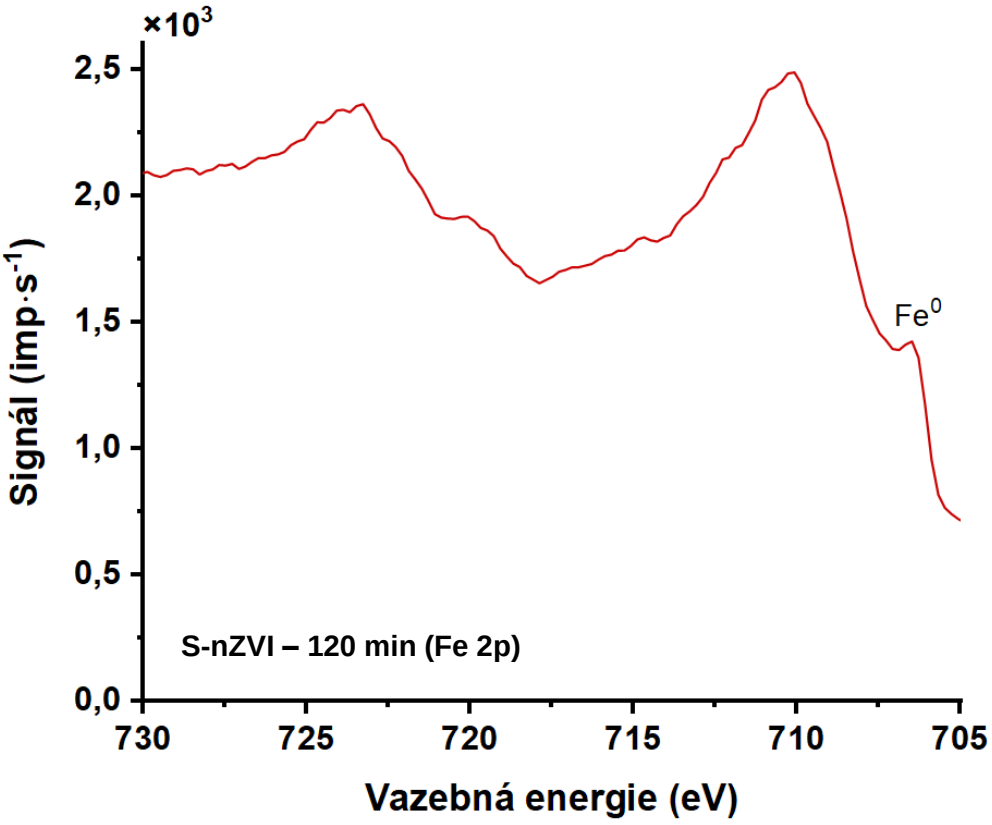
Vzorek	Fe 2p	O 1s	C 1s	S 2p
nZVI – 0	18,4	57,9	23,7	n. d.
nZVI – 120 min	19,4	55,6	25,1	n. d.
S-nZVI – 0	16,8	54,7	25,8	2,7
S-nZVI – 120 min	18,1	54,6	25,1	2,2

* n. d.: složka nebyla detekována

Informace o tom, v jaké formě jsou uvedené prvky přítomny, lze získat ze spekter s vysokým rozlišením. Spektra železa (Fe 2p) pro nemodifikované a sulfidované částice nZVI jsou uvedena na obr. 20 a 21. Interpretace těchto spekter je relativně obtížná; přítomné široké pásy jsou konvolucí fotoelektronových linií železa ve formě oxidů a hydroxidů. Pík na pozici přibližně 706,5 eV lze připsat elementárnímu železu [195,196]. V případě vzorku S-nZVI zde může být také příspěvek železa ve formě sulfidu FeS_2 s blízkou hodnotou vazebné energie [196,197].

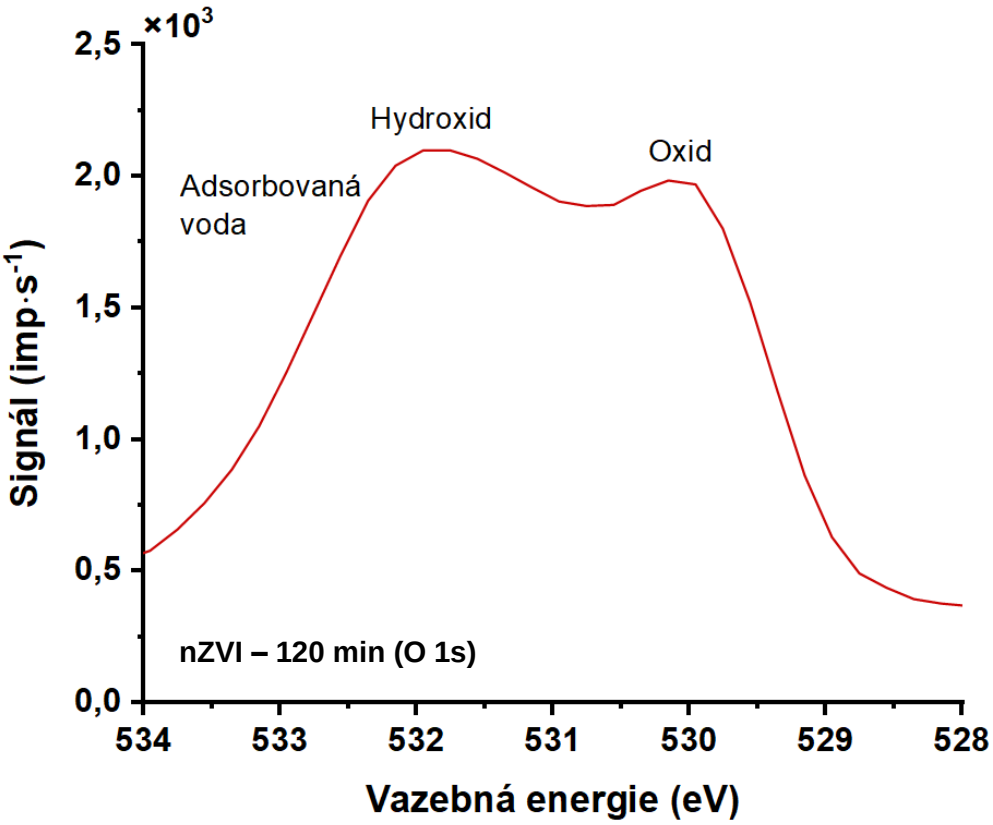


Obr. 20: XPS spektrum s vysokým rozlišením v oblasti Fe 2p vzorku částic nZVI po 120 min v čisté DO/DI vodě.

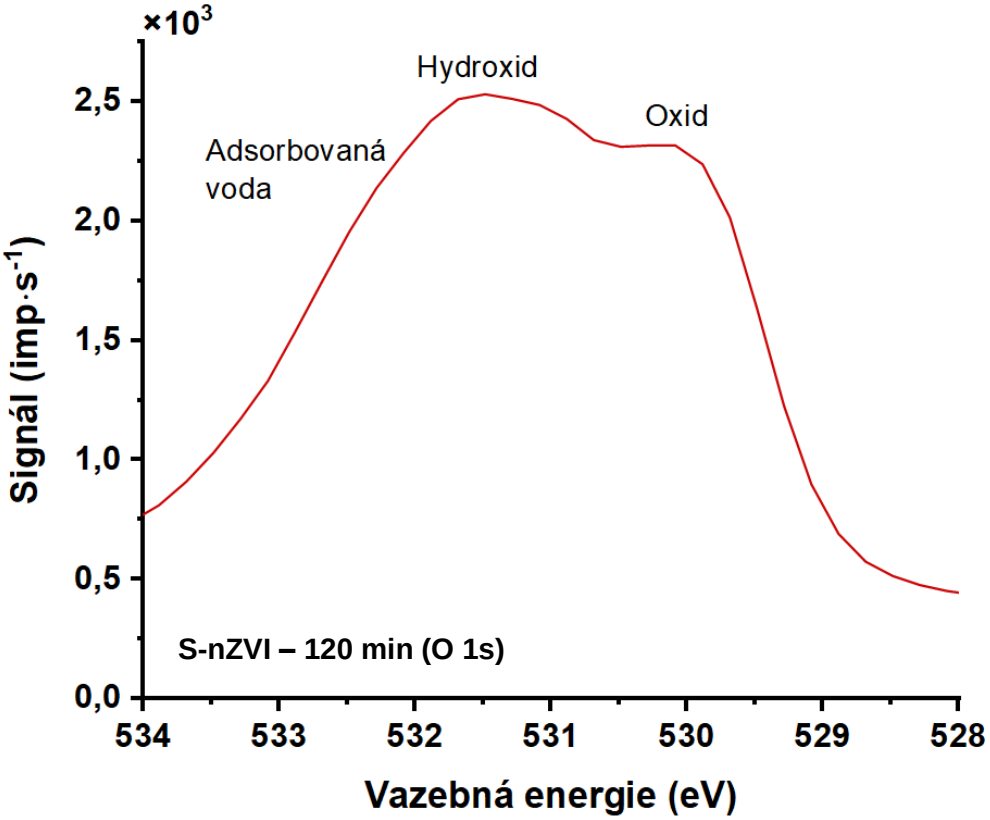


Obr. 21: XPS spektrum s vysokým rozlišením v oblasti Fe 2p vzorku částic S-nZVI po 120 min v čisté DO/DI vodě.

Spektra s vysokým rozlišením v oblasti kyslíku (O 1s) jsou uvedena na obr. 22 a 23. Široký pás je tvořen příspěvky kyslíku v oxidech (okolo 530 eV) a kyslíku v povrchových hydroxylových skupinách (přibližně 531,5 eV); dalším příspěvkem může být kyslík v adsorbovaných molekulách vody (532–534 eV) [195,197,198] nebo adsorbovaného CO_2, případně organických látek. Spektra vzorků částic nZVI a S-nZVI se příliš neliší a svým tvarem souhlasí s publikovanými spektry získanými pro částice nZVI ponechané ve vodném prostředí [157]. Takto je potvrzena přítomnost hydroxylových skupin na povrchu částic, jež se významně podílí na interakci s rozpuštěnými formami těžkých kovů.

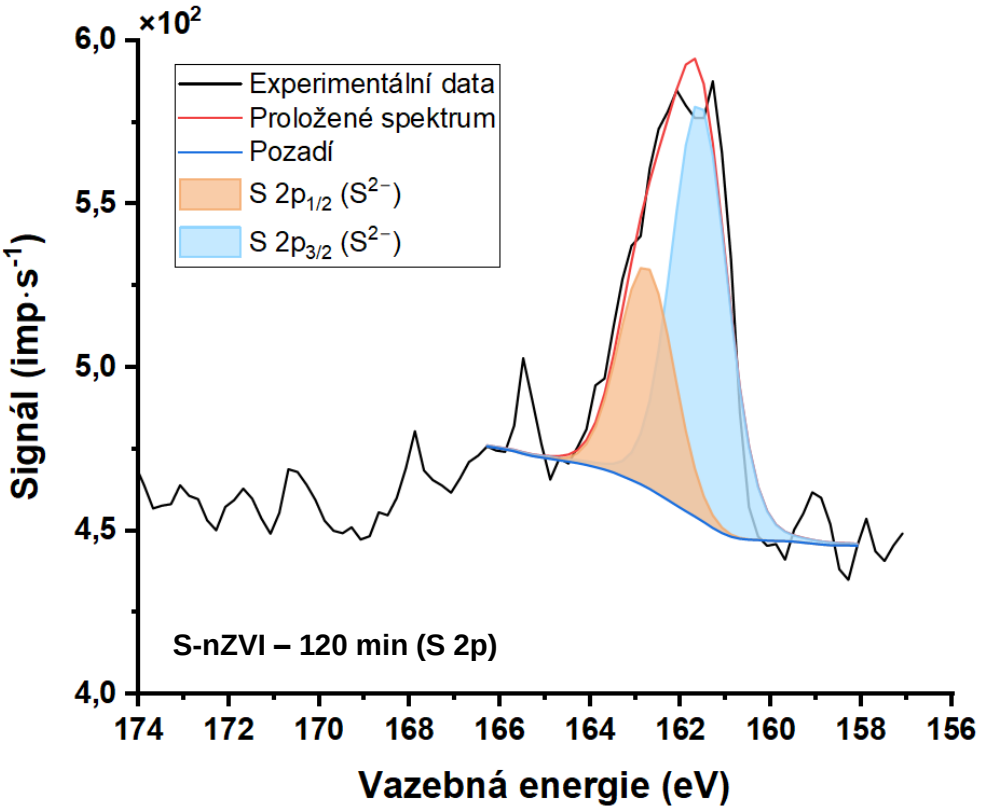


Obr. 22: XPS spektrum s vysokým rozlišením v oblasti O 1s vzorku částic nZVI po 120 min v čisté DO/DI vodě.



Obr. 23: XPS spektrum s vysokým rozlišením v oblasti O 1s vzorku částic S-nZVI po 120 min v čisté DO/DI vodě.

Proložené fotoelektronové spektrum síry (S 2p) vzorku S-nZVI – 120 min je uvedeno na obr. 24. Pás s maximem okolo 162 eV byl rozložen se Shirleyho pozadím na dvě komponenty s poměrem ploch 2 : 1 a vzdáleností 1,2 eV. Hodnoty maxim těchto složek jsou 161,6 a 162,8 eV a odpovídají dubletu síry ve formě (mono)sulfidu. V oblasti 162–166 eV se také mohou projevit příspěvky síry ve formě disulfidu, $(S_2)^{2-}$, a polysulfidů, $(S_n)^{2-}$, případně elementární síry, S^0 [195,196]. Pozice fotoelektronových linií různých forem síry se navíc liší v závislosti na tom, zda jsou atomy síry přítomny uvnitř povrchové vrstvy materiálu, anebo v přímém kontaktu s okolím [199]. Vzhledem k nízkému zastoupení síry ve vzorku a z toho plynoucího relativně nízkého poměru signál/šum ve spektru S 2p je možnost spolehlivé identifikace uvedených složek omezena. Lze vyloučit výraznější zastoupení síry ve formě síranu, SO_4^{2-}, jež by se projevila linií okolo 169 eV [195,196]. Získané informace o přítomnosti síry dominantně ve formě sulfidu souhlasí s výsledky uvedenými v publikaci M. Brumovský *et al.*, 2020, kde byla k přípravě částic S-nZVI využita identická metoda [138].



Obr. 24: Proložené fotoelektronové spektrum v oblasti S 2p vzorku částic S-nZVI po 120 min v čisté DO/DI vodě.[1]

[1] V dalších proložených spektrech uvedených v této práci jsou z legendy vypuštěny prvky označující experimentální data, proložení spektra křivkou („fit“) a pozadí. Jednotlivé barevně odlišené křivky ve spektrech mají vždy tento význam.

4.3 Interakce částic (S-)nZVI s těžkými kovy: mechanismy

Možné mechanismy odstranění těžkých kovů na základě výsledků analýzy povrchu částic pomocí XPS po 120 min reakce jsou zde diskutovány odděleně pro každý těžký kov. V příloze jsou pro doplnění na obr. P.1 a P.2 přehledně uvedena spektra kyslíku (O 1s), na obr. P.3 proložená spektra síry (S 2p) a v tab. P.3 hodnoty vazebné energie jednotlivých složek dubletu S 2p.

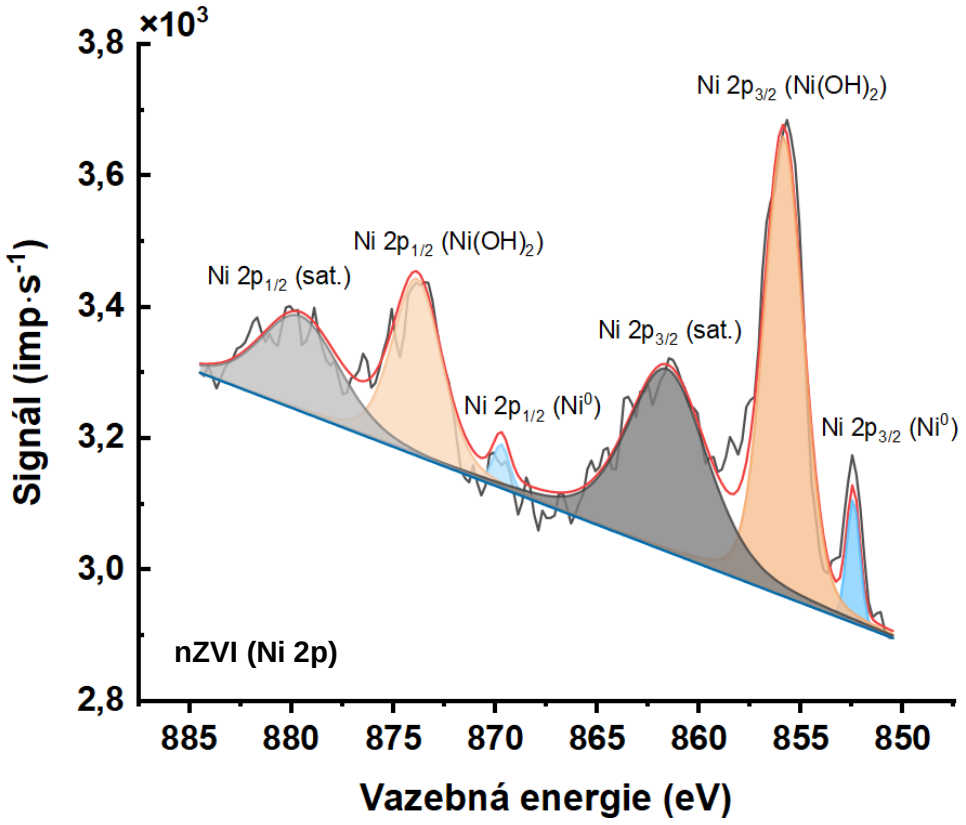
4.3.1 Nikl

Složení povrchu částic po reakci s Ni(II) určené na základě přehledových spekter na obr. P.4 a P.5 v příloze je uvedeno v tab. 19, proložená fotoelektronová spektra Ni 2p s lineárním pozadím na obr. 25 pro částice nZVI a obr. 26 pro částice S-nZVI. Rozdíl v zastoupení niklu odpovídá rozdílu adsorbovaných množství v kinetických experimentech (viz kapitola 4.1.1).

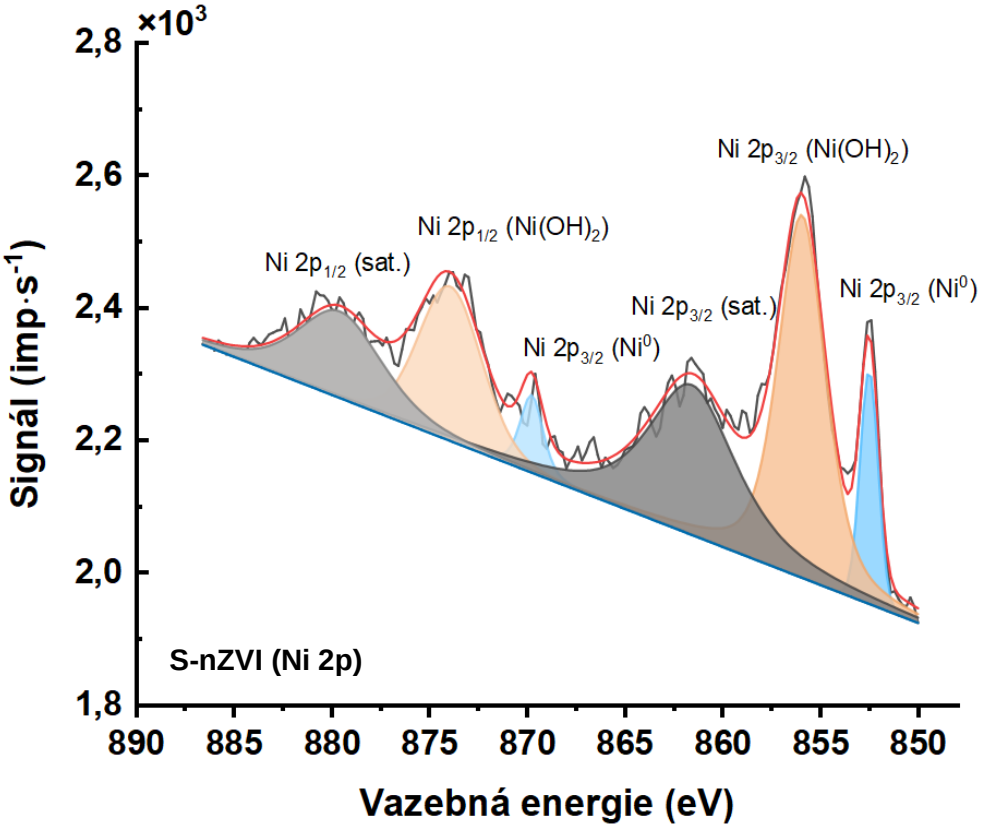
Ve spektrech s vysokým rozlišením byl identifikován nikl ve formě hydroxidu (linie Ni $2p_{3/2}$ na pozici 855,9–856,0 eV) a v elementární formě (linie Ni $2p_{3/2}$ na pozici 852,4 až 852,5 eV) [200,201]. V případě částic S-nZVI je zastoupení Ni^0 přibližně dvojnásobné oproti nemodifikovaným částicím. Přítomnost NiS, projevující se linií okolo 853 eV [202], nelze vyloučit, jednalo by se však zřejmě o velmi malé množství. Hlavním mechanismem odstranění Ni(II) pomocí částic nZVI i S-nZVI je tak pravděpodobně srážení ve formě hydroxidu nikelnatého, $Ni(OH)_2$, na povrchu částic (S-)nZVI s částečnou redukcí na elementární nikl. Přítomnost NiS po interakci částic S-nZVI s Ni(II) nebyla zjištěna ani ve studii X. Wei *et al.*, kde bylo podobně pozorováno srážení hydroxidu nebo oxidu nikelnatého a redukce na elementární nikl [203]. Podle autorů však může být vznikající sulfid nikelnatý překryt vrstvou oxidů nebo sulfidů železa, což by omezovalo možnost jeho detekce. Navržený mechanismus se v případě částic nZVI shoduje s výsledky studie X. Li a W. Zhang, 2007, kde je také na příkladu odstranění Ni pomocí částic nZVI a stejných částic po úplné oxidaci ukázána souvislost mezi přítomností kovového železa a redukcí iontů Ni^{2+} na Ni^0 [157].

Tab. 19: Složení povrchu částic po reakci s Ni(II). Hodnoty udávají relativní zastoupení prvků v atomárních %.

Materiál	Fe 2p	O 1s	C 1s	Ni 2p	S 2p
nZVI	14,8	56,6	23,6	5,1	n. d.
S-nZVI	14,0	24,8	25,1	10,4	2,1



Obr. 25: Proložené XPS spektrum v oblasti Ni 2p vzorku částic nZVI po 120 min reakce. „sat.“ označuje satelitní *shake-up* fotoelektronové linie, které jsou důsledkem interakce emitovaných fotoelektronů s valenčními elektrony atomů Ni.



Obr. 26: Proložené XPS spektrum v oblasti Ni 2p vzorku částic S-nZVI po 120 min reakce.

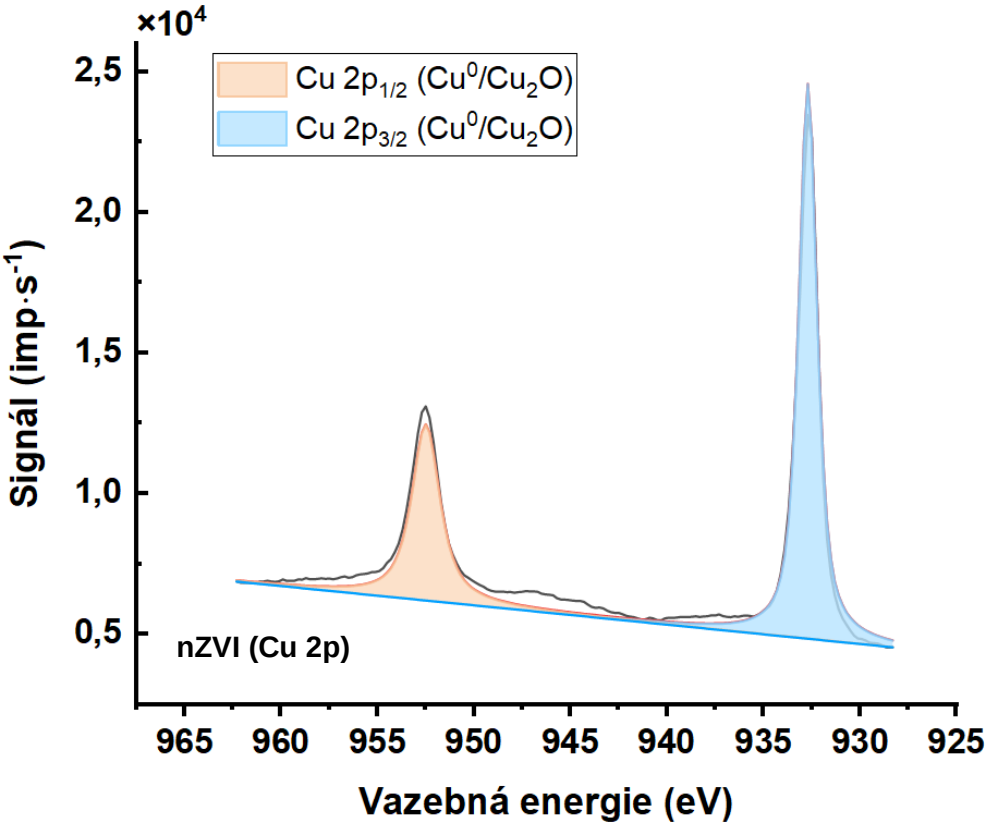
4.2.2 Měď

Povrch částic (S-)nZVI po reakci s ionty Cu^{2+} tvoří zejména měď, kyslík a uhlík (tab. 20 a obr. P.5, P.6). Železo je zde překryto vrstvou mědi, a proto se na povrchu nevyskytuje v takové míře, aby mohlo být kvantifikováno.

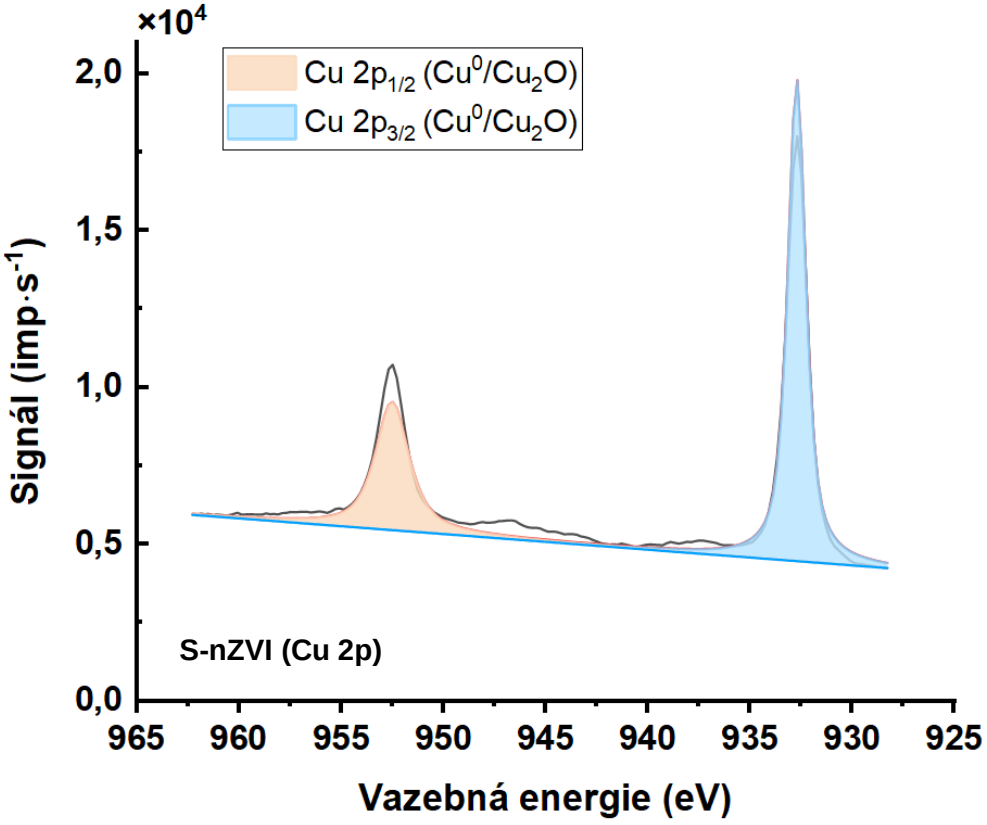
Tab. 20: Složení povrchu částic po reakci s Cu(II). Hodnoty udávají relativní zastoupení prvků v atomárních %.

Materiál	Fe 2p	O 1s	C 1s	Cu 2p	S 2p
nZVI	n. d.	34,0	24,9	41,1	n. d.
S-nZVI	n. d.	35,9	33,0	29,8	1,4

Spektra Cu 2p (obr. 27 a 28) obsahují dublet na pozicích 932,7 eV a 952,5 eV. Tyto hodnoty odpovídají mědi v elementární formě nebo ve formě oxidu měďného, Cu_2O [204]. Ve spektru kyslíku (O 1s) na obr. P.1 je patrná linie na pozici přibližně 530,5 eV, která může odpovídat mědi ve formě Cu_2O [205]. Pro odlišení uvedených dvou forem se využívají

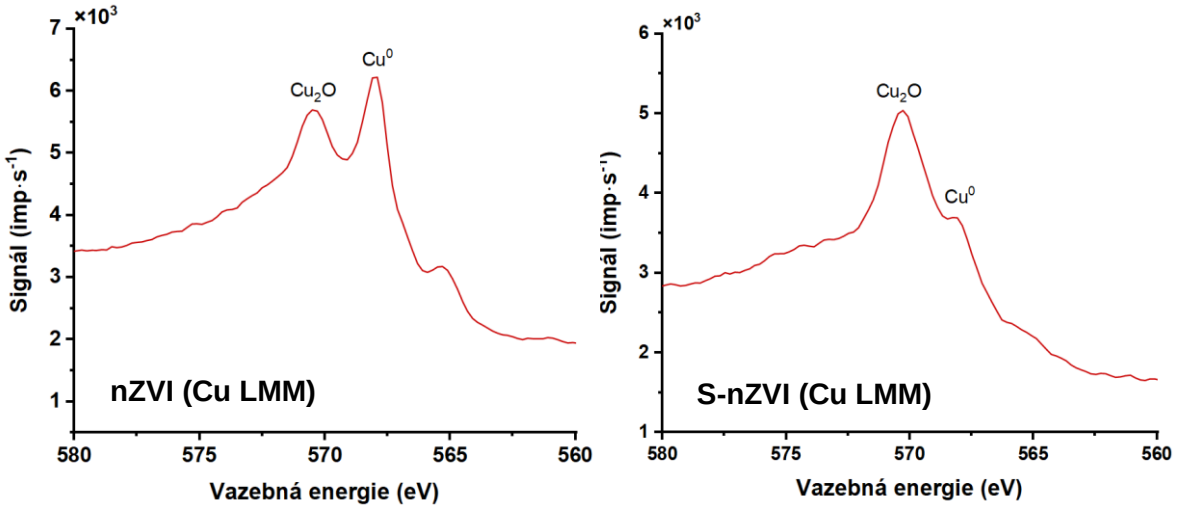


Obr. 27: Proložené XPS spektrum v oblasti Cu 2p vzorku částic nZVI po 120 min reakce.



Obr. 28: Proložené XPS spektrum v oblasti Cu 2p vzorku částic S-nZVI po 120 min reakce.

spektra Augerových elektronů (Cu LMM). Na obr. 29 jsou patrné linie na pozici 570 eV, které odpovídají mědi v Cu_2O a linie na pozici 568 eV, která přísluší Cu^0 nebo CuO [205]. Přítomnost CuO by se však projevila satelitními liniemi v oblasti 940–945 eV [204], které se v našem případě. V případě částic nZVI je patrné vyšší zastoupení Cu^0 než u částic S-nZVI.



Obr. 29: Proložené spektrum v oblasti Augerových elektronů Cu LMM vzorku částic (S-)nZVI po 120 min reakce.

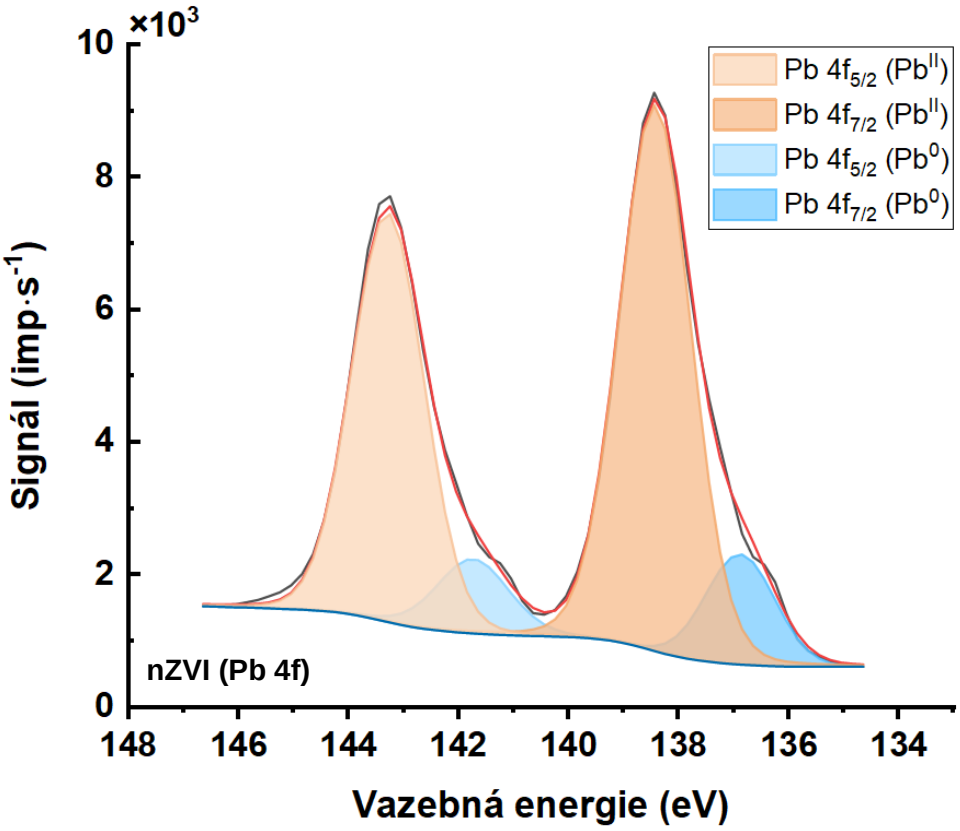
Hlavním mechanismem odstranění mědi z roztoku pomocí částic nZVI a S-nZVI je tedy zřejmě redukce iontů Cu^{2+} a depozice na povrch částic ve formě oxidu měďného a elementární mědi. Odstranění iontů Cu^{2+} částicemi nZVI studovali pomocí XPS také D. Karabelli *et al.* za obdobných výsledků; redukci Cu^{2+} na Cu^0 a Cu_2O potvrdili analýzou částic pomocí rentgenové práškové difrakce (XRD) [186]. Tvorbu těchto látek při odstranění iontů Cu^{2+} částicemi nZVI pomocí XRD zjistili také S. Li *et al.* [187]. Při experimentu s odstraněním iontů Cu^{2+} pomocí částic nZVI ve formě porézních sférických superstruktur byla pozorována částečně redukce na Cu^0 nebo Cu_2O, ale také prostá adsorpce (v přibližně polovičním rozsahu oproti redukci) [188]. Hlavním mechanismem odstranění mědi pomocí částic S-nZVI je podle W. Xu *et al.* redukce [174]. Při experimentech s částicemi S-nZVI s vysokým obsahem síry (poměr S a Fe 0,75) byla hlavním mechanismem naopak tvorba sulfidu a hydroxidu měďnatého a elementární měď nebyla detekována [172].

4.2.2 Olovo

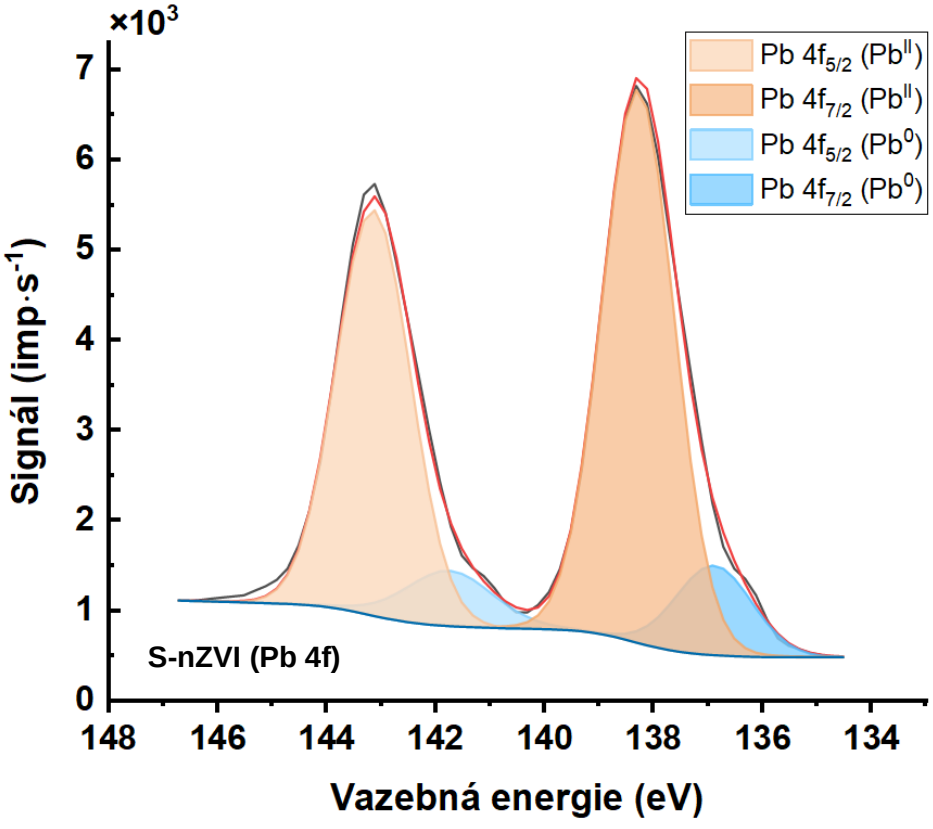
Složení povrchu vzorků částic nZVI a S-nZVI po reakci s Pb(II) se příliš neliší (tab. 21 a obr. P.8, P.9). Na povrchu částic nZVI byla překvapivě identifikována síra, která byla zřejmě přítomna v obdobném množství jako na povrchu částic S-nZVI. Fotoelektronové linie ve spektrech Pb 4f (obr. 30, 31) s hodnotami vazebné energie složek $4f_{7/2}$ 138,3–138,4 eV a 137,9 eV odpovídají Pb ve formě Pb(II) (pravděpodobně hydroxid nebo oxid) a Pb^0 [189,206,207]. Obsah elementárního olova je oproti Pb(II) přibližně pětinový v případě vzorku nZVI a šestinový v případě vzorku S-nZVI. Hodnoty vazebné energie pro Pb ve formě PbS se od hodnot pro PbO liší obvykle o přibližně 1 eV [172,208], ze spekter v této práci není výraznější přítomnost PbS zřejmá. Vzhledem k podobnosti výsledků analýzy vzorků částic nZVI a S-nZVI nelze vyloučit, že došlo k záměně vzorku a v obou případech se jedná o sulfidované částice, a porovnání s nemodifikovanými částicemi tak není možné.

Tab. 21: Složení povrchu částic po reakci s Pb(II). Hodnoty udávají relativní zastoupení prvků v atomárních %.

Materiál	Fe 2p	O 1s	C 1s	Pb 4f	S 2p
nZVI	8,0	46,4	30,8	14,8	nestanoveno
S-nZVI	9,5	44,6	28,3	13,4	4,3



Obr. 30: Proložené XPS spektrum v oblasti Pb 4f vzorku částic nZVI po 120 min reakce.



Obr. 31: Proložené XPS spektrum v oblasti Pb 4f vzorku částic S-nZVI po 120 min reakce.

Mechanismem odstranění olova pomocí částic S-nZVI je tedy pravděpodobně adsorpce Pb(II) a srážení PbO nebo $Pb(OH)_2$ na povrchu částic a v menší míře redukce na Pb^0. Obdobné výsledky získali X. Wei *et al.* kombinací analýzy vzorků částic S-nZVI po reakci s Pb(II) pomocí metod XPS a XRD [190]. Olovo bylo na povrchu částic imobilizováno především ve formě PbO a v menší míře jako Pb^0 a PbS. L. Liang *et al.* podobně jako v případě mědi nedetekovali ve vzorcích elementární formu prvku, což bylo zřejmě důsledkem vysokého obsahu síry v použitých částicích S-nZVI [172] .

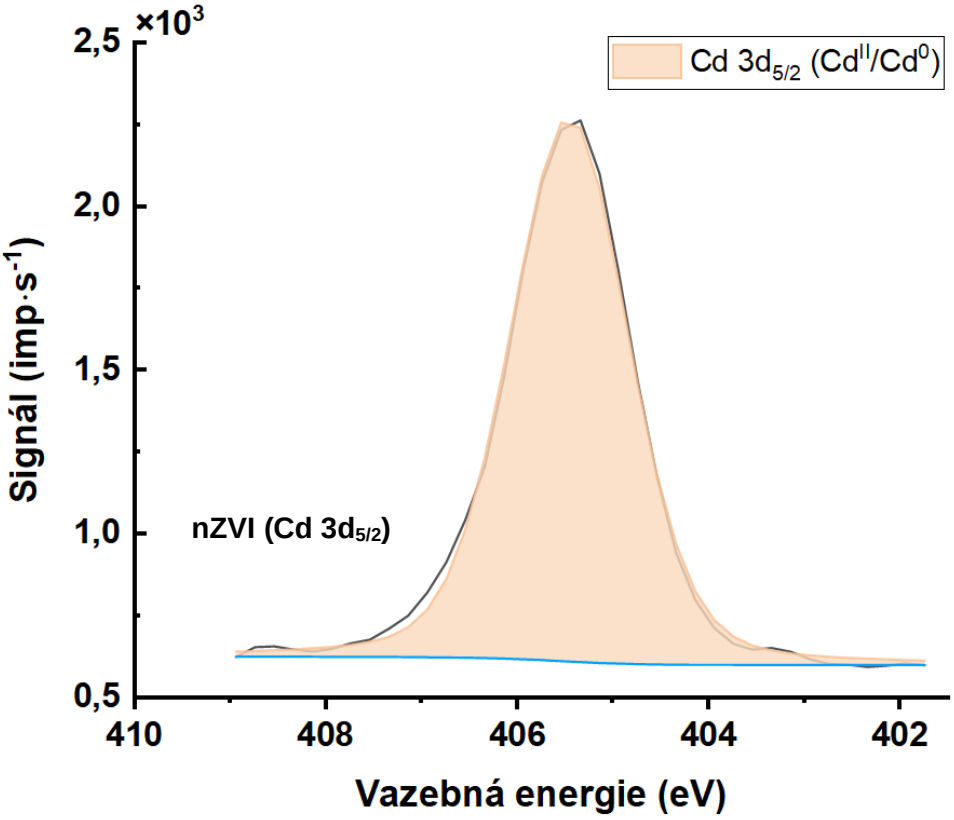
4.2.2 Kadmium

V přehledových spektrech na obr. P.10 a P.11 a v tab. 22 je patrné vyšší zastoupení kadmia ve vzorku částic S-nZVI (přibližně trojnásobně) oproti vzorku částic nZVI, což dobře odpovídá výsledkům kinetických experimentů (adsorbované množství kadmia po 24 h bylo v případě částic S-nZVI přibližně 28 $mg \cdot g^{-1}$, v případě částic nZVI okolo 8 $mg \cdot g^{-1}$). Síra ve vzorku částic nZVI nebyla detekována.

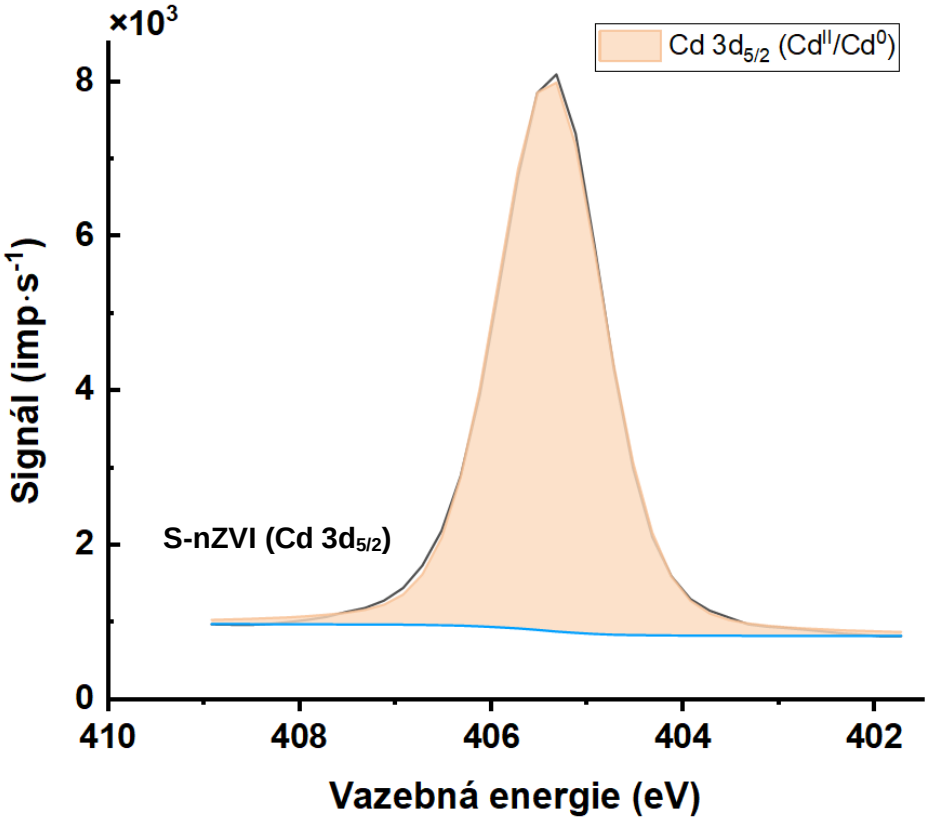
Tab. 22: Složení povrchu částic po reakci s Cd(II). Hodnoty udávají relativní zastoupení prvků v atomárních %.

Materiál	Fe 2p	O 1s	C 1s	Cd $3d_{5/2}$	S 2p
nZVI	14,5	57,7	25,4	2,4	n. d.
S-nZVI	11,9	49,7	27,8	7,4	3,2

Proložená spektra Cd $3d_{5/2}$ jsou uvedena na obr. 32 a 33. Vzhledem k tomu, že jsou fotoelektronové linie dubletu Cd 3d dostatečně odděleny, postačuje analýza intenzivnější složky Cd $3d_{5/2}$. Pozice této linie byla v obou případech 405,4 eV. Fotoelektronové linie jednotlivých forem Cd se v hodnotách vazebné energie liší jen minimálně; získaná hodnota může odpovídat Cd ve formě CdO, $Cd(OH)_2$, Cd^0 nebo také CdS [209, s. 123]. Rozlišení uvedených chemických forem kadmia je možné provést na základě analýzy Augerových linií (Cd MNN) v oblasti vazebné energie okolo 1 100 eV (při využití Al K_α anody jako zdroje záření). Na základě této analýzy identifikovali X. Li a W. Zhang ve vzorku částic nZVI kadmium pouze ve formě Cd(II) [157]. Vzhledem k minimálnímu rozdílu standardních oxidačně-redukčních potenciálů Cd a Fe podle autorů je redukce Cd(II) v přítomnosti částic nZVI nepravděpodobná a hlavním mechanismem odstranění Cd(II) je tak adsorpce.



Obr. 32: Proložené XPS spektrum v oblasti Cd $3d_{5/2}$ vzorku částic nZVI po 120 min reakce.



Obr. 33: Proložené XPS spektrum v oblasti Cd $3d_{5/2}$ vzorku částic S-nZVI po 120 min reakce.

Podle autorů studie D. Lv *et al.* spočívá odstranění Cd(II) pomocí částic S-nZVI v adsorpci s částečnou tvorbou CdS [167]. Možnou přítomnost CdS na povrchu částic S-nZVI uvádějí Y. Su *et al.* mj. hodnotami vazebné energie dubletu Cd 3d (405,4 a 412,2 eV) [171], ovšem bez upozornění na možnou záměnu s jinými formami kadmia.

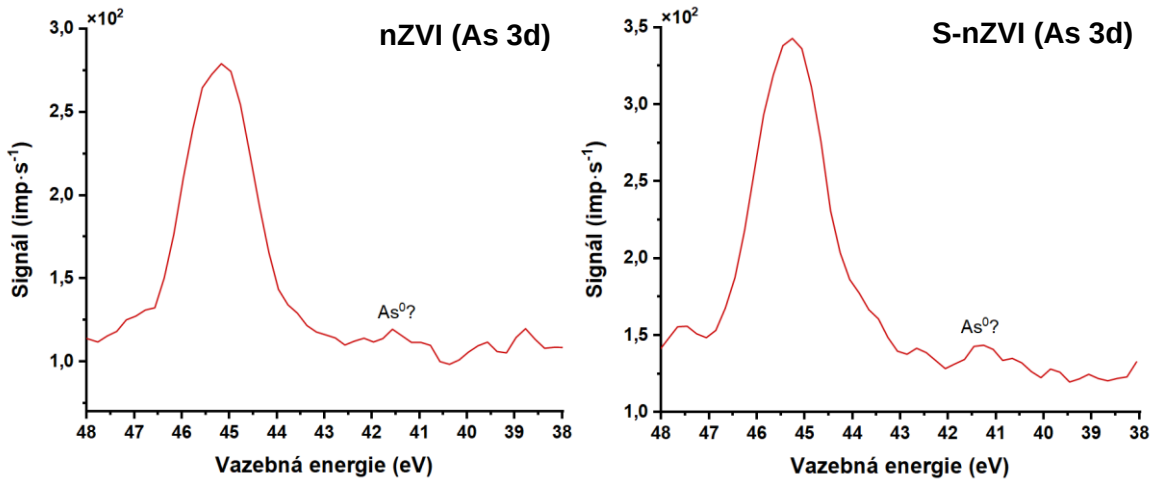
4.2.2 Arsen

Přehledová spektra vzorků částic nZVI a S-nZVI jsou uvedena na obr. P.12 a P.13. Z tab. 23 je patrný relativně nízký obsah arsenu v povrchové vrstvě částic, což může být způsobeno překrytím oxidačními produkty, případně difúzí atomů arsenu směrem ke středu částic [161]. Ve vzorku částic S-nZVI je neobvykle vysoké zastoupení uhlíku (povrch částic byl patrně během přípravy vzorku kontaminován větším množstvím organických sloučenin nebo zůstalo na povrchu vzorku větší množství ethanolu (disperzního prostředí).

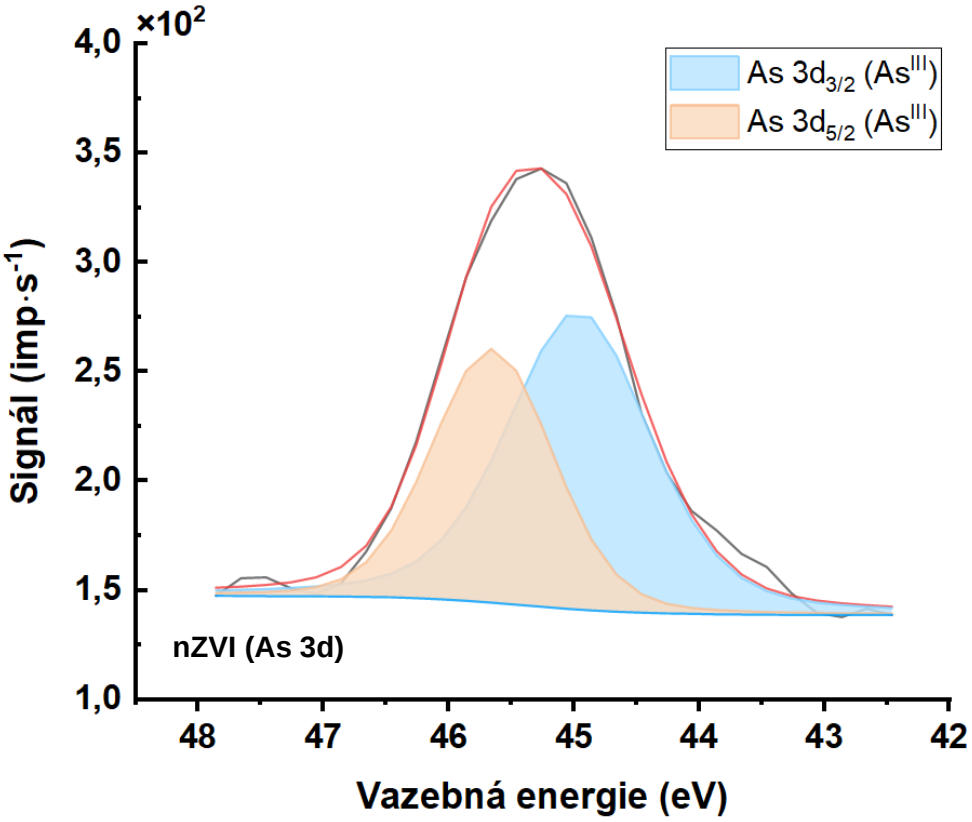
Tab. 23: Složení povrchu částic po reakci s As(V). Hodnoty udávají relativní zastoupení prvků v atomárních %.

Materiál	Fe 2p	O 1s	C 1s	As 3d	S 2p
nZVI	15,8	58,8	23,6	1,8	n. d.
S-nZVI	6,6	30,7	60,7	1,1	0,9

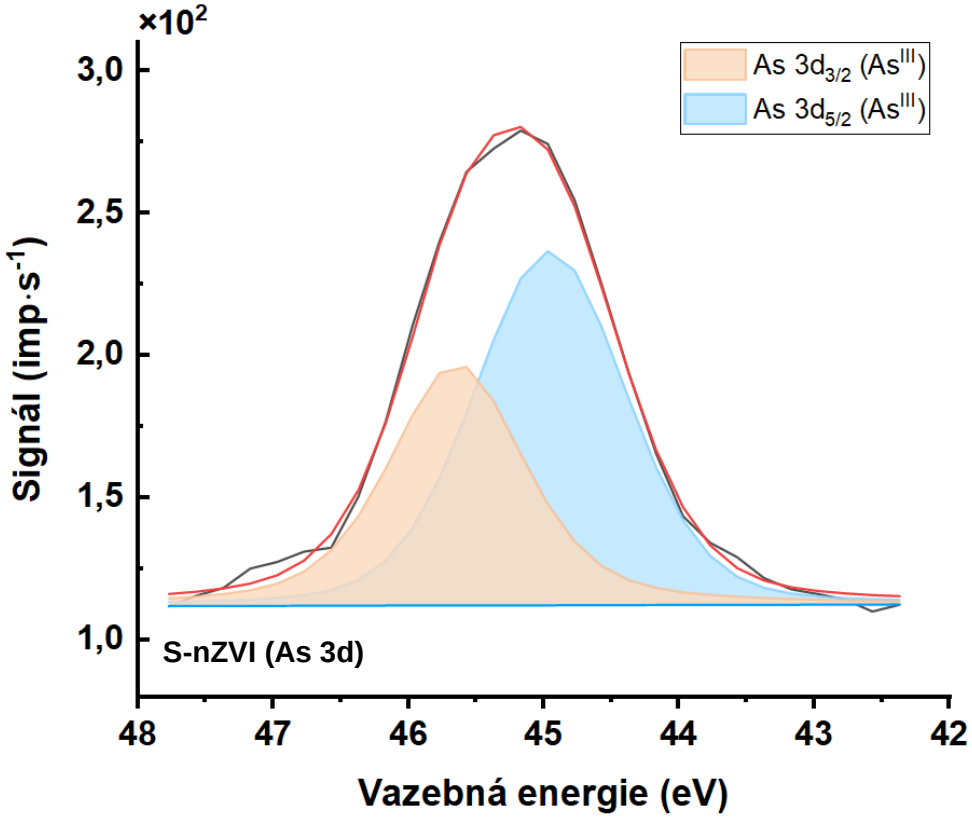
Spektra v oblasti arsenu (As 3d) jsou uvedena na obr. 34, proložená linie na pozici přibližně 45,2 eV je pro vzorky částic (S-)nZVI na obr. 35 a 36.



Obr. 34: XPS spektra vzorků částic nZVI a S-nZVI v oblasti As 3d po 120 min reakce.



Obr. 35: Proložené XPS spektrum v oblasti As 3d vzorku částic nZVI po 120 min reakce.



Obr. 36: Proložené XPS spektrum v oblasti As 3d vzorku částic S-nZVI po 120 min reakce.

Identifikace dubletu As 3d na pozicích 44,95 eV a 45,65 eV není opět zcela jednoznačná. V literatuře je linie na pozici přibližně 45 eV (dále rozkládaná na dvě složky) připisována jak arsenu ve formě As(V) (s určením linie As(III) na pozici 44 eV) [169,210], tak také As(III) (s určením linie As(V) na pozici 45,5–47 eV) [161,168]. Více informací by bylo možné získat analýzou spektra Augerových elektronů (As LMM).

Ve spektru na obr. 35 v oblasti vazebné energie 43–44 eV je patrné mírné odchýlení experimentálních dat a proložené křivky. Je možné, že je zde přítomna další fotoelektronová linie, která by zřejmě náležela arsenu ve formě As(III) (nejedná se o sulfid, jelikož síra nebyla ve vzorku částic nZVI detekována). V tom případě by intenzivnější linie s maximem 45,2 eV příslušela As(V) a hlavním mechanismem odstranění As(V) by byla adsorpce a pouze částečná redukce na As(III). Příspěvek As(III) v případě částic nZVI by byl nižší.

C. Zhou *et al.* při výzkumu interakce As(V) s již zmíněný kompozitním materiálem (částice S-nZVI a zeolit) využili spektra As 2p v oblasti vazebné energie přibližně 1 320 až 1 330 eV a zjistili přítomnost arsenu na povrchu částic dominantně ve formě As(V) s částečnou redukcí na As(III) [194]. Podle studie P. Singh *et al.* je As(V) odstraněn pomocí nemodifikovaných částic nZVI adsorpcí a částečnou redukcí na As(III) a elementární arsen, kdežto při použití sulfidovaných částic je dominantním mechanismem adsorpce As(V) a v menší míře tvorba sraženiny sulfidu As(III) [169]. Elementární arsen se ve spektru As 3d projevuje linií v oblasti 40–42 eV [161,169,210]. Zastoupení elementárního arsenu v povrchové vrstvě částic nZVI a S-nZVI po reakci s As(V) v této práci je pravděpodobně nízké (viz obr. 34).

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo popsat mechanismy interakce povrchově modifikovaných nanočástic kovového železa s vybranými těžkými kovy na základě analýzy povrchu částic metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Dalším cílem bylo vyhodnotit účinnost odstranění jednotlivých (polo)kovů pomocí kinetických experimentů. Studovaným typem modifikace byla sulfidace, jejíž výzkum je v současné literatuře velmi rozšířený. Ze skupiny polutantů povrchových a podzemních vod, označovaných jako těžké kovy, byly vybrány následující běžně se vyskytující prvky: nikl, měď, olovo, kadmium a arsen.

V rámci experimentální části byla interakce sulfidovaných nanočástic železa s těžkými kovy studována kvantitativním i kvalitativním přístupem. Částice S-nZVI s poměrem S a Fe 0,01 byly připraveny dvoustupňovou metodou s využitím komerčně dostupných částic nZVI v práškové formě a roztoku sulfidu sodného jako sulfidačního činidla. V sérii navržených kinetických experimentů byl sledován vývoj adsorbovaného množství těžkých kovů částicemi nZVI a S-nZVI po dobu 120 min v anoxických podmínkách. Získaná data byla modelována adsorpční kinetikou pseudoprvního a pseudodruhého řádu. Takto byly určeny hodnoty rychlostních konstant a adsorbovaného množství v rovnováze, které byly porovnány s experimentálně stanoveným adsorbovaným množstvím v čase 24 h. Složení povrchu částic nZVI a S-nZVI po 120 min reakce s těžkými kovy bylo studováno metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS).

Výsledky ukazují vyšší účinnost částic S-nZVI při odstranění Ni(II), Cu(II), Pb(II) a Cd(II). V průběhu 24 h nebyla za anoxických podmínek zjištěna významná míra zpětného uvolnění těžkých kovů do vodného prostředí. Účinnost odstranění těžkých kovů částicemi S-nZVI dle hodnot adsorbovaného množství klesala v pořadí Pb(II) > Cu(II) > Ni(II) > > As(V) > Cd(II). Použití nelineární kinetiky pseudoprvního řádu bylo vhodnější pro popis odstranění Ni(II) a Pb(II) pomocí částic S-nZVI, což byly jediné případy, kdy došlo k téměř úplnému odstranění těžkého kovu z roztoku. Pro popis odstranění As(V) byla kinetika pseudoprvního řádu vhodnější při použití částic nZVI i S-nZVI. Při odstranění Ni(II) a Pb(II) pomocí nemodifikovaných částic byla vhodnější kinetika pseudodruhého řádu. V případě odstranění Cu(II) byla kinetika pseudodruhého řádu vhodnější při použití jak částic nZVI, tak i S-nZVI. Porovnání vhodnosti modelů adsorpční kinetiky při odstranění Cd(II) částicemi nZVI nebylo možné z důvodu nízké kvality experimentálních dat.

Analýzou povrchu částic po reakci s těžkými kovy pomocí XPS bylo zjištěno, že v případě částic nZVI i S-nZVI dochází ke srážení $Ni(OH)_2$ a částečné redukci Ni(II) na Ni^0,

k redukci Cu(II) na Cu_2O a Cu^0 a ke srážení Pb(II) ve formě PbO nebo $Pb(OH)_2$ a částečné redukci na Pb^0. V případě odstranění Cd(II) nebylo možné ze získaných dat jednoznačně identifikovat přítomné formy kadmia, avšak na základě porovnání výsledků s literaturou lze předpokládat, že dochází k adsorpci a případně ke srážení Cd(II) ve formě oxidu nebo hydroxidu. Případná redukce na Cd^0 nebo srážení CdS v případě částic S-nZVI by pravděpodobně nebyly dominantními mechanismy. Při odstranění As(V) může docházet k redukci na As(III). Síra je na povrchu částic S-nZVI přítomna zřejmě ve formě sulfidu.

Významné rozdíly mezi spektry sulfidovaných a nemodifikovaných částic nebyly zjištěny, což je zřejmě důsledkem nízkého poměru síry a železa, zvoleného pro přípravu částic S-nZVI. I přes nízký obsah síry v částicích S-nZVI byla účinnost odstranění vyšší u čtyř z pěti studovaných těžkých kovů. Vliv sulfidace na mechanismus odstranění těžkých kovů tak spočívá zřejmě v inhibici reakce kovového železa s vodou, vedoucí ke zvýšení selektivity odstranění těchto polutantů.

Dosažené výsledky by bylo možné dále rozšířit analýzou složení částic po reakci s těžkými kovy pomocí rentgenové práškové difrakce nebo analýzou rozložení jednotlivých prvků chemickým mapováním pomocí energiově disperzní rentgenové fluorescenční spektrometrie na snímcích částic pořízených skenovací transmisní elektronovou mikroskopií. Analýzy složení částic po reakci s těžkými kovy by bylo možné provést také s použitím částic s vyšším obsahem síry.

6 SUMMARY

The topic of this master's diploma thesis is the interaction of surface-modified nanoscale zero-valent iron (nZVI) particles with heavy metal ions in aqueous solutions. The objectives were to identify the mechanisms of the removal of various heavy metal ions using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and to analyse the kinetic aspects of heavy metal removal.

Sulfidation of the particles' surface was selected from the numerous approaches to the nZVI modification based on its remarkable effects on pollutant removal and particle stability and ease of production. Analysis of the mechanisms and kinetics was performed in anoxic conditions with Ni(II), Cu(II) and Cd(II) in the form of respective chlorides, Pb(II) in the form of acetate and As(V) as disodium hydrogen arsenate.

In this work, S-nZVI particles were synthesized via a two-step method using a concentrated dispersion of commercially available nZVI particles and sodium sulfide solution as a sulfidation agent. The theoretical S/Fe mass ratio was 0.01. The evolution of the nZVI and S-nZVI adsorption capacity was determined within the time range of 120 min. Nonlinear forms of pseudo-first order (PFO) and pseudo-second order (PSO) adsorption kinetic models were fitted to the experimental data. Obtained theoretical values of the equilibrium adsorption capacity were compared with experimental values of the adsorption capacity after 24 h of reaction. X-ray photoelectron spectroscopy was employed to identify the chemical states of heavy metal atoms immobilized on the particle surface. Possible mechanisms of metal removal were deduced based on these results.

The results show higher adsorption capacity of the S-nZVI particles in the removal of Ni(II), Cu(II), Pb(II) and Cd(II). No substantial remobilization of heavy metal ions was found out after the 24-hour-long experiments. The efficiency of metal uptake by S-nZVI particles in terms of adsorption capacity decreased according to the following order: Pb(II) > Cu(II) > Ni(II) > As(V) > Cd(II). Suitability of the adsorption kinetic models was compared using the values of Akaike information criterion (AIC). The PFO kinetic model was more suitable for the removal of Ni(II) and Pb(II) by S-nZVI and As(V) by both nZVI and S-nZVI. The PSO model was more suitable for the removal of Ni(II) and Pb(II) by nZVI and Cu(II) by both nZVI and S-nZVI. As for the removal of Cd(II), the comparison of kinetic model suitability was not possible due to low quality experimental data for the Cd(II) removal by nZVI.

The XPS analysis indicated the presence of heavy metals on the surface of both the nZVI and S-nZVI particles in the following states: Ni precipitated as $Ni(OH)_2$ and partially

reduced as Ni^0, Cu reduced as Cu_2O and Cu^0 and Pb precipitated as PbO or $Pb(OH)_2$ and partially reduced as Pb^0. The removal mechanism of Cd(II) was possibly adsorption or surface precipitation, however the obtained XPS data were not sufficient to distinguish among Cd chemical states. As(V) was possibly partially reduced as As(III). Sulphur at the surface of S-nZVI was mainly in the form of monosulfide.

Low S/Fe ratio of the synthesized S-nZVI particles was possibly the reason for the substantial similarity observed in the spectra of nZVI and S-nZVI particles. Even though the S/Fe ratio of the S-nZVI particles was only 0.01, the removal efficiency improved for four out of five heavy metal pollutants. The improvement of removal efficiency using S-nZVI particles was possibly caused by inhibition of the reaction of metallic iron with water, resulting in higher selectivity of pollutant removal.

The results could be further improved by the analysis of the particles after the reaction with heavy metals using powder X-ray diffraction or by mapping of the elemental distribution using energy dispersive X-ray spectroscopy in scanning transmission electron microscopy. This could shed more light on the mechanism of the interaction of heavy metal ions with S-nZVI particles. The mechanism of the removal of heavy metal ions using particles with higher S/Fe ratio could also be examined.

7 SEZNAM LITERATURY

(1) Hong, S., Candelone, J.-P., Patterson, C. C. & Boutron, C. F. Greenland Ice Evidence of Hemispheric Lead Pollution Two Millennia Ago by Greek and Roman Civilizations. *Science* **265**, 1841–1843 (1994). DOI: 10.1126/science.265.5180.1841

(2) Rosman, K. J. R., Chisholm, W., Hong, S., Candelone, J.-P. & Boutron, C. F. Lead from Carthaginian and Roman Spanish Mines Isotopically Identified in Greenland Ice Dated from 600 B.C. to 300 A.D. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3413–3416 (1997). DOI: 10.1021/es970038k

(3) Elliott, D. W. & Zhang, W. Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4922–4926 (2001). DOI: 10.1021/es0108584

(4) Yan, W., Lien, H.-L., Koel, B. E. & Zhang, W. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environ. Sci. Process. Impacts* **15**, 63–77 (2013). DOI: 10.1039/C2EM30691C

(5) O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H. & Kocur, C. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Adv. Water Resour.* **51**, 104–122 (2013). DOI: 10.1007/s11356-013-1651-8

(6) Liu, A., Liu, J., Han, J. & Zhang, W. Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides. *J. Hazard. Mater.* **322**, 129–135 (2017). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.12.070

(7) Semerád, J. *et al.* Environmental fate of sulfidated nZVI particles: the interplay of nanoparticle corrosion and toxicity during aging. *Environ. Sci. Nano* **7**, 1794–1806 (2020). DOI: 10.1039/D0EN00075B

(8) Filip, J. *et al.* Anaerobic Reaction of Nanoscale Zerovalent Iron with Water: Mechanism and Kinetics. *J. Phys. Chem. C* **118**, 13817–13825 (2014). DOI: 10.1021/jp501846f

(9) Guan, X. *et al.* 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 Res.* **75**, 224–248 (2015). DOI: 10.1016/j.watres.2015.02.034

(10) Fan, D. *et al.* Selectivity of Nano Zerovalent Iron in In Situ Chemical Reduction: Challenges and Improvements. *Remediat. J.* **26**, 27–40 (2016). DOI: 10.1021/acs.est.6b02170

(11) Lu, H.-J. *et al.* Mechanism, synthesis and modification of nano zerovalent iron in water treatment. *Nanoscale* **8**, 9962–9975 (2016). DOI: 10.1039/C6NR00740F

(12) Stefaniuk, M., Oleszczuk, P. & Ok, Y. S. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chem. Eng. J.* **287**, 618–632 (2016). DOI: 10.1016/j.cej.2015.11.046

(13) Garcia, A. N., Zhang, Y., Ghoshal, S., He, F. & O'Carroll, D. M. Recent Advances in Sulfidated Zerovalent Iron for Contaminant Transformation. *Environ. Sci. Technol.* **55**, 8464–8483 (2021). DOI: 10.1021/acs.est.1c01251

(14) Fan, D. *et al.* Sulfidation of Iron-Based Materials: A Review of Processes and Implications for Water Treatment and Remediation. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 13070–13085 (2017). DOI: 10.1021/acs.est.7b04177

(15) Paneth, N. & Fine, P. The singular science of John Snow. *Lancet* **381**, 1267–1268 (2013). DOI: 10.1016/S0140-6736(13)60829-6

(16) Lippi, D. & Gotuzzo, E. The greatest steps towards the discovery of Vibrio cholerae. *Clin. Microbiol. Infect.* **20**, 191–195 (2014). DOI: 10.1111/1469-0691.12390

(17) Medlock, H. An Improved Method of Purifying Water. Patent No. 186 (1857). in *English Patents of Inventions, Specifications: 1857, 164 - 248.*

(18) Bischof, G. Improvements in the Means of Purifying Water. in Patent No. 2516 (1870). in *English Patents of Inventions, Specifications: 1870, 2483 - 2546.*

(19) Anderson, W. The Antwerp Waterworks. (Including Plates). *Minutes Proc. Inst. Civ. Eng.* **72**, 24–44 (1883). DOI: 10.1680/imotp.1883.21751

(20) Devonshire, E. The purification of water by means of metallic iron. *J. Franklin Inst.* **129**,

449–461 (1890). DOI: 10.1016/0016-0032(90)90189-P
(21) Anderson, W. On the purification of water by agitation with iron and by sand filtration. *J. Soc. Arts* **35**, 29–38 (1886). https://www.jstor.org/stable/41327684
(22) Mwakabona, H. T., Ndé-Tchoupé, A. I., Njau, K. N., Noubactep, C. & Wydra, K. D. Metallic iron for safe drinking water provision: Considering a lost knowledge. *Water Res.* **117**, 127–142 (2017). DOI: 10.1016/j.watres.2017.03.001
(23) Edzwald, J. K. Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulants. *Water Sci. Technol.* **27**, 21–35 (1993). DOI: 10.2166/wst.1993.0261
(24) Gitis, V. & Hankins, N. Water treatment chemicals: Trends and challenges. *J. Water Process Eng.* **25**, 34–38 (2018). DOI: 10.1016/j.jwpe.2018.06.003
(25) Kreuter, J. Nanoparticles—a historical perspective. *Int. J. Pharm.* **331**, 1–10 (2007). DOI: 10.1016/j.ijpharm.2006.10.021
(26) Watson, J. H. L. Electron microscopy, iron crystals and medicine. *Henry Ford Hosp. Med. Bull.* **6**, 111–119 (1958). https://scholarlycommons.henryford.com/hfhmedjournal/vol6/iss1/21
(27) Paine, T. O., Mendelsohn, L. I. & Luborsky, F. E. Effect of Shape Anisotropy on the Coercive Force of Elongated Single-Magnetic-Domain Iron Particles. *Phys. Rev.* **100**, 1055–1059 (1955). DOI: 10.1103/PhysRev.100.1055
(28) Johnston, W. D., Heikes, R. R. & Petrolo, J. The Preparation and Magnetic Properties of High Purity Raney Iron. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5388–5391 (1957). DOI: 10.1021/ja01577a014
(29) Schlesinger, H. I. *et al.* Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 215–219 (1953). DOI: 10.1021/ja01097a057
(30) Oppegard, A. L., Darnell, F. J. & Miller, H. C. Magnetic Properties of Single-Domain Iron and Iron-Cobalt Particles Prepared by Borohydride Reduction. *J. Appl. Phys.* **32**, S184–S185 (1961). DOI: 10.1063/1.2000393
(31) Kim, S. . & Brock, J. . Growth of ferromagnetic particles from cation reduction by borohydride ions. *J. Colloid Interface Sci.* **116**, 431–443 (1987). DOI: 10.1016/0021-9797(87)90139-1
(32) Corrias, A., Ennas, G., Licheri, G., Marongiu, G. & Paschina, G. Amorphous metallic powders prepared by chemical reduction of metal ions with potassium borohydride in aqueous solution. *Chem. Mater.* **2**, 363–366 (1990). DOI: 10.1021/cm00010a010
(33) Glavee, G. N., Klabunde, K. J., Sorensen, C. M. & Hadjipanayis, G. C. Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(II) and Iron(III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe2B Powders. *Inorg. Chem.* **34**, 28–35 (1995). DOI: 10.1021/ic00105a009
(34) Mackay, D. M. & Cherry, J. A. Groundwater contamination: pump-and-treat remediation. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 630–636 (1989). DOI: 10.1021/es00064a001
(35) Barker, J. P., Patrick, G. C. & Major, D. Natural Attenuation of Aromatic Hydrocarbons in a Shallow Sand Aquifer. *Groundw. Monit. Remediat.* **7**, 64–71 (1987). DOI: 10.1111/j.1745-6592.1987.tb01063.x
(36) Palmer, C. D. & Puis, R. W. *EPA Ground Water Issue. Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils* (1994). EPA/540/5-94/505. https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P1009BHO.txt
(37) Powell, R. M. *et al. Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation.* (1998). EPA/600/R-98/125. https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=30003OIO.txt
(38) Starr, R. C. & Cherry, J. A. In Situ Remediation of Contaminated Ground Water: The Funnel-and-Gate System. *Ground Water* **32**, 465–476 (1994). DOI: 10.1111/j.1745-6584.1994.tb00664.x
(39) Sweeny, K. H. & Fischer, J. R. Decomposition of Halogenated Organic Compounds Using Metallic Couples. (1973). U.S. Patent No. 3,737,384
(40) Sweeny, K. H. Treatment of Reducible Hydrocarbon Containing Aqueous Stream. (1980). U.S. Patent No. 4,219,419
(41) Gillham, R. W. & O'Hannesin, S. F. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by

Zero-Valent Iron. *Ground Water* **32**, 958–967 (1994).
DOI: 0.1111/j.1745-6584.1994.tb00935.x
(42) Matheson, L. J. & Tratnyek, P. G. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 2045–2053 (1994). DOI: 10.1021/es00061a012
(43) Focht, R., Vogan, J. & O'Hannesin, S. Field application of reactive iron walls for in-situ degradation of volatile organic compounds in groundwater. *Remediat. J.* **6**, 81–94 (1996). DOI: 10.1002/rem.3440060307
(44) Gould, J. P. The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron. *Water Res.* **16**, 871–877 (1982). DOI: 10.1016/0043-1354(82)90016-1
(45) Cantrell, K. J., Kaplan, D. I. & Wietsma, T. W. Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater. *J. Hazard. Mater.* **42**, 201–212 (1995).
DOI: 10.1016/0304-3894(95)00016-N
(46) Cantrell, K. J., Kaplan, D. I. & Gilmore, T. J. Injection of Colloidal Size Particles of Fe0 in Porous Media with Shearthinning Fluids as a Method to Emplace a Permeable Reactive Zone. International Containment Technology Conference: February 9-12, 1997, St. Petersburg, Florida, USA : Conference Proceedings, 774–780 (U.S. Department of Energy, 1997).
(47) Kaplan, D. I., Cantrell, K. J., Wietsma, T. W. & Potter, M. A. Retention of Zero-Valent Iron Colloids by Sand Columns: Application to Chemical Barrier Formation. *J. Environ. Qual.* **25**, 1086–1094 (1996). DOI: 10.2134/jeq1996.00472425002500050023x
(48) Wang, C.-B. & Zhang, W. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2154–2156 (1997).
DOI: 10.1021/es970039c
(49) Zhang, W., Wang, C.-B. & Lien, H.-L. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catal. Today* **40**, 387–395 (1998).
DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00067-4
(50) Phenrat, T., Lowry, G. V. & Babakhani, P. Nanoscale Zerovalent Iron (NZVI) for Environmental Decontamination: A Brief History of 20 Years of Research and Field-Scale Application. *in* Phenrat, T. & Lowry, G. V. (eds.) *Nanoscale Zerovalent Iron particles for environmental restoration: From fundamental science to field scale engineering applications* (Springer Cham, 2019). DOI:10.1007/978-3-319-95340-3
(51) Karn, B., Kuiken, T. & Otto, M. Nanotechnology and in Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks. *Environ. Health Perspect.* **117**, 1813–1831 (2009).
DOI: 10.1289/ehp.0900793
(52) Mueller, N. C. *et al.* Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **19**, 550–558 (2012).
DOI: 10.1007/s11356-011-0576-3
(53) Labeeuw, V. (ed.) *In Situ Chemical Reduction using Zero valent Iron injection: A technique for the remediation of source zones* (CityChlor, 2013) https://rwsenvironment.eu/publish/pages/126585/in_situ_chemical_reduction_using_zero_valent_iron_injection.pdf
(54) Sun, Y.-P., Li, X., Cao, J., Zhang, W. & Wang, H. P. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **120**, 47–56 (2006). DOI: 10.1016/j.cis.2006.03.001
(55) Fang, Y. *et al.* From nZVI to SNCs: development of a better material for pollutant removal in water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **25**, 6175–6195 (2018).
DOI: 10.1007/s11356-017-1143-3
(56) Filip, J., Cajthaml, T., Najmanová, P., Černík, M., Zbořil, R. *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment* (Springer Cham, 2020).
DOI: 10.1007/978-3-030-29840-1
(57) Ken, D. S. & Sinha, A. Recent developments in surface modification of nano zero-valent iron (nZVI): Remediation, toxicity and environmental impacts. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* **14**, 100344 (2020). DOI: 10.1016/j.enmm.2020.100344
(58) Shi, Z. *et al.* Methods for characterizing the fate and effects of nano zerovalent iron during groundwater remediation. *J. Contam. Hydrol.* **181**, 17–35 (2015).
DOI: 10.1016/j.jconhyd.2015.03.004
(59) Oostrom, M., Wietsma, T. W., Covert, M. A. & Vermeul, V. R. Zero-Valent Iron

Emplacement in Permeable Porous Media Using Polymer Additions. *Ground Water Monit. Remediat.* **27**, 122–130 (2007). DOI: 10.1111/j.1745-6592.2006.00130.x
(60) Vanýsek, P. Electrochemical series. *in* Rumble, J. (ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, 2017).
(61) Redmond, P. L., Hallock, A. J. & Brus, L. E. Electrochemical Ostwald Ripening of Colloidal Ag Particles on Conductive Substrates. *Nano Lett.* **5**, 131–135 (2005). DOI: 10.1021/nl048204r
(62) Köhler, J. M., Kluitmann, J. J. & Günther, P. M. Metal Nanoparticles as Free-Floating Electrodes. *Encyclopedia* **1**, 551–565 (2021). DOI: 10.3390/encyclopedia1030046
(63) Yunfeng, Y., Yongqiang, X., Zixiang, C. & Miaozhi, Z. Effect of Particle Size on Electrode Potential and Thermodynamics of Nanoparticles Electrode in Theory and Experiment. *Electrochim. Acta* **136**, 565–571 (2014). DOI: 10.1016/j.electacta.2014.05.067
(64) Noubactep, C. & Caré, S. On nanoscale metallic iron for groundwater remediation. *J. Hazard. Mater.* **182**, 923–927 (2010). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.06.009
(65) Noubactep, C., Caré, S. & Crane, R. Nanoscale Metallic Iron for Environmental Remediation: Prospects and Limitations. *Water, Air, Soil Pollut.* **223**, 1363–1382 (2012). DOI: 10.1007/s11270-011-0951-1
(66) Nurmi, J. T. *et al.* Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1221–1230 (2005). DOI: 10.1007/s11270-011-0951-1
(67) Liu, A., Liu, J., Pan, B. & Zhang, W. Formation of lepidocrocite (γ-FeOOH) from oxidation of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in oxygenated water. *RSC Adv.* **4**, 57377–57382 (2014). DOI: 10.1039/C4RA08988J
(68) Ling, L., Huang, X., Li, M. & Zhang, W. Mapping the Reactions in a Single Zero-Valent Iron Nanoparticle. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 14293–14300 (2017). DOI: 10.1021/acs.est.7b02233
(69) Shi, Z., Nurmi, J. T. & Tratnyek, P. G. Effects of Nano Zero-Valent Iron on Oxidation−Reduction Potential. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 1586–1592 (2011). DOI: 10.1021/es103185t
(70) Sun, Y., Li, J., Huang, T. & Guan, X. The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review. *Water Res.* **100**, 277–295 (2016). DOI: 10.1016/j.watres.2016.05.031
(71) Li, Y. *et al.* Kinetics and mechanisms of debromination of tetrabromobisphenol A by Cu coated nano zerovalent iron. *Chem. Eng. J.* **373**, 95–103 (2019). DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.182
(72) Zhou, T., Li, Y. & Lim, T.-T. Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols by Pd/Fe nanoparticles: Comparisons with other bimetallic systems, kinetics and mechanism. *Sep. Purif. Technol.* **76**, 206–214 (2010). DOI: 10.1016/j.seppur.2010.10.010
(73) Shih, Y., Hsu, C. & Su, Y. Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron: Kinetics, pH effect, and degradation mechanism. *Sep. Purif. Technol.* **76**, 268–274 (2011). DOI: 10.1016/j.seppur.2010.10.015
(74) Bae, S. & Hanna, K. Reactivity of Nanoscale Zero-Valent Iron in Unbuffered Systems: Effect of pH and Fe(II) Dissolution. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 10536–10543 (2015). DOI: 10.1021/acs.est.5b01298
(75) Liu, A., Liu, J. & Zhang, W. Transformation and composition evolution of nanoscale zero valent iron (nZVI) synthesized by borohydride reduction in static water. *Chemosphere* **119**, 1068–1074 (2015). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.026
(76) Pullin, H., Springell, R., Parry, S. & Scott, T. The effect of aqueous corrosion on the structure and reactivity of zero-valent iron nanoparticles. *Chem. Eng. J.* **308**, 568–577 (2017). DOI: 10.1016/j.cej.2016.09.088
(77) Yang, H., Hu, R., Ruppert, H. & Noubactep, C. Modeling porosity loss in Fe0-based permeable reactive barriers with Faraday's law. *Sci. Rep.* **11**, 16998 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-96599-8
(78) del Campo, L., Pérez-Sáez, R. B. & Tello, M. J. Iron oxidation kinetics study by using infrared spectral emissivity measurements below 570°C. *Corros. Sci.* **50**, 194–199 (2008).

DOI: 10.1016/j.corsci.2007.05.029
(79) McNeill, L. S. & Edwards, M. The importance of temperature in assessing iron pipe corrosion in water distribution systems. *Environ. Monit. Assess.* **77**, 229–42 (2002). DOI: 10.1023/a:1016021815596
(80) Fujiwara, K., Tani, J. & Hironaga, M. Prediction of corrosion products of iron at a low-level radioactive waste disposal facility in Japan. *Mater. Corros.* **72**, 235–244 (2021). DOI: 10.1002/maco.202011659
(81) Noubactep, C. & Caré, S. Dimensioning metallic iron beds for efficient contaminant removal. *Chem. Eng. J.* **163**, 454–460 (2010). DOI: 10.1016/j.cej.2010.07.051
(82) Xu, L., Liang, H.-W., Yang, Y. & Yu, S.-H. Stability and Reactivity: Positive and Negative Aspects for Nanoparticle Processing. *Chem. Rev.* **118**, 3209–3250 (2018). DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00208
(83) Hiemenz, P. C. & Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry* (Marcel Dekker, 1997).
(84) Hotze, E. M., Phenrat, T. & Lowry, G. V. Nanoparticle Aggregation: Challenges to Understanding Transport and Reactivity in the Environment. *J. Environ. Qual.* **39**, 1909–1924 (2010). DOI: 10.2134/jeq2009.0462
(85) Crane, R. A. & Scott, T. B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *J. Hazard. Mater.* **211**–**212**, 112–125 (2012). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.073
(86) Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Tilton, R. D. & Lowry, G. V. Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 284–290 (2007). DOI: 10.1021/es061349a
(87) Petosa, A. R., Jaisi, D. P., Quevedo, I. R., Elimelech, M. & Tufenkji, N. Aggregation and Deposition of Engineered Nanomaterials in Aquatic Environments: Role of Physicochemical Interactions. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 6532–6549 (2010). DOI: 10.1021/es100598h
(88) Phenrat, T., Lowry, G. V. & Babakhani, P. Colloidal and Surface Science and Engineering for Bare and Polymer-Modified NZVI Applications: Dispersion Stability, Mobility in Porous Media, and Contaminant Specificity. in Phenrat, T. & Lowry, G. V. (eds.) *Nanoscale Zerovalent Iron particles for environmental restoration: From fundamental science to field scale engineering applications* (Springer Cham, 2019). DOI:10.1007/978-3-319-95340-3
(89) Bartovská, L. a Šišková, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. (Vydavatelství VŠCHT, 2010). ISBN: 978-80-7080-745-3
(90) Mackenzie, K. & Georgi, A. NZVI Synthesis and Characterization. in Phenrat, T. & Lowry, G. V. (eds.) *Nanoscale Zerovalent Iron particles for environmental restoration: From fundamental science to field scale engineering applications* (Springer Cham, 2019). DOI:10.1007/978-3-319-95340-3.
(91) Kaszuba, M., Corbett, J., Watson, F. M. & Jones, A. High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **368**, 4439–4451 (2010). DOI: 10.1098/rsta.2010.0175
(92) Delgado, A. V., González-Caballero, F., Hunter, R. J., Koopal, L. K. & Lyklema, J. *Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena: (IUPAC technical report). Pure and Applied Chemistry* vol. 77 (2005). DOI: 10.1351/pac200577101753
(93) Cristiano, E., Hu, Y.-J., Siegfried, M., Kaplan, D. & Nitsche, H. A Comparison of Point of Zero Charge Measurement Methodology. *Clays Clay Miner.* **59**, 107–115 (2011). DOI: 10.1346/CCMN.2011.0590201
(94) Kosmulski, M. IEP as a parameter characterizing the pH-dependent surface charging of materials other than metal oxides. *Adv. Colloid Interface Sci.* **171**–**172**, 77–86 (2012). DOI: 10.1016/j.cis.2012.01.005
(95) Ji, Y. Ions removal by iron nanoparticles: a study on solid–water interface with zeta potential. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **444**, 1–8 (2014). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.12.031
(96) Brdička, R. a Dvořák, J. *Základy fysikální chemie*. (Academia, 1977).
(97) Cornell. R. M., & Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions,*

Occurences and Uses (Wiley-VCH, 2003). ISBN: 9783527302741
(98) Schindler, P. W. & Sposito, G. Surface Complexation at (Hydr)Oxide Surfaces. in Bolt, G. H., De Boodt, M. F., Hayes, M. H. B., McBride, M. B. & De Strooper, E. B. A. (eds.) *Interactions at the Soil Colloid — Soil Solution Interface* (Springer, 1991). DOI: 10.1007/978-94-017-1909-4
(99) Tamura, H., Mita, K., Tanaka, A. & Ito, M. Mechanism of Hydroxylation of Metal Oxide Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **243**, 202–207 (2001). DOI: 10.1006/jcis.2001.7864
(100) Phenrat, T., Skácelová, P., Petala, E., Velosa, A. & Filip, J. Nanoscale Zero-Valent Iron Particles for Water Treatment: From Basic Principles to Field-Scale Applications. in Filip, J., Cajthaml, T., Najmanová, P., Černík, M., Zbořil, R. *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment* (Springer Cham, 2020). DOI: 10.1007/978-3-030-29840-1
(101) Zhou, L., Li, Z., Yi, Y., Tsang, E. P. & Fang, Z. Increasing the electron selectivity of nanoscale zero-valent iron in environmental remediation: A review. *J. Hazard. Mater.* **421**, 126709 (2022). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126709
(102) Bae, S., Collins, R. N., Waite, T. D. & Hanna, K. Advances in Surface Passivation of Nanoscale Zerovalent Iron: A Critical Review. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 12010–12025 (2018). DOI: 10.1021/acs.est.8b01734
(103) Tesh, S. J., Pullin, H. & Scott, T. B. Zerovalent Iron Nanoparticle Composites for Water Treatment: An Overview. in Litter, M. I., Quici, N. & Meichtry, M. (eds.) *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment* (Pan Stanford Publishing, 2018). ISBN: 9789814774673
(104) Fu, F., Dionysiou, D. D. & Liu, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *J. Hazard. Mater.* **267**, 194–205 (2014). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.062
(105) Wang, S. *et al.* Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: A critical review. *J. Hazard. Mater.* **373**, 820–834 (2019). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.062
(106) Manahan, S. E. *Fundamentals of environmental amd toxicological chemistry: sustainable science* (CRC Press, 2013). ISBN: 9781466553163
(107) Sohn, K., Kang, S. W., Ahn, S., Woo, M. & Yang, S.-K. Fe(0) Nanoparticles for Nitrate Reduction: Stability, Reactivity, and Transformation. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 5514–5519 (2006). DOI: 10.1021/es0525758
(108) Kim, H.-S., Ahn, J.-Y., Hwang, K.-Y., Kim, I.-K. & Hwang, I. Atmospherically Stable Nanoscale Zero-Valent Iron Particles Formed under Controlled Air Contact: Characteristics and Reactivity. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 1760–1766 (2010). DOI: 10.1021/es902772r
(109) Kašlík, J. *et al.* Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal. *Chem. Eng. J.* **354**, 335–345 (2018). DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.015
(110) Ribas, D., Černík, M., Benito, J. A., Filip, J. & Marti, V. Activation process of air stable nanoscale zero-valent iron particles. *Chem. Eng. J.* **320**, 290–299 (2017). DOI: 10.1016/j.cej.2017.03.056
(111) Víchová, V., Oborná, J., Jakubec, P. & Filip, J. ACTIVATION OF AIR-STABLE ZERO-VALENT IRON NANOPARTICLES: COMPARISION OF DIFFERENT APPROACHES. in *Proceedings 12th International Conference on Nanomaterials - Research & Application* 237–242 (2020). DOI:10.37904/nanocon.2020.3721.
(112) Schrick, B., Blough, J. L., Jones, A. D. & Mallouk, T. E. Hydrodechlorination of Trichloroethylene to Hydrocarbons Using Bimetallic Nickel−Iron Nanoparticles. *Chem. Mater.* **14**, 5140–5147 (2002). DOI: 10.1021/cm020737i
(113) Cwiertny, D. M., Bransfield, S. J. & Roberts, A. L. Influence of the Oxidizing Species on the Reactivity of Iron-Based Bimetallic Reductants. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 3734–3740 (2007). DOI: 10.1021/es062993s
(114) He, F. & Zhao, D. Hydrodechlorination of trichloroethene using stabilized Fe-Pd nanoparticles: Reaction mechanism and effects of stabilizers, catalysts and reaction conditions. *Appl. Catal. B Environ.* **84**, 533–540 (2008). DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.05.008
(115) Quinn, J. *et al.* Field Demonstration of DNAPL Dehalogenation Using Emulsified Zero-

Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1309–1318 (2005). DOI: 10.1021/es0490018
(116) Wang, W., Zhao, P., Hu, Y. & Zan, R. Application of weak magnetic field coupling with zero-valent iron for remediation of groundwater and wastewater: A review. *J. Clean. Prod.* **262**, 121341 (2020). DOI: 10.1021/es0490018
(117) Li, M. *et al.* Phosphate modification enables high efficiency and electron selectivity of nZVI toward Cr(VI) removal. *Appl. Catal. B Environ.* **263**, 118364 (2020). DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118364
(118) Li, M. *et al.* Kirkendall Effect Boosts Phosphorylated nZVI for Efficient Heavy Metal Wastewater Treatment. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **60**, 17115–17122 (2021). DOI: 10.1002/ange.202104586
(119) Schürmann, E. Ueber die Verwandtschaft der Schwermetalle zum Schwefel. *Justus Liebig's Ann. der Chemie* **249**, 326–350 (1888). DOI: 10.1002/jlac.18882490210
(120) Thwaites, J. H. Wet method of separating metallic compounds (1909). US Patent No. 935,337
(121) Kraus, K. A., Phillips, H. O. & Johnson Jr., J. S. Process for removal and/or separation of metals from solutions (1967). US Patent No. 3,317,312
(122) Brown, J. R., Bancroft, G. M., Fyfe, W. S. & McLean, R. A. N. Mercury removal from water by iron sulfide minerals. An electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) study. *Environ. Sci. Technol.* **13**, 1142–1144 (1979). DOI: 10.1021/es60157a013
(123) Jean, G. E. & Bancroft, G. M. Heavy metal adsorption by sulphide mineral surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1455–1463 (1986). DOI: 10.1016/0016-7037(86)90319-4
(124) Davis, A. P., Hao, O. J. & Chen, J. M. Kinetics of heavy metal reactions with ferrous sulfide. *Chemosphere* **28**, 1147–1164 (1994). DOI: 10.1016/0045-6535(94)90333-6
(125) Butler, E. C. & Hayes, K. F. Effects of Solution Composition and pH on the Reductive Dechlorination of Hexachloroethane by Iron Sulfide. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1276–1284 (1998). DOI: 10.1021/es9706864
(126) Butler, E. C. & Hayes, K. F. Kinetics of the Transformation of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene by Iron Sulfide. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2021–2027 (1999). DOI: 10.1021/es9809455
(127) Butler, E. C. & Hayes, K. F. Kinetics of the Transformation of Halogenated Aliphatic Compounds by Iron Sulfide. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 422–429 (2000). DOI: 10.1021/es980946x
(128) Butler, E. C. & Hayes, K. F. Factors Influencing Rates and Products in the Transformation of Trichloroethylene by Iron Sulfide and Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3884–3891 (2001). DOI: 10.1021/es010620f
(129) Kim, E.-J., Kim, J.-H., Azad, A.-M. & Chang, Y.-S. Facile Synthesis and Characterization of Fe/FeS Nanoparticles for Environmental Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 1457–1462 (2011). DOI: 10.1021/am200016v
(130) Su, Y., Lowry, G. V., Jassby, D. & Zhang, Y. Sulfide-Modified NZVI (S-NZVI): Synthesis, Characterization, and Reactivity *in* Phenrat, T. & Lowry, G. V. (eds.) *Nanoscale Zerovalent Iron particles for environmental restoration: From fundamental science to field scale engineering applications* (Springer Cham, 2019). DOI:10.1007/978-3-319-95340-3
(131) Han, Y. & Yan, W. Reductive Dechlorination of Trichloroethene by Zero-valent Iron Nanoparticles: Reactivity Enhancement through Sulfidation Treatment. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 12992–13001 (2016). DOI: 10.1021/acs.est.6b03997
(132) Gu, Y., Wang, B., He, F., Bradley, M. J. & Tratnyek, P. G. Mechanochemically Sulfidated Microscale Zero Valent Iron: Pathways, Kinetics, Mechanism, and Efficiency of Trichloroethylene Dechlorination. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 12653–12662 (2017). DOI: 10.1021/acs.est.7b03604
(133) He, Y. *et al.* Sewage-sludge derived activated carbon impregnated with polysulfide-sulfidated nZVI : A promising material for Cr(VI) reductive stabilization. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **642**, 128614 (2022). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.128614
(134) Fan, D. *et al.* Reductive Sequestration of Pertechnetate (99 TcO 4 –) by Nano Zerovalent Iron (nZVI) Transformed by Abiotic Sulfide. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 5302–5310 (2013). DOI: 10.1021/es304829z

(135) Zhang, Q., Guo, W., Yue, X., Liu, Z. & Li, X. Degradation of rhodamine B using FeS-coated zero-valent iron nanoparticles in the presence of dissolved oxygen. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **35**, 1673–1678 (2016). DOI: 10.1002/ep.12412
(136) Su, Y. *et al.* Enhanced Oxidative and Adsorptive Removal of Diclofenac in Heterogeneous Fenton-like Reaction with Sulfide Modified Nanoscale Zerovalent Iron. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 6466–6475 (2018). DOI: 10.1021/acs.est.8b00231
(137) Lan, Y. *et al.* Controlled Sulfidation to Optimize the Remediation Performance of Zerovalent Iron and Related Materials (2018). https://www.tersusenv.com/images/webinars/180621-Lan-Tersus.pdf
(138) Brumovský, M. *et al.* Core–Shell Fe/FeS Nanoparticles with Controlled Shell Thickness for Enhanced Trichloroethylene Removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 35424–35434 (2020). DOI: 10.1021/acsami.0c08626
(139) May, P. M., Batka, D., Hefter, G., Königsberger, E. & Rowland, D. Goodbye to S 2− in aqueous solution. *Chem. Commun.* **54**, 1980–1983 (2018). DOI: 10.1039/C8CC00187A
(140) Hansson, E. B., Odziemkowski, M. S. & Gillham, R. W. Formation of poorly crystalline iron monosulfides: Surface redox reactions on high purity iron, spectroelectrochemical studies. *Corros. Sci.* **48**, 3767–3783 (2006). DOI: 10.1016/j.corsci.2006.03.010
(141) Fan, D., O'Brien Johnson, G., Tratnyek, P. G. & Johnson, R. L. Sulfidation of Nano Zerovalent Iron (nZVI) for Improved Selectivity During In-Situ Chemical Reduction (ISCR). *Environ. Sci. Technol.* **50**, 9558–9565 (2016). DOI: 10.1021/acs.est.6b02170
(142) Cao, Z., Li, H., Xu, X. & Xu, J. Correlating surface chemistry and hydrophobicity of sulfidized nanoscale zerovalent iron with its reactivity and selectivity for denitration and dechlorination. *Chem. Eng. J.* **394**, 124876 (2020). DOI: 10.1016/j.cej.2020.124876
(143) Xu, J. *et al.* Reactivity, Selectivity, and Long-Term Performance of Sulfidized Nanoscale Zerovalent Iron with Different Properties. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 5936–5945 (2019). DOI: 10.1021/acs.est.9b00511
(144) Cheng, Y. *et al.* Toxicity of sulfide-modified nanoscale zero-valent iron to Escherichia coli in aqueous solutions. *Chemosphere* **220**, 523–530 (2019). DOI. 10.1016/j.chemosphere.2018.12.159
(145) Han, Y., Ghoshal, S., Lowry, G. V & Chen, J. A comparison of the effects of natural organic matter on sulfidated and nonsulfidated nanoscale zerovalent iron colloidal stability, toxicity, and reactivity to trichloroethylene. *Sci. Total Environ.* **671**, 254–261 (2019). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.343
(146) Han, Z., Salawu, O. A., Zenobio, J. E., Zhao, Y. & Adeleye, A. S. Emerging investigator series: immobilization of arsenic in soil by nanoscale zerovalent iron: role of sulfidation and application of machine learning. *Environ. Sci. Nano* **8**, 619–633 (2021). DOI: 10.1039/D0EN01202E
(147) Duffus, J. H. 'Heavy metals' a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **74**, 793–807 (2002). DOI: 10.1351/pac200274050793
(148) Pourret, O. & Hursthouse, A. It's Time to Replace the Term "Heavy Metals" with "Potentially Toxic Elements" When Reporting Environmental Research. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **16**, 4446 (2019). DOI: 10.3390/ijerph16224446
(149) *Action is needed on chemicals of major public health concern* (WHO, 2010).
(150) Weiner, E. R. *Applications of Environmental Aquatic Chemistry: A Practical Guide*. 2nd edition (CRC Press, 2008). ISBN: 978-0-8493-9066-1
(151) Fu, F. & Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* **92**, 407–418 (2011). DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011
(152) Schindler, P. W. A solution chemists view of surface chemistry. *Pure Appl. Chem.* **63**, 1697–1704 (1991). DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011
(153) Peacock, C. L. & Sherman, D. M. Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2623–2637 (2004). DOI: 10.1016/j.gca.2003.11.030
(154) Stumm, W. The Inner-Sphere Surface Complex *in* Huang, C. P., O'Melia, C. R. & Morgan,

J. J. (eds.) *Aquatic Chemistry: Interfacial and Interspecies Processes* (American Chemical Society, 1995). DOI:10.1021/ba-1995-0244.ch001.
(155) Farley, K. J., Dzombak, D. A. & Morel, F. M. M. A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **106**, 226–242 (1985). DOI: 10.1016/0021-9797(85)90400-X
(156) Li, L. & Stanforth, R. Distinguishing Adsorption and Surface Precipitation of Phosphate on Goethite (α-FeOOH). *J. Colloid Interface Sci.* **230**, 12–21 (2000). DOI: 10.1006/jcis.2000.7072
(157) Li, X. & Zhang, W. Sequestration of Metal Cations with Zerovalent Iron NanoparticlesA Study with High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS). *J. Phys. Chem. C* **111**, 6939–6946 (2007). DOI: 10.1021/jp0702189
(158) Wang, Q. *et al.* Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles. *J. Contam. Hydrol.* **114**, 35–42 (2010). DOI: 10.1016/j.jconhyd.2010.02.006
(159) Ling, L. & Zhang, W. Sequestration of Arsenate in Zero-Valent Iron Nanoparticles: Visualization of Intraparticle Reactions at Angstrom Resolution. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **1**, 305–309 (2014). DOI: 10.1021/ez5001512
(160) Bastl, Z. Charakterizace povrchů metodou elektronové soektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA) *in* Eckertová, L. (ed.) *Metody analýzy povrchů - elektronová spektroskopie* (Academia, 1990). ISBN: 80-200-0261-8
(161) Tuček, J. *et al.* Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core–Shell Superstructure: Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 3027–3038 (2017). DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02698
(162) Huang, X., Ling, L. & Zhang, W. Nanoencapsulation of hexavalent chromium with nanoscale zero-valent iron: High resolution chemical mapping of the passivation layer. *J. Environ. Sci.* **67**, 4–13 (2018). DOI: 10.1016/j.jes.2018.01.029
(163) Xia, X., Ling, L. & Zhang, W. Genesis of pure Se(0) nano- and micro-structures in wastewater with nanoscale zero-valent iron (nZVI). *Environ. Sci. Nano* **4**, 52–59 (2017). DOI: 10.1039/C6EN00231E
(164) Ling, L. & Zhang, W. X. Reactions of Nanoscale Zero-Valent Iron with Ni(II): Three-Dimensional Tomography of the 'hollow Out' Effect in a Single Nanoparticle. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **1**, 209–213 (2014). DOI: 10.1021/ez4002054
(165) Ling, L. & Zhang, W. Enrichment and Encapsulation of Uranium with Iron Nanoparticle. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 2788–2791 (2015). DOI: 10.1021/ja510488r
(166) Ling, L., Tang, C. & Zhang, W. Visualization of Silver Nanoparticle Formation on Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **5**, 520–525 (2018). DOI: 10.1021/acs.estlett.8b00259
(167) Lv, D. *et al.* Design and characterization of sulfide-modified nanoscale zerovalent iron for cadmium(II) removal from aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci.* **442**, 114–123 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.02.085
(168) Wu, D. *et al.* Enhanced As(III) Sequestration Using Sulfide-Modified Nano-Scale Zero-Valent Iron with a Characteristic Core–Shell Structure: Sulfidation and As Distribution. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 3039–3048 (2018). DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02787
(169) Singh, P. *et al.* Kinetics and mechanism of arsenic removal using sulfide-modified nanoscale zerovalent iron. *Chem. Eng. J.* **412**, 128667 (2021). DOI: 10.1016/j.cej.2021.128667
(170) Rothenberg, G. *Catalysis: Concepts and Green Applications*. (Wiley-VCH, 2008). ISBN: 978-3-527-31842-7
(171) Su, Y. *et al.* Magnetic sulfide-modified nanoscale zerovalent iron (S-nZVI) for dissolved metal ion removal. *Water Res.* **74**, 47–57 (2015). DOI: 10.1016/j.watres.2015.02.004
(172) Liang, L. *et al.* The removal of heavy metal cations by sulfidated nanoscale zero-valent iron (S-nZVI): The reaction mechanisms and the role of sulfur. *J. Hazard. Mater.* **404**, 124057 (2021). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124057
(173) Gong, Y. *et al.* Reduction of Cr(VI) in simulated groundwater by FeS-coated iron magnetic

nanoparticles. *Sci. Total Environ.* **595**, 743–751 (2017).
(174) Xu, W. *et al.* Effects of environmental factors on the removal of heavy metals by sulfide-modified nanoscale zerovalent iron. *Environ. Res.* **187**, 109662 (2020). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.282
(175) Calderon, B. & Fullana, A. Heavy metal release due to aging effect during zero valent iron nanoparticles remediation. *Water Res.* **83**, 1–9 (2015). DOI: 10.1016/j.watres.2015.06.004
(176) Sun, Y., Li, J., Huang, T. & Guan, X. The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review. *Water Res.* **100**, 277–295 (2016). DOI: 10.1016/j.watres.2016.05.031
(177) Wang, J. & Guo, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *J. Hazard. Mater.* **390**, 122156 (2020). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156
(178) Lagergren, S. Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe. *Bih. till K. Sven. Vetenskapsakademiens, Handl.* **24/II**, 1–39 (1898). http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kb:eod-2758824
(179) Tan, K. L. & Hameed, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **74**, 25–48 (2017). DOI: 10.1016/j.jtice.2017.01.024
(180) Ho, Y. S. & McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* **34**, 451–465 (1999). DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5
(181) Xiao, Y., Azaiez, J. & Hill, J. M. Erroneous Application of Pseudo-Second-Order Adsorption Kinetics Model: Ignored Assumptions and Spurious Correlations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 2705–2709 (2018). DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04724
(182) NANOFER 25P, SDS. (2009). http://nanoiron.cz/getattachment/530140e7-849e-4cca-a1ec-c2cad810c07b/NANOFER-25-SDS-English.aspx
(183) SenTix® ORP-T 900(-P). Operation manual. (2019).
(184) Büttel, O. Background Correction In AAS – Can You Really Trust It As Much As You Do? Technical paper (2014). https://analytik.news/en/papers/pdf/analytikjena_2e.pdf
(185) Burnham, K. P. & Anderson, D. R. Multimodel Inference: Understanding AIC and BIC in Model Selection. *Sociol. Methods Res.* **33**, 261–304 (2004). DOI: 10.1177/0049124104268644
(186) Karabelli, D. *et al.* Batch Removal of Aqueous Cu 2+ Ions Using Nanoparticles of Zero-Valent Iron: A Study of the Capacity and Mechanism of Uptake. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 4758–4764 (2008). DOI: 10.1021/ie800081s
(187) Li, S., Wang, W., Yan, W. & Zhang, W. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) for the treatment of concentrated Cu(II) wastewater: a field demonstration. *Environ. Sci. Process. Impacts* **16**, 524–533 (2014). DOI: 10.1039/C3EM00578J
(188) Slovák, P. *et al.* Zero-Valent Iron Nanoparticles with Unique Spherical 3D Architectures Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 2748–2753 (2016). DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242
(189) Zhang, Y., Su, Y., Zhou, X., Dai, C. & Keller, A. A. A new insight on the core–shell structure of zerovalent iron nanoparticles and its application for Pb(II) sequestration. *J. Hazard. Mater.* **263**, 685–693 (2013). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.10.031
(190) Wei, X. *et al.* Sulfidation enhanced reduction of polybrominated diphenyl ether and Pb(II) combined pollutants by nanoscale zerovalent iron: Competitive reaction between pollutants and electronic transmission mechanism. *Chem. Eng. J.* **395**, 125085 (2020). DOI: 10.1016/j.cej.2020.125085
(191) Luo, Z., Sheng, K. & Yin, K. Distinctive aging and inhibiting effects of microplastics between fresh and sulfidated nano-zero valent iron for various metal adsorption. *Chem. Eng. J.* **431**, 133395 (2022). DOI: 10.1016/j.cej.2021.133395
(192) Li, R. *et al.* Low dose of sulfur-modified zero-valent iron for decontamination of trace Cd(II)-complexes in high-salinity wastewater. *Sci. Total Environ.* **793**, 148579 (2021). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148579
(193) Zhang, W., Singh, P., Paling, E. & Delides, S. Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores. *Miner. Eng.* **17**, 517–524 (2004). DOI: 10.1016/j.mineng.2003.11.020

(194) Zhou, C., Han, C., Min, X. & Yang, T. Simultaneous adsorption of As(V) and Cr(VI) by zeolite supporting sulfide nanoscale zero-valent iron: Competitive reaction, affinity and removal mechanism. *J. Mol. Liq.* **338**, 116619 (2021). DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116619
(195) Pratt, A. R., Nesbitt, H. W. & Muir, I. J. Generation of acids from mine waste: Oxidative leaching of pyrrhotite in dilute H2SO4 solutions at pH 3.0. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5147–5159 (1994). DOI: 10.1016/0016-7037(94)90300-X
(196) Descostes, M., Mercier, F., Thromat, N., Beaucaire, C. & Gautier-Soyer, M. Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and applications to the evidence of surface species of an oxidized py. *Appl. Surf. Sci.* **165**, 288–302 (2000). DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00443-8
(197) Mullet, M., Boursiquot, S., Abdelmoula, M., Génin, J.-M. & Ehrhardt, J.-J. Surface chemistry and structural properties of mackinawite prepared by reaction of sulfide ions with metallic iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 829–836 (2002). DOI: 10.1016/S0016-7037(01)00805-5
(198) McIntyre, N. S. & Zetaruk, D. G. X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Iron Oxides. *Anal. Chem.* **49**, 1521–1529 (1977). DOI: 10.1021/ac50019a016
(199) Nesbitt, H. W., Bancroft, G. M., Pratt, A. R. & Scaini, M. J. Sulfur and iron surface states on fractured pyrite surfaces. *Am. Mineral.* **83**, 1067–1076 (1998). DOI: 10.2138/am-1998-9-1015
(200) Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Smart, R. S. C. & McIntyre, N. S. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surf. Sci.* **600**, 1771–1779 (2006). DOI: 10.1016/j.susc.2006.01.041
(201) Biesinger, M. C., Payne, B. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. & Smart, R. S. C. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surf. Interface Anal.* **41**, 324–332 (2009). DOI: 10.1002/sia.3026
(202) Nesbitt, H. W. & Legrand, D. Interpretation of Ni2p XPS spectra of NI conductors and Ni insulators. *Phys. Chem. Min.* **20**, 357–366 (2000). DOI: 10.1007/s002690050265
(203) Wei, X. *et al.* Removal of heavy metal ions and polybrominated biphenyl ethers by sulfurized nanoscale zerovalent iron: Compound effects and removal mechanism. *J. Hazard. Mater.* **414**, 125555 (2021). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125555
(204) Biesinger, M. C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surf. Interface Anal.* **49**, 1325–1334 (2017). DOI: 10.1002/sia.6239
(205) Platzman, I., Brener, R., Haick, H. & Tannenbaum, R. Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions. *J. Phys. Chem. C* **112**, 1101–1108 (2008). DOI: 10.1021/jp076981k
(206) Liu, M., Wang, Y., Chen, L., Zhang, Y. & Lin, Z. Mg(OH) 2 Supported Nanoscale Zero Valent Iron Enhancing the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 7961–7969 (2015). DOI: 10.1021/am509184e
(207) Abdel-Samad, H. & Watson, P. R. An XPS study of the adsorption of lead on goethite (α-FeOOH). *Appl. Surf. Sci.* **136**, 46–54 (1998). DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00337-7
(208) Laajalehto, K., Smart, R. S. C., Ralston, J. & Suoninen, E. STM and XPS investigation of reaction of galena in air. *Appl. Surf. Sci.* **64**, 29–39 (1993). DOI: 10.1016/0169-4332(93)90019-8
(209) Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. & Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy*. (Physical Electronics, 1995). ISBN: 0-9648124-1-X
(210) Ramos, M. A. V., Yan, W., Li, X., Koel, B. E. & Zhang, W. Simultaneous Oxidation and Reduction of Arsenic by Zero-Valent Iron Nanoparticles: Understanding the Significance of the Core−Shell Structure. *J. Phys. Chem. C* **113**, 14591–14594 (2009). DOI: 10.1021/jp9051837

8 PŘÍLOHY

Tab. P.1: Hodnoty pH a oxidačně-redukčního potenciálu použitých roztoků a disperzí

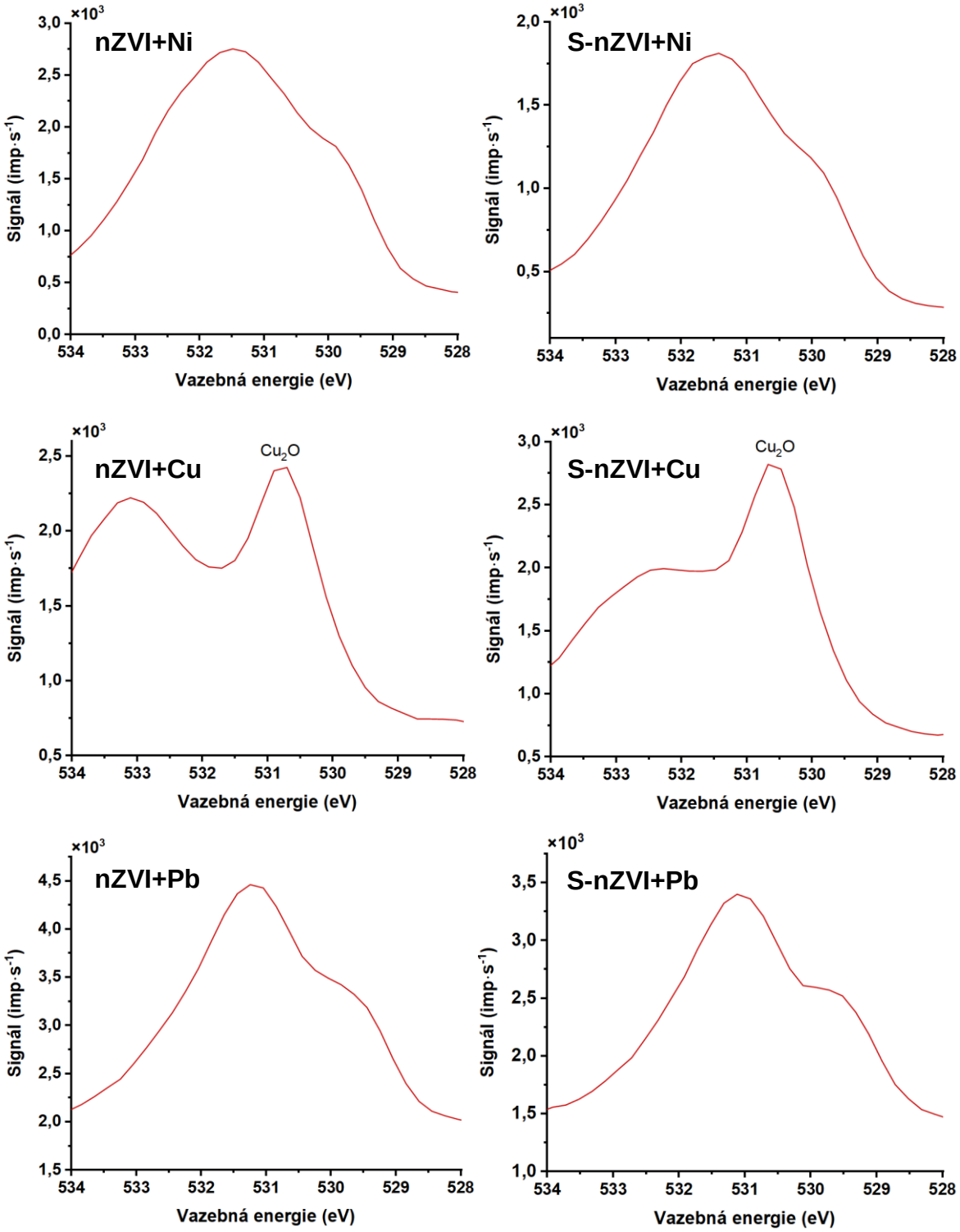
Roztok/disperze	pH (±0,5)	ORP* (mV) (±30 mV)
H_2O (DO/DI)	6,7	330
Ni(II) (100 mg·l^{-1})	6,0	430
Cu(II) (100 mg·l^{-1})	5,2	480
Pb(II) (100 mg·l^{-1})	5,6	450
Cd(II) (100 mg·l^{-1})	5,6	430
As(V) (100 mg·l^{-1})	8,2	450
As(V) (100 mg·l^{-1}, upravené pH)	5,5	290
nZVI (1 000 mg·l^{-1})	9,0	50
S-nZVI (1 000 mg·l^{-1})	10,3	−70
nZVI (100 mg·l^{-1})	8,8	170
S-nZVI (100 mg·l^{-1})	9,4	100

* Vztaženo ke standardní vodíkové elektrodě

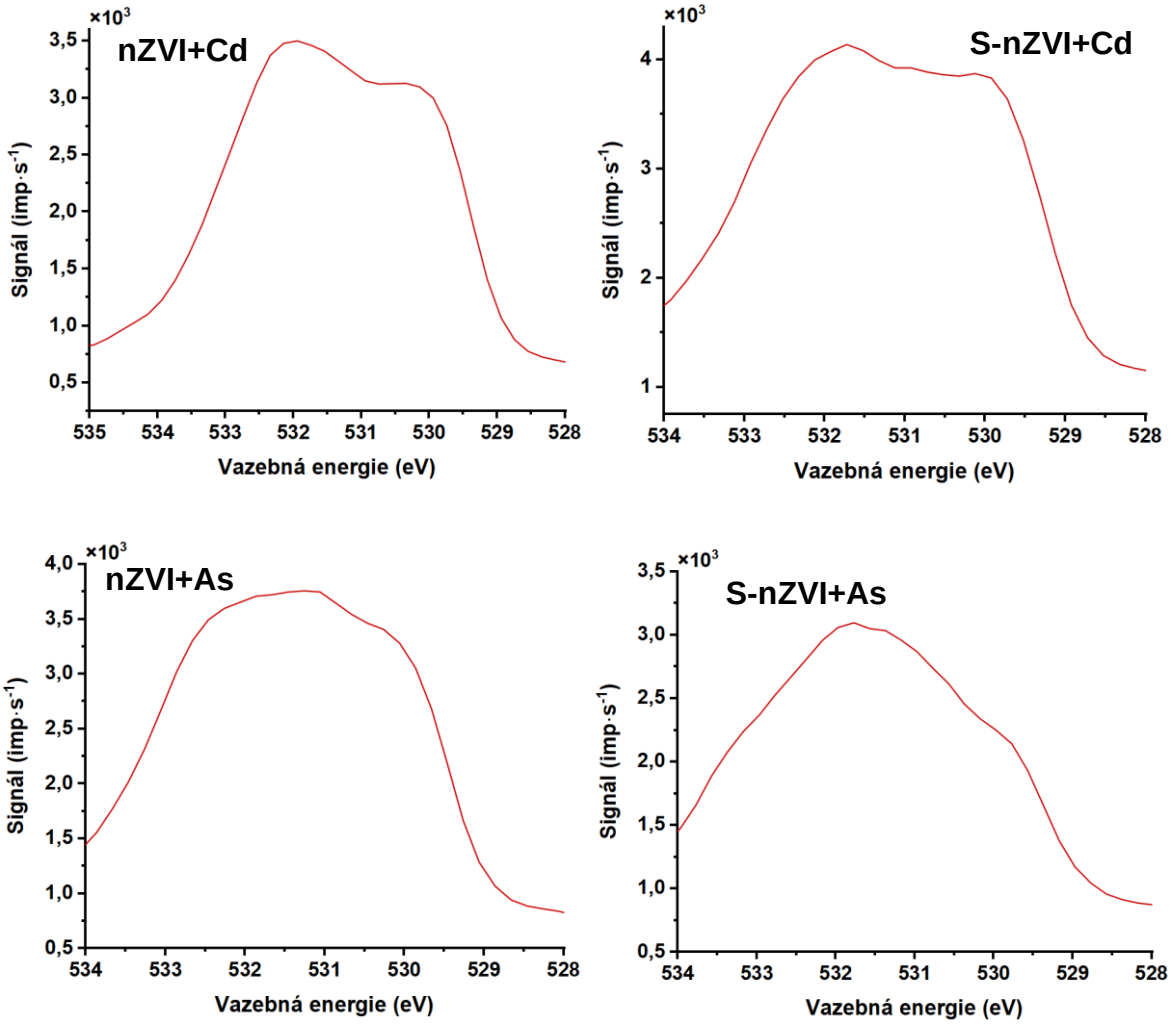
Tab. P.2: Hodnoty pH a oxidačně-redukčního potenciálu v disperzích částic (S-)nZVI s těžkými kovy po 120 min reakce

Experiment	pH (±0,5)	ORP* (mV) (±30 mV)
nZVI+Ni(II)	7,2	100
S-nZVI+Ni(II)	7,7	30
nZVI+Cu(II)	4,4	330
S-nZVI+Cu(II)	5,4	280
nZVI+Pb(II)	7,0	90
S-nZVI+Pb(II)	8,1	−10
nZVI+Cd(II)	6,9	120
S-nZVI+Cd(II)	8,2	10
nZVI+As(V)	9,2	180
nZVI+As(V) (upravené pH)	8,0	10
S-nZVI+As(V)	9,1	−60

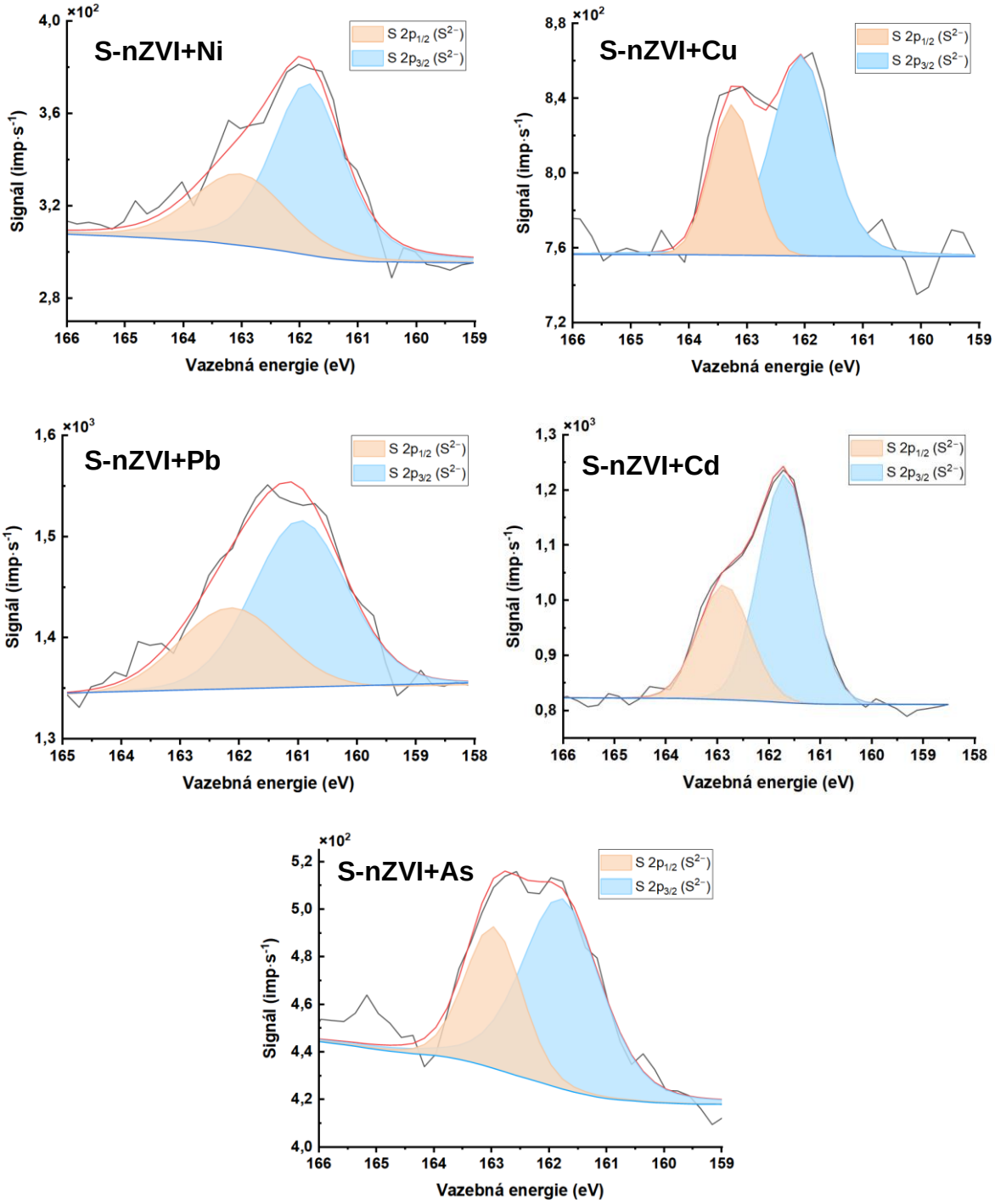
* Vztaženo ke standardní vodíkové elektrodě



Obr. P.1: XPS spektra v oblasti kyslíku (O 1s) vzorků částic (S-)nZVI po 120 min reakce s těžkými kovy (Ni, Cu, Pb)



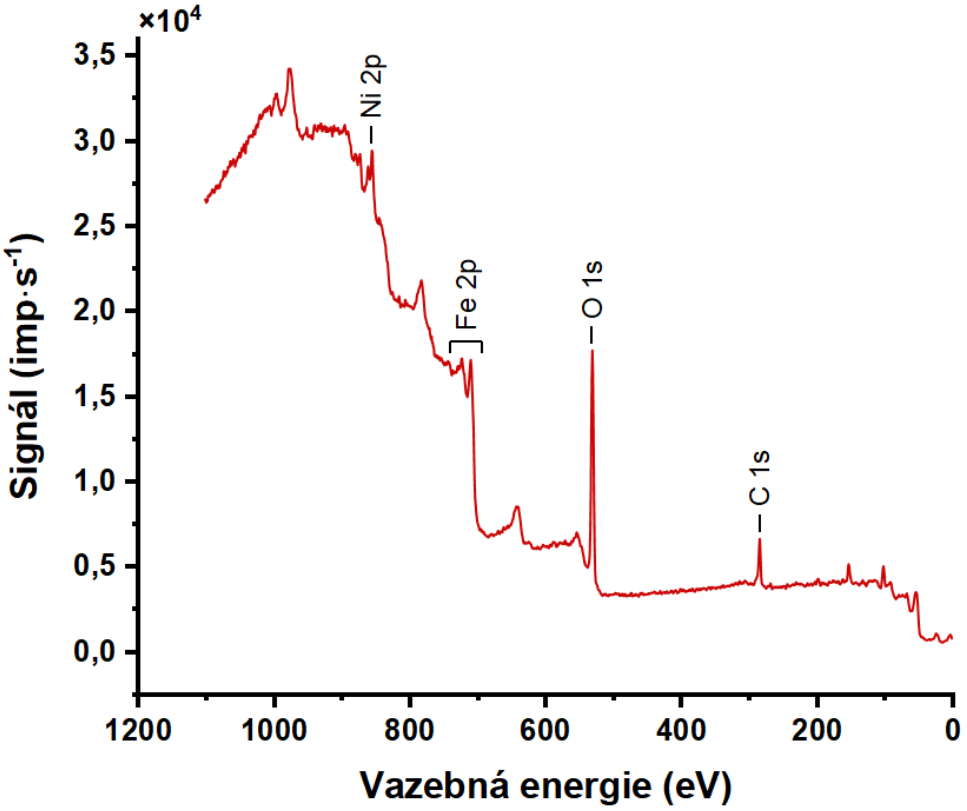
Obr. P.2: XPS spektra v oblasti kyslíku (O 1s) vzorků částic (S-)nZVI po 120 min reakce s těžkými kovy (Cd, As)



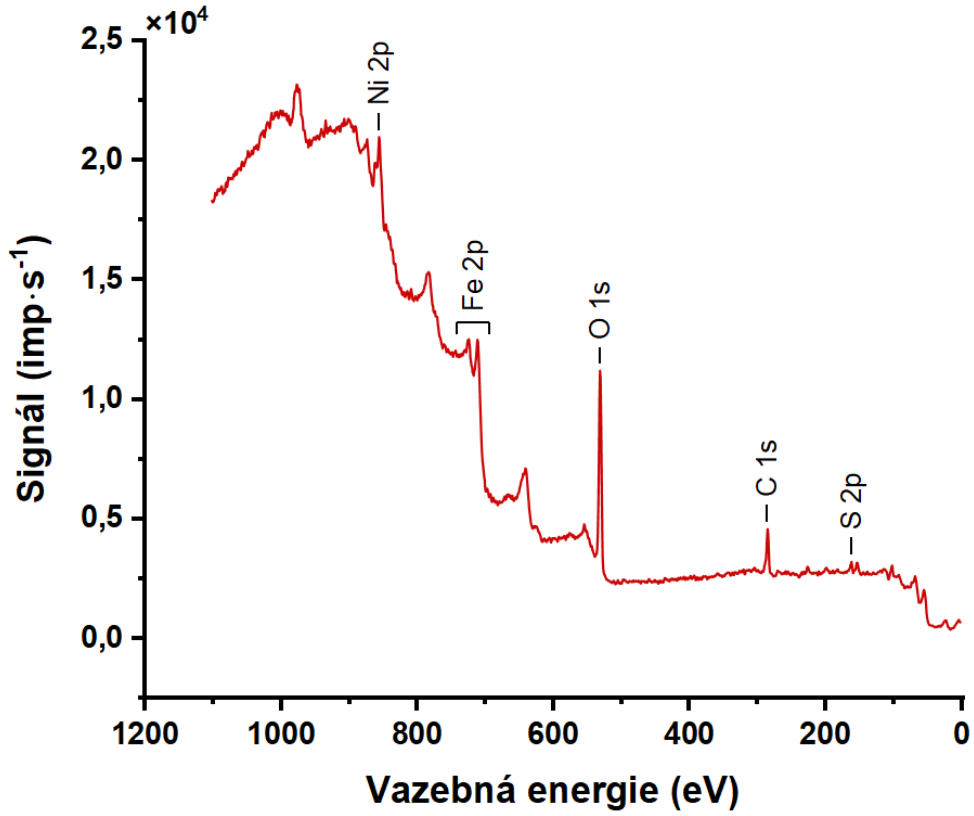
Obr. P.3: Proložená XPS spektra v oblasti síry (S 2p) vzorků částic S-nZVI po 120 min reakce s těžkými kovy.

Tab. P.3: Hodnoty vazebných energií jednotlivých složek dubletu S 2p

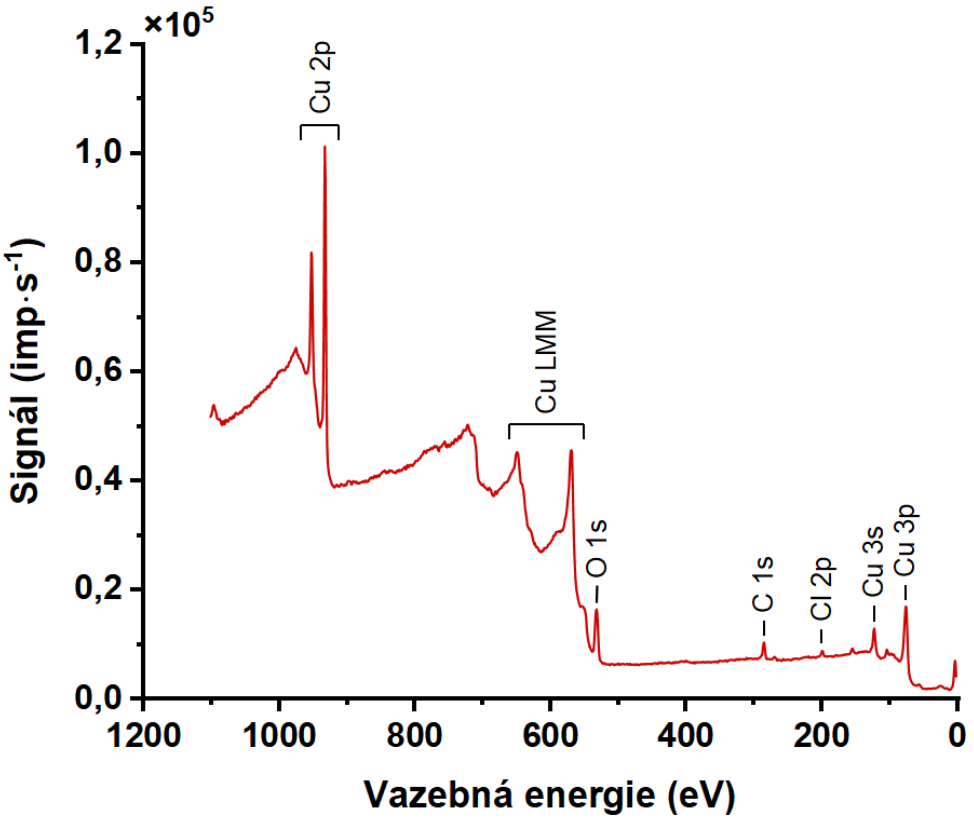
Vzorek	S $2p_{1/2}$ (eV)	S $2p_{3/2}$ (eV)
S-nZVI+Ni	163,04	161,86
S-nZVI+Cu	163,26	162,08
S-nZVI+Pb	162,15	160,97
S-nZVI+Cd	162,87	161,69
S-nZVI+As	162,97	161,79
S-nZVI–0	162,72	161,54
S-nZVI – 120 min	162,76	161,58



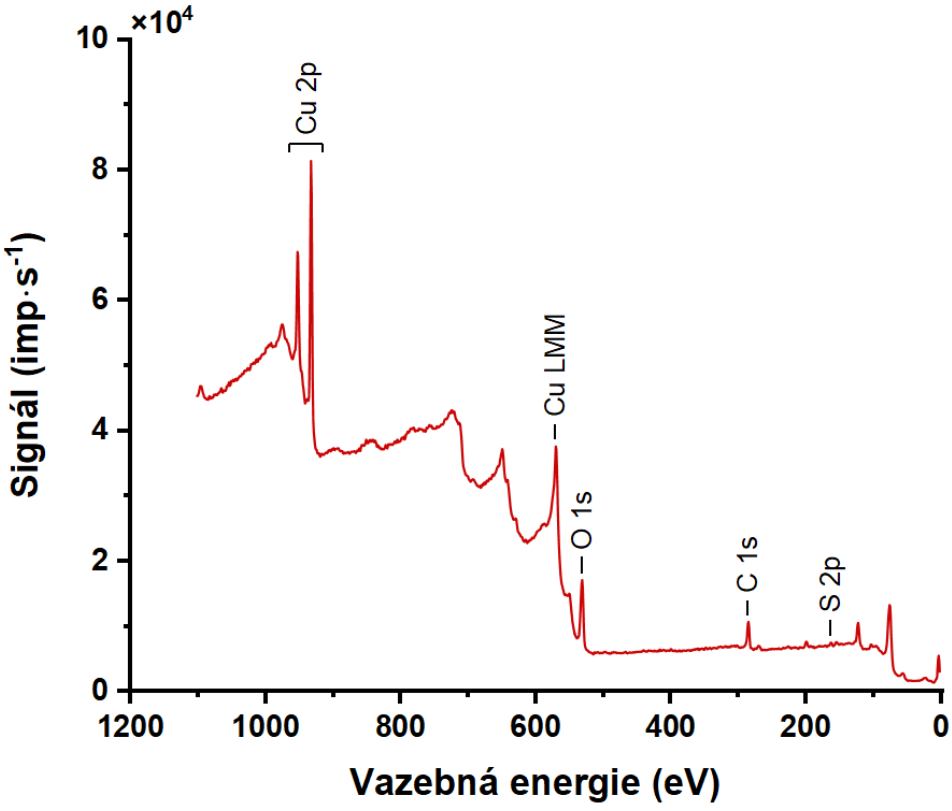
Obr. P.4: Přehledové spektrum vzorku částic nZVI po 120 min reakce s Ni(II).



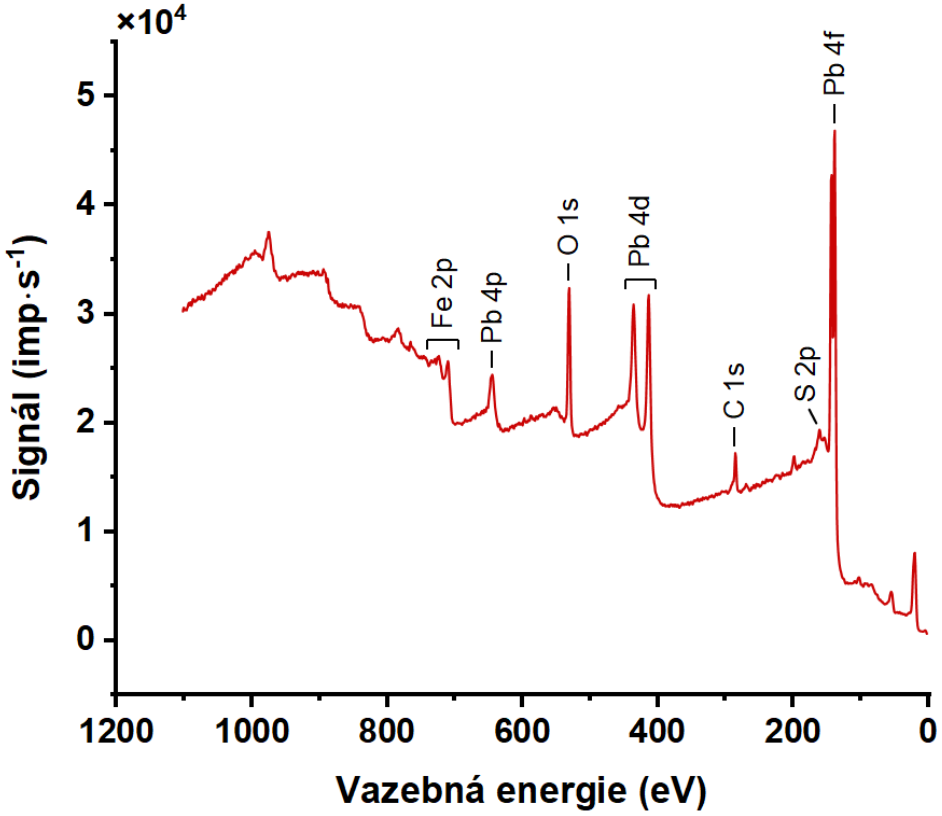
Obr. P.5: Přehledové spektrum vzorku částic S-nZVI po 120 min reakce s Ni(II).



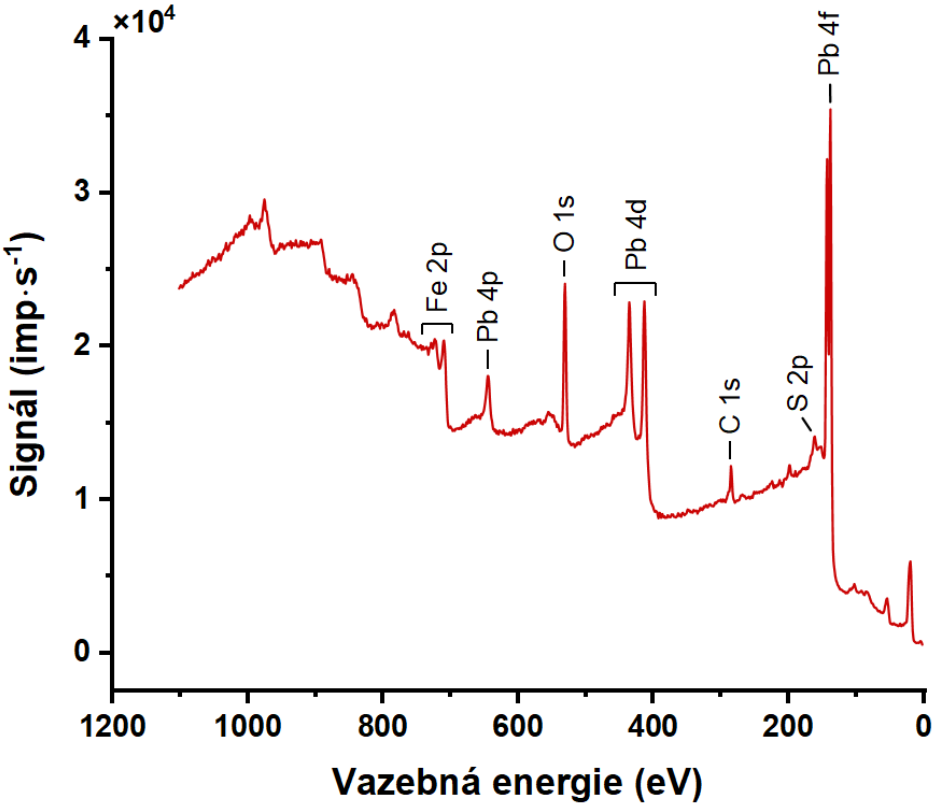
Obr. P.6: Přehledové spektrum vzorku částic nZVI po 120 min reakce s Cu(II).



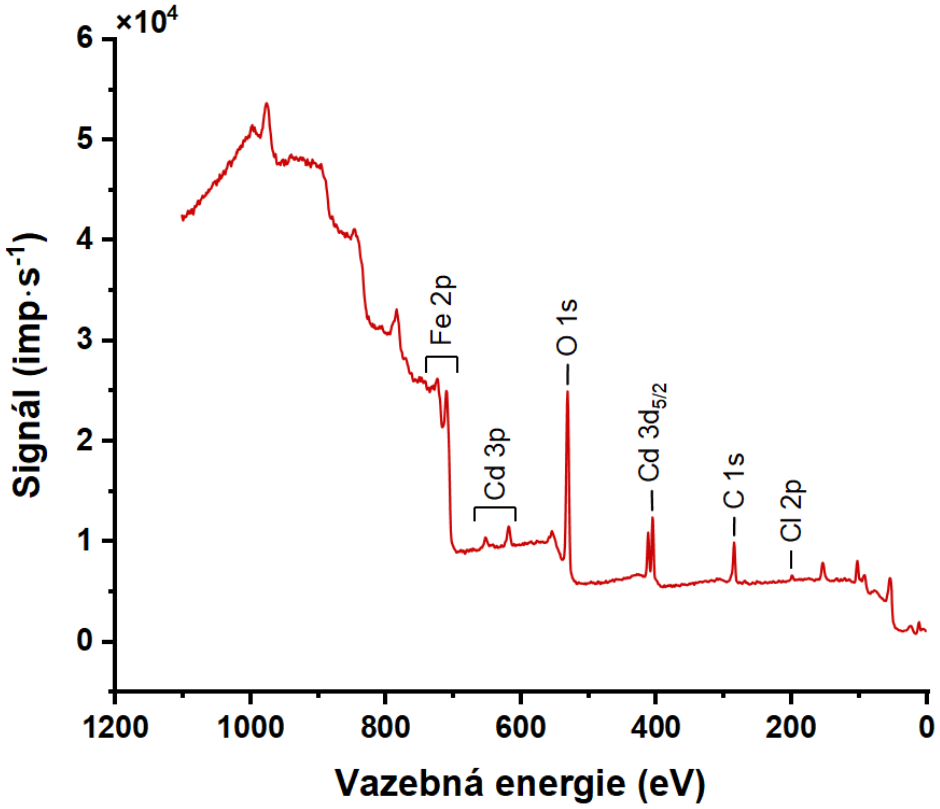
Obr. P.7: Přehledové spektrum vzorku částic S-nZVI po 120 min reakce s Cu(II).



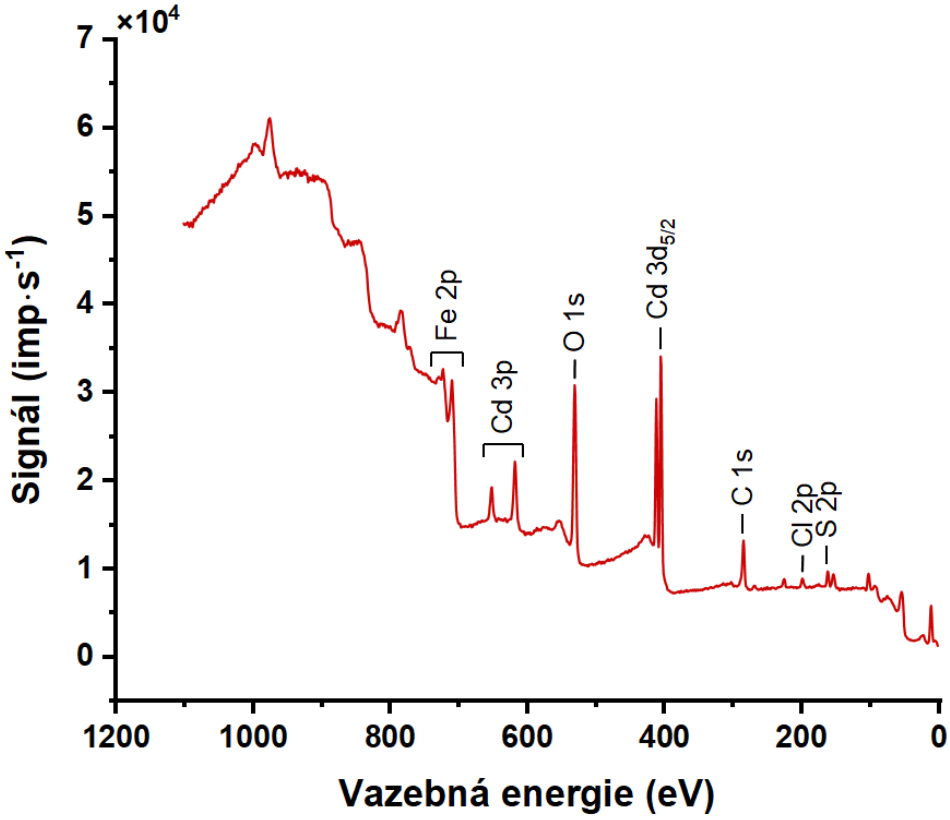
Obr. P.8: Přehledové spektrum vzorku částic nZVI po 120 min reakce s Pb(II).



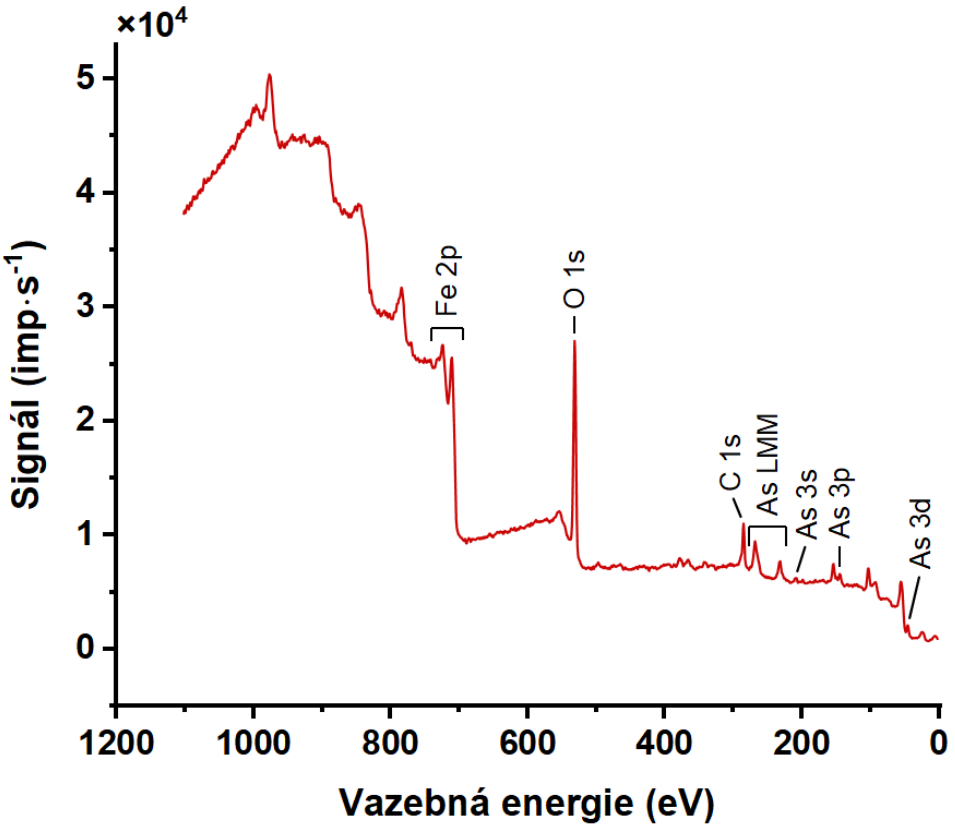
Obr. P.9: Přehledové spektrum vzorku částic S-nZVI po 120 min reakce s Pb(II).



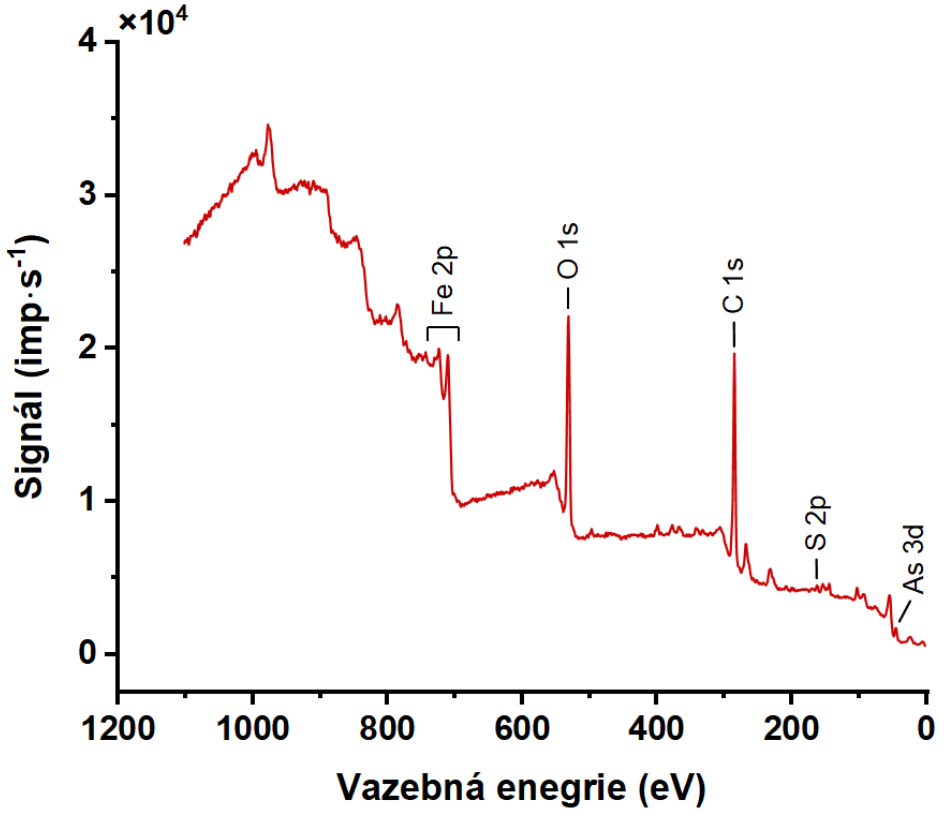
Obr. P.10: Přehledové spektrum vzorku částic nZVI po 120 min reakce s Cd(II).



Obr. P.11: Přehledové spektrum vzorku částic S-nZVI po 120 min reakce s Cd(II).



Obr. P.12: Přehledové spektrum vzorku částic nZVI po 120 min reakce s As(V).



Obr. P.13: Přehledové spektrum vzorku částic S-nZVI po 120 min reakce s As(V).