

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

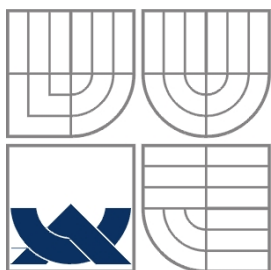
VYUŽITÍ PRŮTOKOVÉ COULOMETRIE PRO STUDIUM REAKTIVITY
HUMINOVÝCH KYSELIN

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MARCELA LAGOVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
THE INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

VYUŽITÍ PRŮTOKOVÉ COULOMETRIE PRO
STUDIUM REAKTIVITY HUMINOVÝCH KYSELIN
UTILIZATION OF FLOW-THROUGH COULOMETRY FOR STUDY OF REACTIVITY OF
HUMIC ACIDS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

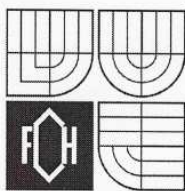
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MARCELA LAGOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARTINA KLUČÁKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: **FCH-DIP0249/2007** Akademický rok: **2007/08**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Lagová Marcela**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (M2805)
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)
Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.**
Konzultanti diplomové práce:

Název diplomové práce:

Využití průtokové coulometrie pro studium reaktivity huminových kyselin

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše - interakce huminových kyselin s kovovými ionty.
2. Studium inerakcí pomocí průtokové coulometrie.
3. Zpracování experimentálních dat.
4. Diskuse výsledků a závěr.

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Lagová Marcela
Student(ka)

doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
Vedoucí práce

Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Huminové kyseliny patří do skupiny huminových látek hojně se vyskytujících v přírodě. Jsou to většinou aromatické látky s postranními řetězci, na kterých se vyskytují různé funkční skupiny, především pak karboxylové a fenolické. Tyto funkční skupiny umožňují vytvářet s ionty přechodných prvků různé stabilní komplexy. Díky této vlastnosti lze huminové kyseliny využít v environmentální oblasti například k částečné imobilizaci polutantů v přírodě. Diplomová práce se zabývá studií adsorpce iontů měďnatých, olovnatých, zinečnatých a kadmennatých na huminové kyseliny za pomoci nové elektroanalytické metody zvané průtoková coulometrie.

ABSTRACT

Humic acids are part of humus material abounded in nature. Humic acids are generally aromatic stuffs with sidechains and there can be linked various functional groups as carboxylic and fenolic mainly. This functional groups are able to form transitions elements ions and complexes of different stability. This property can be used in the environment, because certain polutants should be imobilized in nature. Diploma thesis studies adsorption of metal ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} on humic acids by electroanalytical method called flow – through coulometry.

KLÍČOVÁ SLOVA

- Huminové kyseliny
- Komplexace
- Adsorpce
- Kovové ionty
- Průtoková coulometrie

KEYWORDS

- Humic acids
- Complexation
- Adsorption
- Metal ions
- Flow-through coulometry

LAGOVÁ, M. *Využití průtokové coulometrie pro studium reaktivity huminových kyselin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 69 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a správně a úplně je citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

V Brně dne 1. 5. 2008



Marcela Lagová

Poděkování:

Ráda bych poděkovala vedoucí mé diplomové práce doc. Ing. Martině Klučákové PhD. za výborné vedení diplomové práce a pomoc při jejím vypracování. Děkuji také za množství ochotně poskytnutých rad, informací, materiálů a za věnovaný čas. Zároveň děkuji své rodině a příteli za rady, trpělivost, podporu a toleranci, také všem, kteří radou přispěli k dokončení této práce.

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1. ROZČLENĚNÍ HUMINOVÝCH LÁTEK A JEJICH VLASTNOSTI	8
2.2. HUMINOVÉ KYSELINY	10
2.2.1. <i>Struktura huminových kyselin</i>	10
2.2.2. <i>Schopnosti huminových kyselin</i>	13
2.2.3. <i>Možnosti přípravy huminových kyselin</i>	14
2.2.4. <i>Využití huminových kyselin v životním prostředí</i>	14
2.2.5. <i>Vazebné možnosti huminových kyselin</i>	14
2.3. ADSORPCE.....	18
2.4. PŘECHODNÉ PRVKY.....	20
2.4.1. <i>Měď</i>	21
2.4.2. <i>Zinek</i>	22
2.4.3. <i>Kadmium</i>	22
2.4.4. <i>Olovo</i>	23
2.5. KOMPLEXNÍ SLOUČENINY	24
2.6. INTERAKCE HK S KOVOVÝMI IONTY A METODY STANOVENÍ	25
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
3.1. INSTRUMENTACE	30
3.2. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	30
3.3. PRŮTOKOVÁ COULOMETRIE	31
3.4. ANALYZÁTOR ECAFLOW	31
3.5. POUŽÍVANÉ APLIKACE.....	32
3.6. POSTUPY VYUŽÍVANÉ PŘI ŘEŠENÍ PROBLEMATIKY	32
3.6.1. <i>Příprava huminových kyselin pro měření</i>	32
3.6.2. <i>Příprava roztoků standardů</i>	33
3.6.3. <i>Příprava roztoků potřebných pro přípravu vzorků</i>	33
3.6.4. <i>Příprava vzorků</i>	33
3.6.5. <i>Analýza vzorků laboratorním systémem EcaFlow</i>	34
4. VÝSLEDKY, DISKUZE	35
4.1. CHARAKTERIZACE HUMINOVÝCH KYSELIN.....	35
4.1.1. <i>Elementární analýza HK</i>	35
4.1.2. <i>IČ spektroskopie</i>	35
4.2. STANOVENÍ ADSORBOVANÝCH MNOŽSTVÍ MĚDI	36
4.2.1. <i>Závislosti adsorbovaných množství na počáteční koncentraci Cu^{2+}</i>	37
4.2.2. <i>Závislosti adsorbovaných množství na rovnovážné koncentraci Cu^{2+}</i>	40

4.3.	STANOVENÍ ADSORBOVANÝCH MNOŽSTVÍ Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}	41
4.3.1.	<i>Porovnání vlivu přídavku HCl na adsorpce Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}</i>	41
4.3.2.	<i>Porovnání vlivu přídavku HCl na adsorpce Cu^{2+}</i>	43
4.3.3.	<i>Závislosti adsorbovaných množství na počáteční koncentraci několika kovů</i>	44
4.3.4.	<i>Závislosti adsorbovaných množství na rovnovážné koncentraci několika kovů</i>	46
5.	ZÁVĚR	50
6.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	51
7.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	57
8.	PŘÍLOHY	58

1. ÚVOD

Kovy se v přírodě vyskytují v různých formách, např. jako volné ionty nebo komplexy kovů s ligandy anorganického či organického původu. Do životního prostředí vstupují ve větších koncentracích především díky antropogenní činnosti. Řada kovů patří k esenciálním prvkům důležitých pro organismy, ale jejich přebytek se může projevit jako akutní nebo chronická otrava. Největší riziko představuje především jejich schopnost bioakumulace, zvyšování toxicity jiných prvků a ovlivňování samočisticích procesů vod.

V této práci jsou studovány čtyři těžké kovy - zinek, kadmium, měď a olovo z hlediska jejich adsorpčních procesů na huminových kyselinách. Huminové kyseliny jsou součástí huminových látek přítomných ve velkém množství v okolní přírodě a dobře plní úlohu sorbentů. Obsahují ve své struktuře skupiny -OH, -COOH a C=O, které jim dovolují ochotně vytvářet komplexy s kovy, což je v této práci studováno pomocí nové metody analýzy spadající do oblasti elektroanalytické chemie, zvané průtoková coulometrie.

Tato metoda je v rámci předložené práce využita právě pro analýzu vzorků, které byly vystaveny adsorpčním procesům. Principem průtokové coulometrie je elektrolytická přeměna analyzované látky v pórech pracovní elektrody. Měření se pak provádí dle aplikačních listů přiložených k analyzátoru. Z jednotlivých doporučených úprav vzorků uvedených v těchto postupech bylo zjištěno, že nízký obsah organických látek ve vzorcích lze stabilizovat okyselením vzorku kyselinou chlorovodíkovou, což je další část studie této práce, kdy se zkoumá vliv HCl na vzorky kovů adsorbovaných na huminové kyseliny.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Rozčlenění huminových látek a jejich vlastnosti

Huminové látky jsou přírodní organické látky, které patří k nejrozšířenějším přírodním sloučeninám. Na jejich vznik a množství má vliv půdní profil. Tvoří neodmyslitelnou součást životního prostředí, lze je nalézt v uhlích různého stupně prouhelnění. Ve formě tzv. humusu se v různých složeních nacházejí ve všech typech půd, v sedimentech a nánosích. Odtud také přestupují do vod povrchových (řeky, jezera, bažiny, močály...), podzemních i mořských. Humus vzniká mikrobiálním rozkladem a resyntézou zdrojů humusu (tedy organických látek jako jsou živočišné a rostlinné zbytky, kořínky rostlin a odumřelý edafon) s následnou tvorbou vysokomolekulárních huminových látek. Tvoří organickou složku půdy a existuje ve dvou formách. První formou je vodní humus, který se tvoří díky rozkladu vodních rostlin a vodního planktonu, druhou formou je humus půdní. Humus lesních půd se vyznačuje vysokým obsahem fulvinových kyselin. Dále je humus součástí jílu a rašeliny, která je považována za prekursor uhlí. Rašeliny obsahují huminové kyseliny (dále v textu pro huminové kyseliny užívána zkratka HK), které z nich vznikají především díky mikrobiální degradaci cévnatých rostlin.^{2, 6, 7, 8, 55}

Huminové látky jsou považovány za heterogenní směs vysokomolekulárních převážně cyklických sloučenin aromatického charakteru, patřících do skupin polyfenolů a polykarboxylových kyselin. Obsahují hydrofilní skupiny vázané jak na jádru, tak i v postranním řetězci. Byly v nich experimentálně (např. pomocí infračervené spektroskopie – dále užívána zkratka IČ, nukleární magnetickou rezonancí, hmotnostní spektrometrií, plynovou chromatografií) zjištěny různé funkční skupiny, jako například karboxylové, fenolické OH, enolové OH, chinon a hydroxychinon, lakton, ether, alkoholové OH.^{2, 6, 7, 8, 55}

Huminové látky jsou obecně velmi dobře oxidovatelné, chovají se jako hydrofilní koloidy, v silně zásaditém prostředí tvoří převážně pravé roztoky. Po okyselení roztoku huminových látek se získají huminové kyseliny. Fulvokyseliny se acidifikací roztoku do hodnoty pH = 1 nesráží. Molekulová hmotnost huminových látek má velký rozsah, od několika stovek do hodnot pohybujících se okolo třech set tisíc Daltonů, záleží na způsobech stanovení a typu stanovované látky.^{2, 6, 7, 8}

Do podoby humátů se mohou huminové látky dostat v případě moří z fytoplanktonu, v ostatních případech ze spadaného listí, půd i usazenin. Vody, ve kterých se vyskytují mají žluté až hnědé zbarvení dle jejich množství a zhoršena je pak také chuť vody. I když jsou z hygienického hlediska nezávadné, způsobují huminové látky zhoršení senzorických vlastností. Proto není jejich přítomnost v pitných vodách vítána. V průmyslu by jejich

přítomnost mohla způsobit zhoršení kvality některých výrobků např. textilního či papírenského průmyslu.

Tyto hnědě zbarvené směsi mohou být rozděleny do třech skupin:

- humusové kyseliny - huminové kyseliny,
- fulvinové kyseliny,
- hymatomelanové kyseliny,
- huminy,
- humusové uhlí.

Humusové uhlí bohaté na uhlík a dusík se považuje za nejstarší složku organické půdní hmoty. Protože se tato zuhelnatělá hmota neúčastní půdotvorných procesů, nemá funkci pravého humusu. Ve vodách je nerozpustné a nehydrolyzovatelné, proto i z hydrochemického hlediska nemá význam.

Huminy vznikají při humifikačních pochodech následně po vzniku rozpustných huminových látek, mají nejvyšší molekulovou hmotnost a velmi tmavou barvu a nejsou extrahovatelné kyselinou ani zásadou. Huminy nemají vodohospodářský význam.

Součástí skupiny humusových kyselin se staly *hymatomelanové kyseliny*, žlutého až žlutohnědého zbarvení a nižší molekulovou hmotností. Tyto kyseliny jsou rozpustné v alkoholech, těžko rozpustné ve vodě.

Fulvinové kyseliny jsou tvořeny organickými látkami, které zůstávají v roztocích po kyselém srážení huminových kyselin. Mají od huminových kyselin odlišnou barvu, jsou žluté až žlutohnědé, lehce se rozkládají, také se zjistila menší molekulová hmotnost, molekula obsahuje více kyslíku a karboxylových skupin. S tím souvisí kyselejší charakter a lepší rozpustnost ve vodě. Vzhledem k rychlé mineralizaci je obsah fulvinových kyselin v půdách s vysokou biologickou aktivitou nižší. Fulvinové kyseliny jsou rozpustné v zásadách i kyselinách.^{2, 6, 7, 8, 10, 55} Sorpční kapacita fulvokyselin je udávána hodnotou cca 3000 mmol.kg⁻¹. Chemické složení uvedené v hmotnostních procentech a vztažené na vysušené HK bez obsahu popela koresponduje přibližně s hodnotami

C [%]	H [%]	O [%]	N [%]
40 - 49	4 - 6	40 - 49	1 - 5

Huminové kyseliny jsou na rozdíl od fulvinových kyselin tmavšího hnědého zbarvení, jsou rozpustné v zásadách, nerozpustné v kyselinách. Chemické složení se podle různých autorů mění, ale bývá v rozmezí

C [%]	H [%]	O [%]	N [%]
52 - 65	2 - 6	30 - 39	2 - 6,

přičemž se obsah uhlíku mění s jednotlivými půdními typy. Tyto hodnoty jsou uvedeny v hmotnostních procentech a jsou vztaženy na vysušené HK bez popela. Množství uhlíku je vyšší než u fulvinových kyselin, narozdíl od kyslíku, jehož obsah je u HK nižší. Huminové kyseliny mají vysokou sorpční schopnost, udává se $4000 \text{ mmol.kg}^{-1}$. V půdách je můžeme najít ve formě solí s rozlišnými kationty, tedy jako humáty.

Huminové a fulvinové kyseliny byly v minulosti často studovány (dále pro fulvinové kyseliny užívána zkratka FK), ale doposud se je nepodařilo zcela přesně identifikovat. Proto pro ně existuje několik hypotetických vzorců, které se liší především postavením karboxylové a hydroxylové skupiny v molekule, které ovlivňují chemické chování huminových látek.^{2, 6, 7, 8, 55}

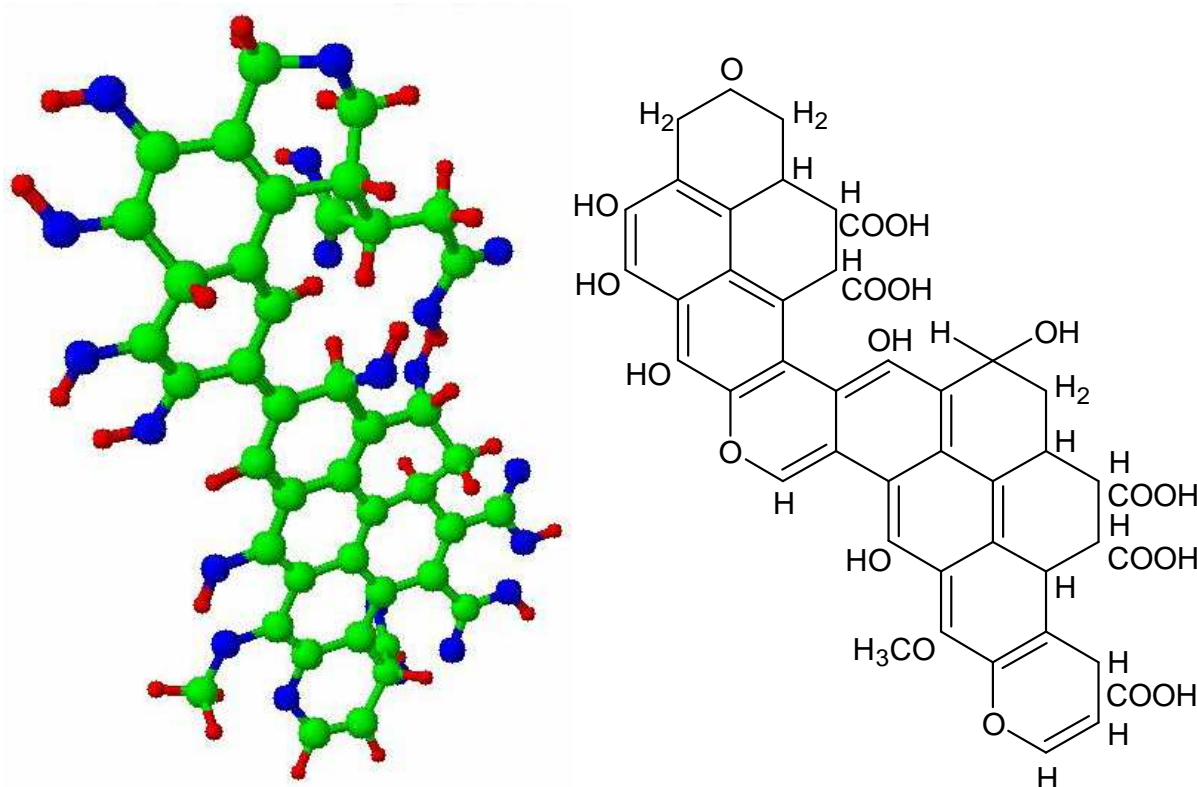
2.2. Huminové kyseliny

Původ huminových kyselin byl studován během posledních let a jelikož jsou HK součástí huminových látek, ze kterých se i extrahují, také pro ně platí, že se vytvářejí díky rozkladu organických částí živočišného či rostlinného původu. Existuje několik teorií jejich vzniku, ale mezi nejrozšířenější patří tyto následující. Mohly vzniknout ze zdřevnatělých tkání rostlinných zbytků, mohly se vytvořit z jednoduchých sacharidů, nebo vznikly mechanismem zahrnujícím chinony či současně několika těmito způsoby.^{2, 48, 55} HK jsou vysoce stabilní vůči degradaci. Tyto kondenzací nebo polymerací vzniklé koloidní chemické látky vysokomolekulárního charakteru se akumulují za anaerobních podmínek.

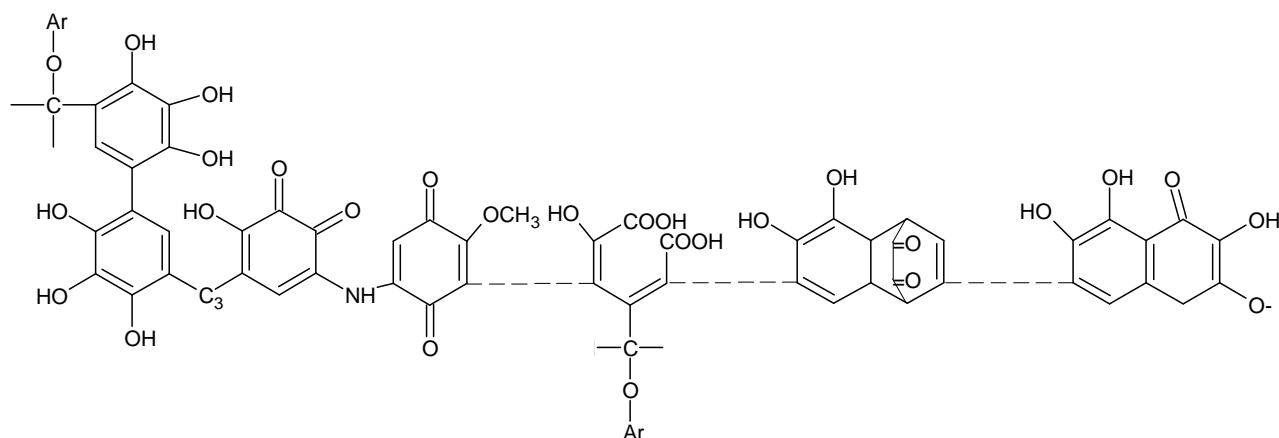
2.2.1. Struktura huminových kyselin

HK jsou směsí několika látek, jejichž složení závisí na zdroji, extrakčních metodách a jiných parametrech. Proto je jejich struktura složitější, obtížně definovatelná a diskutabilní. Z tohoto důvodu doposud neexistuje jednotný vzorec těchto sloučenin. Nejčastěji akceptovaná představa o huminových kyselinách vychází ze svazku Kononové (převzato z⁴), která HK považovala za polymery různých biologických monomerů. Novodobé výsledky získané gelovou permeační chromatografií však nabízí nový pohled na model huminových kyselin, ve kterém jsou relativně malé huminové molekuly formovány do supramolekulárních struktur stabilizovaných slabými silami, disperzními interakcemi, van der Walsovými silami, $\pi - \pi$ vazbou, vodíkovými můstky.^{4, 28, 57}

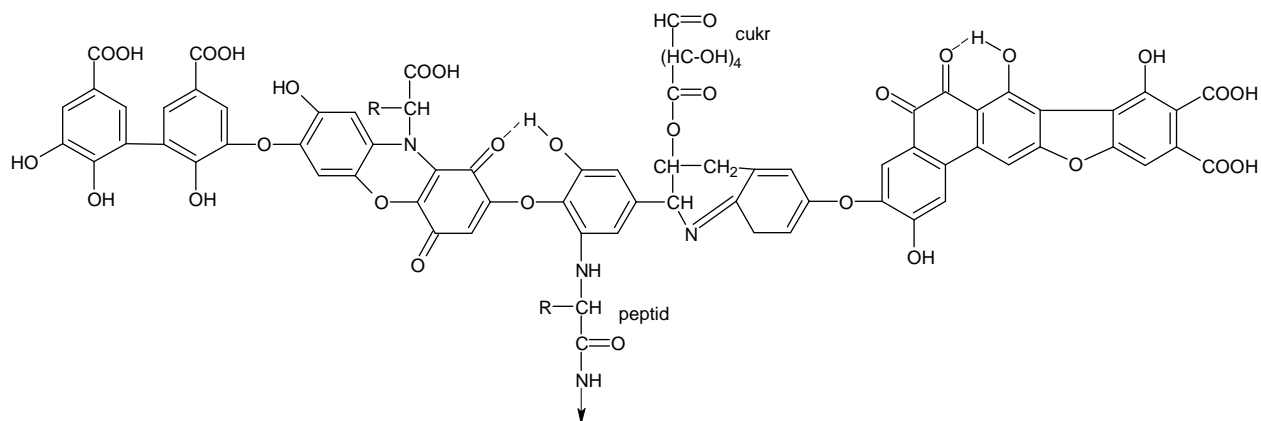
Pro ukázkou modelů HK byly vybrány struktury Fuchse (obr. 2.1), Flaiga (obr. 2.2) a Stevensona (obr. 2.3), které patří mezi mnoho dalších hypotetických vzorců, jako například struktura navržená Schnitzerem a Khanem, Harveyem, Leenheerem atd.¹ Struktury zobrazují volné a vázané fenolické OH skupiny, chinonové struktury a karboxylové skupiny různě umístěné na aromatickém kruhu. Dále mohou obsahovat kyslíkové a dusíkové můstky, peptidické a lipidické alifatické řetězce a také sírné můstky. Mohou být spojeny vodíkovou vazbou (mezimolekulová, intramolekulární), která zvyšuje jejich stabilitu.^{2, 48} Podobných hypotetických struktur existuje několik a liší se postavením funkčních skupin ve vzorci.



Obr. 2.1: Hypotetická struktura huminové kyseliny podle Fuchse^{1,2} zobrazuje vysoce kondenzované aromatické a alifatické kruhy s karboxylovými a fenolickými OH skupinami. Struktura byla ovlivněna tehdy známými rannými modely struktury uhlí, které zobrazovaly planární polyaromatické uhlovodíky. Kyslík modře, vodík červeně, uhlík zobrazen zeleně.



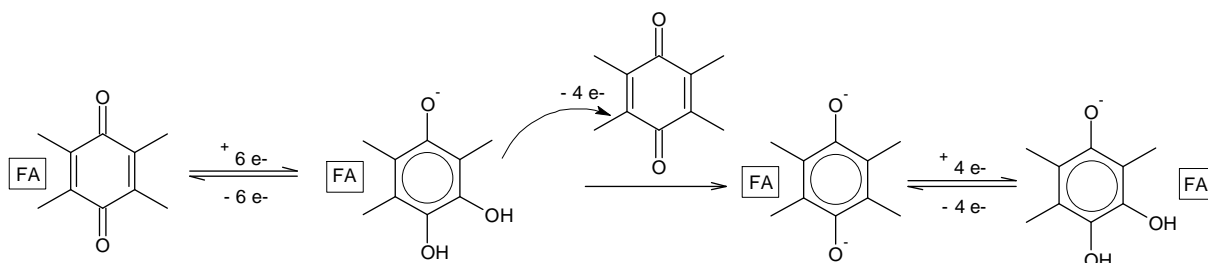
Obr. 2.2: Hypotetická struktura huminové kyseliny podle Flaiga ², rok 1960. Flaig považoval huminové látky za polyfenolové ethery, což se projevilo už v r. 1950, kdy uvedl mnohem jednodušší strukturu, než je tato.



Obr. 2.3: Hypotetická struktura huminové kyseliny uváděná Stevensonem, rok 1982. ² Tato struktura zobrazuje volné i vázané fenolické –OH skupiny, karboxylové skupiny, chinonové struktury a různě vázaný kyslík i dusík.

Obsahem alifatických řetězců v huminových kyselinách se zabýval výzkum lignitu⁴⁸, kde se zjistilo, že podíl alifatických uhlovodíků klesá a zároveň počet aromatických uhlovodíků vzrůstá s klesající molekulovou hmotností huminových kyselin. Starší literatura uváděla, že molekulová hmotnost HK se může pohybovat v rozmezí několika stovek až několika set tisíc Daltonů, avšak NMR a hmotnostní spektrometrie ukázaly, že průměrná množství jednotlivých huminových molekul nejsou větší než 1000 Daltonů.²⁸

Huminové látky obsahují chinonové skupiny, které mohou redukovat radikálové anionty na hydroxylové ionty viz obr. 2.4. Huminové kyseliny obsahují v porovnání s fulvinovými vyšší počet chinonových skupin, aromatických uhlovodíků, naopak FK obsahují více C=O ketonových skupin, více alkoholových a karboxylových atomů uhlíku.^{48,55}



Obr. 2.4: Redukce radikálových aniontů chinonovými skupinami na hydroxylové ionty⁴⁸

2.2.2. Schopnosti huminových kyselin

Huminové kyseliny jako forma uhlíkových soustav mají schopnosti využitelné v životním prostředí, zemědělství, průmyslu, farmacii. Patří mezi ně například možnost sorpcí. Hydrofilní i hydrofobní části obsažené v HK způsobují, že mohou být adsorbovány na povrchu částic. HK mohou mít také vliv na rozpustnost, růst krystalů, mají koagulační vlastnosti a agregační schopnosti. Díky obsahu již zmiňovaných a na vzorcích zřetelných -OH, -COOH a C=O skupin dokážou svými sorpčními schopnostmi navázat některé ionty z řad kovů. V našem případě se do různých komplexů formují se studovanými těžkými kovy Cd, Cu, Pb a Zn. Jednomocné kationty vytváří jednoduchou výměnou iontů soli karboxylových kyselin, vícemocné kationty vytváří s organickými molekulami koordinační vazby. Kromě dříve uvedeného na zdroji závislého obsahu uhlíku, vodíku, kyslíku a dusíku mohou HK obsahovat také fosfor a sírné skupiny zahrnující kyslíkaté články spojené s hlavním řetězcem.^{2,48}

2.2.3. Možnosti přípravy huminových kyselin

V minulosti byly zkoumány různé způsoby extrakce i jejich účinnost za použití silných zásad, neutrálních solí, směsí rozpouštědel, kyseliny mravenčí a řady dalších extrakčních činidel, proto existuje mnoho postupů extrakce HK s různou účinností.^{49, 51, 52, 54, 55} Pro separaci HK se stala nejběžněji používanou alkalická extrakce vyživující roztok NaOH. V poslední době jsou také často používány směsi NaOH a $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ⁵⁵. Vlastnosti, složení a výtěžek extrahovaných HK pak závisí jak na použitém extrakčním činidlo, tak i na podmínkách a způsobu extrakce.

2.2.4. Využití huminových kyselin v životním prostředí

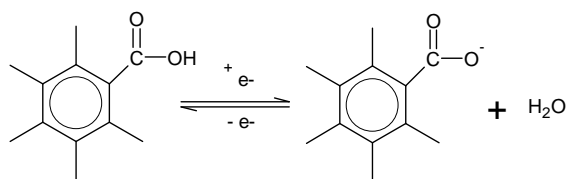
Huminové kyseliny mají schopnost vázat ionty a mají také redukční schopnosti. Využitím těchto možností lze snižovat v okolním prostředí toxicitu těžkých kovů, protože některé toxické látky (PCB, pesticidy, ropné komponenty aj.) mohou být na huminové kyseliny vázány.

Několik prací zkoumalo interakci pesticidů s huminovými látkami. Např. se došlo k závěru, že v půdách je překážkou pro biologickou aktivitu pesticidů jejich adsorpce na huminové látky, která probíhá mechanismem výměny ligandů obsahujících železo v hydratační části komplexu Fe-HK a fosforečné skupiny. V HK a FK se vyskytují nukleofilní skupiny, jako např. COOH, fenolické-, enolové-, heterocyklické-, alifatické- OH; způsobující chemickými přeměnami degradaci široké škály pesticidů.^{5, 48, 55, 56}

Huminové látky, tedy i huminové kyseliny lze využít v energetických i neenergetických aplikacích. Z neenergetických je lze přidat do půd pro zemědělské účely ke zúrodnování půd, pro zlepšení jejich vlastností, pro stimulaci růstu rostlin, jako prostředek pro potlačování půdní eroze. V průmyslu jako změkčující složku při přípravě polyvinylchloridu, jako prostředek využitý při opracování kůže, jako přísada do cementu. K environmentální účelům je lze použít jako sorbenty pro odstranění kovových iontů, některých organických polutantů z vod, fosfátů, olejů, kyanidů, detergentů, barviv a fenolů z vody a jiných znečišťujících látek, např. jako sorbent odpadních plynů ze spalin kafilérie, nebo jako sorbent zachycující oxidy dusíku ze vzduchu. Ve farmacii mohou najít využití v kosmetice a léčebných koupelích.^{55, 56}

2.2.5. Vazebné možnosti huminových kyselin

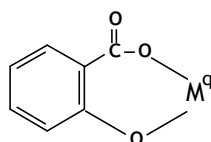
Pro interakce huminových látek s přechodnými prvky je důležitá přítomnost aktivního centra, jehož úlohu plní nejčastěji karboxylové, fenolické a enolické hydroxylové skupiny, viz obr. 2.5. Aromatické struktury mohou také zastávat úlohu vazebných míst. Přechodné kovy se mohou vázat na tyto chelatující místa různou silou a vytvářet tak s nimi komplexy (více kapitola 2.5).^{12, 13, 29, 48}



Obr. 2.5: Karboxylová skupina jako aktivní centrum pro možné navázání iontu přechodného kovu⁴⁸

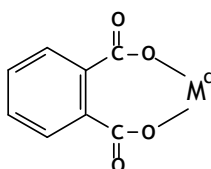
Pomocí výpočtů vycházejících z postupů kvantové mechaniky se určily^{12, 13} reakční entalpie a síly vazeb spolu s celkovými energiemi a stanovily se modelové reakce kovů s jednotlivými typy míst, ve kterých je vazba nejvýhodnější, což je zobrazeno v tabulce 2.1.

Karboxylová skupina se jeví jako nejlepší funkční skupina pro vazbu iontů přechodných kovů s molekulami huminových látek. V přítomnosti fenolické skupiny v poloze *ortho*- vzhledem ke karboxylové kyselině (obr. 2.6), je efekt této interakce podpořen. Jestliže je fenolická skupina v poloze *meta*- či *para*- vůči karboxylové kyselině, není chelace díky prostorovému omezení možná. Naproti tomu v *ortho*- poloze je díky vhodnému seskupení funkčních skupin umožněn vznik silného stabilního komplexu.^{12, 13}



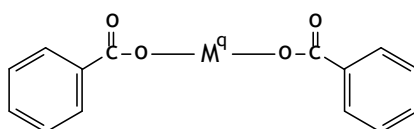
Obr. 2.6: Fenolická skupina v *ortho*- poloze vzhledem ke karboxylové kyselině^{12, 13}

Jestliže jsou ve vzájemné *ortho*- poloze dvě karboxylové skupiny (obr. 2.7), je chelátový efekt o něco slabší, už proto, že vznikl sedmičlenný poměrně napnutý chelátový cyklus.

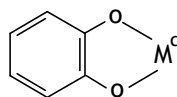


Obr. 2.7: Karboxylové skupiny ve vzájemné *ortho*- poloze^{12, 13}

Setkají – li se ze dvou různých molekul dvě karboxylové skupiny (obr. 2.8), naváže se kovový iont na huminovou látku poměrně silnou vazbou.

Obr. 2.8: Karboxylové skupiny dvou různých molekul^{12, 13}

Za nejslabší vazbu lze považovat takovou, která vznikne na dvou fenolických skupinách ve vzájemných *ortho*- polohách (obr. 2.9). Vazby fenolického kyslíku s kovem nejsou s poměrně napnutým pětičlenným chelátovým cyklem příliš energeticky silné.

Obr. 2.9: Fenolické skupiny ve vzájemných *ortho*- polohách^{12, 13}

Dvě fenolické funkční skupiny především v intermolekulárních, ale také i intramolekulárních komplexech kovů, jsou také poměrně málo stabilní. Silné komplexy vznikají v případě intramolekulárních interakcí v přítomnosti karboxylové a zároveň i fenolické skupiny. Ve stejném případě, s rozdílnou interakcí intermolekulární, jsou vznikající komplexy nestálé. Mezi kovovým iontem a huminovou molekulou se může síla elektrostatické interakce zvýšit v případě posunutí lokalizace negativního náboje směrem k HK. Kovové ionty vázající se na koloidní částice HK s ní tvoří komplexy, jejichž ligand vychází z karboxylové skupiny.^{12, 13, 48}

Tab. 2.1: Vazebné možnosti huminových kyselin^{12, 13}

Vzorec	Funkční skupiny	Funkční skupiny	Vzorec
	karboxylová skupina	1,2-dikarboxylová, skupina (ligand A); 1,2-dihydroxylová skupina (ligand B)	
	hydroxylová skupina	karboxylová skupina (oba ligandy)	
	1-karboxylová, 1-hydroxylová skupina	hydroxylová skupina (oba ligandy)	
	1,2-dikarboxylová skupina	karboxylová skupina (ligand A); hydroxylová skupina (ligand B)	
	1,2-dihydroxylová skupina	1-karboxylová, 2-hydroxylová skupina (ligand A); 1-hydroxylová skupina (ligand B)	
	1-karboxylová, 2-hydroxylová skupina (oba ligandy)	1-karboxylová, 2-hydroxylová skupina (ligand A); 1-karboxylová skupina (ligand B)	
	1,2-dikarboxylová skupina (oba ligandy)	1,2-dikarboxylová, skupina (ligand A); 1-karboxylová skupina (ligand B)	
	1,2-dihydroxylová skupina (oba ligandy)	1,2-dikarboxylová, skupina (ligand A); 1-hydroxylová skupina (ligand B)	
	1-karboxylová, 2-hydroxylová skupina (ligand A); 1,2-dikarboxylová skupina (ligand B)	1,2-dihydroxylová, skupina (ligand A); 1-karboxylová skupina (ligand B)	
	1-karboxylová, 2-hydroxylová skupina (ligand A); 1,2-dihydroxylová skupina (ligand B)	1,2-dihydroxylová, skupina (ligand A); 1-hydroxylová skupina (ligand B)	

2.3. Adsorpce

Na místě styku dvou fází, tedy fázovém rozhraní mohou probíhat procesy adsorpce a desorpce, a to do ustavení adsorpční rovnováhy, charakterizované vyrovnáním rychlostí obou procesů. Desorpce je opačný případ adsorpce, resp. je to její vratná reakce, přičemž adsorpce je exotermický proces zachycení látky z roztoku určité koncentrace na povrch tuhé látky (adsorbentu). Úlohu adsorbentu mohou plnit tzv. přirozené, či umělé látky. Do první skupiny lze zařadit hlinky, saze, zeolity, do druhé skupiny lze zařadit aluminu, aktivní uhlí, silikagel, oxid titaničitý a jiné. Adsorpce může probíhat i na jiných fázových rozhraních, např. pevnou látkou a plynem, na jejímž základě byla vyzkoumána kinetika adsorpce a odvozena Langmuirova adsorpční izoterma. Kinetikou adsorpce se v dnešní době zabývá málo vědců, ale v případě této diplomové práce jsme ji nestudovali. Při adsorpcích se tedy sleduje adsorbované množství a , které se vztahuje na jednotku hmotnosti pevné látky.⁹

Tento jev má velký význam v přírodě, jelikož adsorbenty jsou schopny na sebe vázat některé polutanty, které je tak možno částečně odstraňovat, samozřejmě za dodržení jistých podmínek. Mezi ně patří například zajištěná přítomnost dostatečného množství adsorbentu potřebného k provedení adsorpce, záleží také na rychlosti proudění polutantů v okolí adsorbentu, které musí mít dostatek času ke svému navázání se na povrch. Polutanty lze následně ze zaplněného adsorbentu odstranit desorpcí, nejlépe tepelnou, kdy se zvýšením teploty a dostatečným promýváním adsorbentu znečišťující látky vymyjí. Metodou tepelného desorbování se zabývaly mimo jiné práce³ a³⁵.

Adsorpce z kapalných roztoků na tuhých sorbentech má široké laboratorní i průmyslové uplatnění, a to jako účinná čistící a izolační metoda. Je možno se ohlédnout i do historie, kde se využití adsorpce soustředilo po staletí pro čištění olejů, vín, pitné vody dřevěným uhlím. Při vzniku života měla adsorpce taky velkou úlohu v látkách rozptýlených ve velmi malých koncentracích v mořské vodě, které byly takto zakoncentrovány na povrchu břidlicových materiálů, takže mohlo dojít k jejich reakci za vzniku prvních vysokomolekulárních látek. I přes takto velký praktický význam je adsorpce z plynné fáze více teoreticky zpracovávána než adsorpce z roztoků. Je to způsobeno tím, že teorie plynných systémů je jednodušší. Dalším důvodem je fakt, že z kapalně fáze nelze měřit adsorpci čisté látky, nýbrž vždy adsorpci z roztoků, i když při styku pevného sorbentu s čistou kapalinou samozřejmě rovněž k adsorpci (projevující se zvýšením hustoty v povrchové vrstvě) dochází. Experimentální provedení adsorpce z kapalně fáze je relativně jednoduché, zakládá se na stanovení změny koncentrace látky v roztoku před jeho uvedením do styku s adsorbentem a následně po ustanovení adsorpční rovnováhy. Tento průběh, nebo jen počáteční a koncový stav, je analyzován a monitorován vhodně zvolenou metodou.⁹

Adsorpce je možno dělit z hlediska povahy sil poutajících adsorbent s adsorbátem na fyzikální a chemickou adsorpci. *Fyzikální* vychází z vázání molekul k povrchu pevné látky fyzikálními (van der Waalsovými) silami, působících mezi všemi druhy částic, i když v různé

míře. Tento typ adsorpce probíhá na celém povrchu látky, a to tak, že na první naadsorbované vrstvě molekul může vzniknout další vrstva a takto do více vrstev, což se nazývá vícevrstvou adsorpcí. Pokud probíhá adsorpce pod kritickou teplotou adsorbátu, může zkondenzovaný plyn zcela zaplnit póry adsorbentu. Fyzikální adsorpce je velice rychlá, naruší od pomalé chemisorpce (zvláště v nízkých teplotách), při níž se molekuly vážou na povrch chemickou vazbou, která může vzniknout jen mezi určitými molekulami. Pro vytvoření takovéto vazby je potřeba aktivační energie, chemisorpce po jejím překonání proběhne na aktivních centrech a takto se vytvoří jediná vrstva molekul. Pokud při adsorpci vznikne více vrstev, první vrstva může být sice chemická, ale každá další již bude vázána fyzikálními silami.⁹

Závislost adsorbovaného množství na koncentraci popisují adsorpční izotermy, z nichž jsou Langmuirova a Freundlichova nejznámějšími izotermy. *Freundlichova adsorpční izoterma* je odvozena empiricky a je to vztah, který pokrývá průběh experimentálních izoterem připomínající parabolu, vyjádřený vztahem (1).

$$a = k \cdot c_r^m \quad (1)$$

kde c_r je rovnovážná koncentrace roztoku adsorbující se složky, a je její adsorbované množství a k , m jsou konstanty. Hodnoty konstant k, m lze stanovit po zlinearování Freundlichovy izotermy. Hodnota konstanty k s rostoucí teplotou klesá, $m < 1$ ve všech případech. Pro zpracování dat získaných experimentálně se Freundlichova izoterma (1) převádí do lineárního tvaru (2).

$$\ln a = \ln k + m \cdot \ln c_r \quad (2)$$

Langmuirova adsorpční izoterma byla odvozena na základě kinetických představ za předpokladu, že se vytváří jen jedna vrstva molekul (a proto je velmi vhodná pro chemisorpci), že se adsorbované molekuly navzájem dále neovlivňují a že je pravděpodobnost adsorpce na všech místech povrchu stejná. Tato izoterma je odvozena ze vztahů pro rychlost adsorpce a desorpce a z ustanovení jejich adsorpční rovnováhy. Obvyklý používaný tvar Langmuirovy izotermy (3) zahrnuje konstantu b (tj. konstanta, která je pouze funkcí teploty), a_m , což je množství, které odpovídá pokrytí celého povrchu monovrstvou, ale je to konstanta. a je množství adsorbující se složky a c_r má stejný význam jako v (1).

$$a = a_m \cdot \frac{b \cdot c_r}{1 + b \cdot c_r} \quad (3)$$

Pro zpracování experimentálně získaných dat se používá opět zlinearizovaný tvar této izotermy ve tvaru:

$$\frac{c_r}{a} = \frac{1}{a_m \cdot b} + \frac{c_r}{a_m} \quad (4),$$

Pokud se nepředpokládá tvorba více vrstev molekul, může se Langmuirova izoterma použít i k popisu adsorpce fyzikální. Jestliže dojde k odchylkám Langmuirovy rovnice od skutečného průběhu izotermy, může to být způsobeno nestejnorodostí povrchu adsorbentu, či vzájemným ovlivňováním adsorbovaných molekul.⁹

2.4. Přechodné prvky

Tyto prvky jsou zařazeny v Mendělejevově periodické tabulce prvků v B-skupinách, protože mají své valenční elektrony v d-orbitalech, nazývají se také jako d-prvky. Všechny tyto prvky svými fyzikálními, chemickými a mechanickými vlastnostmi splňují podmínky kovů. Jsou těžko tavitelné, tvrdé, mechanicky pevné, jsou často křehké, tvoří komplexy. Díky kovové vazbě jsou velmi vodivé. Z této skupiny přechodných prvků jsou v této práci studovány těžké kovy kadmium, zinek a měď, olovo ze IV.A skupiny.

Uvedené kovy se vyskytují v přírodě jako následující nerosty. Například významnějším zdrojem *kadmia* jsou zinkové rudy, kde tvoří jejich příměs; zdrojem *mědi* může být např. chalkopyrit, azurit, skalice modrá; *olovo* se vyskytuje např. jako galenit; *zinek* jako sfalerit, bílá skalice. Následuje zkrácený výčet možných průmyslových využití, v jejichž důsledku se tyto kovy stávají antropogenními zdroji znečištění, mohou se tak do přírody dostávat z odpadních vod provozů, znečištěným ovzduším nebo jako součást odpadů.

Měď se využívá při výrobě slitin (mosaz, bronz), jako barvivo smaltů a skla, katalyzátor v organické analýze, ale také se hojně rozšiřuje ve formě pesticidů jako příměs postřiků. Vytváří řadu komplexních sloučenin.

Olovo se může uvolňovat z akumulátorů, slitin, je využíváno při výrobě skla. *Zinek* se uvolňuje z galvanických článků, je používán pro impregnaci dřeva, pokovování, jako zinková běloba, sloučeniny zinku jsou důležité při výrobě aktivního uhlí.

Kadmium může plnit funkci pigmentu jako kadmiová žluť, je používáno při výrobách kademnato – nikelnatých akumulátorů, lehce tavitelných slitin, ale využívá se rovněž jako kadmiové tyče pro regulaci toku elektronů. Zdrojem Pb, Zn a Cd jsou exhalace ze spalování fosilních paliv a výfukové plyny motorových vozidel a takto se mohou dostat do atmosférické vody a následně do vod povrchových. Obsah kovů ve vodách je ovlivněn fyzikálně – chemickými (adsorpcí) a chemickými procesy, koncentrace proto závisí

na adsorpční rovnováze, imobilizačních /alkalizace vody, oxidace, adsorpce na tuhých fázích, přestup do biomasy/ a remobilizačních procesech /redukce, komplexace, desorpce, rozpouštění málo rozpustných sloučenin kovů při poklesu pH, uvolnění z odumřelé biomasy/, kterými se vážou do tuhých fází (sedimentů) nebo se z nich naopak uvolňují. ^{6, 10, 16, 17}

Interakce těžkých kovů (kovových iontů) s huminovými a fulvinovými kyselinami způsobuje ochotnou tvorbu ve vodě rozpustných komplexů. O studiích těchto interakcí bude více pojednáno v kapitole 2.6. Podle stability sulfidů a chelátů a elektronegativity lze seřadit toxicitu kovů do řady $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn}$.

2.4.1. Měď

V různých druzích vod existují různé formy mědi, která může nalézt svůj význam, díky svému toxickému působení na vodní organismy, v algicidních účelech. Patří k esenciálním prvkům, její absence vyvolala při pokusech poruchy růstu zvířat, zraku, anémie, její přebytek však způsobil poškození jater, hemolýzu a existuje podezření na její embryotoxické účinky. Agresivní vody jsou schopny rozpouštět měděná potrubí.

Měď má v oxidačním stupni II nejvýraznější schopnosti komplexace. Ve vodách přírodních se vyskytují rozpustné formy mědi jako uhličitanové komplexy (např. $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$) a hydroxykomplexy (např. $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$). Polyfosforečnany jsou významné komplexotvorné látky, mohou s mědí vytvářet stabilní chelátové struktury. Křemičitany, dusičnany a sírany naopak s mědí komplexy nevytváří. Z organických látek, které mohou s mědí vytvářet komplexy je možno uvést například aminokyseliny, polypeptidy a konečně v této práci studované huminové látky. Rozpustnost mědi je v přírodních vodách limitována rozpustností zásaditého uhličitanu malachitu $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ a v oblasti zásadité rozpustností hydroxidu měďnatého, záleží ovšem také na koncentraci hydrogenuhličitanů.

V povrchových vodách jsou tvořeny komplexní sloučeniny také rozpustnou formou mědi. Jsou to organické komplexy aminokyselinové, uhličitanové, nebo komplexy huminových látek.

V povrchových a podzemních vodách se vyskytuje měď v jednotkách $\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$, mimo vody v okolí například rudných ložisek, kde se stanovuje měď v desítkách až stovkách $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, vody v měděných potrubích mohou také obsahovat jednotky $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, měď se z nich může uvolňovat. Avšak zákon 252/2004 Sb. hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost kontrol stanovuje nejvyšší mezní hodnotu mědi na $1000 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$, také uvádí, že nad $100 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ může docházet ke změně organoleptických vlastností vody. Pro vodárenské toky jsou hodnoty přípustných koncentrací cca 2x nižší. Sloučeniny mědi nejsou až tak toxické pro lidský organismus, jak se předpokládalo, jsou však velmi toxické vůči rybám. ^{6, 10, 16}

Nařízení Rady evropských společenství (86/278/EHS) stanovuje prostřednictvím přílohy A mezní koncentraci mědi v půdě na 50-140 mg.kg⁻¹ sušiny.⁶³

2.4.2. Zinek

Zinek se vyskytuje ve formě Zn²⁺, vytváří ale také komplexy [ZnOH]⁺, [Zn(OH)₃]⁻ nebo [Zn(OH)₄]²⁻, může se též vyskytovat například v komplexech síranových nebo uhličitánových, fosfátových, chlorokomplexech. V průmyslových odpadních vodách z galvanického pokovování může tvořit například aminokomplexy, dále je obsažen v odpadních vodách ze zpracování tuků, z mořiren mosazi, ze zpracování zinkových rud, dále se do vod a půd může dostávat z hnojiv obsahujících zinek.

Zinek je běžnou částí hornin, půd a sedimentů, v jílech bývá 100 mg zinku na jeden kilogram. Dle nařízení Rady evropských společenství (86/278/EHS) je stanovena přílohou A mezní koncentrace zinku v půdě na 150-300 mg.kg⁻¹ sušiny.⁶³

V povrchových a podzemních vodách se nachází v hodnotách 5-200 µg. dm⁻³, ve vodách uchovávaných v zinkových nádobách může být stanovena v koncentracích až 5 mg. dm⁻³ také vzhledem k tomu, že patří k esenciálním prvkům a jeho absence u zvířat vyvolala při pokusech jejich retardaci. Zinek je toxický vůči rybám a vodním organismům v koncentracích pohybujících se řádově v desetinách mg. dm⁻³. Z hygienického hlediska je zinek ve vodách málo závadný, ale jeho vyšší koncentrace se projevují nepříjemnou svíravou chutí vody. Proto ČSN 75 7111 stanovuje mezní hodnotu obsahu zinku v pitných vodách na 5 mg. dm⁻³.^{6, 10, 16}

2.4.3. Kadmium

Kadmium se vyskytuje v obdobných formách jako zinek, v rozpustných formách v podobě Cd²⁺, v hydroxykomplexech, v komplexech s uhličitany a sírany (např. [CdSO₄(aq)]⁰). Z organických látek jsou významné pro tvorbu komplexů huminové látky, ve znečištěných odpadních vodách se nachází jako jednoduchý iont Cd²⁺ v koncentraci kadmia nižší než 50% jeho celkové koncentrace. Kadmium je ve vodách v nižších koncentracích provázeno většinou přítomností zinku, protože doprovází zinek v jeho rudách a při jejich zpracování přechází kadmium nejen do odpadních vod, ale i do atmosféry.

Odpadní vody z polygrafického a fotografického průmyslu jsou umělým zdrojem kadmia, které se může také do vod dostávat uvolňováním z plastových potrubí vzhledem k tomu, že v nich plnilo funkci stabilizátorů. Dalším zdrojem kadmia v prostředí jsou atmosférické depozice a aplikace fosforečnanových hnojiv, kde je navázáno do komplexních sloučenin. Kadmium má vysoký akumulací koeficient, který se projevuje bioakumulací v dnových sedimentech či vodních organismech, kde způsobuje odvápnování kostí, nebo je zkracuje. Bylo zjištěno, že se kadmium akumuluje v játrech a ledvinách, následně způsobuje poškození

zraku, vyvolává poruchy růstu. Má přímé toxické účinky, je teratogenní. Patří mezi velmi nebezpečné jedy, jeho nebezpečnost tkví v tom, že je schopné svou podobností se zinkem jej nahradit v enzymech, kde je vázaný a tím naruší průběh metabolických reakcí. Proto je zákonem 252/2004 Sb. určena jeho nejvyšší mezní hodnota v pitných a teplých vodách stanovena na $5 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Pro vodárenské toky jsou hodnoty přípustných koncentrací cca 5x nižší. Vyskytuje – li se kadmium v přítomnosti jiných toxikantů (jako rtuť, olovo, zinek, měď), zesiluje jejich toxické účinky. Cd se v řadě klesající toxicity kovů nachází ihned za rtutí.^{6, 10, 16}

Rada evropských společenství nařizuje (86/278/EHS) přílohou A mezní koncentrace kadmia v půdě na $1\text{-}3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny.⁶³

2.4.4. Olovo

V přírodě se vyskytuje olovo převážně v rozpuštěných formách jako Pb^{2+} nebo karbonatokomplex $[\text{PbCO}_3(\text{aq})]^0$, v alkalické oblasti například jako hydroxykomplexy nebo uhličitanové komplexy, ve vodách s vysokou koncentrací síranů se vyskytuje jako $[\text{PbSO}_4(\text{aq})]$, jestliže se vyskytuje v přítomnosti vod s vyšší koncentrací chloridů, vytváří s nimi chlorokomplexy. Rozpustnost olova ve vodách může být silně ovlivněna přítomností komplexotvorných látek organické povahy.

Významným zdrojem olova z umělých zdrojů jsou výfukové plyny automobilů, které obsahují rozkladné produkty tetraethylolova $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ používaného jako antidetonační přísada benzínů. Může se uvolňovat i z pájených spojů měděného potrubí, z odpadních vod zpracování rud, z barevné metalurgie, výroby akumulátorů, sklářského průmyslu. V přírodě se vyskytuje také jako obzvláště toxický (díky svému dlouhému poločasu rozpadu, zářením s velkou hustotou ionizace a významnému zadržování v organismech) radionuklid ^{210}Pb , kde může z okolí nalezišť přestupovat do podzemních vod. Do povrchových vod se tak může dostávat atmosférickými vodami, pak se opět díky vysokému akumulárnímu koeficientu hromadí v dnových sedimentech nebo organismech, resp. jejich kostech, vyvolává chronické otravy, působí negativně na červené krvinky a centrální nervový systém, způsobuje anémii, poškozují srdeční sval, zvyšuje krevní tlak, má přímé toxické účinky. Obdobně jako u jiných kovů však jeho toxicita vůči vodním organismům záleží na chemickém složení vody. Olovo je velmi nebezpečným jedem, proto se od používání olověných potrubí, tak jako tomu bylo v dřívějších dobách, již upustilo. Zákon 252/2004 Sb. hygienických požadavků na kvalitu pitné a teplé vody a četnosti kontrol stanovuje nejvyšší mezní hodnotu na $10 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Pro vodárenské toky jsou hodnoty přípustných koncentrací shodné.^{6, 10, 16}

Nařízení Rady evropských společenství (86/278/EHS) stanovuje rozsah mezních koncentrací zinku v půdách na $150\text{-}300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ v sušině.⁶³

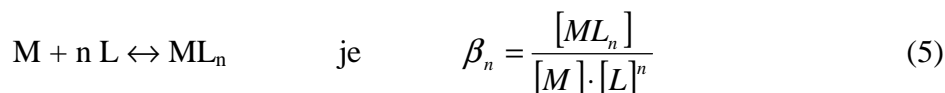
2.5. Komplexní sloučeniny

Na komplexaci je založen velký počet analyticky významných reakcí. Komplex obsahuje *centrální iont* (který má ve svém elektronovém obalu volné orbitály) a *ligand* (tj. částice, která obsahuje volné elektronové páry nebo π -vazby), jejichž stykem vzniká komplexní vazba, založená na vstupu volného elektronového páru ligandu do elektronového obalu centrálního iontu. Úlohu centrálních iontů plní zejména kovové kationty. Jako ligandy vystupují elektroneutrální polarizovatelné molekuly nebo anionty. Elektronové páry účastníci se komplexotvorné reakce udávají svým počtem vaznost ligandu, který je následně udáván jako jednovazný nebo vícevazný.¹⁴

Dostanou-li se na centrální iont různé ligandy, vznikne *smíšený komplex*. Pokud bude mít komplex více centrálních iontů, nazývá se vícejaderným komplexem. Atomy ligandu, které mají elektronové páry, jež se účastní tvorby komplexu, se nazývají donory. Existují jedno- a vícedonorové ligandy, do první skupiny patří např. amoniakální molekula NH_3 , do druhé např. EDTA – ethylendiamintetraoctová kyselina, která je šestidonorovým ligandem, nebo ethylendiamin – $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, který je dvoudonorovým ligandem. Reakcí centrálního iontu a vícedonorového ligandu může vzniknout tzv. cyklický komplex, tedy uzavřený kruh, nazývaný *chelát*. Stabilní bývají komplexy s pěti- nebo šestičlennými kruhy. Ligandy tvořící cheláty vycházejí z organických sloučenin obsahujících funkční skupiny dvojího typu donorových atomů, a to buď skupiny kyselé povahy (u nichž vznikající volný elektronový pár pochází z odštěpení protonu) jako $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ nebo skupiny zásadité povahy (ty mají volný elektronový pár k dispozici na donoru) jako např. $=\text{CO}$, $-\text{NH}_2\dots$ ¹⁴

Podle náboje centrálního iontu a ligandu vstupujících do komplexotvorné reakce se dají určit typy vzniklých komplexních produktů: komplexních kationtů, aniontů, nebo neelektrolytů. *Komplexní kationty* vyplývají ze spojení elektroneutrálních polárních molekul k centrálnímu kationtu, nebo ze spojení tolika ligandů aniontového typu k centrálnímu kationtu do takové míry, až v celku převažuje kladný náboj. *Komplexní neelektrolyty* plynou z koordinace množství aniontových ligandů k centrálnímu kationtu až do té míry, než se vyrovnají náboje centrálního kationtu s ligandy. Posledním typem jsou *komplexní anionty*, u kterých se stal celkový záporný náboj ligandů převažujícím nad nábojem centrálního kationtu. Charakter vytěšňovacích reakcí za vzniku komplexů obecného typu $[\text{ML}_n(\text{H}_2\text{O})_y]$ mají reakce aquakomplexů ligandů (L) s vodnými roztoky kationtů kovů (M) přítomných ve formě aquakomplexů.¹⁴

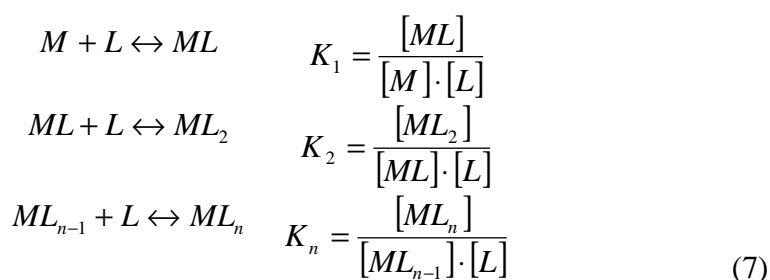
Komplexní rovnováhy se charakterizují rovnovážnými konstantami a konstantami stability. Konstanta stability reakce (5)



Celková konstanta stability β_n (6) využívající dílčí konstanty stability $K_1 - K_n$ může být vyjádřena:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n \quad (6)$$

přičemž dílčí konstanty stability (7) jsou:



Se zvyšující se konstantou stability se bude snižovat disociace komplexu. Stablními komplexy lze označit takové, které jsou charakterizovány vysokými hodnotami konstant stability (cca $\geq 10^6$). Existují i podmíněné konstanty stability komplexu, to jsou takové, kde je brána v úvahu přítomnost jiných složek ovlivňujících komplexační rovnováhu.¹⁴

Elektronové uspořádání ve vnějších orbitalech iontu, elektronegativita a elektrostatické parametry ovlivňují reaktivitu centrálního kationtu. Charakter centrálních kationtů je rozdělen do tří skupin, pro potřeby této práce budou zmíněny jen související. Rozdíl elektronegativit atomů, které sdílí vazbu, rostoucí elektroafinita a ionizační potenciál centrálního atomu v komplexu mají vliv na stabilitu *kationtů s vnější elektronovou konfigurací d^{10}* , což jsou např. Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} a také *s $d^{10}s^2$* , k níž patří Pb^{2+} . Ochota tvořit komplex klesá s rostoucí elektronegativitou donorového atomu ligandu v pořadí $\text{S} < \text{N} < \text{O} < \text{F}$. Vazby v komplexech mají kovalentní charakter. Kationty s částečně zaplněnými d - orbitaly $d^1 - d^9$, k nimž patří měď Cu^{2+} (d^9) jsou podobné iontům předchozí skupiny a u těch, které mají nízkou valenci převládá kovalentní charakter. S pořadím Cu^{2+} , Zn^{2+} se snižuje iontový poloměr, směrem k Cu^{2+} roste ionizační potenciál a klesá k Zn^{2+} . Tyto kationty mají výraznou tendenci vázat se na dusík, síru i kyslík.¹⁵

2.6. Interakce HK s kovovými ionty a metody stanovení

Interakcemi kovových iontů s huminovými kyselinami pomocí různých technik se zabývá celá řada vědeckých pracovišť. Všechna studia jsou založena na tom, že vázání kovů na molekuly HK ovlivňuje především hodnota pH a tedy s tím související počet funkčních skupin v molekule. Naadsorbované množství může navíc záviset i na přítomnosti konkurenčních iontů.

S některými kovy vytvářejí huminové kyseliny stabilní komplexní sloučeniny, které vznikají nahrazením karboxylových skupin kovovým kationtem. Ve většině případů se následně vytváří negativně nabitě huminové komplexy.⁴⁸ Výzkumy potvrdily, že například měď díky své vysoké afinitě k huminovým látkám tvoří s HK komplexy již při relativně nízkém pH. Oproti tomu jiné kovy s nižší afinitou tvoří komplex s HK ve slabě kyselém, alkalickém a neutrálním prostředí.^{41, 48}

Adsorpcí kovových iontů na HK extrahované z hnědého uhlí se zabývaly Halina Myrtyniuk a Jadwiga Więckowska.⁴¹ Experimenty prokázaly, že nejvyšší afinitu k aktivním centrům HK mají olovnaté, měďnaté, kademnaté a zinečnaté ionty. Pomocí IČ spektroskopie autorky potvrdily, že kovové ionty reagují převážně s karboxylovými skupinami huminových kyselin. Dále zjistily, že způsob provedení pokusu (při dynamických podmínkách jsou adsorpční kapacity několikrát vyšší než při statických) a hodnota pH ovlivňuje adsorpční kapacity kovových iontů a tedy i adsorpci, což znamená, že čím vyšší je pH roztoku, tím ochotněji se kovové ionty vážou. Při $\text{pH} < 5$ reagují kovové ionty jen s malým množstvím karboxylových skupin, zatímco u $\text{pH} > 5$ je účast karboxylových skupin vyšší a při $\text{pH} = 6 - 7$ se procesu zúčastnily všechny COOH skupiny. Co se týče fenolických skupin, komplexní sloučeniny s nimi tvoří mmj. měď ($\text{pH} = 2-10$), olovo ($\text{pH} < 5$) a při $\text{pH} = 10$ více než polovina kademnatých iontů.

Dále uvedly⁴¹, že atomová hmotnost kovů souvisí s hodnotami výměnné kapacity iontů. Bylo zjištěno, že nejvyšší výměnnou kapacitu mají kovy o vyšších atomových hmotnostech. Při výzkumu věnovaného adsorpcím Cu^{2+} , Pb^{2+} a Zn^{2+} na HK se zjistilo, že HK získané z rašeliny mají vyšší iontově výměnnou kapacitu na rozdíl od HK pocházejících z jiných zdrojů. Pokud jde o afinitu kovů k HK, podle Manunzy⁴² klesá v pořadí $\text{Cu} > \text{Pb} \gg \text{Cd}$, dle Ladonina v pořadí $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ (převzato z⁴¹), Kerndorff se Schnitzerem stanovili pořadí $\text{Pb} = \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$ (převzato z⁴¹). Jin zjistil, že afinita klesá v pořadí $\text{Pb} > \text{Cu} = \text{Cd}$, a také že množství adsorbovaných kovových iontů v roztoku obsahujícím více kovů je nižší než u roztoků obsahujících jen jeden kov (převzato z⁴¹). Myrtyniuk a Więckowska naopak určily, že celkové množství kovových iontů adsorbovaných z roztoku obsahujícího více prvků je vyšší než množství iontů adsorbovaných z roztoku obsahujícího jen jeden prvek. Dále experimenty (zkoumajících adsorpci kovových iontů na HK a jejich gelech) dokázaly, že nejvyšší sorpční schopnost má Pb, následuje Cd, Cu a v relativně malých množstvích se adsorbuje Zn. V případě roztoku obsahujícího více kovů mělo Cd nejmenší afinitu.

Potenciometrií byla na huminových kyselinách extrahovaných z půdy sledována komplexační kapacita Cu(II).⁴⁷ Pozn. komplexační kapacita vyjadřuje množství ligandů, které jsou schopny v médiu vázat určité ionty a vyjadřuje se jako látkové množství složky schopné navázat do komplexu ligandy přítomné v jednotce objemu média. Town s Powellem touto metodou stanovili, že stabilita Cu^{2+} – HK komplexu klesala se vzrůstajícím poměrem kov – ligand a se stoupající iontovou silou. Bylo zjištěno, že huminové látky svým rozličným strukturním složením umožňují při vyšším pH vázat Cu^{2+} vyšších koncentrací a že HK jsou

co se týče pevnosti vazeb a komplexační kapacity vhodnějšími komplexotvornými činidly než FK. Autoři se domnívají, že komplexaci Cu silně ovlivňují karboxylové skupiny obsažené v HK a dále pak, že HK menších molekulových hmotností nejsou tak dobrá komplexotvorná činidla jako HK o vyšších molekulových hmotnostech.

Ve studii ²⁰ byla sledována adsorpce těžkých kovů na HK a lignit. Naměřená data byla aplikována na adsorpční izotermy, s jejichž pomocí bylo prokázáno, že kovové ionty jsou na HK vázány pomocí chemické vazby. Na schopnost vzniku vazby má vliv druh funkčních skupin, velikost a podoba makromolekuly a v neposlední řadě i experimentální podmínky. Komplexační schopnost kovových iontů a huminových látek vzrůstá zvýšením hodnoty pH. Autoři dále uvádějí, že důležitou roli při interakci huminových látek s ionty přechodných prvků mají bidentální ligandy salicylového a dikarboxylového typu. Dále připomínají, že aktivními místy při vazbě kovových iontů mohou být karboxylové a fenolické skupiny. Jejich ionizace (-COOH, -OH) je příčinou kyselého charakteru huminových látek. Místa s výskytem fenolických skupin umožňují vázat ionty kovů na HK při poměrně nízké hodnotě pH ²⁵. Také se zjistilo, že HK mají podstatně vyšší adsorpční schopnosti než lignit, sorpční kapacita HK je ve srovnání s lignitem vyšší. ²⁰

Autoři práce ²¹ použili Langmuirovu adsorpční izotermu pro popis rovnovážné adsorpce Cu^{2+} na HK. Adsorbované množství Cu^{2+} bylo získáno měřením poklesu koncentrace Cu^{2+} v roztoku. ²¹ Bylo zjištěno, že rovnovážné adsorbované množství a kinetika závisí na pH a že Langmuirova adsorpční izoterma je pro vyhodnocení studovaných procesů vhodná.

Adsorpcí některých kovových iontů, použitých v této práci, se zabývali i autoři ⁵⁰ (Cu, Pb, Cd) a ⁵³ (Cd, Cu). Uvádí, že acidobazické chování HK odpovídá modelu zobrazujícím HK jako směs jednosytných a dvojsytných kyselin. Nejvyšší konstanta stability komplexu HK-kovový iont byla určena pro Cu^{2+} a klesala v pořadí Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} . Kadmium s olovem tvoří stejné druhy komplexů, které jsou ovšem méně stabilní než měď (ta se na HK váže silněji).

K podobným závěrům došel Evans a kol. v ²², kteří se zabývali adsorpcí Cd na huminové látky. Adsorpce Cd rostla s rostoucím pH a po dosažení hodnoty maxima (cca 7) klesala. Vzrůst množství adsorbovaného kovu s pH byl vysvětlen disociací H^+ z funkčních skupin a vznikem negativně nabitých míst na HK. Kadmium se při pH odpovídajícímu kyselému rozmezí adsorbovalo málo.

Modelováním sorpčních procesů kovů na HK se zabýval i Alvarez – Puebla a kol. ²³ Zjistili, že je-li počáteční množství kovů nízké, tvoří kationty komplexy v poměru 2:1 a směřují k chelátovému efektu. V opačném případě (při dostatečně vysoké počáteční koncentraci kovu) je potlačen vznik komplexů v poměru 2:1, protože se kationty nejprve snaží obsadit maximum funkčních skupin na povrchu.

Konstanty stability potenciometrickými titracemi určoval Takács, který rovněž uvedl, že komplexy HK-Cu mají vyšší konstanty stability než HK-Pb. Huminové a fulvinové kyseliny extrahoval ze stejné huminové látky a zjistil, že HK tvoří s kovovými ionty více stabilní komplexy než FK.²⁴

Arrias, Barral a Mejuto studovali vliv přítomnosti HK na adsorpci mědi a kadmia v kaolínu. Pro vyhodnocení použili Freundlichovu adsorpční izotermu, na jejímž základě bylo objasněno, že přítomnost HK v roztoku pozitivně ovlivňuje naadsorbované množství, z čehož plyne, že se vzrůstající koncentrací HK roste adsorpce kovů. Při zkoumání vzájemných vlivů kovů na adsorpci zjistili, že přítomnost Cd^{2+} adsorpci Cu^{2+} neovlivňuje, v opačném případě přítomnost Cu^{2+} způsobila významný pokles adsorpce Cd^{2+} .

Ve studii²⁶ se uvádí, že adsorpční schopnosti HK jsou ovlivněny hodnotou pH. Klesající hodnota pH roztoku (6,7-2,0) značně podporuje vzestup adsorpce z 50 na 80 %. Při sledování chování Cu a HK bylo dále zjištěno, že existuje tzv. prahová koncentrace huminových kyselin. Jestliže je koncentrace HK nižší než tato koncentrace, klesá schopnost mědi se adsorbovat. V opačném případě, je-li hodnota prahové koncentrace vyšší, adsorpce mědi se zvýšila. Přítomné zinečnaté a kobaltnaté ionty neměly na adsorpci Cu velký vliv.

Elektrochemické chování Cu (II) na pastové uhlíkové elektrodě upravené vrstvou huminových kyselin studoval Wilson T. Lopes da Silva a kol.³⁶ Povrch této uhlíkové elektrody je tvořený tenkou vrstvou - tzv. oxidovým filmem, který obsahuje kyslíkaté funkční skupiny chinony, karbonyly, karboxyly, fenolické a hydroxylové skupiny. Ty se během prekoncentračního kroku voltametrie účastní společně s kationty kovů výměnných reakcí. Hlavním cílem práce bylo určit, zda nanesení huminových kyselin na povrch elektrody ovlivní elektrochemické chování analyzovaného roztoku mědi. Protože jsou funkční skupiny vázané v oxidovém filmu elektrody shodné s funkčními skupinami huminových kyselin, ověřovalo se, zda by přítomnost HK napomohla k ovlivnění elektrochemického chování roztoku mědi. Výsledky prokázaly, že tenký film huminových kyselin na povrchu elektrody umožňuje zvýšit obsah podobných funkčních skupin a tím dosáhnout vyšší citlivosti elektrody, která pak dokáže komplexovat více Cu^{2+} iontů. Dále Wilson prostřednictvím IČ spektroskopie prokázal, že za interakce HK a kovových iontů jsou zodpovědné karboxylové a fenolické skupiny huminových kyselin.

Některé práce sledující adsorpci kovů na HK byly založeny na sledování těchto procesů různými metodami, kromě elektrochemických metod např. indukovaně vázanou plazmou⁵⁹, nukleární magnetickou rezonancí, anodickou rozpouštěcí voltametrií, fluorescenční spektroskopii, ultrafialovou a viditelnou spektrometrií, infračervenou spektroskopii atd.

Metodou EPR spektroskopie (elektronová paramagnetická rezonance) byla studována interakce HK s Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} ⁶¹. Na základě struktury HK bylo určeno, že komplexace HK s ionty kovů probíhá na dvou vazebných místech. První vazebné místo je slabé a snadno podlehne vazbě iontů kovů do komplexů, které jsou pak stabilní pouze ve vodě a jsou snadno narušitelné možnou výměnou protonů. Druhým místem jsou funkční skupiny, které tvoří vysoce stabilní komplexy stálé i vůči výměně protonů. Další uvedenou teorií je, že rašelina obsahuje porfyrinové skupiny (4 pyrrolové kruhy spojené methylenovými můstky), které dokážou dusíkem obsaženým v porfyrinové skupině silně chelátovat s Cu^{2+} .

Co se týče čistě metodiky, stanovením Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} průtokovou coulometrií se zabýval Beinrohr a kol. ^{37, 43} Po zadání optimálních podmínek jako rozpouštěcí potenciál, volba elektrolytu a obsah mědi, byla metoda aplikována na stanovení kovů několika druhů vzorků. Zjistilo se, že signál Pb není ovlivněn přítomností mědi, zatímco signál kadmia klesá s koncentrací mědi překračující 300 ng.ml^{-1} a klesá k nule při její koncentraci okolo $10 \text{ } \mu\text{g. dm}^{-3}$. Vliv přítomnosti mědi na signál Zn je ještě větší. Obě zkreslení mohou znamenat tvorbu intermetalických sloučenin Cu-Zn resp. Cu-Cd, proto autor shledává nejvhodnějším provést analýzu dvakrát. Nejprve doporučil provést měření při potenciálu pro měď a podruhé při potenciálu intermetalické sloučeniny Zn-Cu. Rozdílem získaných hodnot koncentrací se tak určí množství zinku.

Stejný autor se zabýval i monitorováním těžkých kovů ve vodách ³⁹ elektrodou E56-LMF užívanou i pro měření kovů v této diplomové práci. Zjistil, že analýzu kovů Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , atd. ovlivňoval kyslík rozpuštěný ve vodě, a proto musí být elektrochemický systém vůči tomuto vlivu odolný. To lze uskutečnit například volbou vhodného materiálu elektrody a jejího povrchu. Nepříznivý efekt rozpuštěného kyslíku lze eliminovat použitím volby galvanostatického rozpouštění místo potenciostatického.

Laštincová s Beinrohem a dalšími stanovovali průtokovou coulometrií těžké kovy Pb, Cd, Cu, Zn ve vínech. ¹⁸ Metoda byla pro stanovení vhodná, stejně jako původně používané AAS a ICP/MS. Poskytovala při nízkých nákladech možnost měřit v širokém koncentračním rozsahu. Výhodou je možnost automatické analýzy zahrnující i kalibraci.

E. Sahlin spolu s D. Jagnerem ³⁸ studovali coulometrickou rozpouštěcí potenciometrií vzorky vodovodní vody, resp. intermetalickou sloučeninu vznikající při analýze Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} . Experimentálně zjistili, že pík zinku se zobrazí pro koncentraci mědi $1000 \text{ } \mu\text{mol. dm}^{-3}$ až od hodnoty koncentrace zinku $30 \text{ } \mu\text{mol. dm}^{-3}$.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Instrumentace

Laboratorní přístroje využívané v přípravných pracích i konečné analýze:

- Analyzátor (průtoková coulometrie), EcaFlow 150 GLP
- IČ spektrometr, Nicolet Impact 400
- Mikroanalyzátor CHNSO, Flash 1112 Carlo Erba (ÚSMH AVČR Praha)
- Třepačka, Labio RSR 01/6, Memmert

3.2. Použité chemikálie

Chemikálie potřebné pro přípravu standardů a roztoků potřebných k přípravě vzorků:

- KCl, Istran
- R – 013 (0,1 mol . dm⁻³ HCl), Istran
- R – 008 (0,2 mol . dm⁻³ NaCl; 0,01 mol . dm⁻³ CH₃COOH; 0,01 mol . dm⁻³ CH₃COONa), Istran
- R – 001 (0,1 mol . dm⁻³ Na₂SO₄; 0,01 mol . dm⁻³ CH₃COOH; 0,01 mol . dm⁻³ CH₃COONa), Istran
- CuCl₂ . 2H₂O, p.a. ACS > 99% (RT), Fluka
- ZnCl₂, 98%, Sigma - Aldrich
- CdCl₂ . x H₂O, 98%, Aldrich
- PbCl₂, 98%, Aldrich
- CuCl₂, 97%, Aldrich
- HCl, 35%, Lach – Ner
- Připravené huminové kyseliny, FCh
- Destilovaná voda, FCh

Chemikálie potřebné pro přípravu huminových kyselin:

- Lignit, FCh
- HCl 0,1 mol. dm⁻³, FCh
- NaOH, Penta
- Na₄P₂O₇ . 10H₂O, Lachema
- HCl, 35%, Lach – Ner
- HF, 38-40%, Lach – Ner
- AgNO₃, 1%, Fch

3.3. Průtoková coulometrie

Průtoková coulometrie je relativně nová metoda umožňující stanovovat kovy i nekovy s pomocí analyzátoru popisovaného v kapitole 3.4. Ten umožňuje provádět acidobazické, redoxní, srážecí a komplexotvorné titrace jakýchkoliv vzorků převedených do roztoku. Principem metody je stanovení koncentrací látek elektrolyticky vyloučených na pracovní elektrodě a její zpětné rozpuštění konstantním proudem. Ze změny potenciálu pracovní elektrody se určí doba trvání rozpouštění stanovované látky, která je úměrná koncentraci analytu ve vzorku.¹¹

Metodou průtokové coulometrie se detailně zabýval E. Beinrohr^{31, 43} a napsal spolu s kolegy několik článků popisujících optimalizaci jednotlivých metod stanovení. Uvedli také několik dalších návrhů využití průtokové coulometrie v praxi (stanovení siřičitanů ve vínech³², pивě, sušeném ovoci a potravinových přídavných, stanovení dusičnanů a sulfidů ve vodách,^{33,34} stanovení rtuti, arsenu a chrómu v odpadních vodách^{44,45,46}).

3.4. Analyzátor EcaFlow

Tento analyzátor (příloha č. 6.) využívající metodu průtokové coulometrie pracuje v poměrně širokém koncentračním rozsahu. Dokáže detekovat v kalibračním i bezkalibračním módu stopová množství stanovované látky, kterou mohou být kovy, nekovy, i polokovy. Pracuje se podle aplikačních listů, roztoky základních elektrolytů požadované v aplikačních listech k jednotlivým stanovením jsou dodávány firmou vyrábějící tento analyzátor, stejně tak jako ostatní příslušenství (např. elektrody). Výstupem je křivka E - t zvaná chronopotenciogram, která vyplývá ze závislosti četnosti (counts) na velikosti potenciálu (mV).³⁰

Průtokový systém se nachází v přední části přístroje (příloha č. 7), jeho součástí jsou hadičky vedoucí k základnímu elektrolytu (roztok jednoduchých anorganických kyselin, solí, tlumivých roztoků přidávaný proto, aby byl analyzovaný roztok dostatečně vodivý), blanku i vzorku. Tyto roztoky jsou čerpány peristaltickým čerpadlem, za které se zařazuje filtr, měřicí průtoková cela a odtud jsou použité roztoky odváděny hadičkou do odpadu. Zmíněná cela (příloha č. 8) je tvořena elektrodou pracovní (vkládá se do cely před měřením, dle doporučení v aplikačním listu pro danou metodu), pomocnou platinovou a referentní (což je stříbrný drátek pokrytý vrstvou AgCl a ponořený do doplňovaného roztoku KCl - tato elektroda je oddělena od proudícího roztoku membránou).

3.5. Používané aplikace

K měření byly využívány aplikační listy přiložené k laboratornímu systému *EcaFlow* dodavatelské firmy. Jedná se aplikační list č. 43 – Stanovenie Cu vo vodách, aplikační list č. 8 – Stanovenie Zn, Cd, Pb a Cu a o aplikační list č. 52 – Stanovenie Zn v odpadových vodách. Aplikační listy těchto metod jsou k dispozici v kapitole „Přílohy“ spolu s všeobecným postupem měření na přístroji *EcaFlow*.

3.6. Postupy využívané při řešení problematiky

V zahajovací části procesu měření byly připraveny podle postupu 3.6.1. huminové kyseliny, které se následně využily pro přípravu vzorků 3.6.4 pro druhou část procesu měření. Vzorky byly připraveny tak, že byly huminové kyseliny přelity určitým objemem roztoků o různých koncentracích připravených dle postupu 3.6.3. Dalším typem roztoků byly standardy potřebné pro získání kalibračních přímek, postup jejich přípravy je uveden v kapitole 3.6.2. Následné měření 3.6.5. a vyhodnocení získaných signálů tvořících píky (příloha č. 9) probíhalo využitím přístroje *EcaFlow* a s ním korespondujícím softwarem stejné firmy Istran.

3.6.1. Příprava huminových kyselin pro měření

Huminové kyseliny byly získány alkalickou extrakcí z lignitu. Připravil se extrakční roztok (smísením NaOH s $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kterým se přelilo navážené množství lignitu. Proudem dusíku se vytlačil vzduch nad roztokem, aby se předešlo nežádoucím změnám extrahované látky a na třepačce byla provedena 24hodinová extrakce. Posléze se suspenze přefiltrovala přes hustou tkaninu a tuhý zbytek se extrahoval zbylou částí extrakčního roztoku stejným způsobem. Po extrakci se provedlo přefiltrování roztoku a jeho okyselení, tímto se zajistilo vysrážení maximálního množství huminových kyselin. Po uležení roztoku v lednici se v další části odsál supernatant a huminové kyseliny se oddělily využitím centrifugy. Dále se HK promýly 3x HCl, na závěr destilovanou vodou a sušily se při 50°C.

HK musely být přečištěny, tzn. zbaveny nečistot a chloridů. Upravily se proto směsí kyselin HCl + HF a nechaly se 24 hodin míchat na třepačce. Po odstředění tuhé fáze se postup opakoval. Nakonec se tuhá část promývala destilovanou vodou až do negativní reakce na obsah chloridů (využitím AgNO_3). Tuhý zbytek se vysušil při 50°C, a poté byl stanoven popel 12,33% (hm.). Příloha č. 5 je obrázek připravených huminových kyselin.

3.6.2. Příprava roztoků standardů

Roztoky standardů byly připraveny pro každou metodu z příslušných chemikálií podle tab. č. 3.1. Byla navážena dle vzorce $m = c \cdot M \cdot V$ vypočítaná množství chemikálií, které byly přesně a následně kvantitativně převedeny do 0,25 dm³ odměrné baňky a doplněny roztokem R – 013 po rysku. Z tohoto roztoku se pro různé série měření ředěním získaly koncentrace (tab. č. 3.2) a byla provedena třibodová kalibrace (příloha č. 10), po jejímž změření se roztoky uchovávaly v chladničce.

Tab. č. 3.1 Druhy chemikálií pro jednotlivé metody				
43:	CuCl ₂ · 2H ₂ O			
8:	CuCl ₂	ZnCl ₂	CdCl ₂	PbCl ₂
52:	ZnCl ₂			

Tab. č. 3.2 Připravované koncentrace roztoků standardů			
	[μg · dm ⁻³]		
A.	1	10	100
B.	10	100	1000
C.	3,18	31,8	318
D.	4,13	41,3	413

3.6.3. Příprava roztoků potřebných pro přípravu vzorků

Roztoky se připravily obdobně jako roztoky standardů. Navážilo se přibližné množství potřebných chloridů kovů přesně, navážka se posléze kvantitativně převedla do 0,25 l odměrné baňky a doplnila se destilovanou vodou po rysku. Z tohoto roztoku se postupným ředěním získávaly žádané koncentrace dle tab. č. 3.3. Takto připravené roztoky se uchovávaly v chladničce.

Tab. č. 3.3 Připravované koncentrační řady roztoků potřebných pro přípravu vzorků					
A.	1 μg.dm ⁻³	10 μg.dm ⁻³	100 μg.dm ⁻³	1000 μg.dm ⁻³	-
B.	3,18 μg.dm ⁻³	31,8 μg.dm ⁻³	318 μg.dm ⁻³	-	-
C.	1 mg.dm ⁻³	10 mg.dm ⁻³	100 mg.dm ⁻³	1000 mg.dm ⁻³	-
D.	4 mg.dm ⁻³	40 mg.dm ⁻³	400 mg.dm ⁻³	-	-
E.	5 · 10 ⁻⁸ mol.dm ⁻³	1 · 10 ⁻⁷ mol.dm ⁻³	5 · 10 ⁻⁷ mol.dm ⁻³	1 · 10 ⁻⁶ mol.dm ⁻³	5 · 10 ⁻⁶ mol.dm ⁻³

3.6.4. Příprava vzorků

Pro vybranou koncentraci roztoku připraveného dle kapitoly 3.6.3. se do Erlenmeyerovy baňky nachystaly paralelně tři navážky přibližně 1 g huminových kyselin přesně, které se doplnily roztokem 3.6.3. shodné koncentrace o objemu V = 0,05 dm³. Suspenze se nechala třepat na třepačce 24 – 48 hodin. Po takto proběhlé adsorpci se suspenze přefiltrovala a získaný filtrát byl zanalyzován.

3.6.5. Analýza vzorků laboratorním systémem *EcaFlow*

Vzorky se vložily se do autosampleru. Po spuštění programu *EcaFlow* se provedl dle všeobecného postupu (příloha č. 4) výběr měřené metody a nastavily se parametry měření jako např. objem vzorku, počáteční potenciál. Po ponoření hadiček do příslušných roztoků elektrolytu a blanku, po promytí hadičky nasávající vzorek, se provedlo naplnění systému, preparace a bylo odstartováno měření. Jestliže byla zadána volba měření kalibrační přímkou (příloha č. 10), proměřily se nejprve kalibrační roztoky. V bezkalibračním módu se měřily vzorky přímo.

4. VÝSLEDKY, DISKUZE

4.1. Charakterizace huminových kyselin

Pro stanovení charakteru huminových kyselin byly níže použity metody elementární analýzy a IČ spektroskopie.

4.1.1. Elementární analýza HK

Elementární analýzou vzorku používaných huminových kyselin bylo zjištěno jejich složení, které bylo sumarizováno do tabulky č. 4.1. Výsledky elementární analýzy bývají prezentovány jako poměr C/O a C/H. Uvádí se, že nižší hodnoty těchto poměrů mohou znamenat vyšší množství karboxylových skupin obsažených v kyselině.

Tab. č. 4.1 Výsledky elementární analýzy používaných HK							
C [%]	H [%]	O [%]	N [%]	S [%]	popel [%]	C/H	C/O
42,6897	41,80	14,34	0,90	0,27	12,33	1,02	2,98

Výsledky získané elementární analýzou jsou uvedeny v atomových procentech a jsou vztaženy na vysušené HK bez popela. Hodnoty korespondují s hodnotami složení HK uváděných v literatuře.

4.1.2. IČ spektroskopie

IČ spektroskopie se zabývá analýzou a vyhodnocením absorpčních spekter molekul organických i anorganických sloučenin, které jsou schopny absorbovat záření vlnočtu 12800 – 10 cm^{-1} . Touto metodou bylo změřeno spektrum vzorku HK (obr. 4.1) připravených způsobem uvedeným v kapitole 3.6.1. V tomto spektru se nachází široký pás v oblasti vlnočtu 3600 - 3000 cm^{-1} , který přísluší valenčním vibracím –OH skupin svázaných vodíkovými vazbami. Tento difúzní pás je natolik významný, že překrývá některé diagnosticky významné prvky spektra.

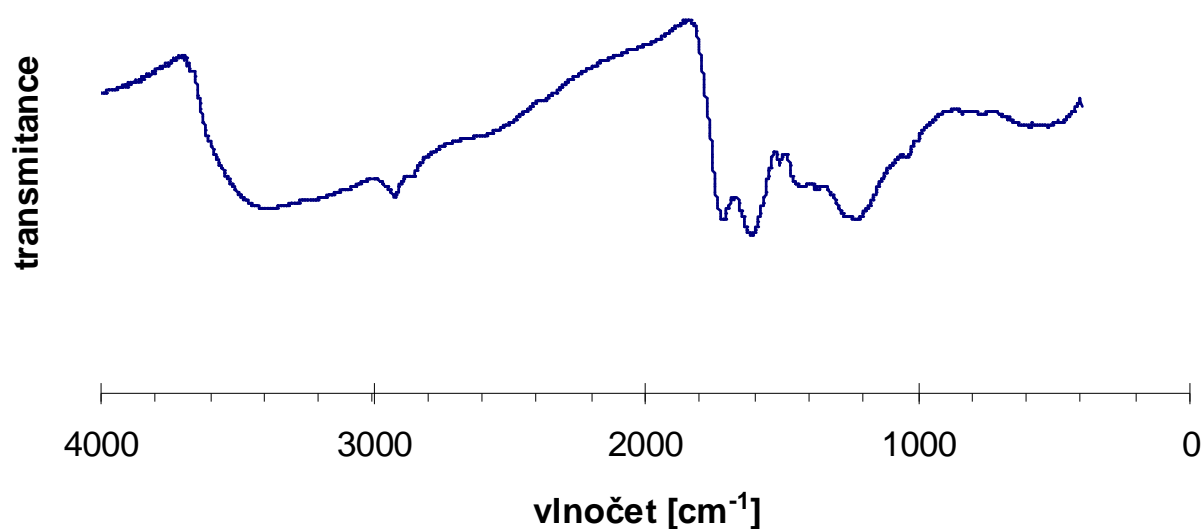
Při 3000 - 2800 cm^{-1} se nachází absorpční pásy, které přísluší symetrickým a antisymetrickým valenčním vibracím -CH₃ a -CH₂- skupin. Jednotlivé pásy nelze přesně přiřadit jednak v důsledku částečného překrytí širokým pásem -OH- vibrací a jednak v důsledku polymorfního zastoupení uvedených skupin v různých molekulárních formách.

Soubor pásů mezi 1800 - 1600 cm^{-1} patří skupinám C=O ze skupiny karboxylové kyseliny COOH a deformačním vibracím NH₃⁺ ve strukturách aminokyselin. Jejich valenční vibrace v oblasti 3130 - 3030 cm^{-1} jsou opět překryty širokým pásem hydroxylové skupiny.

Pík v oblasti 1600 - 1650 cm^{-1} , s hodnotou maxima 1630 cm^{-1} můžeme přiřadit skupinám -C=C- z aromatických cyklů benzenových jader, ale i ketonickým C=O skupinám. Pík v oblasti 1400 - 1450 cm^{-1} náleží alifatickým C-H vazbám ze skupin CH_2 a CH_3 .

V oblasti pásů mezi 1200 - 1300 cm^{-1} se nachází ketonické a esterové struktury a k tomu se ještě při 1200 cm^{-1} projevuje deformační vibrace fenolických OH- skupin.

Pík s maximem v oblasti 1020 cm^{-1} indikuje přítomnost C-O-C vazeb. Bývá připisován vazbě Si-O a jeho přítomnost bývá indikací nečistotám přítomným ve vzorku (popelu).



Obr. 4.1: *IR spektrum používaných huminových kyselin*

4.2. Stanovení adsorbovaných množství mědi

V následujících grafech je užívána jednotná symbolika dle následující legendy. Je – li symbolika v konkrétním případě odlišná, je u grafu přiložena platná legenda.

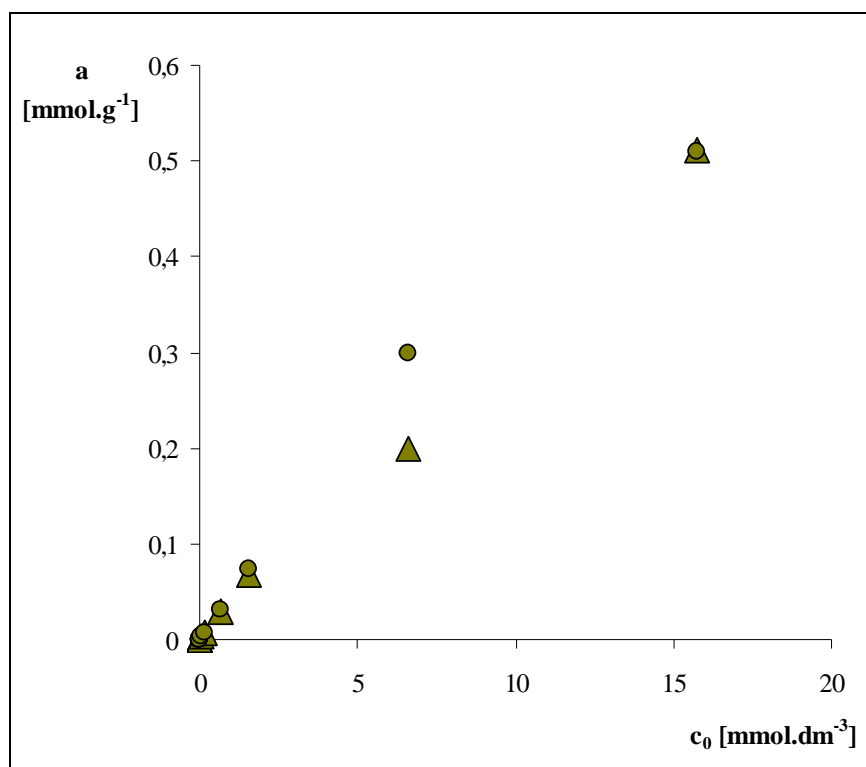


K přístroji je přiloženo několik aplikačních listů, z nichž je možno vybrat nejvhodnější metodu pro dané stanovení. Pro měření adsorpce mědi byl vybrán aplikační list č. 43 (Příloha č. 1) umožňující stanovovat měď. Tato metoda byla použita pro roztoky huminových kyselin obsahující pouze měďnaté ionty. V další části měření se pracovalo dle listu č. 8 (Příloha č. 2), který dovolil stanovit zároveň Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} a Cd^{2+} .

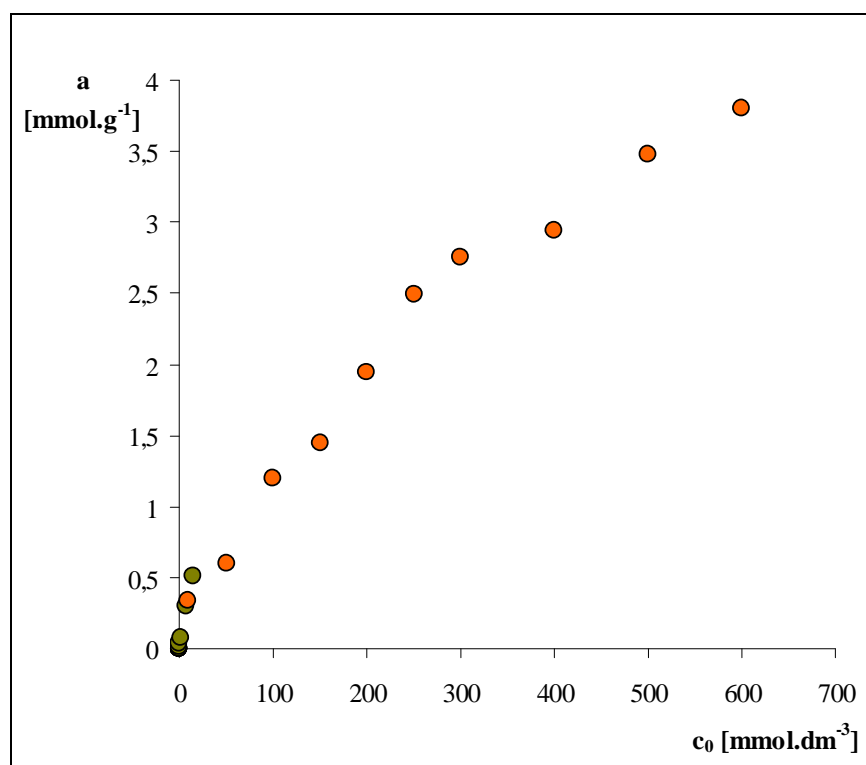
Nejprve se prostřednictvím průtokové coulometrie sledovala adsorpce mědi na huminové kyseliny. Dle doporučení „okyselení vzorků s nízkým obsahem organických látek“, uvedeného v používaných aplikačních listech, byla k roztokům vzorků přidávána HCl. Byl tedy sledován její vliv na adsorpce kovových iontů na rozpuštěných huminových kyselinách (po přefiltrování roztoků připravených dle kapitoly 3.6.4 zůstaly v roztocích vzorků malá množství rozpuštěných HK a na ně vázaných kovových iontů). Dále se získaná data porovnávala s dříve naměřenými daty získanými v práci²⁷ metodou UV – VIS. Tato metoda pracovala s vyššími koncentračními rozsahy.

4.2.1. Závislosti adsorbovaných množství na počáteční koncentraci Cu^{2+}

Obr. 4.2 zobrazuje závislost adsorbovaného množství na počáteční koncentraci Cu^{2+} iontů před i po okyselení vzorků huminových kyselin s roztokem samotných Cu^{2+} . Až na jedinou hodnotu odpovídající koncentraci $6,6 \text{ mmol. dm}^{-3}$, která je patrně chybou, lze konstatovat, že vliv okyselení vzorků je prakticky zanedbatelný, což lze vysvětlit následovně. Huminové kyseliny používané k analýze jsou tvořeny tuhými částicemi. V roztoku Cu^{2+} iontů se huminové kyseliny rozpouštějí jen velmi málo, téměř vůbec a toto množství je oproti pevné části huminových kyselin bezvýznamné. Po proběhlé adsorpci jsou vzorky přefiltrovány a vystaveny působení HCl. V roztocích zůstanou přítomna malá množství huminových kyselin v rozpuštěné formě a pak je v nich sledováno, zda okyselení ovlivní množství měďnatých iontů vázaných na tyto kyseliny. Po zanalyzování okyselených vzorků (výsledky jsou zobrazeny rovněž v Obr. 4.2) lze však pozorovat minimální posun v datech, proto lze konstatovat, že použití HCl na vzorky huminových kyselin podrobených působení samotných Cu^{2+} iontů, nemá větší význam.



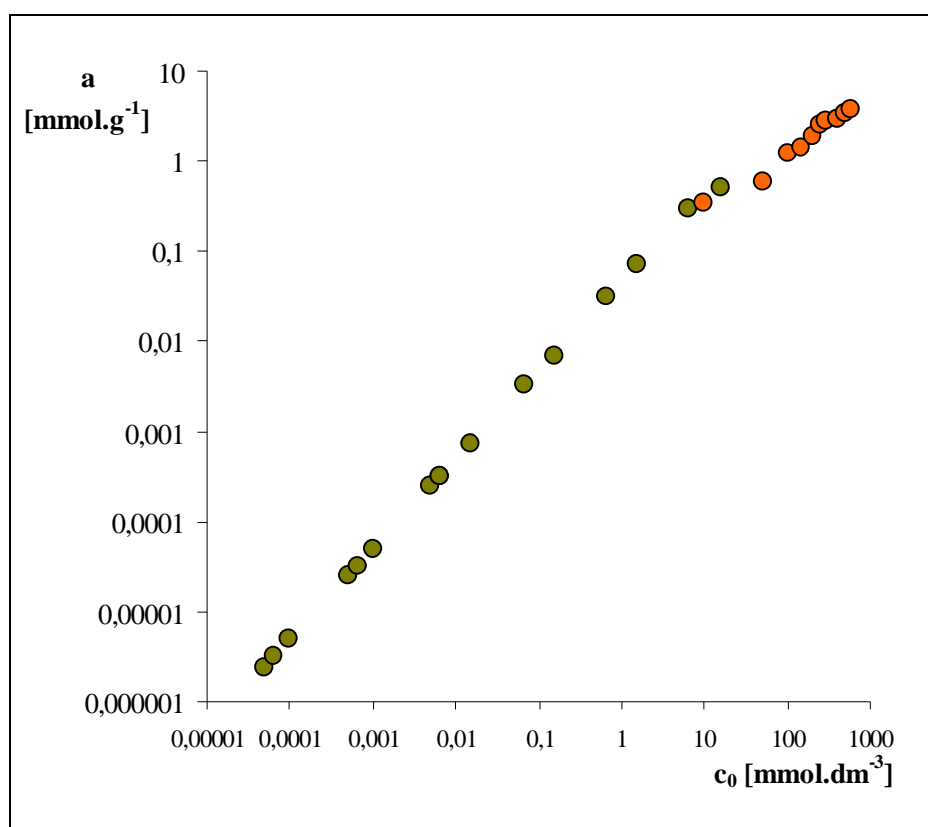
Obr. 4.2: Závislost adsorbovaného množství na počáteční koncentraci Cu^{2+} .
Neokyselené vzorky, vzorky podrobené působení HCl.



Obr. 4.3: Závislost adsorbovaného množství na počáteční koncentraci Cu^{2+} .
Data získané průtokovou coulometrií porovnávaná s jinou koncentrační řadou získanou
UV – VIS²⁷.

Data použitá k vynesení závislosti adsorbovaného množství na počáteční koncentraci Cu^{2+} jsou porovnávána s hodnotami získanými metodou UV – VIS spektrometrie řešené v práci ²⁷. Vzorky roztoků Cu^{2+} iontů studované průtokovou coulometrií jsou na rozdíl od UV – VIS v koncentračním rozsahu několika řádů. Proto je lze v normálním zobrazení souřadnic těžko posoudit. Data získaná coulometricky jsou v obvyklém zobrazení sloučena téměř do tří bodů, naopak data z UV – VIS ²⁷ jsou přehledná (Obr. 4.3), takže je nutné pro možné porovnání hledat lepší zobrazení.

Z těchto důvodů se jeví výhodnějším stejné hodnoty použité pro graf z Obr. 4.3 převést do logaritmických souřadnic v Obr. 4.4, kde jsou získané výsledky viditelné mnohem lépe. V této závislosti adsorbovaného množství měďnatých iontů na huminové kyseliny je patrná návaznost dat naměřených průtokovou coulometrií na hodnoty poskytnuté UV – VIS ²⁷ spektrometrií. I když coulometrická data nenavazují na data z UV – VIS ²⁷ zcela dokonale, lze konstatovat, že je shoda hodnot dobrá.

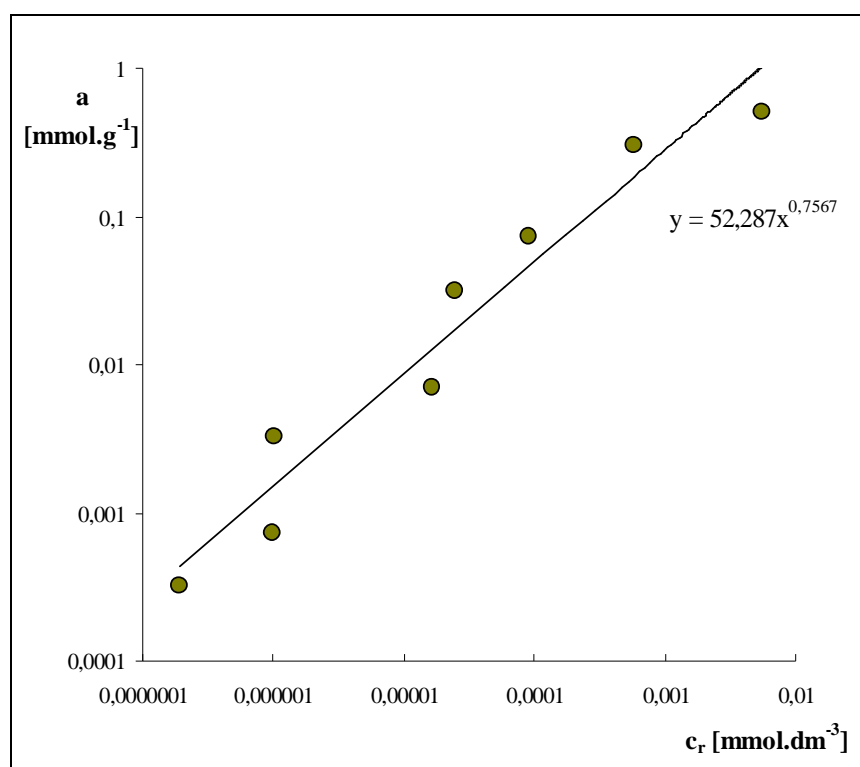


Obr. 4.4: Závislost adsorbovaného množství na počáteční koncentraci Cu^{2+} , logaritmické souřadnice. Srovnání naměřených hodnot s hodnotami získanými prací ²⁷ metodou UV - VIS.

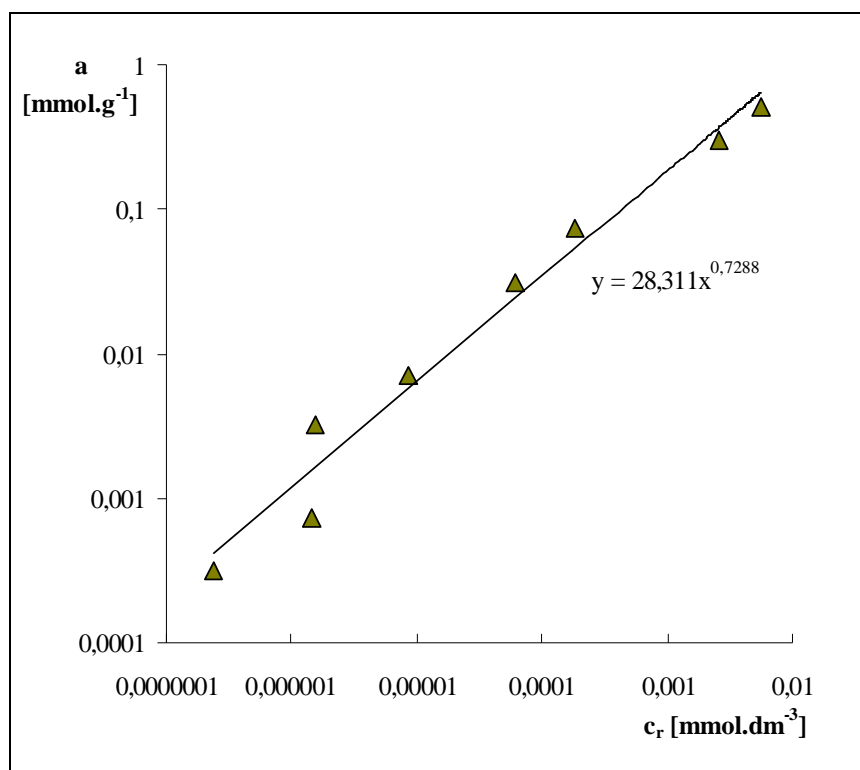
4.2.2. Závislosti adsorbovaných množství na rovnovážné koncentraci Cu^{2+}

Vzhledem k tomu, že v logaritmickém měřítku tvoří experimentálně získaná data přehlednější a navazující hodnoty téměř tvořící přímku, je možno k vyhodnocování dat v této diplomové práci používat mocninný model. Jako nejlépe vyhovující model se jeví Freundlichova adsorpční izoterma (kapitola 2.3), jejíž vztah byl odvozen empiricky a byl navržen právě jako mocninná funkce. Tato skutečnost (že Freundlichova adsorpční izoterma vyhovuje vynášeným závislostem) však neznamená, že by se jednalo pouze o fyzikální sorpci a kovové ionty by se na huminové kyseliny vázaly pouze fyzikálními silami.

Hledané konstanty této izotermy k a m nejlépe odpovídají experimentálně získaným údajům. Proto bude dále Freundlichova adsorpční izoterma k vyhodnocování používána tak, že se experimentálně získaná data proloží regresní křivkou mocninného tvaru (Obr. 4.5, 4.6) a tímto se získají její adsorpční koeficienty.



Obr. 4.5: Závislost adsorbovaného množství na rovnovážné koncentraci Cu^{2+} , bez okyselení.



Obr. 4.6: Závislost adsorbovaného množství na rovnovážné koncentraci Cu^{2+} ,
přídavek HCl.

4.3. Stanovení adsorbovaných množství Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}

Experimentálně získaná data v kapitole 4.3.1 pochází z průtokově coulometrické analýzy roztoků obsahujících zároveň čtyři kovy. Pracovalo se tedy dle aplikačního listu 8 dovolujícího stanovit vedle sebe zároveň Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} a Pb^{2+} . V aplikaci č. 8 je uvedeno, že při měření zinečnatých iontů ruší stanovení vyšší obsah měďnatých iontů, protože způsobuje pokles signálu Zn^{2+} , což bylo pro potřeby této práce experimentálně ověřeno a potvrzeno. Proto jsou veškerá data získaná pro Zn^{2+} stanovena i dle další aplikace č. 52 (Příloha č. 3), což je samostatné stanovení zinečnatých iontů. Data získaná touto aplikací byla dále použita pro vyhodnocení výsledků adsorpcí Zn^{2+} na HK.

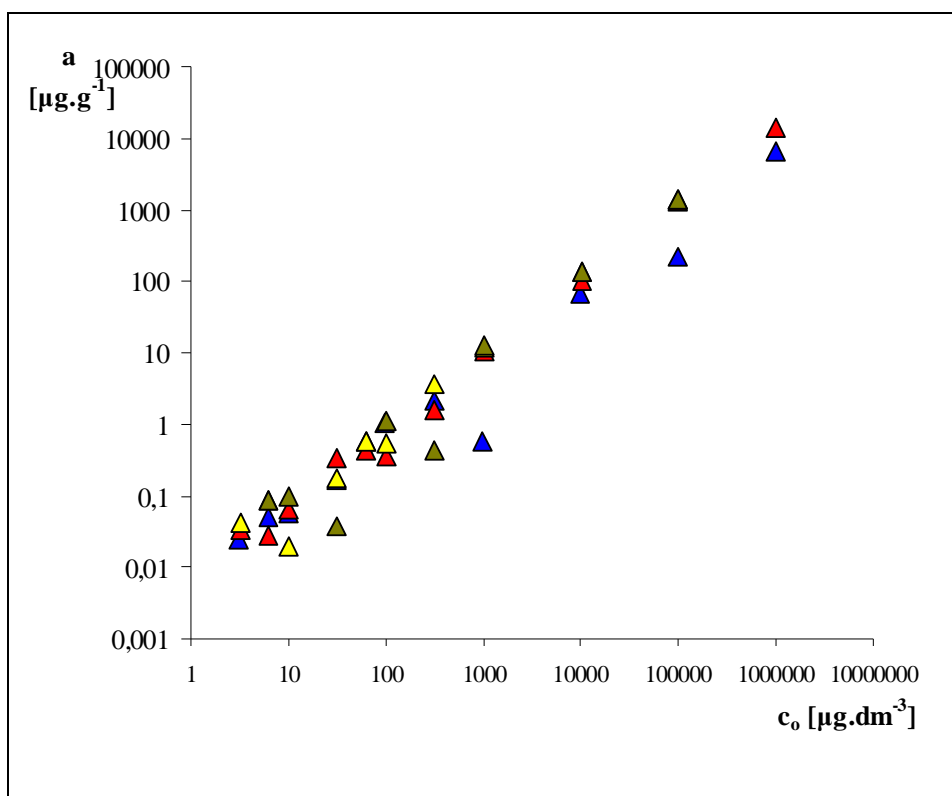
V následujících grafech bude opět používána jednotná symbolika dle následující legendy.

Pro roztoky bez přidání HCl: ● Zn ● Cd ● Pb ● Cu
 Pro roztoky s přidáním HCl: ▲ Zn ▲ Cd ▲ Pb ▲ Cu

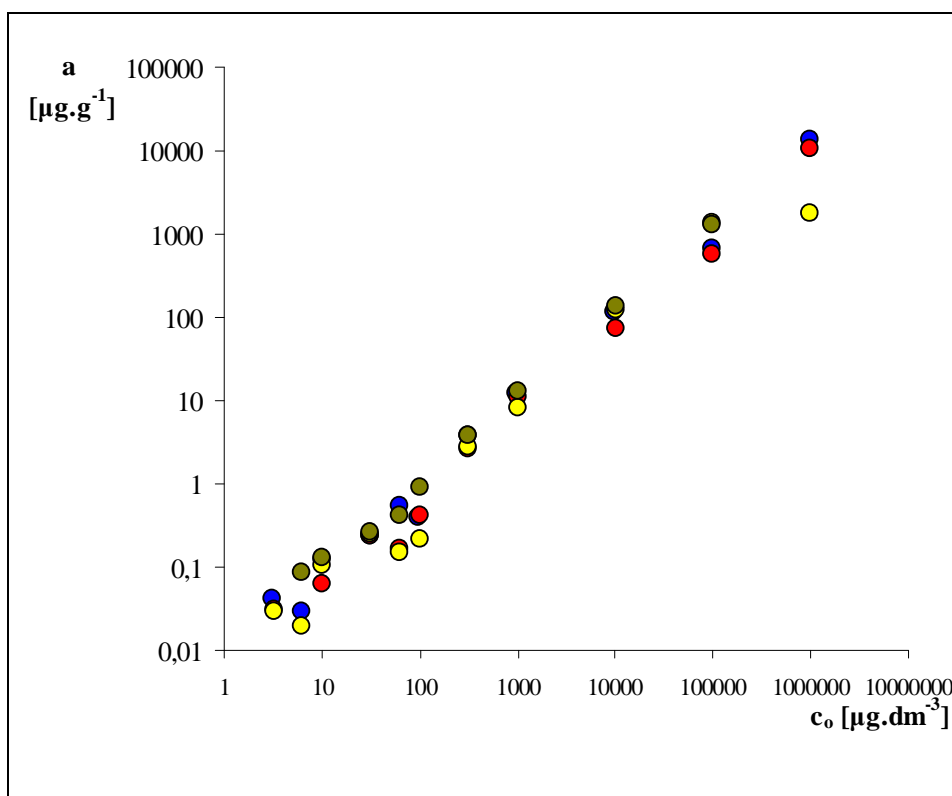
4.3.1. Porovnání vlivu přídavku HCl na adsorpci Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}

Pro všechny kovy zároveň jsou vystiženy závislosti adsorbovaných množství kovových iontů na jejich počáteční koncentraci a to jak s přídavkem HCl (Obr. 4.8), tak bez něj (Obr. 4.9). Lze konstatovat, že kovy se chovají takřka stejně, v proběhlých adsorpcích mezi

nimi není příliš velký rozdíl. Grafy na Obr. 4.8 a 4.9 zobrazující hodnoty před okyselením i po něm, jsou si navzájem při zachování stejného měřítka velmi podobné.



Obr. 4.8: Závislost adsorbovaného množství na počáteční koncentraci kovů, s HCl



Obr. 4.9: Závislost adsorbovaného množství na počáteční koncentraci kovů, bez HCl

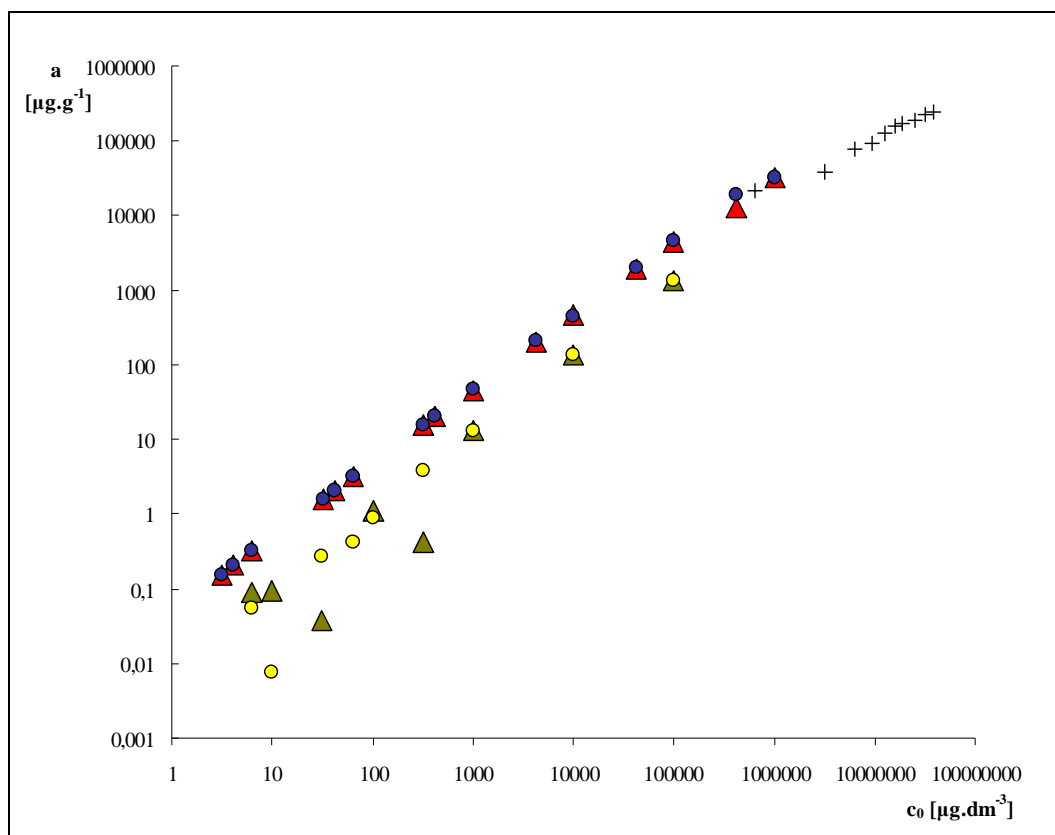
4.3.2. Porovnání vlivu přídavku HCl na adsorpci Cu^{2+}

Hodnoty adsorbovaných množství Cu^{2+} iontů na HK jsou získány prostřednictvím průtokové coulometrie. Graf (Obr. 4.7) zobrazuje závislost $a = f(c)$ pro tři typy následujících měření, jejímž datům vyhovuje užití mocninného modelu (viz v kapitola 4.2.2).

- Roztoky huminových kyselin se samotnými Cu^{2+} ionty byly měřeny na základě práce s aplikačním listem č. 43. Tyto roztoky byly podrobeny působení HCl (označeno jako „s HCl“) a rovněž byly měřeny i bez okyselení („bez HCl“).
- Dále byly v roztocích obsahujících zároveň čtyři kovy, mezi nimiž se nacházely i Cu^{2+} ionty, sledovány adsorpce. Tato multisorpce byla sledována pomocí aplikačního listu č. 8. Data označená jako „s HCl multisorpce“ a „bez HCl multisorpce“ vypovídají o (ne)použití HCl v roztoku čtyřech kovů, z nichž jsou do grafu vybrána pro srovnání jen data získaná touto metodou pro Cu^{2+} .
- Hodnoty poskytnuté UV – VIS spektrometrií²⁷ jsou značeny jako „UV – VIS“.

Pro níže uvedený obrázek 4.7. platí následující symbolika.

▲ s HCl multisorpce ● bez HCl multisorpce ▲ s HCl ● bez HCl + UV-VIS



Obr. 4.7: Závislost adsorbovaného množství na počáteční koncentraci Cu^{2+} , dále Cu^{2+} adsorbovaných na HK v přítomnosti iontů Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , s přídavkem HCl i bez něj. Stejná závislost pro data Cu^{2+} měřených UV – VIS²⁷.

Na této závislosti (Obr. 4.7) je patrné, že přidavek kyseliny chlorovodíkové k vzorkům nemá na stav téměř žádný vliv a to i v případě stanovení samostatně vystupujících Cu^{2+} , tak i v případě Cu^{2+} z multisorpce (termínem multisorpce se rozumí přítomnost dalších kovů Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} při adsorpcech). Dále je zřejmé, že se Cu^{2+} vyskytující se v roztoku samostatně sorbují na huminové kyseliny o něco lépe, než Cu^{2+} přítomny zároveň vedle jiných kovů. Oba typy experimentálně získaných dat poměrně dobře navazují na hodnoty získané UV – VIS ²⁷.

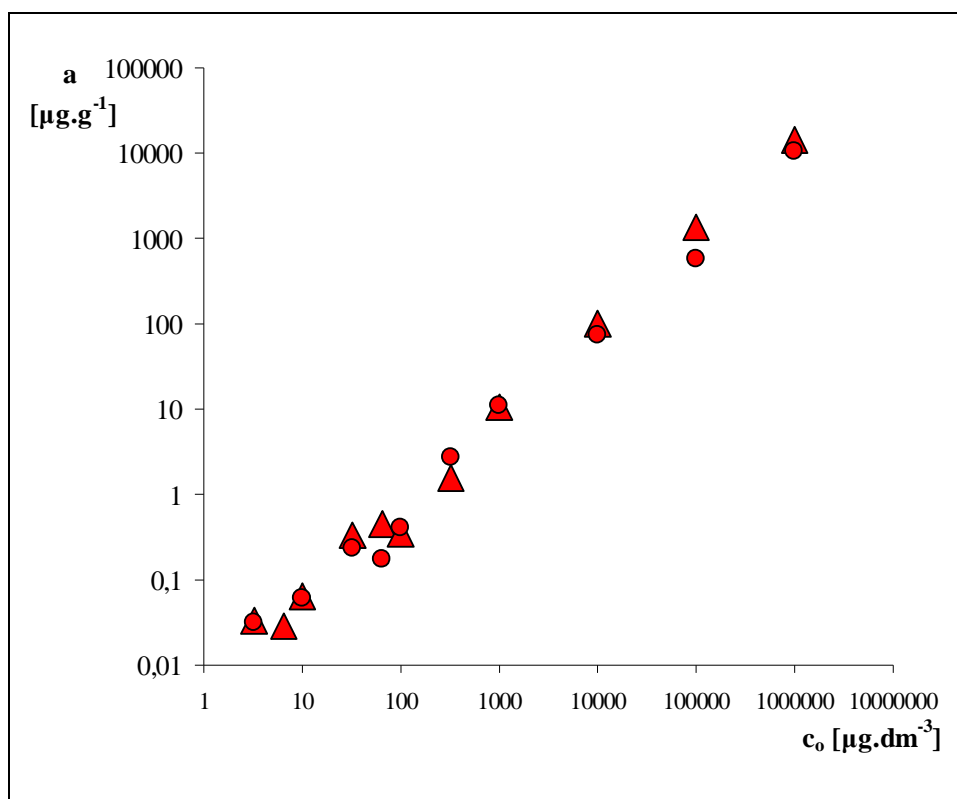
Tabulka č. 4.2 udává konstanty Freundlichovy adsorpční izotermy. Byly určeny z rovnic regrese odpovídajících stanoveným hodnotám, přičemž se vycházelo z rovnovážných hodnot koncentrací a adsorpce měďnatých iontů na HK (získaných analýzou roztoků samotných Cu^{2+} s HK dle aplikace č. 43).

Tab. č. 4.2 Parametry Freundlichovy izotermy pro adsorpci Cu^{2+} iontů na huminové kyseliny		
	$k [\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{mmol}^{\text{m}-1})^{-1}]$	$m [-]$
bez HCl	52,287	0,757
s HCl	28,311	0,729

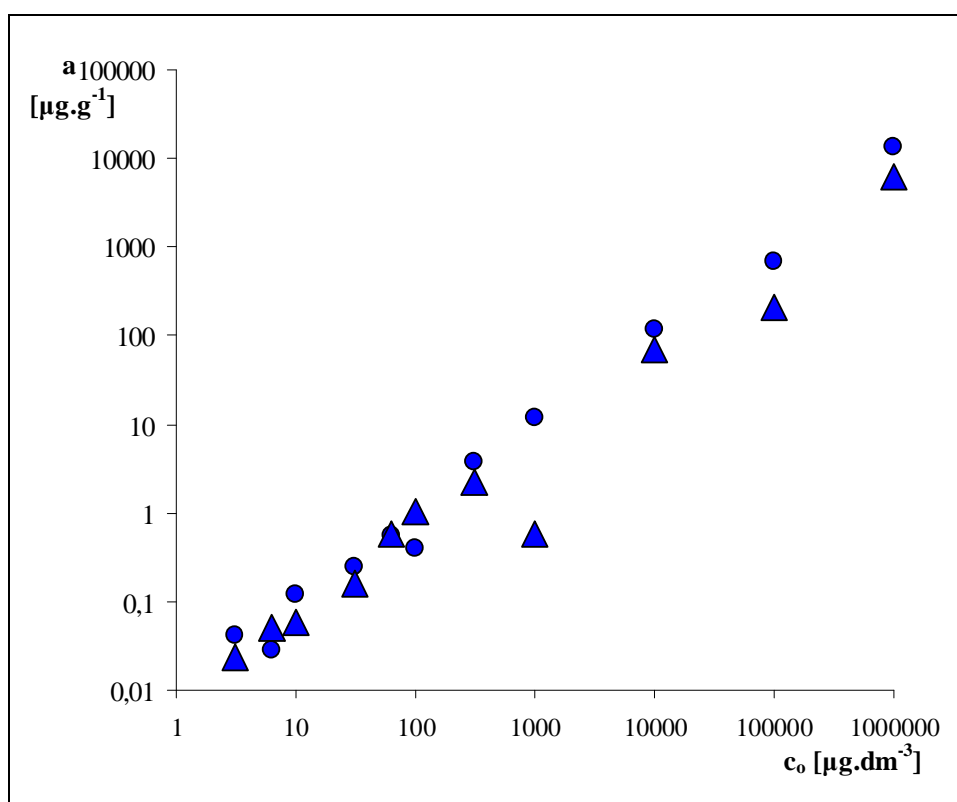
Hodnota m by měla být menší než 1 (viz kap. 2.3), což je v obou případech splněno. Adsorpční koeficient k je větší v případě neokyselených vzorků. Získaným hodnotám vyhovuje, ale nepopisuje fyzikální sorpce. Hodnoty adsorpčních koeficientů jsou v dobré shodě, takže lze hodnotit vliv okyselení jako téměř nepodstatný.

4.3.3. Závislosti adsorbovaných množství na počáteční koncentraci několika kovů

V následujících grafech (Obr. 4.10 – 4.13) jsou vyjádřena data separovaná pro jednotlivé kovové ionty, které byly přítomny v prostředí zbylých třech kovů. Vyobrazení závislosti zbylých dvou kovů je pro zajímavost uvedeno jako Příloha č. 11 a Příloha č. 12. Znázorněny jsou závislosti adsorbovaných množství kovů na jejich počáteční koncentraci, zároveň jsou vynesena data s přidavkem HCl i bez něj. Z podobnosti dat s přidáním HCl i bez něj lze konstatovat, že okyselení roztoků nemělo na množství kovů navázaných na rozpuštěných HK příliš velký vliv, a proto budou v další kapitole vyhodnocovány adsorpční koeficienty Freundlichovy izotermy jen z hodnot získaných ze vzorků nevystavených přidavkům kyseliny.



Obr. 4.10: Závislost adsorbovaného množství na počáteční koncentraci Cd^{2+} , bez i s HCl



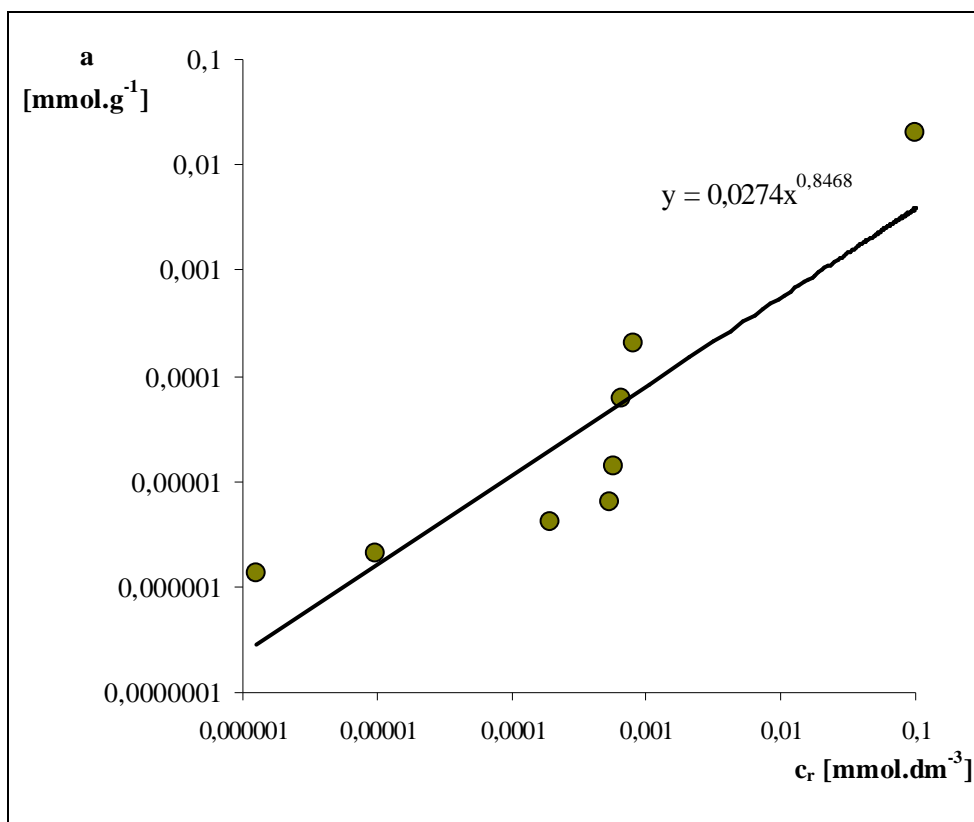
Obr. 4.11: Závislost adsorbovaného množství na počáteční koncentraci Zn^{2+} , bez i s HCl

4.3.4. Závislosti adsorbovaných množství na rovnovážné koncentraci několika kovů

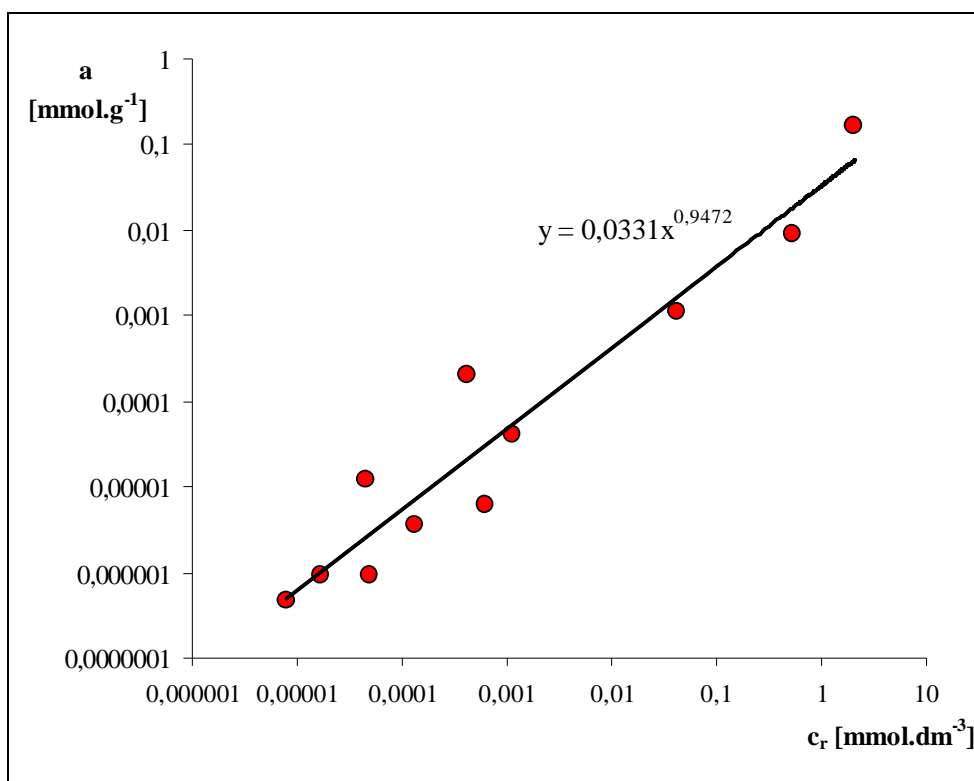
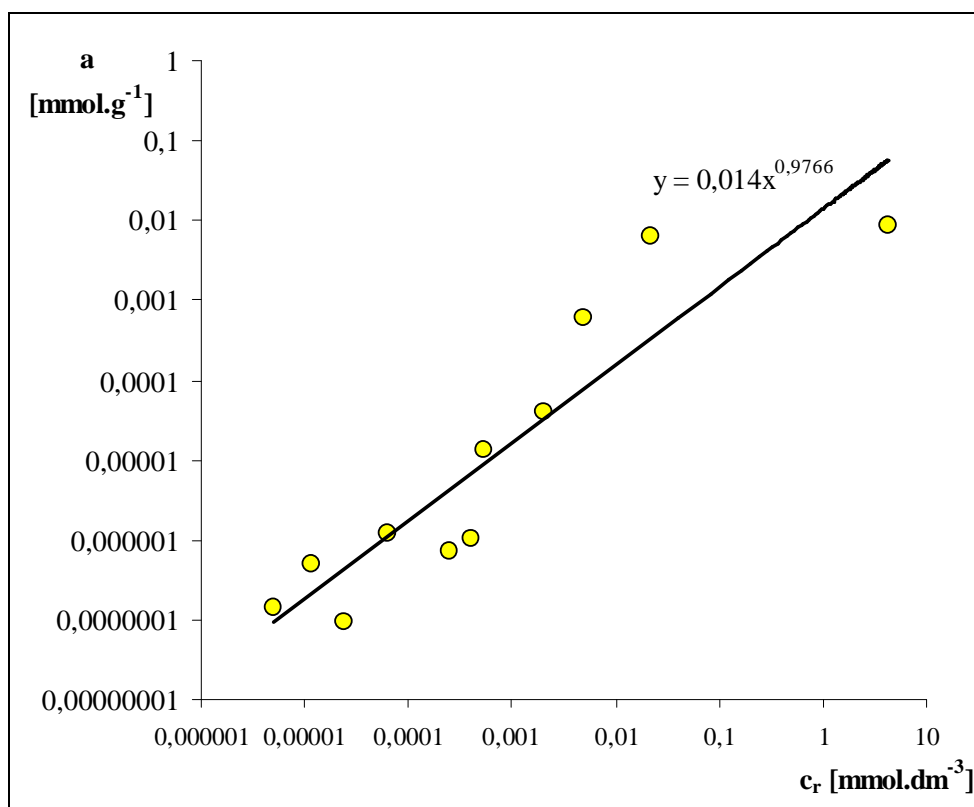
Protože je z předchozích grafů zřejmé, že okyselení roztoků nemá na adsorbované množství vliv, budou v Obr. 4.14 – 4.17 znázorněny závislosti adsorbovaných množství jednotlivých kovů na rovnovážné koncentraci, bez přidání HCl. Z experimentálně naměřených dat (použitých pro vynesení jmenované závislosti) byly stejným způsobem jako v kapitole 4.2 získány Freundlichovy adsorpční koeficienty uváděné v tabulce č. 4.3.

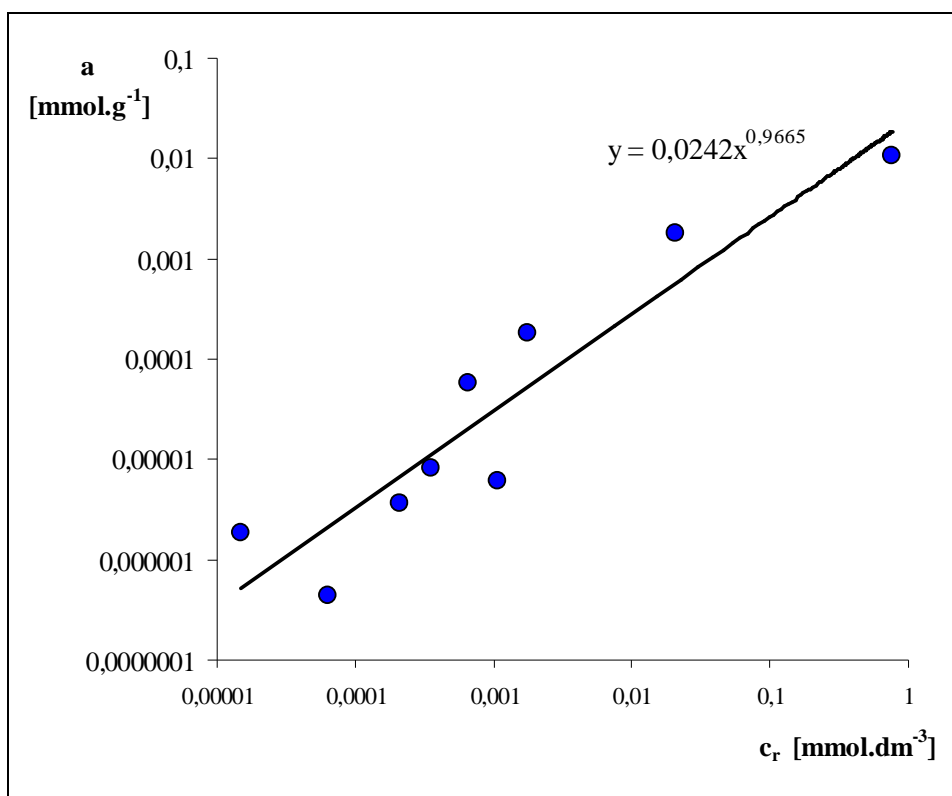
Tab. č. 4.3 Parametry Freundlichovy izotermy pro adsorpci iontů Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} na HK		
	k [$\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{mmol}^m)^{-1}$]	m [-]
Cu^{2+}	0,027	0,847
Cd^{2+}	0,033	0,947
Pb^{2+}	0,014	0,977
Zn^{2+}	0,024	0,967

Adsorpční koeficienty z tabulky č. 4.3 jsou velmi podobné. Hodnota m (vystupující z rovnice Freundlichovy adsorpční izotermy) by měla být menší než 1 (viz kap. 2.3), což je splněno. Získané hodnoty m blížící se hodnotě 1, vypovídají o tom, že v daném koncentračním rozsahu se získané adsorpční izotermy blíží přímkám. Adsorpční koeficient k sice datům vyhovuje, ale nepopisuje fyzikální sorpce. Je největší v případě kademnatých iontů, klesá v pořadí měďnatých, zinečnatých a olovnatých iontů.

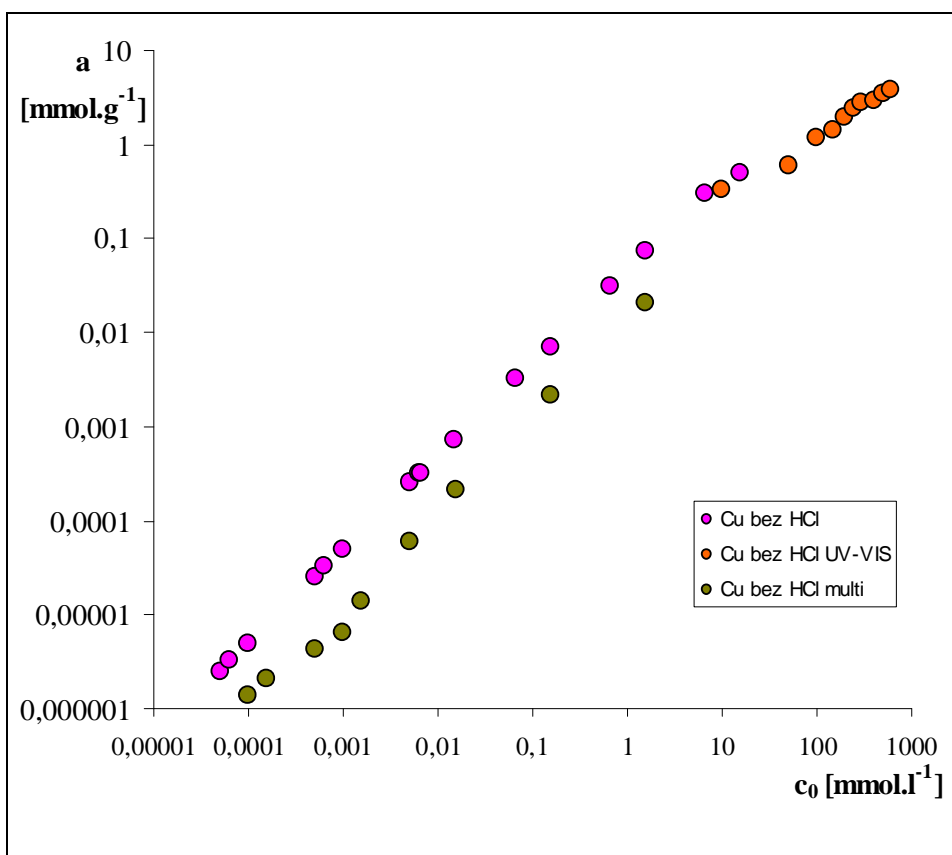


Obr. 4.14: Závislost adsorbovaného množství na rovnovážné koncentraci Cu^{2+} , bez HCl

Obr. 4.15: Závislost adsorbovaného množství na rovnovážné koncentraci Cd²⁺, bez HClObr. 4.16: Závislost adsorbovaného množství na rovnovážné koncentraci Pb²⁺, bez HCl



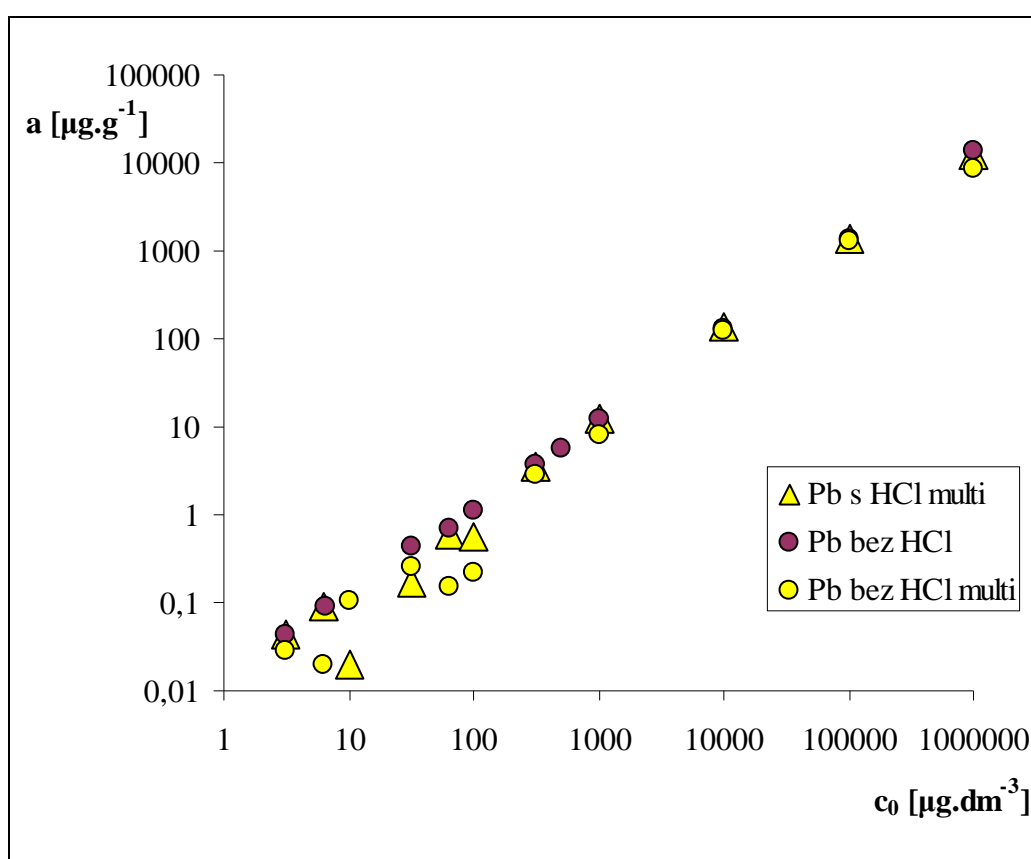
Obr. 4.17: Závislost adsorbovaného množství na rovnovážné koncentraci Zn²⁺, bez HCl



Obr. 4.18: Závislost adsorbovaného množství Cu²⁺ na počáteční koncentraci, bez HCl. Data z multisorpce, Cu²⁺ samostatně přítomných v roztoku a data z UV – VIS²⁷.

Obr. 4. 18 znázorňuje srovnání dat získaných UV – VIS spektrometrií²⁷ s daty získanými průtokovou coulometrií. Porovnávají jsou hodnoty Cu^{2+} přítomných v roztocích samostatně, s (kap. 4.2) daty Cu^{2+} přítomných v roztocích vedle dalších kovů. Je zřejmá návaznost hodnot získaných pro potřeby této práce na hodnoty z UV – VIS. Rovněž je dle původních očekávání patrné, že adsorbovaná množství Cu^{2+} z roztoků obsahujících další kovové ionty, jsou nižší, než adsorbovaná množství se samostatně přítomnými Cu^{2+} .

Obr. 4. 19 srovnává data Pb^{2+} získaná průtokovou coulometrií. Data Pb^{2+} přítomných v roztocích samostatně jsou vypůjčena ze získaných experimentálních dat pro současně probíhající bakalářskou práci.⁶² Jsou porovnávány s daty Pb^{2+} (získaných v rámci této práce) přítomných v roztocích vedle dalších kovů. Byl zjištěn podobný efekt jako u dat Cu^{2+} (z Obr. 4.18). Srovnání hodnot adsorbovaných množství ukazuje, že když je v roztocích přítomno více kovů (Pb bez HCl multi“), sorbuje se na huminové kyseliny menší množství studovaného kovu, než je tomu u vzorků roztoků obsahujících jen jediný kov („Pb bez HCl“). Hodnoty okyselených roztoků Pb^{2+} pocházející z multisorpce jsou vyneseny pro zajímavost („Pb s HCl multi“), nelze je s okyselenými roztoky samotných Pb^{2+} srovnávat, protože v bakalářské práci⁶² nebyl vliv HCl studován.



Obr. 4.19: Závislost adsorbovaného množství Pb^{2+} na počáteční koncentraci, bez HCl, s HCl. Data Pb^{2+} přítomných v prostředí dalších kovů srovnávané s Pb^{2+} přítomných v roztocích samostatně⁶².

5. ZÁVĚR

V diplomové práci jsou studovány adsorpční procesy probíhající na huminových kyselinách v prostředí kovových iontů. Zkoumané roztoky byly analyzovány prostřednictvím metody průtokové coulometrie, která dovoluje měřit v širokém koncentračním rozsahu od stopových množství po relativně vysoké koncentrace. Byly sledovány vzorky roztoků obsahující huminové kyseliny s Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} a Cu^{2+} společně, ale i roztoky s obsahem huminových kyselin spolu se samotnými Cu^{2+} . Po adsorpcích byl dále studován vliv přídavku kyseliny chlorovodíkové na směs huminových kyselin rozpuštěných v roztocích a kovových iontů na ně vázaných.

Všechna data byla získávána experimentálně, a to měřením roztoků před adsorpcí i po ní a byly porovnány využitím závislosti adsorbovaných množství kovů na jejich počáteční koncentraci. Dále se zkoumaly závislosti adsorbovaných množství kovových iontů na jejich rovnovážné koncentraci. Vzhledem k tvaru získané závislosti bylo možno stanovit průběh empirické Freundlichovy adsorpční izotermy, z níž se pak výpočtem stanovily hodnoty adsorpčních koeficientů, které byly mezi sebou porovnány.

Z porovnání získaných závislostí adsorbovaných množství na počátečních koncentracích kovů s přídavkem HCl i bez něj, je možno konstatovat, že přídavek HCl neměl na množství kovových iontů, navázaných na rozpuštěné huminové kyseliny, příliš velký vliv. Dále byly větší rozdíly v adsorbovaných množstvích po přídavku HCl pozorovány u adsorpcí jednoho druhu iontu, než u čtyř kovů zároveň. Pravděpodobně se tak dělo proto, že při sledované koncentraci musely H^+ působit na čtyři kovy současně, než v případě, že se jednalo o stejnou sledovanou koncentraci samotného kovu.

Dále je možno porovnáním adsorpčních koeficientů shledat, že se na huminové kyseliny sorbovaly ionty Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} a Cu^{2+} v poměrně stejných množstvích.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

Monografie:

1. LARSON, Richard A., WEBER, Eric J. *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*. [s.l.] : CRC Press, 1994. 433 s. Dostupný z WWW: <<http://books.google.cz>>. ISBN 0873712587.
2. STEVENSON, F. J. *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*. New York : Wiley - Interscience Publ., 1982. 443 s. ISBN 0471092991.
3. SÁKRA, Tomáš, ZÁMEČNÍKOVÁ, Petra. *Dekontaminace půdy a zemin chemickými a fyzikálně - chemickými metodami*. Pardubice : Univerzita Pardubice, 1994. 78 s. ISBN 80-7194-017-8.
4. SPARKS, Donald L. *Advances in Agronomy*. [s.l.] : Academic Press, 2002. 251 s. Dostupný z WWW: <<http://books.google.cz>>. ISBN 0120007932.
5. FAVA, Fabio, PICCOLO, Alessandro. Effects of humic substances on the bioavailability and aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls in a model soil. *Wiley InterScience : Biotechnology and Bioengineering* [online]. 2001, vol. 77, is. 2 [cit. 2008-04-02], s. 204-211. Dostupný z WWW: <<http://www3.interscience.wiley.com>>.
6. PITTER , Pavel. *Hydrochemie*. Lektor: Prof. Ing. Ladislav Žáček, DrSc.. 3. přeprac. vyd. Praha : Vydavatelství VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 80-7080-340-1.
7. ŽÁČEK, Ladislav. *Chemické a technologické procesy úpravy vod*. 1. vyd. Brno : NOEL 2000 s.r.o., 1999. 239 s.
8. ŠARAPATKA, Bořivoj. *Pedologie*. 1. vyd. Olomouc : Vydavatelství Univerzity Palackého, 1996. 235 s. ISBN 80-7067-590-X.
9. NOVÁK, Josef P, et al. *Fyzikální chemie II*. 1. vyd. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, 2001. 319 s. ISBN 80-7080-436-X.
10. TÖLGYESSY, Juraj, et al. *Chémia, biológia a toxikológia vody a ovzdušia*. 2. nezměněné vyd. Bratislava : VEDA, 1984. 531 s. ISBN 80-224-0034-3.
11. Úvod a přílohy aplikačních listů EcaFlow : Prietoková coulometria. Bratislava (SK): ISTRAN, s.r.o., 2001.
12. BLAHÁK, Radek. *Studium procesů v solové a gelové fázi*. Brno, 2001. 97 s. VUT, FCh. Vedoucí diplomové práce Dr. Ing. Martina Klučáková.
13. KLUČÁKOVÁ, M., PELIKÁN, P., LAPČÍK, L., LAPČÍKOVÁ, B., KUČERÍK, J., KALÁB, M. Structure and properties of humic and fulvic acids. : I. Properties and reactivity of humic acids and fulvic acids. *J. Polym. Mater.* 2000, vol. 17, no. 4, s. 350-351.
14. VOLKA, Karel, et al. *Analytická chemie I*. 1. vyd. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1995. 228 s. ISBN 80-7080-245-6.

15. SOMMER, Lumír. *Teoretické základy analytické chemie I*. 1. vyd. Brno : Fakulta chemická VUT, 1995. 107 s. ISBN 80-214-0658-5.
16. KALAVSKÁ, Dagmar, HOLOUBEK, Ivan. *Analýza vod*. 1. vyd. Bratislava : Alfa, 1989. 262 s. ISBN 8005000650.
17. KOVALČÍKOVÁ, Tatiana. *Obecná a anorganická chemie*. 1. vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 1997. 120 s. ISBN 80-902155-4-8.
18. LAŠTINCOVÁ, J., ČAVOJCOVÁ I., POSPÍŠILOVÁ, Ľ., BEINROHR, E. *Stripping chronopotentiometry - suitable method for determination of heavy metals in wine*. [s.l.] : [s.n.], 2007. 4 s. XXXth World Congress of Vine and Wine, Budapest. Dostupný z WWW: <http://www.oiv2007.hu/documents/viniculture/89_congress2007.pdf>.
19. KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 1. vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 1996. 203 s. ISBN 80-902155-0-5.
20. KLUČÁKOVÁ, M., OMELKA, L. Study of Sorption of Metal Ions on Lignite and Humic Acids. *Chemical Papers* [online]. 2004, vol. 58, no. 3 [cit. 2007-10-13], s. 170-175. ISSN 0366-6352.
21. KLUČÁKOVÁ, M., KALÁB, M., PEKAŘ, M., LAPČÍK, L. Study of Structure and Properties of Humic and Fulvic Acids. : II. Complexation of Cu(II) Ions with Humic Acid Extracted from Lignite. *Journal of Polymer Materials* [online]. 2002, vol. 19, no. 3 [cit. 2007-10-11], s. 287-294. ISSN 0970-0838.
22. EVANS, L.J., SENGDY, B., LUMSDON, D.G., STANBURY D.A. Cadmium adsorption by an organic soil: a comparison of some humic - metal complexation models. *Chemical Speciation and Bioavailability* [online]. 2003, vol. 15, no. 4 [cit. 2007-11-12], s. 93-100.
23. ALVAREZ-PUEBLA, R.A., VALENZUELA-CALAHORRO, C., GARRIDO, J.J. Retention of Co(II), Ni(II), and Cu(II) on a purified brown humic acid. Modeling and characterization of the sorption process.. *Langmuir* [online]. 2004, vol. 20, no. 9 [cit. 2007-11-12], s. 3657-3664.
24. TAKÁCS, M. Cu(II) and Pb(II) complexation by humic and fulvic acids: conditional stability constants and their correlation with humus quality. *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* [online]. 1994 [cit. 2007-11-15], s. 475-480.
25. SEKI, H., SUZUKI, A. Adsorption of heavy metal ions onto insolubilized humic acid. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 1995, vol. 171, no. 2 [cit. 2007-12-02], s. 490-494. ISSN 0021-9797.
26. CHEN, J.P., WU, S. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2004, vol. 280, no. 2 [cit. 2008-05-03], s. 334-342.

Články v elektronických časopisech, webové stránky:

27. KLUČÁKOVÁ, M., PEKAŘ, M. New Model for Equilibrium Sorption of Metal Ions on Solid Humic Acids. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006, Vol. 286, No. 1-3, s. 126-133. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 0927-7757.
28. CONTE, P.. *Research Group on SUPRAMOLECULAR HUMIC SYSTEMS IN THE ENVIRONMENT* [online]. 2005 , 5.6.2007 [cit. 2008-04-04]. Www s výzkumy mmj. prof. Piccola. Università di Napoli Federico II. Dostupný z WWW: <<http://www.suprahumic.unina.it/pages/homepag.html>>.
29. KLUČÁKOVÁ, Martina. Kinetika sorpce kovových iontů na huminové kyseliny. V *V. pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků. Sborník příspěvků* (Trnková L., Janderka P., Kizek R., Eds.), p. 47-9, Masarykova univerzita v Brně, Brno 2005. ISBN 80-210-3637-0. Dostupný z WWW: <<http://cheminfo.chemi.muni.cz>>.
30. Návod do praktik z elektroanalytických metod, CHRONOPOTENCIOMETRICKÉ STANOVENÍ PROTEINŮ POMOCÍ KATALYTICKÝCH PROUDŮ (PÍK H), úloha č. 6.Trnková L., Masarykova univerzita, Brno (ČR), 8 stran, leden 2006, Dostupný z WWW: <<http://cheminfo.chemi.muni.cz/ktfch/trnkova/elanalmet/navody/uloha%206/>>
31. BEINROHR, Ernest, DZUROV, Ján. Titrácie trochu inak. *CHEMagazín* [online]. 2005, roč. XV, č. 6 [cit. 2008-03-29], s. 12-13. Dostupný z WWW: <www.chemmagazin.cz>.
32. BEINROHR, Ernest, MANOVÁ, Alena, STŘELEČ, Milan, DZUROV, Ján. Jednoduché a rýchle stanovenie siričitanov vo vínach. *CHEMagazín* [online]. 2006, roč. XVI, č. 4 [cit. 2008-03-29], s. 11-12. Dostupný z WWW: <www.chemmagazin.cz>.
33. BEINROHR, Ernest, et al. Coulometrické stanovenie dusičnanov v o vodách. *CHEMagazín* [online]. 2007, roč. XVII, č. 6 [cit. 2008-03-30], s. 20-21. Dostupný z WWW: <www.chemmagazin.cz>.
34. BEINROHR, Ernest, et al. Rýchle stanovenie rozpustených sulfidov v odpadových vodách. *CHEMagazín* [online]. 2006, roč. XVI, č. 6 [cit. 2008-03-30], s. 10-14. Dostupný z WWW: <www.chemmagazin.cz>.
35. *CZ BIOM* [online]. neuvedeno [cit. 2008-04-11]. Dostupný z WWW: <<http://stary.biom.cz/sborniky/sb97PrVana/sb97PrVana.html>>. ISSN 1801-2655.
36. SILVA, Wilson T. lopes da, et al. Electrochemical Behavior of Cu (II) on carbon paste electrode modified by humic acid, cyclic voltammetry study. *Electroanalysis* [online]. 2002, vol. 14, no. 1 [cit. 2008-04-14], s. 71-77. Dostupný z WWW: <<http://www3.interscience.wiley.com>>.
37. BEINROHR, Ernest, et al. Simultaneous calibrationless determination of zinc, cadmium, lead and copper by flow - through stripping chronopotentiometry. *Electroanalysis* [online]. 1999, vol. 11, no. 15 [cit. 2008-04-14], s. 1137-1144. Dostupný z WWW: <<http://www3.interscience.wiley.com>>.
38. SAHLIN, Eskil, JAGNER, Daniel. Calibration - free determination of copper, zinc, cadmium and lead in tap water using coulometric stripping potentiometry. *Electroanalysis* [online]. 1998, vol. 10, no. 8 [cit. 2008-03-08], s. 532-535. Dostupný z WWW: <<http://www3.interscience.wiley.com>>.

39. *Automatic monitoring of heavy metals in waters* [online]. 2005 [cit. 2007-11-21]. Dostupný z WWW: <<http://www.cprm.gov.br/pgagem/Manuscripts/beinrohre.htm>>.
40. BEINROHR, E. Flow - through coulometry as a calibrationless method in inorganic trace analysis. *Accreditation and Quality Assurance: Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement* [online]. 1993, vol. 6, no. 7 [cit. 2008-01-14], s. 321-324. Dostupný z WWW: <<http://www.springerlink.com>>.
41. MARTYNIUK, H., WIĘCKOWSKA, J.. Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. *Fuel Processing Technology* [online]. 2003, vol. 84 [cit. 2007-11-15], s. 23-36. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>.
42. MANUNZA, B., DEIANA, S., MADDAU, V., GESSA C., SEEBER R. Stability constants of metal-humate complexes: titration data analyzed by bimodal Gaussian distribution. *Soil Science Society of America Journal*. 1995, vol. 59, no. 6, s. 1570-1574.
43. BEINROHR, E., TSCHOPEL, P., TOLG, G., NÉMETH, M. Flow - through anodic stripping coulometry with collection for simultaneous absolute determination of copper, lead, kadmium and zinc. *Analytica Chimica Acta* [online]. 1993, vol. 273 [cit. 2008-01-11], s. 13-25. Dostupný z WWW: <<http://cat.inist.fr>>.
44. BEINROHR, E., DZUROV, J., ANNUS, J., BROEKAERT, J.A.C. Flow - through stripping chronopotentiometry for monitoring of mercury in waste waters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 1998, vol. 362, no. 2 [cit. 2008-02-18], s. 201-204. Dostupný z WWW: <<http://www.springerlink.com>>.
45. JURICA, L'., MANOVÁ, A., DZUROV, J. , BEINROHR, E., BROEKAERT, J. A. C. Calibrationless flow-through stripping coulometric determination of arsenic(III) and total arsenic in contaminated water samples after microwave assisted reduction of arsenic(V). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2000, vol. 366, no. 3 [cit. 2008-02-18], s. 260-266. Dostupný z WWW: <<http://www.springerlink.com>>.
46. MANOVÁ, A., HUMENIKOVÁ, S., STŘELEČEK, M., BEINROHR, E. Determination of chromium(VI) and total chromium in water by in-electrode coulometric titration in a porous glassy carbon electrode. *Microchimica Acta* [online]. 2007, vol. 159, no. 1-2 [cit. 2008-02-18], s. 41-47. Dostupný z WWW: <<http://www.springerlink.com>>.
47. TOWN, R. M., POWELL, H. K. J. . Ion-selective electrode potentiometric studies on the complexation of copper(II) by soil-derived humic and fulvic acids. *Analytica chimica acta* [online]. 1993, vol. 279, no. 2 [cit. 2007-10-05], s. 221-233. Dostupný z WWW: <<http://cat.inist.fr>>. ISSN 0003-2670.
48. MIKULÁŠKOVÁ, Barbora, LAPČÍK, Lubomír, jr., MAŠEK, Ivan. Lignit - struktura, vlastnosti a použití. *Chem. Listy* [online]. 1997, Volume 91, Issue 3 [cit. 2008-04-09], s. 160-168. Dostupný z WWW: <www.chemicke-listy.cz>.

49. FIORENTINO, Gabriella, SPACCINI, Riccardo, PICCOLO, Alessandro. Separation of molecular constituents from a humic acid by solid-phase extraction following a transesterification reaction. *ScienceDirect : Talanta* [online]. 2006, vol. 68, is. 4 [cit. 2008-04-09], s. 1135-1142. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>.
50. LUBAL, P., ŠIROKÝ, D., FETSCH, D., HAVEL, J. The acidobasic and complexation properties of humic acids Study of complexation of Czech humic acids with metal ions. *Talanta* [online]. 1998, vol. 47, no. 2 [cit. 2007-11-11], s. 401-412. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>.
51. CONTE, Pellegrino, et al. Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils. *ScienceDirect : Environmental Pollution* [online]. 2005, vol. 135, no. 3 [cit. 2008-04-09], s. 515-522. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>.
52. ZACCONE, C., et al. Influence of extractant on quality and trace elements content of peat humic acids. *ScienceDirect : Talanta* [online]. 2007, vol. 73, is. 5 [cit. 2008-04-09], s. 820-830. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
53. VERMEER, A. W. P., MCCULLOCH, J.K., VAN RIEMSDIJK, W.H., KOOPAL, L.K. Metal Ion Adsorption to Complexes of Humic Acid and Metal Oxides: Deviations from the Additivity Rule. *Environ. Sci. Technol.* [online]. 1999, vol. 33, no. 21 [cit. 2007-11-14], s. 3892-3897. Dostupný z WWW: <<http://pubs.acs.org/cgi-bin/article.cgi/esthag/1999/33/i21/pdf/es990260k.pdf>>.
54. KLUČÁKOVÁ, Martina, PEKAŘ, Miloslav. Solubility and dissociation of lignitic humic acids in water suspension. *ScienceDirect : Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2005, vol. 252, is. 2-3 [cit. 2008-03-06], s. 157-163. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>..
55. KUČERÍK. *Institute of Physical and Applied Chemistry, laboratory 3076* [online]. 2007 , september 25, 2007 [cit. 2008-04-04]. Dostupný z WWW: <<http://www.fch.vutbr.cz/~kucerik/frame1.htm>>.
56. KLUČÁKOVÁ, Martina, PEKAŘ, Miloslav. Alternativní, neenergetické aplikace lignitu. *CHEMagazín* [online]. 2003, roč. XIII, č. 1 [cit. 2008-02-05], s. 8-10. Dostupný z WWW: <www.chemagazin.cz>.
57. PICCOLO, Alessandro. MOLECULAR SIZE OF HUMIC SUBSTANCES. SUPRAMOLECULAR ASSOCIATIONS VERSUS MACROMOLECULAR POLYMERS. In GHABBOUR, E. A., DAVIES, G. *Humic Substances Seminar III : Understanding Humic Substances: Advanced Methods, Properties and Applications*. 1999th edition. [s.l.] : Royal Society of Chemistry, 1999. MOLECULAR SIZE OF HUMIC SUBSTANCES. SUPRAMOLECULAR ASSOCIATIONS VERSUS MACROMOLECULAR POLYMERS. s. nevedeno. Dostupný z WWW: <<http://www.hagroup.neu.edu>>. ISBN 0-85404-799-9.
58. KISLENKO, V. N., OLIINYK, L. P. Binding of Copper(II), Cobalt(II), and Nickel(II) Cations with Humic Acids and Their Sodium Salts in Aqueous Media. *Russian Journal of Applied Chemistry* [online]. 2003, vol. 76, no. 12 [cit. 2007-12-01], s. 1962-1964. Dostupný z WWW: <<http://www.springerlink.com>>. ISSN 1608-3296.
59. POLYAKOV, E. V. Behavior of ionic and colloid forms of microelements in colloidal chemical extraction from humic acid solutions. *Radiochemistry* [online]. 2007, vol. 49, no. 4 [cit. 2007-12-05], s. 432-438. Dostupný z WWW: <<http://www.springerlink.com>>. ISSN 1608-3288 .

60. GECKEIS, Horst. Metal Ion Humic Colloid Interaction. *Water Encyclopedia* [online]. 1995 [cit. 2008-05-01]. Dostupný z WWW: <<http://www.mrw.interscience.wiley.com/eow/articles/wq504/abstract-fs.html>>.
61. PANDEY, A. K., PANDEY, S. D., MISRA, V., VISWANATHAN, P. N. Role of free radicals in the binding of organochlorine pesticides and heavy metals with humic acid. *The Science of The Total Environment* [online]. 1999, vol. 231, no. 2-3 [cit. 2008-05-03], s. 125-133. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
62. POKORNÁ, M. Adsorpce kovových iontů na huminových kyselinách. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
63. *Přístup k právu Evropské unie* [online]. [cit. 2008-05-07] Dostupný z WWW: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31986L0278:CS:HTML>>.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Seznam symbolů

% hm.	hmotnostní procenta
a	množství adsorbující se složky
a_m	konstanta Langmuirovy adsorpční izotermy
b	konstanta Langmuirovy adsorpční izotermy
c_r	rovnovážná koncentrace roztoku adsorbující složky
c_o	počáteční koncentrace roztoku adsorbující složky
k	konstanta Freundlichovy adsorpční izotermy
$K_{1,2,n}$	dílčí konstanty stability komplexu
L	ligand
M	kationt kovu
ML	komplexy kovů s ligandem
m	konstanta Freundlichovy adsorpční izotermy
V	objem roztoku
β_n	celková konstanta stability komplexu

Seznam zkratek

EPR	elektronová paramagnetická rezonance
FK	fulvinové kyseliny
HK	humínové kyseliny
IČ, IR	infračervená spektrometrie
PCB	polychlorované bifenylly
ot.	otáčky
UV-VIS	ultrafialová a viditelná spektrometrie

8. PŘÍLOHY

Seznam příloh

- Příloha č. 1 Aplikační list č. 43, stanovení Cu ve vodách
- Příloha č. 2 Aplikační list č. 8, stanovení Zn, Cd, Pb a Cu
- Příloha č. 3 Aplikační list č. 52, stanovení Zn v odpadních vodách
- Příloha č. 4 Všeobecný postup měření na přístroji *EcaFlow*
- Příloha č. 5 Obrázek používaných huminových kyselin
- Příloha č. 6 Obrázek měřicího systému (PC, *EcaFlow*, autosampler se vzorky)
- Příloha č. 7 Obrázek detailu přístroje *EcaFlow* (měřící cela, filtr, přítlačné ramínko)
- Příloha č. 8 Detailní obrázek měřící cely v průběhu měření
- Příloha č. 9 Vzhled naměřených píku mědi v programu *EcaFlow* po změření
- Příloha č. 10 Ukázka kalibrační přímky
- Příloha č. 11 Závislosti adsorbovaných množství na počáteční koncentraci Pb^{2+} s i bez HCl.
- Příloha č. 12 Závislosti adsorbovaných množství na počáteční koncentraci Cu^{2+} s i bez HCl.

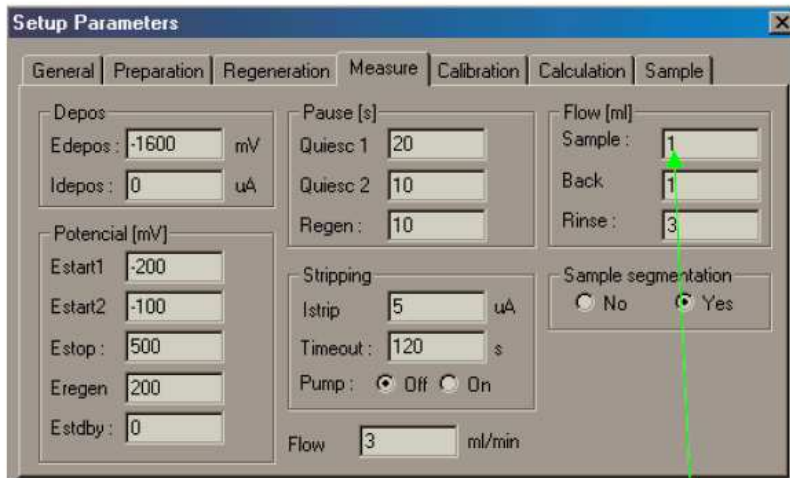
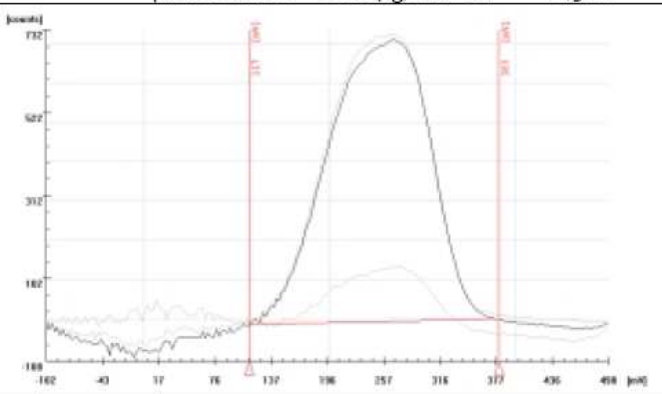
Příloha č. 1

Aplikačný list pre EcaFlow

Aplikačný list č.	43			
Názov	Stanovenie Cu vo vodách			
Typy vzoriek	Všetky typy vôd (pitná voda, spodné, povrchové, odpadové vody)			
Princíp metódy	Na stanovenie sa používa prietoková rozpúšťacia chronopotenciometria: Cu(II) ióny sa elektrochemicky vylúčia na pracovnej elektróde ako elementárna meď: $Cu^{2+} = Cu^0 - 2e^-$ <p>V ďalšom kroku sa vylúčený depozit konštantným prúdom rozpustí, pričom sa zaregistruje signál - chronopotenciogram, z ktorého sa vypočíta množstvo a koncentrácia medi vo vzorke.</p>			
Použité chemikálie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ HCl, p.a., konc. ▪ $KMnO_4$, p.a. ▪ Certifikovaný referenčný materiál na Cu(II) 			
Použité roztoky	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Základný elektrolyt R-013 ▪ Roztok $KMnO_4$, 0,01 mol/dm³ 			
Štandardné roztoky pre zostrojenie kalibračnej krivky	Štandardné roztoky sú pripravené v roztoku R-013 z certifikovaného ref. materiálu Cu: Štandard č. 1: 50 µg/dm ³ Cu Štandard č. 2: 100 µg/dm ³ Cu Štandard č. 3: 200 µg/dm ³ Cu <i>Poznámka: Koncentráciu štandardov možno prispôbiť predpokladanému koncentračnému rozsahu Cu v analyzovaných vzorkách.</i>			
Roztok pre techniku štandardných prídavkov	Roztok štandardu je pripravený v roztoku R-013 z certifikovaného referenčného materiálu: 200 µg/dm ³ Cu <i>Poznámky: Objem prídavku štandardu: 0,1 ml, 0,2 ml a 0,4 ml</i>			
Úprava vzoriek	<p><i>Vzorky s nízkym obsahom organických látok:</i> Do suchej 50 ml odmernej banky sa pridá 0,4 ml konc. kyseliny chlorovodíkovej a objem sa doplní na 50 ml roztokom vzorky. Obsah Cu v analyzovanom roztoku vzorky by nemal prekročiť 1000 µg/l. Zriedenie vzorky: 49,6 ml vzorky na výsledných 50 ml. <i>Odpadové vody:</i> Do 100 ml kadičky sa odpipetuje 5,0 ml vzorky, pridá sa 20-30 ml 0,1 mol/l HCl (R-013) a 0,5 ml 0,01 mol/l manganistanu draselného - roztok by mal nadobudnúť rúžovú farbu. Roztok sa zohreje na na teplotu 80-95 °C, po ochladení sa kvantitatívne presunie do 50 ml odmernej banky a doplní sa po značku roztokom R-013. V prípade prítomnosti pevných častíc treba vzorku prefiltrovať alebo tuhé častice nechať usadiť a na analýzu brať len číry roztok nad usadeninou. Obsah Cu v analyzovanom roztoku vzorky by nemal prekročiť 1000 µg/l. Zriedenie vzorky: 5 ml vzorky na výsledných 50 ml. <i>Slepá vzorka (blank):</i> Slepá vzorka sa pripraví rovnakým postupom ako vzorka, len namiesto vzorky sa použije voda.</p>			
Elektróda	E53 Au			
Experimentálne parametre	Potenciostatický mód: <div style="border: 1px solid gray; padding: 5px; margin: 10px 0;"> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%; vertical-align: top;"> Calibration <input type="radio"/> Calibrationless <input checked="" type="radio"/> Calibration curve <input type="radio"/> Standard addition </td> <td style="width: 33%; vertical-align: top;"> Deposition <input type="radio"/> GST <input checked="" type="radio"/> PST Autosampler <input checked="" type="radio"/> Off <input type="radio"/> On </td> <td style="width: 33%; vertical-align: top;"> Background reading <input type="radio"/> With the first measurement only <input type="radio"/> With each measurement <input checked="" type="radio"/> With each new sample or standard <input type="radio"/> With each <input type="text" value="0"/> th sample or standard </td> </tr> </table> </div> <p><i>Poznámka: Pre koncentrácie Cu pod 10 µg/dm³ treba nastaviť merací režim "With each measurement"!</i></p>	Calibration <input type="radio"/> Calibrationless <input checked="" type="radio"/> Calibration curve <input type="radio"/> Standard addition	Deposition <input type="radio"/> GST <input checked="" type="radio"/> PST Autosampler <input checked="" type="radio"/> Off <input type="radio"/> On	Background reading <input type="radio"/> With the first measurement only <input type="radio"/> With each measurement <input checked="" type="radio"/> With each new sample or standard <input type="radio"/> With each <input type="text" value="0"/> th sample or standard
Calibration <input type="radio"/> Calibrationless <input checked="" type="radio"/> Calibration curve <input type="radio"/> Standard addition	Deposition <input type="radio"/> GST <input checked="" type="radio"/> PST Autosampler <input checked="" type="radio"/> Off <input type="radio"/> On	Background reading <input type="radio"/> With the first measurement only <input type="radio"/> With each measurement <input checked="" type="radio"/> With each new sample or standard <input type="radio"/> With each <input type="text" value="0"/> th sample or standard		

Příloha č. 1

Aplikačný list pre EcaFlow

	 <p>Odporúčany objem vzorky na meranie: pre rozsah 0 – 2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ Cu: 5 ml pre rozsah 1 – 200 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ Cu: 1 ml pre rozsah 100 – 1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ Cu: 0,5 ml</p>
Záznam	
Vyhodnotenie výsledkov	Technika kalibračnej krivky (odporúčaná), prípadne technika štandardných prídavkov
Metrologické parametre	Koncentračný rozsah: 0,5 - 1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ Cu Reprodukovateľnosť: 4.2 % at 50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ Cu v meranom roztoku
Rušivé vplyvy	<ul style="list-style-type: none"> Väčšie tuhé častice vo vzorkách môžu upchať prietokový systém a takéto vzorky treba pred meraním prefiltrovať alebo nechať sedimentovať. Vysoký obsah rozpustených plynov, napr. CO_2 môže spôsobiť zhoršenie správnosti a reprodukovateľnosti výsledkov v dôsledku tvorby bublín v prietokovom systéme. Rozpustené plyny možno odstrániť krátkym povarením alebo evakuovaním meraného roztoku, prípadne ultrazvukom.
Poznámky	<ul style="list-style-type: none"> Vzorky s vyššími obsahmi Cu ako 1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ treba vhodne zriediť vodou.

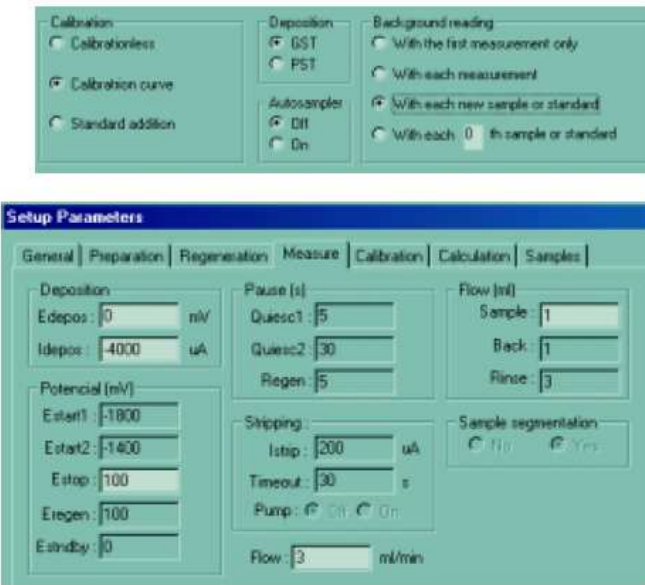
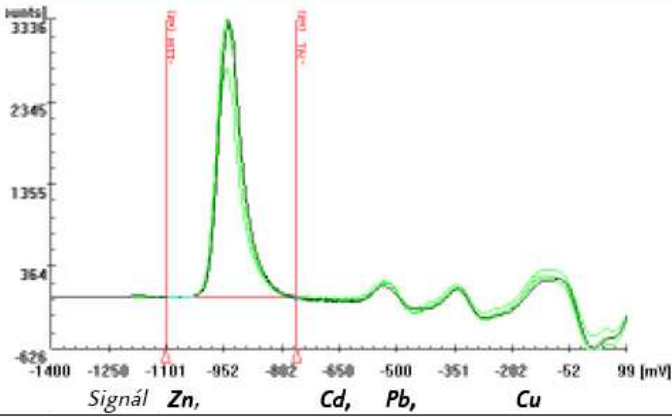
Příloha č. 2

Aplikačný list pre EcaFlow

Aplikačný list č.	8
Názov	Stanovenie Zn, Cd, Pb a Cu
Typy vzoriek	Všetky typy vôd (pitná voda, spodné, povrchové, odpadové vody), vodné roztoky, výluhy, mineralizáty
Princíp metódy	Na stanovenie sa používa prietoková rozpúšťacia chronopotenciometria: lóny kovov sa elektrochemicky vylúčia na pracovnej elektróde ako elementárny kov: $M^{2+} = M^0 - 2e^-$ V ďalšom kroku sa vylúčený depozit konštantným prúdom rozpustí, pričom sa zaregistruje signál - chronopotenciogram, z ktorého sa vypočíta množstvo a koncentrácia kovov vo vzorke.
Použité chemikálie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ HCl, p.a., konc. ▪ $KMnO_4$, p.a. ▪ Kyselina šťaveľová, kryštalická, p.a. ▪ Certifikovaný referenčný materiál na stanovované prvky
Použité roztoky	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Základný elektrolyt R-008 ▪ Roztok R-013 alebo R-013 s ▪ Roztok $KMnO_4$, 0,01 mol/dm³
Štandardné roztoky pre zostrojenie kalibračnej krivky	Štandardné roztoky sú pripravené v roztoku R-013 z certifikovaných referenčných materiálov Štandard č. 1: 50 µg/dm ³ Zn; 2,5 µg/dm ³ Cd; 5,0 µg/dm ³ Pb; 5,0 µg/dm ³ Cu Štandard č. 2: 100 µg/dm ³ Zn; 5,0 µg/dm ³ Cd; 10 µg/dm ³ Pb; 10 µg/dm ³ Cu Štandard č. 3: 200 µg/dm ³ Zn; 10 µg/dm ³ Cd; 20 µg/dm ³ Pb; 20 µg/dm ³ Cu <i>Poznámka: Koncentráciu štandardov možno prispôbiť predpokladanému koncentračnému rozsahu kovov v analyzovaných vzorkách.</i>
Roztok pre techniku štandardných prídavkov	Roztok štandardu je pripravený v roztoku R-013 z certifikovaných referenčných materiálov: 200 µg/dm ³ Zn; 10 µg/dm ³ Cd; 20 µg/dm ³ Pb; 20 µg/dm ³ Cu <i>Poznámky: Objem prídavku štandardu: 0,2 ml, 0,4 ml a 0,6 ml</i>
Úprava vzoriek	<i>Vzorky s nízkym obsahom organických látok:</i> Do suchej 50 ml odmernej banky sa pridá 0,4 ml konc. kyseliny chlorovodíkovej, x ml vzorky a objem sa doplní na 50 ml vodou. V prípade prítomnosti pevných častíc treba vzorku prefiltrovať alebo tuhé častice nechať usadiť a na analýzu brať len číry roztok nad usadeninou. Zriedenie vzorky: x ml vzorky na výsledných 50 ml. <i>Odpadové vody:</i> Do 100 ml kadičky sa odpipetuje 5,0 ml vzorky, pridá sa 20-30 ml 0,1 mol/l HCl (R-013) a 0,5 ml 0,01 mol/l manganistanu draselného - roztok by mal nadobudnúť rúžovú farbu. Roztok sa zohreje na na teplotu 80-95 °C a po ochladení sa pridá kryštálik kyseliny šťaveľovej. Roztok sa pomaly odfarbí, potom sa kvantitatívne preniesie do 50 ml odmernej banky a doplní sa po značku roztokom R-013. V prípade prítomnosti pevných častíc treba vzorku prefiltrovať alebo tuhé častice nechať usadiť a na analýzu brať len číry roztok nad usadeninou. Zriedenie vzorky: 5 ml vzorky na výsledných 50 ml. <i>Mineralizáty (mokrá mineralizácia kyselinou dusičnou):</i> Mineralizát sa preniesie do PTFE odparovacej nádoby a pod infralampou sa odparí do sucha. Suchý zvyšok sa rozpustí v potrebnom objeme 0,1 mol/l HCl. V prípade prítomnosti pevných častíc treba vzorku prefiltrovať alebo tuhé častice nechať usadiť a na analýzu brať len číry roztok nad usadeninou. <i>Slepá vzorka (blank):</i> Slepá vzorka sa pripraví rovnakým postupom ako vzorka, len namiesto vzorky sa použije voda.
Elektróda	E56-LMF

Příloha č. 2

Aplikačný list pre EcaFlow

Experimentálne parametre	<p>Galvanostatický mód:</p> 
Záznam	
Vyhodnotenie výsledkov	Technika kalibračnej krivky (odporúčané), prípadne technika štandardných prídavkov
Metrologické parametre	<p>Koncentračný rozsah: 0,5 - 1000 µg/dm³</p> <p>Reprodukovateľnosť: 1,5 % pri 50 µg/dm³ Pb v meranom roztoku</p>
Rušivé vplyvy	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tuhé a koloidné častice vo vzorkách môžu upchať elektródu a takéto vzorky treba pred meraním prefiltrovať alebo sa odporúča zaradiť in-line filter (0,45 µm, materiál nylon). ▪ Vysoký obsah rozpustených plynov, napr. CO₂ môže spôsobiť zhoršenie správnosti a reprodukovateľnosti výsledkov v dôsledku tvorby bublín v prietokovom systéme. Rozpustené plyny možno odstrániť krátkym povarením alebo evakuovaním meraného roztoku, prípadne ultrazvukom. ▪ Pri meraní Zn rušia vyššie obsahy Cu (približne nad 100 µg/dm³), spôsobujú totiž pokles signálu Zn. ▪ Ióny Fe sú pri koncentráciách nad 1 mg/l rušivé, pretože poskytujú rozpúšťací pík v oblasti signálov Cd a Pb. V takom prípade treba Zn merať pri parametroch uvedených vyššie, Cd, Pb a Cu pri nahromaďovacom prúde -3000 µA.
Poznámky	

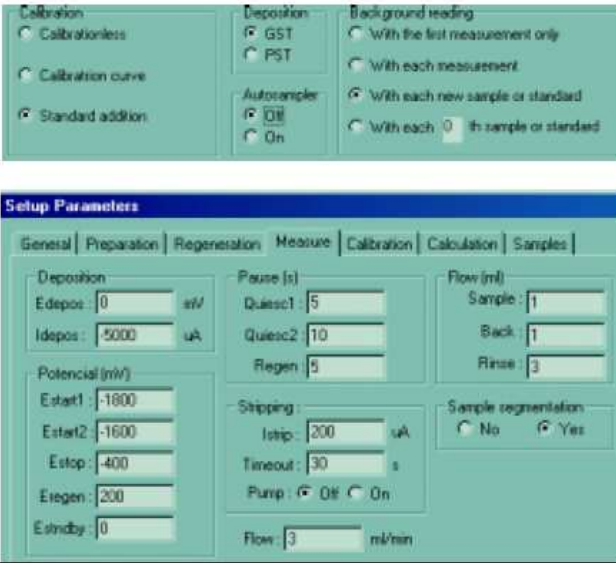
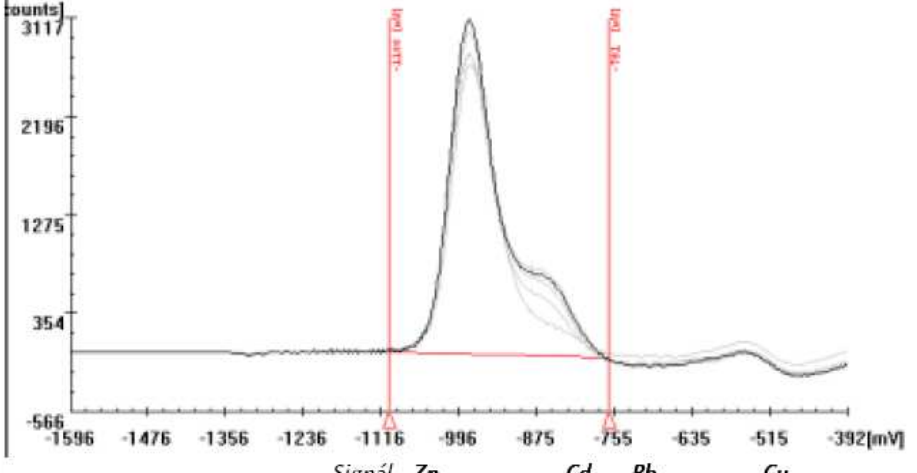
Příloha č. 3

Aplikačný list pre EcaFlow

Aplikačný list č.	52
Názov	Stanovenie Zn v odpadových vodách
Typy vzoriek	Všetky typy vôd (pitná voda, spodné, povrchové, odpadové vody), vodné roztoky, výluhy, mineralizáty
Princíp metódy	Na stanovenie sa používa prietoková rozpúšťacia chronopotenciometria: lóny Zn(II) sa elektrochemicky vylúčia na pracovnej elektróde ako elementárny zinok: $\text{Zn}^{2+} = \text{Zn}^0 - 2e^-$ <p>V ďalšom kroku sa vylúčený depozit konštantným prúdom rozpustí, pričom sa zaregistruje signál - chronopotenciogram, z ktorého sa vypočíta množstvo a koncentrácia zinku vo vzorke.</p>
Použité chemikálie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ HCl, p.a., konc. ▪ KMnO_4, p.a. ▪ Kyselina šťaveľová, kryštalická, p.a. ▪ Certifikovaný referenčný materiál na Zn(II)
Použité roztoky	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Základný elektrolyt R-001 ▪ Roztok R-013 alebo R-013 s ▪ Roztok KMnO_4, 0,01 mol/dm³
Štandardné roztoky pre zostrojenie kalibračnej krivky	Štandardné roztoky sú pripravené v roztoku R-013 z certifikovaných referenčných materiálov <p style="text-align: center;">Štandard č. 1: 50 µg/dm³ Zn Štandard č. 2: 100 µg/dm³ Zn Štandard č. 3: 200 µg/dm³ Zn</p> <i>Poznámka: Koncentráciu štandardov možno prispôbiť predpokladanému koncentračnému rozsahu kovov v analyzovaných vzorkách.</i>
Roztok pre techniku štandardných prídavkov	Roztok štandardu je pripravený v roztoku R-013 z certifikovaných referenčných materiálov: <p style="text-align: center;">200 µg/dm³ Zn</p> <i>Poznámky: Objem prídavku štandardu: 0,1 ml, 0,2 ml a 0,5 ml</i>
Úprava vzoriek	<p style="text-align: center;"><i>Vzorky s nízkym obsahom organických látok:</i></p> <p>Do suchej 50 ml odmernej banky sa pridá 0,4 ml konc. kyseliny chlorovodíkovej, x ml vzorky a objem sa doplní na 50 ml vodou. V prípade prítomnosti pevných častíc treba vzorku prefiltrovať alebo tuhé častice nechať usadiť a na analýzu brať len číry roztok nad usadeninou. Zriedenie vzorky: x ml vzorky na výsledných 50 ml.</p> <p style="text-align: center;"><i>Odpadové vody:</i></p> <p>Do 100 ml kadičky sa odpipetuje 5,0 ml vzorky, pridá sa 20-30 ml 0,1 mol/l HCl (R-013) a 0,5 ml 0,01 mol/l manganistanu draselného - roztok by mal nadobudnúť rúžovú farbu. Roztok sa zohreje na na teplotu 80-95 °C a po ochladení sa pridá kryštálik kyseliny šťaveľovej. Roztok sa pomaly odfarbí, potom sa kvantitatívne preniesie do 50 ml odmernej banky a doplní sa po značku roztokom R-013. V prípade prítomnosti pevných častíc treba vzorku prefiltrovať alebo tuhé častice nechať usadiť a na analýzu brať len číry roztok nad usadeninou. Zriedenie vzorky: 5 ml vzorky na výsledných 50 ml.</p> <p style="text-align: center;"><i>Mineralizáty (mokrú mineralizácia kyselinou dusičnou):</i></p> <p>Mineralizát sa preniesie do PTFE odparovacej nádoby a pod infralampou sa odparí do sucha. Suchý zvyšok sa rozpustí v potrebnom objeme 0,1 mol/l HCl. V prípade prítomnosti pevných častíc treba vzorku prefiltrovať alebo tuhé častice nechať usadiť a na analýzu brať len číry roztok nad usadeninou.</p> <p style="text-align: center;"><i>Slepá vzorka (blank):</i></p> <p>Slepá vzorka sa pripraví rovnakým postupom ako vzorka, len namiesto vzorky sa použije voda.</p>

Příloha č. 3

Aplikačný list pre EcaFlow

<p>Elektroda</p> <p>Experimentálne parametre</p>	<p>E56-LMF</p> <p>Galvanostatický mód:</p> 
<p>Záznam</p>	
<p>Vyhodnotenie výsledkov</p>	<p>Technika kalibračnej krivky (odporúčaná), prípadne technika štandardných prídavkov</p>
<p>Metrologické parametre</p>	<p>Koncentračný rozsah: 1,0 - 1000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ Reprodukovateľnosť: 7,5 % pri 50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ Zn v meranom roztoku</p>
<p>Rušivé vplyvy</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Väčšie tuhé častice vo vzorkách môžu upchať prietokový systém a takéto vzorky treba pred meraním prefiltrovať alebo nechať sedimentovať. ▪ Vysoký obsah rozpustených plynov, napr. CO_2 môže spôsobiť zhoršenie správnosti a reprodukovateľnosti výsledkov v dôsledku tvorby bublín v prietokovom systéme. Rozpustené plyny možno odstrániť krátkym povarením alebo evakuovaním meraného roztoku, prípadne ultrazvukom. ▪ Pri meraní Zn rušia vyššie obsahy Cu (približne nad 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$), spôsobujú totiž pokles signálu Zn.
<p>Poznámky</p>	

Příloha č. 4

istran

EcaFlow: Postup merania

1. Zapnúť prístroj *EcaFlow*
2. Zapnúť počítač
3. Odštartovať program **EcaFlow**
4. V okne SETUP zvolíť číslo metódy (Metóda č. x) a potvrdiť klávesou OK alebo ENTER.
5. V prípade, že je pripojený autosampler, vybrať z ponuky možnosť ON. V inom prípade potvrdiť možnosť OFF.
6. Zadať koncentráciu (koncentrácie) kalibračného roztoku (roztokov)
7. Farebne označené hadičky ponoriť do príslušných roztokov:

Modrá	základný elektrolyt
červená	blank, alebo elektrolyt (technika kalibračnej krivky), alebo štandard (technika prídavkov štandardu)
žltá	umelo pripravená vzorka so známou koncentráciou
8. Prítlačné ramienko čerpadla zasunúť do pracovnej polohy (v prípade, ak bolo uvoľnené)
9. V prípade, že je to potrebné, uvoľniť z prístroja hadičky cely, vysať striekačkou tekutinu a vymeniť elektródu.
10. Pod držiak filtra umiestniť malú kadičku a stlačiť gombík *Naplnenie*. Systém sa automaticky naplní príslušnými kvapalinami.
11. Celu zasunúť späť do prístroja, pripojiť hadičky.
12. Stlačiť gombík *Preparácia*. Tým odštartujeme prípravu elektródy na meranie. Tento proces trvá 1 až 12 min.
13. Stlačiť gombík *Štart*. Vykonáme tak 2-3 analýzy umelo pripraveného roztoku vzorky.

Analýzy

1. Pripraviť vzorky – podľa príslušného aplikačného listu
2. Definovať vzorky na analýzu (Setup/Vzorky)
3. Realizácia analýz:
 - Technikou kalibračnej krivky:*
 - Zasunúť (žltú) hasičku vzorky do roztoku štandardu č.1 a stlačiť tlačítko *Start* čím odštartujeme kalibráciu.
 - Po skončení kalibrácie vhodne nastaviť kurzory.
 - Zasunúť (žltú) hasičku vzorky do roztoku vzorky a stlačiť tlačítko *Start*, čím odštartujeme meranie.
 - Po skončení merania pokračujeme s ďalšou vzorkou.
 - Technikou štandardného prídavku:*
 - Zasunúť (žltú) hasičku vzorky do roztoku vzorky a stlačiť tlačítko *Start*, čím odštartujeme meranie.
 - Po skončení merania vhodne nastaviť kurzory

Ukončenie

1. Ukončiť program.
2. Vypnúť prístroj a PC.
3. V prípade predpokladanej dlhšej prestávky (týždeň a viac) vybrať celu a
4. uvoľniť prítlačné ramienko čerpadla.

Pozn.: Ak sa použije mikroporézna elektróda (napr. E56-LMF pre meranie Zn, Cd, Pb, Cu), odporúčame zaradiť aj in-line filter (materiál nylon, 0,54 µm):



Příloha č. 5



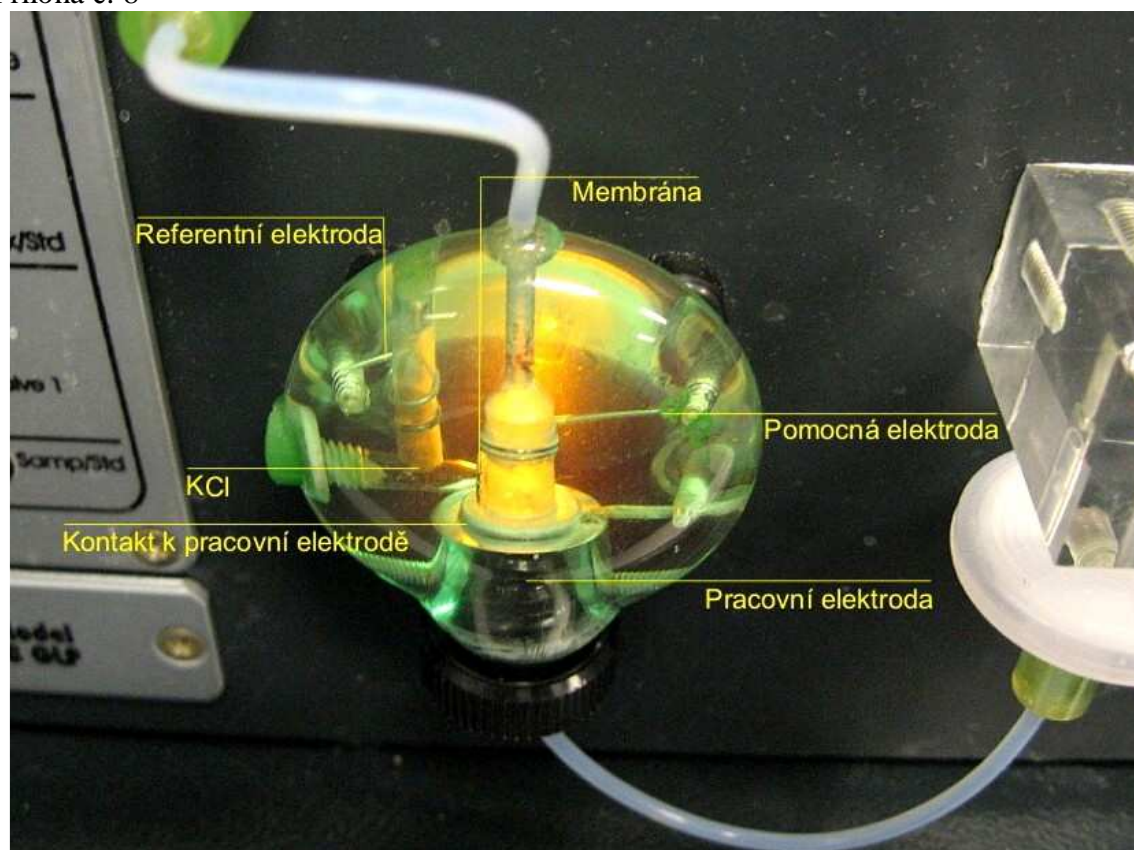
Příloha č. 6



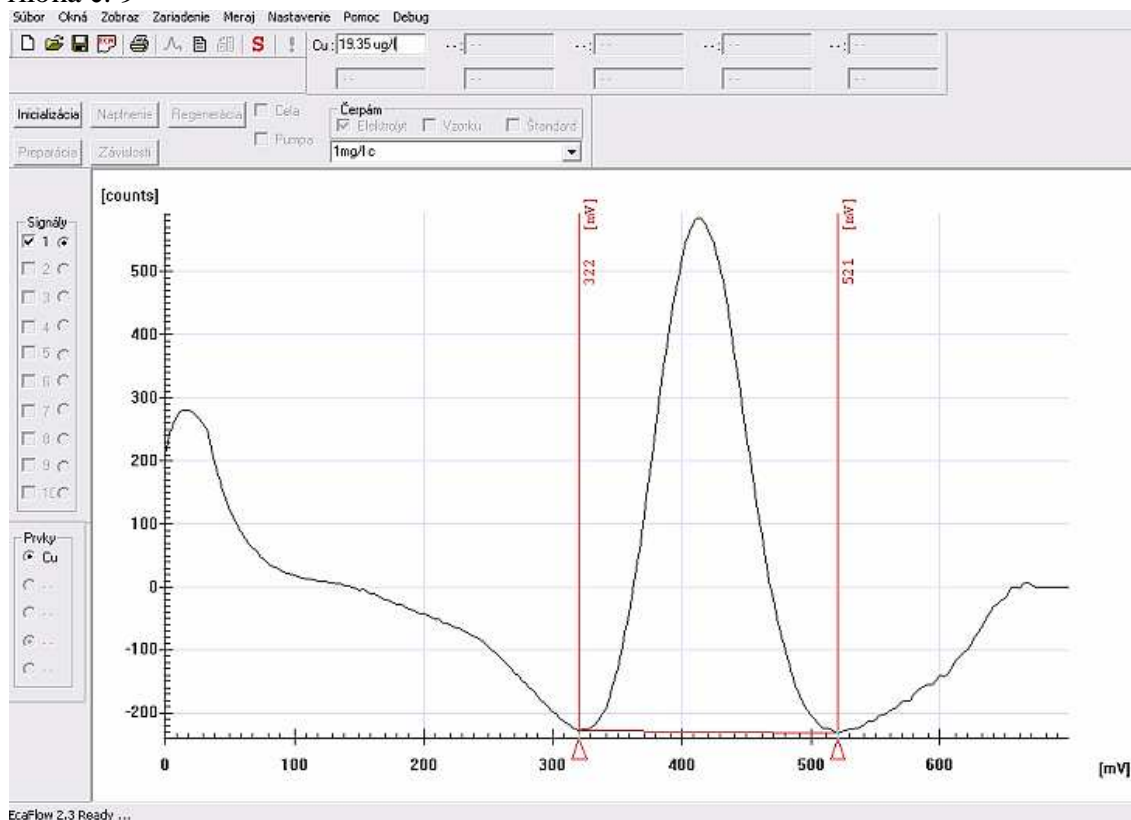
Příloha č. 7



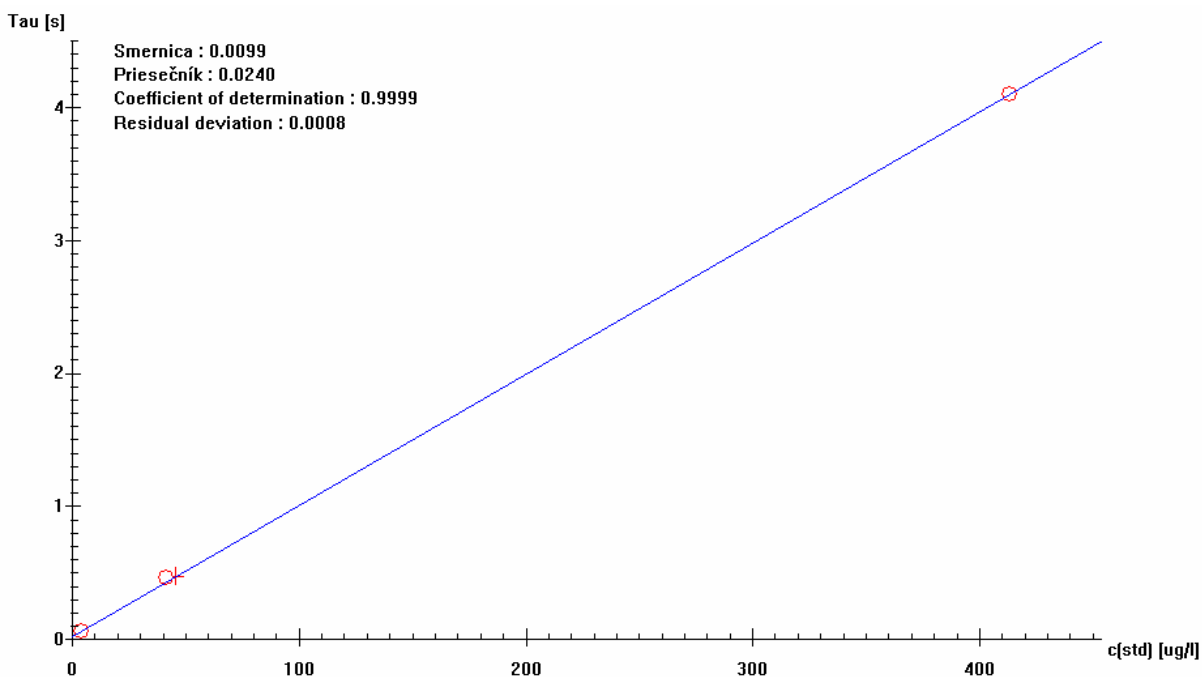
Příloha č. 8



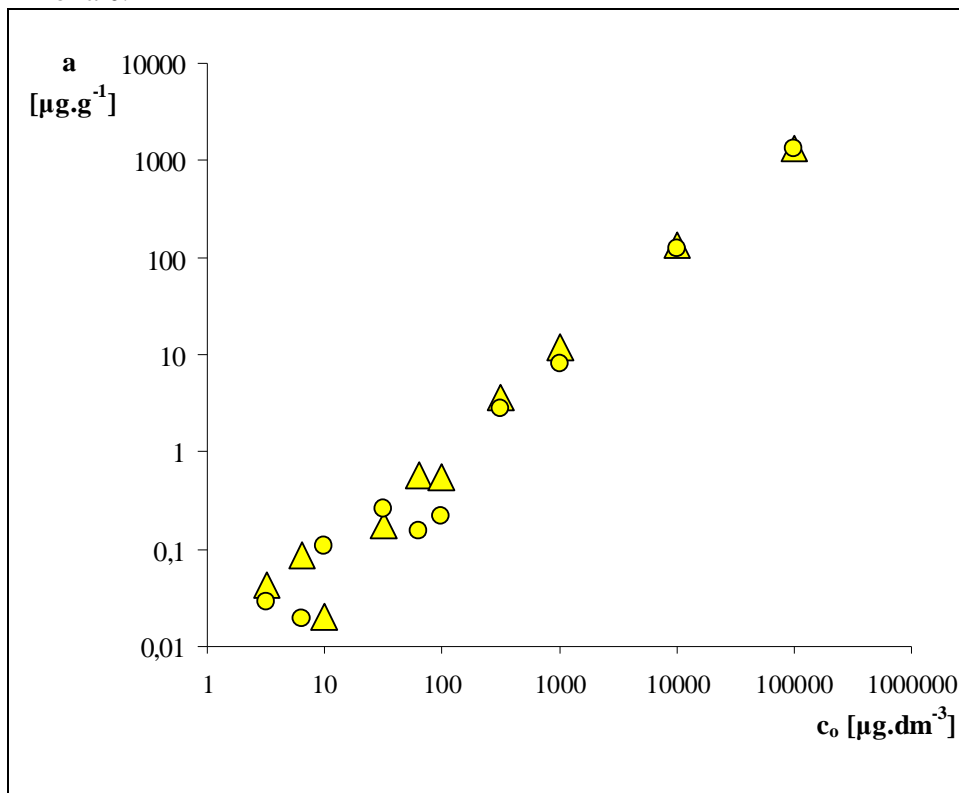
Příloha č. 9



Příloha č. 10



Příloha č. 11



Příloha č. 12

