VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

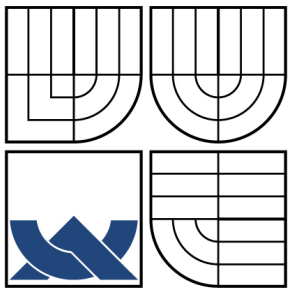
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

DIFÚZE V HUMINOVÝCH GELECH S INKORPOROVANÝMI KOVOVÝMI IONTY

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

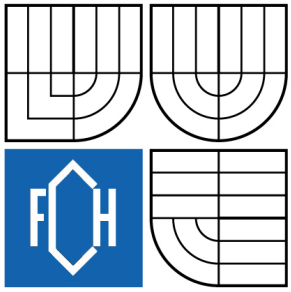
AUTOR PRÁCE Bc. LENKA KRPATOVÁ
AUTHOR

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

DIFÚZE V HUMINOVÝCH GELECH S INKORPOROVANÝMI KOVOVÝMI IONTY

DIFFUSION IN HUMIC GELS WITH INCORPORATED METAL IONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — Bc. LENKA KRPATOVÁ

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — doc. Ing. MARTINA KLUČÁKOVÁ, Ph.D.

SUPERVISOR

BRNO 2008

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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce	**FCH-DIP0129/2007**	Akademický rok: **2007/2008**
Ústav	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka)	**Krpatová Lenka Bc.**	
Studijní program	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí diplomové práce	**doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.**	
Konzultanti diplomové práce	Ing. Petr Sedláček	

Název diplomové práce:

Difúze v huminových gelech s inkorporovanými kovovými ionty

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše - interakce huminových kyselin s kovovými ionty; metody studia difúze.
2. Příprava huminového gelu s kovovými ionty, optimalizace metod studia difúze.
3. Experimentální měření difúzních toků a koncentračních profilů v gelech.
4. Zpracování experimentálních dat.
5. 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.

Bc. Lenka Krpatová	doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.	
student(ka)	Vedoucí práce	Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Hlavním tématem této diplomové práce je studium difúze huminových gelů s inkorporovanou mědí. Huminový gel byl připraven srážením humátu sodného s 5 M chloridem měďnatým. Nejdříve bylo třeba najít vhodné extrakční činidlo, kterým by byla vyextrahována měď z huminového gelu. Získáním závislosti koncentrace měďnatých iontů na čase byl jako nejvhodnější činidlo vybrán chlorid hořečnatý, který se dále použil k vymývání mědi z plátků gelu.

V další části bylo třeba ověřit difúzní metodu, při které neprobíhá reakce v gelu. Výluhy z plátků gelu před a po difúzi byly proměřeny na UV/VIS spektrofotometru. Experiment byl proveden pro časy 3, 12, 24, 48 a 72 hodin. Ze získaných výsledků byl vypočítán difúzní koeficient, do kterého ale nebyl započítávan výsledek pro 72 hodin.

Z difúzního koeficientu byly vypočítány teoretické koncentrační profily, které byly dále srovnány s experimentálně zjištěnými. Profil pro 72 hodin ukazuje, že se nedá použít, protože je zploštělý a koncentrace na okrajích byla nižší než u ostatních. Ostatní teoretické profily se shodují.

ABSTRACT

The main topic of this diploma thesis is the study of diffusion of humic gels with incorporation of copper ions. Humic gel was prepared by precipitation of humate sodium with 5 M copper dichloride. First, it was necessary to find a useful extraction of surfactant that would have extracted copper from humic gel. Magnesium chloride was chosen as optimal surfactant from obtain relation of concentration copper(II) ions on time. Magnesium chloride was used to elution of copper from the slices of the gel.

In next part it was important to verify the diffusion method that reaction in gel was not proceed in. Elution from slices of the gel before and after diffusion were scaled on the UV/VIS spectrophotometer. Experiment was prepared for times 3, 12, 24, 48 and 72 hours. Coefficient of the diffusion was calculated from obtained results, but 72 hours was not counted to the result.¨

From the coeficient of diffusion theoretic concentration profiles were calculated and then they were compared with experimentally results. Profile for 72 hours shows that it was unusable because it was oblate and fringe and concentration was lower than in other profiles. Other theoretic profiles agree.

KLÍČOVÁ SLOVA

huminové kyseliny, gel, difúze, kovové ionty

KEYWORDS

humic acids, gel, diffusion, metal ions

KRPATOVÁ, L. *Difúze v huminových gelech s inkorporovanými kovovými ionty*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 43 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

…….

Poděkování:

Děkuji tímto doc. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. a Ing. Petru Sedláčkovi za poskytnuté rady a připomínky při vypracování diplomové práce

OBSAH

1. ÚVOD 6

2. TEORETICKÁ ČÁST 7

2.1 HUMINOVÉ LÁTKY 7
2.2 HUMINOVÉ KYSELINY 8
2.2.1 Vznik huminových kyselin 8
2.2.2 Struktura huminových kyselin 10
2.2.3 Vlastnosti huminových kyselin 12
2.2.4 Vazebné možnosti huminových kyselin 13
2.2.5 Extrakce kovů z huminových látek 19
2.3 PRINCIP DIFÚZE 19
2.3.1 Matematický popis difúze 21
2.3.2 Fickovy zákony 21
2.4 DIFÚZNÍ KOEFICIENT 23
2.4.1 Difúzní koeficienty v gelech 23
2.4.2 Metoda nekonečného páru 24

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 25

3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE 25
3.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE 25
3.3 POUŽITÉ HUMINOVÉ LÁTKY 25
3.3.1 Příprava huminových kyselin z lignitu 25
3.3.2 Příprava gelu huminových kyselin s inkorporovanou mědí 25
3.4 EXTRAKCE MĚDI Z HUMINOVÉHO GELU 26
3.5 IČ SPEKTROFOTOMETRIE 26
3.6 DIFÚZE 27

4. VÝSLEDKY A DISKUZE 28

4.1 ELEMENTÁRNÍ ANALÝZA 28
4.2 EXTRAKCE MĚDI Z HUMINOVÉHO GELU 28
4.3 IČ SPEKTROFOTOMETRIE 30
4.4 DIFÚZNÍ EXPERIMENTY 32

5. ZÁVĚR 37

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 38

7. POUŽITÉ SYMBOLY 41

8. PŘÍLOHY 42

1. ÚVOD

Huminové látky tvoří širokou skupinu organických látek vznikajících rozkladem organismů. Vyskytují se ve všech vodách, půdách a sedimentech ekosféry. Tyto látky jsou rozpustné v louzích, solích a organických rozpouštědlech. Jsou světle žluté až tmavohnědé barvy. Jejich molekulová hmotnost, elementární složení, struktura a pozice funkčních skupin závisí na původu a stáří materiálu.

Významnou složku huminových látek tvoří huminové kyseliny, které nejsou chemickým individuem, ale polydisperzní směsí látek, jejichž struktura není doposud zcela objasněna. Patří do skupiny organických sloučenin s cyklickou stavbou a vlastnostmi kyselin. Jejich kyselost je způsobena karboxylovými skupinami COOH, které se spolu s fenolickými OH skupinami významně podílí na jejich reaktivitě. Protože rozpustnost huminových kyselin ve vodě je velmi omezená, vyskytují se v přírodě převážně v pevném stavu a fungují jako sorbenty. Jejich sorpční schopnosti jsou spoluzodpovědné za samočistící schopnost půdy. Huminové kyseliny jsou schopny vázat látky jak hydrofilní, tak hydrofobní. Tento charakter, spolu s koloidními vlastnostmi, zajišťuje huminovým kyselinám důležité postavení při transportu organických a anorganických látek znečišťující životní prostředí. Další významnou vlastností huminových kyselin je jejich adsorpční schopnost tvorby stabilních komplexů s kovy.

Předložená diplomová práce je věnována studiu difúze v huminových gelech s inkorporovanými kovovými ionty. Celá řada autorů se věnuje sorpčním schopnostem pevných huminových kyselin nebo huminových solů. Studium difúze v hydrogelových formách huminových sloučenin poskytuje cenné doplňkové informace k těmto klasickým sorpčním experimentům, protože modeluje transport sorbentu v matrici, která dobře simuluje přirozeně se vyskytující huminové koloidní formy; huminové sloučeniny se vyskytují v prostředích s vysokým obsahem kyselých vod (půdy, říční sedimenty) a tedy ve formě nabotnalého gelu.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Huminové látky

Huminové látky tvoří širokou skupinu organických sloučenin vznikajících rozkladem organismů. V důsledku velkého počtu rozdílných organických sloučenin v živých organismech vedou jejich degradační a rekombinační procesy téměř k nekonečnému počtu molekul s širokým rozsahem vlastností. [1]

Huminové látky se dělí do tří skupin podle odolnosti k mikrobiálnímu rozkladu a jejich rozpustnosti v kyselinách a zásadách:

huminové kyseliny – nerozpustné v kyselém prostředí (pH < 2), ale jsou rozpustné při vyšších hodnotách pH. Mají tmavší barvu. Jsou rozpustné v alkáliích, v kyselinách se sráží. Při nízkých hodnotách pH dochází k protonaci karboxylových skupin a stávají se tak nerozpustnými. Jsou koloidní soustavou s vysokou sorpční schopností.

fulvinové kyseliny – rozpustné při jakémkoli pH, mají nejnižší molekulovou hmotnost a nejsvětlejší barvy. Mají vyšší obsah kyslíku ve funkčních skupinách na jednotku hmotnosti než huminové kyseliny a huminové složky, obsahují více karboxylových, fenolických a karbonylových skupin (příčina vyšší rozpustnosti fulvinových kyselin při všech hodnotách pH), jsou méně aromatické. Z důvodu rychlé mineralizace je obsah těchto kyselin nižší v půdách s vysokou biologickou aktivitou.

huminy – nerozpustné v kyselých a zásaditých roztocích. Mají nejvyšší molekulovou hmotnost a tmavou barvu. Jejich chemická struktura a vlastnosti jsou podobné huminovým kyselinám. Nerozpustnost vychází z pevné vazby s anorganickou půdou a vodními složkami.

Důležitou vlastností, kterou mají všechny huminové látky, je odolnost vůči mikrobiální degradaci a schopnost tvorby stabilních, ve vodě rozpustných a nerozpustných solí, komplexů s kovovými ionty a hydroxidy. Reakce s jílovitými nerosty často ukázaly, že mohou být i toxickými polutanty. [2], [3], [4]

2.2 Huminové kyseliny

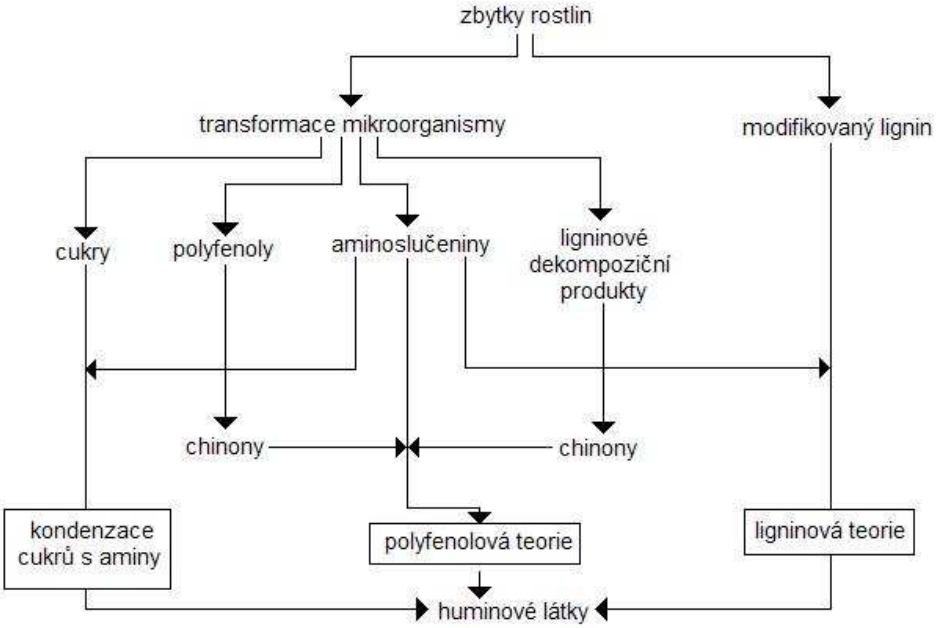
2.2.1 Vznik huminových kyselin

Huminové látky se vyskytují ve všech půdách, vodách a sedimentech ekosféry, kde vznikly rozkladem rostlinných a živočišných tkání. Huminové kyseliny jsou hlavní součástí rašeliny, hnědého uhlí, v menší míře se vyskytují i v černém uhlí. [2] Huminové látky se vyskytují od stopového množství v písku a v jílu až po desítky procent v hnědém uhlí, lignitu, rašelině. Procentuální obsah huminových frakcí v humusu se liší podle typu půdy, např. humus pralesních půd obsahuje vyšší podíl fulvinových kyselin, ale humus rašelinišť je tvořen převážně huminovými kyselinami. Poměr obsahu huminových a fulvinových kyselin v půdě závisí také na hloubce odběru vzorku.

Mnoho let se vědci domnívali, že huminové látky (huminové a fulvinové kyseliny) jsou odvozeny z ligninu. Stavební jednotkou ligninu je různě substituovaný fenylpropan. Substituentem může být hydroxylová –OH, methoxylová $–OCH_3$, karbonylová >C=O skupina nebo oxidací alifatických stran řetězců vzniknou karboxylové skupiny –COOH. Při oxidaci reaguje s amoniakem za vzniku kondenzačních produktů, ve kterých se dusík stává součástí cyklických forem. Lignin není zcela zužitkován mikroorganismy a jeho zbytky se hromadí v rostlinném materiálu. Tato teorie vzniku huminových látek se nazývá ligninová. [5]

V polovině 20. století byla ligninová teorie vzniku humusu odmítnuta a byla akceptována tzv. polyfenolová teorie. V tomto případě fenolové aldehydy a kyseliny, uvolněné z ligninu působením mikroorganismů, projdou enzymatickou přeměnou na chinony. Jsou to sloučeniny, které vznikají oxidací fenolů, mají porušený aromatický kruh. Polymerizují v přítomnosti aminosloučenin, ale i bez nich, za tvorby huminových makromolekul. Polyfenoly mohou být syntetizovány mikroorganismy i z nelignitových zdrojů, např. celulózy. Polyfenoly jsou pak enzymaticky oxidovány na chinony a přeměněny na huminové látky.

Další možností je vznik huminových látek kondenzací aminosloučenin s redukujícími cukry. [6] Když Sprengel začal v roce 1820 zkoumat v oblasti chemie huminových látek, předpokládalo se, že huminové látky jsou odvozeny z jednoduchých cukrů. Roku 1870 byla teorie zpochybněna, podařilo se syntetizovat huminové látky i z nesacharidických prekurzorů. Nicméně je tato teorie dosud akceptována. Redukující cukry a aminy neenzymaticky polymerizují a výsledkem jsou dusíkaté polymery, tato reakce probíhá v půdě za běžných podmínek velice pomalu, může však být urychlena prudkými drastickými změnami v půdě (mráz, zavlažování,...) a přítomností látek s katalytickými účinky. toto však může být urychleno prudkými drastickými změnami v půdě (mráz, zavlažování,...) a přítomností látek s katalytickými účinky. Důležitým bodem této teorie je předpoklad vzniku huminových látek ze zdrojů, které jako boční produkty mikrobiálního metabolismu vznikají v půdě ve velmi hojném počtu.



Obr. 1: Mechanismy vzniku huminových látek v půdě

Procesy přeměny organických látek v půdě mají přímý vliv na molekulární strukturu huminových kyselin. Uhlovodíky a proteiny zde dodávají energii mikroorganismům, které je prostřednictvím vlastních enzymů rozkládají, což nazýváme autolýzou, a produkují aminokyseliny, peptidy a amoniak. Lignin a ostatní fenolické složky jsou podrobeny řadě reakcí, které jsou zahájeny oxidativní degradací, následuje demethylace a dehydratace s průvodními reakcemi vedoucími k tvorbě většího množství aromatických látek, dimerizacemi a polymerizacemi. Polymery jsou degradovány na oxid uhličitý a vodu nebo transformovány z cyklických fragmentů na alifatické sloučeniny, které mohou sloužit jako energetické zdroje mikroorganismů. Během těchto procesů může docházet i ke kondenzačním reakcím amoniaku, aminokyseliny a peptidů. [4]

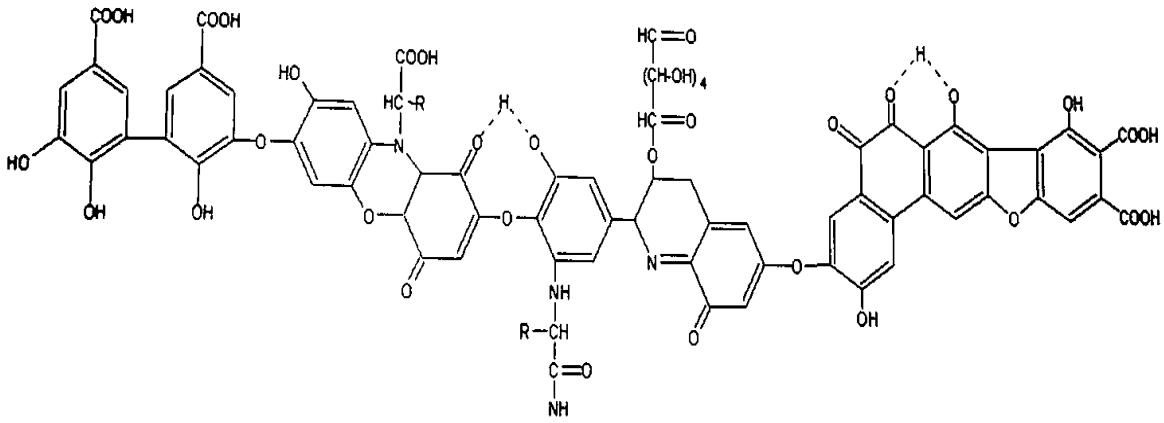
V průběhu tvorby se huminové látky vlivem mikroorganismů zrudňují nebo se mění na uhelné produkty, podle podmínek prostředí. Karbonizace je důsledkem ztrát slabě vázaných polysacharidických a proteinových zbytků vnějších řetězců a kyslíkatých funkčních skupin, především karboxylových, fenolických a hydroxylových. Tyto přeměny jsou doprovázeny zvýšením obsahu uhlíku a snížením obsahu kyslíku. Dalšími přeměnami se snižuje obsah dusíku a nerozpustnost v alkáliích. [4]

2.2.2 Struktura huminových kyselin

Huminové kyseliny mění své složení v závislosti na jejich původu, výskytu a metodě extrakce. Lze je charakterizovat jako látky, jejichž základními strukturními jednotkami jsou aromatické cykly bi- nebo trifenolických typů, na které jsou navázány skupiny:

- hydroxylová –OH,
- karboxylová –COOH,
- methylová –CH_3,
- alkoxy –O–,
- aminová sekundární –NH–,
- aminová terciární =N–,
- sulfidová –S–.

Huminové láky mají kostru složenou z alkylaromatických útvarů, spojených zejména skupinami kyslíku a dusíku, přičemž hlavními funkčními skupinami jsou karboxylová skupina, hydroxyly alkoholů a fenolů, ketony a chinoidní skupiny. [2]



Obr. 2: Struktura huminové kyseliny podle Stevensona [4]

Rozsah elementárního složení huminových látek je poměrně úzký. Huminové kyseliny obsahují více vodíku, uhlíku, síry a méně kyslíku než fulvinové kyseliny.

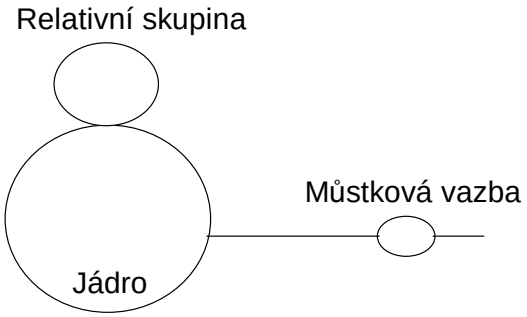
Tabulka 1: Průměrné elementární složení huminových kyselin podle [2] *v atomových procentech*

Prvek	Obsah [%]
Uhlík	30–40
Kyslík	15–22
Vodík	32–40
Dusík	0,59–2,3
Síra	0,25–0,51
Fosfor	0–0,08

Z rozdílu celkového obsahu kyslíku v huminových kyselinách a obsahu kyslíku v karboxylových a hydroxylových skupinách vyplývá, že část kyslíku je vázána ještě jiným způsobem. Z dalších atomových skupin byla dokázána methoxy– a karbonylová skupina. Přibližně 85 % z celkového množství kyslíku je obsaženo ve funkčních skupinách, zbývající kyslík je pravděpodobně vázán v cyklické formě (furanový kruh). Reakce s bromem dokazuje přítomnost dvojných vazeb v molekule huminových kyselin. [7]

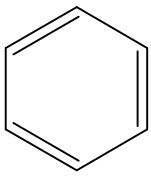
Huminové kyseliny můžeme považovat za chemické látky složené ze základních jednotek, které vznikají kondenzací nebo polymerací nejjednodušších základních složek, které jsou spojené přímo nebo můstkovou vazbou.

Schématicky:



Například: relativní skupina: –OH

jádro:



můstková vazba: –O–

Jádro může být tvořeno šestičlenným kruhem, na němž jsou reaktivní skupiny. Jednotlivá jádra jsou spojena např. kyslíkovou vazbou. Asi deset těchto nejjednodušších složek tvoří

základní jednotku. Jádra se mohou skládat ze šesti nebo pěti atomů, případně mohou být kondenzována. Můstkové vazby vážou jednotlivá jádra. Kromě kyslíku to mohou být i skupiny –S–, –NH– nebo $–CH_2–$.

Analýzu funkčních skupin vyskytujících se ve struktuře huminových kyselin lze provádět např. pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Kromě FT–IR spektroskopie existují i další instrumentální metody pro analýzu funkčních skupin v huminových kyselinách: nukleární magnetická rezonance, elektronová paramagnetická rezonance, plynová chromatografie, hmotnostní spektrometrie a potenciometrická titrace. [4]

2.2.3 Vlastnosti huminových kyselin

Huminové kyseliny jsou směsí různých složek lišících se svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Huminové kyseliny nejsou chemická individua. Jsou to amorfní látky, které se mohou dále dělit na frakce lišící se velikostí částic a elementárním složením. Z roztoků se srážejí kyselinami jako tmavohnědé sraženiny. V ethanolu jsou nerozpustné. Huminové kyseliny jsou slabě disociované vícesytné organické kyseliny s hodnotami disociačních konstant do prvního stupně v rozmezí asi od 10^{-4} do 10^{-5}. Jejich roztoky mají hodnotu pH kolem 3,5 v závislosti na koncentraci. Huminové kyseliny se chovají jako micelární koloidy. Koloidní částice mají záporný náboj a izoelektrický bod leží v kyselé oblasti. V silně alkalickém prostředí tvoří převážně pravé roztoky. Ke koagulaci může docházet již v přírodních vodách s velkou koncentrací vápníku a hořčíku. Proto bývá v těchto vodách koncentrace huminových látek velmi nízká. K agregaci dochází v kyselém prostředí. [8]

Přítomnost huminových látek ve vodě se projevuje jejím zbarvením a případně i pachutí. Huminové látky zbarvují vodu žlutě až hnědě. Barevný odstín závisí na koncentraci huminových látek a na hodnotě pH vody. Čím vyšší je hodnota pH, tím je barva tmavší. Díky přítomnosti většího počtu karboxylových a fenolových skupin získávají huminové kyseliny schopnost tvořit komplexy, které jsou příčinou větších koncentrací kovů v huminových vodách. Kovy jsou pak snáze vyluhovatelné z půd a sedimentů.

Vzhledem k uvedeným vlastnostem jsou huminové látky v pitných, užitkových a provozních vodách nežádoucí. Vadí zejména v těch odvětvích průmyslu, kde mohou znehodnocovat kvalitu výrobků jejich zbarvením, např. v textilním a papírenském průmyslu. Z hygienického hlediska jsou málo závadné. Za prahovou koncentraci z hlediska toxicity pro teplokrevné živočichy se považuje jejich koncentrace v pitné vodě asi 100 $mg.dm^{-3}$. Přímá škodlivost se projevuje schopností těchto látek vázat se na sérumproteiny – albuminy, globuliny a fibrinogen, tedy bílkoviny krevní plazmy. [8]

Z technologického hlediska spočívá problém huminových látek při úpravě vody v tom, že koagulací jsou odstraňovány především vysokomolekulární huminové látky, u nízkomolekulárních je účinnost podstatně menší a některé frakce nelze z vody odstranit vůbec.

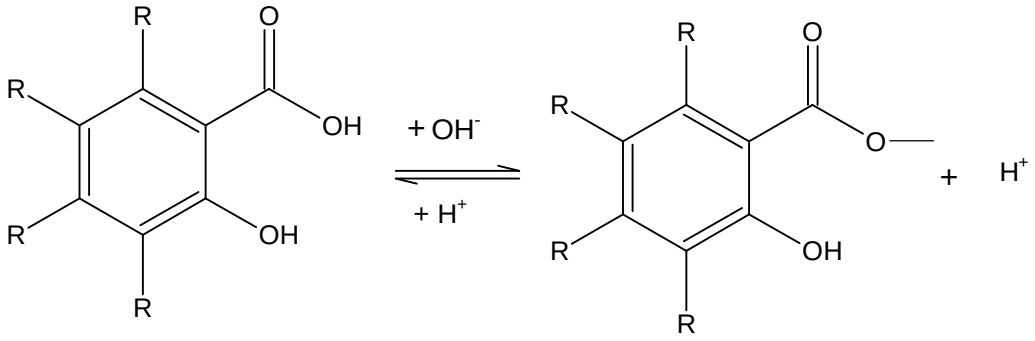
Charakteristickou vlastností huminových látek je heterogennost, podmíněná přítomností složek v různém stupni humifikace humusotvorného materiálu s nestejným chemickým složením. Heterogennost určuje kolísání vlastností huminových látek, a proto i možnost jejich rozdělení na víc složek a frakcí, které sice mají shodnou stavbu, ale odlišují se prvkovým složením, stupněm disperzity, rozpustností, pohyblivostí a funkcí v půdě.

2.2.4 Vazebné možnosti huminových kyselin

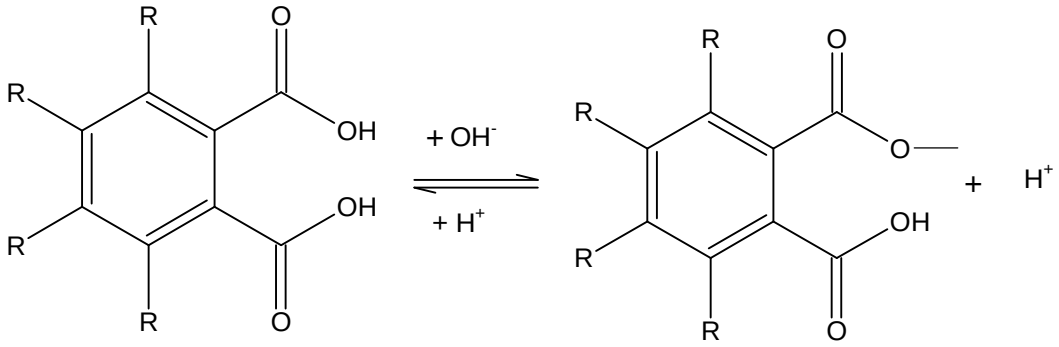
Huminové kyseliny představují komplex struktur s karboxylovými a fenolickými skupinami, které jsou vhodné jako funkční skupiny pro interakce se sloučeninami přechodných prvků. Obsahují mnoho různých vazebných míst pro atomy přechodných kovů s různou vazebnou silou. Tato schopnost může být využita pro odstranění těchto prvků z okolního prostředí.

Pro interakci huminových kyselin s ionty přechodných kovů jsou tedy nejdůležitější karboxylové a fenolické OH skupiny, které vytvářejí možná místa k navázání kovových iontů, tzv. bifunkční koordinační místa. [9]

V huminových kyselinách to jsou salicylové:

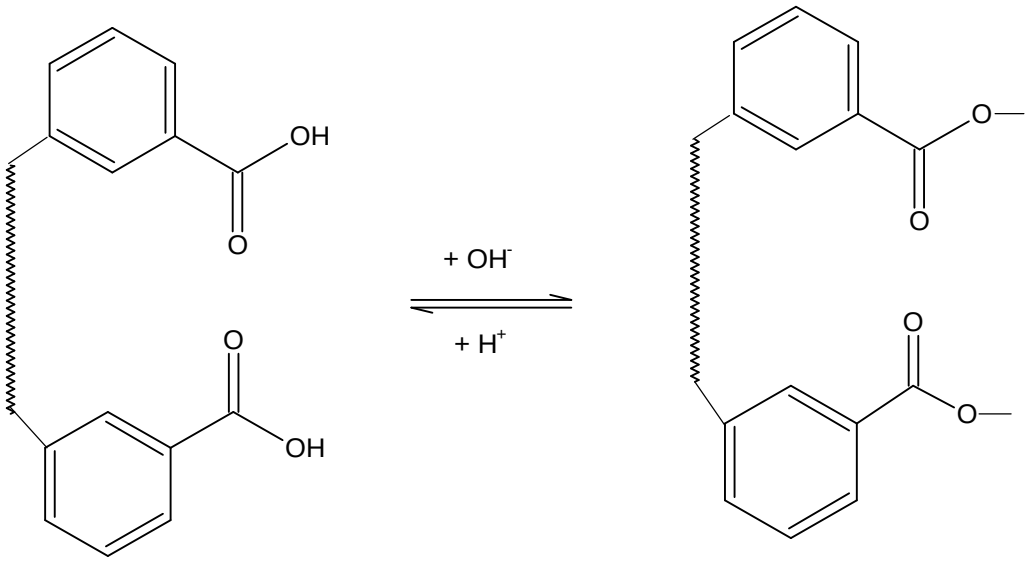


nebo dikaboxylové typy:



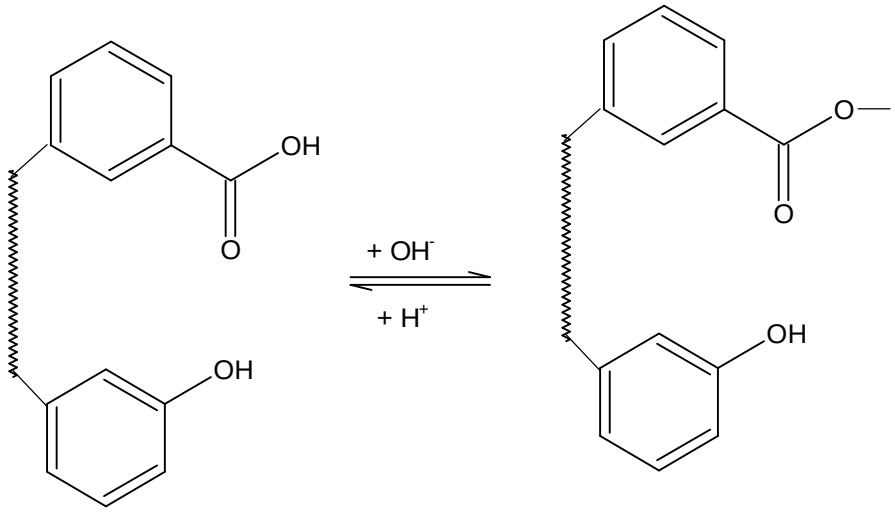
Dalšími možnostmi jsou:

dvě karboxylové skupiny na různých jádrech jedné makromolekuly:

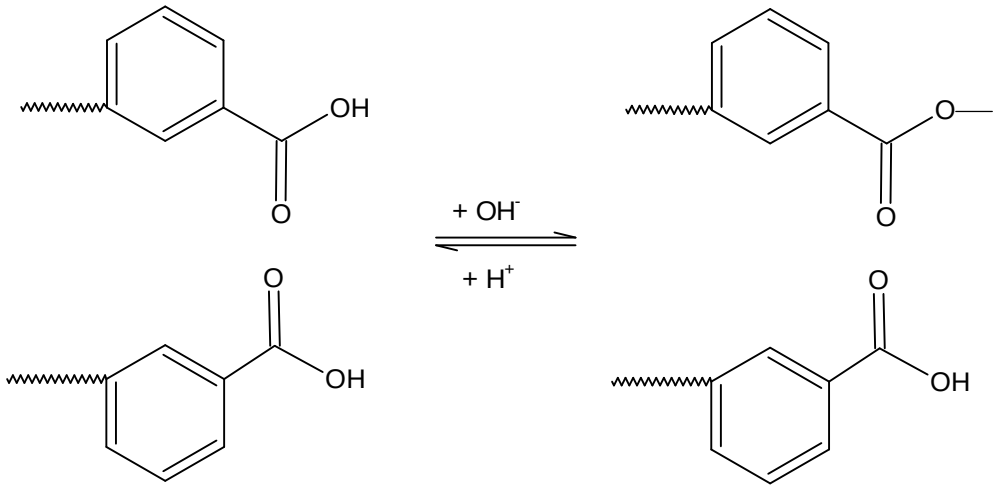


pravidelně se opakující jednotky makromolekuly

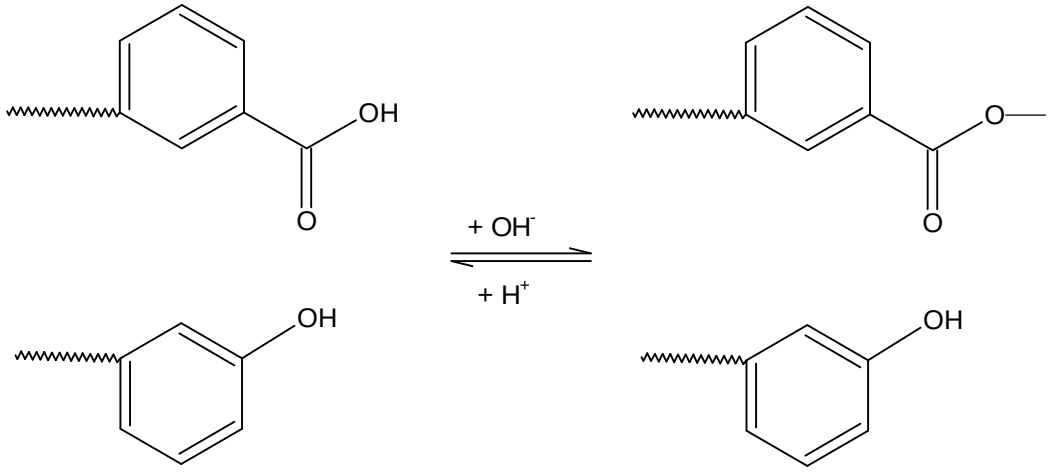
b) karboxylové a fenolické skupiny na různých jádrech jedné makromolekuly:



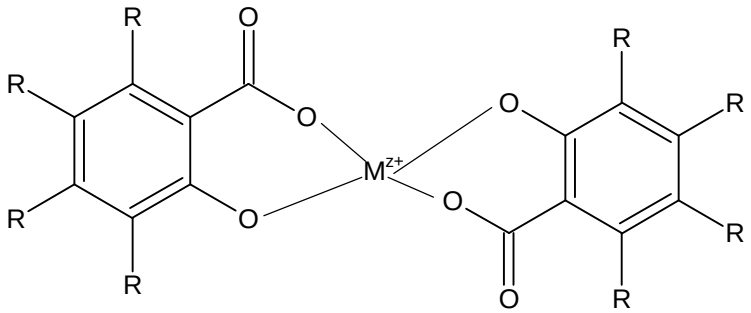
c) dvě karboxylové skupiny na různých polymerních makromolekulách:



d) karboxylové a fenolické skupiny na různých polymerních makromolekulách:



Ionty přechodných prvků se také mohou vázat na jednu reaktivní skupinu a vytvářet tak slabší komplexní sloučeniny. Tvorba komplexů, při nichž je přechodný kov současně vázán ke dvěma bifunkčním ligandům, je však málo pravděpodobná:



Z výsledků EPR měření komplexů různých přechodných prvků dále vyplývá:

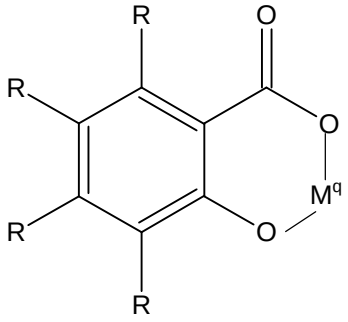
a) přechodné prvky se na huminové látky váží převážně silnými kovalentními vazbami,

b) na těchto vazbách se podílejí hlavně kyslíkové atomy z karboxylových, případně fenolických skupin,

c) v huminových látkách je mnoho vazebných míst s různou silou vazby, tato místa se postupně zaplňují, proto jsou huminové látky schopné odstraňovat nežádoucí ionty přechodných prvků,

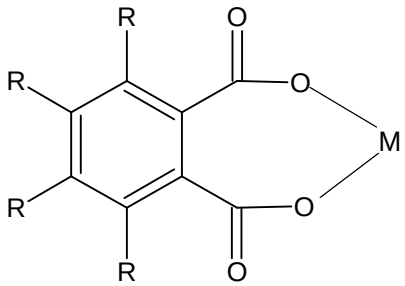
d) se zvyšováním pH se zvyšuje pravděpodobnost vazby přechodného prvku s huminovou látkou. [9]

Karboxylová skupina se jeví jako nejvhodnější pro interakci s kovy. Tato schopnost se zvyšuje v přítomnosti fenolické skupiny v orto-poloze vzhledem ke karboxylové skupině:

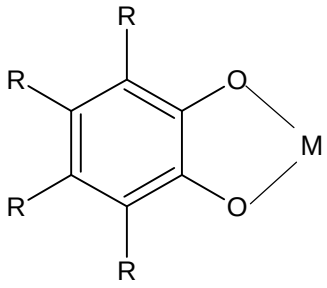


Toto uspořádání funkčních skupin je vhodné pro vytvoření silných komplexů s vysokými konstantami stability. Pokud je fenolická skupina v poloze meta nebo para vzhledem ke karboxylové skupině, ke vzniku komplexu nedojde.

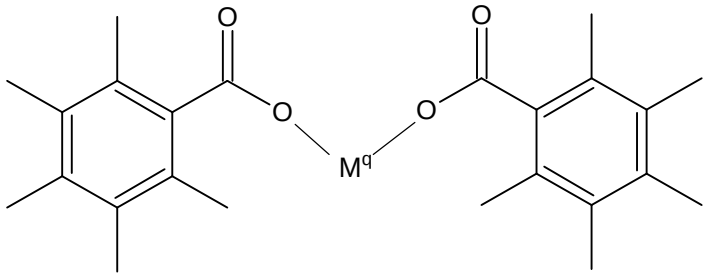
Komplexní částice se nazývá chelát, jestliže dvoudonorový a vícedonorový ligand vytváří komplexní částici a jeho donorové atomy jsou poutány k jedinému středovému atomu. Nižší chelatující efekt je také v případě, že dvě karboxylové skupiny jsou vzájemně v orto-poloze:



Vazba kovu na dvě fenolické skupiny v orto-poloze je slabší kvůli relativně nízké vazebné energii fenolického kyslíku s kovy při vytváření poměrně napnutého pětičlenného chelatujícího kruhu:



V případě dvou karboxylových skupin vázaných ke dvěma různým molekulám vede interakce ke vzniku silné vazby huminová kyselina – kov:



V experimentu zaměřeném na adsorpci kovových iontů na rašelinu, uhlí a huminové kyseliny se autoři práce [10] zaměřují na iontově výměnnou kapacitu pevných a gelových forem huminových kyselin z hnědého uhlí pro 17 kovových iontů. Adsorpce kovových iontů prováděli z jednosložkových i vícesložkových roztoků. Zjistili, že největší afinitu huminovým kyselinám prokazovaly ionty olova, stříbra, rtuti, mědi, barya a kadmia. IČ spektra ukázala, že k navázání iontů je požadováno vyšší pH roztoků a vyšší podíl karboxylových skupin na huminových kyselinách. Adsorbovaná množství Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+} a Mn^{2+} iontů na gely huminových kyselin byla jen nevýrazně vyšší ve srovnání s množstvím adsorbovaným na pevné huminové kyseliny. Rozdíly v adsorbovaném množství mohou být také způsobeny rozdílným pH roztoků. Ze směsi Ag^{+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} se nejvíce adsorbovaly Ag^{+} ionty, adsorbované množství Cd^{2+} bylo pouze 1 %. Bylo zjištěno, že suma Pb^{2+} a Ag^{+} iontů je dvakrát vyšší než množství adsorbované z jednosložkového roztoku. U směsi Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+} a Mg^{2+} zaujímaly 95 % z celkového adsorbovaného množství olovnaté ionty. Ze směsi Cd^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+} a Ni^{2+} se nejvíce adsorbovaly Cu^{2+} a Fe^{2+} ionty, adsorpce Ni^{2+} iontů byla zanedbatelná. Celková množství kovových iontů adsorbovaná z vícesložkových roztoků jsou vyšší nebo alespoň stejná jako množství adsorbovaná z jednosložkových roztoků. Huminové kyseliny se projevují jako selektivní adsorbenty olovnatých iontů z vícesložkových roztoků. Přednostně adsorbovány jsou také stříbrné ionty. Gel huminových kyselin adsorboval přednostně hlinité a chromité ionty.

Stabilita komplexů klesá podle [8] v pořadí: $Fe^{3+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, naproti tomu autoři reference [9] stanovili řadu stability $Cu^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+} > Cd^{2+} \approx Mg^{2+} \approx Ca^{2+}$. Rozpustnost komplexů huminových kyselin s kovy závisí na hmotnostním poměru obou složek. Rozpustnost je tím menší, čím větší je obsah kovu viz [8]. Huminové látky jsou významným prekurzorem trihalogenmethanů a dalších chlorderivátů, které se dostaly do vody při její úpravě chlorací. Efektivita interakce huminových kyselin s přechodnými prvky se zvyšuje v alkalickém prostředí (viz [9]).

Autoři práce [11] použili jako adsorbent australské hnědé uhlí. Adsorbovala se směs Cu, Co, Ni, Zn, Mn a Pb acetátů (octanů). Uhlí bylo selektivní pro Pb^{2+} a Cu^{2+} ionty. Při adsorpci z jednosložkových roztoků má uhlí dvakrát větší iontově výměnnou kapacitu než při adsorpci z vícesložkových roztoků. U iontů Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} a Na^{+} se výměnná kapacita surového hnědého uhlí zvyšuje s rostoucím pH, zatímco u Cd^{2+}, Hg_2^{2+} a Pb^{2+} iontů má kapacitu nejnižší. [12]

V práci [13], [14] byly studovány výměnné vlastnosti surového hnědého uhlí a hnědého uhlí předem zahřátého na 100–300°C. Použili vodné roztoky iontů Li^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}. Co^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{2+} a Zn^{2+} s přídavkem a bez přídavku alkoholu. Alkohol výrazně zvýšil adsorpci nikelnatých a kobaltnatých iontů.

Studium kinetiky a mechanismu adsorpce Fe^{2+} iontů na nigerijské hnědé uhlí ukázalo, že množství adsorbovaných iontů se zvyšuje s rostoucí koncentrací iontů a s rostoucím pH roztoku. [15]

Autoři práce [16] použili roztoky solí kovů a potenciometrickou titraci pro určení iontově výměnné kapacity huminových kyselin extrahovaných z lignitu. Retenční kapacita huminových kyselin klesá v pořadí $Fe^{3+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mg^{2+}$, což dobře odpovídá výše uvedené řadě stability komplexů huminových kyselin, zjištěné autory reference [8].

Výzkum adsorpce a desorpce Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} a Fe^{2+} iontů na rašelině ukázal, že ionty s vyšším valenčním číslem, vyšší atomovou hmotností a nižším ionizačním potenciálem mají nejvyšší hodnoty iontově výměnné kapacity. [17]

Podle NICA, matematického modelu popisujícího reakci kovových iontů a huminových kyselin z rašeliny, je většina Cd^{2+} a Ca^{2+} iontů v rozmezí pH 6–8 vázána ke karboxylovým skupinám. Při pH 10 reaguje přes 50 % iontů s fenolickými skupinami. V případě Cu^{2+} iontů jsou fenolické skupiny důležité v celé oblasti pH (2–10). [18]

Podle Manunza [19] klesá afinita huminových kyselin ke kovovým iontům v tomto pořadí: $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Mn^{2+} >> Cd^{2+}$. Ionty Cd^{2+} jsou vázány pouze s karboxylovými skupinami, zatímco ionty Cu^{2+} reagují s karboxylovými i fenolickými skupinami.

Podle ostatních se afinita huminových kyselin ke kovovým iontům snižuje v pořadí: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$. Zvýšená afinita Pb^{2+} iontů se přičítá jejich schopnosti snadno tvořit komplexy. Adsorpce Cu^{2+} a Pb^{2+} iontů nezávisí na iontové síle roztoku. [20]

Jin [21] adsorboval kovové ionty na huminové kyseliny z jednosložkových a vícesložkových roztoků. V případě jednosložkových roztoků klesá afinita iontů v pořadí: $Cr^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ag^{+} = Cd^{2+} = Co^{2+} = Li^{+}$, v případě směsí se řada liší $Cr^{3+} >> Pb^{2+} > Cu^{2+} = Ag^{+} = Cd^{2+} = Li^{+}$. Adsorbovaná množství ze směsí jsou menší než z jednosložkových roztoků.

Z výše uvedeného vyplývá, že názory na strukturu sloučenin huminová kyselina-kov se liší a úloha funkčních skupin není zcela objasněna. Neshody mohou být způsobeny rozdíly ve

struktuře jednotlivých huminových kyselin, různými podmínkami adsorpce a odlišnými metodami výzkumu.

2.2.5 Extrakce kovů z huminových látek

Extrakci kovů z půdní hmoty nebo kovů předem nasorbovaných na huminové látky se věnuje řada autorů. Roztoky NH_4NO_3 a CH_3COONH_4 použité jako činidla pro extrakci iontově výměnných forem kovu (nepufrovanou resp. pufrovanou extrakci), EDTA jako komplexační extrakční činidlo a HCl jako činidlo pro kyselou extrakci používají autoři [22]. Biodostupnost těžkých kovů se stanovuje z množství kovu extrahovaného z půd, které korelují s množstvím extrahovaným ze vzorků rostlin na těchto půdách. 100% účinnost extrakce Cu^{2+} iontů v přítomnosti huminových kyselin pomocí diethyldithiokarbamátu (DDTC), v případě iontů Fe^{3+} bylo pro úplnou extrakci třeba použít pyrrolidinthiokarbamát amonný (APDC) byla zjištěna ve [23]. Autoři [24] studovali účinnosti různých činidel pro kovy, které byly předem nasorbovany na huminové kyseliny. 100% účinnost extrakce Cu^{2+} iontů byla dokázána pro 0,5 M HCl a 1 M HNO_3.

Existují činidla, která jsou používána pro sekvenční extrakci kovových iontů z půdní hmoty. Tessiera [25] rozděluje dle síly činidla extrahované množství kovu na 5 frakcí: iontově výměnnou frakci (extrakce pomocí $MgCl_2$), ionty vázané na půdní uhličitany (extrakce $NaCOONH_4$), na oxidy železa a manganu (extrakce NH_2OH–HCl v kyselině octové), frakci vázanou na půdní organickou hmotu (extrakce H_2O_2 v HNO_3 a následně CH_3COONH_4) a frakci residuální (extrakce směsí HF a $HClO_4$).

Selektivní sekvenční extrakce podle Zeiena a Bruemera [26] používá tyto extrakční činidla: NH_4NO_3 (mobilní těžké kovy), CH_3COONH_4 (lehce přístupné těžké kovy), NH_2OH–HCl + NH_4OAc (kovy vázané na Mn–oxidy), NH_4–EDTA (kovy vázané na organickou hmotu), NH_4–oxalát (kovy vázané na amorfní Fe–oxidy), kyselina askorbová + NH_4–oxalát (kovy vázané na krystalické Fe–oxidy) a HNO_3+$HClO_4$ (reziduální frakce).

Se zvyšujícím pH půdy se zvyšují její sorpční schopnosti vzhledem k těžkým kovům a také klesá množství kovu, které může být vyextrahováno. Autoři reference [27] potvrdily postupné snižování 0,1 M HCl – extrahovatelného množství Cu a Zn jako důsledek přidávání CaO. Výsledky sekvenční extrakce potvrdily postupné snižování obsahu iontově výměnné formy za současného zvyšování formy vázané na organickou hmotu, což potvrzuje hlavní vliv půdní organické hmoty na pH dependentní sorpci kovových iontů.

2.3 Princip difúze

Přestup látky se uskutečňuje jako relativní mikroskopický transport částic některé složky směsi určitým směrem v navenek nehybné fázi (tj. ve fázi, která se jako celek nepohybuje). Je důsledkem přirozeného pohybového stavu částic a nazývá se molekulová difúze, zkráceně difúze [28], která je způsobena neuspořádaným pohybem molekul. Na základě Brownova

pohybu mění molekuly v nehybném roztoku svoji pozici. Makroskopicky je pohyb pozorován vždy z oblasti vyšší koncentrace molekul do oblasti nižší koncentrace, molekula se nepohybuje po žádné preferované trajektorii. Pro vysvětlení uvažujme horizontální rozhraní mezi dvěma stejně velkými objemovými elementy o různé koncentraci dané látky v rozpouštědle. Není možné přesně popsat pohyb jedné molekuly v daném časovém intervalu, ale můžeme předpokládat, že určitá frakce molekul přejde z dolního elementu do elementu horního. Stejně velká frakce molekul ovšem musí přejít v opačném směru, z horního do dolního objemového elementu. Přirozenou vlastností látek tedy je, že pokud se její částice mohou pohybovat, rozptylují se do celého prostoru, kterého mohou dosáhnout, a postupně ve všech jeho částech vyrovnají svou koncentraci.

Hnací silou přestupu látky v nehybné fázi je rozdíl koncentrace transportované složky ve dvou místech, mezi kterými se transport uskutečňuje. Obecně platí, že při konstantní teplotě a tlaku maximální práce (jiná než objemová), kterou může vykonat jeden mol látky při transportu z místa s chemickým potenciálem μ do místa s potenciálem $\mu + \mathrm{d}\mu$ je $\mathrm{d}w = \mathrm{d}\mu$. V systému, kde je chemický potenciál funkcí prostorové souřadnice *x*, dostáváme

$$\mathrm{d}w = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{p,T} \mathrm{d}x \tag{2.3}$$

a po porovnání s obecným teoretickým vyjádřením práce

$$\mathrm{d}w = -F\mathrm{d}x \tag{2.3}$$

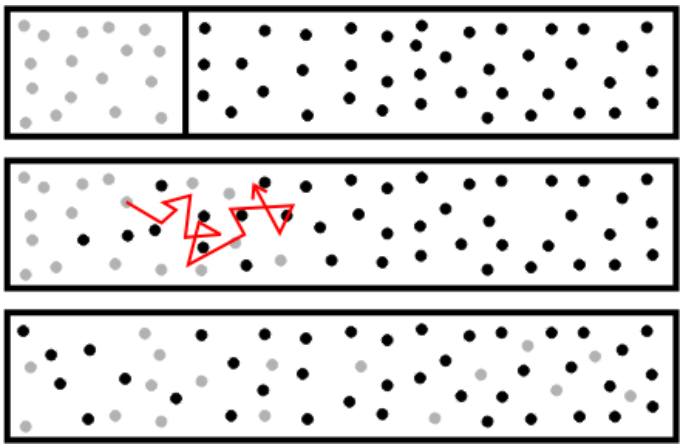
kde *F* je síla působící v opačném směru; je patrné, že směrnice poklesu chemického potenciálu podél prostorové souřadnice může být reprodukována jako síla působící na 1 mol částic. Tato síla vyjadřuje spontánní tendenci částic k rozptýlení. Její podstata podle druhého termodynamického zákona je, že chemický systém vždy zvyšuje svou entropii neboli míru neuspořádanosti, čímž dospěje ke stavu s nejnižší vnitřní energií.

$$F = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{p,T} \tag{2.3}$$

V případě rozpouštědla a rozpouštěné látky nedifunduje jen jedna látka do druhé, proces je pro látku a rozpouštědlo vzájemný (viz Obr. 3). Hovoříme v tomto případě o binární difúzi. Tepelný pohyb probíhá i v čistých látkách a rovnovážných směsích, definuje se také tzv. samodifúze, kterou je charakterizován pohyb molekuly v prostředí o nulovém koncentračním gradientu. Pokud je koncentrace studované látky v rovnovážném roztoku nízká, mluvíme o tzv. difúzi označených molekul (souvisí s častým měřením difúze radioaktivně označených molekul látky v roztoku). Samodifúze je vhodným prostředkem pro experimentální studium transportních jevů, protože měření probíhá ve směsích, v nichž už bylo dosaženo rovnováhy.

V plynech se difúze děje s rychlostí řádově $10\ \mathrm{cm.min^{-1}}$, v kapalinách okolo $0{,}05\ \mathrm{cm.min^{-1}}$ a v pevných látkách s rychlostí pouze $10^{-5}\ \mathrm{cm.min^{-1}}$. Rychlost difúze v roztocích polymerů leží mezi rychlostí v kapalinách a rychlostí v pevných látkách. Rychlost samodifúze závisí především na teplotě, tlaku, velikosti pohybující se molekuly a viskozitě prostředí. V nerovnovážných systémech je rychlost transportu látky do oblasti nižší

koncentrace dána především velikostí koncentračního gradientu. Obecně se dá říct, že je tento děj méně závislý na teplotě ve srovnání s jinými procesy na molekulární úrovni.



Obr. 3: Prostá difúze v systému dvou látek

2.3.1 Matematický popis difúze

Podstatu difúze tvoří neuspořádaný molekulární pohyb a tento pohyb stojí také v pozadí vedení tepla. Mezi oběma jevy tedy existuje určitá analogie, kterou jako první rozeznal Adolf Fick. Ten ve svém prvním díle, zabývajícím se difúzí, uvádí: „Difúze rozpuštěné látky... je způsobena molekulárními silami, založenými na stejném principu... jako vedení tepla ve vodiči. Tento princip byl úspěšně aplikován i v teorii vedení elektřiny...“ (Fick, 1855).

2.3.2 Fickovy zákony

Fick vytvořil matematický aparát pro popis difúzních procesů přepisem známých rovnic pro analogické jevy – Fourierovým zákonem pro vedení tepla a Ohmovým zákonem pro vedení elektřiny. Definoval celkový jednorozměrný difúzní tok J_1 (v $mol.s^{-1}$) jako

$$J_1 = Aj_1 = AD\frac{\partial c_1}{\partial x} \tag{2.4}$$

kde A je velikost plochy, přes kterou látka difunduje, j_1 je tok přes jednotkovou plochu, c_1 je koncentrace a x je vzdálenost. Koeficient D udává míru mobility molekul v dané látce; označuje se difúzní koeficient nebo difuzivita a má rozměr $m^2.s^{-1}$. Jak už bylo řečeno, nikdy nedifunduje jen jedna látka do druhé, difúze se vždy týká všech látek, které se v systému mohou pohybovat. Pokud uvažujeme soustavu tvořenou dvěma látkami, dostaneme tedy dvě rovnice, z nichž každá vyjadřuje difúzní tok jedné z látek. Difúzní toky obou látek jsou však vzájemně spřažené; platí, že existuje–li koncentrační gradient složky 1, který způsobuje její difúzní tok, musí v ustáleném stavu v soustavě existovat stejně velký koncentrační gradient složky 2, který v opačném směru způsobí difúzní tok látky 2 o stejné velikosti. Proto není nutné explicitně vyjadřovat všechny rovnice pro obě dvě složky. Difúzní koeficient obvykle

závisí na složení směsi. U dvousložkových soustav je v ideálním případě (např. plyn za nízkých tlaků) možné tzv. difúzní koeficient vzájemné difúze vypočítat jako vážený průměr difúzních koeficientů označených molekul (popisují pohyb obou látek nezávisle na sobě) podle vztahu

$$D = \frac{c_2 D_1^{\,*} + c_1 D_2^{\,*}}{c_1 + c_2} = y_2 D_1^{\,*} + y_1 D_2^{\,*} \tag{2.5}$$

kde y_1 a y_2 jsou molární zlomky látek 1 a 2 ve směsi.

Obecně je tzv. První Fickův zákon, který Fick odvodil ve tvaru (2.4) možné zapsat jako

$$\mathbf{j}_1 = -D \cdot grad\ c_1 = -D\nabla c_1 \tag{2.6}$$

kde difúzní tok má charakter vektorové veličiny a odpovídá množství látky přenesené přes jednotkový objem za jednotku času (rozměr veličiny je $\mathrm{mol.m^{-2}.s^{-1}}$). Jak je patrné, rovnice (2.4) a (2.6) neobsahují žádný člen, charakterizující tok látky 1 konvekcí. Difúze látky však vždy způsobuje také její tok konvekcí. Ve zředěných roztocích je tento příspěvek zanedbatelný vůči toku difúznímu, kdežto v koncentrovaných roztocích konvekce celkový tok látky ovlivňuje výrazně a rovnice pro matematický popis transportních procesů jsou komplikovanější. Rovnice (2.6) tedy popisuje difúzi ve zředěných roztocích.

Předchozí rovnice jsou odvozeny pro isotropní medium, kdy strukturní a difúzní vlastnosti jsou v blízkosti libovolného bodu stejné ve všech směrech. V některých složitějších (ovšem především v živých organismech poměrně častých) případech je však difúze anizotropní veličina. Tehdy má **D** tenzorovou povahu a k jeho získání je třeba měření v šesti nezávislých směrech.

Druhý Fickův zákon odvodil Fick paralelou k Fourierovu zákonu konzervace tepla. Ten vyjadřuje časovou změnu koncentrace difundující látky při nestacionární difúzi. Postup pro odvození tohoto vztahu je velmi jednoduchý: z vrstvy omezené rovinami v místech x a $x + \mathrm{d}x$ vybereme objemový element o průřezu A a napíšeme vztah pro akumulaci látky 1 v tomto elementu. Ta je dána rozdílem mezi počtem molekul, které do elementu přidifundovaly přes plochu v místě x a počtem těch, které oddifundovaly z elementu přes plochu v místě $x + \mathrm{d}x$, děleného objemem elementu $A\mathrm{d}x$, jak je patrné z rovnice

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{J_1(x)A - J_1(x+\mathrm{d}x)A}{A\mathrm{d}x} = \frac{J_1(x)A - \left[J_1(x) + \frac{\partial J_1}{\partial x}\mathrm{d}x) \right] A}{A\mathrm{d}x} \tag{2.7}$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c_1}{\partial x} \right) = -\frac{\partial J_1}{\partial x} \tag{2.8}$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}\,. \tag{2.9}$$

Obecná forma druhého Fickova zákona je

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = div(D \cdot grad\ c_1) = D \cdot div\ grad\ c_1 \tag{2.10}$$

pokud $D \neq D(c)$.

Rovnice (2.10) je nezávislá na souřadnicovém systému, může být vyjádřena pro karteziánský, sférický nebo cylindrický souřadnicový systém i pro další speciální systémy souřadnic. Transformací souřadnicového systému se může zjednodušit matematický popis soustavy. Pro jednorozměrnou nestacionární difúzi ve směru souřadnice x při zanedbání nucené konvekce se vztah (2.10) zjednoduší na formu

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + \frac{1}{A}\frac{\partial A}{\partial x}\frac{\partial c_1}{\partial x}\right) \tag{2.11}$$

a je-li plocha A konstantní, bude mít výsledný výraz podobu (2.9).

2.4 Difúzní koeficient

Běžné hodnoty difúzních koeficientů se pohybují od okolo 0,1 $cm^2.s^{-1}$ pro difúzi v plynech, přes řádově 10^{-5} $cm^2.s^{-1}$ v kapalinách až do velmi malých hodnot pro difúzi v pevných látkách, kde hodnota difúzního koeficientu závisí výrazně na teplotě a průměrně se pohybuje v řádu 10^{-10} $cm^2.s^{-1}$. V roztocích polymerů se difúzní koeficient pohybuje okolo 10^{-8} $cm^2.s^{-1}$ a vykazuje silnou závislost na koncentraci roztoku.

2.4.1 Difúzní koeficienty v gelech

Difúze v gelovém prostředí studuje celá řada autorů. I. Lakatos a kol. [31] zkoumali difúzi iontů Cr^{3+} a Cr^{6+} v komplexních polymerně–silikátových gelech se zaměřením na vliv geometrie a kompozice gelu na sledované veličiny (difúzní koeficienty, retenční kapacity a časy prodifundování skrz vzorek). Autoři v [32] studují pomocí NMR mikroskopie difúzi měďnatých iontů v alginátovém gelu. Alginátový gel patří do skupiny polysacharidových gelů, které se vyznačují podobnou afinitou k iontům těžkých kovů jako gely huminových kyselin. Z výsledných dat určili difúzní koeficienty mědi pro gely o různém obsahu pevného podílu a aktivační energii difúze. Autoři v [33] se věnují difúzi iontů 15 prvků (alkalických kovů, prvků alkalických zemin a přechodných kovů) v prostředí chitosanu. NMR metody využívají ke studiu transportních jevů také autoři [34]. V referenci [35] se autoři věnují studiu difúzních koeficientů kovových iontů a jejich komplexů v hydrogelech na bázi polyakrylamidu. Při studiu aplikovali metodu difúzních gradientů v tenkých filmech (DGT) a sledovali vliv tloušťky gelu, iontové síly roztoku a velikosti ligandu na difúzní koeficienty iontů.

Velký vliv na veličiny, které popisují difúzi, má složení gelu. Změna podílu komponenty gelu, která zodpovídá za retenci iontů (podstupuje reakci s iontem) výrazně ovlivní difúzní koeficient iontu v gelu. Obecně platí, že se zvyšujícím se pevným podílem gelu roste jeho relativní retenční kapacita a klesá difúzní koeficient iontu.

Podrobné pojednání o studiu difúze v polymerních roztocích, gelech a pevných fázích poskytuje reference [36]. Autoři zde nabízejí několik modelů popisujících transportní jevy v jednotlivých fázích, které jsou založeny na konceptech, jako je vliv bariérových efektů, volného objemu nebo hydrodynamických interakcí. Vycházejí přitom z měření difúze rozličnými instrumentálními metodami (fluorescenční metody, gravimetrie, radioaktivní značení). Kromě zajímavého srovnání různých modelů a teorií je zde na příkladech ilustrována aplikovatelnost jednotlivých přístupů v rozličných systémech. V [30] jsou popsány tři limitní stavy: difúze polymeru ve zředěném roztoku, difúze nízkomolekulární látky v polymerním rozpouštědle a roztok, kde rozpouštědlo i rozpuštěná látka mají makromolekulární charakter.

2.4.2 Metoda nekonečného páru

Tato metoda se používá pro pevné látky. Vzorek se skládá ze dvou částí o různé koncentraci difundující látky (viz [29], [30], [37],[38]). Na začátku experimentu jsou obě části spojeny a rychle zahřáty na teplotu experimentu. Po zvoleném čase jsou části rozpojeny a v obou je změřena koncentrace látky v různých polohách. Z tvaru zjištěného koncentračního profilu numericky a z celkového množství transportovaného skrz rozhraní mezi vzorky analyticky je zjištěna hodnota difúzního koeficientu. Použijí se vztahy

$$\frac{c_1 - \overline{c_1}}{c_{1\infty} - \overline{c_1}} = \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \tag{2.12}$$

$$n_1 = \sqrt{\frac{4Dt_0}{\pi}}(\overline{c_1} - c_{1\infty}) \tag{2.13}$$

kde $c_{1\infty}$ je původní koncentrace v přijímací části, $\overline{c_1}$ je konečná koncentrace na rozhraní (daná aritmetickým průměrem c_1 a $c_{1\infty}$), n_1 je celkové množství transportované skrz rozhraní za čas t_0. Hall navrhl také metodu, kdy je méně přesné grafické a numerické zpracování koncentračního profilu nahrazeno jeho linearizací. Způsob linearizace a následný výpočet difúzního koeficientu z parametrů regresní přímky je uveden v [29].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

- huminové kyseliny
- $CuCl_2$. $2H_2O$, Fluka chemie
- NaOH, Penta
- $MgCl_2$. $6H_2O$, Penta
- NH_4NO_3, Lachema
- HCl, Lach–Ner, s.r.o.
- NH_4EDTA (TTP), Merck KGaA
- CH_3COONH_4 (NH_4OAc), Lachema
- destilovaná voda

3.2 Použité přístroje

- spektrofotometr UV/VIS (Hitachi U 3300)
- spektrofotometr FT–IR (Nicolet impact 400)

3.3 Použité huminové látky

3.3.1 Příprava huminových kyselin z lignitu

Huminové kyseliny byly připraveny alkalickou extrakcí z jihomoravského lignitu. Lignit byl míchán s extrakčním roztokem (0,5 M NaOH + 0,1 M $Na_4P_2O_7$) v poměru 20 g na 1 dm^3 po dobu 12 hodin. Vzniklá suspenze byla ponechána přes noc v klidu a druhý den byl slit roztok nad pevnou fází do samostatné nádoby, kde byl okyselen 20 % HCl na pH = 1. Pevný podíl byl zalit dalším 1 dm^3 extrakčního roztoku, který byl opět po 1 hodině míchání slit a okyselen stejným způsobem. Okyselené roztoky byly ponechány přes noc v lednici. Vysrážené huminové kyseliny byly od roztoku odděleny odstřeďováním (4000 min^{-1}), několikrát promyty vodou a centrifugovány do vymytí Cl^- iontů a vysušeny při 50 °C. Před přípravou gelu byly huminové kyseliny ještě jednou promyty vodou, odstředěny a opět vysušeny.

3.3.2 Příprava gelu huminových kyselin s inkorporovanou mědí

Optimalizovaný postup přípravy gelu huminových kyselin byl vybrán podle práce Malenovské [39], která zkoušela tři různé přípravy huminového gelu s inkorporovanou mědí:

- míchání gelu s roztokem 1 M $CuCl_2$
- difúzi 1 M $CuCl_2$ do trubky naplněné gelem
- srážení roztoku huminové kyseliny rozpuštěné v NaOH o koncentraci 0,8 g/l sadou roztoků chloridu měďnatého (1, 3, 5 a 7 M $CuCl_2$)

K našemu experimentu byl použit třetí postup: prášek huminových kyselin byl rozpuštěn v 0,5 M NaOH (8 g huminových kyselin na 1 dm^3 0,5 M NaOH). Připravený roztok byl srážen 5 M $CuCl_2$ v poměru 5:8 a ponechán přes noc v lednici. Roztok byl třikrát odstředěn (4000 min^{-1}, 10 min za chlazení na 15 °C), po každém odstředění byl roztok slit a doplněn destilovanou vodou. Po třetím promytí byl gel odstředěn (30 min) a uložen v exsikátoru s vodou k ustavení rovnovážné vlhkosti.

3.4 Extrakce mědi z huminového gelu

Jako extrakční činidla byla zvolena (dle vzrůstající síly extrakce) voda, 1 M NH_4NO_3 a 1 M $MgCl_2$ (neutrální extrakce solí, v literatuře uvedena jako činidla pro extrakci „mobilní frakce“ vázaných Cu^{2+}), 1 M CH_3COONH_4 (komplexační činidlo, v literatuře použito pro extrakci „lehce dostupné“ frakce), 1 M HCl (kyselá extrakce, v některých publikacích uváděna 100% extrakce Cu^{2+} komplexů s huminovými kyselinami) a 0,025 M NH_4EDTA (komplexní činidlo, předem ověřená schopnost úplné extrakce iontů difundovaných do gelu) [22], [25], [26].

Extrakce probíhala nejdříve ve dvou experimentech. V prvním měření bylo 0,5 g gelu ponořeno do činidel v poměru 50 ml/1g, doba extrakce byla 1 den. V druhém měření bylo 0,5 g gelu ponořeno do NH_4NO_3, CH_3COONH_4, TTP v poměru 100 ml/1g, zbylá činidla v poměru 50 ml/1g, doba extrakce byla 19 dní. Měřením extraktů na UV/VIS spektrometru byla stanovena absorpční spektra v rozsahu 600–850 nm a na základě předem zjištěných kalibračních závislostí byla stanovena koncentrace Cu^{2+} iontů ve výluzích.

Na základě výsledků bylo provedeno další měření, kde byl gel naplněn do 1 cm dlouhých skleněných trubek o průměru 1 cm, které se daly samostatně vyluhovat do 20 ml 1 M NH_4NO_3, 20 ml 1 M $MgCl_2$, 20 ml 1 M CH_3COONH_4 a 50 ml 0,025 M NH_4EDTA. Do každého roztoku byl umístěn vzorek, experiment byl proveden třikrát pro každé činidlo. Po 24 hodinách byly měněny roztoky za nové až do konstantní koncentrace mědi ve výluhu. Výluhy byly změřeny na UV/VIS spektrofotometru a z absorbancí byla spočítána koncentrace mědi v roztoku.

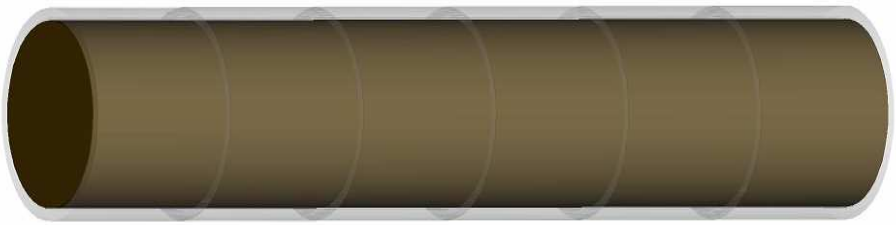
3.5 IČ spektrofotometrie

Pomocí FT–IR spektrometru byly změřeny spektra použitého gelu s inkorporovanou mědí i zbytků gelu po extrakci jednotlivými extrakčními činidly. Jednotlivé vzorky byly vysušeny

v sušárně na 50 °C a spektrum bylo změřeno v tabletě vytvořené ze směsi se suchým vyžíhaným KBr. Měření probíhalo v klimatizované místnosti při 25 °C.

3.6 Difúze

Tři skleněné trubky délce a průměru 1 cm s gelem byly luhovány ve 20 ml 1 M $MgCl_2$ po dobu 24 hodin, luhování bylo dvakrát zopakováno vždy pro čerstvý roztok $MgCl_2$, abychom vyextrahovali měď, která není pevně vázaná v gelu. Poté byly trubky spojeny za sebe a byly k nim připojeny tři kusy trubek naplněné neluhovaným gelem (Obr. 4) tak, že gel ve všech trubkách byl vzájemně propojen a od okolí oddělen pláštěm složeným ze skleněných trubek (mimo dvě čelní kruhové plochy). Spojené trubky byly ihned izolovány od okolí, aby nedocházelo k vypařování vody z gelu. Vznikl tak difúzní pár tvořený dvěma různými gely. Difúze probíhala 3, 12, 24, 48 a 72 hodin. Po ukončení difúze byly trubky odděleny a každá zvlášť byla luhována třikrát v 1 M $MgCl_2$ po dobu 1 dne. Absorbance všech získaných výluhů před a po difúzi byla změřena na UV/VIS spektrofotometru.



Obr. 4: Spojené trubky naplněné gelem

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Elementární analýza

Elementární analýza pevné huminové kyseliny byla provedena na CHNSO Mikroanalyzátoru Flash 1112 od firmy Carlo Erba, měření proběhlo na ÚSMH AVČR Praha. Výsledky analýzy jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 2). Stanovením bylo zjištěno, že průměrný vzorek použité pevné huminové kyseliny obsahuje 5,39 % vlhkosti a 25,85 % popela (před promytím huminové kyseliny vodou byly tyto hodnoty 5,92 % vlhkosti a 30,78 % popela).

Dále byla zjištěna sušina v gelu, která je 30%. Zvážené množství gelu huminové kyseliny bylo vysušeno v sušárně při 105 °C a znovu zváženo.

Tabulka 2: Procentuální prvkové zastoupení ve vzorku huminové kyseliny (v atomových procentech připadajících na suché bezpopelové huminové kyseliny)

Prvek	Obsah [%]
Uhlík	39,10
Kyslík	17,16
Vodík	42,75
Dusík	0,70
Síra	0,29

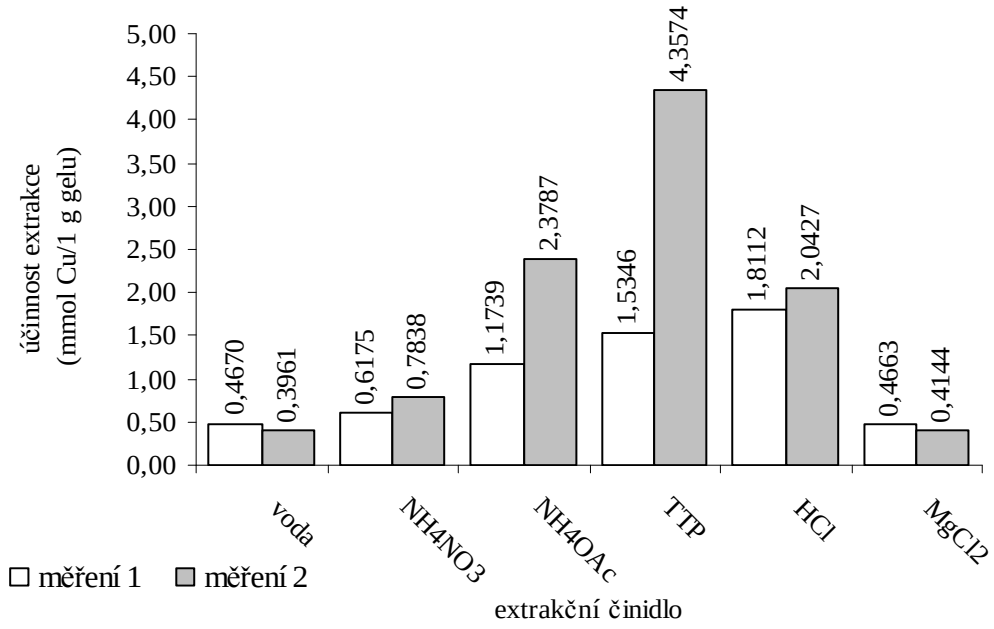
4.2 Extrakce mědi z huminového gelu

Porovnání grafů s účinností extrakce můžeme vidět na obrázku (Obr. 5). Kyselina chlorovodíková se vyznačovala rychlou, agresivní extrakcí. Jak je patrné z Obr. 5, veškeré jí extrahovatelné měďnaté ionty byly vyluhovány už během prvního dne, ale gel se rozpadal. Jako nejsilnější extrakční činidlo se jeví NH_4EDTA, jenže je k extrakci potřeba delší čas. Voda a chlorid hořečnatý mají téměř stejný extrakční účinek.

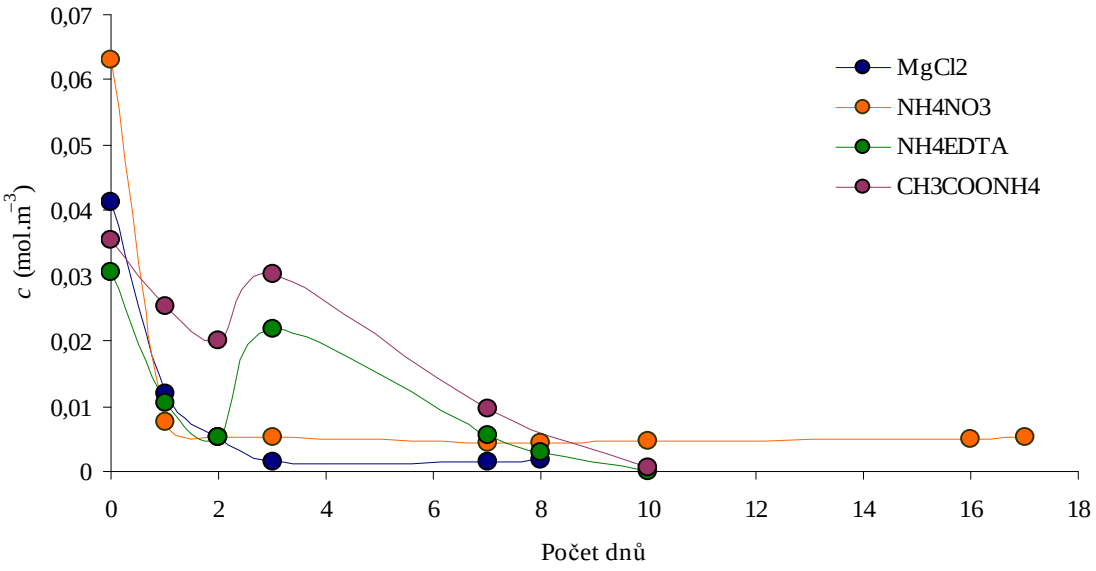
Na základě předchozích výsledků extrakce byla vybrána činidla $MgCl_2$, NH_4NO_3, NH_4EDTA a CH_3COONH_4 k dalším měření, abychom zjistili, jak se mění koncentrace Cu^{2+} ve výluhu v závislosti na době luhování (extrakční činidla byla měněna za čerstvá ve 24 hod. intervalech). Absorbance výluhů těchto činidel byla zjištěna pro 810 nm a přepočítána na koncentrace podle rovnic regresních přímek z kalibračních křivek roztoků. Koncentrace byla zprůměrována pro jednotlivé roztoky a vynesena do grafu (Obr. 6)

Z grafu je patrné, že první den se nejvíce mědi vyluhovalo v dusičnanu amonném a ostatní dny už byla koncentrace konstantní, ale gel vypadával z trubek. Téměř nulová koncentrace byla dosažena octanem amonným, ale až za osm dnů, kdy docházelo k postupnému

rozpouštění gelu. Stejný problém s rozpouštěním byl i u NH_4EDTA, u kterého bylo také dosaženo téměř nulové koncentrace mědi ve výluhu. Nejlepší výsledek byl dosažen 1 M roztokem chloridu hořečnatého, proto byl také vybrán k dalšímu měření. Koncentrace mědi byla konstantní po třech dnech vyluhování a gel se nerozpouštěl ani nevypadával ze skleněných trubiček.



Obr. 5: Účinnost extrakce v mmol Cu/1 g gelu



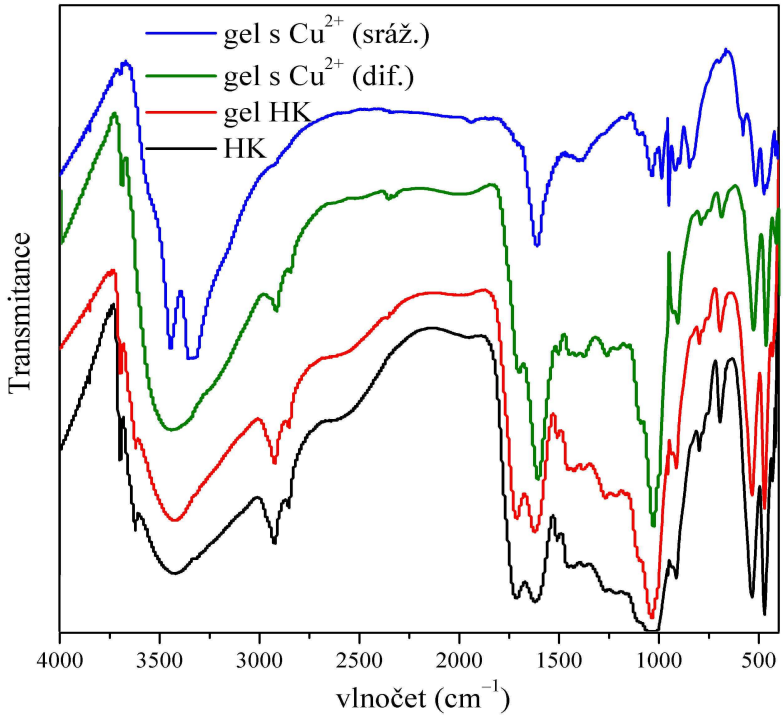
Obr. 6: Závislost koncentrace mědi na počtu dnů

4.3 IČ spektrofotometrie

Na FT–IR spektrofotometru byla změřena transmisní spektra (Obr. 7) pevných huminových kyselin, gelu huminových kyselin, gelu sráženého mědí a s mědí nadifundovanou.

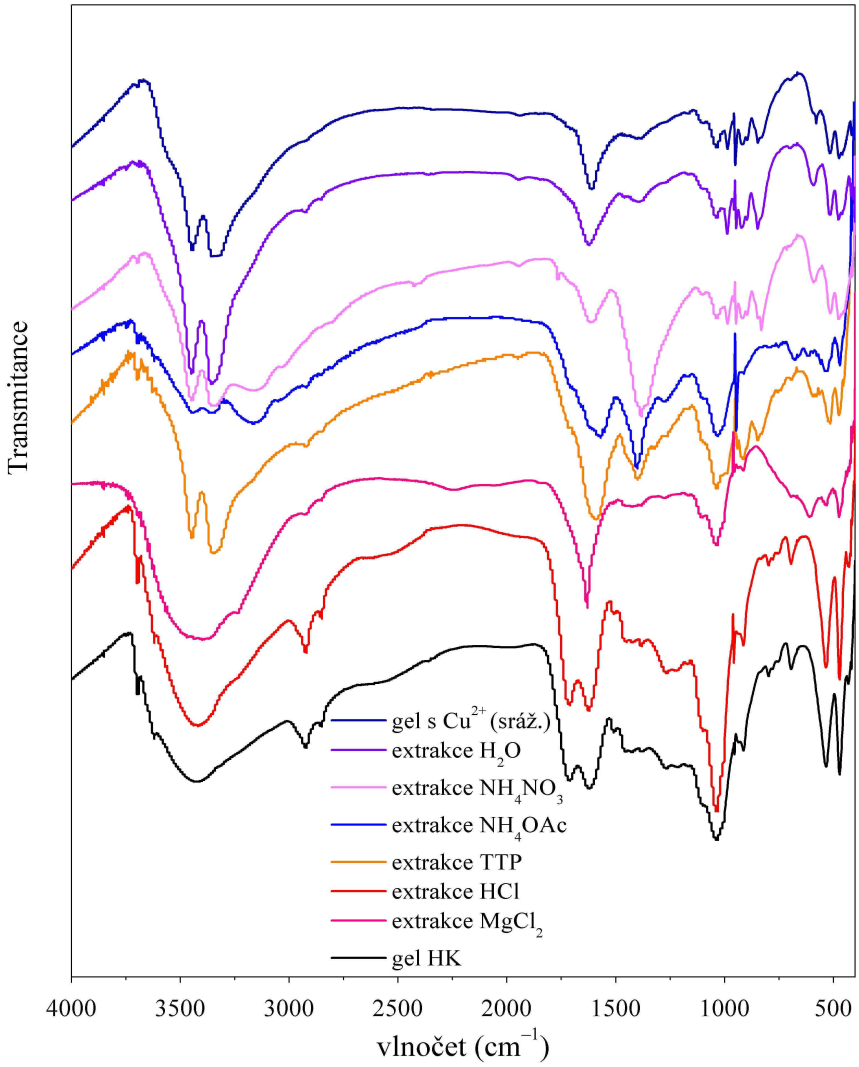
Je známé, že vysušení gelu v sušárně může způsobit nevratné změny povrchu gelu, např. zesítění nebo dekarboxylaci. Nicméně ze srovnání spekter použité huminové kyseliny a vysušeného huminového gelu není patrná žádná výraznější odlišnost, z čehož se dá usuzovat, že popsaným procesem přípravy a následným sušením gelu se struktura použitých huminových kyselin nemění. Naproti tomu inkorporace měďnatých iontů mění spektrum huminových látek, především transmitance v oblasti 1800–1500 cm^{-1}, kde mizí ostrý pík s maximem při 1710 cm^{-1} odpovídající absorpci –C=O vazby kyselých karboxylových skupin, změna indikuje vazbu Cu^{2+} iontů na tyto skupiny, pokles absorpce je výraznější u gelu sráženého $CuCl_2$, což naznačuje větší saturaci –COOH skupin měďnatými ionty než v případě gelu s difúzně inkorporovanou mědí. Tento předpoklad potvrzuje i absorpce v oblasti 1200–1250 cm^{-1} (absorpce C–O vazeb karboxylových skupin), která je v případě gelu s difundovanými měďnatými ionty snížena a v případě sráženého gelu není vůbec ve spektru patrná. Absorpční pás s maximem při 1620 cm^{-1} ve spektru huminové kyseliny a čistém gelu odpovídá absorpci ionizovaných $–COO^-$ skupin, aromatických dvojných vazeb a konjugovaných ketonů. V případě difúze Cu^{2+} iontů nabývá na intenzitě a zároveň se posouvá k nižším frekvencím. To můžeme vidět i u gelu sráženého, ale zde je intenzita pásu nižší. Což je zřejmě způsobeno tím, že v případě difúze iontů dochází k iontové výměně, čímž vzrůstá intenzita absorpce $–COO^-$, zatímco v gelu sráženém vznikají především vazby kovalentní, takže obsah ionizovaných karboxylových skupin je výrazně nižší (tomu napovídá i nižší absorpce záření v oblasti 1400 cm^{-1}). Pík při 1610 cm^{-1} tedy v případě sráženého gelu odpovídá především komplexaci Cu^{2+} iontů s konjugovanými ketony. Účast karboxylových skupin na komplexaci iontů je možné vypozorovat také z vymizení poměrně širokého absorpčního pásu v oblasti 2550 cm^{-1}. Ten odpovídá absorpci vodíkově vázaných –OH skupin v –COOH.

Účast kyselých alkoholových a především fenolových –OH skupin se projevuje snížením absorpčního pásu v oblasti 1050 cm^{-1}, a to především v případě gelu s mědí, inkorporovanou srážením při přípravě. Odlišnost spekter je patrná také v oblasti širokého pásu –OH skupin v oblasti 3500–3000 cm^{-1}. Zde dochází k patrnému nárůstu intenzity absorpce, který je způsoben hydratací Cu^{2+} iontu. Nárůst intenzity způsobuje mimo jiné překrytí typického pásu alifatických skupin huminových kyselin poblíž 2900 cm^{-1}. V případě gelu sráženého $CuCl_2$, má široký pás –OH skupin zcela jiný tvar. To je způsobeno zrušením vodíkových vazeb těchto skupin v důsledku komplexace Cu^{2+} iontů. Protože, jak už bylo uvedeno, převládá v případě difúze Cu^{2+} iontů reakce iontově výměnná, není ve spektru gelu po difúzi rozrušení vodíkových můstků patrné.



Obr. 7: IČ spektra huminových kyselin a gelů

V dalším kroku byla proměřena spektra gelů (Obr. 8), ze kterých byla měď vyextrahována různými činidly. Jak už bylo řečeno, vazba Cu^{2+} na huminové kyseliny se v IR spektru projevuje především změnou intenzity pásů, odpovídajících karboxylovým skupinám, resp. jejich ionizované formě. Každé extrakční činidlo pracuje při různém pH, není možné intenzitu těchto pásů spojovat pouze s obsahem Cu^{2+}, proto jednoduchá korelace mezi absorpcí skupin a obsahem iontů není možná. Podle předpokladů, extrakce vodou spektra ponechává beze změny, extrakce činidly, obsahujícími amonný kationt vnáší do spektra nové výrazné dva absorpční pásy: v oblasti 3150 a 1400 cm^{-1}. První z uvedených pásů se objevuje v oblasti absorpce typické pro dusíkaté organické látky, což naznačuje neutralizaci karboxylových skupin amonným kationtem částečně s možností následné tvorbou amidu. Druhý pás nacházíme v oblasti, pro niž jsme zmínili absorpci $–COO^-$ skupin; v tomto případě ovšem nedochází k odpovídajícímu zvýšení intenzity pásu v oblasti 1610 cm^{-1}, proto se nedá tento pás interpretovat pouze jako důsledek ionizací karboxylových skupin. Pás je ovšem opět typický pro amidy, proto můžeme opravdu předpokládat tvorbu amidových skupin z $–COO^-$ NH_4^+ iontových párů. Uvedené jevy jsou nejmarkantnější ve spektrech vzorků po extrakci NH_4NO_3.



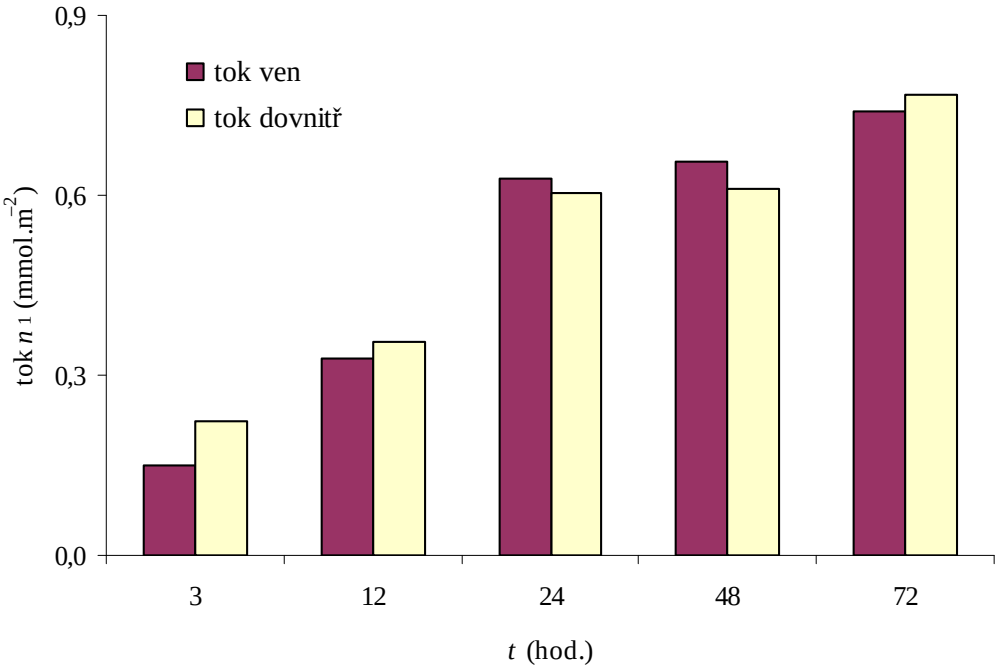
Obr. 8: IČ spektra gelů s extrahovanou mědí v porovnání s neextrahovanými gely

Další zajímavostí je úkaz, který je možno pozorovat ve spektrech vzorků sráženého gelu po extrakci činidly, obsahujícími chloridové anionty (HCl a $MgCl_2$), protože se zde široký absorpční pás –OH skupin v oblasti 3500–3000 cm^{-1} zaoblí, což indikuje tvorbu vodíkových vazeb mezi těmito skupinami

4.4 Difúzní experimenty

Při studiu difúze v huminovém gelu bylo po rozpojení difúzního válce určeno v jednotlivých trubičkách množství volných Cu^{2+} iontů získaných trojnásobnou extrakcí v $MgCl_2$. Srovnáním obsahu toho množství u prvních tří trubiček (které nebyly před difúzním

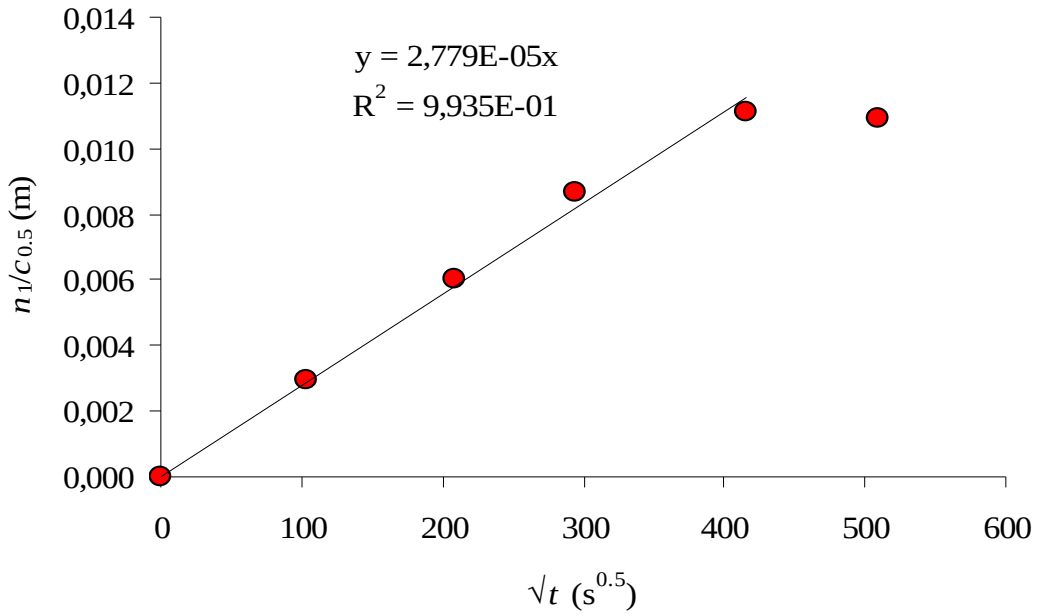
experimentem luhovány v $MgCl_2$) s průměrným množstvím, získaným luhováním dalších tří plátků před difúzí, byl zjištěn difúzní tok ze zdrojového gelu (tok ven). Extrakcí druhé části difúzního páru (složené ze tří plátků s předem vyluhovanou volnou Cu^{2+}) byl stanoven difúzní tok do této poloviny gelu (tok dovnitř). Na obrázku (Obr. 9) můžeme vidět srovnání obou toků. Je patrné, že tyto hodnoty poměrně dobře korespondují, snad s výjimkou difúze trvající 3 hodiny, kde byl úbytek volné Cu^{2+} v plátcích velmi malý vzhledem k jejímu celkovému stanovovanému množství, a poměr signál/šum tohoto měření byl nejmenší. Při dalším postupu byly používány průměrné hodnoty toků.



Obr. 9: Celkový difúzní tok stanovený pro obě části difúzního páru v závislosti na čase

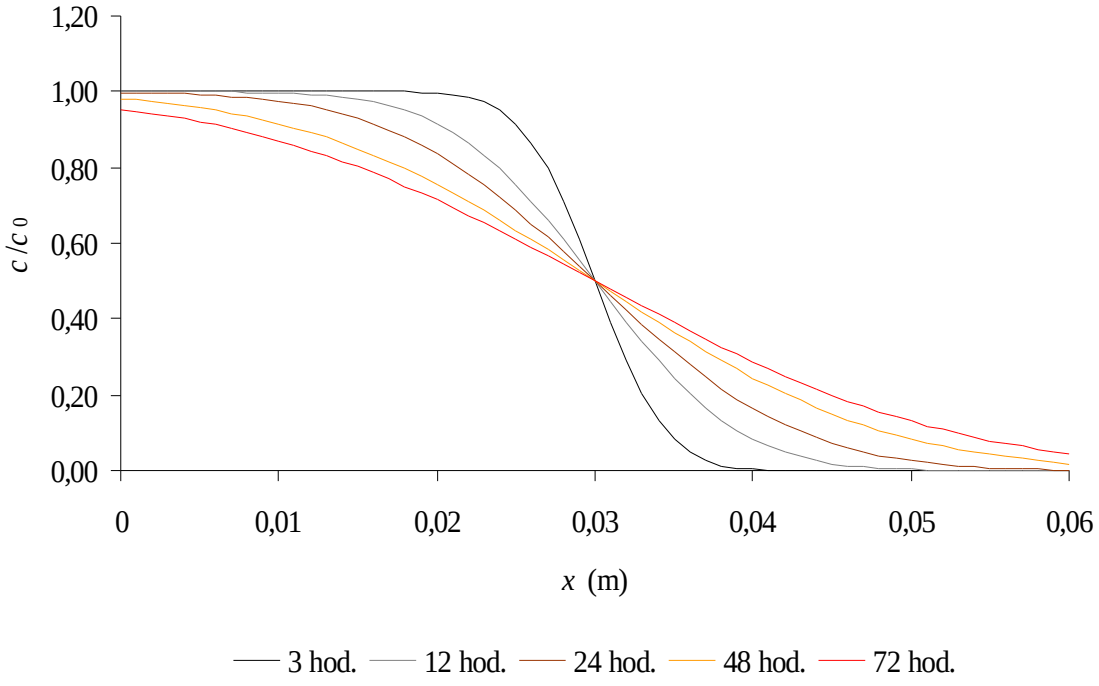
Ze vztahu 2.13 (za předpokladu $c_{1\infty} = 0$) vyplývá mimo jiné, že difúzní tok teoreticky vykazuje lineární závislost na odmocnině z doby trvání difúze. Na Obr. 10 je patrné, že naše naměřená data dobře splňují tento předpoklad, s výjimkou posledního bodu (doba difúze 72 hod.). Při difúzi po dobu 72 hodin nesplňuje geometrické uspořádání experimentu okrajové podmínky, pro něž byly teoretické vztahy odvozeny. Jak vyplyne dále (viz. Obr. 11), nedá se již pro takto dlouhou difúzi ani vzdáleně uvažovat předpoklad konstantní koncentrace na obou okrajích (z grafu na Obr. 11 je patrné, že koncentrace na okrajích se změnila o více než 5%).

Ze směrnice lineární závislosti ostatních difúzních toků na odmocnině z času byla podle vztahu 2.13 vypočtena hodnota difúzního koeficientu nevázaných Cu^{2+} v gelu, který vyšel $6{,}07.10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$.

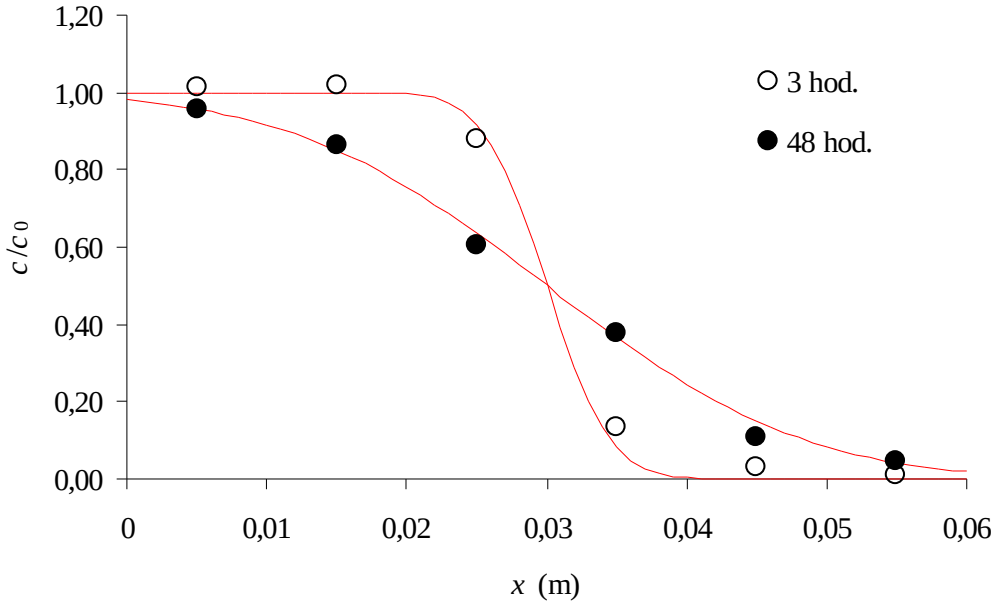


Obr. 10: Závislost koncentračního toku na odmocnině z času

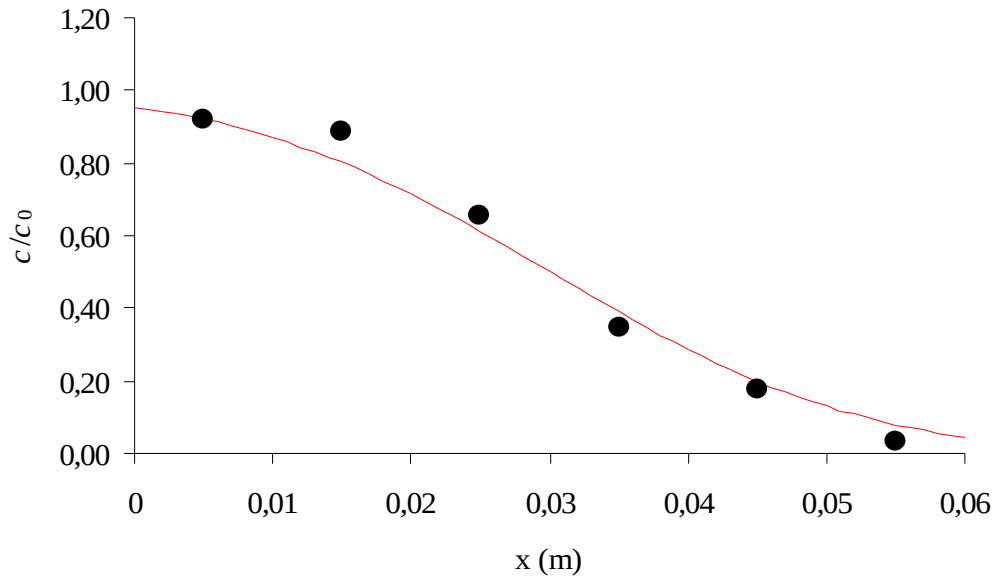
Sedláček a kol. [40] použili dvě metody ke stanovení efektivního difúzního koeficientu Cu^{2+} v huminovém gelu: metodu konstantního zdroje a metodu difúzních párů. Vypočtené hodnoty D_{eff} byly $7{,}92.10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$, resp. $7{,}19.\ 10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$. Experimentem zaměřeným na ustálenou difúzi v horizontálních difúzních celách stanovili hodnotu difúzní koeficientu bez vlivu interakce mezi huminovou kyselinou a Cu^{2+}, která je $4{,}58.10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$. Pro difúzi ve vodě je v literatuře uvedena hodnota $1{,}43.10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$ [40]. Naším cílem bylo otestovat metodu, běžně používanou při stanovení efektivního difúzního koeficientu, pro případ difúze mobilních iontů (které nepodléhají reakci s gelem), proto bylo předpokládáno, že by se tato hodnota měla blížit hodnotě stanovené v horizontálních celách ($4{,}58.10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$). Námi vypočtená hodnota je ovšem vyšší ($6{,}07.10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$). Může to být ovlivněno více důvody. Jedním z nich je známý fakt, že difúzní koenficient roste s koncentrací difundující látky a v tomto případě byla použita koncentrace cca 2× vyšší než u [40]. Mimoto byl aplikován odlišný způsob přípravy gelu, gel obsahuje velké množství pevně vázaných měďnatých iontů, což může způsobit, že má jiný volný objem, pórovitost, větší hodnotu sušiny (viz výše), jiný náboj, apod. Tím jsou zajisté ovlivněny jak stérické, tak elektrostatické interakce mezi difundujícími ionty a gelem. Dále je patrné, že hodnota vypočteného difúzního koeficientu je podobná jako hodnota D pro difúzi Cu^{2+} ve vodě. Tento jev je typický pro hydrogely, v nichž je i přes síťovitou elastickou strukturu výrazný podíl hmotnosti (v našem případě 70 %) tvořen vodou.



Obr. 11: Teoretický profil koncentračního toku



Obr. 12: Porovnání naměřeného a vypočteného (červeně) koncentračního profilu pro difúzi probíhající 3 a 48 hodin



Obr. 13: Porovnání naměřeného a vypočteného (červeně) koncentračního profilu pro difúzi probíhající 72 hodin

5. ZÁVĚR

Tato práce je věnována studiu difúze v huminových gelech s inkorporovanou mědí. Cílem práce bylo stanovit difúzní koeficient měďnatých iontů v huminovém gelu, který má svá vazebná místa již obsazena ionty předem inkorporovanými, takže vliv reakce během difúze může být zanedbán. Volné měďnaté ionty přítomné v gelu je pak třeba před difúzními experimenty vymýt vhodným extrakčním činidlem.

Nejdříve bylo tedy třeba zjistit, které činidlo bude nejvhodnější pro extrakci volných měďnatých iontů z gelu, ale zároveň aby vázaná Cu zůstala a blokovala vazebná místa. Na základě literární rešerše a experimentálně zjištěné účinnosti extrakce byla vybrána čtyři činidla, která se použila k dalšímu měření, a to $MgCl_2$, NH_4NO_3, NH_4EDTA a CH_3COONH_4. Po zjištění, jak se mění koncentrace měďnatých iontů v závislosti na čase, byl vybrán chlorid hořečnatý jako nejvhodnější extrakční činidlo.

V další části byla testována aplikace modifikované metody difúzního páru při stanovení difúzního koeficientu lehce mobilních ($MgCl_2$-extrahovatelných) měďnatých iontů. Ze získané časové závislosti difúzního toku byl spočítán difúzní koeficient neovlivněný chemickou reakcí, který vyšel $6{,}07.10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$. Správnost této hodnoty byla ověřena porovnáním teoretických a experimentálně zjištěných koncentračních profilů Cu^{2+} v difúzních párech.

Použitá metoda se ukázala jako vhodný aparát pro experimenty zaměřené na transport různých frakcí difundující látky. Volbou vhodné kombinace difúzního prostředí a extrakčních činidel se nabízí celá řada možností aplikace. Navazující experimentální práce by se mohla například zaměřit na vytvoření metody pro sekvenční extrakci difundujících iontů o vzrůstající síle vazby na difúzní prostředí, což by při aplikaci na huminové gely umožnilo lepší pochopení interakcí, které probíhají při transportu těžkých kovů v přírodních systémech, obsahujících huminové kyseliny.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] Lapčík L.: *Souhrnná zpráva o vývoji nekonvenčních aplikací jihomoravských lignitů III.*, VUT Brno 1994.

[2] Gaffney, J. S., Marley, N. A., Clark, S. B.: Humic and Fulvic Acids. Isolation Structure and Environmental Role. *Development from a symposium sponsored by the Division of Industrial and Engineering Chemistry*, Inc. 1st ed. Washington, DC: American Society, 1996.

[3] Šarapatka B.: *Pedologie*, Vydavatelství Univerzity Palackého, Olomouc 1996

[4] Blahák R.: *Studium procesů v solové a gelové fázi*, diplomová práce, FCH, VUT Brno, 2001.

[5] Linhartová P.: *Rešerše na základě databázových systémů k problematice huminových kyselin*, diplomová práce, FCH VUT Brno, 2001.

[6] Široký D.: *Interakce huminových kyselin s ionty kovů a jejich analytické využití*, diplomová práce, Masarykova Univerzita fakulta přírodovědecká, Brno 1995.

[7] Hubáček J., Kessler M. F., Ludmila J., Tejnický B.: *Chemie uhlí*, SNTL Praha, Bratislava 1962

[8] Pitter P.: *Hydrochemie*, SNTL, Praha 1990

[9] 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 and Fulvic Acids. *J. Polym. Mater* 2000, vol. 17, 337

[10] Martyniuk H., Wieckowska J.: Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals, *Fuel Processing Technology* 84, 2003, 23

[11] Lafferty Ch., Hobday M.: The use of low rank brown coal as an ion exchange material: 2. ironic selectivity and factors affecting utilization, *Fuel* 69, 1990, 84

[12] Lafferty Ch., Hobday M.: The use of low rank brown coal as an ion exchange material: 1. basic parametres and the ion exchange mechanism, *Fuel* 69, 1990, 78

[13] Murakami K., Ozaki J., Nishiyama Y.: Effects of sutface treatment on cation exchange properties of Australian brown coals, *Fuel Processing Technology* 43, 1995, 95

[14] Murakami K., Yamada T., Fuda K., Matsunga T., Nishiyama Y.: Tha cation exchange properties of the heat-treated Australian brown coal in the water-organic compoundss mixed solutions, *Fuel* 76, 1997, 1085

[15] Eligwe Ch., Okolue N.: Adsorption of iron (II) by a Nigerian brown coal, *Fuel* 73, 1994, 569

[16] Baruach M., Upreti M.: Preferential uptake of Fe(III) by humic acid extracted from lignite, *Fuel* 73, 1994, 273

[17] Lisztwan J.: *Chim Twerd*. Topl. 3, 1996, 3

[18] Benedetti M., Milne Ch., Kinniburgh D., van Riemsdijk W., Koopal L.: Metal Ion Binding to Humic Substances: Application of the Non-Ideal Competitive Adsorption Model, *Environ. Science Technology* 29, 1995, 446

[19] 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 Soc. Am. J.* 59, 1995, 1570

[20] Ladonin D., Margolina S.: Interaction between humic acids and heavy metals, *Pocvovedenie* 7, 1997, 806

[21] Jin X., Bailey G. W., Yu Y. S., Lynch A.T.: Kinetics of single and multiple metal ion sorption processes on humic substances; *Soil Science*, 1996, Vol 161, No. 8

[22] Groenflaten, L. K.; Steinnes, E.: Comparison of four different extraction methods to assess plant availability of some metals in organic forest soil *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 36, 2005, 2699

[23] Hiraide, M.; Hommi, H. a Kawaguchi, H.: Diethyldithiocarbamate (DDTC) extraction of copper(II) and iron(III) associated with humic substances in water, *Fresenius J Anal Chem* 342, 1992, 387

[24] Siqueira, R. N. B. a kol.: Extração seletiva de cádmio, chumbo, cobre e zinco pré-adsorvidos por ácidos húmicos, *Quimica nova* 12(1), 1989, 9

[25] Tessier, A. a kol.: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry* 51, 1979, 844

[26] Zeien, H.; Bruemer, G. W.: Chemical extraction in the determination of the binding forms of heavy metals in soils, *Berichte aus der Oekologischen Forschung* 6, 1991, 62

[27] Hseu, Z. Y., Huang, Ch. Ch., Cheng, S. F.: Effects of chemical amendments on the HCl–extractability and the sequential extraction of Cu and Zn in a contaminated rice–grawing soil. *Food Science and Agricultural Chemistry*, 2003, 5(2), 66

[28] Dojčanský, J., Longauer, J.: *Chemické inžinierstvo II*, Bratislava 2000, PPA Bratislava, 1. vydání, ISBN 80–967064–8–9

[29] Cranck, J.: *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed. Oxford: Claredon Press 1975

[30] Cussler, E.L.: *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1984, 132.

[31] Lakatos, I., Lakatos–Szabó, J.: Diffusion of chromium ions in polymer/silicate gels. In *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 141, 1998, 425

[32] Potter, K., McFarland, E. W.**:** Ion transport studies in calcium alginate gels by magnetic resonance microscopy. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, Volume 6, Issue 4, červenec 1996, 323

[33] Krajewska, B.: Diffusion of metal ions through gel chitosan membranes. *Reactive and Functional Polymers*, Volume 47, Issue 1, únor 2001, 37

[34] Matsukawa, S.: Diffusion processes in polymer gels as studied by pulsed field–gradient spin–echo NMR spectroscopy. *Progress in Polymer Science*, Volume 24, Issue 7, září 1999, 995

[35] Scally, S., Davison, W., Zhang, H.: Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films. Analytica Chimica Acta, Volume 558, Issues 1–2, 3 únor 2006, 222

[36] Masaro, L., Zhu, X. X.: Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. *Progress in Polymer Science*, Volume 24, Issue 5, August 1999, 731

[37] García-Gutiérrez, M. et al.*: Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coeffi cients in FEBEX compacted bentonite*, Journal of Iberian Geology 32(1), 2006, 37

[38] Hlaváč, *Základy technologie silikátů*. Druhé upravené vydání. Praha 1988. SNTL – Nakladatelství technické literatury, n. p.

[39] Malenovská, M.: *Studium difúzních procesů v huminových gelech*. Diplomová práce na VUT, FCH Brno 2005. Vedoucí diplomové práce Ing. Martina Klučáková PhD.

[40] Sedláček P.; Klučáková M.; Malenovská M.: *Simple Laboratory Methods for a Determination of the Effective Diffusion Coefficient in a Humic Gel. In VIII*. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků. Sborník příspěvků. Brno: Přírodovědecká Fakulta MU Brno, 2008.

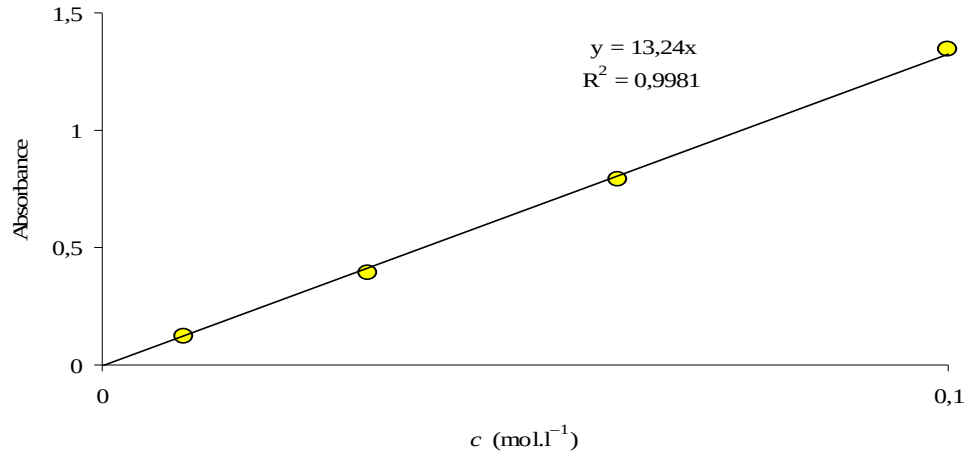
7. POUŽITÉ SYMBOLY

A	velikost plochy
j_i	tok přes jednotkovou plochu
c	koncentrace
x	prostorová souřadnice
D	difúzní koeficient
y	molární zlomek
J	difúzní tok
F	síla
μ	chemický potenciál

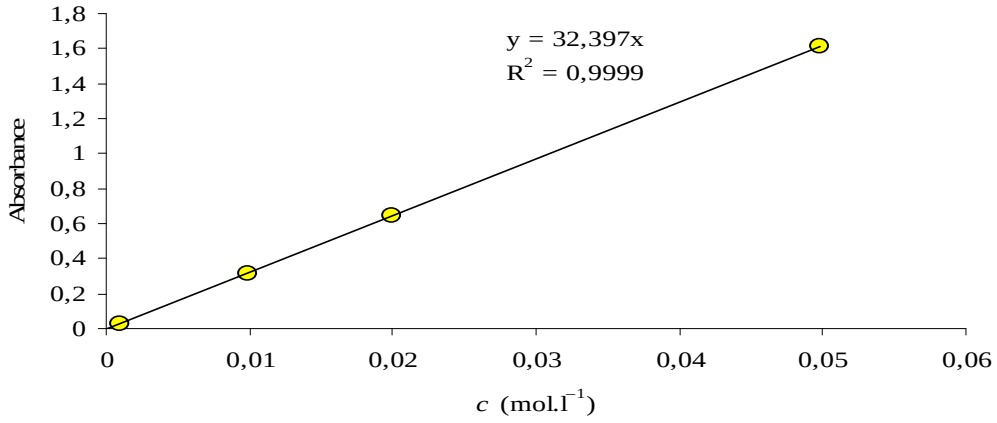
8. PŘÍLOHY

Kalibrační křivky $CuCl_2$ v příslušných činidlech

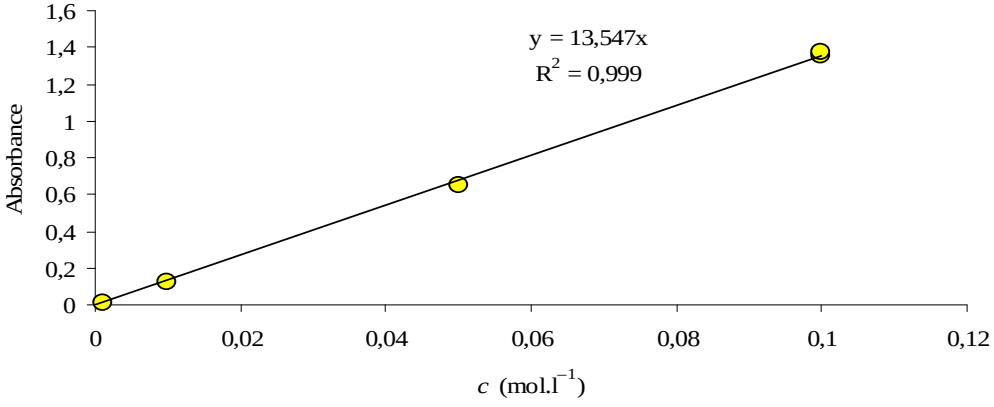
Voda:



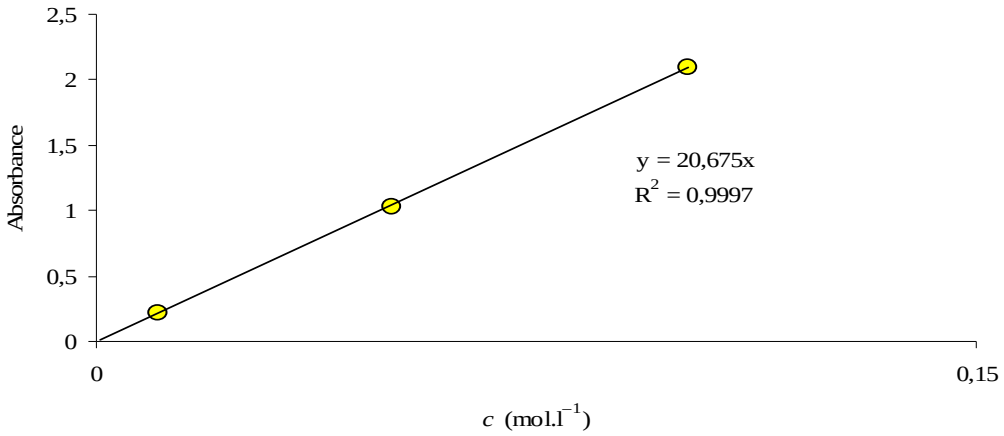
CH_3COONH_4:



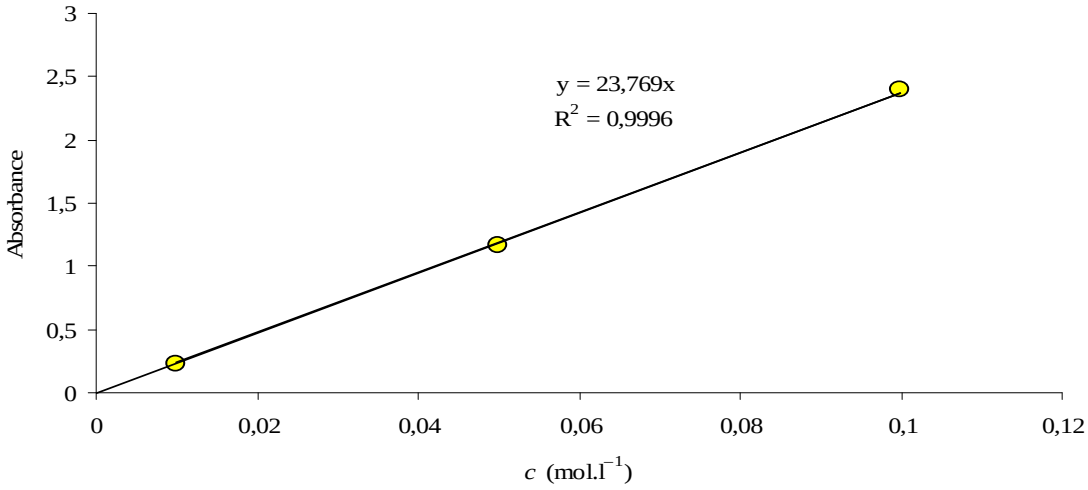
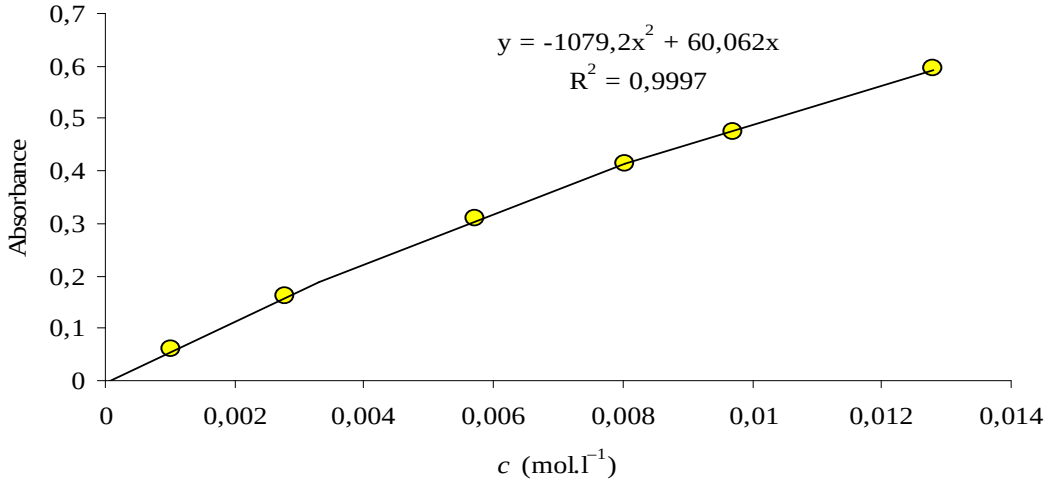
NH_4NO_3:



HCl:



$MgCl_2$:



EDTA: