

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

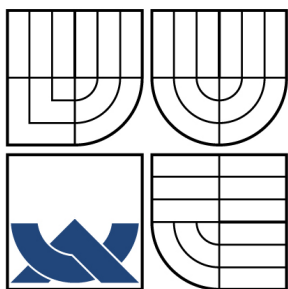
DIFÚZE MĚDNATÝCH IONTŮ V HUMINOVÉM GELU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

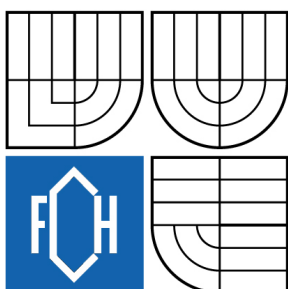
MICHAL KALINA

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 MĚDNATÝCH IONTŮ V HUMINOVÉM GELU

DIFFUSION OF CUPRIC IONS IN HUMIC GEL

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

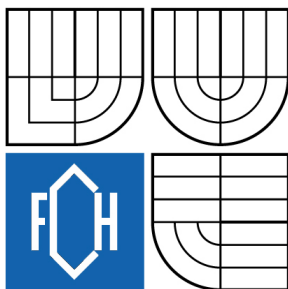
MICHAL KALINA

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 bakalářské práce

Číslo bakalářské práce	FCH-BAK0153/2007	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka)	Kalina Michal	
Studijní program	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí bakalářské práce	doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.	
Konzultanti bakalářské práce	Ing. Petr Sedláček	

Název bakalářské práce:

Difúze měďnatých iontů v huminovém gelu

Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše.
2. Příprava huminového gelu.
3. Experimentální měření difúzních toků a koncentračních profilů v závislosti na tloušťce vrstvy gelu.
4. Zpracování experimentálních dat.
5. Diskuse výsledků a závěr.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.5.2008

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

Michal Kalina
student(ka)

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

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium nestacionární difúze měďnatých iontů v gelech huminových kyselin. Náplní práce bylo ověření vlivu objemu zdrojového roztoku měďnatých iontů a délky trubiček plněných gelem.

Difúze byla charakterizována hodnotami difúzních toků a koncentračními profily měďnatých iontů v gelu. Data potřebná pro výpočet těchto veličin byla získána spektrofotometrickým proměřením výluhů jednotlivých plátků gelu po difúzi.

Ze získaných výsledků vyplývá, že objem výchozího roztoku měďnatých iontů i délka trubičky s gelem má nezanedbatelný vliv na difúzi.

SUMMARY

This bachelor's thesis deals with the study of non-stationary diffusion of cupric ions in a humic gel. The objective of the work was to validate, whether the diffusion is influenced by the volume of cupric ions solution and by the length of tubes filled with a humic gel.

Diffusion was characterized by the values of a diffusion flux and the Cu^{2+} concentration profiles in humic gel. The data necessary for calculation were obtained by spectrophotometric analyses of the extracts of each slice after diffusion.

It has been proved that the volume of cupric ions solution and the length of a tube filled with humic gel has the indispensable effect on diffusion.

KLÍČOVÁ SLOVA

difúze, huminové kyseliny, gel, měďnaté ionty

KEYWORDS

diffusion, humic acids, gel, cupric ions

KALINA, M. *Difúze měďnatých iontů v huminovém gelu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 36 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Na tomto místě bych velmi rád poděkoval vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. za poskytnuté rady a připomínky a také Ing. Petru Sedláčkovi za předání cenných zkušeností při osvojování experimentálních technik.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Huminové látky	8
2.1.1	Úvod o huminových látkách	8
2.1.2	Dělení huminových látek	8
2.1.3	Vznik huminových látek	9
2.1.4	Struktura	10
2.1.5	Vazebné možnosti	12
2.1.6	Extrakce, frakcionalizace, purifikace	14
2.1.7	Využití huminových látek	16
2.2	Gely	17
2.2.1	Disperzní soustavy	17
2.2.2	Gely	17
2.2.3	Vznik a dělení gelů	18
2.2.4	Reverzibilní gely	18
2.2.5	Ireverzibilní gely	20
2.2.6	Mechanické vlastnosti gelů	20
2.2.7	Synereze	21
2.3	Difúze	22
2.3.1	Definice difúze	22
2.3.2	Fickovy zákony	22
2.3.3	Měření difúze v gelech	24
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3.1	Použité chemikálie	27
3.2	Použité přístroje	27
3.3	Příprava huminové kyseliny	27
3.4	Příprava gelu huminových kyselin	27
3.5	Difúzní experimenty	28
3.5.1	Vliv objemu roztoků Cu^{2+} iontů na difúzi	28
3.5.2	Vliv délky trubiček naplněných gelem na difúzi	28
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	29
4.1	Charakterizace HK a připraveného gelu	29

4.2	Difúzní experimenty	30
4.2.1	Vliv objemu roztoků Cu^{2+} iontů na difúzi	30
4.2.2	Vliv délky trubiček naplněných gelem na difúzi	31
5	ZÁVĚR	33
6	POUŽITÁ LITERATURA	34
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	36
7.1	Použité symboly	36
7.2	Použité zkratky	36

1 ÚVOD

Huminové látky (HL) jsou přírodní látky, vyskytující se v půdách, vodách a sedimentech. HL jsou směsí několika frakcí s odlišnými vlastnostmi. Jejich zbarvení je od světle žluté do černé. Hlavní složkou HL jsou huminové kyseliny (HK).

HK jsou vysokomolekulární složkou HL. Obsahují ve své struktuře hlavně aromatické cykly a z funkčních skupin nejvíce karboxylové a fenolické. Zmiňované skupiny se podílí na schopnosti HL tvořit komplexy s přechodnými kovy. Tato výhodná vlastnost je nyní předmětem výzkumu, vzhledem k možnému uplatnění HK jako imobilizátor těžkých kovů v půdách a vodách. HK se v přírodě vyskytují jednak v pevném stavu ale také ve formě koloidních roztoků a nabobtnalých gelů. Gelovou formu HK lze snadno připravit a je vhodná pro studium transportních jevů, jelikož velmi dobře simuluje přírodní podmínky.

Hlavní náplní práce je studium nestacionární difúze měďnatých iontů v gelové formě HK. Měďnaté ionty byly vybrány pro studium difúze, protože mají vysokou afinitu k HK a také s nimi tvoří nejsilnější vazby. Difúze byla charakterizována difúzními toky a koncentračními profily měďnatých iontů v gelu, na základě UV–VIS spektrofotometrického měření výluhů jednotlivých plátků gelu. Práce byla zaměřena na vliv objemu výchozího roztoku měďnatých iontů a délky trubiček plněných gelem na difúzi.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Huminové látky

2.1.1 Úvod o huminových látkách

Huminové látky (HL) jsou přírodní organické sloučeniny vznikající nejčastěji biologickým rozkladem organické hmoty (zbytků rostlin, živočichů apod.) a syntetickou činností mikroorganismů. [1] Obecně je proces vzniku HL nazýván humifikace. HL jsou pravděpodobně nejvíce rozšířené přírodní produkty na zemském povrchu. Přirozeně se vyskytují v sedimentech, zeminách, rašelině, hnědém uhlí, lignitu a mnoha jiných materiálech. Přibližné podíly HL na celkové hmotě zmiňovaných materiálů jsou uvedeny v tab. 2.1. HL jsou jednou ze základních složek uhelné hmoty, u mladších druhů (lignit, leonardit) dokonce hlavní část celkové hmoty. [2]

tab. 2.1 Podíl HL na celkové hmotě u vybraných materiálů v hmot. % [2]

Podíl HL na celkové hmotě materiálů	
zdroj	hmotnostní %
leonardit, lignit	40 – 85
rašelina	10 – 40
hnědé uhlí	10 – 30
hnůj	5 – 15
kompost	2 – 5
půda, usazeniny	1 – 5
antracit	0 – 1

V literatuře [1] je uváděno, že na souši je celkově 1,143 – 1,314 Tt uhlíku ve formě HL. Z toho vyplývá, že pod 1 m² souše se nachází asi 9,3 – 10,7 kg této formy uhlíku. Pro srovnání ve veškerých živých organismech je 0,7 Tt uhlíku.

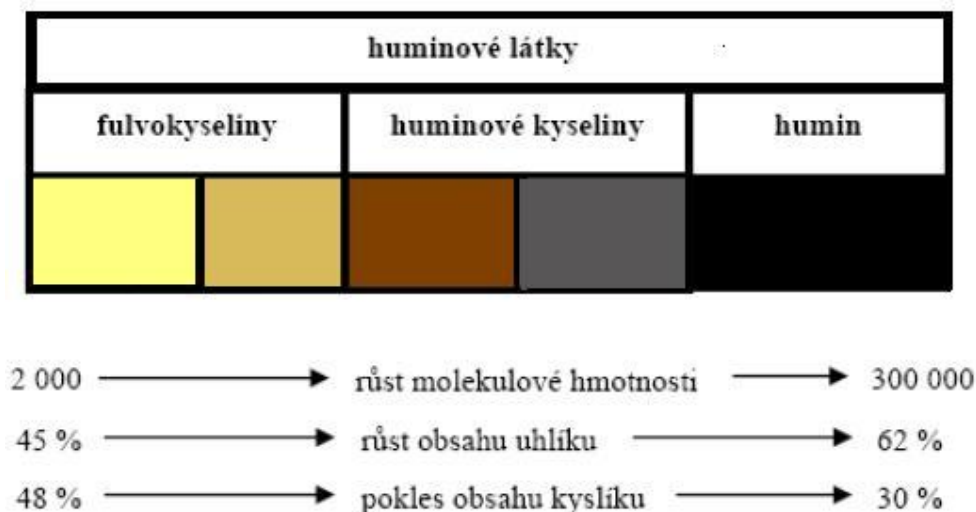
2.1.2 Dělení huminových látek

HL jsou směsi různých složek, které se liší svými fyzikálními i chemickými vlastnostmi. [1] Podle rozpustnosti v kyselinách a bázích se HL dělí na: [2]

- huminové kyseliny – frakce HL, která je rozpustná při pH větším než 2; při nižším pH se sráží
- fulvinové kyseliny – jsou rozpustné v alkalických i kyselých roztocích
- huminy – frakce HL, která není rozpustná ve vodě za jakýchkoliv podmínek

Vlastnosti HL se od fulvinových kyselin (FK) přes huminové kyseliny (HK) po huminy výrazně mění (viz obr. 2.1). FK jsou nejsvětlejší, jejich zbarvení je žluté až žlutooranžové. HK jsou tmavší než FK, jsou hnědé až do šedočerna. Nejtmaší jsou huminy, které jsou černé. Různé zbarvení frací HL souvisí s jejich dalšími vlastnostmi jako je molekulová

hmotnost, obsah základních prvků (C, H, O, N) a funkčních skupin (např. karboxylová, fenolová apod.). Molekulová hmotnost roste od FK přes HK k huminům. Co se týče porovnání obsahu prvků v HK a FK (viz. tab. 2.2), větší podíl uhlíku obsahují HK, naopak v FK je více kyslíku. Celkově mají FK vyšší obsah karboxylových skupin než HK, a proto vykazují větší kyselost. [1] HK jsou nerozpustné v ethanolu, při karbonizaci neposkytují dehet ale velké množství CO₂. HK se chovají jako micelární koloidy. Koloidní částice mají záporný náboj a jejich izoelektrický bod leží v kyselé oblasti. [3]



Obr. 2.1 Barevné odstíny a vybrané vlastnosti frakcí HL

2.1.3 Vznik huminových látek

Způsob vzniku HL je dodnes předmětem mnoha spekulací. Felbeckova studie [4] popisuje čtyři možné hypotézy o vzniku HL:

- přeměnou rostlin
- chemickou polymerizací
- buněčnou autolýzou
- mikrobiální syntézou

Teorie vzniku HL *přeměnou rostlin* předpokládá, že část tkání rostlin, které jsou rezistentní vůči mikrobům (hlavně lignifikované tkáně), je přeměněna pouze částečně v půdě na HL. Povaha původního rostlinného materiálu silně ovlivňuje nově vzniklé HL. První stupeň této přeměny (humifikace) je reprezentován vznikem vysokomolekulárních HK a huminů. Tyto frakce HL jsou částečně rozkládány mikroorganismy na FK a nakonec až na oxid uhličitý a vodu. [4]

Podle teorie *chemické polymerizace* je rostlinný materiál rozkládán mikroorganismy na malé molekuly. Mikroorganismy spotřebovávají uhlík a energii na syntézu fenolů a aminokyselin, které vylučují do svého okolí. Tyto látky se oxidují a polymerizují na HL. Při tomto vzniku HL nemá složení původního rostlinného materiálu žádný vliv na složení formované HL. [4]

Hypotéza *buněčné autolýzy* předpokládá, že HL jsou produktem rozpadu buněk rostlin a buněk mikrobů po jejich smrti. Takto vzniklý organický materiál je heterogenní. Vzniká

náhodnými kondenzacemi a volnou radikálovou polymerizací buněčných pozůstatků (sacharidy, aminokyseliny, fenoly a jiné aromatické sloučeniny). Volné radikály pro následnou polymerizaci jsou tvořeny účinkem enzymů. [4]

Hypotéza *mikrobiální syntézy* říká, že mikroorganismy používají uhlík z buněčných tkání a energii, ale syntéza vysokomolekulárních HL probíhá vnitrobuněčně. Tyto látky se dostávají do půdy poté, co mikroorganismy umírají a jejich buňky se rozloží. Z tohoto důvodu vznikají při humifikaci nejprve vysokomolekulární frakce. HK a FK vznikají až poté extracelulárně mikrobiotickým rozkladem. [4]

2.1.4 Struktura

Struktura HL je velmi rozmanitá a předmětem neustálého studia. Znalost základů stavby HL je nezbytná k pochopení role a funkce těchto látek v půdě. [4] HL tvoří polydisperzní systém, jejich průměrná molekulová hmotnost se pohybuje od 2000 g/l (FK) do 200000 g/l (HK). [5]

Hlavními prvky zastoupenými v HL jsou uhlík a kyslík. Dalšími prvky vyskytujícími se ve struktuře těchto látek jsou vodík, dusík, síra a fosfor. Uhlík je obsažen v aromatických a alifatických částech, které tvoří základní páteř HL. Kyslík se vyskytuje jednak v etherových můstcích, ale hlavně ve funkčních skupinách. Obsah základních prvků obsažených v HK a FK udává tab. 2.2. [2]

tab. 2.2 Porovnání elementárního složení FK a HK z půdy [2]

	elementární složení v hmotnostních %			
	C	H	O	N
FK	44 – 49	3,5 – 5,0	44 – 49	2,0 – 4,0
HK	52 – 62	3,0 – 5,5	30 – 33	3,5 – 5,0

Obsah uhlíku u HK získaných z půdy je mezi 52 – 62 % a obsah kyslíku 30 – 33 %. U FK je vyšší obsah kyslíku (44 – 49 %) na úkor uhlíku (44 – 49 %). Z dalších atomů obsažených v HL je vodík (3 – 5,5 %), dále síra a fosfor.

Často se udávají data z elementárních analýz v poměrech C/H a C/O, z kterých lze odhadnout zastoupení funkčních skupin v HL. Nižší hodnoty těchto zlomků poukazují na vyšší obsah karboxylových skupin, cukerných složek a zároveň na nižší aromaticitu a stupeň kondenzace. [6]

Pro HL je charakteristická přítomnost karboxylových, hydroxylových (fenolických i alkoholických) a metoxylových funkčních skupin. Tyto skupiny jsou vázány na jádrech i na postraních řetězcích. HL různého původu se liší právě zastoupením těchto funkčních skupin. Průměrný obsah funkčních skupin je v tab. 2.3. [2]

Vytvoření přesného strukturního vzorce HL je prakticky nemožné. Je to z důvodu různorodosti vázaných konstituentů. Všechny doposud publikované molekulové vzorce slouží jen jako tzv. „průměrné vzorce“. Tyto hypotetické vzorce jsou odvozeny na základě elementárního složení, znalostí funkčních skupin, produktů rozkladu, spektrálních dat a fyzikálních vlastností zkoumaných látek. [4]

Hlavní použití hypotetických strukturálních modelů: [7]

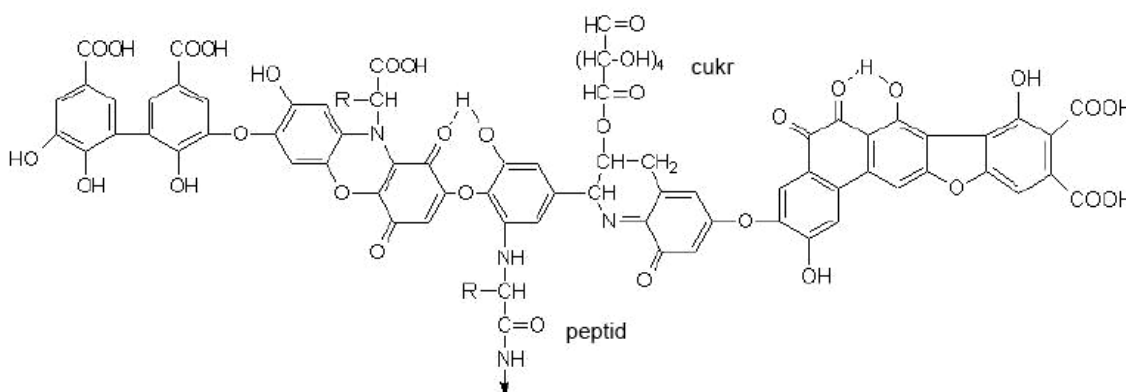
- jako prostředek pro reprezentaci průměrných vlastností HK a FK
- slouží pro formulaci nových hypotéz vycházejících ze struktury a jako schéma pro další výzkumy
- pro ilustraci mechanismu vázání s ionty kovů a xenobiotiky

tab. 2.3 Porovnání procentuelního zastoupení funkčních skupin u FK a HK (hmotnostní %)

Zastoupení funkčních skupin u HK a FK v hmot. %		
	HK	FK
-COOH	4,4	2,1
-OH (alkohol)	3,3	3,9
- OH (fenol)	1,9	4
C=O	1,2	1,4
-OCH ₃	0,3	0,4

HK a FK se od sebe liší fyzikálně i chemicky, a proto je při tvorbě hypotetických vzorců pohlíženo na každou frakci zvlášť. [7]

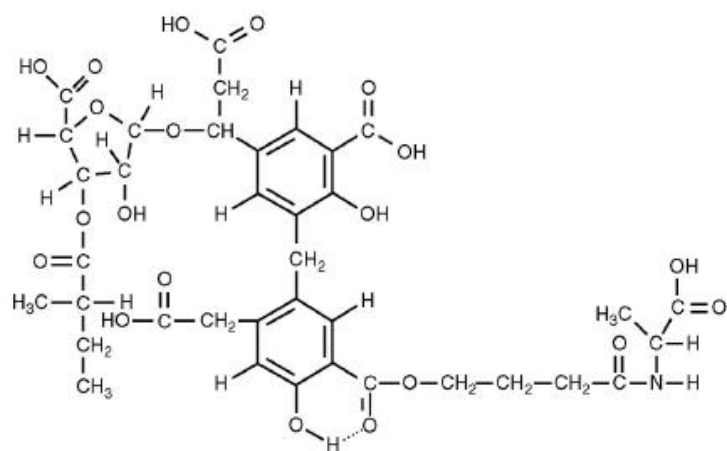
HK v jádru své struktury obsahují aromatické kruhy, které mohou být vázány můstkami: -O- (etherový), -(CH₂)_n- (alkylový), -NH- (iminový), -N= (aminový). HK také obsahují karboxylové, fenolické a chinonové části. Ve struktuře (viz. obr. 2.2) mohou být také vázány kovalentně cukry nebo peptidy. [8]



Obr. 2.2 Hypotetická struktura HK podle Stevenson (1982)

Velmi rozmanité je vázání jednotlivých funkčních skupin. Karboxylová skupina je připojena jednak na aromatické kruhy, ale i na alifatické části, kyslík se vyskytuje jako etherový můstek, nebo vázaný na aromatickém jádře jako chinon, podstatné zastoupení kyslíku je i ve funkčních skupinách (karboxo, keto a hydro skupiny). Aminy se ve strukturách HK vyskytují ve formě primární (-NH₂), sekundární (-NH-) nebo i terciální (-N=). [7] HK se vyskytují jako slabě disociované, vykazují polyaniontový charakter. U HK převládá záporný náboj, proto mohou vázat kationty. [4]

FK jsou nízkomolekulární frakce HL. Jejich průměrná molekulová hmotnost je v rozmezí 2000 – 8000 g/mol. Na rozdíl od HK obsahují kyslík spíše ve funkčních skupinách. FK jsou kyslejší a jsou méně rozpustné. Hypotetickou strukturu udává obr. 2.3. [8]



Obr. 2.3 Hypotetická struktura FK podle Buffla

2.1.5 Vazebné možnosti

Z hlediska využitelnosti HL je znalost jejich struktury velmi důležitá k předpovězení možných interakcí s jinými látkami. HL např. obsahují fenolické a karboxylové skupiny, které se mohou vázat s kovy a tvořit soli nebo komplexy. Mnohé studie také ukazují, že se HL vyskytují v přírodě vázané na organické jíly. [1]

Na základě dostupných informací lze předpokládat několik typů vazebných interakcí: [1]

Iontová vazba

Vzniká působením elektrostatických sil mezi některými skupinami obsaženými v HL a ionty vyskytující se v roztocích. Vznik této vazby lze předpokládat interakcí HL s alkalickými kovy.

Koordinační vazba

Tento typ vazby je velmi významný z hlediska vázání těžkých kovů na HL a jejich následné odstraňování z půd a vod. Koordinační vazby jsou tvořeny zejména karboxylovými a fenolickými skupinami, které jsou ve struktuře HL. Tvorbu koordinačních vazeb mezi kovy a zmiňovanými skupinami HL kromě jiného ovlivňuje hodnota pH. V slabě kyselém prostředí se na koordinační vazbě podílí hlavně karboxylové skupiny. Při pH vyšší než 7 tvoří koordinační vazby i fenolické skupiny. Stabilita komplexů s kovy obecně roste se zvyšujícím se pH. Tento nárůst stability je zřejmý u Cu^{2+} iontů, které tvoří karboxylát-fenolické komplexy.

Vodíková vazba

Na základě přítomnosti některých funkčních skupin (amidová, laktamová, nitrilová) lze předpokládat vznik vodíkové vazby. Tato vazba je poměrně slabá. Vodíková vazba se může podílet na vazebných schopnostech HL s kontaminanty.

Hydrofobní interakce

Hydrofobní interakce vznikají při kontaktu nepolárních skupin (př. alkylových) nesených molekulami, které se nacházejí ve vodném prostředí. Zde mohou tyto interakce vycházet z působení Van der Waalsových sil nebo přesunu π elektronů. Hydrofobní spojení s HL lze využít např. k imobilizaci S–triazinových herbicidních látek.

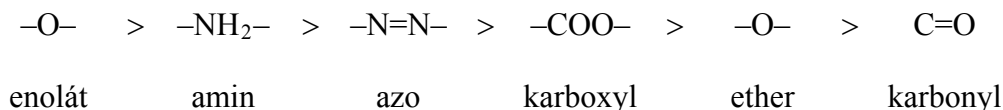
Interakcí HL s jinými sloučeninami a strukturami vznikají:

- soli nízkomolekulárních organických kyselin
- soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin
- komplexy s kovy
- komplexy s jíly

Soli nízkomolekulárních organických kyselin vznikají reakcemi organických kyselin (kyselina octová, šťavelová, fumarová, mléčná) s minerály (magnezit, kalcit, siderit a jiné).

Soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin vznikají navázáním alkalických kationtů (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) iontovou vazbou na karboxylové skupiny HL. Dělí se na humáty (soli HK) a fulváty (soli FK).

Podstatou tvoření *komplexů s kovy* je zaplněním volných orbitalů kovů elektrony donorových skupin ligandů. V půdě roli ligandů přebírají jednoduché organické sloučeniny a funkční skupiny v huminových látkách. Afinita těchto skupin vázat se s kovy koordinační vazbou klesá v pořadí: [4]



Schopnost HK a FK tvořit komplexy je významně ovlivněna jejich složením. Vysoký obsah skupin, ve kterých je vázán kyslík (karboxylové, fenolické, karbonylové), zvyšuje komplexotvornost. [2]

Různé studie byly také vedeny ohledně schopnosti kovů tvořit komplexy a také stability vzniklých struktur. Podle Irving–Williamsovy série [4] klesá stabilita komplexů kov – HL podle vázaného kovu v pořadí: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Obdobné výsledky dosáhl také Khan, který zkoumal stability komplexů z různých zdrojů HL (černozem, podzoly apod.). Fe^{3+} a Al^{3+} tvoří nejstabilnější komplexy s FK. Formování komplexů kov – HL mění v reakční směsi pH. Ligandy obsahující větší počet kyselých skupin při tvorbě komplexů uvolňují vodíkový proton, což má za následek pokles hodnoty pH. Tento jev bývá často využíván jako indikátor tvorby komplexů, nebo pro kvantitativní měření stability kovových komplexů.

HL tvoří stabilní ve vodě rozpustné i nerozpustné komplexy s kovy. Hodnoty konstant stability těchto komplexů rostou s rostoucím pH a klesající iontovou silou. [2]

Organické komplexy s jíly jsou tvořeny interakcemi HL s jíly a způsobují změny, které se odrážejí ve fyzikálních, chemických i biologických vlastnostech půdy.

Mechanismus vázání HL na jíly zahrnuje tyto interakce: [2]

- Van der Waalsovy síly – vznikají mezi atomy důsledkem kolísání hodnot elektronové hustoty
- Kationtové můstky – kationty s vyšší valencí slouží jako můstky mezi souhlasně nabitými strukturami HL a maticemi jílu
- Vodíkové vazby – mezi polárními skupinami HL a vodíkem, který může být součástí molekuly vody nebo silikátu v minerálu
- Adsorpce do porů jílu – uplatňuje se pouze pro nízkomolekulární FK při $\text{pH} < 5,5$

2.1.6 Extrakce, frakcionalizace, purifikace

Extrakce

Vlastnosti HL mohou být studovány jen pokud jsou tyto látky zbaveny ostatních nečistot, jako jsou anorganické soli, jíly, písky. Prvním úkolem při zkoumání HL je tedy jejich izolace. Podle druhu zkoumaného materiálu jsou k extrakci HL používány různé techniky.[4] Extrakce je většinou následována frakcionalizací a purifikací HL.

Ideální extrakční metoda splňuje tyto požadavky: [2]

- extrakcí nedochází ke změně fyzikálních a chemických vlastností HL
- extrahované HL neobsahují anorganické kontaminanty, jako jsou jíly a vícevalné kationty
- extrakce je kompletní, izolovaný vzorek obsahuje frakce všech molekulových hmotností
- metoda je aplikovatelná pro extrakci HL z různých zdrojů

Látky používané pro extrakci organických složek z půdy (podle Stevensona, 1982): [2]

- NaOH – výtěžek do 80 % organické hmoty
- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – do 30 %
- organické cheláty (acetylaceton, kupferron, hydroxychinolin) – do 30 %
- HCOOH – do 55 %

Pro *alkalickou extrakci* se používá vodný roztok hydroxidu sodného o koncentraci 0,1 M až 0,5 M. Poměr hydroxidu sodného vzhledem k vzorku půdy je v poměru od 1:2 do 1:5 (v $\text{g}_{\text{půdy}}/\text{ml}$). Pro docílení maximální výtěžnosti je vhodné extrakci opakovat. Vápník a polyvalentní kationty lze odstranit vyluhováním půdy ve zředěné kyselině chlorovodíkové. Všeobecně je při extrakci půdy 0,1 – 0,5 M NaOH udáván výtěžek asi 2/3 původní organické hmoty. [2] Některé studie [4] udávají, že v alkalických podmínkách může při styku HL se vzdušným kyslíkem docházet k jejich autooxidaci. Se zvyšujícím se množstvím kyslíku dochází k uvolňování oxidu uhličitého a roste alkalita roztoku. Ke snížení autooxidace se doporučuje použít chlorid cínatý. Pokud probíhá extrakce v uzavřených utěsněných nádobách, chlorid cínatý absorbuje kyslík obsažený v extrakčním činidlu a ve volném prostoru v nádobě nad suspenzí. Největším problémem používání chloridu cínatého je jeho odstranění z extrahovaného huminového materiálu. Dalším způsobem odstranění kyslíku, který

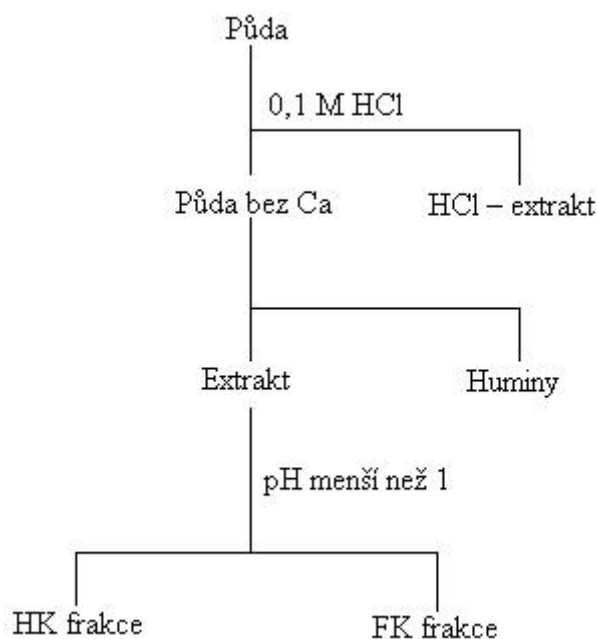
způsobuje autooxidaci je probublávání systému inertním plynem (např. dusíkem). Výtěžek huminových materiálů získaných extrakcí je ovlivňován koncentrací extrakčního roztoku hydroxidu sodného.

Další extrakční činidla již nejsou tak efektivní jako v případě hydroxidu sodného. Patří sem již zmiňovaný $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, dále HCOOH a organické cheláty. Výtěžky extrakcí s těmito činidly jsou ovšem nižší, pohybují se od 30 do 55% původní organické hmoty. V poslední době se také využívá směsi 0,5 M NaOH a 0,5 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Použití této směsi činidel zkracuje celkovou dobu extrakce odstraněním následné dekalifikace. [2]

Frakcionalizace

Frakcionalizace HL je založena na rozdílné rozpustnosti jednotlivých složek ve vodných roztocích při různých hodnotách pH a koncentracích elektrolytů a alkoholů. Izolace frakcí HL je detailně popsána ve studiích Kononova a Stevensona (1971). Největší pozornost je věnována získávání dvou nejdůležitějších složek HK a FK. [4]

Celý průběh získávání jednotlivých složek HL je znázorněn na obr. 2.4. Nejprve jsou 0,1 M kyselinou chlorovodíkovou odstraněny Ca^{2+} a polyvalentní ionty. Dále alkalickou extrakcí dojde k vysrážení huminů. Vzniklý extrakt je okyselen koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou na pH okolo 1. Dojde k vysrážení frakce HK. FK zůstávají rozpuštěné v supernatantu. K dosažení lepšího oddělení obou frakcí je vhodné nechat směs 12 hodin v lednici. [4]



Obr. 2.4 Schéma průběhu získávání jednotlivých složek HL z půdy

Frakce HK lze čistit 0,1 M hydroxidem draselným s přidavkem chloridu sodného. PH musí být ovšem nižší než 1. Lepší čistotu HK lze také dosáhnout přidavkem směsi 0,1 M kyseliny chlorovodíkové s 0,3 M kyseliny fluorovodíkové a následným odstředěním. Poté se HK dialyzuje a mražením se vysuší. [2]

U FK lze organické zbytky odstranit přechodem přes hydrofobní kolonu. Dále se FK elutují hydroxidem sodným do neutrálního pH a mražením se vysuší. [2]

2.1.7 Využití huminových látek

Huminové látky, jako jedna z hlavních složek uhlí, byly dříve hojně využívány hlavně v energetice. Z ekologických důvodů je proces spalování uhlí v tepelných elektrárnách omezován, a proto jsou vedeny rozsáhlé výzkumy zabývající se využitím HL v jiných oblastech lidské činnosti.

Využití huminových látek lze rozdělit do několika hlavních skupin: [1]

- aplikace v zemědělství
- průmyslové využití
- oblast ochrany životního prostředí
- lékařství a biomedicína

aplikace v zemědělství

HL a jejich komplexy mají velký vliv na úrodnost, jsou energetickým základem biologických procesů probíhajících v půdě a disponují vlastnostmi fyziologicky aktivních látek regulujících růst a vývoj rostlin. HL akumulují velké množství reziduí pesticidů, které jsou toxické. Zároveň také umožňují jejich nebiologickou degradaci tvorbou silné vazby. Působením nízkých dávek HL vede k zintenzivnění přijímání živin rostlinami. [2]

HL mění fyzikální vlastnosti půdy svým vlivem na poutání, uvolňování a propouštění vody. Dále také ovlivňují provzdušňování půdy a její tepelný režim. Významný vliv HL je také při zvyšování sorpčních vlastností půd a vytváření zásob biogenních prvků. [2]

průmyslové využití

Průmyslové využití je zatím ve fázi vývoje. Existuje ovšem řada odvětví, kde lze využít vlastnosti HL: výroba cementových aditiv, pigmenty do inkoustů, změkčovadla, využití v elektrochemických procesech atd. [6]

ochrana životního prostředí

Pro ochranu životního prostředí je významná vlastnost HL vázat kovy, oxidy a hydroxidy kovů. [2] Tuto vlastnost lze využít při odstraňování těžkých kovů, pesticidů, detergentů, barviv atd. z půd a vod. Přítomnost huminových látek ve vodě se projevuje jejím zbarvením do žluta až hněda a také zápachem. Tímto zbarvením mohou být znehodnocovány výrobky v některých odvětvích průmyslu (papírenský, textilní). Z hygienického hlediska jsou HL málo závadné. [9]

aplikace v lékařství a biomedicíně

HL působí v těle jako dvojsměrný superoxidant. Jsou to chelátové molekuly, které mohou dále „chelátovat“. HL v těle pracují jako čističe a přepravci organických minerálů a jiných buněčných živin. Mohou přetvořit záporné činitele na kladné pomocí chelátování. Některé nežádoucí volné radikály tak mohou být začleněny do život udržujících a snadno absorbovatelných živin. V případě, že chemické složení volného radikálu není nijak prospěšné, je tento volný radikál chelátován, uvolněn a odstraněn z těla jako odpadní produkt. [10] HL lze také využít v kosmetice k přípravě krémů.

2.2 Gely

2.2.1 Disperzní soustavy

Disperzní soustavy jsou dvou nebo vícesložkové soustavy, ve kterých je jedna nebo více složek rovnoměrně rozptýlena v disperzním prostředí. Až na výjimky představuje disperzní podíl (disperzní fáze) a disperzní prostředí dvě chemicky odlišné složky nebo směsi složek. V roztocích představuje disperzní prostředí rozpouštědlo a disperzní podíl rozpouštěnou látku. [11]

Disperzní soustavy dělíme na: [12]

- analyticky disperzní – rozptýlené částice jsou menší než 1 nm (př. roztoky solí)
- koloidně disperzní – dispergovanou fází tvoří částice velikosti 1 – 1000 nm
- hrubě disperzní – částice o velikosti nad 1000 nm (suspenze, emulze, pěna, dým....)

Koloidně disperzní soustavy

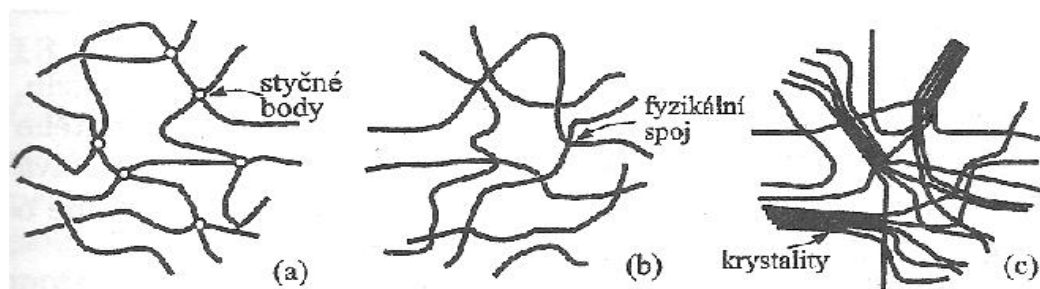
Koloidně disperzní soustavy se dělí na lyofilní a lyofobní koloidy. Mezi lyofilní koloidy patří fázové koloidy (soly). Vznikají dispergováním hrubě disperzních soustav (mechanicky, ultrazvukem, peptidizací) nebo kondenzací analyticky disperzních soustav (chemická nebo fyzikální kondenzace). Mezi lyofilní koloidy patří molekulové koloidy (roztoky polymerů) a micelární koloidy (roztoky nízkomolekulárních látek). Molekulové koloidy vznikají rozpouštěním vysokomolekulární látky v rozpouštědle, micelární koloidy postupným zvyšováním koncentrace dispergované fáze v analyticky disperzní soustavě. [14]

2.2.2 Gely

Gely jsou koloidní disperze tuhých látek v kapalině. Mohou to být roztoky makromolekul nebo lyofobní soly, které mají schopnost gelovat (vytvářet gely). Z hlediska struktury jsou gely tvořeny souvislou trojrozměrnou sítí, která prostupuje celým disperzním prostředím. Spojité je tedy nejen disperzní prostředí, ale i disperzní podíl. [12] Obecně vypadají gely jako pevné látky rosolovitého charakteru. Svou hustotou se gely podobají kapalinám, i když mají soudržnost struktury totožnou s pevnými látkami. [13]

Gely vznikají z lyofilních i z lyofobních koloidů. Stabilizační faktor (solvatační obal, elektronová dvojitost) může být v některých místech narušen. V těchto tzv. styčných bodech (viz. obr. 2.5) se micely navzájem propojí a vytvoří již zmiňovanou prostorovou síť. Síly, které působí spojení disperzních částic, mohou být fyzikálního nebo chemického charakteru. V mezerách v této síti může být obsaženo původní disperzní prostředí. [12] I když je tedy disperzní prostředí kapalné, mají gely na základě zmiňovaného uspořádání určité vlastnosti charakteristické pro tuhý stav.

Gely a proces gelace má velký význam v mnoha odvětvích lidské činnosti. Studium procesů probíhajících v gelech se lze setkat např. v lékařství a v biologii, neboť podstatná část organismu živočichů a rostlin je tvořena gely. V průmyslu se využívá proces gelace vysokomolekulárních látek např. při výrobě umělých vláken, lepidel, barev, při zpracování kůží atd. Na tvorbě gelů se zakládá také mnoho procesů v potravinářství (ovocné gely, pekařské přísady). [14]



Obr. 2.5 Styčné body v gelu, a) chemické spoje, b) fyzikální spoje, c) krystality

2.2.3 Vznik a dělení gelů

Gely vznikají z roztoků změnou fyzikálního stavu, nebo důsledkem chemické reakce. Reverzibilní gely mohou také vznikat z pevného stavu bobtnáním již existujícího xerogelu po přidání rozpouštědla. [14]

Gely dělíme podle chování ve vysušeném stavu na: [12]

- reverzibilní
- ireverzibilní

Další dělení souvisí s tím, jestli obsahují ve své struktuře rozpouštědlo: [11]

- xerogely – neobsahují v struktuře rozpouštědlo
- lyogely – obsahují rozpouštědlo; vysušením lyogelu vzniká xerogel

2.2.4 Reverzibilní gely

Reverzibilní gely vysušením zmenšují svůj objem a poskytují kompaktní xerogely. Po přidání disperzního prostředí bobtnají, což znamená, že přecházejí do původního stavu před vysušením. Mezi reverzibilní gely patří gely makromolekulárních látek. [14]

Reverzibilní gely vznikají:

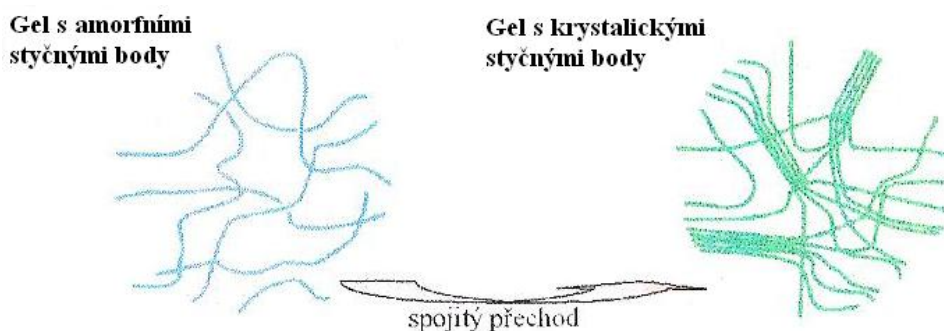
- gelací roztoků vysokomolekulárních látek
- bobtnáním xerogelu

Při gelaci se spojují molekulární řetězce a vzniká souvislá trojrozměrná struktura. Postupně dochází ke zpevňování této prostorové sítě. Působením sil chemické nebo fyzikální povahy vznikají styčné body (uzly). [12]

Fyzikální uzly

Spoje fyzikální povahy vznikají, pokud dojde působením fyzikálních sil v roztocích vysokomolekulárních látek ke sdružování řetězců do útvarů, které plní funkci uzlů. Tento proces může být vyvolán snížením afinity vysokomolekulární látky k rozpouštědlu (např. snížením teploty, přidáním špatného elektrolytu). Makromolekuly vzhledem ke své délce mohou být různými částmi svého řetězce zapojené i ve více uzlových oblastech. Na řetězci se tedy střídají místa zapojená v uzlech s volnými částmi, které mají zachovanou ohebnost i tepelný pohyb. [11]

Při vzniku gelu často dochází k interakci rovnoběžných částí řetězců a tvorbě krystalitů. Přejít amorfni struktury s bodovými uzly na krystality je spojité (obr. 2.6), v gelu se tedy vyskytují současně amorfni i krystalické oblasti. [12]



Obr. 2.6 Přejít amorfni struktury gelu na struktury s krystality

Uzly ve fyzikálně síťovaných gelech se liší svou pevností, strukturou, velikostí a dobou trvání, což má velký vliv na vlastnosti. Gely s fyzikálními uzly dělíme na: [14]

- gely s pevnými spoji – Chovají se jako gely s chemickými vazbami.
- gely se slabými uzly – Vlivem větších napětí se rozpadají, soustava se chová jako velmi viskózní kapalina. Pokud je systém ponechán v klidu, dochází k samovolné přeměně zpět na gel.

K fyzikálním uzlům lze přiřadit i *geometrické síťování* (GS). GS vzniká krátkodobým mechanickým propletením řetězců v důsledku jejich tepelného pohybu. Vzniká mezi řetězci, které jsou blízko sebe a brání jim v nezávislém pohybu. Tyto geometrické uzly bývají někdy označeny jako zapleteniny. [11] Takto vzniklý systém se chová elasticky jen krátkodobě. Časem se řetězce rozpletou. Systémy, ve kterých neustále vznikají a zanikají nové geometrické uzly nazýváme pseudogely.

Kombinací geometrických uzlů s chemickým nebo fyzikálním síťováním nastane stav, kdy se geometrické uzly nemohou rozmotat. Při následné deformaci působí jako aktivní uzly a zvyšují elasticitu gelu. [14]

Chemické uzly

Chemicky síťované gely představují nekonečnou trojrozměrnou síťovou strukturu, stabilizovanou chemickými valencemi. Slovo nekonečnou lze chápat tak, že jde o makromolekulu s rozměry, které jsou totožné s rozměry gelové fáze. [14]

Strukturu gelu s chemickými uzly lze připravit: [11]

- síťováním lineárních polymerů
- síťovací polymerizací

Při *síťování lineárních polymerů* vznikají nejprve větvené makromolekuly, jejichž hmotnost a stupeň větvení postupně roste. Největší makromolekuly rostou nejrychleji, protože mají nejrozsáhlejší větvený systém a mají tedy největší pravděpodobnost se spojit s jinou velkou makromolekulou. Po dosažení určitého stupně reakční přeměny se objeví nekonečná trojrozměrná síť – bod gelace. Příkladem vzniku tohoto typu gelu je vulkanizace kaučuku. [11]

Mezi *síťovací polymerizace* patří kondenzační a adiční polymerizace. Tímto způsobem vznikají spoje již při vzniku polymeru. Základem těchto typů reakcí je řetězová reakce volného radikálu s dvojnou vazbou. [14]

Struktura chemicky síťovaného gelu je velmi pevná. Převod gelu s chemickým síťováním zpět na roztok je možný, je ovšem třeba odbourat chemické vazby. Výsledný produkt by se tedy lišil od výchozího polymeru, neboť nelze očekávat, že by zanikly právě ty vazby, které vznikly gelací. [12]

Faktory ovlivňující gelaci: [14]

- *vliv teploty* – Zvýšení teploty brání vzniku gelu, neboť roste intenzita tepelného pohybu jednotlivých segmentů. Nesmí být podporován vznik gelu ireverzibilní reakcí. Gely, které lze zahřátím převést na roztok a ochlazením zpět na gel, se nazývají termoreverzibilní.
- *vliv koncentrace* – Vzrůst koncentrace napomáhá gelaci roztoků vysokomolekulárních látek. Zvýšením koncentrace roste četnost srážek makromolekul, tím dochází ke zvětšování počtu vazeb v jednotce objemu gelu.
- *vliv pH* – pH má na gelaci velký vliv hlavně u roztoků amfoterních vysokomolekulárních elektrolytů (např. bílkoviny). Gelace nejlépe probíhá při pH odpovídající izoelektrickému bodu.

2.2.5 Ireverzibilní gely

Ireverzibilní gely vznikají snížením agregátní stálosti soustavy lyofobních solů. Stabilizujícím faktorem lyofobních koloidů je elektronová dvojvrstva. Odstraněním této dvojvrstvy dochází ke koagulaci, to znamená, že se částice shlukují ve větší agregáty. Pokud není odstraněna elektronová dvojvrstva u všech částic, dojde k tomu, že se spojí jen místa bez dvojvrstvy. Vzniklá síť poté obsahuje místa s uzavřeným disperzním prostředím. [12] K odstranění stabilizačního faktoru micel slouží např. přídavek elektrolytu. Tento zásah je třeba provádět tak, aby nedocházelo ke koagulaci, ale vytvářela se prostorová síť. Velký význam pro gelaci má i tvar částic. Anizometrické částice jsou nevhodnější, jelikož na hranách je elektronová dvojvrstva nejslabší a právě na těchto místech dochází ke vzniku spojů. Pro vznik gelu je u anizometrických částic potřeba mnohem méně disperzního podílu než u izometrických a snáze lze odlišit podmínky gelace od podmínek koagulace. [14]

Vliv na rychlost tvorby gelu má také teplota a mechanické působení (např. míchání). S rostoucí teplotou roste také gelace. Míchání naopak brání tvorbě gelu.

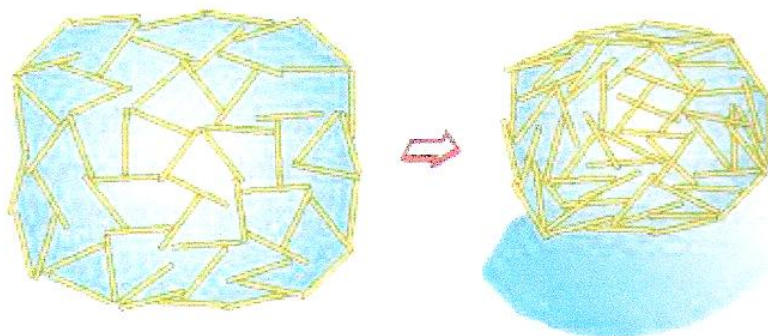
2.2.6 Mechanické vlastnosti gelů

Jak již bylo zmíněno dříve, gely obsahují tekuté disperzní prostředí, ale přesto mají některé vlastnosti charakteristické pro tuhý stav. Do určité hodnoty je gel schopen odolávat tečnému napětí a chovat se jako elastické tuhé těleso. Pokud toto napětí není příliš velké, nedeformují se gely trvale, nýbrž vratně – elasticky. Hodnota napětí závisí na pevnosti a množství spojů v gelu a také na druhu spoje. Fyzikální spoje mají větší pevnost než spoje chemické. [12]

Některé gely s fyzikálními spoji mohou mít tixotropní vlastnosti. Prudkým protřepáním lze tyto gely převést na soly. Třepáním dojde k přerušení slabých vazeb mezi částicemi. Pokud tekutý sol necháme stát v klidu, přerušené vazby se obnoví a znovu vznikne gel. [14]

2.2.7 Synereze

Synereze je proces stárnutí gelu (viz. obr. 2.7). S postupem času v systému narůstá počet styčných bodů. V gelu houstne prostorová síť. Postupně vzniká napětí, které způsobí, že dojde k vytlačení disperzního prostředí na povrch gelu. Tento dej je pozorován zvláště u mladých gelů, neboť tyto systémy nejsou v termodynamické rovnováze. Proces stárnutí je podporován zvýšenou teplotou a přidávkem elektrolytu. [12]

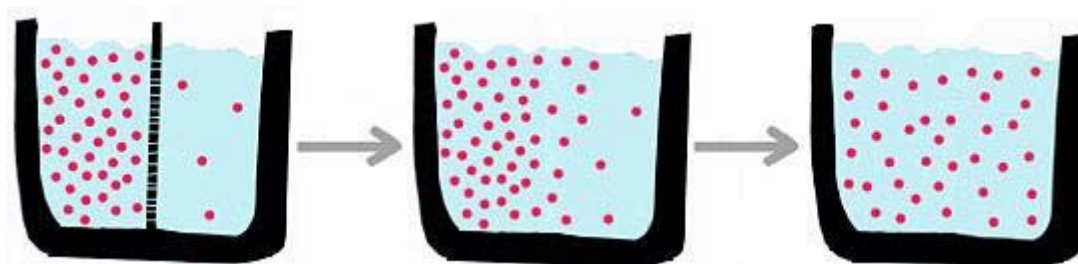


Obr. 2.7 Stárnutí gelu

2.3 Difúze

2.3.1 Definice difúze

Difúze je proces rozptylování se částic v prostoru. V prosté difúzi přechází látka samovolně (na základě Brownova pohybu) v navenek nehybné fázi z prostředí, kde je vyšší koncentrace směrem tam, kde dosud byla její koncentrace nižší (viz obr. 2.8). Nedifunduje jen jedna látka do druhé, ale proces je vzájemný např. v systému pevná látka – rozpouštědlo difunduje pevná látka do rozpouštědla a zároveň se molekuly rozpouštědla rozptylují mezi molekuly pevné látky. [15]



Obr. 2.8 Difúze částic pevné látky v kapalině

Hnací silou difúze je rozdíl koncentrací látky ve dvou místech, mezi kterými děj probíhá. Rychlost difúze závisí přímo úměrně na velikosti hnací síly a nepřímo úměrně na odporu prostředí. Do odporu prostředí se promítají fyzikální vlastnosti látek přítomných v systému a pracovní podmínky (teplota, tlak). [16] Difúze je v porovnání s jinými procesy na molekulární úrovni méně závislá na teplotě a tlaku v soustavě. [6]

Difúze může probíhat: [15]

- v plynech – probíhá nejrychleji, částice mají největší kinetickou energii, probíhá do vyrovnání koncentrací, závisí na čase a teplotě
- v kapalinách – děj je pomalejší, částice se po sobě jen posouvají, závisí na čase, teplotě a vzájemné rozpustnosti
- v pevných látkách – probíhá velmi pomalu, částice v pevné látce se nemohou volně pohybovat, pouze „přeskočit“ na vedlejší volné místo v krystalické mřížce, využívá se např. difúze plynů do pevné látky

2.3.2 Fickovy zákony

Fickovy zákony (FZ) slouží k popisu difúzních procesů. [15] Při difúzi dochází k oboustrannému transportu molekul. Látka A difunduje mezi molekuly látky B a naopak. Difúzní toky obou látek jsou navzájem spřažené, proto nám postačí vyjadřovat rovnice jen pro jednu složku. [16] Fick na základě analogie s přenosem tepla odvodil oba zákony pro jednosměrnou difúzi, dnes se však název Fickovy zákony (rovnice) používá i pro rovnice vícesměrné difúze. [12, 16]

1. Fickův zákon

První FZ se odvozuje pro stacionární difúze, ve kterých uvažujeme, že je v celém systému konstantní tlak (p) a teplota (T). Koncentrace je funkcí polohy (y) a času (τ). Ve zmiňovaném systému je difúzní tok úměrný koncentračnímu gradientu: [12]

$$\vec{J}_A = -D_A \cdot (\text{grad } c_A) \quad (3.1)$$

Hnací silou stacionární difúze je koncentrační gradient ($-\text{grad } c_A$). Ve vyjádření hnací síly je před gradientem koncentrace záporné znaménko, jelikož se molekuly při difúzi pohybují z místa s větší koncentrací do místa, kde je jejich koncentrace menší. D_A ve vzorci představuje veličinu zvanou difúzní koeficient (DK). DK je číselně roven látkovému množství difundující složky A, které projde jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém koncentračním gradientu. Tato veličina závisí na vlastnostech difundujících částic i prostředí (teplota, viskozita). [14] Ve velmi zředěných vodných roztocích je DK většiny iontů téměř totožný. Za pokojové teploty je jeho hodnota v rozmezí $0,6 \cdot 10^{-9}$ až $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. [17]

Pokud probíhá stacionární difúze pouze ve směru jedné osy, lze rovnici (3.1) zjednodušit na tvar: [11]

$$\vec{J}_A = -D_A \cdot \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \quad (3.2)$$

V tomto případě je hnací silou difúze látky A její koncentrační gradient pouze ve směru osy x .

2. Fickův zákon

Druhý FZ řeší problém nestacionární difúze. Slouží k popisu systému, ve kterém dochází k časové změně koncentrace látky. [16] Druhý FZ má pro nestacionární difúzi ve zveřejněném vyjádření tvar:

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = \text{div}(D_A \cdot \text{grad } c_A) = D_A \cdot \text{div grad } c_A \quad (3.3)$$

pokud $D_A \neq D_A(c)$.

Rovnice (3.3) je nezávislá na souřadnicovém systému. Může být vyjádřena pro kartézské, sférické, cylindrické i pro jiné speciální souřadnicové systémy. [6]

Druhý Fickův zákon lze stejně jako první FZ zjednodušit pro případ difúze pouze ve směru osy x : [11]

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = D_A \cdot \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) \quad (3.4)$$

Tato rovnice (3.4) je tvarově stejná jako rovnice vedení tepla [12], mnoho úloh vedení tepla lze při podobně zadaných počátečních a okrajových podmínkách převést na úlohy z difúzní problematiky a naopak.

Pokud dochází mezi difundujícími složkami A a B k chemické reakci, vztahy (3.3 a 3.4) neplatí. Tento případ nastává např. pokud je difundující látka v průběhu difúze imobilizována, nebo v systémech, ve kterých je kinetika chemické reakce výrazně ovlivněna

zásobováním reakčního centra některým z reaktantů (rychlostí jeho difúze). [6] V tomto případě je časová změna koncentrace látky A rovna: [12]

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = -\frac{\partial J_A}{\partial x} + r_A \quad (3.5)$$

dosazením difúzního toku (3.2) do tohoto vzorce dostáváme tvar:

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = D_A \cdot \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) + r_A \quad (3.6)$$

kde r_A představuje rychlost zániku (nebo vzniku) látky A chemickými reakcemi v jednotce objemu směsi za jednotku času. Rychlost r_A lze v případě reakce prvního řádu (např. reakce vzniku komplexů v gelu HK, která se pro zjednodušení udává jako reakce prvního řádu) [6] vyjádřit vztahem:

$$r_A = -\frac{dc_A}{d\tau} = k \cdot c_A \quad (3.7)$$

kde k je rychlostní rovnice reakce 1. řádu. Dosazení r_A do rovnice (3.6) dostáváme tvar:

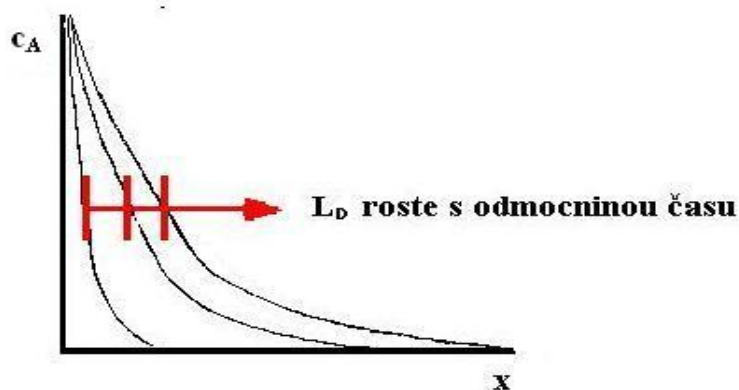
$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = D_A \cdot \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \right) - k \cdot c_A \quad (3.8)$$

2.3.3 Měření difúze v gelech

Příkladem difúzního experimentu je jednosměrná difúze látky A do válce jeho podstavami z prostředí, ve kterém nedochází ke změně koncentrace látky A. Platí, že koncentraci látky A (c_A) nadifundovanou za čas τ do vzdálenosti x od fázového rozhraní lze vypočítat: [17]

$$\frac{c_A}{c_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D_A \cdot \tau}} \right) \quad (3.9)$$

kde c_0 je konstantní koncentrace látky A v roztoku, z kterého probíhá difúze; erfc je označení pro doplňkovou chybovou funkci. V rovnici (3.9) výraz pod odmocninou ($\sqrt{4 \cdot D_A \cdot \tau}$) představuje difúzní délku (L_D), která říká, jakou měrou došlo k rozšíření látky A v určitém směru x . L_D charakterizuje difúzní procesy. Její hodnota roste s druhou odmocninou času (Obr. 2.9).



Obr. 2.9 Růst difúzní délky s odmocninou času

Pro výpočet celkového difúzního toku látky A, transportované přes fázová rozhraní, platí vztah: [6]

$$m = 2 \cdot c_A \cdot \sqrt{\frac{D_A \cdot \tau}{\pi}} \quad (3.10)$$

V práci [18] byla testována metodou difúze z konstantního zdroje difúze Co^{2+} iontů do trubiček naplněných huminovým gelem. Trubičky gelu byly naplátkovány. Co^{2+} ionty byly vyextrahovány pomocí kyseliny chlorovodíkové. U získaných výluhů byla následně proměřena UV–VIS spektra. Metodou kalibrační křivky byly získány koncentrační profily Co^{2+} iontů v gelu. Hodnoty naměřených koncentrací Co^{2+} iontů v různých vzdálenostech od fázového rozhraní se shodují s hodnotami vypočtenými pomocí vztahů (3.9 a 3.10). Použitá metoda je tedy vhodná pro studium difúze kovových iontů v huminový gelech. Podobné výsledky byly získány také při studiu difúze Cu^{2+} a Ni^{2+} iontů. Podrobné odvození rovnic, včetně popsání samotné metody difúze je uvedeno v [19].

Ve studii [20] byla zkoumána difúze Cu^{2+} iontů do huminových gelů, a to jak z konstantního zdroje, tak ze zdroje, u kterého dochází k časové změně koncentrace. V prvním případě byly použity rovnice (3.9 a 3.10), v případě druhém, kdy se koncentrace roztoku v čase mění, je nutno použít jiný matematický popis, konkrétně rovnice (3.11 a 3.12). Difúzní tok u zdroje s časově proměnlivou koncentrací se vypočítá z rovnice:

$$m = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot c_p}{1 + \varepsilon \cdot \sqrt{\frac{D_{ef}}{D_A}}} \cdot \sqrt{\frac{D_A \cdot \tau}{\pi}} \quad (3.11)$$

kde D_{ef} je efektivní hodnota difúzního toku (je v něm zahrnuta chemická reakce mezi ionty a huminovým gelem), ε je poměr koncentrací iontů v gelu a v roztoku, c_p je počáteční koncentrace iontů v roztoku.

Úpravou rovnice (3.9) pro případ roztoků s časově proměnlivou koncentrací byla získána rovnice:

$$\frac{c_A}{c_p} = \frac{\varepsilon}{\left(1 + \varepsilon \cdot \sqrt{\frac{D_{ef}}{D_A}}\right)} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D_A \cdot \tau}}\right) \quad (3.12)$$

Vztahy (3.11 a 3.12) vycházejí z řešení rovnice (3.4) pro případ difúze v systému, obsahujícím dvě různá média. Předpokládá se, že v oblasti $x > 0$ se vyskytuje látka s difúzním koeficientem D_1 , zatímco v oblasti $x < 0$ s koeficientem D_2 . Na počátku difúze je v oblasti $x > 0$ uniformní koncentrace látky 1 o hodnotě c_{10} , zatímco v oblasti $x < 0$ je koncentrace této látky nulová. Označíme-li jako c_1 koncentraci látky v oblasti $x > 0$ a c_2 koncentraci v oblasti $x < 0$ v daném čase t , bude okrajová podmínka dána rovnováhou na rozhraní (poměr koncentrací v obou médiích bude na rozhraní konstantní):

$$\frac{c_2}{c_1} = \varepsilon \quad \text{pro } x = 0 \quad (3.13)$$

Druhá podmínka připomíná, že nedochází k žádné akumulaci látky 1 na rozhraní mezi oběma oblastmi.

$$D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} = D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} \quad \text{pro } x = 0 \quad (3.14)$$

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

- huminové kyseliny
- hydroxid sodný, p.a., Penta Chrudim
- kyselina chlorovodíková 35%, p.a., Lach–Ner s.r.o.
- dihydrát chloridu měďnatého, p.a., Fluka chemie
- $\text{NH}_4\text{-EDTA}$, p.a.
- dusičnan stříbrný 1% vodný roztok
- destilovaná voda

3.2 Použité přístroje

- UV–VIS spektrofotometr (Hitachi U 3300)
- centrifuga (Hettich Rotina 46R)
- pH metr (pHep HANNA)
- třepačka (Heidolph Vibramax 100)
- sušárna (Venticell)

3.3 Příprava huminové kyseliny

HK byly připraveny alkalickou extrakcí z jihomoravského lignitu. Lignit byl extrahován směsí 0,5 M NaOH a 0,1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ v poměru 20 g lignitu na 1 l roztoku. Po 12 hodinách extrakce byla vzniklá suspenze ponechána v lednici přes noc. Následně byl slit roztok nad pevnou fází do nádoby, kde byl okyselen 20% HCl na $\text{pH} = 1$. Pevný podíl byl opětovně extrahován 1 l extrakčního roztoku. Po 1 hodině míchání byl slit roztok a okyselen 20% HCl na $\text{pH} = 1$. Okyselené roztoky byly nechány přes noc v lednici. Vysrážené HK byly od roztoku odděleny odstředěním (4000 RPM), několikrát promyty vodou a znovu centrifugovány do vymytí chloridových iontů. HK byla usušena při 50 °C. Před přípravou gelu byly HK jedenkrát promyty vodou, odstředěny a vysušeny.

3.4 Příprava gelu huminových kyselin

Pro přípravu gelu HK byla rozpuštěna prášková HK v 0,5 M NaOH (poměr 8 g HK na 1 l NaOH). Vzniklý roztok humátu byl po důkladném promíchání okyselen 35% HCl na pH menší než 1 (měřeno pH metrem). Nádoba s roztokem humátu byla ponechána přes noc v lednici. Následující den byl odsát čirý roztok nad gelem. Zbytek v nádobě byl rozředěn destilovanou vodou a odstředěn v centrifuze (4000 RPM, 15 °C, 10 minut). Supernatant byl podle možnosti slit, gel byl promyt destilovanou vodou a znovu odstředěn. Promytí bylo zopakováno ještě 2x, poslední odstředění probíhalo při 4000 RPM, 15 °C, po dobu 30 minut. Roztok nad gelem byl testován na přítomnost chloridů pomocí 1% AgNO_3 . Test byl slabě pozitivní. Po posledním slítí byl gel umístěn do exsíkátoru s vodou.

3.5 Difúzní experimenty

3.5.1 Vliv objemu roztoků Cu^{2+} iontů na difúzi

Při tomto měření byla zvolena počáteční koncentrace CuCl_2 0,1 M.

Trubičky délky 1 cm a průměru 0,9 cm byly naplněny gelem a ponořeny do roztoku CuCl_2 . Objemy roztoků CuCl_2 byly: 5 ml, 10 ml, 25 ml a 50 ml. Doba trvání difúze byla 24 hodin. Po ukončení difúze byly trubičky s gelem naplátkovány platinovým drátkem na stejné válečky (hmotnost jednoho válečku byla okolo 0,25 g) a vyluhovány 24 hodin na třepače 20 ml 0,025 M NH_4 -EDTA. 100% účinnost extrakce pomocí NH_4 -EDTA byla ověřena v dřívějším experimentu [21]. U zfiltrovaných výluhů byla změřena UV-VIS spektra a z absorpance při vlnové délce 810 nm bylo určeno množství Cu^{2+} iontů ve výluzích. Pokus byl pro každý objem CuCl_2 3x opakován.

Výsledky této části měření jsou uvedeny v kapitole 4.2.1.

3.5.2 Vliv délky trubiček naplněných gelem na difúzi

Experiment probíhal s počáteční koncentrací roztoku CuCl_2 0,1 M a objemem 50 ml.

Trubičky o délkách 1 cm, 3 cm, 5 cm a 7 cm byly naplněny gelem. Byla zvolena doba difúze 3 dny. Pro každou délku trubičky s gelem byly provedeny experimenty 3x. Další postup (plátkování, vyluhování, filtrace a měření UV-VIS spekter) je shodný s předchozím (3.5.1).

Výsledky experimentu jsou shrnuty v kapitole 4.2.2.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Charakterizace HK a připraveného gelu

Vzorek HK byl promyt destilovanou vodou a vysušen v sušárně (50 °C). HK byla následně podrobena elementární analýze na CHNSO Mikroanalyzátoru Flash 1112 firmou Carlo Erba na ÚSMH AVČR v Praze. Výsledky analýzy jsou uvedeny v tab. 4.1

tab. 4.1 *Elementární složení zkoumané huminové kyseliny v atomových % vztaženo na suchý vzorek HK bez popela*

prvek	procentuelní zastoupení [atom. %]
C	39,50
H	43,37
O	16,07
N	0,70
S	0,36

Stanovením bylo dále zjištěno, že HK obsahuje 2,60 % vlhkosti a 28,80 % popela (HK před promytím obsahovala 5,89 % vlhkosti a 30,57 % popela).

Vzorek gelu HK byl podroben testu na množství sušiny. Z rozdílů hmotností vzorků gelu před a po vysušení v sušárně (105 °C) bylo stanoveno, že průměrný podíl sušiny ve vzorku je 12,45 % hmotnosti gelu.

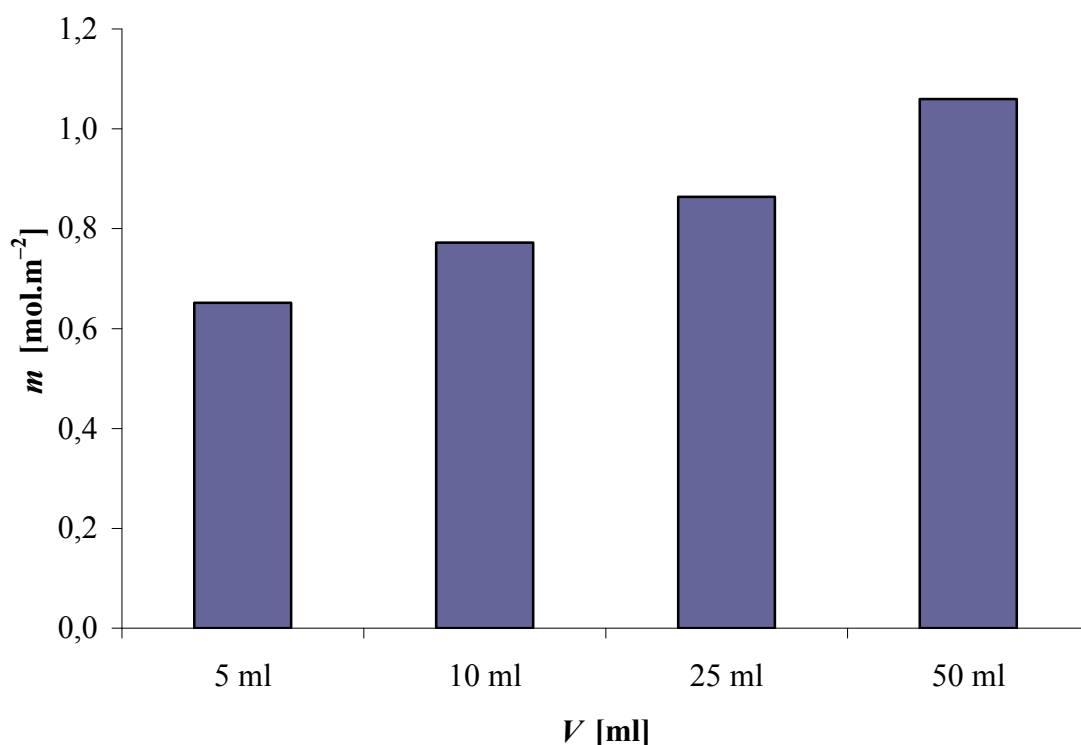
4.2 Difúzní experimenty

Hlavním úkolem v této bakalářské práci bylo ověření vlivu počátečního objemu roztoku, z kterého Cu^{2+} ionty difundují do gelu a vlivu délky trubiček naplněných gelem na hodnoty difúzních toků.

4.2.1 Vliv objemu roztoků Cu^{2+} iontů na difúzi

Ve vzorci (3.11) jsou dvě proměnné, které ovlivňují hodnotu difúzního toku: počáteční koncentrace roztoku, z kterého difundují ionty a doba difúze. V tomto experimentu byly zvoleny tyto dvě proměnné konstantně, počáteční koncentrace roztoku CuCl_2 0,1 M a doba difúze 24 hodin. Počáteční koncentrace byla záměrně zvolena na 0,1 M, protože měření při nižších koncentracích s sebou přináší menší rizika vnesení chyby do výsledku (při vysokých koncentracích Cu^{2+} klesá reprodukovatelnost naměřených hodnot na spektrofotometru). Tato počáteční koncentrace byla použita také v předchozích experimentech [6], zaměřených na difúzi v huminových gelech.

Ve vztahu (3.11) se nevyskytuje objem výchozího roztoku, a proto by neměl mít vliv na hodnoty difúzních toků.



Obr. 4.1 Závislosti difúzního toku (m) na objemu roztoku CuCl_2

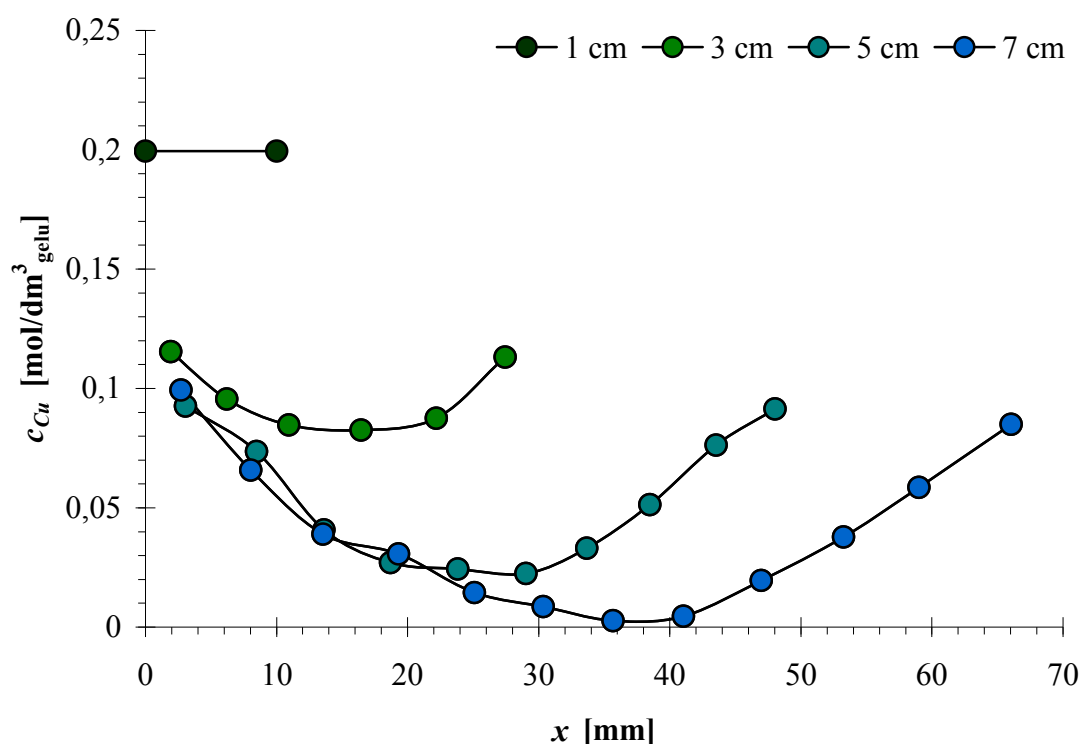
Při studiu vlivu objemu roztoků, z kterých difundují ionty Cu^{2+} do HK gelu byly dosaženy hodnoty difúzních toků (m), které jsou uvedeny na Obr. 4.1. Podle teoretického vztahu (3.11), který byl odvozen ve studii [20], by objem výchozího roztoku neměl mít vliv na výslednou hodnotu difúzního koeficientu. V tomto odvození se totiž vychází z teoretického modelu difúze v takových dvou prostředích, ve kterých je délka těchto prostředí od rozhraní považována za nekonečně velkou. Z grafu je ovšem zcela patrné, že se zvyšujícím se

objemem roztoku Cu^{2+} iontů roste i difúzní tok. Tento základní předpoklad tedy očividně není splněn. Z těchto výsledků vyplývá, že pro difúzní experimenty je třeba použít dostatečně velký objem zdrojového roztoku Cu^{2+} , ve kterém je lépe splněn předpoklad nekonečné velikosti zdrojového prostředí.

4.2.2 Vliv délky trubiček naplněných gelem na difúzi

V této části měření byla opět k výpočtu difúzních toků (m) aplikována rovnice (3.11). Koncentrační profily v gelu byly počítány pomocí rovnice (3.12). Počáteční koncentrace roztoku CuCl_2 byla shodná s předchozím experimentem, ovšem doba trvání difúze byla 3 dny. Další parametr, který by podle rovnice (3.12) neměl mít vliv na koncentraci Cu^{2+} je délka trubičky, která je naplněná huminovým gelem.

Nejprve byly spektrofotometricky určeny koncentrační profily pro různé délky trubiček s gely. Na Obr. 4.2 je znázorněn graf závislosti koncentrací Cu^{2+} iontů v jednotlivých plátcích huminového gelu (c_{Cu}) v závislosti na vzdálenosti od rozhraní (x). Trubičky byly volně ponořeny v roztocích, Cu^{2+} ionty tedy do trubiček difundovaly ze dvou stran. Jedna strana trubičky byla vždy zvolena jako počátek ($x = 0$). Druhý konec je v různých vzdálenostech od počátku ($x = 1 \text{ cm}$, 3 cm , 5 cm a 7 cm) podle délky trubičky (l_T).

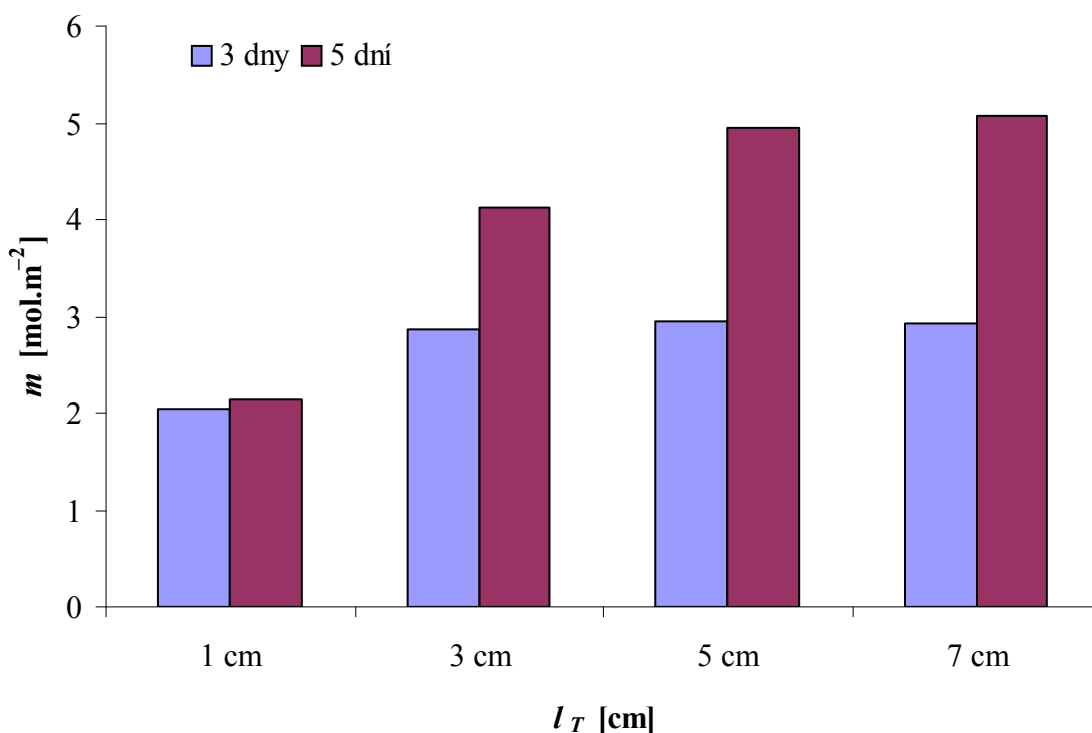


Obr. 4.2 Koncentrační profily Cu^{2+} iontů pro různé délky trubiček s gely

Z koncentračních profilů třídní difúze Cu^{2+} iontů do huminového gelu je patrné, že vždy na krajích trubičky je nejvyšší koncentrace Cu^{2+} iontů. Směrem ke středu trubičky klesá nadifundované množství. To lze vysvětlit tím, že krajní plátky gelu jsou v přímém kontaktu s roztokem Cu^{2+} iontů, jsou jimi stále zásobovány, a proto je zde jejich koncentrace nejvyšší. U kratších trubiček ($l_T = 1 \text{ cm}$ a 3 cm) je rozdíl koncentrací Cu^{2+} iontů na krajích a uprostřed malý (do $0,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}_{\text{gelu}}$). U delších trubiček (od 5 cm) je tento rozdíl koncentrací větší,

v případě 7 cm trubičky byla dokonce u prostřechů plátků gelu naměřena téměř nulová koncentrace Cu^{2+} iontů. Z koncentračních profilů je také patrné, že s rostoucí délkou trubičky dochází k posunu profilu směrem k nižším hodnotám koncentrace. Ovšem tento posun není pravidelný, s rostoucí délkou trubičky se posun směrem k nižším koncentracím nadifundovaných Cu^{2+} iontů snižuje. Z výsledků je také patrné, že tvar profilu (jeho sklon od rozhraní) je pro trubičky délky 3, 5 a 7 cm velmi podobný.

Z výsledků měření byly také vypočítány difúzní toky (m). Výsledná data jsou uvedena na Obr. 4.3. Pro porovnání jsou zde také uvedeny hodnoty difúzních toků pro difúzi trvající 5 dní u stejně dlouhých trubiček s huminovým gelem.



Obr. 4.3 Závislost difúzní toku (m) na délce trubičky naplněné gelem (l_T)

Difúzní toky by podle vztahu (3.11) neměly být ovlivňovány délkou trubičky s gelem (l_T). Z Obr. 4.3 je patrné, že difúzní tok pro difúzi trvající 3 dny je při nižších délkách trubiček ovlivňován jejich délkou. Od délky $l_T = 3$ cm je difúzní tok totožný. Z grafu (Obr. 4.3) je patrné, že u pětidenní difúze přestává mít na hodnotu difúzního koeficientu (m) vliv délka trubičky od $l_T = 5$ cm. Porovnáním hodnot difúzních toků u stejných trubiček při třídní a pětidenní difúzi vidíme, že s rostoucí délkou trubičky se zvyšuje rozdíl mezi velikostmi difúzních toků. (vyšší hodnoty m jsou podle očekávání u pětidenní difúze).

Také v této části experimentu byla zjištěna důležitá úloha geometrie použité při experimentu zaměřeného na studium difúze. Aby bylo možné aplikovat uvedený matematický model, délka trubičky gelu musí být dostatečně velká. Pro zvolenou koncentraci zdrojového roztoku (0,1 M Cu^{2+}) je v případě difúze trvající 3 dny vhodné použít trubičku o délce alespoň 3 cm, v případě pětidenní difúze je lepší zvolit délku trubičky nejméně 5 cm.

5 ZÁVĚR

Úkolem této bakalářské práce bylo zabývat se studiem difúze Cu^{2+} iontů v gelech připravených z huminových kyselin. Měření bylo prováděno za účelem zkoumání vlivu objemu roztoku Cu^{2+} iontů, z kterého ionty difundují, a také vlivu délky trubiček naplněných gelem na difúzi. Použitý matematický aparát byl odvozen na základě určitých počátečních a okrajových podmínek, kterým musí odpovídat mimo jiné též parametry testované v této práci.

Ze vztahů (3.11 a 3.12) vyplývá, že testované parametry by při splnění počátečních a okrajových podmínek neměly mít vliv na hodnotu difúzních koeficientů iontů do huminového gelu, respektive na koncentrační profily Cu^{2+} iontů v gelu.

V první části měření, které se zabývalo vlivem objemu roztoku Cu^{2+} iontů, bylo zjištěno, že zkoumaný parametr má vliv na hodnoty difúzních koeficientů v gelu. S rostoucím počátečním objemem roztoku Cu^{2+} iontů rostou hodnoty difúzních koeficientů

Následně byl zkoumán vliv délky trubiček s gelem na koncentrační profily a hodnoty difúzních toků. Z výsledků vyplývá, že s rostoucí délkou trubičky se koncentrační profil Cu^{2+} iontů v gelu posouvá směrem k nižším hodnotám koncentrací a také se zvětšuje koncentrační rozdíl mezi krajem trubičky a prostřední částí. V případě délky trubičky 7 cm dokonce v prostřední části není nadifundováno téměř žádné množství Cu^{2+} iontů. Co se týče hodnot naměřených difúzních toků, je patrné, že pro třídní difúzi se jejich hodnota mění do délky trubičky 3 cm. Při větších délkách trubiček je již jeho hodnota konstantní. V případě pětidenní difúze se toky nemění již od délky trubičky 5 cm.

Celkové výsledky ukazují, že oba zkoumané parametry mají vliv na difúzi Cu^{2+} iontů do huminových gelů. Z této práce vyplývá, že pro dosažení korektních a reprodukovatelných výsledků měření difúze Cu^{2+} iontů do huminových gelů je vhodné zvolit větší počáteční objem roztoku s Cu^{2+} , jelikož ve větším systému je lépe splněn předpoklad nekonečné velikosti zdrojového prostředí. Při difúzních experimentech je také vhodné používat trubičky plněné huminovým gelem o délkách 5 a více cm, jelikož při vyšších délkách trubiček je difúzní tok Cu^{2+} iontů konstantní.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] VESELÁ, L., KUBAL, M., KOZLER, J., Innemanová, P.: Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. In *Chemické listy* 99, 2005, p. 711–717.
- [2] WEBER, J.: *Definition of soil organic matter*, Humintech. [online]. 2002 [citováno: 2008-04-10]. Dostupné z: <<http://www.humintech.com/001/>>.
- [3] KRPAŤOVÁ, L.: *Interakce kovových iontů s huminovými gely*. bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. 2006.
- [4] SCHNITZER, M, KHAN, S., U.: *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker, INC. New York. 1972.
- [5] SCHULTER, H., R.: A chemical structure for Humic Acid. In *Humic Substances in Global Environment and Applications and Implication on Human health* [online]. Elsevier, 1994 [cit. 2008-04-25]. Dostupné z: <<http://www.sdas.cz>>.
- [6] SEDLÁČEK, P.: *Difúze kovových iontů v huminových gelech*. diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. 2006.
- [7] STEVENSON, F. J.: *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*, 2nd edition. New York, 1994, p. 496. ISBN 0–471–59474–1.
- [8] HOFRICHTER, M., STEINBÜCHEL, A.: *Biopolymers: Lignin, humic substances and coal*. Wiley–VCH. ISBN 3–527–30220–4.
- [9] PITTER, P.: *Hydrochemie*, 3. vydání. VŠCHT v Praze, 1999, p. 327–333.3.
- [10] *Cesty ke zdraví, balneol* [online]. 2004, [cit. 2008-20. 4. 2008], dostupné z: <<http://www.cestykezdravi.cz/produkty/balneol.html>>.
- [11] POUCHLÝ, J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. VŠCHT v Praze, 2001, p. 147–179. ISBN 80–7080–422–x.
- [12] NOVÁK, J. P.: *Fyzikální chemie II*. VŠCHT v Praze, 2001, p. 271, 314–317. ISBN 80–7080–436–x.
- [13] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M.: *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. Verze 1.0, 2005 [citováno: 2008-05-10]. VŠCHT v Praze. Dostupné z: <http://vydavatelství.vscht.cz/knihy/uid_ex-001/>.
- [14] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. VŠCHT v Praze, 2002, p. 163–168. ISBN 80–7080–475–0.
- [15] *Wikipedie CZ: Difúze* [online]. poslední revize 18. 4. 2008 [citováno 2008-05-06]. Dostupné z: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Difuze>>.

- [16] DOJČANSKÝ, J., LONGAUER, J.: *Chemické inžinierstvo II*, 1. vydání. Bratislava 2000, PPA Bratislava. ISBN 80-967064-8-9.
- [17] *Wikipedie EN*: Fick's law of diffusion [online]. poslední revize 8. 4. 2008 [citováno 2008-05-06]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Diffusion_coefficient>.
- [18] KLUČÁKOVÁ, M.: Huminový gel jako model pro studium transportu těžkých kovů v přírodních systémech. In *CHEMagazín*, číslo 3, ročník 14, 2004.
- [19] CRANK, J.: *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 1956.
- [20] SEDLÁČEK, P., KLUČÁKOVÁ, M.: Study of the copper(II) ions diffusion in humic gel. In *Sborník soutěže Studentské tvůrčí činnosti Student 2006 a doktorské soutěže O cenu děkana 2005 a 2006*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2006, s. 223-227. ISBN 80-214-3321-3.
- [21] SEDLÁČEK, P., KRPA TOVÁ, L., KLUČÁKOVÁ, M.: Extrakce měďnatých iontů z gelu huminových kyselin. In *ChemZi*. 2007, roč. 3, č. 1, s. 76-77. ISSN 1336-7242.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

7.1 Použité symboly

Symbol	Význam symbolu	Jednotka
c, c_1, c_2	koncentrace látky	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
c_0	koncentrace látky na fázovém rozhraní	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
c_p	počáteční koncentrace roztoku	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
D_A, D_1, D_2	difúzní koeficienty	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_{ef}	efektivní difúzní koeficient	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
ε	poměr koncentrace iontu v gelu a v roztoku	
J_A	difúzní tok	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
k	rychlostí konstanta chemické reakce	s^{-1}
l_D	difúzní délka	m
l_T	délka trubičky s gelem	m
m	celkový difúzní tok	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$
p	tlak	Pa
π	ludolfovo číslo	
r_A	rychlost chemické reakce	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
T	teplota	K
τ	čas	s
x	prostorová souřadnice, vzdálenost	m
y	prostorová souřadnice, poloha	m

7.2 Použité zkratky

DK	difúzní koeficient
FK	fulvinové kyseliny
FZ	Fickův zákon
HK	humínové kyseliny
HL	humínové látky
UV	ultrafialová oblast spektra elektromagnetického záření
VIS	viditelná oblast spektra elektromagnetického záření