

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

STUDIUM DIFÚZE MĚDNATÝCH IONTŮ V HUMINOVÉM GELU
METODOU DIFÚZNÍCH CEL

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PAVLA HRUBÁ

BRNO 2010



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

STUDIUM DIFÚZE MĚĎNATÝCH IONTŮ V HUMINOVÉM GELU METODOU DIFÚZNÍCH CEL

STUDY OF DIFFUSION OF CUPRIC IONS IN HUMIC GEL BY METHODS OF DIFFUSION CELLS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PAVLA HRUBÁ

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

**doc. Ing. MARTINA KLUČÁKOVÁ,
Ph.D.**

BRNO 2010



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

Zadání bakalářské práce

Císlo bakalářské práce:	FCH-BAK0409/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Pavla Hrubá	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.	
Konzultanti:	Ing. Petr Sedláček, Ph.D.	

Název bakalářské práce:

Studium difúze měďnatých iontů v huminovém gelu metodou difúzních cel

Zadání bakalářské práce:

Cílem práce je zavedení metody difúzních cel do výzkumu transportu kovových iontů v huminových gelech a srovnání dosažených výsledků s předchozími difúzními experimenty.

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

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

Pavla Hrubá
Student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na studium difúze měďnatých iontů v huminovém gelu metodou difúzních cel. Náplní práce bylo zavedení metody difúzních cel do výzkumu transportu kovových iontů v huminových gelech a porovnání dosažených výsledků s předchozími difúzními experimenty. Hlavní výhodou této experimentální techniky byla automatizace celého měřicího procesu.

ABSTRACT

This bachelor's thesis is focussed on study of diffusion of cupric ions in humic gel by diffusion cells policy. The aim of this work was to introduce the diffusion cells to examination of transport metal ions in humic gels and to compare reached accomplishments with last diffusion's experiments. The main advantage of this experimental technic was an automatization of all the gauging operation.

KLÍČOVÁ SLOVA

huminové kyseliny, gel, difúze, měďnaté ionty, difúzní cela

KEYWORDS

humic acids, gel, diffusion, cupric ions, diffusion cell

HRUBÁ, P. *Studium difúze měďnatých iontů v huminovém gelu metodou difúzních cel*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 51 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato bakalářská práce byla vypracována samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

Pavla Hrubá

Velmi ráda bych na tomto místě poděkovala vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martině Klučákové, Ph.D. za poskytnuté rady a také Ing. Petru Sedláčkovi, Ph.D. za pomoc při řešení problémů v experimentální části práce, cenné rady a trpělivost, kterou mi při vypracování práce věnoval.

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	Struktura a vlastnosti huminových látek	9
2.1.4	Vznik huminových látek	12
2.1.5	Interakce huminových látek	13
2.1.6	Využití huminových látek	15
2.2	Gely	16
2.2.1	Disperzní systémy	16
2.2.2	Charakterizace gelů	17
2.2.3	Dělení gelů	17
2.2.4	Vznik gelů	17
2.2.5	Reverzibilní gely	17
2.2.6	Ireverzibilní gely	20
2.2.7	Vlastnosti gelů	20
2.2.8	Vlastnosti gelů huminových látek	21
2.3	Difúze	23
2.3.1	Definice difúze	23
2.3.2	Fickovy zákony	24
2.3.3	Měření difúze v gelech	25
2.3.4	Difúze v soustavách s obsahem huminových gelů	27
2.3.5	Difúze v difúzních celách	28
3	Experimentální část	30
3.1	Použité chemikálie a přístroje	30
3.2	Příprava huminové kyseliny	30
3.3	Příprava gelu huminových kyselin	30
3.4	Charakterizace huminových kyselin	30
4	Diskuze výsledků	32
4.1	Aparatura pro měření difúzního koeficientu metodou difúzních cel	32
4.2	Optimalizace difúzních cel pro měření gelových vzorků	33
4.3	Výběr vhodné metody pro stanovení mědi v roztoku	34
4.3.1	UV–VIS spektroskopie	34
4.3.2	Iontově selektivní potenciometrie	34
4.4	Stanovení difúzních koeficientů v huminovém gelu	36
4.4.1	Výsledky UV–VIS spektrofotometrie	36

4.4.2	Výsledky měření v difúzní cele pomocí ISE	38
5	Závěr	44
6	Literatura	45
7	Seznam zkratek	49
8	Seznam symbolů	50

1 ÚVOD

Huminové látky jsou přírodní látky, které se vyskytují nejvíce v půdách, vodách a sedimentech. Jsou směsí několika frakcí s odlišnými vlastnostmi, které jim dávají možnosti je využít v širokých oblastech průmyslu, zemědělství a ekologie. Díky jejich vysokým sorpčním schopnostem mohou být použity při výrobě léčiv a ochrany životního prostředí.

Hlavní složkou HL jsou huminové kyseliny, které jsou jejich vysokomolekulární složkou. HL tvoří komplexy s přechodnými kovy, protože obsahují ve své struktuře aromatické cykly a funkční skupiny karboxylové a fenolické. Tato vlastnost je výhodná k možnému uplatnění HK jako imobilizátoru těžkých kovů v půdách a vodách. Nejčastěji se využívají HK ve formě pevných HK. Použití gelové formy HK je ve stádiu zkoumání, protože využití gelové formy pro studium difúzních procesů je výhodnější. Lze snadno připravit a dobře simuluje přírodní podmínky.

Hlavní náplní práce je studium difúze měďnatých iontů v huminovém gelu metodou difúzních cel. Měďnaté ionty byly vybrány pro studium difúze, protože mají vysokou afinitu k HK a tvoří s nimi nejsilnější vazby. Cílem práce je zavedení metody do výzkumu transportu kovových iontů v huminových gelech a optimalizace metody.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Huminové látky

2.1.1 Úvod o huminových látkách

Huminové látky (HL) jsou nejrozšířenější organické látky v přírodě. Množství uhlíku vázaného v huminových kyselinách (HK) obsažených v půdě, rašelině a uhlí je skoro čtyřikrát vyšší než obsah uhlíku vázaný v organických látkách veškerých rostlin a živočichů na světě. Tvoří specifickou vysoce molekulární skupinu tmavě zbarvených hmot vzniklých rozkladem organických zbytků v zemi syntézou produktů rozkladu, tlení a odumřelých živočišných a rostlinných tkání. Tento proces se nazývá humifikace. [1]

HL se přirozeně vyskytují v sedimentech, zeminách, rašelině, hnědém uhlí, lignitu a v některých dalších materiálech. Obsah HL v přírodě kolísá od stopových množství (písky, jíly), přes jednotky procent (běžné zeminy) až k desítkám procent (lignit, hnědé uhlí). Přibližné zastoupení HL v různých zmiňovaných materiálech uvádí tab. 1 HL jsou jednou ze základních složek uhelné hmoty, u mladších druhů dokonce hlavní části celkové hmoty. [2, 3]

tab. 1 Zastoupení HL na celkové hmotě u vybraných materiálů v hmot. % [3]

Zastoupení 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

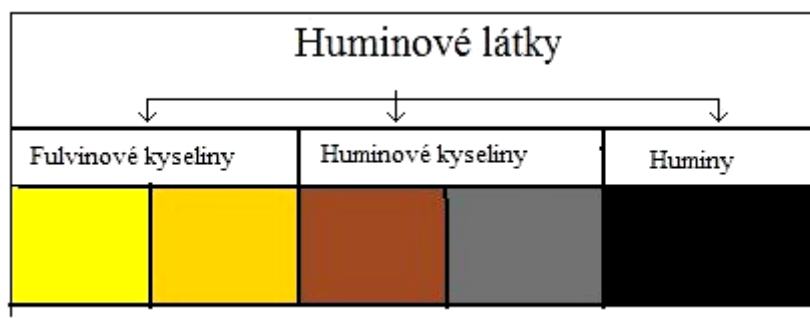
2.1.2 Dělení huminových látek

HL se dělí do tří skupin podle rozpustnosti v kyselinách a bázích na: [3]

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

Obr. 1 uvádí měnící se vlastnosti HL od FK přes HK až po huminy. FK jsou nejsvětlejší (žluté až žlutooranžové), HK jsou tmavší než FK (hnědé až šedočerné) a huminy jsou nejtmaší (černé). Různé zbarvení frakcí HL souvisí s dalšími vlastnostmi, jako je molekulová hmotnost, obsah základních prvků a funkčních skupin. Molekulová hmotnost roste od FK přes HK k huminům a pohybuje se v rozmezí 2000 – 300000 g/mol. Obsahy prvků v FK a HK uvádí tab. 2, větší množství uhlíku obsahují HK, FK obsahují větší

množství kyslíku. FK mají vyšší obsah karboxylových skupin než HK, a proto jsou kyselejší. [2]



Obr. 1 Barevnost huminových látek [4]

Humus v lesních půdách obsahuje jiný poměr FK/HK než v travnatých půdách. Lesní půdy mají vyšší obsah FK, naopak travnaté půdy mají vyšší obsah HK. S rostoucí hloubkou odběru vzorku půdy se procentuální poměr FK/HK mění k nižším hodnotám. [5]

2.1.3 Struktura a vlastnosti huminových látek

HL jsou podobné amorfním sloučeninám a při karbonizaci produkují CO_2 . Obsahují velké množství vody, v roztoku se chovají jako lyofobní koloidy s velkou sorpční schopností. Jejich struktura je rozmanitá a neustále se zkoumá. Znalost stavby HL je nutná k pochopení funkce a role těchto látek v půdě. [6, 7]

Uhlík a kyslík jsou hlavní prvky v HL. Dalšími prvky vyskytující se v jejich struktuře jsou vodík, dusík, síra a fosfor. Aromatické a alifatické části obsahují nejvíce uhlíku a tvoří základ HL. Etherové můstky, ale hlavně funkční skupiny obsahují kyslík. Obsah základních prvků v FK a HK udává tab. 2. [3]

tab. 2. Porovnání elementárního složení FK a HK z půdy [3]

	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

Data se často udávají z elementárních analýz v poměrech C/H a C/O a díky tomu lze odhadnout zastoupení funkčních skupin v HL. Nižší hodnoty těchto poměrů ukazují na vyšší obsah cukerných složek, karboxylových skupin a na nižší stupeň kondenzace a aromaticitu. [8]

Z rozdílu celkového obsahu kyslíku v HK a obsahu kyslíku v hydroxylových a karboxylových skupinách (fenolické a alkoholické) vyplývá, že část kyslíku je vázána ještě jiným způsobem. Z dalších atomových skupin byla prokázána skupina methoxy– a karbonylová. Přibližně 85% z celkového množství kyslíku je obsaženo ve funkčních

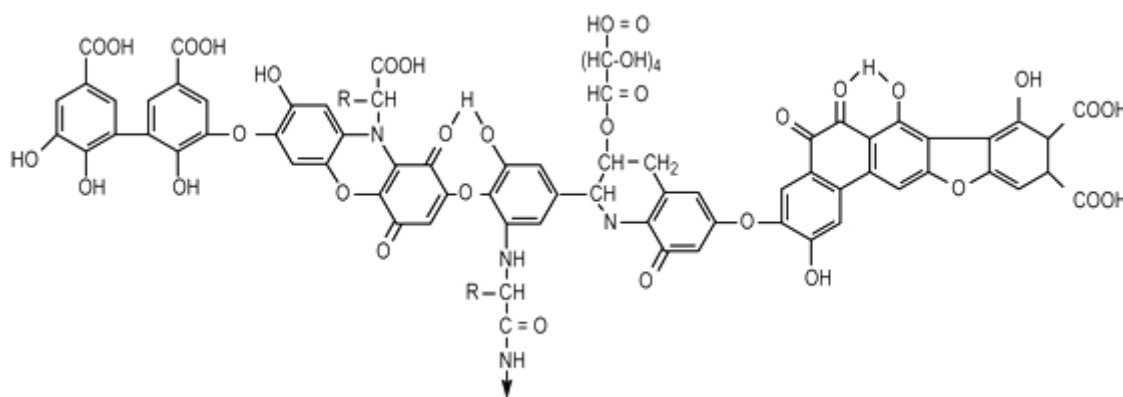
skupinách, zbývající kyslík je vázán v cyklické formě. Procentuální zastoupení funkčních skupin udává tab. 3. [9]

tab. 3 Procentuální obsah funkčních skupin v FK a HK [10]

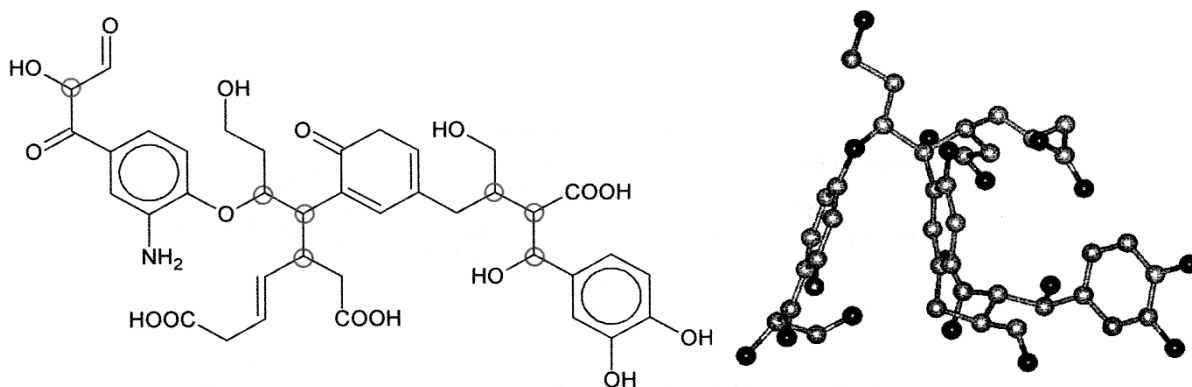
Zastoupení funkčních skupin v hmot. %		
	HK	FK
–COOH	4,4	2,1
–OH (alkohol)	3,3	3,9
–OH (fenol)	1,9	4,0
C=O	1,2	1,4
–OCH ₃	0,3	0,4

Přesný strukturní vzorec HL nelze prakticky vytvořit a to z důvodu různorodosti vázaných konstituentů. Všechny publikované vzorce slouží jako tzv. hypotetické vzorce. Tyto hypotetické vzorce byly odvozeny na základě elementárního složení, znalostí funkčních skupin, produktů rozkladu, spektrálních dat a fyzikálních vlastností zkoumaných látek. [7]

Hypotetické vzorce strukturních modelů se používají jako prostředek pro reprezentaci průměrných vlastností FK a HK, dále slouží pro formulaci nových hypotéz vycházejících ze struktury, jako schéma pro další výzkumy a pro ilustraci mechanismu vázání s ionty kovů a xenobiotiky. [10]



Obr. 2 Historický model struktury HK podle Stevensona (1982) [10]



Obr. 3 Moderní (Steelinkův) model HK a jeho nejpravděpodobnější konformace [11]

HK považujeme za chemické látky složené ze základních jednotek, které vznikly kondenzací nebo polymerací jednodušších základních složek. V jádru své struktury obsahují aromatické kruhy, které jsou vázané přímo nebo přes můstky: $-N=$ (iminový), $-NH-$ (aminový), $-(CH_2)_n-$ (alkylový) a $-O-$ (etherový). HK také obsahují karboxylové, fenolické a chinonové části. Struktura může obsahovat kovalentně vázané cukry nebo peptidy (viz obr. 2). [9, 12]

Tradiční makromolekulární přístup ke struktuře HK uvažuje tyto materiály jako polymerní struktury s vysokou molekulární hmotností (viz obr. 2). Rozvoj analytických metod (rozkladných a nedestruktivních) však v posledních desetiletích, vedl ke kontroverzi mezi polymerními představami a struktuře HK a nově získanými experimentálními výsledky. Celá řada autorů přišla ve stejnou dobu s podobným vysvětlením, např. Havel a kol. [13] nebo Simpson [14]. Podle autorů jsou přírodní HL supramolekulární agregáty relativně nízkomolekulárních substancí, které se mezi sebou váží nekovalentními interakcemi. Příklad běžně používaného Steelinkova modelu HK uvádí obr. 3. Ve struktuře jsou naznačena chirální centra, díky kterým vznikají řady stereoizomerů. Nejpravděpodobnější konformace vypočtená pomocí molekulové dynamiky je uvedena na stejném obrázku. [8]

Jednotlivé funkční skupiny HK mají velkou rozmanitost při vázání. Karboxylová skupina se může připojit na aromatické kruhy a alifatické části. Kyslík se vyskytuje jako etherový můstek, nebo se váže na aromatické jádro jako chinon a je také zastoupen ve funkčních skupinách. Aminy se ve struktuře vyskytují ve formě primární ($-NH_2$), sekundární ($-NH-$) nebo terciální ($-N=$). [10]

HK jsou směsí různých složek, které se liší ve svých fyzikálních a chemických vlastnostech. Jsou to amorfní látky, které se dělí na frakce lišící se velikostí částic a elementárním složením. Z roztoků se srážejí kyselinami, kdy vzniká tmavohnědá sraženina. V etanolu jsou nerozpustné. HK jsou slabě disociované vícesytné kyseliny s hodnotami disociačních konstant do prvního stupně v rozmezí od 10^{-4} do 10^{-5} . HK se chovají jako micelární koloidy, kdy koloidní částice mají záporný náboj a izoelektrický bod leží v kyselé oblasti. Tvoří pravé roztoky v silně alkalickém prostředí. Ke koagulaci může docházet v přírodních vodách, které obsahují velké koncentrace vápníku a hořčíku. Proto bývá v těchto vodách koncentrace HL velmi nízká. [9]

Charakteristickou vlastností HL je heterogenost, podmíněná přítomností složek v různém stupni humifikace humusotvorného materiálu s různým chemickým složením. Heterogenost určuje kolísání vlastností HL, a proto i možnost jejich rozdělení na víc složek a frakcí, které

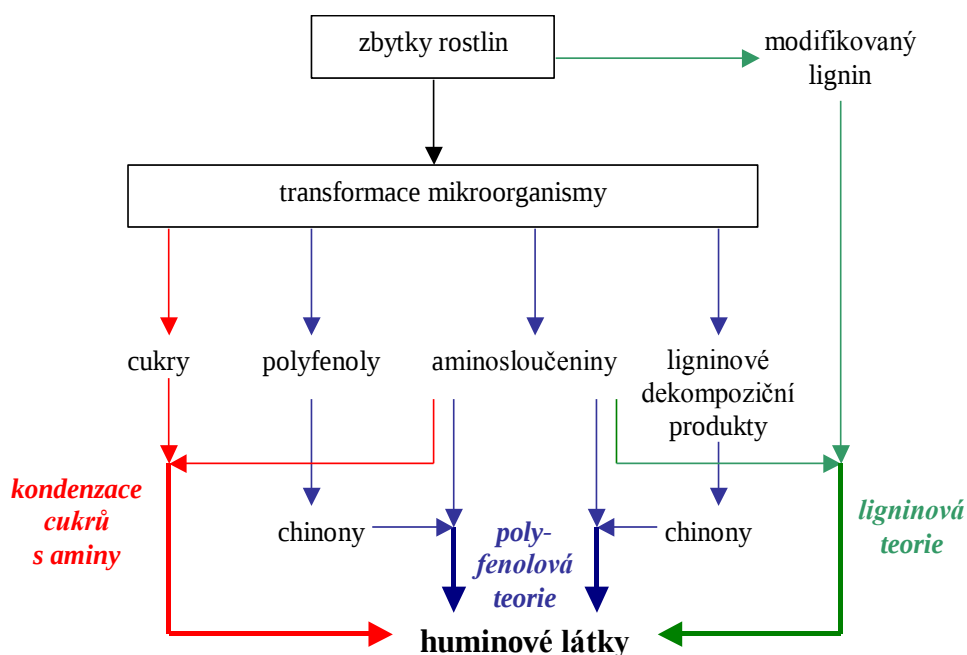
mají shodnou stavbu, ale liší se prvkovým složením, stupněm disperzity, rozpustností, pohyblivostí a funkcí v půdě. [9]

2.1.4 Vznik huminových látek

Proces, jehož výsledkem jsou HL, se nazývá humifikace a je souborem mnoha biochemických reakcí. Vědci se však neshodují v humifikačních cestách, a proto se uvádí mnoho teorií. Jediné, v čem se shodují, je prvotní zdroj materiálu, tvořený převážně rostlinami a v menší míře všemi ostatními organismy. Výjimkou je teorie humifikačních procesů v mořích a jezerech, kde hlavním zdrojem HL je plankton a řasy. Humifikační procesy můžeme rozdělit do dvou základních skupin: [15]

- degradční cesta předpokládá přeměnu rostlinných biopolymerů v humin, který se může rozložit na HK a FK. V průběhu mikrobiální degradace jsou nestálé makromolekuly zcela rozloženy a využity. Stablnější části biopolymerů jako např. melanin, suberin, kutin a lignin přetrvávají zachovány a mohou vytvářet základní skelet HL. Humin se tvoří jako první a je základním materiálem humifikace. Během oxidační degradace huminu vznikají HK se stejnou molekulovou hmotností jako humin, ale přítomnost funkčních skupin je mnohem vyšší. Další rozklad produkuje FK, jejíž molekulová hmotnost je menší, ale obsah funkčních skupin je ještě vyšší než u HK. Tyto procesy tvoří základ ligninové teorie. [15]
- kondenzační cesta humifikace předpokládá rozklad biopolymerů nejdříve na menší molekuly pak na monomery a z nich vzniká kondenzací základ HL. Uvádějí se tři typy této takzvané abiotické kondenzace: [15]
 - základem polyfenolové teorie je reakce chinonů s aminokyselinami a amoniakem. Tímto způsobem se do HL začleňuje dusík. Chinon se získává nejvíce degradací ligninu, ale také mikroorganismů a řas.
 - základem teorie melanoidinové je reakce monomerů reagujících cukrů s aminokyselinami. Aminoskupiny peptidů reagují s karbonylovými skupinami cukrů. Produkt těchto reakcí prochází dalšími reakcemi (reorganizace, cyklizace a dekarboxylace) a výsledkem jsou hnědé melanoidiny srovnatelné s HL.
 - teorie polynenasycených struktur uvádí vznik HL z polynenasycených složek, jako jsou alkenony, mastné kyseliny a karotenoidy. Slabinou teorie je, že nevysvětluje vysoký obsah dusíku v HK.

Degradace a kondenzace probíhá téměř vždy společně, protože humifikace je dynamický proces, ve kterém neprobíhá nic jednostranně, jak ukazuje následující obr. 4. [15]



Obr. 4 Humifikační procesy v půdách upraveno podle Stevensona (1994) [10]

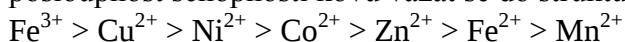
2.1.5 Interakce huminových látek

Struktura HL umožňuje vznik komplexů s celou řadou sloučenin. V praxi se pravděpodobně nejlépe uplatní schopnost poutat ionty, polycyklické sloučeniny jako je chinolin, naftalen a fenantren, ale také schopnost vázat a odbourávat pesticidy. Tyto vlastnosti lze využít v ekologii, zemědělství a průmyslu jako sorbenty, remediační látky, odnímače vlhkosti, povrchově aktivní látky, suroviny pro povrchovou úpravu materiálů za účelem zvýšení jejich elektrické vodivosti či fungicidní aktivity. Dále se dají použít k výrobě sorbentů plynů a iontoměničů, přísad a prekurzorů do kosmetických krémů, v biotechnologiích, v medicíně, farmakologické a toxikologické vlastnosti HL jsou využívány ve veterinární medicíně. [4, 8]

Podle různých experimentů se zjistilo, že pouze malý podíl HL se v půdě vyskytuje ve volné formě. Valná část se váže na minerální části půd a to následujícími čtyřmi způsoby: [4, 8]

- jako sůl nízkomolekulární organické kyseliny – vzniká působením kyseliny (mléčné, fumarové, šťavelové a octové) na minerály (siderit, magnesit, kalcit apod.). [4, 8]
- jako soli huminových látek s alkalickými kationty – patří jsem soli tvořené anionty HK a FK a kationty Mg^+ , Ca^+ , K^+ nebo Na^+ . Anionty HK a FK vznikají kationovou výměnou za vodíkové kationty karboxylových skupin při reakcích HK a FK s alkalickými hydroxidy. Jedná se o charakteristické sloučeniny půdních HL. [4, 8]
- jako organické komplexy s jílem – jedná se o interakce organických látek s jílovými minerály vycházejících z biologických, fyzikálních a chemických vlastností půdní matrice. Adsorpce HL na jílové materiály zahrnuje řadu mechanismů. Patří mezi ně vodíkové vazby, van der Waalsovy síly, kationové můstky, penetrace a adsorpce nízkomolekulární huminové sloučeniny v pórech jílového minerálu. [4, 8]

- jako komplexy s kovovými ionty – stabilní komplexy tvořené kovovými ionty jsou jedny z nejdůležitějších interakcí a v dnešní době jsou nejstudovanější. Tyto aspekty reaktivity HL se dají využít v oblasti ochrany životního prostředí a zemědělství. Monovalentní ionty K^+ a Na^+ jsou poutány jednoduchou iontovou výměnou a proto vznikají soli karboxylových kyselin. U kationtů, které mají vyšší valenci a jsou schopny vytvářet vícečetné vazby tvoří s organickými molekulami koordinační vazby, a to prostřednictvím iontové výměny, chelace, koagulace, povrchové adsorpce a peptizačními reakcemi. Obecně platí tato klesající posloupnost schopnosti kovu vázat se do struktury HL: [4, 8]



Dále se zjistilo, že stabilita komplexů klesá ve stejné řadě. Obecně afinita organických funkčních skupin ke kovovým iontům klesá v tomto pořadí:

$-O-$ (enolát) $> -NH_2-$ (amin) $> -N=N-$ (azo) $> -COO^-$ (karboxyl) $> -O-$ (ether) $> C=O$ (karbonyl)

Každá HL obsahuje vysoký podíl kyslíku, a proto jsou kovové ionty přednostně poutány skupinami kyslíkatými, tedy enolátovou a karboxylovou skupinou. Studium vazby HL – kovový iont se věnují v [16, 17, 18]

Martyniuk a kol. [19] stanovili, že olovo má největší afinitu k HK z hnědého uhlí, kovy o vysoké atomové hmotnosti (Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} a Ba^{2+}) jsou adsorbovány do HK ve velkých množstvích a s klesající atomovou hmotností se adsorpce snižuje. Kovy vysoké valence (Mg^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} a V^{4+}) se adsorbují nejméně. Podle výzkumu seřadili kovy do řady podle sorpční schopnosti na HK: $Pb^{2+} > Ag^+ \sim Hg^{2+} > Cd^{2+} \sim Ba^{2+} \sim Cu^{2+} > Ni^{2+} \sim Co^{2+} \sim Mn^{2+} \sim Zn^{2+} \sim Ca^{2+} > Mg^{2+} \sim V^{4+} \sim Al^{3+} \sim Cr^{3+}$. Dalšími testy autoři zjistili rozdíl mezi sorpcí na pevné HK a gelu. Výsledky jejich měření naznačily, že gelová forma HK obecně sorbuje širší spektrum kovových iontů. Z dalších experimentů vyplývá, že při sorpci iontů z roztoku hraje důležitou roli, zda roztok obsahuje jeden iont nebo více iontů. Zjistilo se, že nasorbované množství z multikomponentních roztoků je stejné, případně vyšší než při sorpci z monokomponentního roztoku.

Mnoho autorů diskutuje vliv pH a iontové síly roztoku na sorpci iontů do HK. Klučáková v [20] uvádí výsledky experimentu, z nichž je patrné, že se vzrůstající kyselostí roztoku absorbované množství klesá. Při $pH < 1$ není spektrofotometricky zjištěno žádné absorbované množství iontů. S kyselostí roztoku vzrůstají rychlostní konstanty adsorpce a desorpce iontů, ale jejich podíl, určující rovnovážnou konstantu, klesá. Schopnost růstu sorpce v HK s vzrůstem pH roztoku potvrdily další experimenty v [19, 21, 22]. Autoři v publikaci [23] zmiňují výsledky experimentu, který předpokládá pokles sorbovaného množství Cu^{2+} iontů se zvyšující se iontovou silou roztoku v nízkých koncentracích NaCl.

Yuan a kol. v práci [24] porovnávali schopnosti sorpce komplexů HK s různým množstvím uhlíku se sorpčními schopnostmi samostatného alofanu. Zjistili, že vzrůst pH pozitivně ovlivňuje sorpci Cu^{2+} a Cd^{2+} iontů do huminových komplexů.

2.1.6 Využití huminových látek

Dříve se HL využívaly nejvíce v energetice, protože tvoří hlavní složku mladších uhlí. Ale z nutnosti nahrazování fosilních paliv ekologičtějšími zdroji energie bylo spalování uhlí v tepelných elektrárnách omezováno, a proto došlo k rozsáhlému výzkumu věnovanému dalším možnostem využití HL v jiných oblastech lidské činnosti. Využití těchto látek lze rozdělit do čtyř hlavních oblastí: [2, 8]

- aplikace v zemědělství – využívají se především díky pozitivnímu vlivu na strukturu půd, ve kterých pomáhají vzniku pórů, obsah živin, které z půd přenášejí a zadržování vody v půdách. Dále jsou energetickým základem biologických procesů, které se dějí v půdách, disponují vlastnostmi fyziologicky aktivních látek řídících růst a vývoj rostlin a také mají velký vliv na úrodnost. HK také stimulují vývoj mikroflóry v půdách. HL hromadí velké množství reziduí pesticidů, které jsou toxické, a proto také z tohoto důvodu jsou používány jako přísada hnojiv. [3, 8]
- průmyslové využití – zatím ve fázi výzkumu, ale existuje mnoho odvětví, kde se dají vlastnosti HL využít, jako je výroba změkčovadel, pigmentů do inkoustů, cementových aditiv, využití v elektrochemických proces atd. [8]
- ochrana životního prostředí – HK mají významné vlastnosti, které lze použít při odstraňování detergentů, barviv, pesticidů, těžkých kovů, kyanidů, polycyklických sloučenin atd. z půd a vod. Jsou to vlastnosti jako vázat kovy, oxidy a hydroxidy kovů. Obsah HL ve vodě se projeví jejím zbarvením do žluta až hněda a také zápachem. Z hygienického hlediska jsou HL málo závadné. [8, 25]
- aplikace v lékařství a biomedicině – HL v těle fungují jako přepravci a čističe organických minerálů a jiných buněčných živin. Jsou to chelátové molekuly, které mohou dále chelátovat a tím přeměnit záporné činitele na kladné. Tímto způsobem mohou být nežádoucí volné radikály začleněny do život udržujících a snadno absorbovatelných živin. Pokud není složení volného radikálu prospěšné, tak je tento volný radikál chelátován, uvolněn a odstraněn z těla jako odpad. HL můžeme také využít v kosmetice k přípravě krémů a terapeutických lázní. [26]

2.2 Gely

2.2.1 Disperzní systémy

Disperzní systémy obsahují nejméně dva druhy hmoty a to buď dvě fáze nebo dvě složky, kdy jeden typ je rozptýlen ve druhém ve formě více nebo méně jemných částic. Disperzním podílem se označuje rozptýlený druh a disperzní prostředí je druh, u kterého jeho spojitost zůstává nezměněna. Disperzní systémy dělíme podle počtu fází, velikosti částic, tvaru částic nebo podle skupenství disperzního podílu a disperzního prostředí. [27]

Disperzní systémy dělíme podle: [27]

- počtu fází na: [27]
 - homogenní soustavy – disperzní podíl a disperzní prostředí utváří jednu fázi (např. analytické a lyofilní koloidní roztoky).
 - heterogenní soustavy – fázový rozdíl odděluje disperzní prostředí od disperzního podílu (např. mlhy, pěny, emulze, lyofobní soly).
- velikosti částic na: [27]
 - analytické disperze – průměr částic je menší než 10^{-9} m, částice obsahují 1 až 10^3 atomů, jejich stavba a velikost je stejná, nevidíme je ani v elektrickém mikroskopu, prostupují filtračním papírem i membránami, vzbuzují velký osmotický tlak, nesedimentují ani v ultracentrifuze, rychle difundují, vznikají samovolným rozpouštěním, jsou homogenní a stálé.
 - koloidní disperze – průměr částic je 10^{-9} až 10^{-6} m, částice obsahují 10^3 až 10^9 atomů, jejich systém je polydisperzní, jsou viditelné v elektronovém mikroskopu a ultramikroskopu, disperze často průhledné, barevné, v bočním osvětlení opaleskují, prostupují filtračním papírem ale ne všemi membránami, vzbuzují malý osmotický tlak, pomalu sedimentují, pomalu difundují, podle vzniku a stability jsou rozdělovány na lyofilní a lyofobní disperze. Lyofobní disperze nevznikají samovolně, srážením nebo umělým dispergováním, stárnou, sedimentují, koagulují a jsou heterogenní. A lyofilní disperze vznikají samovolně, rozpouštěním jako pravé roztoky, svou stabilitou připomínají pravé roztoky a jsou homogenní.
 - hrubé disperze – průměr mikro částic je 10^{-6} až 10^{-5} m a průměr makro částic je větší než 10^{-5} m, částice obsahují více než 10^8 atomů, systém je většinou silně polydisperzní, viditelné okem nebo optickým mikroskopem, disperze zakalené, neprůhledné, neprojdou filtračním papírem ani membránami, nevyvolávají osmotický tlak, sedimentují rychle, nedifundují, netvoří se samovolně, ale mechanicky rozmělněním disperzního podílu, nestálé, sedimentují, koagulují a jsou heterogenní.
- tvaru částic na: [27]
 - globulárně disperzní soustavy – obsahují izotermické částice.
 - laminárně disperzní soustavy – obsahují anizometrické částice a jeden rozměr částice je řádově menší než ostatní.
 - fibrilárně disperzní soustavy – obsahují anizometrické částice a jeden rozměr částice je v jednom směru řádově vyšší než ostatní.

2.2.2 Charakterizace gelů

Gel je koloidní systém, v němž disperzní podíl tvoří trojrozměrnou síť, která proniká celým disperzním prostředím. Disperzní prostředí i disperzní podíl jsou tedy spojitě. Disperzní částice se nemohou disperzním prostředím pohybovat po spojení do síťové struktury. Příkladem běžného gelu je želatina. Gel jako takový obsahuje kapalně disperzní prostředí (lyogel), ale v širším slova smyslu jsou mezi gely zahrnovány také xerogely, které vzniknou odstraněním disperzního prostředí z lyogelů. Adhezí síly váží částice v gelu chemickým nebo fyzikálním způsobem. [4, 28]

2.2.3 Dělení gelů

Gely nejčastěji dělíme podle chování ve vysušeném stavu na: [28]

- reverzibilní gely,
- ireverzibilní gely,

Ale můžeme je také klasifikovat podle jiných hledisek: [28]

- podle charakteru disperzního prostředí na:
 - hydrogely – disperzní prostředí vodné,
 - organogely – organická látka tvoří disperzní prostředí,
- podle povahy sil, které drží síťovou strukturu na:
 - fyzikálně síťované gely,
 - gely s kovalentní vazbou,
- podle chemického složení disperzního podílu na:
 - anorganické gely,
 - organické gely,

Izogely jsou zvláštní typ makromolekulárních gelů, ve kterých je disperzní prostředí monomerním disperzním podílem např. polystyren ve styrenu. [28]

2.2.4 Vznik gelů

Gely mohou vznikat z roztoků, kdy dojde ke změně fyzikálního stavu roztoku nebo důsledkem chemické reakce. Reverzibilní gely vznikají i z pevného stavu tzv. botnáním, ke xerogelu se přidá rozpouštědlo. [27]

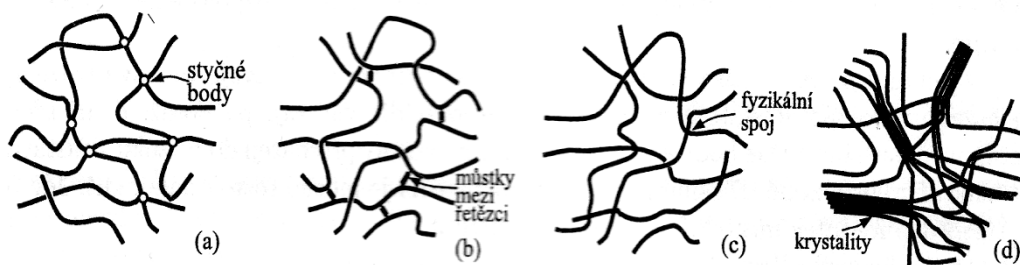
Gelaci lze spustit procesem gelatinizace roztoku pozměněním fyzikálního stavu, chemickou reakcí nebo botnáním xerogelu. Gelace je bod, kdy vzniká nekonečná trojrozměrná síť. Při postupující gelaci roste hmotnost sítě a ubývá rozpouštědlo. [4]

2.2.5 Reverzibilní gely

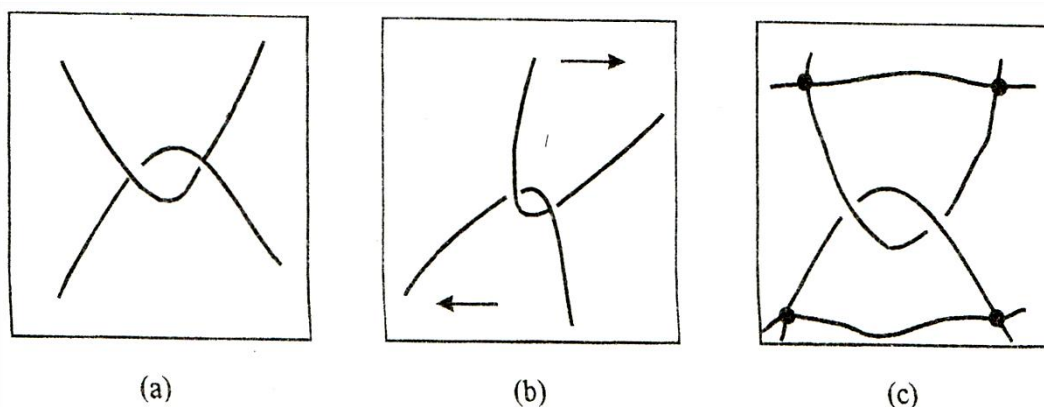
Při vysušování zmenšují objem a poskytují kompaktní xerogely. Mají schopnost vracet se do původního stavu přijetím disperzního prostředí tzv. botnáním. Tyto vlastnosti vykazují makromolekulární gely. Reverzibilní gely vznikají buď gelací roztoků vysokomolekulárních látek nebo botnáním xerogelů. [27]

- gelace roztoků – dochází ke spojování molekulárních řetězců v souvislou a pevnou prostorovou síť. Místa, ve kterých přicházejí řetězce při gelaci do styku se nazývají styčné body nebo uzly a vznikají působením chemických nebo fyzikálních sil. [27]

- styčné body chemické povahy – chemické vazby makromolekul polymerů se tvoří nelineární kondenzační polymerací nebo adiční polymerací, kdy součástí želatizace je řetězová reakce, při níž volný radikál reaguje s dvojnou vazbou. Spoj může vznikat mezi hotovými polymery. K zesíťování může dojít aktivací reaktivních míst v řetězci polymeru. Vede k tomu mnoho příznivých změn, jako je změna teploty, pH nebo zavedení podporujícího činidla (chemická látka nebo záření). Spojením lineárních makromolekul chemicky vzniká vysokomolekulární sloučeniny síťovité struktury (např. vulkanizovaný kaučuk). Struktura gelů s chemickými vazbami je pevná. Tento gel by šlo převést na roztok pouze rozrušením chemických vazeb, ale výsledek by se lišil od původního polymeru, protože by se nezničili pouze vazby utvořené při gelaci. [29]
- styčné body fyzikální povahy – vznikají z roztoků polymerů, kdy makromolekulární řetězce se spojují pomocí fyzikálních sil do uzlů. Makromolekuly se váží do více uzlů, které se střídají s volnými úseky, které si zachovávají tepelný pohyb a ohebnost. Fyzikální body jsou málo stálé, elastické při nízkém mechanickém napětí. Při jeho zvyšování dochází k deformaci a systém se začíná chovat jako viskózní kapalina. Toto chování označujeme jako plastické. Také zapleteniny někdy působí jako fyzikální uzly. Nejsou projevem přitažlivých fyzikálních sil, ale výsledkem toho, že si řetězce svojí polohou navzájem brání v nezávislém pohybu. Jestliže je překročena kritická hodnota koncentrace a součinu molární hmotnosti, zapleteniny prostoupí celý roztok. Systém je elastický krátkodobě, zapleteniny se rozplétají a vzdalují se od sebe. Tomuto jevu se říká relaxace. Některé systémy se i při malém napětí mohou deformovat trvale v závislosti na charakteristické době relaxace, kdy stále vznikají nové a zanikají staré zapleteniny. Tyto systémy označujeme jako pseudogely. Stabilita gelů s fyzikálními uzly je způsobena jejich strukturou, velikostí, pevností a dobou života těchto uzlů. Gely s pevnými spoji se chovají podobně jako gely s kovalentními vazbami a gely se slabými uzly se vlivem větších napětí rozpadají a chovají se jako viskózní kapalina. Je-li soustava nechána v klidu, přechází znovu samovolně v gel. [4, 30]



Obr. 4 Gely se strukturou vytvořenou chemickými vazbami (a), (b), fyzikální amorfní styčné body (c), fyzikální krystalické styčné body (d) [27]



Obr. 5 Zapletenina v klidu (a), zapletenina při deformaci smykem (b), zapletenina v permanentní síti (kroužky – uzly sítě) (c) [30]

- faktory ovlivňující gelaci – teplota je hlavní faktor. Zvýšení teploty brání tvorbě gelu, neboť roste intenzita tepelného pohybu a v důsledku klesá počet vazeb mezi makromolekulami a doba jejich života. Snížení teploty gelaci podporuje, zvyšuje se počet vazeb makromolekul a jejich pevnost. Gely tzv. termoreverzibilní lze ohřátím převést na roztok a ochlazením na gel. Gelace je postupný proces, kdy sol přechází na gel přes viskózní, polotuhá stádia. Teploty se liší, závisí na rychlosti ochlazení a zahřátí. Teplota tuhnutí je nižší než teplota ztekucení a tento hysterezní rozdíl tvoří 10°C až 20°C. Dalším faktorem je vliv koncentrace, kdy se vzrůstající koncentrací roste gelace, protože roste počet srážek makromolekul a zvětšuje se počet vazeb. Posledním faktorem je vliv pH, kdy optimální pH při němž probíhá gelace odpovídá izoelektrickému bodu. [29]
- botnání – vysokomolekulární látka (xerogel) pohlcuje nízkomolekulární rozpouštědlo a při tom zvětšuje svůj objem a hmotnost. Vzniká lyogel, v němž pohlcovaná kapalina tvoří disperzní prostředí. Botnání je samovolný děj, který spěje k rovnovážnému stavu a dochází k němu pouze u gelů reverzibilních. Rozlišujeme dva typy botnání: [27]
 - omezené botnání – botnání xerogelu se v důsledku přebytku kapaliny zastaví ve stádiu lyogelu. Tento typ botnání nastává, když se polymer může s daným rozpouštědlem omezeně mísit. [27]
 - neomezené botnání – botnání systému xerogel-rozpouštědlo se nezastavuje ve stavu lyogelu, ale v přítomnosti určitého množství rozpouštědla zanikají po dosažení určitého stupně nabotnění styčné body a makromolekuly přecházejí do roztoku. [27]

Dalším přídavkem rozpouštědla se roztok může dále ředit, jedná se o dvojici látek mísitelných ve všech poměrech. Botnání polymeru můžeme kvantitativně popsat: [27]

- stupeň nabotnění Q – hmotnost kapaliny pohlcené jednotkou suchého xerogelu, je funkcí času, stanovujeme jej jako přírůstek hmotnosti gelu vážením nebo měřením objemu pohlcené kapaliny:

$$Q = \frac{m_t - m_o}{m_o} = \frac{\rho \cdot \Delta V}{m_o} \quad (1)$$

kde m_t je hmotnost botnajícího gelu v čase t od počátku botnání, m_0 počáteční hmotnost xerogelu, ρ hustota pohlčené kapaliny a ΔV její objem. Měřením objemu sledujeme kinetiku botnání až do případného dosažení rovnováhy. [27]

- botnací tlak – tímto tlakem lze zastavit botnání gelu. Je mírou afinity gelu k botnání v rozpouštědle. Při použití vyššího tlaku než tlaku botnacího je již pohlčená kapalina z gelu vypuzována. [27]
- objemový koeficient botnání Φ – poměr objemu nabotnaného gelu k objemu gelu v suchém stavu. Při botnání dochází k objemové korekci soustavy, nemůžeme koeficient Φ přepočítat na stupeň nabotnání Q . [29]
- faktory ovlivňující botnání – s rostoucí teplotou roste rychlost botnání. Dalším faktorem je vliv elektrolytů, kdy botnavost ve vodě a vodných roztocích ovlivňují elektrolyty a pH roztoku. V přítomnosti elektrolytů se zvyšuje afinita krystalitů gelu k rozpouštění a tím zvyšuje také jeho botnavost. [29]

2.2.6 Ireverzibilní gely

Jejich objem ve vysušeném stavu je přibližně stejný jako původní lyogel, ale jsou porézní. Mohou určité množství kapaliny sorbovat při styku s disperzním prostředím, ale nikdy se nedostanou do původního stavu. Přeměna ireverzibilního gelu na xerogel je nevratná. Tvoří se gelací lyofobních solů. [27]

Tyto gely vznikají snížením agregátní stálosti soustavy. Odstraněním stabilizujícího faktoru dochází ke spojování částic ve větší agregáty, nastává tzv. koagulace. Jestliže není ochranná vrstva zcela odstraněna, tak stabilitu ztrácí pouze určité části povrchu částic a dojde ke spojení jen v místech bez ochranné elektronové vrstvy. Vzniklá prostorová síť obsahuje uzavřené disperzní prostředí. Gelace proběhne pouze tehdy, když zbavíme micely stabilizačního faktoru. K tomu slouží např. přídavek elektrolytu. Zásah je nutno provést tak, aby částice nekoagulovaly, ale tvořily síť v prostoru. [27]

Velký význam při tvorbě ireverzibilního gelu má tvar částic. Gel nejjednodušeji vzniká z anizometrických částic, protože na jejich hrotech a hranách jsou nejméně vyvinuty dvojvrstvy a solvátové obaly a proto v těchto místech dochází ke spojení. Velký vliv na vlastnosti gelu a rychlosti jeho tvorby má teplota. S rostoucí teplotou roste rychlost gelace. [27]

2.2.7 Vlastnosti gelů

Vlastnosti gelů můžeme rozdělit na několik skupin: [27]

- mechanické vlastnosti – i když je disperzní prostředí kapalné, mechanické vlastnosti gelů jsou charakteristické pro tuhý stav. Odolávají tečnému napětí až do určité hodnoty, pod kterou se chovají jako elastické tuhá tělesa. Jestliže není napětí příliš velké, nedeformují se trvale, ale vratně neboli elasticky. Hodnota kritického napětí závisí na koncentraci uzlů, na jejich pevnosti a na druhu spoje. Chemické spoje mají menší pevnost než spoje fyzikální. Některé reverzibilní i ireverzibilní gely s fyzikálními spoji mají tixotropní vlastnosti. Síly poutající původní disperzní prostředí jsou slabé, a proto lze prudkým protřepáním tyto gely převést na sol.

Třepáním se ruší slabé vazby mezi částicemi. Jestliže necháme tekutý sol v klidu, vazby se obnoví a dochází ke vzniku nového gelu. [27]

- elektrické vodivost a difuzivita – disperzní prostředí gelu obsahuje disociované nízkomolekulární elektrolyty a elektrická vodivost v něm zůstává skoro stejně vysoká jako v původním solu, ze kterého tento gel vznikl. Difuzivita nízkomolekulárních látek je také o něco menší než v solu, i když při gelaci vzrostla viskozita systému. Malé molekuly a ionty rozpuštěných látek se pohybují v disperzním prostředí mezi síťovým disperzního podílu téměř stejně rychle jako v solu. Difuzivita nízkomolekulárních látek není díky síťovité struktuře ovlivňována prouděním ani tepelnými konvekcemi. Nerušená difúze v gelech umožňuje vznik tzv. Liesegangových obrazců. Když do gelu s nízkomolekulární látkou difundujeme další, která s ní tvoří nerozpustnou sraženinu, probíhá srážení, ale jen v některých místech systému. Tyto místa se střídají s místy, kde se sraženina netvoří. Tímto způsobem vznikly např. barevné proužky v achátech, kdy se tvořily z gelu kyseliny křemičité. [27, 29]
- anizotropie gelů – skoro všechny gely v rostlinách a v živočišném těle vykazují anizotropii, která je zapříčiněná různými podmínkami při tvorbě gelů. U umělých gelů je příčinou anizotropie nerovnoměrná objemová kontrakce při vysoušení nebo deformace při tvorbě gelu. [29]
- optické vlastnosti vysokomolekulárních lyogelů – ztuhnutím vysokomolekulárního roztoku vznikne gel a vzroste intenzita tzv. Tyndalova jevu. Rentgenogram vysokomolekulárního roztoku je typický pro amorfni kapalinu. V průběhu gelace se u téměř všech vysokomolekulárních systémů objevují první soustředné kruhy, které indikují vznik krystalů. Krystaly jsou orientovány všemi směry v prostoru, a proto vzniknou nepřerušované kruhy. Na rentgenogramu gelu podrobeného jednostrannému tahu se kruhy rozruší a objevují se přerušované oblouky, krystaly nejsou orientovány všemi směry, ale pouze ve směru tahu. [29]
- stárnutí gelů – u reverzibilních i ireverzibilních čerstvých gelů dochází k mnoha samovolným dějům, protože nejsou v termodynamické rovnováze. Při stárnutí roste s časem počet styčných bodů, síťovitá struktura se smršťuje. Část přítomné kapaliny, pro kterou není v gelu místo, je vytlačena a z gelu vytéká. Tento jev nazýváme synereze. Je podporován teplotou a přidáním elektrolytů. [27]

2.2.8 Vlastnosti gelů huminových látek

Většina podzemních vod má kyselý charakter, proto se HK v přírodě vyskytují převážně v nerozpustné podobě. V přítomnosti vody mohou HK přecházet do formy gelu. Proto se huminové gely jeví jako vhodné systémy pro studium transportních jevů těžkých kovů v přírodě. Proto tato simulace je ideální k dějům probíhajícím v přírodě. Typickou vlastností gelů je, že difúzní koeficient v gelu je nižší než v roztoku. [31]

Při určování chemické struktury HK se vychází z celé řady paramentů: Mnoho vlastností HK můžeme získat pomocí UV–VIS spektrofotometrie jejich zásaditého roztoku. Absorpční poměr $A(280\text{ nm}) / A(465\text{ nm})$ znázorňuje poměr mezi ligninovými strukturami odolnými vůči humifikaci a množstvím mladých HK. Poměr $A(465\text{ nm}) / A(665\text{ nm})$ někdy označován $E4/6$ představuje tzv. humifikační index, který se snižuje s rostoucí molekulární vahou nebo stupněm disperzity. Nízký poměr ukazuje vysoké molekulové hmotnosti použitých HK. Vysoký poměr naznačuje nízký obsah aromatických částic a relativně větší obsah alifatických

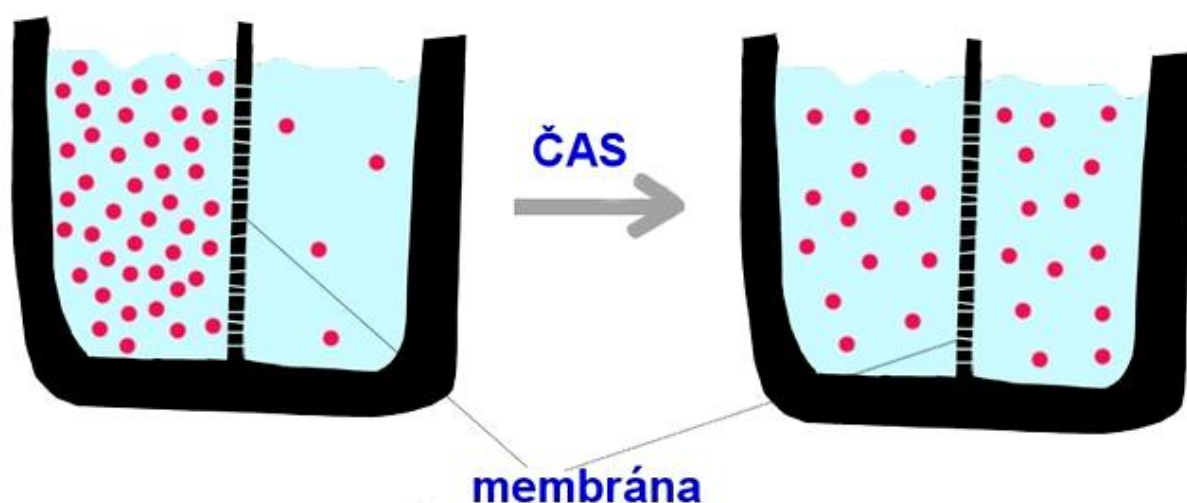
struktur. [32] Jestliže je koeficient $E_{4/6}$ u huminového materiálu velmi vysoký, má tento materiál nejnižší odolnost, jsou více humifikované a více kondenzované (aromatické) substance, které jsou tedy staršího původu. Další spektrální charakteristiku představuje koeficient $\Delta \log K = \log A(400 \text{ nm}) / A(600 \text{ nm})$. Kumanda [33] definoval spojitost mezi stupněm humifikace a $\Delta \log K$. Vyšší hodnota $\Delta \log K$ představuje vyšší humifikaci gelu. Materiál tím rozdělil do tří základních typů: typ A ($\Delta \log K < 0,6$), typ B ($\Delta \log K = 0,6 - 0,8$) a typ R_p ($\Delta \log K = 0,8 - 1,1$). Měřením UV-VIS spekter v [8] bylo zjištěno, že HK použité v této bakalářské práci mají hodnotu $\Delta \log K = 0,565$, které leží na hranici typů A a B, což naznačuje poměrně vysoký stupeň humifikace.

V práci [8] byl použit gel z HK, jehož složení odpovídalo gelu použitého v následujících experimentech. Autor charakterizoval huminové hydrogely s inkorporovanými Cu^{2+} ionty. Kdy vysoká molekulová hmotnost Cu^{2+} iontů ovlivňuje hmotnost suchého podílu gelu. Průměrný obsah sušiny bez přítomnosti Cu^{2+} iontů je 14 hm.% a sušina gelu vzniklého srážením 5 M roztokem CuCl_2 je 30 hm.%. Dále zjistil, že hustota tohoto gelu je podstatně vyšší ($1,40 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) než v gelu bez Cu^{2+} iontů ($1,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). V dalším experimentu zjišťoval vliv kyselých alkoholových a hlavně fenolových $-\text{OH}$ skupin, které se projeví snížením absorpčního pásu v oblasti 1050 cm^{-1} a to nejvíce v gelu vzniklého srážením 5 M roztokem CuCl_2 . V tomto gelu má široký pás $-\text{OH}$ skupin jiný tvar, který je způsoben narušením vodíkových vazeb v důsledku komplectace Cu^{2+} iontů. Dále podrobil vzorky oscilačnímu reologickému měření, ze kterého zjistil, že hydrogely připravený srážením 5 M roztoku CuCl_2 má prakticky identickou frekvenční závislost modulů i komplexní viskozity jako základní huminový gel bez Cu^{2+} iontů. U gelu s nadifundovanými Cu^{2+} ionty jsou během difúze do již sesítovaného gelu HK výrazné změněny viskoelastické vlastnosti tohoto gelu. Kdy elastický modul je posunut až o jeden řád a došlo k deformaci původně lineární frekvenční závislosti viskózního modulu.

2.3 Difúze

2.3.1 Definice difúze

Difúze je proces rozptylování částic v prostoru. Látky přecházejí z prostředí s vyšší koncentrací do prostředí s nižší koncentrací. Přírozenou vlastností molekul je, že se rozptýlí do celého prostoru, který mohou zaujmout, a tím vyrovnají svou koncentraci, tzv. difundují. Molekuly se pohybují na základě Brownova pohybu (viz obr. 6). Molekuly difundují jedním směrem tak dlouho, dokud není koncentrace srovnána. Nedifunduje jen jedna látka do druhé, ale proces je pro látku a rozpouštědlo vzájemný, je to tzv. binární difúze (pevné látka difunduje do rozpouštědla a zároveň rozpouštědlo přechází mezi pevnou látku). [34]



Obr. 4 Prostá difúze v systému pevná látka v kapalině

Hnací silou difúze v nehybné fázi je rozdíl koncentrace transportované látky ve dvou místech, mezi kterými se transport uskutečňuje. Obecně platí, že při konstantní teplotě a tlaku maximální práce (jiná než objemová), kterou vykoná jeden mol látky při transportu z místa s chemickým potenciálem μ do místa s potenciálem $\mu + d\mu$ je $dw = d\mu$. V systému, kde je chemický potenciál funkcí prostorové souřadnice x , dostáváme: [35]

$$dw = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T} dx \quad (2)$$

a po porovnání s obecným teoretickým vyjádřením práce:

$$dw = -Fdx \quad (3)$$

kde F je síla působící v opačném směru.

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. [8]

Tepelný pohyb probíhá i v čistých směsích a rovnovážných směsích, definuje se také tzv. samodifúze. Samodifúzí je charakterizován pohyb molekul v prostředí o nulovém koncentračním gradientu. Samodifúze je ideálním prostředkem pro experimentální studium transportních jevů, protože probíhá ve směsích látek, kde byla dosažena rovnováha. Rychlost této difúze ovlivňují různé faktory jako je teplota, tlak, velikost molekul a viskozita prostředí.

V nerovnovážných soustavách je rychlost transportu látky do oblasti s nižší koncentrací dána velikostí koncentračního gradientu. Obecně se dá říct, že tento děj je méně závislý na teplotě ve srovnání s jinými procesy na molekulární úrovni. [8]

Difúze může probíhat: [34]

- v plynech – difúze zde probíhá nejrychleji, protože částice plynu mají největší kinetickou energii, trvá do vyrovnaní koncentrací a závisí na teplotě a čase.
- v kapalinách – pomalejší děj, částice se po sobě posouvají, závisí na teplotě, čase, viskozitě a vzájemné rozpustnosti.
- v pevných látkách – nejpomalejší difúze, částice se nemohou volně pohybovat, ale pouze přeskocit na vedlejší volné místo v krystalické mřížce, využívá se např. difúze plynů do pevné látky.

2.3.2 Fickovy zákony

Fickovy zákony jsou dvě rovnice, které popisují difúzi. Jak už bylo zmíněno, difúze je neuspořádaný molekulární pohyb a stejný pohyb stojí také v pozadí vedení tepla. Mezi těmito jevy existuje analogie, kterou jako první rozeznal Adolf Fick. Podle prvního Fickova zákona je rychlost přenosu látky difúzí úměrná gradientu koncentrace v určitém místě. Podle druhého Fickova zákona je rychlost změny koncentrace v určitém místě, způsobena difúzí, úměrná změně gradientu koncentrace v tomto místě. Konstanta úměrnosti se označuje jako difúzní koeficient. [8, 36]

2.3.2.1 I. Fickův zákon

První FZ je odvozen pro stacionární difúze, ve kterých se uvažuje, že soustava je v konstantním tlaku a teplotě. Koncentrace je funkcí polohy a času. V této soustavě je difúzní tok úměrný koncentračnímu gradientu: [27]

$$\vec{J} = -D \cdot (\text{grad } c) \quad (4)$$

Stacionární difúzi pohání koncentrační gradient ($-\text{grad } c$). Před gradientem koncentrace musí být záporné znaménko, protože molekuly se během difúze pohybují z místa s vyšší koncentrací do místa s nižší koncentrací. D ve vzorci vyjadřuje veličinu nazývanou difúzní koeficient (DK) a je to konstanta úměrnosti mezi difúzním tokem a koncentračním gradientem. DK se číselně rovná látkovému množství difundující látky, která projde jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém koncentračním gradientu a má rozměr $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. DK závisí na vlastnostech difundujících částic a na teplotě a viskozitě prostředí. [28]

Jestliže stacionární difúze probíhá ve směru osy x , lze rovnici (4) upravit na tvar: [30]

$$\vec{J} = -D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (5)$$

2.3.2.2 II. Fickův zákon

Druhý FZ popisuje systém, ve kterém se mění koncentrace difundující složky s časem v nestacionární difúzi. Všeobecným vyjádřením druhého FZ je tento tvar: [37]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D \cdot \text{grad } c) = D \cdot \text{div grad } c \quad (6)$$

pokud $D \neq D(c)$.

Pokud nestacionární difúze probíhá ve směru osy x , lze rovnici (6) upravit na tvar: [30]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (7)$$

Rovnice (7) se tvarově shoduje s rovnicí pro vedení tepla, proto lze mnoho úloh vedení tepla převést na úlohy z difúzní problematiky a naopak při podobných počátečních a okrajových podmínkách. [27]

Jestliže probíhá mezi difundujícími látkami reakce, vztahy (6) a (7) neplatí. Takový stav nastává, pokud difundující látka v průběhu difúze imobilizuje, nebo v soustavách, ve kterých je kinetika chemické reakce ovlivněna zásobováním reakčního centra některým reaktantem. V takovém případě je časová změna koncentrace látky rovna: [8, 27]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} + r \quad (8)$$

dosazením difúzního toku (5) do vzorce (8) dostaneme tvar: [8]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) + r \quad (9)$$

r označuje rychlost chemické reakce (zánik nebo vznik látky) v jednotce objemu směsi za jednotku času. Rychlost r v případě reakce 1. řádu (např. reakce vzniku komplexů v gelu HK) vyjadřuje rovnice: [8]

$$r = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (10)$$

k představuje rychlostní konstantu reakce 1. řádu. Dosadíme-li r do rovnice (9) dostaneme tvar: [37]

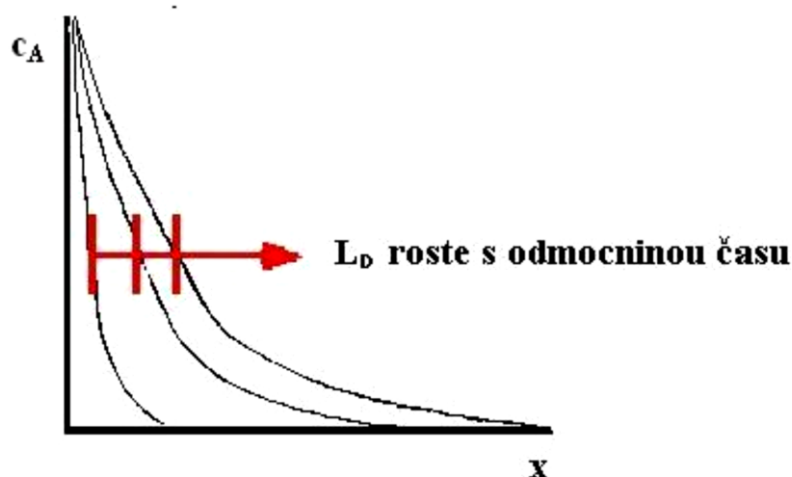
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) - k \cdot c \quad (11)$$

2.3.3 Měření difúze v gelech

Příkladem difúzního experimentu je jednosměrná difúze látky do válce jeho podstavami z prostředí, ve kterém se nemění koncentrace této látky. Platí, že koncentraci látky (c) nadifundovanou za čas t do vzdálenosti x od fázového rozhraní lze vypočítat: [38]

$$\frac{c}{c_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D \cdot t}} \right) \quad (12)$$

c_0 označuje konstantní koncentraci látky v roztoku, ve kterém probíhá difúze, erfc je komplementární chybová funkce. Výraz pod odmocninou v rovnici (12) se nazývá difúzní délka a říká, do jaké míry došlo k rozšíření látky v určitém směru x . Difúzní délka charakterizuje difúzní procesy a její hodnota roste s druhou odmocninou času (obr. 5).



Obr. 5 Růst difúzní délky s odmocninou času [26]

Celkový difúzní tok látky, transportované přes fázové rozhraní lze vypočítat podle následujícího vztahu: [8]

$$m = 2 \cdot c \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (13)$$

Autoři v publikaci [39] pojednávají o difúzi v polymerních roztocích, gelech a pevných fázích. Popisují zde několik modelů transportu jednotlivých fází, které jsou založeny na odlišných fyzikálních konceptech (bariérový efekt, volný objem, hydrodynamická interakce). V experimentu vycházeli ze studia difúze s využitím různých instrumentálních metod (radioaktivní značení, fluorescenční metody, gravimetrie). Práce obsahuje zajímavé srovnání různých modelů a teorií a také ilustrované příklady aplikace jednotlivých přístupů v různých systémech.

Lakatos a kol. studovali v [40, 41] difúzi H^+ , H_2O a D_2O resp. Cr^{3+} a Cr^{6+} iontů v komplexních polymerně – silikátových gelech. Zaměřili se na vliv geometrie a kompozice gelu na sledované veličiny (čas transportu skrz vzorek, retenční kapacity, difúzní koeficienty). Použili k tomu aparaturu ze dvou horizontálních cel oddělených gelem a metodu ustálené difúze. Výsledky experimentu ukázaly nevýrazně nižší hodnotu difúzního koeficientu v gelu oproti roztoku a u iontů chromu výrazně vyšší retenční kapacitu gelu pro Cr^{3+} ionty, které podléhají reakci s gelem. Složení gelu také výrazně ovlivnilo transportní charakteristiky soustavy a změna podílu komponenty gelu 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. Autoři vytvořili matematický aparát pro popis difúze v gelu v závislosti na jeho strukturních parametrech. Odvozená rovnice (14) vznikla transformací I. FZ a je možné z ní pomocí difúzních měření získat informace o struktuře gelu a naopak.

$$\vec{J} = -D_{ef} \cdot A_R \cdot \frac{dc}{dx} = -D \cdot \frac{A_R \Phi}{\tau^2} \cdot \frac{dc}{dx} = -D_{ef} \cdot \frac{A_{R,ef}}{\tau^2} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (14)$$

A_R je plocha fázového rozhraní, $A_{R,ef}$ její efektivní hodnota, Φ je pórovitost gelu a τ křivost gelu. Pórovitostí gelů, které byly připraveny radikálovou polymerací, a možností jejího ovlivnění vhodným postupem přípravy gelu se zajímali autoři ve studii [42].

2.3.4 Difúze v soustavách s obsahem huminových gelů

Wang a kol. v [43] studovali efekt HK na volnou difúzi Eu^{3+} iontů v bentonitu a zjistili, že vznik komplexů HK – Eu na povrchu bentonitu způsobil zpomalení migrace iontů materiálem. Naopak Wold a Eriksen uvádějí v publikaci [44] studium zaměřené na difúzi Eu^{3+} a Co^{2+} iontů skrz bentonit a zjistili, že přítomnost koloidní formy HK difúzní koeficient iontů výrazně zvyšuje. HK potlačují sorpci iontů v bentonitu a působí jako přenašeče Eu^{3+} a Co^{2+} iontů. Z toho vyplývá, že interakce iontů s koloidní formou HK má komplexní vliv na jejich mobilitu pevným prostředím.

Ve studii [31] byla zkoumána metoda difúze z konstantního zdroje difúze Co^{2+} iontů do trubiček naplněných huminovým gelem. Tyto trubičky byly ponořeny do roztoku chloridu kobaltnatého a po určité době gel vytažen a nařezán na plátky. Co^{2+} ionty vylouhovány koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. U vylouhovaných Co^{2+} iontů byla proměřena UV–VIS spektra. Tím byl stanoven koncentrační profil Co^{2+} iontů v gelu. Hodnoty naměřených koncentrací Co^{2+} iontů v různých vzdálenostech od fázového rozhraní se shoduje s výsledky získanými pomocí rovnic (12) a (13). Použitá metoda je tedy vhodná pro studium difúze kovových iontů v huminovém gelu.

V práci [45] byla testována difúze Cu^{2+} iontů do huminových gelů z konstantního zdroje, ale také ze zdroje, u kterého v průběhu času dochází ke změnám koncentrací. U konstantního zdroje byly použity vztahy (12) a (13), ale u zdroje s měnící se koncentrací v čase je nutno použít jiný matematický popis, konkrétně vztahy (15) a (16). Difúzní tok u zdroje s proměnlivou koncentrací lze vypočítat z následujícího vzorce:

$$m = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot c_p}{1 + \varepsilon \cdot \sqrt{\frac{D_{\text{ef}}}{D}}} \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (15)$$

D_{ef} představuje efektivní hodnotu difúzního toku (zahrnuje chemickou reakci mezi ionty a huminovým gelem), ε označuje poměr koncentrací iontů v gelu a v roztoku, c_p je počáteční koncentrace iontů v roztoku.

Úpravou rovnice (12) pro případ roztoků s proměnlivou koncentrací v závislosti na čase byl získán tento tvar:

$$\frac{c}{c_p} = \frac{\varepsilon}{\left(1 + \varepsilon \cdot \sqrt{\frac{D_{\text{ef}}}{D}}\right)} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D \cdot t}}\right) \quad (16)$$

Rovnice (15) a (16) vycházejí z řešení vzorce (7) pro difúzi v soustavě obsahující dvě různá média. Předpokladem je, že v oblasti $x > 0$ se nachází látka s difúzním koeficientem D_1 a v oblasti $x < 0$ s koeficientem D_2 . Na začátku difúze v oblasti $x > 0$ je uniformní koncentrace složky 1 o hodnotě c_{10} , kdežto v oblasti $x < 0$ je koncentrace této složky nulová. Koncentraci složky v oblasti $x > 0$ označíme c_1 a koncentraci v oblasti $x < 0$ označíme c_2 v určitém čase t , bude okrajová podmínka dána rovnováhou na rozhraní (poměr koncentrací v obou médiích bude na rozhraní konstantní):

$$\frac{c_2}{c_1} = \varepsilon \text{ pro } x = 0 \quad (17)$$

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

$$D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} = D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} \text{ pro } x = 0 \quad (18)$$

Ve studiích [46, 47, 48, 49] se diskutují první výsledky jednoduchých difúzních experimentů. V publikaci [46] byl stanoven difúzní koeficient Cu^{2+} iontů v gelu HK pomocí metody difúzního páru, výsledná hodnota byla $7,19 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. V tomto experimentu byl použit gel, do kterého byla měď zasazena z roztoku CuCl_2 o koncentraci 5 M a gel HK bez přítomnosti iontů. Experiment byl zopakován pro gel vzniklý srážením roztoku HK roztokem CuCl_2 o koncentraci 5 M, výsledná hodnota difuzivity byla o hodně nižší ($4,41 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Hodnoty difúzních koeficientů v této práci nebyly ověřeny další difúzní metodou.

Autoři v [50] studovali difúzi těžkých kovů přes HL. Nejvíce se zabývali šířením Cu^{2+} iontů v huminovém hydrogely. Zjistili, že všechny stanovené difúzní koeficienty Cu^{2+} iontů v gelu jsou nižší, ale řádově ve stejném rozsahu v porovnání s difúzními koeficienty získanými ve vodě. Tento objev může sloužit jako důležitý fakt pro hodnocení a standardizaci jejich použití v rozsáhlém spektru aplikací.

V práci [51] byla použita jednoduchá difúzní metoda k hodnocení transportu kovů v modelu huminové matrice. I zde byla studována difúze Cu^{2+} iontů přes huminový hydrogely. Bylo zjištěno, že teoreticky konstantní oblast Cu^{2+} iontů na rozhraní roztok/gel je závislá na čase. Posun ε je výraznější u vyššího toku Cu^{2+} iontů a způsobuje ohnutí teoreticky lineární závislosti difúze toku na druhé odmocnině času.

2.3.5 Difúze v difúzních celách

Před metodou difúze v difúzních celách byla metoda Stokesovy diafragmové cely, která je docela přesná a levná. Z tohoto důvodu se používá jako startovní metoda při zkoumání difúzi v kapalinách nebo plynech a při studiu difúzních vlastností membrán. Nevýhodou je potřeba velkých objemů studovaných látek. Diafragmová ceta se skládá ze dvou částí, z vertikálně uspořádaných cel, které odděluje skleněná frit a nebo porézní membrána, a které jsou naplněné roztoky o různé koncentraci difundující látky ($c_{\text{horní}} < c_{\text{dolní}}$). Vhodnou analytickou metodou se měří koncentrace v obou celách v jednom nebo více časech a difúzní koeficient je vypočten z rovnice: [8]

$$D = \frac{1}{\beta \cdot t} \ln \left[\frac{(c_{\text{dolní}} - c_{\text{horní}})_0}{(c_{\text{dolní}} - c_{\text{horní}})_t} \right] \quad (19)$$

β (v cm^{-2}) je konstanta aparatury

$$\beta = \frac{A \cdot \varepsilon}{l} \ln \left(\frac{1}{V_{\text{horní}}} + \frac{1}{V_{\text{dolní}}} \right) \quad (20)$$

A označuje plochu, přes kterou látka difunduje, ε je rozdělovací koeficient na rozhraní, l je efektivní tloušťka membrány a V je objem cely. Konstanta β se musí zjistit experimentálně, protože výrazně závisí na vlastnostech membrány, jako je velikost jejích pórů apod. Nejoptimálnější je použití menších pórů, které snižují nebezpečí konvekčního míchání

v membráně. [8] Kromě klasického vertikálního uspořádání mohou být difúzní cely uspořádány také horizontálně („side-by-side“).

Mezi hlavní výhody provádění difúzních experimentů v difúzních celách patří nízká cena a komerční dostupnost aparatury. Difúze v horizontální aparatuře probíhá skrz studovaný materiál mezi dvěma roztoky a tím umožňuje sledovat jinak obtížně dostupné doplňkové parametry, jako je pH nebo vodivost. První aplikace této metody byla v soustavě, kde difúze probíhala skrz válcový vzorek gelu o délce 30 mm a průměru 10 mm v roztoku o koncentraci 1 M Cu^{2+} iontů (vysoká koncentrace). Rozdíl koncentrací v obou celách je tak vysoký, že jej můžeme pokládat v průběhu experimentu za konstantní. Tomu pomáhají i velké objemy obou roztoků (200 ml). Když předpokládáme konstantní koncentrační gradient, tak je difúzní tok soustavou konstantní. Efektivní difúzní koeficient v tomto případě určuje následující vztah [8]:

$$D_{\text{ef}} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{dn_1}{dt} \right) \cdot \left(\frac{l}{\Delta C_{10}} \right) \quad (21)$$

dn_1/dt označuje směrnici lineární části časové závislosti celkového difúzního toku do přijímací cely, ε je rovnovážný koeficient, l je délka gelu a ΔC_{10} je konstantní hodnota koncentračního rozdílu difundující látky mezi celami.

Yamaguchi a kol v [52] použili k experimentu difúzní celu, pomocí které zkoumali efektivní difúzi uranu v žule, který se v ní vyskytuje jako UO_2^{2+} . Experimenty byly prováděny při pokojové teplotě (20 – 25°C) v 0,1 M KCl. Efektivní difúzní koeficient velmi blízký tabelované hodnotě pro uran, ale řádově nižší než pro stanovené koeficienty Sr^{2+} iontů a o dva řády menší pro koeficienty I^- iontů. Vodivost získaná z žuly nebyla úměrná D_v , to souhlasí s výsledky získanými ze švédské žuly. Poměr D_{ef}/D_v není konstantní, ale zvyšuje se D_{ef} nebo D_v . Experiment je časově náročný a proto je lákavé odhadnout hodnotu D_{ef} z jednoho D_{ef} a znalosti D_v na základě proporcionality mezi D_{ef} a D_v . Výsledky této práce naznačily, že tento přístup může zavést velké chyby. Tuto metodu rozšířili v publikaci [53], kde stanovovali kromě difúze uranu ještě plutonium a americium.

Autoři v [54] zkoumali difúzi radia v bentonitu, studovali sorpci a desorpci radia v bentonitu a čištěné smektitu funkci pH a iontová síla. Distribuční koeficient závisí na iontové síle a pH. Výsledky pro čištěný smektit uvedly, že sorpce Ra dominuje iontové výměně v lokální vrstvě tektitu a že sorpce Ra se zvýší při zvýšení pH. Získané difúzní koeficienty Ra v kompaktním bentonitu byly v rozmezí $1,1 \cdot 10^{-11}$ až $2,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a snižovaly se zvyšující se hustotou a iontovou silou.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie a přístroje

- huminové kyseliny,
- hydroxid sodný, p.a., Penta Chrudim,
- kyselina chlorovodíková 35%, p.a., Lach-Ner s.r.o.,
- trihydrát dusičnanu měďnatého, p.a., Penta Chrudim,
- jodid draselný, p.a., Lach-Ner s.r.o.,
- destilovaná voda,
- centrifuga (Hettich Rotina 46R),
- pH metr (pHep HANNA),
- konduktometr,
- difúzní cela (Permegear, Inc.),
- UV-VIS spektrofotometr (Hitachi U 3300)

3.2 Příprava huminové kyseliny

HK byly připraveny alkalickou extrakcí z jihomoravského lignitu. Lignit byl míchán s extrakční 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 dm³ roztoku po dobu 12 hod. Vzniklá suspenze byla ponechána v lednici přes noc. Následující den byl slit roztok nad pevnou fází do nádoby, kde byl okyselen 20% HCl na pH ~ 1. Pevný podíl byl zalit dalším 1 dm³ extrakčního roztoku, který byl opět po 1 hod. míchání slit a okyselen 20% HCL na pH ~ 1. Okyselené roztoky byly ponechány přes noc v lednici. Vysrážené HK byly od roztoku odděleny odstředováním (4000 min⁻¹), několikrát promyty vodou a centrifugovány do vymytí Cl⁻ iontů. Získaná HK byla sušena při 50°C. Před přípravou gelu byly HK ještě jednou promyty vodou, odstředěny a vysušeny.

3.3 Příprava gelu huminových kyselin

Gel byl připraven tímto způsobem podle [8]: prášková HK byla rozpuštěna v 0,5 M NaOH v poměru 8 g HK na 1 dm³ NaOH. Roztok humátu byl okyselen koncentrovanou HCl na pH ~1. Nádoba byla zakryta alobalem a ponechána přes noc v lednici.

Další den byl roztok nad koagulovaným podílem odsát. Zbytek byl naředěn destilovanou vodou a odstředěn v centrifuze po dobu 10 min při otáčkách 4000 min⁻¹ a za chlazení na 15°C. Supernant byl po odstředění vylit, gel byl promyt destilovanou vodou a znovu odstředěn. Promytí proběhlo ještě 2x. Po třetím promytí byl gel odstředován po dobu 30 min. Po posledním slítí byl gel uložen do exsikátoru s vodou.

3.4 Charakterizace huminových kyselin

Připravené HK byly charakterizovány základními analytickými metodami.

Na přístroji CHNSO Mikroanalyzátoru Flash 1112 od firmy Carlo Erba proběhla elementární analýza. Měření se konalo na ÚSMH AVČR Praha. Výsledky jsou uvedeny v tab. 4. Vzorek HK extrahovaných z jihomoravského lignitu vykazuje typické prvkové složení. Vyšší obsah H a menší obsah C indikuje menší aromaticitu HK v jihomoravském lignitu. Nepřečištěné HK obsahují velké procento popela, které po promytí vodou kleslo z 29% na 23%. Vlhkost ve vysušených HK byla asi 6%.

tab. 4 *Procentuální prvkové zastoupení ve vzorku HK*

prvek	[%] [*]
H	42,12
C	41,16
O	15,64
N	0,91
S	0,17

^{*} *v atomových % připadajících na suché bezpopelové HK*

4 DISKUZE VÝSLEDKŮ

4.1 Aparatura pro měření difúzního koeficientu metodou difúzních cel

Sedláček a Klučáková testovali v [51] několik metod určení difúzního koeficientu Cu^{2+} iontů v gelu HK. Cílem předkládané práce bylo otestovat a optimalizovat alternativní metodu s využitím difúzních cel. Pro tuto studii byla zakoupena komerčně dodávaná horizontální difúzní cela (viz obr. 6), vyráběná firmou PermeGear, Inc., která ve srovnání s ostatními testovanými metodami měla umožnit automatizaci měření difúze v huminových gelech.



Obr. 6 Difúzní cela dodávaná firmou PermeGear, Inc.

Průměr otvoru použité horizontální difúzní aparatury je 40 mm a objem obou cel je 65 ml. Difúzní cela je primárně určena pro měření difúze přes membránu, která je umístěna mezi „zdrojovou“ a „přijímající“ částí (celou). Membránou může být např. skleněný papír nebo kůže, která se používá při studiu penetrace léčiv přes kůži do organismu. Používá se lidská nebo zvířecí kůže v různých podobách a úpravách. Kůže je vkládána mezi vertikální nebo horizontální difúzní komůrky, u vertikální aparatury se horní část označuje jako donorová a spodní jako receptorová. Na plochu pokožky je aplikována testovaná látka a studuje se prostupnost těchto látek přes pokožku. [55]

Aby byla zajištěna rovnováha, stabilita a těsnost, byla aparatura umístěna do stojanu (viz obr. 7)



Obr. 7 Stojan pro horizontální difúzní celu

4.2 Optimalizace difúzních cel pro měření gelových vzorků

Jelikož měření v difúzních celách není primárně určeno pro měření difúze skrz gelové vzorky, ale přes membránu, jako je kůže, folie nebo skleněný papír, musela být připravena vhodná forma pro měření transportu skrz polotuhé vzorky (viz obr. 8). Pro tento účel byla vysoustružena teflonová vložka s kruhovým otvorem o vnitřním průměru 4 cm a tloušťce 1 cm. Plněním připraveného huminového gelu do otvoru vložky byl připraven vzorek o přesně definovaném tvaru (viz obr. 9).



Obr. 8 Prázdná vložka do difúzní cely



Obr. 9 Vložka naplněná huminovým gelem

Pro udržení konstantního tvaru gelu v aparatuře byl z obou stran přiložen filtrační papír se skleněnými vlákny a do huminového gelu byla umístěna síťová armatura (viz obr. 10), jejímž úkolem bylo zamezit stékání vzorku v průběhu experimentu.



Obr. 10 Huminový gel se síťovou vložkou

4.3 Výběr vhodné metody pro stanovení mědi v roztoku

V experimentální části zaměřené na difúzní procesy v huminových gelech bylo hlavním cílem najít vhodnou metodu stanovení difúzního koeficientu Cu^{2+} iontů. Byly vybrány následující dvě metody.

4.3.1 UV–VIS spektroskopie

Difúze Cu^{2+} iontů v roztoku byla nejprve měřena UV–VIS spektrofotometricky po určitých předem zvolených časových intervalech. Zároveň bylo sledováno pH a vodivost v obou celách během difúzního experimentu. Jako zdroj difundujících iontů byl použit roztok CuCl_2 .

Nevýhodou měření bylo nutnost zapisovat výsledky manuálně. A díky tomu mohlo dojít ke zkreslení experimentu, jelikož výsledky nebylo možno zaznamenávat každou hodinu během difúze. Další nevýhodou bylo odebírání vzorků do kyvet, aby mohla být změřena UV–VIS spektra, kdy při vracení odebraného množství nějaká část ulpěla na kyvetách a objem stanovovaného vzorku již nebyl kompletní.

4.3.2 Iontově selektivní potenciometrie

V přijímací části difúzních cel byla stanovena koncentrace Cu^{2+} iontů pomocí iontově selektivní elektrody (ISE), měřen byl tedy elektrický potenciál mezi referenční a indikační elektrodou, dále byla měřena vodivost a teplota. Iontově selektivní potenciometrie umožnila automatizaci měření difúze v difúzní cele, kdy požadované veličiny byly zaznamenávány do počítače po určitých předem zvolených časových intervalech pomocí softwaru Mettler Toledo Analytical SevenMulti Transfer.

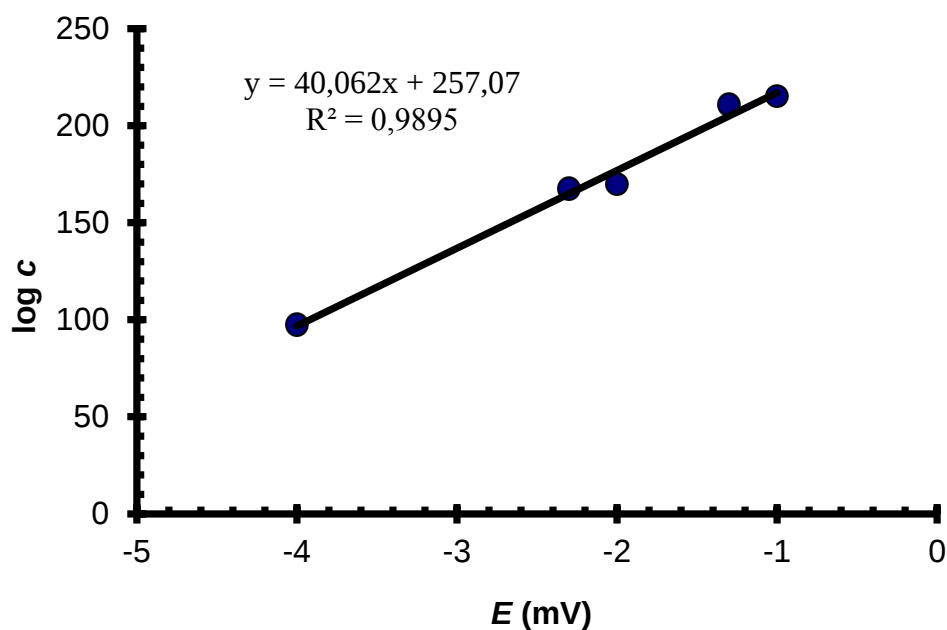
Jelikož byl problém s referenční elektrodou, která nemohla být umístěna přímo do cely, musel být vytvořen solný můstek z jodidu draselného (viz obr. 11), který zabezpečil vodivost

systému. Solný můstek byl vytvořen z hadičky, která byla naplněna 1M roztokem jodidu draselného a její konce utěsněny skleněným filtračním papírem, který zajistil těsnost.



Obr. 11 Solný můstek z jodidu draselného

Před vlastním měřením difúze v celách byly proměřeny roztoky $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o koncentracích 0,0001 M; 0,005 M; 0,01 M; 0,05 M a 0,1 M se solným můstkem, ze kterých byla udělána kalibrační křivka (viz obr. 12).



Obr. 12 Kalibrační křivka se solným můstkem KI roztoku $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

ISE měří rozdíl v elektrickém potenciálu mezi sebou a referenční elektrodou. Potenciál je úměrný množství nebo koncentraci iontů v roztoku. Některé ionty jsou efektivní (vykazují vlastnosti spojené s iontem) a některé účinné. Počet efektivních iontů udává aktivita roztoku, kterou měří elektrody. Ve zředěných roztocích lze iontovou aktivitu považovat za prakticky stejnou s koncentrací iontů, ale v mnoha roztocích se aktivity a koncentrace mohou lišit. Z toho důvodu lze zředěné roztoky měřit pomocí ISE, která změří přímo koncentrace. Pro výpočet elektrického potenciálu se použije Nernstova rovnice:

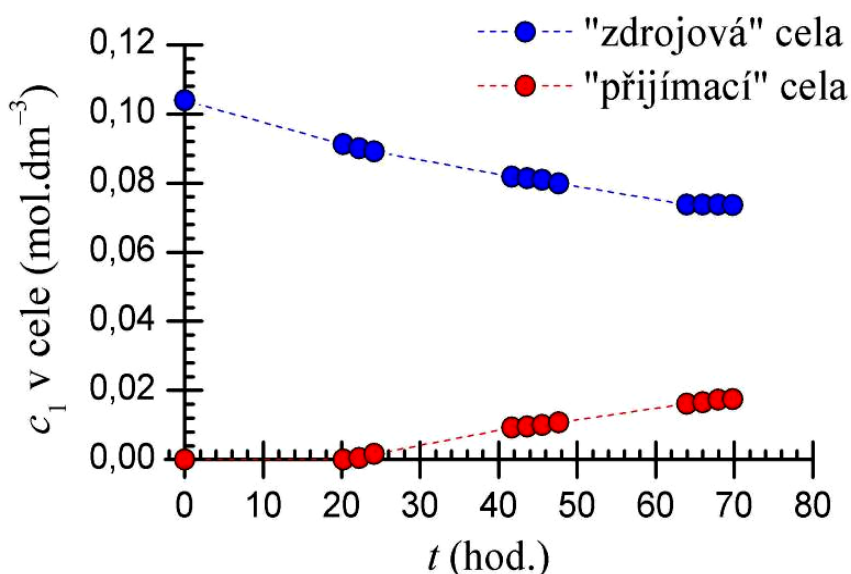
$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log a \quad (22)$$

kde E označuje elektrický potenciál elektrody, E^0 standardní elektrodový potenciál, R je molární plynová konstanta ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), T teplota v kelvinech, n iontový náboj, F Faradayova konstanta ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), a je aktivita látky a RT/nF je směrnicový faktor.

4.4 Stanovení difúzních koeficientů v huminovém gelu

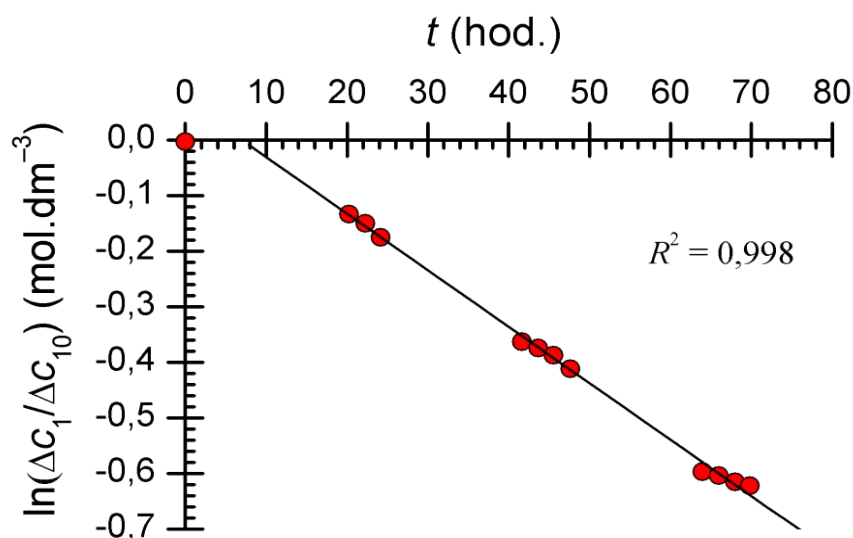
4.4.1 Výsledky UV–VIS spektrofotometrie

Průběh difúze huminovým gelem v celách byl měřen pomocí UV–VIS spektrofotometrie v práci [8]. Graf na obr. 13 uvádí koncentrační změny obou roztoků. Pro výpočet difúzního koeficientu byl použit vztah (19), protože nebylo možné předpokládat konstantní hodnotu koncentračního rozdílu mezi celami. Hodnota ε musela být odhadnuta z rozdílu úbytku množství iontů ze zásobního roztoku a množství iontů v cílovém roztoku, který po během experimentu zůstal přibližně konstantní. Koncentrační profil v gelu je lineární a směrnice této přímky je rovná podílu počátečního koncentračního rozdílu v celách a tloušťky gelu, dostáváme hodnotu $\varepsilon = 1,15$.



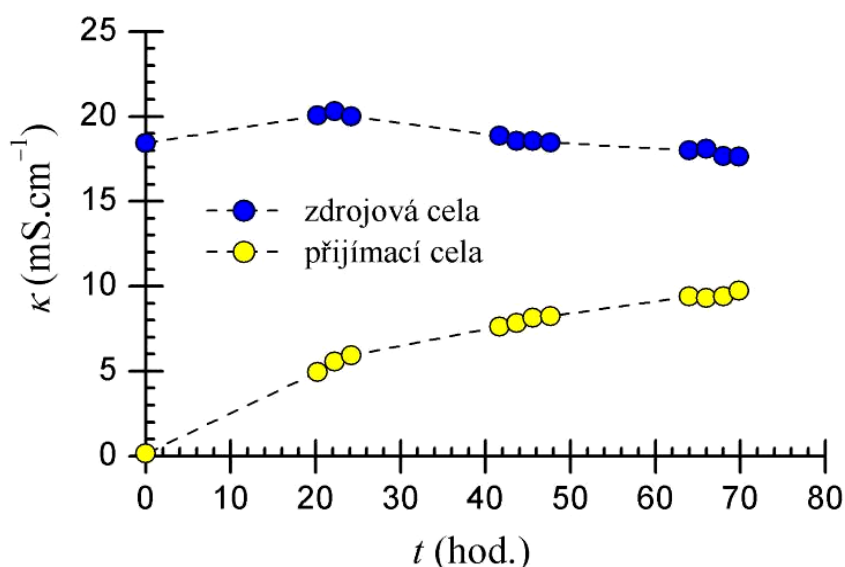
Obr. 13 Časová změna koncentrace v difúzních celách [8]

Obr. 14 znázorňuje lineární závislost logaritmu okamžitých rozdílů koncentrací v čase. Ze směrnice této závislosti byla vypočtena difúzivita iontů v gelu, která byla $6,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.



Obr. 14 Lineární závislost použitá při výpočtu difúzního koeficientu [8]

Během experimentu byla sledována vodivost a pH v obou celách. Vodivost zásobního roztoku nejdříve rostla, dosáhla maxima a pak začala klesat (viz obr. 15). To nejspíš způsobil větší průřez a menší tloušťka vzorku, které tím vyčerpali volné kyselé funkční skupiny v gelu. V okamžiku poklesu vodivosti se nejspíš H^+ ionty přestaly uvolňovat do roztoku. Vodivost v celách se mění již pouze v důsledku transportu Cu^{2+} iontů. pH se rychle ustálilo na hodnotě $\sim 2,3$. To pravděpodobně zapříčinila malá tloušťka vzorku a vysoká pohyblivost volných H^+ iontů v gelu, což vedlo k jejich rychlému uvolňování do obou roztoků.



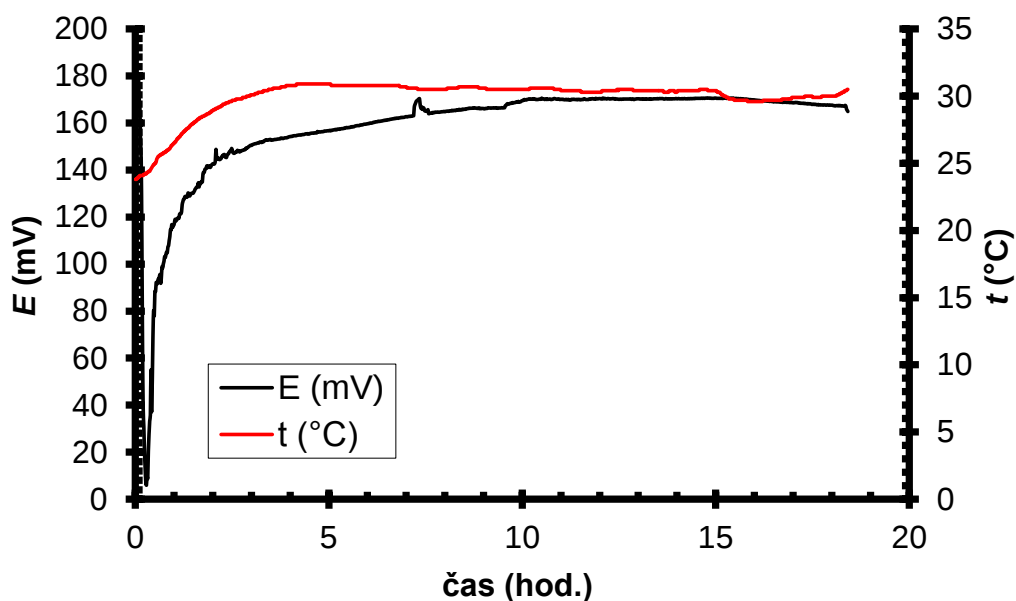
Obr. 15 Vodivost v difúzních celách [8]

4.4.2 Výsledky měření v difúzní cele pomocí ISE

Nejdříve byla měřena difúze v cele pouze přes skleněný filtrační papír. Jedna polovina cely byla naplněna 60 ml destilované vody a druhá polovina zásobním roztokem $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci 0,1 M a stejném objemu. Kvůli vnitřnímu roztoku elektrody nesmí být použity chloridy, proto byl pro měření použit roztok $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Chloridy by nám totiž ovlivňovaly měřené koncentrace. Oba roztoky během experimentu byly míchány magnetickým míchadélkem. Po jedné minutě počítač zaznamenával elektrický potenciál, vodivost a teplotu (viz obr. 16). Experiment ukázal, že elektrický potenciál nejdříve prudce stoupal a po jisté době začal stoupat velice pozvolna, což je důležité pro naše výpočty (viz obr. 17). Teplota ovlivňovala průběh měření, což se prokázalo na výkyvech měření elektrického potenciálu. Teplota převážně rostla, protože mícháním se roztoky zahřívaly.

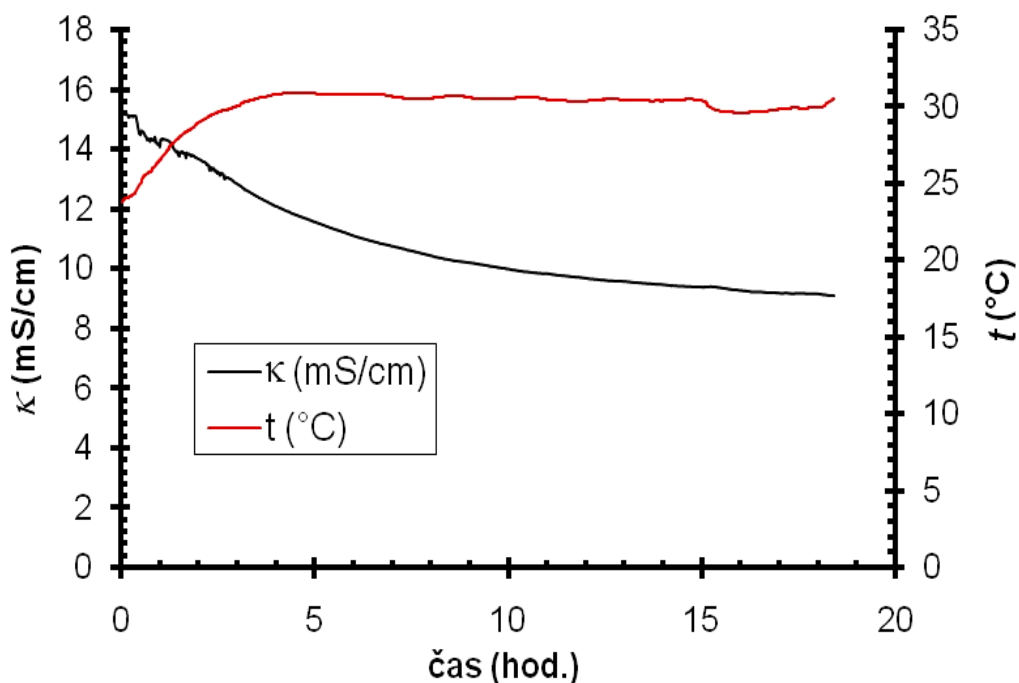


Obr. 16 Měření v difúzních celách přes skleněný filtrační papír

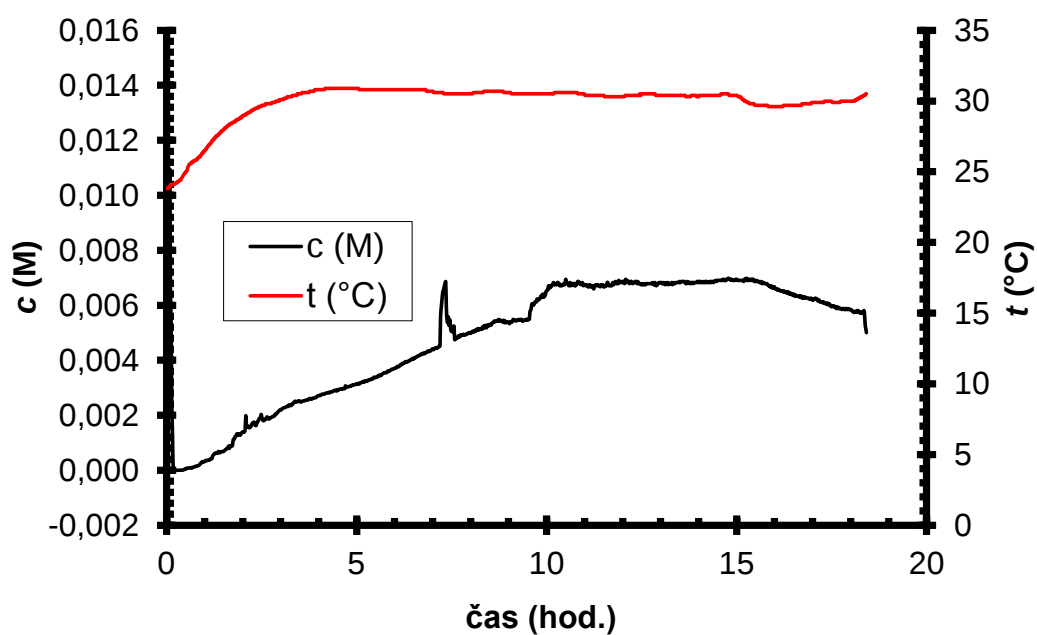


Obr. 17 Závislost elektrického potenciálu a teploty na čase měřené přes skleněný filtrační papír

Obr. 18 uvádí závislost vodivosti na čase, která během experimentu klesala, protože v zásobním roztoku docházelo ke snižování koncentrace Cu^{2+} iontů. Cu^{2+} ionty přecházeli do druhé poloviny cely, která byla naplněna destilovanou vodou. Na obr. 19 jsou uvedeny koncentrační změny během difúze, vypočítané pomocí kalibrační křivky na obr. 12.

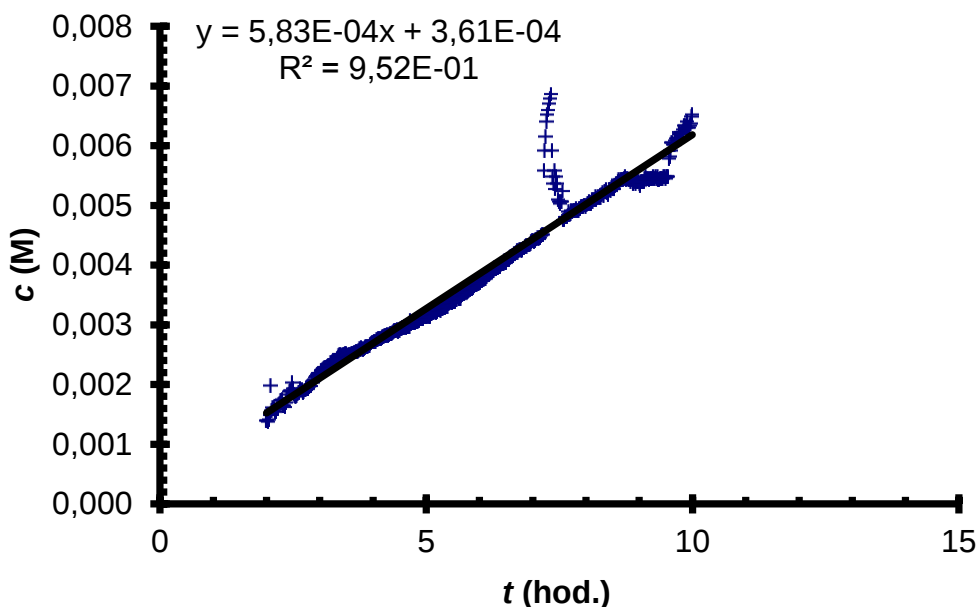


Obr. 18 Závislost vodivosti a teploty na čase měřené přes skleněný filtrační papír



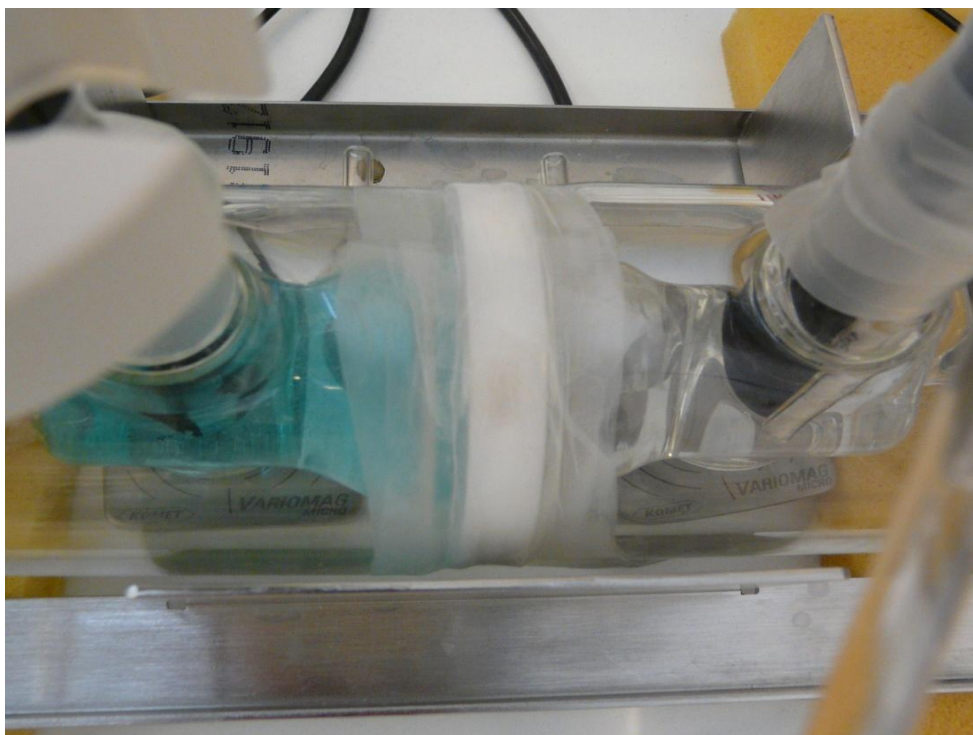
Obr. 19 Časová změna koncentrace v difúzních celách

Byla vybrána lineární část okamžitých koncentrací v čase, kterou uvádí obr. 20. Ze směrnice této závislosti byl vypočítán difúzní koeficient vody podle rovnice (21), který je $7,73 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Koeficient tabelované hodnoty difúze Cu^{2+} iontů ve vodném roztoku je $14,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. [56] Rozdíl vypočítané a tabelované hodnoty difúzního koeficientu může být způsoben koncentrací zdrojového roztoku a vlivem filtračního papíru, i když předpokládáme nulový odpor vůči toku. Vypočítané difúzní koeficienty jsou efektivní hodnoty, ve kterých je zahrnut vliv chemické reakce.



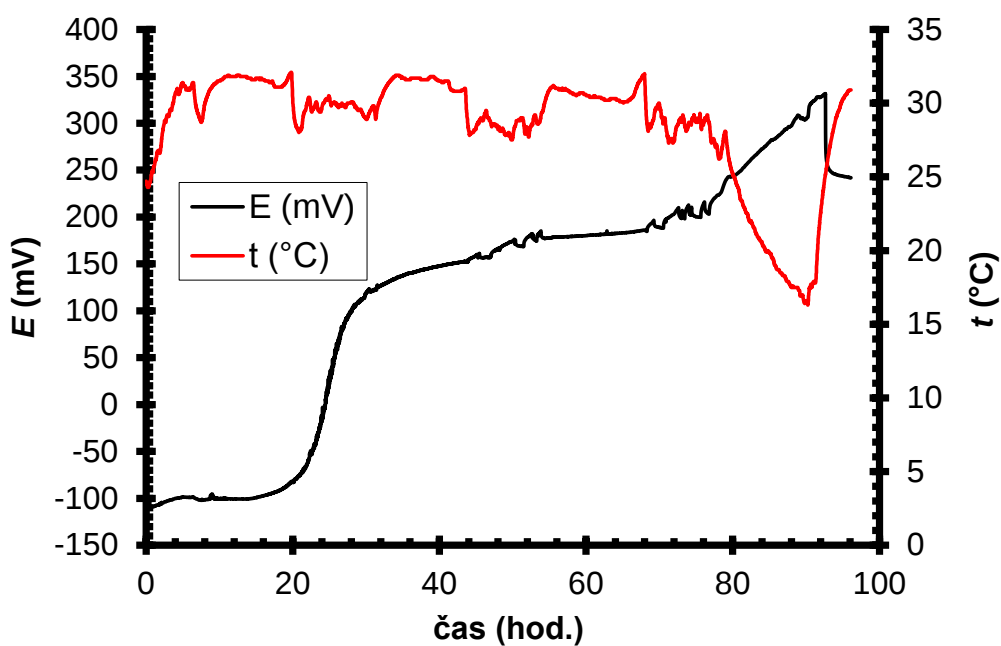
Obr. 20 Lineární závislost koncentračních rozdílů v čase

Po tomto experimentu následoval další, kdy se difúze měřila v celách přes gel HK. Do středu cely byla umístěna vložka s naplněným gelem. Jinak měření probíhalo stejně jako v předchozím experimentu (viz obr. 21). Aparatura byla před měřením obalena parafínem z důvodu izolace a těsnosti. Před vlastními difúzními experimenty byla provedena poměrně rozsáhlá příprava pro úpravu komerční aparatury na měření difúzních koeficientů pomocí prstence vkládaného mezi dvě cely, např. zajištění těsnosti.

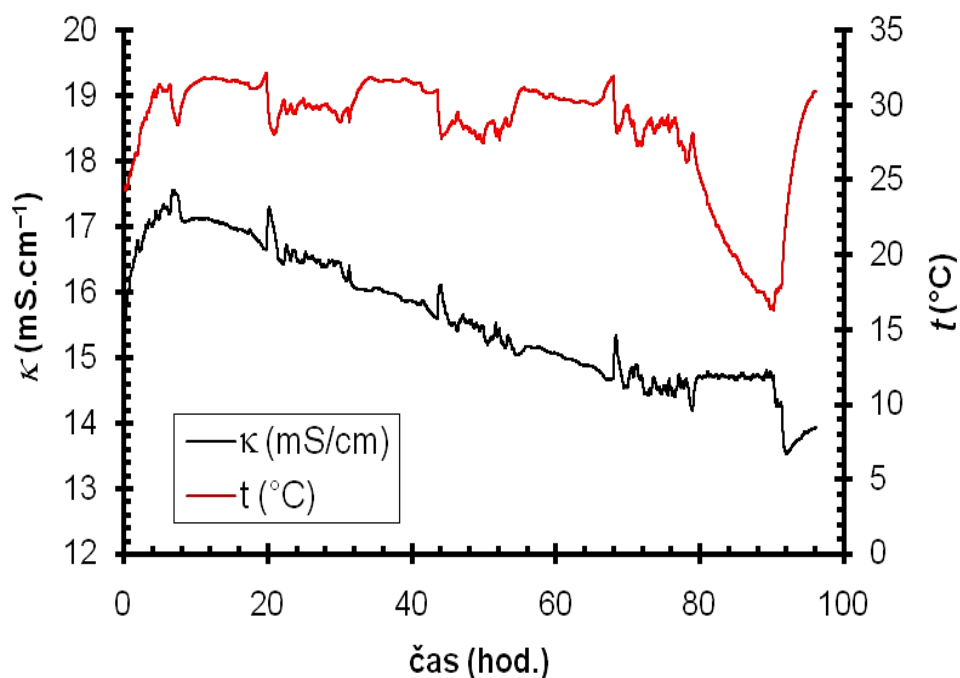


Obr. 21 Difúzní cela s armaturou naplněnou gelem

Během experimentu elektrický potenciál ze začátku prudce stoupal, po určité době se stoupání zmírnilo až do té doby, než prudce klesla teplota, která způsobila další prudké stoupání potenciálu (viz obr. 22). Vodivost klesala jako u předchozího experimentu a ze stejného důvodu (viz obr. 23). Výsledky se začaly ukazovat až po delší době, jelikož Cu^{2+} ionty musely přejít přes vrstvu huminového gelu, zatímco v prvním měření přecházely pouze přes filtrační papír se skleněnými vlákny.

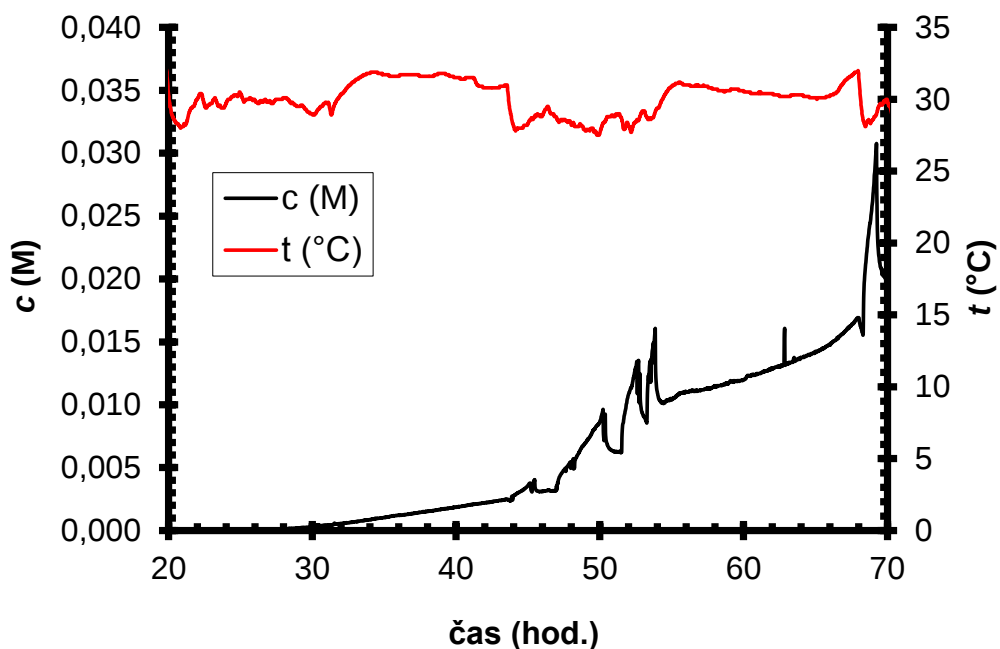


Obr. 22 Závislost elektrického potenciálu v přijímací cele a teploty na čase při difúzi přes huminový gel

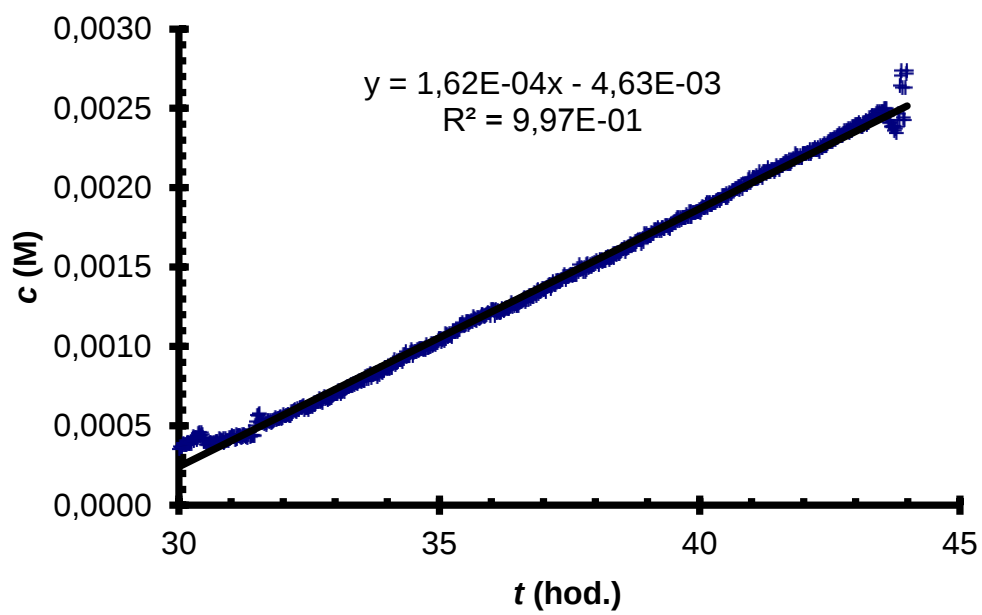


Obr. 23 Závislost vodivosti a teploty ve zdrojové cele na čase při difúzi přes huminový gel

Obr. 24 uvádí koncentrační změny během difúze získané měřením přes gel. Z toho byla vybrána lineární část (viz obr. 25) a ze směrnice této části byl vypočítán difúzní koeficient podle vztahu (21), který je $1,87 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.



Obr. 24 Časová změna koncentrace v přijímací difúzní cele při difúzi skrz huminový gel



Obr. 25 Lineární část závislosti koncentrace na čase při difúzi skrz huminový gel

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá studiem difúze měďnatých iontů v gelech huminových kyselin metodou difúzních cel. Hlavní náplní práce bylo tuto metodu zavést do výzkumu transportu kovových iontů v huminových gelech. Zakoupená aparatura byla upravena pro tyto účely. Hlavní výhodou experimentální techniky byla automatizace celého měřicího procesu.

První část měření v difúzních celách probíhala pouze přes filtr se skleněnými vlákny bez obsahu gelu huminových kyselin. Zjistilo se, že měření ovlivňovala teplota. Z toho důvodu, by experiment měl v budoucnu probíhat např. v temperované vodní lázni, aby byla udržena konstantní teplota. Předpoklad klesající vodivosti se potvrdil, jelikož během difúze Cu^{2+} ionty difundovaly skrz skleněný papír do vody. Ze získaných hodnot koncentrací byla vybrána lineární část a ze směrnice této závislosti byl vypočítán efektivní difúzní koeficient, který byl $7,73 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Tato hodnota koeficient se blíží tabelované hodnotě difúze ve vodě.

Následně měření probíhalo v difúzních celách přes vzorek huminového gelu o přesně definovaných rozměrech (průměr 4 cm a tloušťka 1 cm). Výsledky se začaly ukazovat až po delší době, jelikož Cu^{2+} ionty musely přejít přes vrstvu huminového gelu, zatímco v prvním měření přecházely pouze přes filtrační papír se skleněnými vlákny. I v tomto experimentu vodivost klesala a ze získaných hodnot koncentrací byla vybrána lineární část a ze směrnice závislosti byl vypočítán efektivní difúzní koeficient, který byl $1,87 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Je patrné, že přestože pro další práci bude třeba vyřešit několik problémů použité aparatury (zajištění konstantní teploty, zakoupení komerčního solného můstku), zavedení metody difúzních cel výrazně ulehčilo a zautomatizovalo určení difúzního koeficientu měďnatých iontů v huminovém gelu oproti dříve aplikovaným technikám.

6 LITERATURA

- [1] TUGARINOV, L., V., ALEXEJEVA, S., V., SKRENŽEVSKÝ, S., S.: Lignohumát v zemědělství. Rozsah použití. [online]. [citováno 2010-04-13]. Dostupné z: <http://amagro.com/content/file/Doklad_tug_cz.pdf>.
- [2] VESELÁ, L., KUBAL, M., KOZLER, J., INNEMANOVÁ, P.: Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. In *Chemické listy* 99, 2005, p. 711–717.
- [3] WEBER, J.: *Definition of soil organic matter*, Humintech. [online]. [citováno 2010-04-13]. Dostupné z: <<http://www.humintech.com/001/>>.
- [4] MARVAN, J.: *Vliv fyzikálních podmínek na difúzní procesy v huminových gelech*. Diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. 2008.
- [5] SCHULTER, H., R.: A chemical structure of Humic Acid. In *Humic Substances in Global Environment and Applications and Implication on Human health*, Elsevier. [online]. 1994 [citováno 2010-04-14]. Dostupné z: <<http://sdas.cz/showdoc.do?docid=244>>
- [6] WILSON, M., A., VASSALO, M., A., PURDIE, E., M., REUTER, J. H.: *Analytical Chem.* 59.551 (1987)
- [7] SCHNITZER, M., KHAN, S., U.: *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker, INC. New York. 1972.
- [8] SEDLÁČEK, P.: *Difúze kovových iontů v huminových gelech*. Disertační práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. 2008.
- [9] KRPATOVÁ, L.: *Interakce kovových iontů s huminovými gely*. Bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. 2006.
- [10] STEVENSON, F., J.: *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*, 2nd edition. New York, 1994, p. 496. ISBN 0-471-59474-1.
- [11] SEIN, L., T., Jr., VAMUM, J., M., JANSEN, S., A.: Conformation Modeling of a New Building Block of Humic Acid: Approaches to the Lowest Energy Conformer, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, vol. 33, p. 546–552.
- [12] HOFRICHTER, M., STEINBÜCHEL, A.: *Biopolymers: Lignin, humic substances and coal*. Wiley-VCH. ISBN 3-527-30220-4.
- [13] HAVEL, J. a kol.: Recent developments in humic acid characterization. Acidobasic and complexation properties, separation and reliable fingerprints by capillary electrophoresis and MALDI-TOF mass spectrometry. In *Understanding and Managing Organic Matter in Soils, Sediments and Waters. 9th International Meeting of the IHSS*. Ed. R. S. Swift, K. M. Spark, p. 77–82, Atlanta 2001.
- [14] SIMPSON, A., J. a kol.: Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. *Naturwiss.*, 2002, vol. 89, p. 84–88.
- [15] VLACHOVÁ, K.: *Vliv huminových látek na toxicitu komplexních vzorků ze životního prostředí*. Bakalářská práce. Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. 2007.

- [16] JIN SUNG RA, SEOK-YOUNG OH, BYUNG CHEUN LEE and SANG DON KIM: *The effect of suspended particles coated by humic acid on the toxicity of pharmaceuticals, estrogens, and phenolic compounds*. *Environment International*, vol. 34, issue 2, February 2008, p. 184–192.
- [17] MARTELL, A., E., CALVIN: *Chemistry of Metal Chelate Compounds*. Prentice–Hall, INC., Englewood Cliffs, N. J., 1952.
- [18] KLUČÁKOVÁ, M., PELIKÁN, P., LAPČÍK, L., LAPČÍKOVÁ, B., KUČERÍK, J., KALÁB, M.: *Structure and properties of Humic and Fulvic Acids. I. Properties and Reactivity of Humic Acids and Fulvic Acids*. *J. Polym. Mater.* 17, 2000, p. 337–356.
- [19] MARTYNIUK, H., WIECKOVSKA, J.: Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. *Fuel Processing Technology*, Volume 84, Issues 1–3, 15. November 2003, p. 23–36.
- [20] KLUČÁKOVÁ, M., KALÁB, M., PEKAŘ, M., LAPČÍK, L.: Study of Structure and Properties of Humic and Fulvic Acids. II. Complexation of Cu(II) Ions with Humic Acid Extracted from Lignite. *J. Polym. Mater.*, 2002, vol. 19, no. 3, p. 287–294.
- [21] KERNDORFF, H., SCHNITZER, M.: Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1980, p. 1701–1708.
- [22] KLAVINS, M., EGLITE, L., ZICMANIS, A.: Immobilized humic substances as sorbents. *Chemosphere*, 2006, vol. 62, p. 1500–1506.
- [23] KLUČÁKOVÁ, M., PEKAŘ, M.: Lignitic Humic Acids: Natural Active Immobilization System for Heavy Metals. In *Proc. 8th International Conference on Environment and Mineral Processing. Part I*. Ed. P. Fečko, V. Čablík, p. 273–277, VŠB–TU Ostrava, Ostrava 2004. ISBN 80–248–0558–8.
- [24] YUAN, G., PERCIVAL, H. J., THENG, B. K. G., PARTITY, R. L.: Soil Mineral–Organic Matter–Microorganism Interactions and Ecosystem Health, Dynamics, Mobility and Transformation of Pollutants and Nutrients, *Developments in Soil Science*, Volume 28, Part 1, 2002, p. 37–47
- [25] PITTER, P.: *Hydrochemie*, 3. vydání. VŠCHT v Praze, 1999, p. 327–333.
- [26] *Cesty ke zdraví, balneol.* [online]. 2004. [citováno 2010–04–16]. Dostupné z: <<http://www.cestykezdravi.cz/produkty/balneol.htm>>.
- [27] NOVÁK, J., P.: *Fyzikální chemie II*. VŠCHT v Praze, 2001, ISBN 80–7080–436–x.
- [28] BARTOVSKÁ, L., ŠÍŠKOVÁ, M.: *Co je co v povrchové a koloidní chemii*. [online]. Verze 1.0, 2005. [citováno 2010–04–17]. VŠCHT v Praze. Dostupné z: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/>
- [29] *Gely*, [online]. [citováno 2010–04–17]. Dostupné z: <kmlinux.fjfi.cvut.cz/~novotfil/škola/ROZHANI/A-PREDN-07/40-Gely.doc>
- [30] POUCHLÝ, J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. VŠCHT v Praze, 2001, ISBN 80–7080–422–x.
- [31] KLUČÁKOVÁ, M.: Huminový gel jako model pro studium transportu těžkých kovů v přírodních systémech. In *CHEMagazín*, číslo 3, ročník 14, 2004.

- [32] MACIEJEWSKA, A., KWIATKOWSKA, J.: Fractional composition of humic acids and some physico-chemical properties of soil as a result of addition of brown coal fertilizer. In *Humic Substances in Ecosystems 5* (Gonet, S., S., Zaujec, A., Debska, B., Eds.). Polish Humic Substances Society, Duszniki Zdrój 2003. ISBN 83-919331-0-5.
- [33] KUMANDA, K.: The chemistry of soil organic matter. *Food Fertilization Technology Centre*, 1975, vol. 22, p. 10-36.
- [34] *Wikipedie CZ*: Difúze. [online]. Poslední editace 20. 1. 2010. [citováno 2010-04-18]. Dostupné z: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Difuze>>.
- [35] DOJČANSKÝ, J., LONGAUER, J.: *Chemické inženýrstvo II*, 1. vydání. Bratislava 2000, PPA Bratislava, ISBN 80-967064-8-9.
- [36] *Fickovy zákony*. [online]. Poslední editace 2. 9. 2002. [citováno 2010-04-18]. Dostupné z: <http://www.cojeco.cz/index.php?id_desc=26368&s_lang=2&detail=1&title=Fickovy%20z%C1kony>.
- [37] KALINA, M.: *Difúze měďnatých iontů v huminovém gelu*. Bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. 2008.
- [38] *Wikipedie EN*: Fick's laws of diffusion. [online]. Poslední editace 23. 4. 2010. [citováno 2010-04-26]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Fick's_laws_of_diffusion>.
- [39] MASARO, L., ZHU, X. X.: Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. *Prog. Polym. Sci.*, 1999, vol. 24, no. 5, p. 731-775.
- [40] LAKATOS, I., LAKATOS-SZABÓ, J.: Diffusion of chromium ions in polymer/silicate gels. *Colloids Surf., A*, 1998, vol. 141, p. 425-434.
- [41] LAKATOS, I., LAKATOS-SZABÓ, J.: Diffusion of H⁺, H₂O and D₂O in polymer/silicate gels. *Colloids Surf., A*, 2004, vol. 246, p. 9-19.
- [42] TAMAGAWA, H., POPOVIC, S., TAYA, M.: Pores and diffusion characteristics of porous gels. *Polymer*, 2000, vol. 41, p. 7201-7207.
- [43] WANG, X., CHEN, Y., WU, Y.: Diffusion of Eu(III) in compacted bentonite-effect of pH, solution concentration and humic acid. *Appl. Radiat. Isot.*, 2004, vol. 60, p. 963-969.
- [44] WOLD, S., ERIKSEN, T.: Diffusion of humic colloids in compacted bentonite. *Phys. Chem. Earth*, 2007, vol. 32, p. 477-484.
- [45] 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. p. 223-227. ISBN 80-214-3321-3.
- [46] MALENOVSKÁ, M.: *Studium difúzních procesů v huminových gelech*. 55 stran. Diplomová práce na VUT, FCH Brno 2005. Vedoucí diplomové práce Ing. Martina Klučáková PhD.
- [47] KLUČÁKOVÁ, M., PEKAŘ, M.: Study of Structure and Properties of Humic and Fulvic Acids. IV. Study of Interactions of Cu²⁺ Ions with Humic Gels and Final Comparison, *J. Polym. Mater.*, 2003, vol. 20, no. 2, p. 155-162.

- [48] KLUČÁKOVÁ, M., PEKAŘ, M.: Study of Diffusion of Metal Cations in Humic Gels. In *Humic Substances: Nature's most Versatile Materials*. Ed. E. A. Ghabbour, G. Davies, p. 263–274, Francis & Taylor, New York, 2004.
- [49] BURIAN, M., KLUČÁKOVÁ, M., PEKAŘ, M. Diffusion studies in humic gels. *Humic Substances in the Environment*, 2003, vol. 3, pp. 9–12.
- [50] SEDLÁČEK, P., KLUČÁKOVÁ, M.: Diffusion experiments as a new approach to the evaluation of copper transport in humics-containing systems. *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*, 2009, roč. 74, č. 9, p. 1323–1340. ISSN: 0010–0765.
- [51] SEDLÁČEK, P.; KLUČÁKOVÁ, M.: Simple diffusion method applied in evaluation of metal transport in model humic matrices. *GEODERMA*, 2009, roč. 153, č. 1–2, p. 286–292. ISSN 0016–7061.
- [52] YAMAGUCHI, T., SAKAMOTO, Y., NAKAYAMA, S., VANDERGRAAF, T., T.: Effective diffusivity of the uranyl ion in a granite from Inada, Ibaraki, Japan. *Contaminant Hydrology*, 1997, vol. 26, p. 109–117.
- [53] YAMAGUCHI, T., NAKAYAMA, S.: Diffusivity of U, Pu and Am carbonate complexes in a granite from Inada, Ibaraki, Japan studied by through diffusion. *Contaminant Hydrology*, 1998, vol. 35, p. 55–65
- [54] TACHI, Y., SHIBUTANI, T., SATO, H., YUI, M.: Experimental and modeling studies on sorption and diffusion of radium in bentonite. *Contaminant Hydrology*, 2001, vol. 47, p. 171–186
- [55] KOTINGOVÁ, L., BORSKÁ, L., FIALA, Z.: Testování transdermální absorpce chemických látek *in vitro*. In *Chemické listy 103*, 2009, p. 533–539
- [56] LIDE, D.R., 1995. *Handbook of chemistry and physics*. 76th Edn., CRC Press, New York.

7 SEZNAM ZKRATEK

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

8 SEZNAM SYMBOLŮ

Symbol	Význam symbolu	Jednotka
a	aktivita látky	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
A	plocha	m^2
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, D_1, D_2	difúzní koeficienty	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_{ef}	efektivní difúzní koeficient	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
D_v	difúzní koeficient v celém objemu roztoku	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
erfc	komplementární chybová funkce	
E	elektrický potenciál	V
F	síla	N
	Faradayova konstanta	$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$
J	difúzní tok	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
k	rychlostní konstanta chemické reakce	s^{-1}
l	tloušťka membrány	m
m	celkový difúzní tok	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$
m_0	počáteční hmotnost gelu	kg
m_t	hmotnost gelu za určitý čas	kg
n	iontový náboj	
p	tlak	Pa
Q	stupeň nabobtnání	
r	rychlost chemické reakce	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
R	molární plynová konstanta	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
T	teplota	K
t	čas	s
V	objem	m^3
w	práce	$\text{N}\cdot\text{m}$
x	prostorová souřadnice, vzdálenost	m
β	konstanta aparatury	m^2, cm^2
ε	poměr koncentrací iontu v gelu a v roztoku	

	na fázovém rozhraní	
Φ	objemový koeficient, pórovitost gelu	
μ	chemický potenciál	N·m
π	ludolfovo číslo	
ρ	hustota	kg·m ⁻³
τ	křivost gelu	