

**Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave**

**Fakulta prírodných vied**



---

# **Laboratórne cvičenia z remediačných technológií**

---



Martin Valica

Miroslav Horník

---

**Trnava 2024**

Autori: **Mgr. Martin Valica, Ph.D.**, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Fakulta prírodných vied, Ústav chémie a environmentálnych vied  
**doc. RNDr. Miroslav Horník, Ph.D.**, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Fakulta prírodných vied, Ústav chémie a environmentálnych vied

Recenzenti: **doc. Ing. Stanislav Hostin, Ph.D.**  
**RNDr. Maroš Sirotiak, Ph.D.**

Publikácia bola schválená Edičnou radou Univerzity sv. Cyrila a Metoda v Trnave a vedením Fakulty prírodných vied Univerzity sv. Cyrila a Metoda v Trnave.

Za odbornú a jazykovú stránku tohto vysokoškolského učebného textu zodpovedajú autori. Rukopis neprešiel redakčnou ani jazykovou úpravou.

© Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave

© Martin Valica, Miroslav Horník

Všetky práva vyhradené. Toto dielo ani jeho časť nemožno reprodukovat bez súhlasu majiteľov autorských práv.

Vydavateľ: Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, 2024

Vydanie: prvé, online [fpv.ucm.sk/sk/veda-a-vyskum/publikacie/2-uncategorised/164-ucebne-texty.html](http://fpv.ucm.sk/sk/veda-a-vyskum/publikacie/2-uncategorised/164-ucebne-texty.html)

**ISBN 978-80-572-0463-3**

# Predslov

Skriptum „Laboratórne cvičenia z remediačných technológií“ sumarizuje základné princípy a metódy, ktoré sa využívajú pri remediácii jednotlivých zložiek životného prostredia.

Predložené skriptum poskytuje teoretický základ a prehľad laboratórnych techník a úloh, ktorých cieľom je pochopiť fungovanie jednotlivých procesov a ich dopadov na kvalitu životného prostredia vo vzťahu k jeho ochrane a obnove po výskyte rôznych druhov toxických a rizikových polutantov. V rámci skrípt sú prezentované demonštračné experimenty, ktoré súvisia s touto problematikou

Predložený študijný materiál je určený primárne pre študentov odboru ekologické a environmentálne vedy, do ktorého spadá študijný program Ochrana a obnova životného prostredia a Inžinierstvo životného prostredia, ale zároveň aj všetkým tým, ktorí majú záujem osvojiť si postupy využívané v environmentálnych technológiách.

Zámerom predloženého učebného materiálu je prehĺbiť v študentoch nielen teoretické vedomosti, ale aj praktické skúsenosti v tejto oblasti.

Autori

# Obsah

|            |                                                                                                                                                               |           |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.</b>  | <b>Úvod</b>                                                                                                                                                   | <b>6</b>  |
| <b>2.</b>  | <b>Bezpečnosť práce v chemickom a izotopovom laboratóriu</b>                                                                                                  | <b>7</b>  |
| 2.1        | Zásady bezpečnej práce                                                                                                                                        | 7         |
| 2.2        | Prvá pomoc                                                                                                                                                    | 17        |
| <b>3</b>   | <b>Základné postupy a metódy laboratórnej práce</b>                                                                                                           | <b>20</b> |
| 3.1        | Pipetovanie a príprava roztokov                                                                                                                               | 20        |
| 3.2        | Váženie                                                                                                                                                       | 24        |
| 3.3        | Meranie pH a vodivosti roztokov                                                                                                                               | 25        |
| <b>4</b>   | <b>Metódy merania a vyhodnocovania výsledkov</b>                                                                                                              | <b>27</b> |
| 4.1        | Zostrojenie kalibračnej krivky                                                                                                                                | 27        |
| 4.2        | Lineárna interpolácia                                                                                                                                         | 30        |
| 4.3        | Chyby merania, neistota, štandardná neistota a smerodajná odchýlka                                                                                            | 30        |
| 4.4        | Laboratórny denník                                                                                                                                            | 33        |
| 4.5        | Laboratórny protokol                                                                                                                                          | 33        |
| <b>5</b>   | <b>Právody k laboratórnym cvičeniam</b>                                                                                                                       | <b>36</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Elektrochemické remedičné procesy</b>                                                                                                                      | <b>37</b> |
|            | Úloha 1: Elektrochemická remediácia vody kontaminovanej farbivami                                                                                             | 37        |
|            | Úloha 2: Elektrochemické spracovanie kvapalných organických odpadov                                                                                           | 44        |
|            | Úloha 3: Elektrochemická úprava znečistených pôd                                                                                                              | 48        |
|            | Úloha 4: Elektrochemická úprava plyných znečisťujúcich látok                                                                                                  | 52        |
| <b>5.2</b> | <b>Chemická oxidácia a redukcia kontaminantov</b>                                                                                                             | <b>56</b> |
|            | Úloha 5: Chemická mineralizácia polutantov pomocou Fentonovej reakcie                                                                                         | 56        |
|            | Úloha 6: Fotokatalytická sanácia znečisťujúcich látok                                                                                                         | 62        |
|            | Úloha 7: Oxidácia kovových iónov vzduchom                                                                                                                     | 67        |
| <b>5.3</b> | <b>Odstraňovanie plyných polutantov zo vzduchu</b>                                                                                                            | <b>75</b> |
|            | Úloha 8: Odstránenie oxidu dusnatého tvorbou komplexu                                                                                                         | 75        |
|            | Úloha 9: Precipitácia oxidu siričitého zo vzduchu                                                                                                             | 80        |
| <b>5.4</b> | <b>Chemické lúhovanie ťažkých kovov z kontaminovaných pôd</b>                                                                                                 | <b>84</b> |
|            | Úloha 10: Stanovenie draslíka v rastlinnom materiáli pomocou plameňovej fotometrie                                                                            | 89        |
|            | Úloha 11: Stanovenie draslíka vo vzorkách pôdy pomocou plameňovej fotometrie                                                                                  | 89        |
| <b>5.5</b> | <b>Využitie anorganických sorbentov pri odstraňovaní syntetických farbív, ťažkých kovov alebo rádionuklidov zo znečistených vôd</b>                           | <b>92</b> |
|            | Úloha 12: Stanovenie sodíka vo vybraných vzorkách vôd pomocou plameňovej fotometrie                                                                           | 94        |
| <b>5.6</b> | <b>Bioakumulácia a biosorpcia syntetických farbív, ťažkých kovov alebo rádionuklidov zo znečistených vôd</b>                                                  | <b>96</b> |
|            | Úloha 13: Štúdium kinetiky (bio)sorpcie syntetických farbív (bio)sorbentom z modelových vodných roztokov a vplyvu koncentrácie (bio)sorbentu na tieto procesy | 99        |

|            |                                                                                                                                                                  |            |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
|            | Úloha 14: Stanovenie sorpčnej kapacity (bio)sorbentu k viazaniu syntetických farbív                                                                              | 101        |
| <b>5.7</b> | <b>Odstraňovanie ťažkých kov alebo rádionuklidov z kontaminovaných vôd alebo pôd pomocou rastlín (fytoremediácia)</b>                                            | <b>104</b> |
|            | Úloha 15: Stanovenie Zn a Cu vo vzorkách rastlinnej biomasy metódou AAS s atomizáciou v plameni (FAAS; pre Zn) a s elektrotermickou atomizáciou (ET AAS; pre Cu) | 110        |
| <b>5.8</b> | <b>Vplyv ťažkých kovov a ich špeciácie na fytotoxicitu</b>                                                                                                       | <b>113</b> |
|            | Úloha 16: Stanovenie vplyvu koncentrácie Cd a Pb na ich fytotoxicitu u klíčencov rastlín tabaku                                                                  | 119        |
|            | Úloha 17: Stanovenie vplyvu špeciácie Cd a Pb na ich fytotoxicitu u klíčencov rastlín tabaku                                                                     | 122        |
| <b>5.9</b> | <b>Solidifikácia kontaminovaných materiálov do polymerných matric</b>                                                                                            | <b>124</b> |
|            | Úloha 18: Solidifikácia nebezpečných odpadov – kontaminovaných materiálov do geopolymérnej matrice                                                               | 128        |
| <b>6.</b>  | <b>Použitá a odporúčaná literatúra</b>                                                                                                                           | <b>132</b> |
|            | Príloha 1: Vety nebezpečnosti a preventívne vety                                                                                                                 | 133        |
|            | Príloha 2: Vzor laboratórneho protokolu                                                                                                                          | 144        |

# 1. Úvod

Po úspešnom absolvovaní predmetu študent získa:

- zručnosti a skúsenosti s využívaním vybraných techník a metód remediačných techník založených na fyzikálnych, chemických a biologických princípoch;
- zručnosti a skúsenosti s využívaním vybraných remediačných techník zameranými na odstraňovanie ťažkých kovov, rádionuklidov a organických kontaminantov (xenobiotík) zo znečistených vôd a pôd;
- kompetencie v oblasti zhodnotenia účinnosti a relevancie aplikácie remediačných techník a metód pre konkrétne environmentálne problémy a záťaž.

## **2. Bezpečnosť práce v chemickom a izotopovom laboratóriu**

Vyhláška MPSVR SR č. 508/2009 Z.z na zaistenie bezpečnosti a ochrany zdravia pri práci s technickými zariadeniami tlakovými, zdvíhacími, elektrickými a plynovými;

STN 01 8003 – Bezpečnostné predpisy v chemických laboratóriách;

STN 33 1310 – Bezpečnostné predpisy pre elektrické zariadenia určené na používanie osobami bez elektrotechnickej kvalifikácie;

Zákon NR SR č. 314/2001 Z. z. o ochrane pred požiarimi;

Zákon NR SR č. 124/2006 Z. z. o bezpečnosti a ochrane zdravia pri práci a o zmene a doplnení niektorých zákonov;

Nariadenie vlády SR č. 355/2006 Z. z. o ochrane zamestnancov pred rizikami súvisiacimi s expozíciou chemickým faktorom pri práci.

### **2.1. Zásady bezpečnej práce**

#### **Laboratórny poriadok v chemickom laboratóriu**

1. S laboratórnym poriadkom musí byť študentstvo povinne oboznámené na prvej hodine laboratórneho cvičenia a svojim podpisom preškolenie potvrdia.
2. Študenti a študentky vstupujú do laboratória výlučne v sprievode vyučujúcej osoby. Predtým ako vstúpia do laboratória, sú povinný odložiť všetky osobné veci, ktoré nie sú potrebné pre realizovanie laboratórnych cvičení (na tento účel slúžia pridelené šatníkové skrinky). Pred vstupom do laboratória je potrebné odložiť z rúk prstene a iné ozdoby, ktoré by mohli akokoľvek prekážať pri práci. Neodporúča sa vstupovať do laboratória s kontaktnými šošovkami. Dlhé vlasy musia byť zopnuté gumičkou alebo sponkou.
3. Študenti a študentky sú povinný mať oblečený ochranný pracovný odev, vhodné prezuvky a mať všetky ďalšie ochranné pomôcky, ktoré vyplývajú z povahy realizovaného laboratórneho cvičenia po celú dobu jeho konania. Pracovný laboratórny odev, musí byť vždy zapnutý. Okrem povinných ochranných pomôcok je povolené si so sebou do laboratória zobrať len pracovné pomôcky, ktoré sú potrebné pre realizovanie daného cvičenia (laboratórny denník, skriptá, písacie pomôcky, kalkulačku, chemické tabuľky).

4. Študenti a študentky sú povinní prísť na laboratórne cvičenie včas a vopred teoreticky pripravení tak, aby účelne využili čas stanovený pre dané cvičenie. Súčasťou prípravy na laboratórne cvičenie je:
  - vopred podrobne preštudovaný návod k danej úlohe,
  - oboznámenie sa s chemickým, fyzikálnym princípom a praktickým aspektom danej úlohy,
  - realizovanie predpísaných výpočtov potrebných pri riešení laboratórneho cvičenia a vyhľadanie predpísaných konštánt,
  - oboznámenie sa s fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami používaných látok, ktoré sú uvedené v kartách bezpečnostných údajov a s informáciami uvedenými na etikete (H, EUH a P vety, toxicita a prvá pomoc). Znenie H, EUH a P viet je súčasťou Prílohy 1.
5. V prípade, ak študent alebo študentka nie sú na laboratórne cvičenie pripravení, z bezpečnostných dôvodov nie je možné aby realizovali akúkoľvek prácu na danom cvičení. Podobne, ak sa študent alebo študentka na cvičenie dostavia neskoro bez predchádzajúceho dohovoru, nebude im účasť na cvičení povolená.
6. Študentstvo sa musí pri vstupe do laboratória oboznámiť s umiestnením hlavných vypínačov elektriny, uzáverov plynu a vody, hasiacich prístrojov a lekárnicky.
7. Práca v laboratóriu je zakázaná tehotným ženám a matkám do konca 9. mesiaca po pôrode. Študentka je bezodkladne povinná vyučujúcemu oznámiť uvedený stav.

#### **Práca v laboratóriu**

1. Študentstvo v laboratóriu môže pracovať len za dozoru vyučujúcej osoby, prípadne ním poverenej osoby. Opustenie laboratória počas cvičenia alebo po ukončení úlohy je možné iba s vedomím a súhlasom vyučujúcej osoby.
2. Každá absencia študenta alebo študentky musí byť riadne ospravedlnená písomným dokladom. Zameškané laboratórne cvičenie musí byť nahradené.
3. K vykonaniu laboratórnej práce môže študent alebo študentka pristúpiť až po preskúšaní znalostí vyučujúcou osobou. Ak vyučujúci zistí nedostatky, ktoré nie sú v súlade požadovanou prípravou, tak sa nemôžu na danom cvičení zúčastniť. Termín, na ktorý sa nepripravili bude hodnotený ako neospravedlnená absencia a sú povinní si dané cvičenie absolvovať v náhradnom termíne.
4. Vlastné realizovanie laboratórnej úlohy sa realizuje až po pokyne vyučujúcej osoby.
5. Študenti a študentky v laboratóriu pracujú samostatne, prípadne ak to vyplýva zo zadania úlohy alebo na základe pokynov vyučujúcej osoby, pracujú vo dvojiciach alebo skupinovo.
6. Každý študent a študentka má pracovať v laboratóriu sústredene, rozvážne a s dodržiavaním všetkých bezpečnostných nariadení. V prípade nedodržiavania týchto nariadení, nie je možné aby pokračovali v realizovaní akejkoľvek ďalšej práce.



7. Ak sú pozornosť alebo rozpoznávacie schopnosti študenta alebo študentky ovplyvnené zdravotným stavom, užívanými liekmi, alkoholom alebo omamnými látkami, nesmie do laboratória vstupovať, ani sa v ňom zdržiavať.
8. V laboratóriu sa počas cvičenia vykonáva len práca, ktorá je uvedená v návode k danej úlohe za dodržania všetkých bezpečnostných a hygienických predpisov. Študentvo nesmie samovoľne meniť predpísaný postup práce ani vykonávať inú činnosť, ktorá nesúvisí s danou úlohou. Akákoľvek zmena v postupe práce je povolená len základe príkazu vyučujúcej osoby.
9. Práca študentva v laboratóriu má byť vopred organizovaná.
10. Študentvo je povinné si v priebehu cvičenia zapisovať všetky údaje, vlastné pozorovania, postrehy a výsledky meraní, ktoré sú potrebné pre získanie konečného záveru práce. Po skončení práce predložia tieto záznamy vyučujúcej osobe k nahliadnutiu.
11. Výsledky práce každý študent alebo študentka spracuje v podobe laboratórneho protokolu, ktorý je povinný odovzdať najneskôr do týždňa po skončení daného laboratórneho cvičenia, prípadne v termíne určenom vyučujúcou osobou predmetu.
12. Študentstvo používa na prácu iba pomôcky a vyhradený priestor, ktorý im bol pridelený. Na tomto mieste je povinný udržiavať poriadok a čistotu. Každý študent a študentka osobne zodpovedá za používané prístroje a pomôcky. Stratu alebo poškodenie ihneď hlási vyučujúcej osobe.
13. Študentstvo nesmie akýkoľvek prebiehajúci experiment v rámci laboratórneho cvičenia nechávať bez dozoru. Priebeh laboratórnej práce sa riadi podľa predpísaného návodu resp. podľa pokynov vyučujúcej osoby na laboratórnom cvičení.
14. Študentvo sa má dobre zamyslieť pred každým krokom a či sú dodržané všetky zásady bezpečnosti počas laboratórneho cvičenia. Ak si študent alebo študentka nie sú istí, je potrebné pred realizovaním akéhokoľvek ďalšieho kroku konzultovať postup s vedúcim alebo vedúcou laboratórneho cvičenia.
15. Študentvo má v laboratóriu zakázané jesť, piť a fajčiť. Rovnako je zakázané do laboratória nosiť potraviny a nápoje, prípadne používať akékoľvek laboratórne pomôcky na jedenie, pitie a uchovávanie potravín. Študentvo chemikálie v laboratóriu nikdy neochutnáva a neinhuluje uvoľnené výpary. V prípade, ak je súčasťou laboratórneho cvičenia testovanie vône alebo zápachu vzniknutých plynov, tak prebieha len po opatrnom pohybe ruky priviatím k nosu. Nikdy nesmie nastať prudké vdýchnutie koncentrovaných plynov.
16. Pipetuje sa výhradne s použitím vhodných pomôcok, pracujúcich na podtlakovom princípe. Je zakázané pipetovanie ústami.
17. Študentvo pri práci s roztokom v otvorenej nádobe, ktorá sa zahrieva (napr. v skúmavke) pracuje a pozoruje ju vždy s ústom odvráteným od svojej tváre a tváre osôb v okolí.

18. Ak študentvo na laboratórnom cvičení pracuje s horľavinami, nesmie byť v blízkosti prítomný otvorený zdroj ohňa. Horľaviny je zakázané zohrievať kahanom alebo na variči.
19. Študentvo pri práci s plynovým kahanom a zohrievanými predmetmi pracuje opatrne. Horiaci kahan nesmie ostať bez dozoru. V prípade, ak sa horiaci plynový kahan nepoužíva alebo sa zhasne je nutné ihneď vypnúť prívod plynu.
20. S kahanom a predmetmi, ktoré boli zahrievané (skúmavky, azbestová sieťka a pod.) sa pracuje opatrne a s predpísanými ochrannými pomôckami.
21. Študentvo je pri práci povinné dôsledne udržiavať poriadok a čistotu na pracovisku. Akékoľvek závary, ktoré sa vyskytnú počas práce, je nutné okamžite hlásiť vyučujúcej osobe.

### **Práca s chemikáliami a odpadmi**

1. Študenti a študentky sú povinní pri práci s chemikáliami a roztokmi mať vždy viditeľne označené príslušné laboratórne sklo pomocou fixky (horná tretina laboratórneho skla).
2. Študentvo je povinné na laboratórnom cvičení pracovať s poskytnutými chemikáliami, spotrebným materiálom a laboratórnymi prístrojmi opatrne a šetrne, bez zbytočného plytvania.
3. Chemikálie sa nesmú brať nechránenou rukou. S nebezpečnými látkami a žieravinami je nutné pracovať opatrne a pri manipulácii s nimi je potrebné používať predpísané ochranné pomôcky chrániace oči, tvár a ruky.
4. Pri príprave roztoku hydroxidov je nutné sypať hydroxid do vody, pri riedení kyselín sa nalieva kyselina do vody!
5. Roztoky v zásobných fľašiach sa nikdy nedržia za hrdlo fľaše, je ich potrebné uchopiť v mieste označenia nálepkou do dlane. Väčšie nádoby sa pri prenášaní držia aj za dno.
6. Manipulácia s látkami, ktoré majú prchavé, dráždivé, toxické vlastnosti, prípadne sa jedná o koncentrované kyseliny a rozpúšťadlá sa vykonáva len v zapojenom digestore so spusteným odsávaním. Podobne sa postupuje aj pri práci s horľavými kvapalinami, je nutné zabezpečiť dobré odvetranie vzniknutých pár.
7. Do zásobných fliaš sa nikdy nevkladajú pipetovacie a odberové nástroje. Vždy je potrebné si preniesť vhodné množstvo danej látky do označenej samostatnej kadičky a odber roztoku realizovať z nej.
8. Po skončení pokusov je potrebné pri likvidácii použitých roztokov dodržiavať laboratórne predpisy a pokyny vyučujúcej osoby.
9. Odpad z použitých organických látok, rozpúšťadiel, horľavín a olejov je zakázané vylievať do kanalizácie. Na likvidáciu sa používajú určené zberové nádoby a zásobné fľaše.
10. Nebezpečné látky, ktoré sa nesmú vylievať do kanalizácie ani po zriedení, sa likvidujú ako nebezpečný odpad podľa pokynov vyučujúcej osoby.

11. Lúhy a kyseliny je možné vylievat' do kanalizácie len po dôkladnom zriedení. Pre vodné roztoky kyselín a zásad platí riedenie asi 1:30, ostatné s vodou miešateľné látky v pomere asi 1:10.

### **Zdravotné a bezpečnostné predpisy**

1. Pri práci so sklom sa študentstvo musí chrániť pred porezaním použitím vhodných ochranných pomôcok. Črepy a iný odpad s ostrými hranami musia byť odkladané do nádob na to určených. Akékoľvek poškodenie alebo rozbitie laboratórnych pomôcok je potrebné bezodkladne nahlásiť vyučujúcemu alebo vyučujúcej.
2. V prípade poranenia sa v priebehu laboratórneho cvičenia zranenej osobe bezodkladne poskytnutá zodpovedajúca prvá pomoc, vyplývajúca z povahy zranenia.
3. Akékoľvek poranenie, poleptanie, požitie látky, prípadne stav bolesti hlavy, hučanie v ušiach a iné príznaky je nevyhnutné okamžite oznámiť vyučujúcej osobe.
4. Všetky úrazy, poleptanie, otravy a pod. je nutné evidovať a spísať protokol o poranení, pre prípad neskorších komplikácií.

### **Ukončenie práce v laboratóriu**

1. Po skončení práce je nutné uzavrieť vodu, vypnúť plyn a všetky elektrické spotrebiče. Dôležité je skontrolovať, či sú uzavreté a odložené všetky používané nádoby s chemikáliami.
2. Povinnosťou každého študenta a študentky je na konci cvičenia uviesť pracovisko do pôvodného stavu. Pred opustením laboratória je ich povinnosťou umyť všetko použité laboratórne sklo a pomôcky, ktoré boli nimi použité pri práci na laboratórnom cvičení.

### **Práca s elektrickým zariadením**

1. Pri práci s elektrickými prístrojmi smie študentstvo vykonávať iba úkony uvedené v príslušnom návode v skriptách. Iné činnosti smie vykonávať iba na pokyn vedúcej osoby cvičenia.
2. Osoby bez elektrotechnickej kvalifikácie môžu samostatne obsluhovať iba jednoduché elektrické zariadenia vykonané tak, že pri ich obsluhu nemôžu prísť do styku s časťami pod napätím. Obsluhujúca osoba sa smie dotýkať len častí, ktoré sú pre obsluhu určené a musia k nim mať voľný prístup.
3. Obsluhujúce osoby sa nesmú dotýkať elektrických zariadení mokrými rukami. Elektrické prístroje je nutné chrániť pred vlhnutím.
4. Zmeny na elektrickom zariadení (napr. prepájovanie vodičov, výmena žiarovky, poistiek,...) sa vykonávajú vždy v stave bez napätia.
5. Pri požiari sa elektrické zariadenia pod prúdom hasia najčastejšie snehovým hasiacim prístrojom, nikdy nie vodou.
6. Udržiavať, opravovať a rozširovať inštalácie, ktoré privádzajú elektrickú energiu na pracovné miesto až do prístroja, smú len osoby tým poverené a s potrebnou kvalifikáciou.

## Laboratórny poriadok na izotopovom pracovisku

Zásady bezpečnosti práce na pracovisku, kde sa pracuje s rádioaktívnym materiálom a ionizujúcim žiarením:

1. Práca v *Izotopovom laboratóriu* (PRNA 1), *Meracom laboratóriu* (PRNA 3) a *Meracom laboratórium pre citlivú  $\gamma$ -spektrometriu* (PRNA 4) Pracoviska rádioekológie a nukleárnej analýzy (PRNA) Fakulty prírodných vied UCM vyžaduje dodržiavanie ustanovení konkretizovaných STN 01 8003 – Bezpečnostné predpisy pre prácu v chemických laboratóriách a STN 01 1310 – Ochrana pred ionizujúcim žiarením.
2. Nepovolaným osobám a osobám mladším ako 18 rokov je vstup na PRNA zakázaný.
3. Osoby staršie ako 18 rokov môžu na PRNA pracovať len po absolvovaní Poučenia o všeobecných zásadách bezpečnosti práce v chemickom laboratóriu, o systéme požiarnej ochrany a o špecifikách bezpečnosti práce s rádioaktívnym materiálom. Dokumentáciu o odbornej príprave pracovníkov a študentov s právom vstupu na PRNA vedie vedúci a odborný zástupca pracoviska.
4. Pred vstupom do PRNA si každý musí obliecť biely pracovný plášť.
5. Pri vstupe do laboratórií PRNA 1, 3 a 4 sa všetci pracovníci musia vybaviť osobným dozimetrom a vhodnou umývateľnou laboratórnou obuvou.
6. Pri práci na PRNA je nutné dodržiavať štandardné technologické postupy a aplikovať iba také chemické operácie, ktoré vyhovujú zásadám bezpečnosti práce.
7. Pred prácou s chemikáliami je nutné oboznámiť sa s obsahom kariet bezpečnostných údajov a s informáciami uvedenými na etikete. Príslušné výstražné symboly a ich definície sú uvedené v tabuľke 1 a 2.
8. Pri práci je nutné zabrániť priamemu kontaktu (expozícii) nebezpečných chemických faktorov s očami, pokožkou a sliznicami. Pred manipuláciou s obalmi chemických látok a prípravkov je nutné si nasadiť:
  - ochranné okuliare alebo ochranný štít,
  - gumené rukavice,
  - respirátor alebo ochrannú rúšku.
9. S chemikáliami nachádzajúcimi sa v obaloch je nutné manipulovať opatrne. Obaly sa nesmú otvárať násilne a nesmú sa prelievať z pôvodného obalu do iného. Všetky prípravky je treba uchovávať vo vertikálnej polohe na suchom a stabilnom mieste.
10. S rádioaktívnym materiálom treba zásadne pracovať nad fotomiskami alebo na ľahko umývateľných prenosných plochách.
11. Počas manipulácie s rádioaktívnym materiálom platí pre všetkých pracovníkov povinnosť prísne dbať na maximálne zamedzenie kontaminácie okolia a pracovného priestoru.
12. Na celom pracovisku PRNA je zakázané fajčiť a požívať nápoje a jedlo.

13. Na celom pracovisku PRNA je zakázané uchovávať potraviny, lieky, omamné látky, výbušné látky a prípravky a akékoľvek zápalné zdroje (mimo predpísaných postupov).
14. Na celom pracovisku PRNA je zakázané používať elektrické spotrebiče bez povolenia (mimo laboratórnych zariadení).
15. Po skončení experimentálnej činnosti je potrebné nepoužívané chemické látky a prípravky dôkladne uzatvoriť a odložiť na pre ne určené miesto. Všetky použité nástroje, laboratórne pomôcky a osobné ochranné pracovné pomôcky treba po práci očistiť v zmysle štandardných pracovných postupov.
16. Po skončení práce je potrebné ešte v *Izotopovom laboratóriu* umyť si ruky, v *Hygienickej slučke* (PRNA 2) si uložiť pracovný odev a obuv a prezliecť sa do civilného odevu.
17. Pri akomkoľvek podozrení na kontamináciu osôb a pracovných plôch a zariadení je nutné okamžite privolať vedúceho pracoviska resp. odborného zástupcu a postupovať podľa jeho inštrukcií a v prípade podozrenia vzniku kontaminácie prostredia postupovať podľa *Havarijného plánu*.
18. Nie je povolené vykonávať opravy elektrických spotrebičov a zariadení.
19. Do odpadového potrubia je zakázané vylievanie akéhokoľvek rádioaktívneho materiálu, rozpúšťadiel nemiešateľných s vodou, koncentrovaných kyselín a zásad ako aj látok a ich roztokov, ktoré pri styku s vodou, kyselinou alebo zásadou uvoľňujú jedovaté alebo dráždivé plyny.
20. Pri práci s vákuom alebo pretlakom v sklených aparátúrach je nutné používať iba nepoškodené laboratórne sklo. Podtlakové časti aparatúry je treba zakrývať štítom alebo vhodnou sieťou.
21. Horáky sa nesmú nechávať horieť bez dozoru.
22. Rádioaktívne materiály mimo pracovnej manipulácie treba odkladať do príručného zamknuteľného trezoru s oceľovými dverami, ktorý sa nachádza v *Izotopovom laboratóriu* (PRNA 1).
23. Nízkoaktívne pevné rádioaktívne odpady vrátane kontaminovaného jednorázového laboratórneho materiálu, ako aj kvapalné rádioaktívne odpady vznikajúce v rámci experimentov je potrebné po ich uzavretí do vhodných nádob a obalov – spoľahlivo zamedzujúcich kontamináciu prostredia – uložiť do tienenej a uzamknuteľnej úložnej priestoru.
24. Všetky zásobné roztoky je treba ukladať do vhodných dôkladne uzatvorených nádob, opatrených štítkom s presným názvom, dátumom prípravy a koncentráciou účinnej látky.
25. Vchod do laboratória PRNA 1 ako aj núdzový východ z tohto laboratória musí byť neustále voľný a priechodný.
26. Pri manipulácii s chemicky reaktívnymi látkami a s rádioaktívnymi roztokmi v otvorených nádobách (skúmavky, banky a pod.) je nutné dodržať zásadu, aby ich ústie bolo vždy odvrátené od akýchkoľvek osôb v bezprostrednej blízkosti.

27. Rozpúšťanie látok, ktoré pri týchto procesoch uvoľňujú teplo je nutné realizovať po častiach, za stáleho miešania a chladenia.
28. Látky, ktorých vzájomná interakcia môže spôsobiť nebezpečnú chemickú reakciu (kyseliny, hydroxidy, oxidačné činidlá, horľaviny) musia byť v laboratóriu uložené čo najďalej od seba.
29. Látky, u ktorých je známe, že reagujú so sklom, fotochemicky aktívne látky ako aj alkalické kovy a ortuť musia byť uchovávané v nádobách na to zvlášť určených.
30. Pri nevoľnosti alebo inej telesnej či duševnej indispozícii je nutné okamžite ukončiť laboratórnu činnosť a opustiť PRNA.

**Tab. 1:** Výstražné symboly chemikálií a ich definície.

| Kategória nebezpečenstva         | Výstražný symbol                                                                                                  | Definícia                                                                                                                                                                                   |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| veľmi jedovaté látky a prípravky | <p>T+</p>  <p>Veľmi jedovatý</p> | Látky a prípravky, ktoré už vo veľmi malých množstvách zapríčiňujú smrť alebo akútne alebo chronické poškodenie zdravia, ak sú vdychované, požité alebo vstrebané pokožkou alebo sliznicou. |
| jedovaté látky a prípravky       | <p>T</p>  <p>Jedovatý</p>        | Látky a prípravky, ktoré v malých množstvách spôsobujú smrť alebo akútne alebo chronické poškodenie zdravia ak sú vdychované, požité alebo vstrebané pokožkou alebo sliznicou.              |
| žieravé látky a prípravky        | <p>C</p>  <p>Žieravý</p>        | Látky a prípravky, ktoré ťažko poškodzujú tkanivá, ak s nimi prídu do priameho styku.                                                                                                       |
| výbušné látky a prípravky        | <p>E</p>  <p>Výbušný</p>       | Látky a prípravky, u ktorých je riziko a nebezpečenstvo výbuchu nárazom, trením, horením alebo inými zdrojmi zapálenia                                                                      |

**Tab. 1:** Pokračovanie.

| Kategória<br>nebezpečenstva                                                              | Výstražný symbol                                                                                                  | Definícia                                                                                                                                                         |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| škodlivé látky a<br>prípravky                                                            | Xn<br><br>Škodlivý               | Látky a prípravky, ktoré môžu spôsobiť smrť alebo akútne, resp. chronické poškodenie zdravia, ak sú vdychované, požitie alebo vstrebané pokožkou alebo sliznicou. |
| dráždivé látky a<br>prípravky                                                            | Xi<br><br>Dráždivý               | Látky a prípravky, ktoré pri krátkodobom alebo opakovanom styku s pokožkou alebo so sliznicami môžu spôsobiť ich zápalové zmeny.                                  |
| stlačený plyn;<br>skvapalnený plyn;<br>rozpustený plyn;<br>schladený<br>skvapalnený plyn |                                  | Obsahuje plyn pod tlakom; pri zahriatí môže vybuchnúť. Obsahuje schladený plyn; môže spôsobiť omrzliny alebo poškodenie chladom.                                  |
| rádioaktívna látka                                                                       |                                  | Rádioaktívna látka spôsobujúca ožiarenie ľudského tela; riziko vystavenia ľudského tela ionizujúcemu žiareniu.                                                    |
| karcinogénne látky<br>a prípravky                                                        | T Xn<br><br>Jedovatý Škodlivý   | Látky a prípravky, ktoré pri vdychovaní alebo požití alebo pri vstrebaní pokožkou môžu vyvolať rakovinu alebo zvýšiť jej výskyt.                                  |
| mutagénne látky a<br>prípravky                                                           | T Xn<br><br>Jedovatý Škodlivý  | Látky a prípravky, ktoré môžu pri vdychovaní, požití alebo pri vstrebaní pokožkou vyvolať alebo zvýšiť výskyt genetických poškodení.                              |
| senzibilizujúce látky<br>a prípravky                                                     | Xn Xi<br><br>Škodlivý Dráždivý | Látky a prípravky, ktoré môžu pri vdychovaní alebo vstrebaní pokožkou spôsobiť precitlivosť tak, že po opakovanej expozícii vznikajú charakteristické príznaky.   |

**Tab. 1:** Pokračovanie.

| Kategória<br>nebezpečenstva                               | Výstražný symbol                                                                                                                                                                                                                      | Definícia                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| látky a prípravky<br>poškodzujuce<br>reprodukciu          | <p>T Xn</p>  <p>Jedovatý Škodlivý</p>                                                                                                                | Látky a prípravky, ktoré pri vdychovaní, požití alebo vstrebaní pokožkou môžu vyvolať alebo zvýšiť výskyt nededičných nepriaznivých účinkov na potomstvo alebo poškodenie mužských alebo ženských rozmnožovacích funkcií alebo schopností reprodukcie.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| veľmi horľavé látky<br>a prípravky                        | <p>F+</p>  <p>Mimoriadne horľavý</p> <p>F</p>  <p>Veľmi horľavý</p> | <p>Látky a prípravky, ktoré:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- sa môžu samovoľne zahrievať a potom vznietiť pri styku so vzduchom za normálnej (izbovej) teploty a normálneho (atmosférického) tlaku a bez prívodu energie</li> <li>- sa môžu v tuhom stave ľahko vznietiť po krátkom kontakte so zápalným zdrojom a po odstránení zápalného zdroja ďalej horia alebo dymia</li> <li>- majú v kvapalnom stave teplotu vzplanutia nižšiu ako 21 °C a nie sú mimoriadne horľavé</li> <li>- pri styku s vodou alebo vlhkým vzduchom vyvíjajú veľmi horľavé plyny v množstve najmenej 1 liter/kg.hod.</li> </ul> |
| oxidujúce látky a<br>prípravky                            | <p>O</p>  <p>Oxidujúci</p>                                                                                                                         | Látky a prípravky, ktoré podliehajú silným exotermickým reakciám v styku s inými, najmä horľavými látkami.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| látky a prípravky<br>nebezpečné pre<br>životné prostredie | <p>N</p>  <p>Nebezpečný pre<br/>životné prostredie</p>                                                                                             | Látky a prípravky, ktoré sa vyznačujú okamžitým alebo následným vplyvom na jednu alebo viac zložiek životného prostredia.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |



**Tab. 2:** Výstražné symboly charakterizujúce možné nebezpečenstvá a ohrozenia, oznamovacie symboly pre používanie osobných ochranných pomôcok a symboly zakázaných aktivít v laboratóriách.

| A. Osobné ochranné pracovné prostriedky      |                                                       |                                                                                                                                                                     |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Ochrana rúk:</b>                          | Ochranné gumené rukavice.                             |                                                                                    |
| <b>Ochrana očí:</b>                          | Ochranné okuliare.<br>Ochranný štít                   |                                                                                    |
| <b>Ochrana pokožky:</b>                      | Pracovný odev a obuv.                                 |   |
| <b>Ochrana dýchacieho ústrojenstva:</b>      | Respirátor s filtrom proti prachu.<br>Ochranná rúška. |                                                                                    |
| B. Zákazy                                    |                                                       |                                                                                                                                                                     |
| Zákaz fajčenia a používania otvoreného ohňa. |                                                       |                                                                                    |
| Nepovolánym vstup zakázaný.                  |                                                       |                                                                                    |
| Zákaz pitia. Zákaz jesť.                     |                                                       |                                                                                    |

## 2.2. Prvá pomoc

Práca v chemickom laboratóriu so sebou prináša mnohé riziká. Preto je dôležité vedieť, ako správne reagovať v prípade nehody a aké postupy prvej pomoci je nutné dodržiavať. Pri poskytovaní prvej pomoci je nutné zachovať nasledovný postup:

- zistiť ako situácia nastala a odstrániť resp. prerušiť pôsobenie príčiny, aby sa umožnilo poskytnutie prvej pomoci,
- zorientovať sa v rozsahu poškodenia a zdravotnom stave zasiahnutej osoby - posúdiť či sa jedná o stav, ktorý bezprostredne ohrozuje život alebo sa jedná o stav neohrozujúci život,
- vykonať opatrenia zachraňujúce život a poskytnúť ďalšiu prvú pomoc, aby sa zamedzilo vzniku alebo rozvoju komplikácií,
- bezodkladne zabezpečiť odbornú rýchlu zdravotnú pomoc.

### **Zasiahnutie kože nebezpečnou látkou**

Pri zasiahnutí kože silnou kyselinou alebo zásadou je nutné postihnuté miesto okamžite opláchnuť pod prúdom studenej vody po dobu niekoľkých minút. Ak nastalo poleptanie cez odev musí sa čo najrýchlejšie vyzliecť. Po dôkladnom omytí postihnutého miesta je možné vykonať neutralizáciu. V prípade poleptania kyselinou je možné postihnuté miesto neutralizovať roztokom hydrogénuhličitanu sodného (3-10% roztok), ak bolo poleptanie spôsobené zásadou, na neutralizáciu sa použije zriedená kyselina octová alebo citrónová (3% roztok).

### **Zasiahnutie očí nebezpečnou látkou**

Zasiahnuté oko sa vypláčuje slabým prúdom vody. Pred vyhľadáním lekárskej pomoci sa v prípade zasiahnutia zásadou môže realizovať výplach bórovou vodou (roztok  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 30 g/l), ak sa do oka dostala kyselina, tak sa na vypláchnutie používa roztok boraxu ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; 20 g/l). V každom prípade je nutné vyhľadať očného lekára.

### **Zasiahnutie slizníc nebezpečnou látkou**

Pri zasiahnutí ústnej sliznice chemickou zásadou alebo kyselinou sa odporúča realizovať dôkladné vypláchnutie vodou s následnou neutralizáciou zriedenou kyselinou (poleptanie zásadou) resp. hydrogénuhličitanom sodným (poleptanie kyselinou).

### **Požitie nebezpečných chemikálií**

Po požití kyseliny alebo zásady odporúča len pomalé pitie chladnej vody a nevyvoláva sa zvracanie. Pri požití jedov závisí poskytnutie prvej pomoci od druhu konkrétnej látky a postupuje sa podľa informácií v karte bezpečnostných údajov a telefonicky sa kontaktuje národné toxikologické centrum. Všeobecne sa pri jedoch odporúča vyvolať zvracanie, prípadne podať živočíšne uhlie.

### **Otrava plynom alebo dráždivými parami**

Pri nadmernom vdýchnutí niektorých plynov (oxid siričitý, chlór, amoniak, oxid uhoľnatý) je treba postihnutého dopraviť na čerstvý vzduch a ponechať ho v kľude do ďalšieho ošetrovania. Pri zaznamenaní dýchavičnosti alebo poruúch dýchania je potrebné vykonať umelé dýchanie a bezodkladne zabezpečiť rýchlu zdravotnícku pomoc.

### **Popáleniny**

Popáleniny na pokožke, ktoré spôsobili horúce predmety sa chladia prúdom studenej vody po dobu aspoň 15 minút. Miesto popáleniny sa môže nasucho sterilne obviazať bez nanášania mastí alebo zasyrov. Ak bola osoby zasiahnutá rozsiahlym požiarom, vynesie sa z priestoru pôsobenia vysokej teploty a dymu, zhasí sa horiaci odev. Hlboké a rozsiahle popáleniny sa osušia suchým aseptickým obväzom s hrubšou odsávacou vrstvou. Ošetrované miesta sa znehybnia a neprikrývajú sa. Neodkladne sa zabezpečí

rýchla zdravotnícka pomoc pri akýchkoľvek príznakoch šoku, hlbokých popáleninách a pri rozsiahlych povrchových popáleninách.

### **Nadýchanie sa horúcich pár a dymu**

Pri vedomí sa zasiahnutá osoba posadí posediačky s opretím chrbta a hlavy, pri bezvedomí sa uvedie do stabilizovanej polohy. Osobe sa zabezpečí prívod chladného čerstvého vzduchu a nepretržite sa kontroluje dostatočnosť voľného dýchania. Pri zhoršení stavu je nutné spriechodniť dýchacie cesty, poskytnúť umelé dýchanie a neodkladne zabezpečiť rýchlu zdravotnícku pomoc

### **Rezné poranenia**

V prípade drobných rezných rán spôsobených sklom je potrebné odstrániť jednotlivé úlomky z povrchovej rany, okolie postihnutého miesta dezinfikovať zriedeným roztokom peroxidu vodíka (3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a obviazať miesto sterilným obvazom. Pri väčších ranách sa neodporúča použitie vymývania vodou ani dezinfekčným roztokom, na ranu sa len priloží sterilný obvaz a zranenie ošetruje lekár.

### **Zasiahnutie elektrickým prúdom**

Ako prvé je nutné ihneď vypnúť prívod elektrického prúdu pred akýmkoľvek poskytnutím prvej pomoci zasiahnutej osobe. Dôležitá je kontrola a zabezpečenie základných životných funkcií v podobe umelého dýchania, pri zastavení obehu nepriamej masáže srdca a umelého dýchania. Dôležité je neodkladne zabezpečiť rýchlu zdravotnícku pomoc.

O každom úraze a zranení sa musí informovať vedúca osoba na laboratórnom cvičení, aj keď sa môže javiť ako zdanlivo bezvýznamné.

### 3. Základné postupy a metódy laboratórnej práce

Správne postupy a techniky v laboratóriu sú nevyhnutné pre dosiahnutie presných, reprodukovateľných a spoľahlivých výsledkov. Laboratórna práca vyžaduje dôkladnosť, presnosť a dodržiavanie zavedených postupov na minimalizáciu chýb. V tejto kapitole sa zameriame na niektoré z najdôležitejších techník, ktoré sa bežne využívajú v chemických a analytických laboratóriách

#### 3.1. Pipetovanie a príprava roztokov

##### 3.1.1. Práca s pipetami

Pipetovanie patrí k jednej z najčastejšie používaných techník na presné dávkovanie kvapalín. Pipetovanie môže byť manuálne alebo automatizované, v závislosti od použitého nástroja. Pipety sú klasifikované podľa presnosti a použitia, pričom sa v laboratóriu najčastejšie stretneme s nasledovnými typmi:

**Odmerné pipety** sú sklenené nástroje s vysokou presnosťou, ktoré sú kalibrované na presné objemy, napríklad 5 ml, 10 ml alebo 25 ml. Tieto pipety sa používajú na prenášanie pevného objemu kvapaliny. Na nasávanie kvapaliny do odmerných pipiet sa používajú rôzne pomôcky. Najbežnejšie pomôcky sú:

- **gumené balóny** (pipetové pumpy) - stlačením balónu sa vytvorí podtlak, ktorý nasáva kvapalinu do pipety.
- **pipetovacie nástavce s hrebeňovým piestom** - piest pomáha minimalizovať chyby spôsobené vzduchovými bublinkami a zabezpečuje lepšie vyváženie tlaku, čo vedie k presnejšiemu dávkovaniu objemu pipetovanej kvapaliny. Bývajú farebne odlišené pre použitie so správnymi objemami pipiet.
- **pipetíky** – pokročilejšia pipetovacia pomôcka oproti tradičnému gumovému balóniku. Disponuje zásobníkom vákua a špeciálnym jednopákovým ventilovým systémom pre veľmi jemné ovládanie. Pipetík je chránený proti vniknutiu kvapaliny membránovým filtrom.
- **elektrické pipetovacie systémy** - umožňujú kontrolované nasávanie a vypúšťanie kvapaliny. Poskytujú väčšiu kontrolu nad rýchlosťou nasávania a vypúšťania, čím minimalizujú riziko vzniku vzduchových bublínok a nepresností. Sú vhodné najmä pri práci s viskóznymi kvapalinami alebo v situáciách, kde sa vyžaduje veľmi presné dávkovanie.

Pri práci s odmernými pipetami sa pipeta najprv prepláchne malým množstvom roztoku, ktorý sa má pipetovať, aby sa predišlo kontaminácii. Kvapalina sa následne nasaje do pipety nad požadovanú značku a potom sa pomaly vypustí, až kým hladina kvapaliny dosiahne značku zodpovedajúcu objemu. Dôležité je pipetu držať vertikálne,

aby sa predišlo chybám spôsobeným nepresným umiestnením kvapaliny v pipete. Po každom použití sa pipeta opláchne vhodným rozpúšťadlom alebo destilovanou vodou. Najčastejšie chyby pri práci s odmernými pipetami súvisia s nesprávnou technikou nasávania a dávkovania kvapaliny:

- **nesprávne ponorenie pipety do kvapaliny** – pri príliš hlbokom ponorení môže kvapalina vzliatať po vonkajšom povrchu pipety, čo vedie k nepresnému objemu. Pri príliš plytkom ponorení sa môže do pipety nasávať vzduch, čo spôsobí bubliny a chyby v meraní.
- **nesprávne nastavenie menisku** – najmä pri pipetách so stupnicou je pri odčítaní objemu dôležité, aby sa dolná časť menisku nachádzala presne na úrovni požadovaného objemu. Ak sa kvapalina nachádza nad alebo pod stupnicou, výsledok bude nepresný.
- **nesprávne alebo prudké vypúšťanie kvapaliny** – vedie k strate kvapaliny alebo k neúplnému vyprázdneniu pipety, čo spôsobuje chyby v dávkovaní.

**Automatické pipety**, bežne označované ako mikropipety, sa používajú najmä na presné dávkovanie veľmi malých objemov (od 0,1  $\mu$ l do niekoľkých mililitrov). Na rozdiel od odmerných pipiet využívajú mikropipety výmenné špičky, čím sa minimalizuje riziko kontaminácie.

**Automatické pipety s pevným objemom** sú nastavené na dávkovanie jedného presného objemu kvapaliny, napr. 10  $\mu$ l, 100  $\mu$ l, alebo 1000  $\mu$ l. Tento objem nie je možné zmeniť a pipeta je kalibrovaná len na túto hodnotu. Pipety s pevným objemom sa používajú tam, kde sa vyžaduje najmä často opakované pipetovanie rovnakého objemu bez rizika zmeny nastavenia.

**Automatické pipety s voliteľným objemom** umožňujú používateľovi meniť objem, ktorý sa má pipetovať, v rámci určitého rozsahu, napr. od 10  $\mu$ l do 100  $\mu$ l alebo od 100  $\mu$ l do 1000  $\mu$ l. Objem sa nastavuje pomocou otočného mechanizmu, pričom pri jeho nastavovaní je potrebné si dať pozor na prítomnosť aretačného mechanizmu.

Automatické pipety s voliteľným objemom sa používajú dvoma hlavnými spôsobmi – priamym a reverzným pipetovaním, pričom každý spôsob má svoje konkrétne využitie v závislosti od typu kvapaliny a požiadaviek na presnosť merania.

**Priamy spôsob pipetovania** je najbežnejšie používaný, najmä pri práci s nízkoviskóznymi kvapalinami ako sú vodné roztoky. Pri tomto postupe sa na pipete nastaví požadovaný objem, nasadí sa čistá špička a piest sa stlačí až do prvej polohy, čím sa vytlačí vzduch. Pipetová špička sa potom jemne ponorí do kvapaliny a uvoľnením piesta sa nasaje presný objem. Po prenesení kvapaliny sa piest znovu stlačí do prvej polohy a následne do druhej polohy, aby sa vyprázdnila zvyšná kvapalina z pipetovej špičky. Tento postup je veľmi presný a spoľahlivý, ak sa používajú kvapaliny, ktoré nevytvárajú bubliny alebo nezanechávajú zvyšky na stenách špičky.

**Reverzný spôsob pipetovania** sa používa v prípadoch, keď sa pracuje s viskóznymi kvapalinami, penivými roztokmi alebo vzácnymi vzorkami, kde je potrebné minimalizovať straty. Pri tomto postupe sa najprv nasadí čistá špička, nastaví

požadovaný sa objem a piest sa stlačí až do druhej polohy, čím sa nasaje väčší objem kvapaliny, ako je požadovaný. Následne sa kvapalina vypúšťa len stlačením piesta do prvej polohy, čo zabezpečuje presné dávkovanie nastaveného objemu. Nadbytočná kvapalina zostáva v špičke a po dokončení pipetovania sa piest do druhej polohy nepretláča, aby sa zabránilo strate vzorky.

Pri práci s automatickými pipetami je potrebné dávať pozor na nasledovné najčastejšie chyby:

- **nesprávne nasadenie špičky pipety** - ak špička nie je správne nasadená a pevne uchytená, môže počas nasávania alebo dávkovania kvapaliny dôjsť k úniku. Pri nasadzovaní špičky je dôležité uistiť sa, že je správne upevnená, obvykle jemným zatlačením a otočením pipety. Taktiež sa treba uistiť o správnom type a objeme použitej špičky a jej vhodnosti pre danú automatickú pipetu.
- **pipetovanie pod nesprávnym uhlom** - automatické pipety by sa mali držať vo vertikálnej polohe počas nasávania kvapaliny. Ak je pipeta príliš naklonená, objem nasatej kvapaliny nebude správny, čo vedie k odchýlkam od požadovaného objemu. Pri dávkovaní by však pipeta mala byť naklonená pod miernym uhlom (približne 45°), aby sa kvapalina vypustila kontrolovane.
- **nesprávne ponorenie špičky do kvapaliny** - ak je špička pipety ponorená príliš hlboko do kvapaliny, môže dôjsť k pretlaku, ktorý ovplyvní nasatý objem. A naopak, ak je špička ponorená príliš plytko môže to viesť k nasatiu vzduchu. Optimálne je ponorenie špičky do hĺbky 1-2 mm pod povrch kvapaliny.
- **rýchle nasávanie a vypúšťanie kvapaliny** - príliš rýchle nasávanie kvapaliny môže viesť k tvorbe vzduchových bublín v špičke, čo spôsobí, že objem nasatej kvapaliny bude menší ako požadovaný. Ďalším rizikom je nasatie kvapaliny do vnútorného piestového mechanizmu automatickej pipety, čím dochádza k jej poškodeniu. Rovnako je rizikové aj príliš rýchle vypúšťanie kvapaliny, kde hrozí strata časti kvapaliny, čo vedie k nepresnému dávkovaniu.
- **zvyšky kvapaliny v špičke** - pri dávkovaní kvapaliny sa môže stať, že v špičke zostane malé množstvo kvapaliny, ak je pipeta použitá nesprávne alebo nie je úplne vypustená a do cieľovej nádoby sa nedostane celý požadovaný objem. Preto je dôležité pipetu dôkladne vypustiť až na koniec stlačením do druhej polohy pri dávkovaní (priamy spôsob pipetovania).
- **opätovné použitie špičky na rôzne kvapaliny** - opakované používanie tej istej špičky na rôzne kvapaliny môže viesť ku krížovej kontaminácii. Špičky je potrebné meniť medzi každým pipetovaním, najmä pri práci s rôznymi látkami alebo roztokmi.
- **nesprávne kalibrovaná pipeta** - pipety je potrebné pravidelne kalibrovať, aby sa zabezpečila ich presnosť. Používanie nekalibrovannej pipety môže spôsobiť systematické chyby v dávkovanom objeme. Plán ich údržby a kalibrácie je

dôležitý najmä ak sa používajú na dôležité experimenty alebo analytické merania.

- **nesprávne ukladanie pipiet** - ak sa pipety ukladajú vodorovne alebo v nesprávnej polohe, môže dôjsť k znečisteniu vnútorných častí kvapalinami alebo k mechanickému poškodeniu. Pipety by sa mali ukladať zvislo v stojane.
- **prehriatie špičky pipety alebo kvapaliny** - automatické pipety fungujú na princípe vytlačania presného objemu vzduchu, ktorý posúva kvapalinu. Ak je špička pipety alebo kvapalina teplá (dlhšie držanie v rukách), teplota ovplyvní hustotu kvapaliny a objem vzduchu, čo spôsobí nepresnosť merania. Pre optimálnu presnosť by pipeta a kvapalina mali mať rovnakú teplotu. Ide o rizikový krok najmä pri veľmi malých objemoch.

**Pasteurove pipety**, vyrobené zo skla alebo plastu sú menej presné nástroje a používajú sa hlavne na prenos kvapalín bez špecifického objemu. Na rozdiel od odmerných a automatických pipiet zväčša nemajú meraciu stupnicu a v prípade ak majú jedná sa prevažne len orientačnú funkciu.

### 3.1.2. Príprava roztokov

Príprava roztokov si vyžaduje použitie rôznych druhov laboratórneho skla, ktoré musí byť čisté a kalibrované, aby sa dosiahli čo najpresnejšie výsledky. Medzi najpoužívanejšie sklenené nádoby, ktoré sa používajú pri príprave roztokov patria odmerné banky a odmerné valce.

**Odmerné banky** sú najpresnejšie kalibrované nádoby na prípravu roztokov s presným objemom. Používajú sa hlavne na prípravu roztokov s definovanou koncentráciou. Banky sú kalibrované na jeden presný objem, napríklad 100 ml alebo 500 ml, a majú úzke hrdlo, ktoré zabezpečuje presnosť merania objemu. Roztok sa do banky najprv naleje pod kalibrovanú značku, a potom sa presne doplní až po značku, čím sa dosiahne požadovaný objem.

**Odmerné valce** sa používajú na meranie a dávkovanie kvapalín s menšou presnosťou ako odmerné banky. Sú vhodné na odmeriavanie väčších objemov, kde nie je kritická absolútna presnosť. Valce majú stupnicu po celej dĺžke, ktorá umožňuje odčítať objem priamo pri nalievaní kvapaliny.

**Kadičky a banky** na rozdiel od odmerných baniek a valcov nie sú presne kalibrované. Napriek tomu, že majú vyznačenú stupnicu s objemom, ide len o orientačnú mierku a v žiadnom prípade sa nedá použiť na presnú prípravu roztokov a spoľahlivé meranie objemu. Preto sa toto laboratórne sklo používa hlavne na miešanie a uchovávanie roztokov, nie na presné meranie objemov.

#### Postup pri príprave roztokov v odmernej banke

Príprava roztoku v odmernej banke je základný laboratórny postup, ktorý zabezpečuje, že roztok má presne požadovanú koncentráciu. Pred samotnou prípravou roztoku je

potrebné skontrolovať, že všetky laboratórne nádoby, ktoré sa budú používať sú čisté a suché. Ak sa pripravuje roztok z pevnej látky, odváži sa jej požadované množstvo na analytických váhach a následne sa kvantitatívne prenesie do odmernej banky. Ak sa na prípravu používa roztok alebo kvapalina, zmeria sa presne jej objem pomocou pipety alebo odmerného valca a prenesie sa do odmernej banky.

Ďalej sa začne pridávať rozpúšťadlo, ktoré je zvyčajne voda alebo iná kvapalina, ktorá sa používa na rozpúšťanie resp. riedenie látky. Pri pridávaní rozpúšťadla postupuje pomaly, aby sa predišlo vzniku bublín alebo preplneniu odmernej banky. Po pridaní približne polovice požadovaného množstva rozpúšťadla sa obsah banky jemne pretrepte tak, aby sa pevná látka začala dobre rozpúšťať. Tento krok pomôže urýchliť proces rozpúšťania a zabezpečí rovnomerné rozptýlenie látky.

Keď je pevná látka úplne rozpustená resp. homogénne rozptýlená, pokračuje sa v pridávaní rozpúšťadla až do dosiahnutia značky vyznačenej na hrdle odmernej banky. Pred jej samotným dosiahnutím sa odporúča pridávať rozpúšťadlo po kvapkách, aby hladina pripravovaného roztoku presne dosiahla túto značku a zabezpečila sa správna koncentrácia roztoku. V tomto kroku je dôležité, aby bola odmerná banka umiestnená na rovnom povrchu a počas merania objemu sa hladina kvapaliny nachádzala presne v úrovni očí. Sleduje sa úroveň meniskusu, čo je zakrivenie povrchu kvapaliny spôsobené kapilárnymi silami. Pri správnom nadávkovaní roztoku do odmernej banky by sa mala jeho spodná časť dotýkať vyznačenej rysky. Po dosiahnutí správneho objemu sa odmerná banka uzavrie a dôkladne sa premieša jej obsah, aby sa zabezpečila rovnomerná koncentrácia roztoku. Zvláštnu pozornosť je potrebné venovať teplote rozpúšťadla, pretože objem kvapalín môže byť ovplyvnený teplotnými zmenami, čo môže viesť k nepresnostiam v koncentrácii roztoku. Na konci prípravy sa odmerná banka označí relevantnými informáciami (názov roztoku, koncentrácia, dátum prípravy a ďalšie potrebné detaily).

## 3.2. Váženie

Váženie je kľúčovým krokom pri meraní množstva látok v laboratóriu, najmä pri príprave roztokov alebo analýze vzoriek. Na váženie sa bežne používajú analytické váhy, ktoré umožňujú stanoviť hmotnosť látky s presnosťou na štvrté desatinné miesto gramu.

### Postup pri vážení

Pred samotným vážením je potrebné skontrolovať, či sú váhy správne kalibrované a umiestnené vodorovne na stabilnom povrchu, aby sa predišlo chybám spôsobeným vibráciami alebo nerovnosťami podkladu. Pri vážení pevnej látky sa najprv na váhy umiestni čistá a suchá vážiaca nádoba (navážovačka, lodička, kadička) alebo vážiaci papier. Váha sa následne taruje (vynuluje). Pred navažovaním požadovanej látky je dôležité poznať jej vlastnosti a charakteristiky, ktoré sú dôležité z pohľadu správnej manipulácie s ňou (napr. toxicita) resp. by mohli ovplyvniť samotné váženie (napr.



hygroskopicitu, hydrátová forma). Potom sa opatrne po malých množstvách pridáva vážená látka pričom sa hmotnosť látky sleduje na displeji váhy až do indikácie požadovanej nemennej hmotnosti. Pracuje sa tak, aby sa neznečistila váha, v opačnom prípade sa ukončí meranie, váhu je nutné vyčistiť a meranie hmotnosti opakovať odznovu. Po meraní sa zaznamená hmotnosť látky a váhy sa očistia od prachu resp. prípadných zvyškov látok. Ak sa ďalej neplánujú používať zakryjú sa, aby sa zabránilo ich znečisteniu a poškodeniu.

Presnosť váženia môže ovplyvniť viacero faktorov

- **nesprávna kalibrácia váhy** – je dôležité pravidelne kalibrovať váhu a overiť pred použitím jej presnosť.
- **vplyv vonkajších faktorov** – teplota, vlhkosť, statická energia alebo prúdenie vzduchu môžu veľmi výrazne ovplyvniť váženie. Analytické váhy bývajú často chránené sklom a sú umiestnené v samostatnej miestnosti.
- **nečistoty alebo zvyšky na váhe** – pred každým vážením sa kontroluje čistota váh.
- **kontaminácia alebo vlhkosť nádoby** – pred vážením by nádoba mala byť čistá a suchá.
- **nesprávne nulovanie váhy** – správne použitie funkcie tare je zásadné pre meranie hmotnosti.
- **manipulácia so vzorkou** – neopatrná manipulácia so vzorkou môže spôsobiť straty alebo znečistenie. Je dôležité používať správne nástroje a techniky na prenos vzorky.

### 3.3. Meranie pH a vodivosti roztokov

**Meranie pH** a vodivosti patrí medzi základné analytické techniky používané pri charakterizácii roztokov a hodnotení ich vlastností. Hodnota pH je definovaná ako záporný logaritmus koncentrácie vodíkových iónov ( $H^+$ ) v roztoku (1):

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}[H_3O^+] \quad (1)$$

Hodnota pH je ukazovateľom kyslosti alebo zásaditosti roztoku, pričom neutrálny roztok má pH 7, kyslé roztoky majú hodnotu pH pod 7 a zásadité nad 7.

Meranie pH prebieha pomocou pH metra, ktorý kombinuje meranie elektrického potenciálu pri použití dvoch typov elektród. Meracia elektróda (sklenná elektróda) reaguje na aktivitu vodíkových iónov, je vybavená špeciálnym membránovým sklom citlivým na  $H^+$  ióny. Vnútorňý roztok elektródy má konštantnú koncentráciu vodíkových iónov a keď sa elektróda ponorí do roztoku, membrána reaguje s  $H^+$  iónmi z vonkajšieho prostredia, čo vedie k zmenám potenciálu, ktorý meria pH meter. Referenčná elektróda (kalomelová, argentochloridová) poskytuje stabilný a nemenný potenciál, ktorý slúži na porovnanie. Obe elektródy sú zvyčajne kombinované a bývajú súčasťou jednej meracej pH elektródy. Výsledkom merania je hodnota pH, ktorú pH

meter zobrazuje na displeji na základe merania potenciálového rozdielu medzi týmito dvoma elektródami a premenou pomocou Nernstovej rovnice.

#### **Postup pH merania:**

1. **Kalibrácia pH metra** - pred meraním sa vykoná kalibrácia pomocou pufovacích roztokov s presne známym pH. Bežne sa používajú kalibračné roztoky s hodnotami pH 4, 7 a 10, aby sa zabezpečilo presné meranie v celom rozsahu pH škály. Kalibrácia by sa mala vykonávať pravidelne, ideálne pred každým meraním.
2. **Príprava elektródy** - pred meraním musí byť elektróda čistá. Elektróda sa opláchne deionizovanou vodou.
3. **Meranie** - elektróda sa ponorí do vzorky a čaká sa na stabilizáciu hodnoty pH. Moderné pH metre disponujú funkciou AutoRead, ktorá kontroluje stabilitu signálu. Pri stabilnej hodnote pH sa zaznamená výsledok. Elektróda sa následne opláchne a je použiteľná pre ďalšie merania.
4. **Údržba elektródy** - elektródu je potrebné udržiavať v ochrannom roztoku, aby sa zabránilo jej poškodeniu.

Pri meraní pH je potrebné dávať pozor na nasledovné časté chyby:

- **nekalibrovaný pH meter** - pravidelná kalibrácia s puframi je nevyhnutná na zabezpečenie správnych výsledkov.
- **znečistená elektróda** - je dôležité udržiavať elektródy čisté a v správnom úložnom roztoku.
- **zmena teploty** - pH závisí od teploty, preto je vhodné používať pH metre s kompenzáciou teploty alebo pracovať pri konštantnej teplote.

**Vodivosť** roztoku meria schopnosť roztoku viesť elektrický prúd, čo je vlastnosť priamo úmerná koncentrácii rozpustených iónov. Vodivosť sa meria pomocou vodivostnej elektródy, ktorá pozostáva z dvoch elektród ponorených do roztoku. Keď sa medzi týmito elektródami aplikuje elektrické pole, ióny v roztoku vedú elektrický prúd, a výsledná vodivosť sa meria v jednotkách Siemens na meter (S/m). Meranie vodivosti je citlivé na teplotné variácie, preto sa často používa prístroj s automatickou teplotnou kompenzáciou, ktorý zabezpečí presné výsledky aj pri meniacich sa teplotách.

#### **Postup merania vodivosti:**

Vodivosť sa meria pomocou konduktometra a obdobne ako pri pH metri je potrebné pred meraním vykonať kalibráciu pomocou štandardného roztoku s presnou vodivosťou. Následne sa meracia elektróda priamo ponorí do roztoku, tak aby bola zaplnená roztokom celá meracia komora sondy. Pri meraní vodivosti môže byť problémom znečistenie elektródy, preto je nevyhnutné elektródy pravidelne čistiť a udržiavať ich v dobrom stave, aby sa zabránilo nesprávnym výsledkom. Elektróda sa následne opláchne deionizovanou vodou a je použiteľná pre ďalšie merania. Ak sa elektróda nepoužíva udržiava sa v ochrannom roztoku, aby sa zabránilo jej poškodeniu.

## 4. Metódy merania a vyhodnocovania výsledkov

Meranie v laboratóriu si vyžaduje nielen správne vykonanie experimentu, ale aj následnú analýzu a vyhodnotenie výsledkov. Nasledujú základné postupy spracovania dát z meraní, ktoré sa používajú na interpretáciu dát získaných v rámci laboratórnych cvičení, ako je výpočet priemerov, štandardných odchýlok, a vytváranie kalibračných kriviek.

### 4.1. Zostrojenie kalibračnej krivky

Kalibračná krivka je grafické znázornenie vzťahu medzi známymi koncentraciami látky (os  $x$ ) a odozvou meracieho zariadenia (os  $y$ ), napríklad absorbanciou pri spektrofotometrii.

Na zostrojenie kalibračnej krivky sa pripraví séria štandardných roztokov so známou a vzájomne rôznou koncentráciou látky, pre ktoré sa meria signál (napr. absorbanca). Následne sa namerané hodnoty vykreslia do grafu, kde sa na os  $x$  vynesie známa veličina (koncentrácia) a na os  $y$  odozva prístroja (meraná veličina). Na základe bodov sa vykoná regresia (lineárna), ktorou sa získa lineárna funkcia popisujúca danú závislosť a slúži na výpočet koncentrácie pre neznámej vzorky.

Pri kalibračnej závislosti (spektrofotometrické meranie) má rovnica priamky tvar (2):

$$y = bx + a \quad (2)$$

kde  $y$  je meraná hodnota, ktorá závisí od koncentrácie látky (absorbancia);  $x$  je koncentrácia analytu (neznáma alebo známa hodnota, ktorú sa snažíme určiť),  $b$  je smernica priamky;  $a$  je priesečník priamky s osou  $y$ .

Vysvetlenie parametrov rovnice priamky pri spektrofotometrickom meraní:

**Absorbancia ( $y$ )** - hodnota, ktorá sa stanoví spektrofotometricky. Je to bezrozmerná veličina, ktorá priamo závisí od koncentrácie analytu v roztoku, množstva svetla absorbovaného vzorkou a vlastností látky (napr. absorpčný koeficient).

**Koncentrácia ( $x$ )** - koncentrácia analytu vo vzorke (napr. v mg/L alebo mol/L). Pri spektrofotometrických meraniach absorbancia priamo úmerne závisí od koncentrácie látky. Pri zostavovaní kalibračnej závislosti sa používajú známe koncentrácie, aby sa vytvoril kalibračný graf, ktorý sa následne používa na určenie koncentrácie neznámej vzorky.

**Smernica ( $b$ )** - určuje, ako rýchlo rastie absorbancia s narastajúcou koncentráciou analytu. Od jej hodnoty závisí strmosť priamky. Tento koeficient závisí od:

- **absorpčného koeficientu látky ( $\epsilon$ )** – látky s vyšším absorpčným koeficientom budú absorbovať viac svetla pri rovnakej koncentrácii,
- **dĺžky optickej dráhy ( $l$ )** – dlhšia dráha svetla cez vzorku spôsobí vyššiu absorbanciu,

- **citlivosti použitého prístroja** (spektrálne rozlíšenie spektrofotometra).

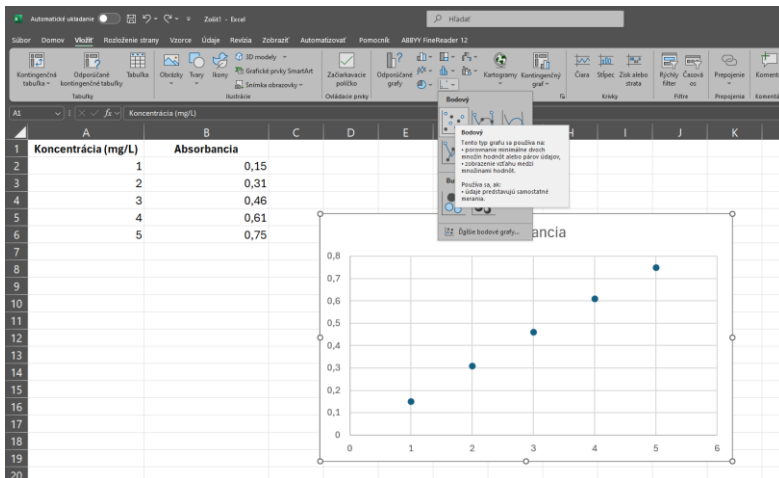
Vysoké hodnoty smernice znamenajú, že aj malé zmeny koncentrácie spôsobujú väčšie zmeny absorbancie, čo vedie k strmšej priamke. Takáto kalibračná krivka je citlivá na zmeny koncentrácie, čo je výhodné pri meraní nízkych koncentrácií

Nížšia hodnota smernice znamená, že zmeny absorbancie sú menšie pri rovnakých zmenách koncentrácie, čo vedie k priamke s malým sklonom. Tento typ kalibračnej krivky je vhodný pre široký rozsah koncentrácií.

**y-intercept ( $a$ )** - hodnota, pri ktorej sa priamka pretína s osou y, keď je koncentrácia analytu nulová ( $x = 0$ ). Ideálne by tento priesečník mal byť nulový, čo znamená, že keď nie je prítomná žiadna analyzovaná látka, absorbancia by mala byť tiež nulová. V praxi sú malé hodnoty  $a$  spôsobené rôznymi experimentálnymi chybami, šumom prístroja alebo inými interferenciami. Ak je hodnota  $a$  príliš vysoká, môže to indikovať systematické chyby v meraní (napr. nesprávna nulová kalibrácia prístroja).

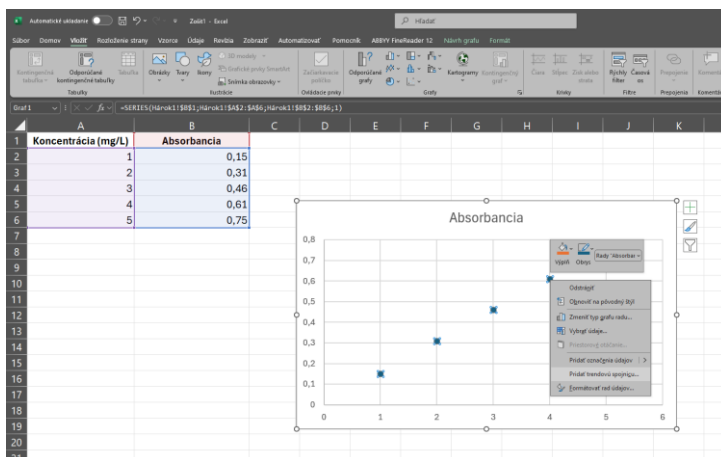
Postup na zostrojenie lineárnej kalibračnej závislosti v programe MS Excel:

1. **Vloženie údajov a vytvorenie grafu** - v programe MS Excel sa vytvoria 2 stĺpce (Obr. 1). Do jedného stĺpca (napr. A) sa vložia hodnoty známej veličiny (napr. koncentrácia) a do druhého stĺpca (napr. B) zodpovedajúce hodnoty meranej veličiny (napr. absorbancia). Bunky s údajmi sa označia a na karte **Vložiť** (Insert) sa vyberie možnosť **Bodový graf** (Scatter plot).



**Obr. 1:** Vloženie údajov a vytvorenie grafu v programe MS Excel.

2. **Pridanie trendovej čiary** - pravým tlačidlom myši sa klikne na dátové body v grafe a vyberie sa možnosť **Pridať trendovú spojnicu** (Add Trendline) (Obr. 2).



V zobrazenom menu (Obr. 3) sa vyberie možnosť **Lineárny** (Linear). Pre zobrazenie rovnice lineárnej závislosti a korelačného koeficientu sa zaškrtnie políčko **Zobraziť rovnicu v grafe** (Display Equation on Chart) a **Zobraziť hodnotu  $R^2$**  (Display R-squared value), aby sa na grafe zobrazila rovnica priamky a koeficient korelácie. **Koeficient  $R^2$  – korelačný koeficient** určuje mieru linearity funkcie a mal by byť blízky 1. Ak  $R^2$  klesá, znamená to, že vzťah medzi koncentráciou a absorbanciou prestáva byť lineárny a je potrebné overiť podmienky merania.

Na záver sa do grafu pridajú popisy a názvy pre osi x a y cez kartu **Návrh grafu** (Graph design) a položku **Pridať prvok grafu** (Add Chart Element).

Pre výpočet koncentrácie neznámej vzorky sa použije rovnica priamky z grafu. Zmeraním signálu (absorbancie) neznámej vzorky a jej dosadením do rovnice sa vypočíta jej koncentrácia.

## 4.2. Lineárna interpolácia

**Lineárna interpolácia** je matematická metóda používaná na odhad hodnoty funkcie medzi dvoma známymi bodmi a je založená na predpoklade, že medzi týmito bodmi existuje lineárny vzťah. V laboratórnej praxi sa používa na odhad neznámej hodnoty z kalibračnej krivky, ktorá popisuje vzťah medzi dvoma veličinami, napríklad medzi koncentráciou analyzovanej látky a meraným parametrom prístroja (napr. absorbanca, vodivosť, napätie a pod.).

**Postup pri lineárnej interpolácii:**

- **Výber dvoch bodov** - najprv je potrebné vybrať 2 body z kalibračnej krivky ( $x_1, y_1$  a  $x_2, y_2$ ), medzi ktorými sa nachádza neznáma hodnota  $x$ . Body musia byť čo najbližšie k hodnote  $x$ , aby bol odhad čo najpresnejší.
- **Aplikácia vzorca** - po výbere 2 bodov sa dosadia ich súradnice do rovnice lineárnej interpolácie (3):

$$y = y_1 + \frac{(x - x_1)(y_2 - y_1)}{x_2 - x_1} \quad (3)$$

kde  $x_1, y_1$  a  $x_2, y_2$  sú známe hodnoty z grafu a  $x$  je hodnota, pre ktorú sa vypočíta hodnota  $y$ . Na základe tejto rovnice sa vypočíta hľadaná hodnota  $y$ , ktorá leží na priamke medzi týmito bodmi.

- **Kontrola linearity** - pred vykonaním interpolácie je dôležité overiť, či medzi bodmi existuje približne lineárny vzťah. Ak body ležia na nelineárnej krivke, môže byť výsledok interpolácie nepresný a v takom prípade je lepšie použiť iné metódy.

Lineárna interpolácia sa v laboratórnej praxi často používa pri:

- **Spektrofotometrii** - odhad koncentrácie látky z kalibračnej krivky absorbancie.
- **Titračných experimentoch** - odhad koncentrácie z grafu závislosti objemu titrantu od meranej veličiny.
- **Meranie vodivosti** - odhad koncentrácie elektrolytu na základe kalibračnej krivky vodivosti.

## 4.3. Chyby merania, neistota, štandardná neistota a smerodajná odchýlka

Správna analýza chýb merania, neistoty a smerodajnej odchýlky umožňuje lepšie pochopenie spoľahlivosti výsledkov merania. Kvantifikácia týchto faktorov vedie k lepšej presnosti a reprodukovateľnosti experimentálnych údajov, čo je nevyhnutné v každej laboratórnej praxi.

## Chyby merania

Každé meranie je zatažené určitými chybami. Chyba merania predstavuje rozdiel medzi skutočnou (pravou) hodnotou a nameranou hodnotou. V zásade rozlišujeme dva typy chýb:

**Systematické chyby** spôsobujú odchýlku merania od skutočnej hodnoty stále v rovnakom smere (teda buď vyššie, alebo nižšie). Tieto chyby môžu byť spôsobené napríklad nesprávnym nastavením prístroja, chybnou kalibráciou, nesprávnym postupom alebo vplyvom okolia (teplota, tlak, vlhkosť). Systematické chyby sú predvídateľné a je možné ich eliminovať alebo korigovať.

### Príklady systematických chýb

- Nesprávna kalibrácia váh: Ak váhy nie sú správne kalibrované, môžu ukazovať nepresnú hmotnosť vzorky (napr. vždy o 0,05 g viac alebo menej).
- Nesprávne nastavený pH meter: Ak pH meter nebol správne kalibrovaný, môže ukazovať odchýlku od skutočného pH (napr. ukazovať o 0,2 jednotky viac pri každom meraní).

**Náhodné chyby** sú spôsobené faktormi, ktoré sa náhodne menia počas merania. Tieto chyby spôsobujú náhodné kolísanie výsledkov meraní okolo skutočnej hodnoty. Na rozdiel od systematických chýb nemajú stabilný trend a nie je možné ich jednoducho predvídať a ani úplne eliminovať. Ich vplyv sa však dá zmenšiť opakovaním meraní a realizovaním paralelných stanovení.

### Kvantifikácia chýb:

- **Absolútna chyba** – rozdiel medzi skutočnou hodnotou a nameranou hodnotou (4):

$$\Delta x = x_{\text{meraná}} - x_{\text{skutočná}} \quad (4)$$

- **Relatívna chyba** - pomer absolútnej chyby k skutočnej hodnote a vyjadruje sa ako percento (5):

$$\delta x = \frac{\Delta x}{x_{\text{skutočná}}} \times 100 \quad (5)$$

Na základe týchto chýb sa vypočítava neistota merania, ktorá vyjadruje do akej miery si môžeme byť istí správnosťou meraného výsledku.

**Neistota merania** predstavuje rozsah hodnôt, v ktorom sa môže nachádzať skutočná hodnota meraného parametra. Stanovuje sa ako kombinácia štandardných neistôt jednotlivých faktorov prispievajúcich k neistote. Vyjadruje, ako veľmi sú výsledky merania zatažené nejasnosťou, teda ako veľmi si môžeme byť istí nameranými výsledkami.

**Štandardná neistota** je neistota, ktorá sa vypočíta ako smerodajná odchýlka zo série meraní. Udáva, aký je typický rozptyl hodnôt okolo priemernej hodnoty v sérii meraní.

Pri normálnom rozložení meraní platí, že približne 68 % všetkých meraní spadá do rozsahu  $\pm 1$  štandardnej neistoty od priemernej hodnoty. Vzorec na výpočet štandardnej neistoty (6):

$$u = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

kde  $s$  je smerodajná odchýlka série meraní a  $n$  je počet meraní.

**Smerodajná odchýlka** je štatistická veličina, ktorá udáva rozptyl dát okolo priemernej hodnoty a je dôležitým ukazovateľom presnosti merania. Vzorec na výpočet smerodajnej odchýlky je (7):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (7)$$

kde  $x_i$  sú jednotlivé merania,  $\bar{x}$  je priemer hodnôt a  $n$  je počet meraní. Jej výpočet umožňuje posúdiť, aké presné sú merania. Čím nižšia je smerodajná odchýlka, tým presnejšie sú merania.

### **Príklad výpočtu štandardnej neistoty a smerodajnej odchýlky**

Predpokladajme, že sa vykonalo 5 meraní objemu kvapaliny pomocou pipety s nasledujúcimi hodnotami (v ml): 10,02; 10,00; 9,98; 10,01 a 9,99.

#### **1. Výpočet priemernej hodnoty:**

$$\bar{x} = \frac{10,02 + 10,00 + 9,98 + 10,01 + 9,99}{5} = 10,0 \text{ ml}$$

#### **2. Výpočet smerodajnej odchýlky ( $\sigma$ ):**

$$\begin{aligned} \sigma &= \sqrt{\frac{(10,02 - 10,0)^2 + (10,0 - 10,0)^2 + (9,98 - 10,0)^2 + (10,01 - 10,0)^2 + (9,99 - 10,0)^2}{5 - 1}} \\ \sigma &= \sqrt{\frac{0,0004 + 0 + 0,0004 + 0,0001 + 0,0001}{4}} = \sqrt{\frac{0,001}{4}} = \sqrt{0,00025} = 0,0158 \text{ ml} \end{aligned}$$

#### **3. Výpočet štandardnej neistoty ( $u$ ):**

$$u = \frac{s}{\sqrt{n}} = u = \frac{0,0158}{\sqrt{5}} = \frac{0,0158}{2,236} = 0,0071 \text{ ml}$$

V tomto prípade je smerodajná odchýlka 0,0158 ml a štandardná neistota 0,0071 ml. To znamená, že namerané hodnoty sa v priemere odchyľujú od priemernej hodnoty o 0,0158 ml a štandardná neistota výsledku je 0,0071 ml.



#### 4.4. Laboratórny denník

Laboratórny denník slúži na zaznamenanie všetkých dôležitých aspektov realizovaného laboratórneho cvičenia. Denník slúži ako súčasť domácej prípravy pred uskutočnením laboratórneho cvičenia. Príprava na cvičenie prebieha zosumarizovaním všetkých potrebných informácií z dostupných podkladov, aby bol zabezpečený bezproblémový priebeh cvičenia. V rámci prípravy by mal byť zosumarizovaný:

- cieľ práce,
- postup spísaný vo forme bodov a blokovej schémy,
- výpočty potrebné na prípravu všetkých roztokov a reagencií s uvedením ich predpokladanej spotreby,
- predpripravené tabuľky na záznam výsledkov.

Bez uvedenej prípravy nebude možné cvičenie realizovať. Príprava v rámci laboratórneho denníka bude pred začiatkom cvičenia skontrolovaná vyučujúcou osobou.

Dôležitou súčasťou denníka je nielen príprava, ale aj záznam z realizovaného experimentu s vlastnými pozorovaniami, medzivýsledkami, výpočtami a závermi daného experimentu.

#### 4.5. Laboratórny protokol

Výstupom laboratórneho cvičenia je spracovaný pracovný protokol. Ide o podrobne vypracovaný písomný záznam o realizovanej práci alebo experimente. Pri písaní protokolu je potrebné si osvojiť určité základné návyky, a preto odovzdanie protokolu vo vopred stanovenom termíne je jednou z nevyhnutných podmienok absolvovania predmetu.

Čas rozsahu výuky vymedzený v riadnom rozvrhu je primárne určený pre realizovanie laboratórnej práce, a preto sa v priebehu cvičenia robia len pracovné poznámky, záznam údajov a výsledkov meraní do laboratórneho denníka. Z týchto poznámok sa následne vypracuje protokol. Na vypracovanie kvalitného pracovného protokolu je potrebný istý čas, a preto sa vypracováva až po skončení daného laboratórneho cvičenia.

Povinnosťou každého študenta a študentky je napísať a odovzdať vypracovaný protokol samostatne (aj vtedy, ak pracujú vo dvojici alebo skupine), prípadne sa riadia podľa pokynov vyučujúcej osoby. Protokoly je možné spracovať a odovzdať napísané rukou alebo na ich spracovanie použiť textový editor. Formálne náležitosti protokolu by mali spĺňať požiadavky vyučujúcej osoby a riadia sa vzorovým templátom, ktorý je súčasťou Prílohy 2 týchto skrípt.

Pri vypracovaní a odovzdaní protokolu je neprípustné, aby boli protokoly kopírované od iných študentov a študentiek alebo obsahovali kopírované a opisované časti skrípt a

návodov. Povinnosťou každého študenta a študentky je pri písaní používať vlastnú formuláciu viet. V opačnom prípade takéto konanie hraničí s plagiatstvom!

Protokol by mal byť napísaný jasne, stručne a výstižne, bez zbytočných duplicít. Dobře vypracovaný protokol musí obsahovať nasledovné časti:

- **Titulná strana**

Obsahuje základné údaje ako sú meno autora, názov študijného odboru a programu, názov predmetu, názov laboratórneho cvičenia, školský rok, dátum realizovania laboratórneho cvičenia a pod.

- **Zadanie (cieľ práce)**

Definuje, čo je hlavným cieľom práce a cvičenia, čo chceme cvičením dosiahnuť, zistiť.

- **Teoretický úvod**

Obsahuje teoretické poznatky, ktoré sú dôležité k porozumeniu práce laboratórnej práce. Obsahuje vysvetlenie základných pojmov a teoretických princípov, ktoré sú podstatou laboratórnej práce. Uvádzajú sa tu najdôležitejšie vzťahy, z ktorých sa bude vychádzať pri spracovaní nameraných dát.

- **Princíp práce:**

Vysvetľuje princípy, na ktorých je experiment postavený. Definuje sa tu princíp úlohy (chemické rovnice), merania alebo metódy, ktoré sa pri laboratórnom cvičení používajú.

- **Pomôcky a prístroje**

Je potrebné uviesť všetky laboratórne pomôcky a prístroje, ktoré sa použili pre realizáciu laboratórneho cvičenia.

- **Chemikálie**

Je potrebné uviesť všetky použité chemikálie, ich množstvá a bezpečnostné vety, ktoré boli potrebné pre realizáciu laboratórneho cvičenia.

- **Nákres aparatury** s popisom jednotlivých súčastí.

- **Postup práce**

Študent alebo študentka píše postup práce v minulom čase množného čísla. Uvádzajú tu reálne vykonaný postup a činnosti, s uvedeným presných návazkov, použitých prístrojov, pomôcok, podmienok merania, všetkých odchýlok od všeobecných návodov v skriptách a pod. Všetky tieto skutočnosti je potrebné uvádzať, aby bolo možné podľa protokolu experiment kedykoľvek reprodukovať.

- **Výpočty**

Uvádzajú sa tu návazky, výpočty riedenia roztokov, príprava roztokov, vrátane vzťahov a vzorcov potrebných pre spracovanie nameraných hodnôt.

- **Namerané hodnoty a výsledky**

Sú tu uvedené pozorované a namerané dáta (čísla vzoriek, návazky, sledované či namerané veličiny). Výsledky sa uvádzajú prehľadne, veľmi často formou tabuliek a grafickým znázornením, ktoré často vyplýva z cieľa úlohy (napr. sledovanie vzájomnej závislosti veličín).

Každá tabuľka, obrázok a graf musí mať vlastný popis a číselné označenie, na ktoré sa v texte protokolu musí odkazovať.

Tabuľka musí obsahovať hlavičku s jasne definovanými údajmi s uvedením jednotiek pri všetkých hodnotách.

Každý graf musí mať definované súradnicové osi s popisom (veľičina s príslušnou jednotkou). Na os x sa formálne uvádza nezávislá premenná – to je veľičina, ktorú experimentátor sám mení (napr. koncentrácia) a na os y sa uvádza závislá premenná – veľičina závisiaca od nezávislej premennej (napr. absorbancia). Na osiach sa volí taký rozsah, aby bolo možné využiť čo najväčšiu plochu grafu pre zobrazenie závislosti.

Konečný výsledok je spravidla priemer z viacerých meraní (minimálne 3) – zaokrúhlený na vhodný počet desatinných miest.

- **Vlastné pozorovanie a diskusia**

Obsahuje podrobné zhodnotenie výsledkov a vysvetlenie, čo z výsledkov vyplýva. Diskusiu tvorí aj konfrontácia pôvodne plánovaných postupov a realizovaných (zmeny spôsobené napr. nefunkčným prístrojom alebo inými použitými roztokmi). Obsahuje porovnanie nameraných alebo vypočítaných hodnôt s údajmi teoretickými získanými z literatúry alebo adekvátnych internetových zdrojov, teoreticky vypočítanými a pod., vrátane odôvodnenia prípadných odchýliek.

- **Záver**

Záver protokolu má stručne odpovedať na cieľ alebo cieľe práce. Je v ňom potrebné zhodnotiť čo z nameraných výsledkov vyplýva, uviesť získané výsledky, výťažnosť, diskutovať výskyt odľahlých výsledkov a pod.

## **5. Návodý k laboratórnym cvičeniam**

## 5.1. Elektrochemické remediačné procesy

### Úloha 1: Elektrochemická remediácia vody kontaminovanej farbivami

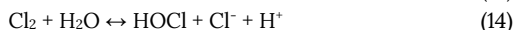
#### Teoretický úvod:

Znečistenie vôd predstavuje globálny environmentálny problém. Jednou zo znečisťujúcich zložiek môžu byť farbivá, ktoré sú charakteristické svojou schopnosťou absorbovať svetlo vo viditeľnej oblasti elektromagnetického spektra v rozmedzí vlnových dĺžok od 400 do 700 nm. Týmto menia senzorické vlastnosti vody a môžu vykazovať aj kancerogénne účinky. Ich výskyt je typický pre odpadové vody pochádzajúce z textilného, papierenského a chemického priemyslu.

Elektrochemické procesy predstavujú alternatívu k tradičným metódam používaným na elimináciu farbív z vodných roztokov. K degradácii polutantov dochádza v elektrolytickej cele, kde sa počas elektrolýzy produkujú priamo rozkladom vody silné oxidanty ako sú ozón, radikál  $\text{OH}\cdot$ , peroxid vodíka (8-12):



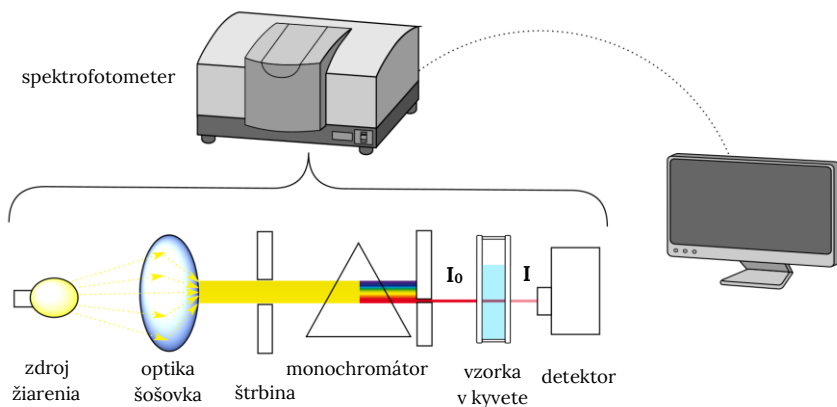
V prípade použitia vhodného podporného elektrolytu (napr.  $\text{NaCl}$ ) nastáva tvorba zlúčenín tzv. aktívneho chlóru (13-15):



Pre elimináciu nežiadúceho znečistenia a produkciu aktívneho chlóru v účinnom množstve postačuje, aby sa vo vode vyskytovali nízke koncentrácie chloridov ( $0,004 \text{ mol/dm}^3$ ). Takéto koncentrácie sú bežné pre prírodné vody.

#### UV/VIS spektrofotometria

Pre monitorovanie kvality vody sa bežne používajú UV/VIS spektrofotometrické metódy, ktoré sú založené na schopnosti látok absorbovať svetlo s rôznymi vlnovými dĺžkami. Časť žiarenia zo zdroja je pohltená (absorbovaná) analyzovanou látkou, zvyšné žiarenie, ktoré prejde analyzovaným roztokom sa zaznamenáva detektorom. Intenzita žiarenia po prechode vzorkou ( $I$ ) je menšia ako pôvodná intenzita žiarenia ( $I_0$ ) vstupujúceho do vzorky ( $I < I_0$ ). Množstvo pohlteneho žiarenia závisí od množstva analyzovanej látky vo vzorke. Čím vyššia je koncentrácia danej látky, tým viac žiarenia sa aj pohltí.



**Obr. 4:** Schéma spektrofotometra.

Pre spektrofotometrickú analýzu farebných roztokov sa používa elektromagnetické žiarenie v oblasti viditeľného svetla (VIS; 400 – 800 nm), ktorého zdrojom svetla je halogénová výbojka. Ďalej sa často využíva aj ultrafialové žiarenie (UV; 190 – 400 nm), ktorým môžeme analyzovať aj vizuálne bezfarebné roztoky a jeho zdrojom býva najčastejšie deuteriová výbojka. Každá látka absorbuje žiarenie určitej vlnovej dĺžky. Obsahuje tzv. chromofóry, schopné toto žiarenie pohltiť.

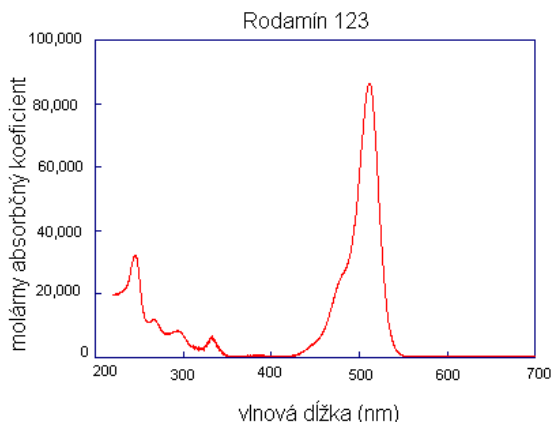
Žiarenie s určitou vlnovou dĺžkou sa označuje ako **monochromatické**. Získa sa rozkladom polychromatického žiarenia (u VIS ide o rozklad bieleho svetla emitovaného žiarovkou) pomocou optickej mriežky alebo hranolu. Vhodným nastavením štrbiny za monochromátorom tak vstupuje do kyvety len žiarenie určitej vlnovej dĺžky (Obr. 4). Podľa oblasti elektromagnetického žiarenia sa volí aj použitie vhodnej kyvety: sklenené pre VIS a kremenné pre UV oblasť (UV žiarenie je sklom pohlcované). V súčasnej dobe sa používajú aj špeciálne plastové kyvety.

**Tab. 3:** Doplnkové farby viditeľného svetla.

| Vlnová dĺžka (nm) | Absorbovaná časť VIS spektra | Komplementárna-prepustená farba (určuje zafarbenie roztoku) |
|-------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 350 – 430         | Fialová                      | Žltá                                                        |
| 430 – 475         | Modrá                        | Žltlooranžová                                               |
| 475 – 495         | Zelenomodrá                  | Oranžová                                                    |
| 495 – 505         | Modrozelená                  | Červenooranžová                                             |
| 505 – 555         | Zelená                       | Červená                                                     |
| 555 – 575         | Žltozelená                   | Purpurová                                                   |
| 575 – 600         | Žltá                         | Fialová                                                     |
| 600 – 650         | Oranžová                     | Modrá                                                       |
| 650 – 700         | Červená                      | Zelená                                                      |

Pokiaľ roztok absorbuje určitú vlnovú dĺžku viditeľného spektra, javí sa nám tento roztok ako farebný. Ostatné vlnové dĺžky roztokom prejdú, a však pozorované zafarbenie roztoku je dané tzv. **doplňkovou (komplementárnou)** farbou k pohltenej farbe (Tab. 3).

Z uvedeného vyplýva, že pre spektrofotometrické stanovenie sa musí vybrať taká vlnová dĺžka, ktorá bude analyzovanou látkou najviac pohlcovaná. Optimálne je ak sa táto vlnová dĺžka súčasne čo najmenej pohlcuje ostatnými látkami prítomnými v roztoku. Vhodná vlnová dĺžka sa zisťuje pred vlastnou spektrofotometrickou analýzou premeraním tzv. **absorpčného spektra**, ktoré zobrazuje závislosť schopnosti absorbovať žiarenie rôznych, kontinuálne menených vlnových dĺžok (Obr. 5). Pre vlastnú analýzu sa vyberie vlnová dĺžka, ktorá je analyzovanou látkou najviac pohlcovaná.



**Obr. 5:** Príklad absorpčného spektra analyzovanej látky: maximálna absorpcia bola zistená okolo 500 nm.

Pri spektrofotometrii vychádzame z **Lambert-Beerova zákona**, ktorý vyjadruje vzťah medzi koncentráciou látky v roztoku a jej **absorbanciou**, t.j. schopnosťou molekúl látky pohlcovať elektromagnetické žiarenie o danej vlnovej dĺžke. Pri prechode svetelného toku roztokom dochádza k jeho zoslabeniu, pretože častice látok prítomné v roztoku časť elektromagnetického žiarenia pohltia (absorbujú). Žiarenie, ktoré prejde kyvetou dopadá na detektor, ktorý meria jeho intenzitu. Z tohto dôvodu sa zavedená veličina nazýva ako **transmitancia** (priepustnosť), ktorá je definovaná vzťahom (16):

$$T = I / I_0 \quad (16)$$

kde  $I_0$  je intenzita žiarenia vstupujúceho do kyvetu;  $I$  je intenzita žiarenia po prechode kyvetou. Transmitancia ( $T$ ) má hodnotu v intervale 0 až 1 (nulovú hodnotu má pokiaľ je všetko žiarenie pohltené a hodnotu 1 pokiaľ kyvetou všetko žiarenie prejde).

Niekedy sa transmitancia vyjadruje v percentách. Vtedy nadobúda hodnotu v intervale 0 až 100 % (17):

$$T = (I / I_0) \cdot 100 \quad (17)$$

Množstvo absorbovaného žiarenia možno vypočítať z hodnoty transmitancie (18):

$$A = -\log T = \log (1/T) \quad T = 10^{-A} \quad (18)$$

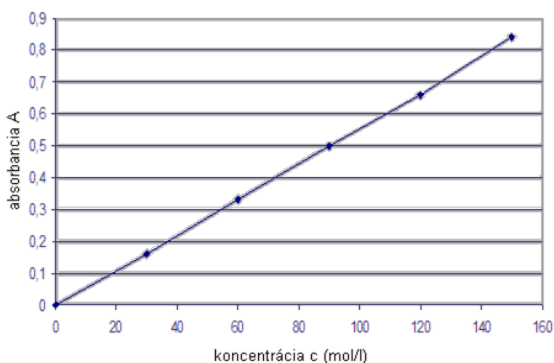
Veličinu  $A$  nazývame **absorbancia**, ktorá je definovaná ako záporný dekadický logaritmus transmitancie. Dosahuje hodnotu od 0 a viac, pričom väčšinou sa meria v rozmedzí 0 až 1,5. Vyššie hodnoty absorbancie už bývajú málo presné, a preto sa pri ich zaznamenaní odporúča realizovať riedenie meranej vzorky. Meranie vždy závisí od **citlivosti detektoru** (pretože napr.  $A = 2$  zodpovedá  $T = 0,01$ , tj. jedno percento z pôvodnej intenzity žiarenia, ktoré dopadlo na detektor; pre  $A = 3$  je  $T = 0,001$ , tj. na detektor dopadá len 0,1 % z pôvodnej intenzity žiarenia).

### Lambert-Beerov zákon

Spektrofotometrické meranie je založené na Lambert-Beerov zákone, ktorý je známy aj ako zákon o absorpcii svetla, popisuje. Zákon má formu rovnice (19):

$$A = c \cdot l \cdot e \quad \text{alebo} \quad T = 10^{-c \cdot l \cdot e} \quad (19)$$

kde  $A$  je absorbancia;  $c$  je molárna koncentrácia;  $l$  je dĺžka kvety, resp. hrúbka vrstvy roztoku, ktorou prechádza žiarenie;  $e$  je molárny absorpčný koeficient (tabelovaná hodnota).



**Obr. 6:** Závislosť absorbancie od koncentrácie.

Lambert-Beerov zákon platí pre monochromatické žiarenie a obor nízkych koncentrácií, rádovo menších ako  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Z Lambert-Beerovho zákona vyplýva, že čím je koncentrácia látky v roztoku vyššia, tým je vyššia hodnota nameranej



absorbancie (t.j. absorbancia je priamo úmerná koncentrácii a naopak). Táto závislosť je lineárna (Obr. 6), pretože Lambert-Beerov zákon pripomína rovnicu priamky (20):

$$A = c \cdot l \cdot \epsilon \qquad y = bx + a \qquad (20)$$

kde  $x$  zodpovedá hodnote *koncentrácie*; hodnota  $l \cdot \epsilon$  zodpovedá  $a$ , t.j. smernica priamky;  $b = 0$ , t.j. závislosť absorbancie od koncentrácie prechádza počiatkom.

U farebných roztokov sa nameria vo viditeľnom spektre tým väčšia absorbancia, čím väčšia je ich intenzita zafarbenia (= tmavší, koncentrovanejší roztok).

Aby bolo možné určiť koncentráciu stanovovanej látky je najskôr nutné premerať a zostrojiť kalibračnú krivku. Kalibračná krivka (Obr. 6) pre fotometrické stanovenie je grafické znázornenie závislosti absorbancie roztoku od koncentrácie v ňom prítomnej stanovovanej látky. Pre zostrojenie kalibračnej krivky používame **tzv. štandardné roztoky** stanovovanej látky (tzv. **kalibračné roztoky**). Štandardným roztokom sa rozumie roztok látky o známom zložení a koncentrácii. V praxi sa používajú minimálne tri štandardné roztoky s rôznou koncentráciou. Najlepšie sa dajú pripraviť nariadením koncentrovaného, tzv. **zásobného roztoku štandardu** na niekoľko nižších koncentrácií. Rozmedzie koncentrácií by malo byť tak široké, aby sa výsledky analýzy vzoriek o neznámej koncentrácii nachádzali v intervale medzi najnižšou a najvyššou hodnotou kalibračnej krivky. Vynesením nameraných hodnôt absorbancií štandardných roztokov (osa  $y$ ) oproti ich koncentráciám (osa  $x$ ) získame lineárnu závislosť medzi absorbanciou a koncentráciou (Lambert-Beerov zákon).

**Prístroje a pomôcky:** sklenené akvárium, uhlíkové elektródy, 500 ml odmerná banka, 1000 ml odmerný valec automatická pipeta, krokosvorky, magnetické miešadlo, laboratórny zdroj, analytické váhy

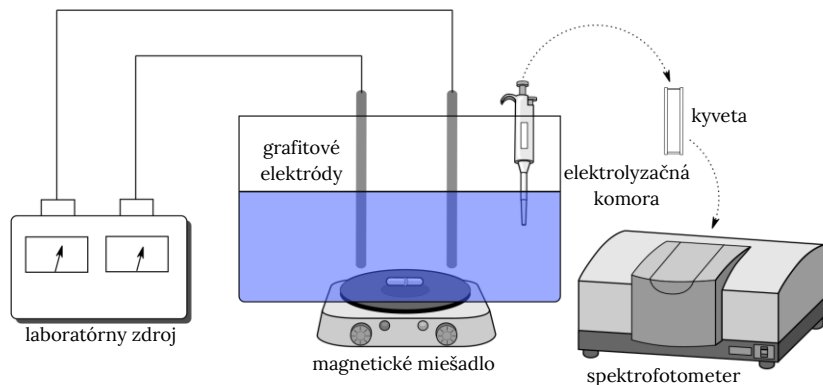
**Chemikálie:** malachitová zelená, NaCl, destilovaná voda

### Postup:

Zostaví sa aparatura pre elektrochemické čistenie vody podľa Obr. 7. Do 500 ml odmernej banky sa pripraví zásobný roztok farbiva malachitová zelená s koncentráciou  $20 \text{ mg/dm}^3$ . Zo zásobného roztoku sa odoberie 1-2 ml do 50 ml kadičky a pridá sa 25 ml destilovanej vody. Takto sa pripraví zriedený roztok farbiva pre záznam absorpčného spektra, z ktorého sa vyhodnotí vlnová dĺžka s najvyššou absorpciou žiarenia farbivom. Pri tejto hodnote sa bude nasledovne stanovovať priebeh eliminácie farbiva elektrochemickým procesom.

Do elektrolyzačnej komory (sklenené akvárium) umiestnenej na magnetickom miešadle sa naleje 1L destilovanej vody (celkový objem roztoku budú ale 2L!). Do roztoku je sa pridá NaCl v takom množstve, aby jeho obsah dosahoval  $2,5 \text{ g/L}$  vo finálnom roztoku. NaCl je možné pridať v kryštalickej forme, ale odporúča sa jeho pridanie vo forme pripraveného koncentrovaného roztoku. V tomto kroku sa spustí magnetické miešadlo,

ktoré bude zabezpečovať premiešavanie roztoku. Roztok sa doplní do objemu 2L a ponoria sa doňho uhlíkové elektródy.



**Obr. 7:** Schematické znázornenie aparatury pre elektrochemické čistenie vody.

Do takto pripraveného základného elektrolytu sa dávajú presné objemy farbiva zo zásobného roztoku malachitovej zelenej. Pred prvým prídavkom sa odoberie malé množstvo pripraveného elektrolytu, ktorý sa použije pre spektrofotometrický záznam hodnoty slepého pokusu (blank) pri vlnovej dĺžke stanovenej zo zaznamenaného absorpčného spektra. Roztok sa po premeraní vráti späť do elektrochemickej cely (ako blank je možné v tomto prípade použiť aj destilovanú vodu). Po zázname hodnoty slepého pokusu sa pristúpi k dávkovaniu farbiva do roztoku. Po každom prídavku sa nechá celý roztok zhomogenizovať a následne sa odoberá vzorka pre záznam hodnoty absorbancie pri vybranej vlnovej dĺžke stanovenej pre farbivo. Po premeraní sa obsah kyvety vždy vráti späť do elektrochemickej cely a môže sa dávkovať ďalší objem farbiva rovnakým postupom. Jednotlivé zaznamenané hodnoty absorbancie sa následne použijú pre zostrojenie kalibračnej závislosti. Prídavanie farbiva sa ukončí pri zaznamenaní absorbancie na úrovni hodnoty okolo 0,2.

Po dosiahnutí požadovanej absorbancie (spotrebovaní zásobného roztoku farbiva) sa v modelovom roztoku spustí proces elektrolýzy. Podľa pokynov vyučujúcej osoby sa na laboratórnom zdroji nastaví počiatočná hodnota prúdu a napätia. Počas elektrochemického procesu sa v pravidelných časových intervaloch odoberajú vzorky roztoku, ktoré sa stanovujú pomocou spektrofotometra. Po zmeraní sa roztok vracia späť do elektrolytickej komory.

Elektrochemická eliminácia farbiva je ukončená po úplnom odfarbení roztoku a ustálení hodnoty absorbancie resp. po pokyne vyučujúcej osoby.

## Vyhodnotenie:

### Kalibračná krivka:

| Celkový<br>objem<br>pridaného<br>farbiva<br>[ml] | Objem<br>roztoku<br>v elektroch.<br>cele<br>[ml] | Namerané hodnoty Absorbancie |    |    |         | Koncentrácia<br>farbiva<br>v roztoku |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------|----|----|---------|--------------------------------------|
|                                                  |                                                  | 1.                           | 2. | 3. | priemer | [mg/dm <sup>3</sup> ]                |
|                                                  |                                                  |                              |    |    |         |                                      |
|                                                  |                                                  |                              |    |    |         |                                      |
|                                                  |                                                  |                              |    |    |         |                                      |
|                                                  |                                                  |                              |    |    |         |                                      |
|                                                  |                                                  |                              |    |    |         |                                      |
|                                                  |                                                  |                              |    |    |         |                                      |
|                                                  |                                                  |                              |    |    |         |                                      |
|                                                  |                                                  |                              |    |    |         |                                      |
|                                                  |                                                  |                              |    |    |         |                                      |

**Graf kalibračnej závislosti:** zostrojený pomocou Microsoft Excel alebo Microcal Origin

**Lineárna regresia:** určenie parametrov ( $a$ ,  $b$ ) rovnice priamky  $y = bx + a$  a koeficientu determinácie  $R^2$

| $a$ | $b$ | $R^2$ |
|-----|-----|-------|
|     |     |       |

### Kinetika elektrochemickej degradácie farbiva malachitová zelená:

| Čas<br>[min] | Namerané hodnoty<br>Absorbancie | Zostatková $C_t$<br>v roztoku<br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | % zostatok farbiva v<br>roztoku<br>[%] |
|--------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------|
|              |                                 |                                                        |                                        |
|              |                                 |                                                        |                                        |
|              |                                 |                                                        |                                        |
|              |                                 |                                                        |                                        |
|              |                                 |                                                        |                                        |
|              |                                 |                                                        |                                        |
|              |                                 |                                                        |                                        |
|              |                                 |                                                        |                                        |
|              |                                 |                                                        |                                        |
|              |                                 |                                                        |                                        |
|              |                                 |                                                        |                                        |
|              |                                 |                                                        |                                        |
|              |                                 |                                                        |                                        |
|              |                                 |                                                        |                                        |

**Grafy:** zostrojenie grafov v podobe časových závislostí pre Zostatkovú koncentráciu farbiva  $C_t$  v roztoku Excel alebo Microcal Origin.

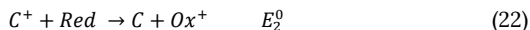
## Úloha 2: Elektrochemické spracovanie kvapalných organických odpadov

### Teoretický úvod:

Elektrochemické procesy je možné použiť na riešenie mnohých environmentálnych problémov. Disponujú viacerými pozitívnymi vlastnosťami, ktoré z nich robia veľmi univerzálne a všestranné procesy (environmentálna kompatibilita, ekonomická realizovateľnosť, požiadavky na okolitú teplotu a tlak, možnosť automatizácie). Spadajú sem membránové procesy (napr. elektrodialýza), elektrokinetická sanácia pôd, elektrochemické rozpúšťanie plynov, fotoelektrochemické techniky, dezinfekcia vody atď.

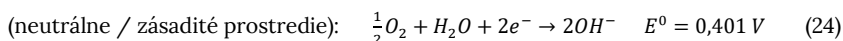
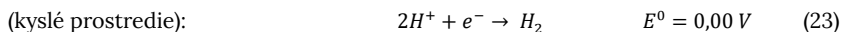
V rámci elektrochemických techník existujú dva hlavné princípy, do ktorých sa zaraďujú procesy **priamej** a **nepriamej elektrolýzy**. Pri nepriamej elektrolýze dochádza k elektrolytickej produkcii medziproduktov (mediátorov), ktoré sa využívajú na oxidáciu alebo redukciu inej látky. Tento proces môže byť reverzibilný alebo nevratný v závislosti od toho či sa mediátor (katalyzátor) môže alebo nemôže v danom procese

elektrochemicky regenerovať. Rovnice, ktoré opisujú reverzibilný prípad (pre oxidačnú reakciu), sú nasledovné (21, 22):



kde  $C$  je redoxný mediátor,  $Red$  je druh znečisťujúcej látky,  $Ox^+$  je jeho oxidovaný produkt a  $E_1^0$  a  $E_2^0$  sú zodpovedajúce štandardné potenciály pre reakcie 1 a 2 ( $E_2^0 > 0$ ).

Procesu redukcie alebo oxidácie cieľovej znečisťujúcej látky môžu konkurovať aj iné prebiehajúce reakcie. Najčastejšie sa jedná o vedľajšie katódové reakcie (redukcia) za prítomnosti kyslíka vo vodných roztokoch (23, 24):



alebo konkurenčné anodické reakcie (oxidácia), ktoré sú opačné a najbežnejšia z nich je (25):



V rámci laboratórneho cvičenia bude realizovaný experiment, pri ktorom sa na anóde bude produkovať silné oxidačné činidlo vo forme Co(III). Celý proces bude prebiehať v skonštruovanej elektrolytickej komore. Toto činidlo následne oxiduje cieľovú organickú znečisťujúcu látku (napr. etylénglykol, etanol, glycerol) za vzniku  $CO_2$ . Výsledný plyn sa zachytí tzv. lapačom a jeho prítomnosť sa prejaví vznikom zrazeniny. Keď nastane redukcia mediátora prostredníctvom oxidačného pôsobenia na uvedený polutant, môže nastať jeho elektrochemická regenerácia, čo umožní aby sa spustil ďalší cyklus remediačného procesu.

**Prístroje a pomôcky:** 10ml kadičky; 50ml kadička; 1 ml pipeta; Beralove pipety; zberná nádoba; skúmavky; nikel-chrómové drôty (kancelárske sponky); meďený drôt; Pasteurova pipeta; vodný kúpeľ; tavné silikónové lepidlo; 9V batéria alebo AC/DC laboratórny zdroj; teplomer; krokosvorky; gumové zátky.

**Chemikálie:**  $Ca(OH)_2$ ;  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $H_2SO_4$ ; zriedená  $H_2SO_4$ ;  $CaCO_3$ ; glycerín; kyselina octová (ocot); deionizovaná voda.

### Postup:

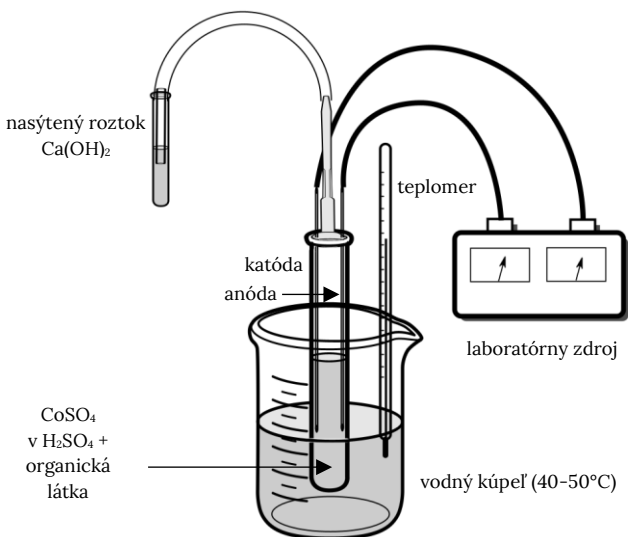
Laboratórny experiment sa bude realizovať v 3 hlavných krokoch:

- oxidácia modelovej odpadovej látky (glycerín) redoxným mediátorom vo vodnom roztoku,
- preplach plynov vychádzajúcich z elektrochemickej komory pre zachytenie  $CO_2$

- regenerácia redukovanej časti redoxného mediátora Co(II) pridaním oxidovateľnej organickej zlúčeniny do zvyšného roztoku Co(III).

Jednorazová plastová pipeta (Beralova pipeta) s objemom približne 4-5 ml sa použije na skonštruovanie mikroelektrochemickej komory. Na zhotovenie anódy sa použije Pb drôt (zrolovaná Pb fólia prípadne Pt drôt), z ktorého sa odreže približne 7 cm kus. Ako katóda bude slúžiť rovnako veľký kus Ni-chrómového drôtu (kancelárska sponka). Obe elektródy sa vložia na opačné strany hornej časti Beralovej pipety tak, aby sa navzájom nedotýkali (Obr. 8).

**Poznámka:** Dodržujte bezpečnostné opatrenia pri práci s Pb.



**Obr. 8:** Schéma zostavenia mikroelektrochemického článku na nepriamy elektrolytický rozklad organického odpadu.

Ďalej je potrebné pripraviť nasýtený roztok  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  rozpustením približne 0,1 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  v 10 ml deionizovanej vody s následným prefiltrovaním.

Ako zdroj Co (III) bude slúžiť roztok 0,05M  $\text{CoSO}_4$  v 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ktorý sa pripraví v 10 ml kadičke rozpustením 70 mg  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  v 5 ml 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  po niekoľko minútovom miešaní až do úplného rozpustenia. Z tohto roztoku sa odpipetujú 2-3 ml do ďalšej samostatnej 10 ml kadičky.

V skúmavke sa pripraví roztok neprchavého modelového organického odpadu pridaním 1 kvapky glycerínu do 50 kvapiek vody. Obsah skúmavky sa dobre premieša a jedna kvapka sa pridá k roztoku kyseliny kobalt-sírovej (obsahuje približne  $1,4 \cdot 10^{-2}$  mmol alebo 1  $\mu\text{l}$  glycerínu). Ako alternatívna modelová odpadová látka sa môže použiť kyselina

octová (ocot). V tomto prípade sa pridajú 4 kvapky 6M roztoku kyseliny octovej priamo do roztoku kobalt-sírovej kyseliny. Roztok sa pretrepáva niekoľko sekúnd, aby sa organická látka úplne rozpustila. Vzniknutý ružovovo sfarbený roztok sa naberie malou injekčnou striekačkou cez jeden z otvorov určených na vstup elektród. Aby sa zabránilo akémukoľvek úniku plynu, je možné na miesto vstupu elektródy aplikovať silikónový tmel alebo vosk.

Malá zberná skúmavka (kultivačná alebo durhamová plynovka) sa naplní nasýteným roztokom  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Do tohto nasýteného roztoku sa vloží výstupný koniec hadičky vychádzajúci z konca Beralovej pipety tak, aby cez ňu prebublávali plyny. Ak sa nepoužije hadička je možné ohnúť koniec Beralovej pipety a ten zaviesť do roztoku  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Na ohnutie poslúži kus Cu drôtu vloženého do tela tejto pipety.

Vodný kúpeľ v malej kadičke sa zahreje na 40 až 50 °C a táto teplota sa udržiava počas celého experimentu. Balónik Beralovej pipety sa ponorí do vodného kúpeľa. Elektrické vodiče sa pomocou krokosvoriek pripoja ku kladnému (Pb drôt) a zápornému (sponka na papier) výstupu zdroja jednosmerného prúdu (9V batéria alebo nastaviteľný laboratórny zdroj). Ak sa používa iný zdroj energie ako batéria, v tomto kroku sa zapne a upraví sa napäťový výstup na hodnotu minimálne 3V. Ak sa používa batéria je potrebné kontrolovať jej napätie, aby nekleslo pod túto hodnotu, inak by hnacia sila nebola dostatočná na vykonanie požadovanej reakcie.

Po zapnutí zdroja energie sú na oboch elektródach pozorované plynové bubliny. Na katóde sa voda redukuje a vzniká vodík, zatiaľ čo na anóde sa voda oxiduje na plyný kyslík a súčasne tu dochádza k oxidácii  $\text{Co}^{2+}$  na  $\text{Co}^{3+}$ . Časť organickej zlučiny sa taktiež priamo oxiduje na tejto elektróde. Vytvorené ióny  $\text{Co}^{3+}$  oxidujú organickú zlučninu v roztoku na  $\text{CO}_2$ . Keď sa  $\text{CO}_2$  dostane do kontaktu s čerstvo pripraveným roztokom  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , vytvorí sa nerozpustná zrazenina  $\text{CaCO}_3$  a pôvodne číry roztok  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sa zakalí.

Po rozložení organickej zlučiny (po 10–30 minútach, v závislosti od množstva pridanej organickej látky, počtu uhlíkov v nej a aplikovaného napätia) sa roztok zmení na sivo až svetlofialový, pretože ióny  $\text{Co}^{3+}$  síce stále vznikajú, ale už sa nezúčastňujú na oxidácii odpadovej organickej látky. Toto je znak konca experimentálnej reakcie.

Ión  $\text{Co}^{3+}$  sa môže ešte podieľať na oxidácii vody, hoci táto reakcia je podstatne pomalšia. V tomto bode môže byť kvapalina vytlačená z Beralovej pipety do malej zbernej kadičky a tu sa môže do nej pridať ešte ďalší prídavok modelovej organickej odpadovej látky, aby sa oxidovala. Potom sa dá pozorovať okamžitá zmena farby (na počiatočné ružové sfarbenie). Pre tento účel sa pridáva jedna kvapka glycerínu alebo etanolu, prípadne niekoľko kvapiek kyseliny octovej aj keď zmena farby už nebude natoľko výrazná.

Na testovanie prítomnosti  $\text{CaCO}_3$  v odberovej skúmavke sa pridá niekoľko kvapiek zriedenej  $\text{H}_2\text{SO}_4$  alebo  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ktorá rozpustí zrazeninu a opäť sa vytvorí  $\text{CO}_2$ .

Na konci experimentu sa všetky použité aj nepoužité časti roztoku  $\text{Co}(\text{II})$  odovzdajú vyučujúcej osobe, pretože môžu byť neskôr znovu použité. Okrem toho môže byť v elektrolyte prítomné aj malé množstvo Pb ako dôsledok anodického procesu a

opätovné použitie tohto roztoku bude environmentálne vhodnejším prístupom. Podobne sa odovzdajú Pb elektródy pre ich opätovné použitie.

#### Vyhodnotenie:

1. Farba počiatočného elektrolytického média \_\_\_\_\_
2. Teplota roztoku (počiatočná) \_\_\_\_\_ °C
3. Počet kvapiek pridanej náhradnej organickej znečisťujúcej látky \_\_\_\_\_
4. Hmotnosť  $\text{Ca(OH)}_2$  použitého na prípravu nasýteného roztoku \_\_\_\_\_ g
5. Farba konečného elektrolytického média \_\_\_\_\_
7. Teplota roztoku (konečná) \_\_\_\_\_ °C
8. Čas, ktorý uplynul do ukončenia reakcie \_\_\_\_\_ min

### Úloha 3: Elektrochemická úprava znečistených pôd

#### Teoretický úvod:

Elektrické polia sa používajú na úpravu širokej škály znečistených pôd. Táto technika je založená na prechode elektrického prúdu cez elektródy, ktoré sú strategicky rozmiestnené pod zemou. To generuje pohyb nabitých (a niektorých nenabitých) chemických druhov v dôsledku troch hlavných elektrokinetických javov:

- **elektroforézy** - definuje sa ako pohyb nabitých častíc (typicky koloidov) pod vplyvom elektrického poľa.
- **elektroosmózy** - definuje sa ako pohyb rozpúšťadla (zvyčajne vody) v pôdnych póroch v dôsledku vytvorenia elektrickej dvojitej vrstvy medzi nabitými povrchovými časticami a rozpustenými iónmi alebo dipólmi rozpúšťadla. Vonkajšie pole potom priťahuje rozpúšťadlo, ktoré následne ťahá so sebou aj rozpustené látky. V praxi sa kvapalina potom pohybuje pozdĺž potenciálneho poľa až do záchytných miest, kde sa kontaminácia môže zhromaždiť a odstrániť.
- **elektromigrácie** - spočíva v pohybe iónových druhov v kvapalnej fáze smerom k opačne nabitým elektródam.

Spoločne tieto javy označujeme pojmom **elektrokinetická sanácia** (tiež nazývaná *elektroreklultivácia* alebo *elektroremediácia*). Používa sa pre rôzne znečisťujúce látky:

- organické látky
  - benzén, toluén, etylbenzén, xylény, benzín, bojové látky, acetáty, fenoly, trichlóretylén a pod.
- anorganické látky
  - kovové ióny Zn, Hg, Cd, Ni, Pb, Cr, Cu, Fe, Ag,



- anióny  $\text{As}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,
- komplexy,
- rádioaktívne látky.

Okrem toho elektrochemické reakcie prebiehajúce na elektródach produkujú  $\text{H}_2$  (g) a  $\text{OH}^-$  (aq) na katóde spoločne s  $\text{O}_2$  (g) a  $\text{H}^+$  (aq) na anóde ako dôsledok rozkladu vody. Tieto nabité druhy ( $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$ ) spolu s ďalšími iónmi vyskytujúcimi sa v médiu sú priťahované k opačne nabitým elektródam a migrujú, čím vytvárajú kyslé a zásadité zóny. Pohybu týchto zón napomáhajú koncentračné gradienty, ktoré podporujú následnú difúziu. Kombinované účinky všetkých zahrnutých javov (t. j. elektrických, chemických a hydraulických potenciálov) sú známe ako **elektrokinetická sanácia pôd**. Na laboratórnom cvičení sa budú analyzovať tri javy vyskytujúce sa počas elektrokinetického spracovania a sanácie kontaminovanej pôdy (hlina alebo oxid kremičitý) elektrickým poľom:

- a) migrácia iónových polutantov,
- b) tvorba a pohyb kyslých a zásaditých zón (frontov),
- c) pohyb vody pod vplyvom pôsobenia elektrického poľa.

**Prístroje a pomôcky:** misky na váženie; 2 ml pipeta; sklenená tyčinka; drôty z nehrdzavejúcej ocele; kancelárske sponky; 9V batéria alebo AC/DC zdroj; Beralove pipety; pH indikátor.

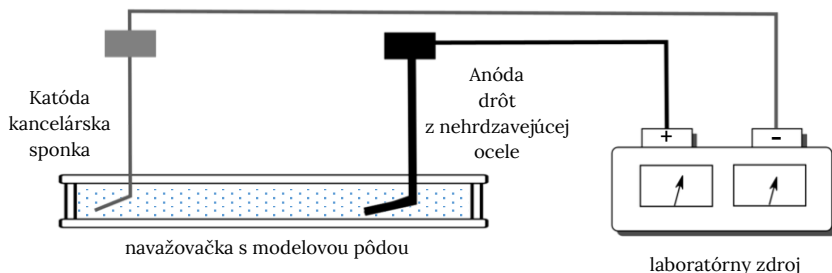
**Chemikálie:** 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 0,1M  $\text{CuSO}_4$ ; 0,01M  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; izopropylalkohol; silikagél; indikátor tymolová modrá; indikátor fenolftaleín; deionizovaná voda.

## Postup:

### 1. Dôkaz elektroosmotického vplyvu

Ako modelová vzorka pôdy sa použije jemný silikagél (napr. typ používaný na prípravu vrstvy v chromatografii), z ktorého sa naváži v malej plastovej miske približne 1,5 g. Podobné misky, v ktorých sa navažujú vzorky modelovej pôdy sa použijú aj na realizovanie experimentu. Na celý povrch modelovej pôdy sa pridá rovnomerne po kvapkách 2-3 ml 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ako podporný elektrolyt pre zvýšenie elektrickej vodivosti. *Pre lepšie pozorovateľné účinky možno použiť namiesto silikagélu kaolín (hydratovaný kremičitan hlinitý) a v tom prípade sa pridá 1 ml 0,1M roztoku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .*

Výsledná zmes sa premieša sklenenou tyčinkou, aby sa vytvorila homogénna pastovitá hmota. Do pripravenej simulovanej pôdy sa na jednej strane misky vloží kúsok drôtu z nehrdzavejúcej ocele, ktorý bude slúžiť ako anóda (možno použiť aj Pt alebo Pb, prípadne bežnú kancelársku sponku). Na opačnú stranu misky sa vloží bežná kancelárska sponka, ktorá bude slúžiť ako katóda (dobre fungujú aj elektródy zo železa alebo grafitu). Schéma zostavenia aparatury je znázornená na Obr. 9.



**Obr. 9:** Schéma aparatury pre elektrokinetické spracovanie pôd.

Elektrody sa pripoja ku zdroju jednosmerného prúdu (alebo 9V batérii). Anóda sa pripojí na kladný pól a katóda (kancelárska sponka) k zápornému pólu elektrického zdroja pomocou krokosvoriek. V priebehu niekoľkých minút sa voda nahromadí na povrchu okolo katódy v dôsledku elektroosmotického pohybu vody. Aby bol efekt zreteľnejší, môže sa pridať aj niekoľko kvapiek pH indikátora. Voda vychádzajúca z okolia katódy je zásaditá v dôsledku produkcie  $\text{OH}^-$  počas elektrolyzy vody a indikátor ako je fenolftaleín poskytuje silne červené sfarbenie (možno použiť aj iné vhodné indikátory). Oblasť okolo anódy sa zároveň bude javiť ako suchšia.

## 2. Dôkaz vzniku a pohybu kyslých a zásaditých zón (frontov)

V rámci tohto experimentu budú zložky zmesi kladných iónov  $\text{Cu}^{2+}$  a záporných iónov  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  oddelené migráciou v dôsledku pôsobenia elektrického poľa.

Do malej plastovej misky sa odváži približne 1,5 g jemného silikagélu (modelová pôda). Do tejto modelovej pôdy sa vložia rovnaké elektrody ako v predošlom experimente a následne sa po kvapkách do nej pridajú 2-3 ml 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Rovnakým spôsobom sa pridá dostatok kvapiek roztoku indikátora tymolovej modrej tak, aby bol celý povrch sfarbený mierne na žltá. Roztok tymolovej modrej sa pripraví rozpustením 1 mg kryštalického indikátora v 1 ml izopropylalkoholu, ktorý sa zriedi na objem 10 ml deionizovanou vodou. Elektrody sa pripoja rovnakým spôsobom na elektrický zdroj ako v predošlom experimente.

V priebehu niekoľkých minút by sa v blízkosti anódy mala objaviť červená škvrna a okolo katódy modré sfarbenie. V tomto bode môže byť potrebné pridať ešte ďalšiu dávku indikátora na zlepšenie viditeľnosti farieb. Farebné zmeny (koncové body) tymolovej modrej sú pH 1,2 - červená; 2,8 - žltá; 9,2 - modrá. Po niekoľkých minútach je možné sledovať posun farebných škvŕn, ktorý demonštruje pohyb kyslých a zásaditých zón v dôsledku pôsobenia elektrického poľa.

## 3. Dôkaz migrácie kovových iónov

Do malej plasovej misky sa odváži približne 1 g jemného silikagélu. Po kvapkách sa do modelovej pôdy pridajú 2 ml zeleného roztoku 0,1M v  $\text{CuSO}_4$  a 0,01M v  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

**Pozor:** Cr(VI) zlúčeniny sú vysoko toxické a môžu byť karcinogénne.

Do pôdy sa umiestnia elektródy a pripoja sa k zdroju jednosmerného prúdu, podobne ako je to uvedené v predošlom experimente. V priebehu niekoľkých minút sa dá na oboch elektródach pozorovať bublanie v dôsledku vývoja  $H_2$  a  $O_2$  (ak nie je pozorovaná žiadna aktivita, pridá sa 1 ml roztoku síranu sodného). Súčasne s vývojom plynov na anóde vznikajú žltooranžové škvrny a na katóde modré škvrny, čo poukazuje na elektromigráciu aniónov a kationov.

Túto demonštráciu možno vykonať aj s použitím  $KMnO_4$  namiesto  $K_2Cr_2O_7$ , aby sa znížila toxicita použitej vzorky. Experiment však zaberie viac času a výsledky nie sú také výrazné. Zvyšky obsahujúce chróm sa zachytávajú do vhodnej odpadovej nádoby.

## Vyhodnotenie:

### 1. Dôkaz elektroosmotického vplyvu

Materiál katódy \_\_\_\_\_

Materiál anódy \_\_\_\_\_

Zdroj energie \_\_\_\_\_

Použitie napätie \_\_\_\_\_ V

Účinok okolo anódy \_\_\_\_\_

Účinok okolo katódy \_\_\_\_\_

Použitý indikátor \_\_\_\_\_

### 2. Dôkaz vzniku a pohybu kyslých a zásaditých zón (frontov)

Materiál katódy \_\_\_\_\_

Materiál anódy \_\_\_\_\_

Zdroj energie \_\_\_\_\_

Použitie napätie \_\_\_\_\_ V

Účinok okolo anódy \_\_\_\_\_

Účinok okolo katódy \_\_\_\_\_

Použitý indikátor \_\_\_\_\_

### 3. Dôkaz migrácie kovových iónov

Materiál katódy \_\_\_\_\_

Materiál anódy \_\_\_\_\_

Zdroj energie \_\_\_\_\_

Použitý napätie \_\_\_\_\_ V

Použitý farebný anión \_\_\_\_\_

Použitý farebný kation \_\_\_\_\_

Účinok okolo anódy \_\_\_\_\_

Účinok okolo katódy \_\_\_\_\_

### Úloha 4: Elektrochemická úprava plyných znečisťujúcich látok

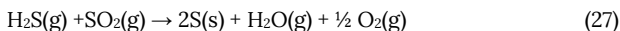
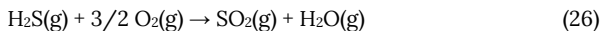
#### Teoretický úvod:

Elektrochemické remediačné metódy vyžadujú iónovo vodivé médium, ktoré bude plniť funkciu oxidácie alebo redukcie znečisťujúcich látok. Z tohto dôvodu musia byť plynne zmesi najskôr absorbované vo vodných roztokoch, v ktorých sa budú ďalej upravovať. To sa dá dosiahnuť buď použitím absorpčného média vo vnútri elektrochemického článku (**proces s vnútorným článkom**), alebo absorbovaním plynu a následným prenesením absorpčného média do elektrochemického článku na spracovanie (**proces vonkajšieho článku**). V elektrochemických procesoch môžu znečisťujúce látky podstúpiť prenos elektrónov na povrchu elektródy (**priama elektrolýza**) alebo môžu byť elektróny prenášané na/z elektródy pomocou nosiča elektrónov alebo mediátora (**nepriama elektrolýza**).

Sírovodík je znečisťujúcou látkou produkovanou v značných množstvách redukciou síranov v organicky bohatom (anaeróbnom) prostredí v rámci:

- procesov odsírenia palív,
- operácií získavania ropy,
- procesov splyňovania/skvapalňovania uhlia atď.

Často sa spracováva pomocou absorpcie rôznymi amínami v zásaditých pracích roztokoch, čím sa môže prací roztok regenerovať. Získa sa tak koncentrovaný  $\text{H}_2\text{S}$ , ktorý ale vyžaduje ďalšie spracovanie. Alternatívne možno použiť aj tzv. **Clausov proces** (26, 27):

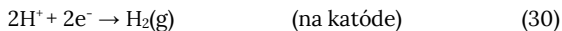
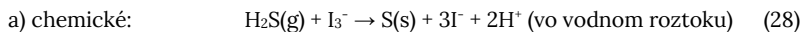


To má za bežných okolností viacero nevýhod:

- vodíkom sa v podstate plytvá, pretože sa z neho produkuje  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- sú vyžadované vysoké teploty a katalyzátory,
- je potrebná predbežná úprava na separáciu sprievodných uhlíkovodíkov a  $\text{H}_2$
- vyžaduje sa dodatočná úprava (Clausov proces premieňa 90 – 98 % pôvodného obsahu  $\text{H}_2\text{S}$ ).

V rámci laboratórneho cvičenia bude  $\text{H}_2\text{S}$  produkováný a zároveň absorbovaný elektrochemickou reakciou, pričom sulfidové ióny budú oxidované chemickým oxidantom (mediátorom) na elementárnu síru. Potom sa na katóde elektrolytického článku bude produkovať elementárny vodík a na anóde sa súčasne regenerovať oxidant. Konečným výsledkom je rozklad znečisťujúcej látky ( $\text{H}_2\text{S}$ ) na zložky v ich čistých a ďalej využiteľných elementárnych formách.

Reakcie prebiehajúce v rámci laboratórneho cvičenia sú (28-30):



**Prístroje a pomôcky:** kadičky s objemom 20 ml; 2 ml odmerná pipeta; 5 ml odmerná pipeta; Beralove pipety; filtračný papier; lievik; platinová elektróda; olovená elektróda; grafitová elektróda; krokosvorky; 9V batéria alebo AC/DC zdroj.

**Chemikálie:**  $\text{H}_2\text{S}$ ; 0,25M KI; 0,05M  $\text{I}_2$ ; 0,05M HCl; 6M HCl; ZnS; deionizovaná voda.

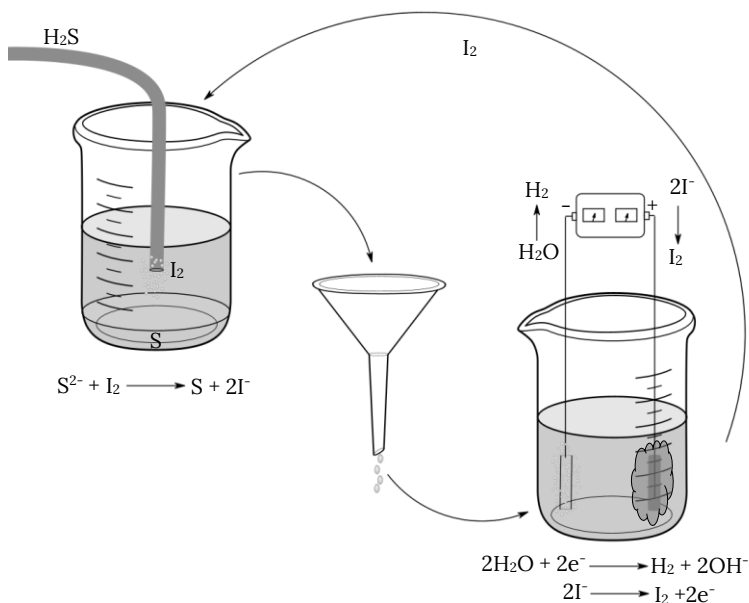
### Postup:

Tento experiment pozostáva z dvoch krokov (Obr. 10):

**1. Krok chemickej oxidácie,** kde sa  $\text{H}_2\text{S}$  (alebo sulfid v roztoku) oxiduje pomocou  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$

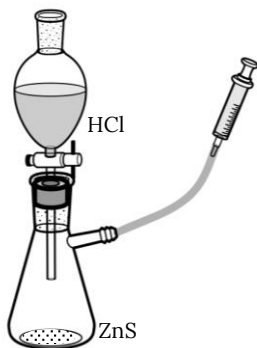
**2. Krok elektrochemickej regenerácie  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$**  oxidáciou  $\text{I}^-$  so súčasnou redukciou  $\text{H}^+$  na  $\text{H}_2$ .

Za miešania sa pripraví zásobný roztok tak, aby bol zložený z 0,25M v KI; 0,05 M v  $\text{I}_2$  a 0,05M v HCl (tzv. **čistiaci roztok**). Do 3 ml kónickej vialky sa odpipetujú 2 ml tohto roztoku. Proces produkcie  $\text{H}_2\text{S}$  sa vykonáva v digestóriu. Jeho produkcia sa realizuje pridaním 2-3 ml 6M HCl ku 0,11 g ZnS v 30 resp. 60ml injekčnej striekačke prípadne sa realizuje v aparátúre znázornenej na Obr. 11. Alternatívne je možné použiť koncentrovaný roztok sulfidu amónneho, z ktorého sa pridá pomaly po 5 až 7 kvapiek do čistiaceho roztoku, kde nahrádza prítomnosť  $\text{H}_2\text{S}$ .



**Obr. 10:** Nepriama elektrochemická úprava  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Upozornenie:**  $\text{H}_2\text{S}$  je veľmi jedovatý plyn. Viaže sa na hemoglobín namiesto kyslíka, a tým bráni jeho zachytávaniu a transportu. Môže viesť k intoxikácii (a v extrémnych prípadoch dokonca k smrti). Jeho príprava a použitie musí prebiehať v digestore. S roztokmi sulfidov sa zaobchádza rovnako.



**Obr. 11:** Schéma aparatury na produkciu  $\text{H}_2\text{S}$ .

V priebehu niekoľkých minút nastane výrazná zmena farby v dôsledku oxidácie iónov  $\text{S}^{2-}$  pôsobením  $\text{I}_2$  (alebo  $\text{I}_3^-$  iónmi), čím sa vytvorí suspenzia žltej elementárnej síry a bezfarebná oblasť s iónmi jodidu. Vzniknutá suspenzia sa prefiltruje cez veľmi jemný

filtračný papier a filtrát sa zachytí v 10 ml kadičke. Ten bude slúžiť ako prídavok do elektrochemického článku pre elektrochemickú časť experimentu.

Filtrát bude elektrolyzovaný pomocou 9V batérie alebo s použitím laboratórneho zdroja energie. Za týmto účelom sa do roztoku ponoria dve elektródy (napr. z platiny, olova alebo grafitu). Treba zamedziť ich vzájomnému fyzickému kontaktu. Každá z elektród sa pripojí pomocou krokosvoriek k výstupu napájacieho zdroja a zdroj sa zapne. Ak sa používa regulovaný zdroj energie je potrebné udržiavať napätie medzi 1-3 V.

Ak sa používa grafit ako elektróda je nutné udržiavať napätie čo najnižšie (aby bola viditeľná zmena farby popísaná nižšie v postupe). Grafit použitý ako anóda sa môže rozpadnúť na kúsky v dôsledku produkcie  $O_2$ , ktorý difunduje do bazálnych častí a vedie k ich prasknutiu. Ak sa zaznamená v okolí aparatury zápach podobný chlóru, je potrebné znížiť aplikovaný potenciál, pretože chloridové ióny z HCl prítomného v roztoku sú oxidované až na plynný chlór.

Po krátkom čase dôjde k výraznej zmene farby v blízkosti anódy (zmení sa späť na tmavohnedú) ako dôsledok reoxidácie  $I^-$  iónov späť na  $I_2$  alebo  $I_3^-$ . Na katóde sa súčasne produkuje vodík s vysokou čistotou, ktorý sa môže zachytávať a prípadne testovať tradičným spôsobom. Roztok jódu je zároveň pripravený na opätovné použitie v procese oxidácie sulfidu.

### Vyhodnotenie:

1. Pôvodná farba roztoku \_\_\_\_\_
2. Móly sulfidu použitého v injekčnej striekačke \_\_\_\_\_ molov
3. Teoretický počet mólov vyrobeného plynu \_\_\_\_\_ molov
4. Móly použitého jódu \_\_\_\_\_ molov
5. Farba vodnej zmesi po prebublávaní plynu  $H_2S$  \_\_\_\_\_
6. Farba pozorovaná na anóde počas elektrolýzy \_\_\_\_\_
7. Farba pozorovaná na katóde počas elektrolýzy \_\_\_\_\_

## 5.2. Chemická oxidácia a redukcia kontaminantov

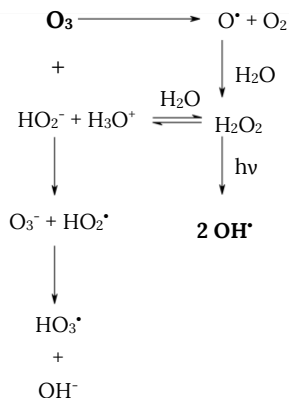
### Úloha 5: Chemická mineralizácia polutantov pomocou Fentonovej reakcie

#### Teoretický úvod:

Pri remediácii životného prostredia sa používajú rôzne metódy sanácie znečisťujúcich látok, ktoré so sebou nesú svoje rôzne špecifiká a prekážky. Tieto negatíva je možné v mnohých prípadoch eliminovať použitím peroxidu vodíka, ktorý je schopný samorozkladu za vzniku silného oxidačného medziproduktu akým je hydroxylový radikál  $\cdot\text{OH}$ .

**Pokročilé oxidačné procesy** (Advanced oxidation processes – AOP) je označenie skupiny procesov, ktorých spoločnou charakteristikou je práve využitie vlastností  $\cdot\text{OH}$  radikálov na rozklad komplexných organických zlúčenín, ktoré sú za bežných okolností biologicky veľmi ťažko rozložiteľné.

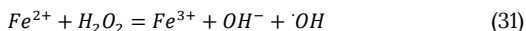
**Hydroxylový radikál** ( $\cdot\text{OH}$ ) predstavuje neselektívny oxidačný radikál s veľmi vysokým štandardným potenciálom (približne 3V), čo mu poskytuje výborné oxidačné charakteristiky a môže tak oxidovať prakticky akúkoľvek existujúcu organickú látku, ale aj mnohé anorganické látky a dokonca aj mikroorganizmy. Na produkciu tohto radikálu je možné použiť fyzikálne (napr. ultrazvuk) alebo fotochemické procesy.



**Obr. 12:** Produkcia OH radikálov fotolýzou ozónu a peroxidu vodíka.

Ako jeden z dôležitých zdrojov  $\cdot\text{OH}$  radikálov pre pokročilé oxidačné procesy je rozklad peroxidu vodíka vplyvom UV žiarenia (Obr. 12), a to aj napriek tomu, že pomerne slabo absorbuje slnečné žiarenie a tvorba radikálov týmto procesom je pomalá. Samotný peroxid vodíka sa bežne používa ako oxidačné, ale aj redukčné činidlo v závislosti od redoxného potenciálu znečisťujúcej látky, ktorá sa má rozkladať. Dôležitou reakciou, pri ktorej sa produkujú  $\cdot\text{OH}$  radikály je reakcia medzi  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  (známa ako **Fentonova reakcia**), ktorá je daná nasledovnou chemickou reakciou (31):





Ďalšou metódou pre ich produkciu je fotoasistovaný proces, pri ktorom sa generuje  $\text{H}_2\text{O}_2$  vo vodnom roztoku na povrchu osvetleného polovodičového materiálu (napr. ZnO), ktorý vytvára Fentonove činidlo po pridaní iónu  $\text{Fe}^{2+}$ .

Uvedené laboratórne cvičenie demonštruje ako môže byť vybraná modelová znečisťujúca látka, predstavujúca nebezpečný odpad (napr. organické farbivo rodamín B) mineralizovaná (premenená na neškodné chemické druhy ako  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ ) pomocou oxidácie prebiehajúcej v prítomnosti  $\text{H}_2\text{O}_2$  za rôznych podmienok. Toto farbivo bolo zvolené ako modelový polutant kvôli jeho odolnosti voči degradácii UV svetlom. Zmes  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$  (Fentonovo činidlo) je vysoko oxidujúca, rovnako ako  $\text{H}_2\text{O}_2$ , keď sa používa v kombinácii s UV žiarením. Výsledkom bude zmena pozorovateľná voľným okom resp. prístrojovým vybavením, vďaka ktorej bude možné porovnať účinok nasledujúcich látok alebo podmienok: samotný  $\text{Fe}^{2+}$ ; samotný  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$  (Fentonovo činidlo); slnečné svetlo a  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{slnečné svetlo}$ .

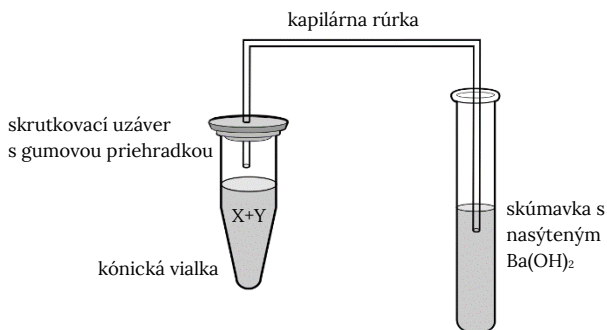
**Prístroje a pomôcky:** 1 ml odmerná pipeta; 2 ml odmerná pipeta; 3 ml kónické vialky so závitovým uzáverom a gumovou priehradkou; byrety s objemom 2 ml; Beralove pipety; sklenené kapiláry; skúmavky; odmerné banky; UV lampa; spektrofotometer alebo kolorimeter; analytické váhy; ochranné pomôcky.

**Chemikálie:**  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; 0,02M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,003 % rodamín-B;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; deionizovaná voda.

## Postup:

### 1. Príprava aparatury

Najprv je potrebné pripraviť aparaturu, v ktorej budú prebiehať jednotlivé experimenty. Sedem sklenených kapilár sa zahne do U tvaru nahriatím v plameni plynového kahanu a následným opatrným ohnutím do požadovaného tvaru. Pri práci s kapilármi treba pracovať opatrne, nakoľko sa dajú veľmi ľahko zlomiť. Pri manipulácii s nimi je dôležitá aj vhodná ochrana rúk (rukavice prípadne handrička) a ochrana očí. V prípade, ak nie sú k dispozícii sklenené kapiláry je možné na tento účel použiť aj plastové hadičky. Ďalej sa vytvorí malý otvor v strede gumovej prepážky na uzáveroch vialiek tak, aby cez ňu mohla tesne prejsť kapilára (hadička). Každá vialka sa pripája cez pripravenú U-kapiláru (hadičku) k malej 5 cm vysokej skúmavke, ktorá je naplnená roztokom  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  prípadne jeho alternatívou v podobe roztoku  $\text{CaO}$  alebo  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Vialky musia byť jasne označené (A až G). Schéma zapojenia a zostavenia celej aparatury je znázornená na Obr. 13.



**Obr. 13:** Experimentálne usporiadanie testovacej aparatury. X + Y predstavujú činidlá špecifikované v jednotlivých krokoch laboratórneho postupu.

## 2. Plnenie vialiek

V ďalšom kroku sa realizuje plnenie jednotlivých vialiek. Pre tento účel je potrebné pripraviť 10 ml 0,02M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Do každej vialky sa odpipetuje 1 ml tohto roztoku a pridá sa 1 ml deionizovanej vody (Tab. 4). Výnimku tvorí vialka s označením D, kde sa namiesto roztoku kyseliny pridáva ďalší 1 ml deionizovanej vody. Následne sa do vialiek pomocou Pasteurovej pipety pridá 10 kvapiek zriedeného 0,003 % roztoku rodamínu-B.

**Upozornenie:** Rodamín B je riziková látka, ktorá je vysoko toxická a karcinogénna. Zaobchádzajte s ňou opatrne. Zvyšky obsahujúce rodamín B musia byť odovzdané vedúcemu laboratórneho cvičenia!

**Tab. 4:** Zložky obsiahnuté vo vialkách.

| Vialka    | Zložka X                      |                   |                  | Zložka Y                                                                                       |
|-----------|-------------------------------|-------------------|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
|           | 0,02M $\text{H}_2\text{SO}_4$ | Deionizovaná voda | 0,003% Rodamín B | Prídavok                                                                                       |
| A (blank) | 1 ml                          | 1 ml              | 10 kvapiek       | -                                                                                              |
| B         | 1 ml                          | 1 ml              |                  | 15-20 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                                             |
| C         | 1 ml                          | 1 ml              |                  | 10 kvapiek 6-12 % $\text{H}_2\text{O}_2$                                                       |
| D         | -                             | 2 ml              |                  | 10 kvapiek 6-12 % $\text{H}_2\text{O}_2$<br>60 mg $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$    |
| E         | 1 ml                          | 1 ml              |                  | 10 kvapiek 6-12 % $\text{H}_2\text{O}_2$<br>15-20 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| F         | 1 ml                          | 1 ml              |                  | 10 kvapiek $\text{H}_2\text{O}$                                                                |
| G         | 1 ml                          | 1 ml              |                  | 10 kvapiek 6-12 % $\text{H}_2\text{O}_2$                                                       |

### 3. Kvalitatívna časť experimentu

Pre kvalitatívne hodnotenie experimentu sa 5 cm skúmavky určené na zachytávanie  $\text{CO}_2$  vyprodukovaného počas reakcií plnia približne do polovice nasýteným roztokom  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , ktorý v prítomnosti  $\text{CO}_2$  reaguje na nerozpustný biely  $\text{BaCO}_3$ .

**Upozornenie:** Bárnaté soli sú toxické a nesmú sa požiť ani vdýchnuť ich prach!

Skúmavky sa pripoja k vialkám pomocou zhotovených kapilárnych rúrok, ako je znázornené na Obr. 13. Skúmavky na záchyt  $\text{CO}_2$  sa voľne uzavruť parafilmom a ihneď sa pracuje podľa nižšie uvedeného návodu, aby sa zabránilo akejkoľvek významnej absorpcii atmosférického  $\text{CO}_2$ . Príliš tesné uzavretie skúmaviek znemožní plynom z reakčnej nádoby (vialky) prebubľávať do skúmaviek s  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , čo môže viesť k rastu tlaku vo vialke a vytlačeniu gumovej prepážky. Naopak príliš voľné uzavretie skúmaviek môže umožniť prenik atmosférického  $\text{CO}_2$  do roztoku a viesť k chybným výsledkom. Ihneď ich po uzatvorení sa realizuje testovanie nasledovných efektov (Tab. 4):

- **Vialka A (Kontrola)**

Kontrolná vzorka bez prídavku ďalších zložiek.

- **Účinok  $\text{Fe}^{2+}$  (vialka B)**

Experiment sa pripraví pridaním 15–20 mg návažku  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  do vialky B a ihneď sa uzatvorí. Následne sa pozorujú, zaznamenávajú a interpretujú všetky zmeny, ktoré v experimentálnom systéme po 30 minútach nastanú.

- **Účinok  $\text{H}_2\text{O}_2$  (vialka C)**

Experiment sa pripraví pridaním 6–12 % roztoku  $\text{H}_2\text{O}_2$  zriedeného z jeho koncentrovaného roztoku (30 %) vo forme 10 kvapiek do vialky C. Vialka sa ihneď uzavrie a pripojí sa kapilárou ku skúmavke. Následne sa pozorujú, zaznamenávajú a interpretujú všetky zmeny, ktoré v experimentálnom systéme po 30 minútach nastanú.

**Pozor:** Nemanipulujte s  $\text{H}_2\text{O}_2$  bez ochranných prostriedkov, jedná sa oxidačné činidlo.

- **Účinok prídania  $\text{H}_2\text{O}_2$  a iónov  $\text{Mn}^{2+}$  (vialka D)**

Niektoré ióny prechodných kovov (napr.  $\text{Mn}^{2+}$ ) katalyzujú rozklad  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Experiment sa pripraví pridaním 10 kvapiek 6–12 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 60 mg  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  do vialky D. Roztok kyseliny sírovej sa do tejto vialky nepridáva, pretože za veľmi kyslých podmienok je rozklad  $\text{H}_2\text{O}_2$  pomocou  $\text{Mn}^{2+}$  ťažko pozorovateľný. Vialka sa okamžite uzavrie a pripojí sa kapilárou ku skúmavke. Následne sa pozorujú, zaznamenávajú a interpretujú všetky zmeny, ktoré v experimentálnom systéme po 30 minútach nastanú.

- **Účinnok pridania  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{Fe}^{2+}$  – Fentonove činidlo (vialka E)**

Experiment sa pripraví pridaním 10 kvapiek 6–12 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 15–20 mg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  do vialky D. Vialka sa okamžite uzavrie a pripojí kapilárou ku skúmavke. Následne sa pozorujú, zaznamenávajú a interpretujú všetky zmeny, ktoré v experimentálnom systéme po 30 minútach nastanú.

**Upozornenie:**  $\cdot\text{OH}$  radikály sú silné oxidačné činidlá a predpokladá sa ich možná súvislosť s niektorými formami rakoviny. Odporúča sa vykonávať tieto experimenty v uzavretom systéme. Vzhľadom na krátku životnosť týchto radikálov a vzniku lapačov radikálov  $\cdot\text{OH}$  v roztoku s  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (napr. uhličitanové ióny) s vysokou pravdepodobnosťou už po niekoľkých sekundách nehrozí žiadne nebezpečenstvo spojené s takýmito radikálmi.

- **Účinnok slnečného žiarenia (UV) – (vialka F)**

Experiment sa pripraví pridaním 10 kvapiek vody vialky F, aby sa zabezpečil rovnaký celkový objem kvapaliny ako v ostatných vialkách. Vialka sa okamžite uzavrie a pripojí sa kapilárou ku skúmavke. Následne sa pozorujú, zaznamenávajú a interpretujú všetky zmeny, ktoré v experimentálnom systéme po 30 minútach nastanú. Napriek silnej absorpcii UV zložky slnečného žiarenia sklom vialky, množstvo preniknutého UV žiarenia do nej by malo byť dostatočné.

- **Účinnok  $\text{H}_2\text{O}_2$  a slnečného žiarenia (UV) – (vialka G)**

Experiment sa pripraví pridaním 10 kvapiek 6–12 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  do reakčnej vialky G. Vialka sa okamžite uzavrie a pripojí kapilárou ku skúmavke. Následne sa pozorujú, zaznamenávajú a interpretujú všetky zmeny, ktoré v experimentálnom systéme po 30 minútach nastanú.

V prípade experimentov so slnečným žiarením sa môže realizovať aj alternatíva s UV lampou. Zmena sa prejaví výrazne rýchlejšie. V tomto prípade je potrebné experimentálnu zostavu dostatočne odtieniť vhodným tienidlom.

#### 4. Kvantitatívna časť experimentu

Kvantitatívne vyhodnotenie experimentov sa uskutočňuje 2 spôsobmi:

- **gravimetrickým stanovením** vznikutej zrazeniny  $\text{BaCO}_3$  a následným prepočtom na množstvo zachyteného  $\text{CO}_2$  v tejto zrazenine. Stanovené hmotnosti sa zaznamenajú do tabuľky a diskutujú.
- **spektrofotometrickým stanovením** – na základe zosnímania absorpčného spektra roztoku rodaminu A vo vialke A, ktorá slúži ako kontrolná vzorka kde sa stanoví vlnová dĺžka pre meranie hodnôt absorpcie vzoriek z jednotlivých vialiek z vyššie uvedených postupov. Pred meraním absorpčného spektra sa vyžaduje filtrácia zmesi s veľmi jemným filtračným médiom (napr. 0,45  $\mu\text{m}$ ), ak sa vo vialke nachádza zrazenina. Stanovené hodnoty absorpcie sa potom porovnávajú

s hodnotou nameranou pre kontrolnú vzorku (vialka A) a stanoví sa percentuálny pokles.

**Vyhodnotenie:**

**Výsledky kvalitatívnej analýzy:**

| Vialka | Zmena zafarbenia (áno/nie) | Tvorba plynový bublín (áno/nie) | Tvorba zrazeniny BaCO <sub>3</sub> (áno/nie) |
|--------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------|
| A      |                            |                                 |                                              |
| B      |                            |                                 |                                              |
| C      |                            |                                 |                                              |
| D      |                            |                                 |                                              |
| E      |                            |                                 |                                              |
| F      |                            |                                 |                                              |
| G      |                            |                                 |                                              |

**Výsledky kvantitatívnej analýzy:**

| Vialka | Hmotnosť zrazeniny BaCO <sub>3</sub> [g] | Hmotnosť zachyteného CO <sub>2</sub> [g] | Absorbancia | Pokles absorbancie [%] |
|--------|------------------------------------------|------------------------------------------|-------------|------------------------|
| A      |                                          |                                          |             |                        |
| B      |                                          |                                          |             |                        |
| C      |                                          |                                          |             |                        |
| D      |                                          |                                          |             |                        |
| E      |                                          |                                          |             |                        |
| F      |                                          |                                          |             |                        |
| G      |                                          |                                          |             |                        |

## Úloha 6: Fotokatalytická sanácia znečisťujúcich látok

### Teoretický úvod:

Prirodzené svetlo zohráva dôležitú úlohu ako zdroj energie pre mnohé procesy v životnom prostredí. Spôsob jeho interakcie môže byť:

- **priamy** - svetlo je absorbované záujmovou látkou,
- **nepriamy** - záujmová látka reaguje s medziproduktom (mediátor), ktorý bol predtým excitovaný alebo produkovaný pôsobením svetla.

Prikladmi environmentálne významných javov a procesov, pri ktorých zohráva dôležitú úlohu svetelná energia sú fotosyntéza, fotodisociácia (rozklad organických a anorganických molekúl), fotoprodukcia vysoko reaktívnych radikálov, fotoredoxné reakcie, fotochemický smog atď.

Z pohľadu remediačných procesov je dôležitá **fotokatalýza**, pri ktorej sa na povrchu polovodiča aktivovaného svetlom spúšťajú chemické reakcie. Vo všeobecnosti polovodiče majú špecifickú vlastnosť označovanú ako tzv. **zakázaný pás** (band gap), ktorý predstavuje energetický rozdiel medzi valenčným pásom (kde sa nachádzajú viazané elektróny) a vodivostným pásom (kam môžu elektróny prejsť pri dostatočnom množstve energie). Keď je polovodič vystavený UV a viditeľnému žiareniu, fotóny s energiou rovnajúcou sa alebo väčšou ako je veľkosť jeho zakázaného pásu, excitujú elektróny z valenčného pásu do vodivostného pásu. Tento proces vytvára **voľné elektróny** vo vodivostnom pásme a vytvára tzv. **pozitívnu diery** (prázdne miesto) vo valenčnom pásme. Takto vytvorený pár elektrón-diera môžu redukovať alebo oxidovať rôzne znečisťujúce látky (napr. organické zlúčeniny, anorganické látky, kovové ióny, baktérie).

V oblasti environmentálnych vied sa fotokatalýza používa na odbúravanie organických znečisťujúcich látok prítomných vo vode alebo ovzduší, pričom polovodiče ako **oxid titaničitý** ( $\text{TiO}_2$ ) zohrávajú v tomto procese kľúčovú úlohu. Medzi dôležité charakteristiky  $\text{TiO}_2$  pre environmentálne aplikácie patria nasledovné vlastnosti:

- energia zakázaného pásu (3,2 eV), ktorá je vhodná na excitáciu blízkym UV žiarením (približne 388 nm) poskytovaným Slnkom alebo umelými zdrojmi,
- možnosť úpravy povrchu a dopovanie kovovými iónmi môže rozšíriť jeho absorpčné spektrum,
- reakčná rýchlosť môžu byť relatívne vysoká pri aplikácii polovodiča na veľkom povrchu,
- $\text{TiO}_2$  pôsobí ako katalyzátor a dá sa opakovane použiť.

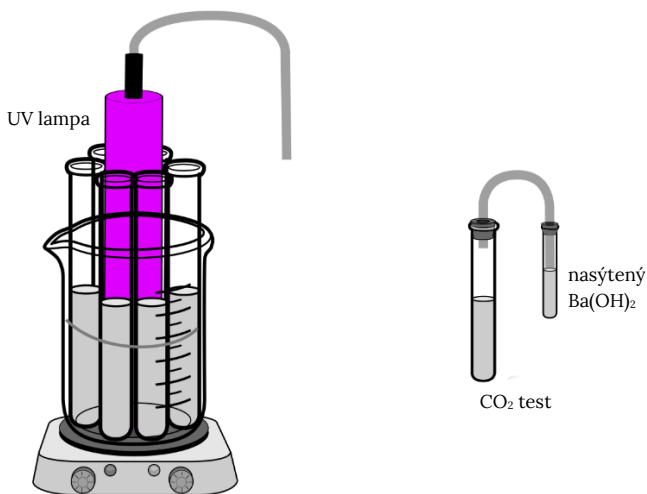
V rámci laboratórneho cvičenia bude realizovaný experiment, v ktorom bude prebiehať súčasne oxidácia organickej zlúčeniny (etanol alebo kyselina citrónová) a redukcia kovového iónu ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Celý proces bude prebiehať fotokatalyticky vo vodnej suspenzii obsahujúcej  $\text{TiO}_2$  ožarovaný UV svetlom.

**Prístroje a pomôcky:** 100 ml kadička; 1 ml pipeta; 2 ml pipeta; Pasteurova pipeta; Beralove pipety; skúmavky (dĺžka 5 cm, vnútorný priemer 5 mm); gumené zátky s otvorom; miešacia tyčinka; silikónové miešadielka; magnetické miešadlo; parafilm; spektrofotometer; kyveta; tienidlo; sklenená kapilárna U-rúrka; UV lampa; 100 mm dlhá kremenná trubica; gumičky.

**Chemikálie:** 0,04M  $\text{CuSO}_4$ ;  $\text{TiO}_2$ ; 96% etanol; 0,33M kyselina citrónová;  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; deionizovaná voda.

### Postup:

Zostaví sa aparátúra pozostávajúca zo zdroja UV svetla okolo, ktorého budú rozmiestnené jednotlivé experimentálne skúmavky (Obr. 14). Ak sa použije miniatúrny zdroj UV žiarenia ako je napr. LED dióda, môže sa umiestniť do kremennej skúmavky. Zdroj UV žiarenia sa obklopí 6 kremennými skúmavkami, ktoré obsahujú rôzne suspenzie, ako je popísané nižšie v rámci postupu. Každá skúmavka sa prekryje parafilmom a celý zväzok sa mechanicky zaistí dvoma gumičkami.



**Obr. 14:** Schematické zostavenie aparátúry pre fotokatalýzu.

Zväzok skúmaviek sa umiestni do 100 ml kadičky položenej na magnetickom miešadle. Do každej skúmavky sa pridá malá miešacia tyčinka (trojuholníkový typ). Pred spustením UV svetla sa treba uistiť, že všetkých šesť miešacích tyčiniek dobre premiešava roztoky v kremenných skúmavkách.

Počas realizácie **kvalitatívneho** experimentu budú jednotlivé skúmavky obsahovať roztok Cu(II), suspenziu TiO<sub>2</sub> a malé množstvo etanolu. V každej skúmavke bude chýbať jedna zložka a podľa toho budú následne interpretované pozorované výsledky. Počas **kvantitatívneho** experimentu sa namiesto prídavku etanolu použije kyselina citrónová a všetky skúmavky budú mať rovnaký obsah jednotlivých zložiek. V priebehu experimentu sa bude meniť len doba ožarovania skúmaviek a množstvo odstráneného Cu(II) sa bude vyhodnocovať ako funkcia času.

**Upozornenie:** UV žiarenie je nebezpečné. Zabráňte vystaveniu akejkoľvek časti tela (najmä oči) umiestnením vhodného tienidla na aparatúru s UV lampou. Pre zvýšenú ochranu prekryte celú zostavu tmavým polyetylénovým vrecom. Sírán mednatý silne dráždi pokožku a sliznice. Zlúčeniny BaCO<sub>3</sub> a Ba(OH)<sub>2</sub> sú jedovaté. Nadmerná expozícia TiO<sub>2</sub> môže spôsobiť fibrózu pľúc a jedná sa o potenciálny karcinogén.

Oxidáciou organickej zlúčeniny vzniká CO<sub>2</sub>. Pre stanovenie jeho produkcie počas testu sa namiesto parafilmu použijú na uzatvorenie kremenných skúmavok jednootvorové gumenné zátky, ktoré sú spojené kapilárnou U-trubicou s malou skúmavkou (5 cm dlhá, 5 mm priemer). Tieto malé skúmavky sa do polovice plnia nasýteným roztokom Ba(OH)<sub>2</sub> ako zachytávačom CO<sub>2</sub> (Obr. 14).

Kyslík vo vzduchu je dobrým zachytávačom elektrónov a mal by byť odstránený zo suspenzií, pretože ako akceptor elektrónov konkuruje Cu(II). Za týmto účelom sa dusík zo zásobnej fľaše niekoľko minút prebubláva do každej skúmavky (okrem jednej, ako je opísané nižšie) a následne sa skúmavky uzavru parafilmom.

### Kvalitatívny postup: Pozorovanie fotokatalytického efektu

Do kadičiek sa pripravia nasledovné zásobné vodné roztoky a suspenzie:

- 50 ml suspenzie obsahujúcej 100 mg TiO<sub>2</sub>,
- 0,04 M roztok CuSO<sub>4</sub>,
- 96 % etanol.

**Tab. 5:** Zložky obsiahnuté v jednotlivých experimentálnych skúmavkách.

| Skúmavka | TiO <sub>2</sub> | Cu(II) | Etanol | N <sub>2</sub> | hν |
|----------|------------------|--------|--------|----------------|----|
| 1        | X                | 2 ml   | 0,5 ml | ✓              | ✓  |
| 2        | 2 ml             | X      | 0,5 ml | ✓              | ✓  |
| 3        | 2 ml             | 2 ml   | X      | ✓              | ✓  |
| 4        | 2 ml             | 2 ml   | 0,5 ml | X              | ✓  |
| 5        | 2 ml             | 2 ml   | 0,5 ml | ✓              | X  |
| 6        | 2 ml             | 2 ml   | 0,5 ml | ✓              | ✓  |



Podľa pokynov v Tab. 5 sa do jednotlivých skúmaviek označených číslami 1-6 dávajú uvedené zložky: zo suspenzie  $\text{TiO}_2$  sa pridávajú 2 ml; z roztoku obsahujúceho ióny  $\text{Cu(II)}$  sa pridávajú 2 ml; a etanol sa pridáva v objeme 0,5 ml. Vo vybraných skúmavkách sa realizuje prebublávanie dusíkom. Skúmavky sa následne prekryjú parafilmom. Aby sa zabránilo prenikaniu svetla do skúmavky č. 5, zabalí sa do Al fólie.

Keď sa nachádzajú všetky zložky v príslušných skúmavkách, spoločne sa zaistia gumičkou a umiestnia do kadičky na magnetické miešadlo. Celá experimentálna zostava sa prekryje tienidlom a zapne sa UV svetlo, ktoré sa nechá pôsobiť približne 10 minút. Po uplynutí tohto času sa svetlo vypne a sleduje sa vzhľad výsledných produktov v každej skúmavke. Výsledky sa zapisujú a interpretujú.

Redukciou  $\text{Cu(II)}$  na  $\text{Cu(I)}$  sa získa reverzibilný, nerozpustný purpurový komplex. Veľmi malé množstvo elementárnej medi sa niekedy môže pozorovať aj ako nános tenkej vrstvy na stenách niektorých kremenných trubíc (medené zrkadlo) alebo na povrchu  $\text{TiO}_2$ , čo je ďalším dôkazom redukcie  $\text{Cu(II)}$ . Tvorba bielej zrazeniny v malých (voliteľných) skúmavkách s  $\text{Ba(OH)}_2$  potvrdzuje produkciu  $\text{CO}_2$  ako výsledok fotokatalytickej oxidácie organickej molekuly.

### **Kvantitatívny postup: Pozorovanie odstraňovania $\text{Cu(II)}$ ako funkcie času.**

Najprv sa do kadičiek pripraví nasledovné vodné roztoky a suspenzie:

- a) 50 ml suspenzie obsahujúcej 100 mg  $\text{TiO}_2$ ,
- b) 0,33 M roztok kyseliny citrónovej,
- c) 0,04 M roztok  $\text{CuSO}_4$ .

Postup prípravy je podobný ako pri kvalitatívnej analýze s tým, že tentokrát sa pridajú 2 ml suspenzie  $\text{TiO}_2$  do všetkých šiestich skúmaviek spoločne s 0,8 ml roztoku kyseliny citrónovej a 2 ml roztoku  $\text{CuSO}_4$ . Keď sú všetky zložky nadávkované, skúmavky sa nechajú prebublávať dusíkom a prekryjú sa parafilmom. Spoločne sa zaistia gumičkou a umiestnia do kadičky na magnetické miešadlo. Po zatínení celej aparatury sa zapne UV svetlo a nechá pôsobiť po dobu 10 minút. Po uplynutí tohto času sa vypne a pipetou sa odoberie obsah skúmavky č. 1. Celá aparatura sa opäť prikryje a znovu sa spustí UV svetlo. Obsah skúmavky č. 1 sa čo najrýchlejšie prefiltruje cez jemný filter (pomocou injekčnej striekačky s 0,45  $\mu\text{m}$  filtrom) a následne sa analyzuje úbytok  $\text{Cu(II)}$  pomocou kolorimetra alebo spektrofotometrom pri 810 nm. Rovnaký postup sa opakuje aj so zvyšnými piatimi skúmavkami s tým, že sa postupne analyzujú v 10 minútových intervaloch po predošlej skúmavke.

Ako dôkaz, že na tento proces je potrebné svetlo, je realizovaný aj samostatný experiment so skúmavkou obalenou nepriepustnou Al fóliou za rovnakých podmienok (skúmavka 0). Táto vzorka sa následne analyzuje rovnakým spôsobom ako ostatné roztoky zo skúmaviek vystavených UV svetlu. Na základe získaných stanovení je možné vykonať ich vzájomné porovnanie. Na sledovanie odstraňovania  $\text{Cu(II)}$  nie je potrebné

zostrojiť kalibračný graf, pretože pre výpočet sa používajú iba normalizované absorbancie (t.j.  $A_t/A_0$ , kde  $A_t$  je absorbancia v čase  $t$  a  $A_0$  je počiatočná absorbancia). Pre stanovenie rozsahu odstránenia je potrebné zostrojiť graf poklesu normalizovanej absorbancie Cu(II) ako funkcie času.

Po dokončení kvalitatívnych a kvantitatívnych experimentov sa jednotlivé vzorky môžu nechať prebublávať čistým kyslíkom do purpurovej suspenzie obsahujúcej Cu(I)-TiO<sub>2</sub> a v priebehu niekoľkých minút sa dá pozorovať zmena farby späť na svetlomodrú v dôsledku opätovnej oxidácie a rozpúšťania Cu<sub>(ads)</sub><sup>+</sup>, ktorá sa premení na Cu<sub>(aq)</sub><sup>2+</sup>. Ak nie je k dispozícii čistý kyslík je možné použiť aj vzduch. Fotokatalyzátor sa môže z roztoku opätovne získať filtráciou cez 0,45 µm membránový filter. Pôsobenie kyslíka je jeden z dôvodov, prečo sa musí filtračný krok uvedený v kvantitatívnom postupe realizovať rýchlo, aby sa zabránilo opätovnému rozpusteniu kovu. Preto sa vzorky prebublávajú plynným dusíkom (odstránenie vzduchu) na začiatku experimentu.

### Vyhodnotenie:

#### Kvalitatívny postup:

Zapište a interpretujte svoje pozorovania pre každú skúmavku.

| Skúmavka | Fyzikálne pozorovania | Interpretácia |
|----------|-----------------------|---------------|
| 1        |                       |               |
| 2        |                       |               |
| 3        |                       |               |
| 4        |                       |               |
| 5        |                       |               |
| 6        |                       |               |

#### Kvantitatívny postup:

Absorbancia pred aplikovaním UV žiarenia -  $A_0$ : \_\_\_\_\_

Tabuľka výsledkov:

| Skúmavka | Absorbancia (po ožiarení a filtrácii) | $A_t/A_0$ |
|----------|---------------------------------------|-----------|
| 0        |                                       |           |
| 1        |                                       |           |
| 2        |                                       |           |
| 3        |                                       |           |
| 4        |                                       |           |
| 5        |                                       |           |
| 6        |                                       |           |

Zakreslite jednotlivé experimentálne body  $A_t / A_0$  do grafu. Vytvorte rovnicu rýchlosti odstraňovania a interpretujte ju.

## Úloha 7: Oxidácia kovových iónov vzduchom

### Teoretický úvod:

Oxidačný stav chemickej látky je často zodpovedný za jej environmentálne správanie. Napríklad je dobre známe, že zlúčeniny As(III) majú tendenciu byť veľmi toxické, zatiaľ čo pre ich viac oxidovanú formu As(V) platí presný opak. Na druhej strane ióny Cr(VI) (vo forme chrómanu alebo dichrómanu) sú toxické a vysoko mobilné, zatiaľ čo ióny Cr(III) sú oveľa menej toxické a ľahko sa imobilizujú v podobe zodpovedajúceho hydroxidu.

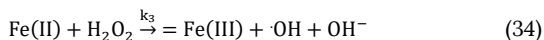
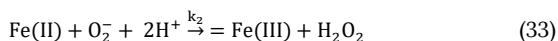
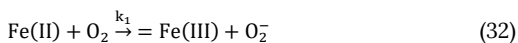
Prírodné alebo antropogénne procesy môžu často spôsobovať zmenu oxidačného stavu. Napríklad redoxný stav železa závisí od prítomnosti dikyslíka, svetla a biokatalyzátorov. Zlúčeniny železa sú kľúčovými zložkami hydrosféry z niekoľkých dôvodov:

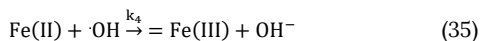
- sú prítomné prakticky v každom vodnom útvare a nádrži podzemnej vody na svete,
- zohrávajú kľúčovú úlohu v niekoľkých prírodných chemických procesoch, ako je ich reakcia s  $\text{H}_2\text{O}_2$  za vzniku vysoko oxidujúcich hydroxylových radikálov,
- môžu byť kritické v určitých biologických procesoch (napríklad pri raste fytoplanktónu pri eutrofizácii a v mikrobiálnych cykloch).

Termodynamickú stabilitu Fe(II) pri rôznych podmienkach pH a potenciálu možno predpovedať z Latimerovho, Frostovho alebo Pourbaixovho diagramov. Fe(II) je stabilný v anoxickej vode (t.j. vo vode bez oxidačných podmienok), ale prítomnosť kyslíka vedie posunu rovnováhy smerom k Fe(III) a reaktívnym formám kyslíka. Takéto druhy Fe(III) majú nízku rozpustnosť a prirodzene vytvorený hydratovaný oxid železitý je schopný ľahko adsorbovať iné prítomné stopové kovy, čím sa znižuje ich koncentrácia. V praxi sa cielene podporuje biologická oxidácia podzemnej vody, aby sa vytvorili nerozpustné druhy Fe(III), ktoré možno ľahko odstrániť mechanickými prostriedkami.

Na druhej strane Fe(II) je viac rozpustnejší a mobilnejší ako Fe(III) čo predstavuje hlavný problém, pretože biologická dostupnosť železa silne závisí od jeho rozpustnosti. Svetlom indukovaná redukcia Fe(III) prispieva k tvorbe Fe(II) v rôznych typoch vôd. Fe(II) je tiež prevládajúcou formou rozpusteného železa v aerosóloch (ako je hmla) najmä pri nízkom pH a jeho oxidácia za takýchto podmienok (bez prítomnosti katalyzátorov) môže mať polčasy rozpadu rádovo až dva mesiace.

Mechanizmus oxidácie Fe(II) molekulárnym kyslíkom je známy ako Haber-Weissov mechanizmus a možno ho popísať sledom nasledovných chemických reakcií (32-35):





Niektoré z týchto reakcií sú kineticky obmedzené, a preto rovnováhy medzi oxidačnými stavmi železa(II) a železa(III) v reálnych situáciách závisia od rýchlosti ich vzájomnej konverzie. Z mechanizmu opísaného rovnicami 32 až 35 sa ukázalo, že vyjadrenie rýchlosti je (36):

$$\frac{-d[\text{Fe(II)}]}{dt} = 2k_1[\text{O}_2][\text{Fe(II)}] + 2k_3[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe(II)}] \quad (36)$$

a ak sa predpokladá, že  $[\text{O}_2]$  a  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  sú konštantné, potom (37):

$$\frac{-d[\text{Fe(II)}]}{dt} = k_{app}[\text{Fe(II)}] \quad (37)$$

kde  $k_{app}$  je rýchlostná konštanta prvého rádu, ktorá zahŕňa koncentrácie  $\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Rýchlosť a rozsah oxidácie Fe(II) ovplyvňuje aj niekoľko ďalších faktorov. Napríklad v prítomnosti bikarbonátových iónov (z rozpustenia atmosférického  $\text{CO}_2$ ) sa ukázalo, že táto rýchlosť je (38):

$$\frac{-d[\text{Fe(II)}]}{dt} = 2k_1[\text{O}_2][\text{Fe(II)}][\text{OH}^-]^2 \quad (38)$$

Špeciácia Fe(II) je kľúčovým parametrom ovplyvňujúcim túto rýchlosť. Je tiež známe, že prítomnosť niektorých anorganických a organických ligandov podstatne ovplyvňuje rýchlosť oxidácie, ako aj baktérie a prítomnosť pevných častíc Fe(III), ktoré podporujú autokatalytickú oxidáciu Fe(II).

V rámci laboratórneho cvičenia sa bude skúmať vplyv pH na oxidáciu Fe(II) prebublávaním vzduchu cez roztoky Fe(II) pri rôznych hodnotách pH. V prvej časti je opísaný kvalitatívny experiment zameraný na preukázanie vplyvu pH na produkciu zrazeniny Fe(III). V druhej časti sa uskutoční kvantitatívny experiment súčasným prebublávaním vzduchu cez sériu roztokov Fe(II) pri rôznych hodnotách pH a množstvo Fe(II) zostávajúce v každom roztoku na konci experimentu sa analyzuje potenciometrickou titráciou.

**Prístroje a pomôcky:** pH meter s ORP; akváriové čerpadlo; 10 cm Tygon trubica; 1 ml pipeta; 2 ml pipeta; Beralove pipety; 10 cm skúmavky; magnetické miešadlo; gumené zátky; 5 ml kadička; 0,45  $\mu\text{m}$  striekačkové filtre; 10 ml injekčná striekačka; laboratórny stojan;

**Chemikálie:** 0,05M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 1M KSCN; 0,01M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; koncentrovaná HCl; 2M HCl; 2M NaOH; 5M NaOH; 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,01M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,05M  $\text{KMnO}_4$ ; deionizovaná voda

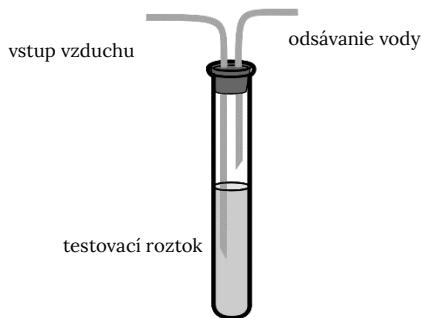
**Upozornenie:**  $\text{FeSO}_4$  je škodlivý. Nedotýkajte sa ho holými rukami ani nevdychujte jeho prach. Akýkoľvek roztok obsahujúci kyanid napr. hexakynoželezitan (III), hexakynoželezitan (II), by mohol potenciálne uvoľňovať vysoko toxické kyanidové výpary v prítomnosti silnej kyseliny. Pracujte s nimi v digestore.

### Postup:

#### 1. Kvalitatíva časť experimentu

Pripraví sa 4 - 5 ml 0,05M roztoku  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , z ktorého sa do malej skúmavky odoberie 0,5 ml a pridajú sa dve kvapky 2M HCl. Potom sa otestuje prítomnosť  $\text{Fe(III)}$  iónov pridaním jednej alebo dvoch kvapiek 1M roztoku KSCN. Slabá hnedá farba svedčí o neprítomnosti iónov  $\text{Fe(III)}$ . Odoberie sa ďalších 0,5 ml pripraveného 0,05M roztoku  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , ku ktorému sa pridajú dve kvapky 2M HCl a 1-2 kvapky zriedeného 0,1M  $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ . Vytvorená bielo-modrá zrazenina (Everittova modrá) svedčí o neprítomnosti iónov  $\text{Fe(III)}$  a prítomnosti iónov  $\text{Fe(II)}$ .

Zvyšný roztok  $\text{FeSO}_4$  (približne 3 ml) sa potom rozdelí na dve rovnaké časti a umiestni sa do dvoch 10 cm skúmaviek (skúmavky 1 a 2). Po kvapkách sa pridá sa 2M roztok  $\text{NH}_4\text{OH}$  do skúmavky 1, kým sa nevytvorí zelená zrazenina hydroxidu železitého (približne pri pH 5). Potom sa cez oba roztoky prebubláva vzduch (pomocou akváriovej pumpy) po dobu 15 minút alebo dovtedy, kým zrazenina v skúmavke 1 nezmení farbu na oranžovo-hnedú (Obr. 15).



**Obr. 15:** Experimentálne usporiadanie pre kvalitatívne pozorovanie oxidácie  $\text{Fe}^{2+}$  iónov vzduchom.

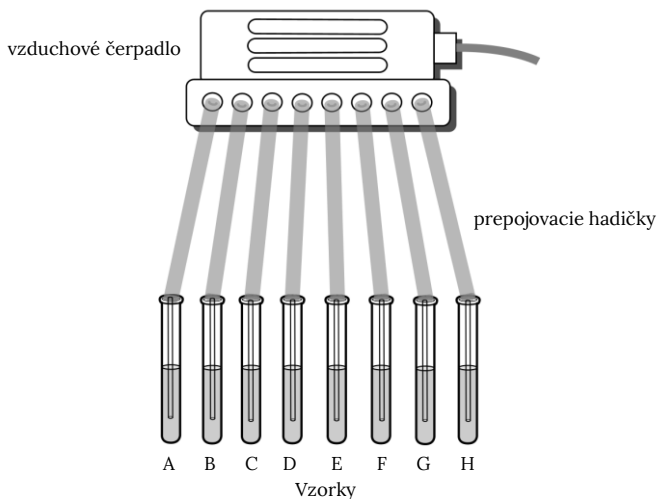
Ďalej sa zmes v skúmavke 1 odstredí v centrifúge približne 2 minúty a odstráni sa supernatant. Vzniknutá zrazenina sa premyje pridaním 3-4 ml deionizovanej vody a znova sa odstredí. Tekutý supernatant sa opäť odstráni a k zrazenine sa pridajú 2 ml koncentrovanej HCl. Táto zmes sa zahrieva vo vodnom kúpeli, kým sa zrazenina úplne nerozpustí a skúmavka sa nechá voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu. Po ochladení sa odoberie 1 ml z tohto roztoku (mal by mať žltu-oranžovú farbu) a testuje sa

na prítomnosť  $\text{Fe(III)}$  iónov, ako je opísané vyššie v postupe. Červená farba s roztokom KSCN a intenzívne modrá zrazenina s  $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$  svedčia o prítomnosti iónov  $\text{Fe(III)}$ .

Rovnaké testy sa vykonávajú aj s roztokom získaným v skúmavke 2. Slabá červená farba s KSCN naznačuje, že tu sú prítomné určité  $\text{Fe(III)}$  ióny, aj keď v koncentrácii oveľa nižšej ako v skúmavke 1. Podobný výsledok sa získa testom s  $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ , kde malé množstvo modrej zrazeniny indikuje prítomnosť len veľmi nízkej koncentrácie  $\text{Fe(III)}$ .

## 2. Kvantitatívna časť experimentu - kvantitatívne stanovenie oxidácie $\text{Fe(II)}$ molekulárnym kyslíkom a jeho zrážanie s $\text{Fe(III)}$

Pripraví sa niekoľko skúmaviek, z ktorých každá obsahuje 3 ml 0,05M roztoku  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  pri rôznom pH s hodnotami medzi 2 a 12. Úprava pH v každej skúmavke sa vykonáva pomocou prídavku najmenšieho možného objemu 0,01 až 5M NaOH alebo 0,1 až 0,01M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a následným doplnením na konečný objem 4 ml (v roztokoch s pH 7 až 8 sa začne tvoriť zrazenina). K vzduchovému akváriového čerpadla, ktoré je vybavené viacnásobným výstupom sa pripojí samostatne každá skúmavka s roztokom železa (Obr. 16).



**Obr. 16:** Experimentálne usporiadanie aparatúry na oxidáciu iónov  $\text{Fe}^{2+}$  vzduchom pri rôznych hodnotách pH.

Vzduch sa prebubláva cez všetky roztoky po dobu 10 až 15 minút. Potom sa z každej skúmavky prefiltruje približne 2,5 ml vzorky cez 0,45  $\mu\text{m}$  membránový filter alebo veľmi jemný filtračný papier. Z výsledného filtrátu sa odoberú 2 ml na analýzu obsahu  $\text{Fe(II)}$  štandardnou potenciometrickou titráciou. Pre toto stanovenie sa použije 0,05M  $\text{KMnO}_4$

ako titrant a ORP elektróda ako senzor. Pred titráciou sa okyslí každý roztok prídavkom 0,5 ml 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### Vyhodnotenie:

#### 1. časť:

#### Výsledok testu na $\text{Fe}^{3+}$ ióny

Skúmavka 1 pozitívna \_\_\_\_\_ negatívna \_\_\_\_\_

Skúmavka 2 pozitívna \_\_\_\_\_ negatívna \_\_\_\_\_

#### 2. časť

#### Výsledky titrácie

Čas prevzdušňovania: \_\_\_\_\_ min

**Vzorka 1** Počiatočné pH: \_\_\_\_\_ Objem alikvóty: \_\_\_\_\_ ml

| Objem tritantu<br>[mL] | Hodnota na potenciometri<br>[mV] |
|------------------------|----------------------------------|
| 0                      |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |

Bod ekvivalencie: \_\_\_\_\_ mV

$[\text{Fe}^{2+}]$ : \_\_\_\_\_ M       $[\text{Fe}^{3+}]$ : \_\_\_\_\_ M       $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ : \_\_\_\_\_

**Vzorka 2**

Počiatočné pH: \_\_\_\_\_

Objem alikvóty: \_\_\_\_\_ ml

| Objem tritantu<br>[mL] | Hodnota na potenciometri<br>[mV] |
|------------------------|----------------------------------|
| 0                      |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |

Bod ekvivalencie: \_\_\_\_\_ mV

 $[\text{Fe}^{2+}]$ : \_\_\_\_\_ M $[\text{Fe}^{3+}]$ : \_\_\_\_\_ M $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ : \_\_\_\_\_**Vzorka 3**

Počiatočné pH: \_\_\_\_\_

Objem alikvóty: \_\_\_\_\_ ml

| Objem tritantu<br>[mL] | Hodnota na potenciometri<br>[mV] |
|------------------------|----------------------------------|
| 0                      |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |

Bod ekvivalencie: \_\_\_\_\_ mV

 $[\text{Fe}^{2+}]$ : \_\_\_\_\_ M $[\text{Fe}^{3+}]$ : \_\_\_\_\_ M $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ : \_\_\_\_\_



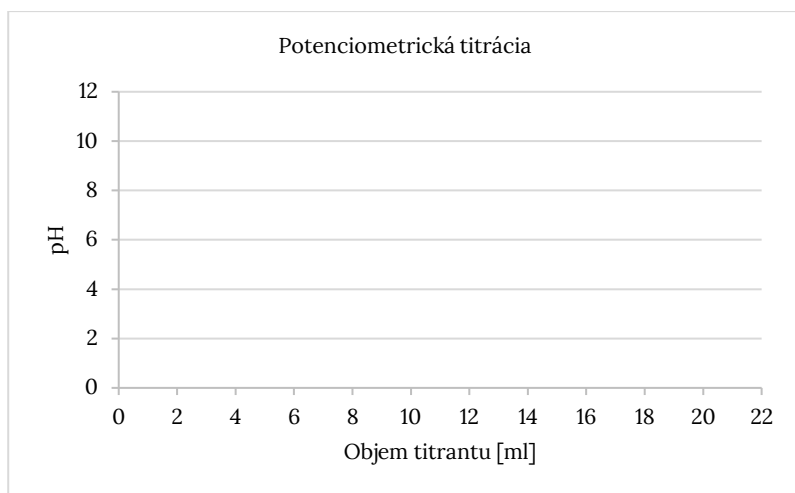
**Vzorka 4**      Počiatočné pH: \_\_\_\_\_      Objem alikvóty: \_\_\_\_\_ ml

| Objem tritantu<br>[mL] | Hodnota na potenciometri<br>[mV] |
|------------------------|----------------------------------|
| 0                      |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |
|                        |                                  |

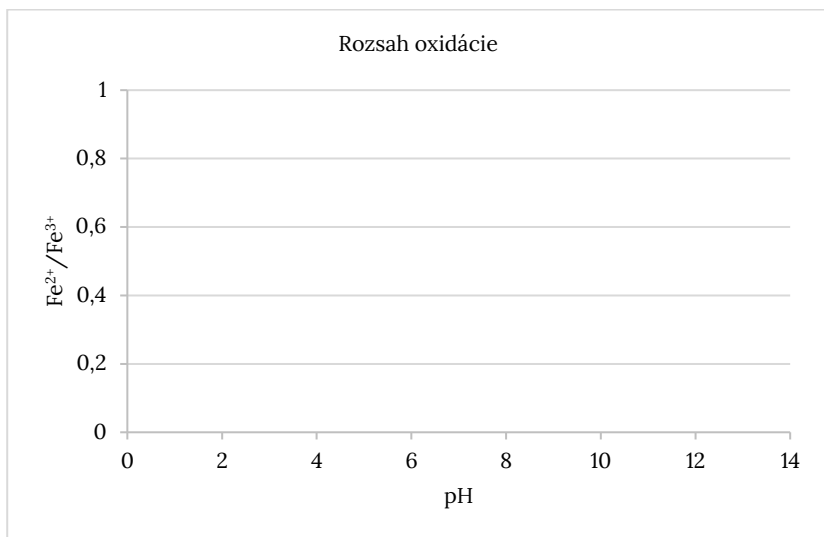
Bod ekvivalencie: \_\_\_\_\_ mV

$[\text{Fe}^{2+}]$ : \_\_\_\_\_ M       $[\text{Fe}^{3+}]$ : \_\_\_\_\_ M       $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ : \_\_\_\_\_

Graficky zaznamenajte potenciometrické titrácie a určite ekvivalentné body:



Zakrelite do grafu parameter pomeru  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  vo vzťahu ku pH a diskutuje ako závisí rozsah oxidácie  $\text{Fe(II)}$  od pH:



### 5.3. Odstraňovanie plynných polutantov zo vzduchu

#### Úloha 8: Odstránenie oxidu dusnatého tvorbou komplexu

##### Teoretický úvod:

Emisie oxidu dusnatého (NO) sú zdrojom viacerých problémov v životnom prostredí:

- jeho prítomnosť vedie k poškodzovaniu ozónovej vrstvy v stratosfére (39):
$$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 \quad (39)$$
- ide o významný faktor pri produkcii smogu v troposfére,
- viaže sa na hemoglobín a bráni transportu kyslíka v organizme prostredníctvom krvi,
- ide o významný prekursor pri vzniku kyslých dažďov,
- vyznačuje sa vysokou reaktivitou (radikál).

Oxid dusnatý je termodynamicky veľmi nestabilný pri bežnej teplote a tlaku. Hneď ako sa dostane do kontaktu s  $\text{O}_2$ , oxiduje sa na oxid dusičitý (toxický hnedý kyslý plyn). Vzhľadom na vysokú rizikovosť tohto plynu existuje niekoľko rôznych prístupov na jeho odstraňovanie zo spaľovacích plynov:

- **suché procesy** zahŕňajú jeho redukciu na  $\text{NH}_3$  a  $\text{N}_2\text{H}_4$ .
- **mokrý procesy** sú často zamerané na súčasné odstránenie  $\text{SO}_2$  a NO.

Vzhľadom na nízku rozpustnosť NO vo vode ( $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M atm}^{-1}$  pri  $50^\circ\text{C}$ ) sú na jeho rozpustenie potrebné chemické reakcie v plynnnej fáze alebo vo vodnom prostredí. Prakticky všetky spôsoby mokrého čistenia NO sú založené na jeho oxidácii (napr. s  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), redukcii (napr. s  $\text{SO}_3^{2-}$ ) alebo komplexácii (napr. s aminopolykarboxylátmi). V laboratórnom cvičení bude demonštrovaný experiment vychádzať z posledného uvedeného prístupu.

Tvorbou komplexov sa odstraňujú plynné znečisťujúce látky, ktoré môžu byť následne použité ako ligandy pre vybrané kovové ióny prítomné vo vodnom roztoku. Takto vytvorené komplexy sú chemicky alebo elektrochemicky oxidované resp. redukované, čím sa znečisťujúca látka (pôsobiaci ako ligand) zneškodní za vzniku menej škodlivých látok a kovový ión je znovu pripravený na opätovné spustenie celého cyklu.

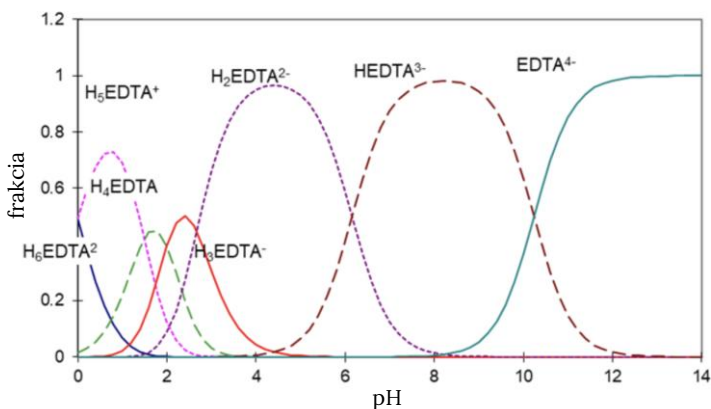
Odstránenie NO komplexáciou môže dosahovať účinnosť až 70–80% čo je 100–500x viac v porovnaní s jeho absorpciou v čistej vode. Niekoľko tiochelátov železa (napr. s 2,3-dimerkaptol-propánsulfonát) je obzvlášť účinných pri jeho odstránení. Dobrú účinnosť vykazujú aj cheláty aminopolykarboxylátov železa (napr. Fe-EDTA).

V rámci laboratórneho cvičenia sa bude používať Fe-EDTA chelát kvôli jeho dostupnosti a nižším nákladom v porovnaní s tiochelátmi. Okrem toho je EDTA silným komplexotvorným činidlom pre mnohé kovové ióny, aj keď má negatívnu vlastnosť v podobe perzistentnosti v životnom prostredí.

Komplexotvorná schopnosť kovových chelátov môže byť selektívna pre určité oxidačné stavy. Napríklad  $[\text{Fe(II)EDTA}]$  tvorí s NO zodpovedajúci (mono)nitrozylový komplex  $[\text{Fe(II)NO(EDTA)}]$ , zatiaľ čo chelát Fe(III) ho vytvárať nemôže. Z tohto dôvodu musí

praktický systém čistenia NO zahŕňať krok redukcie Fe(III) na Fe(II). Redukčné činidlá pre tento krok zahŕňajú použitie iónov  $\text{SO}_3^{2-}$  a  $\text{HSO}_3^-$  vytvorené rozpustením  $\text{SO}_2$  (často sprevádza NO ako emisný plyn). Ďalšie redukčné činidlá vhodné na tento účel sú  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^2$ , kyselina askorbová, kovové železo a proces elektrochemickej redukcie. Produkty redukcie NO závisia od použitej redukčnej metódy a zahŕňajú pomerne široké spektrum látok ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_2(\text{SO}_3\text{H})$  a  $\text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ ).

Mimoriadne dôležitým je pri procese komplexácie pH roztoku, a to z pohľadu špeciácie ligandu. Napríklad EDTA môže byť typicky prítomná ako päť rôznych chemických druhov v závislosti od pH média:  $\text{H}_4\text{EDTA}$ ,  $\text{H}_3\text{EDTA}^-$ ,  $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ ,  $\text{HEDTA}^{3-}$  a  $\text{EDTA}^{4-}$  (Obr. 17).



**Obr. 17:** Výskyt rôznych špeciácií EDTA v závislosti od pH prostredia.

Podľa podmienok pH môžu komplexy nadobúdať aniónovú, kationovú alebo neutrálnu formu, čo môže mať dramatický vplyv na ich vlastnosti a správanie. Príkladom je EDTA komplexácia s  $\text{Fe}^{3+}$ , v ktorej je aniónový komplex s  $\text{EDTA}^{4-}$   $[\text{FeEDTA}]^-$  približne o 20 rádoov stabilnejší ako zodpovedajúci neutrálny komplex s  $\text{HEDTA}^{3-}$   $[\text{FeHEDTA}]$ .

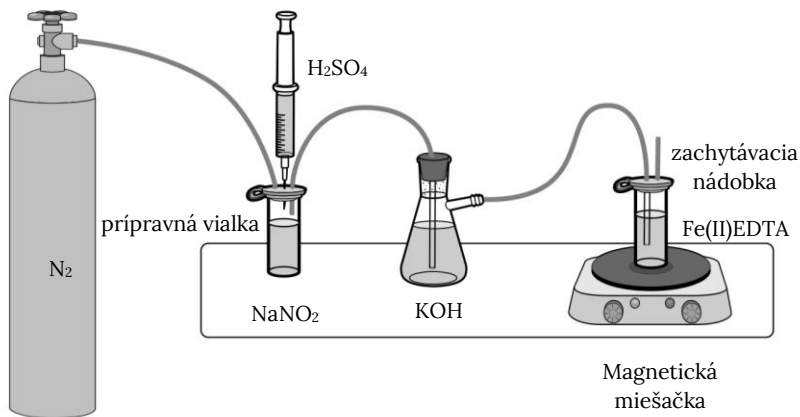
V rámci laboratórneho cvičenia sa pripraví komplex  $[\text{Fe(II)EDTA}]$  a použije sa na demonštráciu reakčného rozpúšťania nerozpustného znečisťujúceho plynu (NO) tvorbou komplexu. Oxid dusný sa vo výslednom komplexe potom redukuje a komplex  $[\text{Fe(II)EDTA}]$  sa regeneruje.

**Prístroje a pomôcky:** 5 ml vialky; 20 ml odsávacie banky; 10 ml injekčné striekačky; 1 ml pipety; 2 ml pipety; 10 ml kadičky; 25 ml Erlenmeyerove banky; plastové septa zátky; plastový uzáver; spektrofotometrická kyveta; spektrofotometer; 20 cm gumovej hadice; magnetické miešadlo.

**Chemikálie:** Fe(II)EDTA; KNO<sub>3</sub>; 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 1M KOH; FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; plyný dusík; deionizovaná voda.

**Postup:**

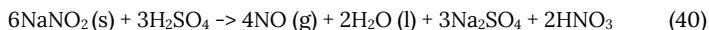
Tento laboratórny experiment pozostáva z 5 hlavných krokov. Celý experiment sa uskutočňuje v dvoch 5 ml vialkách a 20 ml odsávacej banke. Vialky musia byť vybavené septa priehradkami a byť spojené s odsávacou bankou pomocou krátkych plastových alebo gumených hadičiek (priemer 3 - 5 mm).



**Obr. 18:** Schematické usporiadanie aparatury pre zachytenie NO komplexáciou.

**1. Príprava NO**

Oxid dusný možno pripraviť nasledovnou chemickou reakciou (40):



Do 5 ml vialky (tzv. **prípravná vialka**) sa odpipetuje 1 ml deionizovanej vody a pridá približne 20 mg KNO<sub>3</sub> (alebo NaNO<sub>2</sub>). Vialka sa uzatvorí septa uzáverom, v ktorom sú 2 otvory na umiestnenie hadičiek, z ktorých jedna je pripojená k nádrži na plyný dusík a druhá k odsávacej banke ako je znázornené na Obr. 18.

Do prípravnej vialky sa bude injekčnou striekačkou pridáva približne 0,2 ml 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cez septa uzáver, tak aby sa zaistilo dobré utesnenie aparatury a zabránilo sa úniku plynu. Kyselina sa začne pridávať až keď je pripravená celá aparatura (po kroku 3).

**Upozornenie:** NO dráždi oči, hrdlo a nos, spôsobuje zvýšenie vazodilatácie. NO<sub>2</sub> je toxický plyn. Z týchto dôvodov sa dôrazne odporúča vykonať experiment v digestore.

**2. Príprava bázičného lapača**

Lapač KOH sa pripraví nádvákováním 10 ml 1M KOH do odsávacej banky (**bázičský lapač**). Výstupná hadička z prípravnej vialky sa pripojí na túto odsávaciu banku a ponorí sa

do KOH roztoku. Na vývod z odsávacej banky sa pripojí 2. výstupná hadička z druhej 5 ml vialky (**zachytávacia nádobka**), tak aby NO prúdil do roztoku chelátu v nej.

### 3. Príprava chelátu [Fe(II)EDTA]

Do 10 ml kadičky sa odpipetuje 5 ml deionizovanej vody. Za stáleho miešania sa pridá vopred vypočítané množstvo Fe(II) soli (napr.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), tak aby sa pripravil 0,3 M roztok iónov  $\text{Fe}^{2+}$ . Následne sa zmeria jeho absorpčné spektrum a roztok sa vráti späť do kadičky. V pomere 1:1 sa pridá odpovedajúci návažok EDTA (napr. disodnú soľ) pre tvorbu chelátu železa a výsledný roztok sa dobre premieša. Na zabezpečenie úplnej tvorby chelátu sa môže pridať nadbytok EDTA. Je potrebné kontrolovať pH roztoku aby sa predišlo nízkym hodnotám, pri ktorých sa tvorí nerozpustná EDTA forma alebo pozitívne nabité komplexy  $[\text{Fe}(\text{H}_3\text{EDTA})]^+$  (Obr. 17). Obe formy nie sú vhodné pre tento experiment. V pripravenom roztoku chelátu sa zaznamená absorpčné spektrum vo viditeľnej oblasti pomocou UV-VIS spektrofotometra.

Do druhej 5 ml vialky (zachytávacia nádobka) sa pridajú 2 ml pripraveného chelátového roztoku. Následne sa prekontroluje pripojenie všetkých hadičiek a tesnosť celého systému. Potom sa zasunie injekčná striekačka do septa prípravnej vialky.

Ako nosný plyn sa použije plyný dusík. Spustí sa jemné prebublávanie dusíkom, aby vznikajúci NO z prípravnej vialky prúdil do bázičského lapača a do zachytávacej nádoby. Ak nie je k dispozícii zásobná dusíková fľaša je možné použiť veľkoobjemovú injekčnú striekačku na zabezpečenie prúdenia pomocou vzduchu s tým, že je nutné počítať s čiastočnou oxidáciou NO na  $\text{NO}_2$  a podobne sa bude aj časť Fe(II) oxidovať na Fe(III). Po kontrole je možné do prípravnej vialky pridať z injekčnej striekačky roztok kyseliny, aby sa začala tvorba tvorba NO.

### 4. Zachytávanie NO pomocou [Fe(II)EDTA] za vzniku [Fe(II)NO(EDTA)]

Po niekoľkých minútach prebublávania nosného plynu s NO cez zachytávací roztok bude nastávať viditeľná zmena jeho sfarbenia (zo svetložltej na olivovozelenú) v dôsledku tvorby  $[\text{Fe(II)NO(EDTA)}]$ . V tomto momente sa ukončí produkcia NO a prípravná vialka sa otvorí a prepláchne vodou. Pre vytvorený zelenosfarbený roztok (obsahuje nitrozylový komplex) zo zachytávacej nádoby sa zaznamená spektrofotometrom viditeľné absorpčné spektrum.

### 5. Redukcia komplexu [Fe(II)NO(EDTA)] a regenerácia chelátu [Fe(II)EDTA]

Na redukciu NO v nitrozylovom komplexe a regeneráciu chelátu železa sa roztok z kyvety vráti do vypieracej nádoby a pridá sa do nej asi 20 mg práškoveho ditionitu (hydrosulfit sodný,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ). Obsah sa dobre premieša (ak sa nepridá dostatok ditionitu zmes časom sčervenie). Po krátkom čase nastane obnovenie pôvodnej svetložltej farby, čo indikuje deštrukciu komplexu NO a regeneráciu  $[\text{Fe(II)EDTA}]$  chelátu.

Pre porovnanie farebného rozdielu je možné odložiť malé množstvo pôvodného chelátu (na tento redukčný krok možno použiť aj siričitan sodný, hoci zmena farby bude menej výrazná). Časť tohto redukovaného roztoku sa dá použiť na záznam viditeľného spektra. Po zosnímaní všetkých spektier (t.j. pred cheláciou, po chelácii a po redukcii) je ich

možné vzájomne porovnať a diskutovať rozdiely. V druhom spektre by mal byť viditeľný intenzívny absorpčný pás, ktorý v ostatných dvoch chýba. To demonštruje tvorbu a deštrukciu komplexu NO.

### Vyhodnotenie:

#### a) Príprava NO

S najväčšou pravdepodobnosťou ste v práci pripravili NO s A, B a C. Doplňte chýbajúce informácie jednotlivé vzorce:

| Chemická látka X | Vzorec | Použité množstvo látky X<br>[mg alebo ml] |
|------------------|--------|-------------------------------------------|
| A                |        |                                           |
| B                |        |                                           |
| C                |        |                                           |

#### b) Čistenie NO

Množstvo pridaného Fe(II) \_\_\_\_\_ mg

Množstvo pridaného EDTA \_\_\_\_\_ mg

Kondenzovaný vzorec použitej EDTA

Farba komplexu [Fe(II)EDTA] \_\_\_\_\_

Farba komplexu [Fe(II)(NO)(EDTA)] \_\_\_\_\_

#### d) Regenerácia [Fe(II)EDTA]

Použitý redukčné činidlo (vzorec) \_\_\_\_\_

Množstvo použitého redukčného činidla \_\_\_\_\_ mg

#### e) Analýza

Ak boli získané VIS absorpčné spektrá roztokov Fe(II), [Fe(II)EDTA] a [Fe(II)(NO)(EDTA)], priložia sa do protokolu a pozorované rozdiely sa kvalitatívne interpretujú. Ak bolo zosnímané aj spektrum po redukcii, rovnako sa priloží a porovná s ostatnými.

## Úloha 9: Precipitácia oxidu siričitého zo vzduchu

### Teoretický úvod:

Spaľovanie uhľovodíkov za účelom výroby tepelnej energie so sebou zvyčajne prináša aj produkciu nežiadúcich „komínových plynov“. Pri ideálnom procese spaľovania by tieto plyny mali obsahovať len  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . V reálnych podmienkach obsahujú aj významné množstvo iných znečisťujúcich látok akými sú plynné formy oxidov  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}$ . Preto je potrebné tieto plyny pred ich vypúšťaním do atmosféry dodatočne filtrovať a prečisťovať.

Hlavná stratégia pri procese odstránenia  $\text{SO}_2$  a ďalšieho použitia pre iné aplikácie, spočíva v jeho reakcii so zásadami (typicky ide o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) za súčasného vzniku netoxickej látky  $\text{CaSO}_3$ , ktorý je ale z priemyselného hľadiska málo významným produktom. Priemyselne významnejšiu látku predstavuje iná vápenatá forma, a to  $\text{CaSO}_4$  známa pod názvom sádra, ktorá sa používa ako jeden z hlavných stavebných materiálov.

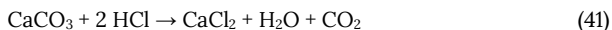
Prezentovaný laboratórny experiment využíva chemickú syntézu, pri ktorej dochádza k zachyteniu a prevodu toxikkej odpadovej látky na bezpečný a priemyselne využiteľný produkt. Prezentovaný modelový experiment je založený na reakcii medzi  $\text{SO}_2$  a  $\text{CaCO}_3$  za vzniku  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ , ktorý sa potom oxiduje  $\text{O}_2$  na ťažko rozpustný  $\text{CaSO}_4$ .

**Prístroje a pomôcky:** 10 ml injekčné striekačky, 13 mm skúmavky, 500 ml Erlenmayerove banky, hadičky, deliace lieviky, laboratórny stojan, trojčelustová laboratórna svorka, plastová pipeta, gumené zátky, ľadový kúpeľ, mikroskop, podložné skličko.

**Chemikálie:**  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  $\text{NaHCO}_3$ ; konc.  $\text{HCl}$ ; 2M  $\text{HCl}$ ; 3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,001M  $\text{KMnO}_4$ ; 0,01M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaCl}_2$ .

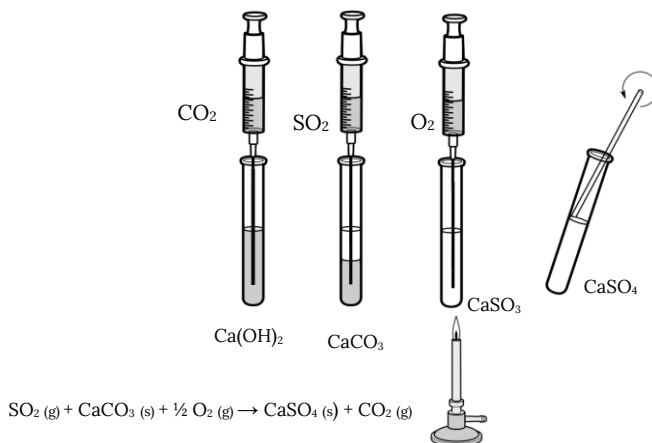
### Postup:

Schéma jednotlivých krokov experimentálneho postupu je znázornená na Obr. 19. Najprv sa pridajú 3 ml nasýteného roztoku  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  do malej skúmavky. Následne sa chemicky **prípraví plynný  $\text{CO}_2$** . Na jeho prípravu sa zostaví aparatúra uvedená na Obr. 20. Príprava plynného  $\text{CO}_2$  prebieha podľa chemickej reakcie (41):



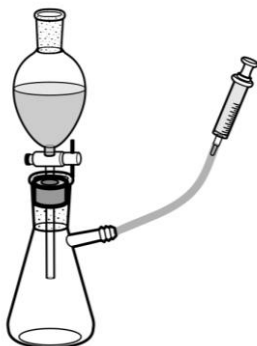
Do Erlenmayerovej banky sa pridá malé množstvo kryštallického  $\text{CaCO}_3$  a do deliaceho lievika sa naleje 2M  $\text{HCl}$ . Z deliaceho lievika sa postupne prikvapáva kyselina na kúsky kryštallického  $\text{CaCO}_3$  čím nastáva vývoj  $\text{CO}_2$ . Prvých 30 sekúnd sa nechá reakcia prebiehať naprázdno, tak aby sa z aparatúry vytlačil zostávajúci vzduch a plne sa zaplnila  $\text{CO}_2$ . Potom sa na výstupnú hadičku pripojí 10 ml injekčná striekačka a nasaje sa do nej vytvorený plyn.





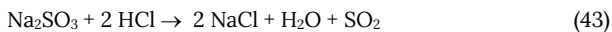
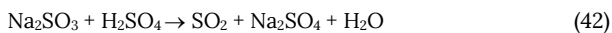
**Obr. 19:** Schematické znázornenie priebehu experimentu s precipitáciou  $\text{SO}_2$ .

Na striekačku sa nasadí ihla a ponorí sa do skúmavky s nasýteným roztokom  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Pomalým stláčaním piestu sa prebubláva 5 ml tohto plynu cez tento roztok až do vytvorenia zrazeniny  $\text{CaCO}_3$ .



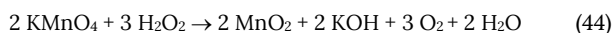
**Obr. 20:** Schéma aparatury na produkciu čistých plynov.

Pre ďalší krok je potrebné **prípraviť plynný  $\text{SO}_2$** . Na jeho prípravu sa použije rovnaká aparatura ako pre produkciu  $\text{CO}_2$  (Obr. 20). Príprava plynného  $\text{SO}_2$  prebieha podľa jednej z nasledovných reakcií (42 a 43):



Z deliaceho lievika sa postupne prikvapáva kyselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  alebo  $\text{HCl}$ ) na kúsky  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , čím nastáva vývoj  $\text{SO}_2$ . Pri výrobe plynného  $\text{SO}_2$  sa pracuje v digestóriu. Prvých 30 sekúnd sa nechá reakcia prebiehať naprázdno, aby sa z aparatury vytlačil zostávajúci vzduch a úplne sa zaplnila plynným  $\text{SO}_2$ . Potom sa na výstupnú hadičku pripojí 10 ml injekčná striekačka a nasaje sa do nej vytvorený plyn. Na striekačku sa nasadí ihla, ponorí sa do skúmavky s roztokom obsahujúcim zrazeninu  $\text{CaCO}_3$  a pomalým stláčaním piestu sa prebubláva 5 ml plynu  $\text{SO}_2$  cez tento roztok až do jej úplného rozpustenia (pridávajú sa veľmi malé bublinky). Zrazenina  $\text{CaCO}_3$  sa rozpustí v dôsledku reakcie s  $\text{SO}_2$  za vzniku rozpustnej soli  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ .

Pre ďalší krok je potrebné **prípraviť plynný  $\text{O}_2$**  v injekčnej striekačke. Na jeho prípravu sa použije rovnaká aparatura ako pre produkciu  $\text{CO}_2$  (Obr. 20). Príprava plynného  $\text{O}_2$  prebieha podľa nasledovnej reakcie (44):



Z deliaceho lievika sa opatrne prikvapáva  $\text{H}_2\text{O}_2$  na kúsky  $\text{KMnO}_4$  čím nastáva vývoj  $\text{O}_2$ . Pri výrobe plynného  $\text{O}_2$  sa pracuje v digestóriu. Prvých 30 sekúnd sa nechá reakcia prebiehať naprázdno, aby sa z aparatury vytlačil zostávajúci vzduch a úplne sa zaplnila plynným  $\text{O}_2$ . Potom na výstupnú hadičku pripojí 10 ml injekčná striekačka a nasaje sa do nej vytvorený plyn. Po príprave  $\text{O}_2$  sa zohreje skúmavka obsahujúca rozpustenú soľ  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  na teplotu  $45\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 5–10 minút a pomocou striekačky sa pridá 5 ml plynného  $\text{O}_2$  do roztoku. V roztoku začne vznikať ťažko rozpustný  $\text{CaSO}_4$ .

Na pozorovanie zrazeniny je však potrebné ochladiť skúmavku s jej obsahom na laboratórnu resp. nižšiu teplotu použitím ľadového kúpeľa. V prípade ak nedochádza k tvorbe zrazeniny sklenenou tyčinkou sa zľahka trie po vnútornej stene skúmavky, aby sa vytvorili nukleačné miesta pre vznik  $\text{CaSO}_4$ .

Ak sa nepozoroval vznik zrazeniny je možné využiť LeChatelierov princíp použitím spoločného iónového efektu (pridať niekoľko kvapiek nasýteného roztoku  $\text{CaCl}_2$  alebo pár malých kryštálov  $\text{CaCl}_2$ ). Pridanie ďalšieho  $\text{Ca}^{2+}$  posunie rovnováhu v roztoku smerom k produktom a  $\text{CaSO}_4$  vytvorí mliečnu zrazeninu.

Vzniknuté drobné kryštály sa následne pozorujú pod mikroskopom umiestnením niekoľkých kvapiek výsledného roztoku na podložné skličko

### Vyhodnotenie:

Napište vyvážené reakcie pre nasledujúce kroky, ktoré sa vyskytujú v tomto laboratórnom experimente:

- Príprava  $\text{CO}_2$
- Príprava  $\text{CaCO}_3$

- Příprava  $\text{SO}_2$
- Příprava  $\text{CaSO}_3$
- Příprava  $\text{O}_2$
- Příprava  $\text{CaSO}_4$

Z reakcí vypočítajte počet mólov každej látky v jednotlivých krokoch.

## 5.4. Chemické lúhovanie ťažkých kovov z kontaminovaných pôd

### Názov úlohy: Stanovenie makroelementov vo vzorkách pôdy a rastlín pomocou plameňovej fotometrie

#### Teoretický úvod:

##### Draslík a jeho úloha vo výžive rastlín

Chemické prvky potrebné pre výživu rastlín sa označujú ako **biogénne prvky**. Niektoré prvky sú potrebné vo väčších množstvách – **makroelementy**: P, K, Ca, Mg, S, Na, Cl, iné sú potrebné iba v minimálnom množstve – **mikroelementy** (stopové prvky): Fe, Zn, Cu, Se, Cr, Co, Mn, Mo. Rastliny najlepšie vykazujú svoj rast pri optimálnych koncentráciách biogénnych prvkov v pôdnom roztoku. Avšak, ak niektorý dôležitý prvok chýba alebo sa vyskytuje vo veľmi vysokých koncentráciách prejavuje sa to typickými patogénnymi zmenami na rastlinách (napr. vädnutie alebo žltnutie listov).

Celkový obsah draslíka v pôde je až 10-násobne vyšší ako obsah dusíka a fosforu, čo možno vysvetliť tým, že už samé horniny, z ktorých pôdy vznikali, obsahujú draslík (trachyty 3 – 5 %, žuly, ruly 4 – 6 %). Pôdy obsahujú spravidla od 0,2 do 3,3 % a je primárne podmienený kvalitou pôdotvorného substrátu. Zvyšovaním hlinitého i ílovitého podielu sa zvyšuje aj obsah draslíka v pôde. Menej draslíka obsahujú pôdy veľmi zvetrané (staré) alebo piesočnaté, ktoré sú tvorené väčšinou z kremeňa (0,15 – 0,30 %). Malý obsah draslíka je typický aj pre organické pôdy. Viac draslíka je obsiahnutého v pôdach mladých, menej zvetraných, resp. s vysokým obsahom ílu (až do 4,0 %).

Draslík nachádzajúci sa v pôde je možné rozdeliť z hľadiska prístupnosti pre rastliny a druhu väzby do troch skupín:

1. **Draslík rozpustný vo vode** – je súčasťou pôdneho roztoku a tvorí okamžitú zásobu prijateľného K pre rastliny. V pôde sa vyskytuje predovšetkým vo forme rozpustných draselných solí (KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a pod.). Táto forma K predstavuje iba veľmi malý podiel z výmenného draslíka (1 – 10 %) a tvorí časť draslíku využiteľného rastlinami.
2. **Draslík výmenný** – draslík viazaný na pôdnych koloidoch vytvára hlavnú zásobu prijateľného draslíka rastlinám. Jeho množstvo veľmi kolíše, závisí od druhu a zloženia pôdy, stupňa zvetrávania, pH pôdy a vodného režimu a z veľkej časti od hnojenia draselnými hnojivami. Výmenný draslík predstavuje iba 0,8 – 3 % z celkového K v pôde. Pre výživu rastlín má mimoriadny význam. Pri vysokom obsahu K dochádza k zníženiu príjmu Mg. Preto by mal byť pomer Mg : K približne 3 : 1.
3. **Draslík nevýmenný** – táto forma tvorí 90 – 98 % z celkového obsahu draslíka v pôde, avšak pre rastliny je neprístupná. Tento draslík je pevne viazaný

v kryštálovej mriežke silikátových minerálov, fixovaný a organicky viazaný draslík.

Draslík má veľký význam pre vyššie i nižšie rastliny. Zatiaľ čo živočíšny organizmus dáva prednosť sodíku pred draslíkom pri rastlinách je to opačne. Rastliny sú schopné prijímať draslík v množstvách, ktoré podstatne prevyšujú jeho koncentráciu v okolitom prostredí. V rastlinnom organizme je prevažná časť draslíka (viac ako 4/5 celkového obsahu) v iónovej forme v bunkovom roztoku. Pozoroval sa transport draslíka zo starých listov a pletív k mladým listom a výhonkom. To poukazuje na možnosť druhotného využitia draslíka v rastlinnom organizme počas vegetácie tzv. reutilizácie. Premiestňovanie draslíka z listov a stebiel do plodov je pri rozličných rastlinách rozdielne. Obsah draslíka v rastlinách veľmi kolíše, v sušine je v závislosti od druhu orgánu a veku rastlín 0,25 do 7,47 % draslíka. Obsah draslíka v sušine rastlín sa počas vegetácie znižuje. Draslík sa koncentruje v meristematických pletivách, kde prebiehajú najaktívnejšie procesy metabolizmu. Fyziologická funkcia draslíka sa zisťuje predovšetkým z prejavov jeho nedostatku (Tab. 6).

Nedostatok sa prejavuje charakteristicky (nekrózou listov, poruchami v hospodárení s vodou alebo poklesom odolnosti proti mrazom). Nadbytok znižuje koncentráciu Ca a Mg v rastline, naruší sa rovnováha kationov (príznaky nedostatku, fyziologické poruchy).

**Tab. 6:** Intervaly výskytu vybraných chemických prvkov v pôde [hm. %; resp. mg.kg<sup>-1</sup> pôdy].

| Prvok       | Obsah [%]   |
|-------------|-------------|
| Kremík (Si) | 30 – 45     |
| Hliník (Al) | 2,4 – 7,4   |
| Železo (Fe) | 1,2 – 4,3   |
| Titán (Ti)  | 0,3 – 0,7   |
| Vápnik (Ca) | 0,01 – 3,9  |
| Horčík (Mg) | 0,01 – 1,6  |
| Draslík (K) | 0,2 – 3,0   |
| Sodík (Na)  | stopy – 1,5 |

| Prvok       | Obsah [mg.kg <sup>-1</sup> pôdy] |
|-------------|----------------------------------|
| Mangán (Mn) | cca 400                          |
| Zinok (Zn)  | 10 – 250                         |
| Chróom (Cr) | 10 – 50                          |
| Nikel (Ni)  | 20 – 30                          |
| Meď (Cu)    | 5 – 15                           |
| Olovo (Pb)  | 1 – 50                           |
| Kobalt (Co) | 1 – 20                           |
| Arzén (As)  | 1 – 20                           |

### Analytické metódy pre stanovenie draslíka

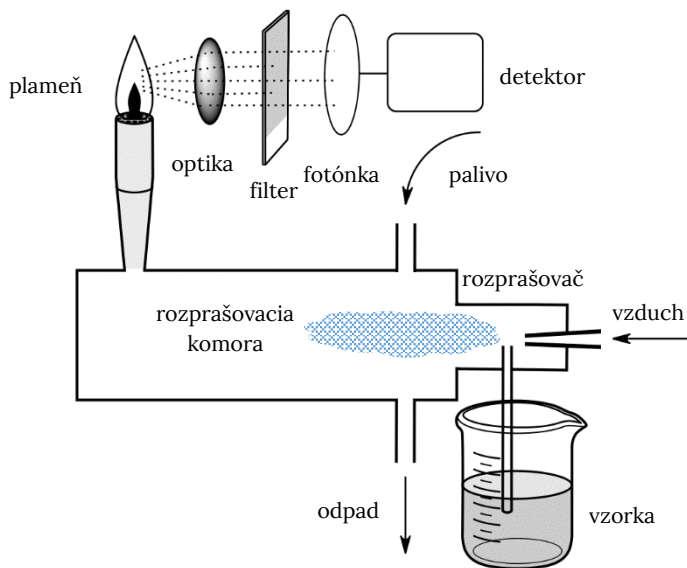
Pre stanovenie draslíka v biologických vzorkách sa používajú rôzne analytické metódy, najčastejšie atómová absorpčná spektrometria, atómová emisná spektrometria (plameňová fotometria), iónová chromatografia a iné.

**Plameňová fotometria** je jednou z metód atómovej emisnej spektrometrie. Budiacim zdrojom je plameň vytvorený zmesou plynného paliva a plynného oxidovadla - acetylén/vzduch (2 300°C) alebo propán-bután/vzduch (1 900°C). Vzorka sa po rozpustení vo vode, alebo v organickom rozpúšťadle vháňa do plameňa vo forme

aerosólu pomocou pneumatických rozprašovačov (nebulizérov). Aerosól sa zmieša s palivom a je vedený do horáku, kde dôjde k odpareniu rozpúšťadla (vody) a k atomizácii (sa vzorka splyňuje a potom rozkladá na atómový plyn). Voľným atómom je v plameni dodaná taká energia, pri ktorej dochádza k excitácii (elektrón sa dostane do vzbudeného stavu, t.j. do stavu s vyšším obsahom energie). V chladnejšej časti plameňa vzbudené atómy deexcitujú (elektróny sa vrátia na najbližšiu nižšiu energetickú hladinu) a pritom vyžiaria nadbytočnú energiu vo forme svetelného kvanta. Vonkajším prejavom emisného žiarenia je charakteristické sfarbenie plameňa.

Pretože teplota plameňa je na rozdiel od elektrických zdrojov pomerne nízka, väčšina prítomných atómov je v základnom stave, a preto intenzita čiar emitovaného žiarenia je pomerne nízka. Energia plameňa postačuje iba na excitáciu prvkov s nižšími ionizačnými energiami - t.j. prvkov alkalických kovov a alkalických zemín, pričom vznikajú jednoduché emisné spektrá, chudobné na čiary. Jednoduchosť spektra na druhej strane umožňuje ľahkú izoláciu a identifikáciu jednotlivých čiar prvkov, a to aj v prítomnosti iných zložiek.

Na izoláciu zvolenej spektrálnej čiary stačia monochromátory s pomerne malou disperziou a najčastejšie sa používajú interferenčné filtre. Na detekciu žiarenia sa spravidla používajú fotoelektrické detektory, často tiež hradlové články. Dôležitou požiadavkou je vysoká stálosť plameňa počas celej doby horenia, pre ktorú treba zvoliť optimálny pomer obidvoch zložiek horľavej zmesi, ktorý závisí aj od hydrodynamických podmienok v rozprašovači (Obr. 21).



**Obr. 21:** Schéma procesu aplikácie a analýzy kvapalných vzoriek pomocou plameňovej fotometrie.

Plameňová fotometria sa využíva predovšetkým na kvantitatívnu analýzu. Kvantitatívne vyhodnocovanie sa zvyčajne robí graficky metódou analytickej kalibračnej krivky, ktorá sa zostrojí pomocou štandardných roztokov vhodného zloženia.

Ide o experimentálne nenáročnú analytickú metódu, ktorá sa využíva v rôznych priemyselných odvetviach, v keramickom, chemickom, potravinárskom priemysle, v poľnohospodárstve aj medicíne. Pomocou metódy plameňovej fotometrie sa analyzujú vody, pôdy, umelé hnojivá, rastliny, v biochémií krvné sérum a moč. Analyzovaná vzorka môže byť teda organického alebo anorganického pôvodu.

### **Stanovenie obsahu prístupných živín vo vzorkách pôdy**

Vo vzorkách pôdy sa koncentrácia prístupných živín stanovuje vo vhodne zvolených extraktach. Najčastejšie sa používajú extrakčné roztoky podľa Mehlicha II, Mehlicha III, Berger - Truoga, Barona a Lindsay - Norvella.

#### **1. Extrakčný roztok podľa Mehlicha II**

Metóda je určená predovšetkým pre kyslé až neutrálne pôdy. V extrakte sa stanovuje fosfor, draslík, vápnik, horčík, je možné stanoviť aj sodík, mangán a zinok. Pôda sa extrahuje kyslým roztokom, ktorý obsahuje fluorid amónny pre zvýšenie rozpustnosti rôznych foriem fosforu viazaných na železo a hliník. V roztoku je prítomný aj chlorid amónny ovplyvňujúci desorpciu draslíka, horčíka a vápnika. Kyslá reakcia vylúhovacieho roztoku sa dosiahne prídavkom kyseliny octovej a kyseliny dusičnej.

#### **2. Extrakčný roztok podľa Mehlicha III**

V extrakte sa stanovuje fosfor, draslík, vápnik, horčík, je možné stanoviť aj sodík, meď, mangán, zinok a železo. Pôda sa extrahuje kyslým roztokom, ktorý obsahuje fluorid amónny pre zvýšenie rozpustnosti rôznych foriem fosforu viazaných na železo a hliník. V roztoku je prítomný aj dusičnan amónny ovplyvňujúci desorpciu draslíka, horčíka a vápnika. Kyslá reakcia vylúhovacieho roztoku sa dosiahne prídavkom kyseliny octovej a kyseliny dusičnej. Prítomnosť EDTA zaisťuje dobrú uvoľniteľnosť nutrične významných mikroelementov. Vylúhovací roztok dobre modeluje prístupnosť živín z pôdy pre rastliny.

### **Stanovenie makroelementov v rastlinnom materiáli**

Pre stanovenie makroelementov v rastlinnom materiáli pomocou plameňovej fotometrie je nutné previesť pevné vzorky na roztoky. Všeobecne sa tieto rozkladné postupy nazývajú mineralizácia. Pre rôzne druhy biologických vzoriek sa používajú rôzne druhy rozkladov, ktoré závisia na charaktere vzorky, prvkovom zastúpení a druhu aplikovaného rozkladu. Aby mohol prebehnúť samotný rozklad organickej hmoty, musí dôjsť k prekonaniu vysokej aktivačnej energie pri jej deštrukcii.

Podľa toho aký postup rozkladu biologických vzoriek sa použije, sa mineralizácia delí na 2 základné skupiny:

### **1. Suchá mineralizácia**

Klasický suchý rozklad, ktorý sa uskutočňuje v dnešnej dobe je možné definovať ako rozklad na vzduchu, v otvorenom systéme a pri atmosférickom tlaku a vysokej teplote (max. 450 – 550 °C). Celkový postup sa skladá zo štyroch základných častí – sušenia, zuhoľnatenia, spopolnenia a lúženia popola. Tieto kroky sú doplnené pridaním pomocného rozpúšťadla a veľakrát i krokom opakovaného spopolnenia. K sušeniu (110 °C; 1 – 2 h) sa používa laboratórna horkovzdušná sušiareň, lyofilizátor, prípadne varná doska. Pri zuhoľnatení sa vzorka vystavuje teplotám medzi 200 °C až 400 °C počas 8 – 20 h. Spopolnenie (spaľovanie) biologických materiálov pre stanovenie stopových prvkov prebieha pri teplote najmenej 450 °C a najviac 550 °C v programovateľnej peci. Vyžadovaný je pozvoľný nárast teploty, trvanie v priebehu 10–16 hodín. K lúženiu (vylúhovaniu prvkov) popola (20 – 100 °C) sa najčastejšie používa zo zriedených minerálnych kyselín kyselina chlorovodíková a kyselina dusičná. Tento postup mineralizácie je zdanlivo jednoduchý, ale jeho nedostatky sú v strate prchavých kovov (As, Cd, Hg, Pb, Se a pod.) a niektorých neprchavých prvkov (Cr, Fe a pod.), taktiež nie je príliš vhodný pre kvapalné vzorky. Ďalšou nevýhodou je časová náročnosť a tiež možnosť kontaminácie vzorky. Hlavnými výhodami tejto metódy je vysoká účinnosť rozkladu, nízke náklady, malá spotreba reagentov a minimálne bezpečnostné riziká.

### **2. Mokrá mineralizácia**

Môže prebiehať za atmosférického tlaku v otvorených nádobách, alebo za zvýšeného tlaku v uzavretých nádobách. Klasický mokrý rozklad prebieha v zmesi koncentrovaných minerálnych kyselín, pri atmosférickom tlaku a za zvýšenej teploty. Dôležitým faktorom je vhodná voľba teplotného režimu (vplyv na výťažnosť, bezpečnosť práce). Rozklad prebieha za nižších teplôt ako suchý rozklad z dôvodu, že maximálna teplota sa odvíja od bodu varu oxidačných činidiel alebo ich zmesí. V praxi najviac rozšírenou metódou je rozklad za zvýšeného tlaku. Používajú sa uzavreté reakčné nádoby z teflonu, príp. kremenného skla. Biologická matrica sa oxiduje vhodnými činidlami ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$  – iba v teflone). Najskôr je rozrušená štruktúra vzorky kyslou hydrolýzou a jej medziprodukty sú následne oxidované. Z kyselín sa najčastejšie používa kyselina dusičná, ktorá sa následne rozkladá na pary oxidu dusíka, uvoľňuje sa  $\text{CO}_2$  a vodná para.

Tlak v nádobách rastie a z tohto dôvodu sú reakčné nádoby v masívnych puzdách, zariadenie je vybavené tlakovými príp. teplotnými čidlami a tlakovými poistkami. Pri teplote do 200 °C dochádza iba k čiastočnému rozkladu (tlaková solubilizácia), pre úplný rozklad je nutná teplota vyššia ako 280 °C. Výhodami tejto metódy je minimálna strata analytu, minimálna kontaminácia, malá spotreba kyselín, rýchlosť rozkladu (mikrovlnný ohrev). Nevýhody: drahšie zariadenie, malé navážky (vzorka musí



byť homogénna, nižšia účinnosť rozkladu pri teplote do 200 °C, výsledný roztok v  $\text{HNO}_3$  – interferencie pri stanovení prvkov metódou AAS.

### Úloha 10: Stanovenie draslíka v rastlinnom materiáli pomocou plameňovej fotometrie

**Vzorka:** tabak virgínsky (*Nicotiana tabacum* L.), trsteník (*Arundo donax* L.) alebo iný druh rastlinnej biomasy (vysušená pri laboratórnej teplote).

**Prístroje a pomôcky:** plameňový fotometer, mikrovlnný rozkladný systém, analytické váhy, odmerné banky, pipety.

**Chemikálie:** štandardné roztoky  $\text{K}^+$  (10, 50, 100 a 200 mg/dm<sup>3</sup>), konc.  $\text{HNO}_3$ .

**Postup:** Vzorky rastlinného materiálu sa zmineralizujú pomocou mikrovlnného žiarenia v mikrovlnnom rozkladnom systéme (Microwave MW3000), kde sa vzorka v uzavretom systéme ohrieva efektom absorpcie mikrovlnnej energie v objeme látky.

Do patrón sa naváži príslušné množstvo vzorky rastlinného materiálu (**0,200 g** – patróna so sondami; **0,150 g** – patróny bez sondy), pridá sa **8 mL konc.  $\text{HNO}_3$**  a následne sa vzorky nechajú zmineralizovať (zhruba 30 min. + 30 min chladenie). Po odparení rozpúšťadla sa mineralizát kvantitatívne prenesie do 10 mL odmernej banky obsahujúcej **1 mL 1 M  $\text{HNO}_3$**  a banka sa kvantitatívne doplní deionizovanou vodou. Stanovenie koncentrácie draslíka vo výluhu sa uskutoční pomocou plameňového fotometra a výsledky sa vyhodnotia pomocou metódy kalibračnej krivky.

### Úloha 11: Stanovenie draslíka vo vzorkách pôdy pomocou plameňovej fotometrie

**Vzorka:** poľnohospodársky využívaná pôda alebo iná vzorka pôdy (vysušená pri laboratórnej teplote).

**Prístroje a pomôcky:** plameňový fotometer, rotačná trepačka, analytické váhy, Erlenmeyerove banky, odmerné banky, odmerný valec, lievik, filtračný papier.

**Chemikálie:** štandardné roztoky  $\text{K}^+$  (10, 50, 100 a 200 mg/dm<sup>3</sup>).

#### Zloženie extrakčného roztoku Mehlich II:

- 0,200 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- 0,120 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{HCl}$
- 0,015 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{NH}_4\text{F}$
- 0,200 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{COOH}$

**Zloženie extrakčného roztoku Mehlich III:**

- 0,013 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>  
 0,015 mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>F  
 0,250 mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>  
 0,001 mol/dm<sup>3</sup> EDTA  
 0,200 mol/dm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH

**Postup:** Do 250 mL Erlenmeyerovej banky obsahujúcej **10 g** vzorky modelovej pôdy pridáme **100 mL** extrakčného roztoku (Mehlich II alebo Mehlich III), banky uzatvoríme parafilmom a extrahujeme na rotačnej trepačke **10 min.** (200 ot./min.). Následne suspenziu prefiltrujeme cez filtračný papier. Vo filtráte zmeriame pomocou plameňového fotometra koncentráciu draslíku a výsledky vyhodnotíme pomocou metódy kalibračnej krivky.

**Vyhodnotenie úlohy č. 1 a 2:****Kalibračná krivka:**

| Štandard. roztok K <sup>+</sup><br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | Namerané hodnoty – Intenzita emisie |    |    |    |    |         |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------------|----|----|----|----|---------|
|                                                          | 1.                                  | 2. | 3. | 4. | 5. | priemer |
| 10                                                       |                                     |    |    |    |    |         |
| 50                                                       |                                     |    |    |    |    |         |
| 100                                                      |                                     |    |    |    |    |         |
| 200                                                      |                                     |    |    |    |    |         |

**Graf kalibračnej závislosti:** zostrojený pomocou Microsoft Excel alebo Microcal Origin

**Lineárna regresia** – určenie parametrov (*a*, *b*) rovnice priamky  $y = bx + a$  a koeficientu determinácie R<sup>2</sup>

| <i>a</i> | <i>b</i> | R <sup>2</sup> |
|----------|----------|----------------|
|          |          |                |

**Vzorky:**

1. Pôda – Mehlich II
2. Pôda – Mehlich III
3. Vzorka rastlinnej biomasy (*N. tabacum* L. alebo *A. donax* L.)

| Vzorka č. | Intenzita emisie |    |    |    |    |         |
|-----------|------------------|----|----|----|----|---------|
|           | 1.               | 2. | 3. | 4. | 5. | priemer |
| 1         |                  |    |    |    |    |         |
| 2         |                  |    |    |    |    |         |
| 3         |                  |    |    |    |    |         |
|           |                  |    |    |    |    |         |
|           |                  |    |    |    |    |         |

**Výpočet koncentrácie draslíka vo vzorke:**

| Vzorka č. | Intenzita emisie (y) | koncentrácia (x) |
|-----------|----------------------|------------------|
| 1         |                      |                  |
| 2         |                      |                  |
| 3         |                      |                  |
|           |                      |                  |
|           |                      |                  |

## 5.5. Využitie anorganických sorbentov pri odstraňovaní syntetických farbív, ťažkých kovov alebo rádionuklidov zo znečistených vôd

**Názov úlohy:** Stanovenie Na vo vzorkách vôd pomocou plameňovej fotometrie

**Teoretický úvod:**

### Výskyt sodíka vo vodách

Sodík (Na) je z alkalických prvkov najzastupiteľnejším prvkom v prírode. Do vody sa uvoľňuje zvetrávaním niektorých hlinito-kremičitanov, ktorých značné rozšírenie v zemskej kôre vysvetľuje prítomnosť sodíka vo všetkých prírodných vodách. Vo väčšom množstve sa sodík uvoľňuje aj zo soľných ložísk. Za prírodný zdroj sodíka sa považuje aj výmena iónov vápnika  $\text{Ca}^{2+}$  za ióny  $\text{Na}^+$  pri styku vody s niektorými ílovými minerálmi.

V povrchových a podzemných vodách zastúpenie Na kolíše v závislosti od geochemických podmienok, od typu vôd (podzemné vody majú obvykle vyššie zastúpenie) a od vzdialenosti od prameňa vodného toku (rieky na dolnom toku majú vyššie zastúpenie Na). V podzemných vodách zastúpenie Na sa pohybuje od jednotiek do stoviek  $\text{mg/dm}^3$ , i keď niektoré typy minerálnych vôd obsahujú Na aj v gramových množstvách. Priemerná hodnota Na v podzemných a povrchových vodách predstavuje približne  $10 \text{ mg/dm}^3$ , nakoľko v neminerálnych vodách sa koncentrácia Na obvykle pohybuje od desiatín do desiatok  $\text{mg/dm}^3$ . Relatívne významný výskyt sodíka vo vodách súvisí s faktom, že sodné soli sú veľmi dobre rozpustné vo vodnom prostredí, kde sa vyskytujú prevažne v podobe jednomocných kationov  $\text{Na}^+$ , a to z dôvodu ich nízkej schopnosti tvoriť komplexy. Výnimku však tvoria napr. alkalické vody obsahujúce vyššie koncentrácie uhličitanov, kedy prichádzajú do úvahy aj inak málo stabilné iónové asociáty, ako sú napr.  $[\text{NaSO}_4]^-$ ,  $[\text{NaHCO}_3]^-$  a  $[\text{NaCO}_3]^-$ .

V životnom prostredí sa čoraz viac stretávame s jeho antropogénnym znečistením aj v podobe zvyšovania zastúpenia sodíka vo vodách. Zdrojom sú hlavne komunálne a priemyselné odpadové vody, ale taktiež aj posypové soli aplikované pri protinámrazovom ošetrovaní ciest. V toto kontexte sa odhaduje, že až 25 – 50 % solí aplikovaných na cesty sa infiltruje do podzemných vôd. Špecifický zdroj „znečistenia“ pitnej vody s Na môže predstavovať aj proces jej úpravy, pretože vo vodárenstve sa používa široké spektrum látok obsahujúcich sodík, napr. k úprave pH a stabilizácii vody (hydroxid sodný a uhličitan sodný), k dezinfekcii vody (chlórnan a chloritan sodný), k dechlorácii (siričitan sodný) a pri inhibícii korózie (fosforečnany).

## **Význam sodíka v ľudskom organizme, vstrebávanie, metabolizmus**

Sodík vo všeobecnosti predstavuje esenciálny prvok. Hlavnou funkciou sodíkového iónu je udržiavanie osmolality telesných tekutín (krvi) a retencie vody v tele človeka. K ďalším dôležitým úlohám Na patrí prenos nervových impulzov a účasť v udržovaní acidobázickej rovnováhy. Vzhľadom k výbornej rozpustnosti solí sodíka sa rýchlo vstrebáva prakticky všetok sodík z pitnej vody a podstatná časť (viac ako 90 %) z potravy. Jeho vstrebávanie však nie je nijak fyziologicky regulované, a tým pádom je jeho príjem priamo závislý na množstve solí (Na) v prijímanej strave a tekutinách. Sodík je ako významný kation prítomný predovšetkým v mimobunkových telesných tekutinách (len malá časť sa nachádza v bunkách – v kostiach, ktoré slúžia ako jeho rezervoár) a jeho hladina v tele je regulovaná prostredníctvom obličiek. Množstvo sodíka v tele je teda určené objemom mimobunkových tekutín, a tým v silnej väzbe na krvný tlak. Preto sú mechanizmy regulujúce krvný tlak, sodíkový a celkovo vodný status tela z väčšej časti spoločné a vzájomne neoddeliteľné. Sodík sa vylučuje predovšetkým močom a jeho vylúčené množstvo odráža jeho denný príjem.

## **Riziko nedostatočného a nadbytočného príjmu sodíka**

Nedostatočnosť (karencia) na sodíka pri normálnom príjme potravy a tekutín nie je známa. Akútne príznaky z nedostatku Na sa môžu pozorovať pre nedostatku sodíka najmä v plazme, a to napr. pri požití nadmerného množstva vody. Takáto „otrava“ vodou sa môže vyskytnúť u kojencov, ktorým je vo významnejšej miere podávaná voda (v USA boli zaznamenané prípady kojencov hospitalizovaných s príznakmi hyponatrémie – elektrolytovej poruchy spôsobenej požitím balenej vody určenej pre prípravu detskej stravy), u športovcov pri náročných vytrvalostných výkonoch, kedy nahrádzajú straty tekutín filtrovanou vodou so zníženým zastúpením iónov, alebo u psychicky narušených ľudí.

Vzhľadom k regulačným mechanizmom a schopnosti obličiek vylučovať jeho nadbytok v tele sa sodík prakticky nepovažuje za akútne toxickú látku. Požitie slaného, hypertonického roztoku vedie k rýchlemu podráždeniu slizníc tráviaceho traktu a k zvracaniu. Iná situácia je u veľmi malých detí s nižšou aktivitou obličiek, u ktorých sa môžu vyskytnúť akútne účinky zvýšených množstiev Na. V medicínskych záznamoch bola opísaná smrť niekoľkých detí, ktorým bola do kojeneckej výživy omylom pridaná namiesto cukru soľ. Podľa údajov WHO, dávka 1 g NaCl/kg hmotnosti jedinca môže byť pre malé deti letálna. Aj pri podávaní kravského mlieka u kojencov sa môžu vyskytnúť prípady hypernatrémie, pretože kravské mlieko obsahuje cez 500 mg Na/dm<sup>3</sup>, čo je približne 3-krát viac než v prípade materského mlieka.

## **Analytické metódy pre stanovenie sodíka**

Pre stanovenie sodíka v biologických vzorkách sa používajú rôzne analytické metódy, najčastejšie atómová absorpčná spektrometria, atómová emisná spektrometria (plameňová fotometria), iónová chromatografia a iné. Princíp plameňovej fotometrie je popísaný v rámci predošlej týchto skript, a to v časti 5.4. (str. 83).

## Úloha 12: Stanovenie sodíka vo vybraných vzorkách vôd pomocou plameňovej fotometrie

**Vzorka:** dažďová voda, minerálne vody, vodovodná voda a vlastná vzorka vody, ktorú si prinesiete (napr. voda zo studne alebo z potoka, rieky .....)

**Prístroje a pomôcky:** plameňový fotometer, stojan s držiakmi, lievik, filtračný papier, konduktometer

**Chemikálie:** štandardné roztoky Na (10, 50, 100, 200, 500 a 1 000 mg/dm<sup>3</sup>)

**Postup:** Do 25 cm<sup>3</sup> odmernej banky sa prefiltruje cez skladaný filtračný papier daná vzorka vody. Následne sa vo filtráte stanoví pomocou plameňového fotometra koncentrácia Na, pričom pri výpočte koncentrácie Na sa využije metóda kalibračnej krivky. Získané výsledky budú vyhodnotené vo väzbe na analyzované hodnoty vodivosti a množstvá celkových rozpustených látok zistených pomocou konduktometra.

**Vyhodnotenie:**

**Kalibračná krivka:**

| Štandard. roztok Na<br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | Namerané hodnoty – Intenzita emisie |    |    |    |    |         |
|----------------------------------------------|-------------------------------------|----|----|----|----|---------|
|                                              | 1.                                  | 2. | 3. | 4. | 5. | priemer |
| 10                                           |                                     |    |    |    |    |         |
| 50                                           |                                     |    |    |    |    |         |
| 100                                          |                                     |    |    |    |    |         |
| 200                                          |                                     |    |    |    |    |         |
| 500                                          |                                     |    |    |    |    |         |
| 1 000                                        |                                     |    |    |    |    |         |

**Graf kalibračnej závislosti:** zostrojený pomocou Microsoft Excel alebo Microcal Origin

**Lineárna regresia** – určenie parametrov ( $a$ ,  $b$ ) rovnice priamky  $y = bx + a$  a koeficientu determinácie  $R^2$

| A | b | R <sup>2</sup> |
|---|---|----------------|
|   |   |                |

**Vzorky:**

1. Dažďová voda – deň a miesto odberu (zemepisná šírka a výška)
2. Minerálna voda – názov minerálnej vody, resp. miesto odberu (zemepisná šírka a výška)
3. Vodovodná voda – deň a miesto odberu (zemepisná šírka a výška)
4. Vlastná vzorka vody – relevantné údaje (napr. deň a miesto odberu)

| Vzorka č. | Intenzita emisie pre Na |    |    |    |    |         |
|-----------|-------------------------|----|----|----|----|---------|
|           | 1.                      | 2. | 3. | 4. | 5. | priemer |
| 1         |                         |    |    |    |    |         |
| 2         |                         |    |    |    |    |         |
| 3         |                         |    |    |    |    |         |
| 4         |                         |    |    |    |    |         |
| 5         |                         |    |    |    |    |         |

**Výpočet koncentrácie sodíka vo vzorke:**

| Vzorka č. | Intenzita emisie (y) | koncentrácia (x) |
|-----------|----------------------|------------------|
| 1         |                      |                  |
| 2         |                      |                  |
| 3         |                      |                  |
| 4         |                      |                  |
| 5         |                      |                  |

## 5.6. Bioakumulácia a biosorpcia syntetických farbív, ťažkých kovov alebo rádionuklidov zo znečistených vôd

**Názov úlohy: Stanovenie sorpčných vlastností vybraných (bio)sorbentov pre odstraňovanie organických xenobiotík typu syntetických farbív z vodných roztokov**

### **Teoretický úvod:**

Odpadové effluenty z priemyslu obsahujúce farbivá spôsobujú vážne znečistenie životného prostredia. Množstvo odpadových vôd obsahujúcich farbivá stúpa priamo s ich produkciou, ako aj v dôsledku ich používania hlavne v textilnom priemysle a v iných priemyselných odvetviach. V súčasnosti je dostupných viac než 100 000 komerčne používaných farbív s ročnou produkciou nad  $7 \cdot 10^5$  ton farbív. Odhaduje sa, že 2 % ročne vyprodukovaných farbív sa nachádza v odpadových vodách pochádzajúcich z výrobných procesov, zatiaľ čo 10 % pochádza z textilných a pridružených odvetví. Odpadové vody z priemyselných výrob syntetických farieb patria medzi najproblematickejšie odpady z hľadiska ich spracovania, nielen z dôvodu ich vysokej chemickej a biologickej spotreby kyslíka, výskytu suspendovaných tuhých častíc a toxických látok, ale aj z dôvodu ich farebnosti. Farbivá môžu výrazne ovplyvňovať fotosyntetickú aktivitu vodných organizmov, pretože znižujú prenik svetla vo vode a môžu byť taktiež toxické pre niektoré vodné organizmy, a to hlavne z dôvodu prítomnosti arómatov, kovov, chloridov a iných látok.

Farbivá sú chemické látky, ktorými sa farbía rozličné materiály, a to vďaka ich schopnosti väzby na tieto materiály. Najčastejšie ide o iónové, aromatické organické zlúčeniny so štruktúrou arýlových kruhov a delokalizovanými elektrónmi. Farebnosť farbív je určená prítomnosťou chromofórovej skupiny. Chromofór je radikál, ktorého konfigurácia pozostáva z konjugovaných dvojítych väzieb, ktoré obsahujú delokalizované elektróny. Iné bežné chromofórové konfigurácie zahŕňajú  $-N=N-$ ,  $=C=O$ ,  $=C=C$ ,  $>C=NH$  alebo  $-CH=N-$ ,  $-NO$  alebo  $N-OH$ ,  $-NO_2$  alebo  $=NO-OH$  a  $C=S$ . Chromogén, ktorého aromatická štruktúra bežne obsahuje benzénové, naftalénové alebo antracénové kruhy je súčasťou chromogénovo-chromofórovej štruktúry spolu s auxochrómom. Prítomnosť ionizujúcich skupín známych ako auxochrómy vedie k zvýšenej adsorpcii a väzbovej afinite farbiva. Medzi bežné auxochrómové skupiny patria napr.  $-NH_3$ ,  $-COOH$ ,  $-HSO_3$ ,  $-OH$ .

Farbivá sú klasifikované ako: aniónové – priame, kyslé a reaktívne farbivá, kationové – zásadité farbivá a neiónové – disperzné farbivá. Detailnú klasifikáciu farbív vrátane ich štruktúr poskytuje Colour Index (C.I.). Chromofóry v aniónových a neiónových farbivách tvoria väčšinou azo skupiny alebo štruktúry antrachinónového typu. Redukčné štiepenie azo skupiny je zodpovedné za vznik toxických amínov v odpadových vodách. Farbivá antrachinónového typu sú rezistentnejšie voči degradácii, a to vďaka ich aromatickej štruktúre, a teda zostávajú v odpadových vodách



po dlhšiu dobu. Reaktívne farbivá obsahujú ako chromofór azo skupinu v kombinácii s rozdielnymi typmi reaktívnych skupín ako napríklad vinylsufónovou skupinou, chlórtriazinom, trichlórpyrimidínom, difluórochlórpyrimidínom. Zásadité farbivá majú vysoký lesk a intenzitu zafarbenia, pričom sú dobre viditeľné už pri veľmi nízkej koncentrácii. Disperzné farbivá nevytvárajú ióny vo vodnom prostredí, avšak niektoré z nich vykazujú tendenciu k bioakumulácii.

**Tab. 7:** Komerčne používané (bio)sorbenty.

| Názov (bio)sorbentu           | Popis                                                                                                                                                                                                                   |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>AlgaSORB™</b>              | (Bio)sorbent vyrobený z biomasy rias <i>Chlorella vulgaris</i> imobilizovanej na silikátoch                                                                                                                             |
| <b>B.V. Sorbex Biosorbent</b> | (Bio)sorbent pripravený z rôznych materiálov vrátane biomasy rias <i>Sargassum natans</i> , <i>Ascophyllum nodosum</i> , <i>Halimeda opuntia</i> , <i>Palmyra pamada</i> , <i>Chondrus crispus</i> a <i>C. vulgaris</i> |
| <b>AMT-Bioclaim™</b>          | (Bio)sorbent pripravený z biomasy baktérie <i>Bacillus</i> sp. jej imobilizáciou v polyetylénimíne a glutaraldehyde                                                                                                     |
| <b>Bio-Fix</b>                | (Bio)sorbent pripravený z rôznych biomás, vrátane biomasy rias, imobilizovaných v poréznom polypropylénovom materiáli                                                                                                   |
| <b>RAHCO Bio-Beads</b>        | (Bio)sorbent pripravený z rôznych materiálov, vrátane rašeliny, imobilizovaných na organickom polyméri                                                                                                                  |

V dnešnej spoločnosti sa zvyšuje počet nebezpečných organických látok, ktoré sa uvoľňujú do životného prostredia. Väčšina z nich je degradovaná alebo detoxifikovaná pomocou fyzikálnych, chemických a biologických prístupov pred ich uvoľnením do životného prostredia. Aj keď biologické princípy, založené na schopnosti biologických systémov degradovať určité organické látky, patria medzi procesy odstraňovania niektorých organických látok, produkty ich biodegradácie môžu však predstavovať taktiež riziká v podobe sekundárnych toxických látok. Okrem toho niektoré nedegradovateľné látky vypúšťané do životného prostredia súčasne s degradovateľnými látkami môžu spôsobovať problémy, pretože sa zvyčajne opäť dostávajú k človeku cez potravinový reťazec prostredníctvom napr. ich bioakumulácie alebo biomagnifikácie. Avšak, v poslednej dobe sa ukazuje, že nerozložiteľné organické molekuly je možné odstrániť z odpadových vôd pomocou biomasy rôznych biologických systémov (mikroorganizmy, riasy, rastliny a iné), a to prostredníctvom (bio)sorpčných procesov. (Bio)sorpcia v súčasnosti predstavuje sľubnú alternatívnu metódu, ktorá by mohla nahradiť alebo doplniť súčasné procesy odstraňovania organických kontaminantov z odpadových vôd. Medzi takéto typy kontaminantov sa zaraďujú aj syntetické farbivá, fenoly a pesticídy, ktoré sú v súčasnosti pod drobnohľadom z dôvodu ich extrémnej toxicity a perzistencie v životnom

prostredí. Potenciál (bio)sorpcie je obrovský, a to napríklad aj tým, že (bio)sorpcia môže byť použitá taktiež na purifikáciu a opätovné získanie významných proteínov, steroidov, farmaceutík a liečiv, ktoré majú hodnotu tisícov dolárov za gram.

Mnoho (bio)sorbentov a (bio)sorpčných postupov sa v súčasnosti vyvíja alebo je už vyvinutá a patentovaná pre komerčné použitie. Niekoľko pilotných inštalácií alebo (bio)sorpčných zariadení v komerčnej škále bolo už konštruovaných v USA a Kanade. V Tab. 7 sú uvedené niektoré z komerčne používaných (bio)sorbentov.

V súčasnosti niektorí vedci zdôrazňujú výhody a nevýhody používania (bio)sorbentov, ktoré by sa mali zohľadňovať pri hodnotení vhodnosti potenciálnych (bio)sorbentov pre odstraňovanie kovov alebo syntetických farbív z priemyselných odpadových vôd. To zahŕňa taktiež problematiku rôznorodosti odpadových vôd, (bio)sorbentov, samotných (bio)sorpčných procesov i finančných nákladov.

Pri hodnotení sorpčných kapacít (bio)sorbentov v zmysle ich schopnosti odstraňovať syntetické farbivá, ale aj iné kontaminanty z vodných roztokov sa využívajú matematické modely adsorpčných izotermií, a to za dosiahnutia koncentračnej rovnováhy  $[farbivo]_{\text{roztok}} : [farbivo]_{(\text{bio})\text{sorbent}}$  a pri konštantnej teplote. Rovnovážne adsorpčné izotermy hrajú dôležitú úlohu pri prediktívnom modelovaní s cieľom analýzy sorpčných procesov a návrhu sorpčných systémov. Parametre získané z matematických modelov poskytujú dôležité informácie o sorpčnom mechanizme, vlastnostiach sorpčného povrchu a afinity sorbentu k sorbátu. Modely izotermií podľa Langmuira (LANGMUIR, 1918) a Freundlicha (FREUNDLICH, 1906) patria medzi najčastejšie využívané modely izotermií opisujúce nelineárnu závislosť medzi špecifickou sorpciou daného kontaminantu  $Q_{eq}$  (mg/g alebo  $\mu\text{mol/g}$ ) a zostatkovou koncentráciou kontaminantu v roztoku  $C_{eq}$  (mg/dm<sup>3</sup> alebo  $\mu\text{mol/dm}^3$ ) pri podmienke dosiahnutia rovnovážneho stavu sorpcie a konštantnej teploty. Medzi ďalšie modely využívané pre opis sorpčných procesov patria napr. Redlich-Petersonov, Brunauer-Emmet-Tellerov (BET) alebo Radke-Prausnitzov model.

Langmuirov model izotermy vychádza z predpokladu vytvorenia monovrstvy sorbátu (farbiva) na homogénnom povrchu sorbentu. Naproti tomu Freundlichov model vychádza z predpokladu vytvorenia monovrstvy s heterogénnou distribúciou energie aktívnych väzbových miest.

Nelineárny tvar Langmuirovej rovnice adsorpčnej izotermy (45):

$$Q_{eq} = \frac{b \times q_{max} \times C_{eq}}{1 + b \times C_{eq}} \quad (45)$$

Nelineárny tvar Freundlichovej rovnice adsorpčnej izotermy (46):

$$Q_{eq} = K \times C_{eq}^{(1/n)} \quad (46)$$

kde:

$C_{eq}$  – je zostatková koncentrácia kontaminantu (farbiva) v roztoku za rovnováhy (mg/dm<sup>3</sup> alebo  $\mu\text{mol/dm}^3$ );

$Q_{eq}$  – je špecifická sorpcia kontaminantu (farbiva) na (bio)sorbente za rovnováhy (mg/g alebo  $\mu\text{mol/g}$ ; such. hm.);

- $Q_{max}$  – je maximálna sorpčná kapacita (bio)sorbentu k danému sorbátu (farbivu) (mg/g alebo  $\mu\text{mol/g}$ ; such. hm.);
- $b$  – je Langmuirova rovnovážna konštanta charakterizujúca afinitu medzi sorbátom (farbivom) a (bio)sorbentom ( $\text{dm}^3/\text{mg}$  alebo  $\text{dm}^3/\mu\text{mol}$ );
- $K$  – je Freundlichova rovnovážna konštanta súvisiaca so sorpčnou kapacitou (bio)sorbentu ( $\text{dm}^3/\text{g}$  biomasy);
- $n$  – je Freundlichova rovnovážna konštanta súvisiaca s intenzitou sorpcie (bezrozmerná).

### Úloha 13: Štúdium kinetiky (bio)sorpcie syntetických farbív (bio)sorbentom z modelových vodných roztokov a vplyvu koncentrácie (bio)sorbentu na tieto procesy

**Vzorka:** (bio)sorbent – suchá biomasa mikroorganizmov (baktérií, vláknitých húb alebo mikrorias) alebo rastlín (vodné alebo terestrické rastliny) spracovaná do homogénneho a dobre definovateľného (bio)sorbentu.

**Prístroje a pomôcky:** Erlenmeyerové banky, skúmavky, analytické váhy, pipety, trepačka, odmerné banky, odstredivka, filtračný lievik, filtračný papier, stojan, UV-Vis spektrofotometer, kyvety, pH meter, laboratórna sušiareň, tretia miska, štandardizované sito.

**Chemikálie:** syntetické farbivo (metylénová modrá alebo tioflavín T), roztoky  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$  a  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$  na úpravu pH, deionizovaná voda (ultračistá, vodivosť  $0,05 \mu\text{S/cm}$ ).

**Postup:** Do série 100 mL Erlenmeyerových baniek obsahujúcich 20 mL jednozložkových roztokov syntetických farbív (metylénová modrá alebo tioflavín T) v deionizovanej vode o známej koncentrácii ( $40$  alebo  $80 \text{ mg/dm}^3$ ) a pH (ideálne  $\text{pH} = 4,0$  až  $6,0$ ) sa pridá presné množstvo (bio)sorbentu (suchej hmotnosti; pri štúdiu vplyvu koncentrácie (bio)sorbentu napr.  $0,25$ ;  $0,5$ ;  $1,0$ ;  $2,0$  a  $4,0 \text{ g/dm}^3$ ). Expozícia bude prebiehať za miešania na trepačke ( $250 \text{ min}^{-1}$ ) pri  $25^\circ\text{C}$ , pričom odparovaniu vody z povrchu roztoku sa zabráni uzavretím baniek pomocou parafilmu. V časových intervaloch ( $20$ ,  $40$ ,  $60$ ,  $120$  a  $240 \text{ min}$ ) a na konci experimentov sa z baniek odoberú alikvótne vzorky roztokov pre spektrofotometrické stanovenie pri špecifickej maximálnej vlnovej dĺžke pre dané syntetické farbivo (pre MM pri  $\lambda_{max} = 650 \text{ nm}$  alebo pre TT  $\lambda_{max} = 412 \text{ nm}$ ). Zostatková koncentrácia syntetického farbiva v roztoku sa vypočíta z rovnice zostrojenej kalibračnej krivky (v rozmedzí koncentrácií farbiva  $2,5 - 20 \text{ mg/dm}^3$ ). Množstvo syntetického farbiva nasorbované na (bio)sorbent sa následne vypočíta pomocou vzťahu (47):

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{M} \quad (47)$$

kde:

$Q_t$  – množstvo nasorbovaného farbiva na (bio)sorbente vzťahnuté na jednotku hmotnosti (bio)sorbentu (mg/g alebo  $\mu\text{mol/g}$ ; such. hm.);

$C_0$  a  $C_t$  – počiatočná koncentrácia farbiva v roztoku v čase  $t_0$  a v čase odberu vzorky  $t$  ( $\text{mg/dm}^3$  alebo  $\mu\text{mol/dm}^3$ );

$V$  a  $M$  – objem roztoku ( $\text{dm}^3$ ) a množstvo (bio)sorbentu (g; such. hm.).

### Vyhodnotenie:

#### Kalibračná krivka:

| Koncentrácia farbiva $C_F$<br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | Namerané hodnoty Absorbancie (Abs) |    |    |         |
|-----------------------------------------------------|------------------------------------|----|----|---------|
|                                                     | 1.                                 | 2. | 3. | priemer |
|                                                     |                                    |    |    |         |
|                                                     |                                    |    |    |         |
|                                                     |                                    |    |    |         |
|                                                     |                                    |    |    |         |
|                                                     |                                    |    |    |         |

**Graf kalibračnej závislosti:** zostrojený pomocou Microsoft Excel alebo Microcal Origin

**Lineárna regresia** – určenie parametrov ( $a$ ,  $b$ ) rovnice priamky  $y = bx + a$  a koeficientu determinácie  $R^2$

| $a$ | $b$ | $R^2$ |
|-----|-----|-------|
|     |     |       |

#### Kinetika (bio)sorpcie syntetických farbív študovaným (bio)sorbentom:

| Čas<br>[min] | Namerané hodnoty Absorbancie (Abs) |    |    |         | Zostatková $C_t$<br>v roztoku<br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | (Bio)sorpcia<br>$Q_t$ [mg/g] |
|--------------|------------------------------------|----|----|---------|--------------------------------------------------------|------------------------------|
|              | 1.                                 | 2. | 3. | priemer |                                                        |                              |
|              |                                    |    |    |         |                                                        |                              |
|              |                                    |    |    |         |                                                        |                              |
|              |                                    |    |    |         |                                                        |                              |
|              |                                    |    |    |         |                                                        |                              |
|              |                                    |    |    |         |                                                        |                              |

**Grafy:** zostrojenie grafov v podobe časových závislostí pre Zostatkovú koncentráciu farbiva  $C_t$  v roztoku a pre (Bio)sorpciu  $Q_t$  pomocou Microsoft Excel alebo Microcal Origin

**Vplyv koncentrácie (bio)sorbentu na (bio)sorpciu syntetických farbív:**

| Koncentrácia<br>(bio)sorbentu<br>$C_B$ [g/dm <sup>3</sup> ] | Namerané hodnoty Absorbancie<br>(Abs) |    |    |         | Zostatková $C_t$<br>v roztoku<br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | (Bio)sorpcia<br>$Q_t$ [mg/g] |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------|----|----|---------|--------------------------------------------------------|------------------------------|
|                                                             | 1.                                    | 2. | 3. | priemer |                                                        |                              |
|                                                             |                                       |    |    |         |                                                        |                              |
|                                                             |                                       |    |    |         |                                                        |                              |
|                                                             |                                       |    |    |         |                                                        |                              |
|                                                             |                                       |    |    |         |                                                        |                              |
|                                                             |                                       |    |    |         |                                                        |                              |

**Grafy:** zostrojenie grafu znázorňujúceho závislosť (Bio)sorpcie  $Q_t$  od Koncentrácie (bio)sorbentu  $C_B$  pomocou Microsoft Excel alebo Microcal Origin

#### Úloha 14: Stanovenie sorpčnej kapacity (bio)sorbentu k viazaniu syntetických farbív

**Prístroje a pomôcky:** Erlenmeyerové banky, skúmavky, analytické váhy, pipety, trepačka, odmerné banky, odstredivka, filtračný lievik, filtračný papier, stojan, UV-Vis spektrofotometer, kyvety, pH meter, laboratórna sušiareň, tretia miska, štandardizované sito

**Chemikálie:** syntetické farbivo (metylénová modrá alebo tioflavín T), roztoky 0,1 mol/dm<sup>3</sup> HCl a 0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH na úpravu pH, deionizovaná voda (ultračistá, vodivosť 0,05  $\mu$ S/cm)

**Postup:** Do série 100 mL Erlenmeyerových baniek obsahujúcich 20 mL jednozložkových roztokov syntetických farbív (metylénová modrá – MM alebo tioflavín T – TT) v deionizovanej vode o známej koncentrácii v rozmedzí (napr. 20 až 320 mg/dm<sup>3</sup>) a pH (ideálne pH = 4,0 až 6,0) sa pridá presné množstvo (bio)sorbentu (suchej hmotnosti; napr. na základe zistení z Úlohy 13). Expozícia bude prebiehať za miešania na trepačke (250 min<sup>-1</sup>) pri 25 °C, pričom odparovaniu vody z povrchu roztoku sa zabráni uzavretím baniek pomocou parafilmu. Na konci experimentov (v rovnovážnom čase zistenom v rámci Úlohy 13) sa z baniek odoberú alikvótne vzorky roztokov pre spektrofotometrické stanovenie pri špecifickej maximálnej vlnovej dĺžke pre dané syntetické farbivo (pre MM pri  $\lambda_{max}$  = 650 nm alebo pre TT  $\lambda_{max}$  = 412 nm). Zostatková

koncentrácia syntetického farbiva v roztoku sa vypočíta z rovnice zostrojenej kalibračnej krivky (v rozmedzí koncentrácií farbiva 2,5 – 20 mg/dm<sup>3</sup>). Množstvo syntetického farbiva nasorbované na (bio)sorbent sa následne vypočíta pomocou vzťahu 46 (pozri Úlohu 13).

### Vyhodnotenie:

#### Kalibračná krivka:

| Koncentrácia farbiva C <sub>F</sub><br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | Namerané hodnoty Absorbancie (Abs) |    |    |         |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------------|----|----|---------|
|                                                              | 1.                                 | 2. | 3. | priemer |
|                                                              |                                    |    |    |         |
|                                                              |                                    |    |    |         |
|                                                              |                                    |    |    |         |
|                                                              |                                    |    |    |         |
|                                                              |                                    |    |    |         |

**Graf kalibračnej závislosti:** zostrojený pomocou Microsoft Excel alebo Microcal Origin

**Lineárna regresia** – určenie parametrov (*a*, *b*) rovnice priamky  $y = bx + a$  a koeficientu determinácie  $R^2$

| <i>a</i> | <i>b</i> | $R^2$ |
|----------|----------|-------|
|          |          |       |

#### Vplyv koncentrácie farbiva na (bio)sorpciu farbiva:

| Koncentrácia farbiva C <sub>0</sub><br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | Namerané hodnoty Absorbancie (Abs) |    |    |         | Zostatková C <sub>i</sub><br>v roztoku<br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | (Bio)sorpcia<br>Q <sub>i</sub> [mg/g] |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------------|----|----|---------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
|                                                              | 1.                                 | 2. | 3. | priemer |                                                                 |                                       |
|                                                              |                                    |    |    |         |                                                                 |                                       |
|                                                              |                                    |    |    |         |                                                                 |                                       |
|                                                              |                                    |    |    |         |                                                                 |                                       |
|                                                              |                                    |    |    |         |                                                                 |                                       |
|                                                              |                                    |    |    |         |                                                                 |                                       |

**Grafy:** zostrojenie grafu znázorňujúceho závislosť (Bio)sorpcie Q<sub>i</sub> od Koncentrácie farbiva C<sub>0</sub> pomocou Microsoft Excel alebo Microcal Origin

**Stanovenie sorpčnej kapacity (bio)sorbentu pomocou adsorpčných izoteriem:**

Na základe zostavenia experimentov môžeme hodnoty Zostatkovej koncentrácie farbiva  $C_t$  v roztoku považovať za hodnoty Rovnovážnych koncentrácií farbiva  $C_{eq}$  a hodnoty (Bio)sorpcie  $Q_t$  za rovnovážne hodnoty (Bio)sorpcie  $Q_{eq}$ .

**Grafy:** zostrojenie grafu znázorňujúceho závislosť rovnovážnych hodnôt (Bio)sorpcie  $Q_{eq}$  od Rovnovážnych koncentrácií farbiva  $C_{eq}$  pomocou metód nelineárnej regresie v programe Microcal Origin

**Nelineárna regresia** – určenie parametrov rovníc adsorpčných izoteriem podľa Langmuira a Freundlicha (rovnice č. 1 a 2) a koeficientu determinácie  $R^2$

| Langmuirova izoterma |     |       | Freundlichova izoterma |     |       |
|----------------------|-----|-------|------------------------|-----|-------|
| $Q_{max}$            | $b$ | $R^2$ | $K$                    | $n$ | $R^2$ |
|                      |     |       |                        |     |       |

## 5.7. Odstraňovanie ťažkých kov alebo rádionuklidov z kontaminovaných vôd alebo pôd pomocou rastlín (fytoremediácia)

**Názov úlohy:** Stanovenie ťažkých kovov zo skupiny mikroelementov vo vzorkách rastlín pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie

**Teoretický úvod:**

### Úloha zinku a medi vo výžive rastlín

Zastúpenie **zinku** (Zn) v pôdach je významne ovplyvnené textúrou pôdy, kedy najnižšie množstvá zinku vykazujú ľahké piesčité pôdy a významne vyššie množstvá sú typické pre vápenaté pôdy a pôdy s vysokým zastúpením organickej hmoty.

Zinok je rastlinami prijímaný koreňovým systémom z pôdneho roztoku, prevažne vo forme  $\text{Zn}^{2+}$  a taktiež v hydratovaných formách, ale aj vo forme jednomocných katiónov  $\text{ZnCl}^+$  a  $\text{ZnOH}^+$  z komplexných zlúčenín. Rozpustné formy Zn sú ľahko dostupné pre rastliny, pričom príjem Zn je lineárny s koncentráciou Zn v živnom roztoku a v pôdach.

Čím je pôda kyslejšia, tým viac je zinok mobilný, a tým aj viac prístupný pre rastliny. V kyslom pôdnom prostredí môže byť príjem zinku rastlinami obmedzovaný konkurujúcimi katiónmi, čo vedie k jeho vyplavovaniu z pôdneho profilu. Prístupnosť zinku je silne ovplyvňovaná i aplikáciou dusíkatých a fosfátových hnojív. Hnojenie kyslými hnojivami znižuje pH pôdy, a tým zvyšuje prijateľnosť zinku rastlinami. Avšak, v alkalickom prostredí je rozpustnosť silne ovplyvňovaná i organickými ligandmi, ktoré majú za následok jeho väčšiu rozpustnosť a mobilitu.

Zinok predstavuje významný esenciálny stopový prvok nielen pre rastliny alebo živočíchy, ale aj pre ľudí. U rastlín zohráva dôležitú úlohu najmä v rámci metabolizmu, pretože reprezentuje štruktúrnú zložku niektorých bielkovín, ako aj je kofaktorom mnohých enzýmov zúčastňujúcich sa v rôznych biochemických reakciách (napr. dehydrogenázy, proteínázy, peptidázy a fosfohydrolázy). Zohráva významnú úlohu aj pri regulácii metabolizmu nukleových kyselín a aminokyselín. Ovplyvňuje hromadenie sacharidov a ich transport a aktivuje biosyntézu bielkovín. Prostredníctvom niektorých enzýmov sa podieľa aj na tvorbe chlorofylu. V mnohých prípadoch má podobnú funkciu ako Mg a Cu, pričom ich v týchto funkciách môže aj nahradiť. Podieľa sa na zvyšovaní odolnosti rastlín voči vysokým teplotám a suchu, a taktiež voči bakteriálnym a plesňovým ochoreniam.

Ukladá sa predovšetkým v koreňoch, výhonkoch a reprodukčných orgánoch, pričom jeho pohyblivosť v rastlinách je obmedzená. V rastlinných pletivách a bunkách sa vyskytuje prevažne ako voľný ión alebo v podobe komplexov s rôznymi nízkomolekulovými zlúčeninami, metaloproteínmi, ako aj v nerozpustných formách



zabudovaný v bunkovej stene. V rámci jeho transportu xylémovou dráhou je viazaný vo forme organických kyselín alebo zostáva ako voľný kation. Vo floéme je jeho koncentrácia značne vyššia, pričom sa v ňom vyskytuje prevažne vo forme komplexov s organickými nízkomolekulovými zlúčeninami.

Medzi rastlinami sa prejavujú veľké druhové rozdiely nielen v nárokoch na prítomnosť tohto mikroelementu, ale aj v schopnosti prijímať Zn z pôdy. Zastúpenie zinku v rastlinách sa pohybuje v rozpätí 25 – 100 mg/kg sušiny. Pri plodinách náročnejších na zastúpenie Zn, ako je kukurica, chmeľ, bôb, obilniny, mrkva, šalát a uhorky sa vyskytuje vo vyšších koncentráciách.

Deficiencia na zinok sa vyskytuje väčšinou na pôdach s vysokou hodnotou pH, s nízkym obsahom organickej hmoty a s vysokou hladinou dostupného fosforu a taktiež v pôdach studených a vlhkých. Pri nedostatku zinku sa u rastlín pozoruje pokles syntézy nukleových kyselín, bielkovín, škrobu a taktiež aj zníženie funkcie chloroplastov i intenzity fotosyntézy. Deficiencia Zn sa prejavuje aj tvorbou menších listov a ich predčasným odumretím.

Na druhej strane, po prekročení optimálnej koncentrácie dochádza k prejavom toxicity, ktorej hranica závisí predovšetkým od rastlinného druhu a typu substrátu (pôdy), na ktorom rastlina rastie. Hlavnými príznakmi toxicity sú chloróza najmä mladých listov a spomalený rast rastliny. Taktiež je možné pozorovať príznaky (symptómy) v podobe hnedých škvŕn na listoch rastlín, s neskorším odumretím listu, prípadne i celej rastliny. Koncentrácie Zn, ktoré pôsobia už fytotoxicky sa pohybujú v rozmedzí 100 – 500 mg/kg.

Nadmerné koncentrácie zinku sa môžu vyskytovať u pôd mestských aglomerácií a v blízkosti spracovania rúd. Zvýšené koncentrácie Zn a jeho toxické účinky je možné pozorovať aj v prípade aplikácie nevhodných kalov z čistiarní odpadových vôd ako pôdnych aditív (hnojív). Za normálnych podmienok toxicita Zn prichádza do úvahy len v prípade lokalít, kde sa značne zníži hodnota pH pôd, a teda zároveň zvýši biologická dostupnosť a mobilita Zn. K zvýšeniu príjmu zinku rastlinami dochádza aj v prípadoch zvýšených koncentrácií železa v pôdach.

Celosvetové priemerné zastúpenie **medi** (Cu) v pôdach sa pohybuje v rozmedzí 14 až 109 mg/kg, pričom toto zastúpenie je silne závislé od pôdnej štruktúry. Najnižšie zastúpenie medi vykazujú ľahké piesčité pôdy a najvyššie zastúpenie je typické pre ílovité pôdy. Vrchné vrstvy pôd na Slovensku obsahujú relatívne vysoké množstvá Cu (viac ako 22,4 mg/kg), pričom priemerná hodnota je 17 mg/kg.

Zdrojom kontaminácie pôdy medťou sú najmä pesticídy, umelé hnojivá, čistiarenské kaly, agrochemikálie, banská činnosť, postreky, poľnohospodársky a komunálny odpad. Celosvetová produkcia medi sa neustále zvyšuje. V roku 1995 predstavovala okolo 9,9 Mt a v roku 2008 narástla na 15,7 Mt.

Vo všeobecnosti je mobilita Cu v pôde pomerne nízka, a preto sa aj považuje za imobilný prvok. Rozdiely v jej zastúpení v jednotlivých pôdnych profiloch sú relatívne malé. Med sa hlavne akumuluje v horných vrstvách pôdy, avšak za určitých podmienok sa môže akumulovať aj v hlbších vrstvách pôdy, a to jej adsorpciou na pôdnu organickú hmotu,

uhličitaný, oxihydroxidy Mn a Fe alebo ílové minerály. Optimálnymi podmienkami pre imobilizáciu Cu v pôde v zmysle zníženia jej príjmu rastlinami/organizmami sú vysoké hodnoty kationovo-výmennej kapacity (CEC), vyššie hodnoty pH a zastúpenie organickej hmoty. Naopak, pri úplne iných charakteristikách pôd, t.j. pri nízkych hodnotách pH, CEC a nízkom zastúpení organickej hmoty, je Cu relatívne mobilná a biologicky dostupná. Koncentrácie Cu v pôdnych roztokoch sa pohybujú v rozmedzí 0,5 – 135 µg/dm<sup>3</sup>, a to v závislosti od pôdneho typu.

Meď patrí medzi esenciálne prvky pre človeka, no mnohé zlúčeniny medi sú potenciálne toxické. Je súčasťou mnohých metaloenzýmov (napr. ceruloplazmínu alebo hemokupreínu, ktorý má vplyv na krvotvorbu, cytochróm-C-oxidázy). Toxické sú najmä rozpustné soli medi – napr. pentahydrát síranu meďnatého (modrá skalica) a chlorid meďný, ktoré sú súčasťou prípravkov na ošetrovanie viniča. V rastlinách je dôležitou zložkou niekoľkých kľúčových enzýmov a hrá významnú úlohu vo fyziologických procesoch, ako napr. vo fotosyntéze a v respirácii, v metabolizme sacharidov a dusičnanov, pri reprodukcii a pri odolnosti voči plesňovým chorobám. Nedostatok medi silne ovplyvňuje fyziologické procesy, a tým pádom aj rastlinnú produkciu. Medzi rastliny, ktoré sú vysoko senzitivné na nedostatok Cu predovšetkým patria: pšenica, ovos, slnečnica, lucerna, mrkva, hlávkový šalát, špenát, cibuľa a citrusové stromy.

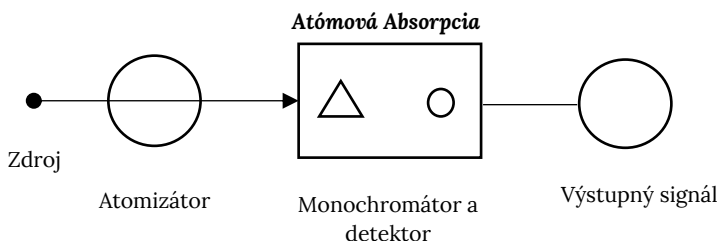
Aplikácia Cu do pôdy má dlhodobý efekt, a aj niekoľko rokov po hnojení je jej zastúpenie v pôdach stále vysoké. Opakované aplikácie Cu do pôdy však môžu viesť k výskytu toxických koncentrácií Cu pre mnohé plodiny.

Ak neberieme do úvahy prirodzenú toleranciu rastlín a širokej škály genotypov k medi, tak tento kov môžeme považovať aj za toxický. Vhodné zastúpenie Cu v rastlinách je veľmi dôležité nielen pre ich fyziologickú rovnováhu, ale aj z pohľadu príjmu živín u ľudí a zvierat. Niektoré druhy rastlín majú vysokú toleranciu na zvyšujúcu sa koncentráciu Cu, čím dokážu hromadiť extrémne vysoké množstvá tohto kovu vo svojich pletivách. Aj rastliny rastúce na miestach znečistených nadmerným množstvom Cu, najmä v blízkosti priemyselných výrobní alebo v prípade pôd vykazujúcich nadmerné používanie herbicídov obsahujúcich vo svojich molekulách Cu, majú tendenciu akumulovať nadmerné množstvá tohto kovu.

### **Atómová absorpčná spektrometria (AAS)**

Atómová absorpčná spektrometria (AAS) je najbežnejšou technikou využívanou pri analýze kovov a niektorých polokovov vyskytujúcich sa v zložitých maticiacich životného prostredia (Obr. 22). Metódu vyvinuli v roku 1950 Alan Walsh so svojím tímom pre stanovenie presnej koncentrácie kovov v testovanej vzorke. Princípom je meranie zoslabenia elektromagnetického žiarenia (absorbancie) v rozsahu vlnových dĺžok od 190 do 850 nm spôsobeného absorpciou voľnými atómami sledovaného prvku v plynnom stave. AAS vychádza z Kirchhoffovho zákona – voľné atómy daného prvku v plynnom stave sú schopné absorbovať žiarenie takých vlnových dĺžok, ktoré sú schopné emitovať. Vlnová dĺžka žiarenia, ktoré voľné atómy selektívne absorbujú je pre daný prvok charakteristická. Metóda AAS patrí medzi porovnávacie metódy, kedy

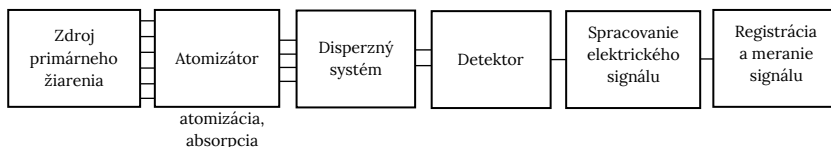
sa pri vyhodnocovaní koncentrácie analytu vo vzorke vychádza z nameranej absorbancie, ktorá sa porovnáva metódou kalibračnej funkcie alebo prídavkovými metódami s hodnotami nameranými pre štandardy. Táto chemická technika môže spoľahlivo analyzovať 62 rôznych kovov bez časovej náročnosti a s presnosťou, ktorú neposkytujú iné spektrometrické techniky pre elementárnu analýzu. Vo forenzej a kriminalistickej chémii sa používa hlavne na detekciu ťažkých kovov a zvyškov streliva. Koncentrácia kovov sa analyzuje prostredníctvom kalibračnej krivky získanej pomocou štandardov o známych koncentráciách.



**Obr. 22:** Zjednodušená schéma princípu atómovej absorpčnej spektrometrie.

### **Inštrumentácia v atómovej absorpčnej spektrometrii**

Prístroj AAS je zložený z jednoduchých zariadení, ktoré sú pospájané v optickej osi za sebou (Obr. 23). Žiarenie zo zdroja prechádza absorpčným prostredím, ktorým je atomizátor, ďalej prechádza optickou sústavou a dopadá na detektor. Ten ho deteguje a signál prechádza do zariadenia, kde sa zmeria a následne sa signál vyhodnotí.



**Obr. 23:** Zjednodušená schéma zostavenia prístroja AAS.

Základnou požiadavkou na **zdroj žiarenia** je jeho relatívne vysoká intenzita v oblasti meraných vlnových dĺžok a predovšetkým časová stabilita. Najstarším a súčasne najpoužívanejším zdrojom elektromagnetického žiarenia sú výbojky s dutou katódou (čiarové zdroje). Ide o evakuovanú sklenú banku naplnenú inertným plynom (Ne alebo Ar) na nízky tlak. Katódou v banke je dutý kovový valček z kovu, ktorý má byť stanovovaný. Používajú sa taktiež vysokofrekvenčné výbojky alebo bezelektrodové výbojky.

Zo zdroja žiarenia prechádza následne tok žiarenia emisných čiar kovu cez atomizátor. Jeho úlohou je previesť analyzovanú látku z roztoku na voľne atómy (atomizácia), pričom podmienky atomizácie sa volia tak, aby sa atómy pri absorpcii žiarenia

neexcitovali, ale aby zostali v základnom energetickom stave. Absorpčné prostredie, kde vznikajú voľné atómy analytu, musí mať teplotu aspoň 2 000 až 3 000 K. Atómy sú uvoľňované termodisociačnými procesmi a chemickými reakciami v rôznych typoch plameňov, alebo vo vyhrievaných kremenných alebo grafitových trubiciah.

Techniky atomizácie:

**A: Plameňová atomizácia – FAAS** (Flame Atomic Absorption Spectrometry)

**B: Elektrotermická atomizácia – ET AAS** (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry)

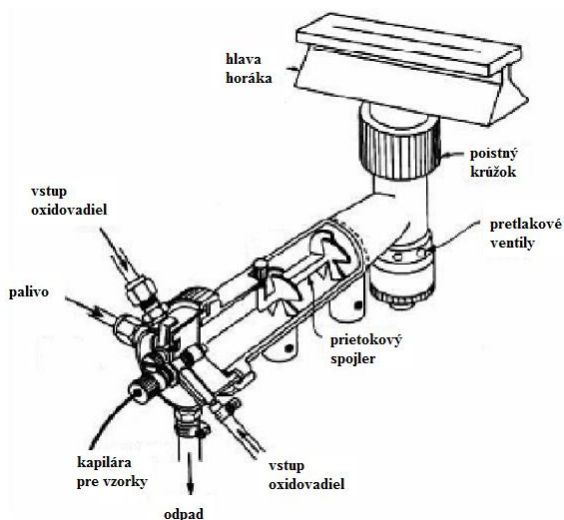
### **A: Plameňová atomizácia**

Plameň pri AAS vzniká z dvoch plynných zložiek, a to z paliva (acetylén, prípadne vodík) a z oxidovadla (vzduch, alebo oxid dusný, prípadne kyslík). Roztok analytu sa nasáva do zmlžovacej komory prúdom oxidovadla tak, aby vznikol jemný aerosól, ktorý sa v horáku so štrbinovým vyústením zmieša s palivom (Obr. 24). Oxidovadlo slúži teda na rozprašovanie roztoku vzorky a taktiež na transport aerosólu do plameňa. Štrbina horáka je zostavená tak, aby plameň a teda dĺžka absorbujúcej vrstvy ( $l$ ) bol/a čo najdlhší/ia, a tým sa dosiahla výhodnejšia dôkazu schopnosť metódy. Rozpúšťadlo sa z aerosólu v plameni odparí a odparok (obsah rozpustených látok v častici aerosólu) sa termicky rozloží na molekuly, atómy a ióny. Voľné atómy v plameni sú schopné absorbovať vhodné monochromatické žiarenie. Preto je potrebné vytvoriť plameni také podmienky, aby čo najväčší podiel analytu bol vo forme atómov.

Plameň vo svojej celkovej ploche nie je homogénny, zloženie a teplota plameňa sa mení predovšetkým s jeho výškou. Pre každý prvok existuje optimálna zóna v plameni daná výškou nad štrbinou horáka, kde je koncentrácia voľných atómov najvyššia. Plameň sa skladá z niekoľkých ohraničených oblastí. Tesne nad štrbinou je tenká predohrievacia zóna v rozmedzí 0,01 – 0,1 mm, kde sa plyny zahrievajú na zápalnú teplotu. Na túto zónu nadväzuje primárna reakčná zóna, v ktorej dochádza k horeniu a ku komplikovaným radikálovým reakciám. Tieto reakcie sú zdrojom intenzívnej molekulárnej emisie. Na primárnu zónu nadväzuje medzireakčná zóna, ktorá je viditeľná iba v prípade uhľovodíkových plameňov. Z analytického hľadiska je najčastejšie využívaná oblasť medzireakčnej zóny, poprípade oblasť tesne nad touto zónou.

V AAS sa najčastejšie využíva plameň tvorený acetylénom a stlačeným vzduchom. Priemerná teplota plameňa je okolo 2 500 K.

Výhodou plameňovej atomizácie je vyhovujúca citlivosť merania (0,01 – 100 mg/L), minimálne rušivé vplyvy, jednoduchá úprava vzoriek a nižšia cena zariadenia. Vykazuje relatívnu presnosť stanovenia okolo 2 % a charakteristická koncentrácia pre jednotlivé analyty sa pohybuje okolo 0,1  $\mu\text{g/mL}$ . Pri meraniach sa prakticky nevyskytujú spektrálne interferencie (bez koincidencie spektrálnych čiar), ale je pozorovaný významný vplyv hlavných zložiek vzorky (matrix efekt). Nevýhodou tejto metódy je krátka lineárna oblasť kalibračnej závislosti.



**Obr. 24:** Schéma horáku.

### **B: Elektrotermická atomizácia**

Ide o technicky náročnejší spôsob atomizácie. Roztok vzorky (5 – 50  $\mu\text{L}$ ) sa dávkuje do grafitovej, prípadne volfrámovej kyvety, ktorá sa programovo vyhrieva elektrickým prúdom až na atomizačnú teplotu v atmosfére veľmi čistého argónu, aby sa zabránilo prístupu kyslíka zo vzduchu k rozžeravenému grafitu a voľným atómom analytu. Po nadávkovaní sa vzorka v atmosfére inertného plynu postupne vysuší (do 120 °C, 30 – 120 s pre dokonalé odparenie rozpúšťadla) a následne pyrolyzuje (termický rozklad s teplotou 600 – 1500 °C, 30 – 200 s). Počas pyrolýzy sa majú odpariť všetky látky v maximálnej miere s výnimkou analytu, ktorý sa vôbec nesme vyparovať. Nasleduje etapa atomizácie. Teplota kyvety sa prudko zvýši na 1500 až 2 800 °C na dobu 2 – 15 s. Z odparku sa naraz odparí analyt a vytvorí sa mrak atómov, ktorých hustota je asi  $10^4$ -krát vyššia než v plameni pri kontinuálnom prívode vzorky. Tento mrak intenzívne absorbuje žiarenie prechádzajúce kyvetou, ale po krátkom čase vplyvom difúzie sa rozplynie. Takto vzniká časovo premenlivý signál. Nasleduje etapa čistenia. Teplota kyvety sa zvýši na 3 000 až 3 200 °C na dobu 1 až 3 s, aby sa odparili zvyšky všetkých látok. Tento proces sa opakuje pri každom stanovení. Teplotný program pre stanovenie určitého prvku v danej matrici vzorky je individuálny a musí byť vždy pre konkrétny prístroj optimalizovaný. Počas trvania jednotlivých krokov prebiehajú chemické a fyzikálne procesy medzi povrchom kyvety a vzorkou a rovnako medzi prúdiacim plynom, povrchom materiálu kyvety a vzorkou. Tieto procesy sa upravujú pridávaním rôznych vhodných látok k vzorke (modifikátorov).

Pri elektrotermickej atomizácii sa spravidla registruje závislosť absorbancie od času. Tento prechodový signál má ostré maximum a výška maxima, alebo plocha

pod zapísanou závislosťou je úmerná množstvu analytu. Bezplameňová atomizácia máva v porovnaní s plameňovou až o dva poriadky nižšiu hranicu stanoviteľnosti.

Elektrotermická atomizácia je vhodná pre stanovenie stopových a ultrastopových koncentrácií analytov (až ppb množstvá). Absolútne hranice dôkazu pre niektoré prvky sa môžu pohybovať okolo zlomkov pikogramov, ale nakoľko sa dávkujú veľmi malé objemy vzoriek (5 – 20 µL) tieto hodnoty zodpovedajú relatívnej koncentrácii iba okolo 0,1 ng/mL. Pri atomizácii dochádza k vytvoreniu mraku pár, v ktorom sa žiarenie pohlcuje aj molekulami, prípadne sa odráža na časticach mraku, čo spôsobuje zvýšenie signálu v dôsledku nešpecifickej absorpcie žiarenia. Signál je nutné korigovať. Veľmi silný matrixefekt spolu s nešpecifickou absorpciou vytvárajú vysoké riziko nesprávneho vyhodnotenia signálov.

Za atomizátorom nasleduje optický systém, ktorý vedie lúč žiarenia zo zdroja cez absorpčné prostredie do disperzného prvku, ktorým je monochromátor. Výstupná štrbina monochromátoru vymedzuje z rozloženého žiarenia monochromatický lúč tvoriaci neabsorbovanú zložku žiarenia prechádzajúcu cez mrak atómov. Najčastejšie sa na rozklad žiarenia používajú difrakčné mriežky.

Lúč vychádzajúci z monochromátoru dopadá na detektor. Na detekciu žiarenia sa najčastejšie používajú fotonásobiče, ktoré sa vyznačujú vysokou citlivosťou v širokom intervale vlnových dĺžok. Signál je závislý od vkladaneho napätia na fotonásobič. Vyhodnocovacia časť sa obvykle skladá zo zosilňovača, analógovo-digitálneho prevodníka a počítača. Signál sa zosilní, prevedie na digitálnu formu a spracuje na osobnom počítači.

#### **Úloha 15: Stanovenie Zn a Cu vo vzorkách rastlinnej biomasy metódou AAS s atomizáciou v plameni (FAAS; pre Zn) a s elektrotermickou atomizáciou (ET AAS; pre Cu)**

**Vzorka:** listová biomasa rastlín brusnice obyčajnej (*Vaccinium vitis-idaea* L.) vzorka z predchádzajúceho lab. cvičenia;

slama rastlín jačmeňa jarného (*Hordeum vulgare* L.) odroda Levan pochádzajúca z experimentu hodnotiaceho vplyv prídavku pôdneho aditíva (PA) odvodeného od čistiarenských kalov obsahujúcich významne množstvá Zn (1 510 ppm) a Cu (583 ppm) – 2 vzorky (kontrola bez prídavku aditíva; vzorka s prídavkom PA v množstve 80 t/ha);

listová biomasa rastlín tabaku virgínskeho (*Nicotiana tabacum* L.).

**Prístroje a pomôcky:** mikrovlnný rozkladný systém (Anton Paar, Microwave MW 3000), atómový absorpčný spektrometer (ThermoScientific iCE 3000), analytické váhy, odmerné banky, pipety, tretia miska, štandardizované sito (veľkosť oka 1,2 mm).

**Chemikálie:** štandardný roztok Zn – 1 000 mg/L;  
 štandardný roztok Cu – 1 000 µg/L;  
 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub> – matrica slepého pokusu, vzoriek a kalibračných roztokov;  
 konc. HNO<sub>3</sub> – pre mineralizáciu vzoriek rastlín.

#### Postup:

V prvom kroku sa vzorky biomasy rastlín jačmeňa a tabaku zhomogenizujú prostredníctvom trecej misky a sita s cieľom dosiahnutia reprezentatívnej vzorky o definovanej veľkosti častíc. Následne sa vzorky zmineralizujú pomocou mikrovlnného žiarenia v mikrovlnnom rozkladnom systéme, kde sa vzorka v uzavretom systéme ohrieva efektom absorpcie mikrovlnnej energie v objeme látky, a to nasledovným postupom: do patrón sa naváži príslušné množstvo vzorky rastlinnej biomasy (**0,150 g** – do patróny s tlakovo-teplotnou sondou; **0,100 g** – ďalšie tri patróny bez sondy), pridá sa **8 mL 65 % HNO<sub>3</sub>** a následne sa vzorky nechajú zmineralizovať v mikrovlnnom rozkladnom systéme (teplota max. 190 °C, tlak max. 10 barov a počas 30 min.). Po odparení rozpúšťadla (30 min.; taktiež za pomoci mikrovlnného rozkladného systému) sa mineralizát kvantitatívne preniesie do 10 mL odmernej banky obsahujúcej **1 mL 1 mol/L HNO<sub>3</sub>** a banka sa doplní deionizovanou vodou (výsledná koncentrácia matrice vzoriek bude 0,1M HNO<sub>3</sub>).

Stanovenie koncentrácie Zn v rastlinnej biomase sa uskutoční pomocou FAAS a v prípade Cu pomocou ET AAS. Výsledky sa vyhodnotia za využitia metódy kalibračnej krivky.

#### Kalibračná krivka pre Zn:

Zo štandardného roztoku Zn 1 000 mg/L sa pripraví 10 mL roztoku o výslednej koncentrácii 10 mg/L. Z tohto roztoku sa následne do 10 mL odmerných baniek pripraví séria štandardných roztokov Zn o koncentrácii 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25 mg/L a to tak, aby maticou týchto roztokov bola 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub>.

#### Vyhodnotenie:

| Štandard. roztok<br>[mg/L] | Absorbancia |    |    |         |
|----------------------------|-------------|----|----|---------|
|                            | 1.          | 2. | 3. | priemer |
| 0,25                       |             |    |    |         |
| 0,5                        |             |    |    |         |
| 0,75                       |             |    |    |         |
| 1                          |             |    |    |         |
| 1,25                       |             |    |    |         |

**Graf kalibračnej závislosti:** zostrojený pomocou Microsoft Excel alebo Microcal Origin

**Lineárna regresia – koeficienty rovnice  $y = bx + a$**

| a | b | R <sup>2</sup> |
|---|---|----------------|
|   |   |                |

**Výpočet koncentrácie zinku vo vzorke rastlín:**

| Vzorka | m<br>[g] | A  |    |    |         | c<br>[mg/L] | c<br>[mg/kg] |
|--------|----------|----|----|----|---------|-------------|--------------|
|        |          | 1. | 2. | 3. | priemer |             |              |
|        |          |    |    |    |         |             |              |
|        |          |    |    |    |         |             |              |
|        |          |    |    |    |         |             |              |

**Kalibračná krivka pre Cu:**

Zo štandardného roztoku Cu 1 000 µg/L sa pripraví 10 mL roztoku o výslednej koncentrácii 50 µg/L, pričom maticou tohto roztoku bude opäť 0,1 mol/L HNO<sub>3</sub>.

| Štandard. roztok<br>[µg/L] | Absorbancia |    |    |         |
|----------------------------|-------------|----|----|---------|
|                            | 1.          | 2. | 3. | priemer |
| 10                         |             |    |    |         |
| 20                         |             |    |    |         |
| 30                         |             |    |    |         |

**Graf kalibračnej závislosti:** zostrojený pomocou Microsoft Excel alebo Microcal Origin

**Lineárna regresia – koeficienty rovnice  $y = bx + a$**

| a | b | R <sup>2</sup> |
|---|---|----------------|
|   |   |                |

**Výpočet koncentrácie meďi vo vzorke rastlín:**

| Vzorka | m<br>[g] | A  |    |    |         | c<br>[µg/L] | c<br>[µg/kg] |
|--------|----------|----|----|----|---------|-------------|--------------|
|        |          | 1. | 2. | 3. | priemer |             |              |
|        |          |    |    |    |         |             |              |
|        |          |    |    |    |         |             |              |
|        |          |    |    |    |         |             |              |



## 5.8. Vplyv ťažkých kovov a ich špeciácie na fytotoxicitu

### Názov úlohy: Stanovenie vplyvu koncentrácie a špeciácie ťažkých kovov na ich fytotoxicitu u klíčencov rastlín tabaku

#### Teoretický úvod:

##### Cd a Pb ako kontaminanty životného prostredia

Priemerné zastúpenie **kadmia** (Cd) v zemskej kôre sa pohybuje okolo 0,1 mg/kg. Celosvetová priemerná koncentrácia Cd v pôde sa odhaduje na 0,41 mg/kg, pričom najčastejšie sa vyskytuje v rozmedzí koncentrácií 0,2 – 1,1 mg/kg. V nekontaminovanej pôde je jeho zastúpenie významne ovplyvnené štruktúrou pôdy. Typické koncentrácie Cd pre piesčité pôdy sa pohybujú v rozmedzí 0,01 – 0,3 mg/kg a pre hlinité pôdy v rozmedzí 0,2 – 0,8 mg/kg. Relatívne vysoký výskyt Cd (až 8,9 mg/kg) sa zistil v prípade niektorých povrchových pôd na Slovensku, pričom priemerné pozadové hodnoty koncentrácie Cd sa pohybujú okolo 0,3 mg/kg.

Kadmium je chemickým analógom zinku, a to najmä z dôvodu podobnosti ich hodnôt polomerov hydratovaných iónov, elektronegativity a iných parametrov. Avšak kadmium vykazuje silnejšiu afinitu k síre ako Zn, a tým pádom aj jeho mobilita je v kyslom prostredí vyššia. Hoci má rovnaké oxidačné čísla a podobný iónový polomer aj ako Ca, z geochemického hľadiska ho však nenahrádza.

Kadmium sa považuje za jeden z najekotoxickjších kovov, ktorý vykazuje nepriaznivé účinky na všetky biologické systémy. Podľa americkej Agentúry pre registráciu toxických látok a chorôb mu v zozname nebezpečných látok patrí 7. miesto.

Celosvetová produkcia kadmia sa z 16,8 kt v roku 2003 zvýšila v roku 2008 až na 20,8 kt. Vyrába sa hlavne ako vedľajší produkt pri ťažbe a rafinácii rúd zinku. Z tohto dôvodu, sú jeho zásoby silne závislé skôr od produkcie zinku ako od dopytu po Cd. Vo všeobecnosti platí, že z jednej tony Zn sa vyrobí 3 kg Cd. Kadmium sa tiež opätovne získava pri recyklácii materiálov, ako sú napr. Zn-Cd batérie. Používa sa teda hlavne pri výrobe Ni-Cd a Ag-Cd batérií. Pomerne veľké množstvo kadmia sa používa pri výrobe pigmentov (žltých), náterových látok a stabilizátorov. Vzhľadom na jeho jedinečné fyzikálno-chemické vlastnosti sa pridáva do zliatin, a používa sa aj ako stabilizátor rôznych plastov.

Ako už bolo uvedené, štruktúra pôdy je dôležitým faktorom ovplyvňujúcim zastúpenie Cd v pôde. Za prirodzených podmienok je migrácia Cd do pôdneho profilu viac pravdepodobná, ako jeho akumulácia v povrchovom horizonte. Z tohto dôvodu zvýšené zastúpenie Cd vo vrchných vrstvách pôdy možno považovať za kontamináciu. Vysoké koncentrácie Cd vo vrchných vrstvách pôd sa vyskytujú v okolí Pb a Zn baní, ako aj v oblastiach, kde prevládajú hutnícke aktivity. Aplikácia čistiarenských kalov a nekvalitných hnojív do pôd predstavujú taktiež významné zdroje kontaminácie pôd

Cd. Zvýšené koncentrácie Cd v pôdach môžu byť však aj litogénneho (geogénneho) pôvodu.

Za prirodzených podmienok sa väčšia časť kadmia (55 % až 90 %) vyskytuje v pôdnom roztoku vo forme voľného iónu  $\text{Cd}^{2+}$ , ktorá je ľahko prístupná pre rastliny. Avšak Cd sa v pôdnom roztoku môže vyskytovať aj v komplexoch s rôznymi organickými kyselinami (napr. aminokyselinami, kyselinou citrónovou a inými metabolitmi), ale aj anorganickými ligandmi. Zvýšenie koncentrácie  $\text{Cl}^-$  aniónov v pôdnom roztoku (napr. v dôsledku aplikovania fosfátových hnojív) spôsobuje zvyšovanie zastúpenia  $\text{CdCl}^+$  formy, a tým aj zmenu dostupnosti tohto kovu pre rastliny. Taktiež sa uvádza, že aplikácia dusíkatých hnojív zvyšuje koncentráciu Cd v pôdnom roztoku, ako aj jeho zastúpenie v rastlinách.

Aj keď sa Cd považuje za neesenciálny prvok pre metabolické procesy, je účinne prijímaný koreňovým systémom a listami rastlín, a je taktiež významne akumulovaný v pôdnych organizmoch. Hoci mnoho pôdnych parametrov (pH, kationovej-výmennej kapacity – CEC, zastúpenie organickej hmoty, a i.) určuje príjem Cd rastlinami, niektoré rastlinné druhy vykazujú nezvyčajnú schopnosť prijímať a translokovať Cd do nadzemných častí. Medzi rastliny vykazujúce takéto vlastnosti patria najmä rastliny rodu *Alyssum*, *Thlaspi caerulescens*, *Nicotiana tabacum*, *Zea mays*, *Salix viminalis*, *Helianthus annuus* a *Viola baoshanensis*.

Tolerancia a adaptácia niektorých rastlinných druhov na vyššie koncentrácie Cd predstavujú hrozbu z dôvodu možného vstupu tohto kovu do potravinového reťazca (sú známe prípady napr. s makom obsahujúcim zvýšené koncentrácie Cd). Z tohto dôvodu sa významne študuje zastúpenie Cd v plodinách a v krmovinách.

Priemerné zastúpenie **olova** (Pb) v zemskej kôre sa odhaduje na 15 mg/kg. V terestriálnom prostredí existujú dva zdroje Pb: primárne a sekundárne. Primárne Pb je geogénneho pôvodu a bolo inkorporované do minerálov. Sekundárne Pb je rádiogénneho pôvodu a pochádza z rozpadu uránu a tória. Priemerná koncentrácia olova pre rôzne druhy pôd sa odhaduje na 27 mg/kg. Avšak zastúpenie olova v rôznych pôdnych typoch kolíše v rozmedzí 3 – 90 mg/kg, pričom najvyšší výskyt sa pozoruje v prípade pôdnych typov kambizol a histosol. Zastúpenie Pb v hlavných pôdnych typoch Slovenska kolíše v intervale 10 – 60 mg/kg. Distribúcia Pb v rámci pôdneho profilu nie je jednotná a závisí od hydroxidov, najmä Fe a Mn. Mobilita Pb v pôdach nie je výrazná, ale niektoré parametre pôdy, ako napr. kyslosť alebo tvorba Pb-organických komplexov, ju môžu zvýšiť. Všeobecne platí, že Pb sa akumuluje v povrchových horizontoch pôdy, predovšetkým z dôvodu jeho sorpcie na pôdnu organickú hmotu. Koncentrácie Pb v pôdnom roztoku sú relatívne nízke ( $< 1 - 60 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), predovšetkým reprezentujúce výskyt kationov  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{PbCl}^+$  alebo  $\text{PbOH}^+$ , a aniónov  $\text{PbCl}_3^-$  alebo  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ .

Globálna produkcia Pb bola v roku 2008 okolo 3,8 Mt. Získava sa prevažne z ložísk galenitu, avšak v USA je viac ako 90 % z celkového Pb vyrobených zo sekundárnych zdrojov, ako sú napr. zvyšky použitých olovených akumulátorov. Najčastejšie sa Pb

používa práve pri výrobe týchto akumulátorov. Okrem toho sa používa aj pri výrobe zliatin, káblov, chemikálií a pre mnohé ďalšie účely. V súčasnosti sa podarilo minimalizovať používanie Pb ako antidektonačnej prísady do benzínu, ktorá spôsobovala významné znečistenie ovzdušia. Globálne atmosférické emisie Pb sa na konci minulého storočia odhadovali na 332 kt/rok, v Európe na 85 kt/rok. V banských oblastiach sa olovo rozptyľuje do prostredia v dôsledku erózie a chemického zvetrávania hľušiny. Závažnosť týchto procesov závisí najmä od chemických vlastností a minerálnych látok obsiahnutých v hľušine.

Podľa americkej Agentúry pre registráciu toxických látok a chorôb olovu patrí v zozname nebezpečných látok 2. miesto.

Aj keď sa Pb prirodzene vyskytuje v malých množstvách vo všetkých rastlinách, nezohráva v ich metabolizme zásadnú úlohu. No patrí medzi toxické kovy pre rastliny. Hlavne z dôvodu antropogénnej činnosti jeho koncentrácia vo vegetácii v posledných desaťročiach významne stúpla. Prijem olova rastlinami závisí od niekoľkých charakteristík pôd, ako napr. zastúpenia pôdnej organickej hmoty a hodnôt CEC alebo pH. Olovo je hlavne absorbované koreňovými vlásočnicami a do značnej miery sa ukladá do bunkových stien. V prípade, že je Pb prítomné v živných roztokoch v rozpustnej forme, korene rastlín sú schopné prijať veľké množstvá tohto kovu, pričom rýchlosť jeho príjmu stúpa s rastúcou koncentráciou Pb v roztoku a s časom. Prijem Pb koreňovými pletivami je predovšetkým intracelulárny, pričom sa Pb hromadí najmä vo vakuolách. Taktiež významným procesom zodpovedným za akumuláciu Pb v koreňových pletivách je jeho ukladanie pozdĺž bunkových stien v podobe Pb-pyrofosfátu. Zistilo sa, že koreňová zelenina patrí medzi stredné akumulátory olova, zatiaľ čo listová zelenina patrí medzi významné akumulátory Pb.

### Špeciácia kovov

Je všeobecne známe, že ťažké kovy sa v pôdach, ale aj v iných zložkách životného prostredia vyskytujú v rôznych chemických formách (špeciách). Taktiež je známe, že tieto rozdielne chemické formy jedného kovu môžu vykazovať odlišné fyzikálno-chemické vlastnosti i správanie sa v zmysle chemických interakcií, mobility, biologickej dostupnosti a potenciálnej toxicity. Z tejto skutočnosti vyplýva, že takto definovaná chemická špeciácia hrá významnú úlohu v mobilite i možnej biologickej dostupnosti ťažkých kovov alebo rádionuklidov v pôde.

V zmysle konceptu biologickej dostupnosti, ale aj toxicity kovov predstavujú vysoko aktívne a toxické formy z pohľadu živých organizmov vo všeobecnosti predovšetkým voľné iónové formy  $Me^{+2+/-}$  (napr.  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  alebo  $AsO_4^{3-}$ ). Teda celková koncentrácia daného kovu zahŕňajúca všetky jeho chemické (iónové) formy prítomné v danom prostredí nemusí jednoznačne predstavovať riziká spojené s jeho toxickými účinkami. V tomto smere nám môže poslúžiť nasledovný príklad. V prípade celkovej koncentrácie kovu ako ukazovateľa environmentálnych a toxikologických rizík vyplýva, že lokalita kontaminovaná olovom v množstve 5 000 mg/kg by mala byť omnoho významnejšie kontaminovaná ako lokalita obsahujúca Pb v koncentrácii 500 mg/kg. V uvedenom

příklade však predpokladajme, že v prípade lokality so zastúpením Pb 5 000 mg/kg bol prevládajúcim minerálom v pôde galenit (sulfid olovnatý, PbS,  $K_{sp} = 10^{-28,1}$ ), zatiaľ čo v prípade lokality obsahujúcej Pb v množstve 500 mg/kg bol prevládajúcim minerálom ceruzit (uhličitan olovnatý,  $PbCO_3$ ,  $K_{sp} = 10^{-13,1}$ ). Na základe jednoduchých termodynamických výpočtov je pravdepodobnejšie, že väčší podiel mobilnejšieho a biologicky dostupnejšieho Pb pre organizmy bude v prípade lokality s nižšou koncentráciou Pb. Vyplýva to práve z vyššej rozpustnosti ceruzitu ako prevládajúceho zdroja Pb v lokalite s celkovou nižšou koncentráciou Pb v porovnaní s galenitom.

Mobilita a biologická dostupnosť ťažkých kovov, ale aj rádionuklidov je teda čisto závislá od ich chemickej formy – kvalitatívneho i kvantitatívneho zastúpenia jednotlivých chemických foriem kovov, ktoré je určované predovšetkým pH hodnotou prostredia (pôdy, pôdneho roztoku). Rôzna biologická dostupnosť i toxicita jednotlivých chemických foriem kovov súvisí aj s ich rôznou sorpčnou afinitou k tuhým časticiam pôdy. Experimenty charakterizujúce vzťah medzi špeciáciou toxických kovov a aktivitou pôdnej mikrobiálnej populácie potvrdili významný vplyv fyzikálno-chemických vlastností pôd, ako napr. kationovej-výmennej kapacity (CEC), zastúpenia organickej hmoty, ílových minerálov a oxidov kovov, pH, redox potenciálu, aerácie, zastúpenia vody i teploty. Všetky uvedené parametre popri biologicko-biochemických procesoch uskutočňovaných rastlinami alebo pôdnou mikroflórou určujú biologickú dostupnosť a toxicitu kovov.

Z vyššie uvedeného platí, že na mobilitu a biologickú dostupnosť ťažkých kovov a rádionuklidov ako kontaminantov životného prostredia, ale aj na ich toxicitu na živé organizmy významne vplyva chemická forma, v ktorej sa v danom prostredí vyskytujú i fáza, resp. zložka napr. pôdy, v ktorej sú viazané. V oboch prípadoch ide o štúdium špeciácie ťažkých kovov alebo rádionuklidov. Môžeme teda povedať, že samotný pojem **špeciácia** definuje:

- a) chemickú formu kovu;
- b) proces identifikácie a kvantifikácie foriem alebo fáz obsiahnutých v určitom prostredí a zahrňajúcich daný kov. Najčastejším prístupom je v tomto smere aplikácia tzv. sekvenčných extrakčných metód (napr. podľa Tessiera).

Tento pojem sa používa vo viacerých významoch. V oblasti geochemie alebo environmentálnej chémie definuje opis transformácie daného kovu počas jeho kolobehu v životnom prostredí. Naopak v analytickej chémii tento pojem charakterizuje proces kvalitatívnej i kvantitatívnej identifikácie jednotlivých chemických (iónových) foriem študovaného kovu.

K samotnej špeciácii kovov možno pristupovať prostredníctvom troch rôznych prístupov. Prvý prístup zahrňa výpočtové metódy, teda uplatňovanie známych matematických modelov. Veľmi významne zastúpeným prístupom je realizácia modelových experimentov alebo priamych analýz vzoriek. A posledným, čoraz viac sa uplatňujúcim prístupom, sú *in silico* modelovacie metódy, ktoré využívajú hlavne termodynamické údaje pre výpočet zastúpenia jednotlivých chemických (iónových)

foriem študovaného kovu v danom prostredí. Ich uplatnenie je však vo väčšine prípadov limitované len na predikciu špeciácie kovov v modelových a relatívne dobre definovaných systémoch.

Čoraz vo väčšej miere sa ukazuje, že bez poznania špeciácie kovov v pôdach alebo inom prostredí nie je možné pochopiť a predikovať mobilitu, biologickú dostupnosť a osud kovov alebo rádionuklidov v životnom prostredí, ako aj zdravotné riziká spôsobené ich prítomnosťou. Táto skutočnosť predstavuje významný faktor aj vo vývoji remediačných metód a techník zameraných na odstraňovanie kovov z kontaminovaného prostredia. V súčasnosti sa dosiahol významný pokrok v rozvoji a aplikácii metód zameraných na stanovenie špeciácie kovov a analýzu homogénnych i heterogénnych fáz vo fyzikálnej i analytickej chémii. Taktiež hrá významnú úlohu aj v spojitosti s monitoringom kontaminovaného prostredia v zmysle návrhu, výberu a optimalizácie využívania klasických i nových, alternatívnych remediačných metód a techník pri odstraňovaní týchto kontaminantov z prostredia.

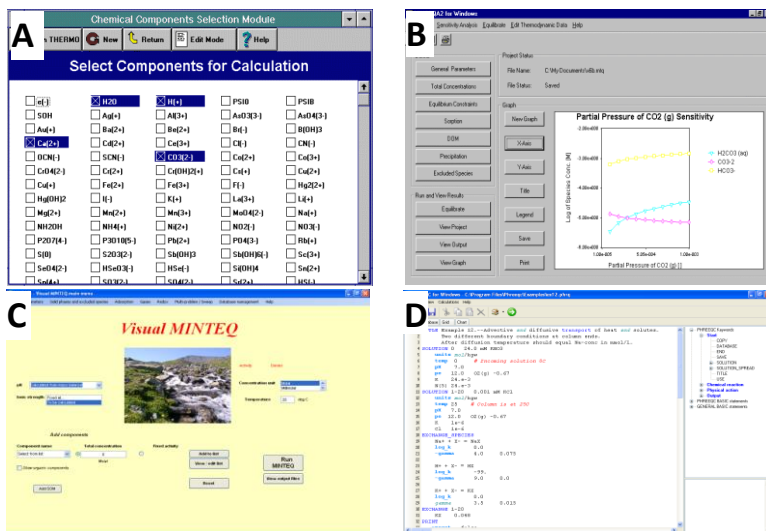
### **Metódy *in silico* modelovania špeciácie kovov**

Ako už bolo uvedené, ťažké kovy sa v danom prostredí (v pôde, v riečnych sedimentoch alebo vodných tokoch) môžu vyskytovať v rôznych chemických formách, a to ako voľné kationy alebo anióny napr.  $\text{Me}^{2+}$  alebo  $\text{MeO}_3^{2-}$ , komplexované formy s anorganickými alebo organickými ligandmi, zložky makromolekúl alebo koloidov. Znalosti o kvalitatívnom alebo kvantitatívnom zastúpení rôznych chemických foriem kovov sú dôležité v zmysle pochopenia a predikcie distribúcie ťažkých kovov alebo rádionuklidov v jednotlivých zložkách životného prostredia, ale aj účinkov na biologické systémy. Tento fakt vedie k zvyšovaniu záujmu o metódy zabezpečujúce spoľahlivý výpočet alebo predikciu špeciácie ťažkých kovov.

Rovnovážne zastúpenie rôznych chemických foriem kovov v roztokoch je predovšetkým dané hodnotami termodynamických konštánt charakterizujúcich jednotlivé, potenciálne existujúce komplexy kov-ligand za daných podmienok (teplota, pH, iónová sila alebo rozpustnosť  $\text{CO}_2$ ). Samozrejme dôležitú úlohu v tomto smere zohráva aj celková koncentrácia jednotlivých kovov a ligandov. V prípade komplexácie (viazania) ťažkých kovov alebo rádionuklidov v makromolekulách alebo koloidoch vyskytujúcich sa bežne v prírodných systémoch, akými sú napr. humínové a fulvínové látky, polysacharidy, íly alebo hydratované oxidy kovov je však väčšina rovnovážnych konštánt charakterizujúcich tento typ komplexov kovov s prírodnými materiálmi buď neznáma alebo príliš empirická na to, aby sa dali využiť pri predikcii špeciácie kovov. Vzhľadom na fakt, že komplexácia kovov je silne závislá od pomeru kov/ligand, interpretácia komplexácie kovov so zložitými heterogénnymi komplexmi si vyžaduje získanie experimentálnych údajov za takých podmienok, kedy koncentrácie kovov sú čo najbližšie k prirodzene sa vyskytujúcim v danom prostredí. Aplikácia nadmerne vysokých koncentrácií kovov a následná extrapolácia dosiahnutých výsledkov v zmysle vyskytujúcich sa koncentrácií v prirodzených podmienkach sa považujú za nevhodný prístup.

Z vyššie uvedených informácií je zrejmé, že spoľahlivá kvantifikácia komplexácie ťažkých kovov alebo rádionuklidov v tak heterogénnej organickej hmote, aká sa vyskytuje v pôdnom prostredí, nie je teda dostupná. Avšak existuje niekoľko programovacích kódov, ktoré umožňujú výpočet špeciácie kovov za prirodzených podmienok jednotlivých zložiek životného prostredia, ktorého správnosť vo veľkej miere práve súvisí s problematikou odhadu komplexácie kovov v organickej hmote pôdy. Z tohto dôvodu, sa významné úsilie venovalo úprave programovacích kódov, resp. programov s cieľom presnejšieho odhadu tejto komplexácie.

*In silico* modelovanie lúženia (mobilizácie) a špeciácie kovov na základe geochemických modelov sa v súčasnosti rozvíja v mnohých krajinách, hlavne v USA, Kanade a v Dánsku, pričom medzi najznámejšie aplikované modely a programy v tomto smere patria: MINEQL+, MINTEQA2, Visual MINTEQ, ORCHESTRA, PHREEQE a SOLTEQ (Obr. 25). MINEQL+ je modelovací program určený predovšetkým pre kvantifikáciu chemických rovnováh v roztokoch, avšak využíva sa aj na predikciu špeciácie kovov v definovaných prostrediach. Tento program bol vyvinutý Americkou agentúrou pre ochranu životného prostredia (U.S. EPA) a svoje uplatnenie našiel aj v prácach zameraných na štúdium vplyvu špeciácie kovov na ich mobilitu, toxicitu a transport v systéme pôda – pôdny roztok – rastlina. Program MINEQL+ pri svojich výpočtoch využíva termodynamické údaje obsiahnuté v databáze MINTEQA2 vyvinutej U.S. EPA, pričom pri samotnej predikcii vyžaduje zadanie údajov minimálne o hodnote pH prostredia a koncentrácií jednotlivých primárnych iónov vyskytujúcich sa v danom prostredí.



**Obr. 25:** Ovládacie užívateľské prostredia v modelovacích programoch umožňujúcich predikciu špeciácie kovov: **A.** MINEQL+; **B.** MINTEQA2; **C.** Visual MINTEQ; **D.** PHREEQE.

MINTEQA2 patrí medzi najpoužívanější špeciálne programy, je voľne distribuovaný na serveri U.S. EPA. Pôvodná verzia tohto programu – MINTEQ umožňovala len v obmedzenej miere predikciu komplexácie kovov v organickej hmote. Novšia verzia tohto programu však zahŕňa aj Gaussov distribučný model charakterizujúci väzbové miesta pre viazania kovov (*angl.* Gaussian binding site distribution model).

Voľne dostupný modelovací program Visual MINTEQ sa najprv využíval v geochemických štúdiách, a až neskôr sa začal postupne uplatňovať v štúdiách a výskumoch zameraných na environmentálne problematiky, a to najmä z tohto dôvodu, že umožňoval výpočet rôznych chemických rovnováh vrátane acido-bázických, solubilizáčno-precipitačných alebo adsorpčno-desorpčných. Samotný program obsahuje bohatú databázu rovnovážnych termodynamických konštánt, pričom táto databáza môže byť jednoducho dopĺňovaná o ďalšie a novšie údaje.

## Úloha 16: Stanovenie vplyvu koncentrácie Cd a Pb na ich fitotoxicitu u klíčencov rastlín tabaku

**Vzorka:** semená tabaku virgínskeho (*Nicotiana tabacum* L.).

**Prístroje a pomôcky:** plastové Petriho misky, analytické váhy, rastová komora pre kultiváciu rastlín (Binder, KBWF 720), pipety, varné banky, odmerné banky, varič, pinzeta.

**Chemikálie:** kultivačné médium podľa Hoaglanda [mg/L]:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 160,1;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 8,5;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 0,06;  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 5,0;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,66;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0,8;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 369,7;  $\text{KNO}_3$  – 404,4;  $\text{CaCl}_2$  – 443,9;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 291,7;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – 46,5;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 17,9;  $\text{NaNO}_3$  – 339,9;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 213,9. V experimentoch sa použije kultivačné médium zriedené roztokom daného kovu a/alebo deionizovanou vodou v pomere 1 : 3 (25 % sila) a s výslednou hodnotou **pH 6,0**;  
 $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , p.a., zarobí sa zásobný roztok 500 mg Cd / L;  
 $\text{PbCl}_2$ , p.a., zarobí sa zásobný roztok 2 000 mg Pb / L;  
agar;  
deionizovaná voda (ultračistá, vodivosť 0,05  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

### Postup:

V prvom kroku sa zarobia zásobné roztoky  $\text{CdCl}_2$  a  $\text{PbCl}_2$  v deionizovanej vode s vyššie uvedeným zastúpením Cd a Pb. Následne sa do 250 mL alebo 500 mL varných baniek naváži agar v množstve 3 g (výsledná koncentrácia w/v 2 %) a pridá sa roztok daného kovu (Cd alebo Pb), kultivačné médium podľa Hoaglanda (100 % sila HM) a deionizovaná voda v objemových množstvách uvedených v Tab. 1, a to do výsledného objemu 150 mL a získania požadovaných koncentrácií kultivačného média podľa Hoaglanda (25 % sila HM) a daných kovov. V prípade kadmia pôjde o koncentrácie 0, 10, 20, 50, 100 alebo

200 mg Cd / L a v prípade Pb 0, 50, 100, 200, 500 alebo 1 000 mg Pb / L. Takto pripravené médiá vo varných bankách sa nechajú variť počas 30 min na vodnom kúpeli. Následne sa semisterilne rozlejú do pripravených Petriho misiek a nechajú stuhnúť. Pre zistenie vplyvu koncentrácie Cd a Pb na ich fytotoxické účinky v podobe významného zníženia rastu klíčencov rastlín tabaku (*N. tabacum* L.) sa v destilovanej vode premyté semienka tabaku a v presne definovanom počte (100 ks) rovnomerne rozosejú na príslušnú Petriho misku (Φ 8,5 cm) s agarizovaným 25 % Hoaglandovým médiom bez prítomnosti alebo s prítomnosťou príslušných koncentrácií Cd alebo Pb. Samotné klíčenie semien a rast rastlín bude prebiehať počas 7 – 14 dní pri fotoperióde 16 h svetlo / 8 h tma (max. intenzita osvetlenia 11 450 lx, s postupným dosahovaním maxima a minima osvetlenia v krokoch 0 %, 40 %, 60 % a 100 % intenzity osvetlenia), teplote 28/15 °C a relatívnej vlhkosti 60 – 80 % zabezpečovaných rastovou komorou pre kultiváciu rastlín (Obr. 26).

**Tab. 8:** Objemové prídavky (v mL) roztoku daného kovu (Cd alebo Pb), kultivačného média podľa Hoaglanda (100 % sila HM) a deionizovanej vody pre dosiahnutie požadovaných koncentrácií kultivačného média podľa Hoaglanda (25 % sila HM) a daných kovov.

| Roztok                     | Výsledná koncentrácia Cd v médiu [mg/L] |           |          |         |         |         |
|----------------------------|-----------------------------------------|-----------|----------|---------|---------|---------|
|                            | 0                                       | 10        | 20       | 50      | 100     | 200     |
| CdCl <sub>2</sub>          | 0 mL                                    | 3 mL      | 6 mL     | 15 mL   | 30 mL   | 60 mL   |
| 100 % HM                   | 37,5 mL                                 | 37,5 mL   | 37,5 mL  | 37,5 mL | 37,5 mL | 37,5 mL |
| deion.<br>H <sub>2</sub> O | 112,5 mL                                | 109,5 mL  | 106,5 mL | 97,5 mL | 82,5 mL | 52,5 mL |
| Roztok                     | Výsledná koncentrácia Pb v médiu [mg/L] |           |          |         |         |         |
|                            | 0                                       | 50        | 100      | 200     | 500     | 1 000   |
| PbCl <sub>2</sub>          | 0                                       | 3,75 mL   | 7,5 mL   | 15 mL   | 37,5 mL | 75 mL   |
| 100 % HM                   | 37,5 mL                                 | 37,5 mL   | 37,5 mL  | 37,5 mL | 37,5 mL | 37,5 mL |
| deion.<br>H <sub>2</sub> O | 112,5 mL                                | 108,75 mL | 105 mL   | 97,5 mL | 75 mL   | 37,5 mL |

Po 7 – 14 dňoch experimentu sa vyrastené rastlinky tabaku opatrne vytiahnu z agarizovaného média pomocou pinzety a vyhodnotia gravimetricky z pohľadu vlhkej hmotnosti celkovej narastenej biomasy v rámci danej Petriho misky. Fytotoxický vplyv daného kovu  $F_{Me}$  (kadmia  $F_{Cd}$  alebo olova  $F_{Pb}$ ) na rast rastlín tabaku sa hodnotí pomerom vlhkej hmotnosti vyrastenej biomasy rastlín tabaku po 7 – 14 dňoch kultivácie v prítomnosti daného kovu  $m_{Me}$  ku vlhkej hmotnosti vyrastenej biomasy bez prítomnosti daného kovu  $m_K$  (kontrolný experiment) daným rovnicou (48):

$$F_{Me} = \frac{m_{Me}}{m_K} \times 100 \text{ [\%]} \quad (48)$$

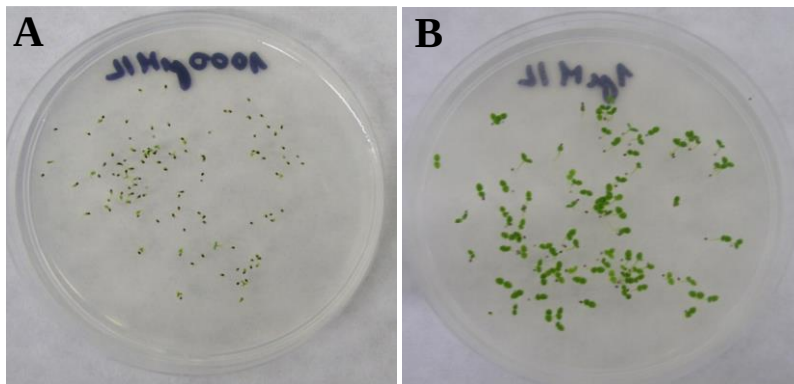


kde:

$F_{Me}$  – účinnosť zníženia hmotnosti vyrastenej biomasy rastlín tabaku z dôvodu fytotoxicity daného kovu Me v porovnaní s kontrolou [%];

$M_{Me}$  – vlhká hmotnosť vyrastenej biomasy rastlín tabaku po 7 – 14 dňoch ich kultivácie v prítomnosti daného kovu [g];

$m_K$  – vlhká hmotnosť vyrastenej biomasy rastlín tabaku po 7 – 14 dňoch ich kultivácie bez prítomnosti daného kovu (kontrolný experiment) [g].



**Obr. 26:** Klíčenie semien tabaku (*N. tabacum* L.) (A) a rast rastlín tabaku (B) počas 7 – 14 dní na agarizovanom 25 % Hoaglandovom médiu pri fotoperióde 16 h/8 h svetlo/tma (max. intenzita osvetlenia 11 450 lx), teplote 28/15 °C a relatívnej vlhkosti 60 – 80 %.

Získané výsledky hodnôt  $F_{Cd}$  alebo  $F_{Pb}$  sa vyhodnotia graficky pomocou stĺpcových grafov pre ich vzájomné porovnanie, zvlášť pre Cd a zvlášť pre Pb.

### Úloha 17: Stanovenie vplyvu špeciácie Cd a Pb na ich fytotoxicitu u klíčencov rastlín tabaku

**Vzorka:** semená tabaku virgínskeho (*Nicotiana tabacum* L.).

**Prístroje a pomôcky:** plastové Petriho misky, analytické váhy, rastová komora pre kultiváciu rastlín (Binder, KBWF 720), pipety, varné banky, odmerné banky, varič, pinzeta, modelovací program Visual MINTEQ ver. 3.0.

**Chemikálie:** kultivačné médium podľa Hoaglanda [mg/L]:  $NH_4NO_3$  – 160,1;  $H_3BO_3$  – 8,5;  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  – 0,06;  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  – 5,0;  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  – 0,66;  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  – 0,8;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  – 369,7;  $KNO_3$  – 404,4;  $CaCl_2$  – 443,9;  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  – 291,7;  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  – 46,5;  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  – 17,9;  $NaNO_3$

- 339,9;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - 213,9. V experimentoch sa použije kultivačné médium zriedené deionizovanou vodou v pomere 1 : 3 a s výslednou hodnotou **pH 6,0**;  
 $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , p.a., zarobí sa zásobný roztok 500 mg Cd / L;  
 $\text{PbCl}_2$ , p.a., zarobí sa zásobný roztok 2 000 mg Pb / L;  
etyléndiamín tetraacetát disodný ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Chelaton 3; **EDTA-Na<sub>2</sub>**; M = 372,25 g/mol), zarobí sa zásobný roztok 5 g/L EDTA-Na<sub>2</sub>;  
nitrilotrioctová kyselina ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$ ; Chelaton 1; **NTA**; M = 191,14 g/mol), zarobí sa zásobný roztok 5 g/L NTA;  
kyselina citrónová ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; **KC**; M = 210,14 g/mol), zarobí sa zásobný roztok 5 g/L KC;  
agar;  
deionizovaná voda (ultračistá, vodivosť 0,05  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

### Postup:

V prípade štúdia vplyvu špeciácie Cd a Pb na ch fytotoxicitu sa postupuje obdobným spôsobom ako v Úlohe 16 avšak s nasledovnými rozdielmi:

1. zarobia sa zásobné roztoky komplexotvorných činidiel o koncentracii 5 g/L EDTA-Na<sub>2</sub>, NTA alebo KC;
2. do 250 mL alebo 500 mL varných baniek sa naváži agar v množstve 3 g (výsledná koncentrácia w/v 2 %) a pridá sa roztok daného komplexotvorného činidla (EDTA-Na<sub>2</sub>, NTA alebo KC), roztok daného kovu, kultivačné médium podľa Hoaglanda (100 % sila HM) a deionizovanej vody v objemových množstvách uvedených v Tab. 2, a to do výsledného objemu 150 mL a získania požadovaných koncentrácií komplexotvorných činidiel (0,5 a 1 g/L EDTA-Na<sub>2</sub>, NTA alebo KC), kultivačného média podľa Hoaglanda (25 % sila HM) a daných kovov (200 mg/L v prípade Cd a 1 000 mg/L v prípade Pb);
3. príprava stužených médií v Petriho miskách, samotná kultivácia rastlín a vyhodnotenie experimentov prebiehalo totožným spôsobom ako je to uvedené v predchádzajúcej Úlohe 16;
4. ako kontrolný experiment bez prídavku komplexotvorných činidiel a kovov sa použijú výsledky získané z predchádzajúcej Úlohy 16;
5. vyhodnotí sa graficky pomocou stĺpcových grafov aj zastúpenie významných chemických foriem kovov Cd a Pb v prítomnosti príslušných koncentrácií komplexotvorných činidiel (0,5 a 1 g/L EDTA-Na<sub>2</sub>, NTA alebo KC) za využitia modelovacieho programu Visual MINTEQ ver. 3.0.

**Tab. 9:** Objemové prídavky (v mL) roztoku komplexotvorného činidla (EDTA-Na<sub>2</sub>, NTA alebo KC), daného kovu (Cd alebo Pb), kultivačného média podľa Hoaglanda (100 % sila HM) a deionizovanej vody pre dosiahnutie požadovaných koncentrácií, komplexotvorného činidla, kultivačného média podľa Hoaglanda (25 % sila HM) a daných kovov.

| Roztok                  | EDTA-Na <sub>2</sub>          |                               | NTA          |              | KC          |             |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
|                         | 0,5 g/L                       | 1 g/L                         | 0,5 g/L      | 1 g/L        | 0,5 g/L     | 1 g/L       |
| Komplexotvorné činidlo  | 15 mL<br>EDTA-Na <sub>2</sub> | 30 mL<br>EDTA-Na <sub>2</sub> | 15 mL<br>NTA | 30 mL<br>NTA | 15 mL<br>KC | 30 mL<br>KC |
| CdCl <sub>2</sub>       | 60 mL                         | 60 mL                         | 60 mL        | 60 mL        | 60 mL       | 60 mL       |
| 100 % HM                | 37,5 mL                       | 37,5 mL                       | 37,5 mL      | 37,5 mL      | 37,5 mL     | 37,5 mL     |
| deion. H <sub>2</sub> O | 37,5 mL                       | 22,5 mL                       | 37,5 mL      | 22,5 mL      | 37,5 mL     | 22,5 mL     |
| Roztok                  | EDTA-Na <sub>2</sub>          |                               | NTA          |              | KC          |             |
|                         | 0,5 g/L                       | 1 g/L                         | 0,5 g/L      | 1 g/L        | 0,5 g/L     | 1 g/L       |
| Komplexotvorné činidlo  | 15 mL<br>EDTA-Na <sub>2</sub> | 30 mL<br>EDTA-Na <sub>2</sub> | 15 mL<br>NTA | 30 mL<br>NTA | 15 mL<br>KC | 30 mL<br>KC |
| PbCl <sub>2</sub>       | 75 mL                         | 75 mL                         | 75 mL        | 75 mL        | 75 mL       | 75 mL       |
| 100 % HM                | 37,5 mL                       | 37,5 mL                       | 37,5 mL      | 37,5 mL      | 37,5 mL     | 37,5 mL     |
| deion. H <sub>2</sub> O | 22,5 mL                       | 7,5 mL                        | 22,5 mL      | 7,5 mL       | 22,5 mL     | 7,5 mL      |

## 5.9. Solidifikácia kontaminovaných materiálov do polymerných matric

### Názov cvičenia: Solidifikácia a stabilizácia nebezpečných odpadov – kontaminovaných materiálov

#### Teoretický úvod:

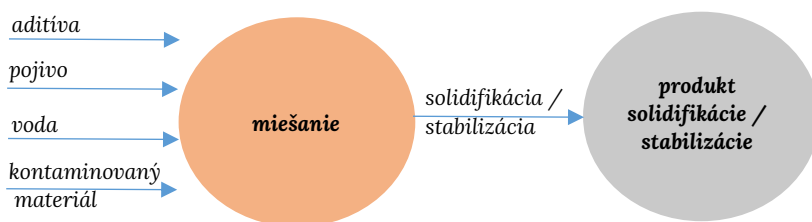
*Solidifikácia* a *stabilizácia* reprezentujú termíny, ktoré zahŕňajú celý rad technológií a procesov. Základný princíp tkvie v aplikácii aditív a spojív, ktoré sú schopné uskutočniť fyzikálno-chemickú premenu a predovšetkým uzavretie nebezpečného odpadu – kontaminovaného materiálu (pôdy, kalov, sedimentov, popolov a iných kontaminovaných odpadov) do monolitckej, mechanicky odolnej a obmedzene priepustnej štruktúry. Pri tejto remediačnej metóde sa nevyžaduje, aby došlo priamo k zmene fyzikálno-chemických charakteristík kontaminantov/rizikových látok prítomných v odpadoch. Pri tejto technike je dôležitejšie, aby došlo k premene sypkej alebo tekutej formy odpadu do pevnej a všeobecne odolnej štruktúry nazývanej *solidifikát*. V takomto materiáli sa vytvárajú fyzikálne bariéry spomaľujúce alebo znemožňujúce transport toxických látok do prostredia. Naopak, pojem *stabilizácia* reprezentuje proces fyzikálno-chemického viazania kontaminantov/rizikových látok do stabilnej, málo rozpustnej formy. Teda fyzikálne charakteristiky samotného odpadu – kontaminovaného materiálu sa v tomto procese nemusia ovplyvniť.

*Solidifikácia* a *stabilizácia* sa využívajú na odstraňovanie nebezpečných odpadov a vo všeobecnosti kontaminovaných materiálov obsahujúcich anorganické (mnohé ťažké, resp. toxické kovy, rádionuklidy), ako aj organické látky (xenobiotiká). Obe metódy je možné aplikovať za *in situ* aj *ex situ* podmienok. Metódy sú použiteľné na solidifikáciu alebo stabilizáciu kontaminovaných pôd, kalov, sedimentov, ale aj rádioaktívnych odpadov pochádzajúcich z prevádzky jadrových zariadení. Viaceré materiály (na báze cementov, silikátov, bitumenov a pod.) sú komerčne využívané, pričom sa na trh dostávajú nové prípravky a materiály využiteľné v tejto oblasti spracovania nebezpečných odpadov – kontaminovaných materiálov, ako aj sa neustále výskumne hľadajú nové matrice, ktoré by mohli byť úspešne a účinne využité pre špecifické odpady, kontaminované materiály a špecifické kontaminanty.

Ako už bolo uvedené, cieľom *solidifikácie* a *stabilizácie* je previesť kontaminované materiály/kontaminanty do chemicky a fyzikálne stabilnej formy, a tak ich izolovať od ostatných zložiek životného prostredia bez rizika ich ďalšieho šírenia. Fyzikálno-chemická úprava odpadov/kontaminovaných materiálov stabilizáciou a solidifikáciou spočíva v ich prevedení na menej rozpustnú formu a vytvorení fyzikálnej bariéry znemožňujúcej alebo obmedzujúcej šírenie kontaminantov do prostredia.

Postup *solidifikácie* a *stabilizácie* spočíva v premiešavaní nebezpečného odpadu – kontaminovaného materiálu so spojivom, prípadne s podpornými chemickými činidlami (aditívami) (Obr. 27). V praxi sa najčastejšie používajú hydraulické spojivá ako

cement, popolček a troska. V špecifických situáciách sa doplnkovo používa hydroxid vápenatý alebo spojivá na báze asfaltov (bitumeny). Veľmi často sú využívané aj jemné kremičitany, vápenec, termoplastické spojivá, sorbenty (aktívne uhlie, íly, zeolity a silikáty) a nakoniec voda v zodpovedajúcom pomere. *Solidifikácia* sa najčastejšie realizuje prostredníctvom jednoduchého miešania kontaminovaného materiálu s cementom alebo asfaltom (bitumenom) za získania odolnej formy s nízkym stupňom vylúhovateľnosti prítomných kontaminantov. Výsledkom tohto procesu môže byť monolitická forma odpadu, granulovaný materiál, ílovitý materiál alebo rozličné formy stabilných roztokov. *Stabilizácia* najčastejšie zahŕňa chemické reakcie vedúce k väzbe kontaminantov na substrát, ktorý je menej mobilný a pevne viaže kontaminanty. Táto technika sa môže použiť samostatne alebo v kombinácii s inými remediačnými technikami.



**Obr. 27:** Schéma realizácie solidifikácie/stabilizácie nebezpečných odpadov – kontaminovaných materiálov.

K hlavným solidifikačným technikám patria:

- cementácia* – miešanie s cementom pri normálnej teplote (nízka cena, veľký objem);
- bitumenácia* – miešanie s asfaltovými typmi pojív pri zvýšenej teplote (kvalitnejší produkt, ale zvýšené nebezpečenstvo požiaru – kaly, kvapalné koncentráty);
- vitrifikácia* – tavenie s látkami tvoriacimi sklo pri vysokej teplote (znižuje sa objem odpadu, výsledné sklo je vysoko inertné a dá sa využiť v stavebníctve, v odpade môže byť vysoká koncentrácia toxických látok, popolčeka);
- fixácia do vhodných materiálov* – cieľom je zníženie vylúhovateľnosti pred trvalým uskladnením odpadu.

K solidifikácii nebezpečných odpadov – kontaminovaných materiálov by sa malo pristupovať ako ku poslednej možnosti a remediačnej technológii, kedy odpad nie je možné použiť vo výrobe, využiť ho ako druhotnú surovinu alebo ako zdroj energie. Špecificky je táto remediačná technológia dlhodobo využívaná pri spracovaní rádioaktívnych odpadov pochádzajúcich z prevádzky jadrových zariadení (u nás v rámci Bohunického spracovateľského centra v Jaslovských Bohuniciach – BSC JAVYS, a.s.).

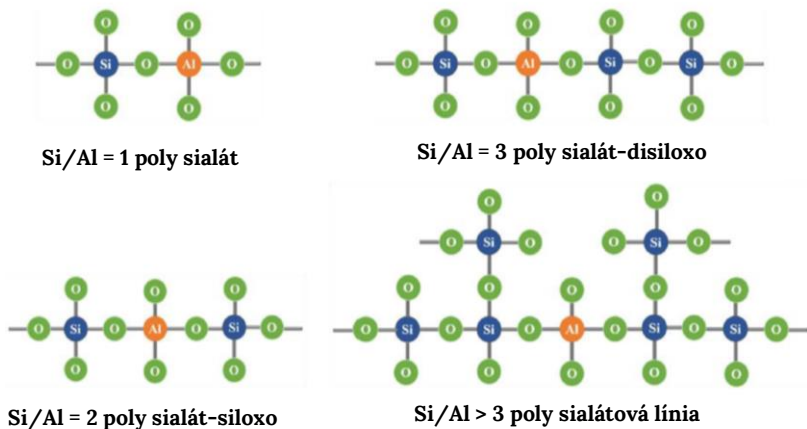
Hlavnou výhodou *solidifikácie* a *stabilizácie* sú relatívne nízke náklady na riešenie nebezpečných odpadov – kontaminovaných materiálov. Taktiež uvedené metódy sú zvyčajne veľmi jednoducho aplikovateľné.

Medzi hlavné nevýhody a limitácie týchto metód patria:

- kontaminanty nie sú odstránené z prostredia, nestávajú sa menej toxickými, iba sa významne znižuje ich mobilita;
- objem vzniknutého produktu – solidifikátu môže byť väčší ako pôvodný objem odpadu/kontaminovaného materiálu (ak sa aplikuje solidifikácia);
- vzniknutý produkt by sa mal stále kontrolovať ako nebezpečný odpad;
- dlhodobé pôsobenie prírodných podmienok môže meniť stabilitu vzniknutého produktu;
- pri použití stabilizácie je potrebná štúdia účinnosti, ktorá stanoví aplikovateľnosť metódy;
- vysoký obsah vody, ílov a organickej hmoty môže obmedziť možnosti procesu miešania;
- organické látky (xenobiotiká) sa vo všeobecnosti ťažko imobilizujú.

V posledných rokoch sa pozornosť praxe, ale aj vedeckej komunity zameriava na využitie *geopolymérov* ako potenciálnych solidifikačných materiálov – aditív. Geopolyméry predstavujú sľubný materiál na imobilizáciu rôznych druhov nebezpečných odpadov, ktorý sa už v niektorých prevádzkach aj využíva.

Koncept a pojem geopolymérov bol prvýkrát predstavený v roku 1972 Josephom Davidovitsom. Geopolyméry patria do skupiny minerálnych pojív príbuzných prírodným zeolitom. Pod pojmom geopolyméry označujeme hlinito-kremičitanový (aluminosilikátový) anorganický polymér s amorfnou trojrozmernou sieťovou štruktúrou kremíko-kyslíkového štvorstena a hliníkovo-kyslíkového štvorstena spojených cez kyslíkový mostík (Obr. 28). Pri ich príprave sa využíva alkalická aktivácia bez prítomnosti vápennej zložky. Patria teda do skupiny alkalicky aktivovaných materiálov. Materiál, ktorý vzniká geopolymerizáciou aktívneho aluminosilikátového prekursora a alkalického aktivátora, vyniká excelentnými mechanickými vlastnosťami, vysokou odolnosťou, odolnosťou voči pôsobeniu kyselín a vysokej teploty, nízkymi nákladmi a emisiami CO<sub>2</sub>. Vo všeobecnosti, ročne množstvo emisií CO<sub>2</sub> produkované globálnym cementárskym priemyslom dosiahli 5 – 7 %. V porovnaní s cementom má produkcia geopolymérov o 60 – 80 % nižšiu uhlíkovú stopu. Vďaka týmto vynikajúcim vlastnostiam je geopolymér široko používaný v rôznych výrobných oblastiach, ako napr. stavebné bloky, nátery, lepidlá, imobilizácia (zapuzdrenie) nebezpečných odpadov a materiálov alebo ohňovzdorné materiály.



**Obr. 28:** Štruktúra geopolymérov podľa Davidovitsa.

Všeobecný vzorec geopolymérov možno vyjadriť empirickým vzorcom nasledovne (49):

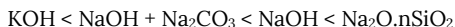
$$M_n[-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2]_n \cdot w\text{H}_2\text{O} \quad (49)$$

kde  $n$  označuje stupeň polymerizácie,  $z = 1, 2, 3$  je molárny pomer kremíka k hliníku, a teda aj počet tetradrických jednotiek, a  $M$  je alkalický kation, pričom najčastejšie sa jedná o kationy alkalických kovov, ako napr. Na alebo K tvoriace rôzne typy geopolymérov.

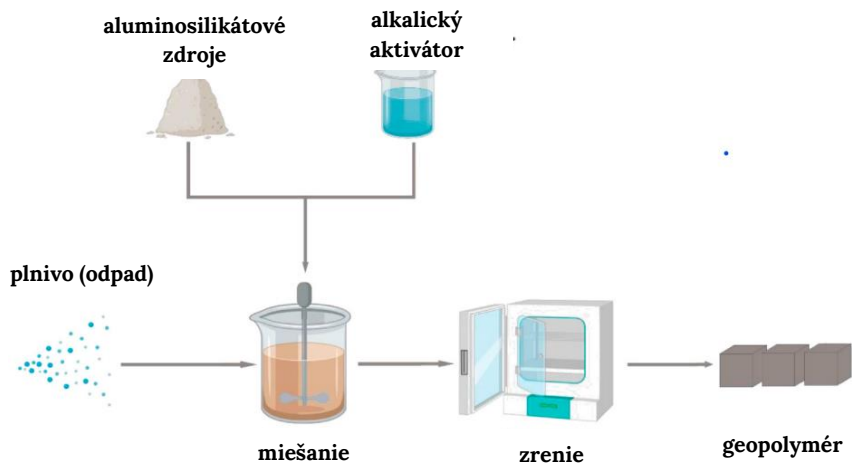
Ako už bolo uvedené, geopolyméry sú amorfné trojrozmerné hlinito-kremičitany s keramikými vlastnosťami, syntetizované a tvrdené pri laboratórnom tlaku a teplote. Polymerizácia prebieha vo vysoko alkalickom prostredí ( $\text{pH} > 12$ ), pri ktorom sa hlinito-kremičitany rýchlo rozpustia a štvorsteny  $\text{SiO}_4$  a  $\text{AlO}_4$  sa uvoľnia do prostredia. Počas reakcie sa postupne vytláča voda a štvorsteny  $\text{SiO}_4$  a  $\text{AlO}_4$  sa spájajú do polymérnych štruktúr zdieľaním atómu kyslíka, a tak vytvárajú amorfné geopolyméry. Kladne nabité ióny ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  alebo  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) musia byť prítomné v štruktúre, aby kompenzovali záporný náboj  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ . Podľa pomeru Si/Al v reakčnom produkte Davidovits delí geopolyméry na typ S (polysialát;  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ ), typ PSS (poly sialát-siloxo;  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$ ) a typ PSDS (poly sialát-disiloxo;  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ) (Obr. 28).

Najpoužívanejšia metóda tvorby geopolymérov je odlievanie a lisovanie. Obr. 29 zobrazuje zjednodušenú schému tvorby geopolymérov odlievaním. Geopolyméry sú anorganické polymérne materiály získavané zmiešaním suchej pevnej zložky hlinito-kremičitanu s alkalickým roztokom. V závislosti od ceny a konečných požadovaných vlastností existuje široká škála surovín, ktoré možno použiť na vytvorenie geopolymérov. Hlavným zdrojom je materiál, ktorý musí byť bohatý na kremík a hliník. Môžu to byť napr. prírodné minerály, ako sú íly, kaolinit alebo červené bahno, popolček,

ale aj iné odpadové materiály. Roztok je zvyčajne na báze sodíka (hydroxid alebo kremičitan) alebo draslíka (hydroxid alebo kremičitan). Aktivačný potenciál rovnakej koncentrácie aktivátora znázorňuje poradie:



Čas tuhnutia je veľmi krátky, za prvé štyri hodiny dosiahnu 70 % konečnej pevnosti v tlaku. Zretím pri teplote 20 až 100 °C vzniká geopolymérna trojrozmerná sieť, pričom sa zistilo, že zvyšujúca sa teplota vytvrdzovania môže urýchliť kinetiku a samotný geopolymerizačný proces.



**Obr. 29:** Schematické znázornenie odlievania a tvorby geopolymérov.

### Úloha 18: Solidifikácia nebezpečných odpadov – kontaminovaných materiálov do geopolymérnej matrice

**Cieľ:** Pripraviť geopolymérne solidifikáty s rôznym zložením z pohľadu percentuálneho zastúpenia nebezpečného odpadu (v našom prípade (bio)sorbent kontaminovaný syntetickými farbivami) a charakterizovať ich v zmysle parametrov dôležitých pre ich bezpečné uloženie/uskladnenie – definované gravimetrické a geometrické parametre a realizácia testu vyluhovateľnosti.

**Vzorka:** vysušený (bio)sorbent kontaminovaný syntetickými farbivami, trojzložková geopolymérna zmes komerčne dostupná pod názvom Geocem (producent Geofix, s.r.o. Trnava); zložka Geosil „A“ pozostávajúcej z polykremičitanu sodného, hydroxidu sodného a hydroxidu draselného; zložka Geosil „B“



obsahujúcej oxid vápenatý, oxid kremičitý, oxid hlinitý a oxid horečnatý; a zložka Geosil „C“ zahŕňajúcej oxid vápenatý, oxid kremičitý a oxid hlinitý.

**Prístroje a pomôcky:** skúmavky, analytické a predvažovacie váhy, automatické pipety, laboratórna lyžička, UV-Vis spektrofotometer, kyvety, pH meter, konduktometer, laboratórna sušiareň, trecia miska, plastové formy na výrobu geopolymérnych matric s kruhovou podstavou s priemerom 35 mm a výškou 50 mm, posuvné meradlo, uzatvárateľné plastové nádoby (1 dm<sup>3</sup>) na realizáciu testu vylúhovateľnosti.

**Chemikálie:** NaOH v perličkovej forme, roztoky 0,1 mol/dm<sup>3</sup> HCl a 0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaOH na úpravu pH, deionizovaná voda (ultračistá, vodivosť 0,05 µS/cm).

**Postup:** Pre prípravu geopolymérnej matrice valcovitého tvaru sa použijú plastové formy s kruhovou podstavou s priemerom 35 mm a výškou 50 mm. Pred vnesením geopolymérnej hmoty sa tieto formy obalia parafilmom zo spodnej strany a ešte prelepia izolačnou páskou, aby sa zabránilo vytekaniu nestuhnutej geopolymérnej matrice z plastovej formy.

Pri príprave geopolymérnej hmoty obsahujúcej rôzne percentuálne hmotnostné množstvá vysušeného (bio)sorbentu kontaminovaného syntetickými farbivami (5 %, 10 %, 20 % a 40 %) sa postupuje podľa receptúr uvedených v Tab. 10.

**Tab. 10:** Receptúry pre prípravu geopolymérnej hmoty obsahujúcej rôzne percentuálne hmotnostné množstvá vysušeného (bio)sorbentu kontaminovaného syntetickými farbivami. Hmotnostné množstvá jednotlivých komponentov zmesi sú počítané na celkovú hmotnosť 300 g výslednej geopolymérnej zmesi, ku ktorej sa ešte pridalo 15 g NaOH v práškovej forme.

| (Bio)sorbent<br>[g; such. hm.] | Geosil "A"<br>[g; such. hm.] | Geosil "B"<br>[g; such. hm.] | Geosil "C"<br>[g; such. hm.] | Deioniz.<br>voda<br>[g] | Konečný<br>produkt<br>[g] | NaOH<br>[g; such. hm.] |
|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|
| 0,00                           | 42,00                        | 24,00                        | 123,00                       | 111,00                  | 300,00                    | 15                     |
| 15,00                          | 38,67                        | 22,10                        | 113,23                       | 111,00                  | 300,00                    | 15                     |
| 30,00                          | 35,33                        | 20,19                        | 103,48                       | 111,00                  | 300,00                    | 15                     |
| 60,00                          | 28,67                        | 16,38                        | 83,95                        | 111,00                  | 300,00                    | 15                     |
| 120,00                         | 15,33                        | 8,76                         | 44,91                        | 111,00                  | 300,00                    | 15                     |

Ako prvé sa do trecej misky pridá deionizovaná voda. Následne sa vnesú ďalšie zložky v postupnosti: Geosil „A“, NaOH, biosorbent, Geosil „B“ a Geosil „C“. Po každom prídavku daného komponentu sa táto zložka rozmieša vo vode alebo v zmesi počas 3 – 5 min, teda kým nedôjde k viditeľnému homogénnemu zapracovaniu tejto zložky. Vytvorená homogénna geopolymérna hmota kašovitého charakteru sa následne

pomocou lyžičky prenesie do plastových foriem. Z hmoty (pasty) sa vytlačí prebytočný vzduch a formy sa ešte prekryjú mikroténovým vrekom, do ktorého sa spraví ihlou otvor s cieľom zabránenia rýchleho odparovaniu vody, čo by mohlo zapríčiniť popraskanie výslednej geopolymérnej matrice alebo vyzrážanie NaOH na povrchu matrice. Z každej varianty obsahujúcej rôzne percentuálne hmotnostné množstvá (bio)sorbentu kontaminovaného syntetickými farbivami sa pripraví min. 4 vzorky v podobe valčekov geopolymérnej matrice. Pripravené vzorky geopolymérnych matric sa nechajú tvrdnúť počas min. 7 dní za laboratórnych podmienok (25 °C) alebo za podmienok laboratórnej teplovzdušnej sušiarne. Po uplynutí tejto doby sa vzorky geopolymérnych matric opatrne vyberú z plastových foriem, opatrne sa odstránia ostré hrany na oboch koncoch vytvorených valcov a uskutočnia sa gravimetrické a geometrické merania a test vylúhovateľnosti. Gravimetrické a geometrické merania sa uskutočnia na predvažovacích váhach alebo pomocou posuvného meradla a zaznamenajú sa.

### Vyhodnotenie:

*Gravimetrické a geometrické charakteristiky pripravených geopolymérnych matric:*

| Podiel<br>(bio)sorbentu<br>vo vzorke [%] | Priemerná<br>hmotnosť<br>vzoriek [g] | Priemerná<br>výška<br>vzoriek [cm] | Priemerný<br>objem<br>vzorky [cm <sup>3</sup> ] | Priemerný<br>povrch<br>vzoriek<br>[cm <sup>2</sup> ] | Počiatočné<br>množstvo<br>farbív [mg] |
|------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------|
|                                          |                                      |                                    |                                                 |                                                      |                                       |
|                                          |                                      |                                    |                                                 |                                                      |                                       |
|                                          |                                      |                                    |                                                 |                                                      |                                       |
|                                          |                                      |                                    |                                                 |                                                      |                                       |

**Test vylúhovateľnosti** sa realizuje v uzatvárateľných plastových nádobách o celkovom objeme 1 dm<sup>3</sup>, do ktorých sa pridá presné objemové množstvo deionizovanej vody (0,05 μS/cm) vypočítané ako 10-násobok povrchu vzorky vytvorenej danej vzorky geopolymérnej matrice. Následne sa do vody ponorí vzorka geopolymérnej matrice a nechá exponovať za laboratórnych podmienok pri 25 °C. Po 0,5, 1, 2 a 4 h sa vzorka matrice vyberie z vody a ponorí sa do novej plastovej nádoby s čerstvou deionizovanou vodou o totožnom objeme, ako bolo vyššie uvedené. Získaná vzorka vody po expozícii sa podrobí analýze z pohľadu merania pH, vodivosti a spektrofotometrického stanovenia uvoľneného množstva syntetického farbiva. Získané výsledky sa vyhodnotia graficky.

**Kalibračná krivka:**

| Koncentrácia<br>farbiva $C_F$<br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | Namerané hodnoty Absorbancie (Abs) |    |    |         |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------|----|----|---------|
|                                                        | 1.                                 | 2. | 3. | priemer |
|                                                        |                                    |    |    |         |
|                                                        |                                    |    |    |         |
|                                                        |                                    |    |    |         |
|                                                        |                                    |    |    |         |
|                                                        |                                    |    |    |         |

**Graf kalibračnej závislosti:** zostrojený pomocou Microsoft Excel alebo Microcal Origin

**Lineárna regresia** – určenie parametrov ( $a$ ,  $b$ ) rovnice priamky  $y = bx + a$  a koeficientu determinácie  $R^2$

| $a$ | $b$ | $R^2$ |
|-----|-----|-------|
|     |     |       |

**Kinetika vylúhovateľnosti syntetického farbiva z pripravených geopolymérnych matric:**

| Čas<br>[min] | Namerané hodnoty Absorbancie (Abs) |    |    |         | Koncentrácia<br>farbiva vo vode<br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | Uvoľnený<br>% podiel<br>farbiva |
|--------------|------------------------------------|----|----|---------|----------------------------------------------------------|---------------------------------|
|              | 1.                                 | 2. | 3. | priemer |                                                          |                                 |
|              |                                    |    |    |         |                                                          |                                 |
|              |                                    |    |    |         |                                                          |                                 |
|              |                                    |    |    |         |                                                          |                                 |
|              |                                    |    |    |         |                                                          |                                 |
|              |                                    |    |    |         |                                                          |                                 |

**Grafy:** zostrojenie grafov v podobe časových závislostí pre koncentráciu farbiva  $C_t$  vo vode a pre uvoľnený percentuálny podiel farbiva z pripravených geopolymérnych matric pomocou Microsoft Excel alebo Microcal Origin

## 6. Použitá a odporúčaná literatúra

- FRANKOVSKÁ, J. a kol. 2010. Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží. Bratislava: Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, 360 s. ISBN 978-80-89343-39-3.
- PIPIŠKA, M., REMENÁROVÁ, L. 2014. Environmentálne biotechnológie – Biosorpcia toxických látok. Trnava : UCM v Trnave, 182 s. ISBN 978-80-8105-531-7.
- HASANUZZAMAN, M. a kol. 2020. Handbook of Bioremediation. New York : Academic Press, 764 s. ISBN 978-01-28193-83-9.
- IBANEZ, G. a kol. 2007. Environmental Chemistry - Fundamentals. New York: Springer, 334 s. ISBN 978-0-387-31435-8.
- IBANEZ, G. a kol. 2008. Environmental Chemistry - Microscale Laboratory Experiments. New York: Springer, 238 s. ISBN 978-0-387-49493-7.
- OK, Y.S. a kol. 2020. Soil and Groundwater Remediation Technologies. Boca Raton: CRC Press, 350 s. ISBN 978-04-29322-56-3.

## Príloha č. 1: Vety nebezpečnosti a preventívne vety

Vety nebezpečnosti a preventívne vety sú medzinárodne kodifikované jedinečným alfanumerickým kódom pozostávajúcim z 1 písmena a 3 čísiel nasledovne:

- Písmeno „H“ (skratka „hazard statement – výstražné upozornenie“)
- Kód EUH - ( skratka „European Hazard Statements“)
- Písmeno „P“ (skratka „precautionary statement – bezpečnostné upozornenie“)

### H vety

Výstražné upozornenia sú štandardné upozornenia o nebezpečnosti chemických látok a ich zmesí. Sú súčasťou globálneho harmonizovaného systému klasifikácie a označovania chemikálií. Nahrádzajú v minulosti používané staršie R-vety s podobným obsahom.

H200 – Nestabilné výbušniny.

H201 – Výbušnina, nebezpečenstvo rozsiahleho výbuchu.

H202 – Výbušnina, závažné nebezpečenstvo rozletenia úlomkov.

H203 – Výbušnina, nebezpečenstvo požiaru, výbuchu alebo rozletenia úlomkov.

H204 – Nebezpečenstvo požiaru alebo rozletenia úlomkov.

H205 – Nebezpečenstvo rozsiahleho výbuchu pri požiari.

H220 – Mimoriadne horľavý plyn.

H221 – Horľavý plyn.

H222 – Mimoriadne horľavý aerosól.

H223 – Horľavý aerosól.

H224 – Mimoriadne horľavá kvapalina a pary.

H225 – Veľmi horľavá kvapalina a pary.

H226 – Horľavá kvapalina a pary.

H228 – Horľavá tuhá látka.

H240 – Zahrievanie môže spôsobiť výbuch.

H241 – Zahrievanie môže spôsobiť požiar alebo výbuch.

H242 – Zahrievanie môže spôsobiť požiar

H250 – Pri kontakte so vzduchom sa spontánne vznieti.

H251 – Samovoľne sa zahrieva; môže sa vznietiť.

H252 – Vo veľkých množstvách sa samovoľne zahrieva; môže sa vznietiť.

H260 – Pri kontakte s vodou uvoľňuje horľavé plyny, ktoré sa môžu spontánne zapáliť.

H261 – Pri kontakte s vodou uvoľňuje horľavé plyny.

H270 – Môže spôsobiť alebo prispieť k rozvoju požiaru; oxidačné činidlo.

H271 – Môže spôsobiť požiar alebo výbuch; silné oxidačné činidlo.

H272 – Môže prispieť k rozvoju požiaru; oxidačné činidlo.

H280 – Obsahuje plyn pod tlakom, pri zahriatí môže vybuchnúť

H281 – Obsahuje schladený plyn; môže spôsobiť kryogénne popáleniny alebo poranenia.

H290 – Môže byť korozívna pre kovy.

H300 – Smrteľný po požití.

H301 – Toxický po požití.

H302 – Škodlivý po požití.

H304 – Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.

H310 – Smrteľný pri kontakte s pokožkou.

H311 – Toxický pri kontakte s pokožkou.

H312 – Škodlivý pri kontakte s pokožkou.

H314 – Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí.

H315 – Dráždi kožu.

H317 – Môže vyvolať alergickú kožnú reakciu.

H318 – Spôsobuje vážne poškodenie očí.

H319 – Spôsobuje vážne podráždenie očí.

H330 – Smrteľný pri vdýchnutí.

- H331 – Toxický pri vdýchnutí.
- H332 – Škodlivý pri vdýchnutí.
- H334 – Pri vdýchnutí môže vyvolať alergiu alebo príznaky astmy, alebo dýchacie ťažkosti.
- H335 – Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.
- H336 – Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
- H340 – Môže spôsobovať genetické poškodenie.
- H341 – Podozrenie, že spôsobuje genetické poškodenie.
- H350 – Môže spôsobiť rakovinu.
- H351 – Podozrenie, že spôsobuje rakovinu.
- H360 – Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa.
- H361 – Podozrenie, že spôsobuje poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa
- H362 – Môže spôsobiť poškodenie u dojčených detí.
- H370 – Spôsobuje poškodenie orgánov.
- H371 – Môže spôsobiť poškodenie orgánov.
- H372 – Spôsobuje poškodenie orgánov pri dlhšej alebo opakovanej expozícii expozície nevyvolávajú nebezpečenstvo.
- H373 – Môže spôsobiť poškodenie orgánov pri dlhšej alebo opakovanej expozícii spôsoby expozície nevyvolávajú nebezpečenstvo.
- H400 – Veľmi toxický pre vodné organizmy.
- H410 – Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
- H411 – Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
- H412 – Škodlivý pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
- H413 – Môže mať dlhodobé škodlivé účinky na vodné organizmy.

## **EUH vety (špecifické európske výstražné upozornenia)**

EUH vety (z anglického European Hazard Statements) sú špecifické upozornenia na nebezpečenstvá, ktoré dopĺňajú bežné výstražné vety používané v rámci klasifikácie a označovania chemikálií v Európskej únii. Tieto vety poskytujú ďalšie informácie o potenciálnych rizikách, ktoré nie sú pokryté štandardnými H-vetami (výstražnými vetami o nebezpečnosti).

Ich účelom je poskytnúť doplnkové informácie o rizikách, ktoré sú špecifické pre niektoré látky alebo zmesi a môžu sa vyskytnúť pri konkrétnych podmienkach používania alebo skladovania.

EUH 014 – Prudko reaguje s vodou.

EUH 018 – Pri použití môže vytvárať horľavú/výbušnú zmes pár so vzduchom.

EUH 019 – Môže vytvárať výbušné peroxidy.

EUH 044 – Riziko výbuchu pri zahrievaní v uzavretom priestore.

EUH 029 – Pri kontakte s vodou uvoľňuje toxický plyn.

EUH 031 – Pri kontakte s kyselinami uvoľňuje toxický plyn.

EUH 032 – Pri kontakte s kyselinami uvoľňuje veľmi toxický plyn.

EUH 066 – Opakovaná expozícia môže spôsobiť vysušenie alebo popraskanie pokožky.

EUH 070 – Toxické pri kontakte s očami.

EUH 071 – Žieravé pre dýchacie cesty.

EUH 201/ 201A – Obsahuje olov o. Nepoužívajte na povrchy, ktoré by mohli žuť alebo obľizovať deti. Pozor! Obsahuje olov o.

EUH 202 – Kyanoakrylát. Nebezpečenstv o. V priebehu niekoľkých sekúnd zlepiť pokožku a oči. Uchovávať mimo dosahu detí.

EUH 203 – Obsahuje chróm (VI). Môže vyvolať alergickú reakciu.

EUH 204 – Obsahuje izokyanáty. Môže vyvolať alergickú reakciu.

EUH 205 – Obsahuje epoxidové zložky. Môže vyvolať alergickú reakciu.

EUH 206 – Pozor! Nepoužívajte spolu s inými výrobkami. Môžu uvoľňovať nebezpečné plyny (chlór).



EUH 207 – Pozor! Obsahuje kadmium. Pri používaní sa tvorí nebezpečný dym. Pozri informácie od výrobcu. Dodržiavajte bezpečnostné pokyny.

EUH 208 – Obsahuje <názov senzibilizujúcej látky>. Môže vyvolať alergickú reakciu.

EUH 209/ 209A – Pri používaní sa môže stať veľmi horľavou. Pri používaní sa môže stať horľavou.

EUH 210 – Na požiadanie možno poskytnúť kartu bezpečnostných údajov.

EUH 211 – Pozor! Pri rozprašovaní sa môžu vytvárať nebezpečné respirabilné kvapôčky. Nevdychujte aerosóly ani hmlu.

EUH 212 – Pozor! Pri použití sa môže vytvárať nebezpečný respirabilný prach. Nevdychujte prach.

EUH 401 – Dodržiavajte návod na používanie, aby ste zabránili vzniku rizík pre zdravie ľudí a životné prostredie.

### **P vety (Pokyny pre bezpečné zaobchádzanie)**

Bezpečnostné upozornenia sú štandardizované pokyny na bezpečné zaobchádzanie s chemickými látkami a ich zmesami. Nahrádzajú staršie S-vety s rovnakým účelom a podobným obsahom.

P101 – Ak je potrebná lekárska pomoc, majte k dispozícii obal alebo etiketu výrobku.

P102 – Uchovávajte mimo dosahu detí.

P103 – Pred použitím si prečítajte etiketu.

P201 – Pred použitím sa oboznámte s osobitnými pokynmi.

P202 – Nepoužívajte, kým si neprečítate a nepochopíte všetky bezpečnostné opatrenia.

P210 – Uchovávajte mimo dosahu tepla/iskier/otvoreného ohňa/horúcich povrchov. Nefajčite.

P211 – Nestriekajte na otvorený oheň ani iný zdroj zapálenia.

P220 – Uchovávajte/skladujte mimo odevov/.../horľavých materiálov.

P221 – Prijmite opatrenia na zabránenie zmiešania s horľavými materiálmi...

P222 – Zabráňte kontaktu so vzduchom.

- P223 – Zabráňte akémukoľvek kontaktu s vodou, aby nedošlo k prudkej reakcii a prípadnému zapáleniu.
- P230 – Uchovávajte zvlhčené ...
- P231 – Manipulujte v prostredí s inertným plynom.
- P232 – Chráňte pred vlhkosťou.
- P233 – Nádobu uchovávajte tesne uzavretú.
- P234 – Uchovávajte iba v pôvodnej nádobe.
- P235 – Uchovávajte v chlade.
- P240 – Uzemnite/upevnite nádobu a plniace zariadenie.
- P241 – Používajte elektrické/ventilačné/osvetľovacie/.../ zariadenie do výbušného prostredia.
- P242 – Používajte iba neiskriace prístroje.
- P243 – Urobte preventívne opatrenia proti výbojom statickej elektriny.
- P244 – Redukčné ventily udržiavajte bez mazadiel a oleja.
- P250 – Nevystavujte brúseniu/nárazu/.../treniu.
- P251 – Nádoba je pod tlakom: neprepichujte alebo nespáľujte ju, a to ani po spotrebovaní obsahu.
- P260 – Nevdychujte prach/dym/plyn/hmlu/pary/aerosóly.
- P261 – Zabráňte vdychovaniu prachu/dymu/plynu/hmly/pár/aerosólov.
- P262 – Zabráňte kontaktu s očami, pokožkou alebo odevom.
- P263 – Zabráňte kontaktu počas tehotenstva a dojčenia.
- P264 – Po manipulácii starostlivo umyte...
- P270 – Pri používaní výrobku nejedzte, nepite ani nefajčite.
- P271 – Používajte iba na voľnom priestranstve alebo v dobre vetranom priestore.
- P272 – Je zakázané vyniesť kontaminovaný pracovný odev z pracoviska.
- P273 – Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.

P280 – Noste ochranné rukavice/ochranný odev/ochranné okuliare/ochranu tváre.

P281 – Používajte predpísané osobné ochranné prostriedky.

P282 – Používajte termostabilné rukavice/ochranný štít/ochranné okuliare.

P283 – Noste ohňovzdorný odev/odev so zníženou horľavosťou.

P284 – Používajte ochranu dýchacích ciest.

P285 – V prípade nedostatočného vetrania, používajte ochranu dýchacích ciest.

P231 + P232 – Manipulujte v prostredí s inertným plynom. Chráňte pred vlhkosťou.

P235 + P410 – Uchovávajte v chlade. Chráňte pred slnečným žiarením.

P301 – PO POŽITÍ

P302 – PRI KONTAKTE S POKOŽKOU

P303 – PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi)

P304 – PO VDÝCHNUTÍ

P305 – PO ZASIAHNUTÍ OČÍ

P306 – PRI KONTAKTE S ODEVOM

P307 – PO expozícii

P308 – Po expozícii alebo podozrení z nej

P309 – Po expozícii alebo pri zdravotných problémoch

P310 – Okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.

P311 – Volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.

P312 – Pri zdravotných problémoch, volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.

P313 – Vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť.

P314 – Ak pociťujete zdravotné problémy, vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť.

P315 – Okamžite vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť.

P320 – Odborné ošetrenie je naliehavé (pozri ... na etikete)

- P321 – Odborné ošetrovanie (pozri ... na etikete).
- P322 – Osobitné opatrenia (pozri ... na etikete).
- P330 – Vypláchnite ústa.
- P331 – Nevývolávajúte zvracanie.
- P332 – Ak sa prejaví podráždenie pokožky:
- P333 – Ak sa prejaví podráždenie pokožky alebo sa vytvoria vyrážky:
- P334 – Ponorte do studenej vody/obviažte mokrými obväzmi
- P335 – Z pokožky oprášte sypké čiastočky.
- P336 – Zmrznuté časti ošetrte vlažnou vodou. Postihnuté miesto netrite.
- P337 – Ak podráždenie očí pretrváva:
- P338 – Ak používate kontaktné šošovky a ak je to možné, odstráňte ich. Pokračujte vo vyplachovaní.
- P340 – Presuňte postihnutého na čerstvý vzduch a nechajte ho oddychovať v polohe, ktorá mu umožní pohodlné dýchanie.
- P341 – Ak nastanú ťažkosti s dýchaním, presuňte postihnutého na čerstvý vzduch a nechajte ho oddychovať v polohe, ktorá mu umožní pohodlné dýchanie.
- P342 – Pri sťaženom dýchaní:
- P350 – Opatrne umyte veľkým množstvom vody a mydla.
- P351 – Opatrne niekoľko minút oplachujte vodou.
- P352 – Umyte veľkým množstvom vody a mydla.
- P353 – Pokožku opláchnite vodou/sprchou.
- P360 – Kontaminovaný odev a pokožku ihneď opláchnite veľkým množstvom vody a potom odev odstráňte.
- P361 – Ihneď odstráňte/vyzlečte všetky kontaminované časti odevu.
- P362 – Kontaminovaný odev vyzlečte a pred ďalším použitím vyperte.
- P363 – Kontaminovaný odev pred ďalším použitím vyperte.
- P370 – V prípade požiaru.

- P371 – V prípade veľkého požiaru a veľkého množstva:
- P372 – V prípade požiaru hrozí riziko výbuchu.
- P373 – Požiar NEHASTE, ak sa oheň priblížil k výbušninám.
- P374 – Požiar haste z primeranej vzdialenosti pri dodržiavaní bežných bezpečnostných opatrení.
- P375 – Z dôvodu nebezpečenstva výbuchu požiar haste z diaľky.
- P376 – Zastavte únik, ak je to bezpečné.
- P377 – Požiar unikajúceho plynu: Nehaste, pokiaľ únik nemožno bezpečne zastaviť.
- P378 – Na hasenie použite ....
- P380 – Priestory evakuujte.
- P381 – Ak je to bezpečné, odstráňte všetky zdroje zapálenia.
- P390 – Absorbujte uniknutý produkt, aby sa zabránilo materiálnym škodám.
- P391 – Zozbierajte uniknutý produkt.
- P301 + P310 – PO POŽITÍ: okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
- P301 + P312 – PO POŽITÍ: ak máte zdravotné problémy, okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
- P301 + P330 + P331 – PO POŽITÍ: vypláchnite ústa. Nevyvolávajte zvracanie.
- P302 + P334 – PRI KONTAKTE S POKOŽKOU: Ponorte do studenej vody/obviažte mokrými obväzmi.
- P302 + P350 – PRI KONTAKTE S POKOŽKOU: Opatrne umyte veľkým množstvom vody a mydla.
- P302 + P352 – PRI KONTAKTE S POKOŽKOU: Umyte veľkým množstvom vody a mydla.
- P303 + P361 + P353 – PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi): Odstráňte/vyzlečte všetky kontaminované časti odevu. Pokožku ihneď opláchnite vodou/sprchou.
- P304 + P340 – PO VDÝCHNUTÍ: Presuňte postihnutého na čerstvý vzduch a nechajte ho oddychovať v polohe, ktorá mu umožní pohodlné dýchanie.

- P304 + P341 – PO VDÝCHNUTÍ: Ak nastanú ťažkosti s dýchaním, presuňte postihnutého na čerstvý vzduch a nechajte ho oddychovať v polohe, ktorá mu umožní pohodlné dýchanie.
- P305 + P351 + P338 – PO ZASIAHNUTÍ OČÍ: Niekoľko minút ich opatrne vyplachujte vodou. Ak používate kontaktné šošovky a ak je to možné, odstráňte ich. Pokračujte vo vyplachovaní.
- P306 + P360 – PRI KONTAKTE S ODEVOM: kontaminovaný odev a pokožku opláchnite veľkým množstvom vody a potom odev odstráňte.
- P307 + P311 – Po expozícii: volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
- P308 + P313 – Po expozícii alebo podozrení z nej: Vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť.
- P309 + P311 – Po expozícii alebo pri zdravotných problémoch: volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
- P332 + P313 – Ak sa objaví podráždenie pokožky, vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť.
- P333 + P313 – Ak sa prejaví podráždenie pokožky alebo sa vytvoria vyrážky: vyhľadajte lekársku pomoc/ starostlivosť.
- P335 + P334 – Z pokožky oprášte sypké čiastočky. Ponorte do studenej vody/obviažte mokrémi obväzmi.
- P337 + P313 – Ak podráždenie očí pretrváva: vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť.
- P342 + P311 – Pri ťažkostiach s dýchaním: volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
- P370 + P376 – V prípade požiaru: ak je to bezpečné, zastavte únik.
- P370 + P378 – V prípade požiaru: na hasenie použite ....
- P370 + P380 – V prípade požiaru: priestory evakuujte.
- P370 + P380 + P375 – V prípade požiaru: priestory evakuujte. Z dôvodu nebezpečenstva výbuchu požiar haste z diaľky.
- P371 + P380 + P375 – V prípade veľkého požiaru a značného množstva: priestory evakuujte. Z dôvodu nebezpečenstva výbuchu požiar haste z diaľky.

P401 – Uchovávať ...

P402 – Uchovávať na suchom mieste.

P403 – Uchovávať na dobre vetranom mieste.

P404 – Uchovávať v uzavretej nádobe.

P405 – Uchovávať uzamknuté.

P406 – Uchovávať v nádobe odolnej proti korózii/... nádobe s odolnou vnútornou vrstvou.

P407 – Medzi regálmi/paletami ponechať vzduchovú medzeru.

P410 – Chrániť pred slnečným žiarením.

P411 – Uchovávať pri teplotách do ... °C/... °F

P412 – Nevystavujte teplotám nad 50 °C/ 122 °F.

P413 – Veľké množstvo s hmotnosťou nad ... kg/... lbs uchovávať pri teplote do ... °C/...

P420 – Uchovávať oddelene od iných materiálov.

P422 – Obsah uchovávať v ....

P402 + P404 – Uchovávať na suchom mieste. Uchovávať v uzavretej nádobe.

P403 + P233 – Uchovávať na dobre vetranom mieste. Nádobu uchovávať tesne uzavretú.

P403 + P235 – Uchovávať na dobre vetranom mieste. Uchovávať v chlade.

P410 + P403 – Chrániť pred slnečným žiarením. Uchovávať na dobre vetranom mieste.

P410 + P412 – Chrániť pred slnečným žiarením. Nevystavujte teplotám nad 50 °C

P411 + P235 – Uchovávať pri teplotách do ... °C/ ...°F. Uchovávať v chlade.

P501 – Zneškodniť obsah/nádobu ...

## Príloha č. 2: Vzor laboratórneho protokolu

**Názov školy** (Times New Roman, 16, bold, centrovanie)

----vynechať riadok----(Times New Roman, 12)

**Názov fakulty** (Times New Roman, 14, bold, centrovanie)

----vynechať riadok----(Times New Roman, 12)

**Názov oddelenia/ústavu** (Times New Roman, 14, bold, centrovanie)

Titulná strana má používať mať formát A4 s okrajmi 2,5 cm na každej strane,  
riadkovanie 1,5 s vypnutím pridávaním medzier pred a za odsekmi

Logo školy

(čiernobiele, centrovanie  
na stred strany,  
zachovanie pôvodného  
pomery strán)

**Protokol č. X** (Times New Roman, 14, Bold, centrovanie)

Názov práce uvedený v skriptách (Times New Roman, 14, centrovanie)

**Meno Priezvisko** (Times New Roman, 14, Bold, centrovanie)

Názov študijného programu (Times New Roman, 12, centrovanie)

Ročník štúdia (v tvare X. ročník, Times New Roman, 12, centrovanie)

Školský rok (v tvare RRRR/RRRR, Times New Roman, 12, centrovanie)

Dátum realizovania laboratórneho cvičenia (DD.MM.RRRR; Times New Roman, 12, , centrovanie)



**Úloha: Názov laboratórneho cvičenia uvedený v skriptách (Times New Roman, 12, Bold, zarovnanie do bloku)**

----vynechať riadok----(Times New Roman, 12)

**Cieľ práce (Times New Roman, 12, Bold, zarovnanie do bloku):** Uvedie sa cieľ laboratórneho cvičenia. (Times New Roman, 12, zarovnanie do bloku)

----vynechať riadok----(Times New Roman, 12)

#### **Teoretický úvod:**

Uvedte tu **teoretické poznatky**, ktoré sú dôležité k porozumeniu práce laboratórnej práce. Teória má byť uvedená **stručne a výstižne**. Obsahuje vysvetlenie základných pojmov a teoretických princípov, ktoré sú podstatou laboratórnej práce. Uvádzajú sa tu aj **najdôležitejšie vzťahy**, z ktorých sa bude **vychádzať pri spracovaní** nameraných **dát** a ich stručný **popis/komentár** (stručne sa uvedie význam každého písmenka vo vzťahu).

----vynechať riadok----

**Princíp práce:** Vysvetľuje **princípy**, na ktorých **je experiment postavený**. Definujte **princíp úlohy, merania alebo metódy**, ktoré sa pri laboratórnom cvičení použili. Uvádzajú sa tu aj **charakteristické chemické rovnice**, ktoré ak majú význam z pohľadu experimentálneho laboratórneho cvičenia.

----vynechať riadok----

#### **Chemikálie:**

Názvy a chemické vzorce všetkých chemických látok (reaktantov aj produktov) s uvedením ich skupenstva a čistoty s uvedením ich číselného kódu a úplného znenia výstražného upozornenia (H-vety) a bezpečnostného upozornenia (P-vety).

*Príklad:*

**Názov chemikálie (Times New Roman, 12, Bold)** – chemický vzorec (molová hmotnosť; ďalšie parametre, dôležité z pohľadu realizovania samotného laboratórneho cvičenia) (Times New Roman, 12, zarovnanie do bloku)

Popis vizuálnych charakteristík chemikálie – skupenstvo, farba, konzistencia.

H XXX - znenie vety;

H XXX – znenie vety;

P XXX – znenie vety.

----vynechať riadok----

**Názov chemikálie 2 (Times New Roman, 12, Bold)**– Chemický vzorec 2 (molová hmotnosť; ďalšie parametre, dôležité z pohľadu realizovania samotného laboratórneho cvičenia) (Times New Roman, 12, zarovnanie do bloku)

Popis vizuálnych charakteristík chemikálie – skupenstvo, farba, konzistencia.

H XXX - znenie vety;

H XXX – znenie vety;

P XXX – znenie vety.

----vynechať riadok----

#### **Prístroje a pomôcky:**

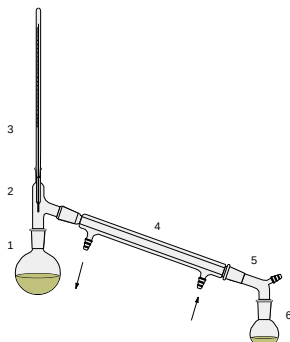
Zoznam prístrojov, pomôcok, chemických nádob a ich počtu potrebných na realizáciu experimentov (v tvare pomôcka (X ks), pomôcka (X ks) a pod.)

----vynechať riadok----

### Aparatúra:

Výstižná a zjednodušená schéma s vyznačením dôležitých prvkov a príslušnou legendou.

Príklad:



**Obr. X (Times New Roman, 12, bold)** Popis/názov obrázku: 1 – Varná banka 500 ml, 2 – frakčný nástavec, 3 – teplomer 0-250 °C, 4 – Liebigov chladič, 5 – alonž vakuová, 6 – predloha (Times New Roman, 12, zarovnanie do bloku pri popise obrázku zaberajúcom celú šírku strany, pri menšej veľkosti sa popis centruje na stred).

---vynechať riadok---

### Postup:

1. Postup je uvedený v bodoch, ako stručný zápis jednotlivých operácií, v poradí ako sa vykonávali.
2. Používa sa tvar uvedený v nominatív množného čísla/jednotného čísla minulého času, podľa toho, či ste laboratórne cvičenie realizovali sami alebo v skupine)
3. Pre oddelenie bodov používajte automatické číslovanie/automatické odrážky.
4. Postup musí byť napísaný tak, aby bol reprodukovateľný pre kohokoľvek, kto bude mať k dispozícii len Váš laboratórny protokol.
5. V postupe majú byť uvedené aj všetky zmeny, ktoré boli realizované voči postupu uvedenému v rámci skriptu.

----vynechať riadok----

### Výsledky a výpočty:

Časť, ktorá obsahuje zaznamenané namerané hodnoty a ich vlastné spracovanie (tabuľky s nameranými hodnotami, grafy, výpočty)

### Prezentovanie dát a výsledkov v tabuľke

V prípade väčšieho množstva nameraných dát sa používa zrozumiteľne členená, prehľadná tabuľka. Ak je skriptách uvedená predpísaná forma pre zápis dát, je potrebné ju použiť aj v protokole.

Každá tabuľka musí mať svoj **názov/popis**, ktorý sa uvádza pred tabuľkou. V záhlaví stĺpcov tabuľky sa používa **symbol/názov veličiny** spoločne s použitou **jednotkou veličiny**. V rámci grafov/tabuliek je potrebné použiť **vhodný násobok danej jednotky** (s príslušnou príponou) tak aby sa uvedená číselná hodnota pohybovala v rozmedzí  $<0,1; 1000>$ . Pri opise veličiny uvádzajte jej jednotku v rámci tabuliek a grafov v hranatej zátvorke (napr. m [kg]; t [K]; c [mol · dm<sup>-3</sup>] a pod)

----vynechať riadok----

**Tab. X (Times New Roman, 12, bold)** Názov/popis tabuľky. (Times New Roman, 12, zarovnanie do bloku)

| Meranie | $t_L$ [°C] | $\Delta t_1$ [K] | $\rho$ [g.cm <sup>-3</sup> ] | Q [J.s <sup>-1</sup> ] | I [A]                |
|---------|------------|------------------|------------------------------|------------------------|----------------------|
| 1       | 47,6       | 9,2              | 4,11                         | 158,10                 | $3,77 \cdot 10^{-6}$ |
| 2       | 48,2       | 8,5              | 4,39                         | 155,94                 | $5,29 \cdot 10^{-6}$ |
| 3       | 49,3       | 6,1              | 7,94                         | 202,57                 | -                    |
| 4       | 49,4       | 5,8              | 8,50                         | 206,07                 | -                    |
| 5       | 49,5       | 6,2              | 9,25                         | 239,72                 | -                    |

---vynechať riadok---

### Výpočty

- V tejto kapitole uveďte výpočty, ktoré ste použili počas laboratórneho cvičenia:
  - na základe, ktorých možno uskutočniť experimenty v súlade so zadaním práce (napr. príprava roztokov)
  - pri spracovaní výsledkov,
- Pri opakovanom spracovávaní dát, rovnakým výpočtom postačuje uviesť jeden vzorový výpočet s konkrétnymi hodnotami, zvyšné výsledky je možné uviesť vo forme tabuľky.
- Pri práci v MS Word používajte k tvorbe matematických výrazov (chemických rovníc) objekt Editor rovníc (Microsoft Equations) nachádzajúci sa v záložke/ponuke Vložiť.
- Pri počítaní určitej veličiny musí byť vždy uvedený vzorec/vzorcie, kde sa dosadzujú príslušné hodnoty (pri ktorých musia byť uvedené aj jednotky). Pri správne vyčíslenom výsledku musí byť uvedená jednotka počítanej veličiny
- Vypočítaná hodnota sa zaokrúhľuje s ohľadom na presnosť použitej meracej metódy, čo znamená, že počet platných miest výsledku by mal rešpektovať najmenej presnú hodnotu zo všetkých, ktoré do vzorca dosadzujeme (obvykle sa uvádza na 3, max. na 4 platné číslice!),
- Tabuľky nemajú zasahovať svojou veľkosťou do predpísaných okrajov strany.

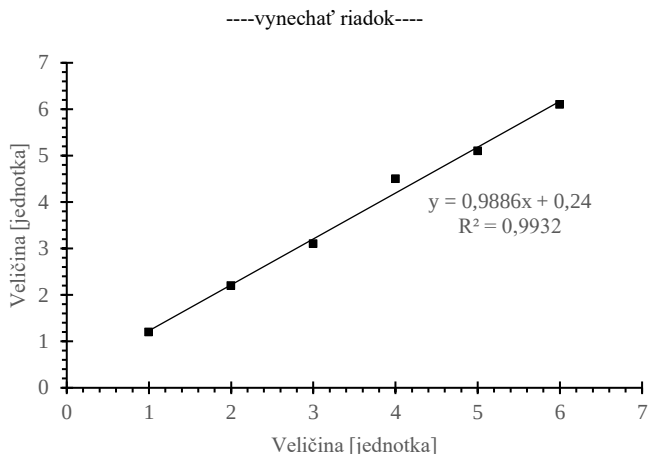
### Grafické prezentovanie dát a výsledkov

Uvádzanie grafických závislostí závisí od zadania práce. Spracovanie grafu vyplýva z úlohy a z cieľa merania. V prípade grafického prezentovania výsledkov musia byť dodržiavané nasledovné náležitosti:

- **popis/názov grafu** z ktorého je jasné čo daný graf vyjadruje. Uvádza sa pod daným obrázkom/grafom.
- súradnicové **osi** s ich **riadnym opisom** (názov veličiny vynesenej na danú os, jednotku veličiny) a **stupnicu** vynesenu na danú os, pozostávajúcu so značiek pre hlavné a vedľajšie jednotky. Graf nemá obsahovať súradnicovú sieť.
- v grafe majú byť viditeľne vynesené **body nameraných hodnôt** a **krivka vypočítanej závislosti**. V grafe má byť uvedená aj **rovnica opisujúca vypočítanú závislosť** (krivka/priamka) spoločne s **korelačným koeficientom**.
- ak sú v rámci grafu uvedené 2 rôzne súbory nameraných dát resp. závislostí je potrebné uviesť aj legendu k týmto údajom.

- grafy/obrázky nemajú zasahovať do predpísaných okrajov stránky, nemajú byť deformované oproti pôvodnému pomeru strán, majú dodržiavať font používaný v rámci textu, sú centrovane na stred strany.

*Príklad:*



**Obr. Y** (Times New Roman, 12, bold) Popis/Názov grafu. (Times New Roman, 12, zarovnanie do bloku pri popise obrázku zaberajúcom celú šírku strany, pri menšej veľkosti sa popis centruje na stred)

---vynechať riadok---

#### **Diskusia:**

Opíšu sa tu javy, ktoré boli pozorované počas pokusu alebo pri zaznamenávaní výsledkov merania, rôzne postrehy, chyby merania a podobne. Výsledky sa diskutujú s vyššie uvedenými teoretickými predpokladmi.

---vynechať riadok---

#### **Záver:**

V tomto bode sa zhodnotí vykonané meranie. Pred samotným vyhodnocovaním laboratórneho cvičenia a vypracovaním záveru je potrebné na cieľ a úlohy spojené s daným cvičením! Musí odpovedať na cieľ práce a úlohy, uvedené v skriptách pre dané laboratórne cvičenie, zhŕňa poznatky z diskusie.

Záver by mal vždy odpovedať na nasledovné otázky:

- čo sme mali merať
- s akou presnosťou sme to zistili (priemerná a relatívna odchýlka)
- ako dosiahnuté výsledky súhlasia s teóriou/tabuľkovými hodnotami, prípadne porovnať s hodnotami nameranými inými metódami (pokiaľ boli súčasťou cvičenia). Vyhodnotí sa, či sú namerané hodnoty v zhode s tabuľkovými hodnotami – či sa intervaly "intervalov" vašich a tabuľkových hodnôt prekrývajú alebo nie, nezrovnalosti sa odôvodnia
- a prípadne, ako by sa dali dosiahnuť lepšie výsledky.

---vynechať riadok---

**Literatúra:**

Obsahuje zoznam publikácií (skriptá, učebnice, odborné články a pod.), z ktorých sa získali informácie pre spracovanie protokolu.

***Formálna úprava vlastného protokolu:***

Nadpisy a písmo textu protokolu je písané fontom Times New Roman, veľkosť písma 12 jednotlivých častí (pri nadpisoch sa používa typ písma Bold). Riadkovanie v rámci protokolu (od časti Zadané po koniec záveru) je nastavené na hodnotu 1,15 s vypnutím pridávaním medzier pred a za odsekom. Text je v rámci protokolu zarovnaný do bloku (výnimka sú krátke popisy obrázkov). Veľkosť okrajov stránok je rovnaký ako pri titulnej strane (2,5 cm z každej strany).



---

# **Laboratórne cvičenia z remediačných technológií**

---

Autori:

**Mgr. Martin Valica, Ph.D.**

**doc. RNDr. Miroslav Horník, Ph.D.**

Recenzenti:

**doc. Ing. Stanislav Hostin, Ph.D.**

**RNDr. Maroš Sirotiak, PhD.**

Rozsah 150 strán; 7,55 AH.

Vydavateľ: Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, 2024

Vydanie: prvé, online [fpv.ucm.sk/sk/veda-a-vyskum/publikacie/2-uncategorised/164-ucebne-texty.html](http://fpv.ucm.sk/sk/veda-a-vyskum/publikacie/2-uncategorised/164-ucebne-texty.html)

**ISBN 978-80-572-0463-3**