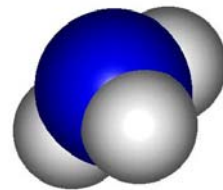


Rizikové látky v půdě

Adsorbce – Degradace – Analytické metody

**Sorpce anorganických látek – Sorpce
organických látek – Radioaktivní rozpad -
Degradace – Chromatografické metody
detekce organických látek**



Sorpce

Schopnost pevné fáze poutat chemické látky z plynů nebo vody

Adsorbce

Absorbce

Význam

předpovědi pohybu toxických látek v půdě

Půdní sorpce

Filtrace při remediacích

Sorpce na aktivním uhlí, zeolitu

Půdní sorpce

- **Mechanická sorpce** – zadržování částic, nebo koloidů
- **Adsorpce na fázovém rozhraní**
- **Fyzikálně chemická** – výměnná sorpce (výměnná kationtů)
- **Chemická sorpce** (vytváření málo rozpustných sloučenin)
- **Biologická sorpce** (přijímání chem. látek rostlinami a půdní flórou)

Sorpce anorganických látek

Zákon o působení hmoty



Při chemické rovnováze jsou reakce v obou směrech v rovnováze

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K ... Rovnovážná konstanta

x ... stechiometrické koeficienty

[X] Aktivita iontu (efektivní koncentrace iontu)

**Chemická aktivita iontu [X] =
molární koncentrace (m_x) x aktivní koeficient (γ_x)**

**Aktivní koeficient (γ_x) závisí na množství
kationtů a aniontů v roztoku**

**Pro výpočet aktivního koeficientu
musí být známa **iontová síla (I)** roztoku**

**Iontová síla závisí na koncentraci
a náboji iontů v roztoku**

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

I = Iontová síla

m_i = molarita iontu j

z_i = náboj iontu j

Aktivní koeficient se poté počítá podle Debye Huckela

$$-\log \gamma_i = \frac{AZ_i^2\sqrt{I}}{1 + a_iB\sqrt{I}}$$

γ_i = aktivní koeficient

Z_i = náboj iontu

I = iontová síla roztoku

A = konstanta

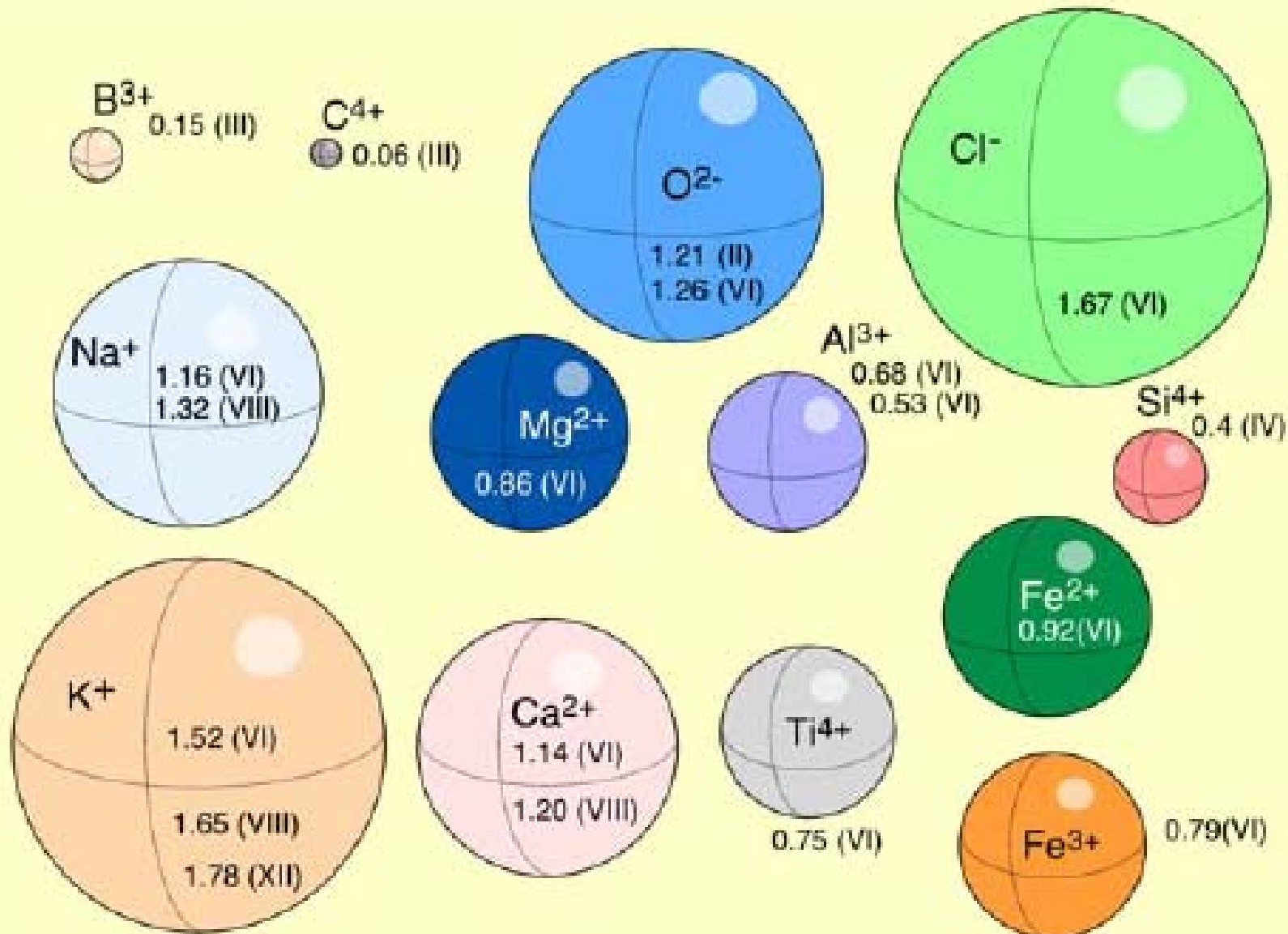
B = konstanta

a_i = efektivní průměr iontu



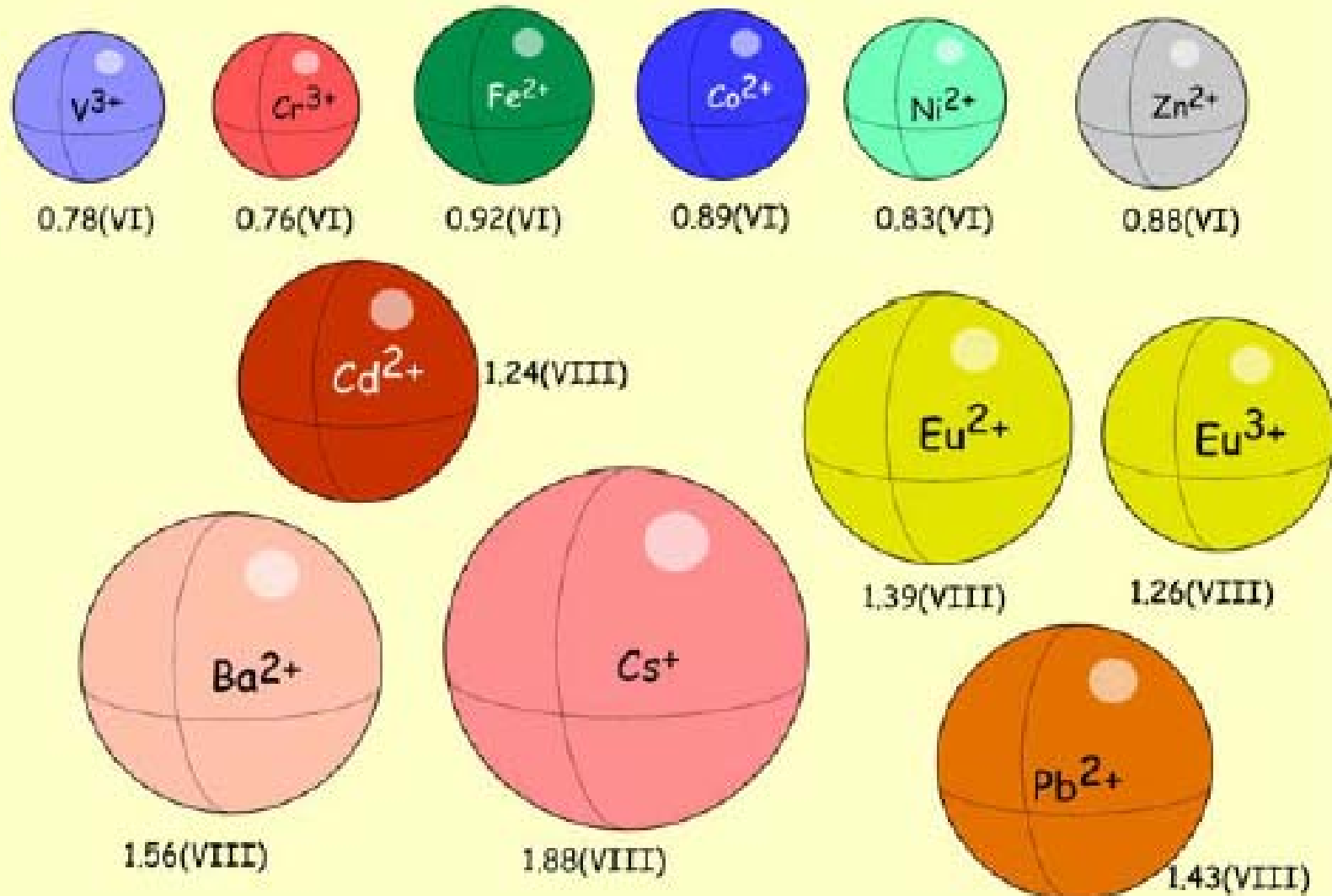
Debye – Huckel platí pro koncentrace $< \approx 5000$ mg/L

Efektivní průměry iontů



(D.M. Sherman, University of Bristol)

.... pokračování



Komplexace kovů

Ligandy Cl^- , HS^- , OH^- , HCO_3^-
Vytvářejí komplexy s ionty kovů z roztoku



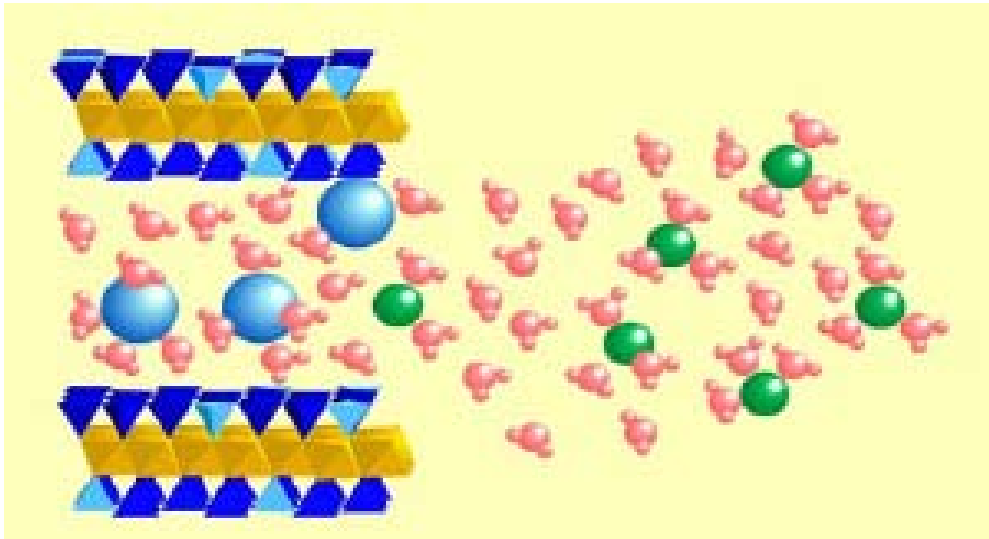
Takovéto reakce snižují iontovou sílu
-> snižují aktivitu iontů -> mohou zvýšit rozpustnost
volných kovů

Výměnná sorpce kationtů

Interakce kationt – jílový minerál

Výměnná volně vázaných kationtů mezivrstvy

Například: $2\text{Cs}^+ + \text{Ca-jíl} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cs-jíl}$



Výměnná kapacita půdy CEC

Celková schopnost půdy poutat kationty

CEC = množství ekvivalentních nábojů / jednotku objemu

Jednotka: (me.kg⁻¹)

Lehké půdy CEC > 100 me.kg⁻¹

Těžké půdy CEC 250 < 100 me.kg⁻¹

Rašelinné půdy CEC až 1500 me.kg⁻¹

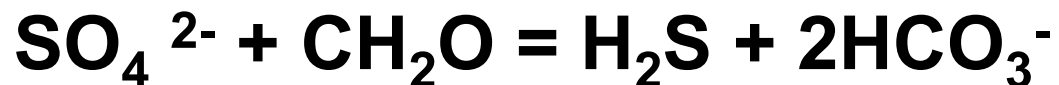
Adsorpce kationtů je selektivní – podle valence, aktivity a velikosti iontu

REDOX

Element který ztrácí elektrony se oxiduje

Element který získává elektrony se redukuje

Dohromady se nazývají:
oxidačně-redukční reakce (REDOX)



Uhlík ztrácí elektrony - je oxidován.

Síra získává elektrony – je redukována

Zdroje elektronů

Síra (sulfidy, S^{2-})

Železo (železnatý, Fe^{2+})

Dusík (amoniak, NH_4^+)

Uhlík (CH_2O)

Příjemci elektronů

Kyslík (plyn)

Síra (sírany, SO_4^{2-})

Železo (železité, Fe^{3+})

Dusík (dusičnany, NO_3^-)

Uhlík (CO_2)

Oxidační potenciál

Výsledkem REDOX reakcí je proud elektronů
vytváří napětí

Měřítkem převahy oxidace nebo redukce je Eh

REDOX Potenciál Eh (mV)

kladný - oxidace

záporný - redukce

V půdách rozsahy: od -200mV do 750mV

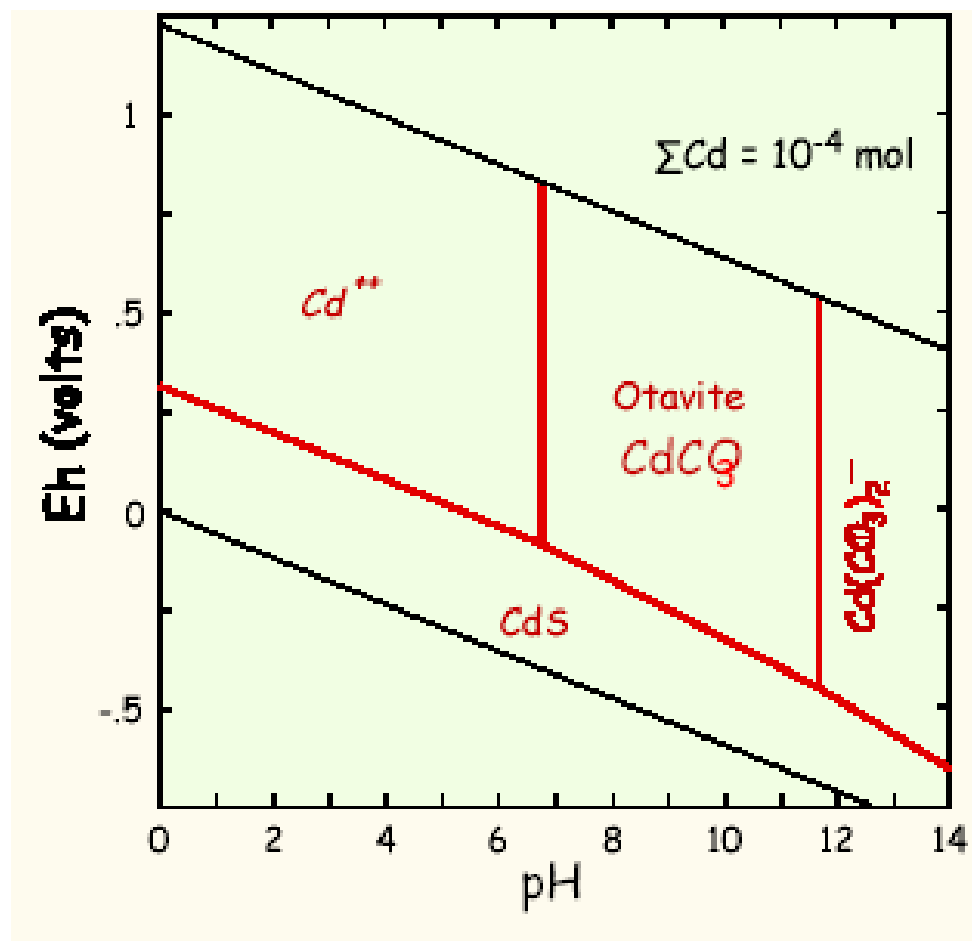
Formy výskytu těžkých kovů

Závisí na **pH** a **Eh** a **přítomnosti minerálů** ovlivňujících rozpustnost

- volné
- vázané v uhličitanech
- sorpce na oxidech Fe a Mn
- sorpce na organické hmotě

Příklad: Kadmium

- Stabilitní diagram



- Při $pH > 7$, $CdCO_3$ omezuje rozpustnost kadmia
- V anoxických podmínkách CdS omezuje rozpustnost

Adsorpce těžkých kovů

Selektivita adsorbce těžkých kovů na jílových minerálech

$Pb > Cr > Cu > Cd > Ni > Zn$

Adsorbuje nejsilněji

Adsorbuje slabě

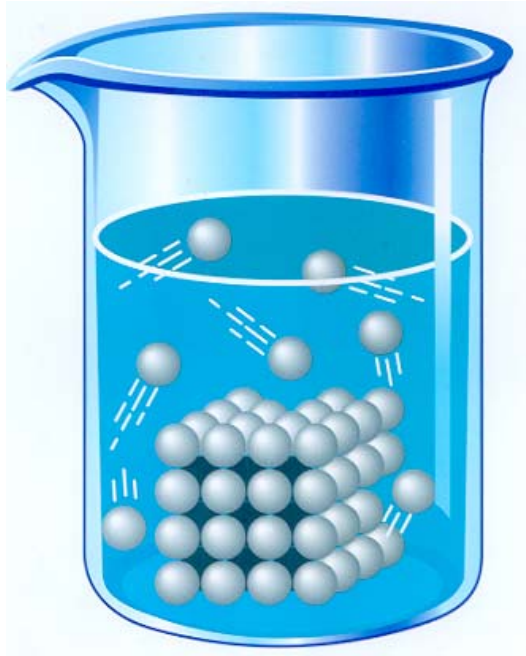
Kovy jsou více rozpustné při nižším pH

Baktérie vytvářejí methyláty As a Hg – mobilní a velmi toxické

Formy výskytu organických kontaminantů

- ve formě par v pórech
- rozpuštěné ve vodě
- sorbované na koloidech
- sorpce na povrchu
- chemisorpce
- v kapalné nebo tuhé formě

Rozpustnost ve vodě



Rozpustné
Málo rozpustné

Více rozpustné látky jsou v podpovrchovém prostředí mobilnější

Rozdělení OKTANOL – VODA

$$K_{ow} = \frac{\text{koncentrace v oktanolu}}{\text{koncentrace ve vodě}}$$

Vyjádření koncentrací ve fázích

C_w , mg/L, ppm

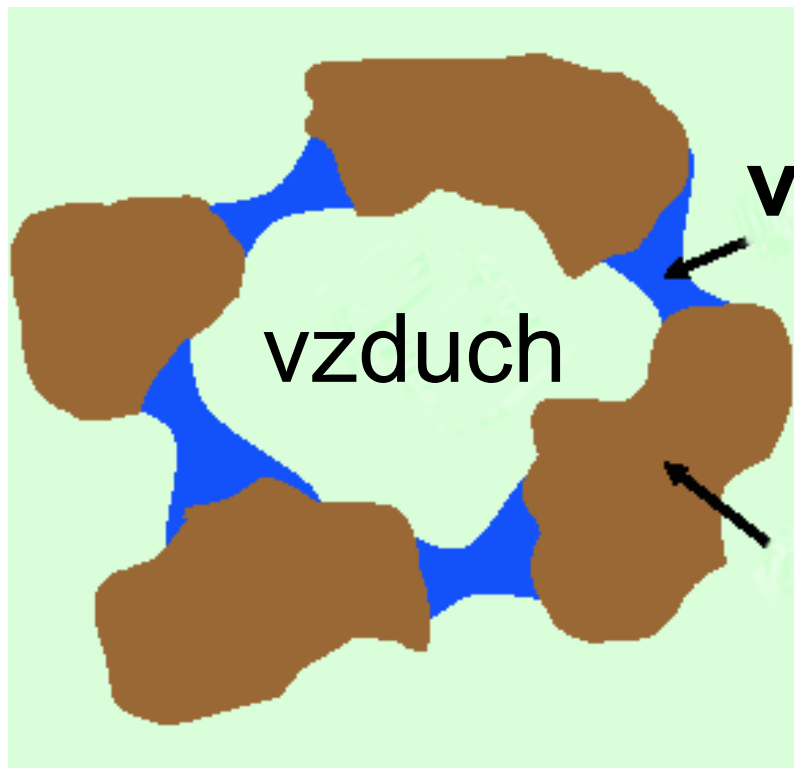
koncentrace ve vodě

C_g , mg/L or ppmv

koncentrace v plynech

C_s , gm/kg

koncentrace na pevné fázi



voda

vzduch

pevná fáze

Rovnovážná distribuce kontaminantů v systému voda – vzduch - zemina

K_d = Distribuční koeficient

Pevná fáze - voda

$$\frac{C_s}{C_w} = K_d = \frac{\text{mg/kg pevné fáze}}{\text{mg/L vody}}$$

H = Henryho konstanta

Voda - vzduch

$$\frac{C_g}{C_w} = H = \frac{\text{koncentrace ve vzduchu}}{\text{koncentrace ve vodě}}$$

Henryho konstanta

- Henryho konstanta definována několika různými způsoby

Běžná jednotka H (atm.m³/mol)

H' (-) bezrozměrné

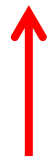
$$H' = \frac{H}{R \cdot T} \cdot \frac{\rho_w}{\rho_A} = \frac{\text{mg/g vzduchu}}{\text{mg/g vody}}$$

R plynová konstanta

8.20575×10^{-5} atm m³/mol °K

T teplota v °K

Hodnoty Henryho konstanty



H = těkavější látka

- ($10^{-7} < H < 10^{-5}$ atm.m³/mol) výpar je malý
- ($10^{-5} < H < 10^{-3}$ atm.m³/mol) výpar není rychlý, ale pravděpodobně významný
- ($10^{-3} < H$ atm.m³/mol) výpar je rychlý

Rozdělení voda – půda

Organické látky s OC > 1%

$$K_d = K_{OC} \cdot (\%OC/100)$$

K_{OC} ... distribuční koeficient organický
uhlík – voda

$$K_{OC} = \text{v rozmezí } 1 \dots 10^7$$

Vztah mezi K_{OC} a K_{OW}

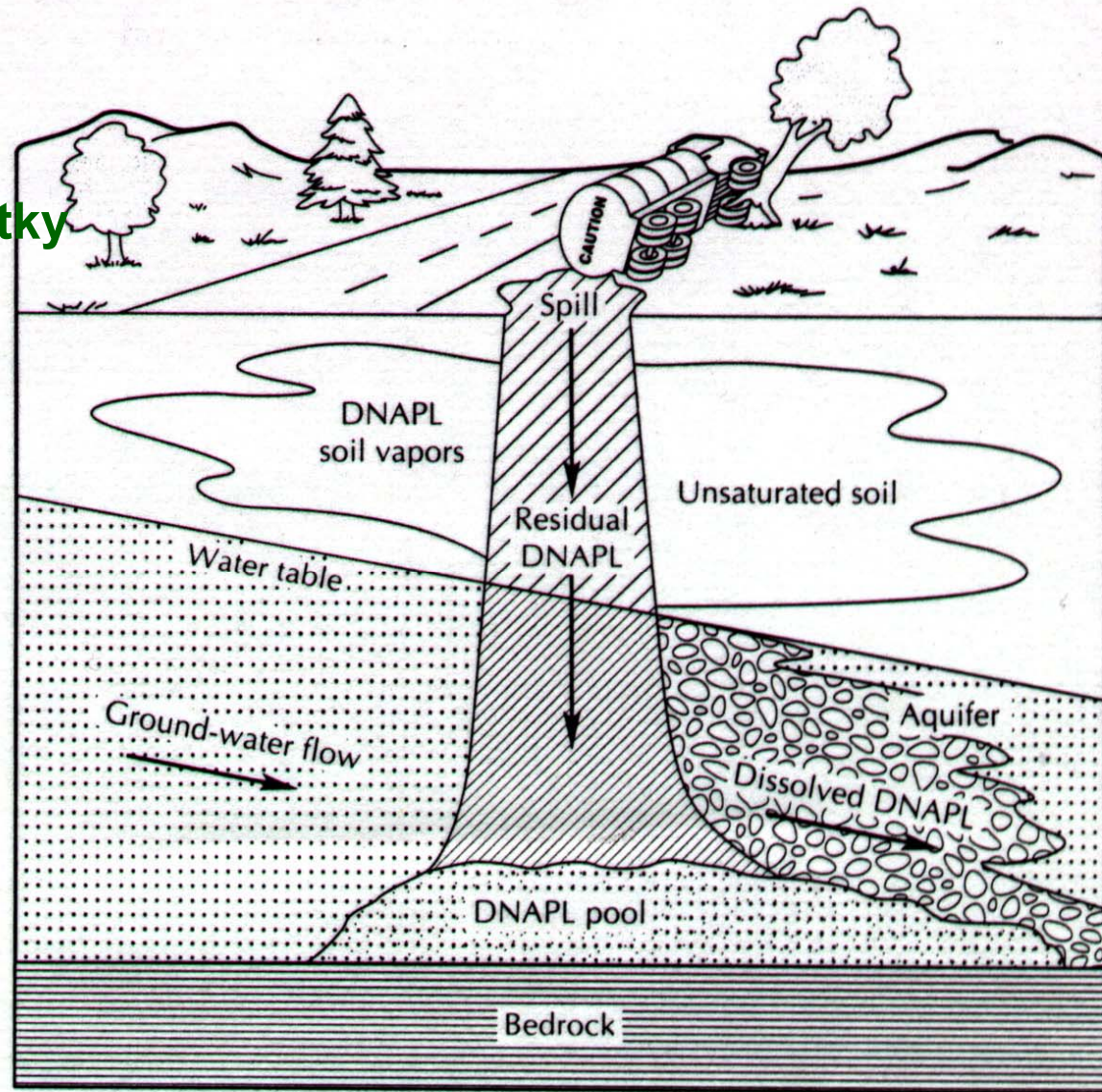
$$K_{OC} = K_{OW} \cdot 0.41$$

NAPLy

Hustota
hmotnost látky / objem látky

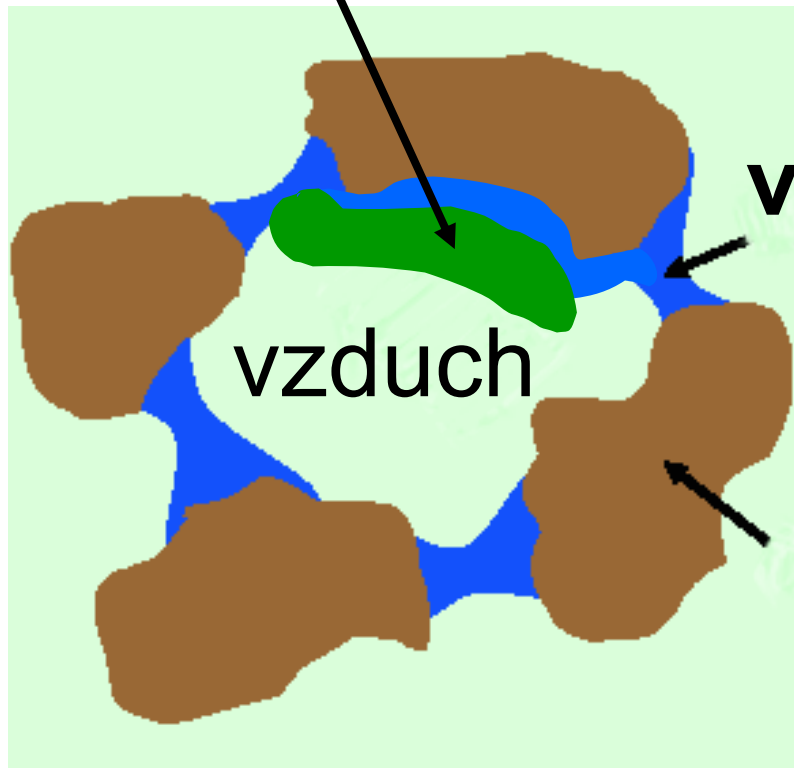
$\rho < 1$
LNAPL

$\rho > 1$
DNAPL



System pŭda – voda – vzduch - NAPL

NAPL



voda

vzduch

pevná fáze

Distribuční koeficienty

K_d, H

+

K_{NW} = distrib. koeficient
NAPL – voda

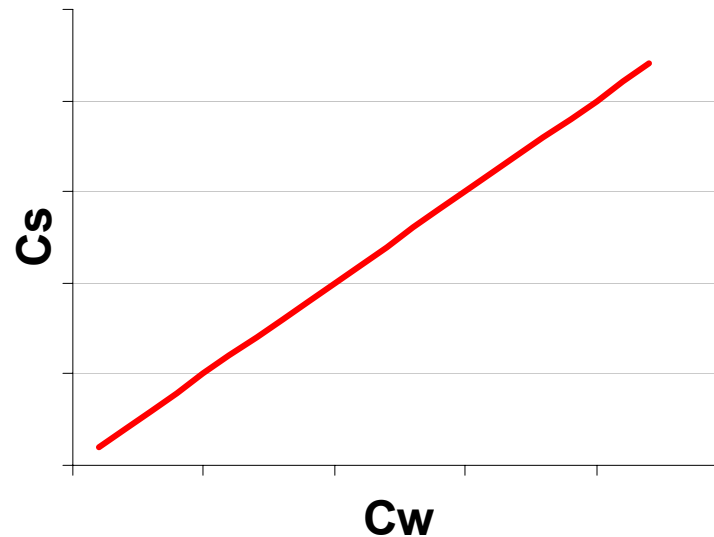
K_{Na} = distribuční koeficient
NAPL - vzduch

Adsorpční isoterma

Lineární

$$C_s = K_d \cdot C_w$$

- Obvykle vhodná pro nízké koncentrace



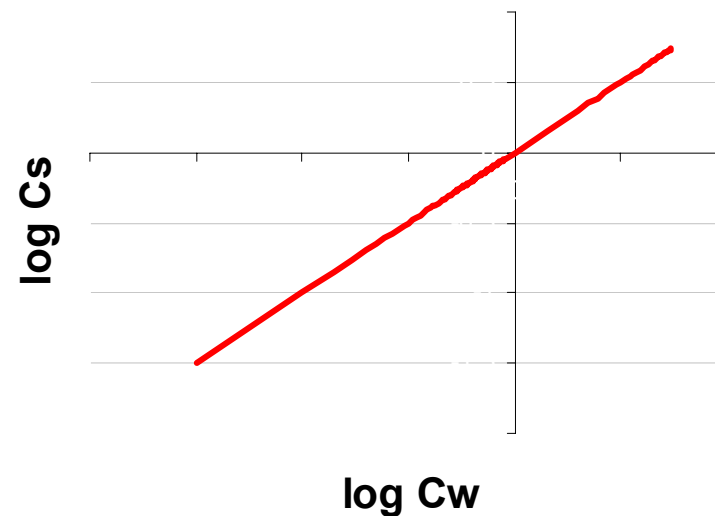
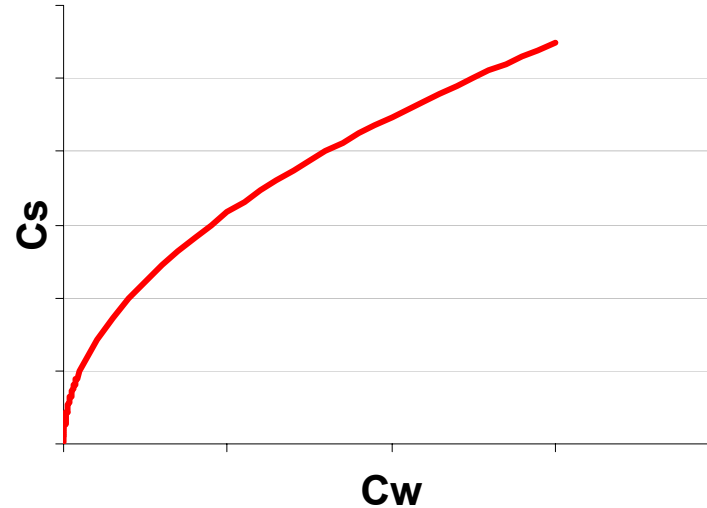
Adsorpční isoterma

Freundlichova isoterma

$$C_s = K_F \cdot C_w^{1/n}$$

lineární tvar

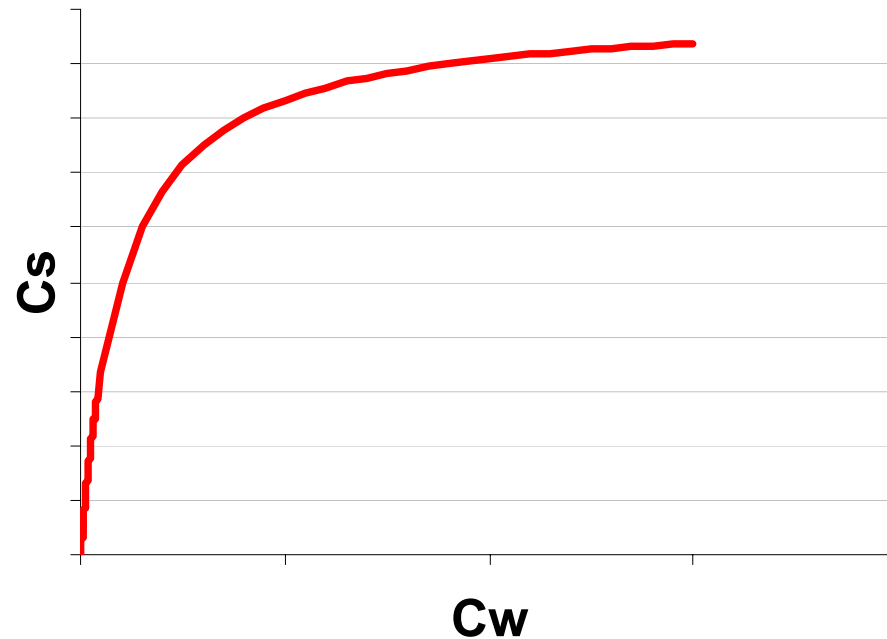
$$\log(C_s) = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_w$$



Adsorpční isotherma

Langmuirova isotherma

$$C_s = \frac{b \cdot K_l \cdot C_w}{1 + K_l \cdot C_w}$$



Pokud $K_l \cdot C_w \ll 1$ pak je lineární

Měření adsorpčních isoterm



Průniková čára

- 1) Experiment na vzorku půdy
- 2) Konstantní průtok vody
- 3) Puls chemické látky (hodiny až dny)
- 4) Sběr a chem. analýza vytékající vody
- 5) Získání parametrů inverzním modelováním

“Batch sorption”

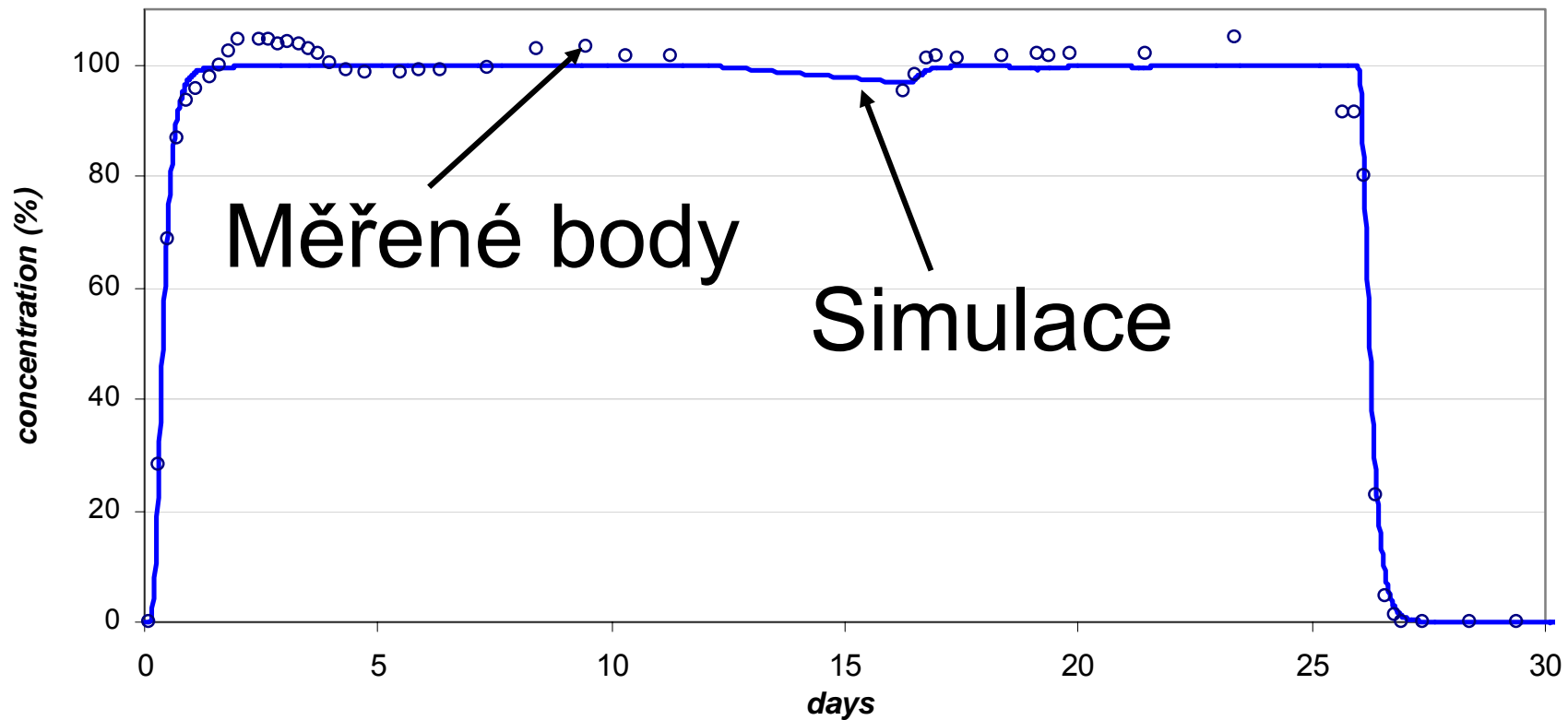
- 1) Směs půdy, vody a chemické látky v různých koncentracích
- 2) Promíchávání ~24 hodin
- 3) Odstředění, filtrace roztoku
- 4) Analýza, aproximace bodů funkcí



Průniková čára

BTC NDMA

○ Obs — Model



Nerovnovážná sorpce

V některých půdách a pro některé chemické látky **není splněn** předpoklad rovnováhy adsorbce

Nerovnovážné modely

“**Two site model**” dva typy povrchů

- s rovnovážnou sorpcí
- s nerovnovážnou sorpcí

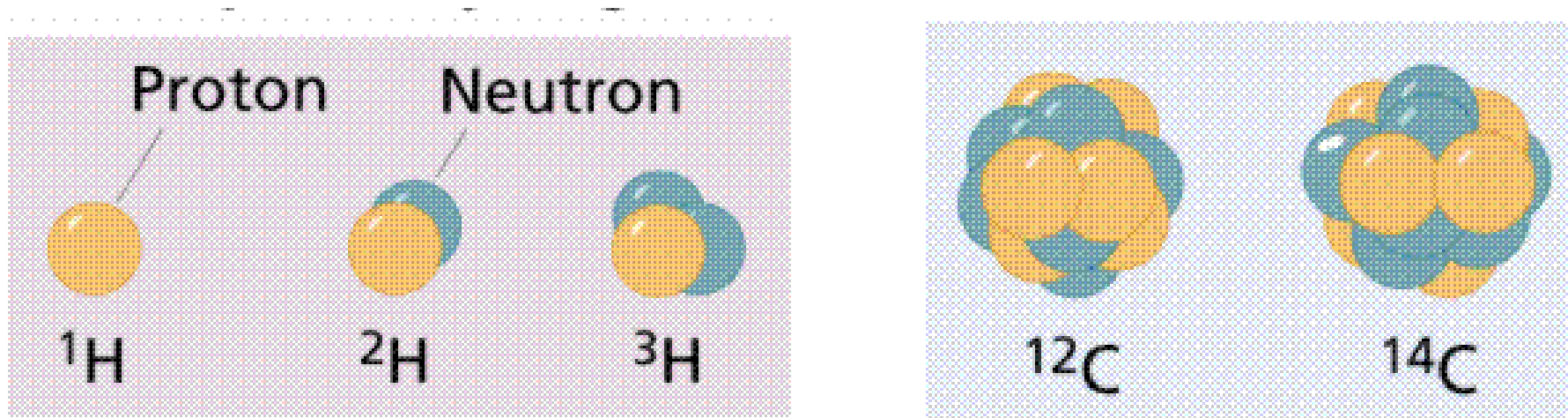
“**Two region model**” dvě domény

- mobilní
- imobilní

Radioaktivní rozpad

Radioaktivní rozpad

Isotopy mají stejný počet protonů ale odlišný počet neutronů



Vodík

1 proton

Deuterium

**1 proton
1 neutron**

Tritium

**1 proton
2 neutrony**

Uhlík – 12

**6 protonů
6 neutronů**

Uhlík - 14

**6 protonů
8 neutronů**

Isotopy mají jinou hmotnost ale podobné vlastnosti

Poločas rozpadu λ

Doba za kterou dojde k rozpadu poloviny jader

Poločasy rozpadu vybraných izotopů

Isotop	λ
Polonium ${}_{84}^{214}\text{Po}$	$1.64 \times 10^{-4} \text{ s}$
Krypton ${}_{36}^{89}\text{Kr}$	3.16 min
Radon ${}_{86}^{222}\text{Rn}$	3.83 da
Strontium ${}_{38}^{90}\text{Sr}$	28.5 yr
Radium ${}_{88}^{226}\text{Ra}$	$1.6 \times 10^3 \text{ yr}$
Carbon ${}_{6}^{14}\text{C}$	$5.73 \times 10^3 \text{ yr}$
Uranium ${}_{92}^{238}\text{U}$	$4.47 \times 10^9 \text{ yr}$
Indium ${}_{49}^{115}\text{In}$	$4.41 \times 10^{14} \text{ yr}$

Vybrané isotopy vyskytující se v přírodním prostředí

Přírodní výskyt isotopů

^{40}K , ^{226}Ra , ^{222}Rn , $^{235,238}\text{U}$

^3H , ^7Be , ^{14}C , ^{22}Na

Výskyt způsoben činností člověka

^3H , ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$

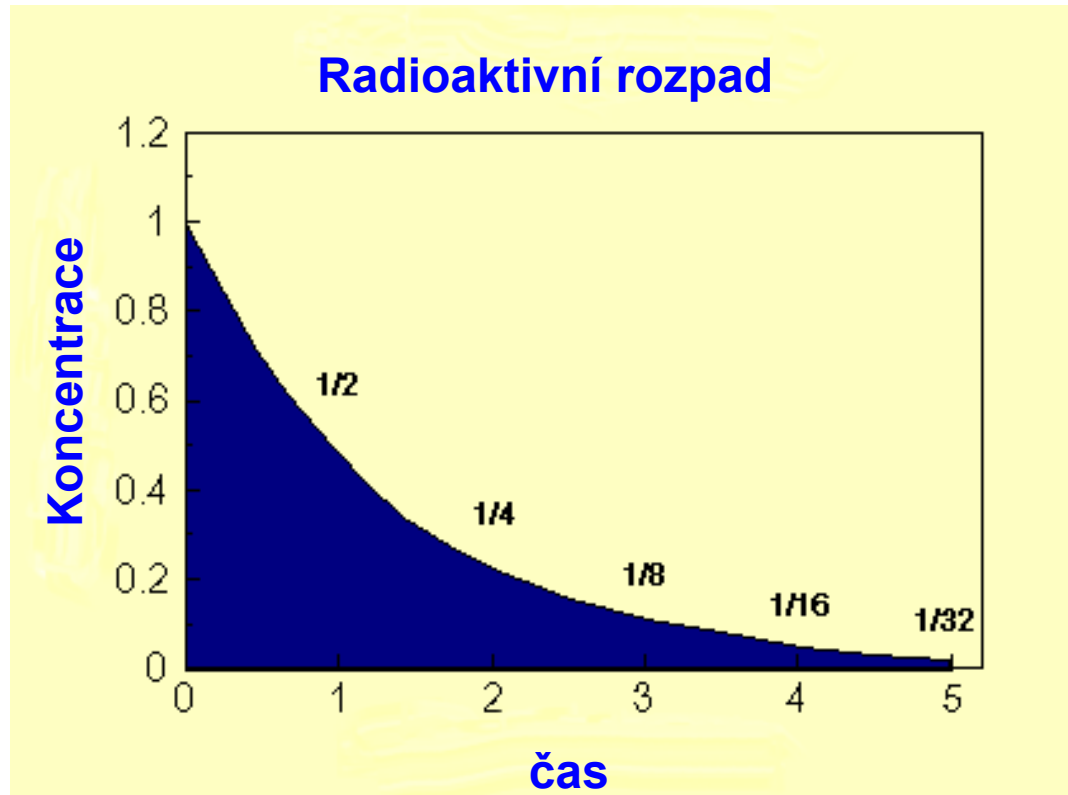
^{60}Co , $^{93,99}\text{Zr}$, ^{129}I

Tyto radionuklidy sorbují a podléhají rozpadu

Jednotky koncentrace

mg/L nebo Curie (standartní jednotka radioaktivity)

Radioaktivní rozpad radionuklidů snižuje jejich koncentraci v půdě



Rozpad prvního řádu

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

k = rozpadová konst.

C = koncentrace

t = čas

po separaci proměnných a integraci

$$\int_{C_0}^{C(t)} \frac{dC}{C} = -k \int_0^t dt \quad \ln \frac{C}{C_0} = -kt \text{ nebo } C = C_0 e^{-kt}$$

Lze výraz znovu vyjádřit s použitím λ

Poločas rozpadu (λ) = čas kdy $C = (1/2)C_0$

Po dosazení

$$\ln \frac{.5C}{C_0} = -k \lambda \quad \ln \frac{1}{2} = -k \lambda \quad -\ln \frac{1}{2} = k \lambda \quad \ln 2 = k \lambda$$

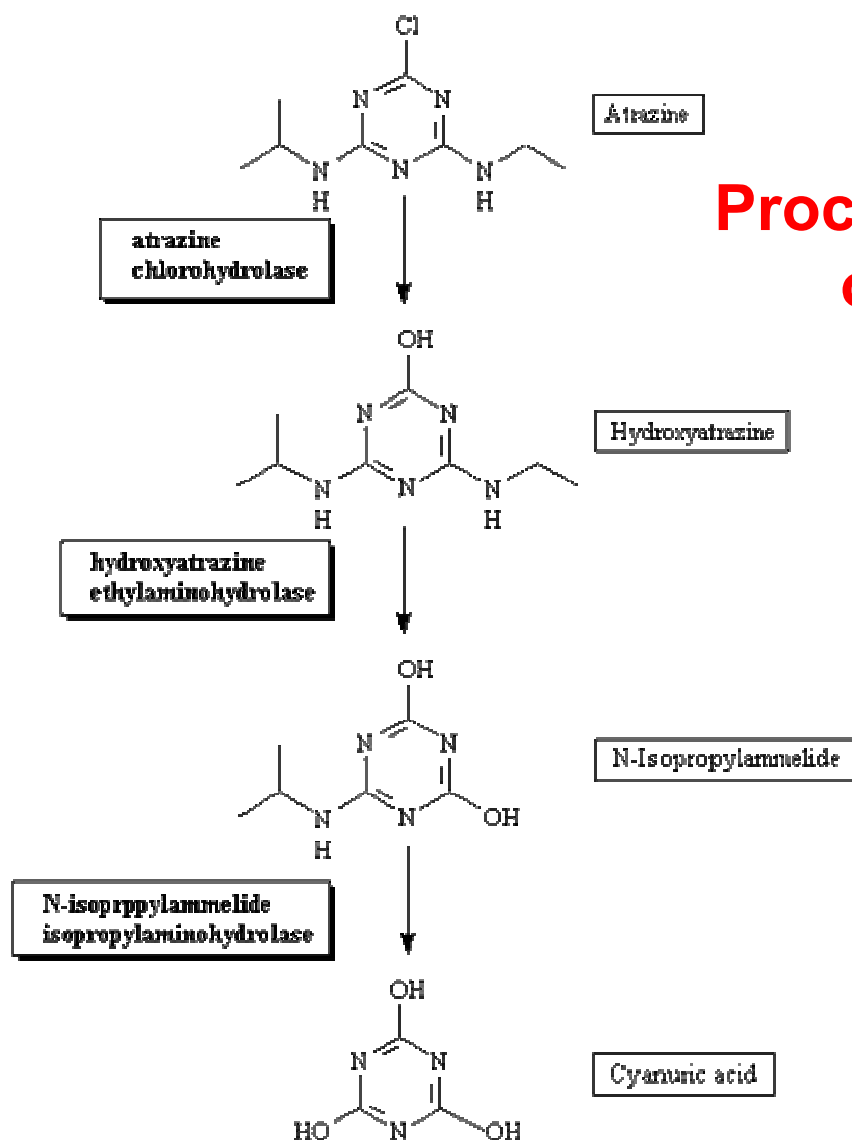
$$k = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

A nyní po dosazení
do původní rovnice.....

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad \frac{dC}{dt} = -\frac{\ln 2}{\lambda} C$$



Degradace

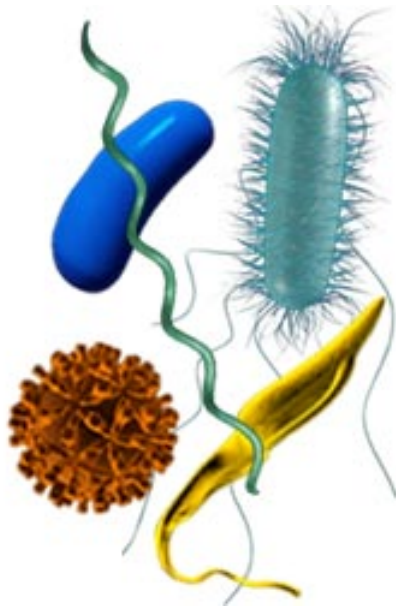


Proces snižování koncentrace molekul organických látek chemickými nebo biologickými reakcemi

Vznik dceřinných produktů Metabolitů

- Databáze rozpadu toxických chemických látek <http://umbbd.ahc.umn.edu/>

Biodegradace



Mikroorganismy potřebují k růstu živné substráty a kyslík

Živný substrát je přímo odbourávaná látka nebo látka vedlejší

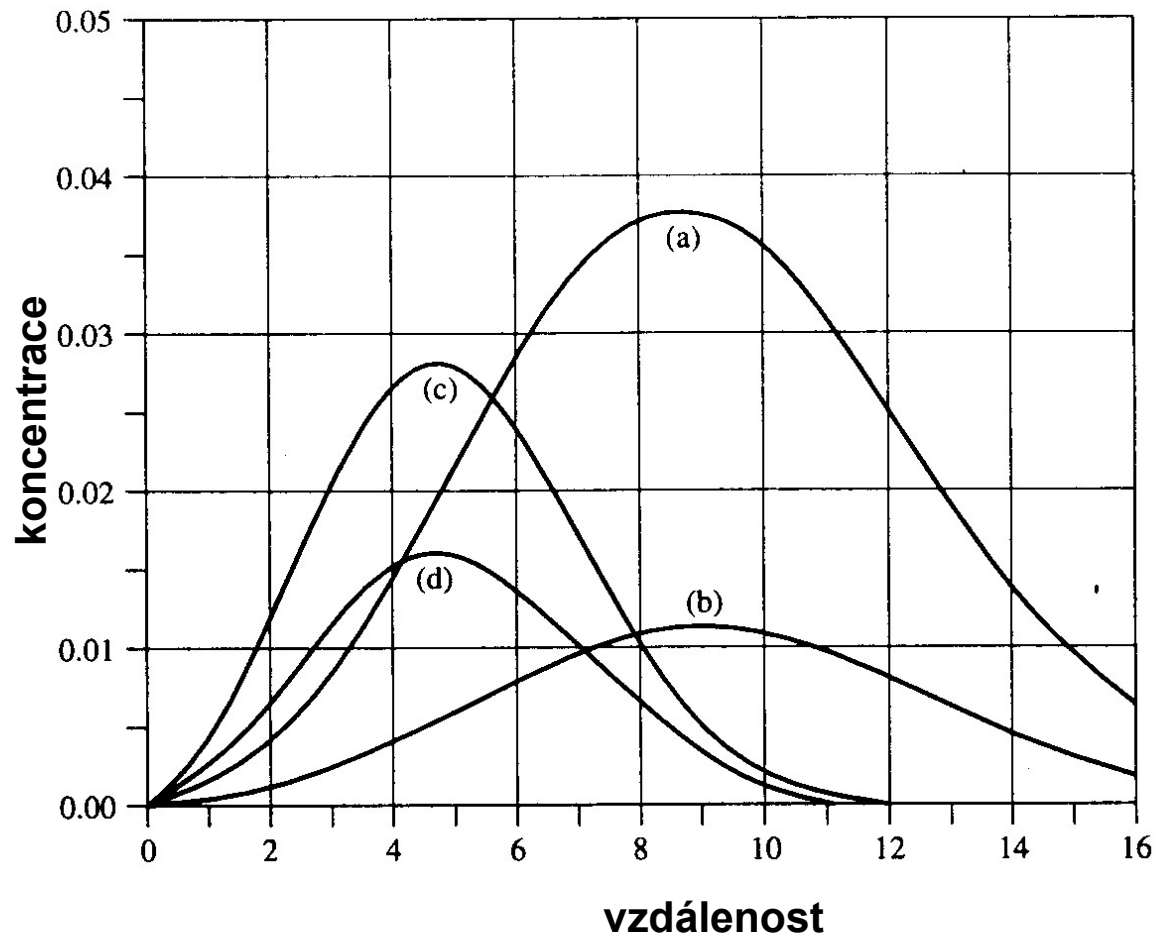
Většinou aerobická biodegradace

Při modelování je třeba zohlednit Dostupnost živného substrátu



Vliv sorpce a degradace na tvar průnikové křivky

Biodegradace snižuje amplitudu profilu koncentrací



a. Bez sorpce
Bez degradace

b. Bez sorpce
s degradací

c. Se sorpcí
bez degradace

d. Se sorpcí
degradace

Měření charakteristik degradace v laboratoři

„Batch“ degradační experiment

- 1) Smíšení známé dávky kontaminantu se známým množstvím půdy
- 2) Udržování podmínek (teplota, vlhkost) blízcích se skutečným podmínkám v terénu
- 3) Odebírání a uskladnění vzorků půdy v čase
- 4) Extrakce a analýza chemické látky
- 5) Vztah koncentrace x čas

Analytické metody detekce organických látek

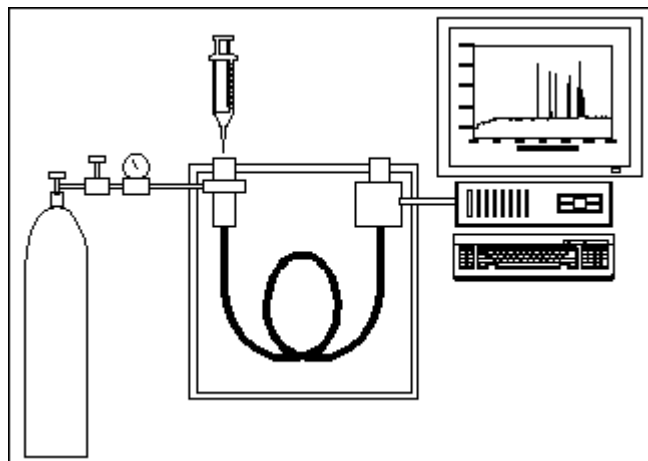
PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE, GC

Separace probíhá v kapilární nebo náplňové koloně, která obsahuje stacionární (nepohyblivou) fázi (sorbent) a mobilní (pohyblivou) fázi (nosný plyn, inertní plyn či eluent).

Rozdílné analyty jsou rozdílně zadržovány a rozdílně zpoždovány (retardovány).

Detektory: **TCD** – Tepelně vodivostní detektor (univerzální)

Schéma GC



FID – Plamenový ionizační detektor (uhlovodíky)

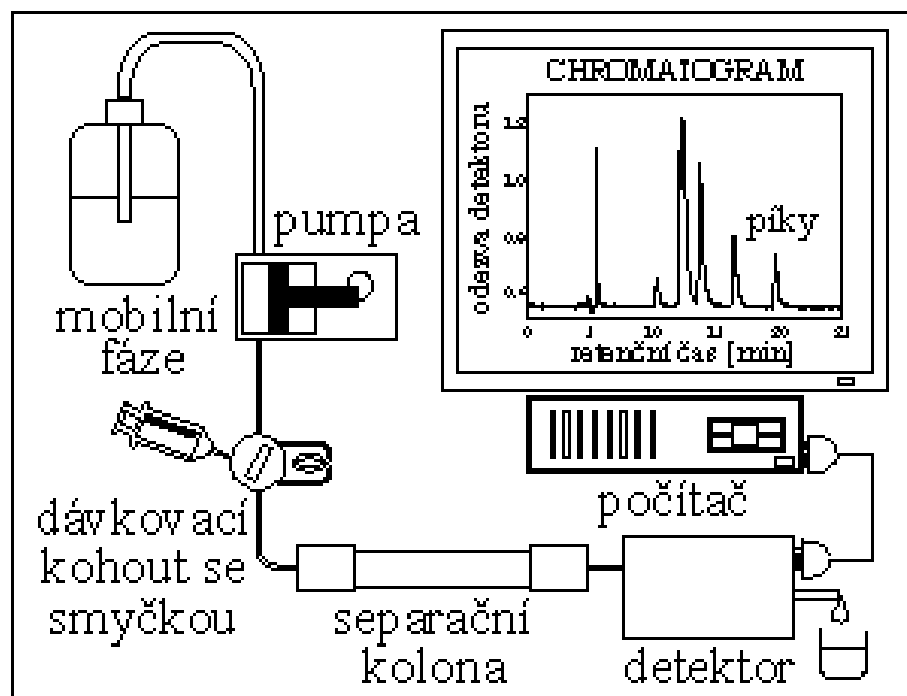
ECD- Detektor elektronového záchytu (halogenderiváty – pesticidy)

Analytické metody detekce organických látek

VYSOKOÚČINNÁ KAPALINOVÁ CHROMATOGRAFIE, HPLC

Separace probíhá v náplňové koloně, která obsahuje stacionární (nepohyblivou) fázi (sorbent) a mobilní (pohyblivou) fázi (nosný plyn, inertní plyn či eluent).

Schéma HPLC



Detektory: absorpční fotometrický detektor

fluorescenční detektor

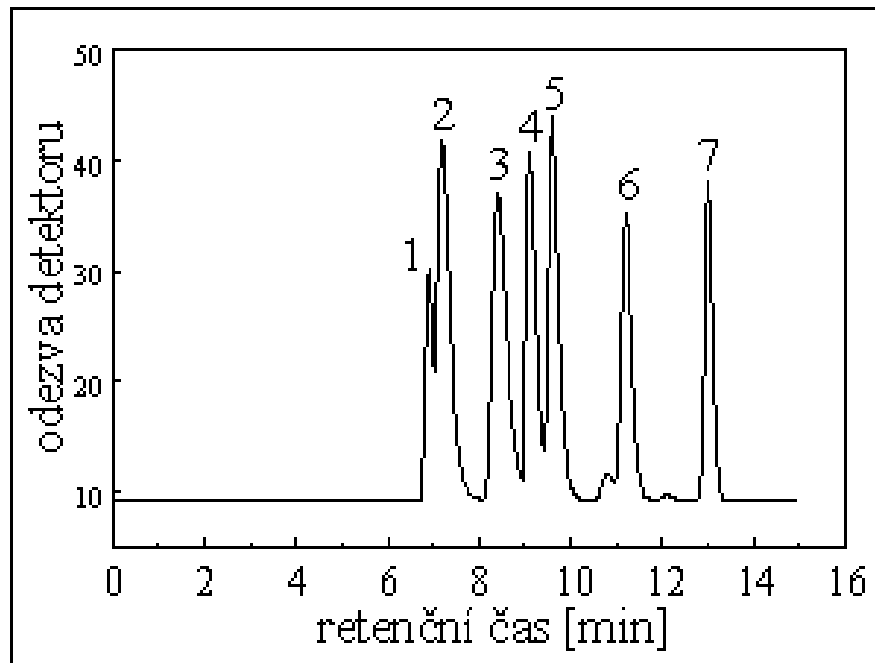
DAD detektor s diodovým polem

MS hmotnostní spektrometr

Analytické metody detekce organických látek

Výsledkem chromatografických metod je:

CHROMATOGRAM – plochy pod “peaky” jsou přímo úměrné koncentraci chemické látky. Absolutní hodnota koncentrací je získána z kalibrační křivky.



Literatura

- Databáze rozpadu toxických chemických látek <http://umbbd.ahc.umn.edu/>
- Paulo C. Gomesa, Mauricio P.F. Fontes*,b, Aderbal G. da Silvab, Eduardo de S. Mendonçab and André R. Nettoc, *Soil Science Society of America Journal* 65:1115-1121 (2001)
- Císlerová M. a Vogel T., Transportní procesy. Skriptum ČVUT (1998)
- <http://www.natur.cuni.cz/~pcoufal/> Separační metody
- <http://staff.bath.ac.uk/chsataj/CH10094%20lectures%201-4.pdf>