

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2017

Martin Hlaváček

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Odstraňování stopových množství těžkých kovů z koncentrovaných roztoků solí
pomocí iontoměničů

Martin Hlaváček

Bakalářská práce

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin Hlaváček**
Osobní číslo: **C13011**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Odstraňování stopových množství těžkých kovů
z koncentrovaných roztoků solí pomocí iontoměníčů**
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

V rámci své bakalářské práce experimentálně ověřte možnost odstraňování iontů olova pomocí komerčně dostupných chelatačních iontoměníčů. Zaměřte se na případ, kdy stopové množství olova je třeba odstranit z roztoku s vysokou koncentrací vápenatých iontů. Hlavní témata bakalářské práce jsou shrnuta v následujících bodech.

1. V teoretické části práci popište iontoměníče, chelatační iontoměníče a použité analytické metody.
2. V experimentální části se věnujte základní charakterizaci iontoměníčů Ambersep GT 74 a Amberlite IRC 748.
3. Stanovte závislost adsorbovaného množství olovnatých iontů na iontové síle roztoku při konstantních hodnotách pH.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Bělina, Ph.D.**
Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce: **12. února 2016**
Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2016**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 12. února 2016

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 7. 7. 2017

Martin Hlaváček

Poděkování:

Velmi děkuji vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Petru Bělinovi Ph. D. za jeho cenné připomínky, rady, ochotu a velikou trpělivost při realizaci této práce. Dále děkuji mé rodině za to, že mi umožnili studovat. A v neposlední řadě své přítelkyni a Kláře Krejčíkové, bez kterých bych nikdy tuto práci nedodělal.

ANOTACE

Bakalářská práce se zabývá odstraňováním stopového množství olovnatých iontů z koncentrovaného roztoku chloridu vápenatého za použití ionexů AMBERSEPTM GT74 a AMBERLITETM IRC748. Množství olova v roztocích bylo stanoveno na přístroji EcaFlow 150 GLP a to chronopotenciometricky.

KLÍČOVÁ SLOVA

Ionex, chronopotenciometrie, iontová výměna, olovnaté ionty, sorpce.

TITLE

Removal of trace amounts of heavy metals from concentrated salt solution by means of ion exchangers.

ANNOTATION

This thesis deals with elimination of lead ions from concentrated calcium chloride solution using AMBERSEPTM GT74 and AMBERLITETM IRC748. The amount of lead ions in solutions were determined by chronopotenciometry by EcaFlow 150 GLP.

KEYWORDS

Ion exchanger, chronopotenciometry, ion exchange, lead ions, sorption.

OBSAH

ILUSTRACE , TABULKY A GRAFY	9
SEZNAM ZKRATEK	10
0. ÚVOD.....	11
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	12
1.1. Měníče iontů	12
1.1.1. Selektivita	12
1.1.2. Botnavost.....	12
1.1.3. Stabilita.....	13
1.1.4. Kapacita	13
1.1.5. Základní typy skeletu	13
1.1.6. Iontovýmienné skupiny	14
1.2. Kinetika iontové výměny	15
1.2.1. Faktory ovlivňující kinetiku iontové výměny	15
1.3. Pracovní cyklus ionexu	16
1.3.1. Pracovní období.....	17
1.3.2. Prání a kypření.....	17
1.3.3. Regenerace	17
1.3.4. Vymývání	17
1.4. Chelatační ionexy	18
1.4.1. Nejčastěji používané typy chelatačních ionexů.....	18
1.5. Konkrétní využití chelatačních ionexů AMBERSEP™ GT74 a AMBERLITE™ IRC748	19
1.5.1. AMBERSEP™ GT74.....	19
1.5.2. AMBERLITE™ IRC748.....	20
1.6. Průtoková chronopotenciometrie	21
1.6.1. Eca Flow 150 GLP	22
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24

2.1. Experimentální vybavení	24
2.1.1. Použité přístroje.....	24
2.1.2. Použité chemikálie.....	24
2.1.3. Používané ionexy.....	25
2.1.3.1. Popis AMBERSEP™ GT74	25
2.1.3.2. Popis AMBERLITE™ IRC748	26
2.2. Pracovní postupy	27
2.2.1. Příprava a aktivace ionexu AMBERSEP™ GT74	27
2.2.2. Příprava a aktivace ionexu AMBERLITE™ IRC748	28
2.2.3. Přípravy pracovních roztoků	28
2.2.4. Množství naadsorbovaných Pb ²⁺ iontů v závislosti na čase.....	29
2.2.4.1. Udržování konstantní hodnoty pH během iontové výměny.....	29
2.2.5. Množství zachycených Pb ²⁺ v závislosti na iontové síle roztoku	30
2.2.6. Příprava roztoků CaCl ₂	30
2.2.7. Postup při měření na přístroji	31
3. VÝSLEDKY A DISKUZE	32
3.1. Určení zachyceného množství Pb ²⁺ iontů v závislosti na čase iontové výměny pro ionex AMBERSEP™ GT74	32
3.2. Určení zachyceného množství Pb ²⁺ iontů v závislosti na čase pro ionex AMBERLITE™ IRC748.....	33
3.3. Určení závislosti zachyceného množství Pb ²⁺ iontů na iontové síle ionex AMBERSEP™ GT74	34
3.4. Určení závislosti zachyceného množství Pb ²⁺ iontů na iontové síle ionexu IRC 748	35
3.5. Měření procentuálního zachyceného množství olovnatých iontů matečného roztoku v závislosti na jeho ředění.....	36
4. ZÁVĚR	38
5. POUŽITÁ LITERATURA	39

6. PŘÍLOHY	41
-------------------------	-----------

ILUSTRACE , TABULKY A GRAFY

Obrázek č. 1 Přístroj Eca Flow GLP; ISTRAN s.r.o.....	23
Obrázek č. 2 Graf znázorňující kalibrační přímku vyhodnocenou přístrojem Eca Flow GLP41	
Tabulka č. 1 Rozdělení ionexů podle vázané funkční skupiny a příklady těchto skupin.....	14
Tabulka č. 2 Technická data iontoměniče GT 74.....	26
Tabulka č. 3 Technické údaje iontoměniče AMBERLITE™ IRC748.....	27
Tabulka č. 4 Navážky chloridu vápenatého	30
Graf č. 1 Procentuální množství zachycených olovnatých iontů v závislosti na čase pro ionex AMBERSEP™ GT74	32
Graf č. 2 Procentuální množství zachycených olovnatých iontů v závislosti na čase pro ionex AMBERLITE™ IRC748	33
Graf č. 3 Závislost zachyceného množství olovnatých iontů v závislosti na iontové síle pro ionex AMBERSEP™ GT74	34
Graf č. 4 Závislost zachyceného množství olovnatých iontů v závislosti na iontové síle pro ionexu AMBERLITE™ IRC748	35
Graf č. 5 Závislost ředění matečného louhu na procentuálním množství zachycených olovnatých iontů pro iontoměnič AMBERSEP™ GT74 a AMBERLITE™ IRC748	37

SEZNAM ZKRATEK

c	Koncentrace [mol/l]
τ	Čas [s]
LC	Kapalinová chromatografie
PSA	Potenciometrická rozpouštěcí analýza
V	Objem [m ³]
I	Iontová síla [mol/l]
DGT	Technika tenkých vrstev
CV–AFS	Atomová fluorescenční spektrometrie
MAE	Mikrovlánná extrakce
FT–IR	IČ spektrometrie
SEM–EDX	Skenovací mikrovlánná mikroskopie
x	Jednotková plocha [m ²]
SCP	Galvanická rozpouštěcí chronopotenciometrie
D	Difúzní koeficient [m ² /s]
odst.	Odstavec
př. n. l.	Před naším letopočtem
E	Potenciál [V]
DVB	Divinylbenzen
n	látkové množství [mol]
I	Proud [A]
R	elektrochemický výtěžek
z	nábojové číslo
F	Farradayova konstanta [C/mol]
DETA	Dietyltriainin
DTTA	Triamintetraoctová kyselina
EDTA	Ethylendiaminteraoctová kyselina
DTPA	Diethyltriaininpentaoctová kyselina
IDA	Iminoacetátová kyselina

0. ÚVOD

První zmínky o iontovýměnných procesech jsou datovány okolo roku 330 př. n. l. Aristoteles ve svém díle popisuje jev, kdy se část salinity brakické vody vytrácí prolitím určitým druhem půdy.

V modernější době byli prvními, kdo studovali iontovou výměnu Hary Thompson a John Way, a to okolo roku 1850. Zjistili, že po průtoku vodného roztoku hnojiva obsahující amoniak přes vrstvu půdy je zachycená voda chudší na amoniak, avšak s vyšší koncentrací vápníku. Práce těchto vědců dala za vznik novému odvětví. Později se zjistilo, že se ionty vyměňují ekvivalentně, některé skupiny snadněji a jiné zase až tak ne. Roku 1858 Němec Eichorn zjistil, že iontová výměna je vratný proces. Následoval Lemberg, který vypočítal stechiometrii tohoto procesu a určil látky, které jsou za něj zodpovědné. Následován byl ruskými vědci, přičemž pozornost byla věnována jíílům a minerálům. Z minerálů pak nejvíce zeolitům. Zeolity byly využity pro čištění melasy [1].

Na počátku 20. století se pozornost obrátila ke změkčování vody. Roku 1905 Němec Gans vyvinul proces výměny iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} za Na^+ . V roce 1917 bylo poprvé použito výměny iontů v analytické chemii. Folin a Bell použili zeolit pro stanovení amoniaku v moči [2,3]. Od roku 1934 se díky Angličanům Adamsovi a Holmesovi začalo také pracovat s organickými iontoměníči. Prvním prakticky užitým katexem a anexem byly formy fenolformaldehydových pryskyřic [1].

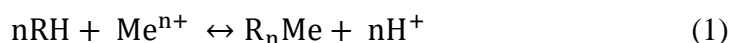
V současnosti mají anorganické i organické ionexy široké spektrum použití. Nejvíce jich je však využíváno při zpracování odpadních vod, jakožto vedlejších produktů průmyslových výrob.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Měníče iontů

Měníče iontů, z anglického sousloví ion exchange, ionexy, jsou látky nesoucí na svém povrchu náboj. Mají za úkol zachytit určité skupiny iontů z roztoků pomocí iontové výměny. Tedy vyměnit ionty vázané v ionexu za ionty obsažené v roztoku. Ionex nese funkční skupinu, tedy kladný nebo záporný náboj. Ionexy nesoucí kladně nabitý náboj jsou řazeny do skupiny katexů a ionexy nesoucí záporný náboj do skupiny anexů.

Mohou být jak anorganického tak organického původu. V současné době jsou v průmyslu většinou používány ionexy organické (organický skelet). Vyráběny jsou nejčastěji ve formě kuliček (perliček, ionexových zrn) různých průměrů do velikosti cca 1,5 mm. V poslední době se objevují i ve formě vláken. Průběh výměny je vždy stechiometrický [1, 2]. Stechiometrie iontové výměny je znázorněna obecnou rovnicí:



Ionex má několik specifických vlastností, na které je dobré se zaměřit při jeho výběru:

1.1.1. Selektivita

V průběhu iontové výměny jsou ionty mezi ionexem a roztokem vyměňovány do té doby, než se ustaví dynamická rovnováha. Ionex však neváže všechny ionty účastníci se reakce stejnou měrou, avšak určité ionty jsou před jinými upřednostněny podle toho, jakou míru afinity k funkčním skupinám ionexu mají. Dá se tedy říci, že je to určitá výběrovost ionexu. Může být ovlivněna velikostí protiiontů v hydratované formě. Menší ionty jsou k ionexu poutány silněji buď ze sférických důvodů (projde i menšími póry ionexu) nebo díky větší nábojové hustotě. Každému ionexu je pak sestavena individuální selektivní řada. Toto je důležité zejména při výběru chelatačních ionexů. Příkladem může být ionex AMBERSEP™ GT74, který má selektivní řadu: Hg>Ag>Cu>Pb>Cd>Ni>Co>Fe>Ca>Na [5].

1.1.2. Botnavost

Pokud je ionex ponořen do vodného roztoku, díky osmotickým silám, elektrostatické repulzi a solvataci pojme do vnitra ionexového zrna část roztoku a tím nabude na svém objemu. Ve většině případů platí, že čím více je v ionexu zabudováno funkčních skupin, tím více má ionex tendenci botnat (iontovýměnné skupiny mají hydrofilní charakter). Není to však jediný

ovlivňující faktor. Značný podíl na míře botnání má také míra zesílení ionexu, vlastnosti skeletu a další. Botnáním se nemění tvar, pouze objem ionexových zrn [1, 2].

1.1.3. Stabilita

Obecně se dá říci, že ionexy se v dnešní době produkují mechanicky i chemicky odolné. V tomto případě je však nutno poukázat, že některé druhy ionexů jsou citlivější na teplotu. Pro ionexy použité v této práci je maximální provozní teplota uvedena výrobcem pro ionex AMBERSEP™ GT74 60°C a pro AMBERLITE™ IRC748 90°C.

1.1.4. Kapacita

U ionexů rozlišujeme dva základní druhy iontovýměnných kapacit, celkovou a užitnou kapacitu ionexu. Vyjadřují se v jednotkách [mmol · g⁻¹].

Celková kapacita ionexu udává maximální možné množství iontů, které mohou být ionexem vyměněny, tedy je rovna počtu funkčních skupin ionexu a stanovuje se na základě chemické analýzy ionexu.

Jelikož je množství funkčních skupin zabudováno ve skeletu ionexu, stávají se některé z nich pro vyměňované ionty nedostupnými, a tak se zavádí druhý pojem užitná kapacita. Ta určuje reálné možné zachycení iontů a stanovuje se experimentálně [1, 2].

1.1.5. Základní typy skeletu

Skelet, nebo také matrice, je jakási kostra, na které je ukotvena funkční skupina ionexu. Neplní však jen úlohu nosiče, druhá a velmi podstatná úloha je udržet ionexové zrno pohromadě a zabránit rozpuštění, a tedy i degradaci ionexu. Rozlišujeme dva typy skeletů, a to gelové a makroporézní. Liší se vlastnostmi (velikost pórů, rychlostí degradace, atd.), strukturou a chemickým složením. Důležitou součástí je síťovací činidlo, které propojuje jednotlivé polymerní řetězce a vytváří mezi nimi vazby "síta". Nejčastěji se jako síťovací činidlo používá divinylbenzen DVB. Z hlediska chemického jsou používány: [1,4]

- Styren/DVB

Skelety na bázi styrenu či polystyrenu patří do obou typů skeletů. Oba jsou vyráběny kopolymerací styrenu s DVB a následnou funkcionalizací (zavedení funkční skupiny), a to ve vodné suspenzi. Rozdíl nastává v technologii výroby, kdy při výrobě makroporézního skeletu je přidán porogen (inertní rozpouštědlo mísitelné pouze s mono a polymery, tedy bránící kontaktu s vodnou fází) [4].

- Akrylátové

Akrylátový skelet není již tak často používaný jako dříve zmiňovaný styren/DVB. Připravuje se kopolymerací kyseliny akrylové nebo metakrylové s DVB a následnou funkcionalizací. V praxi bývá používán jako slabě kyselý katex. V závislosti na zanesené funkční skupině je citlivější na disociaci, tudíž je více závislý na pH roztoku, kde optimum leží v rozmezí 6 – 14. Lze ho připravit jako gelový i makroporézní, opět v závislosti na technologii výroby [1].

- Fenolformaldehydové pryskyřice

Fenolformaldehydový skelet byl užíván hlavně v minulosti, poté se od něj ustupovalo. V současné době jsou upřednostněny styren/DVB a akrylátové.

1.1.6. Iontovýmienné skupiny

Pomocí těchto skupin je uskutečňována samotná výměna iontů a určována i selektivita samotného ionexu. Jsou to funkční skupiny, které nejsou ukotvené pouze na základním skeletu ionexu ale i uvnitř. Samotný druh a množství iontovýmienných skupin na ionexu pak ovlivňuje botnavost, a tedy i přístup iontů v roztoku k funkčním skupinám ukotveným uvnitř ionexu. Proces vnášení funkční skupiny na skelet ionexu je odborně nazýván funkcionalizací [1,4]. Každá funkční skupina ionexu má fixní náboj, který je vyvážen přítomností ekvivalentního množství opačně nabitých iontů (protiiontů), které je teoreticky možné vyměnit za ekvivalentní množství iontů stejně nabitých. Podle toho zda funkční skupina nese kladně či záporně nabitý iont, dělíme ionexy na katexy a anexy. Protiiontem katexu bývají nejčastěji H^+ nebo Na^+ ionty, pak hovoříme o katexech v H^+ nebo Na^+ cyklu. U anexů je tomu obdobně, rozlišujeme OH^- či Cl^- cyklus [2]. O silně kyselých nebo bazických funkčních skupinách, které jsou odvozeny od silných kyselin a zásad, a tudíž jsou i snadno disociovatelné, lze říci, že průběh výměny iontů může být ekvivalentní. U slabě kyselých, bazických a chelatačních funkčních skupin to kvůli částečné disociaci tvrdit nelze [1].

Tabulka č. 1 Rozdělení ionexů podle vázané funkční skupiny a příklady těchto skupin

	Ionex	Funkční skupina
Katex	Silně kyselý	$-SO_3^-$; $C_6H_5 - SO_3^-$
	Středně kyselý	$-PO(OH)_2$
	Slabě kyselý	$-COO^-$
Anex	Silně bazický I. typu	$-N^+(CH_3)_3$
	Silně bazický II. typu	$-N^+(CH_3)_2(CH_2)_2OH$
	Slabě bazický	$-N(CH_3)_2$
Chelatační ionex		$-N(CH_3COOH)_2$; $(NCH_2CH_2N)_nH$ a další

1.2. Kinetika iontové výměny

Obecně chemická kinetika studuje rychlost chemických reakcí. Konkrétně je zaměřena na její rychlost, vlivy jí ovlivňující, poločas a mechanismy reakce. V praxi nás u ionexů nejvíce zajímá doba výměny iontů (tedy doba než systém dospěje do rovnováhy). Znalost časové náročnosti iontové výměny v reálných podmínkách je velmi důležitá pro praktické uplatnění konkrétního ionexu.

Iontovou výměnu lze charakterizovat jako transport hmoty mezi ionexem (pevnou fází) a roztokem (kapalnou fází). Výměnu lze popsat třemi ději:

- difúze kapalinovým filmem

Jedná se o difúzi vnějším roztokem na povrchu (Nernstovou vrstvou) ionexového zrna směrem ke středu ionexu.

- difúze uvnitř ionexové částice

Pohyb částic ve skeletu ionexu.

- interakce s funkční skupinou

V prvních dvou případech dochází k ekvivalentní výměně volných a vázaných iontů; v malé míře k přestupu iontů způsobeného změnami vyvolanými difúzí vnějšího roztoku. Ve třetím případě dochází pouze k ekvivalentní výměně. Difúze filmem a difúze uvnitř částic probíhá rychle avšak může být ovlivněna řadou faktorů, které ji zpomalují. Interakce s funkčními skupinami probíhá ve většině případů takřka okamžitě [1, 2].

1.2.1. Faktory ovlivňující kinetiku iontové výměny

Kinetika je funkcí typu ionexu a vlastností prostředí, ve kterém iontová výměna probíhá. U makromolekulárních ionexů je rychlost difúze vyšší než u ionexů gelových.

- Tloušťka Nernstovy vrstvy

Čím je Nernstova vrstva (film) silnější tím pomaleji probíhá difúze. Tloušťka vrstvy je nepřímo úměrná rychlosti míchání při vsádkové aplikaci nebo rychlosti proudění roztoku v koloně naplněné ionexem. Ovlivněna je také koncentrací roztoku. Vrstva nabývá s klesající koncentrací.

- Teplota

Rychlost difúze je v nemalé míře ovlivněna teplotou. Se zvyšující se teplotou se zvyšuje i rychlost difúze. V tomto případě je ale nutné uvést, že ovlivňovat difúzi teplotou není vždy zcela možné. Některé ionexy (zejména organického složení) jsou citlivější na teplotu.

- Porozita ionexu

Difúzi uvnitř částice ionexového zrna ovlivňuje porozita. Porozita je úzce spjata s mírou zesíťení, a tedy i s množstvím použitého DVB. Pokud je síťová vrstva příliš hustá, jsou funkční skupiny hůře přístupné a difúze se tak zpomaluje.

- Velikost ionexových zrn

V tomto případě je nutné uvést první Fickův zákon, který popisuje vliv plochy na difúzi [7].

$$v = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx} \quad [T, p] \quad (2)$$

Ze vztahu vyplývá, že rychlost difúze $\frac{1}{A} \frac{dn}{dt}$ je přímo úměrná jednotkové ploše dx a koncentračnímu gradientu $\frac{dc}{dx}$, kde difúze probíhá (D difuzní koeficient).

- Velikost náboje iontů

S rostoucím nábojem se zmenšuje difuzní koeficient D . Z Fickova zákona lze tedy vyčíst, že i rychlost difúze se bude s rostoucím nábojem snižovat.

- Reakce s funkční skupinou ionexu

Filmová difúze a difúze uvnitř zrn (transport) bývá zpravidla pomalejší než samotná iontová výměna. Ovlivnění reakcí se prakticky nevyskytuje.

- Přítomnost jiných iontů

Přítomností jiných iontů může být ovlivněna rychlost difúze určitého protiiontu. Toto ovlivnění nastane tehdy, mají-li vyměňované ionty rozdílnou pohyblivost. Tak dojde ke vzniku gradientu elektrického potenciálu [1, 6, 7].

1.3. Pracovní cyklus ionexu

Pracovní cyklus se skládá ze čtyř fází. Tyto fáze se uplatňují při kolonovém uspořádání iontové výměny, která je v průmyslu nejčastější.

1.3.1. Pracovní období

Pracovní období je fáze cyklu, při které dochází k iontové výměně. Před zahájením je dobré stanovit parametry upravovaného roztoku a podle nich přizpůsobit pracovní prostředí. Zejména výšku a množství ionexu v koloně a rychlost průtoku upravovaného roztoku. Je nutné určit limitní koncentraci, při které se ukončí pracovní období. Limitní koncentrace je maximální možné množství nevyměněných iontů, které se měří na výstupu kolony (ve skutečnosti není měřena přímo koncentrace, ale vodivost upravované vody). Tento okamžik je odborně označován jako „průnik“. Pokud tedy dojde k překročení limitní koncentrace iontů (tedy k průniku), ukončuje se pracovní období a přistupuje se ke druhé fázi praní a kypření.

1.3.2. Praní a kypření

Účelem fáze praní a kypření je odstranit mechanické nečistoty (bývají do kolony zaneseny nedokonalou předúpravou roztoku), případně bublinky plynu. Provádí se obrácením směru toku roztoku, tím se ionex dostává do vzosu (podobně jako u pískového filtru). Obvykle se provádí střídavé praní voda – vzduch. V důsledku toho dochází ke kypření ionexu, které je důležité pro následující krok, regeneraci. Nakypřením ionexu dojde k homogennímu uspořádání zrn ionexu. Regenerační roztok tak rovnoměrněji proniká vrstvou ionexu.

1.3.3. Regenerace

Regenerací se rozumí vytěsnění iontů, které byly zachyceny funkčními skupinami ionexu. Jinými slovy jde o uvedení ionexu do původního stavu, které má být na počátku pracovního období. Provádí se pomocí regeneračního činidla. Regeneračním činidlem bývá nejčastěji kyselina chlorovodíková, chlorid sodný nebo hydroxid sodný podle toho, jedná-li se o katex či anex. Regenerace se provádí přesným postupem, který uvádí výrobce pro konkrétní typ ionexu. Důležitá je koncentrace, dávka a množství regeneračního roztoku.

1.3.4. Vymývání

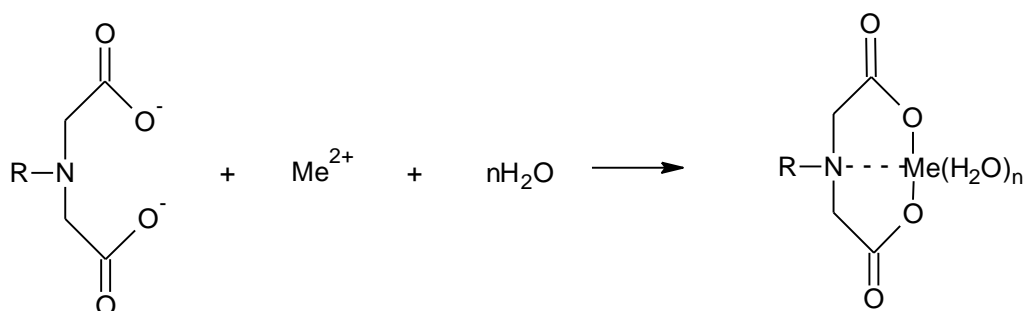
Posledním krokem je vymývání. Slouží k odstranění regeneračního roztoku a vytěsněných iontů při regeneraci. Má dva stupně, a to vytěšňování a samotné vymývání.

Při vytěšňování je vymývací voda vedena filtrem stejným objemovým průtokem (specifickým zatížením) jako regenerační roztok, tedy pomalu. Při tomto stupni je prodlužováno působení regeneračního činidla. Objem vymývací vody je roven objemu ionexu v koloně.

V druhém kroku dojde k úplnému vymytí regeneračního roztoku. Provádí se rychlým průtokem demineralizované nebo deionizované vody vrstvou ionexu [1, 2, 4].

1.4. Chelatační ionexy

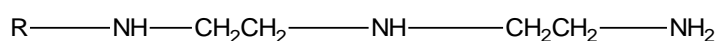
Cheláty jsou komplexotvorné sloučeniny. Bylo zjištěno, že ochotně vytvářejí komplex s těžkými kovy a kovy alkalických zemin. Díky tomu se projevuje výrazná selektivita iontoměniče k těmto kovům. Prokázalo se, že tvoří velmi pevnou vazbu s vícemocnými ionty a proto ionexy s funkčními skupinami na bázi chelátu jsou s výhodou využívány pro selektivní odstraňování těžkých kovů i z velmi koncentrovaných roztoků.



Chelatační pryskyřice AMBERSEPTM byly optimalizovány pro velmi nízkou tvrdost upravovaného roztoku a nízkou spotřebu regeneračního činidla. Navzdory skutečnosti, že se v posledních letech celkový vývoj chelatačních pryskyřic zaměřuje spíše na stále vyšší a vyšší celkovou kapacitu ionexu, společnost Dow se zaměřila na dosažení co nejnižšího průniku iontů na konci kolony, jelikož je to hlavní příčina zanášení membrán při úpravě vody. S tím je spojená vyšší energetická náročnost a tedy i vyšší celkové náklady [1, 2, 5, 9].

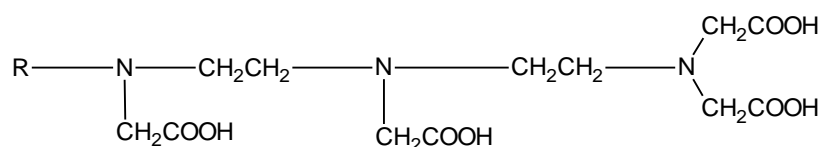
1.4.1. Nejčastěji používané typy chelatačních ionexů

DETA – Dietyltriainin



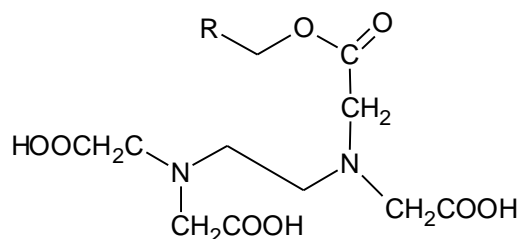
Je vysoce selektivní pro ionty těžkých kovů (konkrétně pro Cu²⁺, Co²⁺). Používá se k oddělování zlata, platiny, paladia a dalších prvků.

DTTA – Triamintetraoctová kyselina



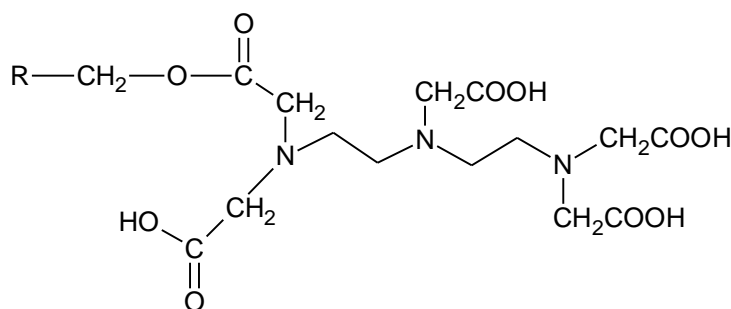
Je vysoce selektivní pro ionty Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe^{2+,3+}, Al³⁺.

EDTA – Ethylendiaminteraoctová kyselina



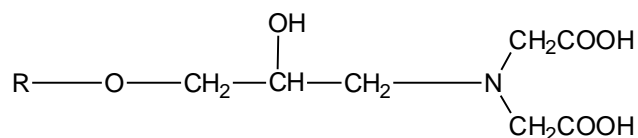
Stabilita je omezena. Při pH >8 dochází k hydrolyze a odstranění funkční skupiny ionexu.

DTPA – Diethylentriaminpentaocetová kyselina



Stabilita je omezena stejně jako u EDTA. Při pH >8 dochází k hydrolyze a odstranění funkční skupiny ionexu.

IDA – Funkční skupinou je iminoacetátová kyselina



Nepoužívá se jen jako chelatační ionex, ale i v iontové chromatografii (IMAC) [9].

1.5. Konkrétní využití chelatačních ionexů AMBERSEP™ GT74 a AMBERLITE™ IRC748

1.5.1. AMBERSEP™ GT74

Zužitkování/recyklace stříbra z tzv. šedé vody (vyčerpané mořící roztoky). Role konkurenčních/protichůdných kationtů a regenerace: Použití stříbra při úpravě spotřebních výrobků a jeho následné „vyluhování“ v šedé vodě vykazuje vzrůstající trend. Obnova stříbra je nejen komerčně lukrativní, ale i nutná z ekologického hlediska. Stopové koncentrace Ag⁺ iontů a vysoká koncentrace jiných konkurenčních kationtů (Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺) v odpadní vodě

způsobuje, že proces oddělování je náročný. Použití ionexové pryskyřice s thiolovou skupinou v jeho řetězci nabízí potenciální/možné řešení díky své vysoké selektivitě pro stříbro. V této práci bylo stříbro regenerováno z více jak 90 % do formy vysokého stupně čistoty Ag_2S v prášku (> 99%) z roztoku syntetické šedé vody s použitím komerčně dostupné pryskyřice AMBERSEP™ GT74. Regenerační proces byl optimalizován s ohledem na pH roztoku a koncentraci thiomocoviny (0,5 M thiomocovina, při pH 1). Pryskyřice a regenerační činidlo byly použity ve více cyklech (4krát) bez ohrožení jejich výkonnosti. Studie úspěšně demonstruje udržitelnost uzavřeného cyklu opětovným použitím a recyklací všech surovin [13].

Stanovení druhů rtuti tenkovrstvou kapalinovou chromatografií s difúzním gradientem – atomovou fluorescenční spektrometrií po mikrovlnné extrakci: Difúzní gradient v technice tenkých vrstev (DGT) byl kombinován s kapalinovou chromatografií (LC) a atomovou fluorescenční spektrometrií za studena (CV-AFS) pro současnou kvantifikaci čtyř sloučenin rtuti (Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ a $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$). Po difúzi vrstvou agarózy se některé sloučeniny rtuti nahromadily uvnitř ionexového zrna obsahujících thiolovou funkční skupinu (DUOLITE™ GT73 a AMBERSEP™ GT74). Extrakce pomocí mikrovln (MAE) za přítomnosti 6M HCl a 5M HCl (55 °C, 15 min) byly použity pro izolaci druhů rtuti. Efektivita extrakce byla vyšší než 95,0 %. Sloučeniny rtuti byly odděleny mobilní fází obsahující 6,2% methanol, 0,05% 2-merkaptoethanol a 0,02M octan amonný s postupným zvýšením obsahu methanolu až o 80 % během 16 minut na Zorbax C18 koloně. Dolní meze citlivosti metody stanovení DGT-MAE-LC-CV-AFS byly 13 – 38 $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ po dobu 24 hodin při 25 °C [14].

1.5.2. AMBERLITE™ IRC748

Adsorpce dvojmocných iontů těžkých kovů na chelatační pryskyřice IDA. Simulace fyzikálně-chemické struktury a objasnění interakčních mechanismů: Adsorpce za statických i dynamických podmínek pro takové kovové ionty jako jsou Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} vůči chelatačním pryskyřicím (AMBERLITE™ IRC748 a NDC702) obsahujícím iminodioctovou kyselinu, ale s různou strukturou pórů, jsou systematicky perforované a široce využívané. Fyzikálně-chemické vlastnosti obou IDA-chelatačních pryskyřic jsou důkladně zkoumány pomocí EA, FT-IR, SEM a PSD. Langmuirova izotermická rovnice by mohla uspokojivě popsat experimentální data, na jejichž základě se vypočítají a porovnávají rovnovážné a kinetické parametry. Selektivita se řídí podle pořadí $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$ díky elektronegativitě iontů kovů, a také dle struktury pórů pryskyřice. Je zkoumáno větší odstranění kadmátového iontu

než iontu měďnatého, protože kademnatý iont má méně afinity, a tím se hůře formuje na pevnou fázi. Za použití vodného roztoku 15% HCl je dosaženo téměř 100% obnovení Cu^{2+} a Cd^{2+} iontů z pryskyřic [15].

Obnova molybdenu a vanadu z „roztoku“ kyseliny sírové z vyluhovaného kalu pomocí iontové výměny: Možnost zpětného získávání vanadu a molybdenu z roztoku kyselého síranu tzv. „modrého kalu“ za použití iontovýmenné pryskyřice byla zkoumána jak v kolonovém uspořádání, tak ve vsádkovém uspořádání (diskontinuální proces). Molybden jako $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3^{3-}$ a vanad jako VO_2^+ ionty byly adsorbovány současně a odděleny od koexistujících kovů v roztoku jako je hliník a nikl při pH přibližně 2,0. Oba ionty byly následně odděleny chromatografickou elucí (postupným vymýváním z iontové pryskyřice). Kolonové experimenty ověřily, že úplné obnovení Mo a V z roztoku kyselého síranu je možné. Očekává se, že aplikace tohoto procesu v průmyslu bude mít významný dopad na obnovu V a Mo ze sekundárních různých odpadních zdrojů obsahujících Mo a V [16].

1.6. Průtoková chronopotenciometrie

Pro stanovení stopových množství kovů je možné použít mnoho analytických metod. K nejrozšířenějším a nejlépe uplatnitelným však patří metody elektrochemické. průtoková chronopotenciometrie je elektroanalytická metoda založená na kvantitativní redoxní přeměně analytu konstantním proudem. Sleduje se elektrický náboj potřebný k úplné elektrolýze analytu, který je podle Farradayova zákona přímo úměrný množství analytu v měřeném roztoku. Jde o velmi citlivou, rychlou a snadno automatizovatelnou metodu, která nalézá stále širší uplatnění v analytických laboratořích.

Aby se dosáhlo lepší citlivosti, provádí se toto stanovení ve dvou krocích. Prvním krokem je tzv. nahromadění. Analyzovaný roztok, resp. kov, se nejdříve nahromadí na pracovní elektrodě a v druhém kroku, tzv. rozpouštění, se vhodnou technikou rozpustí. Analytický signál je získáván v průběhu rozpouštěcího kroku a je funkcí koncentrace analyzovaného roztoku a dalších parametrů.

K nahromadění analyzovaného roztoku dochází elektrochemicky. Přesněji jde o proces elektrolytického vylučování, přičemž stanovovaná složka může být na pracovní elektrodě vyloučena v kovové formě či málo rozpustné sloučenině prvku. Na nahromadění analyzované složky v roztoku je možné použít voltampérovou techniku (adsorpci některých komplexních

sloučenin) nebo nahromadění látek na chemicky modifikovaných elektrodách. Doba nahromadění je závislá na koncentraci a objemu analyzovaného roztoku.

Rozpouštění lze provést chemicky nebo elektrochemicky. Pokud se rozpouštění provádí chemicky, je sledován potenciál pracovní elektrody. V tomto případě hovoříme o potenciometrické rozpouštěcí analýze (PSA). Elektrochemicky je rozpouštění prováděno posunem potenciálu k pozitivním nebo negativním hodnotám. Je sledován proud procházející přes pracovní elektrodu v závislosti na potenciálu pracovní elektrody. V tomto případě hovoříme o katodické/anodické rozpouštěcí voltametii. Pokud se při rozpouštění používá konstantní proud a je sledován potenciál pracovní elektrody (metoda PSA), v závislosti na čase jde už o galvanickostatickou rozpouštěcí chronopotenciometrii (SCP) [8, 1].

1.6.1. Eca Flow 150 GLP

Je přístroj analyzující stopová množství stanovovaných látek. Používá metodu galvanické rozpouštěcí chronopotenciometrie SCP. Při této dvoufázové analytické metodě je vylučována stanovovaná složka analyzovaného roztoku na pracovní elektrodě za konstantního potenciálu nebo při konstantním proudu. V druhé fázi se vyloučená složka na pracovní elektrodě konstantním proudem rozpustí. Měří se změna potenciálu pracovní elektrody v průběhu rozpouštění $E = f(t)$. Tato změna potenciálu v závislosti na čase má tvar redoxní titrační křivky. Z této závislosti je možné zjistit hodnotu přechodového času, tedy dobu potřebnou k rozpouštění látky vyloučené na pracovní elektrodě. Pomocí naměřených potenciálů lze pak závislost upravit na tvar $\frac{dt}{dE} = f(E)$. Titrační křivky se pak mění na píky a plocha pod nimi udává přechodový čas.

Pomocí konstantního rozpouštěcího proudu lze za použití Farradayova zákona vypočítat množství stanovované složky vyloučené na pracovní elektrodě.

$$n = \frac{I \cdot \tau}{R \cdot z \cdot F} \quad (3)$$

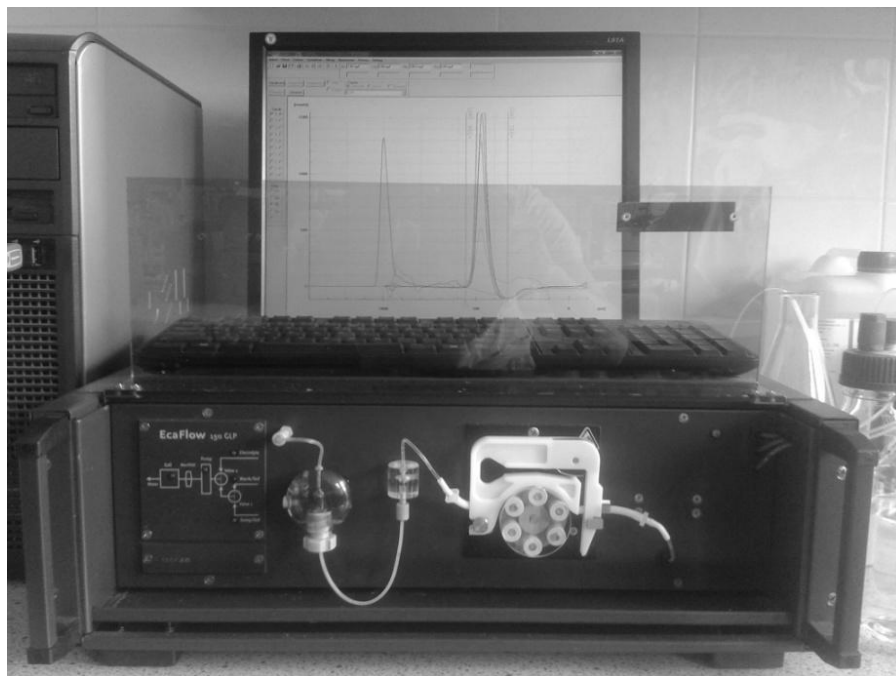
(n – látkové množství; I – rozpouštěcí proud; R – elektrochemický výtěžek; z – nábojové číslo; F – Farradayova konstanta)

Z přechodového času (za předpokladu, že $R = 1$) lze pomocí vztahu:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{I \cdot \tau}{R \cdot z \cdot F \cdot V} \quad (4)$$

(c – koncentrace kovu v analyzovaném roztoku; V – dávkovaný objem)

vypočítat koncentraci analyzované složky ve vzorku. Takto se provádí absolutní metoda. Pokud se ale stanovovaná složka na elektrodě nevyklučuje kvantitativně ($R < 1$), hodnota R se stanoví pomocí kalibrace [8].



Obrázek č. 1 Přístroj Eca Flow GLP; ISTRAN s.r.o.

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Experimentální vybavení

2.1.1. Použité přístroje

- Eca Flow GLP, uhlíková elektroda E 104; ISTRAN s.r.o.
- Ultrazvuk ULPRASONIC COMPACT CLEANER; NOTUS POWERSONOC
- Magnetická míchadla
- Skleněná pH elektroda
- Analytické váhy KERN ABJ 120 – 4M; KERN & Sohn GmbH
- Předvážky SCALLTEC SPO 51; SCALLTEC
- pH metr PHI 04 stolní; LABIO A. S.
- pH metr HANNA Instruments; HANNA INSTRUMENTS
- Skleněná chromatografická kolona o průměru 3 cm
- Automatická pipeta LLG Micropipette
- Automatická byreta Titronic universal; SCHOTT Instruments
- Běžné laboratorní vybavení

2.1.2. Použité chemikálie

- Olovo standardní roztok; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ v HNO_3 $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $1000 \text{ mg Pb} \cdot \text{l}^{-1} \pm 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$; Merck KGaA Darmstadt, Německo
- Dusičnan olovnatý p. a.; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; min 99,5%; Lachema, o. p. BRNO závod Neratovice, ČR
- Kyselina chlorovodíková p. a.; HCl; 35%; Penta Chrudim, ČR
- Hydroxid sodný p. a.; NaOH; 98%; Penta Chrudim, ČR
- Chlorid vápenatý dihydrát p. a.; $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; 99,7%; Lach:ner / Lach-ner, s. r. o. Neratovice, ČR
- Elektrolyt R – 008; Kyselina octová (CH_3COOH) < 1 %, Octan sodný (CH_3COONa) < 1 %, Chlorid sodný (NaCl) < 1 %, Demineralizovaná voda; Istran s.r.o. Bratislava, Slovensko
- Elektrolyt R – 013; Kyselina chlorovodíková (HCl) < 1 %, Demineralizovaná voda; Istran s. r.o. Bratislava, Slovensko
- PENTANAL; Pufr fosfátový pH 7, koncentrovaný; pH (20 °C) $7,00 \pm 0,02$; Penta Chrudim

- PENTANAL; Pufir ftalátový pH 4, koncentrovaný; pH (20 °C) $4,00 \pm 0,02$; Penta Chrudim
- Demineralizovaná voda (vodivost $< 2 \mu\text{S}$)

2.1.3. Používané ionexy

V práci byly použity dva druhy ionexů, jejichž vlastnosti byly porovnávány z hlediska schopnosti odstraňovat olovnaté ionty z roztoku chloridu vápenatého. Těmito ionexy byly AMBERSEP™ GT74 a AMBERLITE™ IRC748, výrobce ROHM and HASS (součást firmy Dow Chemical)

2.1.3.1. Popis AMBERSEP™ GT74

AMBERSEP™ GT74 je slabě kyselá, kladně nabitá, iontovýměnná katexová pryskyřice s velmi výraznou selektivitou pro určité ionty kovů, jako je například rhodium, měď, stříbro, kadmium a olovo. Byl vyvinut pro odstraňování různých forem rtuti z různých roztoků i z plynné fáze a může být regenerován velmi účinně kyselinou chlorovodíkovou.

Sekvence selektivity: $\text{Hg} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ca} > \text{Na}$

Je nerozpustný v běžných rozpouštědlech a je také stabilní v celém rozsahu pH. Tento ionex by neměl být používán v silně oxidačních prostředích. AMBERSEP™ GT74 je zejména vhodné využít v procesech, kde je problematické odstraňování iontů mědi, stříbra, olova a kadmia. Aplikovat ho je možné v různých oblastech chemické technologie jako jsou například zpracování odpadní vody, zpracování roztoků a kovů při pokovování, regenerace katalyzátorů a odstraňování interferujících iontů v hydrometalurgii.

Vysoká selektivita AMBERSEP™ GT74 pro vybrané kovy závisí na hodnotách pH. Ionex vykazuje značnou selektivitu pro ionty mědi, olova a kadmia, které jsou odstraňovány vždy ve značné míře. Příkladem použití může být odstraňování olovnatých iontů z odpadních vod. Obsah olova je v tomto případě snižen ze 6 ppm Pb na 0,02 ppm Pb. Tento ionex lze využít i v případě, že roztok obsahuje značný nadbytek sodných iontů [11].

Tabulka č. 2 Technická data iontoměniče AMBERSEP™ GT74

Matrice	Makroporézní styrenový kopolymer
Funkční skupina	Thiol
Fyzikální forma	Granulát ve formě kuliček
Iontová forma	H ⁺
Maximální výměnná kapacita	1,3 eq · dm ⁻³
Obsah vody	48 –55 % (v H ⁺ formě)
Přepavní hmotnost	785 g · dm ⁻³
Velikost částic	0,450 – 0,700 mm
Koeficient uniformity	≤ 1,8
Obsah nejmenších částic	< 0,425 mm : 12 %
Obsah největších částic	> 0,850 mm : 15 %
Maximální provozní teplota	60 °C
Rozsah pH	V celém rozsahu
Minimální vrstva iontoměniče	1 m
Průtokový výkon	10 m ³ roztoku/1 m ³ iontoměniče·h
Regenerant	Koncentrovaná kyselina chlorovodíková
Požadavky na míchání	2–3 m ³ roztoku/1 m ³ iontoměniče
Rychlost průtoku	Cca 12 m/h

2.1.3.2. Popis AMBERLITE™ IRC748

AMBERLITE™ IRC748 je chelatační kationtová iontovýměnná pryskyřice s imidodioctovou skupinou vhodnou zejména pro vápník, hořčík a stroncium v solných roztocích, které se vyskytují v chloralkalickém průmyslu. AMBERLITE™ IRC748 také vykazuje vysokou selektivitu pro těžké alkalické kovy, které se nacházejí v různých procesních a odpadních tocích. Selektivita je dosažena pomocí imidodioctové kyseliny chemicky vázané na makroretikulární matici pryskyřice. Díky vysoké selektivitě a vynikajícímu kinetickému výkonu je AMBERLITE™ IRC748 vhodný pro odstraňování kovů z roztoků i za přítomnosti vysokých koncentrací sodných nebo vápenatých solí a velmi nízkou koncentrací kovu. Makroretikulární struktura AMBERLITE™ IRC748 je vysoce odolná vůči osmotickému šoku a má vynikající fyzikální vlastnosti. Jeví se tedy jako velice stabilní.

Zdánlivá selektivita jakékoliv iontovýměnné pryskyřice pro daný kov závisí na koncentraci, přítomnosti jiných druhů kovů a na pH. To činí absolutní selektivitu velice obtížně určitelnou, zejména při zpracování odpadů. Z tohoto důvodu je laboratorní testování zásadní, pokud je požadována selektivita pryskyřice pro odstranění jednoho nebo více typů iontů kovů.

Sekvence selektivity: Fe>Hg>Cu>Pb>Ni>Zn>Cd>Co>Fe>Mn>Ca>Na

Afinita pro H^+ při pH 4 se nachází mezi Pb^{2+} a Cu^{2+} . V důsledku toho pro kovy se selektivitou menší než pro Cu^{2+} , by pryskyřice měla být ve formě soli (například ve formě Na^+), aby se minimalizoval únik kovu. Při pH 2, bude účinné odstranění Fe^{2+} , Cu^{2+} a Hg^{2+} . Selektivita při různých podmínkách pH pro AMBERLITE™ IRC748 je velmi specifická [12].

Tabulka č. 3 Technické údaje iontoměniče AMBERLITE™ IRC748

Matrice	Makroporézní styrenový divinylbenzen
Funkční skupina	Kyselina iminodioctová
Fyzikální forma	Granulát ve formě kuliček
Iontová forma	Na^+
Maximální výměnná kapacita	2,7 mol/l
Obsah vody	60 – 65 % (v Na^+ formě)
Přepavní hmotnost	750 g/l
Harmonická střední velikost	0,50 – 0,65 mm
Koeficient uniformity	$\leq 1,7$
Obsah nejmenších částic	$< 0,300$ mm : 1 %
Obsah největších částic	$> 1,100$ mm : 5 %
Maximální provozní teplota	90° C
Rozsah pH	1,5 až 14 (v závislosti na aplikacích)
Minimální vrstva iontoměniče	1 m
Průtokový výkon	2 – 4 m ³ roztoku/1 m ³ iontoměniče·h
Regenerant	Kyselina chlorovodíková 5 – 10%

2.2. Pracovní postupy

2.2.1. Příprava a aktivace ionexu AMBERSEP™ GT74

Skleněná kolona, do které byl později nadávkován katex, byla nejprve vymyta zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a poté dobře vypláchnuta demineralizovanou vodou. Do takto připravené kolony byl nadávkován katex AMBERSEP™ GT74, do celé výšky kolony přibližně 3 cm pod zábrus. Dále byl katex propláchnut 250 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové pro převedení katexu do H^+ formy (postup byl zvolen dle doporučení výrobce katexu). Tento krok byl proveden tak, že polovina množství kyseliny chlorovodíkové byla dávkována za rychlého průtoku a druhá polovina byla dávkována pomalu tak, aby kyselina z kolony odtékala po kapkách. Posledním krokem bylo důkladné vymytí katexu demineralizovanou vodou. Bylo použito takové množství vody, dokud se hodnota pH eluátu na výtoku z kolony nejevila jako neutrální. Nakonec byla kolona naplněna demineralizovanou vodou tak, aby katex nevysychal, opatřena zátkou a připravena pro další použití.

2.2.2. Příprava a aktivace ionexu AMBERLITE™ IRC748

Příprava tohoto katexu probíhala velmi podobně, jako v předchozím případě. Před nadávkováním katexu AMBERLITE™ IRC748 byla skleněná kolona připravena, tj. vymyta, zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a následně demineralizovanou vodou. Katex byl nadávkován opět do celé výšky kolony přibližně 3 cm pod zábrus. Pro převedení katexu do H^+ formy byl katex propláchnut 1 litrem 10% kyseliny chlorovodíkové (dle doporučení výrobce katexu) takovým způsobem, že polovina množství kyseliny chlorovodíkové byla dávkována rychle a druhá polovina pomalu tak, aby kyselina z kolony odtékala po kapkách. Následovalo vymytí pomocí demineralizované vody, jejíž množství se odvíjelo od hodnoty pH eluátu na výstupu. Promývání bylo prováděno opět do doby, než se hodnota pH na výstupu ze skleněné kolony nejevila jako neutrální. Kolona byla naplněna deionizovanou vodou, opatřena zátkou a takto byl katex připraven pro další použití.

2.2.3. Přípravy pracovních roztoků

- **Příprava 1 litru roztoku $Pb(NO_3)_2$ o koncentraci $1000 \text{ mg Pb} \cdot l^{-1}$**

Pro přípravu 1 litru roztoku dusičnanu olovnatého o koncentraci $1000 \text{ mg} \cdot l^{-1}$ bylo naváženo 1,5985 g této látky. $Pb(NO_3)_2$ byl kvantitativně převeden do litrové odměrné baňky a doplněn demineralizovanou vodou po rysku.

- **Příprava 1 litru roztoku HCl o koncentraci 10 %**

Na přípravu 1 litru roztoku kyseliny chlorovodíkové bylo odměřeno 254 ml 35% kyseliny chlorovodíkové. Toto množství bylo kvantitativně převedeno do litrové odměrné baňky a doplněno demineralizovanou vodou po rysku.

- **Příprava 100 ml roztoku NaOH o koncentraci 2 %**

Roztok byl připraven odměřením 20 ml 10% roztoku NaOH, jeho kvantitativním převedením do 100ml odměrné baňky a doplněním demineralizovanou vodou po rysku.

- **Příprava 100 ml zásobního roztoku $Pb(NO_3)_2$ o koncentraci $5000 \text{ mg Pb} \cdot l^{-1}$**

Navážka 0,7993 g $Pb(NO_3)_2$ byla kvantitativně převedena do 100ml odměrné baňky, rozpuštěna v malém množství demineralizované vody a doplněna demineralizovanou vodou po rysku.

- **Příprava 100 ml roztoku o koncentraci $c_{\text{Pb}^{2+}} = 25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$**

Na přípravu byl použit roztok dusičnanu olovnatého o koncentraci $c_{\text{Pb}^{2+}} = 500 \text{ mgPb} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$. Z připraveného roztoku bylo pipetováno množství 5 ml do 100ml odměrné baňky, ta byla doplněna demineralizovanou vodou po rysku. Takto bylo připraveno 6 odměrných baněk, které byly použity pro určení časové závislosti.

- **Příprava roztoků Pb^{2+} pro kalibrační řadu a sestavení kalibrační křivky**

Ze zásobního roztoku dusičnanu olovnatého (komerční standard Merck) o koncentraci $c_{\text{Pb}} = 1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. byl odpipetováním 1 ml do 100ml odměrné baňky, následným doplněním demineralizovanou vodou po rysku, připraven roztok o koncentraci $c_{\text{Pb}} = 10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Z takto připraveného roztoku bylo dále pipetováno množství 1,0 ml, 2,5 ml a 5 ml do tří 100ml odměrných baněk, které byly po rysku doplněny roztokem R – 013 (HCl 1%). Připraveny byly roztoky o koncentraci olovnatých iontů $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, $250 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ a $500 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Takto připravené roztoky byly na přístroji Eca Flow 150 GLP proměřeny a vyhodnoceny. Výsledkem měření, z naměřených hodnot, byla vytvořena kalibrační řada závislosti množství nezachycených olovnatých iontů na iontové síle, která byla automaticky proložena přímkou lineární regrese. Aby se předešlo nepřesnostem, byla kalibrace prováděna vždy před začátkem měření s nově připravenými kalibračními roztoky.

2.2.4. Množství naadsorbovaných Pb^{2+} iontů v závislosti na čase

Do čisté 250ml kádinky bylo naváženo 0,5 g ionexu, přidán obsah 100ml odměrné baňky obsahující 100 ml roztoku o koncentraci $c_{\text{Pb}^{2+}} = 25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Takto bylo připraveno 6 kádinek s tím, že tři obsahovaly ionex AMBERLITE™ IRC748 a zbylé tři ionex AMBERSEP™ GT74. Tyto roztoky byly za stálého míchání ponechány různou dobu 0, 15, 30, 45, 60, 75 a 120 minut. Po uplynutí uvedené doby bylo z každé kádinky pipetováno množství 2,5 ml roztoku do 100ml odměrných baněk pomocí automatické pipety, baňky byly následně doplněny roztokem R – 013 po rysku a množství přítomného olova bylo stanoveno na přístroji Eca Flow 150 GLP. Naměřené hodnoty byly zpracovány do tabulky a také v podobě grafu.

2.2.4.1. Udržování konstantní hodnoty pH během iontové výměny

Během výměny iontů dochází zpravidla ke změnám pH roztoku. Při práci s katexem dochází k uvolňování H^+ iontů do roztoku, tedy k poklesu pH. Aby bylo docíleno optimálních podmínek při výměně iontů, bylo zapotřebí udržovat konstantní hodnotu pH v průběhu

iontové výměny. Z údajů přiložených výrobcem ionexů vyplývalo, že nejvyššího množství zachycených kationtů je dosahováno při hodnotě $\text{pH} \pm 4$ pro oba ionexy (AMBERSEP™ GT74, AMBERLITE™ IRC748) [11, 12]. Při měření bylo použito pH metru se skleněnou elektrodou a po celou dobu iontové výměny bylo sledováno měnící se pH, které bylo pomocí 2% NaOH roztoku udržováno na hodnotě $\text{pH} \pm 4$. Roztok byl přidáván pomocí automatické byrety, která umožňuje dávkování velmi malých objemů. Takovýmto způsobem bylo pH udržováno u všech měření.

2.2.5. Množství zachycených Pb^{2+} v závislosti na iontové síle roztoku

Z roztoku dusičnanu olovnatého o koncentraci $c_{\text{Pb}^{2+}} = 500 \text{ mgPb} \cdot 100 \text{ ml}^{-1}$ bylo pipetováno 5 ml do 100ml odměrné baňky a doplněno roztokem CaCl_2 po rysku. Chlorid vápenatý byl použit z důvodu simulace koncentrovaného roztoku soli. Nejednalo se tedy jen o zjištění množství zachycených olovnatých iontů, ale také o porovnání selektivity zvolených ionexů.

2.2.6. Příprava roztoků CaCl_2

Na předvážkách bylo odváženo potřebné množství CaCl_2 . Chlorid vápenatý byl kvantitativně převeden do odměrné baňky o objemu 1000 ml. Odměrná baňka byla doplněna po rysku demineralizovanou vodou. Pro rychlejší rozpuštění chloridu vápenatého byla odměrná baňka vložena na cca 5 minut do ultrazvuku. Roztok chloridu vápenatého byl připravován v různých koncentracích pro přípravu roztoků o různé iontové síle od $I_{\text{Cl}^-} = 0,003$ do $I_{\text{Cl}^-} = 1$.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 \quad (5)$$

(I – iontová síla, c – koncentrace, z – nábojové číslo) [6]

Tabulka č. 4 Navážky chloridu vápenatého

Koncentrace CaCl_2 [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]	Iontová síla [-]	Navážka [g]
0,001	0,003	0,147
0,005	0,015	0,7351
0,01	0,3	1,4702
0,05	0,15	7,351
0,1	0,3	14,702
0,5	1,5	73,51
1	3	147,02

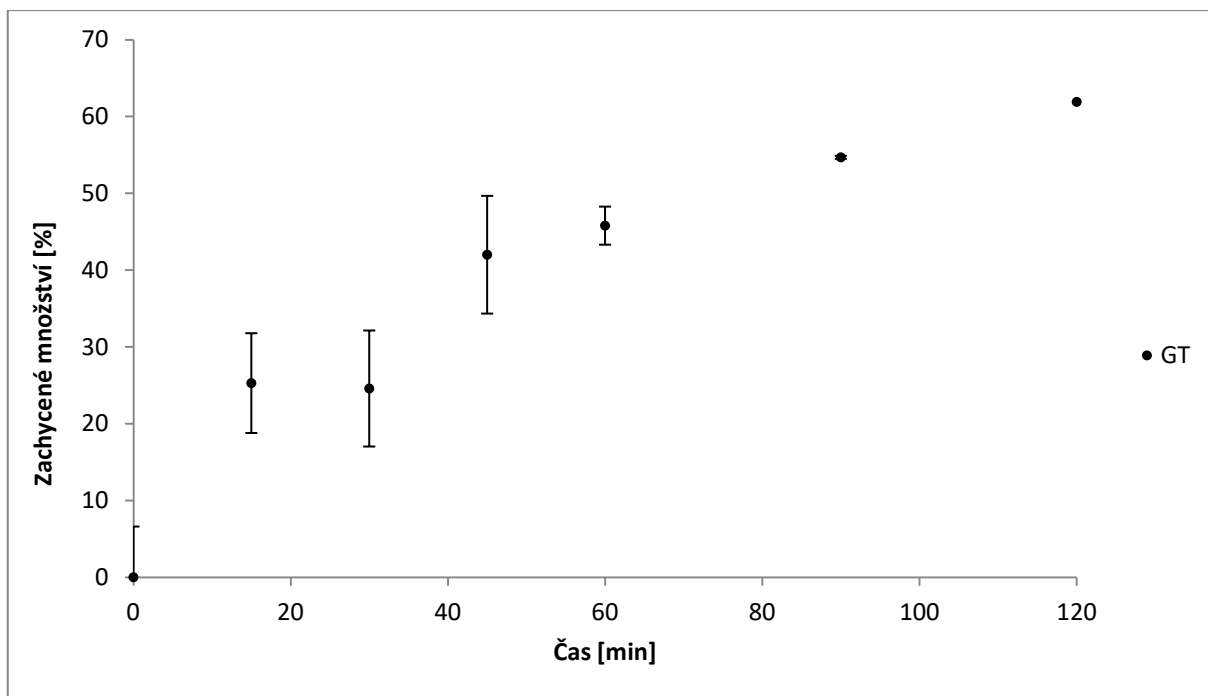
2.2.7. Postup při měření na přístroji

Před spuštěním přístroje bylo třeba správně umístit elektrodu (E 104) do měřicí cely. Po spuštění přístroje bylo zapotřebí zvolit správnou metodu měření dle aplikačních listů výrobce zařízení. V tomto případě se jednalo o metodu 67, tím dojde k automatickému nastavení parametrů analýzy (parametry: nahromadění ($E_{\text{depos}} -1800 \text{ mV}$, $I_{\text{depos}} -8000 \mu\text{A}$), rozpouštění ($I_{\text{strip}} 200 \mu\text{A}$, $t 30 \text{ s}$), průtok $6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, potenciál ($E_{\text{start1}} -1800 \text{ mV}$, $E_{\text{start2}} -1400 \text{ mV}$, $E_{\text{stop}} 100 \text{ mV}$, $E_{\text{regen}} 100 \text{ mV}$). V záložce „všeobecné“ bylo nutné nastavit způsob vyhodnocení kalibrace pomocí kalibrační přímky. Dále byla zadána četnost měření pozadí, a to před každým novým vzorkem či standardem. V záložce „kalibrace“ bylo nastaveno množství Pb^{2+} obsažené v připravovaných standardních roztocích. Nedílnou součástí bylo připravit přístroj. To bylo prováděno inicializací, naplněním cely a přívodních hadiček a preparací elektrody. Takto nastaven přístroj byl připraven pro měření [18].

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1. Určení zachyceného množství Pb^{2+} iontů v závislosti na čase iontové výměny pro ionex AMBERSEP™ GT74

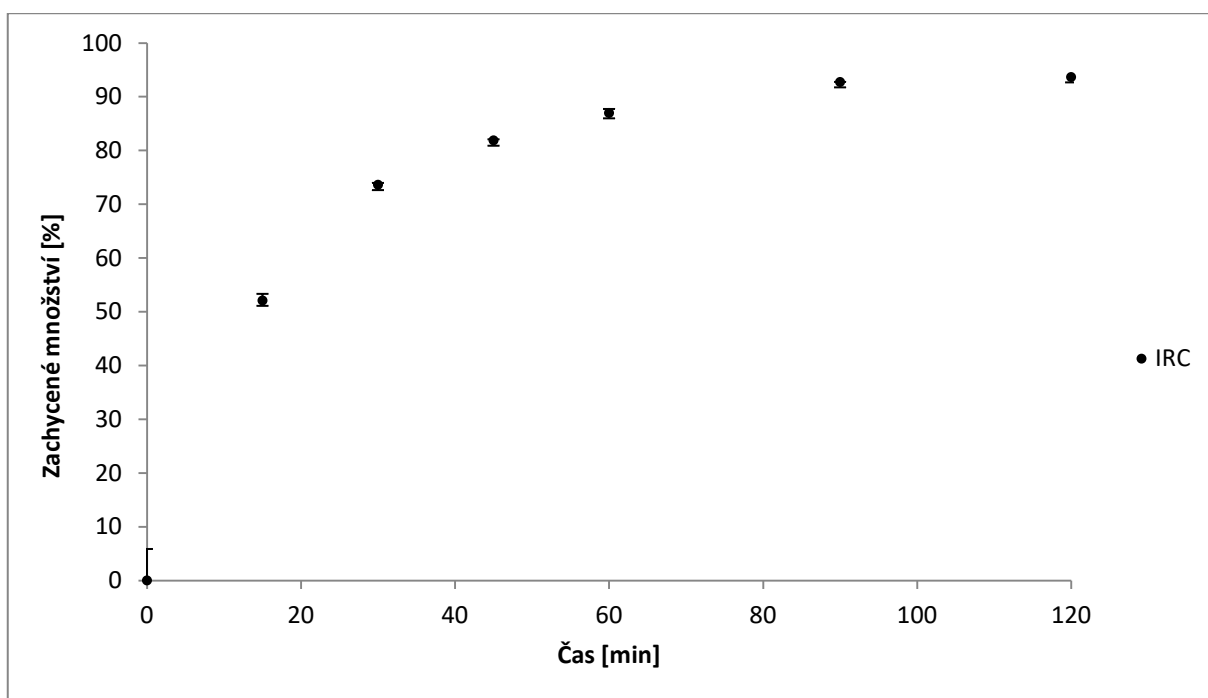
Z níže uvedeného grafu (graf č. 1) je patrné, že cílem tohoto měření bylo vyhodnotit procentuální množství olovnatých iontů zachycených ionexem v závislosti na čase. Z grafu vyplývá, že s rostoucím časem zvolna narůstá množství zachycených olovnatých iontů a v čase 120 minut bylo stanoveno přibližně 60 % olovnatých iontů zachycených na ionexu. Tato hodnota není ideální z hlediska zachyceného množství, avšak pro praktické použití, s ohledem na časovou náročnost, a tedy i ekonomickou stránku procesu, se jeví jako dostatečná. Koncentrace olovnatých iontů ve výchozím roztoku byla zvolena tak, aby ležela pod hranicí maximálního naadsorbovatelného množství dle údajů výrobce [11], teoreticky tedy bylo možné dosáhnout 100 % zachycených iontů. Pracovní postup pro toto měření je uveden v odstavci 1.2.9 v kapitole Experimentální část.



Graf č. 1 Procentuální množství zachycených olovnatých iontů v závislosti na čase pro ionex AMBERSEP™ GT74

3.2. Určení zachyceného množství Pb^{2+} iontů v závislosti na čase pro ionex AMBERLITE™ IRC748

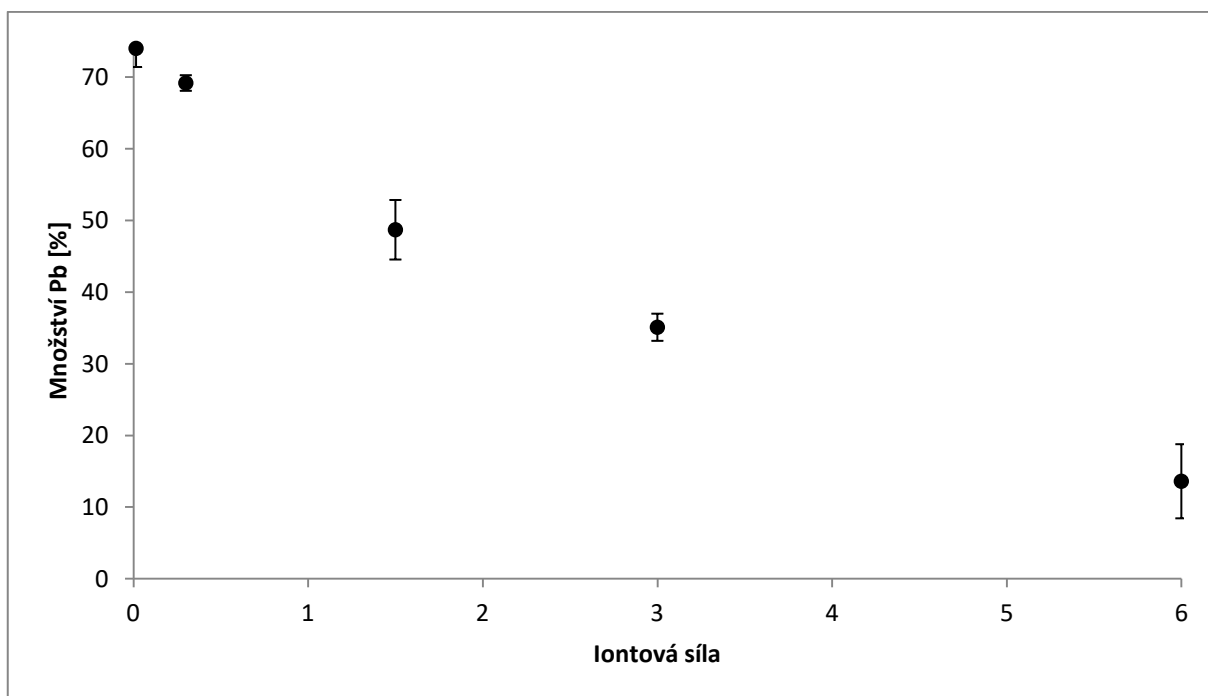
Vyhodnocením grafu (graf č. 2) je zřejmé, že cílem tohoto měření bylo opět zjistit relativní množství olovnatých iontů zachycených ionexem v závislosti na čase. Z grafu je patrné, že s rostoucím časem roste i množství zachycených olovnatých iontů. Přibližně v čase 90 minut, je dosaženo maxima, které odpovídá hodnotě cca 90 %. Po uplynutí této doby je množství zachycených iontů přibližně konstantní. Z uvedených výsledků se dá usoudit, že ionex AMBERLITE™ IRC748 vykazuje rychlejší kinetiku iontové výměny v porovnání s ionexem AMBERSEP™ GT74. Za čas potřebný k adsorpci byla pro další měření zvolena hodnota 90 minut, jak vyplývá z grafu, což je o 30 minut méně než u AMBERSEP™ GT74. Koncentrace olovnatých iontů v roztoku byla zvolena tak, aby ležela pod hranicí maximálního naadsorbovatelného množství dle údajů výrobce [12], teoreticky tedy bylo možné dosáhnout 100 % zachycených iontů. Pracovní postup pro toto měření je uveden v odstavci 1.2.9 v kapitole Experimentální část.



Graf č. 2 Procentuální množství zachycených olovnatých iontů v závislosti na čase pro ionex AMBERLITE™ IRC748

3.3. Určení závislosti zachyceného množství Pb^{2+} iontů na iontové síle ionex AMBERSEP™ GT74

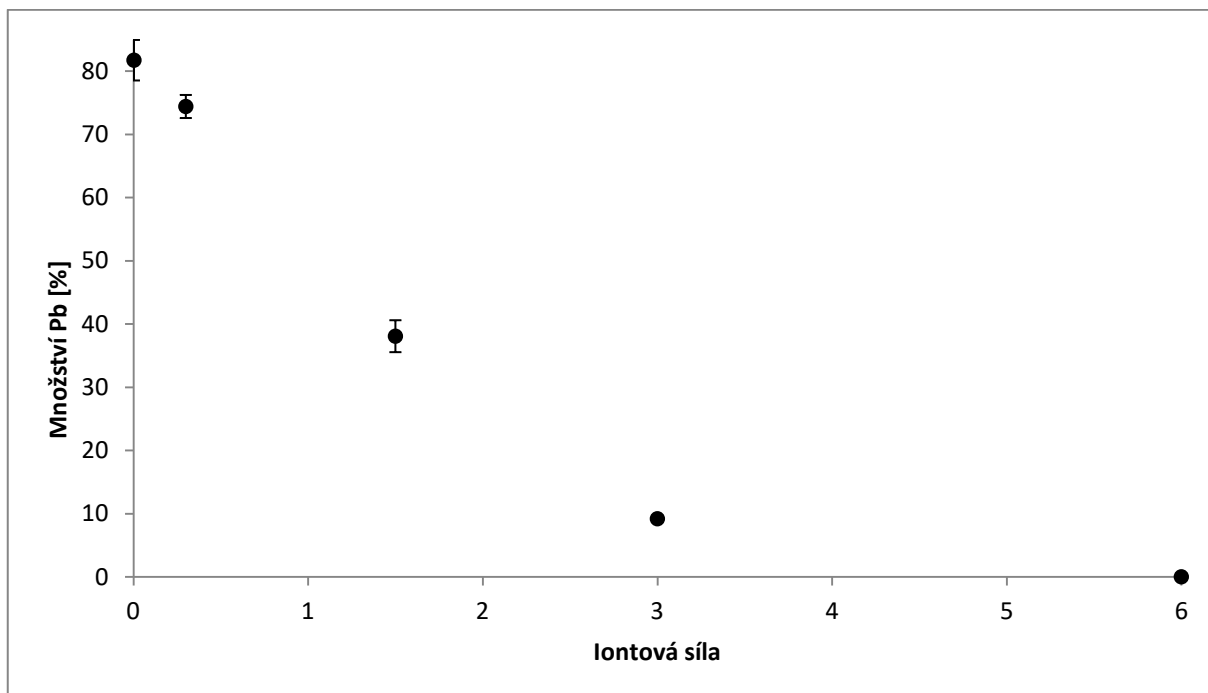
Cílem tohoto měření bylo otestovat míru selektivity ionexu AMBERSEP™ GT74. Selektivita je pro naše měření velmi podstatná, jelikož naším záměrem je odstranit stopové množství olovnatých iontů z koncentrovaných roztoků solí, konkrétně solí vápenatých. Pro měření a simulování reálných podmínek, byly připravovány roztoky chloridu vápenatého o různé iontové síle. Do těchto připravených roztoků bylo dávkováno určité, stále stejné, množství Pb^{2+} iontů a konstantní množství připraveného aktivovaného ionexu. Následně byly získané roztoky proměřeny z hlediska zůstatkového obsahu olovnatých iontů a vyhodnoceny. Z uvedeného grafu (graf č. 3) je patrná klesající tendence křivky představující zachycené procentuální množství olovnatých iontů v závislosti na iontové síle roztoku chloridu vápenatého. Důležitou informací také je, že k částečnému odstranění olovnatých iontů dochází i u roztoků o vysoké koncentraci vápenatých iontů ($I = 6$). Z grafu plyne, že ionex AMBERSEP™ GT74 je selektivnější, než ionex AMBERLITE™ IRC748 diskutovaný v následující kapitole.



Graf č. 3 Závislost zachyceného množství olovnatých iontů v závislosti na iontové síle pro ionex AMBERSEP™ GT74

3.4. Určení závislosti zachyceného množství Pb^{2+} iontů na iontové síle ionexu IRC 748

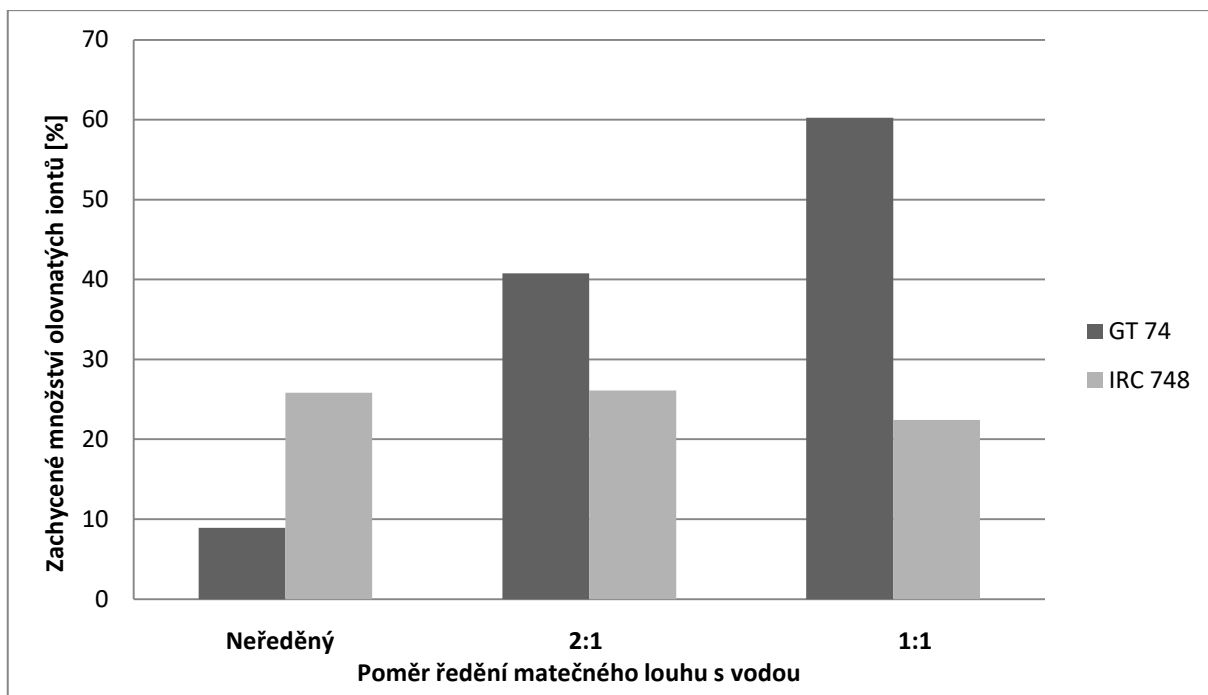
Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, cílem tohoto měření bylo zjistit míru selektivity, tedy procentuální zachycení olovnatých iontů v závislosti na iontové síle roztoku. Pro ionex AMBERLITE™ IRC748 je závislost v grafu (graf č. 3) oproti závislosti iontoměniče AMBERSEP™ GT74 značně strmější a už v hodnotě $I = 3$ iontové síly vykazuje pouze cca 10% množství zachycených olovnatých iontů. Oproti iontoměniči AMBERSEP™ GT74, který ve stejné hodnotě iontové síly, tedy hodnotě $I = 3$, vykazuje cca 35% záchyt. Závěr je tedy takový, že ionex AMBERSEP™ GT74 jeví jako selektivnější v porovnání s ionexem AMBERLITE™ IRC748 vůči olovnatým iontům. Pro odstranění stopového množství olovnatých iontů z matečného roztoku, který byl poskytnut z výroby, bude pravděpodobně lepší použít ionex AMBERSEP™ GT74.



Graf č. 4 Závislost zachyceného množství olovnatých iontů v závislosti na iontové síle pro ionexu AMBERLITE™ IRC748

3.5. Měření procentuálního zachyceného množství olovnatých iontů matečného roztoku v závislosti na jeho ředění

Získané poznatky z předchozích měření byly aplikovány na matečný louh, což je produkt výroby chloridu vápenatého rozkladem vápence kyselinou chlorovodíkovou ve firmě Macco Organiques s.r.o. Bruntál, a je určen pro potravinářské i farmaceutické účely [17]. Reziduální množství olovnatých iontů pochází ze suroviny – vápence. Bylo zjišťováno procentuální množství zachycených olovnatých iontů v závislosti na ředění matečného louhu, přičemž jako 100 % bylo označeno původní množství olovnatých iontů v roztoku. Poměr ředění byl určen tak, aby vyhovoval požadavkům zadaným firmou a byl co možná nejmenší. Byl však ovlivněn také selektivitou ionexů, jak je vidět v níže přiloženém grafu (graf č. 5). Ředění bylo prováděno v poměrech matečný louh a demineralizovaná voda: neředěný, 2:1 a 1:1. Pokud by se matečný louh ředil více než 1:1 demineralizovanou vodou, bylo by to z technologického hlediska ve větším objemu matečného louhu značně neekonomické. Z grafu (graf č. 5) lze snadno určit, že ionex AMBERLITE™ IRC748 si ve všech zvolených udržuje přibližně stejný záchyt olovnatých iontů a to cca 24 %. Pokud je matečný louh neředěný, dosahuje ionex AMBERLITE™ IRC748 záchyt více jak dvojnásobný oproti ionexu AMBERSEP™ GT74. Hodnota cca 24 % není však dostatečná. V ostatních dvou případech ředění již ionex AMBERSEP™ GT74 překonává hodnotu zachycených olovnatých iontů ionexu AMBERLITE™ IRC748 a to díky své vyšší selektivitě. Pokud by se tedy zvolil ionex AMBERSEP™ GT74 byla by zvažována varianta ředění 2:1 a 1:1. Vzhledem k o téměř 20 % většímu záchytu cca 60 % při ředění 1:1 oproti ředění 2:1 cca 41 % vychází varianta ředění 1:1 jako optimální. Je ale nutno přihlídnout k faktu, že při tomto poměru ředění bude pracováno s větším objemem. Díky míře zachycení olovnatých iontů, a tedy i cíli této operace, je možné tento fakt připustit. Nutné je také dodat, že neředěný matečný louh je velmi viskózní a ionex má tendenci vznášet se na hladině roztoku. S ředěním klesá i hustota a viskozita a již při ředění 2:1 je ionex rovnoměrně rozprostřen v roztoku.



Graf č. 5 Závislost ředění matečného louhu na procentuálním množství zachycených olovnatých iontů pro iontoměnič AMBERSEP™ GT74 a AMBERLITE™ IRC748

4. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo určit experimentální podmínky, za kterých bude ionex AMBERSEP™ GT74 a AMBERLITE™ IRC748 v dostatečné míře adsorbovat olovnaté ionty z matečného roztoku chloridu vápenatého a určit, který z nich bude v adsorpci za určených podmínek účinnější. Matečný louh jako produkt výroby chloridu vápenatého rozkladem vápence kyselinou chlorovodíkovou ve firmě Macco Organiques s.r.o. Bruntál, je určen pro potravinářské i farmaceutické účely. Reziduální množství olovnatých iontů pocházelo ze suroviny – vápence. Byla zjišťována kinetika iontové výměny (čas potřebný pro výměnu iontů) za uvedených experimentálních podmínek s výsledkem: ionex AMBERSEP™ GT74 120 min a ionex AMBERLITE™ IRC748 90 min. Dále bylo nutné porovnat, který z ionexů je selektivnější pro olovnaté ionty v závislosti na iontové síle roztoku chloridu vápenatého. Měřením bylo prokázáno, že ionex AMBERSEP™ GT74 je více selektivní než ionex AMBERLITE™ IRC748. Také se zjišťovalo procentuální množství zachycených olovnatých iontů v závislosti na ředění matečného louhu a zvoleném ionexu. Poměr ředění byl určen tak, aby vyhovoval požadavkům zadaným firmou, byl co možná nejmenší a zároveň bylo odstraněno co největší množství olovnatých iontů. Výběr ionexu byl ovlivněn selektivitou ionexů. Zpracováním výsledků měření bylo dokázáno a určeno, že optimálním řešením bylo ředit matečný louh demineralizovanou vodou v poměru 1:1 (a to i s předpokladem, že bude z technologického hlediska pracováno s větším objemu roztoku) a použít ionex AMBERSEP™ GT74, u kterého byla prokázána větší selektivita v silně koncentrovaném roztoku chloridu vápenatého pro olovnaté ionty. Ionex AMBERSEP™ GT74 adsorbuje za zjištěných optimálních podmínek, tedy za 120 minut při ředění 1:1 (matečný louh:demineralizovaná voda) cca 60 % olovnatých iontů.

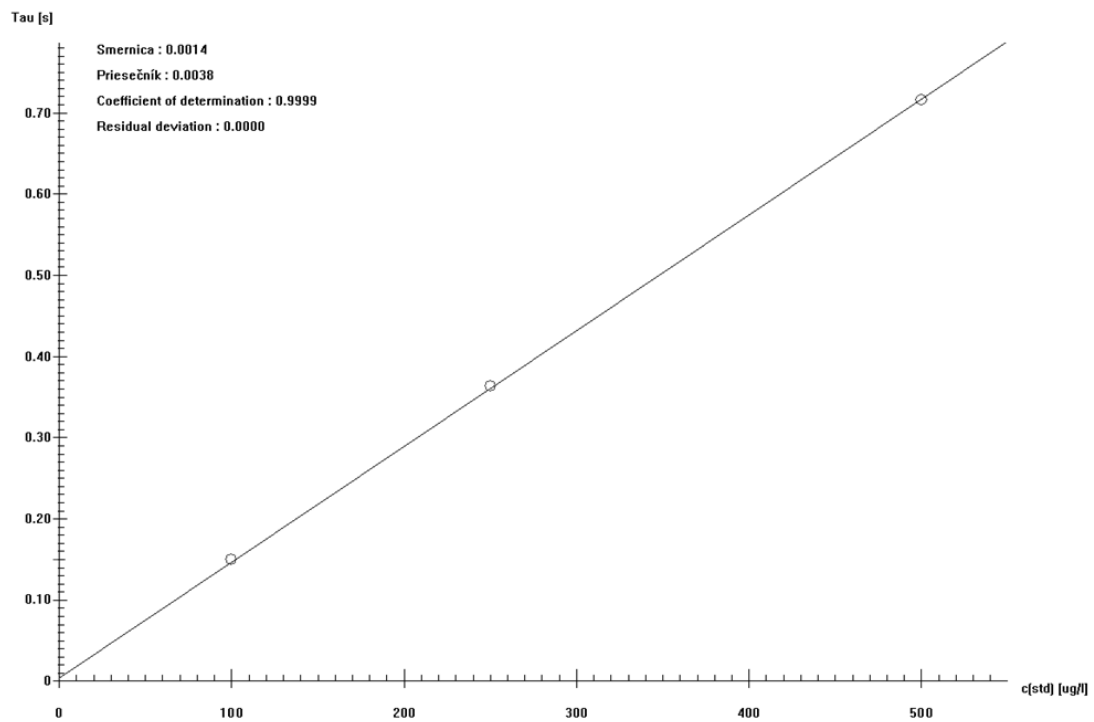
5. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] L. Jelínek a kolektiv, *Destilační a separační metody v úpravě vody*. 2008, Praha: VŠCHT, 171, ISBN 978-20-7080-705-7
- [2] O. Samuelson, *Měníče iontů v analytické chemii*. 1966, Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 403 DT 541.183.12
- [3] M. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc.* 1957, Tokio, 274
- [4] P. Hübner, *Úprava vody v energetice 2. přepracované a rozšířené vydání*. 2015 Praha: VŠCHT, 520, ISBN 978-80-7080-873-3
- [5] M. Marhol, *Měníče iontů v radiochemii, Jejich vlastnosti a využití v analytické chemii a radiochemii*. 1976, Praha: Academia, 433, ISBN 509-21-857
- [6] Z. Samec, *Elektrochemie*. 1999, Praha: Univerzita Karlova, 99, ISBN 80-7184-948-0
- [7] J. Novák a kolektiv, *Fyzikální chemie, Bakalářský a magisterský kurz (druhý svazek)*, 2008, Praha: VŠCHT, 506, ISBN 978-80-7080-675-3
- [8] Istran spol s.r.o., *Manuál EcaFlow 150 GLP*
- [9] IONTOSORB, Bead cellulose derivatives. [Online] 2016, (Citace 25. 6. 2017), získáno z: <http://www.iontosorb.cz>
- [10] Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova. [Online] 2017, (Citace 27. 5. 2017), získáno z: <https://web.natur.cuni.cz/~pcoufal/iec.pdf>
- [11] ROHM and HAAS, *AMBERSEPTM GT74, Product data sheet*. 2006, Rohm and Haas 2
- [12] ROHM and HAAS, *AMBERLITETM IRC74, Industrial Grade Chelating Resin for Metals Removal*, 2001, Rohm and Haas, 4
- [13] T. Nawaz, S. Sengupta, *Silver recovery from greywater: Role of competing cations and regeneration*. 2016, Elsevier, 145 – 158
- [14] P. Pelcová, H. Dočekalová, A. Kleckerová, *Determination of mercury species by the diffusive gradient in thin film technique and liquid chromatography – atomic fluorescence spectrometry after microwave extraction* 2014, Elsevier, 21– 26
- [15] E. S. Heiden, D. B. Gore, S. C. Stark, *Transportable EDXRF analysis of environmental water samples using Amberlite IRC748 ion-exchange preconcentration*. 2010, Research article, 8
- [16] P. Ling, F. Liu, L. Li, X. Jing, B. Yin, K. Chen, A. Li, *Adsorption of divalent heavy metal ions IDA – chelating resins*. 2009, Talenta, 9

[17] Macco Organiques s.r.o.,Macco. [Online] 2012, (Citace 20. 5. 2017), získáno z:
<https://macc.cz/cz/produkty>

[18] Istran spol s.r.o., *Manuál EcaFlow 150 GLP*

6. PŘÍLOHY



Obrázek č. 2 Graf znázorňující kalibrační přímku vyhodnocenou přístrojem Eca Flow GLP