

Studium iontovýměnných vlastností syntetických zeolitů pro vybrané ionty

Jitka Maráková

Bakalářská práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jitka Maráková**
Osobní číslo: **T13315**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Studium iontovýměnných vlastností syntetických zeolitů pro vybrané ionty**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte dostupnou literaturu a informační zdroje vztahující se k zadanému tématu.
2. Provedte měření pH, ORP, Con.vodného roztoku vybraného iontu (Pb,Cd) po přidání syntetických zeolitů v čase.
3. Koncentrace vybraného iontu (Pb,Cd) odebraného ze směsi v daném čase stanoví AAS.
4. Naměřená a vypočtená data zpracujte a dosažené výsledky kriticky zhodnoťte.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Lenka Veverková, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

2. února 2016

Termín odevzdání bakalářské práce:

20. května 2016

Ve Zlíně dne 2. února 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Maráková Jitka

Obor: Inženýrství ochrany životního prostředí

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 19.5.2016

Maráková

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevyjádřeně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní díla:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem iontovýměnných vlastností syntetických zeolitů, konkrétně jejich selektivitou pro ionty mědi a olova. Cílem práce je zjištění účinnosti interakce iontů se zeolity, které se liší rozdílnou dobou hydrotermálního ošetření. Předmětem zkoumání je také posouzení, zda na tuto účinnost má vliv míchání roztoku. Zeolity použity pro tuto bakalářskou práci byly připraveny z materiálů obsahující kaolín a sodné vodní sklo. Koncentrace iontů v roztoku byla zjišťována pomocí atomové absorpční spektrometrie.

Klíčová slova: zeolity, iontovýměnné vlastnosti, atomová absorpční spektrometrie, olovo, měď.

ABSTRACT

This thesis deals with the study of ion-exchange properties of synthetic zeolites, especially their selectivity for ions of copper and lead. The aim is to determine the interactions ion with zeolites which have different period of hydrothermal treatment. The subject of investigation is to assess whether this efficiency is influenced on mixing solution. The zeolites used for this Bachelor Thesis were prepared from materials containing clay and sodium water glass. Ion concentration in the solution was determined by atomic absorption spectrometry.

Keywords: zeolites, ion exchange properties, atomic absorption spectrometry, lead, copper

Děkuji vedoucí bakalářské práce, paní Ing. Lence Veverkové, Ph.D., za odborné vedení, vstřícnost při konzultacích a za poskytnutí cenných rad během zpracování práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 ZEOLITY	11
1.1 VÝSKYT A GENEZE PŘÍRODNÍCH ZEOLITŮ	11
1.2 STRUKTURA	12
1.3 OBECNÉ VLASTNOSTI	14
1.3.1 Iontovýmienné vlastnosti	14
1.4 SYNTÉZA	16
1.4.1 Úloha organických templátů	17
1.5 VYUŽITÍ	18
2 INSTRUMENTÁLNÍ ANALÝZA	21
2.1 ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE	21
2.2 CHARAKTERISTIKA PRVKŮ VYBRANÝCH IONTŮ.....	23
2.2.1 Měď.....	23
2.2.2 Olovo.....	24
II PRAKTICKÁ ČÁST	25
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
3.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	26
3.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY.....	26
3.3 TESTOVANÉ ZEOLITY.....	26
3.4 POUŽITÉ POSTUPY A METODY	26
3.4.1 Příprava zásobních roztoků	27
3.4.2 Příprava testovacích roztoků a spuštění programu XBS.....	27
3.4.3 Odběr vzorků.....	27
3.4.4 Nastavení atomového absorpčního spektrometru	29
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	30
4.1 OPTIMALIZACE PODMÍNEK MĚŘENÍ KONCENTRACE	30
4.2 KALIBRACE ATOMOVÉHO ABSORPČNÍHO SPEKTROMETRU.....	30
4.3 KINETIKA SORPCE	31
4.3.1 Zeolit 0 h. promyto.....	32
4.3.2 Zeolit 4 h. promyto.....	34
4.3.3 Zeolit 20 h. promyto.....	36
4.3.4 Zeolit 48 h. promyto.....	38
4.4 MĚŘENÉ PODMÍNKY V ROZTOKU	40
ZÁVĚR	42
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	44
SEZNAM OBRÁZKŮ	47
SEZNAM TABULEK	48
SEZNAM PŘÍLOH	49

ÚVOD

Zeolity jsou minerály na bázi hlinitokřemičitanů. Tyto materiály mají ve své struktuře zabudovány ionty hliníku a křemíku, které tvoří tetraedry. Spojením těchto základních stavebních jednotek vznikají složitější útvary, které po opětovném spojování vytvářejí trojrozměrnou mikroporézní strukturu. [4]

Obecně lze zeolity rozdělit na přírodní a syntetické. Díky syntéze lze vytvořit nové typy struktur, které v sobě mají zabudovány další ionty. V přírodních zeolitech se tyto ionty nevyskytují.

Iontovými vlastnosti zeolitů se odvíjejí z typických struktur jednotlivých zeolitů. Významnou roli má vnitřní rozložení kanálků a dutin ve struktuře. [4] Jednotlivé zeolity mají rozdílnou velikost vstupních oken a z toho vyplývající přednost pro určitý iont. Tato jejich schopnost vázat některé těžké kovy je využitelná v životním prostředí. [10]

Zjištění koncentrace iontu v daném okamžiku v roztoku se provádí pomocí instrumentální analýzy. Vhodnou metodou se jeví atomová absorpční spektrometrie, která je dobře využitelná pro měření stopových koncentrací prvků, v našem případě toxických těžkých kovů.

Cílem této bakalářské práce je zjistit, do jaké míry jsou studované zeolity schopny sorbovat ionty mědi a olova a zároveň najít neoptimálnější podmínky, kdy účinnost interakce iontů se zeolity bude nejvyšší.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ZEOLITY

Zeolity jsou krystalické anorganické materiály na bázi hlinito-křemičitanů. Jejich struktura je trojrozměrná, mikroporézní. [1]

Název zeolit je odvozen z typických vlastností zeolitů: „*zeon*“ – vřít a „*lithos*“ – kámen, což popisuje jednu z vlastností zeolitů a to je reverzibilní adsorpce vody. [3] Tuto vlastnost lze pozorovat při postupném zahřívání zeolitu. V takovém případě se voda, která je umístěna v kanálových dutinách zeolitu, vypuzuje ze struktury zeolitu. Po vychladnutí dehydratovaného zeolitu jej lze opět hydratovat v ovzduší nasyceném vodními parami. [2] Název poprvé použil švédský mineralog A. F. Cronsted, který roku 1756 objevil první přírodní zeolit, stilbit. [3] Tento hydratovaný hlinitokřemičitan má ve své chemické struktuře zabudován vápník a sodík. Je typickým minerálem alpských žil a dutin vulkanitů. [13]

V roce 1948 Barrer syntetizoval mordenit při vysokých teplotách a tlacích a tím započal éru syntézy zeolitů. Přibližně ve stejnou dobu Milton syntetizoval zeolity A, X, Y v laboratořích Linde Air Products Division společnosti Union Carbide Corporation. Tyto zeolity byly syntetizovány při mnohem nižší teplotě a tlaku. Měly větší velikost pórů, což umožnilo různé aplikace zeolitů. První komerčně využívaný zeolit se stal v roce 1953 Zeolit Linde Typ A. Sloužil jako absorbent k odstranění kyslíku z argonu v závodě Union Carbide. [14] V současnosti se počet připravených syntetických zeolitů pohybuje ve stovkách. Mají rozsáhlé využití, zejména jako katalyzátory, iontoměniče a detergenty. [1, 4]

Pokud jsou k dispozici přírodní i syntetické formy stejného zeolitu, může být rozdílné využití těchto forem zeolitů. U aplikací, kde hraje roli čistota, je atraktivnější využít zeolity syntetické. U přírodních zeolitů bývá mnohdy nákladné tyto chemické nečistoty odstranit. Zatímco tam, kde čistota není důležitá, jsou vzhledem k jejich bohatému výskytu v přírodě dobře využitelné zeolity přírodní. [14]

1.1 Výskyt a geneze přírodních zeolitů

Zeolity mohou tvořit dobře vyvinuté krystaly v žilných dutinách vulkanických hornin. Objevují se také jako jemnozrné krystaly u sedimentárních hornin, kde bývají homogenně distribuovány v celé hmotě horniny. Základním prekurzorem při tvorbě zeolitových minerálů je sopečné sklo, živec nebo také biogenní oxid křemičitý. Vznik zeolitů je řízen zejména složením a propustností horniny, velikostí zrna a pórovitostí, teplotou a pH vody v hornině. Vliv má také věk geologické formace. [17]

Na špičce ve světové těžbě zeolitů se v posledních letech drží Čína, Korea, USA, Turecko, Kuba a Jordánsko. [16]

1.2 Struktura

Základní stavební strukturou zeolitů je tetraedr, který můžete vidět na obr. 1. V jeho středu je umístěn ion Si^{4+} nebo Al^{3+} . Tyto tetraedry jsou vzájemně spojeny kyslíkovými můstky. [4]



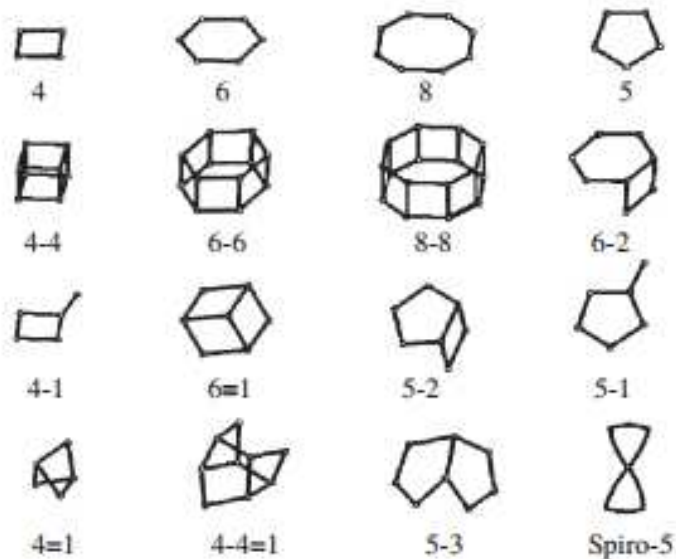
Obr. 1 Struktura tetraedru [3]

Je prokázáno, že dva sousedící atomy Si nebo Al, jsou vždy propojeny pouze jedním můstkovým kyslíkovým atomem. Výslednou strukturu zeolitu nám určuje základní pravidlo. Ve struktuře zeolitů nemohou být dva tetraedry hliníku navzájem spojeny kyslíkovým můstkem. Hliník tedy nikdy nepřevažuje nad křemíkem. Podle poměrů Si/Al se zeolity rozdělují na dvě základní skupiny: nízkosilikátové ($\text{Si}/\text{Al} < 10$) a vysokosilikátové ($\text{Si}/\text{Al} > 10$). U přírodních zeolitů byl nejvyšší poměr nalezen $\text{Si}/\text{Al} = 7,6$, konkrétně u umutinaitu. U syntetických zeolitů lze dosáhnout čistě silikátové struktury, tedy poměr $\text{Si}/\text{Al} = \infty$. [4]

Počet tetraedrů AlO_4 určuje negativní náboj zeolitické mřížky. Kationty, které vyrovnávají tento negativní náboj, jsou zejména alkalické kovy (Li, Na, K, Rb, Cs) a kovy alkalických zemin (Mg, Ca, Ba). [4]

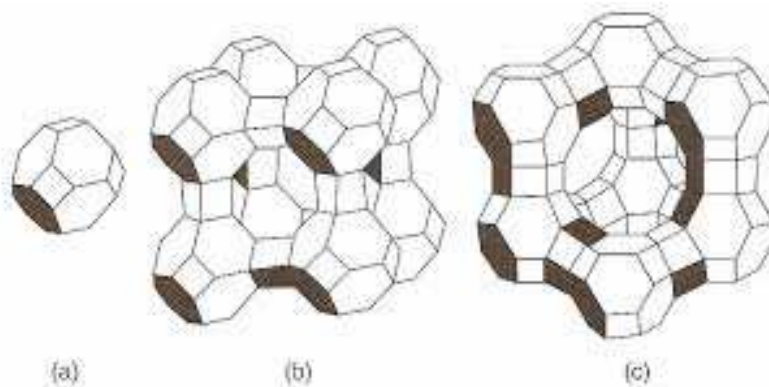
Uvnitř krystalické struktury zeolitů nalezneme kanály a dutiny, které mají pro jednotlivé zeolity charakteristický rozměr a tvar. Tyto prostory jsou obvykle vyplněny vodou nebo kationty. Velikost vstupních oken funguje jako molekulové síto, jelikož vymezuje molekuly, které mohou do kanáلكové struktury zeolitu vstupovat. [4]

Tetraedry vytvářejí v zeolitech složené tvary, které se pravidelně opakují, případně spojují, ve větší jednotky. Na obr. 2 jsou tyto tzv. druhotné stavební jednotky vyobrazeny. Jsou to cykly nebo polyedry, ze kterých se dá celá trojrozměrná struktura zeolitu vystavět. [4]



Obr. 2 Druhotné stavební jednotky pro tvorbu zeolitů [3]

Složením druhotných stavebních jednotek vzniká sodalitová jednotka, která je zobrazena na obr. 3(a). Podle složení sodalitových jednotek a velikosti dutin dělíme zeolity na 3 základní typy: Zeolit typu A, X, Y. Zeolit typu A je znázorněn na obr. 3(b), zatímco na obr. 3(c) je vyobrazen zeolit typu X a Y. [4]



Obr. 3 Strukturální modely zeolitů (a) sodalitová jednotka, (b) zeolit typu A, (c) zeolit typu X, Y [9]

Zeolit typu A vzniká, pokud jsou sodalitové jednotky připojeny čtyřčlennými okny. Pokud jsou připojeny šestičlennými okny, vzniká struktura zeolitu Y. Okna jsou navzájem spojena kyslíkovým můstkem. Tyto základní typy zeolitů se liší zejména rozdílnou velikostí a tvarem póru, což hraje zásadní roli v jejich využití. Zeolit typu A má průměr póru určený 8člennými kruhy tetraedrů, řadí se tedy mezi zeolity s malými póry. Zeolity s velkými póry charakterizuje přítomnost 12členných kruhů tetraedrů a typickým zástupcem je právě syntetický zeolit Y a X. [4]

1.3 Obecné vlastnosti

Složení zeolitu ovlivňuje jeho tepelnou stabilitu v poměrně širokém rozsahu teplot. Teplota rozkladu zeolitu s nízkým obsahem křemíku je okolo 700°C, zatímco vysokosilikátové zeolity jsou stabilní až do 1300°C. Nízkosilikátové zeolity jsou nestabilní v kyselině a jsou hydrofilní. Vysokosilikátové zeolity naopak vykazují stabilitu v minerálních kyselinách, avšak nestabilitu v zásaditých roztocích. Zároveň jsou hydrofobní. [11]

1.3.1 Iontovýmienné vlastnosti

Znalost mechanismu výměny iontů v zeolitech je důležitá z pohledu praktických aplikací zeolitů, jako např. příprava sorbentů a katalyzátorů. Podstatou zkoumání je definovat měřítko přednosti, kterou dává zeolit jednomu druhu iontů před jinými. Jako toto měřítko je použita konstrukce izotermy.

Izoterma je definována vynesáním ekvivalentního zlomku $E_{(s)}$ vstupujícího kationtu ve fázi roztoku oproti ekvivalentnímu zlomku E toho samého kationtu přítomného v zeolitu při dosažení rovnováhy. Ekvivalentní zlomek je ta část výměnné kapacity fáze, která je neutralizována daným kationtem A.

$$E_{A(s)} = z_A \cdot n_{A(s)} / (\sum z_i \cdot n_{i(s)}) \quad (1)$$

$$E_A = z_A \cdot n_A / (\sum z_i \cdot n_i) \quad (2)$$

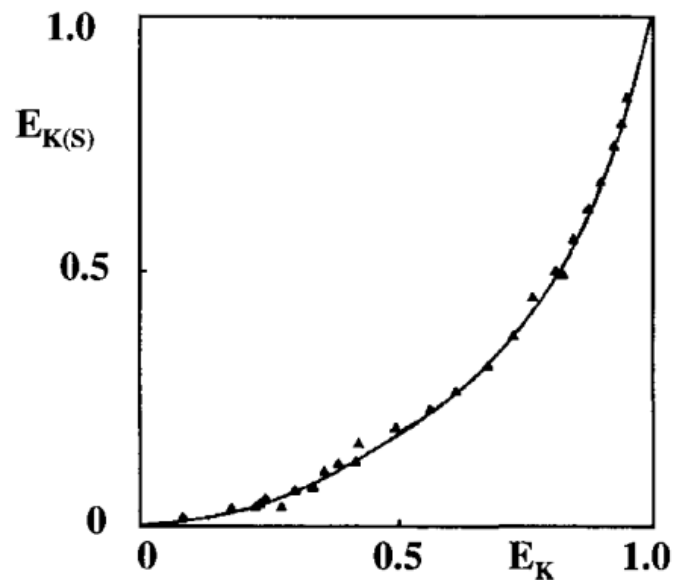
Vysvětlení symbolů:

z_A ; z_i – mocenství vyměňovaných kationtů A a i

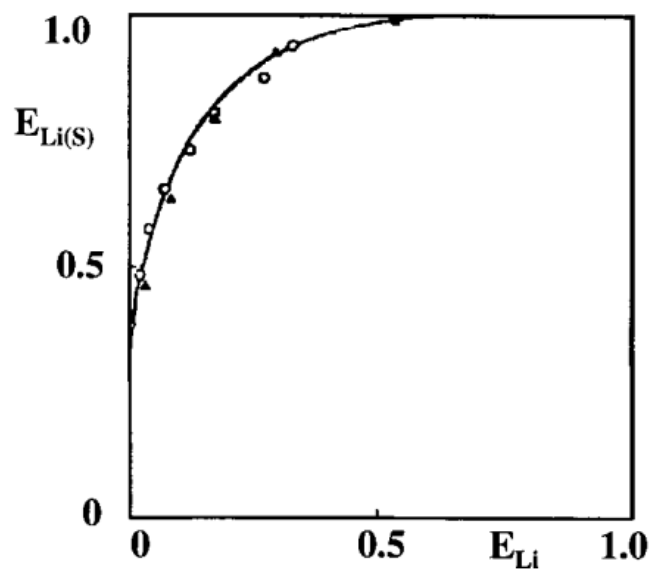
n_A ; n_i – moly na jednotku objemu A a i v každé fázi

s – index označující fázi roztoku

Příklad, jak může konkrétní izoterma vypadat, je uveden na obrázcích níže. Jedná se o relativně jednoduché systémy, kde na obr. 4 je měnič zcela selektivní pro vstupující iont a na obr. 5 zcela neselektivní.



Obr. 4 Výměna Na/K v zeolitu ZSM-5 [10]



Obr. 5 Výměna Na/Li v zeolitu P [10]

Za účelem porozumění celé problematice je nezbytné definovat pojem „přednost“, kterou iont obsažený v zeolitu poskytuje iontům ve svém okolí. Přednost je definována jako rov-

novázná vlastnost, jejíž hodnota se mění s podmínkami systému. Závisí např. na teplotě, tlaku, celkové iontové síle roztoku, pH roztoku, složení roztoku i složení zeolitu, vlastnostech rozpouštědla a dalších. [10]

1.4 Syntéza

Příprava syntetických zeolitů může probíhat v prostředí o rozmanitém pH, tedy jak v kyselém, tak i v neutrálním či zásaditém, hydrotermálním způsobem za teploty 100-200°C a autogenním tlaku.

Vlastnosti zeolitu nám výrazně ovlivňuje pH prostředí. Nejdokonalejší krystalky zeolitu byly připraveny v kyselém prostředí, nevýhodou je však omezení syntézy pouze na laboratorní podmínky. Průmyslové syntézy jsou prováděny v zásaditém prostředí, při pH = 10-13. Pokud syntéza probíhá v zásaditém prostředí, připravené zeolity mají nižší poměry Si/Al. Tvorbě vysokosilikátových zeolitů naopak prospívá prostředí relativně kyselé.

V průběhu syntézy většinou roste pH reakční směsi, což je důsledkem postupné kondenzace křemičitanových iontů za tvorby vazeb s kyslíkem, přičemž dochází k uvolňování hydroxidových iontů do roztoku.

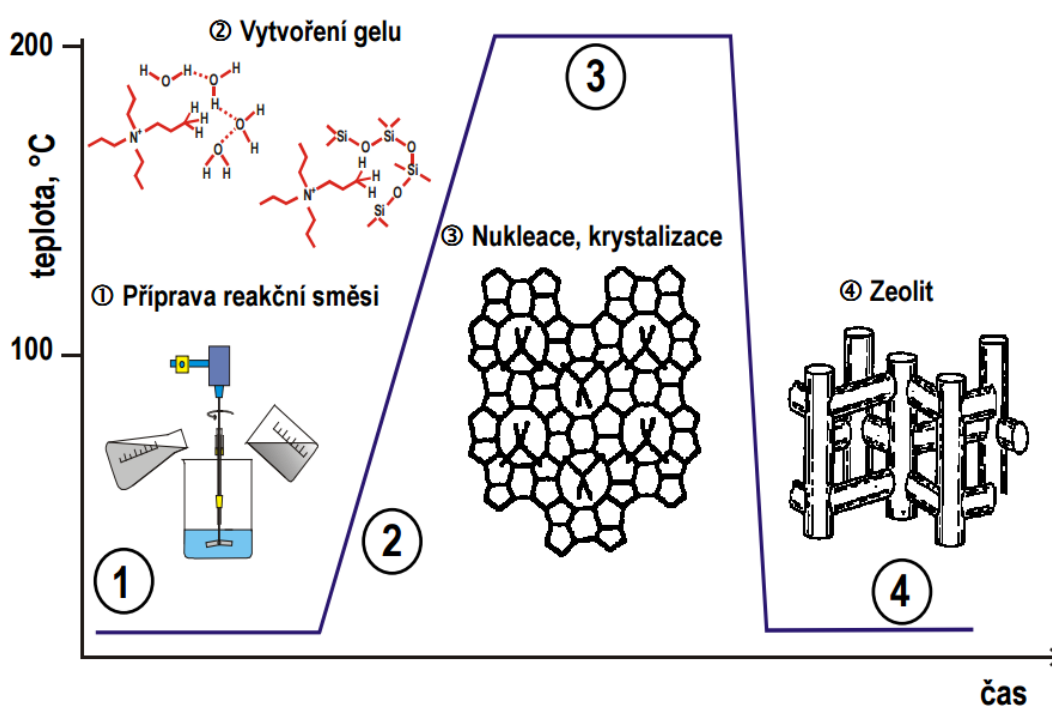
Fluoridová metoda syntézy umožňuje syntetizovat zeolity s vysokým poměrem Si/Al ve slabě kyselém prostředí (pH=5), díky tvorbě hexafluorokřemičitanových aniontů. Výhody této metody spočívají především v lepším řízení rychlosti krystalizace a v nesnadném rozkladu organických templátů při takových hodnotách pH.

Klíčový parametr každé syntézy zeolitů je teplota, doba syntézy a způsob přípravy reakční směsi. Z hlediska složení směsi, poměr Si/Al určuje výsledné složení mřížky. Většina syntéz se provádí ve vodném prostředí, přičemž množství vody značně ovlivňuje rychlost syntézy. Rostoucí koncentrace hydroxidových aniontů urychluje transport křemičitanových částic v roztoku a tím zkracuje dobu potřebnou ke krystalizaci. [4]

Jako zdroj křemíku vstupuje do syntézy například křemičitan sodný, silikagel, popílký. Zdrojem hliníku bývá hlinitan sodný, síran hlinitý, oxid hlinitý, nebo hydroxid hlinitý. Zdroj křemíku a hliníku zastává funkci stavební jednotky zeolitů a množství hliníku v zeolitu navíc zdroj náboje mřížky. Funkcí organických nebo anorganických templátů je nábojová kompenzace a řízený vznik struktury. Zásadní roli zde hraje také přítomnost zásady, obvykle KOH, NaOH, což určuje pH reakční směsi. [15]

Mechanismus krystalizace zeolitů lze obecně popsat třemi fázemi. První fáze zahrnuje smíchání a rozpuštění všech složek v roztoku nebo také tvorbu reakčního gelu, kde jsou jednotlivé částičky chaoticky uspořádány. Ve druhé fázi se odehrává tvorba nukleačních center a ve třetí fázi probíhá vlastní růst krystalků. [4]

Níže uvedený obr. 6 vystihuje průběh krystalizace v závislosti na teplotě a čase. Je z něj patrné, že příprava reakční směsi a tvorba gelu se uskutečňuje při nízkých teplotách. Při tvorbě nukleačních center a samotné krystalizaci teplota roste až k 200°C. Při samotném vytvoření zeolitu teplota prudce klesá opět na původní teplotu.

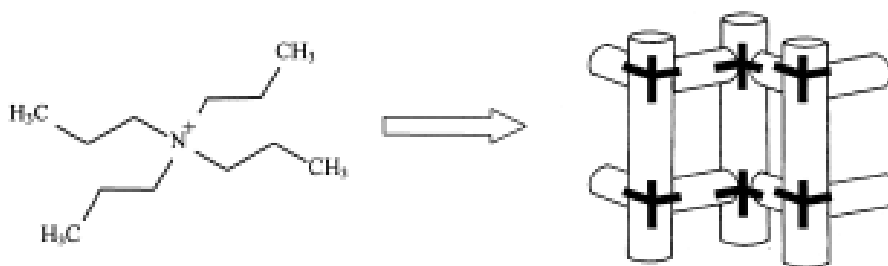


Obr. 6 Průběh krystalizace v závislosti na teplotě a čase [15]

1.4.1 Úloha organických templátů

Přítomnost organických molekul výrazně ovlivňuje syntézu zeolitů. Je známo, že pomocí jediné organické molekuly lze připravit několik různých zeolitů.

Organické molekuly jsou mnohdy větší než vstupní okno sodalitové jednotky, proto se zeolit vytváří kolem organické molekuly. V takovém případě je možnost umístění kationtů například uprostřed tzv. sodalitových kavit, nebo v oblasti dvou protínajících se kanálů, což je znázorněno na obr. 7. [3]



Obr. 7 Zabudování kationtů do oblasti dvou protínajících se kanálů [3]

Organické kationty nebo neutrální částice nazýváme templáty (hostující molekuly, šablony). [3]

V nepřítomnosti templátu vzniká hustý krystalický nebo lamelární materiál. Pokud je použito malých molekul aminů, vzniká zeolit s uzavřenými dutinami. Lineární molekuly organických templátů vytvářejí molekulární síta s jednorozměrnými póry ve tvaru desetičlenných kruhů, zatímco zeolity s vícerozměrnými póry střední velikosti jsou zapříčiněny rozvětvenými molekulami templátů. Polycyklické molekuly podporují vznik zeolitů s jednorozměrnými širokými póry. [8]

Organické molekuly, které neovlivňují geometrii vznikající struktury zeolitu, se chovají většinou jako částice vyplňující prostor. Takové látky ovlivňují pouze velikost vznikajících kanálků. Nachází se uvnitř prostoru zeolitové struktury a molekula je v kanálkovém systému relativně pohyblivá.

Templáty, které ovlivňují strukturu zeolitu, jsou označovány jako strukturně řídicí částice. Struktura se do jisté míry shoduje se strukturou této látky. Molekula je schopna rotace uvnitř sítě zeolitu, není však pohyblivá a má za následek začátek syntézy od tvorby nejmenších strukturních útvarů.

Existují však i organické látky, které ovlivňují velkou mírou strukturu zeolitů. Organická látka je v kanálovém systému nepohyblivá a po odstranění si zeolit zachovává otisk tvaru této látky. Tyto látky jsou označovány jako pravý templát. [3]

1.5 Využití

Relativně nízké výrobní náklady a bohaté přírodní zdroje nám zajišťují nepřeborné možnosti využití zeolitů. Jsou široce používány zejména jako iontoměniče, absorbenty či katalyzátory. Využití je zavedeno v oblastech petrochemického průmyslu, zemědělství, zpra-

cování ropy, plynových separací a v mnoha dalších odvětví, díky různorodosti objevených molekulových sít. [10]

Díky rostoucímu povědomí veřejnosti o eutrofizaci vod došlo k zákazu používání fosfátů v pracích prostředcích. V minulosti přemožení řas vedlo ke spotřebování kyslíku ve vodě a úhynu ryb. Jako přísady do detergentů jsou využity zeolity, které dobře nahradí vápenaté a hořečnaté kationty, kationty sodnými. Brání tak srážení vápníku nebo hořčíku povrchově aktivních solí, které mají za následek nečistoty. Třetina pracích prášků je založena na zeolitech. Latinská Amerika a některé tichomořské země však i nadále používají fosfáty. [14]

V katalytických aplikacích je žádoucí mít více křemičitých tetraedrů. Vysoký obsah oxidu křemičitého způsobuje odolnost vůči vysokým teplotám, které se objevují v průběhu katalytických a regeneračních cyklů.

Příkladem může být využití zeolitů v automobilovém průmyslu, kde je potřeba tepelné odolnosti v prostředí výfukových plynů. Velmi vážným problémem je kontrola emisí oxidů dusíku emitovaných z naftových motorů. V dnešní době se zeolity běžně používají pro lepší oxidaci uhlovodíků v naftových motorech a ke snížení emisí oxidů dusíku. U benzínových vozidel nastává největší problém po nastartování automobilu. Více než 90% emisí uhlovodíku vzniká při prvních 3 minutách chodu motoru. Proto je potřeba adsorbentu, který zachycuje většinu uhlovodíku během tohoto období. Adsorbent obsahuje drahé kovy a slouží jako uhlovodíková past a poté, co se katalyzátor dostatečně zahřeje, se uhlovodíky uvolní. Následně se oxidují do formy, kdy jsou neškodné pro životní prostředí a jsou vypouštěny do atmosféry. [14]

Jako katalyzátory jsou zeolity výhodné díky snadné separaci, možnosti opakovaného využití a také nekorozivnímu charakteru. Přibližně polovina všech pevných kyselých katalyzátorů využívaných v průmyslu představují právě zeolity. [1]

Z důvodu možnosti rozsáhlého komerčního využití syntetických zeolitů byly tyto materiály podrobně studovány, zejména kvůli zdravotním aspektům. Obchodní materiály neukázaly žádný nepříznivý vliv na zdraví. Bylo zjištěno, že minerály zeolitů s vláknitou krystalickou morfologií jsou karcinogenní. V dnešní době žádné komerční syntetické materiály tuto morfologii nemají. [10]

Díky jejich netoxicitě nacházejí bohaté uplatnění v medicíně, například k navázání molekul léčiv do své struktury. Zjištěny byly také hemostatické účinky zeolitů. Příčinou je adsorpce vody z krve, čímž je urychlena tvorba krevní sraženiny. [5, 9]

Zajímavým odvětvím ve využití zeolitů je také stavebnictví. Zeolit může být přidat do vícesložkových cementů, lze jej totiž označit za pucolán. Pucolány definujeme jako materiály hlinitokřemičité povahy, které za běžných teplot reagují ve vodním prostředí s hydroxidem vápenatým za vzniku sloučenin, které tuhnou, tvrdnou a jsou stabilní ve vzduchu i pod vodou. Velkou výhodou zeolitů je velký měrný povrch a vysoká pórovitost. [5]

Uplatnění najdeme také v čističkách odpadních vod. Odpadní vody jsou proháněny zeolitovými loži, kde postupně odevzdají amoniové ionty. [5]

2 INSTRUMENTÁLNÍ ANALÝZA

Pro zjištění koncentrace iontů těžkých kovů v roztoku lze využít optických metod instrumentální analýzy. Tyto metody využívají jevů vznikajících při interakci hmoty a elektromagnetického záření. Typickým příkladem jsou metody atomové spektrometrie, v našem případě atomová absorpční spektrometrie.

2.1 Atomová absorpční spektrometrie

Tato metoda je založena na specifické absorpci monochromatického záření volnými atomy sledovaného prvku. Páry vzorku, který stanovujeme, je nutno ohřát na teploty vyšší než 2000°C, aby byla značná část molekul disociována. [19] Přechod atomu z nižší energetické hladiny na vyšší hladinu není spontánní, proto je nutno přítomnosti záření o vhodném kmitočtu. Energie fotonu musí odpovídat energetickému rozdílu mezi hladinami. Rozdíl energií při pohlcení nebo vyzáření fotonu je v absolutní hodnotě stejný, liší se pouze znaménkem. Základem této metody je tedy schopnost absorbovat či emitovat elektromagnetické záření, což odpovídá jevu popsaného již v roce 1860 Kirchhoffem: Volné atomy v plynném stavu jsou schopny absorbovat záření těch vlnových délek, které by, excitovány, sami vyzařovaly. [12]

Úspěch této metody je v použití čárového spektra k pozorování absorpce, tedy záření rezonančních čar stanovovaných prvků. Dříve se používal zdroj spojitého spektra, problém byl při zjišťování málo intenzivních absorpčních čar, jelikož bylo potřeba spektrálního přístroje s velkou rozlišovací schopností. Aby byl schopen přístroj rozlišit určitý interval vlnových délek, je nutné, aby byl interval menší než vlastní šířka pozorovaných čar. [19]

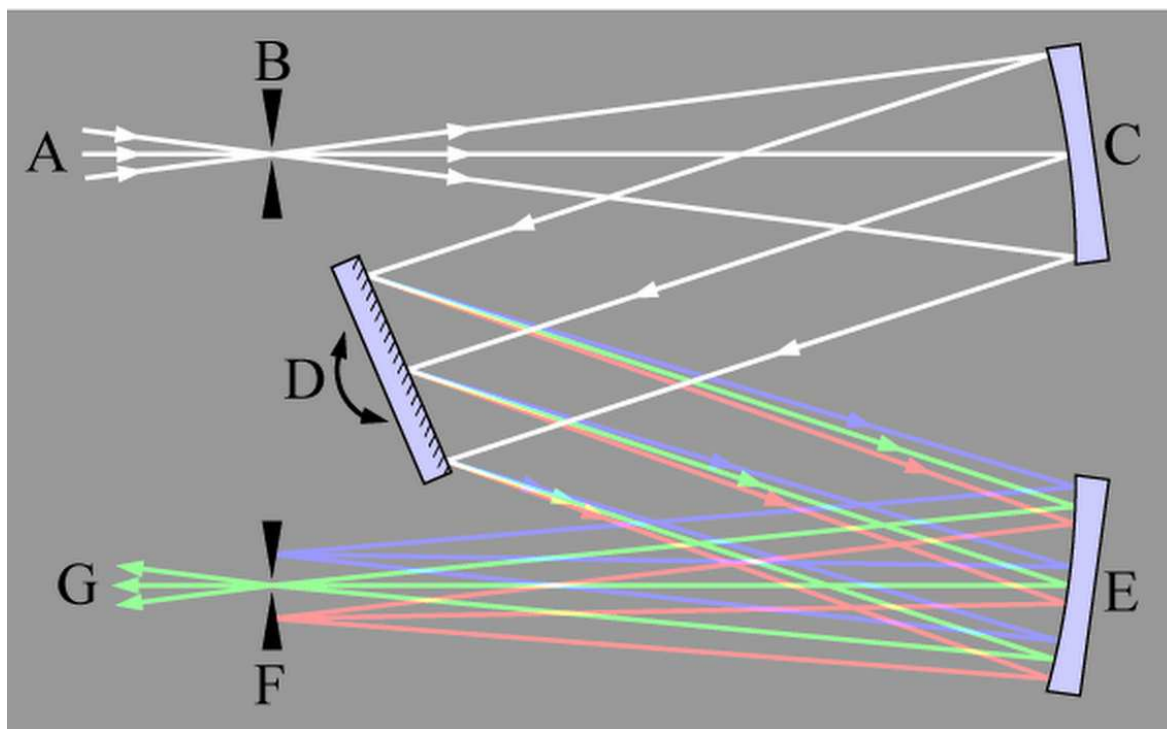
Nejčastějším zdrojem primárního záření je výbojka s dutou katodou. Katodu tvoří dutý váleček z kovu, který se stanovuje. Díky tomu emituje toto čárové spektrum prvku a je zaručena vysoká selektivita bez nutnosti předběžného dělení vzorku. Děj spočívá v doutnavém výboji, který vzniká v lampě. Ionizované atomy vzácného plynu narážejí v dutině katody na kov, který se tím rozprašuje na atomy. Tyto atomy se srážkami excitují a při deexcitaci vysílají charakteristické spektrum. Vyrábí se také výbojky s víceprvkovou katodou, které jsou určeny pro více prvků s podobnými fyzikálními vlastnostmi. [12]

Jako atomizátor se nejčastěji používá laminárně předmíchaný plamen, které vzniká hořením acetylenu (palivo) se vzduchem nebo oxidem dusným (oxidovadla) v hořáku. Každý spektrometr je vybaven regulací a měřením průtoku těchto plynů, které se odebírají

z tlakových lahví. Ústí plamene má tvar štěrbinu o délce 5-10 cm, podle typu plamene. Tato délka také určuje maximální tloušťku vrstvy absorpčního prostředí, kterým prochází záření z výbojky. Vzorek se přivádí do plamene ve formě aerosolu. Každý prvek má jiné ideální místo v plameni, kde je koncentrace volných atomů nejvyšší, jelikož složení a teplota plamene se mění s výškou. [12]

Méně častá metoda atomizace je elektrotermická, která se provádí v grafitové, wolframové nebo titanové pícce. Výhodou je vyšší citlivost než u plamene a dávkování malého množství vzorku. K atomizaci dochází postupným ohřevem květy průchodem elektrického proudu v atmosféře velmi čistého argonu. Využívá se například pro účely analýz biologických vzorků, zejména pro stanovení stopových koncentrací prvků, které se vyskytují v krvi a moči. [18]

Monochromátor je přístroj s rovinnou odrazovou mřížkou, který vymezuje ze spektra rezonanční čáru stanovovaného prvku. Princip, jak monochromátor funguje, je znázorněn na obr. 8. Polychromatické světlo prochází štěrbinou do monochromátoru, dopadne na zrcadlo C a následně se odrazí na mřížku D. Nakláněním mřížky D lze plynule měnit vlnovou délku. Poté se opět odrazí od zrcadla E a vychází štěrbinou, která určuje rozsah vlnových délek, které z monochromátoru vystupují. [12]



Obr. 8 Schéma monochromátoru [21]

K detekci toků záření se využívá fotonásobič, který vyniká vysokou citlivostí (190-900 nm) a nízkou časovou konstantou. Fotoproud je nutno zesílit pomocí zesilovače, který se nachází za fotonásobičem a následně je tento proud změřen v přístroji. Výsledky jsou zaznamenány v analogové nebo v digitální formě. [12]

Při samotné analýze je nutno změřit podíl světelných toků, které propouští plamen samotný a také plamen s analyzovaným vzorkem. Je to z důvodu možné chyby v měření, jelikož záření analyzovaného vzorku v plameni mnohdy bývá intenzivnější než záření výbojky s dutou katodou. Tento problém lze odstranit modulací záření výbojky, které se provádí různými způsoby. Jedním z nich je zavedení kotouče s otvory mezi dutou katodu a plamen. Jako další možnost se jeví použití elektrické modulace, která funguje na principu napájení výbojky s dutou katodou střídavým proudem nebo periodickými impulsy. Zesilovač, který registruje záření výbojky s dutou katodou, však musí být rezonanční a jeho maximální zesilovací koeficient je nastaven na frekvenci, se kterou je modulováno záření výbojky s dutou katodou. [19]

2.2 Charakteristika prvků vybraných iontů

Těžké kovy, jako je měď a olovo, představují velký problém pro životní prostředí a také pro lidský organismus. Ionty těchto prvků se mohou v jisté míře vyskytovat v odpadních průmyslových vodách. Jako způsob odstranění těchto iontů se jeví sorpce na zeolity.

2.2.1 Měď

Měď je měkký a tažný kov s výbornou elektrickou a tepelnou vodivostí. V živých organismech je složkou řady enzymatických řetězců, také je nezbytná pro správný růst kostí a dalších tkání. V životním prostředí se měď vyskytuje přirozeně, zejména v nerostech. Příkladem je chalkopyrit CuFeS_2 či kuprit Cu_2O .

V nadměrném množství je měď vysoce toxická, zejména pro vodní organismy. Mezi nejzávažnější negativní účinky na lidský organismus patří poškození jater a ledvin, vznik anemie a extrémně vysoké dávky mohou způsobit i smrt.

Velkou mírou se do prostředí měď dostává i z antropogenních zdrojů. Zvýšené koncentrace mědi se nachází zejména u továren na zpracování mědi a také v oblastech, kde se měď těží. Běžně se využívá k výrobě elektrovodičů, mincí, střešních krytin a okapů a je součástí slitin, jako je bronz a mosaz. [23]

2.2.2 Olovo

Olovo je lesklý, kujný těžký kov přirozeně se vyskytující v zemské kůře. Lze jej nalézt v řadě minerálů a rud. Typickým příkladem olověné rudy je galenit PbS .

Všechny rozpustné sloučeniny olova jsou jedovaté a je řazeno mezi potenciálně karcinogenní prvky. Olovo může ovlivňovat krvetvorný a nervový systém. Je bioakumulativní, hromadí se v kostech, játrech a ledvinách.

Olovo má bohaté technické využití. Používá se na výrobu akumulátorů, je také součástí slitin. Výborně odolává korozi. Sloučeniny olova jsou hojně využívány také jako pigmenty. Do životního prostředí se dostává z průmyslu či z olovnatého benzinu, který je v České republice již zakázán. [22]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály a chemikálie

Pentahydrát síranu měďnatého p.a. – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Uhličitan olovnatý p.a. – $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$

Destilovaná voda

Zeolit 140714F – 0 h. promyto; 4 h. promyto; 20 h. promyto; 48 h. promyto

3.2 Použité přístroje a pomůcky

Běžné laboratorní sklo

Míchadlo

Analytické váhy – KERN ABJ 220-4NM

Elektrody – GRYF MAGIC XBC-K

Atomový absorpční spektrometr – GBC 933 AA, GBC Scientific Equipment Pty Ltd, Austrálie

3.3 Testované zeolity

Pro účely mé bakalářské práce byl použit zeolit 140714F, který byl syntetizován v rámci diplomové práce Jana Kattauera. Tento zeolit byl připraven ze dvou hlavních složek, odpadního kaolinitického jílu Blaná a sodného vodního skla. Kaolinitický jíl Blaná je jemně zrnitý sediment tvořený především jílovými minerály s významnou složkou kaolinu. Základní složky materiálu jsou především SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Sodné vodní sklo je složeno z SiO_2 , Na_2O a H_2O .

Testovala jsem typy zeolitů, které byly hydrotermálně ošetřeny při teplotě 130°C , konkrétně v hodinových intervalech: 4; 20 a 48 hodin a zeolit, který byl ponechán bez hydrotermálního ošetření. [6]

3.4 Použité postupy a metody

Níže uvedené postupy byly provedeny pro každý zásobní roztok jednotlivých iontů. Zásobní roztoky byly použity na přípravu testovacích roztoků. Testovací roztoky sloužily k

testování jednotlivých zeolitů, konkrétně jejich iontovýměnných vlastností. Samotný odběr vzorků byl prováděn vždy s mícháním i bez míchání.

3.4.1 Příprava zásobních roztoků

Zásobní roztoky $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$ byly připraveny ve 100 ml odměrných baňkách. Připravená koncentrace jednotlivých iontů v roztoku byla 10 g.l^{-1} . Přesné navážky vstupních látek a koncentrace jednotlivých iontů v roztoku jsou uvedeny v tab. 1.

Tab. 1 Přesné navážky vstupních látek a výsledná koncentrace iontů v roztoku

	Navážka m [g]	Koncentrace iontů c [g.l^{-1}]
Zásobní roztok Cu^{2+}	3,9411	10,0282
Zásobní roztok Pb^{2+}	1,5792	9,9748

3.4.2 Příprava testovacích roztoků a spuštění programu XBS

Testovací roztok byl připraven v kádince naplněné 600 ml destilované vody a 5 ml zásobního roztoku. Druhým krokem bylo ponoření elektrod měřících konduktivitu a redoxní potenciál. Následně byl spuštěn program XBC v počítači, který tyto hodnoty veličin vyhodnocoval. Díky elektrodám byly sledovány průběžné podmínky jednotlivých pokusů. Teoretická koncentrace iontů Cu^{2+} v testovacím roztoku je $0,0836 \text{ g.l}^{-1}$. Teoretická koncentrace iontů Pb^{2+} v testovacím roztoku je $0,0831 \text{ g.l}^{-1}$.

3.4.3 Odběr vzorků

Po spuštění programu XBC byl nejprve odebrán nultý vzorek, po 45 sekundách bylo přidáno 0,25 g zeolitu. Ve 2, 4, 10, 15, 30 minutách a následně po delším časovém intervalu (24 h.) bylo odebíráno 5 ml vzorků do zkumavek. Přesné navážky zeolitů jsou uvedeny v tab. 2 a tab. 3.

Tab. 2 Přesné navážky zeolitů pro roztok Cu^{2+}

Doba hydrotermální ošetření		Zeolit m [g]
0 hodin promyto	S mícháním	0,2796
	Bez míchání	0,2469
4 hodiny promyto	S mícháním	0,2555
	Bez míchání	0,2444
20 hodin promyto	S mícháním	0,2452
	Bez míchání	0,2457
48 hodin promyto	S mícháním	0,2426
	Bez míchání	0,2521

Tab. 3 Přesné navážky zeolitů pro roztok Pb^{2+}

Doba hydrotermální ošetření		Zeolit m [g]
0 hodin promyto	S mícháním	0,2520
	Bez míchání	0,2515
4 hodiny promyto	S mícháním	0,2551
	Bez míchání	0,2512
20 hodin promyto	S mícháním	0,2490
	Bez míchání	0,2447
48 hodin promyto	S mícháním	0,2486
	Bez míchání	0,2517

3.4.4 Nastavení atomového absorpčního spektrometru

Nejprve bylo nutné vytvořit metodu pro daný prvek pro měření na atomovém absorpčním spektrometru.

Údaje pro měření pro jednotlivé prvky jsou uvedeny v tab. 4.

Tab. 4 Údaje pro vytvoření měřicí aplikace

Prvek	Cu	Pb
Žhavicí proud výbojky	5 mA	5 mA
Vlnová délka	222,6 nm	240,5 nm
Šířka štěrbin	1 nm	0,5 nm
Výška štěrbin	normal	normal
Způsob měření	integrace	integrace
Délka odečtu jedné repliky	3,0 s	3,0 s
Časová konstanta detektoru	0,4 ms	0,4 ms
Počet replik měření	5	5
Vyhodnocení kalibrační závislosti	Lineární, metoda nejmenších čtverců	Lineární, metoda nejmenších čtverců
Koncentrační jednotky	$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$
Počet desetinných míst	3	3

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

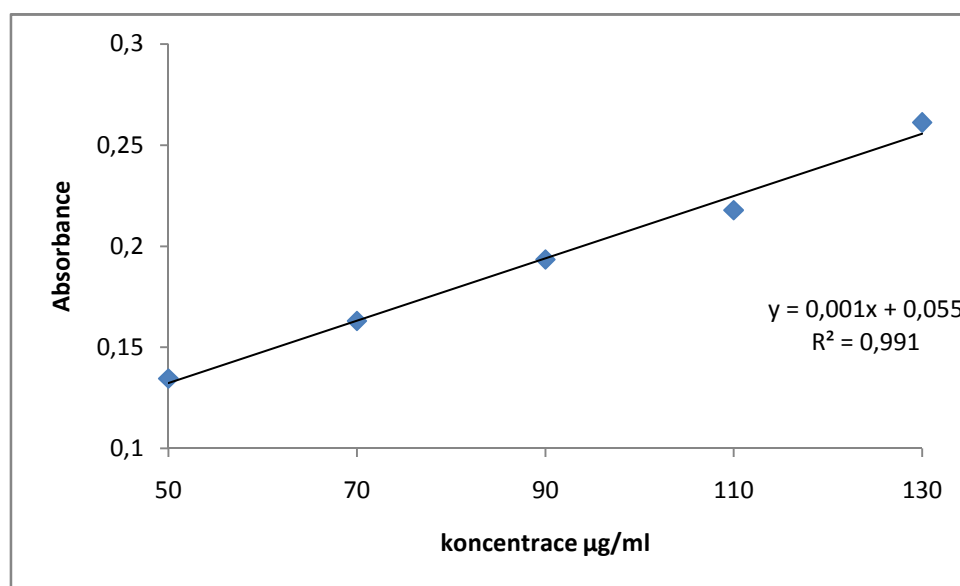
4.1 Optimalizace podmínek měření koncentrace

Optimalizace podmínek měření na atomovém absorpčním spektrometru byla provedena následně. Nejprve byla nastavena poloha výbojky s dutou katodou, kde pro prvek mědi byla výsledná hodnota EHT 306, což odpovídá napětí na fotonásobiči a pro olovo byla hodnota EHT 283,3. Následně se hledala optimální vertikální poloha hořáku, pomocí stupnice 0-10. Ta byla nalezena pro měď na 3. dílku stupnice a na 6. dílku stupnice pro olovo. Nakonec se upravilo přesné složení plamene. Neoptimálnější pro měď se jevil 2. dílek stupnice rotametru a pro olovo 2,5. dílek rotametru. Těmto odpovídá poměrně silně oxidační nesvítivý plamen s přebytkem vzduchu.

4.2 Kalibrace atomového absorpčního spektrometru

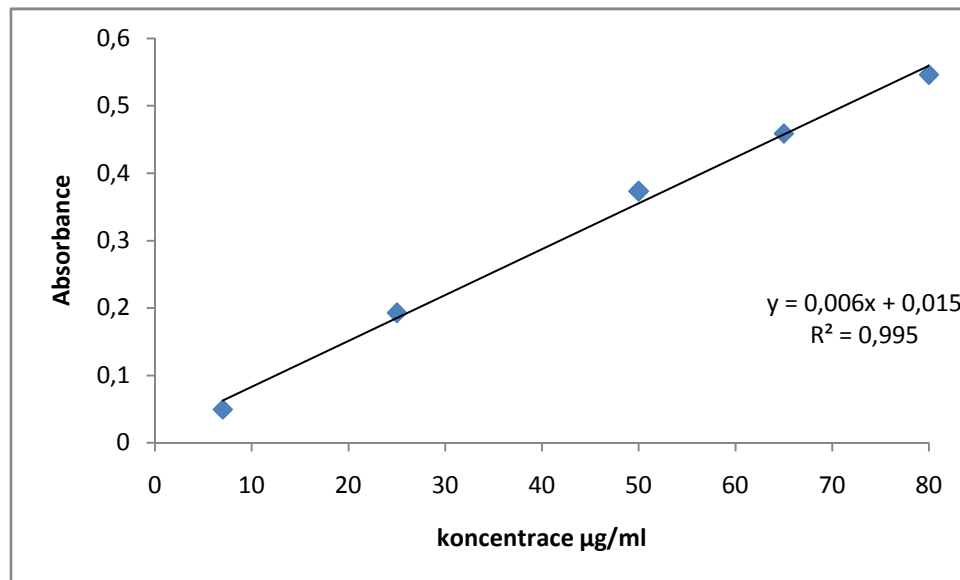
Kalibrace byla provedena pomocí zásobních roztoků $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$. Zásobní roztoky bylo nutno 10x naředit, aby dosáhly koncentrace $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$. Výchozí zásobní roztoky by totiž byly pro přípravu kalibračních roztoků příliš koncentrované.

Pro stanovení koncentrace Cu se kalibrační roztoky o objemu 100 ml připravily v koncentracích $50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, $70 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, $90 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, $110 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, $130 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Výsledná kalibrační křivka je uvedena na obr. 9.



Obr. 9 Kalibrační závislost koncentrace na absorbanci pro stanovení Cu

Pro stanovení koncentrace Pb se kalibrační roztoky o objemu 100 ml připravily v koncentracích $7 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, $25 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, $50 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, $65 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, $80 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Výsledná kalibrační křivka je uvedena na obr. 10.



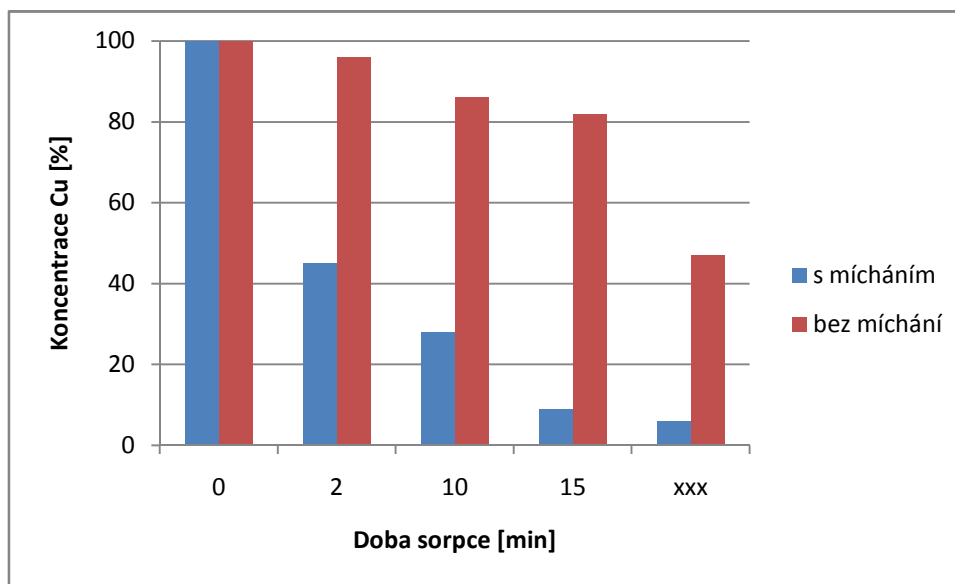
Obr. 10 Kalibrační závislost koncentrace na absorbanci pro stanovení Pb

Z obr. 9 a 10 je jasně vidět lineární závislost odezvy detektoru na koncentraci kalibračního roztoku.

4.3 Kinetika sorpce

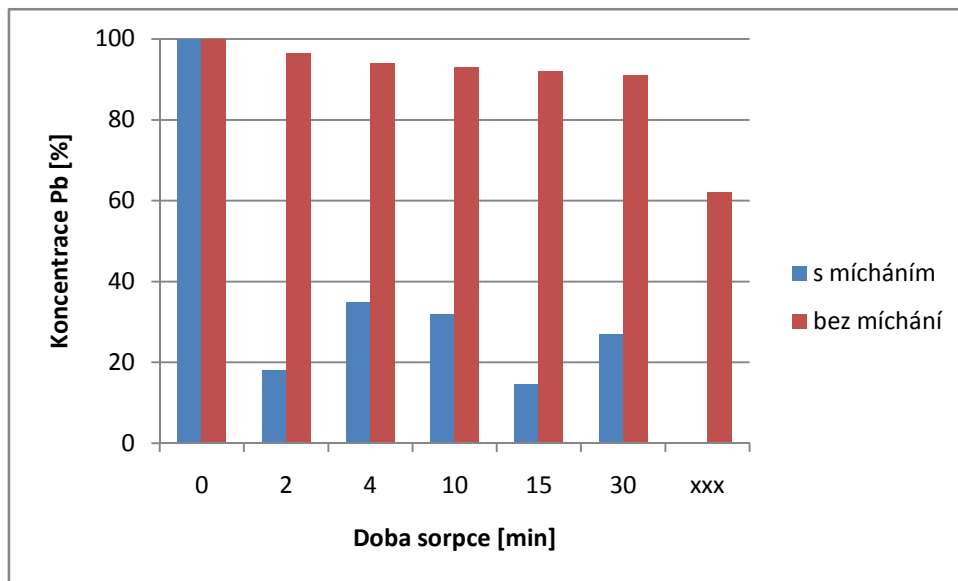
Časové průběhy koncentračních změn jednotlivých prvků v roztoku jsou znázorněny na obrázcích níže. Je porovnáváno zachycení jednotlivých prvků různými zeolity v míchaném roztoku a v roztoku bez míchání. Koncentrace je v grafech vyjádřena procentuálně, tudíž v čase 0 je vždy 100%. Časy posledního odběru (xxx) jsou upřesněny pod obrázky v tab. 5, 6, 7, 8, jelikož při jednotlivých měřeních byly vždy rozdílné. Přesné koncentrace byly zjištěny pomocí atomového absorpčního spektrometru a jsou uvedeny v příloze.

4.3.1 Zeolit 0 h. promyto



Obr. 11 Zeolit 0 h. promyto – Změna koncentrace Cu v čase experimentu

Na obr. 11 je zobrazena změna koncentrace Cu v závislosti na čase, konkrétně pro experiment, ve kterém byl použit zeolit, který nebyl hydrotermálně ošetřen. Z obrázku lze jasně vidět, že sorpce Cu na zeolity probíhá podstatně rychleji a efektivněji v přítomnosti míchání. Je to patrné už po 2 minutách měření, kdy koncentrace Cu v roztoku, který byl míchán, klesla na méně než polovinu původní hodnoty. V stejném čase však koncentrace Cu v nemíchaném roztoku byla téměř shodná s počáteční koncentrací, klesla o pouhé 4%. Při tomto odběru však byla zaznamenána chyba, konkrétně u vzorků s mícháním. Jelikož použité zeolity v roztoku jsou jemně rozptýlené částice, při odběru vzorku z roztoku, který byl míchán, bylo nemožné odebrat pouze roztok bez přítomnosti zeolitu. Ve zkumavkách jsem taktéž pozorovala drobné částičky zeolitu. To se projevilo i ve výsledcích, jelikož zeolit ve zkumavkách dále sorboval Cu a ovlivnil tak koncentraci Cu v roztoku. Na obrázku lze vidět, že koncentrace Cu v roztoku s mícháním po nejdelší době sorpce, tj. 18 hodin a 49 minut, klesla na 10 % z počáteční hodnoty, zatímco v roztoku bez míchání byla koncentrace Cu po 27 hodinách na 48% hodnotě v porovnání s výchozí hodnotou.



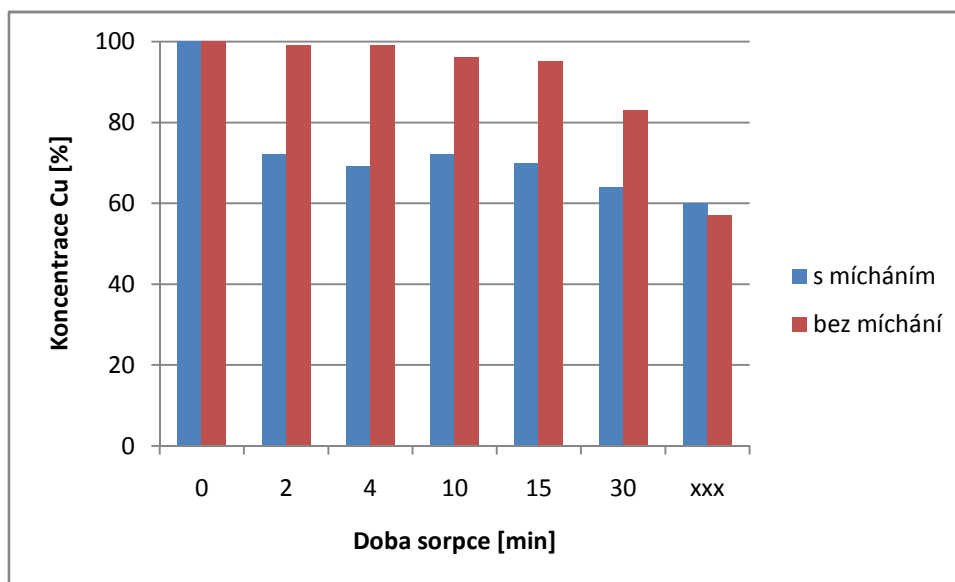
Obr. 12 Zeolit 0 h. promyto – Změna koncentrace Pb v čase experimentu

Na obr. 12 je zobrazena změna koncentrace Pb v závislosti na čase, konkrétně pro experiment, ve kterém byl použit zeolit, který nebyl hydrotermálně ošetřen. U míchaného roztoku si lze všimnout výrazného poklesu koncentrace Pb už po 2 minutách sorpce, a to na hodnotu pod 20% z počáteční hodnoty. Do 30 minut od začátku sorpce nelze jasně určit klesající trend hodnot koncentrace. Poslední odběr u míchaného roztoku byl proveden po 22 hodinách a koncentrace klesla na 0,25% z počáteční hodnoty. Tyto hodnoty jsou však zkreslené, jelikož při odběrech se do zkumavek s roztokem zaneslo i menší množství zeolitu, který dále vylučoval ionty z roztoku. U nemíchaného roztoku lze jasně vidět, že koncentrace neklesla na méně než 60% z počáteční hodnoty ani po 21 hodinách sorpce.

Tab. 5 Zeolit 0 h. promyto – Čas posledního odběru

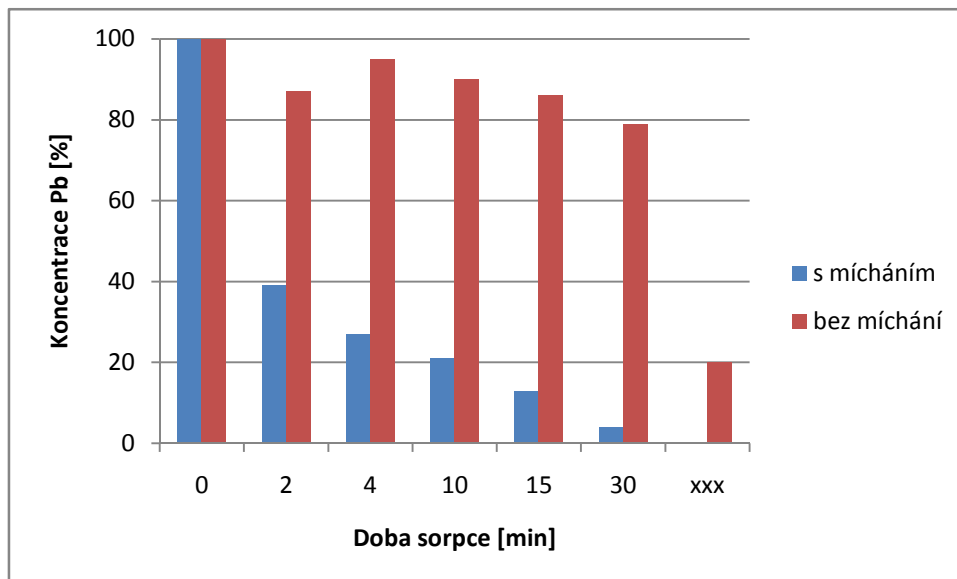
Stanovovaný prvek		xxx t [h]
Cu	S mícháním	19
	Bez míchání	27
Pb	S mícháním	22
	Bez míchání	21

4.3.2 Zeolit 4 h. promyto



Obr. 13 Zeolit 4 h. promyto – Změna koncentrace Cu v čase experimentu

Na obr. 13 je zobrazena změna koncentrace Cu v závislosti na čase, konkrétně pro experiment, ve kterém byl použit zeolit, který byl hydrotermálně ošetřen po dobu 4 hodin. Z obrázku je patrné, že úbytek koncentrace je rychlejší v přítomnosti míchání. Po celou dobu měření se koncentrace u vzorků z míchaného roztoku měnila minimálně. U vzorků z nemíchaného roztoku lze pozorovat téměř konstantní koncentraci v prvních 15 minutách sorpce. Až po delším časovém intervalu je jasně patrný větší úbytek koncentrace. Poslední odběr v míchaném roztoku byl proveden po 22 hodinách a v nemíchaném roztoku po 71 hodinách. Koncentrace Cu v roztoku v těchto značně rozdílných dobách byla přibližně stejná. Dostala se na přibližně 60% hodnotu z výchozí koncentrace u obou experimentů.



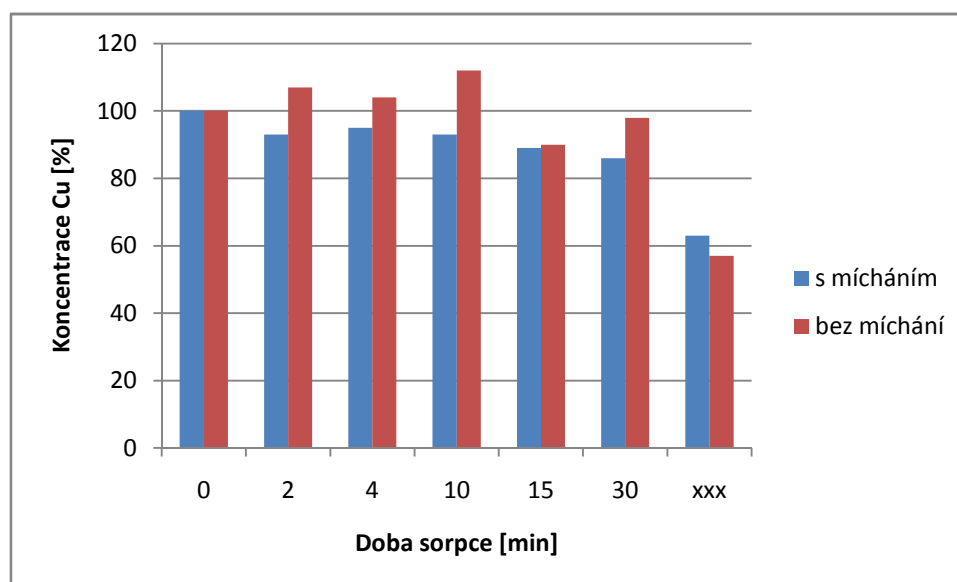
Obr. 14 Zeolit 4 h. promyto – Změna koncentrace Pb v čase experimentu

Na obr. 14 je zobrazena změna koncentrace Pb v závislosti na čase, konkrétně pro experiment, ve kterém byl použit zeolit, který byl hydrotermálně ošetřen po dobu 4 hodin. V tomto případě je na první pohled vidět, že hraje extrémní roli, zda byl roztok míchán, či nemíchán. Koncentrace Pb v těchto zkumavkách klesla na hodnoty pod 40% z výchozí hodnoty už po 2 minutách sorpce. V roztoku, kde zeolit nebyl míchán, koncentrace klesla na 20% z výchozí hodnoty. Stalo se tak však až po delším časovém intervalu, konkrétně po 70 hodinách.

Tab. 6 Zeolit 4 h. promyto – Čas posledního odběru

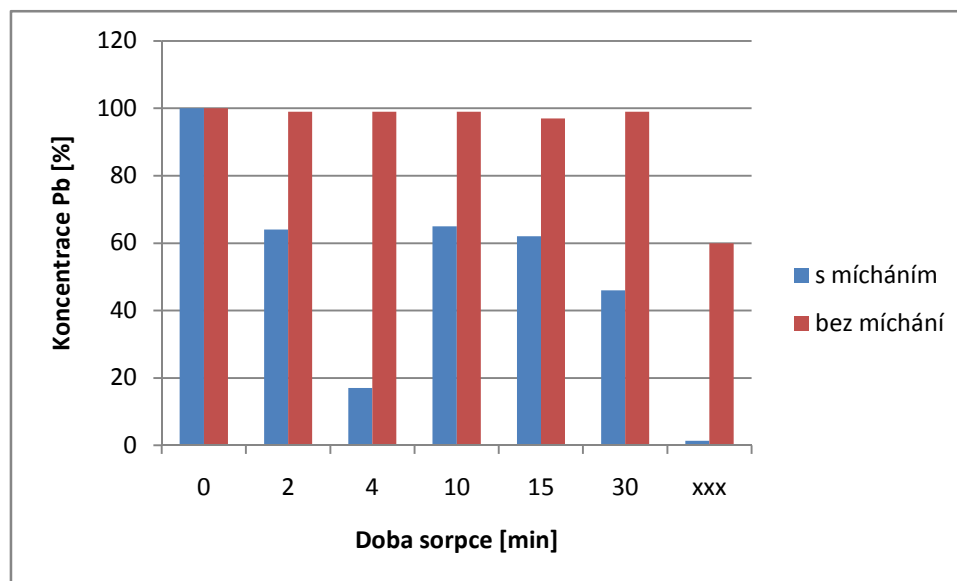
Stanovovaný prvek		xxx t [h]
Cu	S mícháním	22
	Bez míchání	71
Pb	S mícháním	29
	Bez míchání	70

4.3.3 Zeolit 20 h. promyto



Obr. 15 Zeolit 20 h. promyto – Změna koncentrace Cu v čase experimentu

Na obr. 15 je zobrazena změna koncentrace Cu v závislosti na čase, konkrétně pro experiment, ve kterém byl použit zeolit, který byl hydrotermálně ošetřen po dobu 20 hodin. V tomto grafu lze postřehnout výkyvy koncentrací Cu v roztoku, který nebyl míchán. Hodnoty koncentrací by měly mít klesající trend, to se však nestalo. Důvodem je nejspíše to, že odběry byly prováděny z různých míst roztoku. Jelikož zeolit nebyl promícháván, sorpce Cu mohla probíhat nerovnoměrně v celém roztoku. Opět lze sledovat, že zeolity sorbují Cu mnohem rychleji, pokud jsou v roztoku míchány. Sorpce však není dostatečná ani po delším časovém intervalu, koncentrace Cu v roztoku neklesla ani na polovinu své počáteční hodnoty.



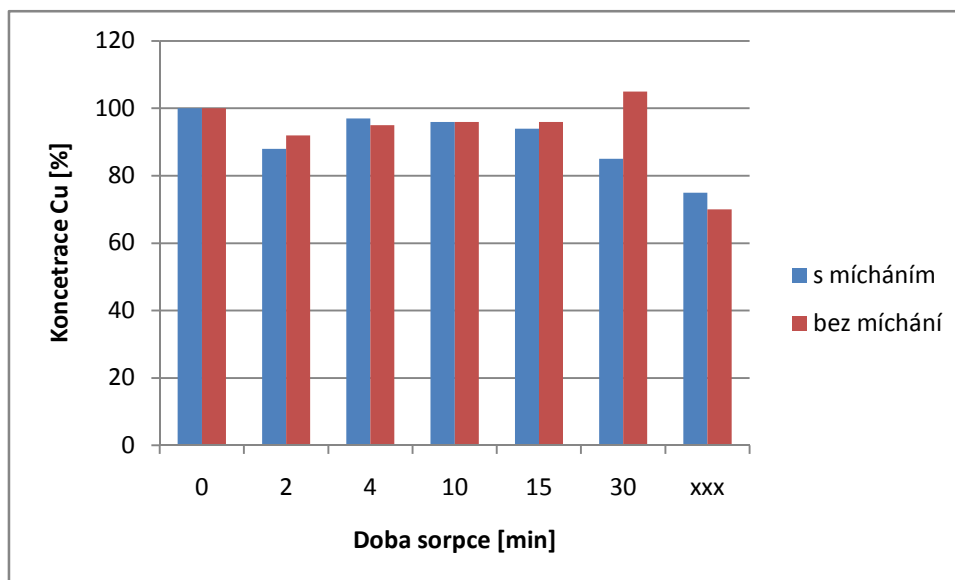
Obr. 16 Zeolit 20 h. promyto – Změna koncentrace Pb v čase experimentu

Na obr. 16 zobrazena změna koncentrace Pb v závislosti na čase, konkrétně pro experiment, ve kterém byl použit zeolit, který byl hydrotermálně ošetřen po dobu 20 hodin. Tento zeolit není vhodný pro vychytávání iontu Pb v roztoku, který není míchán. Koncentrace po 22 hodinách klesla na 60% z počáteční hodnoty koncentrace. jasně vidět klesající trend hodnot koncentrací. Důvodem je nalezení větších částic zeolitu v zkumavce, ve které byl odběr po 4 minutě sorpce. V tomto odběru klesla koncentrace pod 20%. Pokud by tato hodnota byla vyloučena, lze vidět, že koncentrace se příliš neměnila. Poslední odběr z míchaného roztoku byl proveden po 26 hodinách a koncentrace klesla na 1% z počáteční hodnoty. Opět však v této zkumavce bylo pozorováno malé množství zeolitu, takže konečná koncentrace není vypovídající.

Tab. 7 Zeolit 20 h. promyto – Čas posledního odběru

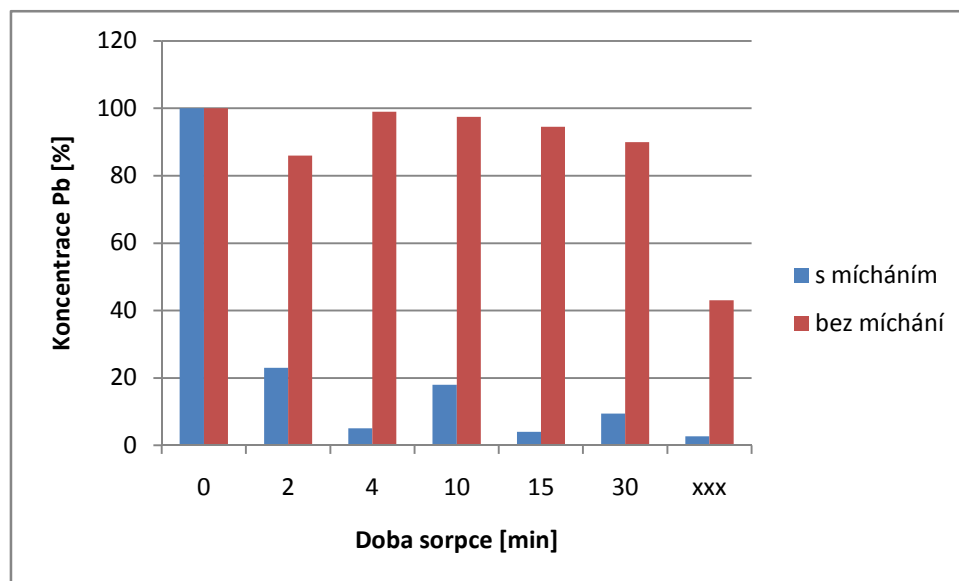
Stanovovaný prvek		xxx t [h]
Cu	S mícháním	26
	Bez míchání	22
Pb	S mícháním	26
	Bez míchání	22

4.3.4 Zeolit 48 h. promyto



Obr. 17 Zeolit 48 h. promyto – Změna koncentrace Cu v čase experimentu

Na obr. 17 je zobrazena změna koncentrace Cu v závislosti na čase, konkrétně pro experiment, ve kterém byl použit zeolit, který byl hydrotermálně ošetřen po dobu 48 hodin. Na první pohled je patrné, že při tomto experimentu nemělo velký vliv, zda byl zeolit v roztoku míchán, či nikoli. Koncentrace na konci experimentu, konkrétně u míchaného zeolitu po 25 hodinách a u nemíchaného zeolitu po 21 hodinách, klesla v obou případech na přibližně 70% z výchozí hodnoty. Lze tedy odvodit, že tento zeolit není vhodný pro vychytávání Cu z roztoku.



Obr. 18 Zeolit 48 h. promyto – Změna koncentrace Pb v čase experimentu

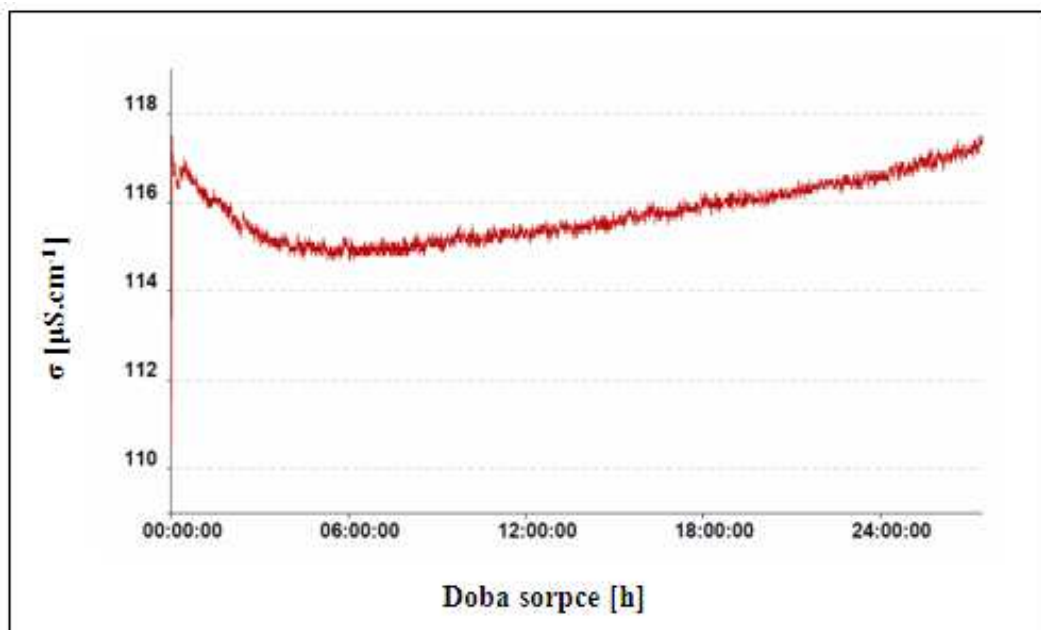
Na obr. 18 je zobrazena změna koncentrace Pb v závislosti na čase, konkrétně pro experiment, ve kterém byl použit zeolit, který byl hydrotermálně ošetřen po dobu 48 hodin. Z obrázku je patrné, že i zde má významný vliv na vychytávání iontů Pb míchání roztoku. Zeolity nejsou příliš efektivní v roztoku, který není míchán. Po dobu 30 minut od začátku pokusu se koncentrace výrazně neměnila. Drobné rozdíly koncentrací po tomto čas mohlo způsobit nerovnoměrné rozmístění zeolitu na dně a různé místa odběru vzorku. Konečný odběr byl proveden po 27 hodinách a koncentrace klesla na 43% z počáteční hodnoty koncentrace. Efektivnější je využití zeolitů v míchaném roztoku. Zde se však opět projevila chyba nevhodného odběru vzorků. Do zkumavek se dostalo nepatrné množství zeolitu, který mohl dále vychytávat ionty Pb z roztoku. To má za důsledek tak nízké koncentrace Pb v roztoku už po 2 minutách sorpce.

Tab. 8 Zeolit 48 h. promyto – Čas posledního odběru

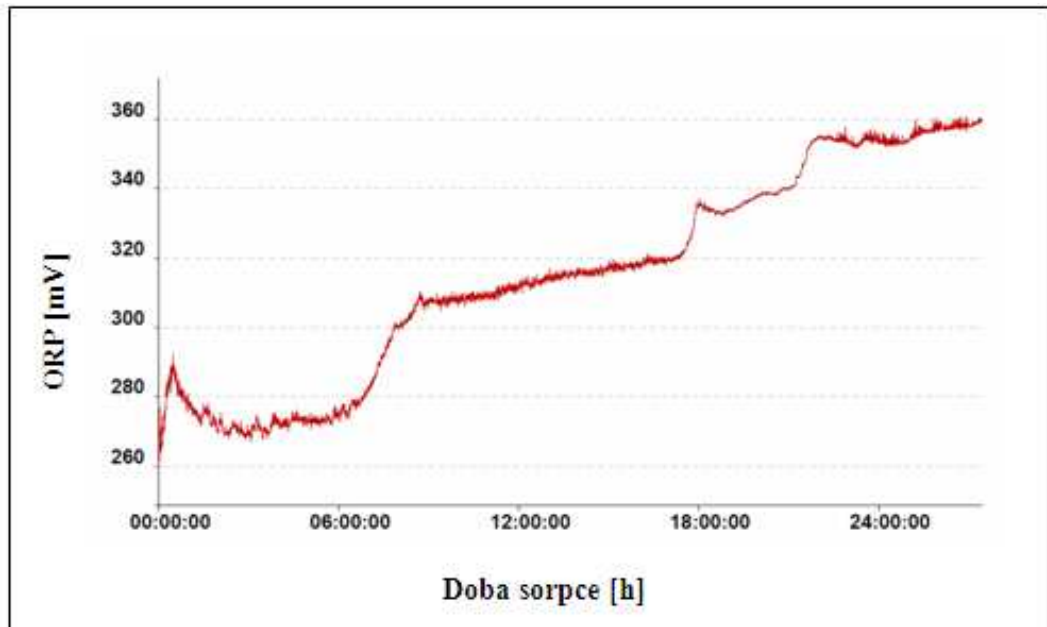
Stanovovaný prvek		xxx t [h]
Cu	S mícháním	25
	Bez míchání	21
Pb	S mícháním	43
	Bez míchání	27

4.4 Měření podmínky v roztoku

V průběhu sorpce iontů zeolity byla pomocí elektrod měřena konduktivita a redoxní potenciál roztoku. Jako příklad je na obr. 19 zobrazena změna konduktivity roztoku a na obr. 20 změna redoxního potenciálu roztoku v průběhu sorpce iontů mědi zeolitem, který nebyl hydrotermálně ošetřen. Časové průběhy hodnot těchto veličin byly pro všechna měření téměř totožné. Závěrem lze tedy konstatovat, že konduktivita a redoxní potenciál nemají významný vliv na průběh sorpce iontů zeolity.



Obr. 19 Změna konduktivity roztoku v průběhu sorpce



Obr. 20 Změna redoxního potenciálu roztoku v průběhu sorpce

ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo zjistit, do jaké míry jsou studované zeolity schopny na sebe sorbovat některé ionty. Z pohledu životního prostředí by bylo velmi výhodné, pokud by zeolity připraveny z odpadních materiálů měly vysokou selektivitu pro některé ionty. Praktický význam této vlastnosti zeolitů by spočíval především v minimalizaci odpadů a ve využití těchto zeolitů například při čištění vod.

Pro studium iontovýměnných vlastností byli vybrány ionty mědi a olova. Důvodem byla toxicita těchto těžkých kovů v životním prostředí.

Zeolity byly testovány v míchaných i nemíchaných roztocích. Účelem bylo zjistit, zda má na rychlost sorpce vliv míchání roztoku. Na základě výsledků lze jasně určit, že zeolity, které sorbovaly ionty olova v míchaném roztoku, byly mnohem efektivnější. Na rozdíl od toho u iontů mědi míchání roztoku nemělo podstatný vliv na účinnost sorpce.

Naměřené koncentrace v jednotlivých časech z míchaných roztoků však nejsou příliš přesné. Do zkumavek bylo téměř vždy zaneseno viditelné množství zeolitu. Důvodem je, že zeolity byly v roztocích ve formě prášku a drobných zrn. Odběr těchto vzorků byl prováděn pomocí pipety a tak bylo téměř nemožné odebrat pouze roztok. Zeolity tedy mohly po dobu, než byly veškeré vzorky změřeny na atomovém absorpčním spektrometru, dále sorbovat ionty ze vzorků ve zkumavkách. Otázkou však zůstává, do jaké míry ovlivnily výsledky právě zeolity obsažené ve vzorcích, které byly odebrány z míchaných roztoků.

U nemíchaných roztoků byl odběr prováděn z různých částí roztoku. Tento způsob odběru se také nepatrně projevil ve výsledcích. Zeolit byl nerovnoměrně rozprostřen u dna, takže sorpce mohla být v určitých místech intenzivnější. Viditelné je to zejména na Obrázku č. 17. Koncentrace v závislosti na čase neměla v prvních 30 minutách jasně klesající trend.

V budoucnu je naplánováno další testování těchto zeolitů a jejich iontovýměnných vlastností pro jiné ionty. Tyto chyby způsobené při odběrech z míchaných roztoků by měly být při dalších pokusech odstraněny. Jako možné řešení se nabízí filtrace jednotlivých odebraných vzorků. Filtrační papír by zachytil veškeré zeolity a nijak neovlivnil složení roztoku či dobu sorpce.

Obecně lze však říci, že tyto zeolity sorbují olovo v porovnání s mědí mnohem efektivněji. V roztocích obsahující měď koncentrace v přítomnosti zeolitu po delším časovém intervalu, což bylo přibližně 24 hodin, neklesla pod 50% počáteční hodnoty. Jedinou výjimkou byl

zeolit, který nebyl hydrotermálně ošetřen. Ten z míchaného roztoku obsahující ionty mědi vychytil téměř všechny ionty.

Účinnost sorpce v roztoku obsahující olovo byla podstatně vyšší zejména při srovnání olova a mědi v míchaném roztoku. V odběrech provedených po delším časovém intervalu (24 hodin) atomový absorpční spektrometr nezaznamenal téměř žádnou koncentraci Pb v roztoku.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ČAPEK, L., et al. Využití zeolitů a mesoporézních materiálů v heterogenních katalytických reakcích. *Chemmagazín* [online]. Pardubice, 2011, roč. 21, č. 4 [cit. 2015-12-11]. Dostupné z: http://www.chemmagazin.cz/userdata/chemmagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XXI_4_c11.pdf
- [2] BRYCH, Pavel. Zeolity. [online]. [cit. 2015-12-11] Dostupné z: <http://zeolity.brych.cz/zeolity.php>
- [3] KOŠOVÁ, G. Úloha anorganických a organických látek při syntéze zeolitů. *Chemické listy*, 2005, vol. 99, s. 411-420, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky. [online]. [cit. 2015-12-11]. Dostupné z http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005_06_411-420.pdf
- [4] ČEJKA, J., ŽILKOVÁ, N. Syntéza a struktura zeolitů. *Chemické listy*, 2000, vol. 94, s. 278-287, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky. [online]. [cit. 2015-12-11]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2000-PDF/05-PDF/278-287.pdf>
- [5] ROUSKOVÁ, Jana. *Vlastnosti zeolitů a jejich uplatnění ve stavebních pojivech*. Brno, 2014. 52 s. Bakalářská práce. VUT v Brně. [online]. [cit. 2016-03-18]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=88944
- [6] KATTAUER, Jan. *Příprava a charakterizace zeolitů z odpadních kaolínů*. Zlín, 2015. 66 s. Diplomová práce. UTB ve Zlíně.
- [7] ČERMÁK, Jan. *Mikroporézní materiály v organické chemii*. Hradec Králové, 2009. 88 s. Diplomová práce. Univerzita Hradec Králové. [online]. [cit. 2016-03-18]. Dostupné z: file:///C:/Documents%20and%20Settings/Administrator/Dokumenty/Downloads/RPTX_2012_2_11310_0_405241_0_139384.pdf
- [8] PINKAS, J., CHROMÁ, M., Úloha 2. Příprava zeolitu X. Brno. MU Brno. [online]. [cit. 2016-03-18] Dostupné z: http://www.sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha2_zeolitX.pdf

- [9] POLÁŠKOVÁ, Hana. *Obvazové materiály na bázi zeolitu a jeho kompozitů*. Brno. 2009. 50 s. Bakalářská práce. MUNI. [online]. [cit. 2016-03-18]. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/211545/prif_b/bakalarska_prace.pdf
- [10] JACOBS, P.A. *Introduction to zeolite science and practice*. 2nd compl. rev. and expanded ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2001. *Studies in surface science and catalysis*, 137. s. 467 – 518. ISBN 0-444-82421-9.
- [11] AUERBACH, Scott M., Kathleen A. CARRADO a Prabir K. DUTTA. *Handbook of zeolite science and technology*. New York: M. Dekker, c2003. s. 12. ISBN 0824740203.
- [12] MESTEK, O., KAŇA, A. *Atomová absorpční spektrometrie*. Ústav analytické chemie VŠCHT Praha. [online]. [cit. 2016-03-20]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/AAS.pdf>
- [13] VELEBIL, Dalibor. *Stilbit*. [online]. [cit. 2016-03-20]. Dostupné z: <http://www.velebil.net/mineraly/stilbit>
- [14] SHERMAN, J. D. *Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1999, 96 (7), 3471-3478. DOI: 10.1073/pnas.96.7.3471. ISSN 0027-8424. [online]. [cit. 2016-03-26]. Dostupné z: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.96.7.3471>
- [15] VOHLÍDAL, J. *Syntéza zeolitů*. Univerzita Karlova v Praze. [online]. [cit. 2016-03-26] Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/~vohlidal/Prum.Chem.zeolity.pdf>
- [16] U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral commodity summaries*. 2016, s. 191. [online]. [cit. 2016-02-28]. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>.
- [17] INGLEZAKIS, V. J., ZORPAS Antonis A. *Handbook of natural zeolites*. Oak Park, Ill.: Bentham Science, 2012. ISBN 978-1-60805-446-6
- [18] SPĚVÁČKOVÁ V., KNOTKOVÁ J. *Prvková analýza klinických materiálů – aplikace elektrotermické atomové absorpční spektrometrie* *Chemické listy*, 1998, vol. 92, s. 287-293, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky. [online]. [cit. 2015-12-11]. Dostupné z http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998_04_287-293.pdf
- [19] ZAJDĚL, A. N. *Spektrální analýza*. Praha: SNTL, 1970.
- [21] Dostupný pod licencí GNU Free Documentation License na www: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Czerny-turner.png>. [cit. 2015-12-11]

- [22] Periodická tabulka. Chemické prvky. © 2009-2016 [online]. [cit. 2016-03-07].
Dostupné: <http://www.prvky.com/82.html>
- [23] Periodická tabulka. Chemické prvky. © 2009-2016 [online]. [cit. 2016-03-07].
Dostupné: <http://www.prvky.com/29.html>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Struktura tetraedru [3]	12
Obr. 2 Druhotné stavební jednotky pro tvorbu zeolitů [3]	13
Obr. 3 Strukturální modely zeolitů (a) sodalitová jednotka, (b) zeolit typu A, (c) zeolit typu X, Y [9]	13
Obr. 4 Výměna Na/K v zeolitu ZSM-5 [10].....	15
Obr. 5 Výměna Na/Li v zeolitu P [10].....	15
Obr. 6 Průběh krystalizace v závislosti na teplotě a čase [15].....	17
Obr. 7 Zabudování kationtů do oblasti dvou protínajících se kanálů [3]	18
Obr. 8 Schéma monochromátoru [21]	22
Obr. 9 Kalibrační závislost koncentrace na absorbanci pro stanovení Cu.....	30
Obr. 10 Kalibrační závislost koncentrace na absorbanci pro stanovení Pb.....	31
Obr. 11 Zeolit 0 h. promyto – Změna koncentrace Cu v čase experimentu	32
Obr. 12 Zeolit 0 h. promyto – Změna koncentrace Pb v čase experimentu.....	33
Obr. 13 Zeolit 4 h. promyto – Změna koncentrace Cu v čase experimentu	34
Obr. 14 Zeolit 4 h. promyto – Změna koncentrace Pb v čase experimentu.....	35
Obr. 15 Zeolit 20 h. promyto – Změna koncentrace Cu v čase experimentu	36
Obr. 16 Zeolit 20 h. promyto – Změna koncentrace Pb v čase experimentu.....	37
Obr. 17 Zeolit 48 h. promyto – Změna koncentrace Cu v čase experimentu	38
Obr. 18 Zeolit 48 h. promyto – Změna koncentrace Pb v čase experimentu.....	39
Obr. 19 Změna konduktivity roztoku v průběhu sorpce	40
Obr. 20 Změna redoxního potenciálu roztoku v průběhu sorpce	41

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Přesné navážky vstupních látek a výsledná koncentrace iontů v roztoku	27
Tab. 2 Přesné navážky zeolitů pro roztok Cu^{2+}	28
Tab. 3 Přesné navážky zeolitů pro roztok Pb^{2+}	28
Tab. 4 Údaje pro vytvoření měřicí aplikace	29
Tab. 5 Zeolit 0 h. promyto – Čas posledního odběru	34
Tab. 6 Zeolit 4 h. promyto – Čas posledního odběru	36
Tab. 7 Zeolit 20 h. promyto – Čas posledního odběru	38
Tab. 8 Zeolit 48 h. promyto – Čas posledního odběru	40
Tab. 9 Koncentrace mědi v roztoku v jednotlivých časech – zeolit 0 h. promyto.....	50
Tab. 10 Koncentrace mědi v roztoku v jednotlivých časech – zeolit 4 h. promyto.....	50
Tab. 11 Koncentrace mědi v roztoku v jednotlivých časech – zeolit 20 h. promyto.....	51
Tab. 12 Koncentrace mědi v roztoku v jednotlivých časech – zeolit 48 h. promyto.....	51
Tab. 13 Koncentrace olova v roztoku v jednotlivých časech – zeolit 0 h. promyto.....	52
Tab. 14 Koncentrace olova v roztoku v jednotlivých časech – zeolit 4 h. promyto.....	52
Tab. 15 Koncentrace olova v roztoku v jednotlivých časech – zeolit 20 h. promyto.....	53
Tab. 16 Koncentrace olova v roztoku v jednotlivých časech – zeolit 48 h. promyto.....	53

SEZNAM PŘÍLOH

P I Tabulky koncentrací jednotlivých iontů v roztoku

PŘÍLOHA P I: TABULKY KONCENTRACÍ JEDNOTLIVÝCH IONTŮ V ROZTOKU

Tab. 9 Koncentrace mědi v roztoku v jednotlivých časech – zeolit 0 h. promyto

Doba sorpce	S mícháním c [$\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$]	Doba sorpce	Bez míchání c [$\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$]
0 min.	83,612	0 min.	84,211
2 min.	37,797	2 min.	80,822
10 min.	23,661	10 min.	72,199
15 min.	7,922	15 min.	68,934
19 h	5,152	27 h	39,252

Tab. 10 Koncentrace mědi v roztoku v jednotlivých časech – zeolit 4 h. promyto

Doba sorpce	S mícháním c [$\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$]	Doba sorpce	Bez míchání c [$\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$]
0 min.	78,187	0 min.	106,640
2 min.	56,462	2 min.	106,068
4 min.	54,682	4 min.	105,480
10 min.	56,774	10 min.	103,243
15 min.	54,597	15 min.	101,204
30 min.	50,373	30 min.	89,186
22 h	47,659	71 h	60,810

Tab. 11 Koncentrace mědi v roztoku v jednotlivých časech – zeolit 20 h. promyto

Doba sorpce	S mícháním c [$\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$]	Doba sorpce	Bez míchání c [$\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$]
0 min.	79,258	0 min.	98,881
2 min.	74,046	2 min.	105,733
4 min.	76,033	4 min.	103,329
10 min.	74,075	10 min.	110,784
15 min.	70,884	15 min.	89,436
30 min.	68,786	30 min.	96,868
26 h	50,112	22 h	55,939

Tab. 12 Koncentrace mědi v roztoku v jednotlivých časech – zeolit 48 h. promyto

Doba sorpce	S mícháním c [$\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$]	Doba sorpce	Bez míchání c [$\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$]
0 min.	78,602	0 min.	93,935
2 min.	68,813	2 min.	86,731
4 min.	76,268	4 min.	89,587
10 min.	75,106	10 min.	90,658
15 min.	73,658	15 min.	90,279
30 min.	66,682	30 min.	98,355
25 h	59,046	21 h	65,591

Tab. 13 Koncentrace olova v roztoku v jednotlivých časech – zeolit 0 h. promyto

Doba sorpce	S mícháním c [$\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$]	Doba sorpce	Bez míchání c [$\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$]
0 min.	78,802	0 min.	86,811
2 min.	14,254	2 min.	83,817
4 min.	27,724	4 min.	79,857
10 min.	25,300	10 min.	80,719
15 min.	11,516	15 min.	81,935
30 min.	21,043	30 min.	78,868
22 h	0,121	21 h	54,175

Tab. 14 Koncentrace olova v roztoku v jednotlivých časech – zeolit 4 h. promyto

Doba sorpce	S mícháním c [$\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$]	Doba sorpce	Bez míchání c [$\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$]
0 min.	78,391	0 min.	84,546
2 min.	30,630	2 min.	73,494
4 min.	21,355	4 min.	80,586
10 min.	16,097	10 min.	76,141
15 min.	10,115	15 min.	73,067
30 min.	3,470	30 min.	67,065
29 h	0,198	70 h	17,263

Tab. 15 Koncentrace olova v roztoku v jednotlivých časech – zeolit 20 h. pro-
myto

Doba sorpce	S mícháním c [$\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$]	Doba sorpce	Bez míchání c [$\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$]
0 min.	85,462	0 min.	86,853
2 min.	55,028	2 min.	85,689
4 min.	14,556	4 min.	86,201
10 min.	55,583	10 min.	86,111
15 min.	52,787	15 min.	84,619
30 min.	39,700	30 min.	85,800
26 h	1,107	22 h	51,968

Tab. 16 Koncentrace olova v roztoku v jednotlivých časech – zeolit 48 h. pro-
myto

Doba sorpce	S mícháním c [$\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$]	Doba sorpce	Bez míchání c [$\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$]
0 min.	86,231	0 min.	85,099
2 min.	19,764	2 min.	73,384
4 min.	4,275	4 min.	84,047
10 min.	15,860	10 min.	83,051
15 min.	3,571	15 min.	80,427
30 min.	8,141	30 min.	76,626
43 h	2,318	27 h	36,615