

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie



Matěj Lang

Vychytávání těžkých kovů z odpadních vod pomocí hydrogelů
Capture of heavy metals from waste waters using hydrogels

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vedoucí práce: Ing. Lucie Nová, Ph.D

Konzultant: Mgr. Oleg Rud, Ph.D

Praha, 2024

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně pod vedením vedoucí práce a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne 23. května 2024

.....

podpis

Abstrakt

Těžké kovy se mohou kromě jiných zdrojů dostávat do ekosystému v podobě iontů v odpadních vodách z továren. Jednou z možností jejich odstranění z odpadních vod je jejich absorpce pomocí polyelektrolytových hydrogelů. V této bakalářské práci je experimentálně prozkoumána absorpce tří dvojmocných kationtů různých kovů (vápník, nikl, měď) polyakrylátovým hydrogelem. Absorpce iontů je popsána pomocí rozdělovacího koeficientu iontů hydrogel-roztok. V této práci jsou rozdělovací koeficienty sledovány pro různé koncentrace dvojmocných iontů, dále je zde prozkoumán způsob vazby mezi kationtem a polyakrylátovou skupinou a některé doprovodné efekty interakce roztoku s hydrogelem (absorpce vody, změna pH). Na základě distribučních koeficientů bylo zjištěno, že za experimentálních podmínek je nejlépe vychytáván vápník, následován niklem a mědí. Dále bylo zjištěno, že vazba vápníku na hydrogel je elektrostatické povahy a vazba niklu a mědi je povahy koordinační.

Abstract

Heavy metals can enter the ecosystem, among other forms, as divalent cations in the waste waters from industrial plants. One way of eliminating the ions from the waste waters is their absorption by polyelectrolyte hydrogels. In this bachelor thesis, the absorption of divalent cations of three different metals (calcium, nickel, copper) in a hydrogel based on polyacrylic acid is experimentally investigated. The absorption of ions is described by the hydrogel-solution partition coefficient. In this work, the partition coefficients are observed for varying concentrations of divalent ions. Furthermore, the type of ion-hydrogel interaction is determined, as well as some accompanying effects of hydrogel-solution interaction (water intake, pH change). Based on the distribution coefficients, it was determined that calcium is absorbed the most, followed by nickel and copper. Furthermore, it was determined that the calcium-hydrogel bond is electrostatic, while the nickel and copper ions form coordination bonds with hydrogel.

Klíčová slova: těžké kovy, hydrogel, dvojmocné kationty

Keywords: heavy metals, hydrogel, divalent cations

Poděkování

V první řadě bych chtěl poděkovat své paní školitelce, dr. Lucii Nové, za neocenitelné rady v průběhu sběru dat i při jejich vyhodnocení, a také za podporu ve chvílích, kdy jsem si byl nejistý správností postupu apod. Dále bych rád poděkoval svému panu konzultantovi, dr. Olegu Rudovi, za nadhled a odstup od tématu, cenné komentáře a podporu. Dále bych rád poděkoval doc. Ivaně Šloufové za změření Ramanových spekter vzorků a za pomoc při jejich interpretaci, dr. Anně Kubíčkové a paní Janě Povýšilové za odborný dohled při provádění chelatometrických titrací.

Obsah

1	Úvod	1
1.1	Úvod a cíle práce	1
1.2	Polyelektrolyty	1
1.3	Gely	2
1.4	Těžké kovy	3
1.5	Kvalitativní popis interakce mezi polyelektrolytovým hydrogelem a volnými ionty	4
1.6	Kvantitativní popis interakce mezi polyelektrolytovým hydrogelem a volnými ionty	7
1.7	Interakce polyelektrolytu a koiontů	8
1.8	Absorbovaná voda	9
1.9	Další faktory ovlivňující získané hodnoty	10
1.9.1	Hofmeisterova řada	10
1.9.2	Irvingova-Williamsova řada	11
2	Experiment	13
2.1	Použitý materiál a vybavení	13
2.1.1	Použitý materiál	13
2.1.2	Použité vybavení	13
2.2	Popis experimentu	13
2.2.1	Příprava roztoků	13
2.2.2	Vlastní experiment	14
2.2.3	Stanovení koncentrace kationtů v roztoku	14
2.2.4	Stanovení koncentrace chloridových aniontů v roztoku a pH roztoku . . .	15
2.3	Zpracování výsledků	15
2.3.1	Hmotnostní údaje	15
2.3.2	Výpočty koncentrací jednotlivých iontů v hydrogelu	16
2.4	Statistické zpracování dat	17
3	Výsledky a diskuze	19
3.1	Kationty	19
3.1.1	Distribuční koeficienty kationtů mezi hydrogel a roztok	19
3.1.2	Adsorpce kationtů na polyelektrolytový hydrogel	22
3.1.3	Vazba mezi kationty a hydrogelem	26
3.2	Chloridové anionty	27

3.3	Množství absorbované vody	30
3.4	Změny pH	32
4	Závěr	35
A	Přílohy	40

1 Úvod

1.1 Úvod a cíle práce

Toxické těžké kovy používané v průmyslových výrobcích se mohou, kromě jiných zdrojů, dostávat do ekosystému v podobě iontů v odpadních vodách z továren. Bezpečné odstranění z ekosystému, případně zabránění jejich vstupu do ekosystému by mělo být (a v současné době je) jedním z hlavních témat továrních výrob. Existuje mnoho způsobů, jak odstranit těžké kovy z odpadních vod. Patří mezi ně např. jejich srážení, výměna na iontoměničích, separace přes membrány nebo adsorpce [22]. Vychytávání (tedy absorpce, ačkoliv lze tento proces považovat také za adsorpci [22]) těžkých kovů pomocí hydrogelů a následná filtrace je perspektivní, levnou a snadno realizovatelnou cestou, jak snížit koncentraci těžkých kovů ve vodném roztoku. Bylo prokázáno, že těžké kovy jsou z vodných roztoků odstraňovány s velkou účinností a také že je možné tyto kovy z hydrogelů znovu získat a použít, např. spálením nebo použitím vhodného komplexačního činidla [25].

Cílem teoretické části bakalářské práce je definovat problém, popsat tvorbu přítomných vazeb a interakce mezi polyelektrolytovým hydrogelem a vybranými kationty těžkých kovů. Cílem experimentální části bakalářské práce je prozkoumat interakci polyelektrolytu a iontů těžkých kovů, určit závislost jejich rozdělovacího koeficientu na množství iontů přítomných v daném objemu roztoku, a ověřit univerzálnost tohoto chování pro všechny zkoumané ionty.

Tato bakalářská práce je strukturována následujícím způsobem: první část tvoří teoretický úvod, ve kterém jsou popsány důležité aspekty interakce kovů a hydrogelu. Druhou část tvoří popis vlastního experimentu spolu s metodami získávání údajů a odhadu statistické chyby. Třetí část tvoří prezentace výsledků a diskuze. Závěrečnou část tvoří shrnutí získaných poznatků.

1.2 Polyelektrolyty

Polyelektrolyty jsou široká skupina polymerů, vyznačující se přítomností mnoha funkčních skupin schopných nést elektrický náboj [2]. Tyto funkční skupiny (ionizovatelné) jsou na hlavní řetězec navázány kovalentními vazbami. K ionizaci polyelektrolytů dochází v polárních rozpouštědlech (např. ve vodě) a celý řetězec polyelektrolytu získává při celkové ionizaci nenulový kladný nebo záporný náboj [20]. Polyelektrolyty se mohou rozdělovat: podle polaritý náboje funkčních skupin na kationtové (*polykationty*) a aniontové (*polyanionty* - v případě přítomnosti

obou nábojů se polymer nazývá *polyamfolyt*); podle různorodosti přítomných ionizovatelných skupin na *homogenní* (obsahující pouze jeden typ funkčních skupin) a *heterogenní* (obsahující více typů funkčních skupin) [2, 20]. Polyelektrolyty mohou být přírodního nebo syntetického původu, přičemž mezi přírodní polyelektrolyty patří některé v přírodě se běžně vyskytující látky (proteiny, DNA, RNA...), mezi syntetické polymery mohou patřit např. polyamidy [2]. Podle stupně disociace v roztoku lze polyelektrolyty rovněž rozlišit na silné a slabé polyelektrolyty, přičemž slabé polyelektrolyty se vyznačují větší závislostí stupně disociace na pH než silné polyelektrolyty [24].

Polyelektrolyty mají různorodá využití. Interakcemi s neutrálními částicemi mohou polyelektrolyty tyto částice shlukovat nebo rozptylovat, v závislosti na své molekulové hmotnosti a hustotě náboje [2]. Interakcemi s nabitými částicemi mohou polyelektrolyty tyto částice absorbovat z roztoku a tím snížit jejich koncentraci [2]. Polykationy a polyanionty mohou být nanášeny na sebe ve vrstvách o střídavé polaritě držených pohromadě elektrostatickými interakcemi a tím vytvářet polyelektrolytové membrány využitelné např. při filtraci [6].

Jednou z vlastností obecně polymerů je jejich schopnost změny konformace působením vnějších vlivů. Změna konformace polymerů může být realizována různými způsoby, např. vystavením termodynamicky dobrému nebo termodynamicky špatnému rozpouštědлу (vlivem interakce polymeru s rozpouštědlem dochází ke zvětšení, resp. zmenšení jeho gyračního poloměru) nebo, v případě pevných polymerů, aplikováním tažné/tlakové síly (elasticita polymeru) [18].

V této práci byl použit slabý polyaniont - kyselina poly(akrylová) ve formě technického polyakrylátu sodného.

1.3 Gely

Vedle hlavních monomerů tvořících polymerový řetězec (nezávisle na typu polymeru, druhu nebo počtu monomerních jednotek a jejich distribuci) mohou polymery obsahovat i další přídatné látky upravující jejich vlastnosti. Jednou ze skupin přídatných látek mohou být tzv. crosslinkery (*crosslinkers*), jejichž funkcí je propojování polymerních řetězců a vytváření spojitě struktury polymerové sítě. Crosslinkery mohou obsahovat více funkčních skupin (např. polyaminy, polyoly) pro propojení jednotlivých polymerních řetězců, nebo mohou být zabudovány do hlavních řetězců (rozvětvené polymery) [18].

Polymery mohou významně měnit svůj objem v přítomnosti rozpouštědla o správné termodynamické kvalitě. Sesíťované polymery v přítomnosti rozpouštědla, které vykazují změnu objemu v důsledku interakce s rozpouštědlem, se nazývají gely [18]. Objemový zlomek gelu charakterizující schopnost gelu absorbovat rozpouštědlo je definován následující rovnicí:

$$\phi = \frac{V_{\text{suchý gel}}}{V} \quad (1)$$

V rovnici (1) je ϕ objemový zlomek polymeru o suchém objemu $V_{\text{suchý gel}}$ a o celkovém objemu V . Změna objemu gelu neobsahujícího rozpustné nepropojené složky je plně určena objemem rozpouštědla, které je absorbováno gelem. To značí, že součin $V \cdot \phi$ je pro daný objem suchého gelu konstantní [18]. Objemový zlomek gelu v dané soustavě je silně ovlivněn přítomným rozpouštědlem a strukturou gelu [18]. Gely s vyšší hustotou crosslinkerů mají po interakci s rozpouštědlem menší objem, jestliže ostatní parametry pokusu zůstanou zachovány [15].

1.4 Těžké kovy

Těžké kovy jsou definovány jako prvky kovového charakteru charakterizované protonovým číslem vyšším než 20 a hustotou větší než 5 g cm^{-3} [17]. Mezi těžké kovy patří mnoho přechodných prvků, vnitřně přechodných prvků a prvků p-bloku periodické soustavy prvků, např. kadmium, měď, olovo, uran. [17] Těžké kovy mají významné využití v průmyslu, např. pro výrobu a uchovávání elektrické energie (nikl-kadmiové baterie) nebo pro výrobu katalyzátorů a elektrod (platina, palladium, rhodium). [11]. Těžké kovy se dělí na esenciální (např. měď a zinek) a neesenciální (např. kadmium a platina), přičemž esenciální kovy je nutné přijímat ve stopovém množství v potravě [17]. Přijímání neesenciálních kovů je nežádoucí [17].

V důsledku průmyslové výroby a zpracovávání těžkých kovů se do životního prostředí dostává nezanedbatelné množství rozpuštěných iontů těžkých kovů. Těžké kovy v nevyužitelné podobě nebo množství mají tendenci se akumulovat v organismech a je možné se jimi díky této akumulaci otrávit i druhotně (např. nemoc *itai-itai* způsobená konzumací rýže kontaminované kadmiiem ve 20. století v Japonsku) [5, 10]. Dalším problémem kontaminace ekosystému těžkými kovy je jejich biologická neodbouratelnost. Z ekologických a toxikologických důvodů je tedy nutné monitorovat a omezovat koncentraci těžkých kovů v odpadních vodách. Jednou z možností odstranění těžkých kovů v jejich ionizované podobě je jejich absorpce polyaniontovými gely a následná filtrace [22, 25].

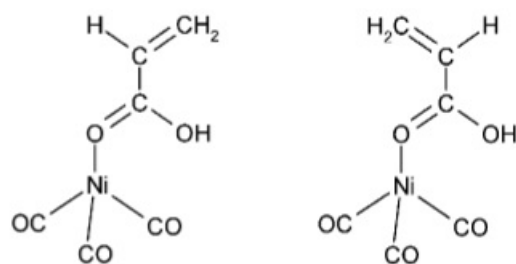
V této práci bylo pracováno s chloridy vápníku, mědi a niklu. Z těchto kovů pouze měď a nikl jsou řazeny mezi těžké kovy (vápník nemá protonové číslo vyšší než 20), ovšem vápník je kovem často přítomným ve vodě, tedy je možné jej do studie zahrnout.

1.5 Kvalitativní popis interakce mezi polyelektrolytovým hydrogelem a volnými ionty

Interakce mezi polyelektrolytem a protiiontem (iontem opačného náboje, než má daný polyelektrolyt) mohou být dvojího původu: čistě iontové (tedy elektrostatické povahy) nebo koordinační. Interakce elektrostatického původu jsou přítomné vždy, koordinační vazby pak pouze u kovů schopných tvořit komplexní sloučeniny [16].

Koordinačně-kovalentní vazba je jedním ze základních typů chemické vazby [5]. V koordinačně-kovalentní vazbě je vazba zprostředkována sdílením celého elektronového páru z jednoho atomu na druhý. Této vazbě se také říká vazba donor-akceptorová, protože jeden z atomů (donor) poskytuje elektronový pár do vazby, a druhý atom (akceptor) tento pár akceptuje [5]. U koordinačních částic (komplexů) rozlišujeme centrální atomy, které bývají kovového charakteru a vystupují převážně jako akceptory elektronů, a ligandy, což jsou atomy nebo funkční skupiny na centrální atom navázané, často vystupující jako donory elektronů [5]. Ligandy mohou být vázány pouze k jednomu atomu, nebo mohou tvořit můstky mezi více centrálními atomy (můstkové ligandy). Tyto centrální atomy mohou být spojeny kovalentní vazbou, ale také pouze přes můstkové ligandy [5]. Výsledná částice, složená z centrálního atomu a ligandů, vystupuje jako jediná funkční skupina schopná vstupovat do reakcí a tvořit jiné sloučeniny [5]. Na centrální atom může být navázáno různé množství ligandů, přičemž celková vaznost centrálního atomu se označuje jako koordinační číslo [5]. Možná koordinační čísla se liší pro jednotlivé prvky a také pro jednotlivé oxidační stavy jednotlivých prvků [5].

Vápenaté kationty sice obecně komplexy tvořit mohou, nicméně pro účely této práce lze prohlásit, že komplexy s karboxylovou skupinou netvoří, neboť je netvoří jiné prvky z 2. skupiny periodické soustavy prvků [5, 16]. Nikelnaté a měďnaté kationty mohou tvořit komplexy s širokým rozsahem koordinačních čísel a základních tvarů [5]. Nikelnaté kationty tvoří nejčastěji komplexy s koordinačním číslem 4 a 6, přičemž základními tvary pro tyto komplexy jsou čtverec, tetraedr (pro koordinační číslo 4) a oktaedr (pro koordinační číslo 6) [5]. Komplexy niklu se mohou přeměňovat přeměnami čtverec-tetraedr nebo čtverec-oktaedr [5]. S karboxylovou skupi-



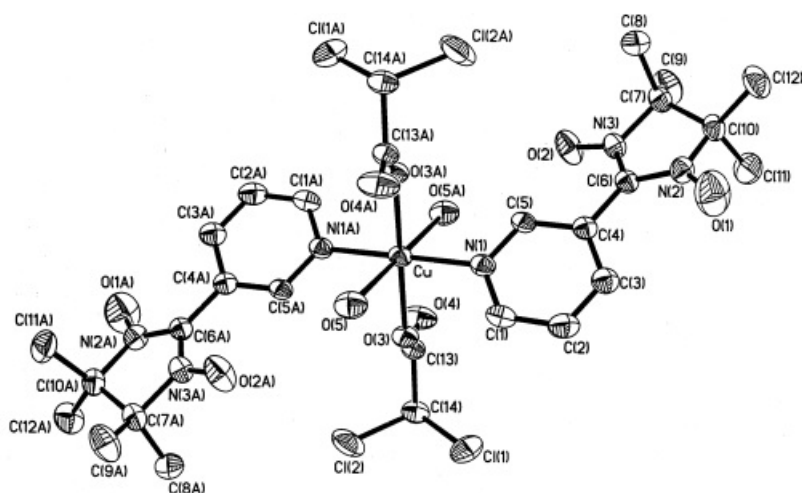
Obrázek 1: Možné struktury komplexu niklu a akrylové kyseliny [23].

nou polyakrylové kyseliny mohou vytvářet např. tetraedrické komplexy, viz Obr. 1. Struktura uvedená na Obr. 1 byla získána výpočtem pomocí metody DFT pro vrstvu oxidovaného Ni a volnou akrylovou kyselinu v roztoku, tudíž komplexy s polyakrylovou kyselinou mohou být odlišné [23].

Měď tvoří různorodé komplexy, jejichž koordinační čísla rovněž závisí na oxidačním stavu mědi [5]. Měďnaté kationty běžně tvoří komplexy s *N*- nebo *O*-donorovými ligandy, které se vyznačují koordinačními čísly 4, 5 nebo 6. Měďnaté komplexy s karboxylovými skupinami mají koordinační čísla 5, 6 v závislosti na ligandech tvaru oktaedru nebo tetragonální pyramidy, jak je patrné z Obr. 2 [12, 5]. Za zmínku stojí rovněž, že tvary komplexů mědi a niklu předpokládají zapojení pouze jednoho z karboxylových kyslíků, které by ovšem měly být chemicky ekvivalentní [13].

Jednou z možností prokázání vytvoření vazby je Ramanova spektroskopie. Ramanova spektroskopie je jednou z metod vibrační spektroskopie, přičemž v Ramanově spektroskopii jsou viditelné pouze ty vibrační módy, které mění polarizovatelnost vazby [1, 5]. Při Ramanově spektroskopii je vzorek ozařován zdrojem elektromagnetického záření, které je z převážné většiny rozptýleno o nezměněné frekvenci (Rayleighův rozptyl). U malé části rozptýleného záření ale dochází ke změně frekvence záření o ν , přičemž ν je označení frekvence vibračního módu pozorovatelného v Ramanově spektroskopii. Rozptylu záření s touto změnou frekvence se říká Ramanův rozptyl [1, 5]. Při tvorbě komplexů s karboxylovou skupinou dochází k prodloužení vazby C-O na karboxylové skupině. Změnou délky této vazby dojde k posunu frekvence (tedy i vlnočtu) vibrace této vazby, přičemž tento posun je zaznamatelný v Ramanově spektru [1].

Ramanova spektroskopie byla aplikována na vzorky polyelektrolytů po interakci s dvojmocnými protiionty nejpozději od 80. let minulého století s průkaznými výsledky [16]. Těmito dřívějšími



Obrázek 2: Struktura komplexu $[\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{CHCO}_2)_2(\text{NITmPy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. NITmPy = 4,4,5,5-tetramethyl-2-(3-pyridyl)-2-imidazolin- N^1 -oxy- N^3 -oxid [12]. Znázorněny jsou elipsy s 30% pravděpodobností výskytu atomů, vodíky jsou vynechány.

experimenty, jejichž cílem bylo zjistit povahu vazby mezi karboxylovou skupinou polyakrylové kyseliny a kovem, bylo zjištěno, že měď tvoří s karboxylovými skupinami vazby komplexního charakteru. Vazby karboxylová skupina-nikl nebyly ve stejném výzkumu jednoznačně zařazeny mezi komplexní interakce, avšak jejich komplexní charakter nebyl ani vyvrácen [16]. Vazby karboxylová skupina-vápenaté kationty nebyla ve stejném výzkumu studována, nicméně studovány byly vazby karboxylová skupina-hořčík a karboxylová skupina-baryum, přičemž oba tyto kovy se nacházejí ve stejné skupině periodické soustavy prvků jako vápník, a lze tedy předpokládat stejné chování. Tato skupina (2. skupina) se vyznačuje tím, že nejvyšším zaplněným orbitalem je ns^2 a tento orbital relativně ochotně své elektrony poskytuje [5]. Orbitaly d nehrají u této skupiny příliš významnou roli z hlediska chemické vazby a prvky vyskytující se v této skupině mají podobné vlastnosti. Z tohoto důvodu je možné prohlásit, že vazba karboxylová skupina-vápenaté kationty má pravděpodobně elektrostatický charakter, nikoli komplexní [16].

Důsledkem interakce nabitých funkčních skupin hydrogelu s protiionty je rovněž změna jeho konformace [8]. U dvoj- a vícemocných protiiontů byla zjištěna vyšší pravděpodobnost výskytu více kontaktních bodů s hydrogelem na jeden iont, než u jednomocných protiiontů [8]. Více kontaktních bodů vede k většímu svinutí polymeru, než v případě monomerních protiiontů [8]. Větší svinutí polymeru se rovněž projevuje menším celkovým objemem hydrogelu, tedy i větším objemovým zlomkem hydrogelu.

1.6 Kvantitativní popis interakce mezi polyelektrolytovým hydrogelem a volnými ionty

Jak již bylo řečeno, polyelektrolytové hydrogely ve vhodném rozpouštědle toto rozpouštědlo absorbují a tím zvyšují svůj objem. V přítomnosti jednomocného iontu s opačným nábojem, než mají ionizovatelné částice hydrogelu (protiiontu), dojde k ustanovení rovnováhy mezi koncentrací tohoto iontu v roztoku uvnitř hydrogelu a koncentrací tohoto iontu v roztoku vně hydrogelu. Rozdělovací koeficient iontů mezi hydrogel a vodu je definován následujícím způsobem:

$$Q = \frac{c(\text{iont, gel})}{c(\text{iont, roztok})} \quad (2)$$

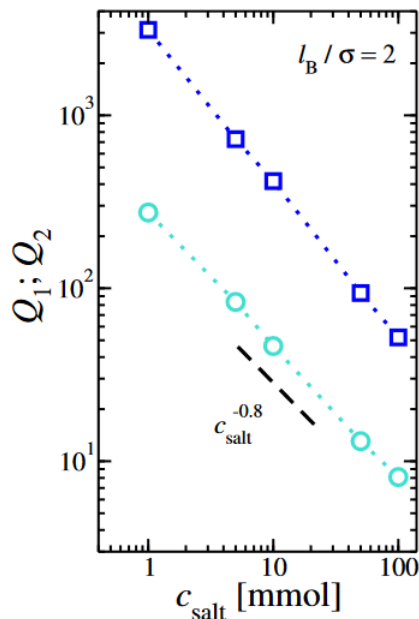
V rovnici (2) představuje Q rozdělovací koeficient mezi hydrogelem a roztokem (značení veličiny převzato z [9]), $c(\text{iont, gel})$ je koncentrace daného iontu uvnitř hydrogelu a $c(\text{iont, roztok})$ je koncentrace téhož iontu v okolním roztoku.

Velikost struktury hydrogelu je ovlivněna změnami koncentrace iontů v soustavě, změnami valence iontů v soustavě a silou iontových interakcí [9]. Při nízkých koncentracích iontů a nízkých coulombických interakcích absorbuje hydrogel velké množství roztoku a zaujímá relativně velký objem, který je s rostoucí koncentrací protiiontů snižován [9, 15]. Při přidavku dvojmocných iontů do systému jednomocné ionty-hydrogel dvojmocné ionty ochotně nahrazují jednomocné ionty v hydrogelu [9, 15]. Hustota crosslinkerů nemá vliv na mezní koncentraci dvojmocných protiiontů, má vliv pouze na celkový objem hydrogelu (při vyšší hustotě crosslinkerů má hydrogel menší objem) [15]. Mezní koncentrace dvojmocných protiiontů ovšem závisí na celkové hustotě nabitých funkčních skupin v polyelektrolytu [15].

Závislost rozdělovacího koeficientu Q na koncentraci protiiontu v roztoku má mocninný charakter a je popsána následující úměrností [9]:

$$Q \sim \phi^\kappa c^{-\mu} \quad (3)$$

Ve vztahu (3) je ϕ^κ objemový zlomek suchého hydrogelu v mokřém hydrogelu umocněný na empirickou konstantu κ a $c^{-\mu}$ je koncentrace protiiontů v roztoku umocněná na empirickou konstantu $-\mu$. Empirická konstanta κ souvisí se strukturou daného hydrogelu, tudíž by se mělo jednat o charakterizační parametr daného hydrogelu [9]. Empirická konstanta μ udávající mocninu koncentrace v závislosti by měla mít univerzální velikost pro všechny ionty daného náboje [9]. Hodnota konstanty μ získaná simulačními metodami má pro jednomocné protiionty hod-



Obrázek 3: Závislost rozdělovacích koeficientů pro jednomocné a dvojmocné protiionty (Q_1, Q_2) na jejich koncentraci v log-log škále [9]. Křivka jednomocných protiiontů je znázorněna modrými kruhy, Křivka dvojmocných protiiontů je znázorněna modrými čtverci.

notu 0,8, jak je patrné z Obr. 3 [9]. Pro dvojmocné protiionty je tato hodnota mírně vyšší, jak je rovněž patrné z Obr. 3.

Experimentálně je interakce mezi dvojmocnými ionty a polyelektrolytovým hydrogelem zkoumána dvěma způsoby: interakcí roztoku dvojmocného protiiontu se suchým hydrogelem nebo přidáváním soli dvojmocného protiiontu do roztoku téže soli jednomocného protiiontu [15]. V této bakalářské práci bylo přistoupeno k provedení experimentu formou interakce přibližně konstantní hmotnosti polyelektrolytového hydrogelu (polyakrylové kyseliny) a roztoku chloridu dvojmocného kationtu o daných počátečních koncentracích. K tomuto postupu bylo přistoupeno kvůli velikosti dostupného laboratorního nádobí a měřicímu rozsahu laboratorního vybavení.

1.7 Interakce polyelektrolytu a koiontů

Doposud byla v této práci diskutována pouze interakce polyelektrolytu a jeho protiiontů, tedy interakce částic se vzájemně opačnými polaritami náboje. Ve sledovaném systému polyelektrolyt-roztok soli jsou ovšem rovněž přítomné koionty, tedy částice nesoucí náboj se stejnou polaritou. Interakce polyelektrolyt-koiont nejsou prozkoumány v míře srovnatelné s interakcemi polyelektrolyt-protiiont, nicméně je důležité je zmínit, neboť i tyto interakce přispívají k popi-

sovanému ději [26].

Jedním z faktorů ovlivněných druhem koiontu je pevnost výsledného hydrogelu [26]. Při zvyšování koncentrace halogenidů v roli koiontů byla pozorována u halogenidů s velkým poloměrem (bromidů a jodidů) fázová separace hydrogelu na oblasti s vysokou koncentrací polymeru a na oblasti s nízkou koncentrací polymeru [26]. Fázová separace přispívá ke zvýšení pevnosti hydrogelu a jeho odolnosti vůči deformacím [26]. Schopnost koiontů docílit fázové separace hydrogelu je dána reverzní Hofmeisterovou řadou iontů [26].

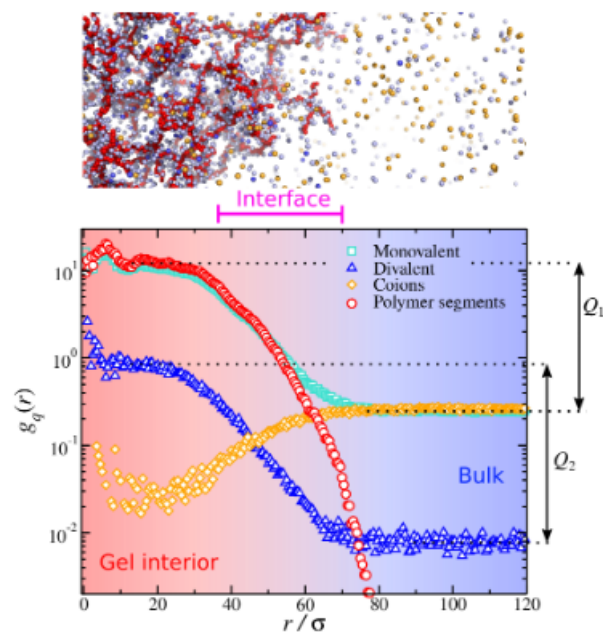
Dalším faktorem ovlivněným typem koiontu je síla interakce polyelektrolyt-protiiont. Experimentálním pozorováním interakcí halogenidů sodných s polyakrylovou kyselinou bylo zjištěno, že v systémech obsahujících halogenidové ionty s větším poloměrem je síla interakce sodného iontu a karboxylové skupiny větší, než v systémech s menšími halogenidovými ionty [26]. Toto je způsobeno menší afinitou sodného kationtu k větším halogenidovým aniontům, čímž se zvýší jeho afinita k aniontu karboxylovému [26].

Distribuce koiontů a protiiontů je znázorněna na Obr. 4, přičemž relativní koncentrace koiontů v hydrogelu je nižší, než relativní koncentrace protiiontů [9].

V této bakalářské práci byly studovány interakce pouze s jedním typem koiontu (chloridový aniont), tudíž rozdíly v interakcích způsobené různými koionty nebyly zkoumány. Jedinou zkoumanou veličinou pro koionty byla koncentrace chloridových aniontů v hydrogelu po ekvilibraci. Z výše popsaného ovšem plyne, že použité sloučeniny neovlivnily experiment v takové míře, v jaké by se jejich vliv projevoval při použití koiontu s větším poloměrem.

1.8 Absorbovaná voda

Při studiu interakcí mezi roztokem a hydrogelem je vhodné zmínit, že množství absorbované vody v rovnováze není pro všechny soustavy hydrogel-roztok stejné. Množství absorbované vody hydrogelem závisí na typu koiontů, na typu protiiontů a na koncentraci iontů v roztoku [3]. Bylo zjištěno, že množství absorbované vody hydrogelem klesá lineárně s koncentrací dvojmocných protiiontů [8]. Lineární pokles množství absorbované vody (tedy i snižování objemu hydrogelu) s koncentrací protiiontů je pozorován při nízkých koncentracích do tzv. kritické koncentrace, při které dochází ke skokové změně objemu hydrogelu [8]. Nad kritickou koncentrací protiiontů



Obrázek 4: Distribuce částic mezi polyelektrolytový hydrogel a vodu v závislosti na vzdálenosti od těžiště hydrogelu [9]. Údaje byly získány ze simulací pro polyelektrolyt interagující se směsným roztokem jednomocné a dvojmocné soli [9].

je množství absorbované vody nízké a konstantní [8]. Rovněž bylo zjištěno, že objem vody absorbované hydrogelem roste s velikostí koiontu [3]. Množství absorbované vody rovněž závisí na valenci protiiontů kvůli již dříve diskutovaným konformacím hydrogelu při interakci [8]. Postupná změna objemu je způsobena snižováním coulombických interakcí v důsledku kompenzace náboje na polyelektrolytovém hydrogelu protiionty [9]. Při interakcích s protiionty vyššího náboje je absorbováno méně vody, než při interakcích s protiionty nižšího náboje. Důvodem je větší propojení jednotlivých řetězců vícemocnými protiionty, které omezuje možný objem hydrogelu [8].

1.9 Další faktory ovlivňující získané hodnoty

1.9.1 Hofmeisterova řada

Hofmeisterova řada iontů je řada kationtů a aniontů uspořádaná podle jejich vlivu na rozpustnost polymeru ve vodě. Tato řada byla poprvé popsána českým chemikem Franzem Hofmeisterem před více než stoletím, když byl pozorován vliv různých iontů na rozpustnost vaječného bílku, jenž se skládá z proteinů (přírodních polymerů) [14]. Hofmeisterova řada je i v současnosti používána pro popis vlivu iontů na polymerní konformace, přičemž existují dvě samostatné řady pro kationty a anionty [3, 14, 26].

Hofmeisterova řada umisťuje ionty do řady v závislosti na jejich efektu na polymer rozpuštěný ve vodě. Stabilita rozpuštěného polymeru ve vodě je obvykle popsána fázovým diagramem pro dolní kritickou rozpouštěcí teplotu (*lower critical solution temperature*, LCST) [14]. Pod teplotou LCST má polymerní řetězec hydrofilní charakter a zaujímá hydratovanou formu s velkým objemem. Nad teplotou LCST vykazuje polymer hydrofobní vlastnosti a nachází se v globulární konformaci [14]. LCST je pro neutrální polymer závislá na koncentraci a na typu přítomných iontů, přičemž při změnách aniontu soli je pozorován výraznější efekt na polymer než při změnách kationtu soli [14].

Ionty se v Hofmeisterově řadě rozdělují podle své afinity k vodě na dva typy: kosmotropy a chaotropy [14]. Kosmotropní ionty se vyznačují menším iontovým poloměrem a větší hustotou náboje, chaotropní ionty se vyznačují větším iontovým poloměrem a menší hustotou náboje [14]. Chaotropní ionty způsobují nárůst LCST, což vede k tzv. vsolovacímu efektu (*salting-in effect*), který stabilizuje hydrofilní chování polymeru. Naproti tomu kosmotropní ionty způsobují pokles LCST, což vede k tzv. vysolovacímu efektu (*salting-out effect*), což naopak destabilizuje hydrofilní chování polymeru [14].

1.9.2 Irvingova-Williamsova řada

Irvingova-Williamsova řada je řada termodynamické stability aquakomplexů pro náhradu vody jiným ligandem [5]. Tato řada platí pro prvky z první řady přechodných kovů o obsazenosti posledního zaplňovaného orbitalového typu d^5 až d^{10} a náboji $+2$ [5]. Irvingova-Williamsova řada má svůj původ v reakční entalpii náhrady vody jiným ligandem, neboť reakční entalpie je určující termodynamický faktor konstanty stability [5]. Konstantu stability lze vypočítat z Gibbsovy energie reakce náhrady vody jiným ligandem. Gibbsovu energii lze obecně spočítat z reakční entalpie a entropie, přičemž entropický příspěvek ke Gibbsově energii je pro daný typ iontu a ligandu pro všechny prvky téměř konstantní [1, 5]. Je důležité poznamenat, že hodnoty konstant stability jsou pro každý ligand jiné, ale jejich rostoucí trend v řadě je pro mnoho ligandů shodný [5]. Dalším důležitým faktorem podílejícím se na podobě Irvingovy-Williamsovy řady jsou iontové poloměry, jejichž hodnoty pro ionty stejného náboje klesají v periodě [5].

Konstanty stability pro reakci náhrady vody jiným ligandem rostou v pořadí od manganu po měď, přičemž konstanty stability komplexů zinku jsou nižší než komplexů mědi [5]. Zvýšená

stabilita komplexů mědi je dána Jahnovým-Tellerovým efektem, který se u oktaedrických komplexů mědi (a obecně u komplexů s konfigurací d^9) projevuje [5]. U oktaedrických komplexů mědi lze rozlišit dvě různě dlouhé vazby (kratší ekvatoriální a delší axiální), přičemž substituce v ekvatoriálních polohách vede díky tvorbě kratších vazeb ke stabilnějším komplexům, než u jiných diskutovaných kovů [5].

Z Irvingovy-Williamsovy řady vyplývá, že konstanta stability komplexu měďnatých kationtů a karboxylových skupin polyakrylové kyseliny by měla být větší, než pro komplexy nikelnatých kationtů a karboxylových skupin polyakrylové kyseliny. Toto by se mělo projevit jejich snazší tvorbou, tedy i větším množstvím navázaných měďnatých kationtů, než nikelnatých kationtů.

2 Experiment

2.1 Použitý materiál a vybavení

2.1.1 Použitý materiál

Pro přípravu roztoků dvojmocných iontů byly použity následující látky: pevný chlorid vápenatý bezvodý práškový p. a. (Lach-Ner, s. r. o.), pevný chlorid nikelnatý hexahydrát p. a. (Lach-Ner, s. r. o.), pevný chlorid měďnatý dihydrát čistý (Lach-Ner, s. r. o.). Všechny zde vyjmenované látky byly použité ve stavu, v jakém se nacházely v zásobních lahvích, přičemž se předpokládá, že od otevření lahví nebyly nijak pozměněny. Výše uvedené pevné látky byly rozpuštěny v deionizované vodě dostupné v laboratoři fyzikálního praktika Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze.

Použitým hydrogelem byl technický polyakrylát sodný. Z elementární analýzy tohoto polyakrylátu vyplynulo, že obsahuje 33,10 hmotnostních procent uhlíku, 4,18 hmotnostních procent vodíku a 0,26 hmotnostních procent sodíku. Ostatní prvky nebyly při elementární analýze stanovovány. Přesné složení tohoto polyakrylátu nebylo známé, přičemž se předpokládá, že rozdělovací koeficienty by ostatními neznámými chemickými látkami (např. crosslinkery) neměly být příliš ovlivněny.

2.1.2 Použité vybavení

Pro stanovení koncentrace chloridových aniontů a pH roztoků byly použity iontově selektivní elektrody společnosti Vernier. Pro stanovení koncentrace iontů absorbujících záření ve viditelné oblasti byl použit UV-Vis spektrofotometr Shimadzu UV-2401 umístěný v laboratoři fyzikálního praktika Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Ramanova spektroskopie vzorků byla provedena na Ramanově spektrometru v laboratořích Katedry fyzikální a makromolekulární chemie PřF UK.

2.2 Popis experimentu

2.2.1 Příprava roztoků

Pro experiment bylo nutné připravit roztoky výše uvedených sloučenin o daném objemu a o koncentracích přibližně přesně: 0,02 mol/l, 0,04 mol/l, 0,06 mol/l, 0,08 mol/l a 0,10 mol/l. Předpokládá se, že použité látky neobsahovaly žádné příměsi a nacházely se ve stavu popsaném

na zásobních lahvích. Veškeré navážky jsou uvedeny v Tab. 6 v části Přílohy.

Výše popsané pevné látky byly zváženy na analytických vahách na čisté keramické lodičce. Navážka byla následně kvalitativně převedena do odměrné baňky o takovém objemu, který byl dostupný a zaručoval přebytek roztoku (100ml odměrné baňky pro 50ml pokusy, 250ml odměrné baňky pro 100ml pokusy). K navážce v odměrné baňce bylo následně přidáno menší množství vody, ve které byla navážka rozpuštěna. Po rozpuštění veškeré pevné fáze byl obsah odměrné baňky doplněn po rysku.

2.2.2 Vlastní experiment

Následující postup byl opakován pro všechny zkoumané vzorky bez odchylek od popsaného postupu.

Do čisté, suché, označené a předem zvážené kádinky bylo odváženo přibližně přesně 0,5 g hydrogelu. Do kádinky bylo následně vpraveno dané množství připraveného roztoku (tříkrát 50,00 ml roztoku o přibližné koncentraci kationtů 0,02 mol/l a 0,04 mol/l, 50,00 ml roztoku o přibližné koncentraci kationtů 0,06 mol/l, 0,08 mol/l a 0,10 mol/l), roztok v kádince byl uzavřen pomocí parafilmu a ponechán v klidu stát po dobu minimálně jednoho týdne pro ustanovení chemické rovnováhy kationtů v prostředí hydrogelu a v okolním roztoku. U zbylého zásobního roztoku dvojmocného kationtu bylo změřeno pH bez interakce s hydrogelem. Naměřené hodnoty pH jsou uvedeny v Tab. 8 v sekci Přílohy. Vedle experimentů s roztoky dvojmocných kationtů byl rovněž proveden slepý pokus. Navážky pro slepý pokus jsou rovněž uvedeny v Tab. 6.

Po uplynutí doby ustanovení rovnováhy byla soustava kádinka-roztok-hydrogel-parafilm zvážena na analytických vahách. Po zvážení byl hydrogel obsahující absorbované dvojmocné kationty kovu, chloridové anionty a vodu, odfiltrován z roztoku, jemně ošetřen buničinou (otření spodní strany filtru) a přenesen na předem zvážené a označené čisté Petriho misky. Petriho misky byly následně ihned zváženy a vzorek byl vysoušen volně na vzduchu a v exsikátoru do konstantní hmotnosti. Veškeré navážky jsou uvedeny v Tab. 7 v sekci Přílohy.

2.2.3 Stanovení koncentrace kationtů v roztoku

Koncentrace vápenatých kationtů byla stanovována pomocí metody pro stanovení celkové koncentrace vápníku a hořčíku ve vodě [19]. Ze vzorku bylo automatickou pipetou odebráno 5,00 ml

roztoku a vpraveno do titrační baňky. V titrační baňce bylo následně ke vzorku přidáno 50,0 ml destilované vody (získané z laboratoře praktika analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze), 5,0 ml Schwarzenbachova pufru (směs vodného roztoku NH_3 a NH_4Cl , $\text{pH} = 10$) a malé množství eriochromčerni T jako indikátoru. Vzniklá směs byla titrována roztokem Chelatonu III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$) do změny zabarvení směsi z červené na modrou. Stanovení bylo opakováno minimálně třikrát, bylo-li dosaženo výsledku s přílišnou odchylkou od ostatních, byl tento výsledek z dalšího vyhodnocování vyřazen. Veškeré použité výsledky jsou uvedeny v Tab. 9 v sekci Přílohy. Ze spotřeby Chelatonu III byla následně spočítána koncentrace vápenatých kationtů ve směsi.

Koncentrace měďnatých a nikelnatých kationtů byla stanovena UV-Vis spektroskopií. Spektroskopická měření byla provedena bez dalšího ředění roztoku.

2.2.4 Stanovení koncentrace chloridových aniontů v roztoku a pH roztoku

Koncentrace chloridových aniontů v roztoku byla stanovována potenciometricky pomocí iontově selektivní elektrody. Po ustálení hodnoty napětí na elektrodě byla tato hodnota automaticky odečítána po dobu 3 min v intervalu 1 odečet za sekundu. Měření bylo automaticky vyhodnoceno a zaznamenána byla střední hodnota napětí, celkový počet odečtů a směrodatná odchylka měření. Celkový počet odečtů iontově selektivní elektrody byl 181.

Pomocí iontově selektivní elektrody Vernier bylo rovněž měřeno pH roztoků. Po ustálení hodnoty pH na elektrodě byla tato hodnota automaticky odečítána po dobu 3 min v intervalu 2 odečty za sekundu. Měření bylo automaticky vyhodnoceno a zaznamenána byla střední hodnota pH, celkový počet odečtů a směrodatná odchylka měření. Celkový počet odečtů pH elektrody byl 361.

2.3 Zpracování výsledků

2.3.1 Hmotnostní údaje

Z navážených údajů byla stanovena hmotnost mokrého hydrogelu (hydrogelu s navázanými kationty kovu obsahujícího vodu), hmotnost suchého hydrogelu (hydrogel vysušený do konstantní hmotnosti) a hmotnost volné vody v soustavě (rozdíl hmotností mokrého hydrogelu a suchého hydrogelu). Hmotnost zbylého roztoku byla vypočítána odečtením hmotnosti mokrého hydrogelu, hmotnosti kádinky a hmotnosti parafilmu použitého k uzavření kádinky se soustavou

roztok-hydrogel po dobu ekvibrace od hmotnosti soustavy kádinka-hydrogel-roztok-parafilm (viz Tab 7 v sekci Přílohy).

Pro čistou vodu a použité roztoky byla při výpočtu jejich výsledného objemu použita aproximace jednotkové hustoty.

2.3.2 Výpočty koncentrací jednotlivých iontů v hydrogelu

Koncentrace vápenatých kationtů byla stanovena následujícím způsobem: zvážený suchý hydrogel obsahující vápenaté kationty byl ponechán po dobu 1 týdne v 20 ml roztoku tvořeném 6 ml 65% kyseliny dusičné a 14 ml destilované vody. Po uplynutí této doby byl menší díl vzniklého roztoku (2 ml) přefiltrován pomocí mikrofiltru do injekční stříkačky a následně bylo provedeno stanovení vápníku titrací pomocí metody popsané výše.

Koncentrace nikelnatých a měďnatých kationtů byla stanovována metodou rozdílu množství: je-li známo látkové množství iontu v roztoku před ekvibrací a látkové množství iontu v roztoku po ekvibraci, pak látkové množství iontů absorbovaných v hydrogelu po ekvibraci lze zjistit rozdílem těchto látkových množství. Koncentrace iontu v roztoku je dána látkovým množstvím iontu v objemu roztoku stanoveném způsobem popsaným výše. Koncentrace iontů v hydrogelu byla stanovena z látkového množství iontu získaným výše popsaným způsobem dělením objemu vody stanoveného z rozdílu hmotností mokrého a suchého hydrogelu.

Koncentrace iontů stanovených pomocí elektrodových měření byla stanovena pomocí kalibrační přímky ze závislosti naměřeného napětí na koncentraci iontů. Tuto závislost popisuje Nernstova rovnice:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(ox.)}{a(red.)} \quad (4)$$

V Nernstově rovnici (4) je E elektrochemický potenciál daného iontu, E^0 je jeho standardní elektrochemický potenciál, R je molární plynová konstanta, T je termodynamická teplota soustavy, z je náboj iontu, F je Faradayova konstanta a a je aktivita daného iontu v roztoku. Pro nízké koncentrace je možné nahradit aktivitu koncentrací a při použití kalibrační přímky je možné vztah (4) přepsat na:

$$U = K \log c + P \quad (5)$$

Ve vztahu (5) je U hodnota napětí naměřená elektrodou (v mV), $\log c$ je dekadický logaritmus koncentrace a K, P jsou konstanty získané metodou lineární regrese z hodnot napětí roz-

toků o známé koncentraci daných iontů v programu Microsoft (MS) Excel. Vzhledem k tomu, že v Nernstově rovnici je logaritmovaný člen podíl oxidované a redukované formy, lze předpokládat, že se zvyšující se koncentrací chloridových aniontů bude naměřená hodnota napětí klesat.

Pro stanovení kationtů absorbujících elektromagnetické záření ve viditelné oblasti bylo využito Lambertova-Beerova zákona pro absorpenci elektromagnetického záření. Absorbance světla látkou, tedy záporný dekadický logaritmus podílu intenzity prošlého záření a vstupujícího záření, je úměrná koncentraci absorbující látky podle rovnice:

$$A = \varepsilon_{\lambda} cl \quad (6)$$

V rovnici (6) je A absorbance měřené látky, ε_{λ} je molární extinkční koeficient stanovované látky, c je koncentrace absorbující látky a l je délka kyvety, ve které je absorbance měřena. Lineární závislost absorbance na koncentraci látky platí pouze pro nízké koncentrace.

Pro účely sestavení kalibrační přímky při konstantní vlnové délce a délce kyvety je možné Lambertův-Beerův zákon upravit na následující rovnici:

$$A = Kc + P \quad (7)$$

Ve vztahu (7) je A absorbance roztoku, c je koncentrace iontů v roztoku a K, P jsou konstanty získané metodou lineární regrese z hodnot absorbance roztoků o známé koncentraci daných iontů v programu MS Excel.

2.4 Statistické zpracování dat

Standardní chyby naměřených hodnot napětí a pH byly automaticky vypočítány v mobilní aplikaci pro měření s bezdrátovými elektrodami společnosti Vernier a použity bez dalších úprav. Standardní chyba hmotnosti suchého hydrogelu před ekvilibrací byla odhadnuta pomocí rozdílu hmotností hydrogelu ze slepého pokusu. Standardní chyby absorbance byly odhadnuty pomocí absolutní hodnoty rozdílu naměřené hodnoty a hodnoty získané z kalibrační přímky pro koncentraci kalibračního roztoku. Tento rozdíl byl následně podělen naměřenou hodnotou absorbance. Standardní chyba byla odhadnuta pro každý z kovů jako produkt naměřené hodnoty absorbance a aritmetického průměru výše získaných podílů.

Standardní chyba koncentrace byla získána dvěma způsoby. Standardní chyba koncentrace vápníku byla získána z naměřených objemů ekvivalence. Standardní chyba koncentrace nikelnatých, měďnatých a chloridových iontů byla odhadnuta metodou propagace chyb:

$$\sigma_f^2 \approx \left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)^2 \sigma_a^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b}\right)^2 \sigma_b^2 + \dots \quad (8)$$

V této rovnici σ_i označuje standardní chybu veličiny i a $\partial f/\partial i$ je parciální derivace veličiny f podle veličiny i . V tomto případě je možné rovnici zjednodušit, neboť stanovovaná koncentrace je zde funkcí pouze jedné veličiny:

$$\sigma_c \approx \left| \frac{dc}{dx} \right| \sigma_x \quad (9)$$

V upraveném vztahu se vyskytuje derivace koncentrace podle veličiny x . Vztahy pro koncentraci byly získány úpravou regresních vztahů pro závislost napětí, resp. absorbance na koncentraci kalibračních roztoků a derivovány jako exponenciální, resp. lineární funkce s konstantními koeficienty. Použité vztahy a jejich derivace jsou uvedeny v Tab. 1:

Tabulka 1: Vztahy a derivace použité pro odhad směrodatné odchylky dle rovnice (9).

Veličina (x)	Vztah k c	$\frac{dc}{dx}$
U	$c = 10^{\frac{U-P}{K}}$	$\frac{\ln 10}{A} 10^{\frac{U-P}{K}}$
A	$c = k_1 A$	k
$c(\text{Ca})$	$c = k_2 V$	k_2

Pro hodnoty závislé na více veličinách byl použit následující vztah:

$$\sigma_f^2 \approx \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + 2 \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \sigma_x \sigma_y \rho_{x,y} \quad (10)$$

Ve vztahu (10) mají všechny symboly stejný význam jako v rovnicích (8) a (9). Symbol $\rho_{x,y}$ označuje korelační koeficient veličin x, y vypočtený v programu MS Excel.

3 Výsledky a diskuze

Veškeré naměřené hodnoty a z nich vypočítané číselné údaje sloužící při tvorbě grafů jako vstupní hodnoty jsou uvedeny v tabulkách v sekci Přílohy (Tab. 7, 8, 9, 10, 11, 12 a 13). Údaje z těchto výsledků vyplývající, jakými jsou např. vypočítané parametry fitů nebo vypočítané koeficienty, budou uvedeny v příslušných sekcích v hlavní části.

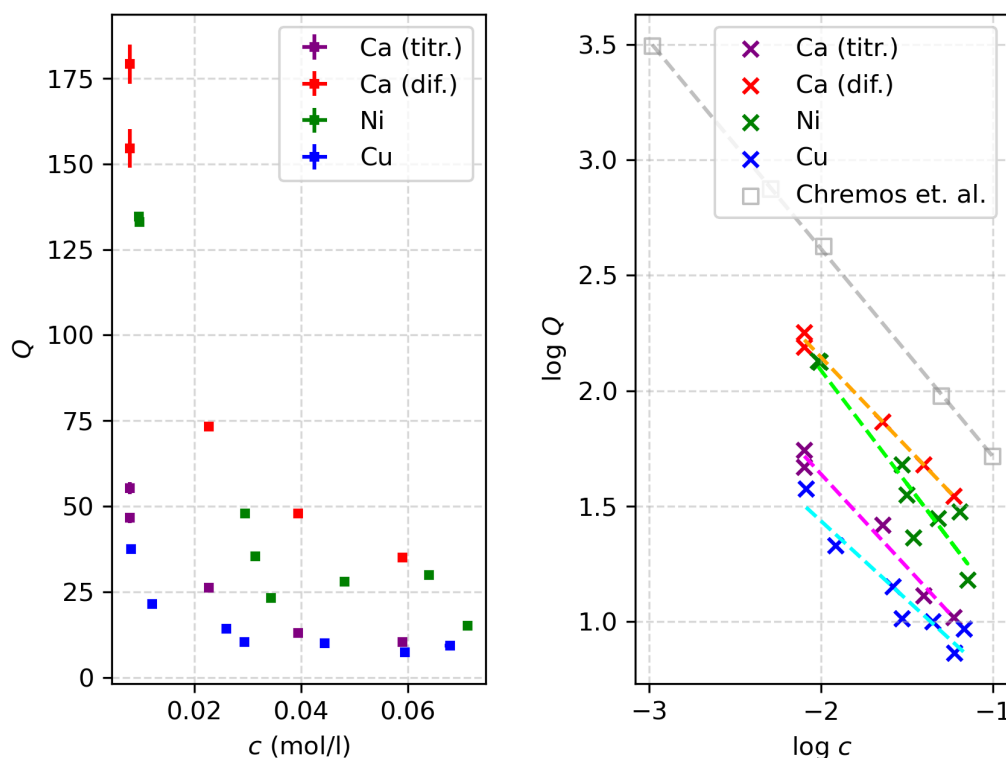
3.1 Kationty

3.1.1 Distribuční koeficienty kationtů mezi hydrogel a roztok

Stanovené hodnoty distribučních koeficientů mezi hydrogel a roztok pro dané kationty jsou uvedeny v Tab. 12 v sekci Přílohy, grafickým znázorněním závislosti distribučních koeficientů je Obr. 5. Hodnoty koeficientů získaných metodou lineární regrese jsou uvedeny v Tab. 2.

Z Obr. 5 je patrné, že distribuční koeficienty Q prudce klesají s rostoucí rovnovážnou koncentrací daného kationtu v roztoku c . Tento pokles vykazuje rysy poklesu v souladu s obecnou rovnicí $y = x^{-a}$, což bylo ověřeno vynesemím logaritmických hodnot Q proti logaritmickým hodnotám c a provedením lineárního fitu pro tento logaritmický výnos. Z vynesených logaritmických výnosů a regresních přímk je zřejmé, že Q splňuje trend předpovídaný rovnicí (3) pro všechny tři zkoumané kationty. Z Obr. 5 a hodnot v Tab. 2 je rovněž patrné, že nikelnaté ionty mají nejvyšší distribuční koeficienty pro nízké koncentrace, tudíž mají při těchto koncentracích nejvyšší koncentraci v hydrogelu. Nejnížší hodnoty distribučních koeficientů vykazuje pro dané koncentrace měď, vápník vykazuje hodnoty distribučních koeficientů v oblastech vymezených niklem a mědí. Z hodnot parametru a uvedených v Tab. 2 je rovněž patrné, že logaritmus distribučního koeficientu klesá nejstrměji s logaritmem koncentrace pro hodnoty získané pro nikelnaté kationty ($a = -1,00$). Nejmenší absolutní hodnotu velikosti směrnice regresní přímky vykazují hodnoty naměřené pro měďnaté kationty ($a = -0,68$), a hodnoty směrnice regresních přímk pro vápenaté kationty leží v intervalu mezi těmito dvěma hodnotami ($a = -0,81$ pro Ca (titr.), $a = -0,78$ pro Ca (dif.)). Absolutní hodnota parametru a pro vápenaté kationty nejlépe odpovídá hodnotě $\mu = 0,9$ předpovídané teoretickými výsledky (viz Tab. 2) [9].

Z hodnot R^2 uvedených v Tab. 2 je patrné, že lineární trend logaritmického vyjádření výsledků je pro tento soubor výsledků přijatelný ($R^2 > 0,89$).



Obrázek 5: Naměřené distribuční koeficienty $Q = c(\text{iont, gel})/c(\text{iont, roztok})$ pro vápník, nikl a měď v závislosti na rovnovážné koncentraci těchto iontů v roztoku po ekvilibraci $c(\text{iont, roztok})$ (vlevo). Vyjádření téhož v log-log škále s vyznačenými spojnicemi trendu získanými lineární regresí spolu s teoretickými údaji uvedenými v literatuře [9] (vpravo).

Při diskuzi budou pro vápník brány pouze hodnoty Ca (dif.), neboť popisují soustavu lépe, než hodnoty Ca (titr.). Nepřesnost hodnot Ca (titr.) bude diskutována dále v této sekci a rovněž v sekci Chloridové anionty.

V Tab. 2 jsou rovněž uvedeny standardní chyby uvedených parametrů regresní přímky (a , b). Z velikostí těchto chyb je možné určit, jestli lze pouze na základě uvedených údajů činit jakékoli závěry. Velikost standardní chyby u parametru a (směrnice regresní přímky) je pro všechny tři kovy nižší, než velikost samotného parametru a . Z tohoto poznatku vyplývá, že parametr a může být u všech tří studovaných kovů použit k dalšímu vyhodnocování výsledků. Velikost standardní chyby u parametru b (průsečík osy y a regresní přímky) je pro měď a nikl vyšší, než velikost samotného parametru b . Z tohoto poznatku vyplývá, že parametr b nemůže být u žádného z těchto kovů použit k dalšímu vyhodnocování výsledků z důvodu příliš vysoké nepřesnosti. Vzhledem k nepřesnému určení jednoho z parametrů je nutné přistupovat s rezervou také ke

Tabulka 2: Koeficienty přímek lineární regrese pro Obr. 5 dle rovnice: $y = ax + b$

Kov	a	b	R^2	$\sigma(a)$	$\sigma(b)$
Ca (titr.)	-0,81	0,02	0,977	0,07	0,12
Ca (dif.)	-0,78	0,59	0,994	0,03	0,06
Ni	-1,0	0,09	0,900	0,13	0,2
Cu	-0,69	0,07	0,937	0,08	0,2
Chremos et. al.	-0,90	0,82	0,9996	0,010	0,02

druhému parametru, ovšem lineární pokles hodnot distribučních koeficientů v log-log škále je u všech tří studovaných iontů velmi patrný.

Budou-li parametry b považovány, jak vyplývá čistě z jejich hodnot bez standardních chyb, za hodnoty spadající do kladných reálných čísel, lze z nich mnohé vyčíst, i přes to, že se znalostí odchylek je nutné k závěrům z nich vycházejících přistupovat opatrně. Hodnoty parametru b stoupají v řadě měď-nikl-vápník, z čehož lze prozatím usuzovat, že na danou hmotnost použitého hydrogelu se adsorbuje nejvíce vápníku, následně niklu a nejméně mědi, což bude dále rovněž ověřováno a diskutováno. Velikost parametru b závisí mimo jiné na vlastnostech použitého hydrogelu, tudíž zjištěné hodnoty tohoto parametru nejsou přenosné mezi různými polyelektrolytovými hydrogely [9].

Absolutní hodnoty parametru a klesají v řadě nikl-vápník-měď, přičemž všechny tři hodnoty jsou vhodné k vyvozování dalších závěrů, jak již bylo zmíněno dříve. Z posloupnosti velikosti absolutních hodnot tohoto parametru lze usuzovat, že pro hydrogel na bázi polyakrylové kyseliny je patrná největší závislost distribučních koeficientů na rovnovážné koncentraci u nikelnatých kationtů. Všechny tři hodnoty parametru a leží blízko k teoreticky předpovězené univerzální hodnotě, což může indikovat, že předpovězená shoda v kvantitativním popisu interakce protiontů a hydrogelu je skutečně platná. Výraznější odchylka od předpovězené hodnoty parametru a pro měďnaté kationty může být způsobena nedosažením jejich kritické koncentrace za experimentálních podmínek (viz sekce Množství absorbované vody).

Rozdílné hodnoty distribučních koeficientů vápníku Ca (titr.) a Ca (dif.) mohou být způsobeny nedostatečným vytěsněním vápníku z hydrogelu pomocí použitého roztoku kyseliny dusičné, z čehož plyne omezená použitelnost těchto hodnot, nebo nedostatečnou standardizací použitých

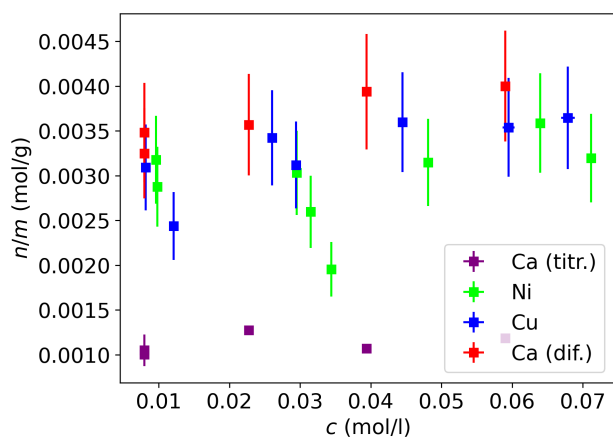
roztoků vápenatých kationtů. Jak bude patrné dále, vliv nedostatečné standardizace lze považovat za zanedbatelný. Z tohoto důvodu se skutečná hodnota distribučních koeficientů pravděpodobně nachází mezi těmito dvěma extrémy. Za zmínku rovněž stojí, že polyakrylová kyselina se teoreticky měla přidavkem roztoku silné kyseliny vysrážet a uvolnit dvojmocné kationty [9]. Po přidavku kyseliny dusičné ovšem naopak došlo k zvýšení objemu hydrogelu, které je charakteristické pro interakce polyelektrolytu s vodou, případně s roztokem monovalentních protiontů [9, 15, 18]. Toto chování je pravděpodobně možné vysvětlit ne vazebnými interakcemi mezi vodou a přítomnými polárními karboxylovými skupinami polyakrylové kyseliny. Při přidavku dostatečného množství silné kyseliny, jakou je např. kyselina dusičná, dochází k protonaci karboxylových skupin, které současně ztrácejí svůj elektrický náboj. Ztrátou elektrického náboje karboxylové skupiny je přerušena jejich vazba s vápenatými kationty, která je při jejich vyšších koncentracích zodpovědná za prudké snížení objemu hydrogelu [15]. Při přerušení těchto vazeb mohou v systému převládnout interakce polární části hydrogelu s rozpouštědlem, jakými jsou např. interakce dipól-dipól nebo vodíkové vazby [1, 18].

3.1.2 Adsorpce kationtů na polyelektrolytový hydrogel

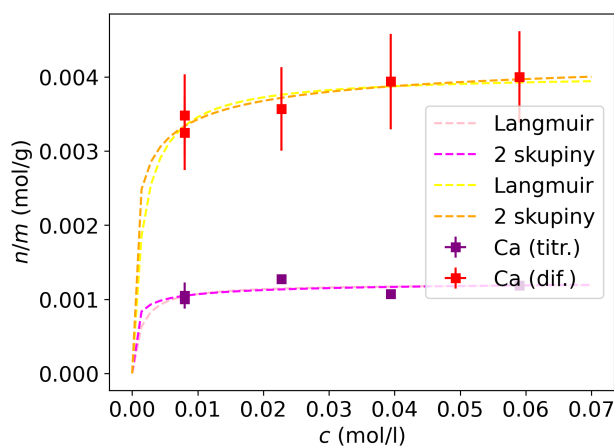
Jak již bylo řečeno, interakce polyelektrolytových hydrogelů s protionty může být rovněž považována za chemisorpci (chemickou adsorpci) na nabitě skupiny polyelektrolytu. Toto označení není striktně korektní, neboť pro děj vstřebání roztoku látkou se obvykle používá pojem absorpce, nicméně je možné se s adsorpčním popisem v literatuře setkat. Pro popis zkoumané interakce jako adsorpce hovoří např. to, že ionty kovů interagují s karboxylovými skupinami, které mohou být označeny jako aktivní místa, na která se tyto ionty chemisorbují [22]. Z tohoto důvodu lze principiálně z naměřených dat stanovit interakční parametry pro jednoduché adsorpční izotermy, jakou je např. Langmuirova adsorpční izoterma. Langmuirovu adsorpční izotermu popisuje následující vztah:

$$a = \frac{a_{max}K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad (11)$$

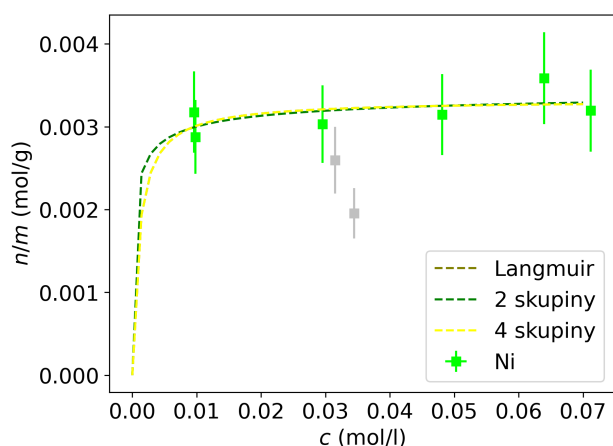
Vztah (11) popisuje Langmuirovu adsorpční izotermu pro kapalně roztoky [1]. V rovnici (11) označuje a množství adsorbované látky na jednotku adsorbentu, c je rovnovážná látková koncentrace adsorbované látky v roztoku, a_{max} je maximální množství adsorbované látky, které je schopno se adsorbovat na jednotku adsorbentu, K je rovnovážná konstanta adsorpce. Aplikace Langmuirovy adsorpční izotermy na soustavu hydrogel-ionty pro všechny tři sledované typy kationtů je znázorněna na Obr. 6. Grafy na Obr. 6 byly znázorněny v závislosti na rovnovážné koncentraci částic, přičemž jako veličina a z rovnice (11) vystupuje poměr n/m



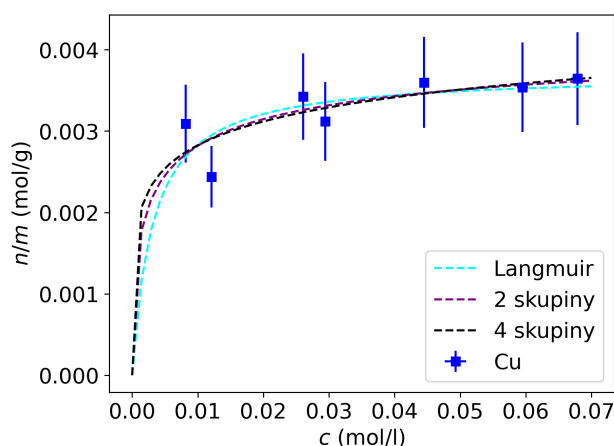
(a) Společný graf všech naměřených hodnot



(b) Vápenaté kationty



(c) Nikelnaté kationty



(d) Měďnaté kationty

Obrázek 6: Závislost poměru látkového množství a hmotnosti hydrogelu na rovnovážné koncentraci přítomného kationtu s fity izoterem. Šedé body u grafu (c) nebyly zahrnuty do fitu izoterem.

znázorňující látkové množství adsorbovaných kationtů daného kovu na 1 gram bezvodého hydrogelu (za hmotnost hydrogelu byly v tomto poměru dosazeny původní navážky hydrogelu před ekvilibrací). Podle Irvingovy-Williamsovy řady by mělo docházet k více interakcím mezi použitým hydrogelem a měďnatými kationty než mezi použitým hydrogelem a nikelnatými kationty, neboť tento proces (náhrada molekul vody v hydratované vrstvě za karboxylové skupiny hydrogelu) by měl být pro měďnaté kationty termodynamicky výhodnější [5].

V Tab. 3 jsou uvedeny parametry Langmuirovy izotermy podle rovnice (11) a dalších izoterem (viz dále) pro každý ze zkoumaných kovů. V Tab 3 jsou rovněž uvedeny vypočítané standardní chyby pro každý z parametrů funkce Langmuirovy izotermy a dalších použitých

Tabulka 3: Vypočítané konstanty použitých izoterem.

Kov (Langmuir)	a_{max} mol/g	K dm ³ /mol	$\sigma(a_{max})$ mol/g	$\sigma(K)$ dm ³ /mol	R^2
Ca (titr.)	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^2$	0,419
Ca (dif.)	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^2$	0,860
Ni	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^2$	0,882
Cu	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^2$	0,521
Kov (2 skupiny)	a_{max} mol/g	K dm ³ /mol	$\sigma(a_{max})$ mol/g	$\sigma(K)$ dm ³ /mol	R^2
Ca (titr.)	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^2$	0,367
Ca (dif.)	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^2$	0,860
Ni	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^2$	0,889
Cu	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^2$	0,588
Kov (4 skupiny)	a_{max} mol/g	K dm ³ /mol	$\sigma(a_{max})$ mol/g	$\sigma(K)$ dm ³ /mol	R^2
Ni	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^2$	0,892
Cu	$7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^1$	0,610

izoterem pro každý ze zkoumaných kovů. Hodnoty parametrů uvedené v Tab. 3 jsou uvedeny pouze na počet platných číslic odpovídajících standardní chybě těchto parametrů. Pro oba parametry téměř vždy (s výjimkou parametru K pro měď a izotermu 4 skupin) platí, že velikost jejich chyby je menší, než velikost hodnoty samotných parametrů. Z tohoto poznatku vyplývá, že není možné s jistotou vyloučit správnost naměřených údajů.

Z Obr. 6 lze usoudit, že vápenaté kationty jsou za experimentálních podmínek tímto specifickým hydrogelem absorbovány více, než měďnaté a nikelnaté kationty. Podle hodnot parametru a_{max} lze usoudit, že nejvyšší návratnost (množství vychytaného kovu na jednotku hydrogelu) kovů pomocí vychytávání z roztoku tímto specifickým hydrogelem mají vápenaté kationty, následované měďnatými kationty a nikelnatými kationty.

Jak je patrné z Tab. 3, hodnoty parametru K klesají pro Langmuirovu izotermu v řadě nikl-vápník-měď. Parametr K Langmuirovy izotermy označuje rovnovážnou konstantu mezi adsorpcí adsorbátu na adsorbent a desorpcí adsorbátu z adsorbentu. Hodnoty parametru K

větší než 1 znamenají, že v systému je upřednostňovaným dějem adsorpce, tedy že rovnováha v systému je posunuta na stranu částice adsorbent-adsorbát. Hodnoty parametru K menší než 1 znamenají, že převažujícím dějem je desorpce a rovnováha v systému je posunuta na stranu volných částic. Veškeré hodnoty parametru K uvedené v Tab. 3 jsou výrazně větší než 1 (v řádech 10^2 až 10^3), což znamená, že rovnováha ve studovaném systému je výrazně posunuta na stranu produktů adsorpce pro každý ze studovaných kovů.

Jak vyplývá z hodnot standardních chyb obou parametrů uvedených v Tab. 3, parametry Langmuirovy izotermy jsou celkově více vypovídající, než parametry uvedené v Tab. 2 v předchozí sekci. Z hodnot standardní chyby parametru a_{max} vyplývá, že tento parametr byl určen s vysokou přesností, tedy závěry vyplývající z tohoto parametru popsané výše je možné považovat za vypovídající. Hodnoty standardních chyb parametru K jsou stejného řádu, jako samotná hodnota K . Hodnota $\sigma(K)$ je takto vysoká z toho důvodu, že naměřené hodnoty se vyskytují pouze v části izotermy blížící se maximálnímu nasycení hydrogelu. Z tohoto vyplývá, že závěry vyplývající z parametru K , především o síle interakce mezi jednotlivými kovy a karboxylovými skupinami hydrogelu, které predikují, že tento specifický hydrogel upřednostňuje vazbu s niklem a nejméně ochotně se váže s mědí, nemusí být přesné a popisující skutečnost. Odchytky parametru K nejsou natolik velké, aby byl vyvrácen základní získaný poznatek, totiž že rovnováha adsorpce je u všech tří kovů výrazně posunuta na stranu produktů adsorpce, nicméně vyvozovat z těchto hodnot jakékoli další závěry by bylo nedostatečně podložené.

Langmuirova adsorpční izoterma byla ve tvaru popsaném rovnicí (11) odvozena pro systém, ve kterém připadá na jedno aktivní místo adsorbentu vždy nejvýše jedna částice adsorbátu [1]. Z analýzy systému, ve kterém je zkoumána interakce mezi kationtem o náboji 2+ a karboxylové skupiny o náboji 1- vyplývá, že jedna částice kationtu (v tomto adsorbátu) bude pravděpodobně interagovat s více skupinami adsorbentu. Z tohoto důvodu byly navrženy další adsorpční izotermy, jejichž schopnost přesněji popsat průběh experimentu byla testována na naměřených datech. Tyto izotermy zde budou označovány jako izoterma dvou adsorbentových funkčních skupin (v grafech označováno výrazem 2 skupiny) a izoterma čtyř adsorbentových funkčních skupin (4 skupiny). Izoterma dvou adsorbentových funkčních skupin by měla popisovat interakci mezi jednou částicí dvojmocného kovu a dvěma funkčními skupinami. Odvozený vztah má následující tvar:

$$a = a_{max} \frac{\sqrt{K \cdot c}}{1 + \sqrt{K \cdot c}} \quad (12)$$

Ve vztahu (12) mají veškeré symboly stejný význam, jako v rovnici (11). Při odvozování tohoto vztahu bylo použito zjednodušení, že jednotlivé navázané karboxylové skupiny mohou být posuzovány nezávisle na sobě, což nutně nemusí být správný předpoklad.

Izoterma čtyř adsorbentových funkčních skupin by měla popisovat interakci mezi jednou částicí kovu a čtyřmi karboxylovými skupinami hydrogelu. Odvozený stav má následující tvar:

$$a = a_{max} \frac{\sqrt[4]{K \cdot c}}{1 + \sqrt[4]{K \cdot c}} \quad (13)$$

Ve vztahu (13) mají veškeré symboly opět stejný význam, jako v rovnici (11). Při odvozování tohoto vztahu bylo rovněž použito zjednodušení, že jednotlivé navázané karboxylové skupiny mohou být posuzovány nezávisle na sobě, což nutně nemusí být správný předpoklad, podobně jako u vztahu (12).

Všechny izotermy byly aplikovány na získaná experimentální data. Z dostupného souboru dat ovšem bylo zjištěno, že všechny z odvozených izoterem popisují zobrazené naměřené hodnoty stejně dobře, viz Obr. 6 a hodnoty v Tab. 3. K upřesnění vztahů by pravděpodobně pomohlo provedení dalších experimentů, k čemuž bude v nejbližší době přistoupeno pro publikaci výsledků studie. Hodnoty parametrů a_{max} a K jsou odlišné pro různé typy izoterem, nicméně hodnoty a_{max} pro vápník a nikl a hodnoty parametru K pro měď jsou si velmi podobné (s výjimkou hodnoty K pro izotermu 4 funkčních skupin u mědi). Z podobnosti hodnot a_{max} pro vápník a nikl lze usoudit, že hodnoty parametru a_{max} jsou relativně dobře určeny.

3.1.3 Vazba mezi kationty a hydrogelem

Vazba mezi kationty byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie vzorků suchého hydrogelu obsahujícího absorbované kationty. Pro každý z kovů byl Ramanově spektroskopii podroben právě jeden vzorek, přičemž počáteční koncentrace roztoků kationtů nebyly pro všechny vzorky shodné. K použití vzorků vystavených stejné původní koncentraci roztoku nebylo přistoupeno, neboť předmětem zájmu byly v tomto případě pouze výsledky kvalitativní, nikoliv kvantitativní. Přítomnost komplexní vazby byla posuzována podle přítomnosti posunu vlnočtu charakteristické vibrace při 1412 - 1413 cm^{-1} (stretching vazby C-O spolu s ohybem vazby O-H v rovině) a 1453 - 1457 cm^{-1} (deformace vazby C-H methylenové skupiny) [4, 16]. Ramanova spektroskopie byla provedena v rozsahu vlnočtů od 10 do 3000 cm^{-1} s vlnovou délkou použitého laseru 532 a 785 nm o výkonech 150, 300 a 1800 mW.

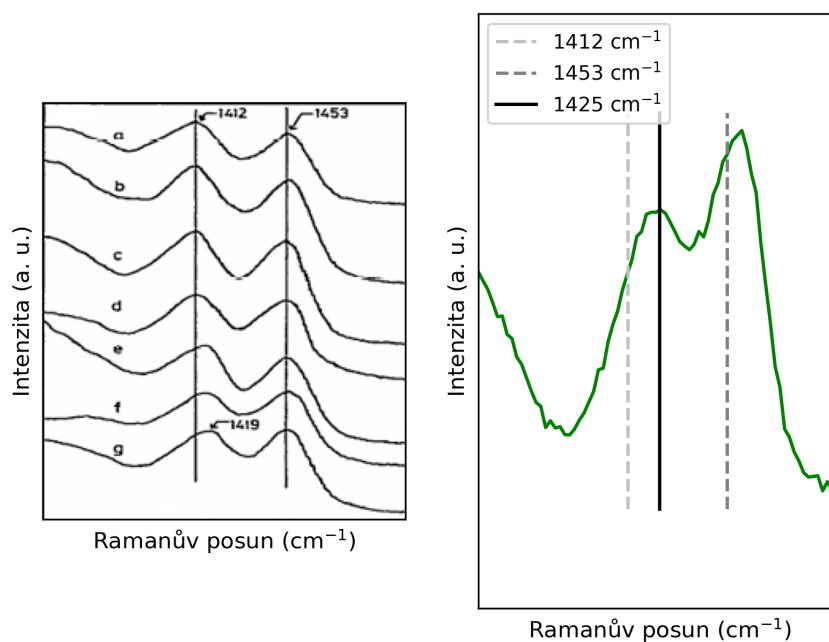
Při měření Ramanova spektra pro vzorek obsahující vápenaté kationty byla pozorována silná odezva v rámci všech měřených vlnových délek. Tato odezva byla připsána fluorescenčním přechodům přítomných vápenatých kationtů. Vzhledem k přítomnosti této silné odezvy nebyla spektra vápenatých kationtů uchována. Při popisu vazby mezi vápenatými kationty je tedy vzhledem k nedostupnosti těchto dat nutné vycházet ze závěrů měření, která podnikli Inaba et. al. [16]. Podle těchto závěrů jsou vazby mezi kovy nacházejícími se ve stejné skupině jako vápník a polyakrylovou kyselinou zprostředkovány elektrostatickými interakcemi, je tedy pravděpodobné, že tyto interakce jsou zodpovědné i za vazbu hydrogel-vápník [16].

Vzorky obsahující nikelnaté kationty jsou jedinými, u kterých došlo k změření spekter a relevantní část spekter je znázorněna na Obr. 7 (celé změřené spektrum je uvedeno na Obr. 12 v sekci Přílohy). Z Obr. 7 je patrný posun hodnoty vlnočtu při 1412 cm^{-1} , což indikuje podíl karboxylové skupiny na vazbě s niklem. Tento posun je možné vysvětlit tvorbou koordinačně-kovalentní vazby mezi niklem a karboxylovou skupinou. Je tedy možné prohlásit, že nikelnaté kationty tvoří koordinačně-kovalentní vazby s karboxylovými skupinami polyakrylové kyseliny.

Při měření Ramanových spekter vzorků obsahujících měď bylo pozorováno tmavé zabarvení vzorku způsobené průchodem elektromagnetického záření vzorkem. Toto tmavé zabarvení bylo připsáno spálení vzorku v důsledku přílišné absorpce elektromagnetického záření z použitého laseru. Z tohoto důvodu nejsou k dispozici spektra vzorku mědi. Při popisu interakce je tedy nutné využít výsledky dostupné v literatuře [16]. Z výsledků dostupných v literatuře vyplývá, že měď tvoří s karboxylovými skupinami polyakrylové kyseliny koordinační vazby. Je tedy možné prohlásit, že mědnaté kationty tvoří koordinačně-kovalentní vazbu s karboxylovými skupinami polyakrylové kyseliny i ve zde studovaných systémech.

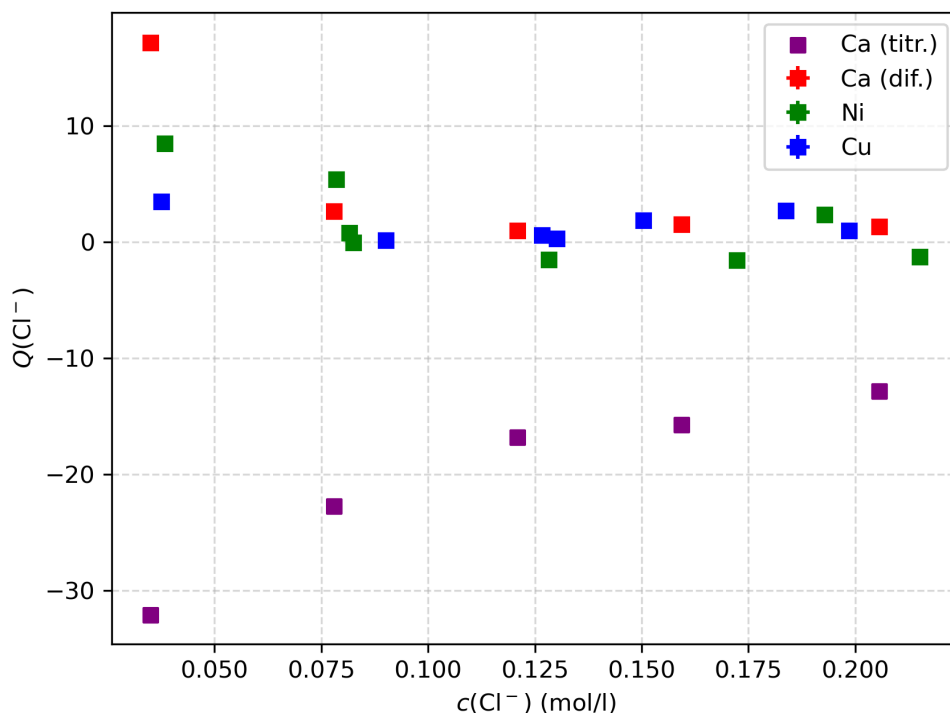
3.2 Chloridové anionty

Distribuční koeficient chloridových aniontů mezi hydrogel a roztok byl zpracován stejným způsobem, jako distribuční koeficient kationtů. Distribuční koeficienty chloridů byly studovány pro systémy obsahující všechny zkoumané kovy a jejich závislost na rovnovážné koncentraci chloridových aniontů v roztoku je znázorněna na Obr. 8. Chybové úsečky na Obr. 8 jsou přítomny, nicméně vzhledem k jejich velikosti nejsou přes použité symboly viditelné (s výjimkou červených čtverců). Chybové úsečky nejsou vyznačeny u červených symbolů z důvodů, které jsou popsány v následujícím odstavci.



Obrázek 7: Ramanova spektra kovů s polyakrylovou kyselinou (PAA) dostupná v literatuře (vlevo, a = PAA; b = PAA+Mg, c = PAA+Ba, d = PAA+Ni, e = PAA+Mn, f = PAA+Zn, g = PAA+Cu) [16], změřené Ramanovo spektrum vzorku PAA-nikl (vpravo).

Při zobrazování hodnot pro vápenaté kationty je zjevný rozpor mezi dvěma použitými metodami jejich určení. Hodnoty označené Ca (titr.) na Obr. 8 jsou hodnoty, při jejichž výpočtu bylo vycházeno z látkového množství vápenatých kationtů stanoveného titrací vzorků hydrogelu (po interakci s HNO_3) roztokem Chelatonu III a látkového množství vápenatých kationtů stanoveného v roztoku po ekvilibraci titrací roztokem Chelatonu III. Hodnoty označené Ca (dif.) na Obr. 8 jsou hodnoty, při jejichž výpočtu bylo vycházeno z rozdílu látkového množství vápenatých kationtů použitého pro přípravu zásobního roztoku a výše zmíněného látkového množství vápenatých kationtů v roztoku. Ze zobrazených hodnot je na první pohled patrné, že hodnoty Ca (titr.) se nacházejí v oblasti záporných čísel a hodnoty Ca (dif.) se nacházejí v oblasti kladných čísel. Z této skutečnosti vyplývá, že skutečné množství vápenatých (a tedy i chloridových) iontů je výrazně blíže hodnotě stanovené rozdílem látkových množství než hodnotám stanoveným titrací. Z tohoto zjištění rovněž vyplývá závěr, že metoda vytěsnění iontů pomocí HNO_3 pravděpodobně nemá dostatečně posunutou rovnováhu ve prospěch volných kationtů pro použitý objem a koncentraci HNO_3 . Pro zlepšení vyvážení iontů z hydrogelu pomocí HNO_3 by bylo možné použít více kyseliny nebo koncentrovanější kyselinu, nicméně při provedení



Obrázek 8: Distribuční koeficient chloridových aniontů $Q(\text{Cl}^-)$ pro použitý hydrogel a vodu pro různé kationty v závislosti na koncentraci chloridových aniontů $c(\text{Cl}^-)$

experimentu převládlo dodržování postupu popsáno v literatuře [9]. Dále budou diskutována pouze data označená Ca (dif.).

Pro všechny tři kovy mají zjištěné distribuční koeficienty chloridových aniontů velmi nízké hodnoty, s výjimkou hodnot naměřených při nízkých koncentracích iontů. Z naměřených hodnot (viz Přílohy) je rovněž patrný rozdíl mezi hodnotami naměřenými pro soustavy o celkovém objemu 50 ml a soustavami o celkovém objemu 150 ml. Hodnoty distribučních koeficientů chloridů pro soustavy o celkovém objemu 150 ml přesahují číslo 5, hodnoty distribučních koeficientů chloridů pro soustavy o celkovém objemu 50 ml nepřesahují číslo 3. Rovněž je vhodné zmínit, že koncentrační hodnoty na ose x se příliš neliší od koncentrací chloridových aniontů v zásobním roztoku. Z tohoto poznatku vyplývá, že koncentrace chloridových aniontů v roztoku není příliš změněna interakcí s hydrogelem. Je tedy zřejmé, že distribuční koeficienty chloridů dosahují nízkých hodnot. K tomuto dochází i přes skutečnost, že objem vody ze kterého byla počítána koncentrace iontů v hydrogelu, je výrazně menší než objem volného roztoku, tudíž látkové množství chloridů přítomných v hydrogelu je velmi malé.

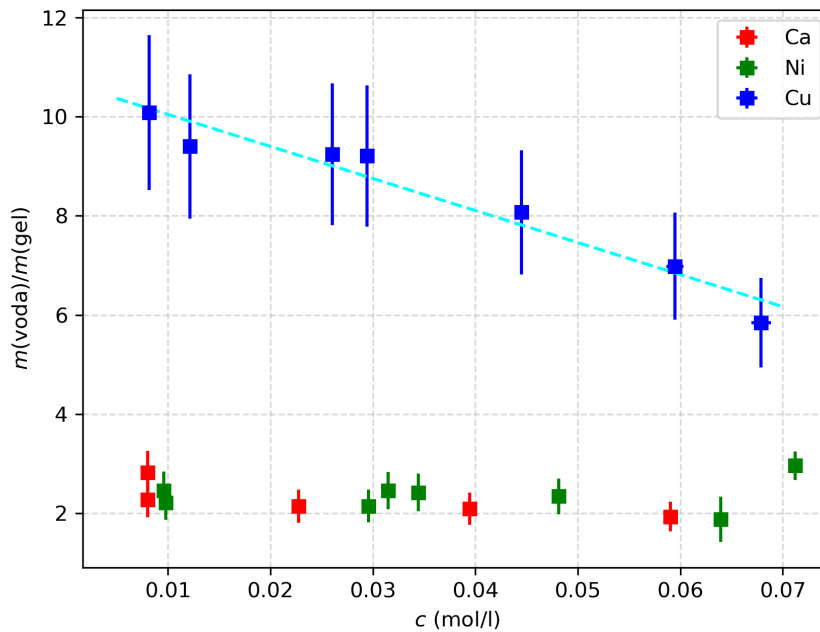
Distribuční koeficienty chloridových aniontů dosahují velmi nízkých a zároveň přibližně konstantních hodnot pro všechny tři kovy. Tento fakt má dvě možná vysvětlení. Prvním vysvětlením je koncentrační závislost distribučních koeficientů podle rovnice (3). Druhým vysvětlením je nezávislost distribučních koeficientů koiontů na jejich rovnovážné koncentraci v roztoku. Jestliže distribuční koeficienty koiontů nejsou závislé na koncentraci koiontů, pak by se v naměřených hodnotách měla projevit velikost systému, což je zřetelné u výsledků pro vápenaté a nikelnaté kationty a pozorovatelné v menší míře rovněž u měďnatých kationtů.

U výsledků pro nikelnaté kationty jsou některé hodnoty distribučních koeficientů záporné. Tato skutečnost má příčinu v naměření nižšího napětí na elektrodě, než by odpovídalo maximálnímu množství přítomných aniontů. Toto může být způsobeno přítomností interferujících částic v roztoku. Výrobce uváděné interferující částice jsou CN^- , Br^- , I^- , OH^- , S^{2-} a amoniak [7]. Jediné částice z uvedených, které by se mohly vyskytovat v roztocích připravených z hexahydrátu chloridu nikelnatého, polyakrylové kyseliny a vody, jsou hydroxidové anionty, nicméně vzhledem k naměřeným hodnotám pH nikelnatých vzorků je jejich výskyt v nezanedbatelných koncentracích nepravděpodobný. Možným vysvětlením je přítomnost jiné interferující částice obsahující nikl, neboť kdyby se jednalo o vadu elektrody, pravděpodobně by výskyt záporných distribučních koeficientů nebyl omezen pouze na vzorky obsahující nikl.

3.3 Množství absorbované vody

Jak již bylo řečeno, množství absorbované vody v hydrogelu při nízkých koncentracích soli klesá s rostoucí koncentrací soli. Při interakcích hydrogelu s roztokem dvojmocné soli je tento pokles lineární až do kritické koncentrace soli c_0 , při které dochází ke skokové změně objemu hydrogelu [15]. Nad touto koncentrací je pak množství absorbované vody přibližně konstantní [15].

Pro získání výsledků nezávislých na množství použitého hydrogelu byla získaná množství absorbované vody vztažena na jednotku hmotnosti suchého hydrogelu zváženého před provedením experimentu. Množství absorbované vody bylo vyjádřeno pomocí její hmotnosti, neboť gravimetrické stanovení hmotnosti absorbované vody je triviální a velmi přesné (viz hodnoty v Tab. 7). Množství absorbované vody pro roztoky chloridů jednotlivých kovů je znázorněno na Obr. 9. Z Obr. 9 je patrné, že množství absorbované vody na jednotku hmotnosti hydrogelu je výrazně vyšší u mědi než u zbylých dvou kovů. Množství absorbované vody u vzorků vápníku a niklu se pohybuje až na mírné odchylky kolem hodnoty 2 gramy na gram hydrogelu. Tato přibližně kon-



Obrázek 9: Hmotnost absorbované vody v rovnováze na jednotku hmotnosti hydrogelu pro roztoky chloridů vápníku, niklu a mědi se znázorněním regresní přímky lineárního poklesu množství absorbované vody pro měďnaté kationty.

stantní hodnota množství absorbované vody by mohla znamenat, že množství absorbované vody po překročení kritické koncentrace dvojmocného kationtu v roztoku je nezávislé na druhu tohoto dvojmocného kationtu. Konstantní hodnota poměrného množství absorbované vody pro vápník a nikl rovněž znamená, že při měřených koncentracích těchto dvou kationtů byla překročena jejich kritická koncentrace. Pro zjištění kritické koncentrace vápenatých a nikelnatých kationtů by bylo nutné provést tyto experimenty při výrazně nižších koncentracích těchto kationtů [15].

Pro experimenty s měďnatými kationty je situace odlišná. Jak je patrné z Obr. 9, množství absorbované vody pro měď je nejen výrazně vyšší, než pro vápník a nikl, ale také vykazuje lineární pokles typický pro koncentrace kationtu nižší, než limitní koncentrace. Odlišnost chování vzorků s měďnatými kationty je patrná rovněž z tvaru těchto vzorků pro ekvilibraci a po vysušení, neboť zatímco vzorky obsahující vápník a nikl byly ve všech případech v suchém stavu kompaktní a pevné, vzorky obsahující měď byly v suchém stavu zrnité, sypké a vyžadující větší laboratorní sklo pro uchovávání i přes použití přibližně stejného množství (0,5 g) suchého hydrogelu pro všechny vzorky všech tří kovů (viz Obr. 11 v sekci Přílohy). Na Obr. 9 je pro měď rovněž znázorněna regresní přímka lineární závislosti množství absorbované vody na koncentraci kationtu, jejíž parametry jsou uvedeny v Tab. 4. Z hodnot uvedených v Tab. 4 je vidět,

Tabulka 4: Hodnoty parametrů lineární regrese dle rovnice $y = ax + b$ pro regresní přímku měďnatých kationtů znázorněnou na Obr. 9.

Kov	a	b	$\sigma(a)$	$\sigma(b)$	R^2
Cu	-65	10,7	7	0,3	0,943

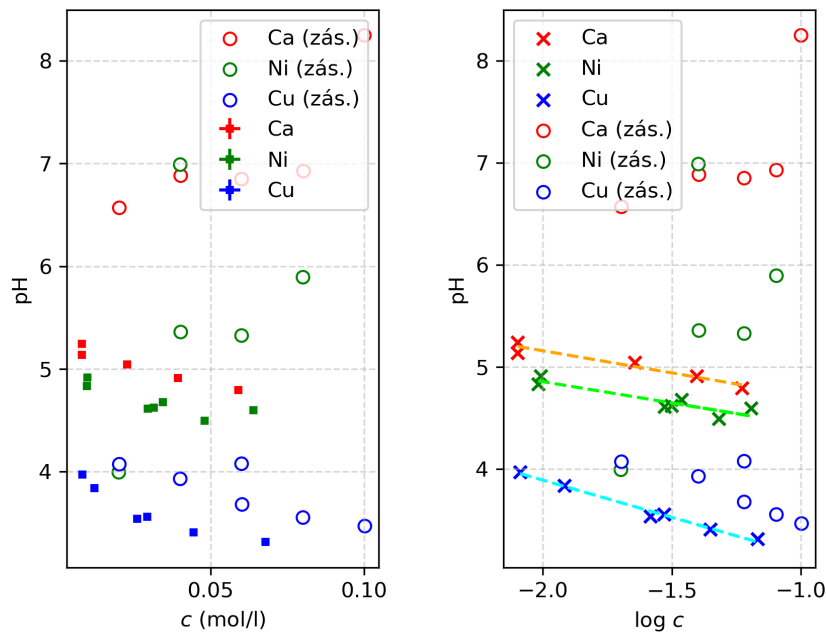
že hodnoty chyb parametrů a a b regresní přímky jsou minimálně o jeden řád menší, než hodnoty samotných parametrů. Lze tedy říct, že takto popsaná závislost množství absorbované vody na koncentraci dvojmocného kationtu vyplývá z naměřených dat pro měďnaté kationty, což je v souladu s literaturou [15]. Z tohoto pozorování lze učinit více závěrů. Kromě potvrzení lineární závislosti množství absorbované vody na koncentraci dvojmocných kationtů lze z dostupných dat vyvodit rovněž závěr, že kritická koncentrace, při které dochází ke skokové změně objemu hydrogelu, se může lišit pro jednotlivé dvojmocné kationty. Z uvedených dat je zřejmé, že kritická koncentrace měďnatých kationtů se liší od kritických koncentrací vápenatých a nikelnatých kationtů. Rovněž je zřejmé, že pro dosažení kritické koncentrace měďnatých kationtů je nutné provést experiment s vyšší koncentrací měďnatých kationtů, než byla použita pro tyto experimenty.

3.4 Změny pH

Naměřené hodnoty pH jsou uvedeny společně s chybovými úsečkami na Obr. 10. Na Obr. 10 nejsou u většiny bodů chybové úsečky patrné, což je způsobeno malými velikostmi standardních chyb, které byly buď poskytnuty použitými elektrodami (pro pH), nebo odhadnuty z hodnot chyby konkrétní metody použité při měření koncentrace daných kationtů v roztoku. Naměřené hodnoty pH jsou uvedeny pro koncentraci roztoku (v mol/l) před a po ekvilibraci.

Tabulka 5: Hodnoty parametrů lineární regrese dle rovnice $y = ax + b$ pro regresní přímky znázorněné na Obr. 10.

Kov	a	$\sigma(a)$	b	$\sigma(b)$	R^2
Ca	$-38 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,64	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,933
Ni	$-38 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	0,61	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,844
Cu	$-87 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	0,416	$7 \cdot 10^{-3}$	0,991



Obrázek 10: Naměřené hodnoty pH pro experimenty s jednotlivými kovy před ekvilibrací a po ekvilibraci v závislosti na koncentraci kationtů v roztoku c (vlevo). Logaritmické vyjádření téhož spolu s fity lineárně regresních přímek (vpravo). Symboly hodnot měřených před ekvilibrací jsou označeny (zás.).

Uvedené hodnoty pH po ekvilibraci vykazují klesající tendenci pro všechny kovy s rostoucí koncentrací kationtu v roztoku. Kvalitativně klesá pH v řadě vápník-nikl-měď, což odpovídá kvalitativnímu poklesu hodnot pH naměřených pro zásobní roztoky (viz. Tab. 8 v sekci Přílohy). Kvantitativně je z Obr. 10 patrné, že hodnoty pH měděných roztoků klesají v tvaru připomínajícím pokles exponenciální. Po vynesení závislosti \log pH na $\log c$ je zřejmé, že o exponenciálním poklesu pH lze hovořit i v případě ostatních kationtů. Hodnoty vypočítaných parametrů regresních přímek z Obr. 10 jsou spolu s hodnotami R^2 uvedeny v Tab. 5. Standardní chyby parametrů a a b jsou minimálně o jeden řád menší, než hodnoty samotných parametrů. Z této skutečnosti vyplývá, že závěr, že změna pH závisí na koncentraci kationtů exponenciálně (neboť závislost logaritmů veličin je lineární) je přesná. Na Obr. 10 nejsou uvedeny hodnoty pH pro všechny roztoky, se kterými bylo pracováno. Je tomu tak proto, že v raných fázích experimentu nebylo pH roztoku po ekvilibraci měřeno a v pozdějších fázích měření již nebylo možné tyto výsledky získat z důvodu likvidace vzorků.

Nejvyšší pokles pH v závislosti na koncentraci kationtů byl pozorován pro měďnaté kationty. Vlastní hodnoty pH nelze posuzovat obecně, neboť takové posouzení by zanedbalo vliv pH

zásobního roztoku před ekvilibrací s hydrogelem. Vzorky nikelnatých a vápenatých kationtů vykazovaly stejný relativní pokles pH v závislosti na rovnovážné koncentraci kationtů v roztoku.

U žádného z použitých roztoků nebylo pH nijak upravováno. Důvodem byly obavy z přílišného ovlivnění experimentu změnami iontové síly roztoku a z reakce přítomných iontů s molekulami případného použitého pufru. Tento fakt je nutné zmínit proto, že vysoké pH u vzorků vápenatých kationtů a nízké pH u vzorků měďnatých kationtů (viz Tab. 8) vzhledem k pK_A polyakrylové kyseliny ($pK_A = 4,52 - 4,55$ [21]). Vysoké pH u vzorků vápenatých kationtů by mohlo vysvětlit vysoké hodnoty distribučních koeficientů pro dané koncentrace, neboť vyšší pH značí větší počet disociovaných skupin přítomné polyakrylové kyseliny, které se mohly elektrostaticky navázat k vápenatým kationtům. Zároveň by pomocí hodnot pH bylo možné vysvětlit relativně nízké hodnoty distribučních koeficientů a velké množství absorbované vody u vzorků měďnatých kationtů. Při hodnotách pH roztoků měďnatých kationtů nebyla polyakrylová kyselina disociovaná ani z poloviny (nebylo dosaženo pK_A), z toho důvodu nebylo dosaženo kritické koncentrace měďnatých kationtů z důvodu nedostatečné dostupnosti disociovaných funkčních skupin a nedošlo k prudké změně objemu. Výsledkem hovořícím pro systematicky odlišné chování mědi od niklu nezávisle na pH je, že i přes nižší hodnoty pH bylo u vzorků měďnatých kationtů absorbováno větší množství iontů na jednotku hmotnosti hydrogelu než v případě nikelnatých kationtů. Z naměřených hodnot ovšem není možné prokázat odlišné chování vápníku od ostatních kovů, které by zároveň nebylo vysvětlitelné provedením experimentu při vyšším pH roztoku.

4 Závěr

Pomocí experimentálního pozorování interakce polyelektrolytového hydrogelu polyakrylové kyseliny byla zkoumána interakce mezi tímto hydrogelem a vápenatými, měďnatými a nikelnatými kationty. Pomocí UV-Vis spektrofotometrie a titrace Chelatonem III bylo zjištěno, že distribuční koeficient hydrogel-roztok dvojmocných kationtů u všech zkoumaných kovů klesá s rovnovážnou koncentrací těchto kationtů v roztoku. Závislost distribučního koeficientu na koncentraci má tvar mocninné funkce s exponenty -0,79 (Ca), -1,0 (Ni) a -0,69 (Cu), což je v dobrém souladu s dostupnou literaturou.

Pomocí měření s chloridovou iontově selektivní elektrodou bylo zjištěno, že distribuční koeficient hydrogel-voda chloridových kationtů nezávisí na jejich rovnovážné koncentraci pro žádný ze tří zkoumaných kationtů, nicméně vzhledem k naměřeným hodnotám je pravděpodobné, že jejich velikost závisí na celkovém objemu soustavy (a tedy i celkovém látkovém množství chloridových aniontů).

Pomocí měření s pH elektrodou bylo zjištěno, že u všech vzorků všech kationtů došlo po interakci s hydrogelem k poklesu pH roztoku. Tento pokles byl pozorován také u roztoků, jejichž pH bylo nižší, než pK_A polyakrylové kyseliny. Hodnoty pH klesaly v pořadí vápník, nikl, měď a klesaly lineárně v závislosti na rovnovážné koncentraci kationtů v roztoku.

Pomocí gravimetrických stanovení byla monitorována hmotnost vody absorbované hydrogelem. Bylo zjištěno, že pro vzorky obsahující vápenaté a nikelnaté kationty byla hmotnost absorbované vody na gram hydrogelu přibližně konstantní, což značí překročení kritické koncentrace dvojmocných kationtů, při které dochází ke skokové změně objemu hydrogelu a nad níž je objem hydrogelu přibližně konstantní. U vzorků mědi byl pozorován pokles hmotnosti absorbované vody na gram hydrogelu naznačující, že za podmínek experimentu nedošlo k překročení kritické koncentrace mědi.

Ve stejném pořadí jako hodnoty pH klesaly i hodnoty distribučních koeficientů hydrogel-voda pro kationty. Z tohoto důvodu nelze prohlásit, že vápník a nikl vykazují vzájemně odlišné chování. Z hodnot absorbovaného látkového množství kationtů na jednotku hmotnosti hydrogelu lze ovšem prohlásit, že měď vykazuje odlišné chování, neboť i při pozorovaných hodnotách pH bylo absorbováno větší množství měďnatých, než nikelnatých kationtů.

Vzhledem k dosaženým výsledkům je nutné podniknout další kroky ve výzkumu pro lepší pochopení pozorovaných interakcí. Další plánovaný postup je provedení experimentů s nižšími koncentracemi dvojmocných kationtů, porovnání dosažených výsledků se simulačními hodnotami, studium vlivu Donnanovy rovnováhy na pozorované systémy a provedení experimentů při kontrole pH použitých zásobních roztoků.

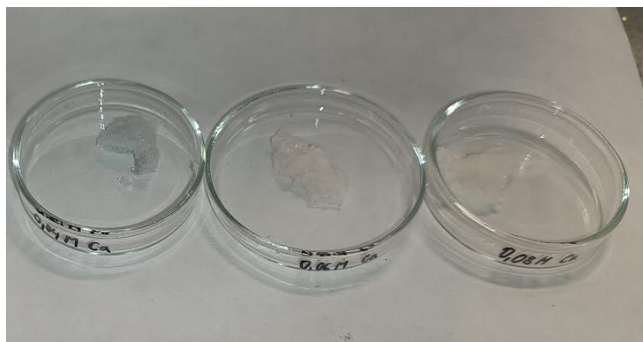
Odkazy

- [1] P.W. Atkins a J. De Paula. *Fyzikální chemie*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN: 978-80-7080-830-6.
- [2] Peter M. Budd. “11 - Polyelectrolytes”. In: *Comprehensive Polymer Science and Supplements*. Ed. Geoffrey Allen a John C. Bevington. Amsterdam: Pergamon, 1989, s. 215–230. ISBN: 978-0-08-096701-1. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00011-2>.
- [3] S. Dadoo et al. “Effect of ionic strength and type of ions on the structure of water swollen polyelectrolyte multilayers”. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (21 2011), s. 10318–10325. DOI: 10.1039/C0CP01357A.
- [4] Jian Dong, Yukihiro Ozaki a Kenichi Nakashima. “Infrared, Raman, and Near-Infrared Spectroscopic Evidence for the Coexistence of Various Hydrogen-Bond Forms in Poly(acrylic acid)”. In: *Macromolecules* 30.4 (1. ún. 1997). Publisher: American Chemical Society, s. 1111–1117. ISSN: 0024-9297. DOI: 10.1021/ma960693x.
- [5] C.E. Housecroft a A.G. Sharpe. *Anorganická chemie*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN: 978-80-7080-872-6.
- [6] Wei Cheng et al. “Selective removal of divalent cations by polyelectrolyte multilayer nanofiltration membrane: Role of polyelectrolyte charge, ion size, and ionic strength”. In: *Journal of Membrane Science* 559 (2018), s. 98–106. ISSN: 0376-7388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.04.052>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738818301947>.
- [7] *Chloride Ion-Selective Electrode*. URL: <https://www.vernier.com/product/chloride-ion-selective-electrode/>.
- [8] Alexandros Chremos a Jack F. Douglas. “Influence of higher valent ions on flexible polyelectrolyte stiffness and counter-ion distribution”. In: *The Journal of Chemical Physics* 144.16 (28. dub. 2016), s. 164904. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.4947221.
- [9] Alexandros Chremos et al. “Ion Partition in Polyelectrolyte Gels and Nanogels”. In: *Gels* 9.11 (2023). ISSN: 2310-2861. DOI: 10.3390/gels9110881.
- [10] Takeya Inaba et al. “Estimation of cumulative cadmium intake causing Itai-itai disease”. In: *Toxicology Letters* 159.2 (2005), s. 192–201. ISSN: 0378-4274. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2005.05.011>.

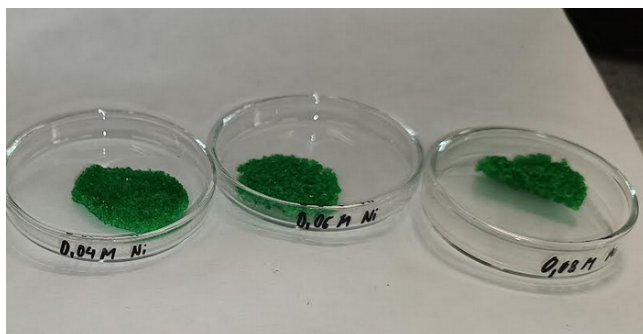
- [11] Lars Jaerup. “Hazards of heavy metal contamination”. In: *British Medical Bulletin* 68 (Copyright © 2024 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.; Copyright © 2024 U.S. National Library of Medicine. 2003). Publisher: Oxford University Press, s. 167–182. ISSN: 0007-1420. DOI: 10.1093/bmb/ldg032.
- [12] Hsin-Huang Lin et al. “Structure and magnetic properties of copper(II) carboxylate with pyridyl-substituted nitronyl nitroxides”. In: *Polyhedron* 20.26 (2001), s. 3057–3063. ISSN: 0277-5387. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00917-2](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00917-2).
- [13] J. McMurry et al. *Organická chemie. Překlady vysokoškolských učebnic. Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2015. ISBN: 978-80-214-4769-1.*
- [14] Saeed Zajforoushan Moghaddam a Esben Thormann. “The Hofmeister series: Specific ion effects in aqueous polymer solutions”. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 555 (2019), s. 615–635. ISSN: 0021-9797. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.067>.
- [15] Matan Mussel a Ferenc Horkay. “Experimental Evidence for Universal Behavior of Ion-Induced Volume Phase Transition in Sodium Polyacrylate Gels”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10.24 (19. pros. 2019). Publisher: American Chemical Society, s. 7831–7835. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b03126.
- [16] “Raman spectroscopic studies on the interaction between divalent counterion and polyanion”. In: *Biophysical Chemistry* 18.4 (1983), s. 361–367. ISSN: 0301-4622. DOI: [https://doi.org/10.1016/0301-4622\(83\)80049-0](https://doi.org/10.1016/0301-4622(83)80049-0).
- [17] Sarmistha Sen Raychaudhuri et al. “Chapter 6 - Polyamines, metallothioneins, and phytochelatins—Natural defense of plants to mitigate heavy metals”. In: *Bioactive Natural Products*. Ed. Atta-ur-Rahman. Sv. 69. Studies in Natural Products Chemistry. Elsevier, 2021, s. 227–261. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819487-4.00006-9>.
- [18] Michael Rubinstein a Ralph H. Colby. *Polymer Physics*. ISBN: 978-0-19-852059-7.
- [19] D.A. Skoog et al. *Analytická chemie*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2019. ISBN: 978-80-7592-043-0.
- [20] Martien Cohen Stuart, Renko de Vries a Hans Lyklema. “Chapter 2 - Polyelectrolytes”. In: *Soft Colloids*. Ed. J. Lyklema. Sv. 5. Fundamentals of Interface and Colloid Science. Academic Press, 2005, s. 2.1–2.84. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1874-5679\(05\)80006-6](https://doi.org/10.1016/S1874-5679(05)80006-6).

- [21] Thomas Swift et al. “The pH-responsive behaviour of poly(acrylic acid) in aqueous solution is dependent on molar mass”. In: *Soft Matter* 12 (9 2016), s. 2542–2549. DOI: 10.1039/C5SM02693H.
- [22] Jianxin Tang et al. “Cu(II) and Cd(II) capture using novel thermosensitive hydrogel microspheres: adsorption behavior study and mechanism investigation”. In: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 96.8 (1. srp. 2021). Publisher: John Wiley & Sons, Ltd, s. 2382–2389. ISSN: 0268-2575. DOI: 10.1002/jctb.6767.
- [23] Boon-Siang Yeo, Zhi-Hua Chen a Wee-Sun Sim. “Surface Functionalization of Ni(111) with Acrylate Monolayers”. In: *Langmuir* 19.7 (1. dub. 2003). Publisher: American Chemical Society, s. 2787–2794. ISSN: 0743-7463. DOI: 10.1021/1a0266942.
- [24] Miao Yu et al. “Single-molecule studies reveal the distinction of strong and weak polyelectrolytes in aqueous solutions”. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (46 2021), s. 26130–26134. DOI: 10.1039/D1CP03572J.
- [25] Lixun Zhang et al. “Highly efficient and selective capture of heavy metals by poly(acrylic acid) grafted chitosan and biochar composite for wastewater treatment”. In: *Chemical Engineering Journal* 378 (15. pros. 2019), s. 122215. ISSN: 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122215.
- [26] Fengbo Zhu et al. “Co-Ion Specific Effect Aided Phase Separation in Polyelectrolyte Hydrogels toward Extreme Strengthening and Toughening”. In: *Macromolecules* 56.15 (8. srp. 2023). Publisher: American Chemical Society, s. 5881–5890. ISSN: 0024-9297. DOI: 10.1021/acs.macromol.2c02583.

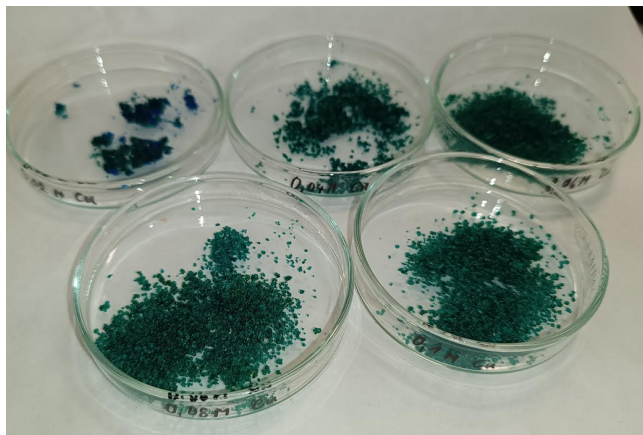
A Přílohy



(a) Hydrogely obsahující vápník

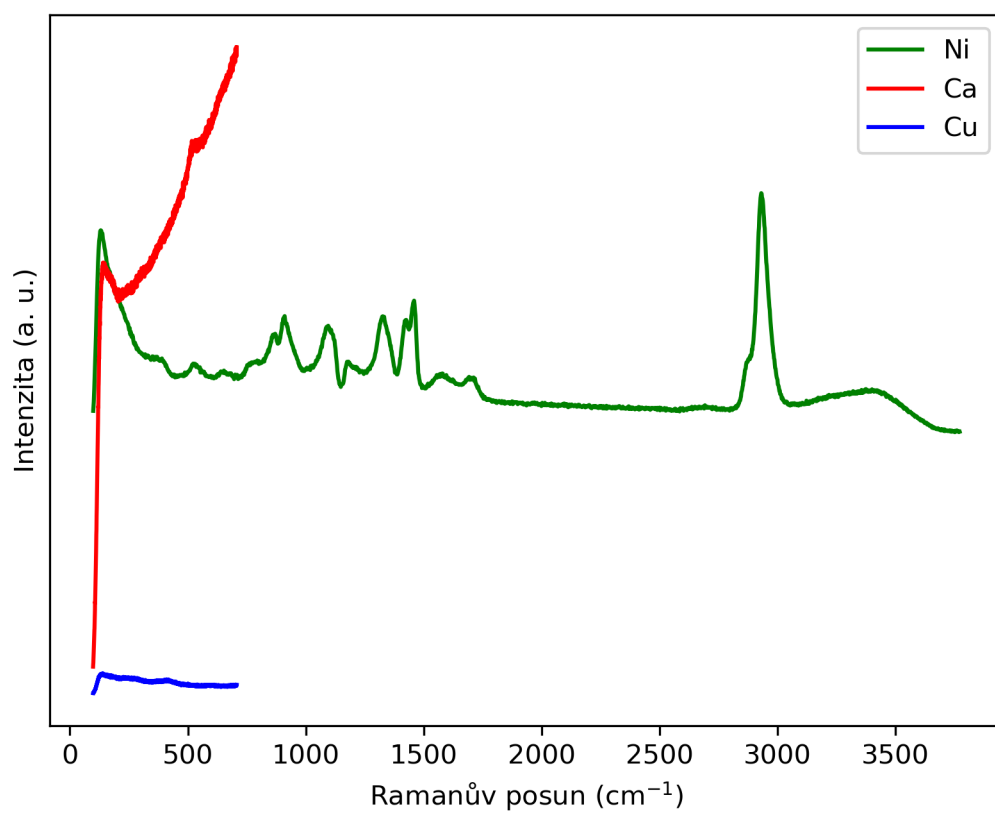


(b) Hydrogely obsahující nikl



(c) Hydrogely obsahující měď

Obrázek 11: Fotografie suchých hydrogelů obsahujících zkoumané dvojmocné kationty



Obrázek 12: Ramanova spektroskopie vzorků polyakrylová kyselina-kationty

Tabulka 6: Navážky pro přípravu zásobních roztoků a použitá hmotnost hydrogelu

Kov, č. vzorku	$c(\text{teor.})$ mol l^{-1}	$m(\text{chlorid kovu})$ g	$V(\text{zás. roztok})$ ml	$m(\text{suchý gel})$ g
Ca (1.)	0,02	0,5591 (bezvodý)	250	0,5309
Ca (2.)	0,04	0,4457 (bezvodý)	100	0,4987
Ca (3.)	0,06	0,6669 (bezvodý)	100	0,5319
Ca (4.)	0,08	0,8902 (bezvodý)	100	0,5310
Ca (5.)	0,10	1,1102 (bezvodý)	100	0,5532
Ni (1.)	0,02	1,1911 (hexahydrát)	250	0,5036
Ni (2.)	0,04	0,9549 (hexahydrát)	100	0,5338
Ni (3.)	0,06	1,4276 (hexahydrát)	100	0,5177
Ni (4.)	0,08	1,9012 (hexahydrát)	100	0,5313
Ni (5.)	0,10	1,1886 (hexahydrát)	50	0,5281
Ni (6.)	0,10	2,3759 (hexahydrát)	100	0,5233
Ni (7.)	0,04	2,3770 (hexahydrát)	250	0,5423
Ni (8.)	0,04	2,3793 (hexahydrát)	250	0,5057
Cu (1.)	0,02	0,8573 (dihydrát)	250	0,5231
Cu (2.)	0,04	0,6815 (dihydrát)	100	0,5312
Cu (3.)	0,06	1,0250 (dihydrát)	100	0,5395
Cu (4.)	0,08	1,3637 (dihydrát)	100	0,5562
Cu (5.)	0,10	1,7081 (dihydrát)	100	0,5064
Cu (6.)	0,10	0,8508 (dihydrát)	50	0,6531
Cu (7.)	0,06	1,0241 (dihydrát)	100	0,5423
slepý pokus	-	-	-	0,5057

Tabulka 7: Gravimetrická stanovení (pozn.: PM = Petriho miska, K = kádinka, R = roztok, F = parafilm, G = hydrogel, m. = mokrý, s. = suchý)

Kov, č. vzorku	$m(K)$ g	$m(K+R+F+G)$ g	$m(F)$ g	$m(PM)$ g	$m(PM+m. G)$ g	$m(PM+s. G)$ g
Ca (1.)	70,5457	220,3430	0,8193	19,8790	21,8589	20,3611
Ca (2.)	28,6784	79,0806	0,2776	8,0009	9,6196	8,4873
Ca (3.)	28,9908	79,6169	0,3064	8,0919	9,7874	8,6489
Ca (4.)	29,1562	79,8197	0,3047	8,0439	9,7190	8,6103
Ca (5.)	28,7900	77,9785	0,3097	20,3754	22,0247	20,9567
Ni (1.)	70,7810	220,0342	0,9241	64,7897	66,5722	65,3350
Ni (2.)	29,2302	79,6159	0,3185	7,8611	9,6077	8,4292
Ni (3.)	28,4689	78,9741	0,3056	8,0978	9,7669	8,6578
Ni (4.)	29,4425	80,0181	0,3163	8,0509	9,9392	8,6964
Ni (5.)	28,7900	78,9972 (bez F)	-	64,7900	66,4221	65,4315
Ni (6.)	28,7900	77,7024 (bez F)	-	64,7914	66,9863	65,4383
Ni (7.)	70,8367	219,3919	0,8578	18,5653	20,4820	19,1703
Ni (8.)	70,9154	219,2230	0,7628	64,0115	65,8401	64,6008
Cu (1.)	71,1291	221,0953	0,7846	62,4231	67,8651	62,9460
Cu (2.)	28,1878	78,1454	0,3185	18,8988	24,8445	19,4882
Cu (3.)	28,7909	79,2225	0,3056	18,9973	24,5971	19,6103
Cu (4.)	28,4006	78,7856	0,3127	19,1941	24,3274	19,8384
Cu (5.)	28,7221	79,1448	0,3121	18,8217	22,3215	19,3614
Cu (6.)	29,0632	79,4193 (bez F)	-	63,7783	69,0925	64,5315
Cu (7.)	28,8037	79,3163	0,3329	19,6268	25,1890	20,1941
slepý pokus	-	-	-	103,9724	-	104,3998

Tabulka 8: Hodnoty pH použitých roztoků

Kov č. vzorku	pH (zás. roztok)	σ (pH) (zás. roztok)	pH (po ekvilibraci)	σ (pH) (po ekvilibraci)
Ca (1.)	6,570	0,002	5,852	0,004
Ca (2.)	6,885	0,006	5,242	0,003
Ca (3.)	6,850	0,003	5,044	$6 \cdot 10^{-4}$
Ca (4.)	6,929	0,004	4,910	$8 \cdot 10^{-5}$
Ca (5.)	8,25	0,02	4,793	$2 \cdot 10^{-4}$
Ni (1.)	3,993	0,006	5,641	$3 \cdot 10^{-4}$
Ni (2.)	5,360	0,002	4,913	0,002
Ni (3.)	5,327	0,003	4,612	$6 \cdot 10^{-4}$
Ni (4.)	5,897	0,001	4,494	$3 \cdot 10^{-4}$
Ni (5.)	-	-	-	-
Ni (6.)	5,636	0,006	-	-
Ni (7.)	6,991	0,008	4,677	0,001
Ni (8.)	-	-	4,619	$2 \cdot 10^{-4}$
Cu (1.)	4,074	$8 \cdot 10^{-4}$	5,616	0,004
Cu (2.)	3,929	0,002	3,971	0,008
Cu (3.)	3,679	0,006	3,538	$4 \cdot 10^{-4}$
Cu (4.)	3,555	0,003	3,407	0,001
Cu (5.)	3,469	0,003	3,313	$8 \cdot 10^{-4}$
Cu (6.)	-	-	-	-
Cu (7.)	4,078	0,002	3,58	0,011

Tabulka 9: Titrace vápenatých kationtů pomocí Chelatonu III (Chelaton III: $c = 0,05 \text{ mol l}^{-1}$, $f = 1,042$. Objem vzorků z roztoku: 5 ml. Objem vzorků z (roztoku) hydrogelu: 2 ml.)

Ca č. vzorku	$V_1(\text{ChIII})$ ml	$V_2(\text{ChIII})$ ml	$V_3(\text{ChIII})$ ml	$V_{\text{prům}}(\text{ChIII})$ ml	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol l^{-1}	$\sigma(c(\text{Ca}^{2+}))$ mmol l^{-1}
1., roztok	0,75	0,75	0,80	0,77	8,0	0,2
2., roztok	0,75	0,75	0,80	0,77	8,0	0,2
3., roztok	2,20	2,15	2,20	2,18	22,8	0,2
4., roztok	3,75	3,80	3,80	3,78	39,4	0,2
5., roztok	5,65	5,70	5,65	5,67	59,0	0,2
1., gel	2,65	2,70	-	2,68	27,8	0,7
2., gel	2,50	2,30	-	2,40	25	3
3., gel	3,00	3,50	-	3,25	34	7
4., gel	2,65	2,80	-	2,73	28	2
5., gel	3,20	3,10	-	3,15	33	1,3

Tabulka 10: Hmotnosti roztoků a absorbované vody, napětí naměřená na chloridových ISE a koncentrace chloridových aniontů v roztoku

(Kalibrační přímka chloridových aniontů: $U(\text{mV}) = -50,105 \log c(\text{mol l}^{-1}) + 39,461$)

Kov č. vzorku	$m(\text{roztok})$ g	$m(\text{abs. voda})$ g	$U(\text{Cl}^-)$ mV	$\sigma(U(\text{Cl}^-))$ mV	$c(\text{Cl}^-)$ mol l ⁻¹	$\sigma(c(\text{Cl}^-))$ mol l ⁻¹
Ca (1.)	146,9981	1,4978	108,28	0,03	0,0350	$5 \cdot 10^{-5}$
Ca (2.)	48,5059	1,1323	94,982	0,002	0,0779	$7 \cdot 10^{-6}$
Ca (3.)	48,6242	1,1385	85,44	0,03	0,1208	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Ca (4.)	48,6837	1,1087	79,44	0,03	0,1593	$2 \cdot 10^{-4}$
Ca (5.)	47,2295	1,0680	73,88	0,04	0,2056	$4 \cdot 10^{-4}$
Ni (1.)	146,5466	1,2372	110,45	0,04	0,0383	$6 \cdot 10^{-5}$
Ni (2.)	48,3206	1,1785	94,83	0,04	0,0816	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Ni (3.)	48,5305	1,1091	84,15	0,03	0,1282	$2 \cdot 10^{-4}$
Ni (4.)	48,3710	1,2428	77,74	0,02	0,1722	$2 \cdot 10^{-4}$
Ni (5.)	48,5751	0,9906	72,90	0,03	0,2151	$3 \cdot 10^{-4}$
Ni (6.)	46,7175	1,5480	74,04	0,02	0,1928	$2 \cdot 10^{-4}$
Ni (7.)	145,7807	1,3117	94,83	0,04	0,0785	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Ni (8.)	145,7162	1,2393	93,76	0,04	0,0824	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Cu (1.)	143,7396	4,9191	107,08	0,03	0,0375	$6 \cdot 10^{-5}$
Cu (2.)	43,6934	5,3563	91,82	0,02	0,0902	$7 \cdot 10^{-5}$
Cu (3.)	44,5262	4,9868	83,83	0,014	0,1266	$8 \cdot 10^{-5}$
Cu (4.)	44,9390	4,4890	80,68	0,02	0,1504	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Cu (5.)	46,6108	2,9601	76,32	0,03	0,1838	$3 \cdot 10^{-4}$
Cu (6.)	45,0419	4,5610	74,63	0,04	0,1986	$4 \cdot 10^{-4}$
Cu (7.)	44,6175	4,9949	83,83	0,014	0,013	$8 \cdot 10^{-5}$

Tabulka 11: Absorbance nikelnatých a měďnatých kationtů a jejich vypočítaná rovnovážná koncentrace v roztoku

(Kalibrační přímka nikelnatých kationtů: $A = 5,1143c(\text{mol l}^{-1}) - 0,0061$; kalibrační přímka měďnatých kationtů: $A = 13,932c(\text{mol l}^{-1}) - 0,0448$)

Kov č. vzorku	A	$\sigma(A)$	c mol l ⁻¹	$\sigma(c)$ mol l ⁻¹
Ni (1.)	0,043	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$9,60 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Ni (2.)	0,044	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$9,80 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Ni (3.)	0,145	$5 \cdot 10^{-4}$	0,0295	$9 \cdot 10^{-5}$
Ni (4.)	0,240	$8 \cdot 10^{-4}$	0,0481	$2 \cdot 10^{-4}$
Ni (5.)	0,321	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,0640	$2 \cdot 10^{-4}$
Ni (6.)	0,358	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,0712	$2 \cdot 10^{-4}$
Ni (7.)	0,155	$6 \cdot 10^{-4}$	0,0315	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Ni (8.)	0,170	$5 \cdot 10^{-4}$	0,0344	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Cu (1.)	0,124	$2 \cdot 10^{-3}$	0,0121	$6 \cdot 10^{-5}$
Cu (2.)	0,069	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$8,16 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Cu (3.)	0,318	$5 \cdot 10^{-3}$	0,0260	$8 \cdot 10^{-5}$
Cu (4.)	0,505	$9 \cdot 10^{-3}$	0,0445	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Cu (5.)	0,90	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,068	$3 \cdot 10^{-4}$
Cu (6.)	0,78	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,060	$4 \cdot 10^{-4}$
Cu (7.)	0,365	$5 \cdot 10^{-3}$	0,0294	$8 \cdot 10^{-5}$

Tabulka 12: Vstupní hodnoty do grafů (1. část)

Kov č. vzorku	Q (kationt)	$\sigma(Q)$ (kationt)	$n_{\text{kat.}}/m_{\text{gel}}$ mmol g ⁻¹	$\sigma(n_{\text{kat.}}/m_{\text{gel}})$ mmol g ⁻¹
Ca (1., titrace)	47	1,4	1,1	0,1
Ca (2., titrace)	55	2	1,00	0,02
Ca (3., titrace)	26,1	0,4	1,27	0,02
Ca (4., titrace)	13,0	0,10	1,07	0,02
Ca (5., titrace)	10,41	0,05	1,19	0,02
Ca (1., rozdíl)	154	6	3,5	0,6
Ca (2., rozdíl)	179	6	3,2	0,5
Ca (3., rozdíl)	73,2	0,9	3,6	0,6
Ca (4., rozdíl)	47,8	0,4	3,9	0,6
Ca (5., rozdíl)	35,1	0,2	4,0	0,6
Ni (1.)	138,1	0,7	3,2	0,5
Ni (2.)	140,5	0,5	2,8	0,4
Ni (3.)	50,7	0,3	3,0	0,5
Ni (4.)	28,0	0,2	3,1	0,5
Ni (5.)	29,9	0,5	3,6	0,6
Ni (6.)	15,2	0,14	3,2	0,5
Ni (7.)	23,2	0,4	2,6	0,4
Ni (8.)	35,46	0,5	2,0	0,3
Cu (1.)	21,6	0,6	2,4	0,4
Cu (2.)	37,5	0,4	3,1	0,5
Cu (3.)	14,2	0,3	3,4	0,5
Cu (4.)	10,0	0,3	3,6	0,6
Cu (5.)	9,3	0,4	3,6	0,6
Cu (6.)	7,3	0,2	3,5	0,6
Cu (7.)	10,3	0,3	3,1	0,5

Tabulka 13: Vstupní hodnoty do grafů (2. část) (pozn. hodnoty ve 4. a 5. sloupci pro Ca jsou shodné)

Kov č. vzorku	Q (Cl^-)	$\sigma(Q)$ (Cl^-)	$m_{\text{voda}}/m_{\text{gel}}$	$\sigma(m_{\text{voda}}/m_{\text{gel}})$
Ca (1., titrace)	-32	-	2,8	0,4
Ca (2., titrace)	-23	-	2,2	0,4
Ca (3., titrace)	-17	-	2,1	0,3
Ca (4., titrace)	-16	-	2,1	0,3
Ca (5., titrace)	-13	-	1,9	0,3
Ca (1., rozdíl)	17,1	0,14	2,8	0,4
Ca (2., rozdíl)	2,651	$4 \cdot 10^{-3}$	2,2	0,4
Ca (3., rozdíl)	0,95	0,05	2,1	0,3
Ca (4., rozdíl)	1,51	0,07	2,1	0,3
Ca (5., rozdíl)	1,33	0,09	1,9	0,3
Ni (1.)	8,5	0,2	2,5	0,4
Ni (2.)	0,79	0,07	2,2	0,3
Ni (3.)	-1,53	0,06	2,1	0,3
Ni (4.)	-1,55	0,04	2,3	0,4
Ni (5.)	-1,28	0,07	1,9	0,3
Ni (6.)	2,33	0,03	2,9	0,5
Ni (7.)	5,4	0,2	2,4	0,4
Ni (8.)	-0,06	0,2	2,5	0,4
Cu (1.)	3,48	0,05	9	1,4
Cu (2.)	0,119	$6 \cdot 10^{-3}$	10	2
Cu (3.)	0,594	$6 \cdot 10^{-3}$	9	1,4
Cu (4.)	1,83	0,010	8	1,2
Cu (5.)	2,67	0,03	5,8	0,9
Cu (6.)	0,98	0,02	7	1,0
Cu (7.)	0,306	$6 \cdot 10^{-3}$	9	1,4