

MASARYKOVA UNIVERZITA

Přírodovědecká fakulta
Ústav fyzikální elektroniky



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Studium a příprava vodních filtrů na bázi
chitosanu pro odstraňování těžkých kovů**

Vojtěch Procházka

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jozef Ráhel', Ph.D.

2008

Chtěl bych na tomto místě velmi poděkovat vedoucímu bakalářské práce RNDr. Jozefu Ráhelovi za trpělivé vedení při práci. Dále všem těm, se kterými jsem sdílel plazmochemickou laboratoř, že tolerovali vysokou hodnotu entropie pracovního prostředí. A v neposlední řadě také každému, kdo mě jakkoli podpořil v hektické době před dokončením práce.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Brně dne 22. května 2008

Vojtěch Procházka

Abstrakt:

V současnosti se chitosan (deacetylovaný chitin) intenzivně studuje jako účinný adsorbent těžkých kovů ve vodných roztocích. Ve své přirozené vločkovité formě však aktivní vazebná místa chitosanu nejsou dostatečně otevřená interakci s ionty rozpuštěných kovů. Z tohoto důvodu byl vyvinut způsob přípravy tenké vrstvy chitosanu na povrchu levné netkané textilie.

Náplní předložené práce byla příprava chitosanových vrstev na plazmatem opracované netkané polypropylenové textilií a následné zkoumání sorpční schopnosti takto vytvořených filtrů. Jako zástupce kationtů těžkých kovů byly zvoleny měďnaté ionty Cu^{2+} získané rozpuštěním $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ke stanovení koncentrace kovových iontů pro vyhodnocování adsorpční schopnosti byla používána iontově selektivní sonda.

Klíčová slova: chitosan, filtr, těžké kovy

Abstract:

In the present the chitosan (deacetyled chitin) is intensively studied as an effective adsorbent of heavy metals. However in its natural flocculent form the active binding places of chitosan aren't sufficiently opened to the interaction with ions of dissolved metals. For this reason the method of preparing thin layer of chitosan on the surface of cheap non-woven fabric is developed.

In the present work chitosan layers on plasma-treated non-woven polypropylen fabric were prepared and subsequent research of sorbing capability of filters produced this way was done. Copper ions Cu^{2+} obtained from dissolved $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were chosen as a representant of heavy metal cations. For determination of metal ion concentration to evaluate the sorbing capability the ion-selective probe was used.

Keywords: chitosan, filter, heavy metals

Obsah

I	Teoretická část	6
1	Dielektrický bariérový výboj	7
1.1	Typy dielektrického bariérového výboje	7
1.2	Koplanární dielektrický bariérový výboj	8
2	Záchyt těžkých kovů chitosanem	10
2.1	Těžké kovy v životním prostředí	10
2.2	Záchyt měďnatých iontů chitosanem	11
3	Měření přítomnosti iontů těžkých kovů	13
3.1	Iontově selektivní elektroda (ISE)	13
3.2	Elektroda Orion 96-29 – Ionplus [®]	14
3.3	Metody měření	17
3.3.1	Přímá metoda	17
3.3.2	Metoda „known addition“	17
3.3.3	Metoda „known subtraction“	18
3.3.4	Metoda „sample addition“	18
3.3.5	Metoda „sample subtraction“	18
3.3.6	Titrační metoda	19
II	Experimentální část	20
4	Výroba chitosanových filtrů	21
4.1	Opracovávání polypropylenové textilie pomocí koplanárního bariérového výboje	21
4.2	Nanášení vrstvy chitosanu	25
5	Záchyt měďnatých iontů chitosanovými filtry	27
5.1	Vliv pH na adsorpční schopnost filtrů	27
5.2	Časový vývoj adsorpce	29

5.2.1	Průtokový experiment	29
5.2.2	Měření metodou postupných odběrů	32
5.3	Určování adsorpční izotermy	33
6	Závěr	36
	Literatura	37

Část I
Teoretická část

Kapitola 1

Dielektrický bariérový výboj

Dielektrický bariérový výboj získáme, jestliže k dvojici elektrod, mezi nimiž se nachází dielektrická bariéra, připojíme vysoké střídavé napětí s amplitudou větší než je průrazné napětí plynu mezi elektrodami. Dielektrická bariéra zde slouží jako sériově připojený kondenzátor, který omezuje elektrický proud v prostoru mezi elektrodami. Elektrický průraz v plynu způsobí lokální nabíjení bariéry, což má za následek pokles napětí v plynu. To tedy po velmi krátké době (řádově desítky nanosekund) klesne pod průrazné napětí plynu a výboj zanikne. K dalšímu výboji může dojít pouze zvýšením přiloženého napětí nebo změnou jeho polarity, což je důvod, proč se pro napájení bariérového výboje používá střídavé napětí.

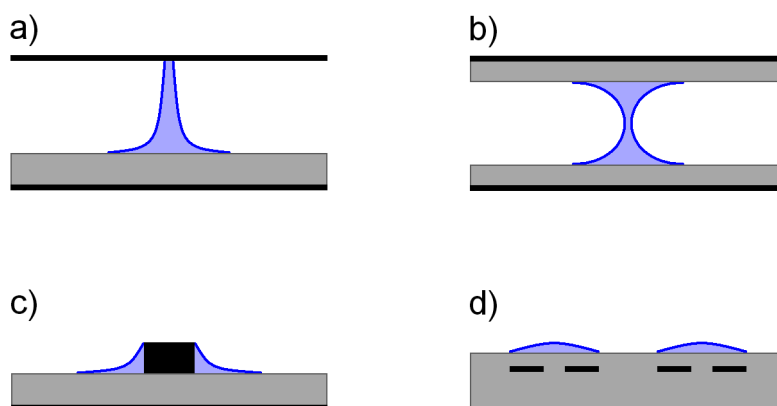
Za atmosférického tlaku je výbojové plazma lokalizované v tenkých výbojových kanálech (o průměru řádově desetin milimetru), které nazýváme mikrofilamenty. Vzniklé plazma označujeme díky vysoké teplotě elektronů (desetitisíce kelvinů) za nízké teploty těžkých částic jako neizotermické.

Dielektrický bariérový výboj byl poprvé popsán Wernerem von Siemens v roce 1857 [1]. V současné době se využívá při výrobě ozonu, v excimerových UV lampách, při tvorbě intenzivního koherentního záření v CO₂ laserech, v plochých plazmových obrazovkách, při rozkladu plynných škodlivin a při povrchové úpravě materiálů včetně nanášení tenkých vrstev [2].

1.1 Typy dielektrického bariérového výboje

U dielektrického bariérového výboje jsou možná dvě základní uspořádání elektrod. Podle orientace výbojových mikrofilamentů vůči dielektrické vrstvě pak můžeme výboje rozdělit na objemové a povrchové. Příklady objemových a povrchových bariérových výbojů jsou nakresleny na obrázku 1.1.

U *objemových výbojů* jsou výbojové mikrofilamenty orientovány kolmo na rovinu dielektrika (elektrody jsou naproti sobě). Výhodou je technická jednoduchost prove-



Obrázek 1.1: Typy bariérového výboje: a), b) – objemový výboj, c), d) – povrchový výboj (šedou barvou je znázorněno dielektrikum, černou barvou elektrody).

dení, nízké nároky na dielektrickou pevnost bariéry a relativně velký objem vzniklého plazmatu. Nevýhodou tohoto uspořádání je nemožnost opracovávání tlustších materiálů, než je vzdálenost mezi elektrodami (typicky 1–10 mm).

Výbojové mikrofilamenty v *povrchových výbojích* jsou orientovány tečně k rovině dielektrika (u koplanárního povrchového výboje – obrázek 1.1 d) – jsou elektrody v jedné rovině). Toto uspořádání umožňuje opracovávat materiály libovolné tloušťky, ale pouze povrchově, protože tloušťka vzniklého plazmatu odpovídá tloušťce samotných mikrofilamentů (desetiny milimetru). V naší práci jsme pro úpravu materiálů využívali koplanárního bariérového výboje, který je podrobněji popsán v následující kapitole.

1.2 Koplanární dielektrický bariérový výboj

Historie využití koplanárního bariérového výboje začíná v 70. letech 20. století, kdy byly sestrojeny první plazmové obrazovky. Jednotlivé zobrazovací body plazmových obrazovek jsou tvořeny komůrkami naplněnými směsí vzácných plynů za sníženého tlaku. Na jejich zadní části byla původně za vrstvou dielektrika koplanárně umístěná dvojice elektrod a při zažehnutí doutnavého výboje mezi nimi se aktivoval luminofor a na obrazovce rozsvítil příslušný bod. Později se začala používat technologie využívající tzv. adresních elektrod (ACC). Více o využití dielektrického bariérového výboje v plazmových obrazovkách je možno nalézt v [3].

Koplanárního výboje za atmosférického a vyššího tlaku se využívá primárně při výrobě ozonu [4]. Tvar a postavení elektrod je optimalizováno tak, aby bylo pokud možno zabráněno zpětné termální dekompozici vzniklého ozonu a aby bylo možné

pracovat při snížené síle pole. Toho bylo dosaženo snížením vzdálenosti mezi elektrodami a snížením tloušťky dielektrika nad elektrodami (50–200 μm). Toto má ale za následek nízkou hustotu elektrického výkonu vzniklého plazmatu, což není výhodné při povrchovém opracovávání materiálů.

K překonání tohoto omezení bylo vyvinuto postavení elektrod, které umožňuje pracovat při vyšším napětí, tedy za vyšší výkonové hustoty [5]. Tohoto bylo dosaženo zvětšením mezielektrodové vzdálenosti (na více než 0,5 mm) a umístěním keramické bariéry mezi dvojice elektrod opačné polarity.

Kapitola 2

Záchyt těžkých kovů chitosanem

2.1 Těžké kovy v životním prostředí

Těžké kovy jsou obtížně definovatelná skupina prvků vykazujících kovové vlastnosti, která zahrnuje především přechodné kovy, polokovy, lantanoidy a aktinoidy [6]. Někdy jsou těžké kovy definovány jako prvky s více než pětikrát větší hustotou než voda [7].

Živé organismy k životu potřebují různé množství těžkých kovů. Například železo, kobalt, mangan, molybden a zinek jsou nezbytné pro život člověka. Jiné kovy, jako například rtuť, plutonium a olovo jsou pro člověka i jiné organismy toxické, nemají žádné známé příznivé efekty na organismus a jejich hromadění v tělech může způsobit závažné zdravotní problémy. Některé prvky, které jsou za normálních okolností toxické, jako například vanad, wolfram a dokonce kadmium, mohou mít pro některé organismy nebo za určitých podmínek příznivý vliv [8].

Těžké kovy se dostávají do životního prostředí z mnoha zdrojů. Hlavními producenty jsou metalurgie a výroba jaderných paliv, donedávna hrálo velký vliv spalování olovnatého benzínu. Těžké kovy se hromadí v půdě, odkud dostávají přes rostliny do potravního řetězce nebo prosakují do podzemních vod. Podrobněji se těžkými kovy zabývá například [9].

V naší práci jsme zaměřili pozornost především na měď. Měď je prvek nezbytný pro lidský život (jako doporučená denní dávka se udává 1–2 mg), ale při vysokých koncentracích způsobuje chudokrevnost, poškození jater a ledvin a zánět žaludku a střev. Toto riziko je ještě zvýšeno u osob s Wilsonovou nemocí. Měď se v malých koncentracích běžně vyskytuje v pitné vodě v důsledku uvolňování z měděných rozvodů a mosazných kohoutů nebo vlivem používání prostředků pro zabránění růstu řas [10].

Malé množství mědi je nezbytné i pro některé jiné živé organismy. Ve vyšších koncentracích ve vodách je však toxická pro vodní ekosystémy. Toxicita mědi se zvyšuje s poklesem tvrdosti vody a množstvím rozpuštěného kyslíku, zatímco se snižuje při

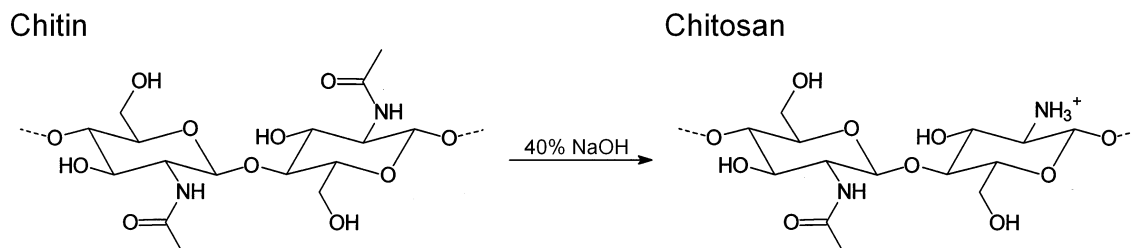
vysokých koncentracích rozpustných organických látek a tuhých částic. Míru toxicity mědi pro organismy ovlivňuje také pH.

Podle legislativy České republiky je limitní koncentrace mědi pro povrchové vody 0,05 mg/l pro vodárenské toky a 0,1 mg/l pro ostatní povrchové vody (nařízení vlády 82/1999); pro podzemní vody A = 20 $\mu\text{g/l}$, B = 200 $\mu\text{g/l}$ a C = 500 $\mu\text{g/l}$ (Metodický pokyn Ministerstva životního prostředí ČR – Věstník MŽP 3/1996). Pro pitnou vodu je platný limit 1 mg/l (vyhláška Ministerstva zdravotnictví 376/2000), limity pro odpadní vody z různých průmyslových odvětví se pohybují v rozmezí 0,5–1 mg/l (nař. vl. 82/1999).

2.2 Záchyt měďnatých iontů chitosanem

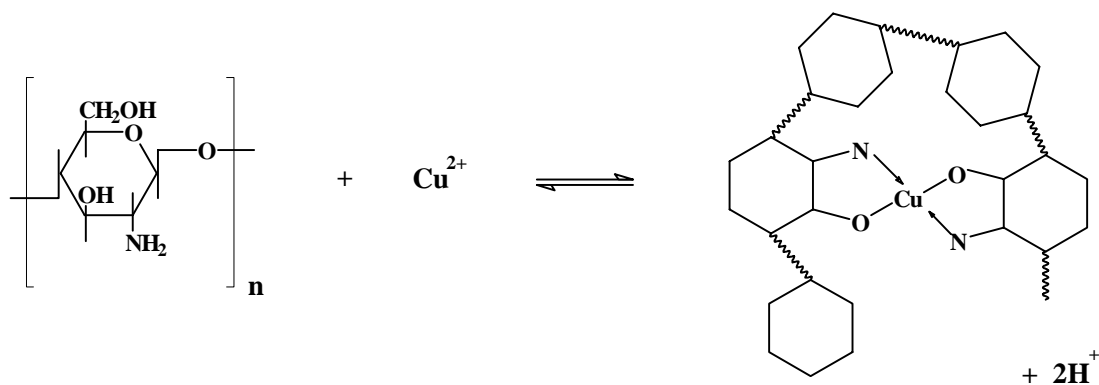
Jednou z cest k omezení úniku těžkých kovů do životního prostředí je jejich účinné odstraňování z odpadních roztoků. Možnými metodami jsou například iontová výměna, reverzní osmóza, adsorpce, tvorba komplexů nebo srážení. Právě adsorpce vykazuje vysokou efektivitu, a proto je široce používanou metodou. Stále jsou nejpobulárnější aktivní uhlí a chelační pryskyřice umožňující iontovou výměnu. Přes svou rozšířenost v průmyslu jde však stále o nákladné techniky. Proto vznikl výzkum zabývající se hledáním lacinějších alternativ [11].

Alternativou pro čištění odpadních vod kontaminovaných těžkými kovy je biosorpce nebo sorpce na materiály organického původu. Jednou z látek majících tyto účinky je chitosan (poly(β -1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glukopyranóza). Vzniká alkalickou deacetylizací chitinu (poly(β -1-4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glukopyranózy) – viz obrázek 2.1, což je přírodní polymer, který je hlavní složkou exoskeletu členovců (např. krabů, raků a hmyzu) a také součástí buněčné stěny hub. Chitosan i chitin mají podobnou strukturu jako celulóza. Chitin ani chitosan nejsou kvůli své krystalické povaze rozpustné ve většině organických rozpouštědel. Chitosan je však na rozdíl od chitinu dobře rozpustný ve zředěných organických i anorganických kyselinách (jednou z výjimek je H_2SO_4), a proto má v porovnání s ním širší možnosti využití [12], [13].



Obrázek 2.1: Výroba chitosanu částečnou deacetylizací chitinu

Je dobře známo, že chitosan tvoří s ionty kovů cheláty za produkce iontů vodíku [15]. Schéma reakce chitosanu s měďnatými ionty je na obrázku 2.2. Maximální adsorpční kapacita je více než 80 mg mědi na gram chitosanu [11], [14].



Obrázek 2.2: Tvorba chitosanových chelátů s měďnatými ionty. (Podle [15].)

Kapitola 3

Měření přítomnosti iontů těžkých kovů

3.1 Iontově selektivní elektroda (ISE)

Chemické senzory jsou analytická zařízení, která dokáží v reálném čase poskytovat informace o přítomnosti specifických sloučenin nebo iontů v komplexních vzorcích. Obvykle je při analytickém procesu chemická informace převáděna na elektrický nebo optický signál. V celé škále chemických měření jsou nejčastěji používány iontově selektivní elektrody – jak při laboratorní analýze, tak i v průmyslu. Princip iontově selektivních elektrod je poměrně dobře probádaný a pochopený [16].

Iontově selektivní elektroda (ISE) je senzor, který převádí aktivitu specifického iontu rozpuštěného v roztoku na elektrické napětí. Jejím klíčovým prvkem je iontově selektivní membrána. Ta ustanovuje preferenci, se kterou sonda při analýze reaguje na přítomnost různých interferujících iontů ze vzorku. Jestliže může iont procházet rozhraním mezi dvěma fázemi, vznikne elektrochemická rovnováha, ve které jsou v těchto dvou fázích rozdílné potenciály. Za předpokladu, že může docházet k výměně pouze jediného typu iontu, rozdíl potenciálů závisí pouze na aktivitách iontu v těchto fázích. Jestliže membrána odděluje dva roztoky o různých iontových aktivitách (a_1 a a_2) a propouští pouze tento jediný typ iontu, rozdíl potenciálů (E) napříč membránou můžeme popsat Nernstovou rovnicí:

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (3.1)$$

kde R je univerzální plynová konstanta, T je teplota roztoku, F Faradayova konstanta a n mocenství iontu.

Jestliže je aktivita zkoumaného iontu v první fázi konstantní, neznámá aktivita ve druhé fázi ($a_2 = a_x$) souvisí s rozdílem potenciálů vztahem:

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_x}{a_1} = \text{konst.} + S \cdot \log a_x \quad (3.2)$$

kde S je strmost, která je při teplotě 298 K po dosazení rovna 59,16 mV/ n . Rozdíl potenciálů je tedy teoreticky (až na konstantu) úměrný logaritmu z aktivity příslušného iontu. Aktivita i -tého iontu v roztoku je dána vztahem

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C_\theta}, \quad (3.3)$$

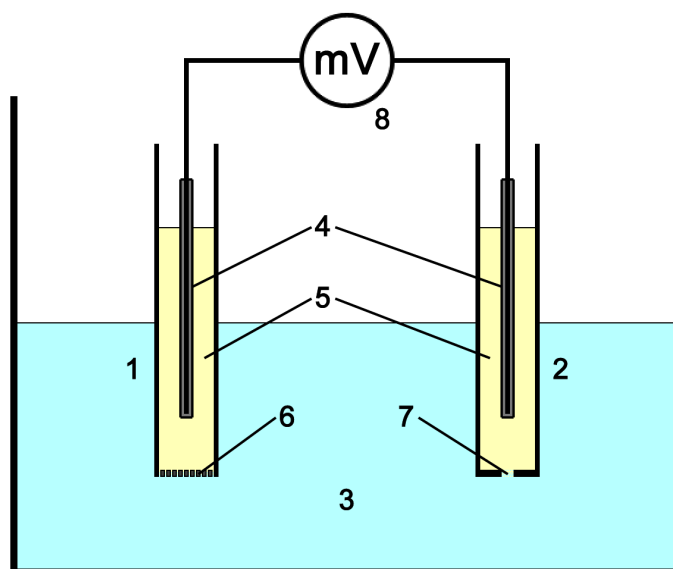
kde γ_i je koeficient aktivity i -tého iontu, C_i jeho molarita a C_θ je v tomto případě 1 mol/l. Protože je aktivita úměrná koncentraci, můžeme o ní uvažovat jako o jakési efektivní koncentraci určitého iontu v roztoku. Koeficient aktivity γ_i je vždy menší než 1 a závisí na iontové síle, tedy i na vlivu ostatních iontů. Pro snížení tohoto nežádoucího vlivu se do měřeného roztoku může přidat přidává látka přizpůsobující iontovou sílu (Ionic Strength Adjustor – ISA), která učiní koeficient aktivity γ_i blízký jedné a nezávislý na vlivu ostatních iontů, takže místo aktivity můžeme počítat přímo s koncentrací.

Napětí (rozdíl potenciálů) však nemůže být měřeno přímo. Teoreticky by sice stačilo ponořit kovový vodič do kapaliny na obou stranách membrány, ale protože je elektrický potenciál u většiny rozhraní kapalina–kov nestabilní, potřebujeme na obou stranách membrány tzv. referenční systém tvořený dvěma identickými elektrodami, z nichž jedna obsahuje iontově selektivní membránu a druhá prostý kapalinový přechod. Potom nepotřebujeme znát velikost potenciálu na rozhraní kapalina–kov, protože se vzájemně odečtou. Rozdíl potenciálů, tj. elektromotorické napětí, tedy měříme mezi iontově selektivní elektrodou a referenční elektrodou umístěnou v měřeném roztoku (obrázek 3.1). Je důležité poznamenat, že je nutné měření provádět při nulovém proudu, tedy za rovnovážných podmínek. Rovnováha znamená, že přesun iontů z membrány do roztoku je roven přesunu z roztoku do membrány.

3.2 Elektroda Orion 96-29 – Ionplus[®]

Referenční elektroda může být oddělená, nebo také zabudovaná v těle iontově selektivní elektrody, takže vzniká jakási kombinovaná elektroda.

Tohoto využívá i sonda Orion 96-29 – Ionplus[®], kterou jsme používali při měření koncentrace mědnatých iontů v roztoku $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Protože je měď dvojjavná, z rovnice 3.2 plyne, že graf závislosti napětí na logaritmu koncentrace iontů Cu^{2+} bude mít teoretickou strmost 29,58 mV, tedy tolikrát se zvýší napětí při desetinásobném zvýšení koncentrace iontů Cu^{2+} (výrobce udává rozsah 25–30 mV, v tomto rozsahu se pohybovala i naše měření). Jako látku přizpůsobující iontovou sílu (ISE) výrobce

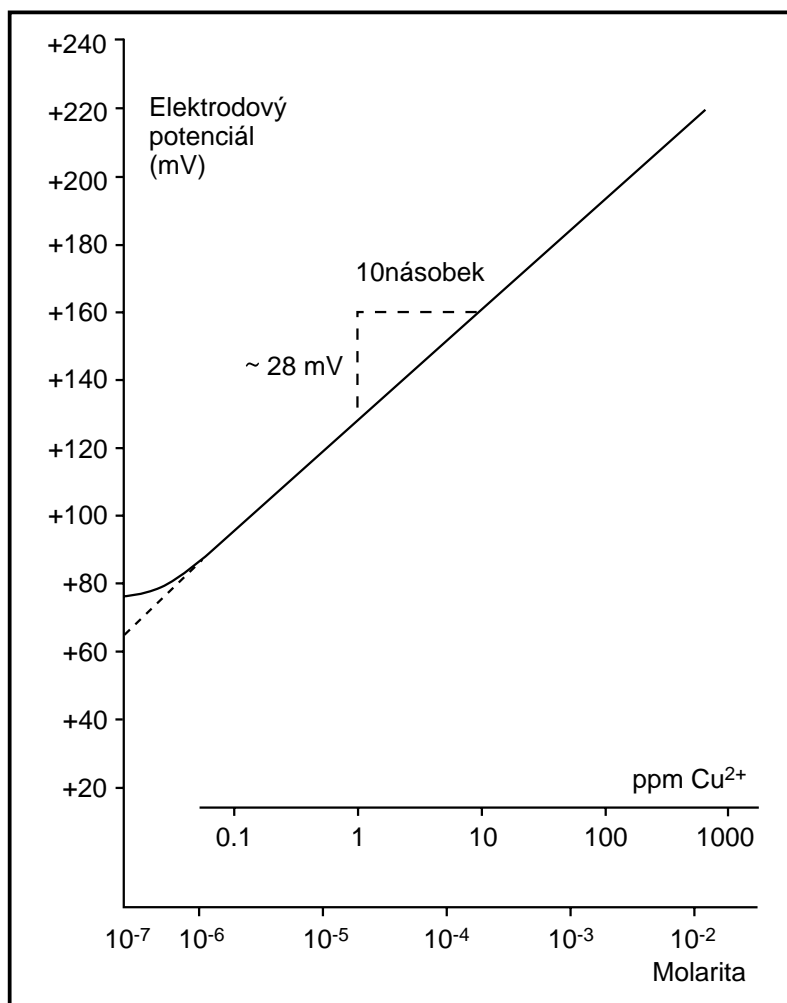


Obrázek 3.1: Schéma měření iontově selektivní elektrodou (1 – iontově selektivní elektroda, 2 – referenční elektroda, 3 – měřený roztok, 4 – kovové elektrody (nejčastěji Ag/AgCl), 5 – vnitřní elektrolyt, 6 – iontově selektivní membrána, 7 – kapalinový přechod, 8 – citlivé měřidlo). (Podle [17].)

doporučuje do 100 ml měřeného roztoku přidat 2 ml roztoku NaNO_3 o koncentraci 5 mol/l.

Výrobce sondy doporučuje pro správné výsledky měření dodržovat tyto zásady:

- Při vlastním měření vzorek míchat, optimálně vždy se stejnou frekvencí.
- Před měřením připravit čerstvé kalibrační roztoky.
- Mezi jednotlivými měřeními opláchnout elektrodu destilovanou vodou a zlehka osušit.
- Pro přesné měření udržovat konstantní teplotu.
- Koncentrované vzorky ($> 0,1 \text{ M Cu}$) před měřením naředit.
- Měřit pod konstantním osvětlením.
- Po vložení elektrody do roztoku zkontrolovat, zda na citlivém prvku nejsou bublinky.
- Několik hodin před měřením elektrodu kondiciovat ve slabě molárním roztoku příslušného iontu.



Obrázek 3.2: Typická kalibrační křivka (závislost napětí na molaritě) u použité elektrody. (Přejato z manuálu k sondám Orion 94-29 Cupric Half-Cell Electrode a Orion 96-29 Ionplus[®] Series Cupric Electrode.)

3.3 Metody měření

Pro měření koncentrace iontů kovu pomocí ISE je možno použít některou z dále uvedených metod. Liší se od sebe přesností a mimo jiné též časovou náročností, což každou z nich předurčuje pro určitý typ měření.

3.3.1 Přímá metoda

Přímá metoda je jednoduchá procedura určená k měření velkého množství vzorků. Pro určení koncentrace kovových iontů stačí pro každý vzorek jediný odečet. Koncentrace vzorků se určí porovnáním se standardy, pomocí nichž je třeba před měřením sondu nakalibrovat.

Při koncentracích nad cca 10^{-5} mol/l, u kterých se pohybujeme v lineárním rozsahu elektrody, stačí pro kalibraci dva body (které by měly uzavírat očekávaný rozsah koncentrací vzorků a lišit se přibližně desetinásobně), ačkoli vícebodová kalibrace je přesnější.

Při nízkých koncentracích iontů (méně než cca 10^{-5} mol/l) ve vzorcích se závislost napětí na koncentraci odchyluje od teoretického výpočtu a je třeba brát v potaz nelinearitu elektrody (viz obrázek 3.2), proto jsou zde zapotřebí nejméně tři kalibrační vzorky, které by měly taktéž obklopovat odhadovaný rozsah koncentrací měřených vzorků.

3.3.2 Metoda „known addition“

Metoda „known addition“ („známý přídavek“) je technika pro měření v lineárním rozsahu sondy (nad 10^{-5} mol/l – potenciál je úměrný logaritmu z koncentrace) při které měříme potenciál vzorku před a po přidání známého množství standardu známé koncentrace. Pokud známe strmost elektrody, (kterou můžeme podobně jako u přímé metody určit změřením potenciálu dvou standardů), můžeme z těchto dvou naměřených potenciálů určit koncentraci původního roztoku, aniž bychom museli sondu před měřením kalibrovat.

Koncentrace vzorku je dána rovnicí

$$C_u = C_s \cdot \frac{V_s}{V_u + V_s} / \left(10^{\frac{E_2 - E_1}{m}} - \frac{V_u}{V_u + V_s} \right), \quad (3.4)$$

kde C_u je koncentrace neznámého vzorku, C_s koncentrace standardu, V_s objem standardu, V_u objem vzorku, E_1 elektrodový potenciál (mV) výchozího roztoku, E_2 elektrodový potenciál po přídavku a m strmost elektrody.

Při vícenásobném přidání standardu ani nemusíme předem znát strmost elektrody, protože ta je dána řešením soustavy rovnic tvaru 3.4 (při více než dvojnásobném

přídavku je nutné soustavu řešit numericky některou aproximační metodou, protože přesné řešení nemusí existovat – máme soustavu n rovnic o dvou neznámých C_u a m).

Pro dosažení dobré přesnosti je vhodné, aby se koncentrace iontů kovu ve vzorku po přidání standardu přibližně zdvojnásobila.

3.3.3 Metoda „known subtraction“

Na podobném principu jako „known addition“ je založena metoda „known subtraction“ (známé odebrání), pouze se nepřidává standard s ionty měřeného kovu, ale chemické činidlo, které reaguje se sledovaným iontem a zčásti jej vysráží či komplexně váže. Jestliže víme, jaké množství sledovaného iontu je toto činidlo schopno pohltit, můžeme použít k určení koncentrace iontů vzorku opět rovnici 3.4, pouze místo koncentrace standardu použijeme záporně vzatou koncentraci činidla vynásobenou příslušným stechiometrickým koeficientem, resp. jejich poměrem.

3.3.4 Metoda „sample addition“

Metoda „sample addition“ („přídavek vzorku“) je ve srovnání s metodou „known addition“ založená na přidávání známého množství zkoumaného vzorku do roztoku známé koncentrace. Opět předpokládá lineární oblast rozsahu sondy a je vhodná zejména v případě, že máme k dispozici pouze malé množství vzorku. Hledanou koncentraci vzorku pak určíme ze vztahu

$$C_u = C_s \cdot \frac{V_s + V_u}{V_u} \cdot \left(10^{\frac{E_2 - E_1}{m}} - \frac{V_s}{V_u} \right). \quad (3.5)$$

I tato metoda dovoluje vícenásobné přidání vzorku.

3.3.5 Metoda „sample subtraction“

Metoda „sample subtraction“ (dalo by se přeložit jako „odebrání vzorkem“) spočívá v přidávání malého množství vzorku do roztoku standardu, který stechiometricky reaguje se sledovaným iontem ze vzorku a zcela jej vysráží nebo komplexně naváže. Množství přidaných iontů je pak úměrné úbytku iontů standardu, které můžeme zaznamenat jako změnu potenciálu ISE citlivé na ionty standardu (tedy nikoliv zkoumaného iontu). Velká výhoda této metody je tedy možnost rozšířit rozsah iontů měřitelných pomocí ISE i na ty, pro které neexistuje iontově senzitivní membrána.

3.3.6 Titrační metoda

Titrační metoda je založená na hledání bodu ekvivalence, kde nastává drastická změna koncentrace reaktantů (vzorku – titru – a titračního standardu, které spolu stechiometricky reagují), a tedy i velký posuv v potenciálu elektrody, která zde slouží jako indikátor. Toto určení bodu ekvivalence je často mnohonásobně přesnější než ostatní metody měření pomocí ISE (přesnost až 0,1%), protože nezávisí tolik na přesnosti měření potenciálu, jako spíše na volumetrickém měření vzorku a titračního standardu.

Část II

Experimentální část

Kapitola 4

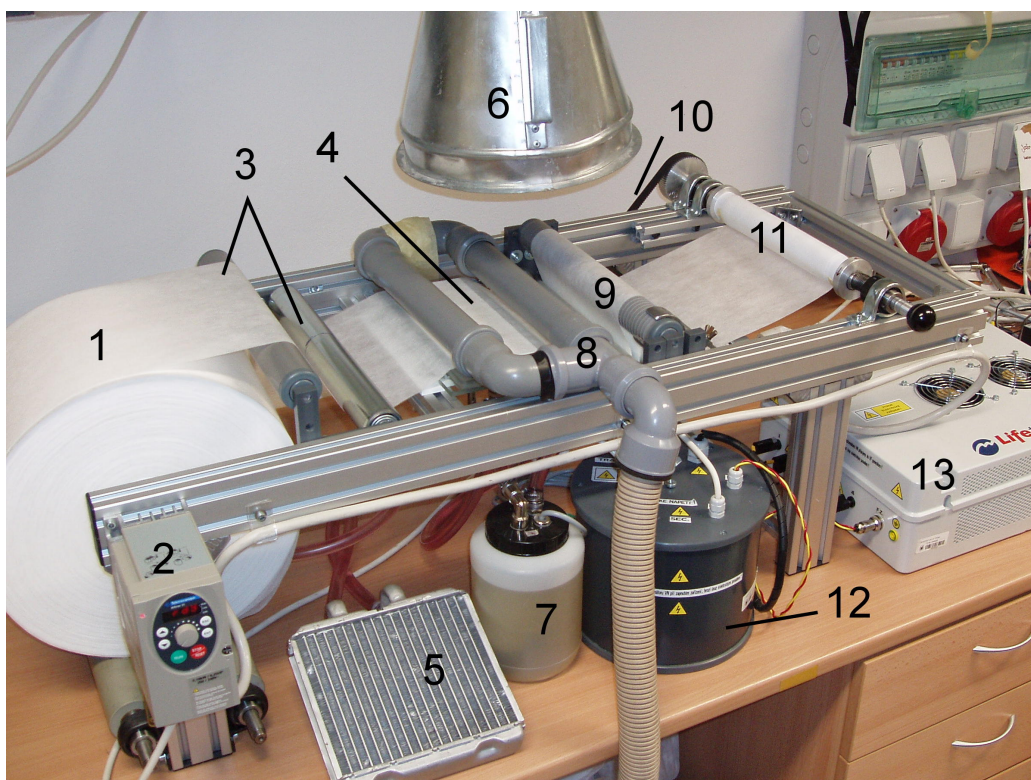
Výroba chitosanových filtrů

4.1 Opracovávání polypropylenové textilie pomocí koplanárního barierového výboje

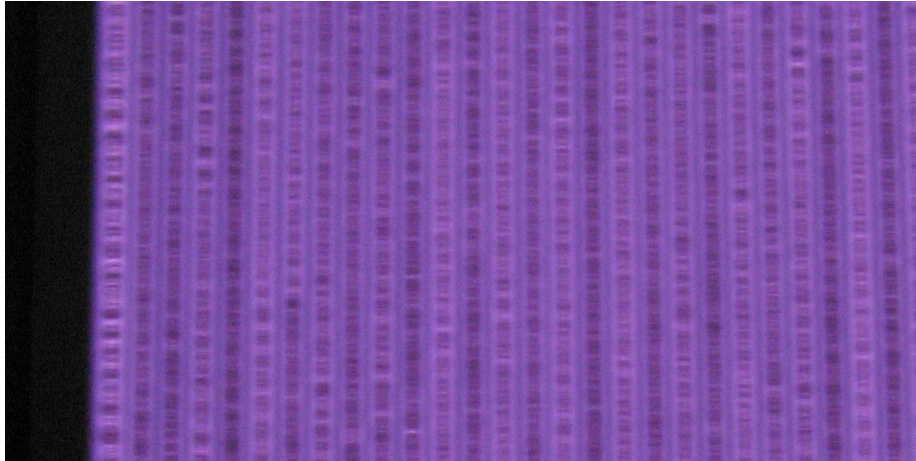
Jak již bylo zmíněno, jako substrát pro pozdější nanášení vrstvy chitosanu byla použita netkaná polypropylenová textilie (17 g/m² dodávaná firmou Pegas a. s.). Protože je polypropylen přirozeně nesmáčivý, byl nejdříve aktivován pomocí koplanárního barierového výboje.

Aby bylo možné naráz zpracovat větší množství textilie, vyrobili jsme zařízení pro kontinuální opracovávání dlouhého pásu navinutého na cívku (obrázek 4.1). Rám zařízení na převíjení textilie je vyroben z hliníkových montážních profilů, což umožňuje během vývoje optimalizovat konstrukci a přidávat další doplňkové prvky. Odvíjení textilie je zajištěno pomocí asynchronního motoru SPL52 firmy LENZE, jehož napájení a řízení zabezpečuje jednofázový frekvenční měnič ALTIVAR 31 firmy Telemecanique. Toto zařízení umožňuje plynule měnit rychlost odvíjení, resp. navíjení textilie a je velmi spolehlivé i při nízkých rychlostech, které používáme při našich experimentech. Vedení textilie je zabezpečeno systémem vodicích válečků Bosch-Rexroth. Aby se textilie během opracovávání nekrabatila, musí být dobře napnutá. Napínání textilie ve směru jejího pohybu je zajištěno valivým odporem kotouče s odvíjenou textilií. Napínání v příčném směru je ještě důležitější, protože vlivem průchodu plazmatem s vyšší teplotou se textilie mírně roztáhne. Proto je těsně za generátorem plazmatu umístěn válec se dvěma rozbíhavými šroubovicemi, které napínají procházející textilií do stran.

Plazmové opracování textilie bylo prováděno difuzním koplanárním povrchovým bariérovým výbojem (obrázek 4.2) na vzduchu za atmosférického tlaku. Systém elektrod byl sestaven z 15 párů stříbrných pásků umístěných 0,5 mm pod povrchem 96% korundové (Al₂O₃) keramiky (obrázek 4.3 schematicky znázorňuje zapojení elek-

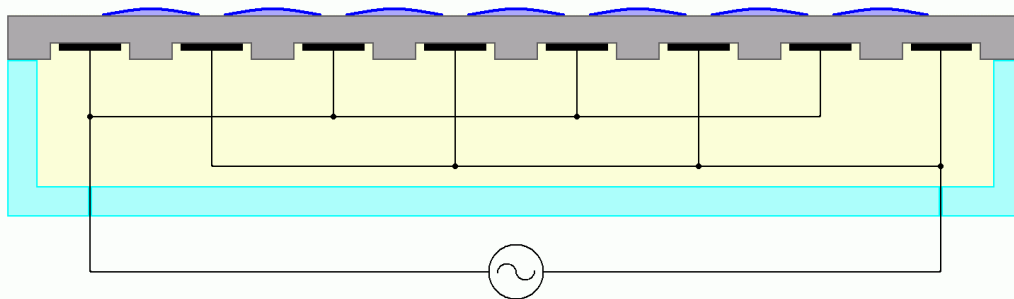


Obrázek 4.1: Zařízení pro kontinuální opracovávání textilie (1 – odvíjená textilie, 2 – frekvenční měnič, 3 – vodící válečky, 4 – elektroda, 5 – chladič, 6 – odsávání plynu, 7 – čerpadlo a zásobník s olejem, 8 – pneumatický přítlak, 9 – napínací váleček, 10 – pohon textilie, 11 – navíjecí váleček, 12 – vysokonapěťový transformátor, 13 – generátor napětí).

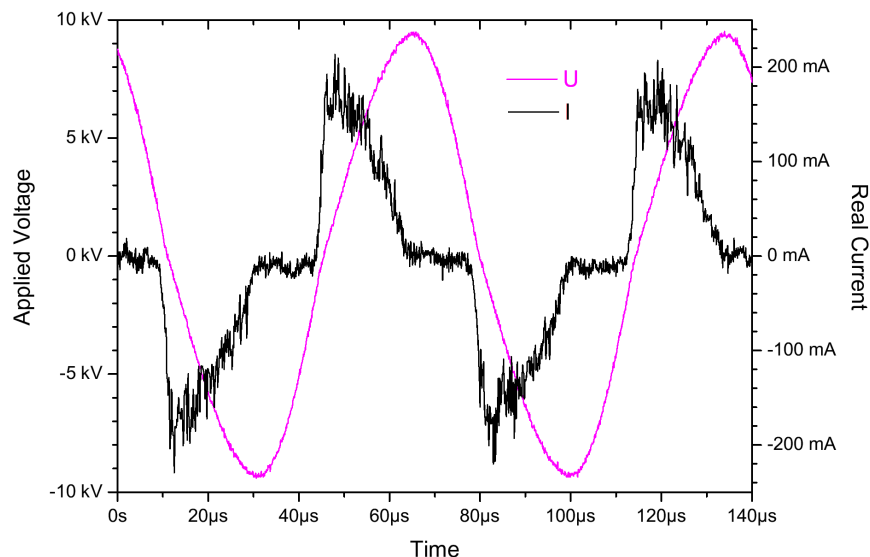


Obrázek 4.2: Detail difuzního koplánárního povrchového bariérového výboje hořícího na použité elektrodě.

trody). Rozměry jednotlivých stříbrných pásků byly 2×20 mm a pásky byly od sebe vzdáleny 1 mm. Ze zadní strany byl celý systém chlazen transformátorovým olejem proháněným pomocí čerpadla přes žebrový chladič (účinnost chlazení bylo možné zvýšit připojením větráku). Elektroda byla napájena sinusovým napětím o frekvenci 14 kHz z HV generátoru LIFETECH VF700 při výkonu 400 W. Elektrické parametry výboje byly monitorovány pomocí Pearson current monitor Model 2100 a dvou vysokonapěťových sond Tektronix P6015A (1:1000). Signál ze všech tří sond byl sledován pomocí osciloskopu LeCroy WaveRunner 6100A (1 GHz, 10 GS/s). Na obrázku 4.4 je znázorněn průběh napětí a proudu procházejícího elektrodou. Elektrický příkon generátoru plazmatu byl průběžně měřen měřičem odběru FKTechnics-3362, který byl předem okalibrován pomocí osciloskopu.



Obrázek 4.3: Schematické zobrazení použité elektrody. Šedou barvou je znázorněna korundová keramika, vnější obal je vyroben ze skla a vnitřek je vyplněn transformátorovým olejem.



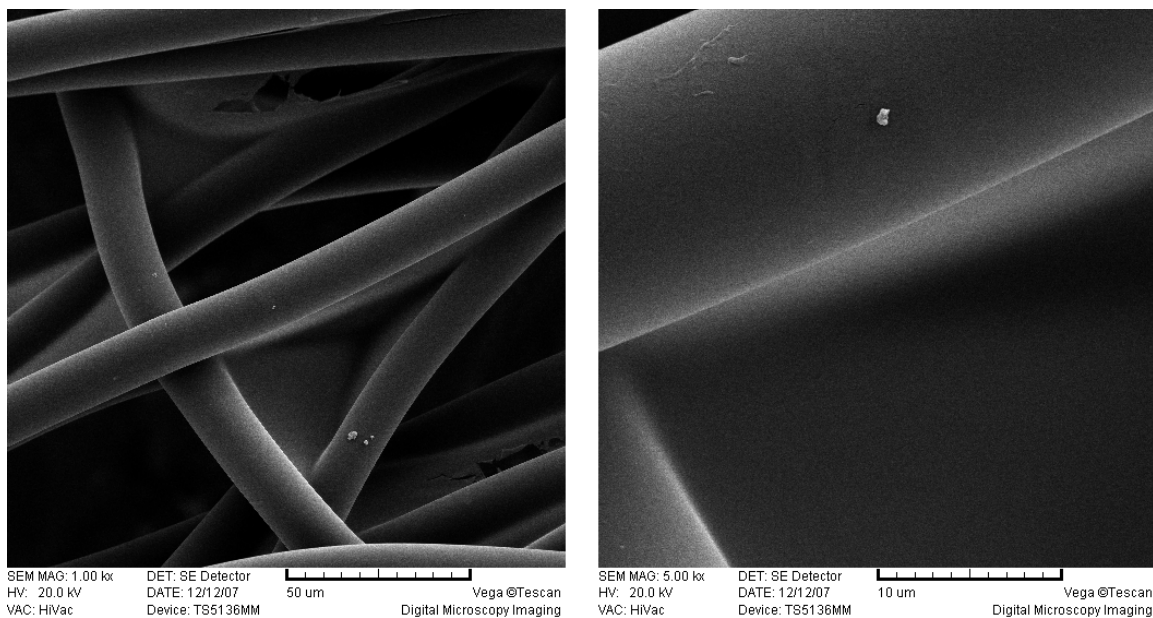
Obrázek 4.4: Časový průběh napětí a proudu procházejícího elektrodou. Od měřeného proudu je pro zvýraznění vlivu výboje odečten sinusový průběh (který by nastal, kdyby k výboji nedocházelo – elektroda by se chovala jako kondenzátor).

Protože výška plazmatu vytvořeného koplánárním výbojem je menší než 0,3 mm, pro kvalitní opracování textilie bylo nutné zabezpečit dokonalý kontakt s povrchem keramické elektrody. Tohoto kontaktu bylo docíleno pneumatickým přitlakem pomocí proudu vzduchu dodávaného z dmyhadla Becker SV 5.90/1 (76 m³/h), který byl přiváděn shora kolmo na rovinu elektrody.

Optimální rychlost odvíjení textilie byla zvolena tak, aby již byla dobře smáčitelná, ale zároveň aby nedocházelo k jejímu lokálnímu propalování mikrofilamenty. Pro měření v této práci se textil nad elektrodou pohyboval rychlostí 1,38 cm/s, každé místo textilie tedy v plazmatu bylo podobu 6 s. Kvalita opracování byla kontrolována pomocí průsakových experimentů dle ČSN EN ISO 9073-8 – Textilie – Zkušební metody pro netkané textilie – Část 8: Zjišťování doby pronikání kapalin (napodobení moči). Částí textilie o ploše 3 cm² jsme nechávali protéct 5 ml vody. Dobře opracovanou textilií voda prosákla za cca 3 sekundy, průsak neopracovanou textilií trval řádově desítky sekund.

4.2 Nanášení vrstvy chitosanu

Chitosan se dobře rozpouští v kyselém prostředí. My jsme jej pro nanášení na textilii rozpouštěli v roztoku kyseliny octové. Volili jsme 30 g chitosanového prášku (ALDRICH, střední molekulová hmotnost, 75–85% deacetylizace) na 1500 ml 0,6% roztoku kyseliny octové (FLUKA p. a.). Do vzniklého viskózního roztoku byl postupně ponořen vždy cca šestimetrový pás textilie. Pro dosažení rovnoměrného nanášení chitosanu byla textilie v roztoku ponechána po dobu jedné hodiny při teplotě 60 °C. Po nanášení jsme nechali film chitosanu nanášený na textilii při pokojové teplotě vyschnout. Potom jsme propláchnutím v demineralizované vodě odstranili z tkaniny zbytky kyseliny octové (která by ovlivňovala měření pomocí ISE) a slabě navázaného chitosanu a znovu následovalo sušení. Pro potřeby měření pak byla nařezána na kupony (kroužky) o průměru 55 mm, které již mohly být snadno zváženy a použity ke kvantitativnímu měření.



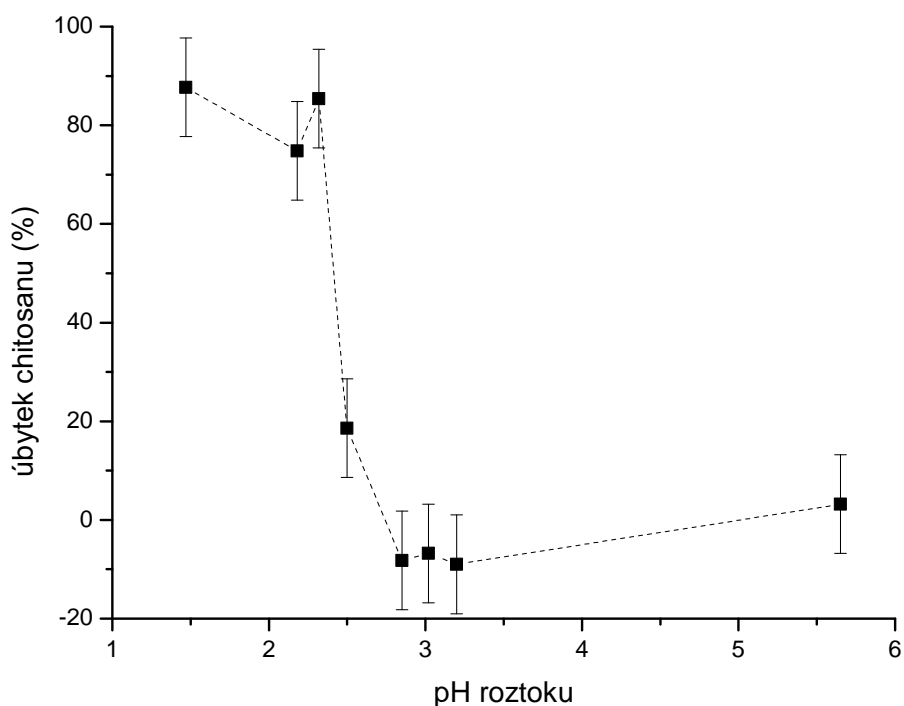
Obrázek 4.5: Snímky textilie s nanášenou vrstvou chitosanu pořízené rastrovacím elektronovým mikroskopem (zvětšeno 400× a 2000×).

Pro lepší představu o tom, jakým způsobem je chitosan na textilii nanášen, byly pořízeny snímky pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) – viz obrázek 4.5. Je vidět, že díky dobré smáčivosti chitosan pokryl jednotlivá polypropylenová vlákna a kromě toho místy vytvořil mezi vlákny samostatné tenké filmy.

Vážením pomocí analytických vah Denver Instrument SI-234A bylo zjištěno, že na každý kupon opracované textilie (samotný vážil (38 ± 1) mg) bylo nanáseno průměrně

6,05 mg chitosanu, chitosan tedy tvořil přibližně 14 % hmotnosti filtrů. Filtry byly pro další měření seskupeny do sad většinou po 20 kuponech. Odchytky hmotnosti naneseného chitosanu mezi sadami byly typicky 20 %, proto i při dalších měřeních bylo nutné pro přesné určení množství naneseného chitosanu v jednotlivých sadách filtrů každou sadu zvážit zvlášť.

U osmi sad po dvaceti kuponech jsme měřili, při jakém pH se začne nanesený chitosan rozpouštět. Jednotlivé sady byly ponořeny do roztoků různě koncentrované HNO_3 , ve kterých byly za soustavného promíchávání ponechány po dobu 60 minut. Naměřená závislost byla zanesena do grafu (obrázek 4.6).



Obrázek 4.6: Graf naměřené závislosti procentuálního úbytku chitosanu z filtrů na pH roztoku

Z grafu je patrné, že při pH vyšším než 2,5 zůstal všechen chitosan navázán, naopak při nižším pH se téměř všechen rozpustil. Z měření vzešel důležitý poznatek, že takto připravené filtry je možné používat i v kyselém prostředí až do pH 2,5.

Kapitola 5

Záchyt měďnatých iontů chitosanovými filtry

5.1 Vliv pH na adsorpční schopnost filtrů

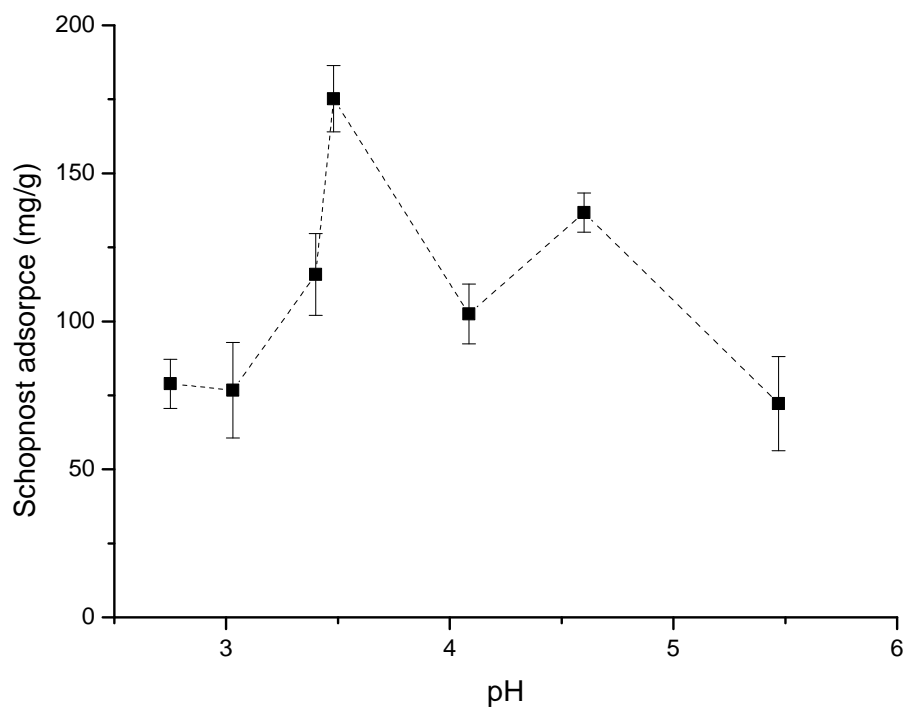
Prvním významnějším měřením bylo určení vlivu pH na adsorpční schopnost připravených filtrů. Bylo nutné vybrat chemikálie, které neinterferují s použitou iontově selektivní sondou. Jako zdroj měďnatých iontů byl tedy použit trihydrát dusičnanu měďnatého ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), který byl v koncentraci 0,00446 mol/l rozpuštěn v demineralizované vodě (284 mg iontů Cu^{2+} na litr roztoku). Pro snížení pH byla do roztoků přidávána kyselina dusičná. Adsorpce při zásaditém pH nebyla zkoumána, protože se při něm měď sama sráží do formy nerozpustného $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Pro každé ze sedmi zvolených pH byly takto připraveny do 250ml širokohrdlých Erlenmayerových baněk čtyři sady po 112 ml roztoku daného pH a do každé z nich bylo vloženo dvacet předem zvážených kuponů. V roztoku byly filtry ponechány při pokojové teplotě po dobu 43 hodin, což bylo dle předchozích orientačních měření odhadnuto jako dostatečně dlouhá doba pro ustanovení rovnováhy. Během této doby byly vzorky promíchávány pomocí třepačky od firmy Memmert.

Po uplynutí stanovené doby byly filtry vyjmuty z roztoků a usušeny (obrázek 5.1 ukazuje zbarvení kuponů se zachycenou mědí ve srovnání s čistými kupony). V roztocích byla pomocí ISE trojnásobnou metodou „sample addition“ stanovena koncentrace měďnatých iontů. Výsledky měření zobrazuje graf na obrázku 5.2.

Z výsledků měření vyplynulo, že filtry mají největší adsorpční schopnost při pH roztoku v okolí 3,5, a to téměř 175 mg mědi na gram chitosanu. Jedním z možných vysvětlení mírného poklesu adsorpční schopnosti filtrů v okolí pH 5,5 může být fakt, že při vyšším pH se již měď začíná pomalu srážet do formy $\text{Cu}(\text{OH})_2$, který zřejmě chitosan není schopen navázat. Pokles adsorpční schopnosti při nízkém pH je v [11] vysvětlen tak, že aminoskupiny snadno váží ionty H^+ , které pak elektrostaticky od-



Obrázek 5.1: Chitosanové filtry. Vlevo jsou čisté kupony, vpravo kupony s adsorbovanou mědí (po vysušení).



Obrázek 5.2: Graf naměřené závislosti adsorpční schopnosti chitosanových filtrů na pH roztoku (miligramy zachycené mědi na gram chitosanu)

puzují ionty Cu^{2+} .

Vzhledem k tomu, že adsorbované množství mědi by již mělo být snadno vážitelné, byla idea výše uvedené měření ověřit. Výsledky vážení však ukázaly, že přírůstek hmotnosti je (zřejmě kvůli navázané vodě) mnohem vyšší (průměrně cca 40 % původní hmotnosti chitosanu) a se značným rozptylem, takže pro ověření závislosti nemohly být použity.

I přesto je však zřejmé, že v celém zkoumaném rozsahu pH adsorpční schopnost filtrů neklesla pod 70 miligramů mědi na gram naneseného chitosanu.

5.2 Časový vývoj adsorpce

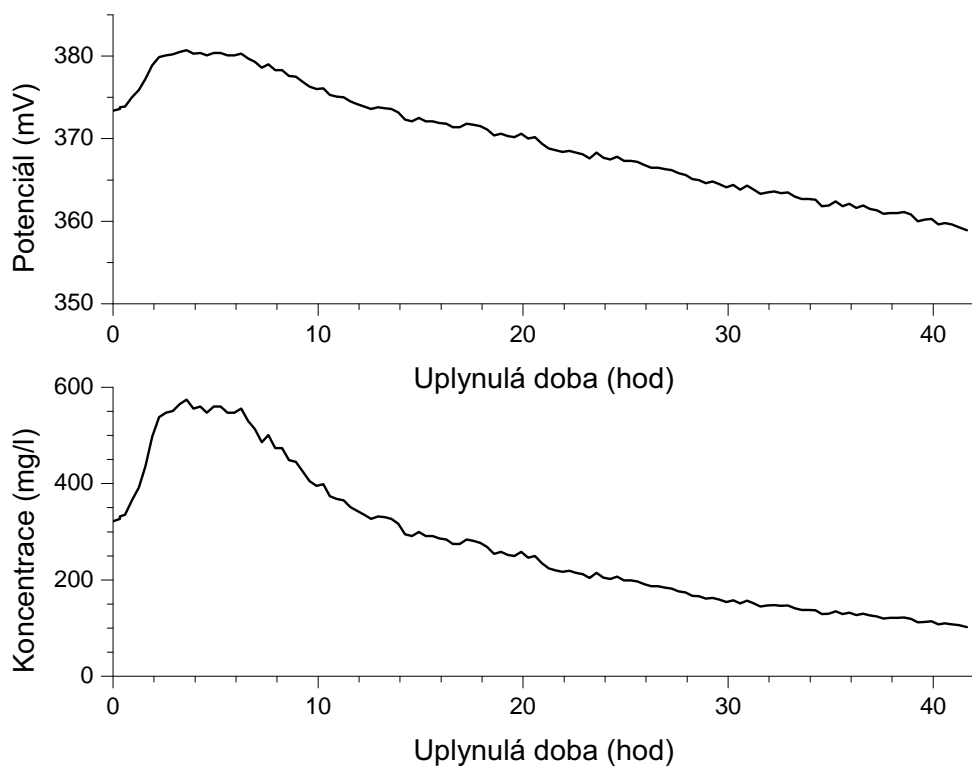
U filtrů je dobré znát dobu, za kterou vyčerpají svou adsorpční kapacitu. Proto dalším měřením bylo stanovení časového vývoje adsorpce měďnatých iontů chitosanovými filtry.

5.2.1 Průtokový experiment

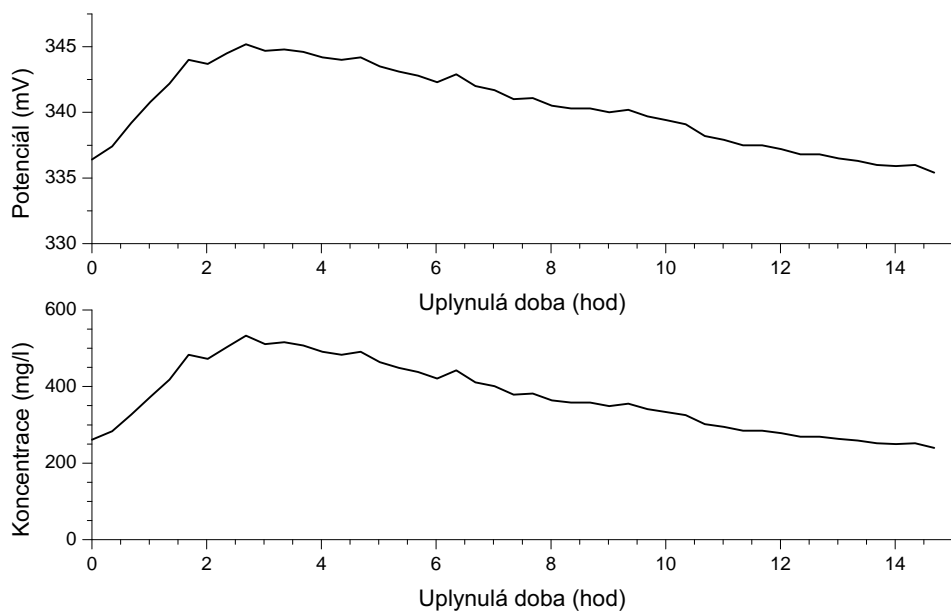
Pro tento účel bylo sestaveno experimentální zařízení, ve kterém čerpadlo prohánělo vodu s rozpuštěným dusičnanem měďnatým (původně 284 mg iontů Cu^{2+} na litr roztoku) a příslušným množstvím ISE ze zádržné kádinky přes sadu dvaceti kuponů zpět do kádinky, čímž vznikl uzavřený okruh. V kádince byla ponořena iontově selektivní sonda, pomocí níž měla být po dobu několika hodin průběžně zaznamenávána koncentrace roztoku. Předchozí experimenty totiž ukázaly, že sondou nelze měřit přímo v kádince s filtry (filtry v blízkosti citlivé membrány silně ovlivňovaly měření, navíc jimi bylo znesnadněno promíchávání roztoku). Výsledky měření jsou zaznamenány na obrázku 5.3.

V této závislosti získané měření přímou metodou se objevil nečekaný nárůst koncentrace Cu^{2+} iontů v prvních hodinách měření. Proto byl pro ověření průtokový experiment zopakován bez chitosanových filtrů (tedy při stálé koncentraci Cu^{2+} 284 mg/l) za účelem zjištění míry stability ISE. Naměřená data ze dvou měření roztoku $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ stálé koncentrace jsou zakreslena do grafů na obrázcích 5.4 a 5.5.

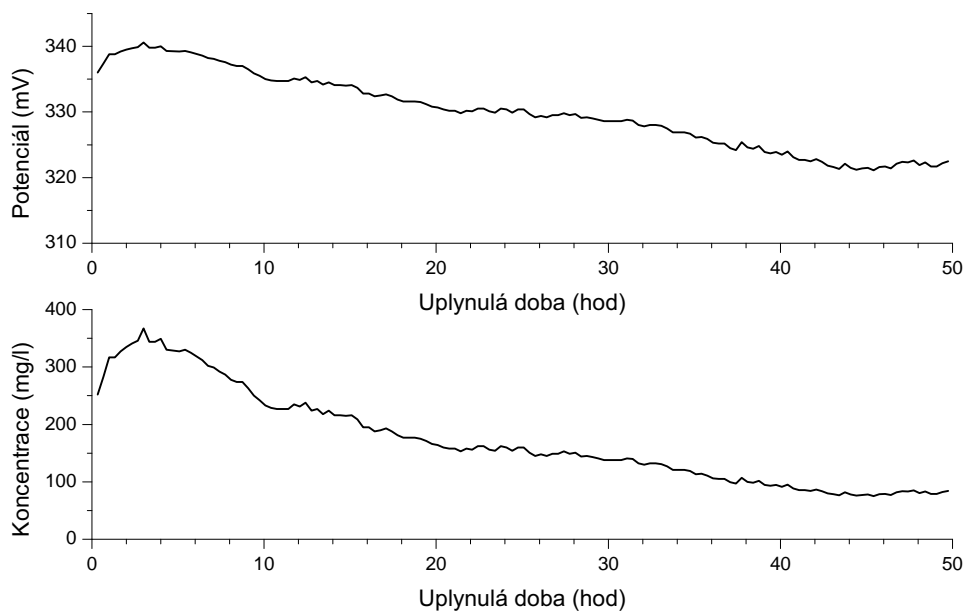
Výsledky jasně ukazují, že tato metoda měření časového vývoje adsorpce není z důvodu špatné stability použité ISE vhodná. V prvních 2–3 hodinách měření sonda vykazuje postupný nárůst potenciálu a po 3–5 hodinách začne její potenciál naopak pomalu klesat. Závislost na obrázku 5.3 tedy neukazuje ani tak časovou závislost odchytu měďnatých iontů pomocí filtrů, jako spíše nestabilitu elektrody.



Obrázek 5.3: Časová závislost koncentrace měďnatých iontů při průběžném měření pomocí ISE.



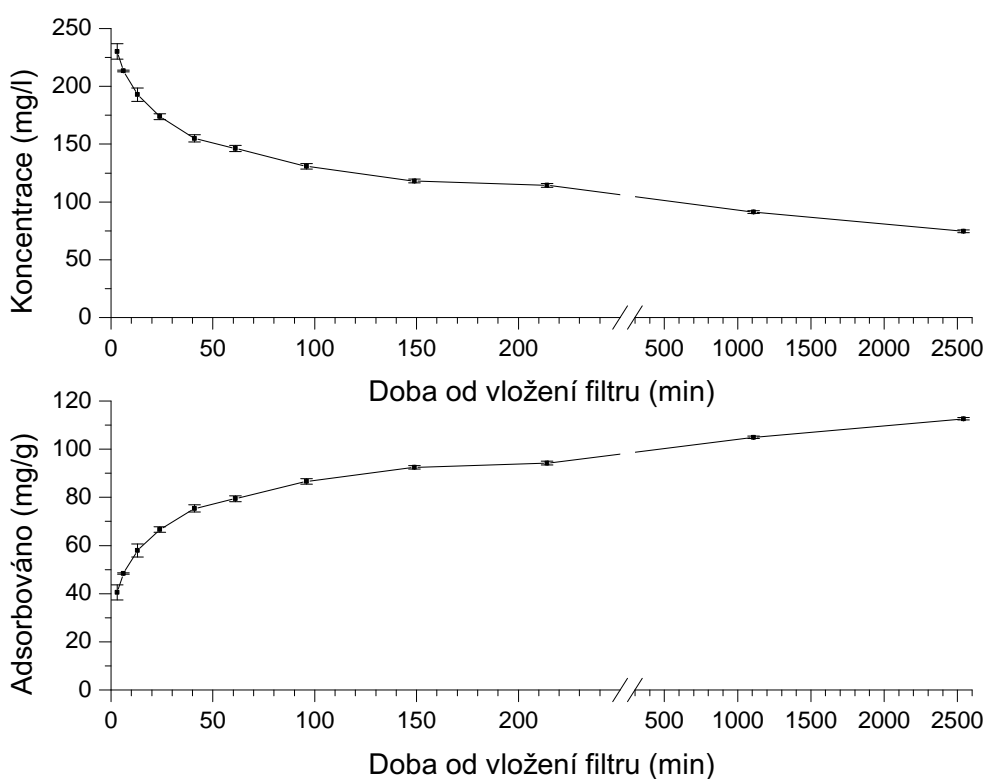
Obrázek 5.4: Měření časové stability ISE v časovém úseku 15 hodin.



Obrázek 5.5: Měření časové stability ISE v časovém úseku 50 hodin.

5.2.2 Měření metodou postupných odběrů

Protože průtokový experiment k měření časového vývoje adsorpce nebylo možno použít, bylo toto měření prováděno postupnými odběry roztoku v průběhu adsorpce. Do širokohrdlé Erlenmayerovy baňky bylo namícháno 200 ml roztoku $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci 0,005 mol/l (Cu^{2+} 318 mg/l). Do roztoku bylo vloženo 40 kuponů chitosanových filtrů. Na filtrech se během několika sekund začala srážet měď. Ze začátku v třiminutových intervalech a později po delší době bylo z roztoku odebíráno vždy 10 ml pro měření koncentrace metodou „sample addition“ a zároveň byly odebírány dva kupony, aby zůstal zachován poměr množství roztoku a počtu filtrů. Graf se závislostí koncentrace roztoku a pohlcené mědi na čase je na obrázku 5.6.



Obrázek 5.6: Časová závislost koncentrace měďnatých iontů v roztoku a z ní určeného adsorbovaného množství na filtrech (v miligramech Cu na gram chitosanu) při měření metodou postupných odběrů.

V grafu je dobře patrné, že po 150 minutách (2,5 hodiny) se již koncentrace Cu^{2+} v roztoku mění 50× pomaleji než v prvních 60 minutách, ve kterých je z roztoku zachyceno 54% z původního množství Cu^{2+} . Po 1110 minutách (18,5 hodiny) se kon-

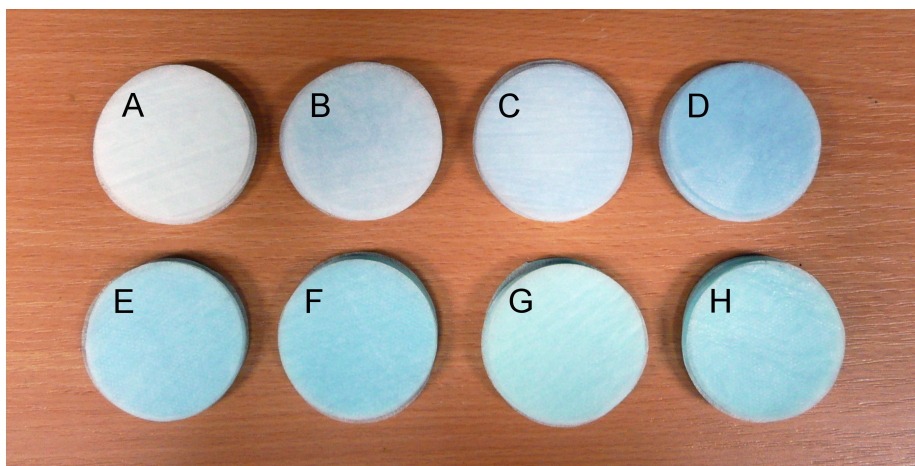
ventrace mění již $240\times$ pomaleji, tedy o méně než 0,25% z původního množství Cu^{2+} za hodinu. Pro danou koncentraci (0,005 mol/l) tedy můžeme po této době na filtry nahlížet jako na nasycené.

5.3 Určování adsorpční izotermy

Posledním a hlavním cílem práce bylo určení adsorpční izotermy, tedy závislosti adsorpční schopnosti filtrů na koncentraci Cu^{2+} v roztoku. Existuje mnoho teoretických modelů popisujících takovéto závislosti. V našem měření bylo předpokládáno, že je závislost popsána Langmuirovou adsorpční rovnicí

$$\frac{C_f}{X} = \frac{C_f}{X_{\max}} + \frac{1}{X_{\max}b}, \quad (5.1)$$

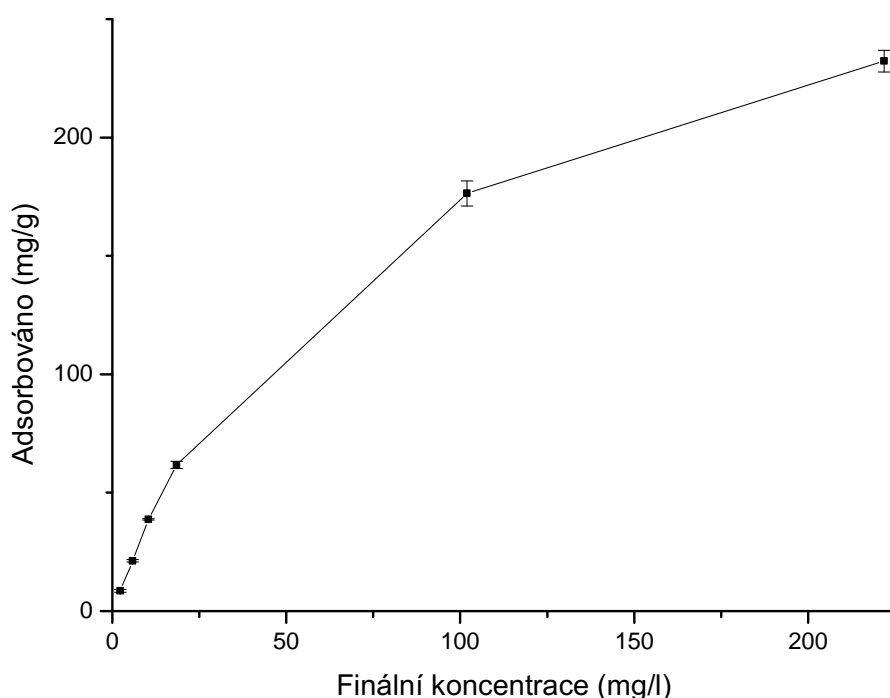
kde C_f je finální (rovnovážná) koncentrace Cu^{2+} v roztoku, X je adsorpční schopnost (množství Cu^{2+} adsorbované jednotkou hmotnosti chitosanu), X_{\max} je maximální adsorpční schopnost při monovrstevném pokrytí a b je Langmuirova adsorpční rovnovážná konstanta, která je mírou energie adsorpce.



Obrázek 5.7: Závislost zbarvení filtrů na počáteční koncentraci měďnatých iontů v roztocích: A – 0,0002 mol/l, B – 0,0005 mol/l, C – 0,001 mol/l, D – 0,002 mol/l, E – 0,005 mol/l, F – 0,01 mol/l, G – 0,02 mol/l, H – 0,05 mol/l. U vyšších koncentrací původního roztoku (nad 0,01 g/mol) se původní modré zbarvení filtrů mění na nazelenalé (zřejmě z důvodu odlišného způsobu vázání mědi).

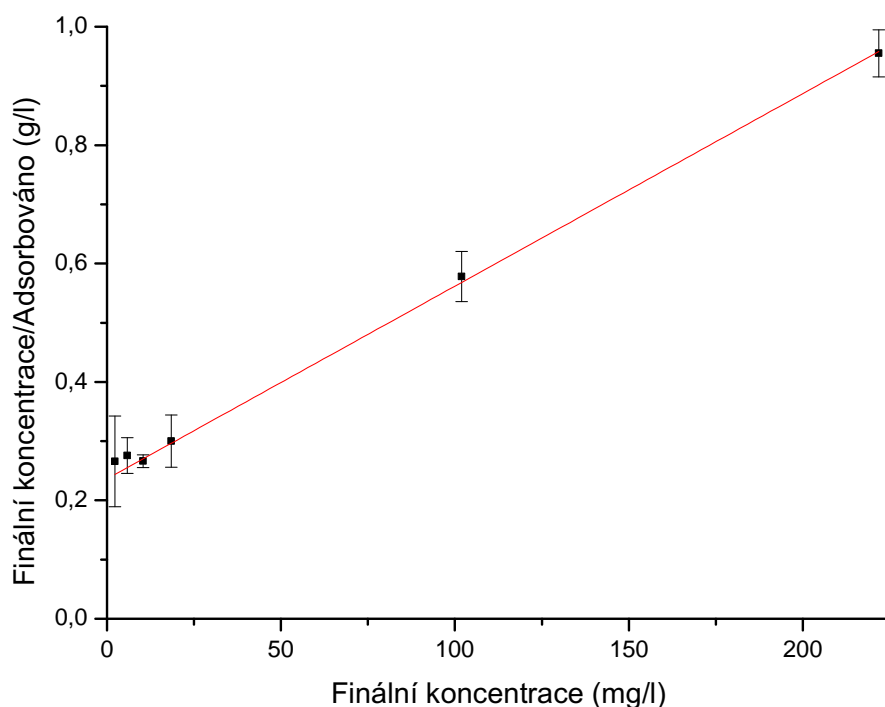
Měření bylo prováděno na osmi různých koncentracích roztoku $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ v rozsahu od 0,0002 mol/l (12,7 mg/l) až po 0,05 mol/l (3,18 g/l). Do 100 ml roztoků bylo

vloženo vždy 20 chitosanových kuponů a roztoky s filtry byly umístěny na dobu 27 hodin do třepačky. Po uplynutí stanovené doby byly filtry vyjmuty a usušeny (obrázek 5.7), zatímco u roztoků byla metodou „sample addition“ změřena finální koncentrace Cu^{2+} . Z rozdílu koncentrací byla stanovena adsorpční schopnost filtrů X . Naměřená závislost X na finální koncentraci C_f je zobrazena v grafu na obrázku 5.8 (hodnoty u dvou nejvyšších koncentrací nejsou v grafu uvedeny, protože úbytek Cu^{2+} byl z důvodu malého rozdílu počáteční a finální koncentrace srovnatelný s chybou měření).



Obrázek 5.8: Závislost adsorpční schopnosti filtrů X (mg Cu^{2+} na g chitosanu) na finální koncentraci měďnatých iontů C_f .

Z rovnice 5.1 plyne, že závislost C_f/X na C_f by měla být lineární a mělo by z ní být možno určit hodnotu maximální adsorpční schopnosti X_{\max} i Langmuirovy adsorpční rovnovážné konstanty b . Uvedená závislost získaná z naměřených hodnot je zakreslena do grafu na obrázku 5.9 a je jí metodou nejmenších čtverců proložena přímka. Směrnice přímky je převrácenou hodnotou X_{\max} a z posunu na svislé ose je pak možno stanovit konstantu b .



Obrázek 5.9: Závislost poměru X/C_f na finální koncentraci měďnatých iontů C_f s proloženou lineární funkcí.

Z regresní závislosti tedy plynou hodnoty maximální adsorpční schopnosti $X_{\max} = (308 \pm 16)$ mg/g a Langmuirovy adsorpční rovnovážné konstanty $b = (13,7 \pm 0,9)$ l/g.

Nutno ještě závěrem podotknout, že měření adsorpční schopnosti filtrů v blízkosti X_{\max} není možno přesně provádět výše popsaným určováním změny koncentrace roztoku, protože je tato změna vždy výrazně menší než původní koncentrace (100% pokrytí teoreticky nastává limitně při koncentraci jdoucí do nekonečna). Pro toto měření by musel být použit jiný postup (například správná interpretace přírůstku hmotnosti filtrů). V této práci se však prozatím spokojíme s výsledky studia odchyty kovových iontů z roztoků o nižších koncentracích.

Kapitola 6

Závěr

Dosavadní měření prokázala, že filtry vyrobené nanesením vrstvy chitosanu na plazmatem opracovanou polypropylenovou textilií dokáží efektivně odstraňovat z roztoků měďnaté ionty. Filtry jsou i v kyselém prostředí až do pH 2,5 stabilní a ani po delší době nedochází k odplavování naneseného chitosanu. Byl však zaznamenán vliv pH na adsorpční schopnost, zejména její pokles při nízkých hodnotách pH.

Adsorpci měďnatých iontů na povrch chitosanu můžeme velmi dobře modelovat Langmuirovou izotermou. Při monovrstevném pokrytí povrchu chitosanu by byla adsorpční schopnost takto naneseného chitosanu na vlákna polypropylenové textilie rovna přibližně 300 miligramů mědi na gram chitosanu.

Efektivita adsorpce úzce souvisí s plochou povrchu chitosanu, a proto v další práci budeme hledat optimální způsob, jak jeho účinný povrch ještě zvýšit. Jednou z metod by mohlo být nanesení chitosanu na hustší textilií tvořenou tenčími vlákny, jinou možností například tvorba jemné porézní struktury.

Literatura

- [1] Kogelschautz U.: *Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 23, No. 1, March (2003) 1–46.
- [2] Wagner H.-E., Brandenburga R., Kozlovb K. V., Sonnenfeldc A., Michela P., Behnke J. F.: *The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment*, Vacuum 71 (2003) 417–436.
- [3] Boeuf J. P.: *Plasma display panels: physics, recent developments and key issues* J. Phys. D: Appl. Phys. **36** (2003) R53-79.
- [4] Gibalov V. I., Pietsch G. J.: *The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces*, J. Phys. D: Appl. Phys. **33** (2000) 2618–2636.
- [5] Šimor M., Ráhel' J., Vojtek P., Brablec A., Černák M.: *Atmospheric-pressure diffuse coplanar surface discharge for surface treatments*, Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 2716–2718.
- [6] Duffus J. H.: *“Heavy metals” a meaningless term?* (IUPAC Technical Report) Pure and Applied Chemistry, Vol. 74, (2002) 793–807.
- [7] *Heavy Metal Toxicity: Online Reference For Health Concerns*, <http://www.lef.org/protocols/prtcl-156.shtml>.
- [8] Lane T. W., Morel F. M.: *A biological function for cadmium in marine diatoms*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 97 (9) (2000) 4627–31.
- [9] Bradl H.: *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*, Academic Press (2005).
- [10] *Heavy Metals – Water treatment & Air Purification*, <http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm>.

- [11] Wan Ngah W. S., Endud C. S., Mayanar R.: *Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads*, *Reactive & Functional Polymers* **50** (2002) 181–190.
- [12] Jung B.-O., Kim C.-H., Choi K.-S., Lee Y. M., Kim J.-J.: *Preparation of Amphiphilic Chitosan and Their Antimicrobial Activities*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 72, (1999) 1713–1719.
- [13] Rabea E. I., Badawy M. E.-T., Stevens C. V., Smagghe G., Steurbaut W.: *Chitosan as Antimicrobial Agent: Applications and Mode of Action*, *Biomacromolecules*, Vol. 4, No. 6, (2003) 1757–1365.
- [14] Schmuhl R., Krieg H. M., Keizer K.: *Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies*, *Water SA* Vol. 27 No. 1, 2001.
- [15] Kamiński W., Modrzejewska Z.: *Application of chitosan membranes in separation of heavy metal ions*, *Sep. Sci. Technol.* **32** (16) (1997) 2659–2668.
- [16] Koryna J.: *Iontově selektivní elektrody*, Academia, Praha, 1984, 1. vydání.
- [17] CSRG – Chemical Sensors Research Group, Warsaw University of Technology Department of Analytical Chemistry: <http://csrg.ch.pw.edu.pl/>.
- [18] *Guide to ISE Measurements*, Chapter 10. – Methods of Analysis, <http://www.nico2000.net/>.
- [19] Scholle S.: *Program pro metodu standardních přídavek při potenciometrii s iontově selektivními elektrodami*, *Chemické Listy* 92, (1998) 317–321.