

Syntetické zeolity a jejich iontovýměnné vlastnosti

Lenka Dvorníková

Bakalářská práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Lenka Dvorníková
Osobní číslo: T15452
Studijní program: B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Inženýrství ochrany životního prostředí
Forma studia: kombinovaná

Téma práce: Syntetické zeolity a jejich vlastnosti

Zásady pro vypracování:

1. Student se zaměří na iontovýměnné vlastnosti syntetických zeolitů iontů a jejich směsí v závislosti na typu zeolitu jeho tvaru a složení.
2. Jejich přípravě a následné charakterizaci a možnosti stanovení jednotlivých iontů.
3. Dále na jejich možném využití v praxi.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] Čejka, Jiří; Van Bekkum, Herman; Corma, Avelino; Schüth (2007) ? Introduction to zeolite science and practice, Volume 168 (3rd edition), Elsevier.

[2] Derkowski, Arkadiusz; Franus, Wojciech; Beran, Elzbieta; Czimerová, Adriana (2006) ? Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis, Powder technology, Vol. 166, pp. 47–54.

[3] Hildebrando, E.A.; Andrade, C.G.B.; Rocha Junior, C.A.F. (2014) – Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum, Material Research, Vol. 17, pp. 174–179.

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

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Lenka Šenkárová, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

1. února 2019

Termín odevzdání bakalářské práce:

17. května 2019

Ve Zlíně dne 1. února 2019

LS.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně

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

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

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

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

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

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

⁴¹ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

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

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

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce pojednává o syntetických zeolitech. V první části je pozornost věnována především jejich struktuře, vlastnostem, syntéze a použití. Druhá část popisuje metody, kterými se dají stanovit určité ionty, přičemž se zabývá hlavně atomovou absorpční spektrometrií a metodami s indukčně vázaným plazmatem.

Klíčová slova: zeolit, iontová výměna, použití zeolitů, atomová absorpční spektrometrie, indukčně vázané plazma

ABSTRACT

This thesis deals with synthetic zeolites, in the first part focuses their structure, properties, synthesis and application. The second part describes methods which can determine certain ions, while it pays mainly atomic absorption spectrometry and methods with inductive coupled plasma.

Keywords: zeolit, ion exchange, application of zeolites, atomic absorption spectrometry, inductive coupled plasma.

Chtěla bych poděkovat vedoucí bakalářské práce paní Ing. Lence Šenkárové, Ph.D., za pomoc a její odborné vedení při zpracování bakalářské práce.

Dále bych ráda poděkovala své rodině a svým kolegyním. Byly mi při studiu významnou oporou a pomáhaly mi.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 ZEOLITY	11
1.1 GENEZE A VÝSKYT	12
1.2 STRUKTURA	13
1.3 VLASTNOSTI.....	16
1.3.1 Adsorpce	17
1.3.2 Iontovýmienné vlastnosti	17
1.4 SYNTÉZA	20
1.4.1 Mechanismus.....	21
1.5 POUŽITÍ ZEOLITŮ	23
2 INSTRUMENTÁLNÍ ANALÝZA	27
2.1 ELEKTROCHEMICKÉ METODY	27
2.1.1 Polarografie	27
2.1.2 Rozpouštěcí voltametrie.....	28
2.2 ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE	28
2.2.1 Funkce atomového absorpčního spektrometru.....	29
2.3 ICP-AES.....	30
2.4 ICP-MS.....	32
ZÁVĚR	34
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	35
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	38
SEZNAM OBRÁZKŮ	39

ÚVOD

Zeolity jsou přírodní nebo syntetické krystalické mikroporézní hlinitokřemičitany, které mají mimořádné vlastnosti. Působí jako iontoměniče, mají schopnost reverzibilně adsorbovat různé plyny a vodu. Jsou obecně zvány jako molekulová síta. V roce 1756 byl poprvé popsán přírodní minerál Stilbit. Syntézu zeolitu v laboratoři se podařilo uskutečnit poprvé v roce 1948. [6]

I když svým chemickým složením připomínají obyčejnou zeminu, jejich význam je dalekosáhlejší. V současnosti jsou zeolity nejvýznamnějšími průmyslovými katalyzátory, které mají využití při zpracování ropy, v přípravě speciálních chemikálií nebo v petrochemii. Mají široké uplatnění v medicíně, zemědělství a také v adsorpčních procesech. Zeolity nahradily i škodlivé fosforečnany v pracích prášcích. Neškodí životnímu prostředí, což je jejich největší výhodou. [7]

I. TEORETICKÁ ČÁST

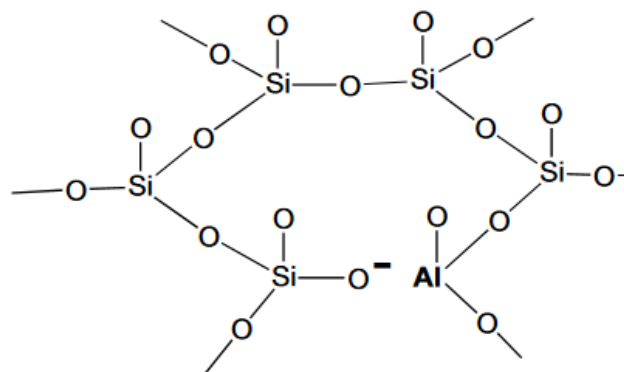
1 ZEOLITY

Zeolity jsou hydratované aluminosilikáty, které mají trojrozměrnou porézní strukturu. Chovají se jako katexy, což znamená, že jsou měniči kationtů. Slovo zeolit pochází ze spojení dvou řeckých slov - „zein“, což znamená vřít, a „lithos“ znamenající kámen. Díky schopnosti uvolňovat vodu při zahřívání získaly zeolity označení vroucí kámen. [1]

V roce 1756 švédský mineralog A. F. Crönsted objevil první přírodní zeolit stilbit. Crönsted si u tohoto minerálu všiml, že při zahřívání uvolňuje vodu. Od jeho objevení bylo nalezeno více než 50 přírodních zeolitů na celém světě. Dalšíh několik set různých typů bylo v laboratořích připraveno synteticky. Tyto mikroporézní hlinitokřemičitany jsou pro průmyslové využití velmi zajímavé díky vysokému vnitřnímu povrchu, který je přístupný díky velikostně jednotným pórům molekulárních rozměrů. [2]

Chemické a strukturální analýzy ukázaly, že „varné kameny“, o kterých je známo, že se skládají převážně z Si, Al a O a které jsou hostitelem směsi dalších prvků, jsou vysoce porézní žilkovité krystaly se submikroskopickými kanálky. Tyto obsahují vodu, ale ta může být vyloučena zahříváním v kombinaci s dalšími postupy beze změny krystalové struktury. Zeolity bez vody slouží mnoha účelům, včetně působení jako molekulová síta, což jsou tzv. zpětné filtry, které na rozdíl od typických filtrů zachycují relativně malé molekuly a přitom umožňují proudit neomezeně větším molekulám. [4]

Záměnou čtyřvazného Si ve struktuře za trojvazný Al vzniká v zeolitu záporný náboj znázorněný na obr. 1. Kationtová výměnná kapacita (CEC) je tím vyšší, čím vyšší je poměr Al/Si. Tohoto mechanismu se využívá při syntéze zeolitů, kdy se do struktury uměle přidává Al a tím je možné připravit syntetické zeolity s vyššími CEC. [1]



Obr. 1 Vznik záporného náboje [1]

Ročně se na celém světě vyprodukuje asi dva miliony tun zeolitů, z čehož je asi 80 % využito jako iontoměniče, 10 – 12 % jako katalyzátory a 8 – 10 % jako adsorbenty. Ve velkých chemickotechnologických procesech našla zeolitická molekulová síta různá využití, jako katalyzátory nebo součásti katalyzátorů, a v poslední době také při syntéze chemických specialit a meziproductů. [10]

V posledních několika desetiletích byly učiněny čtyři zásadní objevy, které významně změnila vývoj a využití zeolitů a jim strukturně podobných molekulových sít v katalýze. Tento rozvoj podstatným způsobem ovlivnil nejen heterogenní katalýzu, ale také procesy využívající jejich separační, adsorpční a iontovýměnné vlastnosti. V padesátých letech minulého století proběhly první úspěšné laboratorní syntézy zeolitů X a Y, které se uplatnily zejména v krakovacích procesech. Na konci šedesátých let došlo k syntéze prvních vysokosilikátových zeolitů, jež umožnily vývoj vysoce selektivních procesů v chemii aromatických uhlovodíků a také zpracování methanolu. Začátkem osmdesátých let byla poprvé připravena molekulová síta, která byla na bázi hlinitofosforečnanů, čímž byly získány nejen nové typy molekulových sít, ale také molekulová síta s odlišnými vlastnostmi, i když tato molekulová síta podle definice mezi zeolity nepatří. Poslední zásadní objev se udál počátkem devadesátých let, kdy byla syntetizována mesoporézní molekulová síta o velikosti až 100 Å (Ångstrom, 1 Å = 0,1 nm), což značně rozšířilo oblast organických molekul vhodných pro katalytické přeměny na molekulových sítích. [10]

V současnosti je známo asi 245 zeolitů, avšak z ekonomických důvodů se ke katalýze používá jen asi 10. V průmyslu se využívá především horších katalyzátorů, protože jsou dostupnější, levnější a také není nutné měnit fungující technologii. [7]

1.1 Geneze a výskyt

Přírodní zeolity vznikají reakcí vulkanických skel s meteorickou vodou, která horninou prosakuje a tvoří přes 90 % horniny, dále mohou vznikat reakcí vulkanických skel a vody v sedimentačních bazénech nebo jsou také zastoupeny v sedimentech v hlubokých oceánech, kde mohou tvořit až 80 % sedimentu. Jsou významnou součástí vulkanoklastických sedimentů a vulkanických tufů. [3]

Na českém území se nacházela naleziště zeolitů v terciárních vyvřelinách Českého středohoří. Na Mariánské hoře nedaleko Ústí nad Labem se vyskytují jehličky natrolitu v dutinách žnělců. V zahraničí se stal významným nalezištěm zeolitu thomsonit v Severní Americe,

v USA a Kanadě. Zeolity, které by byly vhodné pro technické účely, byly objeveny v USA koncem 60. let a později byla ložiska zeolitů zjištěna i ve vulkanitech východního Slovenska, Maďarska, Nového Zélandu, Japonska i jiných zemí. [5]

Přírodní zeolity vznikaly několik milionů let při teplotách 50 – 70 °C a okouzlovaly formou krásných krystalů. Z průmyslového hlediska je při přípravě syntetických zeolitů klíčový čas. V průmyslovém měřítku vyvstává snaha, aby zeolity vykrytalizovaly do 24 hodin, nejpozději do 48 hodin, a takto připravené zeolity mají podobu prášku. [7]

1.2 Struktura

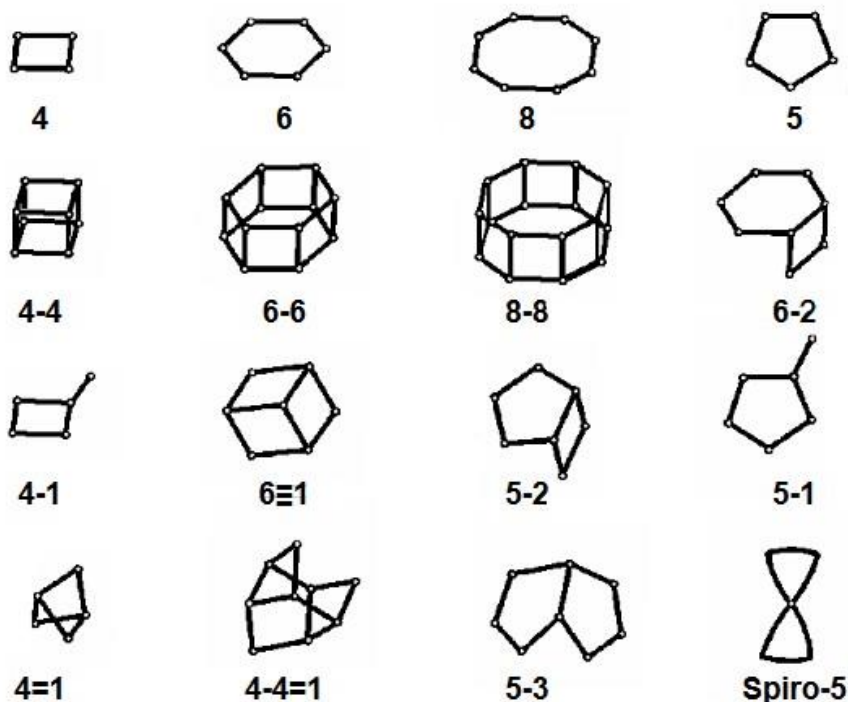
Přírodní a syntetické zeolity jsou mikroporézní hlinitokřemičitany, pro něž je charakteristická mikroporézní struktura, která má pravidelně uspořádané kanálky a díky tomuto uspořádání jsou označovány za molekulová síta. [9]

Základní stavební jednotkou zeolitů jsou TO_4 tetraedry, kdy $T = Al$ nebo Si . Ty jsou propojeny kyslíkovými atomy. Základní struktura je znázorněna na obr. 2. [2]



Obr. 2 Základní struktura tetraedru [2]

Tyto základní jednotky se spojují a vytvářejí tzv. druhotné jednotky (obr. 3), které vznikají vzájemným pospojováním trojrozměrné struktury. Různá struktura zeolitů je výsledkem různého propojování těchto druhotných jednotek. [2]

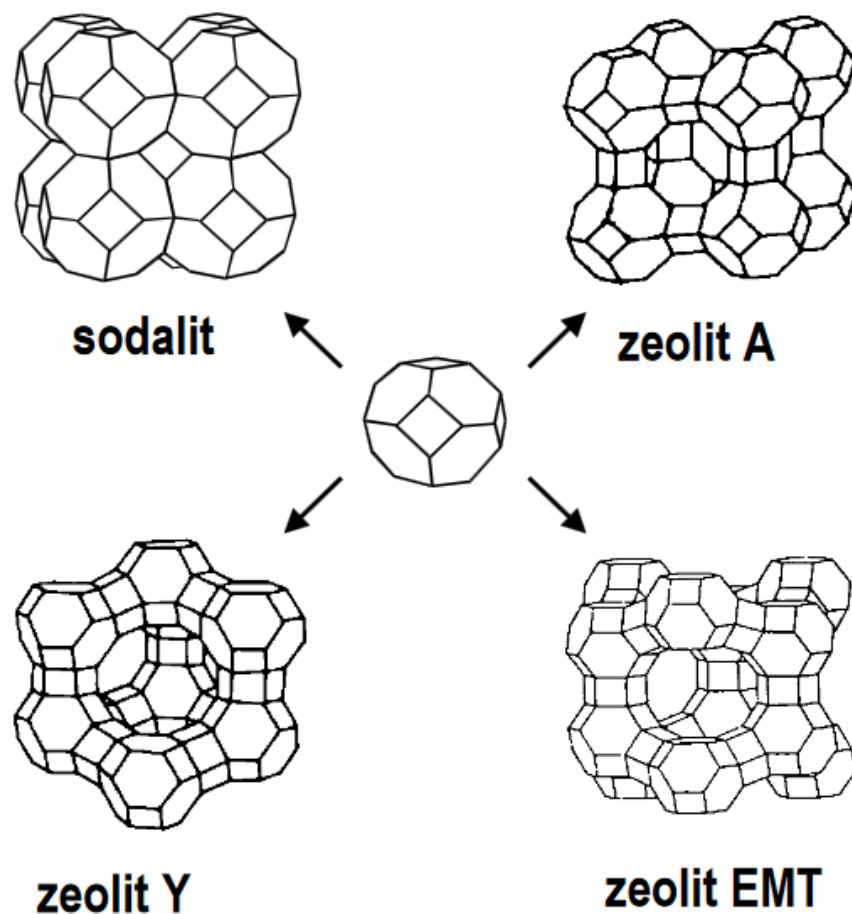


Obr. 3 Sekundární stavební jednotky [2]

Nejjednodušší druhotné stavební jednotky jsou čtverec, pětiúhelník, šestiúhelník čili rovinné útvary. Složitější jednotky jsou trojrozměrné a mohou vytvářet krychli nebo šestiboký hranol. Pokud je počet Si nebo Al atomů v druhotných stavebních jednotkách sudý, tvoří zeolity s nízkým poměrem Si/Al, v případě lichého počtu jednotek vysokosilikátové zeolity, jelikož se nemohou pravidelně střídát atomy Al a Si. [10]

Ke tvorbě trojrozměrných útvarů dochází vzájemným spojováním sekundárních stavebních jednotek. Tzv. sodalitová jednotka = spojka krychle a oktaedru, kubo-oktaedr je jeden z nejznámějších trojrozměrných útvarů a je u celé řady zeolitů základním stavebním kamenem. [10]

Spojení sodalitových jednotek je znázorněno na obr. 4. Ty se propojují buď přímo přes čtyřčetná okna, kdy vznikne struktura sodalitu, nebo spojením sodalitových jednotek přes čtyřčetná okna, která jsou propojena kyslíkovými můstky za vzniku zeolitu A. Pokud se spojují sodalitové jednotky přes kyslíkové můstky šestičetných oken, vznikají struktury Y nebo EMT, což je tzv. hexagonální zeolit Y. Zeolit Y a EMT se liší vzájemnou polohou sodalitových jednotek. [10]



Obr. 4 Spojení sodalitových jednotek [15]

Zeolity mají rozdílná vstupní okna do kanálové struktury, která jsou ohraničena 8 T atomy (nebo kyslíky) v zeolitu A a 12 T atomy u zeolitů Y a EMT. Tato velikost vstupních oken je zásadní při jejich využití v katalýze nebo adsorpci, protože vymezuje, které molekuly mohou na základě jejich selektivity vůči reaktantům pronikat do kanálové struktury a které nemohou. [10]

Syntetické zeolity převyšují rozmanitostí chemického složení (poměr Si/Al), velikostí a typem struktury kanálu zeolity přírodní. [10]

Tetraedry SiO_4 nebo AlO_4 jsou základní stavební jednotkou zeolitové struktury, přičemž negativní náboj mřížky zeolitu je určen počtem tetraedrů AlO_4 . V mimomřížkových polohách jsou umístěny protony nebo anorganické či organické kationty, které negativní náboj kompenzují. Charakteristickými kationty pro zeolity jsou alkalické kovy (Li, Na, K, Rb, Cs), také kovy alkalických zemin (Mg, Ca, Ba) a různé organické kationty. V hydratované formě $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_x^+$ se protony vyskytují v kyselých formách zeolitů. [10]

Chemické složení zeolitů lze popsat vzorcem:



Vysvětlení symbolů:

M – kationty I. nebo II. skupiny

n – mocenství daného kationtu

x – rovno nebo větší než 2 (v zeolitech nemožné uspořádání dvou hliníkových atomů spojených společných kyslíkovým můstkem)

y – stupeň hydratace zeolitu [10]

Uvnitř vlastní krystalické struktury zeolitu se nachází kanály nebo dutiny přesně definovaných tvarů a rozměrů. Velikost vstupních oken se pohybuje v rozmezí 3-10 Å a tato velikost definuje molekulárně síťový efekt. Chemické složení hlinitokřemičitanové mřížky zeolitů vymezuje, jaká bude koncentrace záporného náboje a tím i koncentraci kationtů, které tento náboj vyrovnají. Zeolity se dle poměru Si/Al rozdělují na dvě základní skupiny, a to na zeolity s nízkým poměrem Si/Al, který je < 10, a na tzv. vysokosilikátové s poměrem Si/Al > 10.

1.3 Vlastnosti

Zeolity jsou jedny z mála nerostů, které mají negativní náboj a volné kationty, v důsledku čehož jsou schopné vyměňovat látky s okolím. Dokáží do sebe adsorbovat látky plynného, kapalného i pevného skupenství. Díky rozměrům mřížkových dutin a vzájemné propojenosti kanálů mohou do struktury zeolitů vstupovat a bez poškození původní mřížky se z nich opět uvolňovat molekulová voda a další látky. Při zahřívání je voda ze struktury zeolitu lehce vypuzována a zbylý bezvodý materiál může adsorbovat jiné molekuly. Tato schopnost umožňuje využívat je jako molekulární síta. [11]

Další jedinečnou schopností je odstraňování nebezpečných toxinů, což aktivně využívala ruská vláda po černobylské katastrofě a v nedávné době i japonská vláda po katastrofě ve Fukushima, aby se adsorbovaly škodlivé toxiny a radioaktivní chemikálie. Určité druhy se v Asii využívají už po staletí v podobě prášku jako prostředek pro podporu dobré kondice a celkového zdraví lidského organismu. [11]

Zeolity jsou také velmi odolné vysokým teplotám a tlaku, snižují kyselost prostředí a dodávají do půdy stopové prvky. [11]

Jednou z nejdůležitějších vlastností zeolitů je přítomnost kyselých center. Dostatečná koncentrace center Lewisovského a Brönstedovského charakteru je vyžadována pro katalytické procesy. [2]

Zeolity mají vynikající fyzikálně-chemické vlastnosti. Jednou z nejvýznamnějších vlastností je iontová výměna. [12]

Mřížková struktura umožňuje zeolitům pracovat jako selektivní adsorbent a iontoměnič. Adsorpce a iontová výměna jsou vratné a univerzální separační procesy závislé na náboji a velikosti zeolitu. [13]

1.3.1 Adsorpce

Adsorpce je využívána hlavně k oddělování složek přítomných v malé koncentraci v tekutinách (v plynech nebo kapalinách). Tekutina se uvede do styku se zrnitou pevnou fází, většinou vysoce porézní, a jejím povrchem se složky tekutiny v různé míře adsorbují. Pevná fáze se označuje adsorbens a adsorbovaná složka adsorbát. Opačným procesem je desorpce. K adsorpci jsou využívány přírodní i syntetické materiály mikrokryсталické nebo amorfni struktury. [29]

Adsorpce na pevnou látku se dělí dle průběhu děje na fyzikální adsorpci a chemisorpci. Fyzikální adsorpce je založena hlavně na působení Van der Waalsových sil. V tomto procesu zůstávají látky chemicky nezměněny. Za určitých podmínek je možné adsorbované látky získat zpět v původním složení, tudíž je tento proces reverzibilní. Chemisorpce je ireverzibilní, jelikož se mění chemická struktura v důsledku chemických vazeb mezi adsorbovanými látkami a povrchem. [30]

Při desorpci je voda z pevné fáze uvolňována v důsledku snížení Van der Waalsových sil. Lze použít buď teplotní postup, kdy se zvýšením teploty sníží Van der Waalsovy síly a tím se adsorbované látky uvolňují, nebo tlakový postup, ve kterém se snížením parciálního tlaku dosáhne snížení těchto sil. [30]

1.3.2 Iontovýmienné vlastnosti

Čím více se velikost vstupních pórů do mřížky shoduje s velikostí iontů, tím snadněji je iont zachycen a udržen. Průměr vstupních pórů je přibližně 4 Å, což odpovídá průměru NH_4^+ , H_2O , ^{134}Cs a ^{137}Cs , které vykazují největší afinitu k navázání na zeolit, jenž působí na celou škálu škodlivin jako selektivní adsorbent. [13]

Výměna iontů je chemickou reakcí s podvojnou záměnou rozpuštěného a nerozpustného elektrolytu a tento je ve styku s roztokem. Měníč iontů (ionex) je ve vodě nerozpustná, ale botnající anorganická, popřípadě makromolekulární organická látka patřící do skupiny sorbentů. Nachází se v něm pevně vázané funkční skupiny s určitým nábojem a nevázané (záměnitelné) ionty opačného znaménka. Vázané skupiny mohou být buď kyselé schopné vázat kationty (katex – měnič kationtů) nebo bazické navazující anionty (anex – měnič aniontů). Ve styku s roztoky elektrolytů zaměňují své nevázané ionty za ekvivalentní množství dalších iontů totožného znaménka z roztoku. [29]

Z pohledu praktických aplikací zeolitů, jako jsou např. příprava sorbentů a katalyzátorů, je znalost mechanismu iontové výměny důležitá. Je třeba definovat měřítko přednosti, kterou dává zeolit určitému druhu iontů před ostatními. [28]

Pod pojmem „přednost“ se rozumí rovnovážná vlastnost, jejíž hodnota se s podmínkami systému mění a je závislá např. na teplotě, tlaku, pH roztoku, složení roztoku a zeolitu, vlastnostech rozpouštědel, celkové iontové síle roztoku atd. Jako měřítko přednosti se používá konstrukce izotermy. [28]

Izoterma je definována vynesáním ekvivalentního zlomku $E_{(s)}$ vstupujícího kationtu ve fázi roztoku vůči ekvivalentnímu zlomku E stejného kationtu nacházejícího se v zeolitu při dosažení rovnovážného stavu. Ekvivalentní zlomek je část výměnné kapacity fáze, jež je neutralizována určitým kationtem A. [28]

$$E_{A(s)} = z_A \cdot n_{A(s)} / (\sum z_i \cdot n_{i(s)}) \quad (2)$$

$$E_A = z_A \cdot n_A / (\sum z_i \cdot n_i) \quad (3)$$

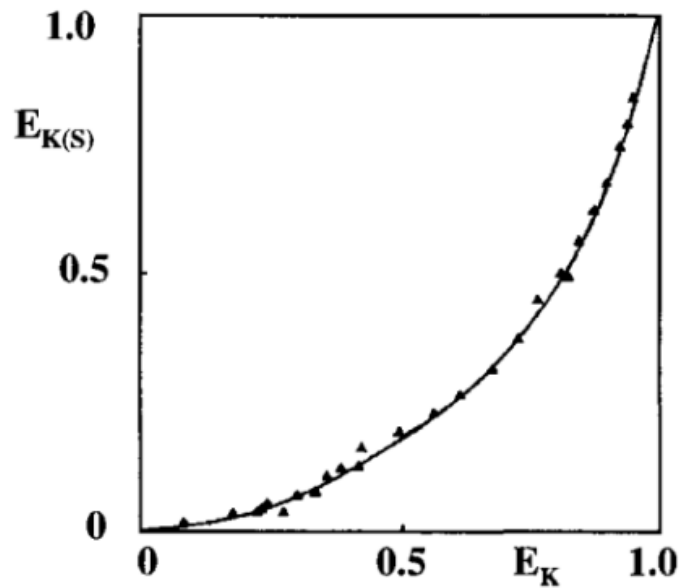
Příčemž:

s – index fáze roztoku

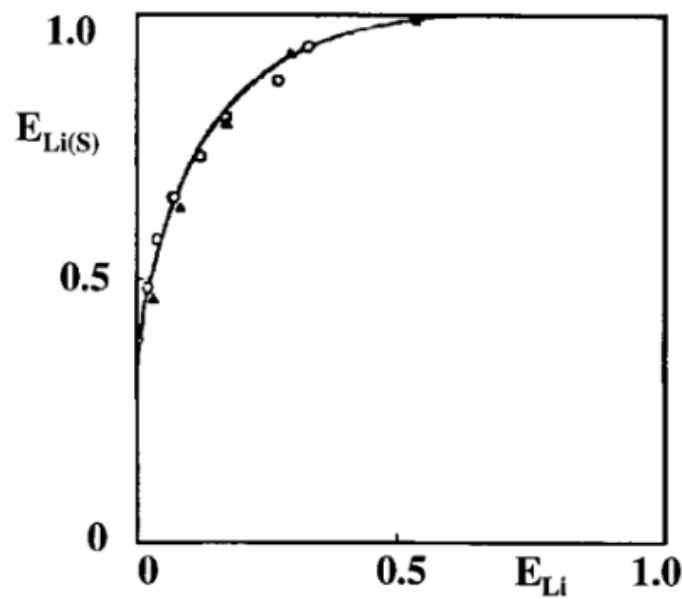
z_A ; z_i – mocenství vyměňovaných kationtů A, i

n_A , n_i – moly na jednotku objemu A, i v každé fázi [28]

Izotermy jsou poměrně jednoduché systémy. Obr. 5 znázorňuje zcela selektivní měnič pro vstupující iont a obr. 6 zcela neselektivní.



Obr. 5 Zeolit ZSM-5 – výměna Na/K [28]



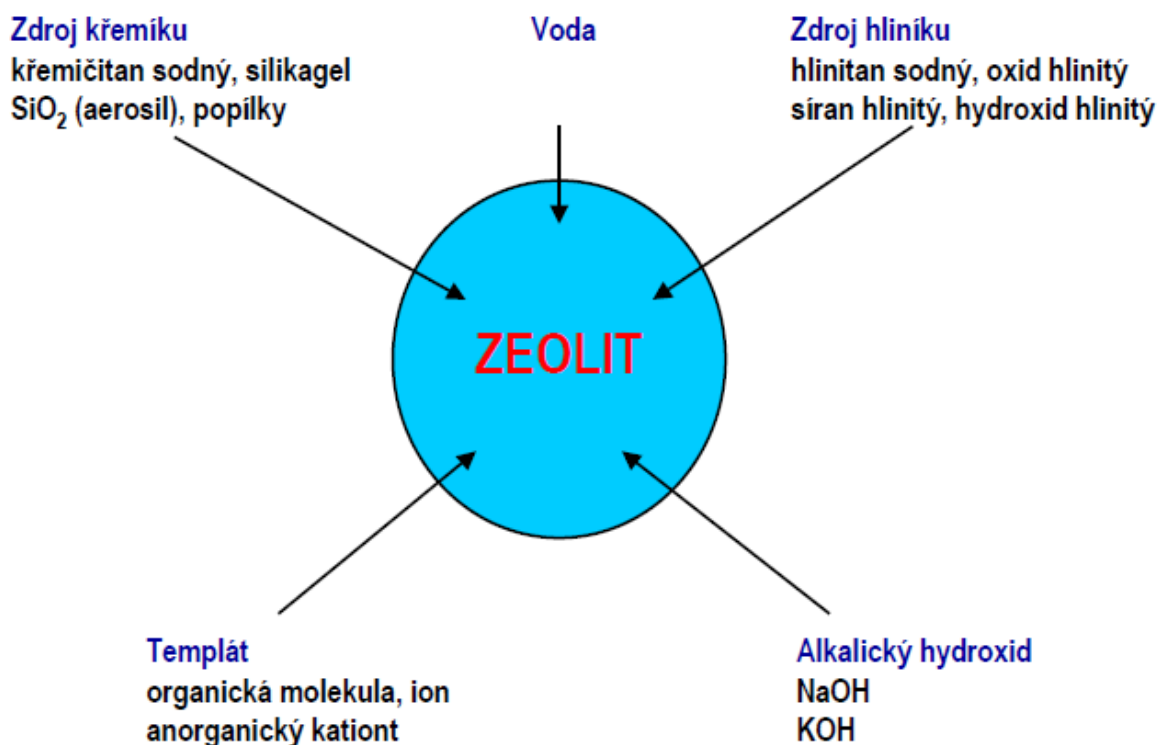
Obr. 6 Zeolit P – výměna Na/Li [28]

Oproti organickým měničům iontů, které jsou na bázi organických gelů, mají zeolity jako anorganické měniče iontů řadu výhod. Hlavní výhodou je větší kapacita zeolitů. S větší kapacitou vztaženou na objem měniče iontů souvisí i další výhoda, což je v podstatě nulová botnavost ve vodných roztocích. Jejich pracovní objem tudíž v zařízení zbytečně nenarůstá. Zeolity mají také při dělení iontů různých kovů větší selektivitu než velmi slabé organické měniče. Nevýhodou molekulových sít jako měničů iontů je malá stabilita v silně zásaditých nebo kyselých roztocích. [14]

Při výměně kationtů obsažených v zeolitech lze využít tzv. síťového efektu, který je způsoben rozmanitou velikostí pórů v krystalové mřížce jednotlivých zeolitů. [14]

1.4 Syntéza

Příprava zeolitů se tradičně provádí hydrotermální syntézou, u které se jako zdroj křemíku (např. SiO_2), zdroj hliníku [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$], popřípadě jiného prvku používají jednoduché látky, a tzv. organické templáty napomáhající řídit tvorbu specifických struktur (obr. 7). Tento proces probíhá při autogenním tlaku a teplotách v rozmezí 80 – 200°C, kdy během několika hodin, dnů až týdnů vykrytalizují zeolity v podobě bílých prášků. Tento postup přípravy je označován jako tzv. bootom-up, což znamená syntéza odspodu nahoru. Tento mechanismus přípravy nových zeolitů je stále spíše metodou pokusů a omylů. [6]



Obr. 7 Syntéza zeolitů – princip [15]

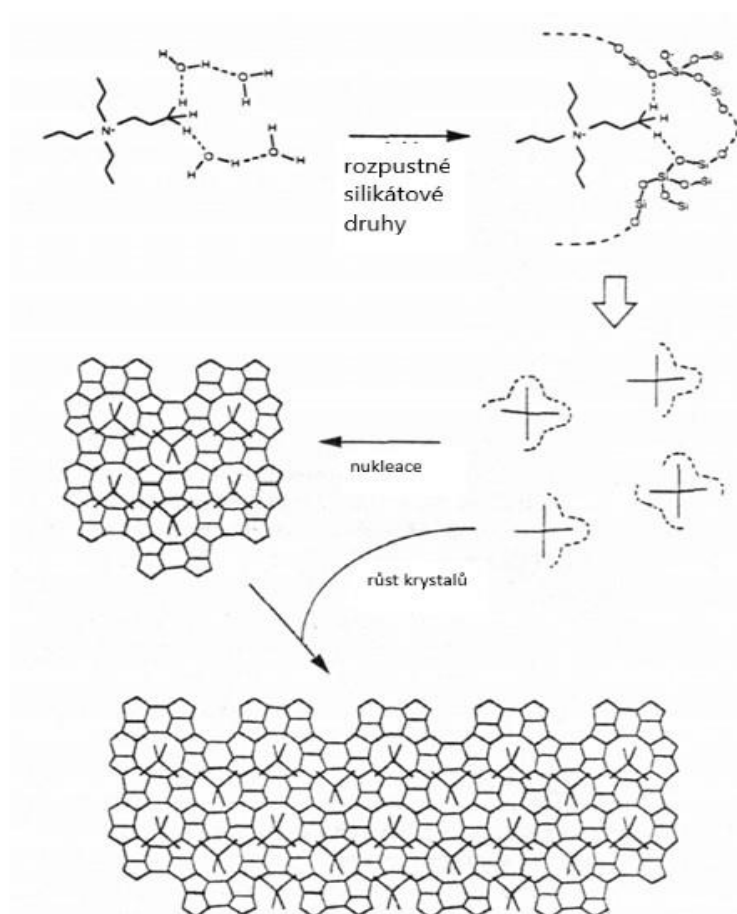
Při syntéze může být využito jednoduchých molekul, které slouží jako templáty. Vztah mezi templátem a konečnou strukturou zeolitu s vysokým obsahem Si lze shrnout následně:

- Pokud není přítomen templát, vzniká hydrotermálním procesem lamelární nebo hustý krystalický materiál.
- V přítomnosti malých molekul aminů dojde k uspořádání polyedrů, při kterém vznikají zeolity s uzavřenými dutinami.

- Molekulová síta s jednorozměrnými póry ve tvaru desetičlenných kruhů jsou tvořena lineárními molekulami.
- Zeolity s vícerozměrnými póry střední velikosti vznikají z rozvětvených molekul.
- Zeolity s jednorozměrnými širokými póry vznikají polycyklickými molekulami. [8]

Templáty jsou lehce hydrofobní a jsou schopny vytvářet silné anorganicko-organické komplexy pomocí van der Waalsových sil. Slabá hydrofobicita podporuje vznik hydratační sféry, která je udržována pomocí vodíkových vazeb. [8]

Pokud se z hydratační sféry odstraní voda anorganickou látkou (křemičitanem), vznikají anorganicko-organická seskupení, díky kterým je převáděna původní geometrie jednoduchých molekul do tvaru pórů zeolitu, jak je znázorněno na obr. 8. [8]

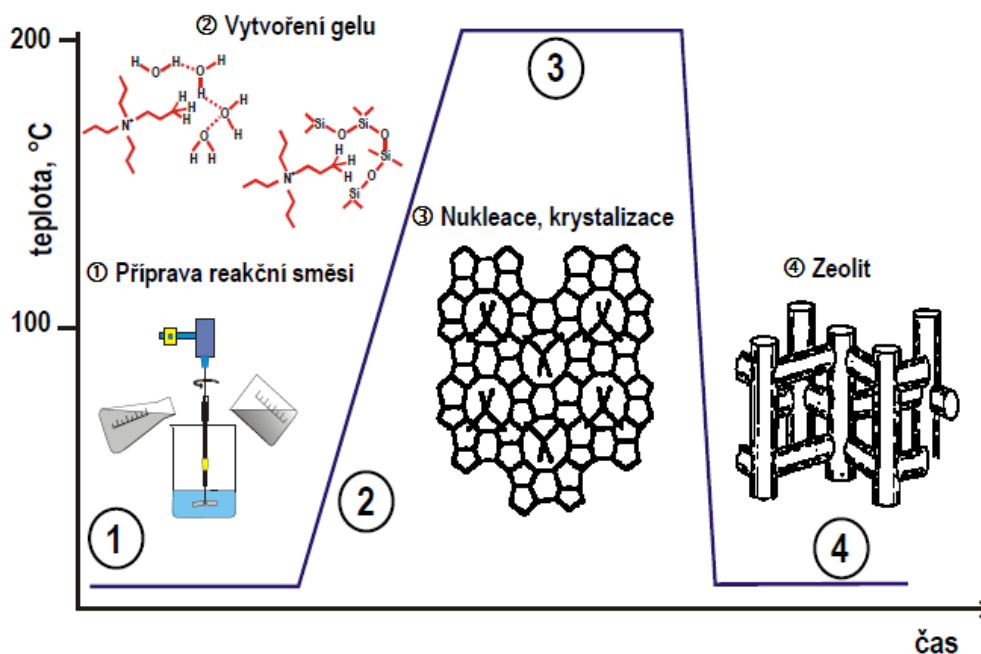


Obr. 8 Templátovací účinek [8]

1.4.1 Mechanismus

Zjednodušeně lze mechanismus krystalizace zeolitů rozdělit na tři fáze (obr. 9). V první fázi se reakční složky rozpustí a smíchají ve vodném roztoku nebo se tvoří reakční gel, ve kterém jsou jednotlivé částice uspořádány chaoticky. V následující fázi se za teploty okolo

200 °C tvoří nukleační centra (zárodky) a v poslední fázi rostou vlastní krystalky. Jelikož je tento proces mnohasložkový a dochází v něm k různým interakcím, rovnováhám, chemickým reakcím, tvorbě jader, růstu krystalků a naopak i rozpouštění, nelze tento mechanismus podrobně popsat. [10]



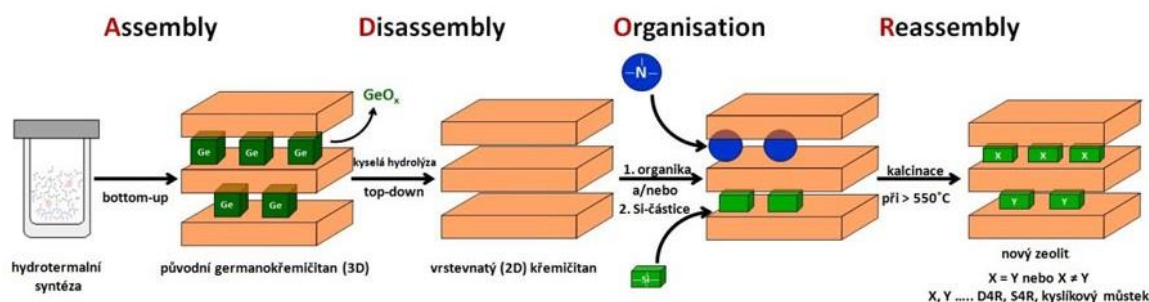
Obr. 9 Průběh syntézy zeolitů v závislosti na teplotě a čase [15]

V roce 2017 prof. Ing. Jiří Čejka, DrSc., z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského Akademie věd ČR ve spolupráci s Přírodovědeckou fakultou Univerzity Karlovy v Praze objevil a popsal novou metodu přípravy zeolitů. Se svými spolupracovníky zjistil, že přidáním germania do zeolitu tento ztrácí svou vysokou stabilitu kvůli nově vzniklým vazbám germanium-kyslík (Ge-O), které jsou poměrně slabé, a proto může dojít k jejich rozrušení. Tyto vazby mohou být hydrolyzou řízeně přerušeny, tedy zůstanou jen základní křemíkové vrstvy, které jsou spojeny tzv. vodíkovými můstky. S těmito vazbami lze různě manipulovat, dají se od sebe oddálit a poté zafixovat pevnou vazbou Si-O-Si v jiné poloze, než byla původní. Z jediného zeolitu lze těmito posuvy připravit například 6 zeolitů. Tato metoda vznikla na základě teoretických výpočtů, které naznačovaly, jakým způsobem by se daly vrstvy zeolitu posunovat a spojovat [7]

Mechanismus probíhal tak, že původní zeolit byl rozložen na desky, s nimiž se pak manipulovalo a spojovaly se na složitější dílky (obr. 10). Nejedná se tudíž o metodu, při které jsou z jednodušších složek tvořeny složitější, ale naopak vyvstala snaha připravit ze složitých

sloučenin jednodušší systémy. S využitím znalosti výchozího materiálu se snáze určí, jakou strukturu budou konečné produkty mít. U těchto zeolitů je pro vědce nejdůležitějším bodem schopnost řídit a určovat velikost vstupních oken. [9]

Tato nová metoda se nazývá zkráceně ADOR (Assembly – shromáždění, Disassembly – demontáž, Organisation – organizace, Reassembly – opětovné složení). [6]



Obr. 10 Schéma znázornění mechanismu ADOR [6]

Metodou ADOR lze připravit nové zeolity, jež mají předem daný charakter vrstev, který závisí na výchozím germanokřemičitanu. [6]

1.5 Použití zeolitů

Zeolity značně ovlivňují dnešní společnost. Každý den se s nimi setkáváme např. v pracích prášcích, ale nejvýznamnější využití mají v procesu zpracování ropy. Při něm se pomocí zeolitů získávají monomery (základní stavební jednotky), které dále slouží k výrobě ve všech oblastech používaných polymerů. [7]

Využití nacházejí především v chemických procesech jako katalyzátory, při výrobě léčiv a dalších organických látek, při čištění odpadních vod nebo také v rybích sádkách. [9]

Eutrofizace a nárůst fytoplanktonu, sinic a řas jsou negativními jevy v povrchových vodách, což je způsobeno vyšší koncentrací sloučenin fosforu. Syntetické prací prostředky obsahující 25 – 30 % fosforečnanů jako aktivační přísadu jsou významným zdrojem fosforečnanů v odpadních i povrchových vodách. Od sedmdesátých let vyvstala snaha tento problém řešit, a proto se začaly hledat efektivní náhradní látky, které by byly pro životní prostředí méně zatěžující. [16]

Syntetické hlinitokřemičitany se ukázaly jako vhodná náhrada a svými iontovými schopnostmi zejména zeolit A. Zpočátku nebyly zeolity schopny nahradit všechny funkce fosforečnanů, ale později byla nalezena vhodná směs zeolitu, polykarboxylátů a dalších látek, která tuto schopnost měla. Pokusy, které zkoumaly zeolity z hlediska dopadu na životní prostředí, se jevily jako negativní a také nebyl zaznamenán žádný negativní vliv na vodní ekosystémy, a proto státy zabývající se problémem fosforečnanů v povrchových vodách přistoupily k nahrazení fosforečnanů v pracích prášcích zeolity. [16]

V letech 1990-92 došlo v Jaderském moři k rozvoji bílé pěny „mořského sněhu“, která byla tvořena mikročásticemi a agregáty řas, a tato situace vedla k panice ohledně negativního působení zeolitů. Tato domněnka byla vyvrácena v roce 1994 na pracovní konferenci Zeolite Science. [16]

Některé vlastnosti zeolitů, které byly dříve považovány za negativní, se projeví jako pozitivní. Jedná se např. o nerozpustnost zeolitu – adsorpci nečistot a barviv, vyšší cenu zeolitu, avšak levnější praní s pracími prášky, které zeolit obsahují. [16]

Při nahrazování fosforečnanů zeolity je potřeba brát v úvahu ekologické, technologické a ekonomické hledisko. Pro povrchové vody s kanalizací napojenou na ČOV, které využívají technologie pro odstraňování fosforu, je vhodnější používání fosforečnanových pracích prostředků, avšak v ekologicky citlivějších oblastech je výhodnější používat zeolitické prací prostředky. [16]

V chemickém průmyslu a při ochraně životního prostředí jsou zeolity výhodnými prostředky pro odstraňování Cs137 a Sr90 z radioaktivních odpadů. [17]

Zeolity nacházejí uplatnění také při čištění vod, v péči o květiny, stromy a trávníky, v chovatelství a při stavbách domů. [18]

Při čištění vod funguje jako dokonalý dezinfikátor a filtr. V jezírkách, rybnících a ve studnách efektivně čistí vodu díky kombinaci pórů čistících hrubé nečistoty, krystalické mřížce zbavující vodu zápachu (dusitanů, dusičnanů a amoniaku) a volných iontů. Zbavuje vodu i toxických látek a těžkých kovů, změkčuje ji a snižuje pH. U bazénové vody snižuje spotřebu chloru o jednu třetinu. Do akvárií se zeolity přidávají proto, aby byl zajištěn prostor pro rozvoj nitrifikačních bakterií, odbourávání nepotřebného amoniaku, dusitanů a dusičnanů. Voda je krásně čistá, okysličená a má optimální pH. [18]

V oblasti pěstitelství mají zeolity rovněž mnohé výhody. Na rozdíl od jiných přípravků jsou schopné iontové výměny a díky tomu dodávají do půd stopové prvky a biogenní látky. Tím je půda bohatější, zelenina dozrává o něco rychleji a ve větším objemu. Podporují růst kořenů a půda je dokonaleji provzdušňována. Výskyt plísní se snižuje až o polovinu, u květin, keřů a stromů nemají choroby a houby dobré podmínky pro výskyt. Kořenový systém květin je kvalitnější, jelikož do sebe dostávají dostatek živin, a rostou a kvetou tudíž plněji. Díky své struktuře a schopnosti pohlcovat vodu optimalizuje vlhkost půdy, snižuje kyselost půd a pohlcuje těžké kovy. Neocenitelnou vlastností zeolitů je jejich sterilita, květiny jsou tudíž chráněny před chorobami a houbami. Dále fungují jako houba – při velkém množství vody ji skvěle pohlcují, ale v období sucha se molekula vody hůře vypařuje. Tato schopnost je neocenitelná při pěstování rostlin, které si v případě potřeby vodu berou. Jelikož má zeolit schopnost vyrovnávat vlhkost a také antitoxické vlastnosti, využívá se při uskladňování ovoce, zeleniny, obilí či kukuřice. [18]

V zemědělství se aplikuje do podestýlek pro chov zvířat, jelikož jeho přidáním se docílí snížení zápachu a tím se zlepší celkové prostředí v chovu. Rovněž se zlepšuje jakost výsledného hnojiva. Schopnost vázat amonné ionty je využívána při zpracování odpadních vod z chovů. V kapalně fázi se koncentrace NH^{4+} iontů výrazně snižuje. Použitý zeolit obohacený amonným dusíkem lze použít při přípravě hnojivých substrátů nebo hnojiv. Do krmných směsí se přidává pro zlepšení zdravotního stavu chovaných zvířat a za účelem zvýšení produkce masa, aniž by byla ovlivněna kvalita masa. Snižuje riziko žaludečních, plicních a srdečních nemocí a tím se snižuje úmrtnost zvířat. [31]

Ve stavebnictví jsou zeolity vhodnou aktivní příměsí do betonů, protože obsahují složky, které reagují s hydroxidem vápenatým, zlepšují vodotěsnost betonu, v období zimy i mrazuvzdornost. Při transportu vlhkosti zabraňují vniknutí agresivních látek do betonu. V poslední době narůstá aplikace zeolitu do staveb díky jejich schopnosti pohlcovat radionuklidy. Zabraňuje totiž pronikání nechtěné radiace do domácností. Vzhledem k schopnosti zadržovat vodu a vlhkost je vhodný pro vysypání příjezdových cest nebo kolem domů, aby nedocházelo k usazování vody na místech, kde je to nežádoucí. V období sucha se tato vlhkost zadržuje a postupně uvolňuje, tudíž nedochází k náhlým změnám charakteru podloží. [18]

Svým příjemným vzhledem může posloužit jako dekorativní prvek na zahrádce nebo kolem domu, kam zároveň dodává stopové prvky, udržuje vláhu a ideální kyselost půdy a tím zamezuje růstu mechů. Je využíván i v domácnostech jako pohlcovač alergenů a spóru plísní, což oceňují zejména alergici a astmatici. V pohlcovačích pachu je používán standardně. [18]

Zeolity nacházejí uplatnění i v medicínské oblasti, kde se používají již více než 800 let. Ve starém Římě byly používány k čištění pitné vody. V moderních dějinách po černobylské katastrofě pak byly podávány obětem i jejich dětem. Mají schopnost absorbovat toxiny, těžké kovy, jiné škodliviny a radioaktivitu a šetrně je vyplavovat z těla. Působí příznivě na strukturu a stavbu kostí. Usnadňují pronikání antioxidantů, vitamínů a jiných látek do buněk. Odstraňují překyselení žaludku, žaludeční vředy a zkracují rekonvalescenci po operacích. [19]

Léčivé účinky zeolitu:

- Je bezpečný, netoxický a nezpůsobuje alergie.
- Lze ho dlouhodobě užívat.
- Odstraňuje překyselení žaludku, upravuje pH organismu.
- Remineralizuje organismus.
- Aktivizuje imunitní systém.
- Odstraňuje volné radikály z těla.
- Zlepšuje náladu, je účinný proti stresu a depresím.
- Působí preventivně i aktivně proti rakovině.
- Zvyšuje životní energii.
- Nemá vedlejší účinky. [19]

2 INSTRUMENTÁLNÍ ANALÝZA

Pro stanovení těžkých kovů je v současné době využíváno množství analytických metod. Mezi nejběžněji používanou metodu patří atomová absorpční spektrometrie (AAS), která se používá pro široké spektrum environmentálních a biologických vzorků. Další metodou využívající indukčně vázaného plazmatu jsou hmotnostní spektrometrie (ICP-MS) a optická indukční spektrometrie (ICP-OES). Vedle klasických spektrálních metod se prosazují rychlé, levné a velmi citlivé metody elektrochemické, a to voltametrie a polarografie. [20]

2.1 Elektrochemické metody

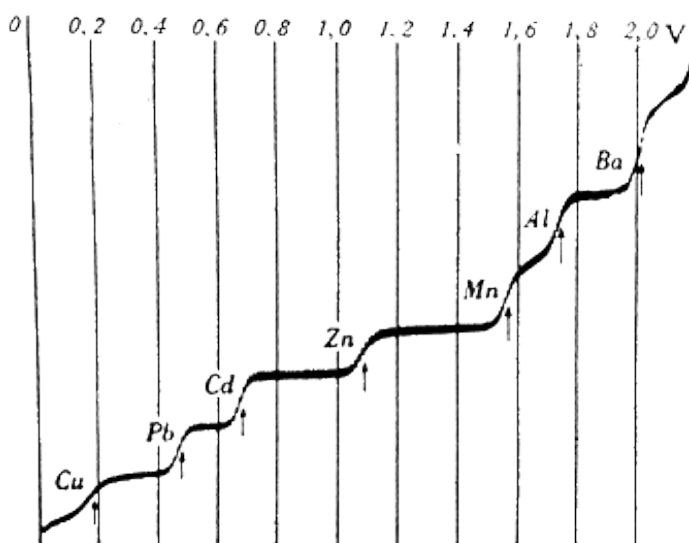
Elektrochemické metody jsou rychlé, selektivní a vysoce citlivé metody detekce anorganických a organických látek ve složité biologické matrici. Jejich podstatou je studium závislosti elektrochemického chování roztoku na jeho koncentraci a složení. Zkoumán je elektrochemický článek, což je soustava, v níž je analyzovaný roztok v kontaktu s elektrodami, které spojují článek s měřicím přístrojem. Sledují se některé elektrické veličiny jako proud I , potenciál E , vodivost G , elektrický náboj Q , kapacita C a další. [20]

2.1.1 Polarografie

Polarografie, objevená v roce 1922 akademikem Jaroslavem Heyrovským, je elektrochemická metoda, která slouží k určování výskytu a koncentrace látek v roztocích. Při elektrolýze roztoku prochází mezi dvěma elektrodami proud – jedna elektroda je tzv. dokonale polarizovatelná (rtuťová kapková elektroda) a druhá elektroda je tzv. nepolarizovatelná (např. argenochloridová elektroda). Stanovované látky musí být schopny redukce nebo případně oxidace na rtuťové kapkové elektrodě. Na povrchu kapky rtuti dojde k vytvoření elektrické dvojvrstvy. Pokud se zvyšuje potenciál mezi katodou a anodou, vylučují se příslušné ionty na katodě a dochází k nárůstu proudu. Proud je limitován množstvím iontů, které mohou z roztoku ke katodě přecházet. Jakmile se vyrovná počet vylučujících se iontů počtu přicházejících iontů z roztoku, nenastane další zvětšování proudu. Aby se vodivost roztoku zvýšila, přidává se do roztoku navíc silný základní elektrolyt, např. kyselina. [21]

Jelikož se většina kovů snadno rozpouští ve rtuti, nereagují s vodou za vývoje vodíku. Elektroda zůstává čistá a navíc je povrch neustále obnovován v důsledku odkapávání rtuti, čímž je roztok v okolí elektrody mírně míchán, proto koncentrace iontů neklesá a udržuje se na stejné hodnotě. Podle velikosti kapky sice poněkud kolísá proud procházející elektrodou, jeho průměrná hodnota však zůstává stálá a zcela reprodukovatelná. [21]

Tento princip lze použít ke stanovení současně několika různých iontů, jelikož se různé druhy kovů vylučují z roztoku jinak obtížně. Ušlechtilé kovy, např. měď, se vylučují snadno již při velmi nízkém napětí. U méně ušlechtilých kovů, např. hliníku nebo olova, je potřeba vyšší napětí. Elektrický proud se při postupném zvyšování napětí sčítá a vytváří typickou schodovitou křivku, tzv. polarogram, kdy se na svislou osu zaznamenává proud a na vodorovnou osu polarizační napětí elektrod. Koncentraci jednotlivých iontů v roztoku lze velmi přesně určit z výšky „schodů“ na polarizační křivce, druh iontu lze určit z poloh na vodorovné ose (obr. 11). [21]



Obr. 11 Polarizační křivka [21]

2.1.2 Rozpouštěcí voltametrie

Nahromaděním analytu z roztoku vzorku na pracovní elektrodě elektrolýzou za konstantního potenciálu se zabývá tzv. metoda anodické rozpouštěcí voltametrie. Na povrchu pracovní rtuťové elektrody se redukují stanovované ionty kovů a tvoří se amalgám. Elektroda se po určité prekoncentrační době anodicky polarizuje diferenčně pulzní voltametrií, vyloučené prvky se přitom oxidují a rozpouštějí z povrchu elektrody zpět do roztoku. V závislosti na potenciálu pracovní elektrody se měří anodický proudový signál. Koncentrace kovů v měřeném roztoku je přímo úměrná ploše, resp. výšce registrovaných proudových píků. [23]

2.2 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je metoda využívající absorpci volnými atomy sledovaného elementu. Mírou koncentrace volných atomů prvku, který záření absorboval,

je úbytek primárního záření. Pro každý prvek jsou charakteristické rozdíly energií mezi jednotlivými elektronovými stavy atomu. Atomy nepřecházejí spontánně z nižší energetické hladiny m na vyšší hladinu n , přechod je vynucen přítomností záření o vhodném kmitočtu ν_{mn} . Energetickému rozdílu mezi hladinami m a n musí odpovídat energie fotonu $h\nu_{mn}$, pro které platí vztah: [22]

$$\Delta E_{mn} = h\nu_{mn} = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

Kdy:

E – energie

h – Planckova konstanta

c – rychlost světla

λ – vlnová délka [22]

Excitovaný atom, který může spontánně přecházet na nižší energetický stav m , vzniká absorpcí fotonu. Rozdíl energií ΔE_{mn} může být vyzářen v podobě fotonu o stejném kmitočtu $\nu_{mn} = \nu_{nm}$. Při pohlcení nebo vyzáření fotonu je rozdíl energií odpovídající přechodu mezi energetickými stavy m a n , co do absolutní hodnoty stejný, liší se pouze znaménkem. [22] Základem pro analytické využití atomové absorpce je Kirchhoffův zákon, který vyjadřuje schopnost hmoty emitovat a absorbovat elektromagnetické záření téže vlnové délky. [22]

2.2.1 Funkce atomového absorpčního spektrometru

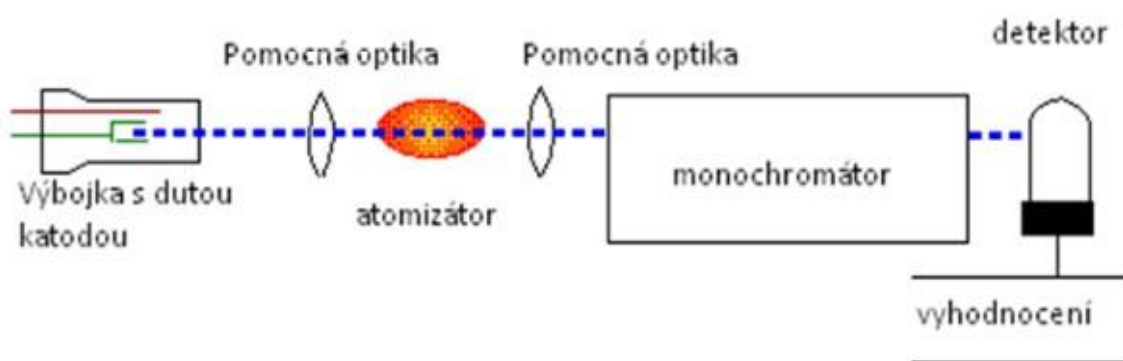
Všechny atomové absorpční spektrometry mají základní konstrukční prvky, které jsou za sebou řazeny v optické ose takto (obr.12):

Zdroj monochromatického záření, kterým je nízkotlaká, neonem plněná výbojka s dutou katodou. Ta pracuje při proudu několika miliampér v doutnavém režimu a při tlaku řádově 0,1 kPa. Vysoká selektivita této metody je dána emitací čárového spektra prvku, ze kterého je dutá elektroda vyrobena nebo který je obsažen v materiálu duté katody. Koncentraci jednotlivých prvků ve vzorku je možné stanovit obvykle bez nutnosti předběžného dělení. [22]

Nyní se vyrábí výbojky s dutou katodou pro více než 60 prvků. Je možné vyrábět i výbojky s víceprvkovou katodou, která je zhotovena pro prvky s podobnými fyzikálními vlastnostmi a přibližně stejně se rozprašující. [22]

Následuje atomizátor, což je absorpční prostředí, ve kterém vznikají volné atomy analytu. Teplota musí mít alespoň 2000 až 3000 K. K atomizaci je nejnázne realizovaným prostředím laminární předmíchaný plamen, který se získává laminárním hořením předmíchané směsi acetylu se vzduchem, popřípadě oxidem dusným ve speciálním hořáku. Maximální dosažitelná tloušťka vrstvy absorpčního prostředí, jímž prochází záření z výbojky, je dána délkou štěrbin. Do plamene se přivádí analyzovaný vzorek ve formě aerosolu. V pneumatickém zmlžovači se uskutečňuje zmlžování roztoku za pomoci tlaku oxidujícího plynu, nejčastěji vzduchu, ale může být užit i oxid dusný. Vzduch se odebírá z kompresoru, potřebné plyny z tlakových lahví. Každé zařízení AAS musí obsahovat regulaci a měření průtoku paliva a oxidovadla. Teplota i složení plamene se s výškou mění. Poloha hořáku je nastavitelná v horizontálním i vertikálním směru, protože každý prvek má optimální zónu v plamenu, která je dána výškou nad ústím plamene, kde je nejvyšší koncentrace volných atomů, což se zjišťuje pokusně. [22]

K izolaci primárního záření vhodné vlnové délky slouží mřížkový monochromátor, který se nachází za plamenem. Vlnová délka rezonanční čáry se natáčením mřížky nastavuje na maximum propustnosti. Posledním zařízením v optické zóně je detektor záření, který funguje jako detektor toků záření. Za vstupní štěrbinu monochromátoru se zařazuje fotonásobič s fotokatodou, jejíž citlivost je pro oblast spektra od 190 do 900 nm.



Obr. 12 Schéma atomového absorpčního spektrometru [23]

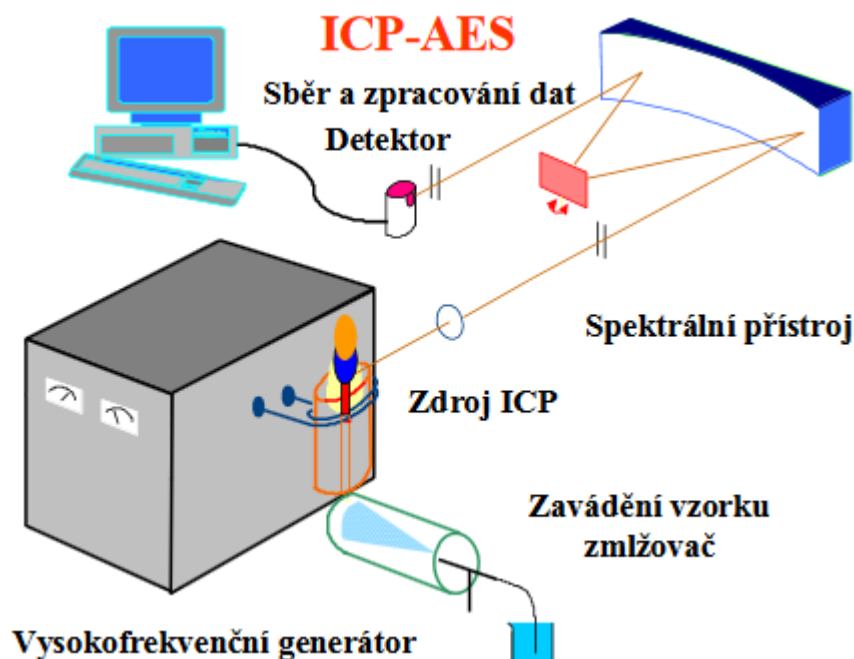
2.3 ICP-AES

V chemické prvkové analýze se již po čtyři desetiletí využívá indukčně vázané plazma (ICP). Nejdříve byl výboj ICP použit jako budicí zdroj pro atomovou emisní spektrometrii (ICP-AES), později pro atomovou fluorescenční spektrometrii (ICP-AFS) a na začátku 80. let jako iontový zdroj pro hmotnostní spektrometrii (ICP-MS). [24]

Metoda ICP-AES je někdy také označována jako ICP-OES, což je označení pro optickou emisní spektrometrii s ICP. Pro analýzu kapalných vzorků je využívána atomová spektrometrie s ICP zdrojem. [24]

Zmlžovacím zařízením je z roztoku generován jemný aerosol, který je vnášen nosným plynem do indukčně vázaného plazmového zdroje tvořeného v proudu pracovního plynu, kterým je nejčastěji argon. Účinné vnášení vzorku je způsobeno prstencovitým tvarem ICP výboje s centrálním kanálem, což je příčinou velmi příznivých analytických vlastností ICP. Aerosol je ve výboji vysušen, odpařen, atomizován a volné atomy jsou excitovány, nebo ionizovány a excitovány. Na úrovni valenčních elektronů probíhá excitace a emise, záření je tvořeno čárovou emisí vybuzených atomů a iontů a pásovou nebo spojitou emisí dalších částic. Čárová emise atomů a jedenkrát nabitých iontů analytu představují analytický signál, spojitě rekombinační záření iontů argonu a pásovou emisí molekulárních částic z obklopující atmosféry a vzorku tvoří pozadí. V mřížkovém spektrálním přístroji je monochromatizováno záření z UV a Vis oblasti a je detekováno různými druhy fotodetektorů. [24]

Metoda ICP-AES, jejíž schéma je znázorněno na obr. 13, má mnoho výhod, kterými jsou např. použitelnost pro více než 70 prvků, rychlost stanovení, vysoká selektivita, nízké meze detekce. [24]



Obr. 13 Schéma přístroje ICP-AES [25]

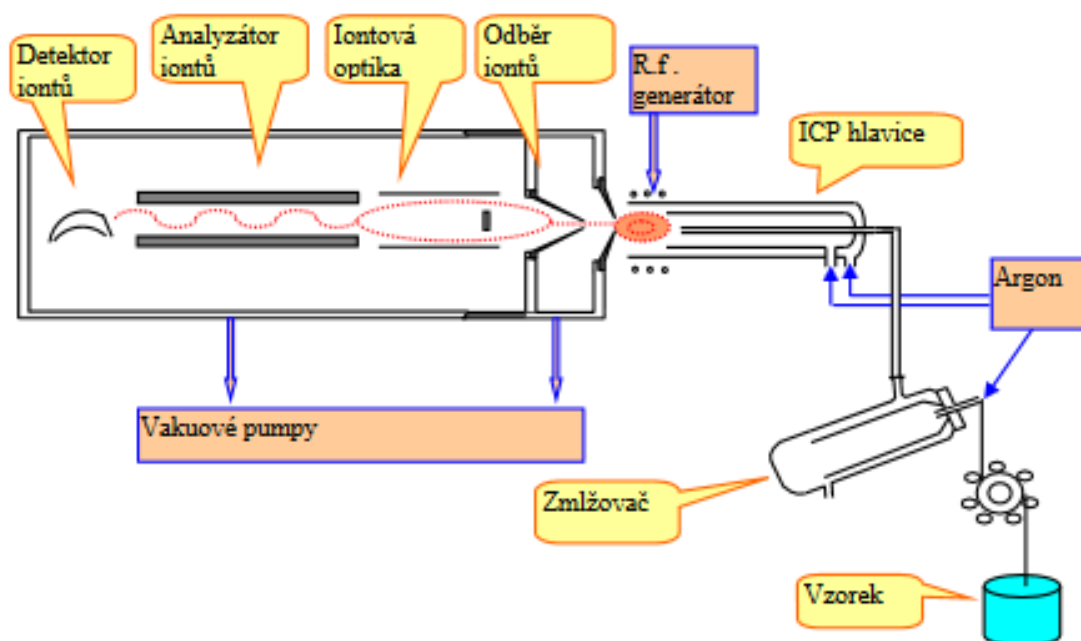
2.4 ICP-MS

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je analytická spektrální metoda, která kombinuje ICP jako zdroj kladně nabitých částic a hmotnostní spektrometrii pro detekci kladně nabitých částic. Tato metoda má mnoho výhod, např.:

- velmi nízké detekční limity, které jsou v řadě případů o dva až tři řády nižší než emisní spektrometrie, dosažitelné skoro pro všechny prvky periodické tabulky,
- velmi jednoduché a jednoznačné hmotnostní spektrum prvků, jelikož ta jsou nezaměnitelná a slouží k rychlé kvalitativní a semikvalitativní analýze. [26]

ICP-MS má využití ve všech oblastech analýzy prvků: rozboru vody, metalurgii, geologii, jaderném i jiném průmyslu, analýze vzorků životního prostředí, biologické aplikaci a také v medicíně. [26]

Na obr. 14 je znázorněno schéma metody ICP-MS, kdy hlavními konstrukčními prvky jsou zmlžovací systém, hlavice ICP, odběr iontů z plazmatu, iontový filtr a iontový detektor. Transport vzorků zajišťuje zmlžovací systém a hlavice ICP. [26]



Obr. 14 Schéma ICP-MS [26]

Kapalný analytický vzorek se nejprve převede do formy aerosolu, poté je veden do hořáku, v němž je udržováno argonové plazma při střídavém vysokofrekvenčním magnetickém poli, a to o teplotě 6 000 – 10 000 K. Rozpuštědlo se za těchto podmínek okamžitě odpaří a che-

mické vazby v molekulách přítomných sloučenin zanikají. Ve většině případů vytvoří jednotlivé volné atomy kladně nabitě ionty Me^+ . Tyto ionty jsou dále přenášeny do přechodové komory, kde se tlak plynu sníží přibližně na 0,01 torru. Jakmile ionty projdou k detektoru, klesá tlak řádově na hodnotu 10^{-5} torru a systémem elektromagnetických čoček se ionty dostávají do kvadrupólového detektoru. Analyzované ionty jsou vedeny tak, aby na povrch zesilovače dopadly v daném časovém okamžiku jen ionty se zvolenou hmotností. Díky dopadu iontů na povrch zesilovače vzniká velmi slabý elektrický proud, který je následně zesílen a změřen jeho intenzita. Naměřené hodnoty signálu jsou pomocí výpočetního programu převedeny na koncentrační data a konečným výsledkem analýzy jsou údaje o koncentraci měřených prvků v analyzovaném roztoku. [27]

ZÁVĚR

Cílem mé bakalářské práce bylo provést literární rešerši na téma Syntetické zeolity a jejich iontovýměnné vlastnosti. Jedná se o oblast, o níž jsem měla pouze základní znalosti. S ohledem na jejich četné praktické využití jsem se proto rozhodla získat o nich více informací a následně v této práci informovat o jejich struktuře, vlastnostech, použití a metodách, které se používají pro stanovování těžkých prvků v nich obsažených.

Na základě získaných poznatků jsem došla k závěru, že se jedná o multifunkční minerály, jež lze prakticky užít v mnoha oblastech lidské činnosti, a to jak průmyslově, tak v rámci běžných domácností.

V oblasti průmyslu je třeba zmínit zejména jejich využití jako katalyzátorů při zpracování ropy, z hlediska životního prostředí, k němuž se v posledních letech obzvláště zaměřuje pozornost, je důležitá vlastnost adsorbentů škodlivých látek ve vodách, a to jak odpadních, tak i přírodních zdrojů (např. jezírek).

Chovatelé ocení jejich funkci pohlcovačů pachů ve zvířecích podestýlkách, schopnost zvyšovat kvalitu krmiva, kdy po jejich přidání dochází k odvodu škodlivin z trávících cest zvířat, což vede k jejich nižší úmrtnosti.

S ohledem na problematiku sucha a nízkých srážek, jež jsou řešeny nejen v rámci území České republiky, ale i globálně, je třeba zdůraznit jejich schopnost zadržovat srážkovou vodu a v období sucha ji vypuzovat ze své struktury ven. Je třeba také zmínit, že celkově obohacují vodu o živiny. Pro běžného uživatele má význam jejich obsah v pracích práscích.

Považuji za důležité zmínit, že znalosti těchto minerálů nejsou poznatkem moderní doby. Již ve starém Římě o nich měli povědomí a prakticky je využívali.

Závěrem poukazuji na jejich příznivé zdravotní účinky, které se projevují např. při léčbě rakoviny, při duševních onemocněních a celkového ozdravení organismu.

Nejvýznamnější osobností, která se v České republice zabývá studiem zeolitů, je prof. Ing. Jiří Čejka, DrSc. Práce profesora Čejky a jeho týmu zaznamenala zásadní přínos v navrhování nových typů zeolitických katalyzátorů, které jsou důležité pro průmyslové procesy díky navržení a potvrzení nového mechanismu syntézy zeolitů s řízenou velikostí pórů.

Jak vyplývá z výše uvedeného, jedná se v případě zeolitů o látky, s nimiž se setkává ve své praxi nejen odborná veřejnost, ale i běžný uživatel.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] JELÍNEK, Luděk a kol: *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. 1 st ed. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2009, str. 46, [online].
[cit. 2019-02-06] Dostupné z:
http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-978-80-7080-705-7/pdf/046.pdf
- [2] KOŠOVÁ, Gabriela. Úloha anorganických a organických látek při syntéze zeolitů. *Chemické listy* 99, str. 411-420, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky [online] [cit. 2019-02-06] Dostupné z:
http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005_06_411-420.pdf
- [3] *Geneze a výskyt zeolitů* [online] [cit. 2019-02-06] Dostupné z:
http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_14_tektosil/kap7_14_tektosil.htm#7.14.3.
- [4] KERR, George T., *Synthetic zeolites*, časopis Scientific American [online] [cit. 2019-02-06] Dostupné z:
https://www.jstor.org/stable/24987328?seq=1#page_scan_tab_contents
- [5] KOUŘIMSKÝ, J. *Užitkové nerosty a horniny*. 1.vyd. Praha: Aventinum nakladatelství, s.r.o., 1999. 157 s. ISBN 80-7151-072-6
- [6] ELIÁŠOVÁ, P., ČEJKA, J. *První české zeolity*, [online] [cit. 2019-03-12]
Dostupné z: <http://abicko.avcr.cz/2016/01/04>
- [7] JECHORT, Petr. *Zeolity dnes představují nejdůležitější průmyslové katalyzátory* [online] [cit. 2019-03-12]. Dostupné z:
https://www.technickytydenik.cz/rubriky/veda-vyzkum-inovace/zeolity-dnes-predstavuji-nejdulezitejsi-prumyslove-katalyzatory_46160.html
- [8] PINKAS, J. Doc, CHROMÁ M. Ph.D., *Úloha 2. Příprava zeolitu X*, [online] [cit. 2019-03-12] Dostupné z: www.sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha2_zeolitX.pdf
- [9] Garantová agentura České republiky. *Dva nové zeolity vznikly jako stavebnice* [online] [cit. 2019-03-05]. Dostupné z:
<https://gacr.cz/?s=dva+nov%C3%A9+zeolity+vznikly+jako+stavebnice>

- [10] ČEJKA, J., ŽILKOVÁ, N. Syntéza a struktura zeolitů. *Chemické listy* 94, 2000, str. 278-287, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky [online] [cit. 2019-02-26 Dostupné z:
<http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2000-PDF/05-PDF/278-287.pdf>
- [11] Zeolit. *Přírodní kámen* [online] [cit. 2019-03-27] Dostupné z:
<http://www.zeolitekament.cz/zeolit>
- [12] Použití zeolitu. *Kámen zeolit* [online] [cit. 2019-03-27] Dostupné z:
<http://kamenzeolit.cz/pouziti-zeolitu>
- [13] Co je zeolit. *Zeocem* [online] [cit. 2019-03-27] Dostupné z:
<https://www.zeocem.com/sk/zeolit>
- [14] RÁLEK, M., JÍRŮ, P., GRUBNER, O., Molekulová síta. *Metody a pochody chemické technologie*. Praha, 1966, str. 132 – 136, s. 149, ISBN nepřirazeno
- [15] VOHLÍDAL, J. *Syntéza zeolitů*. Univerzita Karlova v Praze [online]. [cit. 2019-03-27] Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/~vohlidal/Prum.Chem.zeolity.pdf>
- [16] KOČÍ, V., *Prací prostředky způsobující eutrofizaci*, Ústav chemie ochrany prostředí VŠCHT [online] [cit. 2019-02-26] Dostupné z: <http://ekotoxikologie.sweb.cz/toxlab/knihovna/detergenty.htm>
- [17] Aplikace pro ekologii. *Zeolity*. [online] [cit. 2019-04-15] Dostupné z:
<http://www.zeopol.com/zeolity/aplikace-pro-ekologii.htm>
- [18] Zeolit kámen. *Použití minerálu zeolit*. [online] [cit. 2019-04-24] Dostupné z:
<http://zeolitekamen.cz/>
- [19] Gainer protein. *Zeolit: Medicínské využití*. [online] [cit. 2019-04-24] Dostupné z:
<https://gainer1.webnode.cz/news/zeolit/>
- [20] *Současné stanovení toxických a esenciálních iontů těžkých kovů*. Mendlova univerzita v Brně. [online] [cit. 2019-04-24] Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_239_nanotech/nanobiometalnet/ucebni-pumucky/UP_3_Soucasne%20stanoveni%20toxickyh%20a%20esencialni%20iontu%20tezkych%20kovu.pdf
- [21] *Polarografie*. [online] [cit. 2019-04-24] Dostupné z: <http://canov.jergym.cz/analchem/polar.htm>

- [22] KÁŇA, A., MESTEK, O., *Atomová absorpční spektrometrie*. [online] [cit. 2019-04-24] Dostupné z: old.vscht.cz/anl/lach2/AAS.pdf
- [23] *Stanovení těžkých kovů ve vodách pomocí AAS, rozpouštěcí voltametrie a chronopotenciometrie*. [online] [cit. 2019-04-24] Dostupné z: <http://ach.upol.cz/user-files/intranet/tezke-kovy-1263232817.pdf>
- [24] *Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*. [online] [cit. 2019-04-24] Dostupné z: <https://is.muni.cz/el/1431/jaro2005/C6300/ICP4.pdf>
- [25] OTRUBA, V. *Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*. [online] [cit. 2019-04-24] Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2014/C7031/um/7_AS_ICP-OES.pdf
- [26] MESTEK, O. *Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*. [online] [cit. 2019-04-26] Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_ICP-MS_2010.pdf
- [27] MUSILOVÁ, P., *Možnosti stanovení germania v potravinách*. [online] [cit. 2019-04-24] Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_ve_rejne.php?file_id=16226
- [28] MARÁKOVÁ, Jitka, *Studium iontovýměnných vlastností syntetických zeolitů pro vybrané ionty*, Zlín, 2016, str. 14-16, Bakalářská práce [online] [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/38077/maraková_2016_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [29] *24.5 Výměna iontů*, 24 Adsorpce, str. 175 [online] [cit. 2019-04-24] Dostupné z: <https://vscht.cz/uchi/ped/chi/chi.ii.text.k24.adsorpce.pdf>
- [30] HVĚZDA, R. Ing. *Využití adsorpční dvojice zeolit – voda k akumulaci tepelné energie*, [online] [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: www.stpcr.cz/?download=articles/vvi-2003-05_s228.pdf
- [31] *Zeolit pro zemědělské užití*. Kámen zeolit. [online] [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: <http://kamenzeolit.cz/zeolit-pro-zemedelske-uziti>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Å	Ångstrom
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
AES	Atomová emisní spektrometrie
CEC	Kationtová výměnná kapacita
ČOV	Čistírna odpadních vod
ICP	Indukčně vázané plazma
ICP-AES	Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
Např.	Například
Resp.	Respektive
Tzv.	Takzvaný
UV	Ultrafialové záření
Vis	Viditelné záření

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Vznik záporného náboje [1].....	11
Obr. 2 Základní struktura tetraedru [2].....	13
Obr. 3 Sekundární stavební jednotky [2].....	14
Obr. 4 Spojení sodalitových jednotek [15].....	15
Obr. 5 Zeolit ZSM-5 – výměna Na/K [28].....	19
Obr. 6 Zeolit P – výměna Na/Li [28].....	19
Obr. 7 Syntéza zeolitů – princip [15].....	20
Obr. 8 Templátovací účinek [8].....	21
Obr. 9 Průběh syntézy zeolitů v závislosti na teplotě a čase [15].....	22
Obr. 10 Schéma znázornění mechanismu ADOR [6].....	23
Obr. 11 Polarizační křivka [21].....	28
Obr. 12 Schéma atomového absorpčního spektrometru [23].....	30
Obr. 13 Schéma přístroje ICP-AES [25].....	31
Obr. 14 Schéma ICP-MS [26].....	32