

Studium iontovýměnných vlastností syntetických zeolitů pro As, Se

Jitka Sotolářová

Bakalářská práce
2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jitka Sotolářová**
Osobní číslo: **T14377**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Studium iontovýměnných vlastností syntetických zeolitů pro As, Se**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte dostupnou literaturu a informační zdroje vztahující se k zadanému tématu.
2. Proveďte měření pH, ORP, Con. vodného roztoku vybraného iontu (As, Se) po přidání syntetických zeolitů v čase.
3. Koncentrace vybraného iontu (As, Se) odebraného ze směsi v daném čase stanovte pomocí AAS a ICP-MS.
4. Naměřená a vypočtená data zpracujte a dosažené výsledky kriticky zhodnoťte.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

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

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Lenka Šenkárová, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

2. února 2018

Termín odevzdání bakalářské práce:

17. května 2018

Ve Zlíně dne 2. února 2018



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



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

Příjmení a jméno: Sotolářová Jitka

Obor: Inženýrství ochrany životního prostředí

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 16. 5. 2018

Jitka Sotolářová

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

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

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

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

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

³¹ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní díla:

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

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo 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 přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem iontovýměnných vlastností syntetických zeolitů pro ionty arsenu a selenu, a také zjistit jaká je účinnost interakce iontů se zeolity, které mají rozdílnou dobu hydrotermálního ošetření. Ke stanovení koncentrace iontů v roztoku se použila atomová absorpční spektrometrie.

Klíčová slova:

zeolity, iontovýměnné vlastnosti zeolitů, atomová absorpční spektrometrie, arsen, selen

ABSTRACT

This thesis deals with the study of the ion-exchange properties of synthetic zeolites for arsenic and selenium ions and also finds the efficiency of interaction of ions with zeolites having different hydrothermal treatment times. An atomic absorption spectrometry was used to determine the concentration of ions in the solution.

Keywords:

Zeolites, ion exchange properties of zeolites, atomic absorption spectrometry, arsenic, selenium

Tímto bych chtěla poděkovat Ing. Lence Šenkárové Ph.D. za její pomoc a vedení při zpracování této bakalářské práce. Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 ZEOLITY	12
1.1 STRUKTURA ZEOLITŮ	12
1.2 VLASTNOSTI ZEOLITŮ.....	14
1.2.1 Iontovýmienné vlastnosti	14
1.3 SYNTÉZA ZEOLITŮ.....	17
1.3.1 Mechanismus syntézy zeolitů	18
1.4 POUŽITÍ ZEOLITŮ	19
2 INSTRUMENTÁLNÍ ANALÝZA	20
2.1 ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE (AAS)	20
2.1.1 Princip metody	20
2.1.2 Analytické využití metody	21
2.1.3 Instrumentace	21
2.1.3.1 Čárový zdroj	22
2.1.3.2 Atomizátor	22
2.1.3.3 Monochromátor a detektor.....	23
2.2 ELEKTROCHEMICKÉ METODY	23
2.2.1 Polarografie	23
2.2.2 Rozpouštěcí voltametrie.....	23
2.2.3 Použití elektrochemických metod	24
3 CHARAKTERISTIKA PRVKŮ VYBRANÝCH IONTŮ	25
3.1 ARSEN.....	25
3.2 SELEN.....	26
II PRAKTICKÁ ČÁST	27
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	28
4.2 POMŮCKY A PŘÍSTROJE.....	28
4.3 POUŽITÝ ZEOLIT	28
4.4 POPIS EXPERIMENTU	28
4.5 NASTAVENÍ ATOMOVÉHO ABSORPČNÍHO SPEKTROMETRU	29
5 VÝSLEDKY A DISKUZE	30
5.1 KALIBRACE AAS	30
5.2 KINETIKA SORPCE	31
5.2.1 Zeolit 0h- promyto	31
5.2.2 Zeolit 4h- promyto	32
5.2.3 Zeolit 8h- promyto	33
5.2.4 Zeolit 12h- promyto	33
5.3 PODMÍNKY V ROZTOKU	34
ZÁVĚR	35
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	37

SEZNAM OBRÁZKŮ	40
SEZNAM TABULEK.....	41
SEZNAM PŘÍLOH.....	42

ÚVOD

Zeolity jsou hlinitokřemičité minerály, jejichž prostorové uspořádání atomů vytváří kanálky, dutiny a póry konstantních rozměrů.[1] Zeolity mohou být velmi účinný prostředek pro ochranu životního prostředí např. odstraňování těžkých kovů. Kde jsou využívány jeho vynikající a jedinečné fyzikálně-chemické vlastnosti (velmi vysoká pórovitost a iontové výměny).[2] Některé zeolity můžeme nalézt stále jen v přírodě, protože v laboratoři nebyly dosud vyrobeny nebo některé byly naopak připraveny pouze uměle a jejich přírodní ekvivalent dosud nebyl objeven.[3] Ke stanovení těžkých kovů se využívá celá řada metod, které se mohou lišit mezi detekce, náročností na provedení a přístrojové vybavení. Běžně se využívají dvě skupiny stanovení (metody atomové spektrometrie a metody voltametrické), výjimečně se používají i metody další. [4] Cílem této bakalářské práce je zjistit, do jaké míry jsou studované zeolity schopny sorbovat dané ionty arsenu a selenu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ZEOLITY

Zeolity jsou krystalické hlinitokřemičitany mající trojrozměrnou strukturou složenou z tetraedrů. Zeolity mohou být nalezeny v přírodě nebo se mohou vytvořit uměle.[5] Jméno „zeolit“ pochází ze spojení dvou řeckých slov zeo (vroucí) a lithos (kámen), toto spojení popisuje jednu ze základních vlastností zeolitů a to reverzibilní adsorpci vody. Název poprvé použil pro minerál stilbit mineralog Gronstedt v roce 1756. [5] Existuje více než 50 přírodních zeolitů a stále se nachází další.[6] Zeolity tvoří podstatnou složkou vulkanických tufů a vulkanoklastických sedimentů, které vznikají reakcí vulkanických skel a vody v sedimentačních bazénech. Vznikají také při reakci vulkanických skel s prosakující meteorickou vodou, kde mohou vzniknout ložiska až několik stovek metrů mocná. Zeolity v ČR můžeme nejčastěji nalézt v neovulkanitech Českého středohoří a Doupovských hor. [7]

První syntézy zeolitů začaly ve 40. letech 20. století a v 60. letech se začalo s komerčním využitím těchto zeolitů. [8] V současnosti je několik set různých typů syntetických zeolitů, které se liší chemickým složením typem a velikostí kanálové struktury. [6]

1.1 Struktura zeolitů

Základní stavební jednotkou jsou SiO_4 a AlO_4 tetraedry (obr. 1). Tyto tetraedry jsou navzájem spojeny přes společné můstkové kyslíky. [8]



Obr. 1 Základní stavební jednotka [6]

Negativní náboj zeolitické mřížky určuje počet tetraedrů AlO_4 a je kompenzován anorganickými nebo organickými kationty či protony, které se nachází v mimomřížkových polohách. Kationty, které se mohou umístit do mimomřížkových poloh, jsou např.

alkalické kovy (Li, Na, K, Rb, Cs), kovy alkalických zemin (Mg, Ca, Ba) nebo organické kationty. Chemické složení hlinitokřemičitanové mřížky určuje koncentraci záporného náboje a tím i koncentraci kationtů, které tento náboj vyrovnávají. [5]

Koncentrace Al v zeolitu se obvykle vyjadřuje jako molární poměr Si/Al, který může nabývat hodnoty od 1 (vazby Al-O-Al jsou zakázány) do nekonečna. Hodnota Si/Al určuje například acidobazické vlastnosti a kapacitu iontové výměny. [8]

Chemické složení zeolitů je možné vyjádřit vzorcem:



Kde:

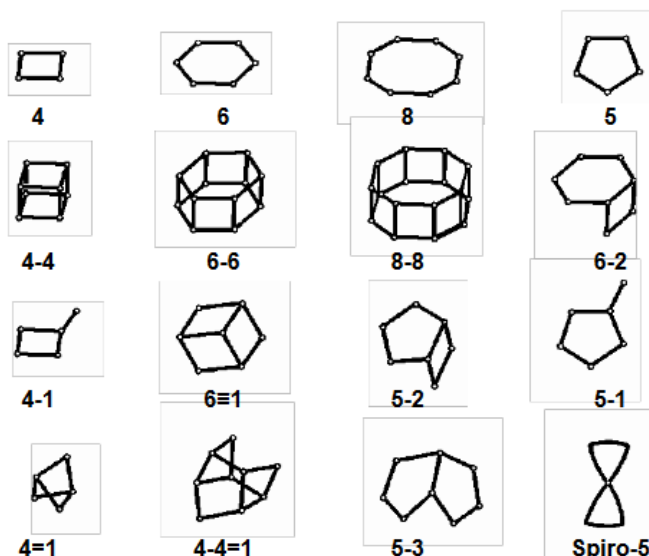
M- kationty I. nebo II. skupiny

n- mocenství daného kationtu

x- rovno nebo větší než 2, neboť v zeolitech není možné uspořádání dvou atomů hliníku spojených společným kyslíkovým můstkem

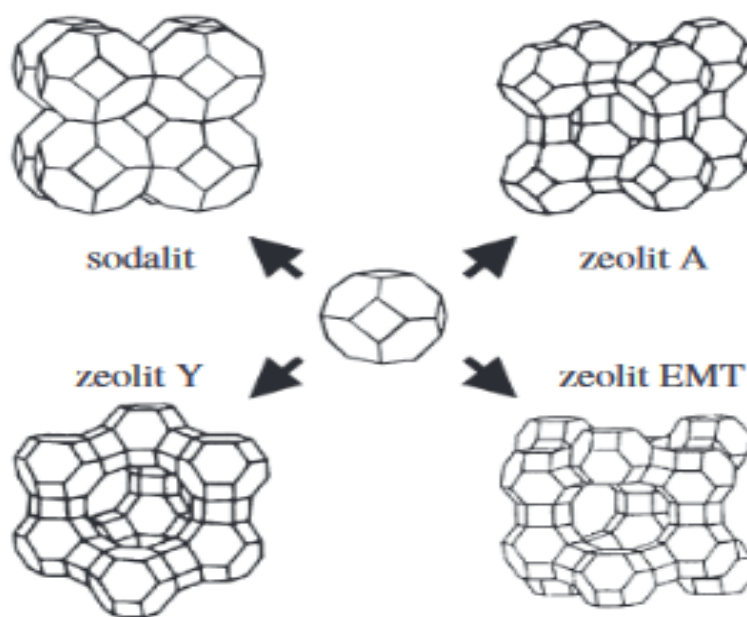
y- stupeň hydratace zeolitů [5]

Spojováním základních jednotek vznikají sekundární jednotky (obr. 2). Spojováním sekundárních jednotek se vytváří trojrozměrné útvary. [5]



Obr. 2 Druhotné jednotky zeolitů [6]

Sodalitová jednotka je nejznámějším trojrozměrným útvarem a jsou z ní vystavěny celé řady zeolitů (obr. 3). Přímé propojení sodalitových jednotek přes čtyřčetná okna vede k struktuře sodalitu. Pokud tato čtyřčetná okna jsou propojena kyslíkovým můstkem, vznikne zeolit A. Spojením sodalitových jednotek přes šestičetná okna kyslíkovými můstky vede k struktuře zeolitu Y nebo EMT, jenž se liší vzájemnou polohou sodalitových jednotek. [5]



Obr. 3 Tvorba zeolitů spojením sodalitových jednotek [5]

1.2 Vlastnosti zeolitů

Nejcharakterističtější vlastností zeolitů je, že voda umístěná v kanálových dutinách strukturální mřížky se dá snadno vypudit postupným zahříváním (45°C, 300°C, 400°C). Zeolit, ze kterého jsme vypudili vodu, můžeme velmi snadno rehydratovat a to díky pomoci nasycených vodních par z ovzduší. [9] Mezi další fyzikálněchemické vlastnosti můžeme zařadit vysokou termostabilitu, vysokou schopnost sorpce plynů, odolnost vůči agresivním mediím a vysoká iontová výměna a selektivitu. [10]

1.2.1 Iontové výměnné vlastnosti

Znalost mechanismu výměny iontů v zeolitech je velice důležitá z hlediska aplikací zeolitů, jako je čištění, omezování znečištění ovzduší nebo při přípravě sorbentů a katalyzátorů.

Cílem je zjistit měřítko preference zeolitu pro jeden druh iontu před jiným druhem nebo skupinou iontů. K tomuto účelu slouží konstrukce izotermy. Pojem izoterma naznačuje, že teplota musí být udržována konstantní.

Izoterma je možné zkonstruovat tak, že vyneseme ekvivalentní zlomek $E_{(S)}$ vstupujícího kationtu uvnitř fáze proti ekvivalentnímu zlomku E téhož kationtu v zeolitu. Ekvivalentní zlomek je definován jako část vyměněné kapacity fáze, která je neutralizována daným kationtem A a je vyjadřován pro dvě fáze následovně:

$$E_{A(S)} = z_A n_{A(S)} / (\sum_i z_i n_i(S)) \quad (2)$$

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

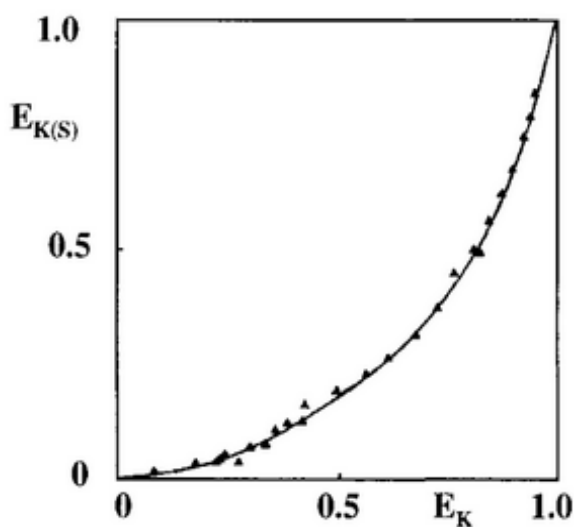
Kde:

$z_A; z_i$ – mocnství vyměňovaných kationtů A a i

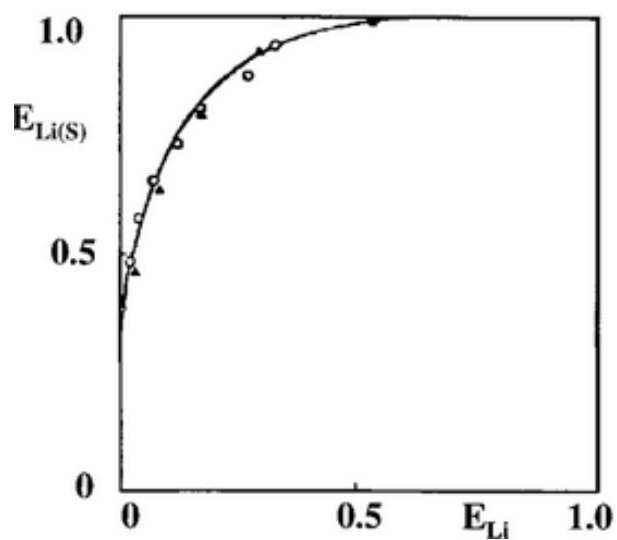
$n_A; n_i$ – moly na jednotku objemu A a i v každé fázi

s – index označující fázi roztoku [11]

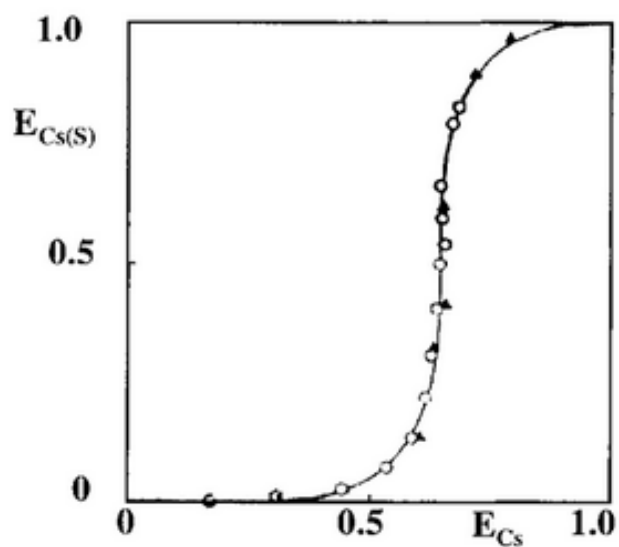
Izotermy lze obecně klasifikovat na čtyři druhy. Příklad prvního druhu izotermy je ukázán na obr. 4 a obr 5a reprezentují relativně jednoduché systémy ve kterých je výměna buď selektivní pro vstupující ion (obr. 4) nebo neselektivní (obr. 5). Izoterma druhého druhu má esovitou křivku (obr 6.), kde je selektivita funkce ekvivalentního zlomku. Izotermy třetího druhu (obr. 7) jsou charakterizovány rovinou, vevnitř této roviny je možné pozorovat nereverzibilní izoterma („hysterezní smyčku“). Izoterma čtvrtého druhu (obr. 8) můžeme pozorovat právě u zeolitů, kde je pozorovatelná jasná mez výměny, která je nižší než teoretická výměnná kapacita materiálu. [11]



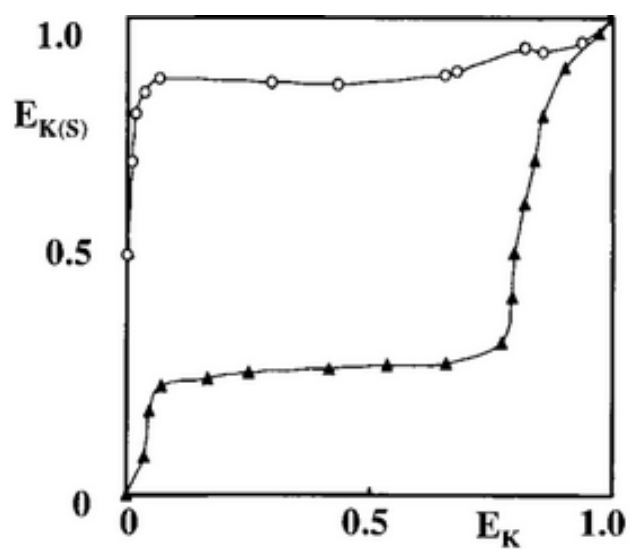
Obr. 4 Izoterma 1. druhu: výměna selektivní pro vstupující ion [11]



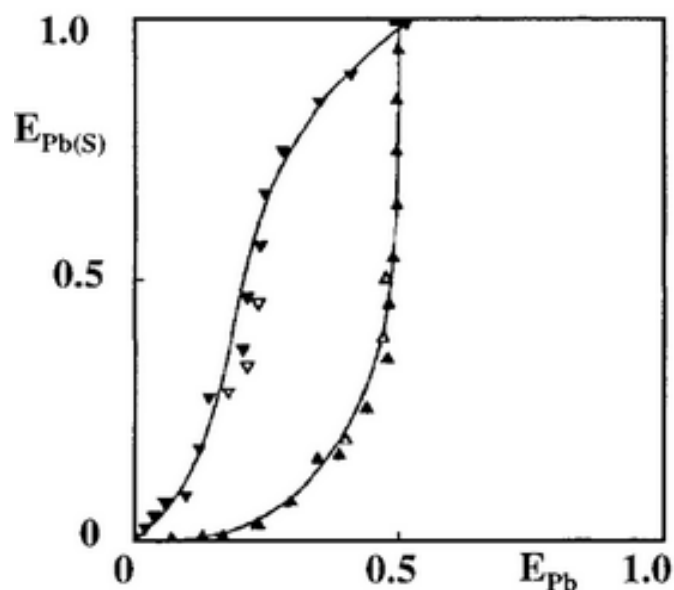
Obr. 5 Izoterma 1. druhu: výměna neselektivní pro vstupující ion [11]



Obr. 6 Izoterma 2. druhu [11]



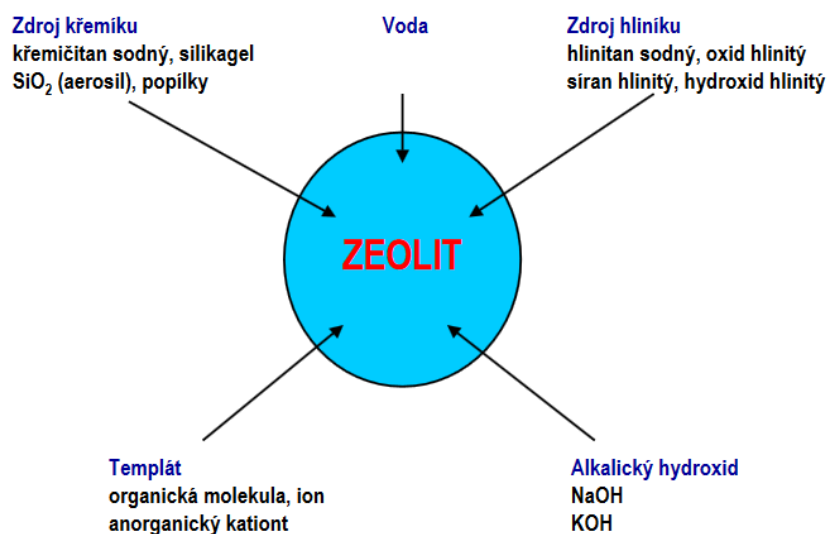
Obr. 7 Izoterma 3. druhu [11]



Obr. 8 Izoterma 4. druhu [11]

1.3 Syntéza zeolitů

Klíčovými faktory pro přípravu syntetického zeolitu jsou teplota, dále jaké je složení syntézního gelu, čas, pH, zdroj Al a Si, a také na druhu anorganických i organických kationtů, které použijeme. Zeolit se připravuje hydrotermální krystalizací reaktivního gelu za teplot 80-200°C a autogenního tlaku. Na výrobu počáteční směsi syntetických zeolitů je potřeba zdroj křemíku (např. křemičitan sodný, silikagel, SiO_2), zdroj hliníku (např. hlinitan sodný, oxid hlinitý, síran hlinitý, hydroxid hlinitý), rozpouštědlo (nejčastěji voda, ale mohou se zde použít i organická rozpouštědla), alkalický hydroxid (úprava pH) a templát (může být využito jednoduchých molekul). [6]



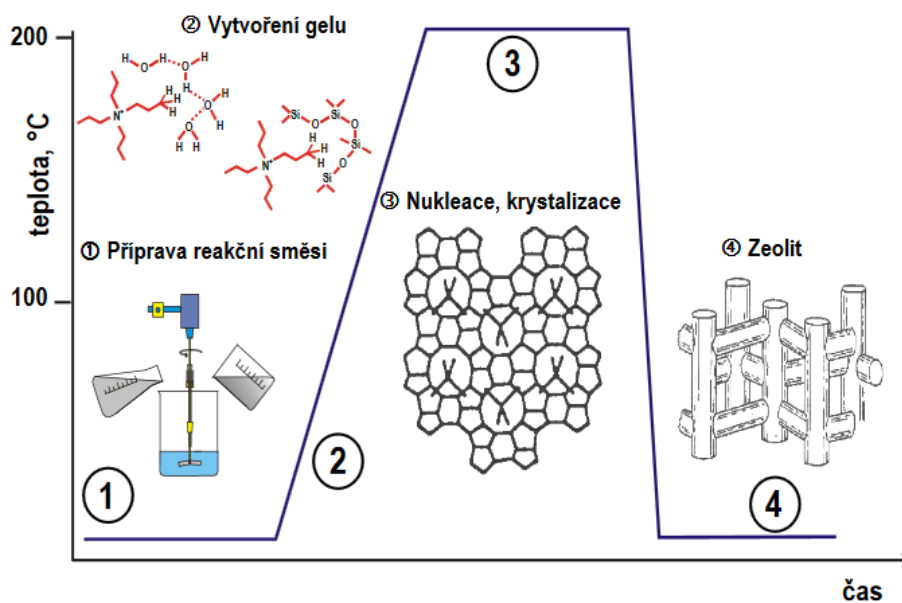
Obr. 9 Princip syntézy zeolitů [13]

Vzájemný vztah mezi použitým templátem a konečnou strukturou zeolitu s vysokým obsahem křemíku lze shrnout následujícím způsobem:

- není přítomen templát vzniká hydrotermálním procesem hustý krystalický nebo lamelární materiál
- použití malých molekul aminů, dochází k uspořádání polyedrů a vznikají zeolity s uzavřenými dutinami.
- lineární molekuly obvykle pomáhají vytvářet molekulární síta s jednorozměrnými póry ve tvaru desetičlenných kruhů
- vznik zeolitů s vícerozměrnými póry střední velikost podporují rozvětvené molekuly
- zeolity s jednorozměrnými širokými póry dostaneme v případě, že použijeme polycyklické molekuly [12]

1.3.1 Mechanismus syntézy zeolitů

Mechanismus krystalizace probíhá ve třech fázích (Obr. 10). V první fázi dochází ke smíchání a rozpuštění reakčních složek ve vodném roztoku nebo tvorbě reakčního gelu. Tato fáze probíhá za nízkých teplot. Ve druhé fázi dochází k tvorbě nukleárních center, zde je potřeba teplota okolo 200 °C. Vlastní růst krystalů probíhá ve třetí fázi opět za nízké teploty. [5]



Obr. 10 Mechanismus syntézy zeolitů [13]

1.4 Použití zeolitů

Zeolity dnes nachází využití v řadě různých oborů lidské činnosti například v domácnosti, průmyslu, ve stavebnictví, zemědělství, medicíně, akvaristice atd.

V průmyslu se využívají zejména jako adsorbenty, separátory, iontoměniče, katalyzátory při zpracování ropy, v petrochemickém průmyslu a při organických syntézách. [3] Schopnost zeolitu vyměňovat kationty z kapalného prostředí se využívá při odstraňování amoniakových iontů, těžkých kovů a některých radioaktivních prvků z odpadních vod. Zeolity, při používání jako iontoměničů a molekulových sít mají výhodu, že je lze snadno regenerovat a mohou se opět využít. Zeolity se dále používají jako přísávek do lehkých betonů a cementů. [14]

Další oblast použití zeolitů je zemědělství, kde se přidávají do podestýlek pro chov zvířat a pomáhají tak snižovat zápach a také jako součást krmiv zvířat na sebe mohou vázat nebezpečné mykotoxiny pocházející z obilovin a při zpracování odpadních vod z chovu. [3]

V lékařství jsou zeolity využívány v komerčních produktech Hemosorb a QuikClot, Tyto produkty se aplikují na rány a způsobují okamžité ukončení krvácení. Dále se také zeolity využívají v zařízeních na dialýzu ledvin, dochází k absorpci amoniaku z krve a zabraňují tomu, aby se v těle vytvářel. [15] Díky schopnosti pohlcovat toxiny se používají do přípravků na detoxikaci organismu. [16]

Kromě průmyslových aplikací zeolity nachází uplatnění i v domácnostech. Zde se s nimi setkáváme v produktech, jako jsou substráty, změkčovače vody, různé pohlcovače pachů (lednice, boty, apod.), prací prášky nebo i médium pro čištění zahradních jezírek, rybníků a akvárií. [16]

2 INSTRUMENTÁLNÍ ANALÝZA

Pro studium těžkých kovů je nyní využíváno mnoho analytických metod. Nejčastěji se jedná o optické metody nebo o elektrochemické metody. Do optických metod patří atomová absorpční spektrometrie, atomová emisní spektrometrie a spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Do elektrochemických metod můžeme zařadit zejména polarografii, voltametrii a stripping voltametrii. [17]

Metody pro stanovení arsenu jsou atomová absorpční spektrometrie, spektrofotometrická metoda s diethyldithiokarbaminanem stříbrným nebo emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. [18]

Metody pro stanovení selenu jsou atomová absorpční spektrometrie- hydridová technika, vysokoúčinná kapalinová chromatografie a spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. [19]

2.1 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

2.1.1 Princip metody

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je metoda pro kvantitativní stanovení chemických prvků za použití absorpce optického záření (světla) volnými atomy v plynném stavu. Absorbují se záření, které splňuje podmínku $E_1 - E_0 = \frac{hc}{\lambda_1}$, $E_2 - E_0 = \frac{hc}{\lambda_2}$ atd., kde E_0 je energie základní hladiny a E_1 , E_2 atd. jsou energie excitovaných hladin. Z uvedených podmínek vyplývá, že se absorbují poseta část záření, která svými vlnovými délkami odpovídá rezonančním čarám. Rezonančních čar je méně než emisních. Pro měření se vybere čára, u které je největší absorpce záření.[20] Při měření se sleduje absorbance, která je podle Lambertova- Beerova zákona přímo úměrná koncentraci stanovovaného prvku:

$$A = \log \frac{\phi_0}{\phi} = \kappa_{\lambda} \cdot b \cdot N_0 \quad (4)$$

Kde:

A- absorbance

ϕ_0 , ϕ - intenzita záření rezonanční čáry před a po průchodu absorbující vrstvou

κ_{λ} - atomový adsorpční koeficient, který má rozměr plochy [m^2]

b- tloušťka absorbující vrstvy

N_0 - počet atomů v základním stavu [21]

Každý prvek nejlépe absorbuje záření takových vlnových délek, které sám emituje a proto se jako zdroj záření používá stejný prvek, který chceme stanovovat. Tento prvek nám emisí záření poskytuje požadované vlnové délky.

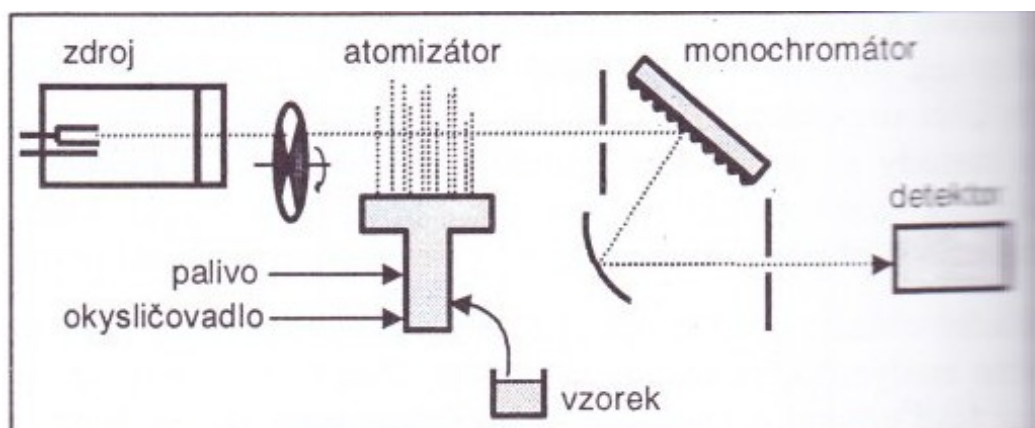
2.1.2 Analytické využití metody

Metodou AAS lze ověřit obsah přítomných prvků a zjistit, zda se například toxické nečistoty nevyskytují v nadlimitním množství. [22] AAS lze použít až pro 60 prvků periodické tabulky. [20] Atomová absorpční spektrometrie nachází uplatnění v různých oblastech chemie a průmyslu. V klinické analýze se uplatňuje při analýze kovů v biologických tekutinách, jako je krev a moč. Využita je i pro monitorování životního prostředí např. při zjišťování jaká je koncentrace různých prvků v řekách, mořské vodě, pitné vodě, vzduchu, benzínu a nápojů, jako je víno, pivo a ovocné nápoje. [23] Pro těžební průmysl, spočívá využití hlavně v oblasti těžby kovů, např. zlata, může být touto metodou posouzeno, zda hornina obsahuje dostatečné množství zlata pro těžbu extrakcí. V zemědělství se analyzuje např. krmivo pro zvířata, zdali obsahují příměsi kovů. [22]

2.1.3 Instrumentace

Atomové absorpční spektrometry jsou konstruovány nebo pracují jako:

- Jednopaprskové přístroje, které měří sekvenčně nejdříve neabsorbovanou čáru a pak absorbovanou.
- Dvoupaprskové přístroje, které porovnávají 2 paprsky získané dělením zdrojového záření rotujícími zrcadlovými segmenty. Jeden paprsek prochází přes absorbující prostředí a druhý, srovnávací, mimo. [20]



Obr. 11 Schéma jednopaprskového atomového absorpčního spektrometru [20]

2.1.3.1 Čárový zdroj

Čárový zdroj je výbojka s dutou katodou, což je dutý váleček ze stejného kovu, který se stanovuje. Anodou je wolframový nebo molybdenový drát. Náplň lampy je argon. Po vložení napětí bombardují atomy Ar kov, uvolněné atomy kovu se srážkami excitují a při návratu elektronů vysílají záření.

Výbojka může obsahovat i víceprvkovou katodu složenou až ze tří prvků. [20]

2.1.3.2 Atomizátor

Převádí vzorek do stavu volných atomů. Jeho teplota by měla být dostatečná k atomizaci, ale nižší než je třeba k výraznější excitaci atomů. Potřebná teplota je zpravidla 2000 až 3000 °C. Používá se plamenový nebo elektrotermický atomizátor.

Plamenový atomizátor pracuje na princip pneumatického zmlžování nebo ultrazvukového rozprašování roztoku vzorku. Aerosol vzorku je smíšen s topným plynem a oxidovadlem a je vnášen do plamene, kde se atomizuje. [20]

V závislosti na prvku, který má být analyzován, jsou používány různé teploty plamene.

Velmi často se používá plamen acetylen/vzduch (2 200 –

2 400 °C). V případě ohnivzdorných prvků tvořících oxidy jako je Al, Si, V, Ti zajistí

velmi příznivé chemické, termické a optické podmínky plamen acetylen/oxid dusný (2 600 – 2 800 °C). Plamen vodík/vzduch (2 000 – 2 050 °C) nabízí určité výhody při analyzování dobře atomizujících alkalických kovů jako je Cs, Rb, K, Na. Při použití tohoto typu

plamene jsou pozorovány nežádoucí vlivy matrice. [22]

Délka plamene zajišťuje dostatečnou absorpční dráhu. Často se používají univerzální hořáky délky 50 mm. Podle druhu a poměru paliva a okysličovadla se dosahuje různých teplot. Generování atomů zlepšují redukční podmínky, proto je vhodný nadbytek paliva. Vysoký podíl paliva však snižuje teplotu plamene. [20]

Účinnost generování atomů v plameni poměrně dost ovlivňují jednotlivé složky roztoku analitu včetně rozpouštědla. Proto je potřebné připravovat pro konkrétní prvky roztoku co nejkonzentrovanejšího složení. [20]

Elektrotermický atomizátor je grafitová trubice vyhřívána elektrickým proudem. Trubicí prochází záření. Vzorek se vnáší pomocí mikropipety na vnitřní stěnu trubice nebo se umístí na nosnou podložku. Pracuje se v ochranné atmosféře tvořené proudem argonu. Teplotní program má tři fáze:

- sušení (50- 200°C)- odpaření rozpouštědla
- žhání (200-800°C)- rozklad matrice
- atomizace- prudké zahřátí během několika sekund na teplotu atomizace 2000- 3000°C; mnohdy k atomizaci dochází i při nižších teplotách [20]

2.1.3.3 Monochromátor a detektor

K izolaci záření vhodné vlnové délky slouží mřížkový monochromátor. Natáčením mřížky se nastavuje vlnová délka rezonanční čáry na maximum propustnosti.

Těsně za výstupní štěrbinu monochromátoru se zařazuje k detekci toků záření Φ_0 a Φ fotonásobič s fotokatodou, jejíž citlivost je dostačující pro sledovanou oblast spektra, tj. od 190 do 900 nm. Získaný fotoproud se zesiluje jednak vkládaným napětím na dynody násobiče elektronů, jednak dalším zesilovačem. V AAS se používají fázově citlivé zesilovače laděné na frekvenci modulačního záření výbojky. Pro přímé odečítání hodnot absorpance na lineární stupnici je indikační systém vybaven logaritmickým převodníkem. AA-spektrometry jsou vybaveny analogově-digitálním převodníkem a v digitální formě se provádí ovládání nastavitelných parametrů, automatické vyhodnocování výsledků, statistika apod. [21]

2.2 Elektrochemické metody

2.2.1 Polarografie

Princip polarografie spočívá ve vyhodnocování závislosti elektrického proudu na napětí na dvojici elektrod, které jsou ponořené do roztoku, v němž probíhá elektrolýza. Jako indikační elektroda se používá rtuťová kapková elektroda, která je ponořena do zkoumaného roztoku umístěného v polarografické nádobce. Rtuť na dně nádoby tvoří referenční elektrodu. Rtuťová kapková elektroda neustále obnovuje povrch, čímž se sníží vliv změn na povrchu elektrody a metoda dosahuje vysoké citlivosti. Citlivost polarografie se pohybuje v řádu koncentrací do 10^{-6} mol.l⁻¹. [20]

2.2.2 Rozpouštěcí voltametrie

Stanovení elektroaktivní látky se neprovádí při jejím vylučování na polarizační elektrodě, ale až při jejím zpětném rozpouštění do roztoku. Z roztoku se odstraní kyslík a upraví se pomocí přídavku nosného elektrolytu. Jako polarizovatelná elektroda se používá

stacionární rtuťová kapková elektroda. Srovnávací elektrodou je kalomelová, pomocná elektroda je z platiny. Rozpouštěcí voltametrie probíhá ve třech fázích:

1. Fáze:

- elektrolytické vyloučení elektroaktivní látky na polarizovatelnou elektrodu.
- probíhá za konstantního potenciálu, který odpovídá limitnímu difuznímu proudu stanovované látky
- provádí se za intenzivního míchání

2. Fáze

- vypne se míchání
- dochází k ustálení roztoku
- limitní difuzní proud klesne na hodnotu, která odpovídá nemíchanému roztoku

3. Fáze

- rozpouštění vyloučených iontů zpátky do roztoku
- provádí se tak, že se mění potenciál v opačném směru [20]

2.2.3 Použití elektrochemických metod

Využití nachází polarografie a voltametrie v analýze anorganických i organických látek. V anorganické analýze se používají především pro stanovení kovů, jako jsou Pb, Cd, Cu, My, Zn, Tl, Ga, Cr, Ni, Hg, Se, Te, As, V, Mo, U, aj.) a anionty (NO_3^- , NO_2^- , I^- , CN^- , S^{2-}). V oblasti analýzy organických látek je použití voltametrie především pro stanovení biologicky aktivních sloučenin (farmaka, pesticidy, hormony, vitamíny). [24]

Rozpouštěcí voltametrie se aplikuje v tribodiagnostice, kterou se stanovují otěrové kovy (Cu, Cd, Pb, Zn) v mazacích olejích po jejich extrakci do HCl. Z výsledků se usoudí, jestli je nutné vyměnit olej, případně se vyhodnotí stav motoru. [20]

Diferenční normální pulzní voltametrie (DNPV) je možno využít při měření in vivo. Vkládané napětí působí v narůstajících pulzech, dochází k minimalizaci nebezpečí poškození tkáně. [20]

3 CHARAKTERISTIKA PRVKŮ VYBRANÝCH IONTŮ

3.1 Arsen

Arsen je polokovový prvek, který se ve svých sloučeninách vyskytuje v mocenství: As^{-3} , As^{+3} a As^{+5} . Arsen je v přírodě poměrně rozšířen, můžeme ho nalézt v několika minerálech, např. arsenopyrit, auripigment nebo realgar. [25] Výskyt elementárního arsenu ve čtyřech barevných allotropních modifikacích: žlutý, šedý, hnědý a černý arsen.

Elementární arsen není příliš toxický, ale v organismu se přeměňuje na toxické látky. Jedním z metabolitů je oxid arsenitý As_2O_3 , který je pod názvem arsenik znám jako účinný jed, jehož smrtelná dávka pro člověka je 0,2 g. [26]

Toxicita arsenu závisí na oxidačním stupni. Sloučeniny pětimocného arsenu jsou asi 5x až 20x méně toxické než trojmocného. Vody s malými koncentracemi As způsobuje chronické onemocnění při dlouhodobém užívání. Arsen je rakovinotvorný a mutagenní, může způsobovat dermatologické změny na pokožce, ekzémy a alergii, zvyšovat výskyt srdečních chorob a zvyšuje výskyt potratů. Řadí se také mezi nervové kumulativní jedy. [27]

Mezi přirozené zdroje arsenu v životním prostředí řadíme vulkanickou činnost, půdní erozi a podobné přírodní procesy. Antropogenními zdroji jsou spalování fosilních paliv, hutní a rudný průmysl, výroba barviv, koželužny, aplikace některých insekticidů a herbicidů, textilní a sklářský průmysl. Značné množství arsenu může být také obsaženo ve výluzích z elektrárenských popílků (drenážní vody z odkališť mohou obsahovat až jednotky mg.l^{-1}) a v některých důlních vodách. [27]

Arsen se vyrábí pomocí tepelného rozkladu arsenopyritu nebo lollingitu při teplotě 700-800°C bez přístupu vzduchu. Arsen sublimuje a posléze kondenzuje. [26]

Arsen je hojně využíván v nejrůznější elektronice, například u tranzistorů a procesorů, a to především díky svým velmi dobrým vlastnostem jako polovodič. [27] Další jeho uplatnění je při výrobě přípravků na konzervaci dřeva a v zemědělství na výrobu pesticidů- např. různé herbicidy či insekticidy používané k ochraně tabáku, bavlny, ovoce a zeleniny. [28]

3.2 Selen

Selen (Se) je nekovový prvek náležící do skupiny chalkogenů. Byl objevený roku 1817 švédským chemikem J. J. Berzelieusem. [29] Ve sloučeninách se selen vyskytuje v mocenství Se^{2-} , Se^{2+} , Se^{4+} a Se^{6+} . [30] V přírodě se velmi vzácně nalézá selen jako ryzí, nejvyšší obsah selenu mají minerály ferroselit, kulerudit a trogtalit. [30] Je dobře rozpustný v koncentrované kyselině sírové a dusičné, v roztocích hydroxidů alkalických kovů a v sirouhlíku, ale ve vodě a alkoholech se nerozpouští. [29]

Má významné fotoelektrické vlastnosti, proto se používá jako součást solárních panelů, světelných čidel apod. Dříve se uplatňoval jako polovodič, v současnosti již omezen a nahrazován křemíkem. Mezi jeho další využití patří výroba pigmentů zejména pro sklářský průmysl, plasty a keramiku. [29] Selenosulfidy SeS_2 a SeS se přidávají do šamponů jako účinná látka proti lupům. [31]

Selen je součástí neenzymových, ale i enzymových ochranných systému proti reaktivním formám kyslíku. Nedostatek selenu v organismu může zvyšovat riziko kardiovaskulárních a nádorových onemocnění, dále je také spojován i s mužskou neplodností, kdy klesá množství spermií, které jsou navíc defektní. [29] Řadí se mezi esenciální stopové prvky nezbytné pro organismus. Selen má značnou schopnost kumulovat se v rostlinných a živočišných tkáních. [30]

Selen se může vyskytovat v životním prostředí jak přirozeně, kdy je uvolňován v rámci přírodních procesů (zvětrávání a vyluhování z podložních hornin se dostává do půdy) tak i díky lidské činnosti. Největší zastoupení selenu je v půdě z důvodu, že selen ze vzduchu či z odpadů má tendenci se v půdě usazovat. Obsah selenu v přírodních vodách i v pitné vodě je obecně velmi nízký, obvykle jen několik setin mg.l^{-1} . V ovzduší se selen vyskytuje ve velmi malém množství. Dostává se do ovzduší především spalováním fosilních paliv. [29]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály a chemikálie

zeolit 300614C- STŘELEČ- N[Na(s)]- 0h promyto; 4h promyto; 8h promyto; 12h promyto
destilovaná voda

standard arsenu od firmy analytika Co. Ltd. o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ o čistotě 99,999 % (Aldrich), primární látka As, v matrici 2% HNO₃

standard selenu od firmy analytika Co. Ltd. o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ o čistotě 99,999 % (Aldrich), primární látka Se, v matrici 2% HNO₃

4.2 Pomůcky a přístroje

Laboratorní sklo, injekční stříkačka, míchadlo, filtr- cronos syringe filter nylon 13mm 0,45μm, analytické váhy – KERN ABJ 220-4NM, Elektrody – GRYF MAGIC XBC-K, Atomový absorpční spektrometr – GBC 933 AA, GBC Scientific Equipment Pty Ltd, Austrálie

4.3 Použitý zeolit

Pro tento experiment byl použit zeolit 300614C. Tento zeolit byl připraven z kaolinitického jílu Střeleč N a pevného sodného skla. Tento zeolit byl syntetizován v rámci diplomové práce Jana Kattauera. [32]

Testovaly se zeolity, které byly hydrotermálně ošetřeny v hodinových intervalech: 4; 8 a 12 hodin a také zeolit, který nebyl hydrotermálně ošetřen.

4.4 Popis experimentu

Do kádinky s 600 ml destilované vody se přidalo 5 ml ze standardu o koncentraci $1,00 \text{ g.l}^{-1}$ stanovovaného prvku. Zapnulo se míchání a odebralo se 5 ml nultého vzorku. Vložily se elektrody a spustil se program GRYF MAGIC, zároveň se do roztoku přisypalo asi 0,25g zeolitu, jehož přesné navážky jsou pro selen v tab.1a pro arsen v tab. 2. Potom se odebíralo z roztoku v časových intervalech 0,5; 2; 4; 10; 20; 30; 60 a 1440 minut 5 ml vzorku, který se předtím přefiltroval, než se dal do zkumavky, aby se zbavil částeczek zeolitu.

Tab. 1 Navážky zeolitu pro Se

Doba ošetření zeolitu	navážka zeolitu [g]
0h promyto	0,2555
4h promyto	0,2511
8h promyto	0,2511
12h promyto	0,2480

Tab. 2 Navážky zeolitu pro As

Doba ošetření zeolitu	navážka zeolitu [g]
0h promyto	0,2507
4h promyto	0,2597
8h promyto	0,2572
12h promyto	0,2537

4.5 Nastavení atomového absorpčního spektrometru

Nejprve se hledala vyhovující vertikální poloha hořáku na stupnici od 0 do 10.

Vyhovující poloha pro selen byl 4. dílek stupnice, pro arsen to byl 5 dílek stupnice.

Nakonec se upravilo přesné složení plamene na stupnici rotametru. Nejvíce vyhovující pro selen se jevil 3. dílek stupnice a pro arsen 5,5. dílek stupnice.

V tabulce číslo 3 jsou parametry metod pro jednotlivé prvky, které se zadávaly do počítače.

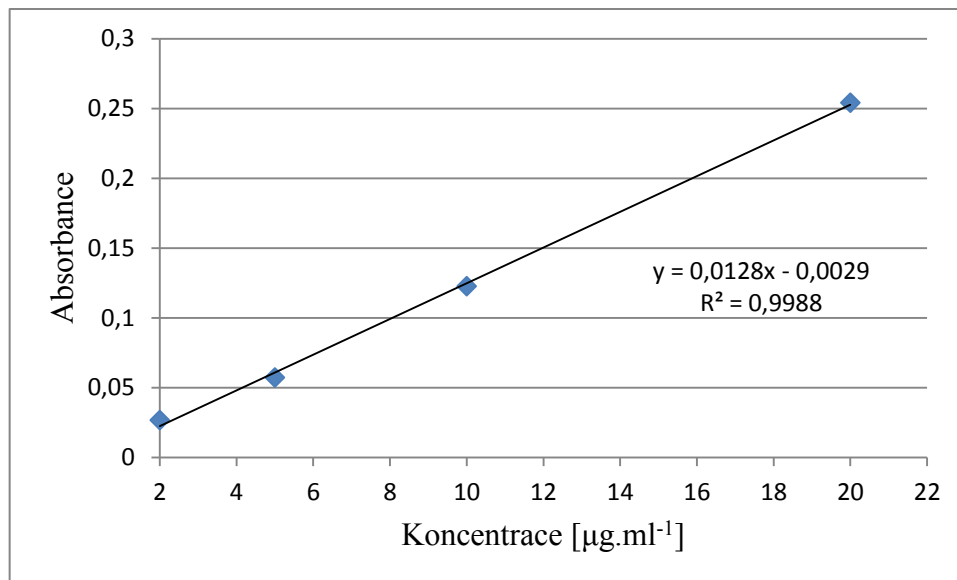
Tab. 3 Parametry metod pro jednotlivé prvky

Prvek	Se	As
Žhavicí proud výbojky	10.0 mA	8.0 mA
Vlnová délka	196 nm	193,7 nm
Šířka štěrbin	1 nm	1 nm
Koncentrační jednotky	$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$
Počet desetinných míst	3	3
Vyhodnocení kalibrační závislosti	Lineární, metoda nejmenších čtverců	Lineární, metoda nejmenších čtverců

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

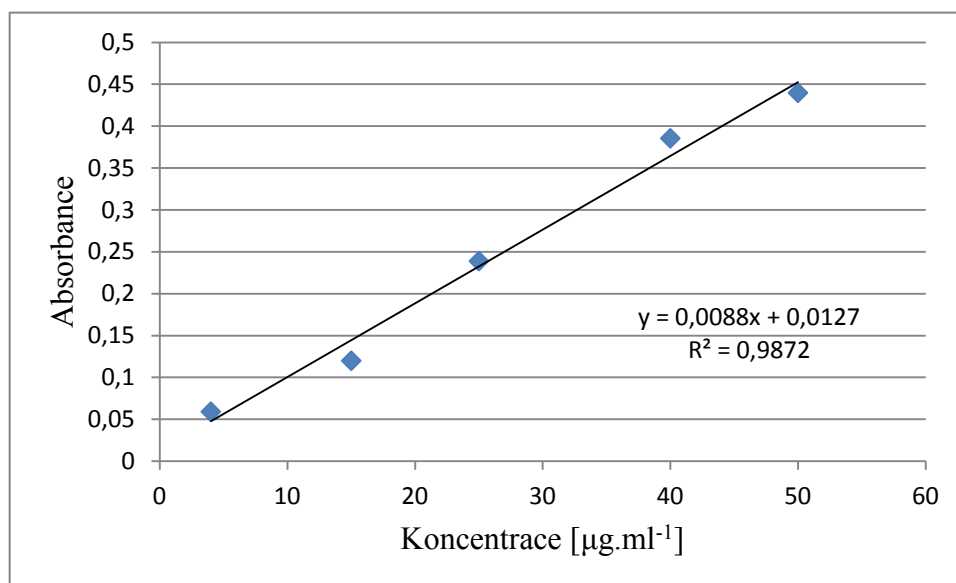
5.1 Kalibrace AAS

Pro stanovení koncentrace selenu se kalibrační roztoky o objemu 50 ml připravily v koncentracích 2, 5, 10 a 20 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Výsledná kalibrační křivka je uvedena na obr. 12.



Obr. 12 Kalibrační závislost absorbance na koncentraci pro Se

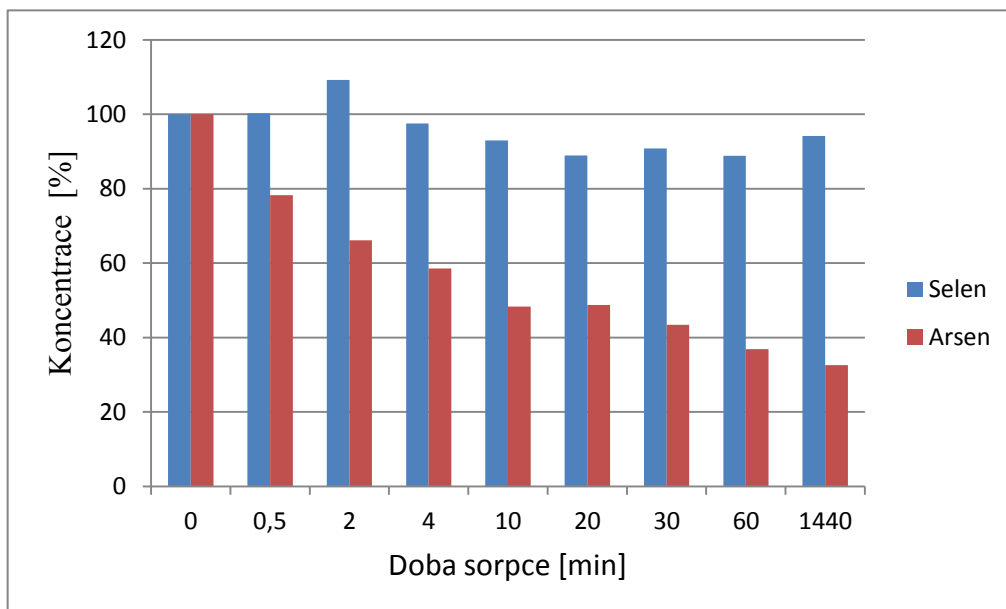
Pro stanovení koncentrace arsenu se kalibrační roztoky o objemu 50 ml připravily v koncentracích 4, 15, 25, 40 a 50 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Výsledná kalibrační křivka je uvedena na obr. 13.



Obr. 13 Kalibrační závislost absorbance na koncentraci pro As

5.2 Kinetika sorpce

5.2.1 Zeolit 0h- promyto



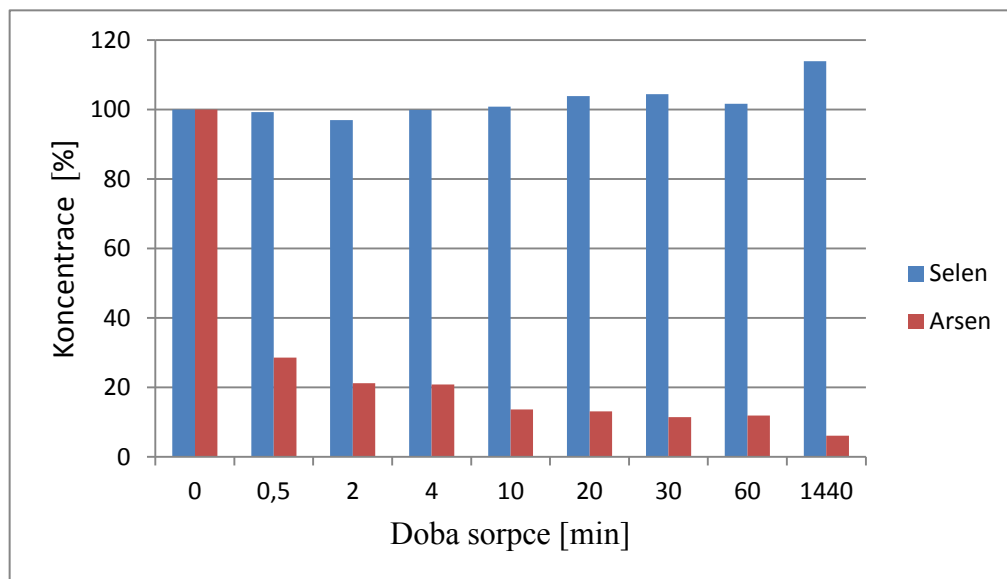
Obr. 14 Změna koncentrace Se a As v čase experimentu pro zeolit 0h- promyto

Na obr. 14 je znázorněná závislost koncentrace selenu a arsenu na době sorpce pro zeolit, který nebyl ošetřen.

Koncentrace selenu se od začátku měnila jen málo a největší pokles nastal v době 20 a 60 minut a to o 11%. Vyšší koncentrace ve dvou minutách mohla být způsobena tím, že se ze zeolitu mohl selen uvolňovat do roztoku.

U arsenu začala jeho koncentrace klesat již od přidání zeolitu do roztoku. Po 24 hodinách koncentrace poklesla až o 67% z původní koncentrace.

5.2.2 Zeolit 4h- promyto



Obr. 15 Změna koncentrace Se a As v čase experimentu pro zeolit 4h- promyto

Na obr. 15 je znázorněná závislost koncentrace selenu a arsenu na době sorpce pro zeolit, který byl ošetřován po dobu 4 hodin.

Nejnižší koncentrace selenu byla naměřena ve druhé minutě, kdy klesla o 4%. Jinak se koncentrace skoro neměnila a vyšší koncentrace mohly být způsobeny opět uvolňováním selenu ze zeolitu.

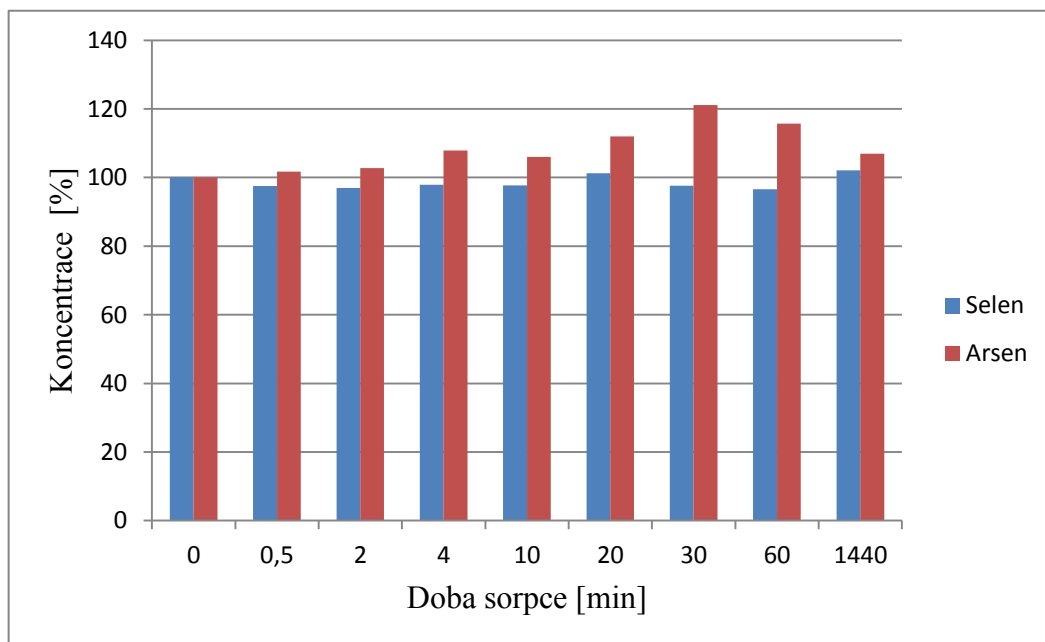
Oproti selenu se koncentrace arsenu v roztoku snížila již v 30 vteřinách od přidání zeolitu do roztoku a to až o 72%. Po 24 hodinách klesla koncentrace až na 6%.

Pro srovnání:

Ve své práci PROBLEMATIKA ARSENU V PITNÉ VODĚ V ČESKÉ REPUBLICE se tým Ing. Ivana Pomykačová, MUDr. František Kožíšek, CSc., Ing. Daniel Weyessa Gari, PhD., Ing. Vladimíra Němcová a RNDr. Ludmila Nešpůrková, CSc. zabýval odstraňováním arsenu pomocí zařízení Dionela FAS4 od výrobce Aqua Aurea s.r.o., který je na principu sorpčního materiálu GEH na bázi hydroxidu železa o zrnitosti 0,3 - 2,5 mm a granulovaného aktivního uhlí /GAU/. Zjistili, že účinnost zařízení (průtočný systém) při standardním průtoku cca 0,4 l/min byla více než 96% pro záchyt As. [33]

Další práci, která se zabývá odstraňováním arsenu je Adsorpční studie pro odstranění arsenu pomocí aktivované Moringa oleifera od T. Sumathi a G. Alagumuthu. Zjistili, že maximální odstranění arsenu je 71,3% za pomoci biosorbentního materiálu Moringa oleifera z vodného roztoku. [34]

5.2.3 Zeolit 8h- promyto

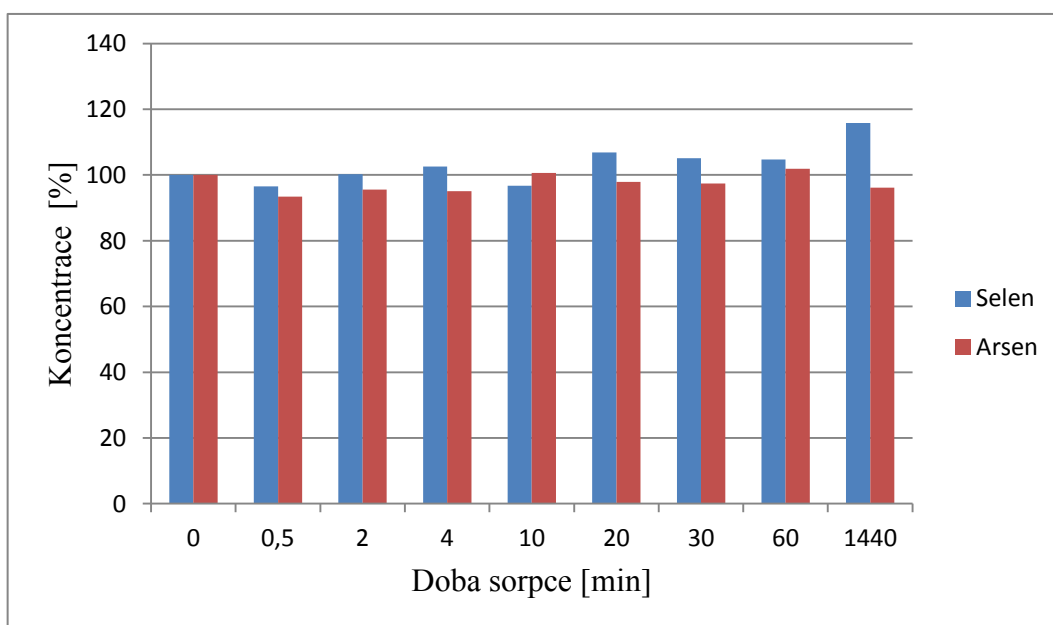


Obr. 16 Změna koncentrace Se a As v čase experimentu pro zeolit 8h- promyto

Na obr. 16 je znázorněná závislost koncentrace selenu a arsenu na době sorpce pro zeolit, který byl ošetřován po dobu 8 hodin. Opět bylo jen nepatrné snížení koncentrace pro selen.

Pro arsen byla zvýšená koncentrace, což mohl být opět důsledek ve struktuře zeolitu při hydrotermálním ošetření.

5.2.4 Zeolit 12h- promyto

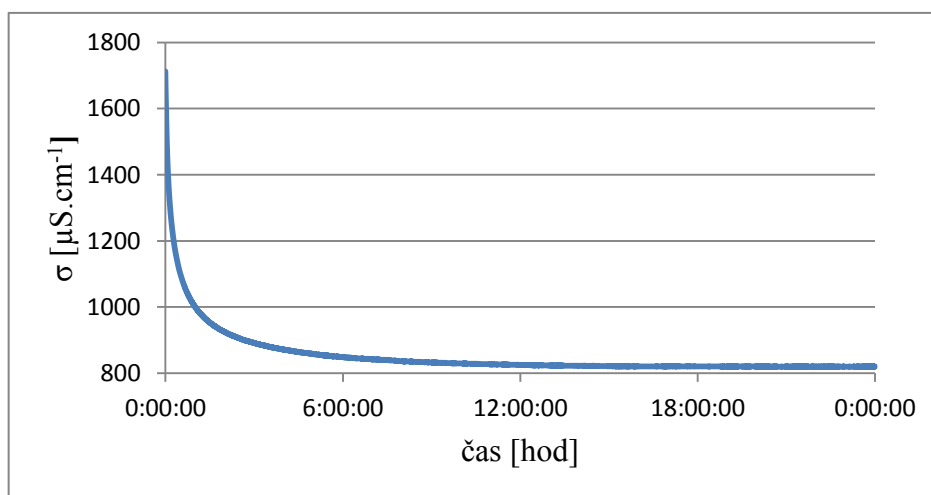


Obr. 17 Změna koncentrace Se a As v čase experimentu pro zeolit 12h- promyto

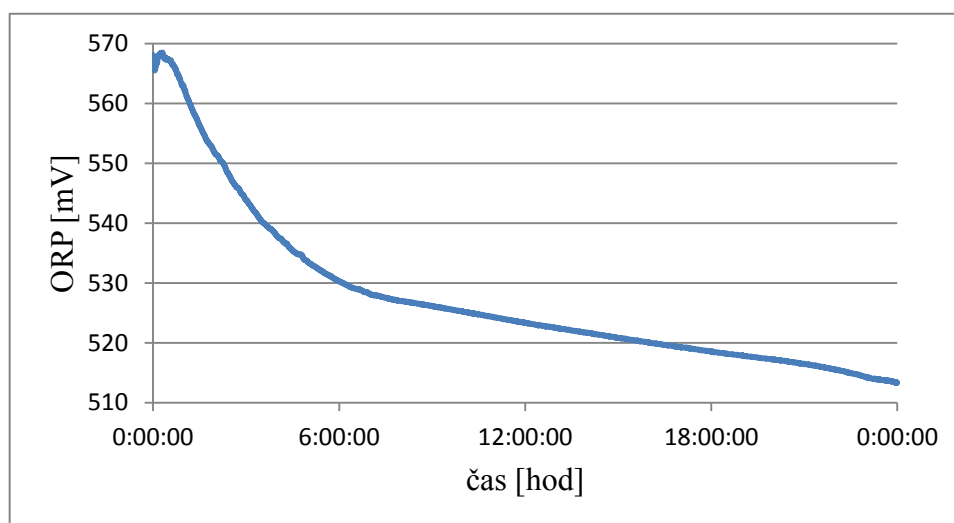
Na obr. 17 je znázorněná závislost koncentrace selenu a arsenu na době sorpce pro zeolit, který byl ošetřován po dobu 8 hodin. U obou prvků nedošlo skoro k žádnému poklesu koncentrace.

5.3 Podmínky v roztoku

Měřila se také konduktivita a redoxní potenciál roztoku v průběhu sorpce iontů daného prvku na zeolit za použití elektrod. Jako příklad byla vybrána sorpce iontů selenu na zeolit, který byl ošetřován po dobu 4 hodin. Na obr. 18 je časový průběh změny konduktivity roztoku a na obr. 19 změna oxidačně-redukčního potenciálu roztoku. Skoro beze změn takto vypadaly i časové průběhy pro všechna další měření selenu i arsenu na zeolity. Z toho lze usuzovat, že konduktivita a oxidačně-redukční potenciál nemají významný vliv na průběh sorpce.



Obr. 18 Změna konduktivity na čase pro zeolit- ošetřen 4h a iont Se



Obr. 19 Změna oxidačně- redoxního potenciálu na čase pro zeolit- ošetřen 4h a iont Se

ZÁVĚR

Cílem mé bakalářské práce bylo zjistit, do jaké míry může testovaný zeolit na sebe sorbovat ionty selenu a arsenu. Selen a arsen byly vybrány, že mohou působit toxicky na životní prostředí.

Pro výrobu syntetický zeolitů je možné využívat i odpadní kaolíny nebo kaolinitické jíly. Tyto suroviny jsou produkovány jako odpad při těžbě jiných surovin a tak místo aby skončili někde na skládce tak mohou sloužit dále jako syntetické zeolity. Použitý zeolit při testování je 300614C- STŘELEČ- N[Na(s)] vyrobený z kaolinitického jílu Střeleč N a pevného sodného skla.

Pro sorpci arsenu se ukázal jako nejúčinnější zeolit, který byl promyt v čase 0h a 4h. Pro zeolit v čase promytí 0h byl pokles až o 67% a to v časovém intervalu 24 hodin od přidání zeolitu do roztoku. U zeolitu v čase promytí 4h byl pokles koncentrace tohoto iontu patrný už po prvních minutách od přidání zeolitu do roztoku. Za 24 hodin dokázala koncentrace poklesnout až o 94%. Jako nejméně vhodné byly zeolity promyty v časech 8h a 12h kde se koncentrace snižovaly jen o pár procent nebo v případě zeolitu promytý 8h kde se dokonce koncentrace trochu zvýšila, což mohl být důsledek změny struktury v zeolitu při různých časech hydrotermálního ošetření. Tým Ing. Ivana Pomykačová, MUDr. František Kožíšek, CSc., Ing. Daniel Weyessa Gari, PhD., Ing. Vladimíra Němcová a RNDr. Ludmila Nešpůrková, CSc. ve své práci PROBLEMATIKA ARSENU V PITNÉ VODĚ V ČESKÉ REPUBLICE použil pro sorpci arsenu zařízení Dionela FAS4, jehož účinnost byla více než 96%. Jako další materiál, jenž se použil pro sorpci arsenu, byl biosorbentní materiál Moringa oleifera. Tento materiál použil T. Sumathi a G. Alagumuthu ve studii Adsorpční studie pro odstranění arsenu pomocí aktivované Moringa oleifera. Tady se účinnost pohybovala kolem 71,3% .

V roztocích, kde byl selen, koncentrace v přítomnosti zeolitu klesala jen minimálně. Největší pokles byl u zeolitu hydrotermálně neošetřeného a to o pouhých 11%. Z těchto výsledků lze usuzovat, že se tento zeolit nehodí pro vychytávání iontů selenu.

Dále se také pomocí elektrod měřila konduktivita a redoxní potenciál roztoku v průběhu sorpce iontů daného prvku na zeolit. Z výsledných grafů jak konduktivity, tak redoxního

potenciálu pro jakýkoliv prvek je patrné, že ani konduktivita ani redoxní potenciál nemají vliv na průběh sorpce iontů na zeolit z důvodu podobnosti grafů pro testované zeolity.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Zeolit + Zeolitové podestýlky. *Subio* [online]. [cit. 2017-04-29]. Dostupné z: <http://www.subio.cz/sekce-5/>
- [2] Použití zeolitu. *Kámen zeolit* [online]. [cit. 2017-04-29]. Dostupné z: <http://kamenzeolit.cz/pouziti-zeolitu>
- [3] ELIÁŠOVÁ PAVLA. Šikovné zeolity a první pomocníci na míru. *Přírodovědecký časopis Vesmír* [online]. 2015, 94(6), 332- 333 [cit. 2017-12-21]. ISSN 1214-4029. Dostupné z: <http://casopis.vesmir.cz/clanek/sikovne-zeolity-a-prvni-pomocnici-na-miru>
- [4] Stanovení kovu ve vzorcích vod a sedimentu. *Hydrobiologie* [online]. Olomouc, 2011 [cit.2017-04-29]. Dostupné z: http://hydrobiologie.upol.cz/uploads/files/05_metody_stanoveni_obsahu_kovu.pdf
- [5] ČEJKA, J., ŽILKOVÁ, N. Syntéza a struktura zeolitů. *Chemické listy*, 2000, vol. 94, s. 278-287, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky. [online]. [cit. 2017-11-18]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2000-PDF/05-PDF/278-287.pdf>
- [6] KOŠOVÁ, G. Úloha anorganických a organických látek při syntéze zeolitů. *Chemické listy*, 2005, vol. 99, s. 411-420, Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky. [online]. [cit. 2017-12-18]. Dostupné z http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005_06_411-420.pdf
- [7] Tektosilikáty. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium*. [online]. 11. 1. 2013 [cit. 2017-12-21]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_14_tektosil/kap7_14_tektosil.htm#7.14.3.
- [8] ČAPEK, L., et al. Využití zeolitů a mesoporézních materiálů v heterogenních katalytických reakcích. *Chemagazín* [online]. Pardubice, 2011, roč. 21, č. 4 [cit. 2017-12-11]. Dostupné z: [http://www.chemagazin.cz/4-2011-\(Pevne-a-sypke-latky-nanomaterialy\)-C908/](http://www.chemagazin.cz/4-2011-(Pevne-a-sypke-latky-nanomaterialy)-C908/)
- [9] Zeolity- Voda. *Zeolity*. [online]. 19. 4. 2005 [cit. 2016-12-20]. Dostupné z: <http://zeolity.brych.cz/voda.php>
- [10] Vlastnosti zeolitů. *Zeocem*. [online]. 20.12.2016 [cit. 2016-12-20]. Dostupné z: <http://www.zeocem.sk/vlastnosti-zeolitu/>

- [11] JACOBS, P.A. *Introduction to Zeolite Science and Practice: Studies in Surface Science and Catalysis* [online]. 137. 2. Amsterdam: Elsevier, 2001, 1078 s. [cit. 2018-02-02]. ISBN 0-444-82421-9. Dostupné z: https://books.google.cz/books/about/Introduction_to_Zeolite_Science_and_Prac.html?id=UsLE2XGd8noC&redir_esc=y
- [12] PINKAS, J., CHROMÁ, M., Úloha 2. Příprava zeolitu X. Brno. MU Brno. [online]. [cit. 2016-12-18] Dostupné z: http://www.sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha2_zeolitX.pdf
- [13] VOHLÍDAL, J. Syntéza zeolitů. Univerzita Karlova v Praze. [online]. [cit. 2016-12-21] Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/~vohlidal/Prum.Chem.zeolity.pdf>
- [14] *NERUDNÍ A STAVEBNÍ SUROVINY* [online]. [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/nerudni_stavebni_suroviny.html#ZEOLITY
- [15] Rhodes, Christopher. (2010). The Properties and Applications of Zeolites. *Science progress*. 93. 223-84. 10.3184/003685010X12800828155007. [online]. [cit. 2018-5-3] Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/47674941_The_Properties_and_Applications_of_Zeolites
- [16] *Přírodní kámen zeolit* [online]. [cit. 2018-05-04]. Dostupné z: <http://www.zeolitkamen.cz/zeolit>
- [17] Stanovení těžkých kovů ve vodách pomocí AAS, rozpouštěcí voltametrie. *Katedra analytické chemie-UP v Olomouci* [online]. 2008 [cit. 2017-04-29]. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/user-files/files/achzp-4.pdf>
- [18] Arsen. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. [cit. 2017-04-29]. Dostupné z: <https://www.irz.cz/node/118>
- [19] EICHLER, ŠTĚPÁN a OTO MESTEK. SPECIAČNÍ ANALÝZA SELENU S VYUŽITÍM HPLC A ICP/MS PRO VÝZKUM. *Chemické listy* [online]. 2011, (105), s24-s26 [cit. 2017-04-29]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_s1_s24-s26.pdf
- [20] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [21] MESTEK, O., KAŇA, A. Atomová absorpční spektrometrie. Ústav analytické chemie VŠCHT Praha. [online]. [cit. 2016-12-16]. Dostupné z:

- <http://old.vscht.cz/anl/lach2/AAS.pdf>
- [22] Atomová absorpční spektrometrie. *Linde*. [online]. © 2016 [cit. 2016-12-16].
Dostupné z:
http://www.lindegas.cz/internet.lg.lg.cze/cs/images/AtomovaAbsorpncniSpektrometrie_12_5_200979_15735.pdf?v=2.0
- [23] Atomic absorption spectrometry. *Royal society of chemistry* [online]. [cit. 2018-04-01]. Dostupné z: <http://www.liskeard.cornwall.sch.uk/images/Liskeard-Sixth-Form/Atomic-Absorption-Spectrometry.pdf>
- [24] *Využití moderních elektroanalytických metod v analýze kovů* [online]. [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: <http://www.ach.upol.cz/user-files/files/apach-5-ni-a-cu-v-oceli-voltametricky.pdf>
- [25] KOVALČÍKOVÁ, Tatiana. *Obecná a anorganická chemie: studijní text pro SPŠCH*. 3., upr. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2004. ISBN 80-863-6910-2.
- [26] Periodická tabulka. Chemické prvky. © 2009-2016 [online]. [cit. 2016-09-07].
Dostupné: <http://www.prvky.com/33.html>
- [27] Arsen. *Arnika*. [online]. © 2014 [cit. 2016-12-16]. Dostupné z: <http://arnika.org/arsen>
- [28] Arsen a jeho sloučeniny. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. [cit. 2018-04-01].
Dostupné z: https://www.irz.cz/repository/latky/arsen_a_jeho_slouceniny.pdf
- [29] Selen. *Arnika*. [online]. © 2014 [cit. 2016-12-16]. Dostupné z: <http://arnika.org/selen>
- [30] *SELEN A JEHO SLOUČENINY* [online]. [cit. 2018-05-08]. Dostupné z: <http://www.registrpovinnosti.com/df23h54/voda/registrlegislative/Selen.pdf>
- [31] Periodická tabulka. Chemické prvky. © 2009-2016 [online]. [cit. 2016-10-07].
Dostupné z: <http://www.prvky.com/34.html>
- [32] KATTAUER, Jan. *Příprava a charakterizace zeolitů z odpadních kaolínů*.
Diplomová práce. UTB ve Zlíně, Fakulta technologická. 2015-06-15.
- [33] Pomykačová I., Kožíšek F., Weyessa Gari D., Němcová V., Nešpůrková L.: Problematika arsenu v pitné vodě v České republice. Sborník konference Pitná voda 2010, s. 145-150. W&ET Team, Č. Budějovice 2010. ISBN 978-80-254-6854-8
- [34] T. Sumathi and G. Alagumuthu, "Adsorption Studies for Arsenic Removal Using Activated Moringa oleifera," *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2014, Article ID 430417, 6 pages, 2014. [online]. [cit. 2018-05-09]. Dostupné z <https://www.hindawi.com/journals/ijce/2014/430417/>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Základní stavební jednotka [6]	12
Obr. 2 Druhotné jednotky zeolitů [6].....	13
Obr. 3 Tvorba zeolitů spojením sodalitových jednotek [5]	14
Obr. 4 Izoterma 1. druhu: výměna selektivní pro vstupující ion [11]	15
Obr. 5 Izoterma 1. druhu: výměna neselektivní pro vstupující ion [11].....	16
Obr. 6 Izoterma 2. druhu [11]	16
Obr. 7 Izoterma 3. druhu [11]	16
Obr. 8 Izoterma 4. druhu [11]	17
Obr. 9 Princip syntézy zeolitů [13]	17
Obr. 10 Mechanismus syntézy zeolitů [13]	18
Obr. 11 Schéma jednopaprskového atomového absorpčního spektrometru [20]	21
Obr. 12 Kalibrační závislost absorbance na koncentraci pro Se.....	30
Obr. 13 Kalibrační závislost absorbance na koncentraci pro As	30
Obr. 14 Změna koncentrace Se a As v čase experimentu pro zeolit 0h- promyto.....	31
Obr. 15 Změna koncentrace Se a As v čase experimentu pro zeolit 4h- promyto.....	32
Obr. 16 Změna koncentrace Se a As v čase experimentu pro zeolit 8h- promyto.....	33
Obr. 17 Změna koncentrace Se a As v čase experimentu pro zeolit 12h- promyto.....	33
Obr. 18 Změna konduktivity na čase pro zeolit- ošetřen 4h a iont Se.....	34
Obr. 19 Změna oxidačně- redoxního potenciálu na čase pro zeolit- ošetřen 4h a iont Se.....	34

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Navážky zeolitu pro Se.....	29
Tab. 2 Navážky zeolitu pro As	29
Tab. 3 Parametry metod pro jednotlivé prvky	29
Tab. 4 Koncentrace iontů selenu pro zeolit 0h- ošetřen	43
Tab. 5 Koncentrace iontů selenu pro zeolit 4h- ošetřen	43
Tab. 6 Koncentrace iontů selenu pro zeolit 8h- ošetřen	43
Tab. 7 Koncentrace iontů selenu pro zeolit 12h- ošetřen	44
Tab. 8 Koncentrace iontů arsenu pro zeolit 0h- ošetřen	44
Tab. 9 Koncentrace iontů arsenu pro zeolit 4h- ošetřen	44
Tab. 10 Koncentrace iontů arsenu pro zeolit 8h- ošetřen	45
Tab. 11 Koncentrace iontů arsenu pro zeolit 12h- ošetřen	45

SEZNAM PŘÍLOH

P I Koncentrace jednotlivých iontů v roztoku

PŘÍLOHA P I: KONCENTRACE JEDNOTLIVÝCH IONTŮ V ROZTOKU

Tab. 4 Koncentrace iontů selenu pro zeolit 0h- ošetřen

doba sorpce [min]	c [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
0	10,392
0,5	10,421
2	11,345
4	10,135
10	9,662
20	9,24
30	9,438
60	9,228
1440	9,789

Tab. 5 Koncentrace iontů selenu pro zeolit 4h- ošetřen

doba sorpce [min]	c [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
0	9,113
0,5	9,044
2	8,83
4	9,105
10	9,184
20	9,463
30	9,515
60	9,264
1440	10,374

Tab. 6 Koncentrace iontů selenu pro zeolit 8h- ošetřen

doba sorpce [min]	c [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
0	9,763
0,5	9,521
2	9,469
4	9,555
10	9,542
20	9,883
30	9,532
60	9,432
1440	9,967

Tab. 7 Koncentrace iontů selenu pro zeolit 12h- ošetřen

doba sorpce [min]	c [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
0	9,595
0,5	9,26
2	9,619
4	9,839
10	9,277
20	10,252
30	10,083
60	10,051
1440	11,116

Tab. 8 Koncentrace iontů arsenu pro zeolit 0h- ošetřen

doba sorpce [min]	c [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
0	14,7
0,5	11,502
2	9,726
4	8,614
10	7,106
20	7,168
30	6,388
60	5,416
1440	4,785

Tab. 9 Koncentrace iontů arsenu pro zeolit 4h- ošetřen

doba sorpce [min]	c [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
0	14,01
0,5	4,005
2	2,969
4	2,927
10	1,911
20	1,841
30	1,61
60	1,667
1440	0,852

Tab. 10 Koncentrace iontů arsenu pro zeolit 8h- ošetřen

doba sorpce [min]	c [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
0	8,597
0,5	8,741
2	8,834
4	9,273
10	9,113
20	9,629
30	10,414
60	9,945
1440	9,196

Tab. 11 Koncentrace iontů arsenu pro zeolit 12h- ošetřen

doba sorpce [min]	c [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
0	12,141
0,5	11,337
2	11,606
4	11,539
10	12,213
20	11,89
30	11,83
60	12,366
1440	11,669