

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

**Fakulta přírodovědecká
Katedra analytické chemie**

STANOVENÍ LANTHANU V KŘEMIČITÉM SKLE

RIGORÓZNÍ PRÁCE

Autor práce: Mgr. Jaroslava Jáčová

Studijní obor: Analytická chemie

Konzultant: Doc. RNDr. Lubomír Čáp, CSc.

Olomouc 2012

SOUHRN

Tato práce je zaměřena na lanthan, jeho vlastnosti, sloučeniny, výskyt v přírodě a použití, se zvláštním důrazem na význam pro sklářský průmysl. Popisuje vliv lanthanu, respektive oxidu lanthanitého, na strukturu a vlastnosti skla.

V analytické části se zaměřuje nejprve na stanovení lanthanu obecně, poté se soustřeďuje vývoj na nové metody kvantitativní analýzy, stanovení obsahu oxidu lanthanitého v křemičitém skle, a to spektrofotometricky při vlnové délce 620 nm po převedení na ternární komplex La^{3+} -alizarinkomplexon-fluorid. Kalibrace je tříbodová, lineární v celém rozsahu 0,07-29,31 % La_2O_3 . Alizarinkomplexon je citlivý na přítomnost uhličitánů, proto je nutné zabránit přístupu oxidu uhličitého ke všem roztokům. Reakce, při níž vzniká ternární komplex, je rovnovážná a závisí jak na koncentraci alizarinkomplexonu a fluoridů, tak na pH roztoku. Alizarinkomplexon i fluoridy jsou přidávány v mírném nadbytku, pH je upravováno na hodnotu okolo 4,3 pomocí octanového pufru.

Vzorek skla je rozložen působením kyseliny fluorovodíkové a chloristé, odkouřen do sucha. Odparek je rozpuštěn v malém množství demineralizované vody s přídavkem co nejmenšího množství kyseliny chloristé, které ještě zabrání hydrolýze. Vzorky s příliš nízkým pH vyžadují přídavek velkého množství pufru, které potlačují ustavení rovnováhy.

Správnost metody byla ověřena jednak metodou standardního přídavku, jednak porovnáním s titrační metodou realizovanou zkušební laboratoří. Alizarinkomplexon reaguje také s ostatními prvky vzácných zemin a železem, proto se tato metoda hodí pro skla čirá, respektive nebarvená sloučeninami železa, s klasickou odbarvovací technologií založenou na kombinaci selenu a oxidu kobaltnatého.

SUMMARY

This thesis is focused on lanthanum, its properties, compounds, ores and use, especially in glass industry. The effect of lanthanum, respectively lanthanum oxide, on the structure and properties of the glass is discussed as well.

In the analytical section there are mentioned possible methods of lanthanum analysis. In the experimental part there is a new spectrophotometrical method for lanthanum assay in silicate glasses developed. The method is based on formation of bluish ternary complex lanthanum(III)-alizarin complexone-fluorine and detected at 620 nm. Three-point calibration is linear in range of 0,07-29,31 % (w/w).

Complexation equilibrium of lanthanum ion with alizarin complexone and fluoride is affected by alizarin complexone concentration, fluoride concentration and pH value, therefore alizarin complexone and fluoride are added in excess. The colorimetric determination is carried out at pH value approximately 4,3.

Alizarin complexone is sensitive to presence of carbonate, so it is necessary to avoid carbon dioxide access to solutions.

Wet-acid decomposition of glass samples is used. Decomposing agent is a HF/HClO₄ mixture. It is necessary to use the smallest possible amount of perchloric acid that avoids hydrolysis of the sample. If the amount of HClO₄ is excessive, the acidity of the sample is too high. Higher amount of acetate buffer that is added into samples with low pH, affects equilibrium of the reaction and the ternary complex is not formed.

Precision of the method was determined using both standard addition method and statistical comparison with results from certified laboratory. When the specificity was tested, reactivity between alizarin complexone and Nd³⁺, Er³⁺ and Fe³⁺ was found. The method is most suitable for crystal glass using Se/CoO decolorizers instead of Er₂O₃/Nd₂O₃ decolorizing system.

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala těm, kteří při mně stáli celou dobu vzniku této práce a přispěli tak svým dílem k jejímu dokončení. Ať už se jednalo o členy mé rodiny či celý tým pracovníků GLASS CENTRA Valašské Meziříčí.

Za cenné odborné rady děkuji kromě doc. RNDr. Lubomíru Čápovi, CSc. také Ing. Milanu Hřebíčkoví, CSc., Ing. Jaroslavě Hřebíčkové, Ing. Vítězslavu Křest'anovi CSc. a Ing. Antonínu Kašpárkovi.

Za praktickou pomoc a výborné chlebíčky děkuji Yvoně Hlavsové.

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie, Přírodovědecké Fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....
Vlastnoruční podpis

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 VÝSKYT LANTHANU V PŘÍRODĚ	8
2.2 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ VLASTNOSTI LANTHANU	13
2.3 SLOUČENINY LANTHANU	14
2.4 VÝROBA LANTHANU	16
2.5 POUŽITÍ LANTHANU	16
2.6 STANOVENÍ LANTHANU	18
2.7 SKLO	19
2.7.1 Složení a struktura skla	20
2.7.2 Skla s obsahem lanthanu	30
2.7.3 Rozklad skla	35
2.8 ALIZARINKOMPLEXON	36
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
3.1 CHEMIKÁLIE, PŘÍSTROJE A POMŮCKY	38
3.1.1 Přístroje a pomůcky	38
3.1.2 Chemikálie	39
3.2 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ	40
3.2.1 10 % Na ₂ SO ₄	40
3.2.2 Zásobní roztok NaOH, prostý uhličitanů	40
3.2.3 Pracovní roztok NaOH (cca 0,1 mol.l ⁻¹)	40
3.2.4 HCl (cca 1 mol.l ⁻¹)	41
3.2.5 Alizarinkomplexon (0,0005 mol.l ⁻¹)	41
3.2.6 Octanový pufr (pH 4,3)	41
3.2.7 Zásobní roztok NaF (1 mg F / 1 ml)	41
3.2.8 Pracovní roztok NaF (7,5 µg F / 1 ml)	41
3.2.9 Činidlo	42
3.2.10 Standardní roztok La(NO ₃) ₃ (100 µg La / 1 ml)	42
3.3 PŘÍPRAVA A ROZKLAD VZORKU	42
3.4 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ	43
4. VÝSLEDKY A DISKUSE	46
4.1 ANALYTICKÉ PARAMETRY	46
4.1.1 Přesnost metody	46
4.1.2 Správnost metody	46
4.1.3 Citlivost (sensitivita)	49
4.1.4 Specifita	50
4.1.5 Linearita	52
4.1.6 Stabilita komplexů	54
4.2 DISKUSE	54
4.2.1 Vliv přípravy vzorku	54
4.2.2 Vliv pH	55
4.2.3 Specifita	56
4.2.4 Spektrofotometrie	58
4.2.5 Délka inkubace	58
5. ZÁVĚR	59
6. LITERATURA	60
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	64

1. ÚVOD

Lanthan je neušlechtilý měkký kov. Je velmi reaktivní, v přírodě se vyskytuje vždy v podobě sloučenin. Není nikterak vzácný, je společně s prvky podobných vlastností, tzv. lanthanoidy (v širším slova smyslu vzácnými zeminami), součástí řady minerálů. Vzhledem k vysokému zastoupení lanthanu v rudách vzácných zemin je tohoto prvku na trhu relativně nadbytek, vznikající při výrobě vysoce žádaných lanthanoidů, především europia nebo samaria¹.

Oxid lanthanitý poprvé izoloval Mosander v roce 1839 jako příměs dusičnanu ceričitého (odtud pochází řecký název prvku *lanthanien* – být skrytý, protože byl obtížně prokazatelný pro nedostatek specifické reakce)^{2,3}. Kovový lanthan získal v roce 1902 Muthmann elektrolýzou taveniny LaCl_3 (cit.³).

V čistém stavu se lanthan používá jako přísada do slitin a jako katalyzátor. Ze sloučenin lanthanu je nejvíce používaný oxid lanthanitý, jako složka keramických materiálů a skel. Další sloučeniny se používají v katalýze, elektrotechnice, elektronice, úpravě vody, určení stáří hornin a v lékařství. Přídavek lanthanitých iontů se používá i u některých analytických metod.

Sklo je amorfní anorganická látka, která vzniká ochlazením taveniny (tzv. skloviny). Vyrábí se ze sklářského kmene, což je směs sklářských surovin: základní sklotvorné látky (sklářského písku), taviv (soda, potaš), stabilizátorů (vápenec, dolomit), případně dalších látek (modifikátorů), které dále upravují vlastnosti daného skla. Mezi tyto modifikátory patří i oxid lanthanitý.

Protože sklo s obsahem La_2O_3 má vysoký index lomu a nízký světelný rozptyl, používá se proto na výrobu optických skel (objektivy filmových kamer, čočky dalekohledů aj.). Oxid lanthanitý navíc zlepšuje chemickou a teplotní odolnost skla, zvyšuje hustotu skla, snižuje jeho vodivost a podporuje tavitelnost.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Výskyt lanthanu v přírodě

Ačkoli lanthan patří mezi prvky vzácných zemin (REE), v přírodě není příliš vzácný, i když se tak dříve o něm soudilo⁴. V zemské kůře je obsažen v koncentraci 35 ppm, tj. 35 mg/kg (srov. Co 29 ppm) (cit.²). V mořské vodě je jeho koncentrace kolem 12 ng/l (cit.¹), v meteoritech 1,9 ppm (cit.³). Ve Vesmíru připadá jeden atom lanthanu na 100 miliard atomů vodíku¹. To, že byl považován za vzácný, bylo pravděpodobně způsobeno obtížemi při jeho dělení od ostatních lanthanoidů².

V přírodě se lanthan vyskytuje vždy v podobě sloučenin, převážně s kyslíkem, jako jsou fosforečnany, křemičitany, v menší míře uhličitany² a oxidy, a s fluorem (fluoridy)⁵. Lanthan se v nerostech vyskytuje vždy společně s ostatními lanthanoidy, zejména s Ce, Pr, Nd a Sm, které mají podobný poloměr kationtů⁶. Vzácnozeminové minerály obsahují REE v takovém množství, že jejich součet převládá nad ostatními prvky alespoň v jedné ze sousedních pozic. Součástí vzorce bývá přípona „-(M)⁺“, kde M označuje převládající vzácnou zeminu⁵.

Z fosfátů je to zejména minerál monazit-(La), směsný fosforečnan lanthanu, ceru a neodymu, často obsahující příměs praseodymu, samaria, gadolinia, thoria a uranu, obecného vzorce $M^{III}PO_4$ (cit.⁷). Monazit-(La) vzniká typicky během diagenese nebo ve vulkanických horninách. Byl nalezen i na ložiscích bauxitu a na alpských žilách⁵. Název pochází z řeckého "monazeis", znamenající "být samotný, osamocený", pro svoji vzácnost na prvních lokalitách, kde byl nalézán. Průměrné chemické složení monazitu-(La) je La 28,95 %, Ce 14,60 %, Th 4,84 %, P 12,91 %, Nd 12,02 % a O 26,68 % (cit.⁸). Vodnatým analogem monazitu je rhabdofán-(La), s chemickým složením $(La,Ce)PO_4 \cdot (H_2O)$. Na lanthan jsou bohaté i některé apatity, např. belovit-(La), což je chemicky $(Sr,La,Ce,Ca)_5(PO_4)_3(F,OH)$ (cit.⁵).

Z silikátů je v přírodě nejvíce zastoupen allanit-(La), což je $Ca(REE,Ca)Al_2(Fe^{2+},Fe^{3+})(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$ (cit.⁵), méně významný zdroj REE a thoria⁷. Mezi silikáty patří také dissakisit-(La), chemicky $(Ca,Fe^{2+},Th,La)(La,REE,Ca)(Al,CrTi)_2(Mg,Fe,Al)(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$ (cit.⁵), minerál vzácný v celosvětovém měřítku, jehož naleziště se v České republice nachází západně od obce Ruda nad Moravou⁹. Dalšími silikáty jsou manganiandrosit-(La) se složením

$(\text{Mn,Ca})(\text{La,Ce,Ca,Nd})\text{AlMn}^{3+}\text{Mn}^{2+}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$, tornebohmit-(La), což je $(\text{La,Ce})_2\text{Al}(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})$, cerit-(La), chemicky $(\text{La,Ce,Ca})_9(\text{Mg,Fe}^{3+})(\text{SiO}_4)_6[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})_3$ aj.⁵

Mezi oxidy patří především komplexní oxidy Y, REE, Nb, Ta a Ti, např. isolueshit $(\text{Na,L a,Ca})(\text{Ni,Ti})\text{O}_3$, crichtonit $(\text{Sr,L a,Ce,Y})(\text{Ti,Fe}^{3+},\text{Mn})_{21}\text{O}_{38}$ a davidit-(La) $(\text{La,Ce,Ca})(\text{Y,U})(\text{Ti,Fe}^{3+})_{20}\text{O}_{38}$ (cit.⁵).

Karbonáty s obsahem lanthanu můžeme rozdělit do dvou skupin, na vodnaté a bezvodé. Pro bezvodé, často nazývané též fluorokarbonáty, je typická vrstevnatá struktura, ve které se periodicky opakují dva základní motivy: REECO_3F a MCO_3 , kde M je zejména Ca, Ba nebo Sr. Z fluorokarbonátů je nejčastější bastnäsit-(La) $\text{La}(\text{CO}_3)\text{F}$, parisit-(Ce) $(\text{Ca,Ce,L a})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$, rontgenit-(Ce) $\text{Ca}_2(\text{Ce,L a})_3(\text{CO}_3)_5\text{F}_3$, kukharenkoit-(La) $\text{Ba}_2(\text{La,Ce})(\text{CO}_3)_3\text{F}$. Fluor fluorokarbonátů bývá často nahrazován (OH). Příkladem je mj. hydroxylbastnäsit-(La) $\text{La}(\text{CO}_3)\text{OH}$ (cit.⁵).

Vodnaté karbonáty vznikají jako produkty nízkoteplotní alterace primárních minerálů REE, zejména silikátů a oxidů. Příkladem je především lanthanit-(La) $(\text{La,Ce})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, lanthanit-(Nd) $(\text{Nd,L a})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a lanthanit-(Ce) $(\text{Ce,L a})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (cit.⁵).

Z dalších kyslíkatých sloučenin jsou známy ještě vanády, např. wakefieldit-(La) LaVO_4 (cit.⁵).

Asi nejhojnějším zástupcem ze skupiny fluoridů obsahujících REE je ytrofluorit. Nejedná se o samostatný minerál, ale pouze o varietu fluoritu bohatou na REE⁵.



Obr. 1: Monazit-(La), poloostrov Kola, Rusko
zorné pole 9×7 mm, photo & collection
Pavel M. Kartashov¹⁰

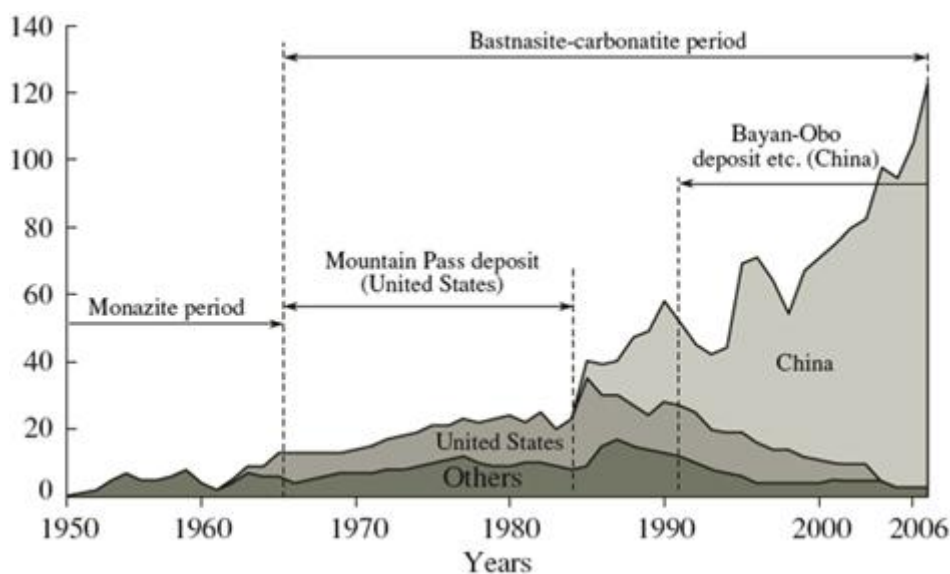


Obr. 2: Bastnäsit-(La), lokalita Cuasso al
Monte, Itálie, zorné pole 5×5 mm,
photo & collection S.Brøetto¹⁰

Nejvýznamnějšími zdroji lanthanu jsou monazit (Obr. 1) a bastnäsit (Obr. 2). Monazit se běžně objevuje v některých speciálních alkalických horninách (poloostrov Kola). Popsán

byl z greisenů, alpských žil, klastických sedimentů nebo některých skarnů¹¹. Pro svou hustotu i poměrnou stálost se hromadí v říčních i plážových sedimentech, z nichž je získáván pro svůj obsah vzácných zemin (Ce, La, Nd) a hlavně thoria¹². Z těchto sedimentů se také těží (jako tzv. „monazitové písky“)¹¹.

Největší zásoby REE na světě (přes 120 milionů tun rudy s průměrnou kovnatostí 6 %) v současné době představuje ložisko Bayan Obo (Bayun Obo) v provincii Vnitřní Mongolsko v Číně (Obr. 3). Hlavními nositeli REE jsou zde karbonáty, zejména bastnäsit a parisit, a fosfáty, monazit a apatit se zvýšeným obsahem REE¹³.



Obr. 3: Celosvětová produkce REE v kilotonách v rozmezí let 1950-2006 (cit.¹⁴)

Další oblasti výskytu monazitu-(La) jsou (Obr. 4): Austrálie (Western Australia, Mount Weld)¹⁵, Bolívie (Llallagua, Siglo Veinte Mine¹⁶, Francie (Ille-et-Villaine, L'Arion)¹⁷, Francie (Nozay, Abbaretz)¹⁰, Spolková republika Německo (Rankachtal, Grube Clara)¹⁸, Kazachstán (Žeskazgan, Kourand Massif)¹⁹, Madagaskar (Ambositra, Andakatana)²⁰, Rusko (Respublika Komi, Chudnoe)¹⁰, Rusko (poloostrov Kola, Lovozero)¹⁰, Jihoafrická republika (Pilansberg Complex, Lujavrite outcrop)²¹, Tanzanie (Olmani Cinder Cone, Peridotite xenoliths)²², Velká Británie (Cornwall, St Hillary, Penberthy Croft Mine)¹⁰, USA (Nevada, Lynn District, Goldstrike Mine)²³, USA (Severní Karolína, Brunsvill, Ray Mica Mine)¹⁰, USA (Wisconsin, Marathon Co., Nine Mile pluton a Stettin pluton)²⁴, Česká republika (Liberec, Severočeská uranová oblast)²⁵. Prvním popsáním monazitem v České republice byl monazit-(Ce), nalezený roku 1932 v Dolních Borech-Hatích v tzv. Kobylkově lomu²⁶.



Obr. 4: Oblasti výskytu monazitu-(La) (cit.¹⁰): 1-Ray Mica Mine, USA; 2-Siglo Veinte Mine, Bolívie; 3-Lovozero, Rusko; 4-Penberthy Croft Mine, Velká Británie; 5-Grube Clara, SRN; 6-Magnetite Prospect, Rakousko; 7-Ust' Biraya, Rusko; 8-Aris Quarries, Namibie; 9-Lujavrite outcrop, JAR; 10-Mount Weld, Austrálie

Další naleziště bastnäsitu-(La) (Obr. 5) se nachází v Austrálii (Yunta, Paratoo copper mine)²⁷, Spolkové republice Německo (Rankachtal, Grube Clara)^{28, 29}, Řecku (Agios Konstantinos – Kamariza, důl Christiana)³⁰, Malawi (Tundulu complex)³¹, Nigérii (Nasarawa, Odegi)³², Rusku (Východosibiřský region, Východní Sajan - Tuvinská republika, ložisko Belaya Zima¹⁹, Rusku (Kyštym, Mochalin Log)³³, Jihoafrické republice (Pilansberg Complex, Lujavrite outcrop)²¹, Jihokorejské republice (Joongwon-gun, ložisko Chungju), Švédsku (Riddarhyttan, Bastnäsfället), USA (Arkansas, Magnet Cove, Jones Mill Quarry), USA (Wisconsin, Waupaca Co., Keller Lake pegmatite)¹⁰.



Obr. 5: Oblasti výskytu bastäsitu-(La) (cit.¹⁰): 1-Jones Mill Quarry, USA; 2-Bastnäs, Švédsko; 3-Grube Clara, SRN; 4-Odegi, Nigérie; 5-Lujavrite outcrop, JAR; 6-Tundulu complex, Malawi; 7-Rare earth prospect, Madagaskar; 8-Paratoo copper mine, Austrálie

Lanthan se nikdy netěží samostatně, ale vždy s ostatními vzácnými zeminami. Světové zásoby všech lanthanoidů jsou min. 88 milionů tun směsných oxidů vzácných zemin, možné zdroje min. 150 milionů tun. Světová těžba oxidů vzácných zemin roste: 98,3 tis. t (2002), 99,1 tis. t (2003), 102,0 tis. t (2004) (cit.³⁴). Ceny oxidů REE, platné v roce 2003, uvádí tabulka I.

Tab. I: Cena vybraných oxidů REE v USD za kilogram (cit.⁴)

prvek	čistota oxidu [%]	cena za kg v US dollarech
Lanthan	99,5	12
Cer	99,5	18
Praseodym	99,5	30
Neodym	99,5	18
Samarium	99,9	58
Europium	99,9	1120
Gadolinium	99,9	55
Terbium	99,9	440
Dysprosium	99,5	90
Holmium	99,9	245
Erbium	99,9	135
Thulium	99,9	1950
Ytterbium	99,9	360
Lutecium	99,9	2400

2.2 Fyzikálně-chemické vlastnosti lanthanu

Lanthan je na čerstvě vyhlazených plochách stříbrobílý kujný³, tažný, ohebný kov, měkký tak, že se dá se ukrojit nožem³⁵ (Obr. 6). Snadno tvoří slitiny³. Jeví ostré absorpční pásy v ultrafialové, viditelné i infračervené oblasti spektra³⁶. Má liché protonové číslo (57), a tím i řadu izotopů². Dva přírodní izotopy: ¹³⁹La, který je stálý a v přírodě nejhojnější (99,91 %), a radioaktivní ¹³⁸La s poločasem rozpadu $1,02 \times 10^{11}$ let (cit.³⁷). Uměle bylo připraveno dalších 37 radioizotopů, nejstabilnější z nich jsou ¹³⁷La s poločasem rozpadu 60 000 let a ¹⁴⁰La s poločasem rozpadu 1,6781 dní. Ostatní syntetické radioizotopy mají poločas rozpadu méně než 24 h, většina z nich dokonce méně než 1 min (cit.³⁸).



Obr. 6: Lanthan¹

Elektronová konfigurace lanthanu je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1$. Má tedy celkem 57 elektronů v 6 vrstvách. V poslední, 6. vrstvě, má 3 valenční elektrony. Je silně elektropozitivní, stabilní elektronové konfigurace nabývá vždy odtržením 3 valenčních elektronů. Získává tak oxidační číslo +III (cit.⁶).

Přítomnost jednoho elektronu *d* se projevuje v některých vlastnostech typických pro kovy, např. vysoké teplotě tání a varu (elektron *d* má větší vliv na soudržnost atomů díky lokalizovanější vazbě v kovu zprostředkované elektrony *d*), vyššímu měrnému odporu (díky menší pohyblivosti elektronu *d*) (cit.²).

Lanthan je velmi reaktivní. Za běžných podmínek reaguje s uhlíkem, bórem, dusíkem, selenem, křemíkem, fosforem, sírou a halogeny², po mírném zahřátí asi na 240 °C s vodíkem³⁹. Na vzduchu rychle oxiduje, na jeho povrchu se vytváří ocelově modrá ochranná vrstva oxidu La_2O_3 , na vlhkém vzduchu se pozvolna mění v bílý hydroxid³. Lanthan reaguje s vodou za vývoje vodíku, pomalu za studena, rychle za horka nebo po jemném rozptýlení³⁹. Je to neušlechtilý kov, rozpouští se ve zředěných kyselinách za vývoje vodíku. Se silnými

kyselinami tvoří ve vodě rozpustné soli, se slabými, jako jsou HF, H₃PO₄, (COOH)₂, soli ve vodě těžko rozpustné². Fyzikálně-chemické vlastnosti lanthanu shrnuje tabulka II.

Tab. II: Fyzikálně-chemické vlastnosti lanthanu^{1,2}

Protonové číslo	57
Počet přírodních izotopů	2
Atomová hmotnost	138,905 5
Elektronová konfigurace	[₅₄ Xe] 5d ¹ 6s ²
Skupenství	pevné
Teplota tání	920 °C
Teplota varu	3 420°C
Elektronegativita (Pauling)	1,1
Hustota	6,17 g.cm ⁻³
Tvrdość (Mohsova stupnice)	2,5
Měrný elektrický odpor	57-80 μΩcm

2.3 Sloučeniny lanthanu

Přestože je lanthan prvním prvkem své přechodné řady, postrádá vlastnosti typické pro přechodné prvky. Chybí mu proměnlivé oxidační stavy a výrazná schopnost poskytovat s ligandy nejrůznější iontové sloučeniny².

Lanthan má ve sloučeninách vždy oxidační číslo +III, které prezentují převážně iontové sloučeniny. Chemie jeho vodných roztoků je dobře charakterizována². Poněvadž má lanthanitý kation elektronovou konfiguraci xenonu, jsou lanthanité soli vesměs bezbarvé a diamagnetické (tj. jako látky bez nepárového elektronu jsou velmi slabě vypuzovány z magnetického pole)⁶.

Oxid lanthanitý La₂O₃ je bílá pevná látka, kterou lze připravit přímým slučováním². Je bazický, dobře se rozpouští v kyselinách³; při styku s vodou se „hasí“ za sykotu a vývoje tepla podobně jako pálené vápno. Vzniklý hydroxid lanthanitý La(OH)₃ je bílá gelovitá látka silně bazického charakteru rozpustná ve vodě, v nadbytku NaOH ani NH₃ se nerozpouští^{2, 3, 6}. La(OH)₃ ze vzduchu dychtivě pohlcuje CO₂, z amonných solí uvolňuje amoniak³.

Bezbarvé soli lanthanitých kationtů jsou s výjimkou fluoridů, uhličitánů, fosforečnanů a šťavelanů ve vodě rozpustné, krystalují jako hydráty³⁹. Nejvhodněji lze připravit rozpouštěním hydroxidů nebo oxidů v příslušných kyselinách². Fluorid lanthanitý je ve vodě nerozpustný, čehož se využívá ke kvalitativnímu stanovení lanthanitých kationtů. Srážení

lanthanitých iontů pomocí šťavelanů lze použít ke kvantitativnímu stanovení La^{3+} gravimetricky³⁹. Omezeně rozpustný ve vodě je také síran lanthanitý, který obvykle tvoří nonahydrát $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Uhličitan lanthanitý $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se v přírodě vyskytuje jako minerál lanthanit³ (Obr. 7).



Obr. 7: Lanthanit¹⁰

Působením kyseliny octové na uhličitan či hydroxid lanthanitý lze získat zásaditý octan lanthanitý, který se jodem barví modře podobně jako škrob. Této reakce se používá ke kvalitativnímu průkazu lanthanu³.

Velmi běžné jsou i podvojně soli, nejdůležitější jsou podvojně dusičnany a sírany³⁹, např. $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Sloučeniny tohoto typu byly široce využívány při dělení lanthanoidů frakční krystalizací².

S některými nekovy tvoří lanthan sloučeniny, které svým složením neodpovídají obvyčejným valenčním sloučeninám, jsou spíše podobné sloučeninám intermetalickým, např. LaB_6 , LaSi_2 , LaS_2 , LaSe_2 (cit.³), LaI_2 , LaBr , La_7I_{11} aj. Např. reakce lanthanu s vodíkem vede ke vzniku vysoce vodivého materiálu, který se svým složením LaH_2 podobá nestechiometrickým kovovým hydridům přechodných prvků. Další absorpce vodíku vede ke ztrátě vodíku, reakce končí stechiometrickou sloučeninou LaH_3 (cit.²).

Komplexotvornost lanthanu není jeho výraznou vlastností, ale komplexy vytváří. Má v nich vysoké koordinační číslo (6-10), avšak stabilita těchto komplexních částic bývá malá⁶. Pevnost koordinačních vazeb lanthanu je díky jeho velkému iontovému poloměru a elektropozitivitě ze všech prvků III. B skupiny nejmenší (kovalentní příspěvek vazby je minimální).

Nejtypičtějším koordinačním číslem lanthanu je koordinační číslo 8. Ve vodných roztocích, kde není přítomen žádný ligand, který by se na lanthan přednostně vázal, je na La^{III} koordinováno 9 molekul vody. Ze všech donorových atomů lanthan nejčastěji koordinuje s kyslíkem, a to zvláště tehdy, je-li součástí chelátového ligandu. Vzniklé komplexy mají iontový charakter. Lanthan též tvoří komplexy s EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová)².

2.4 Výroba lanthanu

Lanthan se získává z nerostů obsahujících lanthanoidy (viz str. 8 až 12). Způsob jejich izolace závisí na druhu výchozí suroviny. Loužením těchto minerálů kyselinou chlorovodíkovou, sírovou nebo hydroxidem sodným vede ke vzniku směsi solí. Ty se pak oddělují pomocí iontoměničových chromatografických postupů, spolu s využitím selektivně vznikajících komplexů a extrakčních metod. Z takto získaných sloučenin lze po jejich převedení na fluorid lanthanitý² a redukci vápníkem při teplotě nad 1000 °C vyrobit lanthan v kovové formě³.

2.5 Použití lanthanu

Kovový lanthan se používá do slitin. Ocel nebo litina s obsahem malého množství lanthanu vykazuje vyšší tvárnost, kujnost a odolnost proti nárazu. Ve slitinách molybdenu snižuje přídavek lanthanu tvrdost a zvyšuje teplotní odolnost¹. Slitina Mischmetall (směs kovových lanthanoidů s obsahem přibližně 25 % La) se používá jako součást kamínků do zapalovačů². Lanthan tvoří houbovitě slitiny, které mají schopnost vázat vodík. Tyto slitiny jsou schopny skladovat až čtyřsetnásobný objem vodíku než je jejich vlastní objem a zase jej reverzibilně uvolnit³⁵. Slitiny lanthanu s hořčíkem se využívají v leteckém průmyslu⁴⁰.

Lanthan má vysokou afinitu ke kyslíku i dalším prvkům, proto se ve formě slitiny s dalšími lanthanoidy používá jako desulfurační a deoxidační přísada v hutnictví železa^{1, 6, 40}.

Lanthan patří mezi supravodivé materiály, neboť při nízkých teplotách (pod 40-60 K) klesne jeho elektrický odpor na nezměřitelnou („nulovou“) hodnotu. Používá se zejména pro výrobu magnetů. Lanthan je společně s dalšími lanthanoidy součástí magneticky tvrdých materiálů, které se používají tam, kde je potřeba vytvořit trvalé magnetické pole. Tyto materiály jsou ze všech magneticky tvrdých materiálů v současné době nejkvalitnější, zatím však brání masovému použití jejich cena. Používají se pro konstrukci náročných miniaturních zařízení jako elektromotorů, sluchátek a magnetických ložisek⁴¹.

Lanthan se používá při La-Ba datování stáří skal a hornin⁴². Katalyzátory s obsahem lanthanu se používají v petrochemii při krakování ropy a rozkladu dehtu^{1, 35, 43}. Příměs lanthanu chrání katalyzátor před zanášením uhlíkem⁴³. Elementární lanthan je také mezistupněm při přípravě svých sloučenin, jejichž aplikace v technice a vědě je stále rozsáhlejší⁶.

Nejpoužívanější sloučeninou je oxid lanthanitý, zejména ve sklářství a keramickém průmyslu⁶ (viz kapitola 2.7.2).

S některými oxidy tvoří La_2O_3 systém, který byl navržen pro použití namísto dražší platiny jako katalyzátor sloužící ke zneškodňování výfukových plynů automobilů². Oxid a borid lanthanitý se používá v elektronikách jako katoda s vysokou emisí elektronů³⁵. Lanthan-bromidový krystal dopovaný cerem $\text{LaBr}_3(\text{:Ce})$ se používá ve scintilačním detektoru, neboť po interakci s ionizujícím zářením vysílá množství fotonů viditelného světla, které lze zachytit fotokatodami fotonásobičů, s dostatečně krátkou dobou scintilace⁴⁴.

Do svařovacích wolframových elektrod se přidává La_2O_3 za účelem vylepšení vlastností svařovacího oblouku a odolnosti elektrod. La_2O_3 je zde náhradou za radioaktivní ThO_2 , navíc wolfram s přidávkem lanthanu vykazuje nejmenší opotřebení špičky elektrody a umožňuje svařování jak stejnosměrným tak střídavým proudem⁴⁵.

La_2O_3 je také složkou luminoforů, a to zeleně vyzařujících $d(\text{La,Ce,Tb})_2\text{O}_3 \cdot e\text{SiO}_2 \cdot f\text{P}_2\text{O}_5$ a $(\text{La,Ce,Tb})\text{PO}_4$, kde d , e , f , jsou stechiometrické koeficienty, a červeně vyzařujících, např. $(\text{La,Eu})_2\text{O}_3$ (cit.⁴⁶).

Brusné a leštící práškové materiály používané při výrobě optických součástí (přesné čočky, zrcadla teleskopů) obsahují často významný podíl sloučenin lanthanu¹.

La^{III} se používá v řadě analytických metod, např. ke kvantitativnímu fotometrickému stanovení fluoridů (reakce fluoridových aniontů s lanthanitými ionty v přítomnosti alizarinu), a při atomové absorpční spektrometrii jako spektrální iontový pufr k potlačení nežádoucích interferencí, vznikajících přítomností vysokých množství solí¹.

Uhličitan lanthanitý se používá v lékařství k léčbě hyperfosfatemie, neboť na sebe váže fosfát³⁵. Při větším poklesu renální funkce je nutné omezit absorpci v potravě přijatého fosforu tzv. vazači fosfátů. Jedná se o sloučeniny, které v gastrointestinálním traktu váží fosfáty do sloučenin nebo komplexů, které jsou nevstřebatelné, a odcházejí proto společně se stolicí. U nás nejsou vazače na bázi lanthanu zatím k dispozici, používají se v některých zemích Evropy a v USA. Podle prvních studií se jeví jako dobře snášená bezpečná alternativa kalciových vazačů fosfátů nevyvolávající hyperkalcemii a omezující vznik adynamické kostní nemoci. Preparát se nazývá *Fosrenol*.⁴⁷

Dusičnan lanthanitý se používá jako přísada do speciálních skel, úpravě vody a jako katalyzátor. Krystaly LaB_6 se používají jako termoionické elektronové emisní zdroje do skenovacích elektronových mikroskopů. Vyznačují se vysokým jasnem a dlouhou životností⁴⁸.

2.6 Stanovení lanthanu

Čtrnáct prvků, které v periodické tabulce následují po lanthanu, dostalo název lanthanoidy (dříve též lanthanidy či lanthanony), neboť je pro jejich chemii lanthan prototypem³⁹. Jejich vlastnosti jsou velmi podobné lanthanu, proto je obtížné je od sebe oddělit či rozpoznat.

Než byly objeveny iontoměničce, bylo dělení lanthanoidů velmi namáhavé. Jedinými užívanými technikami byly frakční krystalizace, frakční srážení a frakční rozklad³⁹. Využívalo se tvorby podvojných dusičnanů a síranů, omezené rozpustnosti síranů a podvojných síranů lanthanitých ve vodě² apod.

Ke stanovení lanthanu byla používána řada analytických metod:

- kvalitativní průkaz lanthanu působením kyseliny octové na uhličitan či hydroxid lanthanitý, vzniká zásaditý octan lanthanitý, který se jodem barví modře podobně jako jód³ (viz str. 15)
- titrace ferrokyanidem draselným⁴⁹, EDTA (cit.²)
- potenciometrická titrace šťavelanem amonným nebo sodným v prostředí 30 % ethanolu⁴⁹
- ampérometricky, po převedení na LaF₃, pomocí dvou polarizovaných elektrod při 0,05 V, používající FeCl₃ nebo ferrokyanid jako indikátor⁴⁹
- volumetrická titrace kyselinou citrónovou v přítomnosti arsenazo-p-NO₂ indikátoru⁵⁰
- konduktometrická titrace La^{III} chromanem draselným⁴⁹
- gravimetricky po vysrážení pomocí šťavelanů³⁹

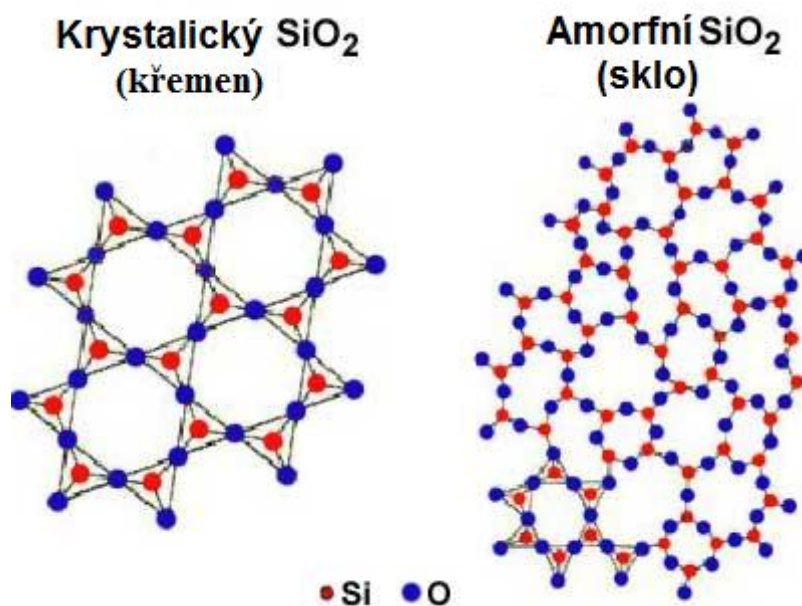
Objevení iontoměničů přineslo velkou změnu i ve stanovení lanthanu. Tato metoda využívá faktu, že i když je chování všech lanthanoidů téměř totožné, existují malé kvantitativní rozdíly, systematicky se měnící od La k Lu (postupný pokles velikosti iontů, pokles bazicity, a tím zesílení vazby ligandů; vzrůst poloměru hydratovaných iontů). Čím větší je hydratovaný kation, tím hůře se na katex váže. Proto vždy katexem prochází jako první nejtěžší z nich. Dělení založené na rozdílné afinitě hydratovaných kationtů k iontoměničce lze významně zlepšit použitím komplexotvorných činidel při vhodném pH. Je možno použít EDTA a řadu dalších hydroxo- nebo aminokarbonových kyselin. Trojmocné lanthanoidy lze extrahovat kyselinami fosforečnými nebo jejich estery³⁹.

Nejpoužívanějšími technikami pro stanovení lanthanu jsou nyní:

- XRF (rentgenová fluorescenční spektrometrie)^{51, 52, 53}
- ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)⁵⁴
- ICP-AES (atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)^{55, 56}
- AAS (atomová absorpční spektrometrie)^{57, 58}
- LC (kapalinová chromatografie)
 - spektrofotometrická detekce, postkolonová reakce s PAR (4-(2-pyridylazo)resorcinol) – detekce při 520 nm, Arsenazo-III [2,2'-(1,8-dihydroxy-3,6-disulphonaphthylene-2,7,bisazo)] – detekce při 658 nm (cit.⁵⁹), Arsenazo I (cit.⁶⁰)
 - UV detekce při 195 nm po reakci s EDTA (cit.⁶¹)

2.7 Sklo

Sklo je anorganická látka, vyrobená tavením vhodných surovin, která ochlazením taveniny přešla do stavu, jenž je nepřetržitým a plynulým pokračováním stavu kapalného, při němž viskozita dosáhla takové hodnoty, že se sklo prakticky chová jako látka pevná⁶². Viskozita taveniny se s klesající teplotou příliš rychle zvyšuje, pohyb molekul je stále obtížnější a pomalejší a za teploty, při níž by měla nastat krystalizace, už je viskozita taveniny tak velká, že zabraňuje molekulám zaujmout pozice v krystalové mřížce⁶³ (Obr. 8).



Obr. 8: Porovnání amorfní struktury skla s původní strukturou křemene⁶⁴

Látek, které lze převést do skelného stavu, je velké množství⁶⁵. Z chemického hlediska jde o³⁶:

- skla organická (např. polymethylmethakrylát)
- anorganická
 - tvořená pouze jedním prvkem (např. skelný selen)
 - neoxidová (chalkogenidová a halogenidová skla)
 - oxidová jednosložková (např. křemenné sklo)
 - oxidová mnohosložková (křemičitá, boritá, fosforečná, germaničitá skla)

Velká rozdílnost struktury i různorodá povaha chemických vazeb způsobují, že nelze přenášet závěry ze vztahů mezi vlastnostmi a chemickým složením z jedné skupiny skel na jinou, odlišného chemického typu³⁶. Proto se tato práce omezuje pouze na skla anorganická oxidová, zejména křemičitá, jejichž technickou výrobou se zabývá sklářský průmysl⁶⁵.

2.7.1 Složení a struktura skla

Sklářské suroviny bývají děleny podle jejich působení na sklo na^{66, 67}:

- sklotvorné (Tab. III)
 - mřížkotvorné, příp. síťotvorné (vnášejí do skla oxidy SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2)
 - síťobytné (vnášejí do skla oxidy Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , BeO)
 - taviva (vnášejí do skla oxidy K_2O , Na_2O , B_2O_3)
 - stabilizátory (vnášejí do skla oxidy CaO , MgO , BaO , ZnO , PbO)
- barviva (suroviny obsahující jeden nebo více oxidů těchto prvků: železa, manganu, chromu, kobaltu, niklu, mědi, uranu, titanu, selenu, kadmia, stříbra, zlata, síra, uhlíku, wolframu, vanadu, molybdenu, teluru, tantalu a některých vzácných zemin⁶⁸)
- odbarviva (síran sodný, oxid arsenitý a antimonitý společně s dusičnanem, oxid ceričitý, sloučeniny manganu, oxid nikelnatý, oxid neodymitý, sloučeniny selenu, oxid erbitý, oxid kobaltnatý⁶⁶)
- čeřiva (sířany, dusičnany ve spojení s oxidem antimonitým nebo arsenitým⁶⁹, oxid ceričitý, alkalické halogenidy⁶⁶)

- kaliva (zejména fosforečnany a fluoridy⁶⁹)
- urychlovače tavení (fluoridy, fluorokřemičitany, chloridy, sírany, sulfidy, voda⁶⁶, amonné soli, sloučeniny boru⁶⁹)

Směs surovin, ze kterých se taví sklo, se nazývá sklářský kmen. Kmen po přidání skleněných střepů se označuje jako sklářská vsázka⁷⁰.

Tab. III: Suroviny, jimiž se do skla vnášejí sklotvorné oxidy

Vnášený sklotvorný oxid	Suroviny
SiO ₂	sklářský písek ^{66, 67, 68, 69} živec ^{67, 69} pegmatit ⁶⁹ kaolin ^{67, 69} čedič ^{68, 69} horský křišťál ⁶⁶ žilný křemen ^{66, 68} křemenec ⁶⁶
B ₂ O ₃	borax ^{66, 67, 68, 69} kyselina boritá ^{67, 68, 69} rasorit ⁶⁶ tinkalkonit ⁶⁶ colemanit ⁶⁶ ulexit ⁶⁶ pandermit ⁶⁶
P ₂ O ₅	apatit ⁶⁶ trikalciemfosfát ^{66, 67} dikalciumfosfát ^{66, 67} superfosfát ⁶⁶ kostní moučka (kostní popel) ^{66, 67} kyselina ortofosforečná ^{68, 69} kyselina metafosforečná ^{68, 69} ortofosforečnan hlinitý ^{68, 69} metafosforečnan barnatý ⁶⁹
GeO ₂	čistý oxid germanicity ^{66, 68, 69}
Al ₂ O ₃	živec ^{66, 68, 69} pegmatit ^{68, 69} kaolin ^{66, 68, 69} znělec ^{66, 68, 69} čedič ^{66, 68, 69} žula ^{66, 68, 69} trachyt ^{66, 68, 69} nefelinické syenity ^{66, 68, 69} porfyr ^{68, 69} hydrát hlinitý ^{66, 68, 69} oxid hlinitý ^{66, 68} aplit ⁶⁶ vulkanický popel ^{66, 68}

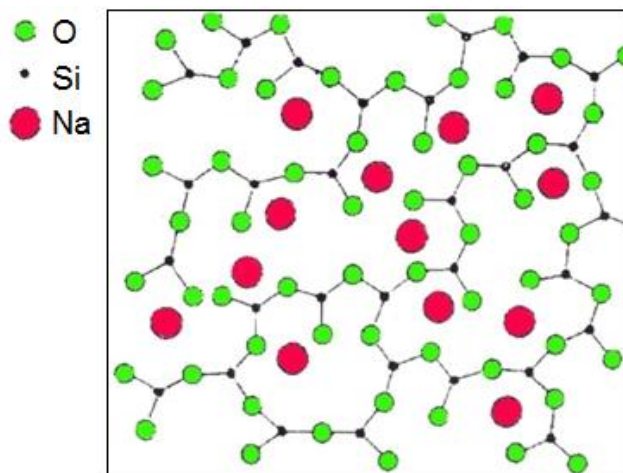
	<p> pemza^{66, 68} nosean⁶⁶ živcové odprašky⁶⁶ elektrárenské popílký⁶⁶ vysokopecní struska⁶⁶ andesit⁶⁸ obsidian⁶⁸ láva⁶⁸ lehkotavitelné hlíny⁶⁸ dusičnan hlinitý⁶⁸ síran hlinitý⁶⁸ hlinitan sodný⁶⁸ </p>
ZrO ₂	<p> baddeleyit^{66, 69} zirkon^{66, 68, 69} oxid zirkoničitý^{66, 68, 69} </p>
TiO ₂	<p> oxid titaničitý^{66, 68, 69} rutil⁶⁶ </p>
BeO	<p> oxid berylnatý^{66, 68, 69} uhličitan berylnatý^{66, 68, 69} </p>
Na ₂ O	<p> soda^{66, 67, 68, 69} síran sodný^{66, 67, 68, 69} borax⁶⁶ dusičnan sodný (ledek sodný, chilský)^{67, 68, 69} živec⁶⁷ fluorokřemičitan sodný⁶⁷ křemičitan sodný^{68, 69} kryolit⁶⁷ sůl kamenná (průmyslová sůl)^{67, 68, 69} hydroxid sodný⁶⁶ sodová struska⁶⁸ černý louh⁶⁸ </p>
K ₂ O	<p> potaš^{66, 67, 68, 69} dusičnan draselný (ledek draselný)^{66, 67, 68, 69} živec⁶⁷ chlorid draselný^{68, 69} síran draselný^{68, 69} bikarbonát draselný⁶⁶ hydroxid draselný⁶⁶ </p>
CaO	<p> vápeneč^{66, 67, 68, 69} dolomit^{66, 67, 68, 69} kazivec⁶⁷ pálené vápno^{68, 69} křída^{68, 69} dřevěný popel⁶⁶ sádra⁶⁶ sádrovec⁶⁶ </p>
MgO	<p> dolomit^{68, 67} uhličitan hořečnatý (magnezit)^{66, 67, 68, 69} </p>

	oxid hořečnatý (pálená magnezie) ^{66, 67, 68} dřevěný popel ⁶⁶ mastek ^{66, 68, 69} talek ^{68, 69}
BaO	uhličitan barnatý ^{66, 67, 68, 69} dusičnan barnatý ^{66, 67, 68, 69} síran barnatý ^{66, 68, 69} peroxid barya ⁶⁶ chlorečnan barnatý ⁶⁶ křemičitany barnaté ⁶⁸
ZnO	oxid zinečnatý technická ⁶⁸ zinková běloba ^{66, 67, 68, 69} lithopon ⁶⁶ bílá skalice ⁶⁶
PbO	suřík (minium) ^{66, 67, 68, 69} klejt ^{66, 67, 68, 69} dusičnan olovnatý ^{66, 68, 69} křemičitany olovnaté ⁶⁶ odprašky z filtrů kouřových spalin ⁶⁶ olovnatý písek ⁶⁸

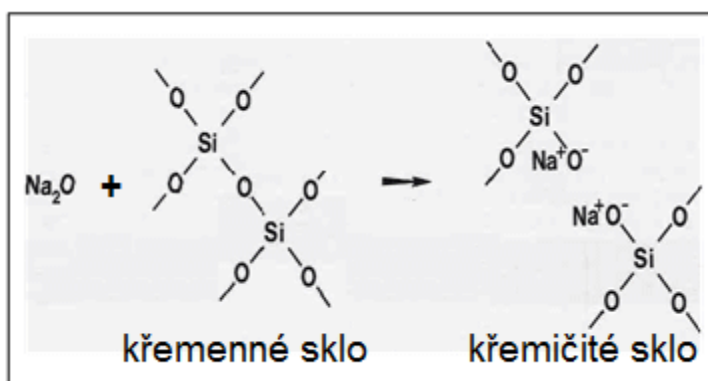
Mřížkotvorné oxidy, základní stavební kameny skla, jsou tvořiteli mřížky⁷⁰ (Obr. 8, struktura skla). U křemičitých skel je mřížkotvorným prvkem křemík. Do skla se vnáší nejčastěji v podobě sklářského písku (SiO_2). Většina technických skel obsahuje 50-80 hmotnostních procent oxidu křemičitého⁶⁹. Pevnost vazby Si-O je velmi vysoká, proto má SiO_2 velmi vysoký bod tání⁶⁶, taje při teplotě 1705 °C⁶⁹.

Běžné žárovzdorné materiály, ze kterých se zhotovují sklářské pece (šamot a dinas)⁷⁰, odolávají teplotám do 1600 °C, proto se ke sklářskému písku přidávají suroviny snižující teplotu tavení, tzv. taviva⁶⁹. Při tavení reaguje písek napřed s tavivou, za vzniku taveniny jednoduchých křemičitanů, v níž se v dalších fázích tavení rozpustí zbytek písku⁶⁶. Tím se zvýší i rychlost tvorby skla⁶⁹.

Přítomnost taviv ve skle má však velký vliv na jeho strukturu a vlastnosti⁷⁰. Zatímco v křemenném skle (jednosložkové sklo tvořené výhradně SiO_2) vystupuje křemík ve formě čtyřstěnu SiO_4 , kde uprostřed je Si a ve vrcholech čtyři atomy kyslíku, které svou druhou valencí tvoří můstky k dalším čtyřstěnům⁶⁶, v dvousložkovém (křemičitém) skle SiO_2 -tavivo nalézají ionty kovů (Na^+ , K^+ , Li^+ atd.) místo v dutinách mřížky (Obr. 9)⁶⁹. Do struktury skla se vkládají tím způsobem, že ve skelné mřížce přerušují kyslíkové můstky mezi atomy křemíku (tzv. můstkové kyslíky) a nahrazují je dvěma kyslíky nemůstkovými, které nezpevňují mřížku⁷⁰ (Obr. 10).



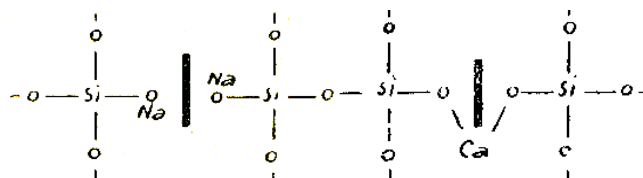
Obr. 9: Struktura dvojsložkového skla $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (cit.⁷¹)



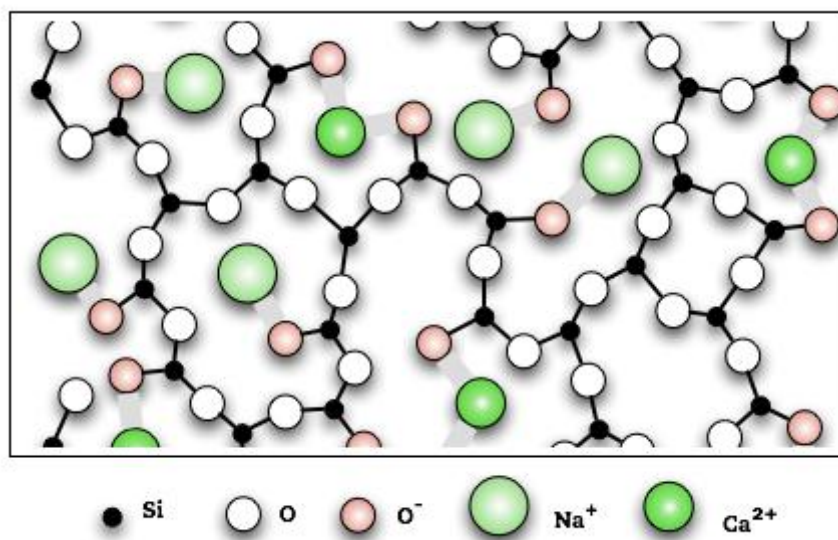
Obr. 10: Můstkový kyslík v křemenném a dva nemůstkové kyslíky v křemičitém skle⁷¹

Zvýšení obsahu alkálií ve sklovině působí příznivě nejen na rychlost tvorby skloviny snížením teploty tavení, ale také urychluje čerění. Navíc se zároveň snižuje počáteční teplota tvarování skloviny a tím se prodlužuje i interval zpracovatelnosti skla. Bohužel se také silně zvyšuje součinitel teplotní roztažnosti (tzn. snížení teplotní odolnosti), zvyšuje se elektrická vodivost a dielektrické ztráty⁶⁹. Dále se snižuje pevnost, tvrdost, pružnost, hustota a index lomu skla⁶⁶. Snižuje se chemická odolnost skla⁶⁹, neboť Na_2O i K_2O jsou ve skle vázány poměrně slabě, a proto mohou za vyšších teplot migrovat na povrch, případně při styku s vodou přejít do roztoku⁶⁶. Dvojsložková skla, vzniklá tavením oxidu křemičitého s alkalickými oxidy sodným nebo draselným za vzniku alkalických křemičitanů, jsou proto na vzduchu nestálá, snadno se hydrolyzují na kyselinu křemičitou a alkalické hydroxidy, které působením oxidu uhličitého přecházejí na uhličitany. Poněvadž se alkalické křemičitany ve vodě, zejména za tlaku, rozpouštějí, nazýváme je vodním sklem⁷⁰.

Aby se zabránilo rozpouštění skla ve vodě, přidává se do skla další složka, stabilizátor, který zpevňuje strukturu skla⁶⁶. Používají se k tomu zejména oxidy dvojmocných kovů, které spojí nemůstkové kyslíky, neboť kationt a aniont ve skle se vzájemně přitahují⁷⁰ (Obr. 11 a 12).



Obr. 11: Nemůstkové a můstkové kyslíky ve struktuře tříložkového skla $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ (cit.⁷⁰)

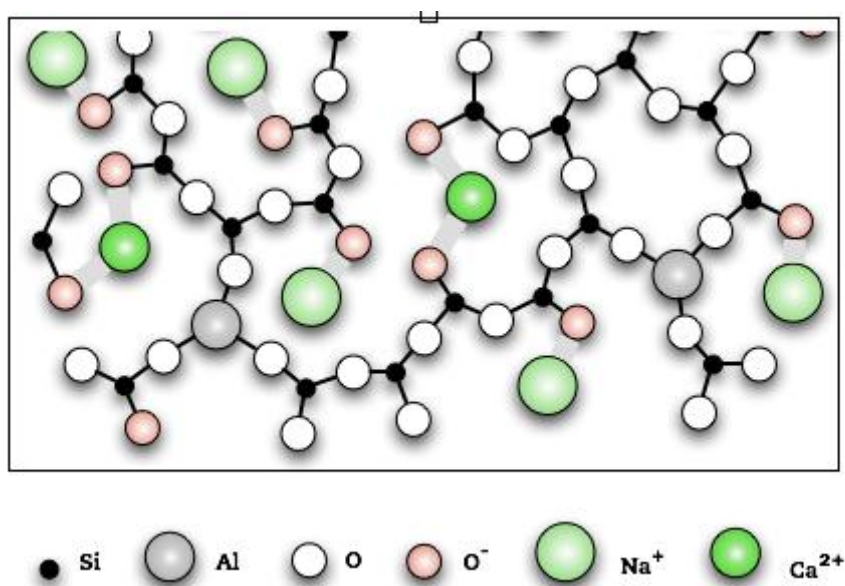


Obr. 12: Struktura tříložkového skla $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$. Můstkové kyslíky znázorněny bíle, nemůstkové růžově⁷²

Nesmíme si však představovat, že se nejdříve vytváří mřížka čtyřstěnnů a kationty vstupují do meziprostorů sekundárně. Při tuhnutí skloviny jsou naopak dutiny určovány velikostí kationtů, kolem kterých se seskupují křemíkové čtyřstěny. Čím větší je poloměr kationtu, tím větší počet kyslíků ho může obklopit. Počet kyslíků sdružených v dutině kolem kationtu nazýváme jeho koordinací. Křemík je ve skle vždy obklopen čtyřmi kyslíky, proto je jeho koordinační číslo 4. Některé kationty se však ve skle vyskytují v různé koordinaci. Změna v koordinaci se projevuje ve vlastnostech skla⁷³. Zpevnění struktury, vyvolané vstupem CaO do binární soustavy $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, má za následek především zmenšení výluhu jak vodou, tak kyselinami a alkalickými roztoky. Souběžně se zvyšuje hustota i index lomu, snižují se dielektrické ztráty a elektrická vodivost, zlepšují se mechanické vlastnosti a povrchové napětí³⁶.

Poslední skupinou prvků, které mají vliv na strukturu skla, jsou prvky, jež se účastní tvorby mřížky, avšak samy sklo netvoří⁷³. Bývají označovány jako intermediární či síťobytné prvky³⁶ (Obr. 13). Tyto prvky samy o sobě sklo netvoří, ale jsou schopny mřížkotvorné prvky v mřížce zastupovat a tím ji zpevňovat⁷⁰. Patří mezi ně hliník, titan, zirkonium, beryllium⁷³ a lanthan³⁶.

V některé literatuře bývají oxidy, které jsou schopny vytvořit oxidové jednosložkové sklo označovány termínem sklotvorné oxidy, zatímco oxidy dalších kationtů, které vzniklou mřížku modifikují, modifikátory⁷⁰.



Obr. 13: Síťobytný prvek hliník ve struktuře skla⁷²

Sklo se vyznačuje tím, že se snadno zabarvuje barvicími látkami⁶⁸. Barvením se způsobuje silnější pohlcování určité části viditelného spektra, než části jiné. Proto světlo, procházející takovým prostředím, nepůsobí na naše oko již bíle, nýbrž jako zbarvené, a to těmi paprsky, které nebyly zadrženy neboli filtrovány⁷⁰. Zbarvení skla se dosahuje různými látkami, a to v první řadě oxidy kovů, jejich solemi, sulfidy a často i elementárními prvky⁶⁸.

Barva skla závisí na:

- druhu barvicí přísady⁶⁸
- koncentraci barvicích prvků (závislost není obvykle lineární – malé obsahy působí větší změnu barvy než velké)⁶⁶
- vzájemném vlivu barviv⁶⁹

- tavicích podmínkách (časový průběh teploty, oxidační či redukční prostředí)⁶⁹
- složení základního skla^{66, 68}
- pozorování (tloušťce skla, druhu světla - umělé či přirozené)⁶⁶

Hlavní barvicí látky se dělí na⁶⁹:

- Barviva iontová, která jsou ve skle přítomna v podobě iontů. Zabarvení tohoto typu ve skle se dosahuje rozpuštěním oxidů nebo jiných sloučenin snadno rozložitelných teplem, především tzv. přechodných prvků (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni a Cu) a vzácných zemin.
- Barviva molekulární, jež jsou ve skle přítomna v podobě malých částic. Patří sem zejména síra, selen a jejich sloučeniny.
- Barviva koloidní vytvářejí při chlazení krystalické zárodky, které absorpcí světla způsobují charakteristické zbarvení skla. Jedná se o ušlechtilé kovy – zlato, stříbro a měď.

Řada barvicích prvků se může ve skle vyskytovat ve více oxidačních číslech. Každé oxidační číslo daného prvku je pak charakterizováno jinou barvou skla. Např. železo dvojmocné sklo prakticky vůbec nebarví. Železo trojmocné ve vyšší koordinaci barví sklo slabě žlutě, v nižší koordinaci hnědě. Zelenavě modrý odstín barvy, vzniklý barvicí schopností železa, lze vysvětlit tak, že železo přítomné ve skle v obou mocenstvích vytvoří intenzivně modrý komplex $Fe^{2+}-O-Fe^{3+}$ (cit.⁶⁸).

Většina surovin, zejména přírodních (písek, vápenec, dolomit, živec, kaolin), obsahuje příměsi barvicích oxidů (zejména CoO , NiO , Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , CuO , V_2O_5 , TiO_2). Proto nejstarší historická skla byla barevná. Výběrem nejčistších surovin a jejich úpravou se získalo slabě zeleně zbarvené lesní sklo (Obr. 14). Zelené zbarvení bylo způsobeno stopami železa⁶⁶. I velmi malé množství železa (0,005-0,010 % v závislosti na tloušťce výrobku⁶⁶) stačí k tomu, aby sklu udělilo zelenavou barvu⁶⁷. Proto se obsah železa u všech surovin sleduje. U některých surovin navíc i obsah chromu, vanadu a mědi⁶⁶.

Dalšími zdroji barvicích nečistot jsou vratné střepy, rozpuštěný žáromateriál a všechny železné povrchy, se kterými přicházejí suroviny do styku při přepravě, manipulaci, skladování a úpravě⁶⁶.

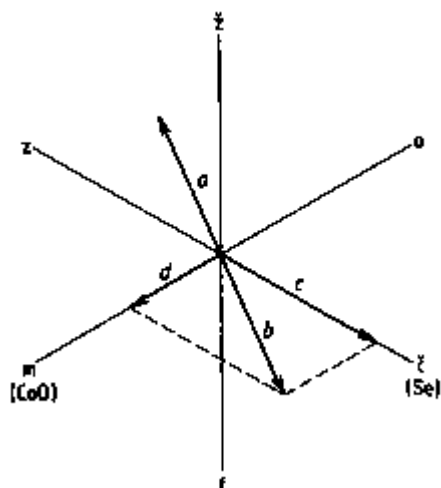


Obr. 14: Lesní sklo – historická replika⁷⁴

Teprve vynález odbarvování umožnil dosáhnout skla bezbarvého⁶⁶. Sklářské suroviny, kterých používáme k dosažení lepší bezbarvosti, lesku a průzračnosti bezbarvého skla, se nazývají odbarviva⁶⁸. Dobře odbarvené sklo je označeno jako křišťálové sklo⁶⁶. Odbarviva dělíme podle účinku do dvou skupin⁶⁸:

- chemická – mají za cíl dosáhnout co nejvyššího stupně oxidace železa, neboť přítomnost Fe^{2+} vyvolá 10-15× intenzivněji zbarvení než pouhá přítomnost Fe^{3+} . Jako chemická odbarviva působí síran sodný, oxid arsenitý a antimonitý společně s dusičnanem sodným nebo draselným, oxid ceričitý. Z těchto látek se za vysokých teplot okolo 1400 °C uvolňuje kyslík, který působí oxidaci železa⁶⁶.
- fyzikální – zbavuje sklo slabého žlutozeleného zbarvení, které má chemicky odbarvené sklo⁶⁶. Při fyzikálním odbarvování se sčítají nevídaná zbarvení skla, která chceme odstranit, s doplňkovou (komplementární) barvou odbarviva na neutrální šed⁶⁸. Doplňková barva k neodbarvenému žlutozelenému sklu je fialová (Obr. 15). Mezi fyzikální odbarviva patří sloučeniny manganu (MnO_2 či KMnO_4), oxid nikelnatý, oxid neodymitý a oxid erbitý, selen a jeho sloučeniny⁶⁶.

Obsah sloučenin železa ve skle musí být i přesto co nejnižší, aby výsledný podíl šedi byl co nejmenší a sklářské výrobky dobře prodejné⁶⁶.



a – vektor chemicky odbarveného skla (žluto-zelená barva)

b – vektor doplňkové barvy (fialová); $\vec{a} + \vec{b} = 0$

c – vektor barvy vyvolané Se (červená)

d - vektor barvy vyvolané CoO (modrá)

Ideální stav: $\vec{c} + \vec{d} = \vec{b}$

Obr. 15: Složení doplňkové barvy pomocí Se + CoO (cit.⁶⁶)

Čeřící suroviny jsou určeny nejen k čeření a homogenizaci skloviny, ale často i k urychlení tavících pochodů. Někdy působí i při odbarvování skloviny⁶⁸. Čeřením se označuje zbavování skla bublin, rozpuštěných plynů a nestejnorodostí. Čeření tedy podporuje homogenizaci skloviny. Čeřiva mají za úkol, aby po skončení vlastního tavení zvýšila tenzi plynů a tím aby plyny uvolnila. Plyny mohou buď difundovat do bublinek a nutit je k rychlému vzestupu, anebo vytvořit nové bublinky za účelem „promývání“. Předpokladem účinného čeření je co nejnižší viskozita skla, dosahovaná zvýšením teploty⁶⁹.

Jako čeřiva slouží hlavně sírany⁶⁸, které při vysokých teplotách uvolňují bublinky SO₂ a O₂, oxid arsenitý a antimonitý v kombinaci s ledky, při vysokých teplotách uvolňující bublinky kyslíku⁶⁹, oxid ceričitý, jenž také při čeřící teplotě uvolňuje O₂, a alkalické halogenidy, které jsou ve skle málo rozpustné a za vysokých teplot těkají⁶⁶.

Kalivý se ve sklářství rozumějí suroviny, které způsobují vlivem rozptylu světla neprůhlednost (zákal) skel. Rozptylu světla se dosahuje přítomností malých částic v základním skle. Zákaly mohou být způsobeny⁶⁹:

- krystalickými částicemi – látky s nízkou rozpustností ve sklovině, zejména fluoridy, které v ní vytvoří krystaly. Vzniká opálové sklo.
- vyloučením oddělené skelné fáze ve formě kapiček – při chladnutí skloviny dochází k oddělení kapénkovité fáze likvací ve formě emulze. Patří sem fosforečné, síranové a chloridové kalení. V průběhu chlazení nastává částečná (u fosforečných zákalů – vzniká opalín) nebo úplná krystalizace (síranové zákaly)
- bublinkami plynů, např. SO₂

Urychlovače tavení jsou suroviny, které v malém množství (asi 1 %) zrychlují tavení skla, a to tak, že urychlují reakce sklotvorných surovin. Nejčastěji se používají fluoridy (CaF_2 , NaF) či fluorokřemičitany (Na_2SiF_6 , kryolit), někdy též chloridy (NaCl), sírany, sulfidy (vysokopecní struska) a voda⁶⁶.

Barviva, odbarviva, čeřiva, kaliva a urychlovače tavení nejsou pro vznik skla nezbytné, pouze upravují vlastnosti skla. Proto bývají označovány jako pomocné suroviny. Jejich procentuální zastoupení ve sklářském kmeni je v porovnání se surovinami hlavními, sklotvornými, mnohem menší⁷⁰.

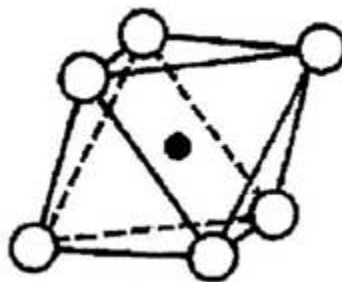
2.7.2 Skla s obsahem lanthanu

Ve sklářství bývá lanthan, stejně jako skandium a ytrium, díky velice podobným chemickým i fyzikálním vlastnostem, řazen do jedné širší skupiny společně s lanthanoidy, nazývané vzácné zeminy³⁶. Už mnoho generací sklářů používá oxidy vzácných zemin k barvení křemičitých skel⁷⁵.

Skla s malým až středním obsahem oxidů vzácných zemin mají jedinečné optické i magnetické vlastnosti. Proto se využívají na lasery, senzory, nejrůznější technická skla odolná vůči záření⁷⁶.

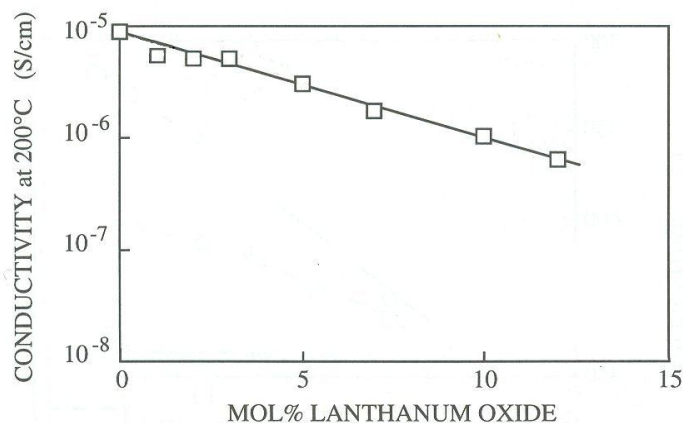
Skla s vysokým obsahem oxidů vzácných zemin (> 20 %) slouží k výrobě optických rotátorů založených na Faradayově jevu (po vložení do magnetického pole vykazují optickou aktivitu – mají odlišný index lomu pro pravotočivou a levotočivou složku světla) a jiných optických přístrojů⁷⁷, zdrojů pro přímé ozařování nádorů některých orgánů⁷⁸, vysokoteplotní zátavová skla pro spojování kovu a keramiky (odolávající i teplotám nad 900 °C) a mnoha dalších zařízení, vyžadujících sklo s malou elektrickou vodivostí, vysokou chemickou odolností, mechanickou tvrdostí a nízkou propustností plynů⁷⁷.

Oxid lanthanitý je jedním z nejvíce využívaných oxidů vzácných zemin, neboť je ve srovnání s ostatními oxidy vzácných zemin relativně levný⁷⁶ (Tab. I str. 12). Do skla se vnáší v podobě La_2O_3 (cit.⁶⁸), což je bílý prášek, na vzduchu pohlcující vodu a CO_2 . Proto se dodává v zatavených obalech, a to v čistotě 98 až 99,999 %. Je nerozpustný ve vodě, hustota činí $6,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, bod tání 2250 °C. Dodává se v zrnitosti pod 0,2 mm nebo 2 až 7 μm (dle způsobu výroby). Do skla se přidává v množství až 40 % (cit.⁶⁶).



Obr. 16: Oktaedrická koordinace lanthanu (černě) s šesti kyslíky (bíle)⁷⁹

Oxid lanthanitý se ve skle chová jako modifikátor⁷⁶, což znamená, že pozměňuje skelnou mřížku vytvořenou mřížkotvornými oxidy, nejčastěji SiO_2 (cit.⁷⁶) či B_2O_3 (cit.⁷⁷). Nahrazení oxidu křemičitého oxidem lanthanitým ve skle o složení $20\text{Na}_2\text{O}-x\text{La}_2\text{O}_3-(80-x)\text{SiO}_2$ vede ke zvýšení počtu nemůstkových kyslíků, přičemž každý La^{3+} vytvoří tři nemůstkové kyslíky⁸⁰. To je však v rozporu se zjištěním, že oxid lanthanitý zvyšuje transformační teplotu skla (viz str. 32), protože zvýšení počtu nemůstkových kyslíků by mělo vést ke snížení této teploty. Výsledky Ramanovy spektroskopie stejného skla poukazují na to, že La^{3+} se ve skle vyskytuje v oktaedrické koordinaci se šesti kyslíky (Obr. 16), a tak potřebuje tři sodíky ke kompenzaci náboje a tím naopak koncentraci nemůstkových kyslíků ve skle snižuje⁸¹. Tomu odpovídá i fakt, že vodivost sodného lanthanito-křemičitého skla se vzrůstajícím obsahem La_2O_3 klesá (Obr. 17). Vedení elektrického proudu ve skle je zprostředkováno migrujícími ionty alkalických kovů a oxid lanthanitý znesnadňuje pohyb těchto iontů z místa na místo⁸⁰.

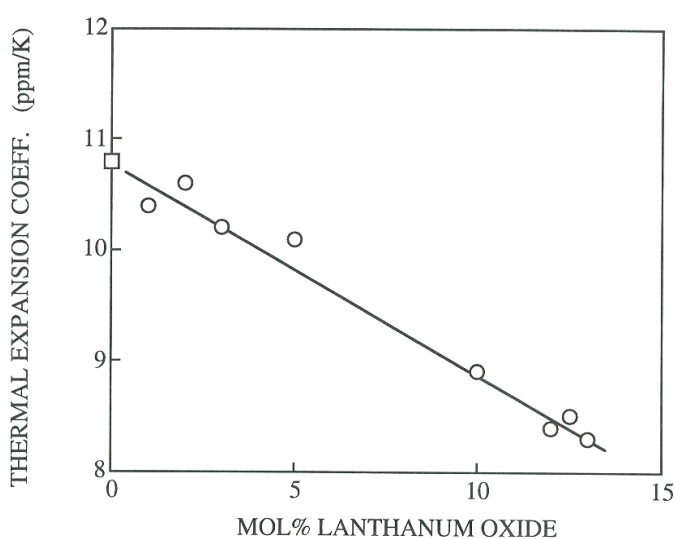


Obr. 17: Závislost izotermální elektrické vodivosti sodného lanthanito-křemičitého skla s konstantním obsahem Na_2O (25 molárních procent) na obsahu La_2O_3 (cit.⁷⁶)

Oxid lanthanitý proto zlepšuje chemickou odolnost. Ve skle se chová podobně jako síťobytný hliník, se kterým má stejné oxidační číslo³⁶. Technicky se toho využívá ke

zvýšení chemické stability skleněných elektrod⁸². Stabilita elektrodových skel se zvyšuje trojmocnými prvky, proto Al^{3+} a La^{3+} vyvolávají obdobný stabilizující efekt. Jelikož je pevnost vazby La-O ve srovnání s Al-O poloviční, je lanthan pro skleněné elektrody výhodnější, neboť neruší výměnu iontů (Elektrodová skla jsou bohatá na alkálie, ve styku s vodnými roztoky dochází na jejich povrchu k iontové výměně. Sodíkové ionty jdou ze skla do roztoku a vodíkové nastupují na jejich místo, aby nebyla porušena elektroneutralita.)³⁶.

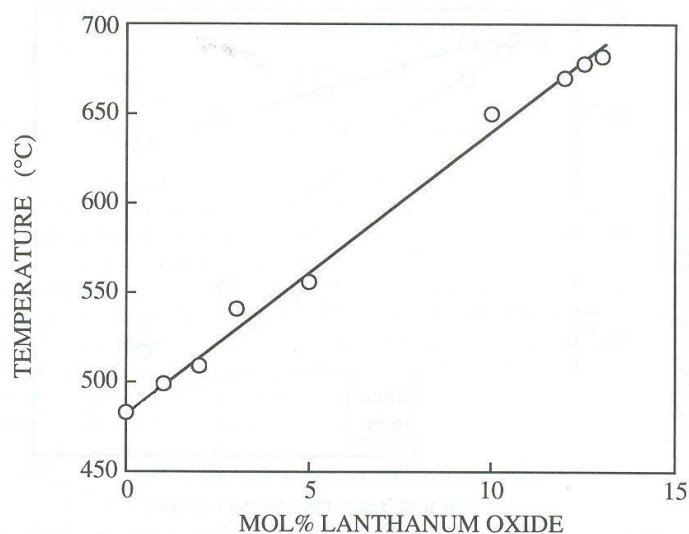
Oxid lanthanitý zlepšuje také teplotní odolnost skla³⁶. Nahradíme-li v sodném lanthanito-křemičitém skle oxid sodný oxidem lanthanitým, dojde k výraznému snížení koeficientu délkové teplotní roztažnosti⁷⁶ (Obr. 18).



Obr. 18: Závislost koeficientu délkové teplotní roztažnosti sodného lanthanito-křemičitého skla na obsahu oxidu lanthanitého, při konstantním obsahu 75 molárních procent SiO_2 (cit.⁷⁶)

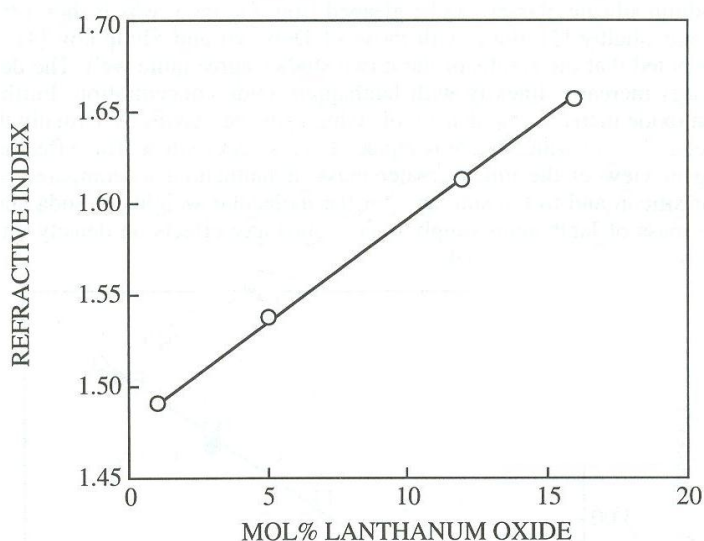
Oxid lanthanitý zvyšuje i dilatometrickou transformační teplotu⁷⁶ (Obr. 19). Jedná se o teplotu, při které sklo přechází z elasticky křehké pevné látky do viskózního stavu. Dilatometrická transformační teplota se uplatňuje při určování chladících postupů a při odhadování horní teplotní hranice použitelnosti skleněných výrobků⁸³.

Lanthan, stejně jako všechny přechodné prvky vyskytující se ve skle v jediném, a to nejvyšším, oxidačním stupni, sám nemá schopnost iontově barvit skla³⁶. Společně s neodymem a praseodymem však dává vzniknout různým odstínům lososové a růžové, u kterých se projevuje dvoubarevnost, způsobená rozdílným druhem osvětlení (přirozené vs. umělé osvětlení)⁷⁰.



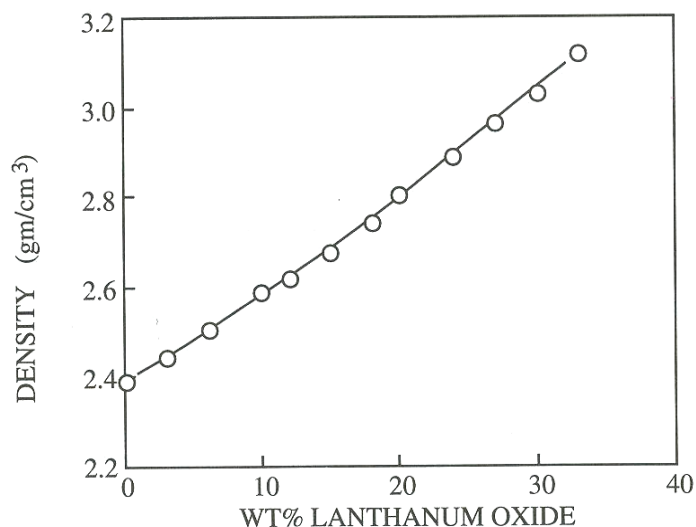
Obr. 19: Závislost dilatimetrické transformační teploty sodného lanthanito-křemičitého skla s konstantním obsahem SiO₂ (75 %) na obsahu La₂O₃ (cit.⁷⁶)

Oxid lanthanitý zvyšuje brilanci křišťálových skel⁶⁵. Oxid lanthanitý má tedy vliv na optické vlastnosti: zvyšuje index lomu (Obr. 20), aniž zvyšuje disperzi či chromatickou vadu³⁶. Sklo s obsahem La₂O₃ má proto vysoký index lomu a nízký světelný rozptyl, používá se často na výrobu optických skel, do objektivů filmových kamer nebo dalekohledů⁴⁰. Vliv lanthanu na index lomu je způsoben jeho vysokou polarizovatelností. Účinkem elektrického pole nebo elektromagnetických vln světelných paprsků se jádro atomu lanthanu posouvá opačným směrem než jeho obal³⁶.



Obr. 20: Vliv obsahu La₂O₃ na index lomu sodného lanthanito-křemičitého skla při konstantním obsahu sody (12 mol %) (cit.⁷⁶)

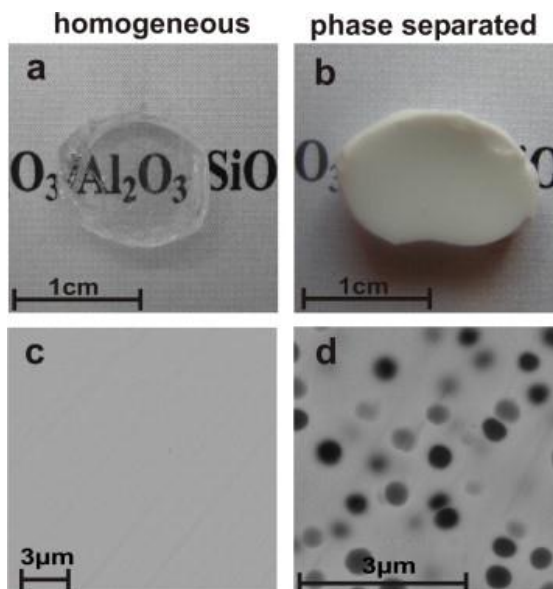
Oxid lanthanitý výrazně zvyšuje hustotu skla³⁶. Je to způsobeno tím, že oxid lanthanitý má ve srovnání s oxidem sodným ($61,98 \text{ g.mol}^{-1}$) a oxidem křemičitým ($60,09 \text{ g.mol}^{-1}$) mnohem vyšší molární hmotnost ($325,82 \text{ g.mol}^{-1}$). Proto je hustota sodných lanthanito-křemičitých skel přímo úměrná obsahu oxidu lanthanitého (Obr. 21)⁷⁶.



Obr. 21: Závislost hustoty sodného lanthanito-křemičitého skla na obsahu oxidu lanthanitého, vyjádřenému hmotnostním zlomkem (cit.⁷⁶)

Oxid lanthanitý má výrazný vliv na sklotvornost⁸⁰, což je schopnost přecházet do skelného stavu. Vneseme-li do jednosložkového křemenného skla, tvořeného pouze SiO_2 , cizí kationt, má tento kationt snahu se stejně jako Si^{4+} koordinačně obklopit kyslíky tak, jak sklovina postupně tuhne a polymerizuje se. Protože přitažlivé síly u Si-O jsou silnější než u kteréhokoli jiného kationtu, je patrné, že základní charakter struktury skla je udáván čtyřstěny křemíku, zvláště, jde-li o slabý kationt (např. K^+ , Na^+ , Li^+). Proto skla se slabými kationty nemají sklon k rozdělení na fáze. Vneseme-li do skla silnější kationt než K^+ , Na^+ , Li^+ (např. Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}), při chladnutí skla nastane boj o kyslík. Není totiž možné, aby se kyslíky koordinovaly současně kolem Si^{4+} i Ca^{2+} . V takovém případě dojde k rozdělení skloviny na dvě nemísitelné tekuté fáze⁷³. Lanthan je pevností vazby ke kyslíku nejbližší hořčíku, proto je fázová separace u skel s vysokým obsahem La_2O_3 častá (Obr. 22). Naopak v malém množství snižuje oxid lanthanitý sklon k odskelnění³⁶.

Oxid lanthanitý také výrazně podporuje tavitelnost, což zřejmě souvisí s jeho silně bazickým charakterem³⁶.



Obr. 22: Fotografie (a, b) a snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (c, d) homogenního (levý sloupec) a fázově separovaného (pravý sloupec) lanthanito-hlinito-křemičitého skla⁸⁴

2.7.3 Rozklad skla

Sklo patří mezi látky chemicky velmi odolné³⁶, proto je nelze připravit k chemickému rozboru pouhým rozpuštěním ve vodě. U naprosté většiny skel je nezbytný chemický zásah spojený s přeměnou složení vzorku, nazývaný rozklad⁸³.

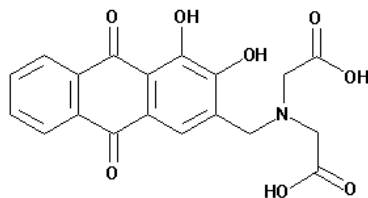
Rozklad skla se nejčastěji provádí kyselinou fluorovodíkovou, protože fluoridové ionty mají velkou afinitu ke křemíku, tvoří s ním za teploty laboratoře kyselinu hexafluorokřemičitou, která za zvýšené teploty disociuje na fluorid křemičitý a kyselinu fluorovodíkovou. Obě složky vzniklé reakcí těkají při zahřívání z reakční směsi. Spolu s nimi těkají také některé lehce těkavé fluoridy (např. BF_3 , AsF_3 , SeF_4). Ostatní kationty tvoří jednoduché nebo komplexní fluoridy⁸³.

Fluoridové anionty stíní reakce některých stanovovaných složek⁸⁵, proto se fluoridy vytěsňují odkouřením se silnými minerálními kyselinami s co nejvyšším bodem varu, jako je kyselina sírová a kyselina chloristá. Kyselina chloristá má výhodu v tom, že její soli jsou ve vodě rozpustné, avšak pro rozklad některých komplexních fluoridů je nutné provést odkouření několikanásobně⁸³.

Rozklady s kyselinou fluorovodíkovou a dalšími silnými kyselinami se provádějí obvykle v platinových miskách⁸³.

2.8 Alizarinkomplexon

Alizarinkomplexon (kyselina 1,2-dihydroxy-anthrachinon-3-methylamin-N,N-dioctová; ALK, H₄L) (Obr. 23) je chelatační činidlo, které tvoří s řadou prvků, zejména s ionty kovů, barevné komplexy, vhodné pro jejich spektrofotometrická stanovení^{86, 87, 88, 89}.

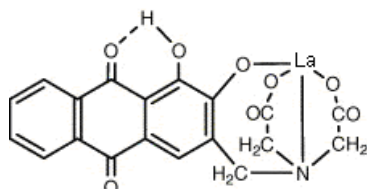


Obr. 23: Alizarinkomplexon⁹⁰

S lanthanem reaguje alizarinkomplexon dle rovnice:

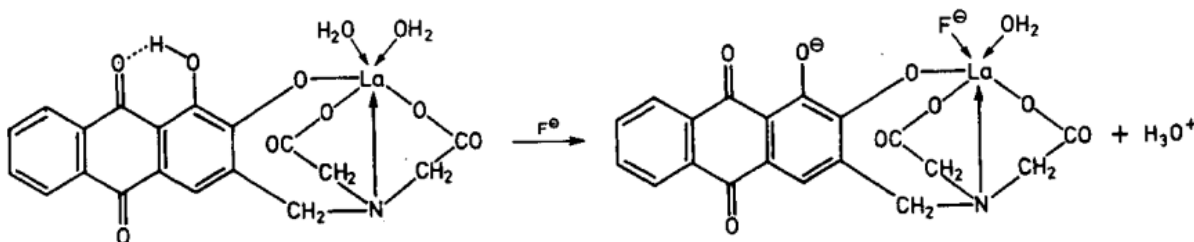


Jelikož se jedná o rovnovážnou reakci, její průběh závisí na pH, při kterém probíhá, a koncentraci ALK, resp. La. Nadbytek lanthanu vyvolává precipitaci komplexu, proto je ALK přidáván v mírném nadbytku⁹¹. Vzniklý komplex LaHL (Obr. 24) reaguje s fluoridovým aniontem, reakce je provázena charakteristickou změnou barvy z červené na modrou⁹². Tato reakce představuje selektivní a specifickou metodu pro spektrofotometrické stanovení fluoridů^{93, 94}.



Obr. 24: LaHL komplex⁸⁶

Vznik směsného ligandového komplexu LaLF je znázorněn následujícím reakčním schématem⁹⁵:



Dochází k nahrazení jedné z molekul vody fluoridovým aniontem, které vyvolá disociaci posledního protonu na ALK a tím i změnu barvy. Reakce závisí na pH roztoku, při pH 4 dochází k ustavení rovnováhy po 30 min, zatímco při pH 5,5 po 2 h. Optimální pH pro tuto reakci je okolo 4,3. Při nižším pH dochází k disociaci komplexu, při vyšším pH komplex s F^- nereaguje⁹¹. Schopnost tvořit ternární komplexy s fluorem a ALK má kromě lanthanu také cer⁸⁷ a jiné prvky vzácných zemin⁹¹.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie, přístroje a pomůcky

3.1.1 Přístroje a pomůcky

Při analýze používáme tyto přístroje a pomůcky:

- 3.1.1.1 Alugram RP-18 W/UV₂₅₄ (MACHEREY-NAGEL)
- 3.1.1.2 Aparatura pro filtraci za normálního tlaku
- 3.1.1.3 Destilátor Kavalier IDSE 10 Z
- 3.1.1.4 Diamantový nůž k řezání skla
- 3.1.1.5 Digestoř
- 3.1.1.6 Igelitový pytel
- 3.1.1.7 Kladivo
- 3.1.1.8 Mlýnek na sklo KM1 (MLW)
- 3.1.1.9 Noviny
- 3.1.1.10 pH-metr HANNA pH 301 (HANNA INSTRUMENTS)
- 3.1.1.11 Plastové a skleněné chemické nádobí, teflonová miska, keramické kelímky
- 3.1.1.12 Platinové misky, kleště s platinovými hroty
- 3.1.1.13 Reverzní osmóza (SG-Wasseraufbereitung und Regenerierer-Station GmbH Hamburg-Barsbüttel, typ Ultraclear)
- 3.1.1.14 Skleněné a automatické pipety
- 3.1.1.15 Spektrofotometr Helios Epsilon (ThermoSpectronics), rozsah vlnových délek 235-1100 nm, mřížka 1200 vrypů/mm
- 3.1.1.16 Sušárna EcoCell (BMT a.s.)
- 3.1.1.17 Topná deska s regulátorem JRT-350 (0-999°C) (ALTEC)

3.1.2 Chemikálie

- 3.1.2.1 Aceton, p.a. (PENTA)
- 3.1.2.2 Alizarin-3-methyliminodiacetic acid, p.a., for determination fluorine (FLUKA)
- 3.1.2.3 Demineralizovaná voda (0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$)
- 3.1.2.4 Erbium (III) nitrate pentahydrate (99,9 %) (Aldrich Chemistry)
- 3.1.2.5 Ethylalkohol absolutní, p.a. (PENTA)
- 3.1.2.6 Fluorid sodný, p.a. (PENTA)
- 3.1.2.7 Hydroxid sodný, p.a. (PENTA)
- 3.1.2.8 Kyselina fluorovodíková, p.a. (38-40 %) (PENTA)
- 3.1.2.9 Kyselina chloristá, p.a. (65 %) (PENTA)
- 3.1.2.10 Kyselina chlorovodíková, p.a. (35 %) (PENTA)
- 3.1.2.11 Kyselina octová ledová, p.a. (99,8 %) (PENTA)
- 3.1.2.12 Lanthanum nitrate hexahydrate, puriss. p.a. (FLUKA)
- 3.1.2.13 Neodymium (III) nitrate hexahydrate (99,9 %) (Aldrich Chemistry)
- 3.1.2.14 Octan sodný trihydrát, p.a. (PENTA)
- 3.1.2.15 Single-element antimonium standard $1000 \pm 3 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ Sb in 4 % HNO_3 + 0,1 % HF (CPI INTERNATIONAL)
- 3.1.2.16 Single-element calcium standard $1000 \pm 3 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ Ca in 2 % HNO_3 (CPI INTERNATIONAL)
- 3.1.2.17 Single-element cobalt standard $1000 \pm 3 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ Co in 2 % HNO_3 (CPI INTERNATIONAL)
- 3.1.2.18 Single-element iron standard $1000 \pm 3 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ Fe in 2 % HNO_3 (CPI INTERNATIONAL)
- 3.1.2.19 Single-element selenium standard $1000 \pm 3 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ Se in 2 % HNO_3 (CPI INTERNATIONAL)
- 3.1.2.20 Single-element strontium standard $1000 \pm 3 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ Sr in 2 % HNO_3 (CPI INTERNATIONAL)
- 3.1.2.21 Single-element zinc standard $1000 \pm 3 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ Zn in 2 % HNO_3 (CPI INTERNATIONAL)
- 3.1.2.22 Síran sodný dekahydrát, p.a. (LACHEMA)

3.1.2.23 Standardy pro pH-metr:

3.1.2.23.1 PENTANAL pH 4 ftalátový (PENTA)

3.1.2.23.2 PENTANAL pH 7 fosfátový (PENTA)

3.1.2.23.3 PENTANAL pH 9 borátový (PENTA)

3.2 Příprava roztoků

Reakce alizarinkomplexonu jsou velice citlivé na přítomnost CO_2 , proto k přípravě roztoků používáme výhradně čerstvě připravenou demineralizovanou vodu (dále jen DEMI), s vodivostí $0,05 \mu\text{S}$ a nižší.

3.2.1 10 % Na_2SO_4

Do kádinky navážíme 1 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, přilijeme 9 ml DEMI, mícháme až do rozpuštění.

3.2.2 Zásobní roztok NaOH, prostý uhličitánů

Na hodinové sklo navážíme 40,8 g NaOH, nad výlevkou dobře opláchneme DEMI, aby se z povrchu pecek NaOH smyl nashromážděný Na_2CO_3 , který tam vzniká díky působení vzdušné vlhkosti a CO_2 .

Omyté pecky NaOH co nejrychleji vhodíme do kádinky, přilijeme 60 ml DEMI, zahřejeme na topné desce vyhřáté na 100°C , mícháme, dokud se NaOH rozpouští.

Odstavíme z topné desky, po mírném vychladnutí po kapkách přidáváme 10 % Na_2SO_4 (viz 3.2.1), dokud vzniká sraženina Na_2CO_3 , čímž z roztoku odstraníme poslední stopy uhličitánů.

Sraženinu necháme usadit, roztok dekantujeme do uzavíratelné plastové lahvičky, sraženinu s případnými zbytky nerozpuštěného NaOH odstraníme.

3.2.3 Pracovní roztok NaOH (cca $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$)

Do 200 ml odměrné baňky napipetujeme 1,2 ml zásobního roztoku NaOH (viz 3.2.2), doplníme DEMI po rysku, promícháme. Roztok připravujeme vždy čerstvý.

3.2.4 HCl (cca 1 mol.l⁻¹)

Do 100 ml odměrné baňky napipetujeme 6,5 ml koncentrované HCl, doplníme DEMI po rysku, promícháme.

3.2.5 Alizarinkomplexon (0,0005 mol.l⁻¹)

Na analytických vahách navážíme 0,1930 g alizarinkomplexonu, převedeme do 250 ml kádinky, rozpustíme v trošce DEMI s přidavkem minimálního množství pracovního roztoku NaOH (viz 3.2.3), neboť samotnou DEMI se alizarinkomplexon nesmáčí.

Pomocí roztoku HCl (viz 3.2.4) upravíme pH na 5,0, převedeme do 500 ml odměrné baňky, doplníme DEMI po rysku, promícháme. Uchováváme v temnu v lednici (2-8 °C).

3.2.6 Octanový pufr (pH 4,3)

Navážíme 52,5 g CH₃COONa.3H₂O, převedeme do 400 ml kádinky, rozpustíme v DEMI (rozpuštění probíhá endotermicky, lze je podpořit mírným zahřátím na topné desce zahřáté na 100 °C).

V digestoři pozvolna přidáme 50 ml koncentrované kyseliny octové, převedeme do 500 ml odměrné baňky, doplníme DEMI po rysku, promícháme.

3.2.7 Zásobní roztok NaF (1 mg F / 1 ml)

Při manipulaci s NaF i jeho roztoky vždy používáme rukavice! Na teflonovou mističku odvážíme přibližně 0,65 g NaF, na 24 h ji umístíme do sušárny vyhřáté na 110 °C (Sušárnu je nutné náležitě označit a zabránit nežádoucí manipulaci, jedná se o látku třídy T!).

Navážíme 0,5526 g vysušeného NaF, převedeme do 100 ml plastové kádinky, mícháme do rozpuštění. Převedeme do 250 ml plastové odměrné baňky, doplníme DEMI po rysku, promícháme.

3.2.8 Pracovní roztok NaF (7,5 µg F / 1 ml)

Pracovní roztok NaF připravujeme vždy čerstvý. Těsně před použitím napipetujeme plastovou pipetou 1,5 ml zásobního roztoku NaF (viz 3.2.7) do 200 ml odměrné baňky, doplníme DEMI po rysku, promícháme.

3.2.9 Činidlo

Činidlo vždy připravujeme bezprostředně před použitím. Do 500 ml odměrné baňky postupně přidáme 100 ml pracovního roztoku NaF (viz 3.2.8), 100 ml roztoku alizarinkomplexonu (viz 3.2.5), 50 ml octanového pufru (viz 3.2.6), doplníme acetonem po rysku, promícháme. Při promíchávání se uvolňuje velké množství bublin, dojde k objemové kontrakci. Pak znova doplníme po rysku a promícháme.

3.2.10 Standardní roztok $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (100 μg La / 1 ml)

Nejprve si připravíme zásobní roztok (5 mg La / 1ml): navážíme 1,55816 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, převedeme do 100 ml kádinky, rozpustíme v DEMI, převedeme do 100 ml odměrné baňky, doplníme DEMI po rysku, promícháme.

10 ml tohoto zásobního roztoku napipetujeme do 500 ml odměrné baňky, doplníme DEMI po rysku, promícháme. Takto získáme standardní roztok o koncentraci 100 μg La / 1 ml.

3.3 Příprava a rozklad vzorku

Vzorek skla rozložíme pomocí HF a HClO_4 . K rozkladu připravíme minimálně dva práškové vzorky, v každé rozkladné sérii vzorků minimálně jeden slepý pokus (blank vzorku). Připravujeme-li jeden vzorek skla, postupujeme takto:

- 1) Sklo řádně omyjeme DEMI, vysušíme v sušárně (105 °C), nařežeme a v igelitovém pytli pomocí kladiva roztlučeme na menší kousky.
- 2) Přibližně 30 min drtíme a meleme v achátovém mlýnku na prášek o velikosti částic s průměrem menším než 100 μm .
- 3) Do 2 platinových kelímků navážíme 0,10000 g skla, třetí kelímek ponecháme prázdný.
- 4) Skelný prášek v kelímku ovlhčíme malým množstvím DEMI. DEMI lijeme na stěnu kelímku, pak kelímek nakláníme tak, aby se DEMI opatrně přelila přes skelný prášek. Stejný objem DEMI nalijeme i do třetího, prázdného kelímku (blank vzorku).
- 5) Všechny 3 kelímky přemístíme do digestoře se zapnutým odtahem, do každého z nich přidáme 10 ml koncentrované HF a 7 kapek koncentrované HClO_4 .

- 6) Kelímky položíme na topnou desku vyhřátou na 130 °C a reakční směs odkouříme téměř k suchu (do par kyseliny chloristé). Když se obsah kelímku zmenší o polovinu, lze zvýšit teplotu až na 170 °C.
- 7) Do každého kelímku přidáme 5 kapek koncentrované kyseliny chloristé a malé množství DEMI, přikryjeme hodinovým sklem, přivedeme k varu (100 °C). Po chvíli dolijeme DEMI do poloviny kelímku.
- 8) Necháme vychladnout, převedeme do tří 100 ml odměrných baněk (kelímek i hodinové sklo 3× opláchneme DEMI). Baňky, do kterých byl převeden roztok z kelímků se skelným práškem, označíme jako „Vzorek I“ a „Vzorek II“, baňku s roztokem z prázdné misky označíme jako „Blank vzorku“.

3.4 Spektrofotometrické stanovení

Obsah La_2O_3 ve skle stanovujeme spektrofotometricky při 620 nm. Kalibrační přímka je tříbodová (100, 200, 300 μg La / 100 ml). Každý z rozložených práškových vzorků analyzujeme vždy dvakrát, ze získaných dvou hodnot vypočítáme aritmetický průměr. Naměřené hodnoty absorbance vzorků přepočítáme pomocí kalibrační přímky na hmotnostní koncentraci a tu pak prostřednictvím zředovacího faktoru a molárních hmotností na procenta La_2O_3 ve skle.

- 1) Připravíme si 9 odměrných baněk o objemu 100 ml, dobře vypláchneme DEMI. Baňky popíšeme „Blank vzorku“, „Vzorek Ia“, „Vzorek Ib“, „Vzorek IIa“, „Vzorek IIb“, „Blank standardu“, „Standard 100“, „Standard 200“, „Standard 300“.
- 2) Do jednotlivých baněk přidáváme roztoky dle tabulky (Tab. IV).
- 3) Všechny baňky doplníme DEMI po rysku, necháme stát 30 min ve tmě.
- 4) Změříme absorbanci roztoků při 620 nm, u vzorků proti blanku vzorku (absorbanci blanku vzorku nastavíme jako nulovou hodnotu), u standardů proti blanku standardu (absorbanci blanku standardu nastavíme jako nulovou hodnotu). K měření používáme skleněnou kyvetu s tloušťkou optické vrstvy 1,0000 cm.
- 5) Sestrojíme kalibrační graf, spočítáme rovnici kalibrační přímky. Příklad kalibračního grafu uvádí obr. 25, k němu náležící kalibrační data tabulka V.

Tab. IV: Pipetovací tabulka

	Objem blanku vzorku [ml]	Objem vzorku [ml]	Objem standardu [ml]	Objem činidla [ml]
Blank vzorku	5	-	-	50
Vzorek Ia	-	5	-	50
Vzorek Ib	-	5	-	50
Vzorek IIa	-	5	-	50
Vzorek IIb	-	5	-	50
Blank standardu	-	-	-	50
Standard 100	-	-	1	50
Standard 200	-	-	2	50
Standard 300	-	-	3	50

- 6) Z naměřených hodnot absorbance vzorků spočítáme průměrnou hodnotu, případné odlehlé hodnoty vyloučíme.
- 7) Pomocí kalibrační přímky přepočítáme průměrnou hodnotu absorbance vzorku na koncentraci La v odpipetovaném alikvotním podílu (5 ml).
- 8) K přepočítání na % La₂O₃ ve skle použijeme následující vzorec:

$$\% \text{La}_2\text{O}_3 = \frac{100 \cdot c_{\text{La}} \cdot 10^{-6} \cdot ZF \cdot M(\text{La}_2\text{O}_3)}{2 \cdot M(\text{La}) \cdot m}, \text{ kde}$$

100 je přepočet na procenta

c_{La} koncentrace lanthanu v odpipetovaném alikvotním podílu vzorku (5 ml)

10^{-6} přepočet z [μg] na [g]

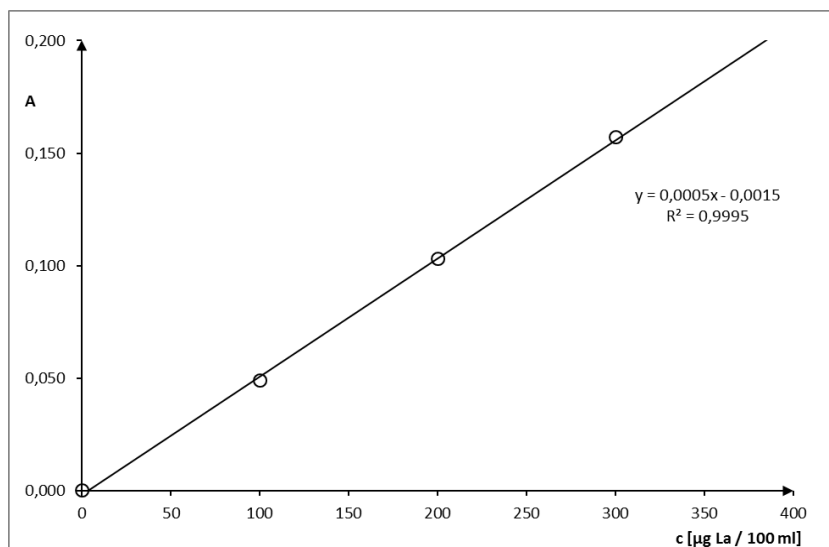
ZF zředovací faktor

$M(\text{La}_2\text{O}_3)$ molární hmotnost oxidu lanthanitého (325,84 g.mol⁻¹)

2, resp. ½, poměr počtu atomů La₂O₃ vs. La

$M(\text{La})$ molární hmotnost lanthanu (138,92 g.mol⁻¹)

m navážka vzorku skla [g]



Obr. 25: Příklad kalibrační přímky stanovení obsahu La_2O_3 ve skle z 21.10. 2011, analýza vzorku č. 63.

Tab. V: Kalibrace pro stanovení obsahu La_2O_3 ve skle z 21.10. 2011, analýza vzorku č. 63– naměřená data

Koncentrace [µg La / 100 ml]	0	100	200	300
Absorbance	0	0,049	0,103	0,157

Hodnoty absorbance vzorků se obvykle pohybují ve středu kalibrační přímky, v rozmezí 0,10-0,15, což odpovídá 0,2-0,25 % La_2O_3 . Koncentraci standardních roztoků je nutné přizpůsobit předpokládanému obsahu La_2O_3 ve vzorku skla.

Při stanovení je třeba pečlivě hlídat pH měřených roztoků (musí být 4,3). Lze toho snadno dosáhnout i pouhým okem, neboť roztoky by po přidání činidla měly být červenofialové, po uplynutí inkubační doby šedofialové. Jsou-li roztoky po přidání činidla žluté, je nutné před doplněním baněk DEMI upravit pH reakční směsi přidavkem malého množství pufru nebo zopakovat rozklad vzorku a téměř suchý odparek rozpouštět menším objemem koncentrované HClO_4 (pH roztoků je příliš nízké). Jsou-li červené, nedošlo k vytvoření ternárního komplexu, ve vzorcích není přítomen lanthanitý kation. Rozklad vzorku je nutné zopakovat, suchý odparek rozpouštět ve větším množství HClO_4 (potlačit hydrolýzu lanthanitých iontů).

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Analytické parametry

4.1.1 Přesnost metody

Přesnost metody byla předběžně stanovena opakovanou analýzou vzorků č. 59 a č. 63 s následujícími výsledky:

Vzorek č. 59 [% La ₂ O ₃]:	2,48	2,46	2,51	2,44	2,48	2,44	2,53	2,50		
Vzorek č. 63 [% La ₂ O ₃]:	5,21	5,21	5,06	5,25	5,18	4,76	4,76	4,89	5,18	5,06

Výsledná hodnota obsahu La₂O₃ ve vzorku č. 59: $2,48 \pm 0,03$ % La₂O₃; $Op^* = 1,3$ %
(tj. $264,36 \pm 3,40$ µg La / 100 ml)

Výsledná hodnota obsahu La₂O₃ ve vzorku č. 63: $5,06 \pm 0,18$ % La₂O₃; $Op^* = 3,72$ %

4.1.2 Správnost metody

Správnost metody byla ověřena dvěma způsoby. U vzorku č. 59 metodou standardního přídávku. Výsledky shrnuje následující tabulka (Tab. VI):

Tab. VI: Metoda standardního přídávku

	Vypočtená hodnota [µg La / 100 ml]	Naměřená hodnota [µg La / 100 ml]	Recovery** [%]
Vzorek č. 59	-	264,36	-
Vzorek č. 59 + 50 µg	314,36	316,73	100,75
	314,36	318,61	101,35
	314,36	303,78	96,63
Vzorek č. 59 + 100 µg	364,36	367,48	100,86
	364,36	359,96	98,79
	364,36	362,26	99,42

Průměrná Recovery (výtěžnost) činila 99,63 %, průměrná chyba měření 0,37 %.

*Opakovatelnost (Op) se vypočítá podle rovnice:

$$Op = \frac{\sigma}{\bar{c}} \cdot 100 \%$$

σ směrodatná odchylka

\bar{c} průměrná koncentrace vzorku

** Recovery se vypočítá podle vztahu:

$$Recovery = \frac{c_n}{c_t} \cdot 100 \%$$

c_n naměřená hodnota

c_t vypočítaná (teoretická) hodnota

Správnost metody u vzorku č. 63 byla ověřena Sklářským ústavem Hradec Králové s.r.o., zkušební laboratoří č. 1027 akreditovanou ČIA, protokol CHL č. 243/2011, s výsledkem $5,08 \pm 0,19$ % La_2O_3 . Originální data poskytnutá laboratoří uvádí tabulka VII.

Tab. VII: Data ke stanovení La titračně, poskytnutá zkušební laboratoří

Protokol CHL	243/2011								
Č. zakázky	11/1/023								
Vzorek	křišťálové sklo								
Složka	1	2	3	4	x	s	U (k=2)	Jednotka	Metoda
La_2O_3	4,97	5,11	5,14	5,09	5,08	0,07	0,15	% (m/m)	CH-94

Statistické porovnání výsledků analýzy vzorku č. 63, realizované oběma metodami, bylo provedeno v programu ADSTAT.

Nejprve byly prověřeny základní předpoklady obou výběrů na hladině významnosti $\alpha=0,05$:

- Klasické odhady parametrů:
 - Data La titračně:
 - Průměr: 5,0775
 - Směrodatná odchylka: 0,0746
 - Rozptyl: 0,0056
 - Špičatost: 2,1571
 - Šikmost: -0,8934
 - Data LaLF:
 - Průměr: 5,0560
 - Směrodatná odchylka: 0,1882
 - Rozptyl: 0,0354
 - Špičatost: 1,8830
 - Šikmost: -0,6678
- Test normality:
 - Data La titračně:
 - Tabulkový kvantil $\chi^2_{1-\alpha}(2)$: 5,9915
 - χ^2 statistika: 3,3739

- $\chi^2_{1-\alpha}(2) > \chi^2$, předpoklad normality přijat
 - Vypočtená hladina významnosti: 0,1851
 - Data LaLF:
 - Tabulkový kvantil $\chi^2_{1-\alpha}(2)$: 5,9915
 - χ^2 statistika: 1,9021
 - $\chi^2_{1-\alpha}(2) > \chi^2$, předpoklad normality přijat
 - Vypočtená hladina významnosti: 0,3863
- Test nezávislosti:
 - Data La titračně:
 - Tabulkový kvantil $t_{1-\alpha/2}(n+1)$: 2,5706
 - Test autokorelace t_n : 1,2298
 - $t_{1-\alpha/2}(n+1) > t_n$, předpoklad nezávislosti přijat
 - Vypočtená hladina významnosti: 0,1367
 - Data LaLF:
 - Tabulkový kvantil $t_{1-\alpha/2}(n+1)$: 2,2010
 - Test autokorelace t_n : 1,3484
 - $t_{1-\alpha/2}(n+1) > t_n$, předpoklad nezávislosti přijat
 - Vypočtená hladina významnosti: 0,1023

Pak bylo provedeno porovnání obou výběrů:

- Test homogenity rozptylu (F-test)
 - Počet stupňů volnosti:
 - v_1 9
 - v_2 3
 - Tabulkový kvantil $F_{1-\alpha/2}(v_1, v_2)$: 14,473
 - F-statistika: 6,3696
 - $F_{1-\alpha/2}(v_1, v_2) > F$, rozptyly se považují za shodné

- Test shody průměru (t-test pro shodné rozptyly a normální rozdělení)
 - Počet stupňů volnosti v_1 : 12
 - Tabulkový kvantil $t_{1-\alpha/2}(v_1)$: 2,1788
 - t-statistika: 0,2174
 - $t_{1-\alpha/2}(v_1) > t$, průměry se považují za shodné
 - Vypočtená hladina významnosti: 0,832

4.1.3 Citlivost (sensitivita)

Citlivost metody byla nejprve stanovena jako minimální rozdíl mezi dvěma hodnotami koncentrace La ve vzorku, které lze ještě od sebe spolehlivě odlišit. Koncentrace vzorků se od sebe musí odlišovat o více než 3,4 $\mu\text{g La} / 100 \text{ ml}$ (což je hodnota směrodatné odchylky koncentrace vzorků u vzorku č. 59, vypočítaná v bodě 4.1.1). Po dosazení do rovnic kalibračních přímek byla získána minimální hodnota absorbance, o kterou se musí vzorky lišit, aby mohly být považovány za rozdílné (Tab. VIII). Zároveň byla z kalibračních rovnic získána hodnota minimální koncentrace La [$\mu\text{g La} / 100 \text{ ml}$], pro kterou je absorbance roztoků $> 0,001$, což je detekční limit přístroje.

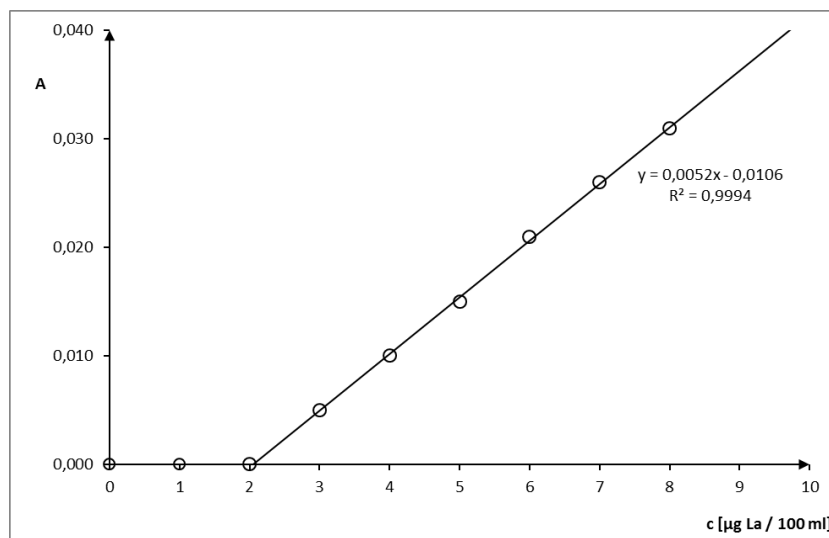
Tab. VIII: Citlivost metody

Rovnice	Hodnota absorbance pro $c = 3,4 \mu\text{g La} / 100 \text{ ml}$	Minimální koncentrace vzorku pro $A > 0,001$
$A = 0,000541.c - 0,0075$	-0,006	16
$A = 0,000532.c - 0,0045$	-0,003	11
$A = 0,000530.c + 0$	0,002	2
$A = 0,000525.c + 0,0015$	0,003	1

Citlivost metody byla ověřena pomocí standardů. Nejnižší hodnota koncentrace standardů, které spektrofotometr odlišil od nuly, byla 3,0 $\mu\text{g La} / 100 \text{ ml}$ (Obr. 26). Data jsou shrnuta v tabulce IX.

Tab. IX: Stanovení citlivosti metody pomocí standardů – naměřená data

Koncentrace [$\mu\text{g La} / 100 \text{ ml}$]	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0,000	0,000	0,005	0,010	0,015	0,021	0,026	0,031



Obr. 26: Stanovení citlivosti metody pomocí standardů

4.1.4 Specifita

Alizarinkomplexon má velké množství vazebných míst, a tak je zde vysoká pravděpodobnost, že bude zkříženě reagovat i s některými dalšími prvky obsaženými ve skle. Proto bylo k činidlu místo vzorku přidáno takové množství daného prvku, aby přibližně odpovídalo látkovému množství 200 µg La (tj. $1,44 \cdot 10^{-6}$ mol). Výsledky uvádí následující tabulka (Tab. X):

Tab. X: Křížová reaktivita

Prvek	Látkové množství [$\cdot 10^{-6}$ mol]	Absorbance	Vypočítané teoretické množství La ^a [µg/100ml]	Falešně naměřené množství La [µg/100ml]	Recovery [%]
Ca	1,25	< 0,006	173,61	-	-
Zn	1,53	< 0,006	212,48	-	-
Sr	2,28	< 0,006	316,74	-	-
Sb	1,64	< 0,006	228,21	-	-
Er	1,07	0,016	149,50	43,44	29,06
Nd	1,39	0,120	192,62	226,32	117,50
Fe	1,79	0,072	248,74	146,95	59,08
Al	1,85	< 0,006	257,45	-	-
Co	1,70	< 0,006	235,74	-	-
Se	1,27	< 0,006	175,94	-	-

^a Vypočítané teoretické množství lanthanu bylo získáno vynásobením látkového množství daného prvku molární hmotností lanthanu.

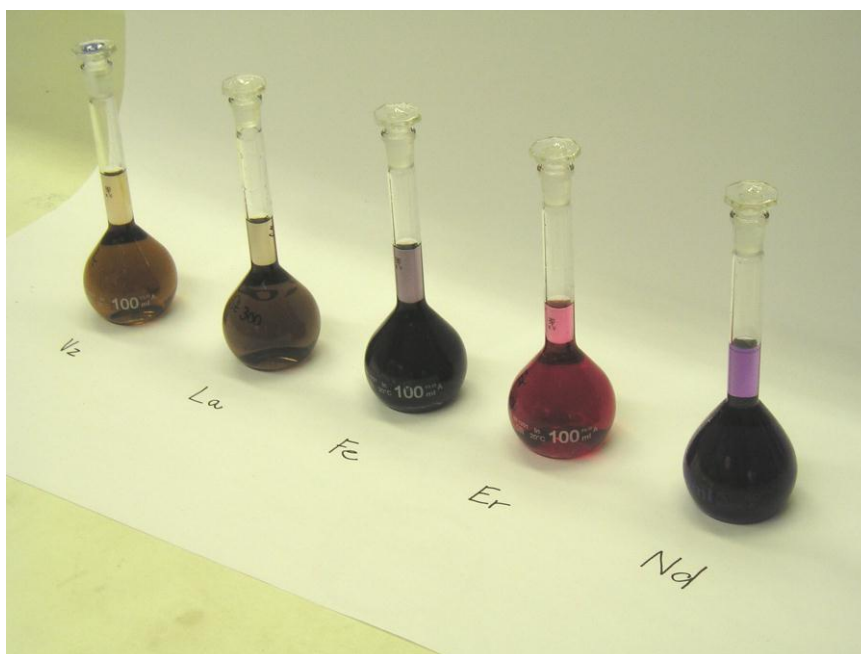
Z testování specifity metody byly vynechány bór a křemík, neboť při rozkladu skla přecházejí na plynné složky (BF_3 , resp. SiH_4), nejsou tedy v roztocích vzorků přítomny.

Stanovení křížové reaktivity bylo zopakováno u erbia, neodymu a železa, a to v látkovém množství odpovídajícím 1000 μg La (tj. $7,20 \cdot 10^{-6}$ mol). Zároveň bylo použito nových standardů u Er a Nd čistoty p.a. Výsledky shrnuje následující tabulka (Tab. XI):

Tab XI: Křížová reaktivita - zpřesnění

Prvek	Látkové množství [$\cdot 10^{-6}$ mol]	Absorbance	Vypočítané teoretické množství La ^a [$\mu\text{g}/100\text{ml}$]	Falešně naměřené množství La [$\mu\text{g}/100\text{ml}$]	Recovery [%]
La	7,20	0,495	1000	997,56	99,76
Er	7,20	0,048	1000	89,02	8,90
Nd	7,20	0,293	1000	586,99	58,70
Fe	7,20	0,393	1000	790,24	79,02

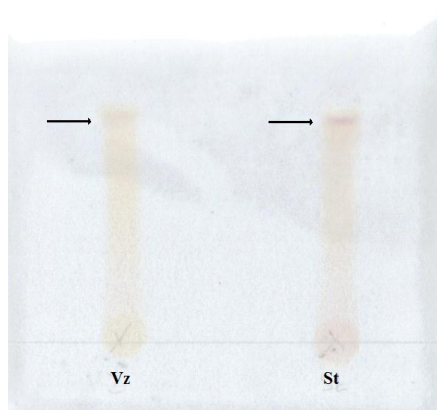
Vzniklé komplexy LaLF, ErLF, NdLF a FeHL se také výrazně odlišovaly zabarvením (Obr. 27). Proto byla proměřena absorpční maxima jednotlivých roztoků. U všech prvků byly zaznamenány dva absorpční pásy: u lanthanu (komplex LaLF) na 567 a 682 nm, u erbia (komplex ErLF) na 506-510 nm a 696 nm, u neodymu (komplex NdLF) s maximy na 529-534 nm a 690 nm, u železa (komplex FeHL) 494 nm a 677-680 nm. Blank standardu měl jediné absorpční maximum při 695-697 nm.



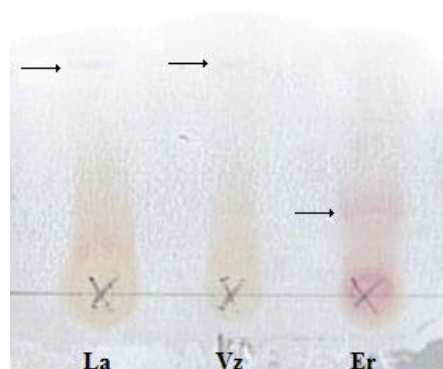
Obr. 27: Porovnání zabarvení ternárních komplexů vzácná zemina – alizarin – fluorid se zabarvením vzorku

Vznik jednotlivých komplexů u analyzovaných vzorků byl ověřen pomocí chromatografie na tenké vrstvě (TLC), a to dle metodiky popsané Shingo A. a kol.⁹⁶ Na start

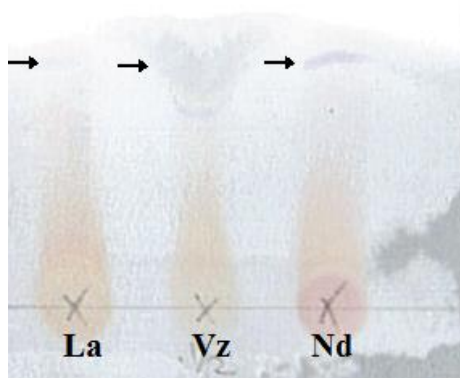
chromatografické desky Alugram RP-18 W/UV₂₅₄ (MACHEREY-NAGEL) byl pomocí automatické pipety nanesen vzorek a standard. Kvůli nízké koncentraci analytů byly roztoky nanášeny opakovaně, vždy po dokonalém vyschnutí. Pak byla deska vložena do vyvíjecí komory. Jako mobilní fáze byl použit 60 % ethanol. Na desce byl po rozdělení jak u vzorku, tak u standardu, patrný jediný pruh, odpovídající komplexu LaLF (Obr. 28). Ternární komplex se však po několika minutách rozpadl a pruh z chromatogramu zmizel. Proto byly ještě vlhké desky naskenovány. Stejná analýza byla provedena i se standardy erbia, železa a neodymu (Obr. 29-31).



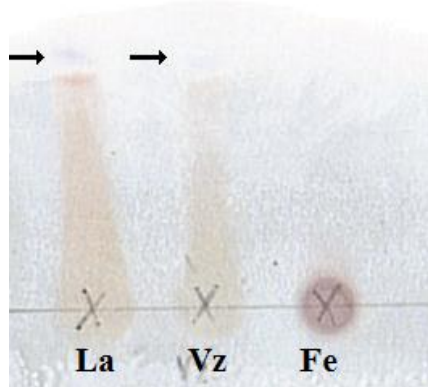
Obr. 28: Chromatogram vzorku a standardu La



Obr. 29: Chromatogram vzorku a standardů La, Er



Obr. 30: Chromatogram vzorku a standardů La, Nd



Obr. 31: Chromatogram vzorku a standardů La, Fe

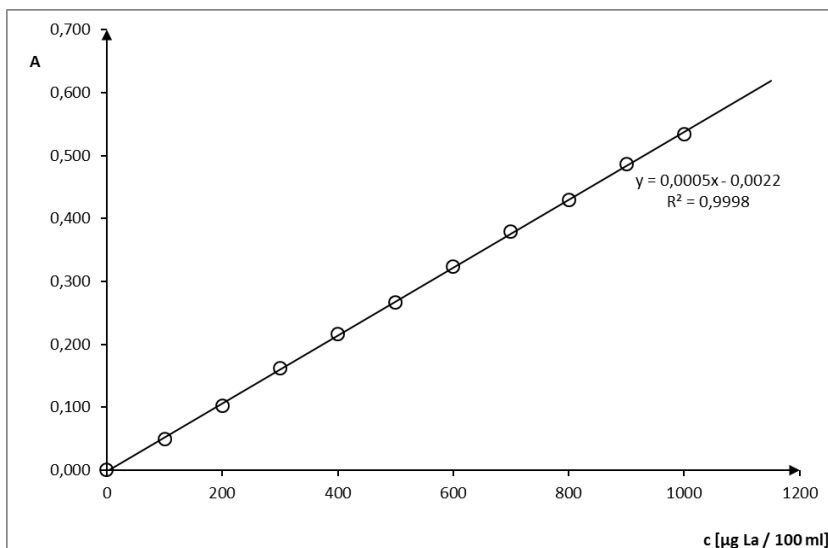
4.1.5 Linearita

Kalibrační přímka je lineární v celém rozsahu od 3 μg La / 100 ml, což odpovídá 0,07 % La_2O_3 (Obr. 26), do 1250 μg La / 100 ml, odpovídajícím 29,31 % (Obr. 32 a 33). Kalibrační data k jednotlivým grafům shrnuje tabulka č. XII, XIII.

Tab. XII: Stanovení linearity – data ke kalibračnímu grafu na obr. 32

c_{La}^a	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
A	0	0,049	0,102	0,162	0,216	0,267	0,323	0,379	0,429	0,487	0,534

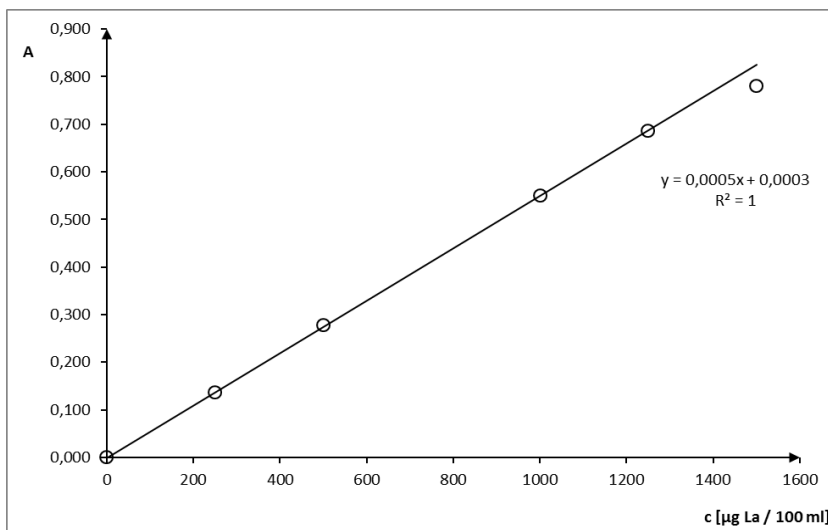
a - koncentrace lanthanu v jednotlivých vzorcích je v tabulce uvedena v $\mu\text{g La} / 100 \text{ ml}$



Obr. 32: Stanovení linearity kalibrační přímky – střední hodnoty

Tab. XIII: Stanovení linearity – data ke kalibračnímu grafu na obr. 33

Koncentrace [$\mu\text{g La} / 100 \text{ ml}$]	0	250	500	1000	1250	1500
Absorbance	0	0,136	0,278	0,550	0,687	0,780



Obr. 33: Stanovení linearity kalibrační přímky

4.1.6 Stabilita komplexů

Absorbance analyzovaných roztoků vzorků se v čase mění, zatímco absorbance standardů se nemění. Naměřená data shrnuje tabulka XIV a XV.

Tab. XIV: Závislost absorbance vzorků na čase

t [min]	A
0	0,102
10	0,107
20	0,112
30	0,112
40	0,111
50	0,113
60	0,113
70	0,113
80	0,113
90	0,114
120	0,106

Tab. XV: Závislost absorbance standardů na čase

t [min]	A
0	0,369
10	0,369
20	0,369
30	0,369
40	0,369
50	0,369
60	0,369
70	0,369
80	0,369
90	0,369
-	-

4.2 Diskuse

Zvýšené využívání lanthanu ve sklářství vede k nutnosti stanovení obsahu oxidu lanthanitého ve skle. Běžně používaná metoda, kdy se sklo rozloží, sráží za varu kyselinou šŕavelovou, nechá stát přes noc, sraženina se oddělí filtrací, spálí v pícce při 1000°C, taví se směsí $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$, tavenina se rozloží působením horké vody a HCl , po vychladnutí se přidá xylenolová oranž a urotropin v takovém množství, až se roztok zbarví fialově, pak se titruje 0,025 M roztokem chelatonu III z fialové do žluté, je zdlouhavá, navíc neumožňuje stanovení lanthanu ve sklech obsahujících další oxidy REE.

Proto jsem hledala novou metodu stanovení oxidu lanthanitého v křemičitém skle, která by byla rychlá a kladla jen minimální požadavky na instrumentální vybavení laboratoře. Zvolila jsem spektrofotometrické stanovení, které se běžně používá pro stanovení obsahu fluoridů ve vodě pomocí lanthanitých iontů, ale v opačném gardu. Vycházela jsem tedy z normy ČSN 83 4752, část 4: Stanovení emisí fluoru ze stacionárních zdrojů, Fotometrická metoda stanovení⁹⁴.

4.2.1 Vliv přípravy vzorku

Již při první zkušební analýze vzorku č. 59 jsem získala dobré výsledky (pro osm měření činil obsah oxidu lanthanitého $2,48 \pm 0,03$ % La_2O_3 ; $\text{Op}=1,3$ %, viz str. 46). Problémy

nastaly až při snaze o zopakování výsledku, a to s rozkladem vzorku, neboť La^{3+} má sklon k hydrolyze. Všechny další vzorky, které jsem poté analyzovala, byly po rozkladu zakalené a pro spektrofotometrii nevhodné. Pokud jsem zákal odstranila filtrací, koncentrace lanthanu ve filtrátu byla velice nízká, v rozmezí 10-90 $\mu\text{g La} / 100 \text{ ml}$, což jen potvrdilo hypotézu, že tvůrcem zákalu je La^{3+} . Pokud jsem na konci rozkladu rozpouštěla odparek ve větším množství kyseliny, vzorky byly příliš kyselé. Pro úpravu pH bylo nutné použít větší množství pufru. Tím se ovšem změnila iontová síla roztoků a narušilo se ustavení rovnováhy, šedofialový ternární komplex LaLF nevzniknul. Roztoky zůstaly červené.

Proto jsem byla nucena desetkrát snížit navážku vzorku, z 1 g na 0,1 g. Problém s rozkladem vzorku se tím odstranil, ale zhoršila se opakovatelnost výsledků (pro deset měření vzorku č. 63 je $5,06 \pm 0,18 \%$ La_2O_3 ; $\text{Op}=3,72 \%$). Pokud by se v budoucnu podařilo najít nějaký jiný způsob, jak zabránit hydrolyze roztoků vzorků obsahujících La^{3+} i při navážce 1 g, aniž by se snížilo pH těchto roztoků, vedlo by to k jistému zlepšení správnosti metody.

Dalším specifickým přípravy vzorku při stanovení obsahu La_2O_3 pomocí alizarinkomplexonu a fluoridů je citlivost alizarinkomplexonu k přítomnosti CO_2 v reakční směsi⁹¹. Všechny roztoky jsou proto připravovány z čerstvě demineralizované vody (vodivost pod 0,06 μS). I vzorek skla musí být připraven k analýze co nejrychleji. Nelze použít předem nadrcené sklo, protože skelná drť má velký povrch a je hygroskopická. Tím na sebe váže nejen vzdušnou vlhkost, ale i vzdušný CO_2 , který se ve vodě rozpouští.

4.2.2 Vliv pH

Výrazný vliv na průběh analýz má také, jak už jsem zmínila v bodě 4.2.1, pH roztoků vzorků po rozkladu. Příliš kyselé vzorky vyžadují úpravu pH velkým množstvím pufru, což má neblahý vliv na ustavení rovnovážné reakce, jejíž produktem je LaLF (cit.⁹⁷).

Yuchi a kol. podrobně studovali průběh reakce LaHL a fluoridovými anionty, která se projeví změnou barvy z červené na modrou⁹¹. Zjistili, že k ustavení rovnováhy při pH 4 je třeba 30 min, zatímco při pH 5,5 už okolo 2 h. Z toho vyplývá, že čím vyšší pH, tím hůř reaguje LaHL s fluoridovými anionty. Přídavek dalšího ligandu však, v našem případě octanu z octanového pufru, snižuje schopnost lanthanu reagovat s fluoridy.

Optimální pH pro reakci LaHL s fluoridy Yuchi a kol. stanovili okolo 4,3. Při nižším pH komplex disocioval, zatímco při vyšším pH vznikl komplex La_2L_2 , který nemá schopnost reagovat s fluoridy.

Proto jsem pro každý analyzovaný vzorek hledala co nejmenší množství kyseliny chloristé, které by ještě rozpustilo odparek a zabránilo hydrolýze.

4.2.3 Specifita

Alizarinkomplexon má mnoho funkčních skupin⁹¹, a tak může reagovat s mnoha kationty i anionty⁸⁷. A tak kromě La^{3+} reaguje alizarinkomplexon nejen s ostatními REE^{85, 98}, které jsou vlastnostmi i velikostí atomů podobné, ale i s Ni^{2+} , Zn^{2+} (cit.⁸⁵), Cu^{2+} (cit.⁸⁹), Cd^{2+} (cit.⁸⁸), B^{3+} (cit.⁸⁷), Fe^{3+} (cit.⁹⁹) a řadou dalších. Proto jsem do reakční směsi přidávala ještě fluoridy, neboť schopnost tvořit ternární komplexy mají pouze REE⁹¹, jejichž obsah je v běžných sklech většinou nízký.

Pro stanovení specifity jsem vybrala kationty kovů obsažené ve skle taveném v našem hutním modelovém pracovišti: Ca^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Sb^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , Fe^{3+} , a některé další běžné kationty: Al^{3+} , Co^{2+} , Se^{4+} . Z těchto vybraných kationtů zkříženě reagovalo pouze Er^{3+} , Nd^{3+} a Fe^{3+} . Proto jsem u těchto tří kationtů analýzu opakovala, navíc, v případě Er^{3+} , Nd^{3+} i s novými standardy čistoty p.a. Původně jsem měla jen sklářské suroviny s deklarovanou čistotou 99,5 %, proto se hodnoty v tabulce X a XI odlišují (technické suroviny zřejmě obsahovaly malé množství lanthanu).

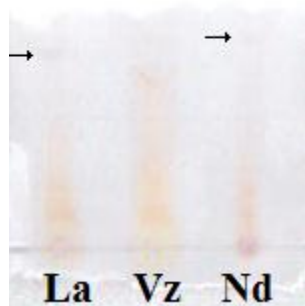
Podle výsledků z tabulky XI se 1 mol Nd^{3+} chová jako 0,587 mol La^{3+} , 1 mol Er^{3+} jako 0,089 mol La^{3+} a 1 mol Fe^{3+} jako 0,69 mol La^{3+} . Oxid erbitů a oxid neodymitů se používají jako odbarviva. Oxid erbitů tvoří 0,028 % skla, oxid neodymitů dokonce jen 0,008 %. Železo se do skla dostává pouze jako nežádoucí příměs ze sklářských surovin, v křišťálu obsah Fe_2O_3 nepřekračuje 0,020 %. Z tohoto důvodu je příspěvek těchto tří složek k výsledné hodnotě obsahu La_2O_3 ve skle zanedbatelný. Použití klasické odbarvovací technologie, založené na kombinaci Se a CoO, navíc příspěvek Er^{3+} a Nd^{3+} eliminuje. Odstranit železo z reakční směsi např. pomocí 1,10-fenanthrolinu či 2,2'-bipyridylu není možné, protože přidavek dalšího ligandu do reakční směsi by zabránil vytvoření ternárního komplexu LaLF.

Isolovat REE pomocí šťavelanů, které s nimi tvoří sraženinu¹⁰⁰, a tím je oddělit od Fe^{3+} , nebylo možné, protože pak bych musela přistoupit k výše zmíněnému (viz úvod kapitoly

4.2) alkalickému tavení směsí $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$, což by mi vzorek obohatilo o B^{+3} , který ve formě tetrafluoroboritanů posouvá pík LaHL chelátu do blízkosti ternárního komplexu LaLF, a tím zapříčiňuje falešně pozitivní výsledky⁸⁷. Druhou možností by bylo nalézt jiný způsob převedení šřavelanů REE do roztoku. Jinou metodu oddělování REE ze směsí, precipitaci fluoridy¹⁰¹ či uhličitanů¹⁰², lze díky povaze zvolené analýzy vyloučit.

Další možností by mohlo být použití ionexů¹⁰⁰. Z anexů se používá např. Amberlite IR-400 (rozdělí prvky na základě rozdílné stability jejich komplexů s EDTA)¹⁰³. Z katekxů se používá mj. Dowex 50, také v kombinaci s EDTA¹⁰⁴. Lze použít i chromatografii na iontoměničích (IEC) a REE separovat např. pomocí citrátu¹⁰⁵ či thiokyanátu¹⁰⁶.

Ve své práci jsem použila pouze chromatografii na tenké vrstvě (TLC). Z chromatogramů na obrázcích 28-31 je patrné, že koncentrace ErLF komplexu v analyzovaných vzorcích je tak nízká, že pruh tohoto komplexu, který se pevněji váže na použitou stacionární fázi (reverzní fáze, C18) a proto postupuje pomaleji (má vyšší retardační faktor), ve vzorcích není patrný. Další informací, která z chromatogramů vyplývá, je, že Fe^{3+} netvoří ternární komplex FeLF, neboť není unášen mobilní fází a zůstává imobilizován na linii startu. Komplex NdLF se chová obdobně jako LaLF, na chromatogramu je od sebe nebylo možné odlišit. Při navýšení elučního času se pruh, případně pruhy, vzorku staly nezřetelné, ale pruhy standardů LaLF a NdLF jevily jinou retenci (Obr. 34). NdLF byl stacionární fází zadržován méně, což je dáno nejspíše tím, že má díky lanthanoidové kontrakci menší iontový poloměr⁶. To je v rozporu s tím, že komplex ErLF je stacionární fází zadržován ze všech tří ternárních komplexů nejvíce, ačkoli má ze všech tří prvků nejmenší iontový poloměr. Není však vyloučeno, že se právě díky svému malému iontovému poloměru váže na jiné místo alizarinkomplexonu nebo má vzniklý komplex jiné prostorové uspořádání.



Obr. 34: Srovnání retence LaLF a NdLF

Domnívám se, že by tato data mohla sloužit jako podklad k navržení analýzy vzorků pomocí vysokotlaké kapalinové chromatografie na reverzní fází (RP-HPLC), za použití

stacionární fáze C18 a mobilní fáze 60 % ethanolu, jako chelatační a zároveň detekční činidlo by mohl sloužit právě alizarinkomplexon, detekce pomocí UV/VIS detektoru.

4.2.4 Spektrofotometrie

Pro určení vlnové délky, nejvhodnější pro spektrofotometrickou analýzu, by bylo nutné proměřit celé viditelné spektrum všech tří komplexů, což přístrojové vybavení naší laboratoře neumožňuje. Spektrofotometr Helios ε (ThermoSpectronics) měří relativní absorbanci (porovnává absorbanci vzorku a standardu). Dá se na něm zjistit, zda absorbance roztoku při měnící se vlnové délce klesá nebo roste. Pro každý z měřených standardů jsem získala dva absorpční pásy, pro blank (samotný alizarinkomplexon, ALK) pouze jeden. Získané hodnoty shrnuje tabulka XVI.

Tab. XVI: Přibližná poloha absorpčních pásů analyzovaných roztoků

Komplex	Zabarvení roztoku	Absorpční pás 1			Absorpční pás 2		
		λ_{\min}	λ_{\max}	λ_{\min}	λ_{\min}	λ_{\max}	λ_{\min}
LaLF	šedofialový	480-482	567	657	657	682	889
NdLF	fialový	480	529-534	656	656	690	920
ErLF	purpurový	479	506-510	655	655	696	887
FeHL	fialovošedý	-	494	656	656	677-680	920
H ₄ L	červený	-	-	-	655	695-697	920

Z dat uvedených v tabulce XVI jednoznačně vyplývá, že druhý absorpční pás (hodnoty okolo 690 nm) analyzovaných vzorků odpovídá absorbanci nezreagovaného alizarinkomplexonu. Při vlnové délce 620 nm, která je normou ČSN 83 4752 určena pro kvantitativní analýzu ternárního komplexu LaLF, absorbují komplexy všech čtyř prvků, vykazující s La^{3+} zkříženou reaktivitu. Nabízela by se možnost vyhledání optimálních vlnových délek pro multikomponentální spektrofotometrickou analýzu¹⁰⁷, ale v případě čtyřsložkových systémů by bylo její provedení obtížné.

4.2.5 Délka inkubace

Jelikož reakce vzniku komplexu LaLF je rovnovážná, absorbance roztoků vzorků po přidání činidla se nepatrně mění (Tab. XIV). Nejprve roste, po 20 min už se ustálí na konečné hodnotě. Po 90 min začne pomalu klesat. Proto se mi jako ideální doba inkubace roztoků před měřeními jeví 30 min (ve tmě). Zajímavé je, že absorbance standardů LaLF se v čase neměnila. Nejspíš je to dáno tím, že do ustavení rovnováhy nezasahují ionty matrice.

5. ZÁVĚR

V dnešní době roste význam lanthanitých skel, a to nejen skel pro různá specifická využití, ale i pro křišťálová skla. Oxid lanthanitý ve skle totiž zlepšuje optické vlastnosti, a proto se lanthanitá skla mohou použít i na výrobu broušeného skla, namísto dříve používaného toxického a ekologicky nevhodného oxidu olovnatého či barnatého.

Lanthanitá skla vynikají neobyčejnou brilancí, navíc mají i výbornou chemickou a teplotní odolnost, špatnou vodivost a tím i nízké dielektrické ztráty, vysokou horní teplotní hranici použitelnosti a dobrou tavitelnost. Navíc je oxid lanthanitý relativně levný a na trhu dobře dostupný.

Nevýhodou lanthanitých skel je, že oxid lanthanitý ovlivňuje sklotvornost, zvláště u skel s vysokým obsahem La_2O_3 je velká pravděpodobnost fázové separace skla. Dalším technologickým oříškem je vysoká horní chladicí teplota lanthanitého skla, často až na hranici únosnosti běžných temperovacích pecí sklářských hutí. Pro svou vysokou hustotu je navíc lanthanité sklo neobvykle těžké, což je ale výhodné např. pro lodní vázy.

S větším využíváním La_2O_3 ve sklářském průmyslu vznikla i potřeba pravidelných analýz lanthanitých skel. Proto jsem hledala nové možnosti jeho stanovení a vypracovala spektrofotometrické stanovení La_2O_3 v křemičitém skle pomocí ternárního komplexu lanthan(III)-alazarinkomplexon-fluorid. Jeho závislost je lineární ve velkém rozsahu hodnot (0,07-29,31 % La_2O_3). Srovnáním s výsledky zkušební laboratoře i metodou standardního přídatku bylo prokázáno, že poskytuje přesné výsledky, a to i přesto, že reakce není 100 % specifická. S činidlem tvoří komplexy, absorbující světelné záření při vlnové délce 620 nm, také Fe^{3+} , Er^{3+} a Nd^{3+} , jejichž obsah v křišťálovém skle je zanedbatelný. Metoda má také dobrou citlivost, prokáže už 0,07 % La_2O_3 ve skle.

Příprava vzorku k analýze je však obtížná. Je nutné zabránit kontaminaci vzorků i reagensů vzdušným CO_2 a navíc je nezbytné použít k rozpouštění odparku po rozkladu vzorku co nejmenší množství koncentrované kyseliny chloristé.

6. LITERATURA

1. Lanthan [online], [cit. 2012-06-01]. Dostupný z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Lanthan>
2. Greenwood N. N. a Earnshaw A.: *Chemie prvků, svazek II*, Informatorium, Praha 1993, ISBN 80-85427-38-9.
3. Remy H.: *Anorganická chemie, II. díl*, SNTL Praha 1962.
4. Škoda R.: *Minerál* **5**, 388-396 (2010).
5. Škoda R.: *Minerál* **5**, 397-405 (2010).
6. Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: *Obecná a anorganická chemie*, SNTL Praha 1989, ISBN 04-607-89.
7. Drašnar J. a kol.: E-museum – povídání nejen o minerálech a historii jejich dobývání [online], [cit. 2012-06-26] Dostupný z WWW: <http://www.museum.mineral.cz/minerality/ucebnice/index1.php>
8. Monazit-(La) [online], [cit. 2012-06-26]. Dostupný z WWW: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Monazit-\(La\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/Monazit-(La))
9. Gadas P. a Novák M., *Minerál* **5**, 405-408 (2010).
10. Ralph J. a Chau I.: Mineral and locality database [online], [cit. 2012-06-26] Dostupný z WWW: <http://www.mindat.org>
11. Vávra V. a Losos Z.: Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium [online], [cit. 2012-06-26]. Dostupný z WWW: http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_7_8_fosfaty/kap_7_8_fosfaty.htm
12. Petránek J.: Monazit [online], [cit. 2012-06-26]. Dostupný z WWW: <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?monazit>
13. Kynický O.: *Minerál* **5**, 422-437 (2010).
14. China's Rare Earth Dominance [online], [cit. 2012-06-26]. Dostupný z WWW: http://www.wikinest.com/concept/China's_Rare_Earth_Dominance
15. *Trans. Inst. Mining Metall.(Sect. B:Applied Earth Sci.)* **104**, 203-208 (1995).
16. Hyrsl J. a Petrov A.: *Mineralogical Record* **37**, 117-162 (2006).
17. Devismes P.: *Atlas photographique des minéraux d'alluvions*, BRGM 1978.
18. Kolitsch U. a Götzinger M.: *Erzgräber* **14**, 33-47 (2000).
19. Pekov I.: *Minerals First discovered on the territory of the former Soviet Union*, Ocean Pictures, Moscow (1998).
20. Behier J.: *Contribution à la mineralogie de Madagascar*. Annales Géologiques de Madagascar XXIX, Tananarive 1960.
21. *The Canadian Mineralogist* **42**, 1169-1178 (2004).
22. Rudnick R. L. a kol.: *Earth Planet. Sci. Lett.* **114**, 463-475 (1993).
23. NBMG Spec. Pub. 31 Minerals of Nevada.
24. Hanson S. L. a kol.: *Rocks and Minerals* **74**, 184 (1999).
25. Scharm B.: *Bulletin mineralogicko-petrografického oddělení Národního muzea v Praze* **3**, 169-172 (1995).
26. Houzar S. a Hrazdil V.: *Minerál* **5**, 409-412 (2010).
27. Pring, A. a kol.: *Mineral. Mag.* **70**, 131-138 (2006).
28. Kolitsch U., Graf H. W. a Blass G.: *Aufschluss* **48**, 367-79 (1997).
29. Kolitsch U. a kol.: *Lapis* **32**, 19-23, 70 (2007).
30. Gröbner J. und Kolitsch U.: *Aufschluss* **53**, 363-371(2002).
31. Ngwenya B. T.: *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2061-2072 (1994).

32. Styles M. T. a Young B. R.: *Mineralogical Magazine* **47**, 41-46 (1983).
33. Palache C., Berman H. a Frondel C.: *The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana*, Yale University 1837-1892, Volume II, 290 (1951).
34. Jirásek J., Sivek M. a Láznička P.: Ložiska rud [online], [cit. 2012-06-26]. Dostupný z WWW: http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/loziska_rud.html#PRVKY_VZACNYCH_ZEMIN
35. Iyer S.: Lanthanum Facts, 2010 [online], [cit. 2012-06-01]. Dostupný z WWW: <http://www.buzzle.com/articles/lanthanum-facts.html>
36. Volf M. B.: *Chemie skla*, SNTL Praha 1978.
37. Lanthan [online], [cit. 2012-06-26]. Dostupný z WWW: <http://www.prvky.com/57.html>
38. Isotopes of lanthanum [online], [cit. 2012-06-03]. Dostupný z WWW: http://en.wikipedia.org/wiki/Isotopes_of_lanthanum
39. Cotton F.A. a Wilkinson G.: *Anorganická chemie (souborné zpracování pro pokročilé)*, Academia Praha 1973.
40. Kulveitová H.: CHEMIE II (Chemie prvků), Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, ISBN 978-80-248-1322-6 [online], [cit. 2012-06-01]. Dostupný z WWW: <http://www.studopory.vsb.cz/studijnimaterialy/ChemieII/ChemieII.pdf>
41. Kvítek E.: Materiály pro elektrotechniku, Univerzita Pardubice, Dopravní fakulta Jana Pernera 2007 [online], [cit. 2012-06-01]. Dostupný z WWW: www.kvetakov.net/down.php?file=../UEIKMT/2/ls/IMPEE/Skripta_materialy.pdf
42. Nakai S., Masuda A. a Lehmann B.: *American Mineralogist* **73**, 1111-1113 (1988).
43. Baláš M. a kol.: Energie z biomasy V – odborný seminář Brno 2006, [online], [cit. 2012-06-01]. Dostupný z WWW: http://oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa_v/papers/04-Balas.pdf
44. Ullmann V.: Detekce a spektrometrie ionizujícího záření [online], [cit. 2012-06-01]. Dostupný z WWW: <http://astronuklfyzika.cz/DetekceSpektrometrie.htm>
45. INKOSAS a.s.: Materiálová volba svařovacích elektrod [online], [cit. 2012-06-01]. Dostupný z WWW: <http://www.inkosas.cz/download/wolfram/wolframove-elektrody.pdf>
46. Yoshio K. a kol.: Popis vynálezu k patentu Luminofor, Úřad pro vynálezy a objevy, ČSSR 1988, 247082, [online], [cit. 2012-06-01]. Dostupný z WWW: <http://spisy.upv.cz/Patents/FullDocuments/247/247082.pdf>
47. Smržová J.: *Vnitř. Lék.* **51**, (143-150) (2005).
48. Gilgenbach L. M.: Laser heated LaB₆ thermionic cathode on a MV electron beam accelerator, Plasma science – 1999. ICOPS '99. IEEE Conference Record – Abstracts, 331-342 (1999).
49. Prasad S. a Nagar M .S.: *Microchim. Acta* **53**, 948-952 (1965).
50. Perisic-Janjic N. U., Muk A. A. a Canic V. D.: *Anal.Chem.* **45**, 798-801 (1973).
51. Dalton J. L. a Lalonde C.R., *J. Spectroscopy* **27**, 163 (1982).
52. Machacek V. a Weiss D.: *X-Ray Spectroscopy* **14**, 53 (1985).
53. Bellary V. P. a kol.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* **309**, 380 (1981).
54. Shabani M. B. a kol.: *Anal. Chem.* **62**, 2709 (1990).
55. Zachmann D. W.: *Anal. Chem.* **60**, 420 (1988).
56. Rathi M. S., Khanna P.P. a Mukherjee P.K.: *Talanta* **38**, 337 (1991).
57. Lajunen L. H. J. a Choppin G. R.: *Rev. Anal. Chem.* **9**, 91 (1989).
58. Crubellati R. O. a kol.: *Solid State commun.* **75**, 101 (1990).
59. Al-Shawi A. W. a Dahl R.: *Anal. Chim. Acta* **333**, 23-30 (1996).
60. Jain V. K. a kol.: *Anal. Chim. Acta* **429**, 237-246 (2001).
61. Gautier E. A., Gettar R. T. a Servant R. E.: *Anal. Chim. Acta* **283**, 350-353 (1993).

62. Morey G. W.: *The Properties of Glass*, American Chemical Society Monograph Series, Reinhold, New York 1938.
63. Klimeš I.: *Tajemství chemie*, Mladá fronta, Praha 1954.
64. Solid State Structure [online], [cit. 2012-06-03]. Dostupný z WWW: <http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/solidstate.htm>
65. Fanderlik M., Přidal O. a Trenz F.: *Sklářské Praktikum*, Průmyslové vydavatelství, Praha 1951.
66. Smrček A. a Voldřich F.: *Sklářské suroviny*, Informatorium, Praha 1994, ISBN 80-85427-47-8.
67. Volf M. B.: *Tavení skla*, Průmyslové vydavatelství, Praha 1952.
68. Kotšmíd F.: *Sklářské suroviny*, SNTL, Praha 1953.
69. Kotšmíd F. a Kocík J.: *Suroviny*, SNTL, Praha 1964.
70. Bárta R.: *Sklářství a keramika IV. díl, Sklo a smalty*, Průmyslové vydavatelství, Praha 1952.
71. Tozzi N.: The Chemistry, Physics and Manufacturing of Glaze Frits [online], [cit. 2012-06-08]. Dostupný z WWW: http://digitalfire.com/4sight/education/the_chemistry_physics_and_manufacturing_of_glaze_frits_340.html
72. Glas [online], [cit. 2012-06-09]. Dostupný z WWW: http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Kalk-Natron-Glas_2D.png&filetimestamp=20060225160536
73. Volf M. B.: *Technická skla v průmyslu, laboratoři, elektrotechnice a zdravotnictví*, SNTL, Praha 1953.
74. Lesní sklo – skleničky na víno č. 11 + 11 [online], [cit. 2012-06-11]. Dostupný z WWW: <http://produkty.topkontakt.idnes.cz/p/lesni-sklo-sklenicky-na-vino-c-11-11/15794/>
75. Weyl, W. A. : *Colored glasses*, Soc. Glass Technol., Sheffield, England 1961.
76. Shelby J. E.: Key Engineering Materials **94-95**, 43-80 (1994).
77. Shelby J. E.: Key Engineering Materials **94-95**, 1-42 (1994).
78. White J. E. a Day D.E.: Key Engineering Materials **94-95**, 181-208 (1994).
79. Richter R.: Jílové minerály [online], [cit. 2012-06-19]. Dostupný z WWW: http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/jilove_mineraly.htm
80. Smets B. M. J. a Krol D. M.: Phys. Chem. Glasses **25**, 113 (1984).
81. Krol D. M. a Smets B. M. J.: Phys. Chem. Glasses **25**, 119 (1984).
82. Perley G. A.: Anal. Chem. **21**, 391 (1949).
83. Paleček M. a kol.: *Sklářské praktikum*, SNTL, Praha 1990, ISBN 80-03-00306-7.
84. Iftekhar S., Grins J. a Edén M.: Journal of non-crystalline solids **356**, 1043-1048 (2010).
86. Kunkley H. a Vogler A.: Inorg. Chem. Communications **10**, 355-357 (2007).
85. Šašek L. a kol.: *Laboratorní metody v oboru silikátů*, SNTL, Praha 1981.
87. Moriguchi Y., Kuwabara T. a Hosokawa I.: Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 3496 (1971).
88. Yokoi K., Mizumachi M. a Koide T.: Anal. Sci. **11**, 257-260 (1995).
89. Yokoyama T. a kol.: Anal. Chim. Acta **398**, 75-82 (1999).
90. 101010 Alizarin-3-methylamin-N,N-diessigsäure-Dihydrat [online], [cit. 2012-06-23]. Dostupný z WWW: http://www.merckmillipore.com/germany/chemicals/alizarin-3-methylamin-n-n-diessigsaeure-dihydrat/MDA_CHEM-01010/p_8bab.s1LNvsAAAEWiO Ef VhTI
91. Yuchi A. a kol.: Bull. Chem. Soc. Jpn. **61**, 3889-3893 (1988).
92. Belcher R., Leonard M. A. a West T. S.: Talanta **2**, 92 (1959).
93. Belcher R., Leonard M. A. a West T. S.: J. Chem. Soc., 3577 (1959).
94. ČSN 834752-4 Ochrana ovzduší. Stanovení emisí fluoru ze stacionárních zdrojů. Fotometrická metoda stanovení, datum vydání 04.08.1989.

95. Marczenko Z. a Balcerzak M.: *Separation, preconcentration and spectrophotometry in inorganic analysis*, Elsevier Science 2000, ISBN 0 444 50524 5
96. Shingo A. a kol.: *Bunseki Kagaku* **51**, 837-839 (2002).
97. Analytical methods Committee, *Analyst* (London) **96**, 384 (1971).
98. Li J. a kol.: *Microchim. Acta* **154**, 241-246 (2006).
99. Ali S. K., Khan M. A. a Bouet G. M.: *Jour. Chem. Soc. Pak.* **27**, 109-113 (2005).
100. Marczenko Z.: *Separation and spectrophotometric determination of elements*, Halsted Press 1986, ISBN 047020334X.
101. Kallmann S., Oberthin H. K. a Hibbits J. O., *Anal. Chem.* **32**, 1278 (1960).
102. Upor E. a Nagy G., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **68**, 313 (1971).
103. Minczewski J. a Dybczyński R., *J. Chromatography* **7**, 568 (1962).
104. Gordon L., Frisching F. H. a Shaver K. J., *Anal. Chem.* **28**, 1476 (1956).
105. Nevoral V.: *J. Anal. Chem.* **268**, 189 (1974).
106. Hamaguchi H, Kuroda R. a Omura N.: *Talanta* **10**, 120 (1963).
107. Křest'án V. a kol.: *Analýza skelných materiálů a surovin pro jejich výrobu*, Práh 2001, ISBN 80-7252-057-1.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AAS	atomová absorpční spektrometrie
ALK	alizarinkomplexon
DEMI	demineralizovaná voda
EDTA	kyselina ethylendiamintetraoctová (chelaton III)
ErLF	ternární komplex erbium(III)-alizarinkomplexon-fluorid
FeHL	komplex železo(III)-alizarinkomplexon
ICP-AES	atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
LaHL	komplex lanthan(III)-alizarinkomplexon
LaLF	ternární komplex lanthan(III)-alizarinkomplexon-fluorid
LC	kapalinová chromatografie
NdLF	ternární komplex neodým(III)-alizarinkomplexon-fluorid
Op	opakovatelnost
REE	prvky vzácných zemin
RP-HPLC	vysokotlaká kapalinová chromatografie na reverzní fázi
TLC	chromatografie na tenké vrstvě
XRF	rentgenová fluorescenční spektrometrie