

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie životního prostředí



Bc. Radek Štípek

Prvková analýza plochých zobrazovacích zařízení pro urban mining

Elemental analysis of the flat display devices for urban mining

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Ladislav Strnad, Ph.D.

Konzultant: RNDr. Ondřej Šebek, Ph.D.

Praha 2016

PROHLÁŠENÍ

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

V Praze, 19. dubna 2016

Podpis:

ABSTRAKT

Prvky vzácných zemin (Sc, Y a skupina 15 lanthanoidů) a jejich sloučeniny mají v současnosti významné praktické využití v metalurgii, sklářském průmyslu, jako vysoce aktivní katalyzátory k výrobě tzv. NiMH baterií, slitiny k výrobě permanentních magnetů a např. moderátorových tyčí v jaderné energetice, především však mají nezastupitelnou funkci v moderní elektronice pro luminofory TV obrazovek, dříve CRT, dnes PDP a LCD, monitorů a displejů tabletů, mobilních telefonů apod, díky nimž mají kvalitní obraz a zvuk. Narozdíl od většiny obecných a drahých kovů nejsou soustředěny do dobytelných rudních ložisek, vyskytují se ve formě sloučenin jako součást směsných minerálů ve vzácně ekonomicky využitelných koncentracích, což těžbu a zpracování činí nákladné a s negativními dopady na životní prostředí, paradoxně vůči názvu je však jejich celkový obsah v zemské kůře poměrně vysoký, průměrná koncentrace se pohybuje v rozmezí cca 150 - 220 ppm. Hlavní světový producent REE, Čína, v roce 2010 výrazně omezila vývoz až o 40 %, čímž ceny některých REE vzrostly až o 1500 % v průběhu měsíců. Poptávka po REE roste, proto se častěji hovoří o recyklaci těchto cenných surovin zpět do výroby, jako o tzv. „urban mining“, tedy „městské těžbě“, čímž se sníží množství odpadu ukládaného na skládky a možné riziko úniku toxických prvků do životního prostředí. Z uvedených důvodů jsou vyvíjeny nové možnosti recyklace elektrických a elektronických zařízení (WEEE), např. z luminoforů TV obrazovek. Firma ASEKOL, a. s., která provádí zpětný odběr a zpracování a poskytla studijní materiál pro tuto práci, disponuje technologií schopnou recyklovat až 80 % televizoru a také společnost AQUATEST, a. s., která vyvinula novou modulovou recyklační linku pro ploché obrazovky.

Experimentální část práce je zaměřena na prvkové složení plochých zobrazovacích zařízení. Bylo odebráno a zpracováno 64 vzorků skla z obrazovek 3 skupin: plazmové televizory (PDP TV), PC LCD monitory (LCD M) a LCD televizory (LCD TV). Získaná data byla porovnána se studii prvkového složení starších obrazovek, PC monitorů a také PDP televizoru. Analýzou ICP-MS byly u PDP obrazovek oproti LCD monitorům a LCD televizorům koncentrace zjištěných REE a Ag až v tisících mg/kg, ve stovkách mg/kg Gd, Eu, Tb, prvky Ce, Yb, Sc v desítkách mg/kg a všechny ostatní v jednotkách mg/kg. Nejnižší koncentrace většiny REE byly naměřeny u PC LCD monitorů a Ag bylo v LCD monitorech a LCD TV pod mezí detekce. Oproti PDP obrazovkám byly koncentrace většiny REE v LCD monitorech a LCD TV pod 1 mg/kg. Z hlediska ekonomičnosti je možné uvažovat o recyklaci Ag v případě PDP obrazovek. Průměrný obsah v 1 tuně recyklovaných přístrojů by např. pro Ag činil 678 mg/t. Byla potvrzena klesající spotřeba REE v závislosti na stáří obrazovky.

Klíčová slova: drahé kovy, elektrický a elektronický odpad (WEEE), ICP-MS, LCD obrazovka, LED obrazovka, luminofory, plazmová obrazovka, plochá zobrazovací zařízení, prvky vzácných zemin (REE), recyklace, tekuté krystaly, urban mining

ABSTRACT

Rare earth elements (Sc, Y and group 15 lanthanides) and their compounds currently have significant practical use in metallurgy, glass industry, as highly active catalysts for the production of so-called. NiMH batteries, alloys for the manufacture of permanent magnets and e.g. moderators rods in the nuclear energy, but above all they have an irreplaceable role in modern electronics for phosphors TV screens, CRT earlier today, PDP and LCD monitors and displays, tablets, mobile phones etc., which give them a high-quality picture and sound. Unlike most base and precious metals are concentrated in the conquerable ore deposits, occur in the form of compounds as part of mixed minerals in the rarely economically exploitable concentrations, a mining and processing is costly and negative impacts on the environment, paradoxically towards the title but their overall content in the crust is relatively high, the average concentration in the range of about 150 to 220 ppm. The main world producer of REE, China, in 2010, significantly reduced exports by 40 %, making prices of some REE increased up to 1500 % during the month. Demand for REE is growing, so often talks about the recycling of valuable materials back into production, as called. "Urban mining", ie "urban mining", thereby reducing the amount of waste going to landfill and the possible risk of release of toxic elements in the environment. For these reasons, the development of new possibilities for the recycling of electrical and electronic equipment (WEEE), eg. a phosphor screen TV. Company ASEKOL, a. s., which returns the collection and processing and to provide study material for this work, the technology is able to recycle up to 80 % of the TV and the company AQUATEST, a. s., which has developed a new modular recycling line for flat screens.

The experimental part is focused on the elemental composition of flat panel display devices. It was collected and processed 64 samples of glass from cathode 3 groups: plasma TVs (PDP TVs), LCD PC monitors (LCD M) and LCD TVs (LCD TV). The obtained data were compared with studies of elemental composition of older screens, PC monitors and PDP TV. ICP-MS were in the PDP screen compared to LCD monitors and LCD televisions concentrations detected REE and Ag to thousands of mg/kg, in hundreds of mg/kg of Gd, Eu, Tb, elements Ce, Yb, Sc in dozens of mg/kg, and all other in units of mg/kg. The lowest concentrations of most of REE were measured in PC LCD monitors and Ag were in LCD monitors and LCD TVs below the detection limit. Compared PDP screens, concentrations of REE in most LCD monitors and LCD TVs below 1 mg/kg. In terms of economics, it is possible to think about recycling Ag in the case of PDP screens. The average content of 1 tonne of recycled devices by example. Ag amounted to 678 mg/t. It was confirmed by the decreasing consumption of REE depending on the age of the screen.

Keywords: precious metals, electrical and electronic waste (WEEE), ICP-MS, LCD screen, LED screen, phosphors, plasma screen, flat display device, rare earth elements (REE), recycling, liquid crystals, urban mining

OBSAH

ÚVOD	13
I. TEORETICKÁ ČÁST	15
1 PLOCHÁ ZOBRAZOVACÍ ZAŘÍZENÍ – HISTORIE A TECHNOLOGIE	17
1.1 Plazmové zobrazovače (PDP)	17
1.1.1 Historie plazmové technologie	17
1.1.2 Princip PDP obrazovky	18
1.1.3 Druhy technologií plazmových obrazovek	20
1.1.4 Luminofory	22
1.2 LCD zobrazovače	24
1.2.1 Tekuté krystaly	25
1.2.2 Historie LCD technologie	27
1.2.3 Princip LCD obrazovky	29
1.2.4 Druhy technologií LCD obrazovek	31
1.3 LED zobrazovače	34
1.3.1 Historie LED technologie	35
1.3.2 Princip LED obrazovky	36
1.3.3 Druhy technologií LED obrazovek	36
2 VLASTNOSTI A VYUŽITÍ DRAHÝCH KOVŮ A REE V ELEKTRONICE	39
2.1 Drahé kovy	39
2.1.1 Zlato	40
2.1.2 Stříbro	42
2.2 Prvky vzácných zemin (REE)	43
2.2.1 Výskyt REE v přírodě	44
2.2.2 Lanthanoidy	49
2.2.3 Scandium a yttrium	52
2.2.4 Těžba	54
2.2.5 Zpracování rud a výroba	56
2.2.6 Způsoby využití	57

3	URBAN MINING, RECYKLACE WEEE A STANOVENÍ PRVKŮ ICP-MS	61
3.1	Koncept „Urban mining“	61
3.1.1	<i>Složení a skupiny elektroodpadu</i>	61
3.1.2	<i>Spotřeba kovů a produkce elektroodpadu – ekonomické hledisko</i>	63
3.2	Základní recyklační procesy	65
3.2.1	<i>Předúprava elektroodpadu</i>	66
3.2.2	<i>Drcení, třídění a separace kovů</i>	66
3.3	Procesy izolace kovů z elektroodpadu	68
3.3.1	<i>Pyrometalurgické metody - extrakce v tavenině olova (dokimastika)</i>	68
3.3.2	<i>Hydrometalurgické metody - kyanidové loužení</i>	69
3.3.3	<i>Elektrochemické metody – elektrolýza</i>	71
3.3.4	<i>Biologické metody</i>	72
3.4	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)	73
3.4.1	<i>Princip technologie</i>	74
3.4.2	<i>Zmlžovače a mlžné komory</i>	75
3.4.3	<i>Převod iontů do vakua - interface a iontová optika</i>	76
3.4.4	<i>Indukčně vázané plazma (ICP) a princip ionizace</i>	79
3.4.5	<i>Analyzátory a detektory</i>	81
3.4.6	<i>Interference</i>	84
4	ZPRACOVÁNÍ WEEE, PRÁVNÍ ÚPRAVA	86
4.1	Nakládání s WEEE a recyklace v ČR	86
4.1.1	<i>Recyklace plochých obrazovek</i>	87
4.1.2	<i>Vývoj recyklačních technologií</i>	87
4.1.3	<i>Recyklace luminoforů</i>	93
4.2	Kolektivní systémy - zpracovatelé elektroodpadu	94
4.3	WEEE fórum	95
4.4	Legislativa ČR v rámci EU	95

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	99
5 METODIKA	101
5.1 Odběr a příprava vzorků	101
5.2 Analýza vzorků	106
5.2.1 Rozklad vzorků	106
5.2.2 Stanovení prvků metodou ICP-MS	109
5.2.3 Kontrola správnosti analytických metod	109
5.2.4 Zpracování dat	109
6 VÝSLEDKY A DISKUSE	110
6.1 Vyhodnocení výsledků	110
6.1.1 Skupina PDP TV obrazovek	110
6.1.2 Skupina LCD Monitorů	120
6.1.3 Skupina LCD TV obrazovek	126
6.2 Diskuse	131
6.2.1 Kvantitativní srovnání prvkového složení PDP a LCD	131
6.2.2 Porovnání dosažených výsledků s literaturou	142
6.2.3 Celková výtěžnost prvků vzácných zemin	148
ZÁVĚR	150
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	152
SEZNAM OBRÁZKŮ	155
SEZNAM TABULEK	157
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	158

ÚVOD

Práce má za cíl, ve čtyřech hlavních kapitolách rešeršní části, čtenáři komplexně představit problematiku narůstající spotřeby drahých kovů a především prvků vzácných zemin (REE) v elektronice, zejména v plochých zobrazovacích zařízeních (PDP a LCD obrazovky), a to v kontextu historie vývoje těchto technologií a funkčních principů a hlavních typů, včetně popisu fyzikálně - chemických vlastností tekutých krystalů a luminoforů, v nichž mají významnou funkci pro kvalitu obrazu právě REE, s nimiž čtenáře seznámí první kapitola.

Druhá kapitola pojednává o základních chemických a fyzikálních vlastnostech drahých kovů a REE, které jsou tolik žádané moderní elektronikou, s uvedením přehledu nejběžnějších aplikací jednotlivých prvků nejen v elektronice, ale také v dalších průmyslových odvětvích a v případě REE je charakterizován také původ, složení a výskyt ložisek hlavních minerálů s jejich obsahem ve světě, včetně těžby a zpracování.

Třetí kapitola představuje koncept tzv. urban miningu (městské těžby), jako reakce na prudký nárůst cen drahých kovů a REE vzhledem ke snižujícím se zásobám ve světových ložiscích a zároveň stále narůstající spotřebě pro elektroniku. Následující podkapitoly popisují složení elektroodpadu, jeho rozdělení do skupin a zhodnocení spotřeby kovů a produkce elektroodpadu z ekonomického hlediska. Jsou charakterizovány základní recyklační procesy a fyzikálně - chemické způsoby izolace kovů z elektroodpadu. Kapitulu uzavírá technologický popis hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), použité v této diplomové práci pro prvkovou analýzu PDP a LCD obrazovek.

Závěrečná kapitola uvádí čtenáře do problematiky recyklace elektroodpadu v ČR, se zřetelem na vývoj recyklačních technologií plochých obrazovek a luminoforů zpracovateli elektroodpadu sdruženými do tzv. kolektivních systémů, členů mezinárodního WEEE fóra a kapitola je zakončena souhrnem legislativních opatření v ČR v rámci Evropské unie.

Záměrem experimentální části této diplomové práce bylo provést kvalitativní a kvantitativní analýzu prvků vzácných zemin v plochých plazmových a LCD obrazovkách pomocí ICP-MS, která se pro simultánní provedení analýzy a nízké meze detekce jevila jako nejvhodnější, neboť se vychází z předpokladu velmi nízkých až stopových koncentrací prvků vzácných zemin v luminiforech. Podle výsledků prvkové analýzy odebraných vzorků skel s luminoforovou vrstvou i bez ní z různých modelů plazmových a LCD obrazovek bylo vyhodnoceno, které prvky jsou zastoupeny a v jakém množství, a to za účelem výzkumu rentabilních možností návratnosti stále vzácnějších a dražších prvků z vyřazeného elektroodpadu specializovanými společnostmi.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PLOCHÁ ZOBRAZOVACÍ ZAŘÍZENÍ – HISTORIE A TECHNOLOGIE

1.1 Plazmové zobrazovače (PDP)

Plazmová technologie, označovaná zkratkou PDP (Plasma Display Panel), se používá především u velkých obrazovek např. pro prezentační účely, neboť nabízí pozorovací úhly kolem 160 - 170 °, poskytují vysoce kvalitní, realistický kontrastní obraz s vynikajícím podáním černé a plným rozsahem barev s výbornou schopností změn díky rychlému vypínání a zapínání obrazových bodů. Plazmové displeje využívají malých buněk (pixelů) naplněných ionizovanými plyny, samy emitují světlo a nemusejí mít žádné podsvícení.[73,136]

K výhodám patří minimální hloubka nebo odolnost vůči elektromagnetickému rušení. Plazmové obrazovky však mají oproti jiným druhům vyšší spotřebu elektrické energie a také vyšší hmotnost v poměru k možným úhlopříčkám. Zpočátku se vyznačovaly paměťovým efektem, což může způsobit poškození „vypálením“ obrazu při dlouhém zobrazení jasných neměnných obrazců, např. loga stanice, do jednotlivých bodů. Plazmové obrazovky proto nejsou vhodné pro monitory počítačů. Obrazovky však lze před tímto jevem chránit speciálními technologiemi, které dokáží nepozorovaně statický obraz roztřást, aby nesetrvával dlouhodobě na jednom místě. Poslední generace PDP obrazovek mají předpokládanou životnost cca 10 tisíc hodin nepřetržitého provozu, jsou po technologické i cenové stránce velmi vyrovnané v porovnání s LCD, navíc v posledních letech došlo k nárůstu prodeje vlivem přechodu od analogového vysílání k digitálnímu.[73,136,139]

1.1.1 Historie plazmové technologie

Historicky první návrhy ploché obrazovky na principu plazmové technologie představil roku 1936 maďarský fyzik a vynálezce, inženýr Kálmán Tihanyi (1897 – 1947), avšak až roku 1964 se podařilo týmu profesora Donalda Blitzera, G. Slottowa a R. Willsona z University of Illinois at Urbana-Champaign sestrojít první monochromatický plazmový zobrazovač pro systém PLATO (Programmed Logic for Automatic Teaching Operations), schopný vykreslovat obraz v černo-oranžovém spektru. Tuto technologii pak na konci 60. let v rámci disertační práce dále rozvíjel Larry F. Webber (1949 - 2013), později profesor téže univerzity.

V průběhu 70. let se do vývoje plazmové technologie zapojila společnost Burroughs Corporation, vyrábějící počítače a sčítací elektroniku a začala instalovat do svých výrobků (např. kalkulátory, budíky, automaty) displeje Panaplex s oranžovým obrazem vysokého jasu, protože nevyžadovaly paměť pro refresh obrazu nebo obvody logiku. [62,73,136,139]

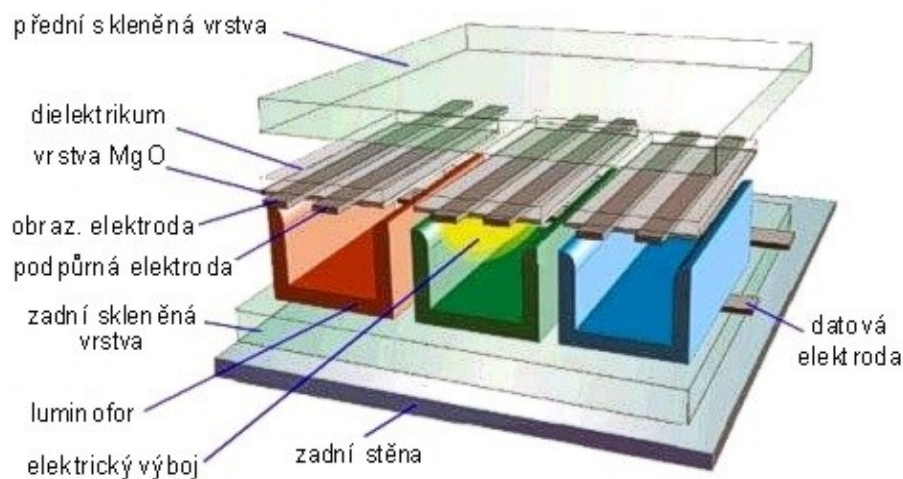
V 80. letech, kdy se začaly vyrábět první laptopy, americká společnost IBM představila 19 palcový plazmový monochromatický, černo-oranžový, informační displej (model 3290), který zobrazoval čtyři nezávislá terminálová okna (terminál IBM 3270). V reakci na sílící konkurenci monochromatických LCD panelů se společnost IBM roku 1987 rozhodla ukončit produkci plazmových displejů, avšak než došlo k uzavření továrny v New Yorku, výše zmíněný profesor Larry F. Webber spolu s Stephenem Globusem a bývalým manažerem IBM, Jamesem Kehoem, továrnu zakoupili a následně založili společnost Plasmaco, kterou od roku 1990 Larry F. Webber vedl. [73,136,139]

Na počátku 90. let vyvinula na základě původní plazmové technologie Illinoiské univerzity japonská společnost Fujitsu a NHK STRL (technické laboratoře NHK, japonské vysílací společnosti) první hybridní 21 palcovou plnobarevnou plazmovou obrazovku. V roce 1994 Larry F. Weber představil na veletrhu výrobců elektroniky v San José vlastní nový plazmový barevný displej, o jehož další vývoj projevila zájem společnost Panasonic, která roku 1996 nakonec odkoupila firmu Plasmaco a následně zahájila výrobu plazmových zobrazovačů v USA. Společnost Fujitsu a Philips v roce 1997 představily 42 palcovou obrazovku s progresivním scanováním stejných parametrů, která se v prodeji objevila v ceně cca 15 tis. USD. [73,136,139]

V následujících letech se parametry plazmových obrazovek nadále zlepšovaly a staly se běžným komerčním produktem. V prvním desetiletí 21. století byla v oblasti plazmové technologie nejdále firma Panasonic, v těchto a následujících letech však začala PDP postupně vytlačovat konkurence v podobě LCD a LED technologie s nižšími výrobními náklady, a také spotřebou, které se v posledním desetiletí zlepšily z hlediska velikosti úhlopříčky, reakční doby, zorného úhlu nebo věrnosti zobrazení barev a kontrastu.[73,136,139]

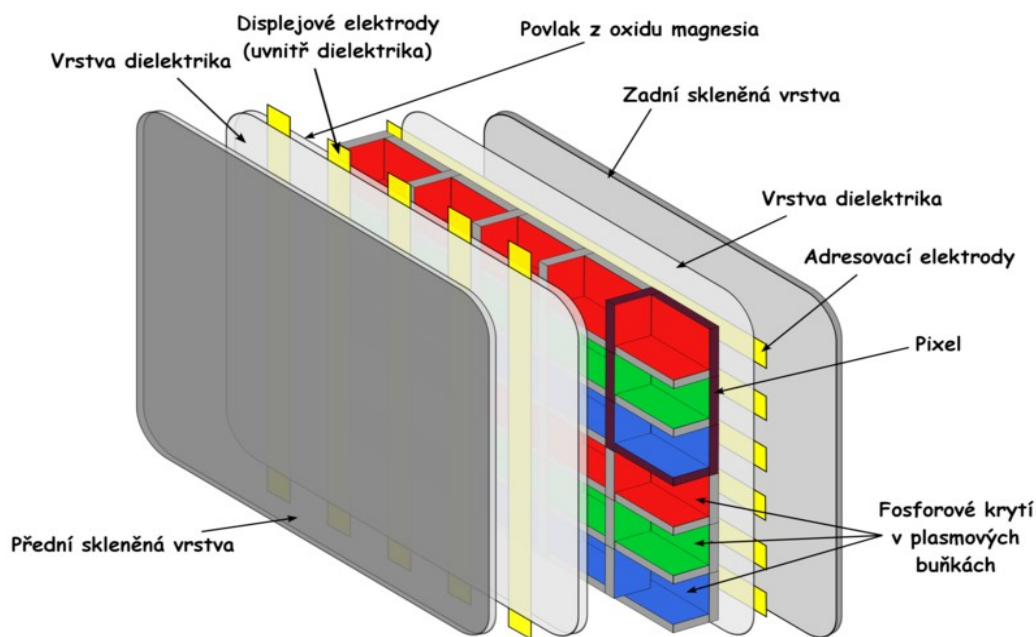
1.1.2 Princip PDP obrazovky

Plazmová obrazovka je tvořena dvěma skleněnými deskami, vzdálených od sebe pouze 100 μm , mezi nimiž se nachází matrice tvořená z několika mil. buněk (pixelů), jejichž velikost určuje velikost úhlopříčky. S rostoucí úhlopříčkou se zvětšují i pixely, opatřené na čelní straně fosforeskující vrstvou (luminofory), které jsou uskupeny do jedné triády tzv. RGB subpixelů (o rozměrech 200 μm x 200 μm), tvořených základními barvami (červenou, zelenou a modrou). Každý subpixel je ovládán zvlášť a navíc v mnoha úrovních intenzity, aby bylo možno jejich překrytím vytvořit obrazový bod jakékoli barvy viditelného spektra včetně černé, a to vypnutím všech tří subpixelů). [73,129]



Obr. 1: Barevné body (RGB subpixely) tvořící pixel plazmové obrazovky [129]

Např. u televizoru s Full HD rozlišením 1920 x 1080 celkový počet subpixelů činí přes šest mil. Buňky, které jsou naplněny směsí argonu, neonu a xenonu v klidovém stavu s trochou rtuti, jsou uspořádány do maticového pole tvořeného řádky adresovacích elektrod a sloupce zobrazovacích (výbojových) elektrod. Každá buňka obsahuje kondenzátor a tři elektrody, z nichž adresovací elektroda je umístěna na zadní stěně buňky kolmo na dvě zobrazovací elektrody na přední stěně, izolované dielektrikem a chráněné ještě vrstvou oxidu hořečnatého (MgO). Za obrazovkou jsou desky s tištěnými spoji obsahujícími mimo jiné drahé kovy.[129]



Obr. 2: Schéma stavby plazmové obrazovky [129]

Jakmile začne přes příslušné adresovací a zobrazovací elektrody každé buňky do plynu za tlaku cca 60 – 70 kPa procházet elektrický proud (cca 200 V), dojde k indukci výboje, který je sice v zářivce zastaven dielektrikem a MgO, pravidelnou změnou polaritý střídavého proudu je ale dosaženo ustáleného výboje s efektivní hodnotou cca 50 V a ionizace pokračuje. Výboj způsobí ve směsi plynů ztrátu elektronů, vzniká plazma, nazývaná čtvrtým skupenstvím, složená z kladně nabitých iontů a záporných volných elektronů. Jednotlivé nabitě částice se v elektrickém poli začnou pohybovat k opačným pólům, dochází mezi nimi ke vzájemným kolizím (směs plynů v buňce se mění v plazmu), při nichž nárazem volného elektronu do elektronu iontů plynu na nižším orbitalu získá tato částice energii, která jí dovolí na okamžik přejít na vyšší energetickou hladinu, ionty se dostanou do tzv. excitovaného stavu, a po návratu elektronu zpět do původního orbitalu vlivem elektromagnetických sil se uvolní přebytečná energie emisí UV fotonu (částice s nulovou klidovou hmotností a energií), který následně vyvolá excitaci atomů luminoforu na stěně buňky, dochází k emisí fotonu viditelného světla dané barvy s nižší energií, čímž vzniká obraz, ale i infračerveného záření, takže plazmová obrazovka produkuje značné množství tepla. Plazmová obrazovka tedy aktivně vyzařuje světlo a na rozdíl od LCD obrazovek nepotřebuje podsvětlení CCFL trubicemi (viz. oddíl 1.1.4 Luminofory) nebo LED diodami. [73,129,136]

Ovládání intenzity jasu každé barvy RGB subpixelů funguje na principu modulace pulsního kódu (Pulse Code Modulation – PCM), převádějícího analogový signál nekonečného rozsahu na binární slovo s danou délkou. Pixely, které mají svítit, jsou pomocí zobrazovacích elektrod přednabity na určité napětí a během zobrazovací fáze je napětí adresovacími elektrodami aplikováno na celý displej. Jelikož je každý snímek rozdělen na 8 podsnímků ovládaných 8-bitovým slovem, existuje 256 úrovní nabití pro každý subpixel a technologie se nazývá ADS (Address/Display Separated). [73,136,139]

1.1.3 Druhy technologií plazmových obrazovek

a) Single Scan Technology (Jednoduché adresování)

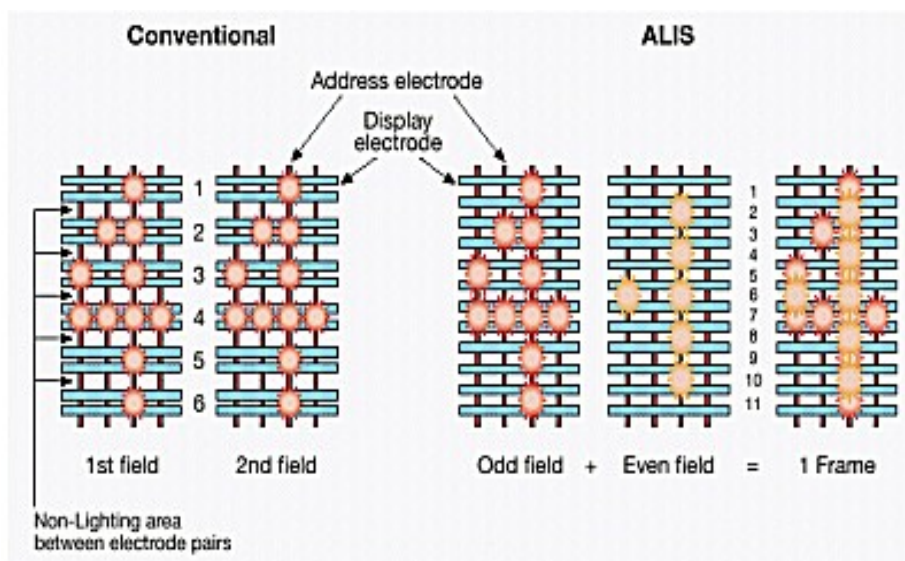
Adresace je založena na jedné sadě ovladačů pixelů, k jejichž přednabití dochází před zobrazovací fází, kdy jsou elektrody buzeny napěťovými pulsy. Jedná se o symetrickou metodu na principu rovnoměrného rozdělení RGB subpixelů v každém pixelu, což zjednodušuje výrobu matice a tím zlevňuje celou technologii. [73]

b) Dual Scan Technology (Duální adresování)

Ovládací prvky jsou rozděleny na dvě samostatné části tak, že jedna sada ovladačů se nachází v horní části a druhá sada ve spodní části obrazovky. Na rozdíl od Single Scan technologie dochází k adresaci všech pixelů za polovinu původní doby a zbývající čas je využit pro zobrazovací fázi, v níž tak lze zvýšit jas displeje vysláním více pulsů, což ale zvyšuje spotřebu energie i zkracuje trvanlivost luminoforu. [73]

c) ALiS – Alternate Lighting of Surfaces

U původních PDP pixely ovládají dvojice elektrod, mezi nimiž jsou pro zabránění rušení rozestupy, které ale zároveň snižují jas displeje a omezují tak rozlišení, neboť nejsou využity k zobrazování. Technologie ALiS dosahuje vyššího jasu a rozlišení rovnoměrnými rozestupy mezi elektrodami, čímž je tmavá plocha rozestupů snížena až na 35 % z původních 60 %, při zachování počtu elektrod, přičemž každý rozestup mezi elektrodami je jednou za dobu trvání poloviny snímku využit k zobrazení, a naopak každá buňka využita polovinu původní doby. Výhodou této technologie je dvojnásobně kvalitnější rozlišení, prodloužení životnosti luminoforu, a to za srovnatelných výrobních nákladů s původní PDP technologií. [73]



Obr. 3: Srovnání klasické PDP technologie a ALiS [73]

d) Plasma Addressed Liquid Crystal Display (PALCD)

Technologie PALCD je hybridem PDP a LCD obrazovek s aktivní maticí, ovládaným soustavou elektrod, které plazmovým výbojem vyvolávají natáčení tekutých krystalů. Jelikož PALCD využívá místo tranzistorové matice plazmové kanály, není jejich výroba tolik náročná na dokonale čisté prostředí, což výrobní proces zlevňuje. [73]

1.1.4 Luminofory

Luminofory jsou poprvé zmiňovány v textech neznámého italského autora pojmenované jako „boloňské fosfory“. Jejich řádným výzkumem se na přelomu 19. a 20. století zabývalo mnoho vědců, jako např. německý fyzik Philipp Eduard Anton von Lenard (1862 - 1947) a jedná se o pevné látky schopné absorbovat energii např. UV záření, kterou po návratu elektronů z vyšší energetické hladiny, do základního stavu, za emise sekundárního záření ve formě viditelného světla, tzv. luminiscence, zánikající do 10^{-8} s (fluorescence) nebo nad 10^{-8} s (fosforescence). Jsou-li atomy luminoforu excitovány fotony, jak k tomu dochází v CRT a PDP obrazovkách, nazývá se děj fotoluminiscence, v případě ionizujícího záření jde o radioluminiscenci a svazek rychlých elektronů vyvolá tzv. katodoluminiscenci.

Chemickou podstatou luminoforů, průmyslově vyráběných vysokoteplotní anaerobní syntézou, jsou práškové směsi základního materiálu (sulfidy, sírany, oxidy, křemičitany či boritany prvků II. A skupiny, nejčastěji Ca, Sr a dalších prvků, hlavně kovů, např. Zn nebo Cd) a stopového množství aktivátoru (nejčastěji Au, Ag, Cu, Mn nebo Bi a jejich sloučeniny), zajišťujícího dosvit luminoforu. K nejstarším (připraven 1903 W. Crookesem, viz. oddíl 3.4.4 Indukčně vázané plazma (ICP) a princip ionizace) a současně nejrozšířenějším luminoforům, patří sulfid zinečnatý (ZnS, tzv. blejno Sidotovo), aktivovaný nejčastěji Cu. Druh a množství příměsí základního sulfidu určuje barvu luminoforu. Pro barevné obrazovky se do jednotlivých subpixelů nanáší pravidelně se střídající červeně, modře a zeleně svítící směsi, tzv. RGB luminofory, které jsou potom překryty dvěma vrstvami laku, mezi nimiž je napařen film Al o tloušťce desetin μm , celek pak pokrývá vrstva grafitu. Jako getr (látka sloužící k likvidaci stopových množství kyslíku a vodních par v inertním plynu) se v obrazovkách používá kovové Ba. Celková tloušťka vrstvy činí cca 10 - 15 μm . [8,46,93,129]

V 80. letech se do modré složky pro lepší kontrast denního světla začal přidávat kobaltaluminát ($\text{CoO}_x - \text{Al}_2\text{O}_3$). Základem zelené složky byl nejprve křemičitan zinečnatý (Zn_2SiO_4), nahrazený později sulfidem (Zn_xCd_y)S, aktivovaný Ag a Al s cca 50% podílem Cd, jehož obsah se během vývoje obrazovek podařilo snížit až na 7 % s aktivátory Cu a Al. Červená složka byla v počátcích tvořena fosforečnanem zinečnatým $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ s aktivátorem Mn, v 70. letech vyměněným za Y_2O_3 s aktivátorem Eu, který byl naposledy nahrazený $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ s aktivátory na bázi oxidů Eu a Tb resp. dalších kovů vzácných zemin. Pro kvalitní vysoký jas a kontrast jsou dnes nejužívanější sulfidy, oxidy, fosforečnany nebo křemičitany s kationy Eu, Y, Zn, Cu a aktivátory Ag, Au, Al, Cu, Mn a Y tak i kovy vzácných zemin La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Tm, Pm, Gd, Ho, Yb, Lu.

Obsah kovů v luminoforu činí v průměru 9,2 % Zn, 4,6 % Pb, 3,4 % Cd, 3,1 % Al, 0,8 % Y, 0,05 % Ni a 0,002 % Cu a Cr. TV obrazovka uhlopříčky 55 - 63 cm může obsahovat cca 10 - 15 g luminoforů. [8,46,79,93,129]

Luminofory se využívají nejen při výrobě obrazovek, ale jejich vrstvou je pokryt vnitřní povrch zářivek a výbojek, dále jsou součástí některých typů bílých fluorescenčních LED diod a využívají se v radiologii (zobrazovací metody). Výbojky, používané k podsvícení LCD displejů, se označují jako CCFL (Cold Cathode Fluorescent Lamp), neboli fluorescenční výbojky se studenou katodou (neobsahují žhavicí vlákno k zapálení výboje v plynu) a jedná se o až několik desítek cm dlouhé a velmi tenké (několik mm) skleněné nebo plastové trubice naplněné řídkým plynem s malým množstvím rtuti, jejichž vnitřní stěny pokrývá vrstva luminoforu, který vlivem výboje generuje, podobně jako luminofor nanesený na obrazovce, viditelné světlo. Luminofory CCFL výbojek se skládají z $Y_2O_3:Eu$, $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu$, $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$, přičemž obsah prvků činí 55 % yttria, 4 % europia, a cca 40 % nerozpustného zbytku tvořeného alumosilikáty Ca, Mg, Sr, Ba. Předním výrobcem luminoforů pro státy tzv. Visegrádské čtyřky (ČR, Polsko, Slovensko, Maďarsko) je firma LWB (Leuchtstoffwerk Breitung). [8,46,79,93,129]



Obr. 4: Ho_2O_3 – vlevo pod přirozeným světlem, vpravo osvětlení CCFL trubicí [59]

1.2 LCD zobrazovače

Dalším typem plochého zobrazovače je LCD (Liquid Crystal Display), založený na principu změny propustnosti světla působením elektrického pole kapalnými krystaly, tvořícími pixely uložené mezi dvěma průhlednými elektrodami a dvěma polarizačními filtry s kolmou osou polarizace. Krystaly, jejichž množství se u běžné TV obrazovky většinou pohybuje na úrovni zhruba 1 g na 1 kg vlastního displeje, jsou usměrňovány elektrickými impulzy o různém napětí, čímž ovlivňují intenzitu a vlnovou délku (resp. barvu) procházejícího světla, jehož zdrojem je u starších obrazovek katoda CCFL, která však obsahuje rtuť, proto jsou postupně nahrazovány LED diodami. Vznik mezifáze, která nemá zřetelnou krystalickou ani kapalnou strukturu, popsali vědci při zahřívání některých látek již koncem 19. století, k sestrojení první obrazovky však došlo až na konci 60. let 20. století, nejprve se displeje používaly v malých zařízeních, např. kalkulátorech, dnes jsou využívány pro monitory počítačů, mobilních telefonů a dalších zařízení. LCD obrazovka má ve srovnání s PDP pevně dané rozlišení, vhodnější pro sledování za denního světla, hmotnost nižší v průměru o 10 – 15 %, nižší spotřebu elektrické energie a jejich životnost (doba, za níž se sníží jas o polovinu) je až cca 50 000 hodin (za předpokladu osmihodinového provozu v pracovní dny cca 24 let). Nevýhodou, v případě notebooků, tabletů či mobilních telefonů může být skutečnost, že zobrazování u LCD technologie závisí částečně na teplotě okolí, neboť je-li teplota nízká, pohyblivost elektronů je nižší a vzrůstá odezva displeje, v opačném případě dochází ke změně vlastností tekutých krystalů a klesá výkon přístroje. [128,156]

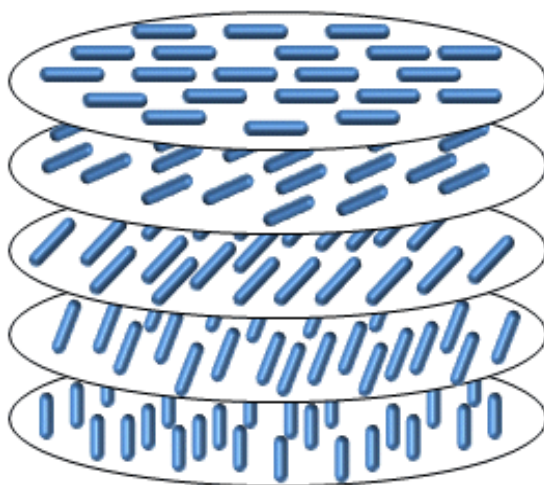


Obr. 5: Podsvícení 42" LCD TV 18 paralelními CCFL trubicemi [2]

1.2.1 Tekuté krystaly

U některých organických látek (s anizotropním tvarem molekul) se mezi fází pevné látky a izotropní kapaliny objevuje jedna nebo více kapalně krystalických mezofází vlastností podobných kapalinám (tekutost, viskozita, těžiště molekul), jejich molekuly jsou však, podobně jako v pevných látkách, pravidelně uspořádány do struktury, která může být tyčinkovitá (tzv. kalamitická - „rod-like“), diskovitá (tzv. diskotická - „disc-like“) nebo lomená (tzv. banánovitá - „bentshaped“). Organická látka získá vlastnosti kapalných krystalů, je-li rozpuštěna ve vodném roztoku, v němž se její molekuly uspořádají do pravidelné struktury a vzniká tak homogenní roztok s chováním krystalů, avšak i slabé vnější fyzikální působení může jejich vnitřní uspořádání a tím jejich vlastnosti změnit, např. propustnost světla vlivem elektrického pole. Tekuté krystaly, kterých je známo dnes více než 10 000, se rozdělují se na tři hlavní kategorie.[36,39,53,78]

Termotropické tekuté krystaly přecházejí z krystalické fáze na izotropní kapalinu přes mezofázi kapalně - krystalickou zahřátím, do tzv. smektické fáze, v níž jsou molekuly uspořádány v řadách symetricky (např. ethylether kyseliny n-azoxy-benzoové). Působením tepla laserového paprsku přejde smektický krystal v kapalinu, čehož využívají technologie záznamových médií. Další je tzv. fáze nematická, tvořená vláknitými strukturami, jejíž molekuly jsou uspořádány vedle sebe tak, že dlouhé osy jsou paralelní a těžiště volně pohyblivá a nejsou uspořádány ve vrstvách. Termotropická látka, např. n-azoxyanizol, má některé vlastnosti podobné vodě, avšak její chování je možné ovlivňovat elektromagnetickým polem. U některých látek (cholesterylcinnamát, cholesterylpropionát) byl popsán speciální druh nematické fáze, tzv. cholesterická, s vysokou optickou aktivitou. [77,90,116,126,159,164]



Obr. 6: Tekuté krystaly v cholesterické fázi [85]

Molekuly jsou uspořádány ve vrstvách seřazených tak, že dlouhé osy molekul jsou navzájem rovnoběžné, ale každá vrstva má směr os molekul pootočen oproti předchozí vrstvě, čímž tvoří jakousi šroubovici s výškou závitu cca 300 nm a světlu procházejícímu jednotlivými vrstvami postupně mění jeho polarizaci. Vrstva cholesterických tekutých krystalů mění barvu procházejícího světla v závislosti na teplotě s citlivostí změny teploty v rozmezí 0,01 °C, čehož je využíváno např. v diagnostice jako indikátoru teploty napadených tkání.[36,39,53,78]

Lyotropické tekuté krystaly mají vlastnosti podobné předchozí kategorii, ale narozdíl od termotropických nejsou závislé na teplotě a vznikají složením dvou nebo více látek, kdy je ke krystalické látce v dostatečné koncentraci přidáno rozpouštědlo zaplňující mezery mezi jednotlivými krystaly. [77,90,116,126,159,164]

Třetí kategorií jsou metalotropické tekuté krystaly, které nejsou pouze látkami organickými a k fázovému přechodu musí být včetně kritérií předchozích kategorií navíc dodržen správný poměr mezi organickou a anorganickou částí dané sloučeniny.

S nekončícím výzkumem tekutých krystalů se stále nacházejí nové fáze, většinou však obtížně stabilizovatelné při pokojových teplotách, např. roku 2008 byl vyvinut displej využívající tzv. modrou fázi, vznikající jen v úzkém rozmezí několika stupňů, která je ale schopná rychlejší změny polohy molekul a tím rychlejší odezvy.[77,109,116,126,159,164]

Fyzikálně - chemickou podstatu tekutých krystalů popsal v roce 1888 rakouský chemik a botanik, působící v letech 1888 - 1901 na tehdejší Karlo-Ferdinandově Univerzitě v Praze, Friedrich Reinitzer (1857 – 1927), ve své práci týkající se látek cholesterolového typu, kdy při sledování změn krystalické struktury souvisejících s bodem tání, pozoroval pod mikroskopem tvorbu mezomorfní fáze cholesterylacetátu a cholesterylbenzoátu, u nichž zaznamenal, že cholesterylbenzoát se nejprve při teplotě 145,5 °C změnil ve zvláštní mezifázi v podobě „zakalené tekutiny“, která se s rostoucí teplotou pročišťuje, až se při teplotě 178,5 °C stane čirou kapalinou, ochlazením se tekutina postupně zbarvila do modra a zkrystalizovala. Výsledky tohoto pozorování zaslal profesoru fyziky v Aachenu Otto Lehmannovi (1855 – 1922), který se zabýval fázovými přechody krystalů, který následně ve výzkumu mezomorfní fáze pokračoval a výsledky práce publikoval roku 1904 ve svém díle „Flüssige Kristalle“. [57,58,126,128]

Francouzský mineralog a krystalograf Georges Friedel (1865 – 1933) roku 1922 experimentálně pozoroval molekuly tekutých krystalů orientující se ve směru elektrického pole, detailně popsal jejich strukturu, vlastnosti a navrhl klasifikaci tekutých krystalů na nematické, smectické a cholesterické. Ruský fyzik Vsevolod Konstantinovič Frederiks (1885 – 1944) vypořádal a popsal v roce 1927 fázový přechod v závislosti na teplotě a působení

elektrického pole. Navzdory tomu, že pro tekuté krystaly neexistovalo zpočátku praktické uplatnění, německý fyzikální chemik Ernst Werner Hans Zocher (1893 - 1969), od roku 1931 působící na pražské - německé technice a po roce 1946 v Rio de Janeiro, se dále zabýval optickými vlastnostmi nematických tekutých krystalů. Německý chemik Daniel Vorländer (1867 – 1941), profesor a ředitel Chemického institutu univerzity v Halle, předpokládal, že podlouhlá molekulární struktura je předpoklad pro tvorbu tekuté krystalické fáze, studoval optickou aktivitu molekul a později se syntetizoval většinu známých tekutých krystalů. [34,58,126,128,146]

První využití tekutých krystalů patentovala telegrafní a rozhlasová společnost Marconi Wireless Telegraph v roce 1933. Vývoj technologie tekutých krystalů trval další desítky let. Profesor organické chemie na University of Hull George William Gray (1926 – 2013), se začal tekutými krystaly zabývat ke konci 40. let 20. stol. a vědecké skupině, kterou vedl, se podařilo syntetizovat nové sloučeniny, které vykazovaly kapalně-krystalický stav. V 50. letech 20. stol. se na University of Cincinnati a později na Kent State University (Ohio) studiem tekutých krystalů zabýval americký chemik Glenn Halstead Brown (1915 - 1995), který roku 1965 organizoval první mezinárodní konferenci věnovanou tekutým krystalům, jíž se účastnilo okolo sta nejlepších světových vědců zabývajících se danou problematikou, a která se stala počátkem vývoje praktických aplikací tekutých krystalů. [12,104,115,146] Výše jmenovaný profesor Gray své výsledky publikoval v roce 1962 v knize „Molekulární struktura a vlastnosti kapalných krystalů“, v níž systematizoval dosavadní poznatky o tekutých krystalech a založil metodu praktického molekulárního designu. Jak je patrné, studium tekutých krystalů a syntéza nových stabilnějších materiálů se postupem času stalo obsáhlým vědním oborem zahrnující nejen fyziku a chemii, ale také elektroinženýrství i biologii. [77,116, 126,128,159,164]

1.2.2 Historie LCD technologie

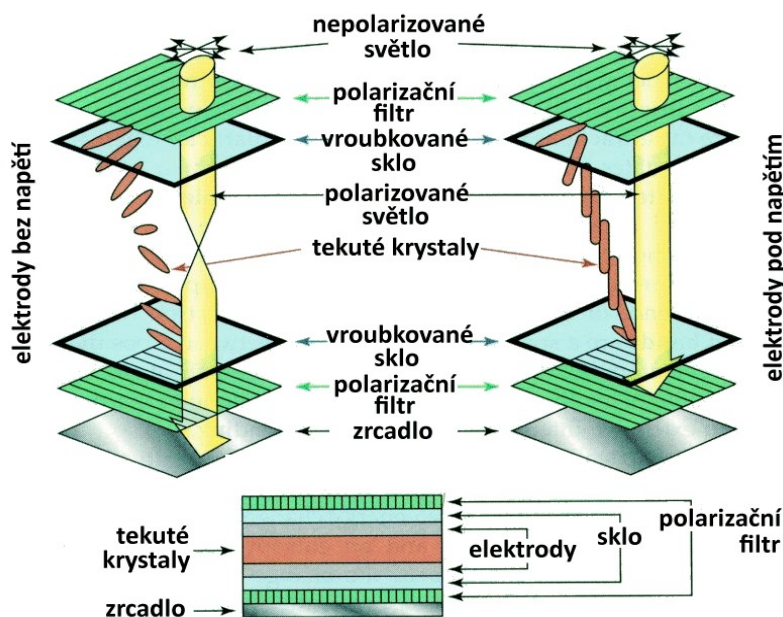
Od roku 1968 prováděl výzkum uspořádání a orientaci molekul v tekutých krystalech, elasticitu a hydrodynamiku dále např. fyzik Pierre-Gilles de Gennes (1932 – 2007), odborný asistent na univerzitě v Orsay ve Francii a pozdější ředitel École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris (ESPCI), za nějž obdržel v roce 1991 Nobelovu cenu za fyziku. [1,58,109] V letech 1962 - 1963 započal výzkum tekutých krystalů pro použití v plochých displejích fyzikální chemik RCA Laboratories v USA, Richard Williams, který objevil, že světlo procházející tenkou vrstvou nematických tekutých krystalů při teplotě

125 °C, je v elektrickém poli ohýbáno podle krystalické struktury formované do pravidelných vzorů, tzv. Williamsových domén.[12,58] Williamsův spolupracovník, inženýr George H. Heilmeier (1936 – 2014), roku 1964 objevil nové elektro-optické vlastnosti tekutých krystalů a na základě těchto poznatků společně sestrojili v roce 1968 první experimentální displej na principu dynamického rozptylu (DSM - „Dynamic Scattering Mode“), avšak fáze nematických tekutých krystalů použitého p-azoxyanizolu je stabilní pouze při teplotě nad 116 °C, což znemožňovalo praktické komerční využití.[43,47] V roce 1966, Joel E. Goldmacher a Joseph A. Castellano z Heilmeierovy pracovní skupiny zjistili, že ternární směs Schiffovy báze a nematických sloučenin (lišící se jen počtem atomů uhlíku postranních řetězcích) vytváří nematickou fázi v rozsahu teplot 22 až 105 °C.[12] Německý chemik Hans Kelker (1922 - 1992) v roce 1969 syntetizoval N-(p-methoxybenzyliden)-p-n-butylanilin, tzv. MBBA, s nematickou fází za pokojové teploty.[69] Roku 1970 nahradil DSM displej TN LCD („twisted nematic field effect“) s nižší spotřebou energie díky využití nízkého napětí, který našel uplatnění v digitálních hodinkách, a kalkulátorech. Týmu profesora Graye (viz. oddíl 1.2.1 Tekuté krystaly) se v roce 1973 podařilo syntetizovat chemicky stabilní 4-kyano-4'-pentylbifenyl a další kyanobifenyly, tvořící nematickou fázi při pokojové teplotě. [13] V témže roce uvedla na trh společnost Sharp kalkulátor s displejem z tekutých krystalů následovaný 1975 průhlednými stolními LCD hodinami. Se zvyšující se poptávkou po spotřební elektronice a nárocích na technologie na přelomu 80. a 90. let se rovněž zvyšoval zájem o LCD technologii. [116]

LCD displeje, které se postupem času staly nejprodávanější technologií v oblasti obrazovek televizorů a monitorů (displejů) IT, se dnes dělí na několik typů technologií s aktivními i pasivními maticemi. Cílem dalšího vývoje bylo odstranit nevýhody točivých nematických struktur technologie TN („twisted nematic“) a STN („super-twisted nematic“). Společnost Hitachi v roce 1992 vyvinula technologii S-IPS („Super In-Plane Switching“) a ve spolupráci s firmou NEC začala produkovat LCD s kombinací aktivní matrice a IPS, která je dnes dominantní technologií LCD zobrazovačů. Prodej LCD televizorů celosvětově přesáhl počet prodaných CRT poprvé až v roce 2007. [77,116,128,145,159,164] V další podkapitole je podrobněji popsán princip jednotlivých technologií.

1.2.3 Princip LCD obrazovky

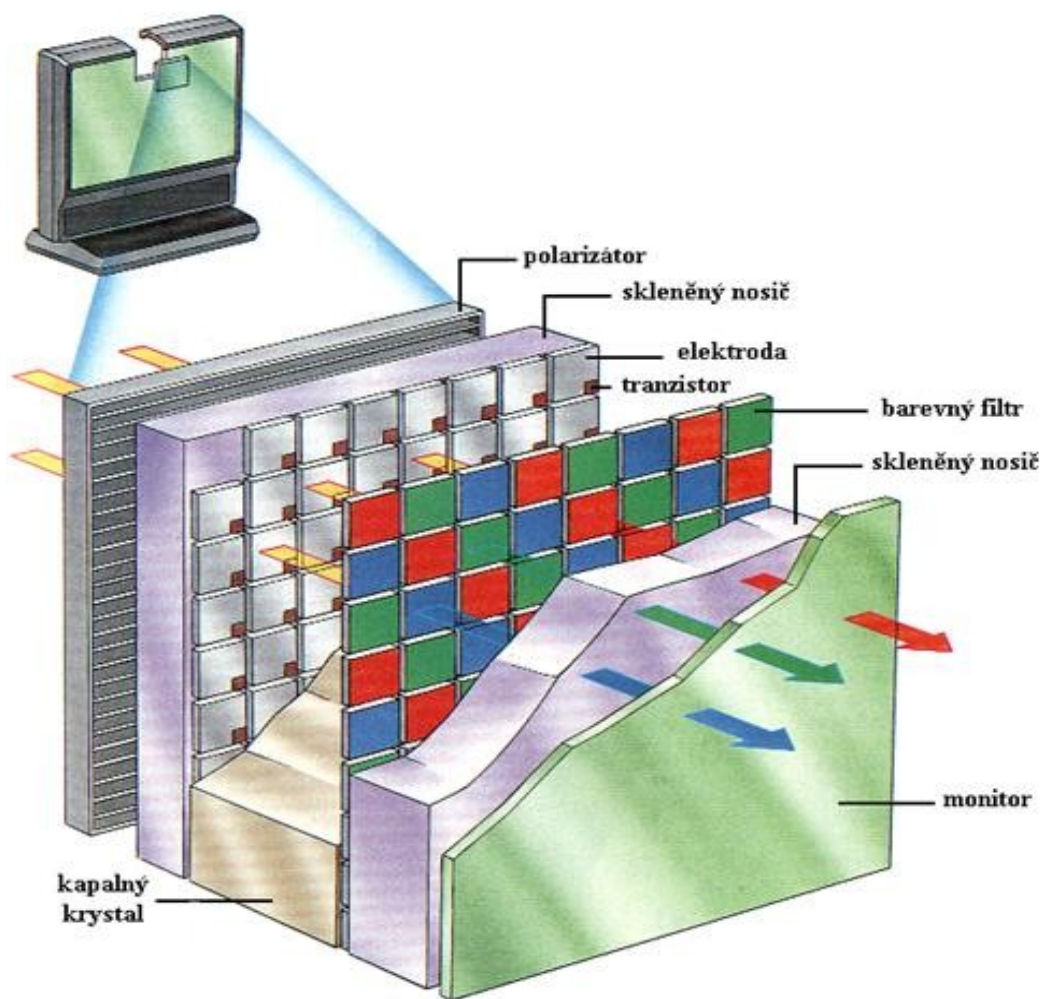
Na rozdíl od PDP technologie, obrazovky LCD jsou pasivními modulátory procházejícího světla a musí být proto podsvíceny, a to fluorescenční výbojkou či u modernějších typů obrazovek LED diodami a navíc obsahují zrcadlo, odrážející světlo dopadající na plochu displeje, které je polykarbonátovým světlovodivým panelem rovnoměrně rozvedeno po celé ploše zobrazovače, díky čemuž je displej zřetelný jak ve tmě, kdy využívá podsvícení, tak s využitím reflexe na přímém světle. Před zdrojem světla je umístěn první polarizační filtr s jemnými paralelními drážkami, formující z původního proudu fotonů kmitajících všemi směry, světlo polarizované v horizontální rovině, za nímž se nachází souvrství dvou tenkých skleněných desek, vzdálených od sebe 30 - 100 μm , spojených po hranách epoxidovým lepidlem, mezi než je ve vakuu injektován roztok tekutých krystalů, které jsou podle toho, jak intenzivně je třeba osvětlit určité políčko, v závislosti na napětí v elektrodách (umístěných na vnitřních stěnách skleněných desek do řad a sloupců) orientovány ve směru drážek, mezi nimiž molekuly vlivem mezimolekulárních vazebných sil vytvoří spirály (tzv. Schadt-Helfrichův jev), umožňují otočit úhel polarizovaného světla o 90° do vertikální roviny, světlo pak prochází i druhým polarizačním filtrem (s drážkami ortogonálními k filtru prvnímu) a obrazovka propouští světlo (v případě, že není vloženo napětí). Začne-li systémem procházet elektrický proud (jako vodiče slouží velmi tenké proužky z oxidů In a Sn), krystaly, které se zorientují podle jeho toku jedním směrem, zastaví otáčení polarizovaného světla, které nemůže procházet druhým polarizačním filtrem a pixel na obrazovce je černý. [36,85,116,157]



Obr. 7: Sestava LCD - vlevo bez napětí, vpravo s napětím [85]

Plocha předního skla, z vnější strany opatřená ochrannou fólií, je z vnitřní strany rozdělena do pixelů, střídavě pokrytých filtry triády základních barev - červené, zelené, modré, jejichž kombinace pak vytváří celé spektrum barev a k tomu jsou každému subpixelu přiřazeny vlastní tekuté krystaly, jejichž natočení ovlivňuje množství dopadajícího světla na daný pixel a je regulováno tranzistory, vyráběnými z jednoho kusu křemíku pomocí vysokovýkonového laseru o teplotě až 1400 °C, udávajícími napětí mezi elektrodami, přičemž každý subpixel je kvůli chybovosti při hromadné výrobě osazován až pěti tranzistory, tzn. při běžném rozlišení 1 024 x 768 pixelů činí počet jednotlivých tranzistorů 2 359 296.

LCD obrazovky reprodukují obraz po řádcích, kdy pro signál obrazu probíhá vzorkování signálu a jednotlivé vzorky jsou zapisovány do analogové paměti, odkud jsou řádkovým spínačem přivedeny k aktivnímu řádku displeje, aktivovaným dekodérem řízeným synchronizační směsí příchozího signálu. Každý pixel s tekutými krystaly má na kondenzátoru elektrický náboj dostatečný po dobu jednoho snímku. [116,128,157]



Obr. 8: Schéma stavby LCD obrazovky [128]

1.2.4 Druhy technologií LCD obrazovek

LCD displeje můžeme dělit na tři typy, podobné si navzájem vnitřní strukturou, hlavní rozdíl spočívá v použitém světle jednotlivých displejů. Reflexní (odrazný) LCD displej využívá okolního světla procházejícího panelem, které se odráží od zadní zrcadlové plochy zpět, tudíž nepotřebují téměř žádnou energii a postačí napájení z baterií, např. displej digitálních hodin. Transmisní (propustný) LCD displej využívá aktivního podsvícení různými světelnými zdroji místo reflexní vrstvy. Jejich výhodou je nízká spotřeba, pohybující se mezi 30 - 50 W. Oproti dřívějšímu mají dnes velmi rychlou dobu odezvy, která činí u novějších monitorů 2 ms. Tekuté krystaly při zobrazení nedokáží zcela zastavit procházející světlo, takže u starších obrazovek se černá jevila jako šedá, tento problém byl však odstraněn automatickým snižováním intenzity podsvícení při tmavých scénách, tzv. dynamický kontrast, bylo dosaženo lepšího vykreslování tmavých barev. LCD obrazovka využívající trans-reflexní systém je kombinací předchozích, tzn. v případě slabého vnějšího osvětlení využívá podsvícení. LCD obrazovky (displeje) se také rozdělují podle toho, zda jsou založeny na systému s aktivní (AMLCD) nebo pasivní maticí (PMLCD). [116,128,157]

A) Pasivní matrice (PMLCD)

Tato technologie je starší (osazovány s PDP do prvních notebooků), displeje mnohdy ani nemají vlastní zdroj podsvícení a potřebují externí zdroj světla, je jednodušší na výrobu a tím i levnější, avšak dodnes používaná v displejích, jako jsou čtečky elektronických knih, které při statickém obrazu nespotřebovávají energii a pro pomalou odezvu a málo ostrý obraz obvykle zobrazují pouze text, tzv. „zero-power“ technologie.

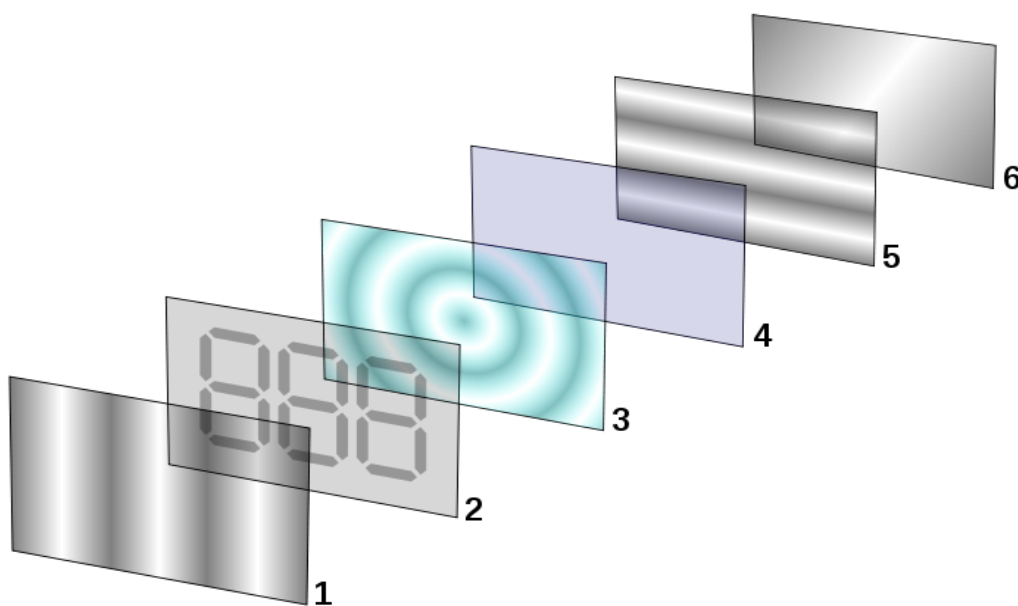
B) Aktivní matrice (AMLCD)

První displeje s aktivní maticí byly vyrobeny v 80. letech 20. stol., a na rozdíl od PMLCD je u aktivních displejů každý pixel řízen vlastním unipolárním tranzistorem, jímž lze případně ve spolupráci s kondenzátorem, přesně regulovat velikost proudu a tím natáčení molekul tekutých krystalů, ovlivňujících průtok světla a zároveň účinným oddělením a mezním napětí na hradle přesně určuje, který pixel bude svítit, a to bez jakéhokoli vlivu na okolní pixely. Tato technologie, označovaná jako TFT („Thin Film Transistor“), udrží napětí i po dobu obnovy pixelů, takže nedochází k blikání a obraz poskytuje vyšší jas a ostrost. Horizontální pozorovací úhel činí oboustranně 45 °, vertikální nahoru 15 ° a dolů 35 °.

Vylepšená technologie, tzv. Super TFT, má speciální uspořádání tekutých krystalů, jejichž natáčení ovlivňuje proud přivedený z jiných stran krystalu a výsledkem jsou pozorovací úhly až 80° do všech směrů. Nejpoužívanější jsou LCD TFT displeje s TN krystaly, zejména u plochých panelů, notebooků, PDA, digitálních kamerách apod. přístrojích. [128]

Twisted Nematic (TN)

Tato technologie je nejstarší, avšak stále často používaná, neboť je jednodušší na výrobu a tím také levnější. Pracuje na principu nematických tekutých krystalů, navíc doplněných speciální rozptylující optickou vrstvou zlepšující pozorovací úhly ve vertikálním a horizontálním směru. K nevýhodám v minulosti patřila pomalá změna barvy pixelu (až několik desítek ms) a na obrazovce zůstávají tzv. „duchové“, později se, díky technologii Overdrive, podařilo snížit hodnoty na jednotky ms. Další nevýhodou může být i hloubka barev, která dosahuje nižších parametrů, než jiné technologie, především při pohledu zespoda obraz rychle tmavne a dochází k inverzi barev. [36,53,116,128]



Obr. 9: Schéma obrazovky s TN technologií [125]

- 1 - polarizační filtrační fólie se svislou osou polarizace při vstupu světla
- 2 - skleněná deska s ITO elektrodami určujícími tvary na obrazovce
- 3 - vrstva tekutých krystalů - twisted nematic
- 4 - skleněná deska s fólií s ITO elektrodami
- 5 - polarizační filtrační fólie s horizontální osou k blokování / průchodu světla
- 6 - reflexní povrch odrážející světlo zpět

In-Plane Switching – přepínání v ploše (IPS)

Technologii vyvinula společnost Hitachi za účelem vylepšení pozorovacích úhlů a reprodukce barev. Oproti TN se obě elektrody nacházejí na jedné skleněné desce (tzn. ve stejné rovině), krystaly tedy mají jinou osu otáčení a jsou vždy paralelní k obrazovce. U IPS je však potřeba dvou tranzistorů na jeden bod, což činí tuto technologii dražší. IPS technologie z roku 1996 měla dobu odezvy až 50 ms, dnes je již v jednotkách ms a její reálná hodnota se neliší od udávané. Dnes jsou IPS displeje běžné v mobilních bateriových zařízeních. Dnes nejběžnější technologií je tzv. Super-IPS s vylepšenou dobou odezvy, nejnovější je pak H-IPS, který při sledování z úhlů nezabarvuje obraz do fialova, zlepšuje kontrast a poskytuje jemnější strukturu obrazu. [116,128]

Další typy AMLCD

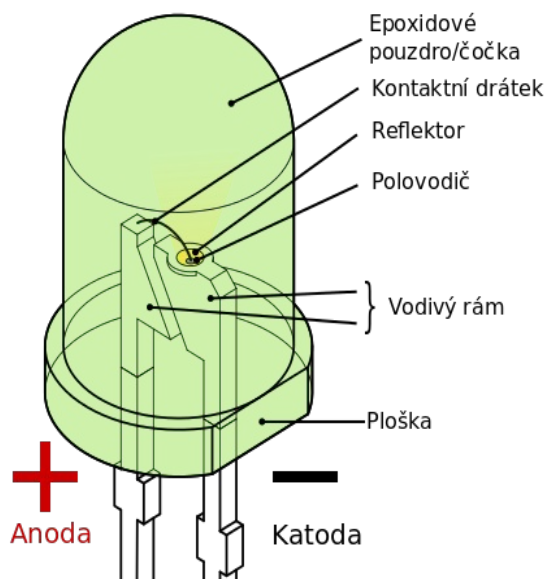
Multi-domain Vertical Alignment (MVA), Patterned Vertical Alignment (PVA) - tyto technologie vyvinula firma Fujitsu-Siemens ve spolupráci s PVA Samsung v různých variantách. Jejich matrice jsou založeny na vertikální orientaci molekul krystalů s cílem dosažení vyššího kontrastu a kratší reakční doby, umožňují větší pozorovací úhly stejné v obou směrech. Pixely jsou pro zlepšení jasu rozděleny do tzv. domén, jejichž množstvím a uspořádáním se liší MVA displeje, tzv. mrtvý pixel je oproti TN tmavý, zobrazení barev je skoro stejné jako u TN. Technologie MVA má několik variant, např. Premium MVA, od níž se S-MVA liší jen výrobcem, či novější A-MVA nebo S-PVA s lepším barevným podáním a pozorovacími úhly. Existují ještě další typy, jako např. Advanced superview (ASV) a Plane line switching (PLS). [116,128]

Ferroelektrické tekuté krystaly

Patří mezi nové LCD technologie, které mají oproti nematickým krystalům vlastní ovlivnitelnou polaritu, tzn., že při výpadku proudu bude obraz na reflexním ferroelektrickém TFT zachován, navíc jsou 3 000 x rychlejší než TN a umožňují široké úhly pohledu. [116,128]

1.3 LED zobrazovače

LED obrazovka je aktivní zobrazovací zařízení a jde o LCD technologii založenou na principu tekutých krystalů s podsvícením LED diodami (Light emitting diode), což je polovodičový zdroj světla dříve sloužící především jako kontrolka, ale trend využití se rychle rozvíjí, a to především díky zřetelně nižší spotřebě elektrické energie (cca o 50 %, v řádech desítek mA) a výrazně vyšší životností (až 100 000 hodin) oproti jiným světelným zdrojům. Diody nevyzařují téměř žádnou tepelnou energii, neboť k přeměně elektrické energie na světelnou dochází s velmi vysokou účinností. LED diody se zapínají a vypínají mnohem rychleji než CCFL, svítí ihned po zapnutí plnou intenzitou a časté zapínání a vypínání, ani nižší teplota, jejich funkčnost neovlivňuje a tak neztrácí s časem na svítivosti, která se od 60. let průběžně cca po třech letech zdvojnásobuje, nabízí vyšší světelný výkon a vysoký kontrastní poměr. Pro dosažení reálných barev se využívá principu aditivního sčítání barev RGB LED (diody červené, zelené a modré), vytvářejících při určité vzdálenosti jeden plně barevný bod, které jsou poskládány do matice plošně pod celým panelem a spoluvytváří jednolitou plochu obrazovky, přičemž široké barevné škály lze dosáhnou rozdílnou intenzitou svitu jednotlivých diod. LED technologie umožňuje tvorbu bohatšího a živějšího barevného spektra ve srovnání s běžnými LCD obrazovkami. LED diody na rozdíl CCFL trubic sice neobsahují rtuť, avšak v polovodičích jsou obsaženy prvky jako např. gallium a arsen. LED displeje se využívají, vzhledem k velikosti diod, zejména pro reklamní poutače a informační panely venkovního použití (nádrazí, infopanely dopravních prostředků), nebo pro větší obrazovky na sportovištích a stadionech. [116,127,156,157]



Obr. 10: Vnitřní struktura LED diody [117]

1.3.1 Historie LED technologie

Britský vědec z laboratoře Marconi, Henry Joseph Round (1881 – 1966), v roce 1907 objevil, že luminofory po excitaci elektrickým proudem vydávají světlo a objev elektroluminiscence uveřejnil v odborném časopisu „Electrical World“.[137] Sovětský fyzik a vynálezce Oleg Vladimirovič Losev (1903 – 1942) v letech 1927 - 1942 světelné emise popsané Roundem dále zkoumal a výsledky jeho výzkumu byly zveřejněny v tehdejších sovětských, a britských i německých vědeckých časopisech. Na jeho počest roku 1935 nazval světelné emise v sulfidu zinečnatém francouzský fyzik Georges Destriau (1903 - 1960) „Losevovo světlo. Polovodičová fyzika a vývoj tranzistoru 50. letech 20. stol. znamenal významný pokrok, když v roce 1955 Rubin Braunstein z americké Rozhlasové korporace zaznamenal u polovodičů elektroluminiscenční vlastnosti při běžných teplotách. V téže době probíhaly na Univerzitě v Nancy v Francii první výzkumy elektroluminiscenčních vlastností organických sloučenin (čímž započal vývoj OLED technologie), ve kterých v 60. letech pokračoval vědecký tým Martina Popea (*1918) z New Yorkské univerzity. Roku 1962 americký vědec Nick Holonyak (*1928) vyvinul první praktickou LED diodu typu GaAsP vyzařující světlo ve viditelném spektru. Během 60. let se LED diody staly nejběžnějšími v červeném provedení, jejich výkon byl však velmi nízký, což omezovalo využití a tak zpočátku sloužily jako náhrada klasických ukazatelů nebo v tzv. sedmi-segmentových displejích laboratorních přístrojů, elektronických zkušebních přístrojů, pokladen a také televizorů, telefonů nebo kalkulačů. V 70. letech došlo k dalšímu vývoji nových polovodičových materiálů a začaly se vyrábět LED diody zelené, oranžové, žluté a počet možných barev se dále zvyšoval a stejně tak světelná výkonnost. Větší rozvoj LED technologie přichází v 80. letech s komerčně dostupnými diodami různých barev i tvarů. Společnost Eastman Kodak vyrobila v roce 1987 první zařízení na principu OLED, využívající dvě odlišné vrstvy k přenosu elektronů a elektronových děr, aby ke srážkám docházelo uprostřed organické vrstvy. Další vývoj se zaměřil na výrobu kvalitní modré diody, která prozatím scházela do triády základních barev pro konstrukci barevných plochých displejů. Představil ji v roce 1993 japonský inženýr z firmy Nichia, Shuji Nakamura (*1954) (v roce 2014 obdržel Nobelovu cenu za fyziku), který mimo této vyvinul i velmi účinnou diodu InGaN zeleného spektra a v roce 1995 navrhl i bílou LED diodu na základě modré v kombinaci se žlutým luminoforem (yttrito-hlinitý granát dopovaný cerem – YAG:Ce), který z části pohltí modré světlo. Vývoj pokračuje především v OLED technologii, která se jeví jako nejperspektivnější. [99,116,127]

1.3.2 Princip LED obrazovky

LED obrazovky jsou založeny na souboru diod se stínítky, zabraňujícími dopadu světla zvenčí, uspořádaných do matrice na černé podkladové desce. Diody fungují jako pixely (používá-li se RGB systém, tak jako subpixely), hodnota intenzity svitu je ovládána řídicí jednotkou obrazovky, která diodám přiřazuje potřebnou intenzitu svitu v reálném čase s obnovovací frekvencí 600 x za sekundu, díky čemuž je zajištěno, že LED obrazovka neblíká. LED diody pracují na principu polovodičového P-N přechodu, který vzniká spojením vrstev příměsových polovodičů typu P a typu N na mikroskopické úrovni, tvořených nejčastěji gallium-fosforidem (GaP) nebo gallium-arsenid-fosforidem (GaAsP), přičemž počet a složení vrstev závisí na druhu LED. Přechodová vrstva elektrického pole směřujícího od polovodiče N do oblasti polovodiče P brání pronikání elektronů a děr a tak nastává rovnovážný stav bez částic s nábojem a tudíž s velkým odporem. Po připojení polovodiče P ke kladnému pólu, dochází ke ztenčení přechodové vrstvy a obvodem prochází proud, pokud se ke kladnému pólu připojí polovodič N, přechodová vrstva se zvětší a proud neprochází. V přechodu dochází k difúzi děr z okolí rozhraní polovodičů do polovodiče typu N, kde se kombinují s elektrony a v polovodiči typu P objevují nepohyblivé záporné akceptorové ionty, a tento děj probíhá rovněž analogicky, když se v polovodiči typu N tvoří nepohyblivé kladné donorové ionty. Srážka částic uvolní energii, která se vyzáří v podobě fotonu, světlo vyzářované je prakticky monochromatické a jeho barva závisí na materiálech v P-N přechodu. Světlo pak prochází přes vrstvu tekutých krystalů, jejichž funkce a probíhající děj jsou popsány v předchozích podkapitolách týkajících se samotné LCD technologie. [116,127,157]

1.3.3 Druhy technologií LED obrazovek

LCD panel může být podsvícen LED diodami třemi způsoby s pozitivním vlivem na kvalitu obrazu, spotřebu elektrické energie a tím životnost televizoru.

a) Edge LED - bílé LED

Televizory využívající tento typ podsvícení patří v současnosti k nejkvalitnějším, technologie používá menší počet diod (což snižuje náklady na výrobu a prodejní cenu), rozmístěných jen na okrajích obrazovky, jejichž světlo je rovnoměrně rozptylováno speciálními světlovody s odraznými ploškami za LCD displejem. Tato technologie však, na rozdíl od následujících, neumožňuje funkci „local dimming“ (ztlumení jednotlivých LED), parametry kontrastu a zobrazení černé jsou proto slabší.

b) Direct LED - bílé LED

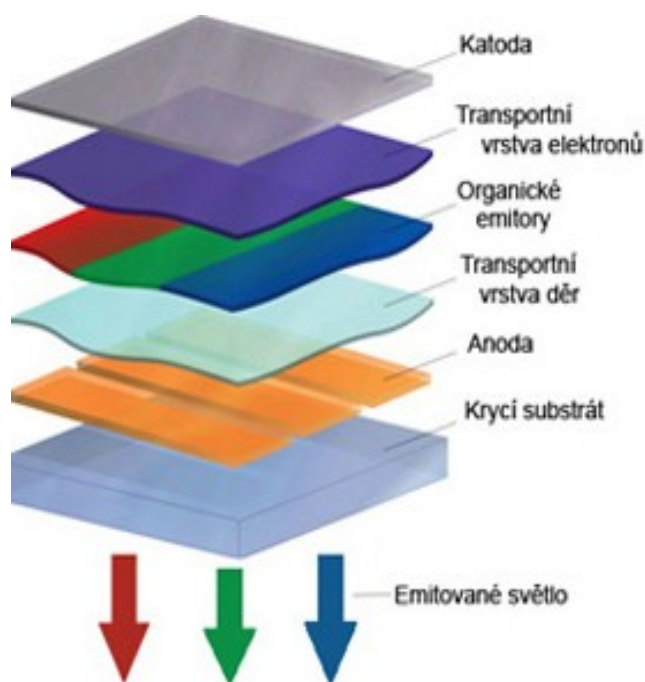
Obrazovky tohoto typu mají maticové rozmístění bílých diod za panelem a poskytují tak kvalitní jasný obraz a zobrazení černé. Umožňuje použití funkce „local dimming“, lze dosáhnout vyššího kontrastu a sytější černé. Polovodičový přechod emituje světlo v UV oblasti, které je následně luminoforem převedeno na bílé spektrum.

c) Direkt RGB LED

Technologie je založená na maticovém uspořádání skupiny čtyř diod (červená, modrá, dvě zelené) po celém panelu a nabízí tak rovnoměrné podsvětlení plochy a několikanásobné zvýšení kontrastu a jasů, bohaté barevné spektrum, a ve spojení s funkcí „local dimming“ dosahuje sytější černé barvy.

d) OLED (Organic Light Emmiting Diode)

Technologie této zobrazovací jednotky je založena diodě 20 - 200 μm silné, která se skládá z pevného skleněného nebo ohebného plastového substrátu, průhledné transparentní anody tvořené ITO (Indium Tin Oxide - směsný oxid In a Sn) vrstvou, následuje transportní vrstva děr, dále emisní vrstva organického, vysoce svítivého, polymeru (tzv. LEP - Light Emitting Polymer), zastávajícího funkci luminoforu, z kovové, např. Mg, Ca nebo Al katody, na níž je umístěna vodivá vrstva pro elektrony a ochranné skleněné vrstvy. [35,116,127,157]



Obr. 11: Schéma stavby OLED diody [35]

Přivedením napětí na elektrody jsou z organické vrstvy blíže k anodě uvolněny elektrony a elektronové díry (kladné částice) se hromadí blíže ke katodě, mezi částicemi dochází ke srážkám a jejich vzájemné eliminaci, uvolní se přebytečná energie (jejíž množství určuje barvu světla) ve formě fotonu, čímž se rozsvítí příslušná vrstva. OLED obrazovky tedy nepotřebují podsvětlení, díky čemuž jsou méně náročné na spotřebu energie (2 - 10 V), disponují vysokým kontrastem a pozorovacím úhlem cca 160 °, navíc svou tenkostí umožňují instalaci na pružný podklad. Výroba OLED neprobíhá ve vakuu, kapénky polymeru se nanášejí tiskem, obrazovka však musí být kvalitně zapouzdřena kvůli vlhkosti, oxidaci elektrod a také prachu. Nevýhodou organického materiálu je teplotní citlivost, neboť po několika tisících hodinách provozu nejprve červené, pak modré a zelené pixely ztrácí na intenzitě. OLED obrazovky se stejně jako LCD, vyrábí na principu aktivní (AMOLED) a pasivní (PMOLED) matrice. [35,116,127,157]

Pasivní OLED (PMOLED - Passive Matrix OLED)

Systém je podobný PMLCD, struktura je tvořena dvěma na sebe kolmými elektrodami rozloženými po celé ploše obrazovky pro snadnou adresaci příslušných pixelů. Vyznačují se nízkou spotřebou, z důvodu rychlosti se nevyžívají v běžných monitorech a uplatňují se v obrazovkách malých rozměrů pro čtení obsahu nižší úrovně, např. alfanumerické displeje telefonů.

Aktivní OLED (AMOLED - Active Matrix OLED)

Technologie, využívající se u graficky náročných displejů, pracuje na podobném principu jako AMLCD, ve struktuře obrazovky je elektronická vrstva TFT, podobně jako v aktivních LCD a díky těmto tranzistorům, adresujícím každý pixel individuálně po stanovenou dobu danou intenzitou, má obraz vysokou obnovovací frekvenci a stálost a dosahuje tak vyššího rozlišení.

Postupem času byly vyvinuty následující typy OLED obrazovek: [116,127,157]

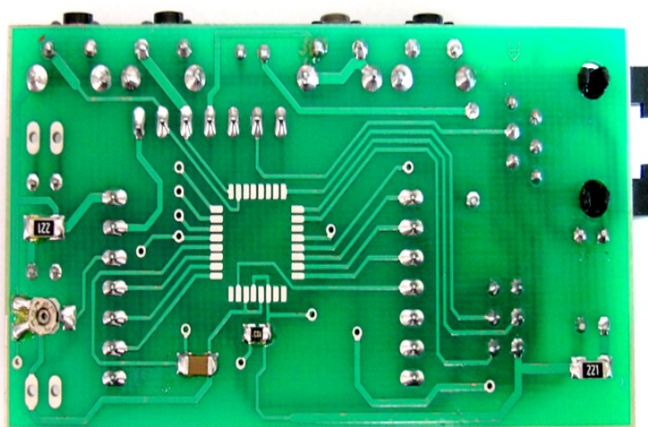
- PHOLED (Phosphorescent OLED) - vylepšený OLED displej
- FOLED (Flexible OLED) - ohebný OLED displej
- TOLED (Transparent OLED) - transparentní OLED displej
- SOLED (Stacked OLED) - pixel složený z vrstveného RGB průhledného segmentu
- QD-OLED (Quantum Dot OLED) - kombinuje principy OLED a LCD a je založena na struktuře složené ze tří desek, pracuje na principu průchodu světla kvantovou tečkou

2 VLASTNOSTI A VYUŽITÍ DRAHÝCH KOVŮ A REE V ELEKTRONICE

Následující podkapitoly popisují fyzikálně – chemické vlastnosti drahých kovů (Au, Ag) ve vztahu k elektronice a prvků vzácných zemin (REE - Rare Earth Elements), jejichž obsahem v plochých obrazovkách pro možnost recyklace se tato práce přednostně zabývá. Pro ucelený pohled na problematiku jsou uvedeny informace o jednotlivých prvcích a v případě prvků vzácných zemin také o jejich geologickém původu a výskytu, těžbě průmyslově nejdůležitějších minerálů, v nichž se vyskytují a jejich zpracování a následném využití v elektronice i dalších odvětvích.

2.1 Drahé kovy

Hlavním oborem využití zlata je elektronický průmysl, a to pro jeho odolnost vůči korozi, vysoký stupeň spolehlivosti, ale zejména díky nejlepší elektrické vodivosti ze všech kovů (nízký přechodový odpor), která je důležitá v nejmenších a nejpřesnějších kontaktech výkonných mikroelektronických součástek, např. kontakty mikroprocesorů počítačů, mobilních telefonů a především tištěných spojů, kdy se vrstva elektrolytického zlata, min. 1,27 μm silná, používá hlavně k ochraně proti opotřebení kovových ploch otěrem, např. hranových konektorů, dále se pozlacují přepínače nebo se tenká vrstva chemického (imerzního) zlata používá k ochraně povrchu na deskách SMT (Surface Mounting Technology - technologie montáže a pájení součástek na povrch desky plošného spoje) pro zajištění absolutní rovinnosti pokovení. Chemické zlato může být také použito pro povrchové krytí pokovení desky pro COB (Chip On Board, sestavovací metoda, kde se čipy montují na desku plošného spoje a jsou spojeny bez pájení, např. lepením drátů). [68,96,149]



Obr. 12: Plošný spoj [15]

Zlato je součástí nejmodernějších paměťových zařízení, analogových a digitálních měřicích přístrojů a dále má zásadní funkční přínos pro berevné televizory a dotykové obrazovky. Vyvíjejí se další technologie, např. vodivý inkoust z nanočástic zlata pro plastovou elektroniku a např. tzv. flexibilní elektronika, využívající jako vodič zlatý drát o tloušťce několika set nanometrů propojující polymerní či grafenové součástky, která je využitelná např. ve flexibilních solárních panelech nebo ve zdravotnictví, kdy bude možné takovou mikroelektroniku zavést do těla za účelem monitorování životních funkcí pacienta. [68,96,149]

S převážnou částí kovů netvoří zlato použitelné slitiny, jen s mědí, stříbrem, paladiem, niklem a platinou tvoří nepřetržitě tuhé roztoky. Většina přísad mění barvu zlata, popř. zcela odbarvuje a zmenšuje jeho odolnost vůči korozi. Často se používá zlata ke zlacení stříbrných nebo měděných komponent, a to naplátováním (tzv. dublé). [10,121]

Stříbro i jeho sloučeniny jsou základním prvkem vysoce účinných miniaturních elektrických článků používaných v mnoha malých elektrických spotřebičích, v elektronice se uplatňuje především jako součást slitin při pájení tištěných spojů pro použití např. ve fotovoltaických člancích solárních elektráren, dále tlačítek, vypínačů, čidel, spínačů, převodníků a přístrojů pro monitoring a kontrolu v automobilech (ABS, EBD, GPS), audiovizuální technika pak využívá vysokou odrazivost stříbra při optickém záznamu dat na CD, DVD, BluRay discích, kdy se velmi tenká vrstva stříbra vakuově nanese na plastovou podložku, následně se překryje další vrstvou plastu, na niž se zaznamenávají stopy generované laserem, a pro některé počítačové hard disky se využívá směs stříbra s menším množstvím platiny. [121]

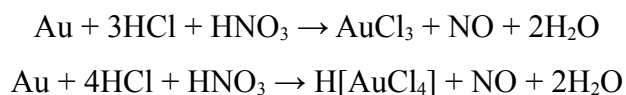
2.1.1 Zlato

Zlato je prvkem 1B. skupiny a 6. periody, náležící mezi přechodné kovy s relativní atomovou hmotností 196,97. Hustota zlata je $19,32 \text{ g/cm}^3$ (při teplotě tání $17,31 \text{ g/cm}^3$), je nejhouževnatější ze všech kovů. Bodu tání dosahuje při teplotě $1064,18 \text{ }^\circ\text{C}$ (tavenina nabývá zelené barvy) a při teplotě $1\ 100 \text{ }^\circ\text{C}$ se začíná odpařovat, ačkoli teplota varu je v literatuře uváděna v rozmezí $2808 \text{ }^\circ\text{C}$ až $2\ 966 \text{ }^\circ\text{C}$. Na Mohsově stupnici tvrdosti zaujímá hodnotu 2,5, krystalová struktura je krychlová, plošně centrovaná. Je diamagnetické, měrný elektrický odpor při teplotě $20 \text{ }^\circ\text{C}$ činí $2,35 \text{ } \mu\Omega\cdot\text{cm}$, tepelná vodivost $318 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Standardní elektroodový potenciál $+1,52 \text{ V}$ je ze všech prvků nejvyšší, v elektrochemické řadě napětí kovů je tedy zcela vpravo.

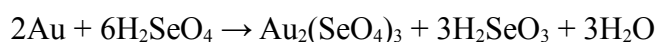
Zlato je měkké, kujné a tažné, s pevností v tahu cca 108,8 MPa při tažnosti 50 %. Lze jej vytepat až na tloušťku 0,001 mm nebo vytáhnout na drát s 0,005 mm Tvářením za studena je možno zlato zpevnit až přes 294 MPa. [121,140]

Za běžných podmínek je zlato na vzduchu a ve vodě stálé, avšak ani při tavení se jeho povrch neoxiduje a nesytlí plyny. Z chemického hlediska je velmi odolné (souvislost s velkým kladným potenciálem) vůči většině kyselin, zásad a solí a ze sloučenin je snadno vyloučitelné v kovové formě. Rozpouští se v elementární rtuti, s níž tvoří amalgám, který zůstává kapalný i při poměrně vysokém podílu zlata. Zahřátím nad 300 °C se rtuť odpaří a zůstane ryzí kov.

V běžných anorganických kyselinách a zásadách není zlato rozpustné, pouze s lučavkou královskou reaguje za vzniku chloridu zlatitého, při nadbytku HCl je pak produktem reakce kyselina tetrachlorozlatitá. [140]



Dobře rozpustné je ještě v kyselině selenové za vzniku selenanu zlatitého.



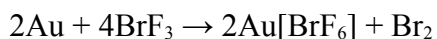
Ve sloučeninách se vyskytuje převážně jako trojmocné, ze sloučenin jednomocného zlata je znám např. kyanid zlatný (AuCN), za laboratorní teploty s bromem vzniká nestabilní bromid zlatný (AuBr), dále bromid zlatitý (AuBr₃), s chlorem probíhá reakce do 150 °C za vzniku chloridu zlatitého (AuCl₃), v rozmezí 150 °C - 250 °C vzniká nestabilní chlorid zlatný (AuCl), při teplotách nad 300 °C reaguje s fluorem na fluorid zlatitý (AuF₃). [28,140]

Zlato tvoří komplexní sloučeniny, zejména s komplexním anionem, např. dusičnan tetraaminzlatitý [Au(NH₃)₄](NO₃)₃ nebo chroman tetraaminzlatitý [Au(NH₃)₄]₂(CrO₄)₃.

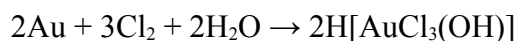
V alkalickém prostředí se rozpouští v roztoku kyanidu sodného a draselného za přítomnosti kyslíku, přičemž vzniká komplexní kyanozlatnan ([Au(CN)₂]⁻), kde je zlato velmi silně vázáno. Za laboratorní teploty reaguje s roztokem jodu v koncentrované kyselině jodovodíkové za vzniku komplexní kyseliny tetrajodozlatité:



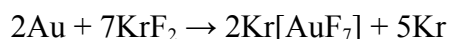
a prudce reaguje s fluoridem bromitým (BrF₃) za vzniku hexafluorobromitanu zlatitého:



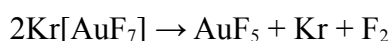
Vodným roztoku jodidu draselného a jodu lze snadno rozpouštět především tenké vrstvy zlata, a snadno se rozpouští i ve vodném roztoku chloru:



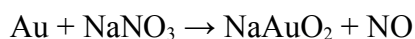
Lze připravit i pětimocnou sloučeninu zlata, heptafluorozlatičnan kryptnatý ($\text{Kr}[\text{AuF}_7]$), který se připravuje reakcí zlata s extrémně silným oxidačním činidlem fluoridem kryptnatým:



jehož tepelným rozkladem při teplotě 60 °C je možné získat fluorid zlatičný (AuF_5):



S taveninami oxidujících alkalických látek vznikají nad 350 °C alkalické zlatitany:



V přítomnosti vzdušného kyslíku je zlato rozpustné také v thiosíranech, novější metoda pak využívá jako loužící činidlo vodný roztok thiomocoviny $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Přítomnost zlatitých iontů v roztoku se provádí pomocí přídavku roztoku chloridu cínatého (SnCl_2), kdy vyredukované koloidní zlato způsobí intenzivní červené zbarvení, tzv. Cassiův purpur.

V roce 1997 japonští vědci připravili směs jodu, tetraetylamoniumjodidu a acetonitrilu, která při teplotě varu 82 °C tvoří nasycený roztok a rozpouští zlato, které se z roztoku vysráží snížením teploty pod 20 °C. [22,140]

2.1.2 Stříbro

Stříbro je prvkem 1B. skupiny a 5. periody, náležící mezi přechodné kovy s relativní atomovou hmotností 107,87. Hustota stříbra je 10,49 g/cm³ (při teplotě tání 9,32g/cm³. Bodu tání dosahuje při teplotě 961,93 °C, teplota varu je v literatuře uváděna v rozmezí 2162 °C až 2170 °C. Na Mohsově stupnici tvrdosti zaujímá hodnotu 2,5, krystalová struktura je krychlová, plošně centrovaná. Je diamagnetické, měrný elektrický odpor při teplotě 20 °C činí 1,63 μΩ.cm, tepelná vodivost je vyšší než u zlata a činí 429 W.m⁻¹.K⁻¹. Standardní elektrodový potenciál +0,7996 V je čtvrtý nejvyšší v elektrochemické řadě napětí kovů. Stříbro je měkké, kujné a tažné, s pevností v tahu cca 178 MPa při tažnosti 40 - 50 %. Přídavkem mědi až do 10 % lze lineárně zvyšovat jeho pevnost až na 296,7 MPa. Po zlatu je nejlépe tvářitelné, lze jej vytepat až na tloušťku 0,002 mm, dobře se odlévá (dobrá zatékavost) a je snadno svařitelné tlakem. [140]

Za běžných podmínek je na suchém čistém vzduchu stříbro stálé, a ani ve styku s jinými kovy nedochází k jeho porušení a je odolné i proti slabším oxidačním činidlům a většině roztoků solí. Lze jej rozpouštět v kyselině dusičné a horké kyselině sírové, a dále reaguje se čpavkem a salmiakem. Se rtutí tvoří amalgám, avšak rtuťnaté soli stříbro korodují, jako např. silně oxidační látky chlorečnany. Stejný účinek mají i peroxidy, persulfáty, kyselina chromová, přičemž lze jejich účinek zesílit přidáním některých solí. [22,28,140]

Při kontaktu stříbra i s velmi nízkými koncentracemi sulfanu (H_2S) a dalších siřných sloučenin se začíná na jeho povrchu tvořit černá vrstva sulfidu stříbrného (Ag_2S), proto se pro technické aplikace slévá s jinými kovy, zlepšujícími jeho vlastnosti. Ve sloučeninách se vyskytuje především v mocenství Ag^1 , dvojmocné stříbro Ag^{2+} je nestálé a silně se oxiduje, stejně tak Ag^{3+} je nutné stabilizovat velkými anionty. Stříbro je velmi dobře rozpustné v kyselině dusičné (HNO_3), reakce probíhá podle rovnice:



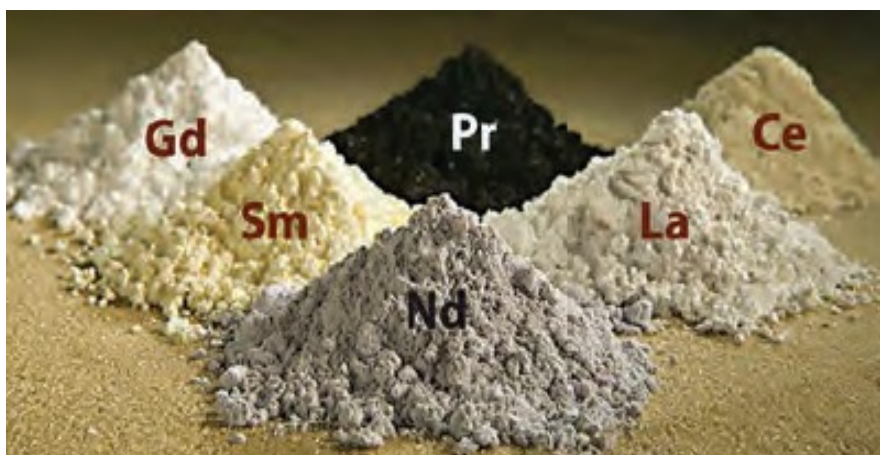
Dále v koncentrované kyselině sírové (H_2SO_4), s jejím zředěným roztokem ani působením dalších ředěných minerálních kyselin nereaguje. Za přítomnosti kyslíku je rozpustné v roztocích alkalických kyanidů za vzniku kyanostříbrnanového iontu $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. [28]

2.2 Prvky vzácných zemin (REE)

Termínem „vzácné zeminy“ (REE - Rare Earth Elements) se rozumí skupina patnácti vnitřně přechodných (s neúplně obsazeným d-orbitalem) kovových prvků 6. periody periodické tabulky, lanthanem s protonovým číslem 57, počínaje, pokračující čtrnácti následujícími prvky, tzv. lanthanoidy či prvky vzácných zemin, luteciem s protonovým 71 konče, které se dělí na základě jejich atomové hmotnosti na dvě základní skupiny. První jsou tzv. lehké (LREE – Light Rare Earth Elements), k nimž náleží lanthan (La), cer (Ce), praseodym (Pr), neodým (Nd), promethium (Pm), samarium (Sm) a europium (Eu). Druhou skupinou jsou tzv. těžké (HREE – Heavy Rare Earth Elements), mezi něž se řadí gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb) a lutecium (Lu). [106,140]

K této patnáctičlenné skupině lanthanoidů se ještě řadí prvek 4. periody scandium (Sc, protonové číslo 21) a 5. periody yttrium (Y, protonové číslo 39), vyskytující se společně ve směsích s rudami vzácných zemin, neboť vykazují velmi podobné chemické chování a základní fyzikální vlastnosti, mají tzv. společné geochemické vystupování. [106,140]

Vyskytují se jen ve formě sloučenin ve směsných minerálech, a to v nízkých koncentracích v rozmezí 10 až 500 ppm, vzácně ekonomicky využitelných koncentracích, což činí jejich těžbu a zpracování obtížné, nákladné a s negativními dopady na životní prostředí. S výjimkou promethia (Pm) je však, paradoxně vůči názvu, jejich celkový obsah v zemské kůře poměrně vysoký, např. nejčastěji zastoupený Ce je v pořadí elementárního složení zemské kůry 26. prvkem a je tak více zastoupen než Cu či Pb a i nejméně zastoupené Lu má dokonce 200 x vyšší obsah než Au, Ag nebo Pt. [106,114,140]



Obr. 13: Oxidy lanthanoidů [40]

2.2.1 Výskyt REE v přírodě

Prvky vzácných zemin, dle klasifikačního systému německého mineraloga Victora Moritze Goldschmidta (1888 – 1947), náležící mezi prvky litofilní, tedy tvořící součást horninotvorných křemičitanů v zemské kůře a nejsvrchnější části pláště, jejichž odhadovaná průměrná koncentrace v zemské kůře se pohybuje v rozmezí cca 150 - 220 ppm, což přesahuje mnoho jiných, průmyslově těžených kovů, pro srovnání např. Zn (70 ppm) nebo Cu (55 ppm), jsou, narozdíl od většiny komerčně těžených obecných a drahých kovů, zřídka soustředěny do dobytelných rudních ložisek a s výjimkou několika minerálů La, Ce a Nd, nevyskytují se v samostatných minerálech, ale pouze jako součást cca 270 dnes známých směsných minerálů, obsahujících téměř vždy většinu prvků této skupiny, jako směs stabilních oxidů (euxenit $(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$, samarskit $((Y,Ce,U,Fe)_3(Nb,Ta,Ti)_5O_{16})$), fosforečnanů (monazitové písky $(Ce,La,Th,Nd,Y)PO_4$) nebo flourohličitanů (bastnázity $(Ce,La,Y)CO_3F$), často ještě v doprovodu prvků 3. skupiny Sc, Y a radioaktivního Th. [106,140] Hlavní ložiskové akumulace minerálů s ekonomicky využitelnou koncentrací REE se vyskytují především rozptýlené do minerálních fází v podobě stopové či minoritní složky

nebo tvoří hlavní složku minerálů, vzniklých během magmatických procesů v zemském pláští, při nichž se v průběhu parciálního tavení hornin a ochlazování magmatu extrahují a koncentrují prvky, které se, pro velikost iontů, nevejdou do struktury karbonátů a silikátů (např. živce, pyroxeny, amphiboly), důsledkem čehož je zbytkové alkalické magma, obohacené, kromě převážně LREE, např. také o Zr, Nb, Sr, Ba, či Li, které po vstupu do zemské kůry podléhá změnám tlaku, teploty a také chemickému složení okolních hornin, z nichž vykryštalizovaly jednotlivé minerály, jako např. bastnäsit, xenotim, monazit. Průmyslově využitelné koncentrace ložisek nerostů s obsahem REE byly zjištěny také v rozsypech, reziduálně vytvořených hlubkovým zvětráním vyvřelin, pegmatitech, obsahujících HREE, např. gadolinit, ložiscích fosfátů a doprovodných hydrotermálních ložiscích rud, např. Sn, Fe, Cu nebo U-Th, s až 40 % obsahem HREE a bývají vázány na alkalické karbonatity, jako jsou dolomit nebo kalcit, tvořící ložiska s nejvyšším obohacením o REE ze všech vyvřelin, např. Mountain Pass v Kalifornii a Bayan Obo v Číně (viz. oddíl 2.2.4 Těžba). [112,153]

Tab. 1: Nejvýznamnější užitkové minerály s obsahem REE [106]

Minerál s REE	Vzorec	Minerál s REE	Vzorec
monazit-(Ce)	(Ce,La,Nd,Th)PO ₄	bastnäsit-(Ce)	(Ce,La)(CO ₃)F
monazit-(La)	(La,Ce,Nd)PO ₄	bastnäsit-(La)	(La,Ce)(CO ₃)F
monazit-(Nd)	(Nd,La,Ce)PO ₄	bastnäsit-(Y)	(Y,Ce)(CO ₃)F
monazit-(Sm)	(Sm,Gd,Ce,Th)PO ₄	allanit-(Ce)	(Ce,Ca)(Fe,Al ₂)[SiO ₄ Si ₂ O ₇ O OH]
xenotim-(Y)	YPO ₄	davidit-(Ce)	(Ce,La)(Y,U,Fe)(Ti,Fe) ₂₀ (O,OH) ₃₈
parisit-(Ce)	Ca(Ce,La) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂	fergusonit-(Ce)	(Ce,La,Nd)NbO ₄
fergusonit-(Y)	YNbO ₄	loparit-(Ce)	(Ce,La,Na,Ca,Sr)(Ti,Nb)O ₃

Monazit byl objeven Carlem Auerem von Welsbachem (1858 – 1929) v roce 1880 v (monazitovém) písku přivezeném z Brazílie. V závislosti na relativním elementárním složení se vyskytuje ve čtyřech variantách (viz. Tab. 1: Nejvýznamnější užitkové minerály s obsahem REE), z nichž nejhojnější je typ monazit-(Ce), jeho analogy, minerály monazit-(La) a monazit-(Nd), jsou v přírodě mnohem vzácnější. Ze strukturního hlediska tedy na pozici kationtu dominuje Ce, následovaný La a Nd, bývá však ještě přítomno Sm, Gd, či příměsi cca 5 % Pr a 0,05 % Eu nebo radioaktivních prvků U a Th, jehož obsah je variabilní a může činit až 30 %, v těžených monazitových píscích bývá cca 6 - 12 %, fosfor může být substituován Si. Molekula monazitu-(Ce) má cca složení 29,17 % Ce, 26,64 % O, 14,46 % La, 12,89 % P, 12,01 % Nd, 4,83 % Th. [112,151,153]

Struktura tlustě i tence tabulkovitých nebo sloupcovitých krystalů minerálu s monoklinickou symetrií je založena na tetraedrech PO_4 , propojených přes prvky REE v devítičetné koordinaci. Krystaly jsou průsvitné až neprůhledné, skelně, pryskyřičně až voskově lesklé, obvykle světle žluté, žlutohnědé, červenohnědé nebo hnědé, s lasturnatým lomem. Přítomnost U či Th vyvolává metamiktní přeměnu (změna krystalické struktury vlivem radioaktivního rozpadu), projevující se ztmavnutím, zmenšením tvrdosti a celkovou amorfizací. [153]



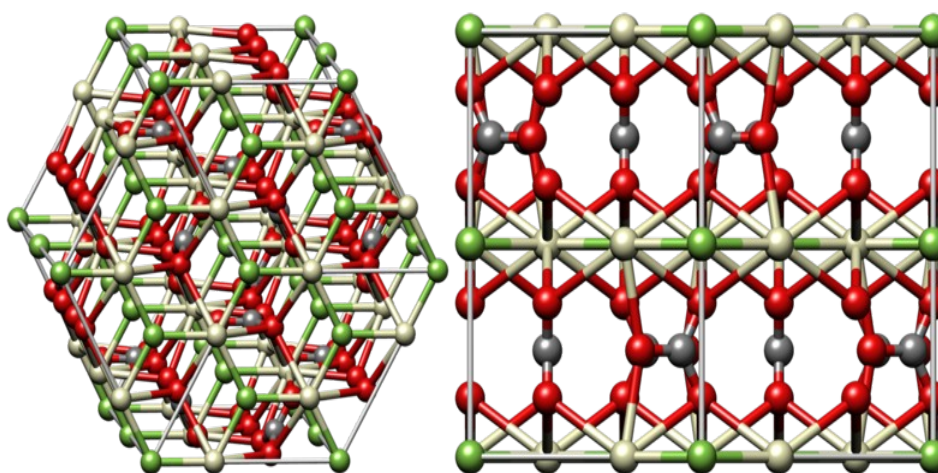
Obr. 14: Monazitový písek [97]



Obr. 15: Minerál monazit [97]

Monazit je běžným akcesorickým minerálem intruzív, jako jsou biotitové granity, nefelinické syenity a pegmatity, charnockity a karbonatity, sekundární ložiska tvoří po zvětrání původních hornin pro svou hustotu i poměrnou stálost jemně zrnité agregáty i mírně zaoblená zrna v aluviálních rozsypech, které kromě REE, obsahují i průmyslově významné minerály, např. zirkon, ilmenit a rutil, a plážových sedimentech. Monazitové písky se staly základem průmyslové těžby REE a jako zdroj Th podél pobřeží jižní Indie a Brazílie před druhou světovou válkou, poté byla většina těžební činnosti převedena do USA (Nevada, Severní Karolína, Wisconsin), Jihoafrické republiky (Pilansberg Complex) a Bolívie. [112] Objevuje se ve speciálních alkalických horninách na poloostrově Kola v Ruské federaci a v Kazachstánu. Významná ložiska se nacházejí též v Austrálii (např. Mount Weld v Západní Austrálii), Číně, Malajsii, na Šri Lance a v Thajsku, ale nalézají se i na Madagaskaru, v Tanzanii, v Evropě pak v Velké Británii (Cornwall, Penberthy Croft Mine), Francii či Německu. [123]

Bastnäsit popsal roku 1838 švédský chemik Wilhelm Hisinger (1766 - 1852) a je pojmenovaný podle dolu Bastnäs poblíž lokality Riddarhyttan u Västmanlandu ve Švédsku. Tvoří skupinu tří minerálů, lišící se fyzikálními vlastnostmi jen nepatrně, z nichž nejběžnějším je bastnäsit-(Ce), přičemž Ce je v této třídě minerálů nejběžnějším z REE, a dále jsou to minerály bastnäsit-(La) a bastnäsit-(Y) (viz. Tab. 1: Nejvýznamnější užitkové minerály s obsahem REE).[5,7] U bastnäsitů, jakožto směsných fluorouhličitanů, je v závislosti na přidání nebo ztrátě CaCO_3 v přírodním prostředí, možnost substituce fluoridového aniontu OH skupinou, tzv. hydroxylbastnäsity. Molekula bastnäsitu-(Ce) obsahuje cca 63,94 % Ce, 5,48 % C, 21,90 % O a 8,67 % F. Vyskytují se společně s allanitem, cerianitem, synchysitem, parisitem, ceritem, fluoceritem a fluoritem, nejhojněji v karbonatitech, v hydrotermálních ložiscích, alkalických syenitech a pegmatitech, kontaktních metamorfovaných horninách, v žulách, zřídka v detritických minerálních náplavech. Z hlediska optických vlastností jsou poměrně průsvitné, skelně až perlově lesklé, barvy většinou voskově nebo medově žluté, načervenalé až hnědé.[4,7]



Obr. 16: Krystalová struktura bastnäsitu-(Ce):C: černá, F: zelená, Ce: bílá, O: červená [20]



Obr. 17: Minerál bastnäsit [6]

Bastnäsit je hlavním globálním hospodářským zdrojem REE, je těžen hlavně v Číně, kde jsou do budoucna největší zásoby v Bayan Obo a v provincii S'-čchuan, v USA v oblasti Mountain Pass v San Bernardino County v Kalifornii, a také v Magnet Cove v Arkansasu a Waupaca Co., Keller Lake pegmatite ve Wisconsinu.[123] Mezi další naleziště těchto minerálů patří poloostrov Kola v Rusku, oblast Langesundsfjord v Norsku, Riddarhyttan a Bastnäsältet ve Švédsku. Naleziště bastnäsitu-(La) se nachází v Paratoo copper mine v Austrálii. [119] V Kanadě jsou známa naleziště Mont Saint-Hilaire a Thor Lake, další se nachází v Řecku, Malawi, Nigérii, Jihoafrické republice. [42,105,141]

Minerál xenotim je orthofosforečnan poprvé popsán v roce 1824. Základem struktury krátkých sloupcovitých nebo tlustě tabulkovitých krystalů s tetragonální symetrií jsou izolované tetraedry PO_4 propojené přes kationty Y v osmičetné koordinaci. Tvoří masivní agregáty často nepravidelných izolovaných zaoblených zrn. Zbarvení minerálu je žlutohnědé až červenohnědé se skelným až pryskyřičným leskem, méně obvyklé barvy jsou šedá, lososově růžová a zelená. Díky celkovému vzhledu a podobnosti krystalu jej lze zaměnit se zirkonem ($ZrSiO_4$), je tzv. izotypní. Molekula minerálu se skládá ze cca 48,35 % Y, 16,84 % P a 34,80 % O. Prvek Y může být substituován La, ale převážně HREE, jako Gd, Tb, Dy, Er, Yb a Yb nebo také U a Th, díky nimž může být slabě radioaktivní. Xenotim je akcesorický minerál obvykle doprovázející minerály kyselých a alkalických hornin, granitových a někdy též syenitových pegmatitů, je zaznamenáván i ložiscích Sn, vzácně na alpských žilách, těžba probíhá především ze sekundárních rozsypů, díky své odolnosti vyjíměčně též z místních náplavů. [153]



Obr. 18: Minerál xenotim [161]

2.2.2 Lanthanoidy

Prvky vzácných zemin se, s výjimkou gadolinia, které je jako jediné ze skupiny HREE ferromagnetické za běžných teplot (cca 20 °C), jako např. Fe nebo Ni, a promethia ze skupiny LREE, jenž se v přírodě vyskytuje pouze v ultrastopových množstvích jako součást uranových rozpadových řad a kovové bylo připraveno v roce 1963 bombardováním izotopu ^{146}Nd neutrony za vzniku ^{147}Nd , který se beta rozpadem mění na ^{147}Pm , vyznačují podobným chemickým chováním i základními fyzikálními vlastnostmi, které jsou využívány v mnoha průmyslových odvětvích (viz. oddíl 2.2.6 Způsoby využití). [88,106,140]

Lanthanoidy (lze značit Ln jako jeden prvek) jsou těžkotavitelné, stříbrolesklé, poměrně měkké, silně elektropozitivní kovy, jejichž reaktivita se stoupajícím protonovým číslem postupně klesá a závisí též, kromě ytterbia, na kovovém poloměru, který je největší u europia, a proto je nejreaktivnější, lutecium s nejvyšší hustotou je naopak ze všech Ln chemicky nejméně reaktivní. Nejvíce zastoupeným prvkem z této skupiny v zemské kůře je cer, naopak za nejvzácnější Ln periodické soustavy je považováno thulium. Při kontaktu se vzdušným kyslíkem a vlhkostí rychle ztrácí lesk nejrychleji lanthan a cer a pokrývají se barevnou vrstvou vysoce stabilních oxidů, které u ostatních prvků této skupiny dále s vodou nereagují (pouze oxid La silně exotermně reaguje s vodou za vzniku hydroxidu lanthanitého ($\text{La}(\text{OH})_3$), což se využívá k separaci od jiných kovových iontů) a jsou obtížně redukovatelné. Gadolinium, terbium a holmium jsou v práškové formě pyroforní. Při laboratorní teplotě jsou lanthanoidy dobře rozpustné ve zředěných minerálních kyselinách za vzniku vodných roztoků - Ln^{3+} ($[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$). [88,106,140]

Ve sloučeninách (podvojně či komplexní soli charakteristického zbarvení) jsou nejstabilnější v oxidačním čísle +III s chemickými vlastnosti podobnými sloučeninám Al, některé také +II (stále sloučeniny Eu^{+2} se svými chemickými vlastnostmi podobají sloučeninám Sr, v případě Sm vlastnostem sloučenin Ca) a +IV (velmi stabilní sloučeniny Ce^{+4} se podobají vlastnostmi sloučeninám čtyřmocného Ti). V HF a H_3PO_4 se pokrývají vrstvičkou nerozpustných solí (fluoridy a fosforečnany), bránících další reakci, nereagují s roztoky hydroxidů, s kovy (např. Al, Mg, Tl, Cu, Zn, Cd, Au) tvoří slitiny a s většinou nekovů (halogeny, C, N, S, Si, F) reagují za teplot od 200 do 1000 °C. Při teplotách mezi 150 až 400 °C vznikají u většiny oxidy Ln_2O_3 , dále pak CeO_2 , Pr_6O_{11} a Tb_4O_7 , v halogenech pak LnX_3 . Reakcí s vodíkem za tepla vznikají LnH_2 a LnH_3 . [88,106,140]

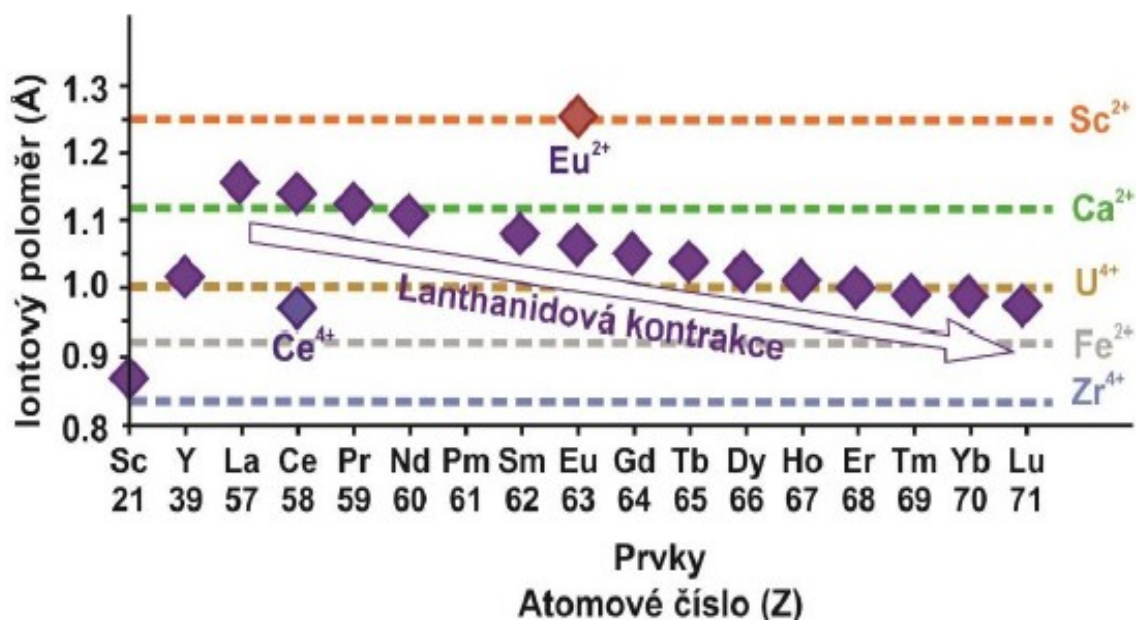
Tab. 2: Lanthanoidy [88,106]

Prvek - objevitel a rok objevu	Obsah v zemské kůře (mg/kg)	Minerál
La - 1839 Carl Gustaf Mosander	18 – 39	hydroxylbastnasit $\text{La}(\text{CO}_3)(\text{OH})$ fluocerit $(\text{La,Ce})\text{F}_3$ bastnasit $\text{La}(\text{CO}_3)\text{F}$ wakefieldit LaVO_4
Ce - 1803 Jöns Jacob Berzelius Wilhelm Hisinger Martin Heinrich Klaproth	46 – 60	hydroxylbastnäsit $\text{Ce}(\text{CO}_3)(\text{OH})$ bastnäsit $(\text{Ce,L a})(\text{CO}_3)\text{F}$ monazit $(\text{Ce,L a,Nd,Th})\text{PO}_4$ loparit $(\text{Ce,L a,Na,Ca,Sr})(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$
Pr - 1885 Carl Auer von Welsbach	5,5 - 8,2	paratoit $\text{REE}_3(\text{Ca,Sr})_2\text{NaCu}(\text{CO}_3)_8$
Nd - 1885 Carl Auer von Welsbach	23 – 28	wakefieldit NdVO_4 churchit $\text{Nd}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ synchysit $\text{CaNd}(\text{CO}_3)_2\text{F}$ kalcioancylit $\text{CaNd}(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ hydroxylkarbonát $\text{Nd}(\text{CO}_3)(\text{OH})$
Sm - 1853 Jean Ch. Galissard de Marignac	6	monazit SmPO_4
Eu - 1890 P. É. Lecoq de Boisbaudran	1,2	proshenkoit $(\text{Y,REE,Ca,Na,Mn})_{15}\text{FeCa}(\text{P,Si})\text{Si}_6\text{B}_3(\text{O,F})_{48}$
Gd - 1880 Jean Ch. Galissard de Marignac	5,4 – 6,4	gadolinit-(Y) $\text{Y}_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$
Tb - 1843 Carl Gustaf Mosander	0,9 – 1,2	monazit $(\text{Ce,L a,Th,Nd,Y})\text{PO}_4$ s 0,03 % Tb euxenit $(\text{Y,Ca,Er,L a,Ce,U,Th})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$ s 1 % Tb
Dy - 1886 P. É. Lecoq de Boisbaudran	3,0 – 4,5	churchit $(\text{Dy,Sm,Gd,Nd})(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ho - 1878 Marc Delafontaine Jacques Louis Soret Per Theodor Cleve	1,2	decrepignit $(\text{Y,REE})_4\text{Cu}(\text{CO}_3)_4\text{Cl}(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Er - 1843 Carl Gustaf Mosander	2,6 – 2,8	yftisit $(\text{Y,Dy,Er})_4(\text{Ti,Sn})\text{O}(\text{SiO}_4)_2(\text{F,OH})_6$
Tm - 1879 Per Teodor Cleve	0,2 - 0,5	monazit $(\text{Ce,L a,Th,Nd,Y})\text{PO}_4$ s 0,007 % Tm
Yb - 1878 Jean Ch. Galissard de Marignac	2,6 – 3,0	xenotim YbPO_4 keivit $(\text{Yb,Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ hinganit $(\text{Yb,Y})_2(\text{[]})\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$
Lu - 1907 Carl Auer von Welsbach Gorges Urbain	0,5 – 0,75	proshenkoit $(\text{Y,Lu,Ca,Na,Mn})_{15}\text{Fe}_2 + \text{Ca}(\text{P,Si})\text{Si}_6\text{B}_3(\text{O,F})_{48}$



Obr. 19: Čisté prvky skupiny lanthanoidů [23]

Standardně se atomový poloměr zvyšuje s rostoucím atomovým číslem, u lanthanoidů se však s postupným zvyšováním atomového čísla poloměr následujících atomů zmenšuje, La má atomový poloměr 1,061 Å, Lu jen 0,848 Å. Tento jev se označuje jako tzv. „lanthanoidová kontrakce“ (viz. obr. 20) a je vysvětlován málo účinným stíněním ostatních elektronů od vzrůstajícího kladného náboje atomového jádra elektrony z podslupky 4f, tudíž se stoupajícím počtem protonů v jádře roste efektivní náboj jádra, přitažlivou silou působící na elektronový obal a následkem tohoto efektu jsou chemické vlastnosti prvků velmi podobné. [65]



Obr. 20: Lanthanoidová kontrakce [65]

2.2.3 Scandium a yttrium

a) Scandium (Sc)

Objevil švédský chemik Lars Fredrick Nilson (1840 - 1899), který roku 1879 prováděl spektrální analýzu minerálů euxtenitu a gadolinitu, při níž pozoroval neznámé spektrální linie a jejich chemickým rozkladem se mu ze vzniklé směsi podařilo získat čistý oxid skanditý (Sc_2O_3). Čisté scandium, které se podařilo připravit roku 1937 elektrolýzou z taveniny K a Li chloridem skanditým (ScCl_3) za teploty 700 - 800 °C, je světlešedý či stříbřitě bílý, lesklý, měkký a výrazně lehký, silně elektropozitivní kov, vlastnostmi podobný Al, Ti a lanthanoidům. Z chemického hlediska je poměrně stálé, odolné vůči kyselinám, na vzduchu se na jeho povrchu tvoří nažloutlý oxid bránící korozi, ze třinácti známých radioizotopů je nejstabilnější izotop ^{45}Sc . [19,41,61,72,133]

Je vedlejším produktem při zpracování odpadu z uranových rud, jelikož neexistují žádná velká ložiska, neboť obsah tohoto prvku v zemské kůře činí pouze 5 - 22 mg/kg, mořská voda pak obsahuje cca 0,00004 mg/l, pouze v Norsku se nachází naleziště nerostu thortveititu ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), který obsahuje 35 - 40 % oxidu skanditého. [19,52,71]



Obr. 21: Kovové scandium [138]

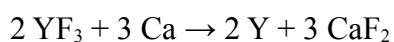
Scandium se využívá při výrobě vysoce intenzivních světelných zdrojů (lasery, halogenové lampy), kovové slouží jako katalyzátor a přídavek do žáruvzdorných ocelí, slitiny s Al se používají v leteckém průmyslu a v kosmických technologiích. Oxid scandia se přidává do speciálních skel, je součástí polovodičů a magnetů pro elektroniku, arsenid a fosfid se používají pro výrobu ohnivzdorných materiálů do cca 2700 °C, radioaktivní izotop ^{46}Sc pak při rafinaci ropy. [19,52,71,72,133]

b) Yttrium (Y)

Bylo objeveno v roce 1794 finským chemikem, fyzikem a mineralogem Johanem Gadolinem (1760 – 1852) při výzkumu do té doby neznámého nerostu, který našel v roce 1787 švédský chemik a mineralog Carl Axel Arrhenius (1757 – 1824). V čisté formě bylo izolované poprvé roku 1828 německým chemikem Friedrichem Wöhlerem (1800 – 1882). Jde o šedý až stříbřitě bílý, středně tvrdý, poměrně vzácný přechodný kovový prvek, chemicky příbuzný lanthanoidům. Je poměrně odolné vůči působení vzdušného kyslíku, spontánní oxidaci podléhá pouze za vyšší teploty v práškovité formě, dále odolává působení vody, rozpuští se však ve zředěných minerálních kyselinách, hlavně v HCl. [19,41,61,72,133]

Vyskytuje se pouze ve formě směsných minerálů s obsahem lanthanoidů, někdy je přítomno v uranových rudách. V zemské kůře činí jeho obsah cca 4 - 28 mg/kg, v mořské vodě pak je přítomno v koncentraci cca 0,0003 mg/l. Průmyslově využívanými surovinami jsou lanthanoidové rudy, jejichž ložiska se nalézají v USA, Číně a Vietnamu, monazitové písky a bastnäsite. Zdrojem jsou apatity z poloostrova Kola v Rusku. Separace prvků se provádí kapalinovou extrakcí komplexních solí, iontovou chromatografií nebo loužením směsí H₂SO₄ a HCl a srážením nerozpustných komplexních solí z roztoku NaOH. [19,41,72,133]

Čistý kov se získává redukcí fluoridu yttritího kovovým vápníkem podle rovnice:



Obr. 22: Kovové yttrium [162]

Uplatnění většiny celosvětové produkce je v současné době ve výrobě obrazovek barevných televizorů, kde se sloučeniny yttria s oxidy europia se používají pro syntézu luminoforů. Oxidy yttria, Y₃Fe₅O₁₂ a Y₃Al₅O₁₂, se pro svou tvrdost (až 8,5 na Mohsově stupnici) používají jako náhrada diamantu, oxid yttritý zlepšuje odolnost proti tepelnému šoku a snižuje tepelnou roztažnost při výrobě skla a keramiky, přídavek yttria do slitin Al a Mg

(duralů) zvyšuje jejich pevnost, tvárnost a kujnost, slouží také k deoxidaci při výrobě vanadu a dalších neželezných kovů. Sloučenina $Y_{1,2}Ba_{0,8}CuO_4$ vykazuje při teplotách kolem 90 K supravodivé vlastnosti a je perspektivní pro výrobu supravodičů. [88,106]

Tab. 3: Scandium a ytrium [88,106]

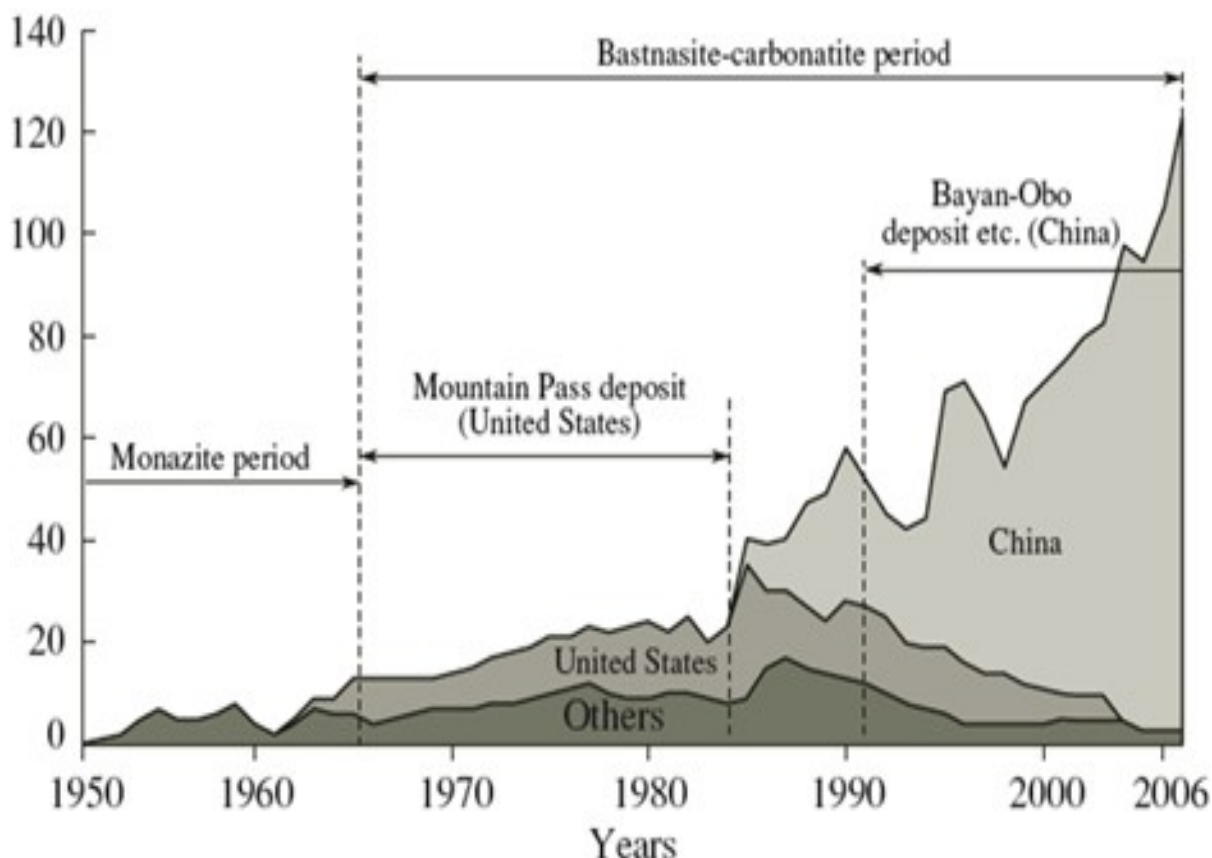
Prvek - objevitel a rok objevu	Obsah v zemské kůře (mg/kg)	Minerál
Sc - 1879 Lars Fredrick Nilson	5 – 22	thortveitit $(Sc, Y)_2Si_2O_7$ gadolinit $(Sc, Ce, La, Nd, Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$ kolbeckit $ScPO_4 \cdot 2H_2O$ euxenit $(Sc, Y, Ca, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti)_2O_6$
Y - 1794 Johan Gadolin	4 – 28	thortveitit $(Sc, Y)_2Si_2O_7$ gadolinit $(Sc, Ce, La, Nd, Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$ monazit $(Ce, La, Th, Nd, Y)PO_4$ euxenit $(Sc, Y, Ca, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti)_2O_6$ yftisit $(Y, Dy, Er)_4(Ti, Sn)O(SiO_4)_2(F, OH)_6$

2.2.4 Těžba

Technologie umožňující separaci prvků REE byla vyvinuta po 2. světové válce a v posledních padesáti letech se jejich praktické využití stalo nezastupitelným v mnoha odvětvích průmyslu. Se stále se zrychlujícím tempem vývoje nových technologií se zvyšuje také velmi ekonomicky a ekologicky nákladná těžba těchto surovin, neboť vzácné zeminy se často akumulují ve společných minerálech s U a Th (např. monazit, davidit) a získávají se při zpracování uranových rud, které je nutno po rozemletí až 100 000 x propláchnout silnou kyselinou, aby bylo možno získané soli vzácných zemin separovat podle váhy, přičemž dochází v oblasti těžby a zpracování ke kontaminaci radioaktivní solankou. [17,38,51]

Od druhé poloviny 19. století probíhala těžba vzácných zemin na menších ložiscích, teprve v roce 1957 byla zahájena těžba největšího ložiska na světě, Bayan Obo v provincii Vnitřní Mongolsko v Číně, které poskytuje více než 70 % produkce LREE, jejichž hlavním světovým zdrojem od roku 1960 byla karbonatitová ložiska. V období let 1965 - 1985 byly USA, prostřednictvím firmy Molycorp (Molybden Corporation of America), následované Čínou, Austrálií, Indií a Malajsií, majoritním producentem REE díky ložisku Mountain Pass v San Bernardino County v Kalifornii, kde avšak poté došlo k poklesu těžby, stejně jako v ostatních zemích a hlavním producentem se stala Čína, která od roku 1990 začala prodávat REE za ceny, jimž dalších, více než deset států, produkujících REE, nebylo schopno konkurovat, a tak v roce 1998 zajišťovala Čína přes 80 % a v roce 2010 dokonce 96 %

celosvětové produkce, která činila cca 125 000 t, přičemž cca 55 000 t pocházelo z dolu Bayan Obo (z toho cca 25 000 t jako primární produkt), tedy jediný důl poskytoval cca 46 % čínské a 42 % celosvětové produkce, z níž až 90 % je vedlejším produktem nebo koproduktem, jehož výroba je závislá na poptávce po hlavních produktech těžby. Světová těžba stále stoupá, např. v roce 2011 bylo vytěženo cca 130 000 t REE, z čehož téměř 95 % pocházelo z Číny (doly Bayan Obo, Weishan, Maoniuping, Daluxiang) a více než 2/3 sama spotřebovala. [17,38,51,152]



Obr. 23: Graf globální produkce oxidů REE v tis. tun v letech 1950 - 2006 [110]

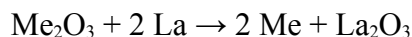
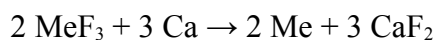
Podle odhadů USGS (Americká geologická služba) činí globální těžitelné zásoby cca 110 mil. t směsných oxidů REE. Jiné odhady zásob REE na světě uvádí přes 120 mil. t rudy s kovatostí cca 6 %, zejména karbonatity a monazit se zvýšeným obsahem REE, pouze v ložisku Bayan Obo v Číně.[17,51,86,152] Japonští vědci v roce 2011 analyzovali přes dva tisíce vzorků potenciálního zdroje na dně Tichého oceánu z hloubky až 5 km a zjistili, že minerální složení vzorků vykazuje vysoké koncentrace REE a Y, těžba však byla vyhodnocena jako technologicky náročná a neekonomická.

Roku 2012 byla zahájena pokusná těžba karbonatitového ložiska Mount Weld v Západní Austrálii a došlo k návratu k plné produkci ve znovuotevřeném dolu Mountain Pass v Kalifornii v objemu cca 20 000 t/rok s předpokládaným růstem produkce až na 40 000 t/rok a je tak druhým největším zdrojem REE. V témže roce se uskutečnilo přes 400 průzkumných projektů nových ložisek REE v 37 zemích světa z důvodu snížení závislosti na Číně, zejména v Severní Americe a Austrálii, kde byl v roce 2013 otevřen důl Nolans Bore. Dále bylo plánováno zahájení těžby v lokalitách Steenkapmskraal a Zandkopsdrift v JAR s plánovanou produkcí rud s obsahem REE od roku 2015 až 20 000 t/rok, a také v Dong Pao ve Vietnamu a Conakli v Turecku.[51] Rozsáhlá ložiska hornin s obsahem REE byla nalezena v Kvanefjeldu na jihu Grónska (případná těžba pokryje 14 % světové produkce), v Nuukfjordu, Kringlerne a Sarfartoqu. Významnými zdroji mohou být ložiska ve Skandinávii, na poloostrově Kola v Ruské federaci a v kanadské provincii Alberta (podle odhadů v hodnotě více než 200 mld. USD), a také na oceánském dně u Havajských ostrovů v hloubce 3,5 - 6 km, s odhadovanou bohatostí cca 80 - 100 mld. t oxidů, zvláště Gd, Lu, Tb a Dy. Předpokládaný nárůst podle statistiky do roku 2016 se může vyšplhat na 160 000 - 200 000 t/rok, přičemž jen potřeby Číny mohou činit cca 98 % celosvětových dodávek roku 2011. [17,51,106,140]

2.2.5 Zpracování rud a výroba

Vytěžené horniny s obsahem REE se zpracovávají podobným průmyslovým způsobem, a to tak, že se nejprve louží směsí minerálních kyselin (HCl a H₂SO₄) při teplotě 120 - 150 °C, vzniklý výluh je posléze oxidován pomocí manganistanu draselného (KMnO₄) nebo kyseliny chlorné (HClO), přičemž nejdříve dochází k selektivnímu vysrážení Ce ve formě nerozpustného oxidu ceričitého (CeO₂) nebo špatně rozpustného jodičnanu ceričitého (Ce(IO₃)₄), či je-li k výluhu přidán hydroxid sodný (NaOH), tak ve formě nerozpustného hydroxidu ceričitého (Ce(OH)₄), kdy zároveň dojde k vyloučení Th. Po separaci Ce se k roztoku přidává Zn nebo Hg, redukující přítomné Eu na dvoumocné, které se separuje po okyselení kyselinou sírovou (H₂SO₄) jako nerozpustný síran europnatý (EuSO₄). Lanthanoidy se ze sraženiny izolují různými postupy, např. frakční krystalizací nebo výhodnější selektivní kapalinovou extrakcí za využití iontoměničů.

Po separaci se směsi chloridů, oxidů a fluoridů daného kovu se čisté kovy připravují elektrolýzou taveniny, v další fázi výroby probíhá metalotermická redukce kovovým K, Ca nebo La při teplotě přes 1000 - 1200 °C v Ar atmosféře podle rovnice:



Pro průmyslovou výrobu Ln jsou zdrojem také odpadní produkty vznikající v průběhu výroby NP a NPK hnojiv rozkladem některých apatitů kyselinou dusičnou (HNO_3). Fosforečnany Ln se z reakční směsi oddělí pomocí frakční krystalizace a následně se kyselinou šťavelovou ($(\text{COOH})_2$), šťavelanem draselným ($(\text{COOK})_2$) nebo amonným ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) vysráží ve formě nerozpustných šťavelanů, které se působením hydroxidu draselného (KOH) převedou na hydroxidy, které se kalcinují za vzniku oxidů, a ty se působením HNO_3 převedou na dusičnany, z nichž se jednotlivé Ln separují vícestupňovou kapalinovou extrakcí roztokem dietylésteru kyseliny hydrogenfosforečné (DEHPA) či tributylesteru kyseliny fosforečné (TBP) v nepolárních organických látkách. Kovy o čistotě až 99,999 % se získávají redukcí jednotlivých dusičnanů vodíkem. Separace může též probíhat selektivním srážením nerozpustných komplexů, na iontoměničích nebo frakční krystalizací obdobně jako při zpracování z horniny. Vlivem podobných chemických vlastností je separace REE nákladná, proto se některé tyto kovy nevyrábějí v čisté formě, ale jako slitiny, a to zejména pro technické využití v metalurgii. [17,51,160,140]

2.2.6 Způsoby využití

Nejvýznamnější praktické využití nacházejí REE v metalurgii, např. ve formě směsného oxidu zejména LREE, tzv. „mischmetall“, se používají k odstraňování nečistot při výrobě legovaných ocelí a speciálních slitin, kdy podstatným způsobem ovlivňují mechanické vlastnosti, např. La, Gd a Er jako legující přísada zvyšují tepelnou odolnost, snižují křehkost a zlepšují tvárnost, kujnost, a odolnost vůči nárazu. La a Ce legované wolframové elektrody se používají zejména při automatizovaném svařování lehkých slitin Mg, Ti, Cu a Ni v ochranné atmosféře Ar. La s dalšími Ln slouží pro afinitu ke kyslíku jako deoxidační činidlo chránící taveniny neželezných kovů. Tb se používá jako přísada do slitin určených pro elektroniku. Pod názvem didym se pro technické účely připravuje slitina Nd a Pr. [51,160,140]

Některé REE a jejich sloučeniny se uplatňují jako katalyzátory krakování ropných olejů v petrochemii, např. La a jeho soli nebo oxid lutecitý (Lu_2O_3), který se také používá v chemickém průmyslu jako katalyzátor hydrogenačních reakcí, polymeračních reakcí (k nimž slouží také chlorid neodymitý (NdCl_3) při polymeraci dienů ve výrobě syntetického kaučuku), a také při katalýze alkylací, kde se uplatňuje i chlorid ceritý (CeCl_3). Oxidy ceritý (Ce_2O_3) a samaritý (Sm_2O_3) katalyzují některé organické dehydrogenační a dehydratační reakce, jodid samarnatý (SmI_2) pak přípravu mnoha organických aminů. V automobilovém průmyslu se ve spalovacích motorech využívají jako vysoce aktivní katalyzátory čištění výfukových plynů oxid ceričitý (CeO_2) v kombinaci s Ni, Pa, Sn, Pt nebo Au, ke konstrukci palivových článků typu SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) se využívají uhličitan lanthanitý ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$), ceritý ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$) a praseodymitý ($\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$). Pro elektromotory hybridních automobilů, např. Toyota Prius, se využívá La ve formě hydridu LaH_3 k výrobě Ni-metal-hydridových akumulátorů, tzv. NiMH, a to cca 10 až 15 kg La. [17,106,1401,152]

Sklářský a keramický průmysl používá přídavky oxidů REE jako barviva skla a glazur, např. sulfid ceritý (Ce_2S_3) slouží k obarvování skla, porcelánu, smaltů a polymerů na červenou nebo oranžovou barvu a nahrazuje tak kadmiovou červen a žlut, oxid erbitý (Er_2O_3) také obarvuje do červených a růžových odstínů, Nd obarvuje sklo a glazury na fialově nebo temně červeně, oxidem neodymitým (Nd_2O_3) se barví skla slunečních a svářečských brýlí, oxidy Pr_2O_3 a Pr_6O_{11} dodávají sklu a glazurám žlutou nebo zelenou barvu, do žluta barví též oxid holmitý (Ho_2O_3), k výrobě bílých smaltů a glazur pak slouží oxid ytterbitý (Yb_2O_3). [106,140]



Obr. 24: Síran neodymitý [101]



Obr. 25: Chlorid erbitý [32]

REE způsobují také odbarvování a čerění skloviny a ovlivňují optické vlastnosti skla a glazur, např. oxid lanthanitý (La_2O_3) a dusičnan gadolinitý $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ se používají jako přísada do speciálních druhů skel (vysoký index lomu, nízký světelný rozptyl), pro výrobu křišťálového

skla, nahrazuje toxické sloučeniny Pb, při současném zlepšení chemické a tepelné odolnosti. Oxid samaritý (Sm_2O_3) se používá pro výrobu skla pohlcujícího IR záření a společně s Ho, Dy, Nd a Gd se používají k výrobě krystalů, např. wolframanu draselno-gadolinitého ($\text{Kgd}(\text{WO}_4)_2$), výkonných IR a optických laserů. Oxidy Pr_2O_3 a Pr_6O_{11} se uplatňují v antireflexních vrstvách čoček brýlí a objektivů, jodid dysprosity (DyI_3) se užívá v reflektorech k dosažení intenzivního bílého světla. Lu dodává sklu vysoký odrazový index.

REE mají strategický význam ve špičkové elektrotechnice pro civilní i vojenské využití (Gd slouží pro výrobu zelených luminoforů pro obrazovky radarů) a jsou zásadní pro výrobu komunikačních technologií. Sloučeniny Eu, Tb a Y používají samostatně nebo v kombinaci pro výrobu červených, zelených a modrých luminoforů televizních obrazovek, dříve CRT, dnes PDP a LCD, monitorů, displejů mobilních elektronických zařízení, a dále také zářivkových trubic a LED osvětlení. Tantalitan lutecitý (LuTaO_4) díky termoluminiscenčním vlastnostem slouží k výrobě IR detektorů. Sloučeniny Tm pod zdrojem UV záření fluoreskují intenzivně modře a sloučeniny Tb intenzivně zeleně, čehož se využívá k tvorbě ochranných prvků moderních bankovek. Přídavek octanu ceritého ($\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) vylepšuje optické vlastnosti a prodloužuje životnosti pigmentů na bázi oxidu titaničitého. [17,106,140]

Slitiny Tb s Nd slouží k výrobě silných permanentních magnetů pro elektromotory hybridních automobilů, (např. výše zmiňovaná Toyota Prius obsahuje 1 - 2 kg Nd, Mercedes S400 Hybrid cca 0,5 kg Nd), permanentní upínače ve strojírenství, motory a generátory větrných turbín využívají Nd-Fe-B magnety, které jsou 12 x silnější oproti Fe magnetům (unesou až tisícinásobek vlastní váhy), avšak při teplotě 300 °C magnetické vlastnosti ztrácejí, což se řeší přídavkem 5 % Dy, které udrží schopnost magnetizace i za vyšších teplot. Tb společně s Gd a Nd, a také sloučeniny SmCo_5 a $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ se používají k výrobě silných permanentních magnetů magnetooptických záznamových zařízení, např. počítačových pevných disků, CD-ROM a DVD disků, čipů, sluchátek, mikrofonů a reproduktorů, kytarových snímačů, ale také automobilových subsystémů (posilovač řízení, elektrické ovládání oken). Nalézají uplatnění ve zbrojních systémech, slitina Dy, Tb a Fe (tzv. Terfenol-D) se pro své magnetostrikční vlastnosti používá k výrobě senzorů lodních sonarů. V permanentních magnetech se uplatňují také Ho a Er. Sloučenina $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ se používá jako vysokoteplotní supravodič, oxidy Ce slouží jako leštidlo při výrobě polovodičů, hexaborid ceritý (CeB_6) se používá k výrobě žáruvzdorných materiálů. [106,110,140,151,152]

Jaderná energetika využívá velmi vysokého účinného průřezu REE pro záchyt neutronů ve slitinách s obsahem Sm, Ho a Gd s Ni k výrobě kontejnerů na radioaktivní odpad, nasycený vodný roztok Tb se využívá ke stínění jaderných zařízení, např. skladů těžké vody.

Er, Dy, Gd a Tb se používají k výrobě moderátorových tyčí v jaderných reaktorech elektráren a ponorek, jejich sloučeniny se pak ve formě chelátu používají jako kontrastní látky při vyšetření metodou magnetické rezonance, v rentgenologii a mikrobiologii a v medicíně se využívá ještě radioaktivní izotop ^{153}Sm . Boridy lanthanu (LaB_6) a gadolinia (Gd_2B_6) se používají ke konstrukci katod s vysokou emisí elektronů, např. v elektronových mikroskopech, pro výkonné RTG přístroje a v rentgenologii jsou využívány zelené filtry s obsahem Tb. Bromid ceritý (CeBr_3) slouží k výrobě scintilátorů k detekci γ -záření, uměle připravené izotopy ^{170}Tm a ^{169}Yb (poločas rozpadu 32 dnů) jsou využívány v defektoskopii, radioaktivní izotop ^{171}Tm a izotopy Pm jsou jako β -zářiče zkoumány jako potenciální zdroj energie pro kosmický výzkum, izotopy ^{146}Sm a ^{176}Lu slouží v geologii k radioizotopovému určování stáří. [106,110,140,152]



Obr. 26: Neodymové magnety [102]



Obr. 27: Katoda z hexaboridu lanthanu (LaB_6) [87]

3 URBAN MINING, RECYKLACE WEEE A STANOVENÍ PRVKŮ ICP-MS

3.1 Koncept „Urban mining“

S narůstající poptávkou po spotřební elektronice se zároveň celosvětově snižují zásoby nerostných surovin, a právě moderní elektronika, jako monitory, televizní obrazovky, tablety, mobilní telefony apod., se neobejde bez kovů vzácných zemin, (Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb a Dy), díky nimž mají tyto přístroje kvalitní zobrazování a zvuk, které náleží v současnosti k nejdražším (cca 200 x dražší než Au) a jejichž přírodní zdroje jsou omezené i co se týká nalezišť, která se z většiny nachází např. v Číně, jejíž rychle se rozvíjející ekonomika tyto prvky sama více potřebuje a tak čím dál více omezuje jejich export, jelikož těžba primárních surovin je navíc ekonomicky, ekologicky i technicky náročná. Proto se stále častěji hovoří o důsledné recyklaci elektrospotřebičů po skončení jejich životnosti a návratu těchto cenných a opakovaně použitelných surovin zpět do výroby, jako o tzv. „urban mining“, tedy „městské těžbě“. Jako příklad lze uvést, že již dnes pochází cca 40 % roční spotřeby Cu v EU z recyklovaných zdrojů. Cestou „urban mining“ se rozhodla vydat např. japonská automobilka Honda, která získává recyklací zpět až 80 % cenných surovin pro výrobu hybridních vozů, při níž se spotřebuje značné množství kovů vzácných zemin. Podle odhadů japonského výzkumného centra, je tímto způsobem možno získat zpět až cca 300 000 t těchto surovin. Recyklace prvků, které jsou však v elektroodpadu obsaženy ve stopovém množství, vyžaduje ještě vývoj odpovídajících rentabilních technologií. [65,66,114]

3.1.1 Složení a skupiny elektroodpadu

Recyklace a likvidace elektroodpadů je velmi komplikovaná činnost, neboť materiálové složení je rozdílné, zahrnuje zpracování rozmanitých předmětů od mobilního telefonu po mnohatunové průmyslové soubory jako velíny, stacionární průmyslové nástroje, telefonní ústředny a velkokapacitní chladicí zařízení, lednice, mrazáky, výdejní automaty, televizory apod., které tvoří okolo 70 hmot. % veškerého elektroodpadu, jejichž konstrukční prvky obsahují různé kompozitní materiály, sklo, plasty, především však čisté kovy a slitiny kovů (As, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, V, W, Zn), polokovy, nekovy a polovodičové součástky (As, Bi, Ga, Ge, In, P, Sb, Se, Te). [79,82,134]

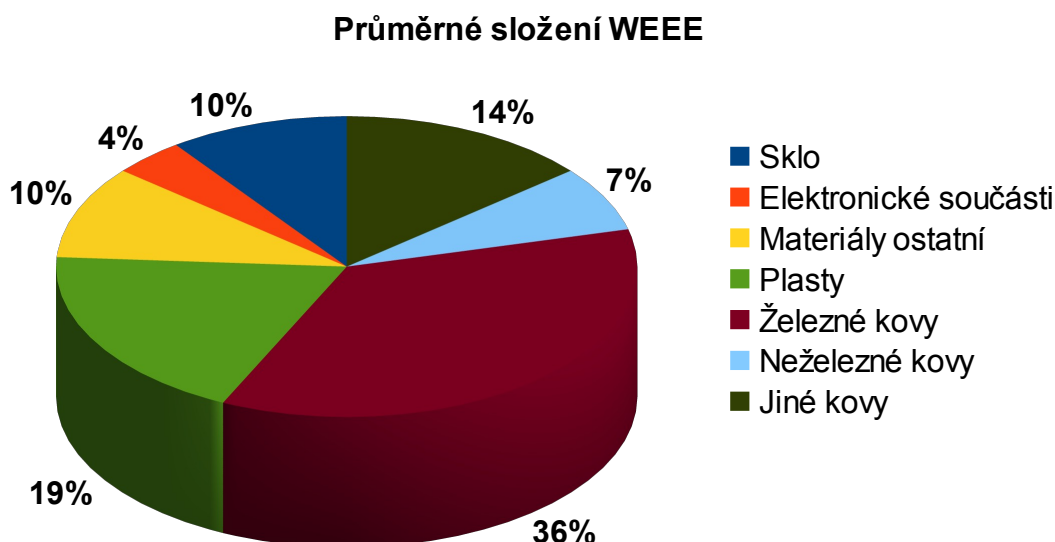
Ploché televizory v závislosti na velikosti, typu a výrobci se liší obsahem komponent krytu obrazovky běžně zhotoveného z plechu na bázi Fe, u přenosných typů pro snížení hmotnosti z Al, jehož obsah činí např. pro plazmovou obrazovku 20 - 25 % (tzn.

5 kg/obrazovku) nebo plastů. V malém množství obsahují i prvky vzácné, např. drahé kovy jako Au, Ag a Pt, též Ga nebo Ge, a také prvky REE, jako součást luminoforů, tvořících 0,01-0,03 % hmotnosti obrazovky. Mimo jmenované cenné kovy a prvky vzácných zemin, může elektroodpad obsahovat rizikové či nebezpečné látky, jako jsou toxické kovy, např. Hg, obsažená v zářivkách podsvěťující starší LCD obrazovky, deskách plošných spojů, plnivech, pigmentech, v nichž jsou obsaženy také Pb, Cu, Cd, Cr, Co, Ba, Be, As, Ni, Sb, Sn, Tl, Zn nebo škodlivé organické látky – ftaláty jako změkčovadla, organofosfáty, azo- a aminoderiváty, nitrily, fenoly, organické sloučeniny Br, F, Cl či Sn, bromované zpomalovače hoření, s obsahem Mg, P, Sb, Bi, Mo, Sn, B, aj.), Výpočetní technika, mobilní telefony nebo plazmové obrazovky spotřebovávají cca 3 % globálně vytěženého Au a Ag, 13 % Pa a 15 % Co, které jsou využívány v konektorech tištěných spojů, jejichž průměrný obsah činí u Ag 0,05 - 0,3 %, Au pak 0,01 - 0,1 % (obsah v hm. % Ag 0,0189 a Au 0,0016). Z 1 kg základní desky počítače lze vyseparovat až 0,45 g Ag a 0,45 g Au. [13,45,69,79,111,149,150]



Obr. 28: Desky plošných spojů [143]

Elektroodpad, z něhož se získá největší množství drahých kovů, zejména Au a Ag je také označován jako s-WEEE (small - Waste Electrical and Electronics Equipment). Do této kategorie lze zařadit podle Přílohy 7 zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech zařízení informačních technologií a telekomunikace (mobily a nabíječky, notebooky, klávesnice, GPS navigace, USB paměť, bluetooth), spotřebitelská zařízení (rádia, CD, DVD, MP3 přehrávače, reproduktory, fotoaparáty, digitální teploměry), malé domácí spotřebiče (žehličky, fěny, hodinky), elektrické a elektronické nástroje (vrtačky, šroubováky), hračky a vybavení pro volný čas a sporty (autodráhy, videohry, sportovní počítače) [63,82,107,163]



Obr. 29: Graf průměrného složení WEEE [96]

3.1.2 Spotřeba kovů a produkce elektroodpadu – ekonomické hledisko

Globálně spotřeba drahých kovů a REE pro výrobu elektroniky stoupá a vzhledem k omezeným přírodním zdrojům se přechází k méně bohatým nalezištím, těžba surovin se tak stává ekonomicky a ekologicky náročnější, proto ve snaze získat maximum surovin zpět do výroby ve světě poměr recyklace elektroodpadu vůči těžbě drahých kovů roste.

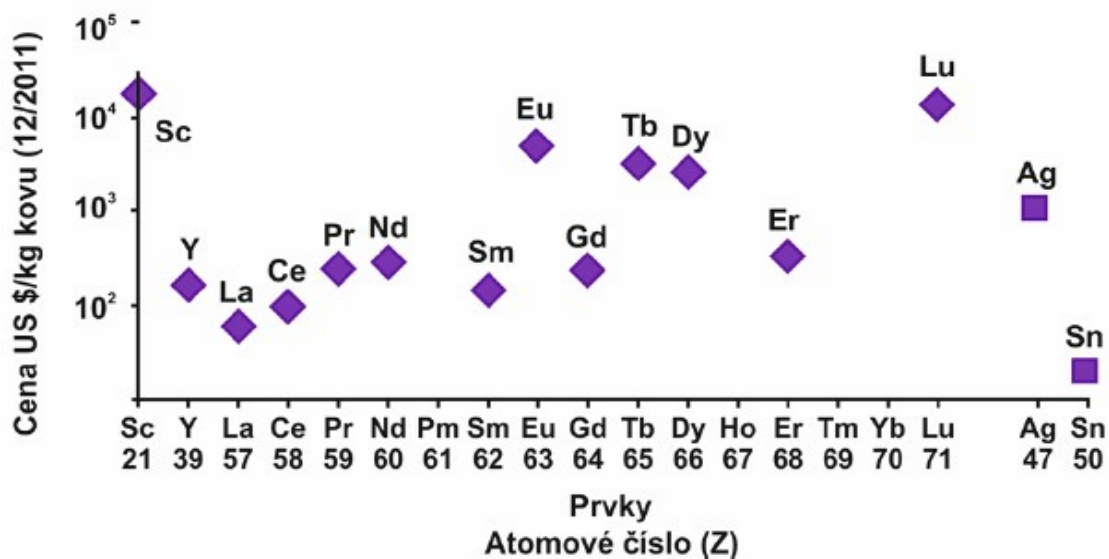
Průměrný spotřebitel v EU vyprodukuje ročně až 20 kg elektroodpadu, který tvoří okolo 5 % komunálního odpadu. Toto množství se navíc oproti komunálnímu odpadu zvyšuje až třikrát rychleji. Podle údajů EU množství elektroodpadu na osobu roste přímo úměrně s HDP a do roku 2020 poroste o 2,5 až 2,7 % ročně. [11,21,56,158] Odpad z elektrických a elektronických zařízení a speciálně LCD obrazovky představují nejrychleji rostoucí kategorii odpadu v EU - v roce 2008 bylo prodáno cca 100 mil. plochých obrazovek a dle odborných odhadů se měla do roku 2015 spotřeba plochých obrazovek v EU zvýšit na 750 000 t/rok, v odpadu končí přes 9 mil. t/rok, přičemž v intervalu 5 let dochází ke zvýšení objemu odpadu o cca 16 až 28 %. Podle údajů z členských států jen 33 % tohoto množství je odebráno k recyklaci. [16] Globálně se množství elektroodpadu dle statistik Programu OSN pro životní prostředí zvyšuje o 50 mil. t/rok a např. v Indii má jeho množství vzrůst až o 500 % během této dekády. [11,21,56,158] Evropský parlament stanovil v revidovaném znění právního předpisu z roku 2003 zvýšení podílu recyklovaných nově prodaných zařízení v členských zemích do roku 2019 ze současných 30 % na 65 %, avšak podle ekologických

organizací se v Evropě recykluje max. cca 25 % prodaného zboží. Mimo EU je, navzdory zákazu od roku 2003, každoročně nelegálně vyvezeno odhadem 300 000 t elektroodpadu, přičemž takový odvoz např. starého monitoru do Afriky nebo do Číny vychází na 1,60 Euro, což je zhruba polovina částky, která by byla vynaložena na zpracování na místě. Například z Německa se každý rok vyvezou cca 3 mil. vyřazených monitorů do Afriky a do Asie, což představuje cca 52 000 t odpadu ročně. Avšak ani odevzdáním do sběrného dvora není zcela zajištěno, že elektroodpad neskončí v jiných zemích či na skládkách.[10,31,82]

Během roku 2006 se celosvětově prodala cca 1 mld. mobilních telefonů, (z toho v ČR cca 5 - 8 mil., což odpovídá hodnotě 500 - 800 t cenného materiálu), k jejichž výrobě se spotřebovalo cca 24 t zlata a 250 t stříbra. Od roku 2005 je v ČR povinnost elektronický odpad odevzdat ve sběrném dvoře nebo se ho zbavit jiným legálním způsobem, dle odhadů skončilo ve smíšeném komunálním odpadu v ČR v roce 2008 množství s-WEEE odpovídající cca 35 kg Au a 230 kg Ag. [50,63,154,158]

Přestože podíl Au a Ag na celkovém objemu elektroodpadu je zdanlivě je malý, vzhledem k tomu, že vytěžení 1 kg zlata je pro životní prostředí mnohem větší zátěží než vytěžení 1 kg Fe, je ekologická a ekonomická hodnota drahých kovů získaných recyklací elektroodpadu nezanedbatelná a jedná se tedy významný zdroj, z něhož je možné současnými technologiemi získat zpět až 95 % drahých kovů. Např. z 1 t elektroodpadu je možno recyklací získat 150 - 350 g zlata, zatímco z 1 t zlatonosné rudy je možné vytěžit max. 5 g. Světová roční spotřeba zlata dnes dosahuje až 300 t, recyklací se získává zpět cca 1 600 t (zhruba 37 % celkové nabídky na trhu), což lze považovat oproti 350 – 400 t v roce 1996 za prudký nárůst [31,37,60,154], v případě Ag činí roční těžba zhruba 25 000 t a recykluje se okolo 6000 t. Např. v českém průmyslu bylo v 2013 recyklováno zhruba 100 t Ag a 3 t Au. Pokud by každý spotřebitel odevzdal starý přístroj k recyklaci, nemuselo by se vytěžit zhruba 300 kg Au a 2,7 t Ag. [31,54,121,154]

V případě kovů vzácných zemin je situace taková, že Čína, která je jejich největším producentem na světě a sama spotřebovává 70 %, neboť její ekonomika se stále více specializuje na složitější elektroniku, tak v zájmu zachování rezerv zdrojů pro domácí spotřebu a s ohledem na negativní vlivy těžby na životní prostředí, omezila dodávky prostřednictvím daní, kvót, licencí, což mělo za následek celosvětový prudký nárůst cen těchto kovů, např. v roce 2008 se cena za 1 kg Dy pohybovala ve výši cca 120 dolarů, v roce 2011 přesahovala 2600 dolarů. Na trhu jsou nejdražší Sc a Lu, cenově převyšující např. Ag o řád, přičemž HREE je obecně větší nedostatek než LREE, z nichž cena La je nejnižší. [18,65,89]



Obr. 30: Cena prvků vzácných zemi v USD/kg, 2011 [65]

V souvislosti s tím se také objevil další negativní efekt, a to ilegální průmyslová těžba, úprava a vyvážení koncentrátů REE, tzv. „žlutého koláče“, přes Vietnam a Hong Kong v odhadovaném objemu cca 40 000 t/rok. Spotřeba těchto prvků roste o cca 6 % ročně, pokud by však podle odhadů ekologů na snižování emisí CO₂ měly podílet především větrné elektrárny a elektromobily, tak při v současnosti dostupných technologiích by v průběhu následujících 25 let muselo dojít k navýšení spotřeby Dy a Nd o více než 700 %. V důsledku toho jsou po celém světě vyhledávána nová ložiska a stupňuje se úsilí o zachování zdrojů, recyklace, a hledání náhradních surovin, neboť např. pouze japonský průmysl spotřebuje cca 500 t REE ročně. [18,65,89]

3.2 Základní recyklační procesy

Cílem základních recyklačních postupů je produkce co nejmenšího objemu skládkovaných odpadů. Jedná se o sled technologických kroků, předcházejících samotné pyrometalurgické nebo hydrometalurgické izolaci drahých kovů. Prvním stupněm je ruční demontáž elektronických zařízení, při níž se odstraní nebezpečné nebo nerecyklovatelné součásti, dále se z televizních a počítačových monitorů odstraní obrazovky, které se zpracovávají na oddělených linkách. Předtříděný elektroodpad určený k recyklaci se zpracovává společně drcením a mletím. Magnetickou separací se pak oddělují kovy od přebytečného množství plastů, skla nebo keramiky, které je možné dále zpracovávat. [45,82]

3.2.1 Předúprava elektroodpadu

Tato technologicky a investičně nenáročná část recyklačního procesu je důležitým předstupněm následných technologických kroků, spočívajícím v manuální demontáži desek s tištěnými spoji, tiskáren, telefonů, audio a videozařízení, kontaktů s drahými kovy, obrazovek z televizorů a počítačových monitorů, které se dále zpracovávají na oddělené lince, motorů, železných a hliníkových částí, předtřídění a odstranění veškerých nebezpečných látek dle zákona o odpadech, jako jsou kondenzátory, součástky s obsahem rtuti či baterie.

Elektroodpad obsahující drahé kovy je pro účely dalšího zpracování dělen do skupin, přičemž nejdůležitějšími faktory jsou kromě obsahu drahých kovů také homogenita zpracovávaného materiálu a obsah plastů. Na základě těchto parametrů se určují postupy drcení zajišťující min. poškození drtičů a zároveň dosažení maximálního výkonu.[27,29,45,82]

3.2.2 Drcení, třídění a separace kovů

Tříděním lze z elektronického odpadu, kromě plastů a skla, získat a následně dále využít železné kovy, neželezné kovy (např. Al, Cu, Mo, Pb) a v posledních letech stále cennější vzácné kovy (např. Ga, In, Hg, Ta, W) a drahé kovy (Ag, Au, Pd, Pt, Rh). Samotný proces třídění a demontáže vyžaduje kvalifikaci, znalosti pracovníků a zajištění následného odbytu získaného produktu a také financování procesu sběru elektroodpadu. Uvádí se, že kvalifikovaná demontáž jednoho přístroje na 12 frakcí trvá cca 0,5 h (např. PC klávesnice, radiomagnetofony), cca 0,75 h v např. u televizorů nebo CD přehrávačů a až 1h v případě monitorů. [27,54,67,82,144]

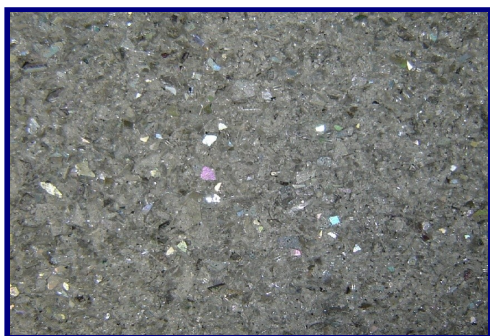
Nejprve proběhne hrubá demontáž za účelem rozdělení přístroje na součástky a funkční moduly, z nichž některé je možné znovu použít (např. paměťové moduly, mikroprocesory), druhově čisté kovy a plasty, směsné kovy a plasty, desky s plošnými spoji a obrazovky. V další fázi následuje jemná demontáž na kovy, sklo, plasty, keramické materiály (např. korundový porcelán, forsterit, celsian nebo mullit), které se mohou uplatnit při výrobě žáruvzdorných materiálů a velmi důležité je odstranit před dalším zpracováním složky s obsahem škodlivin (např. elektrolytické kondenzátory s PCB, Li/Hg – baterie).[54,66]

Předupravený materiál, zbavený nebezpečných složek, je v dalších krocích zpracováván mechanickou linkou. Cílem je nesourodý materiál, např. desky s plošnými spoji a konektory z televizorů, osobních PC apod. s obsahem drahých kovů, co nejvíce homogenizovat, proto prochází drcením, k němuž se používají linkové drtiče, granulační mlýny, řezací zařízení nebo brousky a třídiče.

Pro hrubé předdrcení odpadu před hlavním drcením nebo mletím nejčastěji jsou využívány dvouhřídelové drtiče pomocí protisobě pomalu se otáčejících segmentů na hřídelích stíhají a drtí materiál na proužky nebo kousky v závislosti velikosti a charakteru vstupního odpadu a na šíři segmentů. [27,67,135,144]

Jedno z nejmodernějších zařízení pro drcení odpadu řetězový drtič tvaru válce, v jehož spodní části je umístěn rychle rotující řetěz a kde dochází k nárazům o stěny drtiče a ke srážkám jednotlivých částic drceného materiálu a vzniklá drť je následně odstředivou silou odváděná otvorem ve spodní části drtiče. Materiál je drcen na frakci částic o velikosti do 80 mm, určené ke zpracování dle druhu, a na frakci od 80 - 200 mm, která se v další fázi drcením a následnou granulací upravuje na potřebnou zrnitost, přičemž nadrcený materiál se ještě třídí bubnovými sítí a nadsítňá frakce se přesouvá do dalšího drtiče. V závislosti na použité technologii je pak výstupní granulát s různým obsahem kovu následně zpracováván v separátorech, čímž je získána směs železných kovů, plastů a koncentráty Al a Cu. [27,29,68]

Rozdrcený materiál je v závislosti na konečném odběrateli a požadované ceně dělen na jednotlivé frakce, přičemž plasty a kovy jsou separovány různými technologiemi, např. kryogenní, využívající rozdílného vlivu nízkých teplot na fyzikální vlastnosti materiálů, při níž je elektroodpad v kulovém mlýnu vstřikováním kapalného dusíku podchlazen až na teplotu $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ a ve stavu zkřehnutí rozemlet. Jsou odděleny feromagnetické materiály od skla a plastů magnetickou separací, Fe šrot je využíván jako vsázka do vysoké pece. [67,144]



Obr. 31: Skelná drť [143]



Obr. 32: Drť hliníku [143]



Obr. 33: Drť železa [143]



Obr. 34: Plastová drť [143]

Elektromagnetické separace se využívá pro oddělení zbylých barevných kovů především při recyklaci obrazovek, kdy vzniká luminoformní prach. Technologie se dělí na dva základní typy, přičemž ty se ještě dále člení dle specifického použití. V praxi separace probíhá kombinovaně v elektromagnetickém poli stejnosměrného nebo střídavého proudu. K oddělení plastů od kovů slouží také přídavné separování lehké frakce provzdušňováním (aerací), vibračním tříděním nebo gravitačním splavením na suchém nebo mokřém gravitačním splavu. [12,13,23,30,69,144]

Zbylý separovaný materiál se zpracovává pyrometalurgickou, hydrometalurgickou nebo chemickou cestou na základě stanovení obsahu drahých kovů provedeného akreditovanou laboratoří. Výtěžnost drahých kovů v případě Au a Ag činí cca 80 - 90 % původního obsahu vstupní suroviny, výtěžnost Rh a Pd se pohybuje mezi 60 - 70 %, získané podíly obecných kovů nejsou čisté a vyžadují další hutnické úpravy. [27,45,67,132,135]

3.3 Procesy izolace kovů z elektroodpadu

Složení elektroodpadu je poměrně komplikované, proto pro získání co největšího množství drahých kovů k opětovnému využití bylo vyvinuty rozličné procesy pro jejich oddělení. K získávání drahých kovů se využívají pyrometalurgické, hydrometalurgické, elektrochemické a biologické metody či jejich kombinace. Nejvyužívanější jsou pyrometalurgické metody, jejichž principem je vytěsňování kovu ze sloučeniny jiným kovem s vyšší afinitou. Při recyklaci plošných spojů se nejvíce uplatňuje extrakce v tavenině Pb, kyanidové loužení, v případě Pd sulfáto-nitrátová cesta, elektrolyza, za pozornost stojí i studium možnosti biologického loužení pomocí mikroorganismů, tzv. bioleaching.

3.3.1 Pyrometalurgické metody - extrakce v tavenině olova (dokimastika)

Zolovňování, neboli dokimastika, je hutnická metoda získávání drahých kovů známá již od starověku, jejíž využití s určitými inovacemi přetrvalo až do současnosti, využívaná dnes také při recyklaci elektroodpadu. Jedná se o separační metodu, při níž se směs důkladně rozdrcených součástí elektrozařízení, jako např. tištěné spoje, integrované obvody nebo konektory, ve speciálních kampaních přidává do běžné vsázky tavících šachtových pecí, kde se mísí s roztaveným olovem. Veškeré plasty shoří, železo a část barevných kovů plave na povrchu taveniny a průběžně se stahuje.

Do roztaveného olova postupně přechází většina drahých kovů, tavenina se následně prohání vzduchem, čímž se většina olova a obecných kovů zoxiduje, nečistoty a jalovina spolu s ostatními příměsemi vytvoří polotekutou strusku, obsahující kromě Pb další těžké a obecné kovy, která se poté stáhne. [27,67,132,144]

Při pyrometalurgickém zpracování WEEE se drahé kovy obvykle kumulují v měděném regulu (Cu je kolektorem drahých kovů), což je slitina, která se po vychladnutí odklepne od strusky. K důkladně rozemletému koncentrátu drahých kovů se přidá borax, soda, oxid olovnatý a směs se následně taví v keramických téglech při teplotě okolo 1250 - 1300 °C, Au a Ag se sloučí s olovem ve spodní části keramické nádoby, poté je možné je od Pb odrafinovat pomocí Zn za vzniku zvláštní pěny obsahující zhruba cca 2 % drahých kovů, Pb a Zn, který se oddělí v destilační peci k opětne rafinaci drahých kovů. Zbývající surovina pokračuje do anglické, plazmové obloukové nebo šachtové pece, kde se v průběhu tavení přidávají stěry a slitky s vyšším obsahem drahých kovů a po roztavení se vhnáním kyslíku oxiduje Pb a drahé kovy zůstávají v kovové formě lze je odlévat přímo do anod k následné elektrolytické rafinaci. Slitek se louhuje v kyselině dusičné (HNO_3), která rozpustí stříbro a zbyde pórovitý agregát čistého Au. Celková výtěžnost drahých kovů je kolem 98,5 - 99 %. [3,69,132]

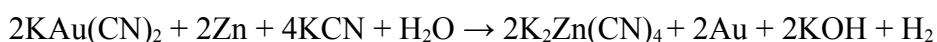
Tato metoda získávání drahých kovů je výhodná univerzálností vůči vstupní surovině, nevýhodou je neekologičnost metody vzhledem k velké spotřebě energií, emisím spalin vzniklých hořením plastů a přítomnosti skla a keramiky, což má za následek zvýšenou tvorbu strusky s obsahem těžkých kovů (např. Hg a Cd), která s sebou strhává i velké množství drahých kovů. Pyrometalurgickými metodami lze zpracovávat všechny formy WEEE, avšak je pouze rafinačním mezistupněm předcházejícím elektrolytické rafinaci. [45,67,69,144,150]

3.3.2 Hydrometalurgické metody - kyanidové loužení

Principem těchto metod je loužení na drahé kovy různě bohatého, mletého nebo drceného WEEE, separovaného na frakce podle složení, v roztocích kyseliny dusičné (HNO_3), sírové (H_2SO_4) či lučavky královské. Dříve, než se přešlo ke kyanidovému loužení, byly využívány halogenidy, např. fluorid amonný (NH_4F), ale především chlorid amonný nebo měďnatý (NH_4Cl , CuCl_2), se zlatem v kyselém prostředí, většinou s příměsí peroxidu vodíku (H_2O_2), reagující za vzniku chloridu zlatitého (AuCl_3) nebo kyseliny tetrachlorozlatité (HAuCl_4), proces byl ale technicky obtížný kvůli potřebě zařízení a reakčních nádob ze speciální nerezové oceli, a také kvůli zvýšeným nárokům na bezpečnost práce a ochraně životního prostředí, vzhledem k toxicitě plynného chloru. [44,45,69,150]

Nejrozšířenějším procesem selektivní izolace zlata a stříbra je dnes kyanidové loužení, jehož podstatou je mísení rozemletého materiálu za normálního tlaku v provzdušňovaných míchacích nádržích (nebo v trubkových autoklávech za zvýšeného tlaku 2,5 MPa), se zředěným, (0,1 - 0,2%), roztokem kyanidu draselného nebo sodného (KCN, NaCN), který převádí kovy na komplexní sloučeniny, zlato na $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ a stříbro na $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, ty přejdou do roztoku, z něhož jsou vyloučeny cementací práškovým zinkem, který se následně odstraní promytím zředěnou kyselinou sírovou (H_2SO_4). [44,45,67,155]

Proces kyanizace a cementace znázorňují následující rovnice:



Nasycený výluh se oddělí od tuhého zbytku, který se vysuší a přetaví s boraxem. Tavenina obsahující zlato s příměsí stříbra a platinových kovů prochází dále elektrolytickou rafinací, při níž jako elektrolyt slouží roztok kyseliny tetrachlorozlatité, surové zlato tvoří anodu a katodou je čisté zlato. V anodovém kalu je obsaženo iridium, rhodium a ruthenium, platina je rozpuštěna v elektrolytu. Oddělení zlata a stříbra se dříve provádělo promýváním vroucí koncentrovanou kyselinou sírovou (afinace) nebo kyselinou dusičnou (kvartace). [44,67,144]

Pro separaci zlata z výluhu se dnes často využívají iontoměniče nebo zachycování zlata na aktivním uhlí ze skořápek kokosových ořechů, tzv. CIP proces (carbon in pulp), z něhož se zlato získává vymýváním roztokem 2% kyanidu sodného (NaCN) a 5% hydroxidu sodného (NaOH). Promytím kyselinou chlorovodíkovou (HCl) se párou o teplotě 700 - 900 °C, použité aktivní uhlí aktivuje, vychladí v dusíku a vrací se znovu do procesu. Nasycený roztok drahých kovů prochází elektrolýzou, anoda je tvořena ocelovým plechem, katoda ocelovou vlnou v plastových koších. [44,67,144]

Tato metoda izolace zlata má vysokou, téměř 100%, výtěžnost, a to bez ohledu na bohatost materiálu, je výhodná nižší spotřebou energie automatizovaného procesu a možností regenerace loužicích činidel, navíc ostatní kovy nejsou dotčeny, tzn. že slitiny na bázi niklu, mědi nebo zinku mohou být metalurgicky rafinovány, aniž by přecházely do obtížně extrahovatelných roztoků. [44,45,69,150]

Nevýhodou procesu je však kratší životnost zařízení, pomalý průběh děje, ale především vysoké toxikologické riziko při manipulaci s kyanidovým louhem. I přes produkci odpadních vod má však tento proces menší dopad na životní prostředí, neboť při správném chemickém

zacházení s výluhy je jejich produkce minimální. V ČR je kyanidové loužení zakázáno, navzdory uvedeným nedostatkům je však tento proces pro nižší náklady nejpoužívanější. [45,69,96,144]

Alternativní metodou je loužení thiokyanatany (SCN), probíhající v silně kyselém prostředí o pH 1 až 2, umožňujícím používat síran železitý ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) jako oxidační činidlo. Oxidací thiokyanatanového aniontu vznikají přechodné produkty $(\text{SCN})_3^-$ a $(\text{SCN})_2$ schopné vytvářet se zlatem komplexy, rychlost reakce je ale nízká a postupně se ještě zpomaluje.

Méně využívány jsou vysoce efektivní metody (až 99 % extrakce zlata) loužení thiomocovinou ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) nebo thiosírany. Reakce probíhají podstatně rychleji a oproti kyanidům jsou méně nebezpečné pro životní prostředí, avšak jsou náročné na spotřebu reaktantů, čímž jsou dražší, v případě thiosíranů je možná karcinogenita. Pokud loužení probíhá ve směsném roztoku thiokyanatanů a thiomocoviny, je reakční rychlost konstantní. [44,45,67,69]

3.3.3 Elektrochemické metody – elektrolýza

Elektrolýza se při recyklaci elektroodpadu uplatňuje v případě, pokud je při procesu získána frakce barevných kovů nebo výluh z některého podílu odpadu. Hlavní využití elektrolýzy je získávání čistých kovů v závěrečné fázi rafinace, provádějící se v taveninách solí a vodných roztocích. Vzniká koncentrát, který obvykle obsahuje velké množství kovů (Cu, Zn, Ni, Cd, Ag, Pd, Fe), přičemž izolace všech složek ze směsi není ekonomicky výhodná a ekologicky žádoucí. Výťažnost tohoto procesu není příliš vysoká, většinou je získán podíl Cu, popř. Ni, drahé kovy z většiny zůstávají v anodických kalech. Kvůli ekologicky náročné likvidaci odpadních produktů je elektrolýza pro získávání drahých kovů z elektroodpadu využívána minimálně. [45,69]

Jednou z metod je tzv. jodid-elektrolytický proces, založený na principu elektrolýzy ve vodném roztoku jodidu a hydroxidu draselného (KI + KOH). Tento poměrně jednoduchý způsob je vhodný výhradně pro elektrošrot, kde je na kovovém substrátu provedena povrchová vrstva drahých kovů, a je výhodný selektivním rozpouštěním a vyšší výtěžností drahých kovů, životností a nižší toxicitou elektrolytického roztoku. Drahé kovy jsou pak obsaženy v katodických kalech. [69,150]

Nejefektivnější metodou se jeví proces elektrolytické rafinace mědi, při němž jsou maximálně využity obecné kovy i drahé kovy získané pyrometalurgicky, tzv. blistrovou měděnou anodou.

Principem je rozpouštění směsné anody v kyselině sírové s depozicí čisté mědi na katodě, čímž se získá měď s ryzostí 99,9 % vhodná pro použitelná v průmyslu jako elektrovodná měď. V roztoku elektrolytu zůstanou hlavně zinek, nikl a kobalt, z nichž se kapalinovou extrakcí, odparem a krystalizací získají sírany pro galvanické procesy. Anodový kal, periodicky odebíraný z procesu, obsahuje některé obecné kovy (Se, Bi), výstupem jsou, palladium, selen, ryzí stříbro a zlato. [67,144]

3.3.4 Biologické metody

Jednoduché, avšak časově náročné loužení pomocí speciálních bakterií, tzv. bioleaching, lze využít při získávání zlata z povrchových nechráněných vrstev před vlastním kyanidovým loužením, jehož účinnost se touto předúpravou zvyšuje až na 95 %. Flotační koncentrát se mísí s roztokem obsahujícím termofilní chemolitotrofní bakterie *Thiobacillus ferroxidans*, které získávají energii oxidací nerozpustných sulfidů na rozpustné sulfáty. [60,150]

Vědci z australské University of Adelaide a výzkumné organizace Cooperative Research Centre for Landscape Environments (CSIRO) studovali pomocí technik molekulární biologie, zda zlato může vznikat také chemickými procesy vlivem činnosti některých mikroorganismů. Během výzkumu ložisek zlata izolovali z povrchu zlatých zrněk mikroorganismy, které ale nebyly zjištěny v okolní půdě. Nejhojněji byla zastoupena bakterie *Ralstonia metallidurans*, známá schopností přežívat v sedimentech a půdách s vysokým obsahem těžkých kovů, např. Pb, Cd, Co. Během další fáze studia vědci kulturu této bakterie kultivovali v roztoku obsahující zlato v koncentraci pro jiné mikroorganismy letální, mikrobiální kultura po aklimatizaci začala procesem biomineralizace toxickou rozpustnou formu zlata metabolizovat na neškodný nerozpustný kov a v roztoku se postupně začaly vylučovat drobné částice kovu. Bakterie tímto procesem zřejmě detoxikuje své okolí, avšak přesný mechanismus není prozatím dostatečně prostudován.[91,130,131]

3.4 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

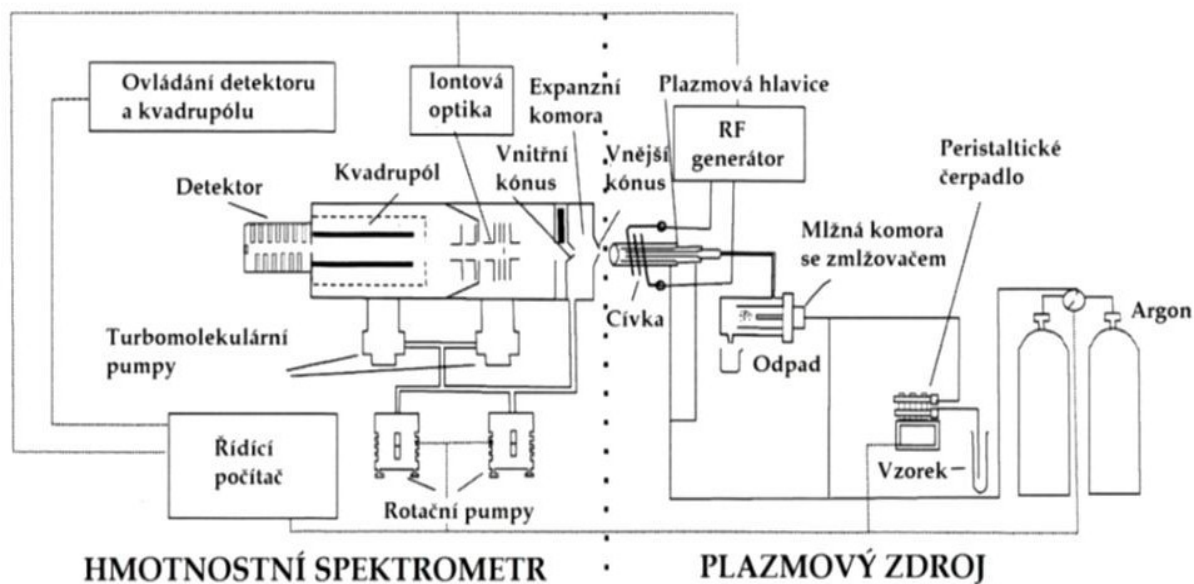
Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) je víceprvková ultrastopová (limity detekce o 2 - 3 řády nižší oproti emisní spektrometrii) emisní analytická metoda, umožňující rychlé stanovení většiny všech prvků na základě nezaměnitelných hmotnostních spekter s citlivostí v řádu jednotek ppt až sta ppm. Indukčně vázané plazma bylo zpočátku využíváno jako vysoce účinný zdroj iontů pro excitaci většiny prvků v optické emisní spektrometrii, poté pro atomovou fluorescenční spektrometrii jako zdroj atomů a od 80. let 20. stol., kdy se podařilo vytvořit a udržet stabilní vakuum o tlaku 10^{-5} Torru a konstantní podmínky v argonovém plazmatu, slouží pro prvkovou analýzu v hmotnostní spektrometrii jako zdroj iontů. [24,26,74,94,108]

V praxi je aplikace této technologie, často v kombinaci se separačními či elektromigračními metodami, výhodná pro rychlou a relativně přesnou víceprvkovou analýzu vzorku s nízkými detekčními limity analyzovaných prvků. Vysoká citlivost a selektivita metody je především využívána pro stanovení např. drahých kovů nebo prvků s podobnými chemickými vlastnostmi, které lze separovat jen dle jejich hmotnosti, jako např. prvky vzácných zemin a dalších málo zastoupených prvků při analýzách geologických vzorků, analýze vod a dalších vzorků životního prostředí, ale také v medicíně či potravinářském průmyslu, uplatnění však nachází v mnoha průmyslových odvětvích při kontrole kvality čistoty produktů v chemickém a metalurgickém průmyslu, např. Au o čistotě 99,999 % - tzv. pětidevítkové zlato nebo křemíku pro mikroprocesory a další mikroelektroniku, ve sklářství ke kontrole stopových množství prvků při výrobě čoček mikroskopů, fotoaparátů a teleskopů nebo v jaderné energetice ke kontrole přítomnosti a množství vznikajících umělých izotopů. Technologie umožňuje rutinní aplikaci metody izotopového zředování či využití stálých izotopů jako značkovacích pro měření izotopových poměrů. [24,26,45,74,94,113,108]

Metoda ICP-MS je také často ve spojení s HPLC chromatografem používána pro speciální analýzu s laserovou ablací, umožňující bez destrukce materiálu pomocí laserového paprsku vhodné vlnové délky, který z pevných materiálů generuje oblak částic následně nosným plynem transportovaných přímo do plazmatu, analýzu povrchu vzorku. Druhou možností je elektrotermické vypařování pro stanovení pevných i kapalných vzorků, při němž je vzorek je v elektricky vyhřívané grafitové kyvetě pyrolyzován, odpařen a nosným plynem veden do plazmového zdroje. Výhodou metody je eliminace matričních efektů a souvisejících interferencí odpařením matrice bez vzorku, nevýhodou vznik přechodných, několikasekundových, signálů, odpařením a transportem vzorku do plazmatu. [55,94,100]

3.4.1 Princip technologie

Roztok analyzovaného vzorku je čerpán peristaltickou pumpou (dvou - nebo třicestné čerpadlo pro roztok vzorku, interního standardu a in-line ředění koncentrovaných vzorků, sloužící i k odčerpání přebytku roztoku z mlžné komory), do pneumatického kapilárního zmlžovače (koncentrický, mikrokoncentrický nebo úhlový), vyrobeného z křemenného skla či polymerů, kde vstříkáním systémem tenkých koncentrických trysek do proudu argonu vzniká jemný homogenní aerosol, z něhož jsou v mlžné komoře eliminovány větší kapky, který je proudem argonu unášen do hořáku vytvářejícího pomocí vysokofrekvenčního střídavého magnetického pole argonové plazma o teplotě v rozmezí 6 000 - 10 000 K, které rychle odpaří rozpouštědlo a vznikají kladně nabitě ionty Me^+ dále unášené pomocí interface do přechodové komory, evakuované systémem rotačních a turbomolekulárních pump na tlak cca 0,01 Torru, z níž ionty procházejí systémem elektromagnetických čoček do hmotnostního spektrometru, kde jsou ionty vychylovány z přímé dráhy silným zakřiveným magnetickým polem tak, aby na povrch kvadrupólového detektoru, na jehož vstupu klesá tlak na cca 10^{-5} Torru, v určitém čase dopadaly jen ionty s danou hmotností, přičemž vzniká velmi slabý elektrický proud převáděný na signál, který musí být zesílen a jeho naměřené intenzity jsou následně výpočetním programem převáděny na data o koncentraci měřených prvků v analyzovaném vzorku. [24,26,76]



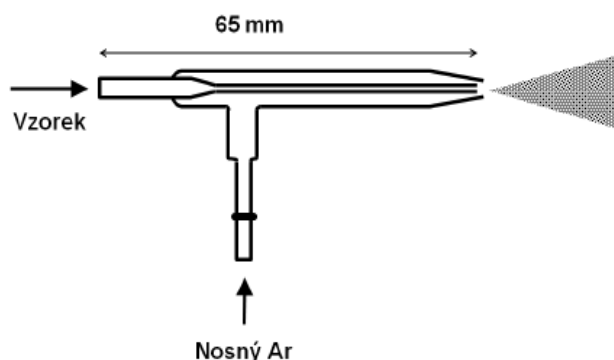
Obr. 35: Schéma technologie ICP-MS [95]

3.4.2 Zmlžovače a mlžné komory

Koncentrický zmlžovač vede roztok vzorku (průtok v řádu 1 - 3 ml.min⁻¹) tenkou kapilárou s proudem argonu za sníženého tlaku, kdy je roztok nasán na konec kapiláry a rozprášen jako drobný aerosol, tzv. Venturiho efekt. Tento typ zmlžovače se vyznačuje dobrou citlivostí a stabilitou měření, problémem může být ucpávání úzké kapiláry např. vysráženými solemi z koncentrovaných vzorků.



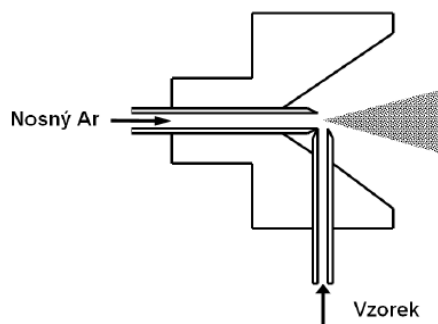
Obr. 36: Koncentrický zmlžovač [76]



Obr. 37: Schéma koncentrického zmlžovače s cyklonickou mlžnou komorou [94]

Vysoce účinný mikrokoncentrický zmlžovač, obvykle vyrobený z polytetrafluorethylenu (PTFE) nebo polyvinylfluoridu (PVDF), pro velmi nízké průtoky (méně než 0,1 ml.min⁻¹), pracuje oproti prvnímu typu s menším průměrem kapilár a za vyššího tlaku proudu argonu. Je využíván pro analýzy s omezeným objemem vzorků či analyt s možným paměťovým efektem.

Úhlový zmlžovač směřuje proud argonu kolmo k ústí kapiláry, z níž je roztok vzorku nasáván podtlakem rychle proudícího plynu nebo peristaltickým čerpadlem a jejich kontaktem je generován aerosol. Používá se pro analýzy vzorků s obsahem složitější matrice s malým množstvím nerozpuštěných částic. Větší průměr kapiláry z většiny eliminuje ucpání kapiláry, čímž se ale snižuje efektivita tvorby jemného aerosolu. [24,76]

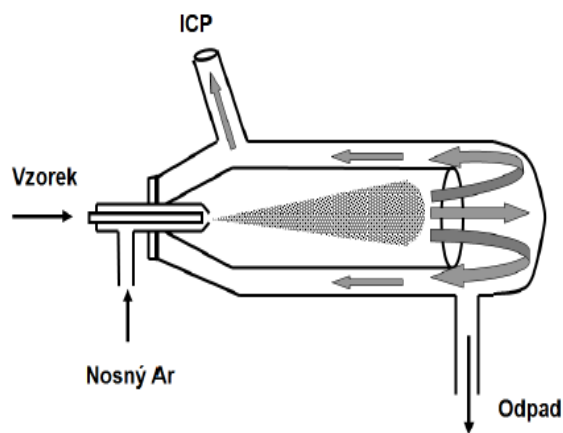


Obr. 38: Schéma úhlového zmlžovače [76]

Mlžné komory, vyrobené z plastu nebo skla, které mají nejkratší promývací čas, odstraňují z aerosolu velké částice způsobující matricové interference a tlumí pulsy peristaltické pumpy během tvorby aerosolu, určují mezní průměr částic (cut-off diameter), tedy maximální průměr částic dále vstupujících do plazmatu. Nejčastěji je využívána dvouplášťová Scottova mlžná komora, navazující na koncentrický zmlžovač a vlivem eliminace větších částic aerosolu odstředivou silou, účinnější a citlivější cyklonická mlžná komora s nižšími detekčními limity. [24,76,147]



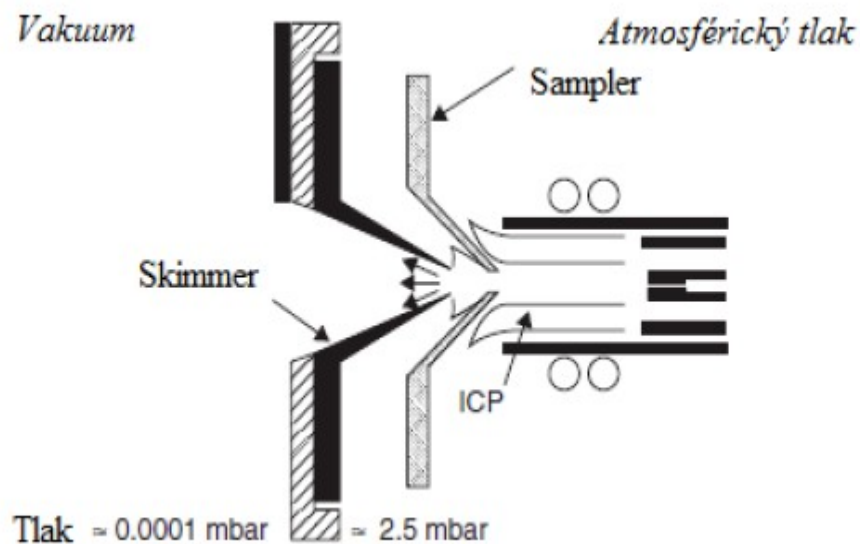
Obr. 39: Scottova mlžná komora [94]



Obr. 40: Schéma Scottovy mlžné komory [76]

3.4.3 Převod iontů do vakua - interface a iontová optika

Interface zajišťuje vhodné propojení mezi plazmovým výbojem o vysoké teplotě pracujícím za atmosférického tlaku do vakuové části hmotnostního spektrometru, pracujícím za vysokého vakua a při pokojové teplotě pomocí dvojice niklových či platinových kónusů. Proud argonu s ionty expanduje otvorem, o průměru 0,8 - 1,2 mm, na vrcholu vnějšího vzorkovacího kónusu (tzv. sampler), zajišťujícím oddělení centrálního proudu argonu s ionty vzorku přes pouze 6 - 7 mm široký, meziprostor (brání turbulencím iontů s okolním plynem) s tlakem několika setin Torru, do druhého kónusu (tzv. skimmer), s průměrem otvoru 0,4 - 0,8 mm, do hmotnostního spektrometru, v němž je vakuum až 10^{-4} Torru, při kterém střední volná dráha iontů oproti délce kvadrupólového analyzátoru větší, udržované kombinací mechanické a turbomolekulární pumpy (otáčky rotoru cca 60 000 rpm), která nárazy lopatek rotoru odstraňuje atomy plynu. Protože se oba kónusy nachází u plazmového zdroje, jsou chráněny proti roztavení zašroubováním do vodou chlazené desky. Otvory kónusů se časem zmenšují usazováním částic z matric či se vlivem koroze zvětšují [24,94,108,147]



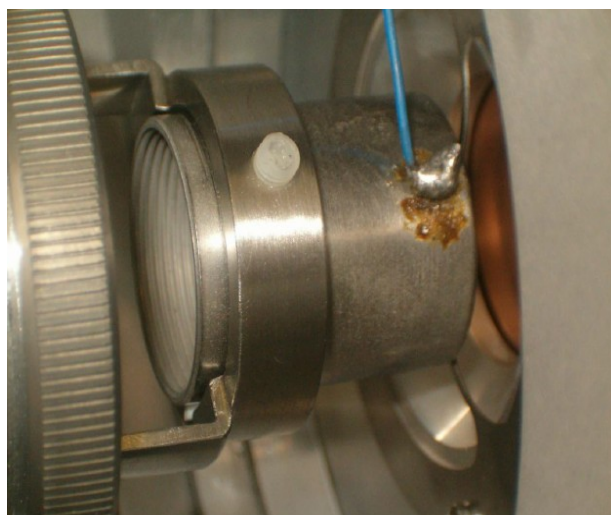
Obr. 41: Schéma interface [24]



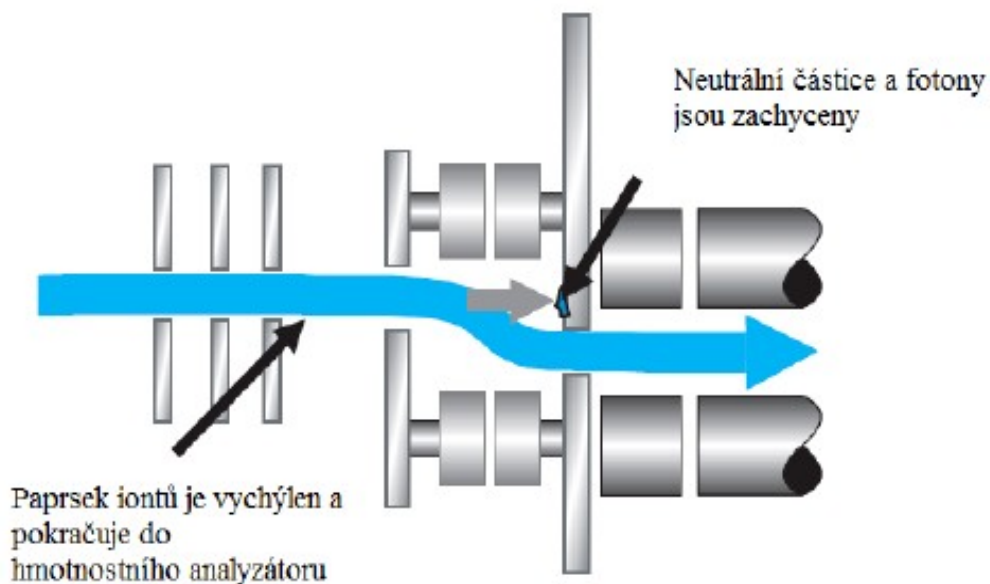
Obr. 42: Konusy pro odbět iontu [94]

Před vstupem do hmotnostního analyzátoru jsou po průchodu skimmerem fotonovou zářkou eliminovány z iontového paprsku elektroneutrální částice (např. H, O, Ar) a fotony emitované z plazmatu zvyšující pozadí na detektoru. Analyzované ionty pak ovlivňuje elektrostatické pole, tvořené iontovými čočkami (elektrody tvaru dutého válce), odchylojí ionty a do iontového filtru, které tak tvoří kolineární proud vstupující do analyzátoru. Pootočením osy hmotnostního analyzátoru vůči ose interface v úhlu 45° se vlivem elektrostatického pole tok iontů stočí a fotony a neutrální částice do bariéry narazí přímo.

Pokud je analyzátor nastaven k toku iontů v úhlu 90° , jsou dutým iontovým zrcadlem odráženy v pravém úhlu k analyzátoru a ostatní částice proudí přímo. Systém iontové optiky, kterou je možné vylepšit tzv. extrakční čočkou usnadňující vytažení iontů z interface, umožňuje dosažení dobrých detekčních mezí lehčích prvků za normálních podmínek vytlačovaných ze svazku těžšími ionty, a také nízké úrovně pozadí a stability signálů v reálných maticích. [24,94,147]



Obr. 43: Iontová čočka [94]

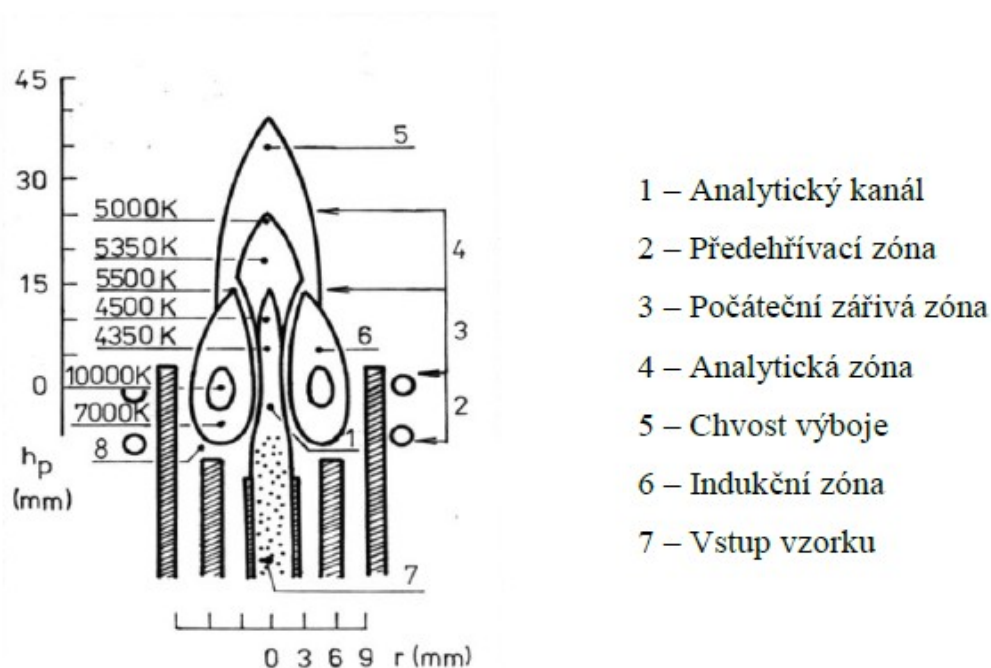


Obr. 44: Schéma systému iontové optiky [94]

3.4.4 Indukčně vázané plazma (ICP) a princip ionizace

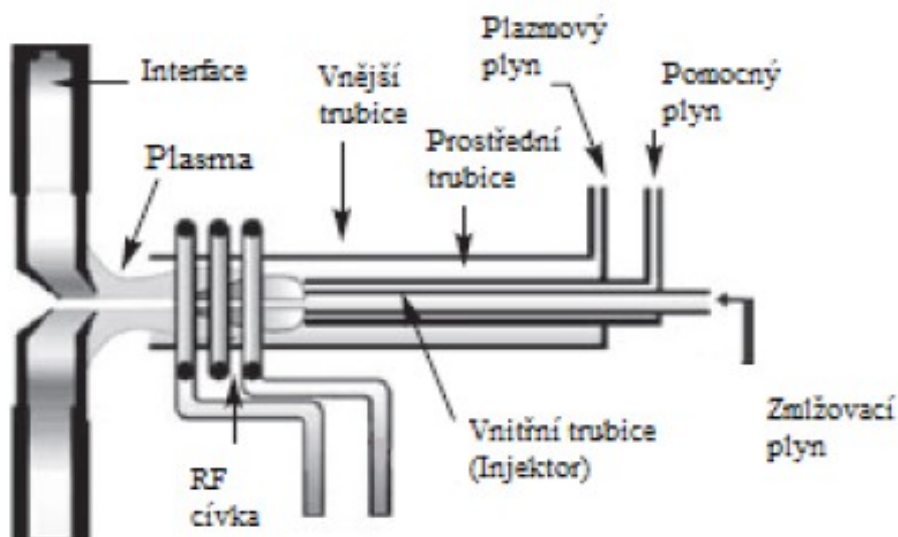
Ionizovaný plyn, označený roku 1879 britským chemikem a fyzikem Williamem Crookesem (1832 - 1919) jako čtvrté skupenství hmoty a později americkým chemikem a fyzikem Irvingem Langmuirem (1881 - 1957) pojmenovaný jako plazma, se vyznačuje tzv. kolektivním chováním elektronů v reakci na elektrická a magnetická pole, při němž se nabitě částice vzájemně ovlivňují v pohybu i na větší vzdálenost, které roku 1906 popsal anglický fyzik John William Strutt, 3. baron Rayleigh. [84,108]

Indukčně vázané plazma (ICP – Inductively Coupled Plasma), využívané hmotnostní a optickou emisní spektrometrií, pracuje za atmosférického tlaku. Plazmová hlavice, složená ze tří koncentricky uspořádaných křemenných trubic (vnější, střední a vnitřní - injektor), tvořících pevný celek s fixní symetrií, přivádí proud argonu o průtoku cca 20 l.min⁻¹. Prostorem mezi střední a vnější trubicí proudí rychlostí cca 12 - 17 l.min⁻¹ vnější plazmový plyn pro vytvoření plazmového výboje, mezi střední trubicí a injektorem pak rychlostí cca 1 l.min⁻¹ proudí pomocný plazmový plyn, dodávající výboji stabilitu a charakteristický tvar, který brání izolaci plazmatu roztavení trubic. Z injektoru proráží středem výboje aerosol vzorku přes analytický kanál, a to nejprve do předehřívací, poté do počáteční zářivé a nakonec analytické zóny, v níž se tvoří kladně nabitě ionty. Viskóznější plazmový plyn, s teplotou až 10 000 K proudící okolo nosného plynu se vzorkem o teplotě cca 5 000 K, tak omezuje jeho expanzi a mísení s okolím. [75,100,147]



Obr. 45: Topografie výboje ICP [147]

Hlavici obklopuje, kvůli eliminaci vzniku sekundárního výboje uzemněná, radiofrekvenční cívka o třech nebo čtyřech závitích s výkonem 0,8 - 1,8 kW, který předává proudu argonu. Aby vysoký výkon nezpůsobil přehřívání a natavení, jsou cívky, tvořené dutými kapilárami o průměru 1 - 2 mm, kontinuálně chlazeny proudící deionizovanou vodou o teplotě 15 - 20 °C. K iniciaci a vzniku plazmatu dochází jiskrovým výbojem střídavého proudu o frekvenci (25 nebo 50 MHz) z Teslova generátoru vytržením některých elektronů z atomů argonu, které jsou následně urychlovány magnetickým polem v horní části plazmové hlavice. Kolidací s dalšími atomy argonu, jehož první ionizační potenciál činí 15,8 eV, je indukována řetězová reakce udržující ionizaci, do plazmatu je pak zaváděn aerosol vzorku. [74,75,100,108,147]



Obr. 46: Schéma plazmové hlavice [147]

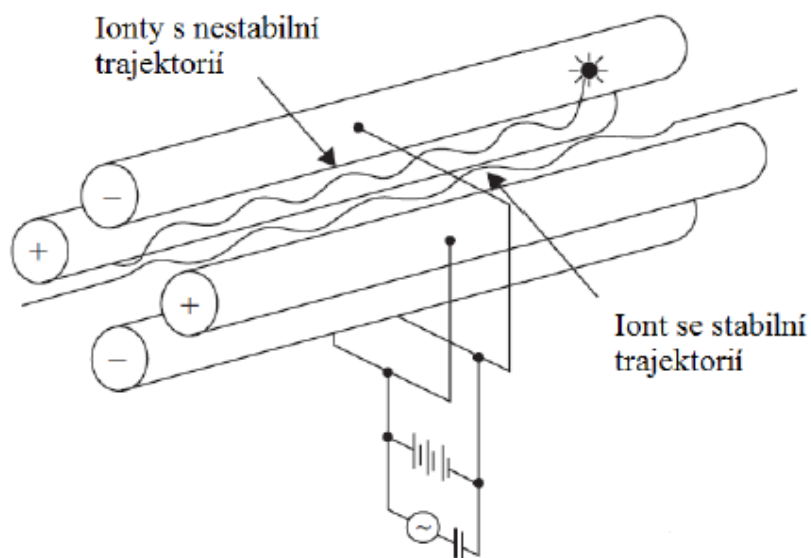


Obr. 47: Plazmová hlavice [94]

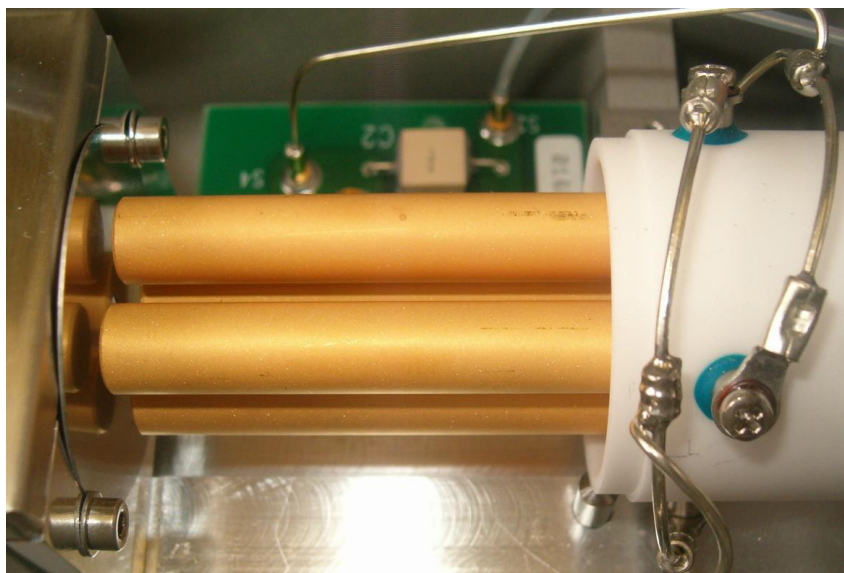
3.4.5 Analyzátoři a detektory

Separace iontů probíhá na základě poměru jejich hmotnosti a náboje v analyzátoru umístěném mezi iontovou optikou a detektorem za vysokého vakua udržovaného turbomolekulární pumpou. Většina přístrojů ICP-MS dnes používá kvadrupólový analyzátor (Q-MS), méně pak průletový (TOF - time of flight) nebo statický sektorový (SF-MS) analyzátor (separátor). [94,147]

Kvadrupólový analyzátor je tvořen soustavou čtyř stejných tyčí hyperbolického průřezu z nerezové oceli nebo Mo o průměru cca 1 cm a délce cca 15 - 40 cm, přičemž se dvojice vůči sobě protilehlých tyčí vkládá stejnosměrná složka napětí a složka vysokofrekvenčního střídavého pole, jejichž nastavení, které se pomocí počítače postupně mění, generuje elektromagnetické pole rozkmitávající trajektorii pohybu vstupujících iontů mezi tyčemi, čímž na detektor dopadnou pouze ionty určené hodnoty m/z a ostatní se vybijí srážkou s tyčemi. Oddělení signálů interferentů od analyzovaných iontů závisí na rozlišovací schopnosti analyzátoru (měřená v 10 % max. intenzity píku) a na tzv. abundanci sensitivity, neboli příspěvku signálu hlavního izotopu o dané hodnotě m/z vůči hodnotě sousední, která může při měření stopových koncentrací rozšířením analyzovaného signálu působit falešné pozitivní výsledky. Stabilitu a pohyb vstupujících iontů ovlivňuje jejich kinetická energie, stupeň vakua, tvar, průměr a délka tyčí a hodnota stejnosměrného i střídavé napětí na ně přivedená. Rychlost stanovení reálných vzorků činí cca 25 prvků v rozmezí 1 - 2 minut. [94,108,147]



Obr. 48: Pohyb iontů kvadrupólem [24]

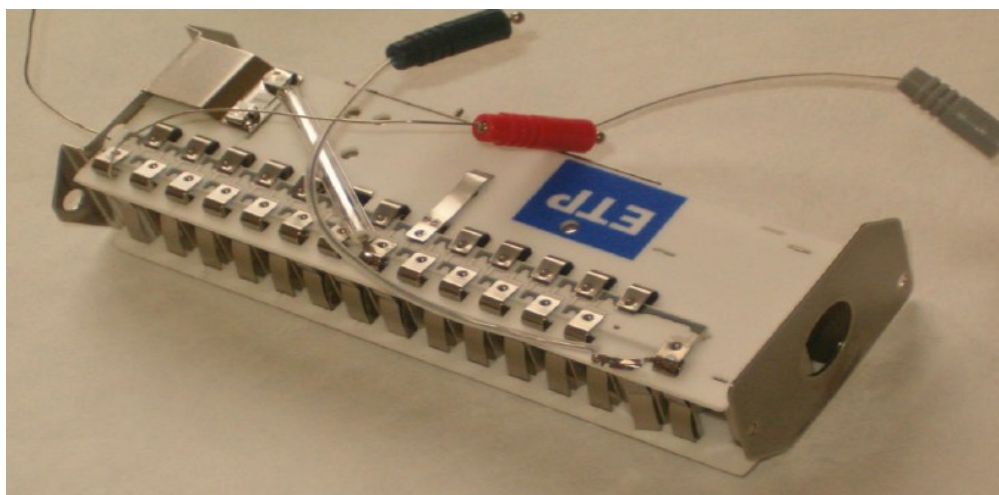


Obr. 49: Kvadrupólový analyzátor [94]

Průletový analyzátor separuje ionty, urychlené elektrostatickým polem akcelérátoru v původním směru nebo ortogonálně, přičemž všechny mají stejnou kinetickou energii, avšak rychlost je nepřímo úměrná hmotnosti, tudíž rozdílná. Po průchodu evakuovanou letovou trubicí o délce 1 - 2 m dopadají ionty na detektor v odlišnou dobu podle hmotnosti, tzn. čím vyšší hmotnost iont má, tím později na detektor dopadne. Rozlišovací schopnost je možné zvýšit prodloužením dráhy letu, skupinou elektrod fokusujících ionty o stejném poměru m/z , tzv. reflektrom, jejich zpětným odklonem do letové trubice nebo pomocí vysokého urychlovacího napětí v lineárním uspořádání snížit rozptyl počáteční kinetické energie. Díky simultánnímu charakteru lze celé hmotnostní spektrum změřit v rozmezí 10 - 100 μs . [24,94,108,147]

Dalším typem analyzátoru je tzv. sektorový, pracující na principu dvojité fokusace, má oproti kvadrupólovému nižší skenovací rychlost, avšak meze detekce nižší až o čtyři řády a rozlišovací schopnost vyšší až o dva řády a umožňuje kvalitnější potlačení spektrálních interferencí, avšak s rizikem snížení citlivosti. Elektrostatický analyzátor (ESA) je tvořen dvěma deskami se 40° zakřivením (vnitřní s negativní a vnější s kladnou polaritou) a vloženým stejnosměrným napětím, na nějž navazuje magnetický analyzátor, tzv. "standardní" (Nier-Johnsonovo) uspořádání nebo může být, v případě tzv. reverzního uspořádání, jejich pořadí obrácené. Působením konstantní magnetické indukce a urychlovacího napětí se proud iontů prochází mezi deskami a v závislosti kinetické energie a hmotnosti se trajektorie letu zakřívuje o poloměr daný poměrem m/z , dle něhož jsou ionty separovány. [24,94,108,147]

Při měření jsou kvadupólovým analyzátozem (separátorem) pozitivně nabitě ionty zvolené hmotnosti směrovány po dobu 10 - 100 ms na detektor přes měrnou plošku, tvořenou polovodivým oxidem Pb, s elektrickým potenciálem cca 3 kV, vypuzujícím tzv. sekundární elektrony, dále směrované elektrickým polem k dalším elektrodám, jejichž signál je opakovaně zesilován vícekanálovým elektronásobičem a převáděn na měřitelný elektrický impuls detekovaný počítačem, přičemž výsledný signál je průměrem 100x - 1000x proměřeného zadaného spektra iontů. Stejně probíhá i proměřování signálů standardů o známé koncentraci měřených prvků při kalibraci přístroje, podle nichž jsou počítány koncentrace prvků v analyvaném vzorku. Hmotnostní spektrometrie používá jako detektor tzv. Faradayovu klec s nízkými detekčními limity, častěji používanou spolu s magnetickým sektorovým analyzátozem (separátorem) k přesnému stanovení izotopových poměrů nebo elektronový fotonásobič s kontinuální dynodou (tzv. channeltron), s vysokou citlivostí, ale relativně krátkou životností. [24,108,147] Pro detekci stopových množství je nejvyužívanějším typem detektoru, oproti výše jmenovanému typu až o 50 - 100 % citlivější, elektronový fotonásobič s diskretními dynodami s vloženým rostoucím negativním potenciálem, kvůli eliminaci pozadového šumu neutrálních částic z iontového zdroje umístěný mimo osu. Po průchodu hmotnostním analyzátozem uvolní ionty nárazem do první dynody sekundární elektrony, které jsou následně urychlovány elektron-optickou konstrukcí na další dynody (celkem 10 - 20), čímž jsou generovány další elektrony, přičemž se cyklus opakuje tak dlouho, než elektrony zachytí anoda. Dynamický rozsah detektoru činí 8 - 9 řádů a umožňuje stanovení nízkých i vysokých koncentrací ve stejném vzorku, neboť je ovlivňován přepínáním mezi analogovým režimem používaným při stanovení vysokých koncentrací a pulzním režimem ke stanovení nízkých koncentrací. [94,147]



Obr. 50: Iontový detektor [94]

3.4.6 Interference

Interference mohou být způsobeny např. zavedením nedokonale vypařeného vzorku, na jehož složení také závisí, do plazmatu, což způsobí snížení stability výboje a tím přesnosti a správnosti měření. Nespektrální interference jsou způsobeny zanášením hadiček a zamlžovací trysky usazenými částicemi ze vzorků s vyšší koncentrací rozpuštěných látek, čímž dochází k ovlivnění ionizace a blokaci interface. Tyto interference je možné eliminovat použitím vhodného interního standardu nebo jejich směsi, v případě multielementárních analýz (např. ^{103}Rh a ^{115}In), s ionizačním potenciálem a hmotností podobnými analyzovaným prvkům, metodou standardního přídatku, propojením s chromatografickou separací nebo jen ředěním vzorků. [24,94,147]

Spektrální interference závisí na rozlišovací schopnosti hmotnostního analyzátoru a jsou způsobeny překrytím iontů argonu a jiného prvku (izobarickým rušením), např. rozpouštědla. Nejčastěji se vyskytující polyatomické interference způsobuje vznik krátkodobých, poměrně stabilních aduktů, tvořených jedním kladným nábojem a dvěma atomy se stejnou hodnotou m/z , jako analyzované ionty, v argonovém plazmatu na rozhraní hmotnostního spektrometru a zdroje ICP, a to v závislosti na průtoku argonu, geometrii interface a příkonu plazmatu. Aduky, jejichž složení závisí na plazmovém plynu a chemikáliích, použitých k přípravě vzorku, vysílají falešný pozitivní signál odpovídající součtu hmot atomů, čímž uměle zvyšují množství analyzovaných prvků. Nejběžnějšími interferenty jsou sloučeniny plazmového Ar s O, H, Cl, C, S, Si, tvořících většinu analyzovaných vzorků, např. polyatomický ion $^{16}\text{O}^{40}\text{Ar}^+$, interferující s iontem železa ^{56}Fe . [24,26,94,147]

Izobarické interference jsou způsobeny dvěma izotopy různých prvků v analytu s rozdílem v hmotnosti v řádu 0,005 m/z , které analyzátor nedokáže odlišit nebo prvky z plazmového plynu, např. ion $^{40}\text{Ar}^+$ interferuje s iontem ^{40}Ca . Eliminace tohoto jevu je možná použitím neinterferujícího izotopu prvku (kromě In) nebo provedením matematické korekce odečtením alikvotní části signálu interferujícího iontu od signálu měřeného prvku, např. při měření izotopu ^{115}In se signál sčítá se signálem izotopu ^{118}Sn se zastoupením 24,03 % celkového Sn, současně se zde vyskytuje i izotop ^{115}Sn s celkovým průměrným zastoupením 0,35 % celkového Sn, obsah In se vyhodnotí odečtením $0,35/24,03$ signálu izotopu 118 od signálu izotopu 115 a rozdíl odpovídá interferenci atomů cínu. [24,94,147]

Interference mohou být vyvolány také tvorbou oxidů a hydroxidů vlivem nedokonalé atomizace vzorku nebo reakcí kyslíku, difundujícího do okrajových zón plazmatu disociací vody, s atomy kovů.

Oxidové ionty mohou významně zkomplikovat některá stanovení, především prvků vzácných zemin nebo Fe a Ni vlivem sloučenin Ca. Tvorby oxidů a hydroxidů lze omezit desolvací aerosolu prudkým ohřátím a rychlým zchlazením, snížením průtoku argonu zmlžovačem, které ovlivní stupeň disociace a ionizace v místě odběru iontu změnou rozložení teplot v plazmatu nebo přidávkem dusíku do plazmového plynu, který tvorbou NO^+ iontů odstraní kyslík. Kombinací těchto metod lze, s rizikem snížení citlivosti stanovení, obsah oxidových iontů minimalizovat pod 0,1 %. [94]

Některé prvky, např. Ba, prvky vzácných zemin, mají druhý ionizační potenciál v oblasti energetického výkonu argonového plazmatu, čímž dochází k tvorbě iontů Me^{++} , vyvolávajících dopadem na detektor falešný signál prvku o hmotnosti $\text{Me}/2$. Tyto interference je možné omezit nastavením parametrů iontové optiky nebo snížením příkonu do plazmatu, současně však musí vznikat dostatečný počet iontů měřených prvků. [24,94,147]

4 ZPRACOVÁNÍ WEEE, PRÁVNÍ ÚPRAVA

4.1 Nakládání s WEEE a recyklace v ČR

Podmínky a možnosti nakládání s elektroodpadem jsou v ČR upraveny zákonem č. 185/2001 Sb. o odpadech, který stanovuje povinnost bezplatného přijetí elektroodpadu na místech zpětného odběru a jeho zpracování, neboť již do obchodní ceny výrobku je započten tzv. recyklační poplatek, včetně příspěvku na likvidaci historických elektrospotřebičů, jímž zákazník přispívá na náklady spojené s provozem sběrných míst, která zajišťují provozovatelé kolektivních systémů zpětného odběru elektrozařízení (viz. podkapitola 4.2 Kolektivní systémy - zpracovatelé elektroodpadu), kteří spolupracují s jednotlivými městy a obcemi, prodejci, servisy, svozovými společnostmi a zpracovateli za účelem elektroodpad předat ke zpracování specializovaným firmám. [14,66,83]

Zpětný odběr elektroodpadu byl zaveden směrnicí 2002/96/EC o odpadu z elektrických a elektronických zařízení (WEEE), která klade důraz na recyklaci a materiálové využití elektroodpadu. Poté, co se elektroodpad dostane ke koncovému zpracovateli, dochází k rozebrání zařízení, přičemž právě v mechanických operacích při demontáži elektrozařízení dochází nejčastěji k problémům, jejichž důvodem je např. drobnost součástí, obsahující drahé kovy, často složitě propojených. Malé technologie je možné řešit jako vsádkové procesy, při větším objemu je výhodné využít pyrometalurgických a hydrometalurgických postupů. V této oblasti recyklace elektroodpadu je zřejmá potřeba spolupráce s pokročilejšími zahraničními, např. japonskými, zpracovateli. [25,45,66]

Recyklační proces by měl v rámci dominantního požadavku na zneškodnění odpadu splňovat ekonomická a environmentální kritéria. Opětovné využití cenných materiálů může proces recyklace zlevnit a učinit ekonomicky soběstačným nebo i ziskovým a zároveň lze minimalizovat objem deponovaného odpadu. Např. desky plošných spojů z počítačů, jsou žádanou komoditou zpracovatelů a jejich výkupní cena se pohybuje okolo 15 - 50 Kč/kg, z televizorů a spotřební elektroniky pak 1 - 3 Kč/kg. Recyklace elektroodpadu je tedy vzhledem k rostoucím cenám kovů na světových trzích perspektivním oborem. [13,69]

4.1.1 Recyklace plochých obrazovek

Vzhledem k narůstajícímu objemu elektronického odpadu jsou vyvíjeny a prověřovány nové způsoby mechanické separace pro zajištění rizikových prvků suchou i mokrou cestou, které zároveň musí odpovídat přísné evropské legislativě v rámci minimalizace zatížení životního prostředí a zdravotních rizik. Technologie recyklace plochých obrazovek se liší v závislosti na typu, velikosti a výrobci, především ve složení krytu displeje, který tvoří železný plech nebo hliník a plasty u přenosných typů, přičemž zpracováním vznikají směsi složitě separovatelných luminoforů a tekutých krystalů. [16]

4.1.2 Vývoj recyklačních technologií

S ohledem na výtěžnost recyklačního procesu se obrazovky třídí na plazmy a LCD, jejichž součástí jsou osvětlovací zářivky obsahující Hg. Evropská asociace recyklátorů elektroniky (European Electronics Recyclers Association – EERA), nezisková organizace zastupující 29 hlavních společností zabývajících se zpracováním WEEE v Evropě, jejíž členské společnosti recyklují ročně cca 1 500 000 t WEEE, provedla podle současných metod sběru WEEE v recyklačním provozu členské společnosti v Nizozemsku výzkum, při němž byly obrazovky vhažovány do kontejneru o objemu 35 m³ a po dobu 48 - 72 hod. byly měřeny výpary Hg za současného sledování teploty a vlhkosti. Po demontáži obrazovek bylo u cca 30 % z nich zjištěno rozbití až dvou zářivek, koncentrace Hg v ovzduší dosahovala nejvyšších hodnot až 1,5 hod. po jejich rozbití a na méně než 1 µg/m³ poklesla až po 16 hod., přičemž její uvolňování může trvat až měsíce v závislosti na teplotě a ventilaci. Na základě tohoto výzkumu EERA doporučuje LCD obrazovky recyklovat ve specializovaných provozech, aby se zabránilo kontaminaci vystupního materiálu, emisí Hg do ovzduší, což představuje zvýšení zdravotních rizik.[16,80,135]



Obr. 51: CCFL trubice z LCD obrazovek [143]

Firma AQUATEST, a.s., podílející se dlouhodobě na vývoji technologií recyklace plochých obrazovek, vyvinula, ve spolupráci s kolektivním systémem ASEKOL, a.s., a za finanční podpory Ministerstva průmyslu a obchodu v rámci projektů OPPI (ev.č. projektu FI-IM 3/058, 2006 - 2008), v průmyslovém areálu Kovohutí v Mníšku pod Brdy modulovou recyklační linku s kapacitou 250 kg materiálu za hodinu (400 t/rok), kterou je možno operativně měnit dle typu obrazovky. Výzkum nové technologie byl proveden na reprezentativním vzorku 3 t plazmových a LCD obrazovek. Na rozdíl od časově i prostorově náročné ruční demontáže, kdy může k rozbití rtuťové výbojky (o průměru cca 3 mm) dojít velmi snadno, jsou nebezpečné látky v tomto uzavřeném systému aktivním odsáváním přes odprašovací komory zachycovány v prachových výstupech, těkavé složky přechází filtr s aktivním uhlím adsorbujícím škodliviny a jejich likvidace, jako odpadu kategorie NO (nebezpečného odpadu) probíhá odděleně, čímž je riziko vystavení působení Hg výrazně nižší. [124,143]



Obr. 52: Odsávání a filtrace prachu [143]



Obr. 53: Separátor organických podílů [143]

Poloprovozní ověřování tohoto procesu řadí ČR k nejpokročilejším zemím v recyklaci obrazovek. Zpracování probíhá mechanickým suchým procesem formou drcení celých obrazovek ve speciálních drtičích se selektivním efektem, kdy jsou komponenty drceny na velikost umožňující separaci vysoce účinným magnetem, který dokáže odstranit i slabě magnetické kovy. [45,80,124,143]



Obr. 54: Modul drcení [143]



Obr. 55: Magnetická separace [143]

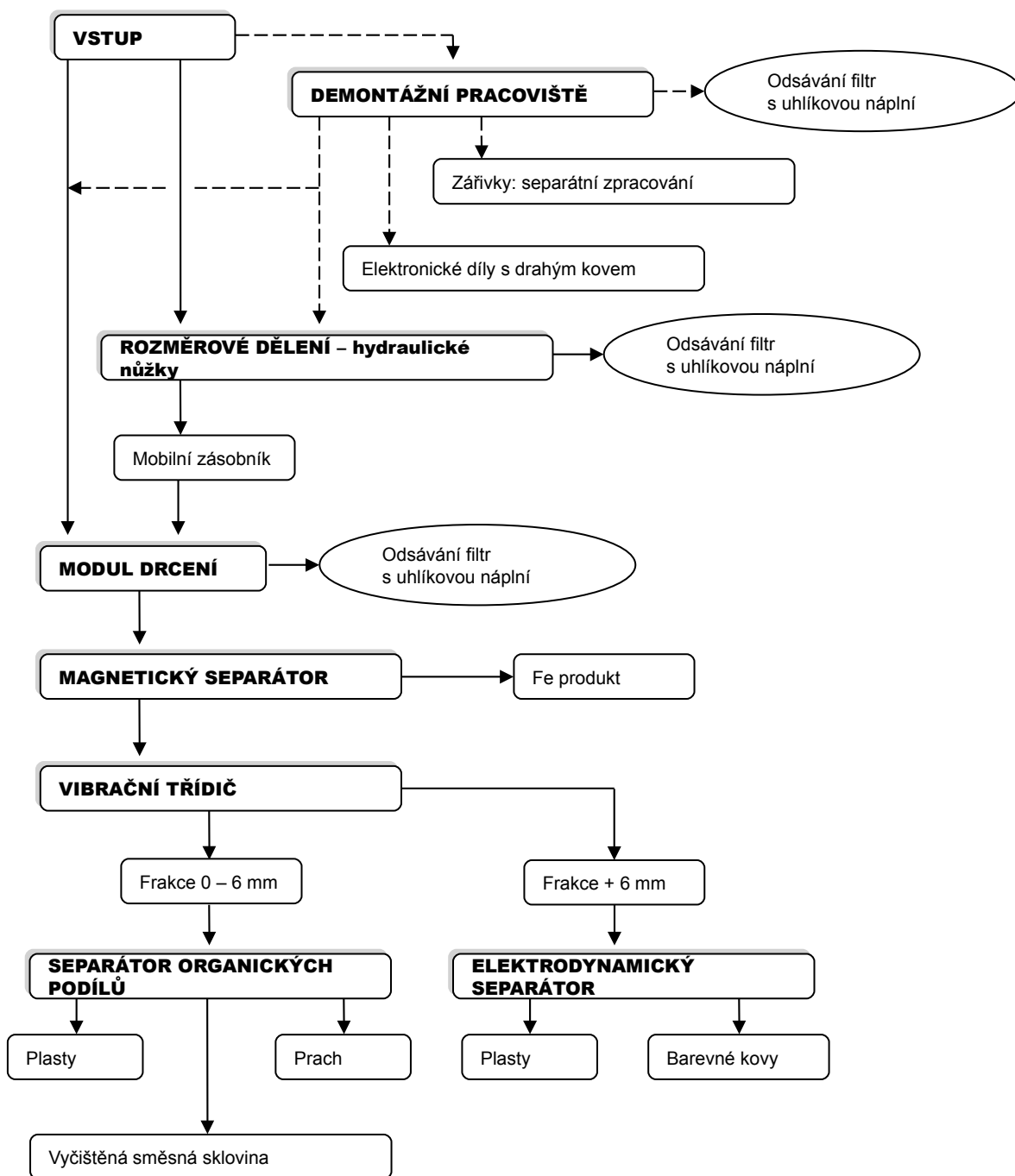
V dalším kroku se drť pomocí vibračního třídíče rozdělí na frakce větší než 6 mm, hrubé části rozdělí elektrodynamický separátor na barevné kovy a plasty, zbytek se metodou pneumatické fluidní separace roztřídí na plasty, směšnou skleněnou frakci, která může být využita pro výrobu glazur nebo vitrifikaci a prach, průběžně odsávaný přes speciální filtry s aktivním uhlím, čímž je eliminován únik nebezpečných látek do ovzduší.[16,124]



Obr. 56: Elektrodynamický separátor [143]



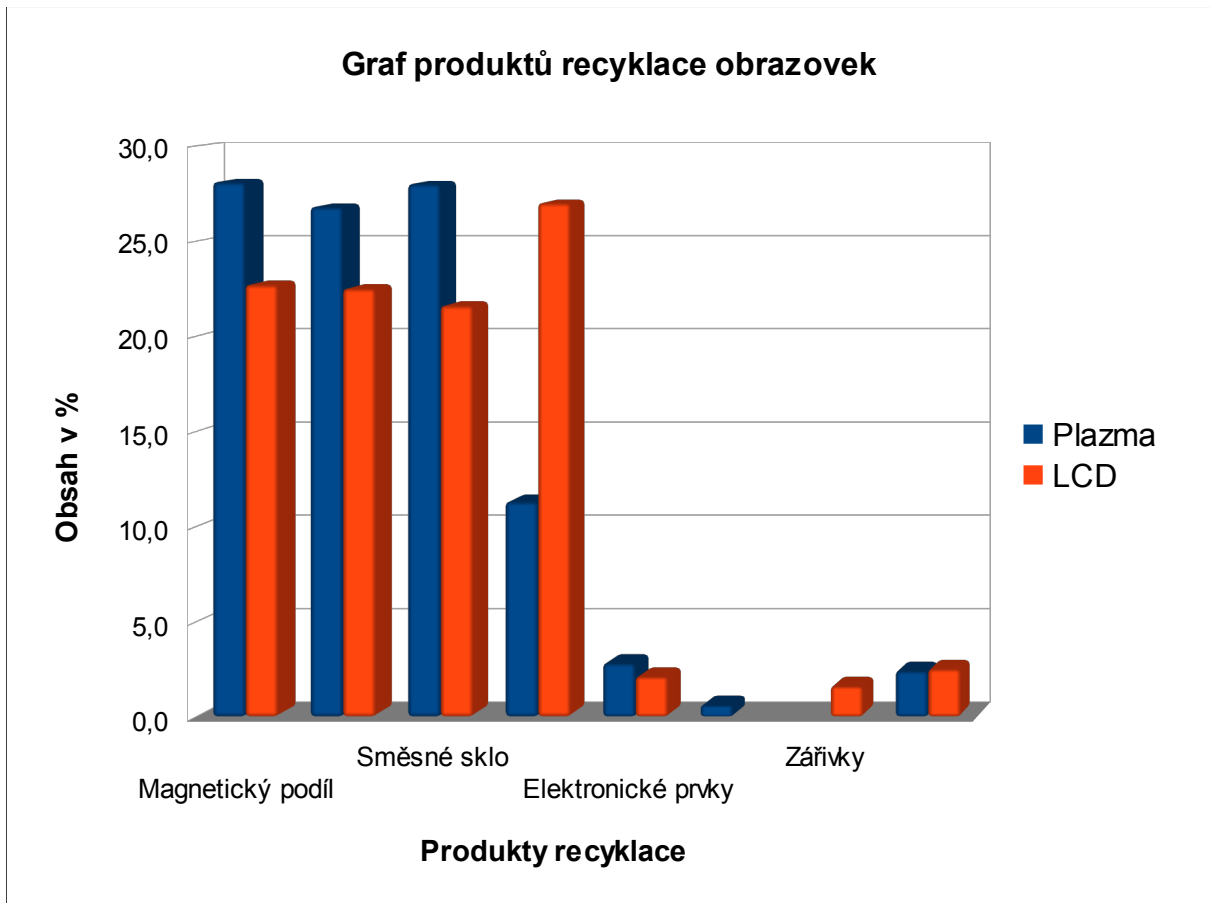
Obr. 57: Vibrační třídíč [143]



Obr. 58: Schéma technologického procesu recyklace obrazovek [143]

Tab. 4: Kam putují separované materiály [16]

Materiál	Využití
Železné kovy	až 98 % Fe jde do hutí
Hliníková drť	až 97 % Al jde do hutí
Směsné sklo	alternativně se využívá pro pěněné sklo, zásypy
Směsné plasty	alternativní palivo
Elektronické prvky	recyklace Au, Ag, Pd, Cu, Sn a Pb
Kabely	recyklace Cu vodičů
Zářivky	Samostatné zpracování
Prach – odpad	zpracován jako NO



Obr. 59: Graf produktů recyklace obrazovek v % [16]

Vědci z japonské univerzity v Saga získali smísením rozemletého a propláchnutého odpadního novinového papíru s dimethylaminem (DMA) a formaldehydem absorpční gel, který byl posléze přidán do roztoku HCl s obsahem Cu, Zn, Fe (koncentrace 190 - 840 ppm), Au (250 ppm), Pt a Pd (11 - 16 ppm). Následná eluce absorbovaných kovových iontů v prostředí thiomocoviny prokázala stabilitu a efektivní selektivitu drahých kovů, která činila v případě Au, Pt a Pd cca 90 %, což se jeví jako perspektivní pro využití drahých kovů z průmyslových kapalin v přebytku jiných kovů, navíc po odseparování drahých kovů lze gel použít opakovaně. Vědci předpokládají, že selektivní absorpci iontů drahých kovů umožňují skupiny aminů a amorfní struktura celulózy. [122]

V Evropě patří k předním recyklátorům elektroniky společnost Stena Metall Group, provozující celkem 28 závodů v 10 zemích (Švédsko, Norsko, Finsko, Dánsko, Německo, Rakousko, Itálie, ČR, Polsko, Rumunsko), která v provozu německé společnosti GRIAG Glasrecycling vyvinula vlastní uzavřený automatický proces recyklace obrazovek, produkující čisté frakce železa a ostatních kovů, plastů, desek tištěných spojů a skla s tekutými krystaly. Recyklace tekutých krystalů, které se v obrazovkách vyskytují ve směsi až několika desítek typů a jejich roztřídění by bylo náročné a ekonomicky neefektivní, jejichž skladováním a drcením bez předchozí separace vzniká kapalný a nerozkládající se materiál, navíc s potenciální toxicitou (tekuté krystaly se nemísí s vodou a jsou schopny pronikat pokožkou), se doposud nepodařila vyřešit, proto prozatím spolu s plastovou drtí končí ve spalovnách komunálního odpadu. [16]

Zrcadlové folie skel obsahují oxidy In (ITO - Indium Tin Oxide), např. folie 15" obrazovky obsahuje cca 0,5 g In, o jehož toxicitě nejsou dostupné ucelené informace a ani bezpečnostní standardy EU nenařizují speciální zacházení. Již v roce 2006 byl Britským výborem pro technologickou strategii na základě studie proveditelnosti v rámci projektu REFLATED odhadnuto, že v budoucnu se ve Velké Británii vyřadí ročně 9 t tekutých krystalů, 0,9 t In a 8 000 t skla. [16]

4.1.3 Recyklace luminoforů

Luminoforový prach s cennými kovy vzácných zemin je nutné pro další fáze recyklace odstranit, aby neměnil optické vlastnosti skla a navíc jde o toxický odpad kvůli obsahu těžkých kovů. Proces recyklace separovaných luminoforů je technicky a ekonomicky náročný, získávané koncentrované směsi se předávají jejich výrobcům, pro něž je další zpracování těchto směsí ekonomicky přijatelné, jinak se v praxi žádný technologicky a ekonomicky výhodný postup pro zpětné získávání kovů vzácných zemin (především Eu, Y, Tb aj.) nevyužívá, ačkoli existují patentované postupy regenerace výrobních odpadů založených na oxidaci, rozkladu zásadami nebo loužení slabými kyselinami, z nichž některé je možné použít i pro recyklaci Y_3O_3 a Eu_3O_3 . [8,16,46,79,124]

Odstranění luminiscenční vrstvy z celých skel nebo ze skelné drtě může být proveden suchou cestou (odsátím, okartáčováním, pískováním), kdy je přečištěním skelné drtě na vibračním sítu a flotací oddělován skelný prach od luminoforu, výsledným produktem je však směs luminoforu s jemným skelným prachem. Druhý, efektivnější způsob, tzv. mokrá cesta se provádí oplachem nebo ostříkáním tlakovou vodou s abrazivou a následně je skelný granulát převeden do vyplachovacího zařízení za účelem dodatečného odstranění zbytku luminoforů, který se usadí v sedimentačních jímkách jako kal, z něhož může být kapalinovou extrakcí s poměrně vysokou selektivitou získána směs oxidů Eu a Y s až 90% čistotou, běžně je však deponován jako toxický odpad, přestože obsahuje cca 2 - 3 % Eu (v ceně až 50 000 Kč/kg) cca 10 % Y (v ceně až 8000 Kč/kg) a další lanthanoidy.[46,92,93,79] Voda z tohoto procesu je přečišťována v uzavřeném koloběhu vakuovým kondenzačním agregátem, recirkuluje a je užívána jako prací voda. [8,46,64,79,148]

Recyklace luminoforů je možná metodou dělení lanthanoidů (hlavně Eu, Tb, Yt) loužením se silnými kyselinami a srážením jejich chloridů, dusičnanů nebo síranů koncentrovaným roztokem kyseliny šťavelové $((COOH)_2)$ při teplotě cca 70 °C. Vzniklá sraženina je opakovaně promyta demineralizovanou vodou při teplotě cca 80 °C. Jednotlivé složky luminoforu lze také extrahovat směsí organických rozpouštědel (např. dimethylsulfoxidu-DMSO, dimethylacetamidu - DMAC nebo hexamethylfosfoamidu - HMPA). Následným sušením a žiháním při teplotě max. 1000 °C lze získat směs oxidů Eu a Y s výtěžkem až 90 % s příměsí Ca, Sr či Ba. Tato metoda vhodná především pro červené luminofory.[8,46,48,79,93,103] Další možností je dělení oxidů La, Eu, Gd a Y ve formě málorozpustných solí kyseliny vanadičné za přítomnosti sulfidů Zn a Cd, aktivovaných Ag nebo tavením oxidů, oxysulfidů a borátů s dusičnanem sodným ($NaNO_3$) s výtěžkem směsi

oxidů Eu a Y min. 66 %, ale lze ji uplatnit pro prakticky všechny kovů vzácných zemin ve všech typech luminoforů.[46,98,79] Separace prvků z luminoforů lze dále provést tepelnou oxidací praním luminoforu v roztoku hydroxidu sodného (NaOH) při 50 °C a následným tavením separátu v elektrické peci, kdy sulfid kadmennatý a zinečnatý (CdS, ZnS) zoxidují na sírany. Rezistentní oxisulfidy a oxidy lanthanoidů se poté promývají roztokem kyseliny citronové (C₆H₈O₇) nebo H₂O₂ a kovy se vysráží roztokem kyseliny šťavelové. [46,79,80]

4.2 Kolektivní systémy - zpracovatelé elektroodpadu

Systém zpětného odběru a recyklace elektrospotřebičů funguje prostřednictvím financování výrobců sdružených v tzv. kolektivních systémech, což jsou ze zákona neziskové, specializované společnosti, umožňující výrobcům elektrických a elektronických zařízení, smluvní zajištění zákonné povinnosti zpětného odběru, recyklace, materiálového využívání a likvidace za použití nejlepších dostupných technologií (tzv. BAT – Best Available Technologies), umožňujících následné využití téměř 90 % hmotnosti spotřebičů, tedy nejen obecných kovů, drahých kovů a kovů vzácných zemin, ale také plastů, skla apod., neboť odborně provedená recyklace zaručuje ochranu před znečištěním životního prostředí škodlivinami, např. vyluhováním na skládkách či emisemi při spalování, které jsou významnou složkou elektroodpadu a jejichž nebezpečnost spočívá v toxických, karcinogenních, teratogenních nebo mutagenních účincích. Těmto zpracovatelům musí výrobce poskytnout veškeré informace důležité pro bezpečné a ekologické odstranění, opětovné použití elektrozařízení nebo materiálové využití elektroodpadu, hlavně o obsahu nebezpečných látek, a to pro každé nové elektrozařízení do jednoho roku od uvedení na trh.

V ČR je v současnosti zaregistrováno patnáct kolektivních systémů zabývajících se elektroodpadem (např. ASEKOL, ELEKTROWIN, RETELA, EKOLAMP), specializovaných na jednu nebo více skupin výrobků seřazených dle zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech, z nichž nejvýznamnější postavení, především z hlediska kvality technologie ekologického nakládání s elektroodpadem, jeho zpracovávaného množství (např. v roce 2012 přes 17 000 t, tedy cca 1,63 kg na obyvatele), ale také osvěty pro veřejnost, zaujímá společnost ASEKOL, která je členem Evropské asociace kolektivních systémů WEEE Forum (viz. podkapitola 4.3 WEEE fórum) a od roku 2005 organizuje v zastoupení výrobců a dovozců (např. Sony, LG, Panasonic, Samsung) celostátní systém zpětného odběru elektrozařízení ve všech skupinách 1 - 10 na základě oprávnění Ministerstva životního prostředí (MŽP). [14,80,83,135]

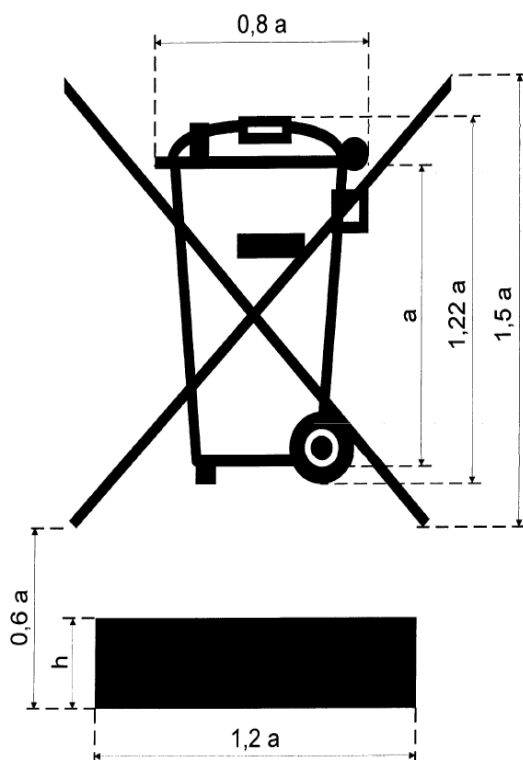
4.3 WEEE Forum

WEEE Forum je evropskou neziskovou asociací se sídlem v Bruselu, založenou roku 2002, kdy vstoupila v platnost směrnice 2002/96/EC o odpadu z elektrických a elektronických zařízení (WEEE), kolektivními systémy pro zpětný odběr a recyklaci elektrozařízení z Belgie, Nizozemí, Norska, Rakouska, Švýcarska a Švédska, která dnes sdružuje 39 kolektivních systémů z 22 zemí, včetně ČR (kolektivní systémy ASEKOL, ELEKTROWIN a RETELA) a je tak největší organizací svého druhu na světě. Za účelem spolupráce, shromažďování a poskytování informací a výměny osvědčených postupů mezi svými členy, pořádá pravidelně konference (ČR se poprvé zúčastnila v roce 2007) v zájmu optimalizace efektivity zdokonalování ekonomicky výhodných a ekologicky šetrných systémů při recyklaci elektroodpadu. Asociace má za cíl sjednotit evropské normy týkající se sběru elektroodpadu, např. norma WEEELABEX, schválená 28. července 2008, která by měla bránit nevhodnému skladování, přepravě elektroodpadu nebo jeho špatné recyklaci, přinést lepší pracovní podmínky a postupy při jeho odstraňování a zlepšení systému kontroly plnění norem. Nejvíce elektroodpadu, téměř 2,5 mil. t, bylo v roce 2010 zpracováno členy asociace z Velké Británie, Francie a Itálie, ČR se umístila na 13. místě v porovnání s ostatními státy asociace. Závazné plnění celého komplexu standardů bylo zavedeno v roce 2013. [16]

4.4 Legislativa ČR v rámci EU

V roce 2003 byla v Evropském parlamentem a Radou EU přijata Směrnice 2002/96/EC o odpadních elektrických a elektronických zařízeních (OEEZ) z důvodu stále rostoucího množství tohoto druhu odpadu. Zavedením Směrnice se členské státy EU zavázaly k opatřením, vedoucím k prevenci vzniku OEEZ, vyvolání odpovědnosti spotřebitelů, distributorů a hlavně výrobců, kteří mají povinnost zajistit zpětný odběr dříve prodané elektroniky a kvalitní účelnou recyklaci min. 4 kg odebraných zařízení na obyvatele, a tak dosáhnout zlepšení účinnosti ochrany životního prostředí ze strany všech subjektů zapojených do životního cyklu elektrických a elektronických zařízení. Směrnice 2002/96/EC definuje kategorie OEEZ, které jsou také uvedené v Katalogu odpadů a byla implementována do legislativy ČR v zákoně 185/2001 Sb., o odpadech, který definuje elektroodpad jako elektrozařízení, které se stalo odpadem, včetně komponentů, konstrukčních dílů a spotřebních dílů, které jsou v tom okamžiku součástí elektrozařízení a spadá do jedné z deseti skupin uvedených v Příloze č. 7 zákona o odpadech, dále stanovuje hierarchii nakládání s odpadem, definuje základní principy recyklace a zavedla označení recyklovatelných produktů

vyrobených v letech 2002 - 2005 speciálním logem WEEE (The Waste Electrical and Electronics Equipment), po roce 2005 navíc doplněným spodním černým obdélníkem (viz. obr. 60) Zákon však nepřevzal doporučení Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2002/96/ES ohledně zavedení EMS u subjektů zpracovávajících WEEE. [9,25,45,66]



Obr. 60: Označení elektrozařízení pro účely zpětného odběru WEEE [142]

K nejvýznamnějším legislativním opatřením pro výrobu displejů v ČR patří od roku 2011 Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2011/65/EU o omezení používání některých nebezpečných látek (Cd, Hg, Pb, šestimocný Cr, polybromované bifenylly a difenylethery) při výrobě elektrických a elektronických zařízeních (Restriction of Hazardous Substances, tzv. Směrnice RoHS), vytvářející tlak na jejich náhradu jinými látkami a na nová technická řešení s cílem uchránit životní prostředí. Všichni výrobci v EU jsou povinni pro výše uvedené látky dodržovat max. povolenou koncentraci 1000 ppm (0,1 %) s výjimkou Cd, u něž je povolený limit jen 100 ppm (0,01 %). [33,47,48,96,113]

V roce 2005 vstoupila v platnost novela zákona 7/2005 Sb., kterou byl pozměněn původní zákon o zacházení s odpady, přenášející povinnost likvidovat elektrotechnické a elektronické výrobky na jejich výrobce, případně dovozce a distributory, a která přinesla také změnu ve financování nakládání s elektroodpadem. Všichni výrobci a prodejci na území ČR, včetně distributorů, jsou povinni se zaregistrovat do Seznamu výrobců elektrozařízení, který spravuje Ministerstvo životního prostředí a mají dle zákona povinnost finančně přispívat do systému nakládání s odpady. Spotřebitelé do systému přispívají uhrazením tzv. viditelného příspěvku, který odpovídá nákladům výrobců na zpětný odběr, recyklaci a odstranění historického elektrozařízení (uvedeno na trh před 13. srpnem 2005).[45,47,49] Novela má za cíl minimalizovat tvorbu elektroodpadu a jeho podíl v netříděném komunálním odpadu, zvýšení recyklace a nastavuje parametry materiálového využití pro získávání drahých kovů z odpadních elektrických a elektronických zařízení (OEEZ). [144]

Zařízení podléhající zpětnému odběru uvádí prováděcí vyhláška MŽP č. 352/2005 Sb. o nakládání s elektrozařízeními a elektroodpady, která stanovuje technické, evidenční, finanční a administrativní podmínky pro zajištění funkčnosti systému sběru a nakládání s elektroodpadem a použitými elektrozařízeními a rozlišuje mezi elektrickým a elektronickým zařízením (EEZ - zařízení pocházející z domácností a vztahuje se na ně zpětný odběr) a odpadem z elektrických a elektronických zařízení (OEEZ - pocházejí od právnických nebo fyzických osob oprávněných k podnikání, podléhají oddělenému sběru odpadů a svoz je většinou za úplatu).[47,48]

Celosvětově nejvýznamnějším mezinárodně-právním dokumentem omezujícím přeshraniční pohyb nebezpečných odpadů na minimum za účelem zneškodňování či využívání je tzv. Basilejská úmluva, od 1. ledna 1993 platící i v ČR, o kontrole pohybu nebezpečných odpadů přes hranice států a jejich zneškodňování z hlediska životního prostředí, neboť elektronický odpad, pocházející z vyspělých zemí byl nelegálně ukládán na skládkách v zemích rozvojových. [120]

V současnosti se na území členských států EU recykluje jen cca třetina elektroodpadu, proto od roku 2016 dojde ke zpřísnění legislativy např. o povinnost až 85% recyklace a kvóta pro opětovné využití bude stanovena na 55 - 75 % podle typu zařízení. [48,144,163]

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5 METODIKA

Zpracování obrazovek, demontovaných z PDP a LCD televizorů a počítačových monitorů ve společnosti ASEKOL, a.s., za účelem odběru vzorků skel a jejich přípravy k instrumentální prvkové analýze pomocí ICP-MS v Laboratořích geologických ústavů na PříF Univerzity Karlovy v Praze, je popsáno v následujících podkapitolách.

5.1 Odběr a příprava vzorků

Na deponii zpracovatelské firmy ASEKOL, a.s., (viz. podkapitola 4.2 Kolektivní systémy - zpracovatelé elektroodpadu) byly vybrány obrazovky z PDP a LCD (CCFL a LED) televizorů (TV) a počítačových monitorů (M) viz. obr. 61 - 65 [foto: O. Šebek]. V následující tabulce je uveden výčet vybraných typů včetně základních údajů, které se k výrobkům podařilo zjistit.

Tab. 5: Seznam a základní charakteristika analyzovaných obrazovek

Plazmová obrazovka					
Vzorek	Výrobce	MODEL - TV	Původ	Hmotnost [kg]	Rok výroby
1	LG	TV - 42PC1RV-ZJ	PL	24,2	2007
2	Panasonic	TV - TX-P50G30E	CZ	26,0	-
3	Panasonic	TV - TX-P50XT50E	CZ	22,0	-
4	Grundig	TV - Apollo 42PW110 7605 TOP	EU	32,4	-
5	Philips	TV - 50PF7320/10	B	50,0	-
LCD obrazovka (CCFL, LED)					
Vzorek	Výrobce	MODEL – TV / M	Původ	Hmotnost [kg]	Rok výroby
1	Samsung	M - 710N	MAL	4,35	2006
2	HP	M - 1730	PRC	7,0	2004
3	Fujitsu-Siemens	M - Scaleoview C15-2	RC	2,6	-
4	Sony	M - SDM-HX75	PRC	6,5	-
5	LG	M - L1750SQ	RI	6,6	-
6	Grundig	TV - AMIRA 26 LW	NL	14,6	-
7	Samsung	TV - LE26D450	H	6,7	-
8	LG	TV - 32LG3000	PL	11,5	2008
9	Panasonic	LED TV - TX-42AS600E	CZ	12,0	-
10	LG	LED TV - 37LE5313	PL	12,8	2010
11	Sencor	LED TV - SLE 3209M4	EU	8,6	-



Obr. 61: Zpětný odběr obrazovek [foto: O. Šebek]

Obr. 62: Demontáž obrazovky [foto: O. Šebek]



Obr. 63: LCD PC monitor Samsung 710N
[foto: O. Šebek]



Obr. 64: LCD TV Samsung LE26D450
[foto: O. Šebek]



Obr. 65: LED TV Panasonic TX-42AS600E [foto: O. Šebek]

Zpracování obrazovek a odběr jednotlivých vzorků skel probíhalo tak, že obrazovky byly nejprve pomocí špachtle, kladívka a nože rozděleny na jednotlivé vrstvy, jejichž řazení je vidět na obr. 64, přičemž u některých typů obrazovek bylo k odlepení skla z kovového rámu třeba použít horkovzdušné pistole k nahřátí lepidla a dále byla zpracovávána pouze skla, z nichž bylo nutné pomocí odlamovacího nože ještě odstranit polarizační fólie (viz. podkapitola 1.2 LCD zobrazovače a obr. 7, 8 a 9).



Obr. 66: Řazení jednotlivých vrstev obrazovky [143]

Pomocí řezáku na sklo bylo postupně získáno dostatečné množství vzorků předních skel s vodivou vrstvou (V-vrstva), obsahující převážně Ag a skel s vrstvou luminoforů (L-vrstva), které byly následně jednotlivě ukládány do příslušně označených polyethylenových zip sáčků a společně poté do označených papírových obálek (viz. obr. 67 a 68). Všechny vrstvy, včetně zbytků skel, byly poté opatrně uloženy do igelitových pytlů a označeny pořadovým číslem a typem televizoru.

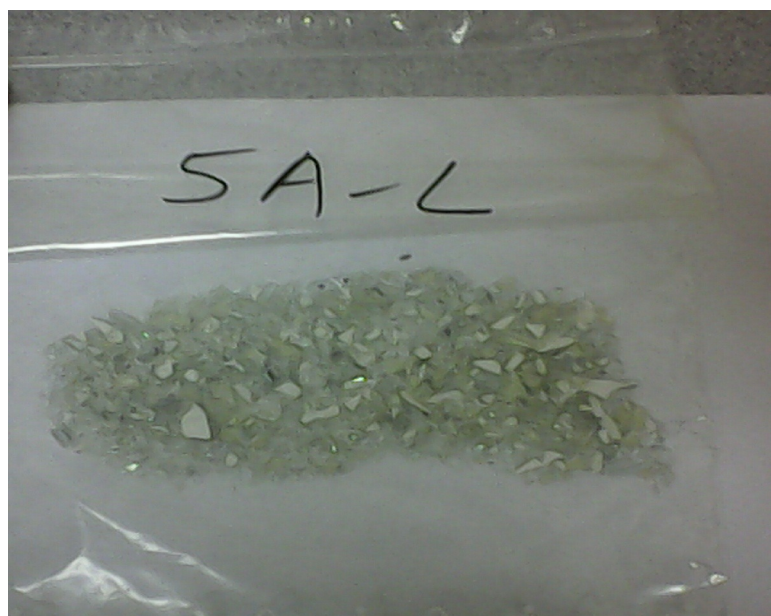
V dalším kroku bylo ze všech zip sáčků odebráno cca poloviční množství vzorků (druhá polovina byla uschována pro případné opakování), které bylo dále nutné rozdrtit pomocí kladívka na střepy, o velikosti vhodné pro zpracování mletím, v jiných zip sáčcích, aby nedocházelo k odletování ostrých částic do okolí a tím i ztrátě vzorku a nadrcené vzorky byly poté přesypány do nových předem označených zip sáčků, jak je patrné z obr. 69.



Obr. 67: Uložení odebraných vzorků



Obr. 68: Označené vzorky skel



Obr. 69: Hrubě nadrcený vzorek skla s luminofory

Předdrcené vzorky skel PDP obrazovek byly následně za mokra v přebytku ethanolu homogenizovány na analytickou jemnost v laboratorním kulovém mlýnu ze sintrovaného korundu (obr. 70 a 71), vzorky z LCD obrazovek, které měly oproti PDP obrazovkám cca o polovinu slabší skla, díky čemuž je bylo možné předdrtit na jemnější střepy, byly na analytickou jemnost rozetřeny za sucha v achátové třecí misce.

Miska kulového mlýnu s víčkem a třecími koulemi a rovněž achátová miska s tloučkem a také všechny nástroje, které přišly do kontaktu se vzorky, byly po každém mletí důkladně omyty ethanolem, destilovanou vodou a řádně vysušeny, aby nedošlo ke kontaminaci vzorků.

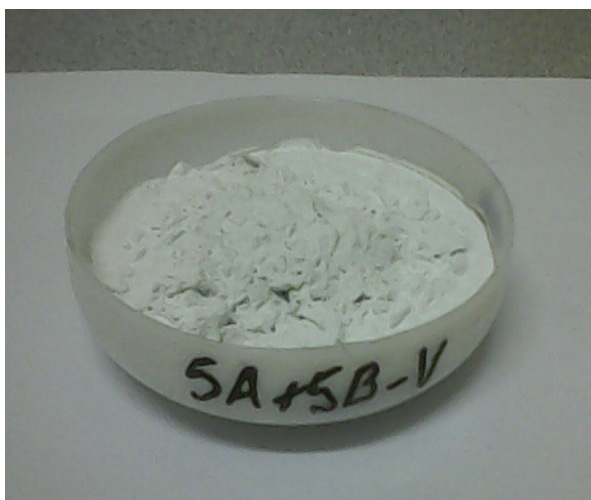


Obr. 70: Kulový korundový mlýn



Obr. 71: Vzorek skla v přebytku ethanolu před mletím

Mletí hrubých střepek skla z PDP obrazovek na stupni 5 - 6 trvalo v průměru 45 min. a jelikož probíhalo v přebytku cca 50 ml ethanolu, vzniklá „kaše“ byla poté převedena na teflonové misky a umístěna cca 12 hodin do sušárny (viz. obr. 72 a 73). Po vysušení byl práškový vzorek přesypán do uzavíratelných PP (PE) lahvíček předem označených 1 - 5A-V, 1 - 5B-V a 1 - 5A-L, 1 - 5B-L (viz. obr. 74). Ruční roztírání jemnějších střípků skla z LCD obrazovek v achátové misce za sucha pak trvalo cca 20 - 30 min. a jemný prášek byl převeden do původních zip sáčků označených 1 - 5MV-A, 1 - 5MV-B, 1 - 5ML-A, 1 - 5ML-B a 6 - 11TVV-A, 6 - 11TVV-B, 6 - 11TVL-A, 6 - 11TVL-B (viz. obr. 75).



Obr. 72: Namletý vzorek před sušením



Obr. 73: Vzorek po vysušení



Obr. 74: Mleté vzorky z PDP obrazovky



Obr. 75: Mleté vzorky z LCD obrazovky

5.2 Analýza vzorků

Práškové vzorky skel byly v teflonovém kelímku převedeny do roztoku směsi kyselin o čistotě p.a. nebo p.p., a to kyseliny chloristé (HClO_4), zvyšující teplotu varu azeotropické směsi a fluorovodíkové (HF), která ze vzorků odstraní Si způsobující interference (viz. oddíl 3.4.6 Interference), v případě PDP obrazovky byly vzorky vodivé vrstvy navíc převedeny do HNO_3 . Kyseliny byly poté v digestoři na topné desce odpařeny a vzorky po rozkladu převedeny do zásobních roztoků 2% HNO_3 (v/v), z nichž byly poté ředěním 20x a 100x do zkumavek připraveny roztoky pro stanovení na ICP-MS.

5.2.1 Rozklad vzorků

Do označených teflonových kelímků s víčkem bylo postupně na analytických vahách s přesností na čtyři desetinná místa, odvažováno 0,1 g ($\pm 0,0005$ g) práškového vzorku skel.

Tab. 6: Navážky vzorků PDP obrazovek pro rozklad HNO_3

Vodivá vrstva							
Vzorek	Replika 1	Vzorek	Replika 2	Vzorek	Replika 1	Vzorek	Replika 2
	[g]		[g]		[g]		[g]
1 A - V	0,1002	1 A - V	0,1002	1 B - V	0,1005	1 B - V	0,1002
2 A - V	0,1000	2 A - V	0,1003	2 B - V	0,1002	2 B - V	0,1005
3 A - V	0,1002	3 A - V	0,1003	3 B - V	0,1002	3 B - V	0,1001
4 A - V	0,1003	4 A - V	0,1001	4 B - V	0,1002	4 B - V	0,1003
5 A - V	0,0998	5 A - V	0,1001	5 B - V	0,1004	5 B - V	0,1002

Tab. 7: Navážky vzorků PDP obrazovek pro rozklad HF + HClO₄

Vodivá vrstva							
Vzorek	Replika 1	Vzorek	Replika 2	Vzorek	Replika 1	Vzorek	Replika 2
	[g]		[g]		[g]		[g]
1 A - V	0,1005	1 A - V	0,1001	1 B - V	0,0995	1 B - V	0,1005
2 A - V	0,1003	2 A - V	0,0995	2 B - V	0,1000	2 B - V	0,1002
3 A - V	0,0996	3 A - V	0,1001	3 B - V	0,1005	3 B - V	0,1001
4 A - V	0,0997	4 A - V	0,0997	4 B - V	0,0998	4 B - V	0,1001
5 A - V	0,0999	5 A - V	0,1002	5 B - V	0,0998	5 B - V	0,0998

Tab. 8: Navážky vzorků PDP obrazovek pro rozklad HF + HClO₄

Luminoforová vrstva							
Vzorek	Replika 1	Vzorek	Replika 2	Vzorek	Replika 1	Vzorek	Replika 2
	[g]		[g]		[g]		[g]
1 A - L	0,1002	1 A - L	0,1000	1 B - L	0,1001	1 B - L	0,1001
2 A - L	0,1001	2 A - L	0,1001	2 B - L	0,0999	2 B - L	0,1002
3 A - L	0,1003	3 A - L	0,1003	3 B - L	0,1002	3 B - L	0,1001
4 A - L	0,1002	4 A - L	0,1003	4 B - L	0,1003	4 B - L	0,1001
5 A - L	0,1000	5 A - L	0,0999	5 B - L	0,1002	5 B - L	0,1000

Tab. 9: Navážky vzorků LCD obrazovek – monitory (M) pro rozklad HF + HClO₄

Vodivá vrstva				Luminoforová vrstva			
Vzorek	[g]	Vzorek	[g]	Vzorek	[g]	Vzorek	[g]
1 MV-A	0,1004	1 MV-B	0,0999	1 ML-A	0,1001	1 ML-B	0,1000
2 MV-A	0,1002	2 MV-B	0,1004	2 ML-A	0,1004	2 ML-B	0,0996
3 MV-A	0,1002	3 MV-B	0,1000	3 ML-A	0,1001	3 ML-B	0,0996
4 MV-A	0,1000	4 MV-B	0,1003	4 ML-A	0,0995	4 ML-B	0,0997
5 MV-A	0,1002	5 MV-B	0,1003	5 ML-A	0,0998	5 ML-B	0,1

Tab. 10: Navážky vzorků LCD obrazovek – televizory (TV) pro rozklad HF + HClO₄

Vodivá vrstva				Luminoforová vrstva			
Vzorek	[g]	Vzorek	[g]	Vzorek	[g]	Vzorek	[g]
6TVV-A	0,0999	6TVV-B	0,1001	6TVL-A	0,1000	6TVL-B	0,1001
7TVV-A	0,0997	7TVV-B	0,0998	7TVL-A	0,0998	7TVL-B	0,1003
8TVV-A	0,1001	8TVV-B	0,0996	8TVL-A	0,1002	8TVL-B	0,1000
9TVV-A	0,0996	9TVV-B	0,1002	9TVL-A	0,1002	9TVL-B	0,0998
10TVV-A	0,1000	10TVV-B	0,1002	10TVL-A	0,0999	10TVL-B	0,1003
11TVV-A	0,0998	11TVV-B	0,1000	11TVL-A	0,1001	11TVL-B	0,1000

K odváženým vzorkům v teflonových miskách bylo poté přidáváno dané množství kyselin HNO_3 , HF , HClO_4 , uvedené v Tab. 11. Kelímky bez víček byly umístěny na topnou desku v digestoři, tzv. rozklad v otevřeném systému, kde vzorky reagovaly 2 - 3 hodiny při teplotě v rozmezí cca 120 - 190 °C. Po odkouření a zchladnutí byl přidán druhý přírůstek kyselin, misky byly umístěny zpět na topnou desku a směs znovu odkouřena do sucha.

Tab. 11: Přídavky kyselin k navážkám

Navážky	1. přírůstek kyselin	2. přírůstek kyselin
Tab. 6	10 ml HNO_3 + 5 ml dest. H_2O	-----
Tab. 7	10 ml HF + 0,5 ml HClO_4	5 ml HF + 0,5 ml HClO_4
Tab. 8	10 ml HF + 0,5 ml HClO_4	5 ml HF + 0,5 ml HClO_4
Tab. 9	10 ml HF + 0,5 ml HClO_4	5 ml HF + 0,5 ml HClO_4
Tab. 10	10 ml HF + 0,5 ml HClO_4	5 ml HF + 0,5 ml HClO_4

Po odkouření kyselin byly teflonové misky s odparkem odstaveny z topné desky a ponechány v digestoři. Po zchladnutí byly odparky kvantitativně převedeny deionizovanou vodou do 50 ml odměrných baněk, doplněny po rysku a uchovány v zásobním roztoku v 2% HNO_3 (v/v) v 50ml polypropylenových lahvičkách a poté pro stanovení na ICP-MS naředěny ředěním 20x a 100x do zkumavek viz. obr. 76 a 77.



Obr. 76: Zásobní roztoky vzorků



Obr. 77: Ředěné roztoky pro stanovení

5.2.2 Stanovení prvků metodou ICP-MS

Prvková analýza vzorků skel PDP a LCD obrazovek za účelem kvalitativního a kvantitativního stanovení, především prvků vzácných zemin (REE) a drahých kovů, byla provedena vedoucím práce doc. RNDr. Ladislavem Strnadem, Ph.D., pomocí kvadrupólového hmotnostního spektrometru s indukčně vázanou plazmou typu ICP-MS Thermo Scientific Xseries, USA, za použití 20x a 100x ředěných zásobních roztoků získaných kyselinovým rozkladem (viz. oddíl 5.2.1 Rozklad vzorků) a výsledky těchto stanovení jsou uvedeny v tabulkách 12 – 21 a příslušných grafech (obr. 78 - 82) v 6. kapitole.

5.2.3 Kontrola správnosti analytických metod

Ke kontrole správnosti a přesnosti naměřených hodnot koncentrací prvků stanovených pomocí ICP-MS byl použit certifikovaný referenční materiál BCR-2 (USGS – United States Geological Survey, Denver, USA).

5.2.4 Zpracování dat

Naměřené hodnoty koncentrací prvků byly zpracovány pomocí programu MS Office Excel 2013 (Microsoft, USA). Další zpracování těchto dat do tabulek a grafů bylo provedeno v programu OpenOffice.org 3.3., OpenOffice.org Writer a OpenOffice.org Calc. Získané výsledky byly přepočítány na navážku vzorku dle vzorového výpočtu:

navážka: 0,1002 g

objem roztoku: 50 ml = 0,05 l

ředění: 20 x

výpočet: (naměřená konc. prvku * objem roztoku * ředění) / navážka

výsledek: ppm = mg/kg

př. 1A-V I = $(42,84 * 0,05 * 20) / 0,1002 = 427,5$ mg/kg

6 VÝSLEDKY A DISKUSE

6.1 Vyhodnocení výsledků

Následující podkapitoly uvádí ve výsledkových tabulkách 12 - 19 průměrné hodnoty z replikovaných stanovení vzorků A a B koncentrací sledovaných prvků vzácných zemin a ostatních i potenciálně rizikových prvků a % relativní směrodatnou odchylku (% RSD). Tabulky 20 a 21 pak uvádí porovnání prvkového složení analyzovaných typů obrazovek a pro přehlednost byly vytvořeny grafy (obr. 78 - 82) koncentrací jednotlivých prvků.

6.1.1 Skupina PDP TV obrazovek

Ag a REE – V-vrstva PDP TV

Od každého z pěti modelů PDP TV byly odebrány dva vzorky obrazovkového skla s vodivou, tzv. V-vrstvou, označené jako A a B, viz. Tab. 12. Dle předpokladů se ve vzorcích PDP obrazovek vyskytuje ve vysokých koncentracích Ag, avšak se značným rozdílem mezi jednotlivými modely, a to od 511 mg/kg u modelu č. 4 do 1872 mg/kg u modelu č. 3. Sc bylo naměřeno mezi 5,11 - 8,62 mg/kg, Y pak s max. rozdílem 30 mg/kg mezi modely č. 5 a č. 2, oproti ostatním prvkům v poměrně vyšší koncentraci 33,3 - 63,3 mg/kg.

Lanthanoidy byly stanoveny v jednotkách až desítek mg/kg. Nejvyšší koncentrace, s max. rozdílem až cca 26 mg/kg mezi modely č. 5 a č. 4 byly u Ce (6,85 - 33,2 mg/kg) a mezi modely č. 5 a č. 2 u Yb (8,28 - 16,5 mg/kg), kde max. rozdíl mezi modely činí cca polovinu nejvyšší naměřené hodnoty koncentrace. Nejnižší a nejvyrovnanější hodnoty, s max. rozdílem mezi modely pod 1 mg/kg, byly naměřeny u Tb mezi modely č. 5 a č. 4 (0,37 - 0,77 mg/kg) a u Tm mezi modely č. 5 a č. 2 (0,97 - 1,93 mg/kg).

Koncentrace následující skupiny prvků, u nichž se max. rozdíl mezi modely pro jednotlivé prvky pohyboval v rozmezí 1,06 - 1,57 mg/kg, byly poměrně vyrovnané a činily pro Pr (0,64 - 2,07 mg/kg), Sm (1,08 - 2,31 mg/kg), Ho (1,13 - 2,19 mg/kg) a pro Lu (1,66 - 3,23 mg/kg), s výjimkou Eu, u nějž max. rozdíl mezi modely činil 1,12 mg/kg a byl z této pětice druhý nejnižší, koncentrace byly oproti ostatním prvkům vyšší, od 8,27 do 9,39 mg/kg.

Výraznější max. rozdíly koncentrací mezi modely TV pro jednotlivé prvky, a to v rozmezí 2,16 mg/kg u Gd až 5,68 mg/kg u La, byly zjištěny u další pětice prvků, které byly zároveň v analyzovaných vzorcích naměřeny, oproti předchozí pětici prvků, v až o několik jednotek vyšší koncentraci, a to pro Gd (2,40 - 4,56 mg/kg), Nd (2,75 - 7,97 mg/kg), Dy (3,56 - 7,04 mg/kg), La (3,82 - 9,50 mg/kg) a Er (4,93 - 9,63 mg/kg).

Tab. 12: Obsah Ag a REE v PDP TV obrazovkách - V-vrstva

Prvek	Ag		Sc		Y		La		Ce		Pr	
	průměr		průměr		průměr		průměr		průměr		průměr	
Vzorek	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD
1 A-V	641	0,88	5,98	0,22	38,6	0,75	4,13	0,16	10,3	0,98	0,72	2,31
1 B-V	631	0,83	5,83	3,89	39,4	0,66	4,21	1,03	10,6	0,80	0,73	1,60
2 A-V	1163	0,85	8,62	2,90	48,9	0,98	8,11	0,50	18,1	0,46	1,75	1,05
2 B-V	1134	0,65	6,83	0,79	63,3	0,10	8,08	1,27	18,2	0,57	1,72	2,28
3 A-V	1699	0,66	8,46	2,55	61,9	0,36	7,64	0,06	16,6	0,81	1,62	1,97
3 B-V	1872	0,47	7,95	1,62	59,9	0,36	7,50	0,65	16,2	1,25	1,56	1,17
4 A-V	511	1,10	8,51	2,91	62,8	0,45	9,50	1,06	33,2	0,56	2,07	1,78
4 B-V	529	0,65	7,34	3,25	59,7	0,76	8,90	0,28	31,8	0,57	1,87	3,43
5 A-V	1056	0,53	7,55	1,94	33,3	1,28	3,84	1,33	6,85	0,73	0,64	4,35
5 B-V	1047	0,43	5,11	2,51	33,9	0,45	3,82	1,37	6,96	0,83	0,67	2,37
	Nd		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy	
1 A-V	3,01	1,76	1,18	7,90	9,19	2,99	2,71	2,31	0,43	5,64	3,96	0,67
1 B-V	3,07	1,21	1,24	3,51	9,39	4,91	2,91	2,37	0,46	1,67	4,11	1,17
2 A-V	6,89	2,87	2,12	3,17	8,49	3,99	4,13	4,45	0,75	2,71	7,03	1,17
2 B-V	6,92	4,75	2,12	5,79	8,27	2,69	4,29	8,37	0,75	2,03	6,97	1,71
3 A-V	6,44	2,42	2,06	6,28	8,67	0,44	4,08	5,10	0,72	3,35	6,69	2,01
3 B-V	6,21	1,98	1,97	2,76	8,38	2,82	3,75	1,80	0,71	1,68	6,63	3,40
4 A-V	7,97	2,42	2,31	3,65	9,07	4,50	4,56	3,90	0,77	3,90	7,04	0,97
4 B-V	7,60	0,98	2,20	1,14	8,63	1,70	4,34	1,16	0,73	6,05	6,65	1,63
5 A-V	2,75	2,83	1,12	3,40	8,51	4,79	2,40	3,56	0,37	4,42	3,56	1,85
5 B-V	2,84	3,40	1,08	2,34	8,42	1,91	2,45	4,81	0,38	2,46	3,73	0,13
	Ho		Er		Tm		Yb		Lu		ROZKLAD	
1 A-V	1,31	0,67	5,73	1,04	1,16	2,43	9,69	1,56	1,92	1,79	HF + HClO ₄ 20 x ředěno	
1 B-V	1,33	3,07	5,81	0,89	1,19	1,19	10,1	1,08	2,00	0,99		
2 A-V	2,19	0,53	9,47	2,32	1,93	2,23	16,5	0,71	3,22	2,51		
2 B-V	2,19	0,89	9,63	0,98	1,92	4,04	16,4	1,80	3,23	0,91		
3 A-V	2,13	0,48	9,36	1,13	1,88	1,06	15,8	1,87	3,12	0,55		
3 B-V	2,08	0,92	9,13	1,70	1,84	0,30	15,6	0,28	3,09	0,66		
4 A-V	2,18	2,04	9,44	1,74	1,81	0,41	15,6	0,54	3,05	1,58		
4 B-V	2,06	1,12	8,94	1,94	1,81	3,10	14,9	0,68	2,91	1,74		
5 A-V	1,13	2,12	4,93	1,34	0,97	3,12	8,28	0,22	1,66	1,64		
5 B-V	1,17	2,19	5,05	1,10	1,00	0,62	8,58	1,21	1,68	1,31		

Ag a REE – L-vrstva PDP TV

Od každého z pěti modelů PDP TV byly odebrány dva vzorky obrazovkového skla s luminoforovou, tzv. L-vrstvou, označené jako A a B, viz. Tab. 13. Obdobně, jako v případě vzorků s V-vrstvou, se i zde vyskytuje ve vysokých koncentracích Ag, rovněž se značným rozdílem mezi jednotlivými modely, a to od 552 mg/kg u modelu č. 3 do 2055 mg/kg u modelu č. 5. Koncentrace Sc byla naměřena v rozmezí 4,22 - 13,6 mg/kg, Y pak bylo, stejně jako v případě V-vrstvy, naměřeno s velmi vysokým max. rozdílem 1281 mg/kg mezi modely č. 5 a č. 2 a oproti ostatním prvkům v poměrně vysoké koncentraci 151 - 1432 mg/kg.

Koncentrace většiny lanthanoidů byly i zde stanoveny v rozsazích jednotek až desítek mg/kg. Nejvyšší koncentrace byla naměřena u Gd (13,0 - 487 mg/kg), avšak se značným max. rozdílem až cca 474 mg/kg mezi modely č. 2 a č. 3, ve vysokém množství zde byly přítomny i Eu s koncentrací od 18,4 mg/kg u modelu č. 5 do 138 mg/kg u modelu č. 3 a také Tb, a to v koncentracích od 5,12 mg/kg v případě modelu č. 2 do 84,9 mg/kg u modelu č. 4. Přibližně ve stejné koncentraci, jako u V-vrstvy, byl naměřen Ce (6,75 - 29,1 mg/kg) a v případě Yb zde byla max. zjištěná koncentrace jen o 4,8 mg/kg vyšší, a to v rozmezí od 8,22 mg/kg u modelu č. 5 do 21,3 mg/kg pro model č. 3.

Nejnižší koncentrace, poměrně vyrovnané a podobné hodnotám u V-vrstvy, s max. rozdílem mezi modely 1,45 mg/kg pro jednotlivé prvky, byly naměřeny u Pr mezi modely č. 5 a č. 4 (0,55 - 2,00 mg/kg), u Tm mezi modely č. 5 a č. 3 a 4 (0,95 - 1,90 mg/kg) a dále Sm v koncentracích od 0,97 mg/kg u modelu č. 1 do 2,27 mg/kg modelu č. 4 a Ho v rozmezí 1,05 - 2,25 mg/kg u modelů č. 5 a č. 4.

Koncentrace žádného ze zbylé pětice prvků skupiny lanthanoidů nedosáhly 10 mg/kg, přičemž ve velmi podobných koncentracích, a to jak mezi sebou, tak v porovnání s V-vrstvou, byly zjištěny u La (3,60 - 9,53 mg/kg) s max. rozdílem mezi modely č. 1 a č. 4 a Er (4,47 - 9,50 mg/kg), u nějž byl odečten max. rozdíl mezi modely č. 5 a č. 4, stejně jako v případě Nd (2,28 - 8,08 mg/kg), Dy (3,30 - 7,16 mg/kg) a Lu (1,65 - 4,14 mg/kg).

Tab. 13: Obsah Ag a REE v PDP TV obrazovkách - L vrstva

Prvek	Ag		Sc		Y		La		Ce		Pr	
	průměr		průměr		průměr		průměr		průměr		průměr	
Vzorek	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD
1 A-L	829	0,44	4,95	15,0	661	0,32	3,60	0,69	15,9	1,28	0,58	6,11
1 B-L	854	0,54	4,22	8,78	647	0,71	3,67	2,15	16,1	1,19	0,58	5,07
2 A-L	1060	0,92	7,77	3,06	1432	1,18	9,19	1,32	23,6	1,18	1,90	1,31
2 B-L	1016	0,66	6,47	5,62	1329	0,67	8,77	0,32	22,5	0,97	1,82	2,36
3 A-L	570	0,69	7,90	3,19	1089	0,96	8,38	1,96	18,3	1,29	1,72	1,63
3 B-L	552	0,84	7,29	4,55	1096	0,63	8,44	1,10	18,4	1,40	1,75	1,78
4 A-L	869	1,53	7,18	5,11	1013	1,57	9,53	1,46	29,1	1,11	2,00	1,67
4 B-L	915	0,44	6,44	8,57	1188	0,77	9,43	1,33	29,0	0,99	1,95	1,92
5 A-L	1950	0,85	4,30	5,78	262	1,12	4,10	2,55	6,75	1,18	0,55	7,14
5 B-L	2055	0,71	13,6	17,35	151	0,58	3,97	2,25	6,91	0,92	0,55	8,65
	Nd		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy	
1 A-L	2,52	3,51	0,97	15,3	60,3	0,34	238	0,95	41,1	0,75	3,77	4,52
1 B-L	2,55	2,77	1,07	8,29	59,3	0,41	232	0,89	39,9	0,61	3,87	3,95
2 A-L	7,39	3,15	2,12	5,18	96,5	0,96	14,3	2,54	5,32	0,63	6,62	2,12
2 B-L	7,47	4,57	2,02	4,98	91,1	2,53	13,0	2,82	5,12	1,68	6,45	1,91
3 A-L	6,86	4,34	2,24	7,49	137	0,72	486	1,13	10,5	2,10	6,86	1,09
3 B-L	6,87	0,67	2,17	1,49	138	1,15	487	0,44	14,8	6,58	6,97	2,36
4 A-L	8,08	2,80	2,27	2,60	91,9	1,14	275	1,54	72,8	1,29	7,16	2,29
4 B-L	8,08	1,91	2,25	8,05	107	0,53	324	0,47	84,9	0,43	7,01	1,44
5 A-L	2,28	5,23	1,00	7,90	28,6	0,60	50,8	1,13	15,4	1,26	3,33	1,23
5 B-L	2,37	7,67	1,05	7,87	18,4	0,93	29,7	0,71	8,29	0,83	3,30	4,60
	Ho		Er		Tm		Yb		Lu		ROZKLAD	
1 A-L	1,20	3,08	5,25	2,90	1,07	3,64	11,8	0,51	2,25	1,14	HF + HClO ₄ 100 x ředěno	
1 B-L	1,22	2,94	5,40	1,47	1,12	1,69	11,7	2,29	2,30	1,32		
2 A-L	2,12	0,50	8,94	1,36	1,85	2,40	16,1	1,51	3,25	1,85		
2 B-L	2,02	2,32	8,82	1,65	1,77	2,73	15,7	0,82	3,12	0,73		
3 A-L	2,17	0,68	9,25	3,48	1,87	2,73	20,8	1,11	3,37	2,19		
3 B-L	2,15	2,15	9,36	1,13	1,90	1,97	21,3	2,04	3,47	1,20		
4 A-L	2,25	2,41	9,50	1,33	1,90	1,64	18,8	2,19	3,82	1,52		
4 B-L	2,22	2,60	9,36	1,28	1,87	1,21	19,5	1,49	4,14	0,92		
5 A-L	1,08	1,84	4,58	3,02	0,98	3,30	8,43	2,60	1,75	5,00		
5 B-L	1,05	3,40	4,47	2,78	0,95	5,45	8,22	1,92	1,65	2,13		

Ostatní zjištěné prvky – V-vrstva PDP TV

Následující vyhodnocení dat vychází z tabulky 14. Předpokládané extrémně vysoké koncentrace u všech analyzovaných vzorků modelů č. 1 až 5 byly naměřeny u Ba (78320 - 93293 mg/kg), Sr (62433 - 76246 mg/kg) a také Zr (17344 - 28110 mg/kg), u něhož však oproti Ba a Sr dosahovaly hodnot o několik desítek tisíc mg/kg nižších. Velmi vysoké koncentrace byly naměřeny i případě Pb, a to až 14822 mg/kg u modelu č. 5, 11678 mg/kg u modelu č. 1 a 9325 mg/kg u modelu č. 4. Celkově však u tohoto prvku byly velké koncentrační rozdíly až o několik řádu mezi modely, u modelu č. 2 byla v případě vzorku B dokonce pod mezí detekce <0,550 mg/kg.

Rovněž ve vysokých, ale o řád nižších koncentracích a velkým max. rozdílem byly zjištěny mezi modely č. 1 a č. 3 v případě Bi (46,8 - 3471 mg/kg) a mezi modely č. 5 a č. 4 u Zn (47,1 - 2457 mg/kg). Koncentrace dalších dvou prvků byly změřeny v rozsazích stovek mg/kg, a to konkrétně u Fe v rozsahu od 582 mg/kg do 814 mg/kg a pro Hf od mg/kg 428 do 686 mg/kg. Vyšší koncentrace byla zjištěna ještě v případě Co (1,46 - 370 mg/kg), avšak s velkým max. rozdílem mezi modely č. 4 a č. 5.

V řádu desítek mg/kg byly naměřeny, v poměrně vyrovnaných koncentracích mezi jednotlivými modely, prvky Rb (30,1 - 75,9 mg/kg) a Cd (19,4 - 32,4 mg/kg), a dále Mn (11,0 - 18,6 mg/kg) a U (10,7 - 18,6 mg/kg). Koncentrace v řádu desítek mg/kg byly zjištěny ještě u dalších čtyř prvků, avšak ve dvou případech pouze u jednoho z pěti modelů TV, a to konkrétně u Cr (1,79 - 23,2 mg/kg) a Sb (0,11 - 17,1 mg/kg) shodně u modelu č. 4, přičemž u Sb byly koncentrace u všech ostatních modelů pod 1 mg/kg, a dále u V (2,59 - 12,9 mg/kg) kromě modelů č. 1 a č. 5 a u Cu (2,32 - 12,8 mg/kg), kde však byly pro stejné modely hodnoty pod mezí detekce <1,9 mg/kg.

Poměrně vyrovnané koncentrace už jen v řádu jednotek byly nalezeny pro následující skupinu pěti prvků, a to konkrétně Th (5,03 - 9,46 mg/kg), Ga (3,91 - 6,74 mg/kg), Li (2,52 - 6,57 mg/kg), Ni (2,75 - 5,29 mg/kg), u nějž hodnoty v případě modelů č. 2, č. 3 a č. 4 činily méně, než byla stanovená mez detekce <1,6 a Nb (0,77 - 2,41 mg/kg).

Nejnižší koncentrace, nepřesahující hodnotu 1 mg/kg, byly naměřeny pro Be (0,09 - 0,68 mg/kg), Cs (0,17 - 0,65 mg/kg), Ta (0,22 - 0,49 mg/kg) a Tl (0,09 - 0,19 mg/kg). V případě As byla u všech vzorků koncentrace pod mezí detekce <1,6 mg/kg.

Tab. 14: Obsah ostatních prvků v PDP TV obrazovkách - V-vrstva

Prvek	Li		Be		V		Cr		Mn		Fe	
	průměr		průměr		průměr		průměr		průměr		průměr	
Vzorek	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD
1 A-V	2,92	1,54	0,13	22,5	12,7	1,95	2,71	5,86	16,8	0,25	811	2,43
1 B-V	2,76	6,04	0,10	110	12,9	2,22	2,75	23,8	16,7	1,42	813	2,75
2 A-V	5,55	1,28	0,57	6,71	3,47	3,19	1,79	32,1	11,1	2,46	598	1,80
2 B-V	5,50	3,02	0,68	24,6	3,09	3,45	2,04	40,1	11,0	0,70	587	0,95
3 A-V	5,44	1,49	0,61	33,5	3,47	0,79	2,03	10,6	11,7	1,41	621	0,56
3 B-V	5,27	1,45	0,64	8,27	3,34	2,20	2,28	32,5	11,3	1,21	582	1,81
4 A-V	6,57	3,93	0,59	8,37	3,20	4,67	22,7	1,33	18,6	2,12	746	0,79
4 B-V	5,74	4,22	0,53	14,2	2,59	3,70	23,2	1,00	17,9	1,22	670	1,75
5 A-V	2,52	1,60	0,09	46,8	11,6	1,84	2,68	11,9	15,4	1,78	799	2,07
5 B-V	2,77	3,82	0,11	15,1	11,4	3,20	2,77	15,3	15,7	0,48	814	3,29
	Co		Ni		Cu		Zn		Ga		As	
1 A-V	29,8	1,06	3,41	75,5	<1,9	ND	49,3	1,19	4,17	0,37	<1,6	ND
1 B-V	30,6	1,17	2,75	26,0	<1,9	ND	50,5	0,44	4,29	1,96	<1,6	ND
2 A-V	126	1,12	<1,6	ND	2,32	22,0	488	1,92	6,53	2,98	<1,6	ND
2 B-V	126	0,24	<1,6	ND	2,46	9,75	500	0,89	6,64	2,95	<1,6	ND
3 A-V	189	0,87	<1,6	ND	3,20	55,3	1314	0,42	6,58	1,01	<1,6	ND
3 B-V	183	0,42	<1,6	ND	3,52	37,1	1306	0,49	6,48	2,61	<1,6	ND
4 A-V	1,46	3,37	<1,6	ND	12,8	3,81	2457	0,33	6,74	1,86	<1,6	ND
4 B-V	1,60	0,83	<1,6	ND	12,0	2,79	2393	0,94	6,50	4,26	<1,6	ND
5 A-V	370	1,44	4,47	10,3	<1,9	ND	47,1	1,70	3,98	1,20	<1,6	ND
5 B-V	36,3	0,52	5,29	36,9	<1,9	ND	54,1	2,92	3,91	2,02	<1,6	ND
	Rb		Sr		Zr		Nb		Cd		Sb	
1 A-V	36,4	1,29	67567	1,53	19167	1,39	2,41	4,73	21,9	2,67	0,22	19,9
1 B-V	36,9	0,49	63651	1,21	17992	0,59	2,26	4,81	20,5	1,60	0,11	14,6
2 A-V	73,9	0,46	76246	1,58	27484	1,43	0,80	2,96	31,6	1,12	0,55	2,43
2 B-V	74,0	0,47	72539	0,60	26105	0,74	0,82	6,04	30,2	3,30	0,55	16,9
3 A-V	75,9	0,80	75982	0,73	27447	0,35	0,84	3,70	32,4	4,33	0,43	19,0
3 B-V	74,3	0,94	71384	0,65	25708	0,87	0,77	6,45	29,3	0,88	0,47	12,1
4 A-V	72,9	0,42	76238	1,17	28110	0,92	1,48	1,97	31,5	2,76	17,1	1,27
4 B-V	69,4	0,26	71206	0,68	25699	1,05	1,34	1,06	29,9	3,97	16,6	1,15
5 A-V	30,1	1,63	62569	0,84	17682	0,96	1,36	1,09	19,4	1,96	0,65	14,6
5 B-V	30,8	0,61	62433	0,95	17344	0,64	1,44	1,59	20,5	0,52	0,64	5,27

Pozn.: ND – nelze definovat

Prvek	Cs		Ba		Hf		Ta		Tl		Pb	
	průměr		průměr		průměr		průměr		průměr		průměr	
Vzorek	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD
1 A-V	0,21	8,13	93293	1,45	435	0,42	0,36	9,95	0,09	17,8	11678	1,49
1 B-V	0,21	5,49	86614	0,41	442	0,55	0,29	0,80	0,09	16,9	10602	1,35
2 A-V	0,62	6,81	82653	1,79	647	0,75	0,27	11,9	0,17	7,66	12,2	1,70
2 B-V	0,60	5,39	78320	1,33	651	0,17	0,49	0,83	0,17	7,44	<0,550	ND
3 A-V	0,65	2,58	81812	0,90	658	0,01	0,29	4,03	0,19	9,30	23,5	0,52
3 B-V	0,62	5,24	77162	1,63	643	0,47	0,22	5,81	0,17	15,8	133	1,31
4 A-V	0,56	4,61	87091	1,19	686	0,46	0,36	3,80	0,14	5,37	9325	1,57
4 B-V	0,49	8,36	80785	0,96	643	0,56	0,31	3,40	0,13	8,94	8674	1,37
5 A-V	0,17	10,9	82610	0,91	428	0,43	0,36	2,24	0,11	7,58	14822	0,96
5 B-V	0,17	20,2	82027	0,48	431	0,36	0,23	2,57	0,12	12,3	14521	0,45
	Bi		Th		U		ROZKLAD					
1 A-V	46,8	0,12	6,74	4,16	12,9	0,68	HF + HClO ₄ 20 x ředěno					
1 B-V	47,2	0,29	5,90	1,18	13,3	0,78						
2 A-V	213	0,27	9,46	0,62	17,9	1,21						
2 B-V	210	0,34	9,39	1,90	18,1	0,25						
3 A-V	3471	1,37	8,97	0,34	17,6	0,27						
3 B-V	3320	0,95	8,91	0,80	17,5	0,34						
4 A-V	108	1,06	9,24	0,69	18,6	0,77						
4 B-V	109	1,37	8,99	2,28	17,9	1,15						
5 A-V	53,9	0,37	5,03	0,60	10,7	1,01						
5 B-V	55,2	0,87	5,41	0,26	10,9	0,34						

Pozn.: ND – nelze definovat

Ostatní zjištěné prvky – L-vrstva PDP TV

Následující vyhodnocení dat vychází z tabulky 15. Předpokládané extrémně vysoké koncentrace u všech analyzovaných vzorků modelů č. 1 až 5 byly, obdobně, jako v případě V-vrstvy, naměřeny u Sr (50693 - 69545 mg/kg), Ba (61811 - 69336 mg/kg) a také Zr (15260 - 26418 mg/kg), jehož koncentrace však oproti Sr a Ba dosahovaly hodnot o několik desítek tisíc mg/kg nižších. I zde byly velmi vysoké koncentrace naměřeny, u stejných modelů, pro Pb, a to až 13843 mg/kg u modelu č. 5, 10271 mg/kg u modelu č. 1 a 1056 mg/kg u modelu č. 4. Celkově však u tohoto prvku byly velké koncentrační rozdíly až o několik řádu mezi modely, přičemž nejnižší u modelu č. 3, a to pouze 11,7 mg/kg).

Rovněž ve vysoké, ale s velkým max. rozdílem, byly hodnoty koncentrací mezi modely č. 5 a č. 3 v případě Bi (2,70 - 3157 mg/kg) a mezi modely č. 5 a č. 1 u Zn (229 - 1999 mg/kg). Koncentrace dvou následujících prvků byly změřeny v téměř shodném rozsahu stovek mg/kg, a to konkrétně u Fe v rozsahu od 528 mg/kg do 805 mg/kg a pro Hf od mg/kg 408 do 712 mg/kg. Vyšší koncentrace, avšak s velkým max. rozdílem mezi modely č. 1 a č. 2, byla zjištěna pro Li (1,63 - 323 mg/kg) a mezi modely č. 4 a č. 2 v případě V (2,99 - 226 mg/kg).

V řádu desítek mg/kg byly naměřeny, v poměrně vyrovnaných koncentracích mezi jednotlivými modely, prvky Rb (28,5 - 86,6 mg/kg) a Mn (28,1 - 70,6 mg/kg) a dále Cd (14,2 - 25,4 mg/kg) a U (10,2 - 19,2 mg/kg). Koncentrace v řádu až desítek mg/kg byly shodně zjištěny u modelu č. 5 v případě Ni (2,73 - 19,8 mg/kg), kde však byla u modelu č. 4 pro vzorek B hodnota pod mezí detekce <1,6 mg/kg a Th (4,53 - 12,7 mg/kg).

Poměrně vyrovnané koncentrace, už jen v řádu jednotek, byly nalezeny pro následující skupinu pěti prvků, a to konkrétně u Ga (3,85 - 7,26 mg/kg), u Cr (1,50 - 5,35 mg/kg) a Nb (0,23 - 2,52 mg/kg), u nějž u vzorků modelů č. 1B, č. 2B, č. 3B a č. 4 byly hodnoty pod mezí detekce <0,041 mg/kg, přičemž u obou prvků s max. rozdílem shodně mezi modely č. 3 a č. 1, a dále u Cu (3,99 - 5,84 mg/kg), u nějž všechny hodnoty s výjimkou vzorků modelů č. 1A a č. 4A činily méně, než byla stanovená mez detekce <1,9 mg/kg a Cs (0,15 - 1,12 mg/kg).

Nejnižší koncentrace, pod 1 mg/kg, byly naměřeny shodně u modelu č. 1 pro Co (0,20 - 0,92 mg/kg), Be (0,08 - 0,88 mg/kg), přičemž v případě modelů č. 1 a 5 byly hodnoty vzorku B pod mezí detekce <0,013 mg/kg, dále pro Ta (0,20 - 0,45 mg/kg) a Tl (0,05 - 0,13 mg/kg), pro které byly u modelu č. 4 hodnoty pod mezí detekce <0,015 mg/kg. Nižší koncentrace, než 1 mg/kg, byly naměřeny, s výjimkou modelu č. 4, u nějž zjištěná hodnota činila 16,1 mg/kg, ještě v případě Sb. Pro As byla, stejně jako u všech vzorků V-vrstvy, koncentrace pod mezí detekce <1,6 mg/kg.

Tab. 15: Obsah ostatních prvků v PDP TV obrazovkách - L-vrstva

Prvek	Li		Be		V		Cr		Mn		Fe	
	průměr		průměr		průměr		průměr		průměr		průměr	
	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD
1 A-L	2,22	7,45	0,08	30,4	19,2	0,26	5,35	33,6	31,5	0,91	782	7,93
1 B-L	1,63	0,73	<0,013	ND	19,7	1,33	4,95	27,2	31,1	1,53	805	3,58
2 A-L	323	0,97	0,88	45,7	226	0,98	3,27	231	70,6	0,75	663	7,07
2 B-L	316	0,80	0,58	114	216	0,71	2,22	114	67,3	0,82	632	5,04
3 A-L	242	0,81	0,65	62,6	3,02	8,33	1,50	15,3	51,5	0,96	655	5,78
3 B-L	243	0,66	0,65	98,8	3,10	14,2	2,20	26,1	50,9	0,78	676	3,55
4 A-L	134	0,95	0,53	166	3,04	8,67	3,59	70,8	32,1	1,64	727	3,52
4 B-L	149	0,42	0,58	861	2,99	14,7	3,94	64,1	34,2	1,14	771	5,38
5 A-L	2,23	2,88	<0,013	ND	22,2	2,58	2,40	55,3	36,6	0,95	786	4,10
5 B-L	1,87	2,91	0,10	32,5	16,8	2,00	4,37	110	28,1	0,97	528	5,72
	Co		Ni		Cu		Zn		Ga		As	
1 A-L	0,23	4,99	12,1	6,41	3,99	2,24	1999	0,54	3,87	1,83	<1,6	ND
1 B-L	0,20	6,63	9,69	3,79	<1,9	ND	1986	0,91	3,90	1,86	<1,6	ND
2 A-L	0,38	7,37	19,8	9,56	<1,9	ND	1022	0,75	7,02	3,46	<1,6	ND
2 B-L	0,25	6,44	11,5	85,4	<1,9	ND	979	0,46	6,87	2,14	<1,6	ND
3 A-L	0,27	11,0	3,98	10,1	<1,9	ND	1138	0,85	6,98	3,01	<1,6	ND
3 B-L	0,23	8,58	5,76	28,5	<1,9	ND	1151	0,34	7,26	2,19	<1,6	ND
4 A-L	0,92	159	13,1	35,9	5,84	3,92	549	0,89	7,16	2,05	<1,6	ND
4 B-L	0,87	248	<1,6	ND	<1,9	ND	584	1,01	7,01	1,94	<1,6	ND
5 A-L	0,28	14,6	13,4	16,5	<1,9	ND	396	0,68	3,85	4,51	<1,6	ND
5 B-L	0,20	7,26	2,73	5,96	<1,9	ND	229	1,42	3,90	2,72	<1,6	ND
	Rb		Sr		Zr		Nb		Cd		Sb	
1 A-L	28,5	0,63	52757	0,40	15260	0,42	2,52	11,0	14,5	5,94	0,28	13,5
1 B-L	29,1	0,39	53870	0,83	15916	0,64	<0,041	ND	15,3	5,51	0,20	39,2
2 A-L	79,2	1,11	65933	1,03	24812	1,30	0,97	2,82	24,5	4,20	0,48	14,9
2 B-L	76,9	0,54	64091	0,52	24090	0,35	<0,041	ND	23,0	2,64	0,38	21,4
3 A-L	85,2	1,36	68294	0,70	25967	0,95	0,23	5,40	25,4	1,98	0,70	10,8
3 B-L	86,6	1,18	69545	0,42	26418	0,38	<0,041	ND	25,2	2,67	0,65	8,27
4 A-L	79,8	1,28	67979	1,13	26344	0,97	<0,041	ND	25,4	3,32	16,1	2,18
4 B-L	78,6	0,95	68389	0,22	26285	0,43	<0,041	ND	25,3	2,19	16,1	4,18
5 A-L	30,6	1,56	52751	0,71	15868	0,88	1,05	5,80	15,4	1,76	0,13	65,0
5 B-L	30,0	2,10	50693	0,88	15352	0,90	1,23	6,15	14,2	4,11	0,13	24,1

Pozn.: ND – nelze definovat

Prvek	Cs		Ba		Hf		Ta		Tl		Pb	
	průměr		průměr		průměr		průměr		průměr		průměr	
	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD
1 A-L	0,18	23,2	63988	0,52	408	0,30	0,23	2,22	0,05	72,1	10271	0,41
1 B-L	0,18	34,7	65458	0,47	427	0,63	0,20	23,8	0,05	56,8	10115	0,69
2 A-L	1,12	1,89	65833	1,24	664	1,56	0,35	9,70	0,13	28,3	14,9	5,88
2 B-L	1,05	3,82	64216	0,52	647	0,86	0,28	17,2	0,10	195	203	1,24
3 A-L	1,12	3,14	68419	0,54	701	1,00	0,45	5,97	0,13	36,2	15,4	1,45
3 B-L	1,07	6,03	69295	0,87	711	0,78	0,40	7,99	0,10	2893	11,7	1,30
4 A-L	0,67	1,67	68927	0,93	712	1,37	0,30	8,71	<0,015	ND	971	1,31
4 B-L	0,57	4,38	69336	0,80	708	0,56	0,30	9,06	<0,015	ND	1056	0,33
5 A-L	0,15	60,5	63706	0,64	419	0,39	0,30	9,73	0,13	22,1	13102	0,42
5 B-L	0,15	39,4	61811	0,98	415	0,86	0,28	9,07	0,08	50,2	13843	0,76
	Bi		Th		U		ROZKLAD					
1 A-L	48,8	0,80	11,4	9,93	11,9	0,47	HF + HClO ₄ 100 x ředěno					
1 B-L	51,1	0,92	4,67	2,19	12,1	1,04						
2 A-L	2814	1,33	12,7	2,45	17,8	1,61						
2 B-L	2827	0,50	10,4	2,02	17,2	0,93						
3 A-L	3157	0,72	11,2	1,82	18,7	1,70						
3 B-L	3088	0,70	10,4	1,73	19,0	1,29						
4 A-L	28,7	2,56	10,4	2,58	19,1	1,83						
4 B-L	20,3	4,36	9,83	1,60	19,2	0,78						
5 A-L	3,63	1,81	4,53	2,31	10,3	0,84						
5 B-L	2,70	4,17	4,57	2,44	10,2	1,62						

Pozn.: ND – nelze definovat

6.1.2 Skupina LCD Monitorů

Ag a REE - V a L-vrstva LCD Monitorů

Od každého z pěti modelů počítačových LCD monitorů byly odebrány dva vzorky obrazovkového skla s tzv. V a L-vrstvou, označené jako A a B, jejichž, pro zjednodušení zprůměrované, hodnoty uvádí Tab. 16. Oproti PDP obrazovkám byly v případě PC LCD monitorů u všech vzorků obou vrstev hodnoty koncentrací pro Ag ($<0,085$ mg/kg) a pro Sc ($<0,25$ mg/kg) pod mezí detekce a v případě Y byly rovněž zaznamenány velmi nízké koncentrace, a to od 1,04 mg/kg do 3,01 mg/kg u V-vrstvy a od 0,98 mg/kg do 2,77 mg/kg u L-vrstvy, přičemž max. rozdíl byl pro obě vrstvy shodně mezi modely č. 4 a č. 5.

Lanthanoidy byly, obdobně jako u PDP obrazovek, stanoveny v nízkých koncentracích, zde však v rozsazích jednotek mg/kg. Nejvyšší koncentrace, ale pouze u V-vrstvy, byly naměřeny u Nd (2,20 - 7,30 mg/kg). Hodnoty dalších tří prvků byly mezi vzorky V a L-vrstvy téměř shodné a pohybovaly se pro Eu mezi 0,04 - 3,60 mg/kg u V-vrstvy a 0,03 - 3,76 mg/kg u L-vrstvy a pro Gd (0,14 - 2,22 mg/kg) u V-vrstvy a (0,11 - 2,26 mg/kg) u L-vrstvy, přičemž max. rozdíl byl pro oba prvky shodně u modelů č. 4 a č. 3, na rozdíl od La, jehož hodnoty se pohybovaly v rozmezí 0,48 - 1,35 mg/kg mezi modely č. 2 a č. 5 pro V-vrstvu a 0,64 - 1,31 mg/kg mezi modely č. 4 a č. 1 v případě L-vrstvy. Hodnota přes 1 mg/kg byla naměřena ještě u Ce, a to v rozmezí od 0,35 mg/kg do 1,06 mg/kg pro V-vrstvu, u níž byl zároveň model č. 3 pod mezí detekce $<0,071$ mg/kg a 0,15 - 1,16 mg/kg pro L-vrstvu.

Velmi nízké a poměrně vyrovnané hodnoty, s max. rozdílem mezi modely pod 1 mg/kg, byly naměřeny u většiny prvků této skupiny u obou analyzovaných vrstev, přičemž u Nd (0,24 - 0,53 mg/kg) pouze u L-vrstvy a Lu (0,02 - 0,10 mg/kg) u V-vrstvy. Pro Yb se pohybovaly v rozmezí 0,12 - 0,44 mg/kg u V-vrstvy a 0,10 - 0,38 mg/kg u L-vrstvy, pro Sm v rozmezí 0,10 - 0,19 mg/kg v případě V-vrstvy a 0,08 - 0,40 mg/kg v L-vrstvě, dále pro Er ve V-vrstvě od 0,13 mg/kg do 0,31 mg/kg a 0,10 - 0,27 mg/kg v L-vrstvě, a také u Dy (0,11 - 0,25 mg/kg, V-vrstva a 0,09 - 0,24 mg/kg, L-vrstva). Pr byl zjištěn v rozmezí 0,09 - 0,13 mg/kg ve V-vrstvě a 0,10 - 0,14 mg/kg v L-vrstvě, přičemž v obou vrstvách u modelu č. 3 byla hodnota pod mezí detekce $<0,041$ mg/kg.

Koncentrace jen v setinách mg/kg v obou vrstvách byly zjištěny shodně mezi modely č. 3 a č. 4 a modelem č. 5 pro Ho (0,03 - 0,08 mg/kg, V-vrstva a 0,03 - 0,06 mg/kg, L-vrstva) a pro Tm (0,02 - 0,06 mg/kg, V-vrstva a 0,02 - 0,05 mg/kg, L-vrstva). Stejně hodnoty obou vrstev vykazovalo Tb (0,02 - 0,04 mg/kg) s modelem č. 3 pod mezí detekce $<0,017$ mg/kg v L-vrstvě, u Lu (0,02 - 0,08 mg/kg) byly setinové hodnoty změřeny pouze v L-vrstvě.

Tab. 16: Obsah Ag a REE v LCD Monitorech - V, L-vrstva

Prvek	Ag		Sc		Y		La		Ce		Pr	
	průměr		průměr		průměr		průměr		průměr		průměr	
Vzorek	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD
1 M-V	<0,085	ND	<0,25	ND	2,39	2,00	1,21	1,51	0,35	3,94	0,09	9,14
2 M-V	<0,085	ND	<0,25	ND	2,75	0,98	0,48	4,88	0,63	1,79	0,10	9,42
3 M-V	<0,085	ND	<0,25	ND	1,40	0,78	0,68	4,33	<0,071	ND	<0,041	ND
4 M-V	<0,085	ND	<0,25	ND	1,04	2,59	0,64	0,07	1,06	4,81	0,13	3,79
5 M-V	<0,085	ND	<0,25	ND	3,01	0,78	1,35	2,30	0,41	4,89	0,13	2,70
1 M-L	<0,085	ND	<0,25	ND	2,37	1,61	1,31	1,16	0,39	5,51	0,10	7,90
2 M-L	<0,085	ND	<0,25	ND	2,41	1,95	0,74	1,99	1,16	1,29	0,14	1,78
3 M-L	<0,085	ND	<0,25	ND	1,37	0,97	0,70	4,20	0,15	2,20	<0,041	ND
4 M-L	<0,085	ND	<0,25	ND	0,98	2,73	0,64	3,78	1,10	1,22	0,12	8,10
5 M-L	<0,085	ND	<0,25	ND	2,77	1,28	1,30	1,04	0,39	4,32	0,11	0,94
	Nd		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy	
1 M-V	2,41	1,18	0,14	6,91	1,30	6,93	1,01	3,67	0,03	6,26	0,18	4,69
2 M-V	2,20	4,57	0,10	14,1	0,13	4,34	0,23	1,69	0,04	5,57	0,25	10,4
3 M-V	5,25	1,94	0,19	17,5	3,60	1,81	2,22	7,31	0,02	16,1	0,11	11,7
4 M-V	5,98	1,09	0,10	10,3	0,04	8,84	0,14	4,83	0,03	3,61	0,13	8,98
5 M-V	7,30	1,19	0,16	12,8	1,44	23,0	1,01	18,1	0,04	8,86	0,25	7,69
1 M-L	0,48	9,92	0,15	14,8	1,45	5,06	0,96	12,6	0,02	5,11	0,18	9,60
2 M-L	0,53	4,71	0,12	3,51	0,15	3,68	0,24	3,40	0,04	6,41	0,24	5,82
3 M-L	0,24	1,91	0,40	3,73	3,76	4,90	2,26	10,4	<0,017	ND	0,09	3,98
4 M-L	0,45	3,26	0,08	16,8	0,03	12,8	0,11	14,0	0,02	8,89	0,11	9,40
5 M-L	0,50	5,31	0,15	4,84	1,35	2,13	1,07	6,62	0,02	12,8	0,22	15,9
	Ho		Er		Tm		Yb		Lu		ROZKLAD	
1 M-V	0,05	3,16	0,21	4,83	0,04	7,65	0,31	5,81	0,07	3,41	HF + HClO ₄ 20 x ředěno	
2 M-V	0,07	6,04	0,28	5,18	0,05	2,57	0,44	7,76	0,09	7,22		
3 M-V	0,03	6,98	0,13	7,67	0,02	4,94	0,18	7,18	0,05	7,28		
4 M-V	0,03	3,03	0,13	6,81	0,02	11,4	0,12	2,47	0,02	5,91		
5 M-V	0,08	2,21	0,31	2,43	0,06	4,57	0,44	4,51	0,10	4,76		
1 M-L	0,05	6,40	0,20	4,24	0,04	4,78	0,28	6,34	0,07	4,05		
2 M-L	0,06	5,96	0,23	5,12	0,04	8,49	0,31	3,35	0,06	4,49		
3 M-L	0,03	4,82	0,12	8,06	0,02	6,33	0,17	7,20	0,05	9,58		
4 M-L	0,03	2,13	0,10	6,25	0,02	6,12	0,10	5,14	0,02	7,50		
5 M-L	0,06	2,48	0,27	5,16	0,05	7,14	0,38	4,18	0,08	4,34		

Pozn.: ND – nelze definovat

Ostatní zjištěné prvky - V a L-vrstva LCD Monitorů

Následující vyhodnocení dat vychází z tabulky 17. Obdobně extrémní koncentrace, jako u vzorků PDP obrazovek, byly i v tomto případě zjištěny v obou analyzovaných vrstvách u Sr (6386 - 60756 mg/kg, V-vrstva a 6426 - 62376 mg/kg, L-vrstva), a to shodně mezi modely č. 4 a č. 2, přičemž pouze u modelu č. 4 v o řád nižší hodnotě a dále u Ba (101 - 52183 mg/kg, V-vrstva a 87,9 - 52578 mg/kg, L-vrstva) shodně mezi modely č. 4 a č. 3, přičemž v desítkách tisíc mg/kg jen u modelů č. 1, č. 3 a č. 5.

Hodnoty v tisících mg/kg byly naměřeny u modelů č. 1 a č. 5 u Sb (11,1 - 4181 mg/kg, V-vrstva a 9,37 - 4519 mg/kg, L-vrstva) a také u Zn (2,76 - 3179 mg/kg, V-vrstva a 7,01 - 3420 mg/kg, L-vrstva), u něž byla u modelu č. 4 hodnota pod mezí detekce <1,7 mg/kg. V řádu tisíců, ale cca o polovinu nižší koncentrace byla pouze u modelu č. 3 naměřena ještě u Ga (12,9 - 1461 mg/kg, V-vrstva a 13,1 - 1447 mg/kg, L-vrstva). Rovněž ve vysokých, ale o řád nižších koncentracích a velkým max. rozdílem byly zjištěny v obou vrstvách shodně mezi modely č. 4 a č. 5 v případě Zr (111 - 786 mg/kg, V-vrstva a 88,9 - 608 mg/kg, L-vrstva), s výjimkou L-vrstvy modelu č. 4 a také u Cr (1,10 - 145 mg/kg, V-vrstva a 1,21 - 119 mg/kg, L-vrstva), avšak jen u vzorku V-vrstvy modelu č. 2 a vzorku L-vrstvy modelu č. 3.

U dalších tří prvků byly změřeny koncentrace v rozsahu desítek mg/kg, přičemž u obou vrstev s max. rozdílem mezi shodnými modely, a to konkrétně u Fe (27,5 - 40,3 mg/kg, V-vrstva a 28,4 - 49,4 mg/kg, L-vrstva) mezi modely č. 4 a č. 2, neboť vzorky modelů č. 1, č. 3 a č. 5 byly pod mezí detekce <20 mg/kg, dále mezi modely č. 3 a č. 2 u Mn (1,43 - 24,4 mg/kg, V-vrstva a 1,52 - 22,9 mg/kg, L-vrstva), avšak jen u modelu č. 2. Třetím prvkem této skupiny bylo Hf (3,29 - 21,7 mg/kg, V-vrstva a 2,64 - 17,4 mg/kg, L-vrstva) s max. rozdílem u obou vrstev shodně mezi modely č. 4 a č. 5 a V (8,36 - 13,6 mg/kg, V-vrstva a 12,7 - 16,5 mg/kg, L-vrstva), s výjimkou u vzorku V-vrstvy modelu č. 1.

Pro další prvky byly nalezeny koncentrace už jen v řádu jednotek, a to konkrétně u Nb (0,13 - 2,65 mg/kg), Cd (0,55 - 1,22 mg/kg) a Th (0,40 - 1,89 mg/kg) pouze u vzorků V-vrstvy, přičemž u Th byly vzorky modelů č. 3, č. 4 a č. 5 pod limitem detekce <0,055 mg/kg a pro obě analyzované vrstvy u Li (1,17 - 3,70 mg/kg, V-vrstva a 0,89 - 3,51 mg/kg, L-vrstva), přičemž vzorek V-vrstvy u modelu č. 5 byl pod mezí detekce <0,45 mg/kg, Ni (3,20 - 9,76 mg/kg, V-vrstva a 2,99 - 7,57 mg/kg, L-vrstva), As (4,47 - 9,78 mg/kg, V-vrstva a 7,22 - 9,38 mg/kg, L-vrstva), Pb (0,57 - 5,13 mg/kg, V-vrstva a 0,57 - 3,95 mg/kg, L-vrstva), se vzorkem V-vrstvy modelu č. 2 pod mezí detekce <0,550 mg/kg.

U Bi (0,19 - 1,37 mg/kg, V-vrstva a 0,17 - 1,13 mg/kg, L-vrstva) byly hodnoty v obou vrstvách modelů č. 2 a č. 3 pod mezí detekce <0,100 mg/kg. V případě Cu byly všechny vzorky V-vrstvy pod mezí detekce <1,9 mg/kg, výjimkou byl jen vzorek modelu č. 5 s koncentrací 260 mg/kg, vzorky L-vrstvy se pohybovaly v rozmezí 6,95 - 12,6 mg/kg.

Velmi nízké koncentrace, nepřesahující hodnotu 1 mg/kg, byly naměřeny pro Cd (0,38 - 0,89 mg/kg) a Nb (0,11 - 0,30 mg/kg) ve vzorcích L-vrstvy a obou vrstev pro U (0,15 - 0,61 mg/kg, V-vrstva a 0,12 - 0,48 mg/kg, L-vrstva), Rb (0,10 - 0,27 mg/kg, V-vrstva a 0,03 - 0,25 mg/kg, L-vrstva) a Co (0,13 - 0,24 mg/kg, V-vrstva a 0,15 - 0,28 mg/kg, L-vrstva).

Relativně vyrovnané koncentrace v pouhých setinách mg/kg v obou vrstvách byly zjištěny pro Ta (0,04 - 0,08 mg/kg, V-vrstva a 0,03 - 0,06 mg/kg, L-vrstva), Be (0,02 - 0,05 mg/kg, V-vrstva a 0,03 - 0,05 mg/kg, L-vrstva), u kterého byly hodnoty ve V-vrstvě modelu č. 1 a L-vrstvě modelu č. 5 pod mezí detekce <0,013 mg/kg a dále u Cs (0,02 - 0,04 mg/kg, V-vrstva a 0,01 mg/kg, L-vrstva) s hodnotami u vzorku V-vrstvy modelu č. 5 a L-vrstvy modelů č. 3, č. 4 a č. 5 pod mezí detekce <0,006 mg/kg. V případě všech vzorků L-vrstvy byla u prvku Th koncentrace pod mezí detekce <0,055 mg/kg a u Tl byly pod mezí detekce <0,006 mg/kg všechny vzorky obou vrstev.

Tab. 17: Obsah ostatních prvků LCD Monitorech – V, L-vrstva

Prvek	Li		Be		V		Cr		Mn		Fe	
	průměr		průměr		průměr		průměr		průměr		průměr	
Vzorek	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD
1 M-V	1,17	2,83	<0,013	ND	8,36	21,7	4,24	5,78	3,26	1,65	<20	ND
2 M-V	2,49	1,41	0,05	131	10,9	47,8	145	0,28	24,4	0,83	40,3	1,02
3 M-V	3,70	3,29	0,04	148	11,5	181	1,41	4,86	1,43	0,68	<20	ND
4 M-V	2,07	2,26	0,02	288	12,7	35,9	1,10	9,58	4,08	1,26	27,5	0,96
5 M-V	<0,45	ND	0,03	129	13,6	41,9	3,96	9,51	4,07	1,34	<20	ND
1 M-L	1,01	3,03	0,05	225	16,5	11,8	4,36	0,88	2,73	1,67	<20	ND
2 M-L	2,87	2,22	0,04	253	13,6	52,6	67,1	0,92	22,9	0,69	49,4	2,17
3 M-L	3,51	1,06	0,03	74,2	15,0	87,1	119	0,75	1,52	1,85	<20	ND
4 M-L	1,82	3,48	0,03	54,0	13,2	56,7	1,21	7,83	4,11	1,33	28,4	1,67
5 M-L	0,89	4,18	<0,013	ND	12,7	264	3,34	9,19	3,26	3,41	<20	ND
	Co		Ni		Cu		Zn		Ga		As	
1 M-V	0,13	3,77	3,20	5,15	<1,9	ND	3078	0,45	415	0,80	7,46	0,29
2 M-V	0,24	11,4	5,24	5,55	<1,9	ND	7,00	5,08	39,7	0,37	4,47	2,31
3 M-V	0,13	9,47	3,58	5,48	<1,9	ND	12,3	0,63	1461	1,06	7,72	1,86
4 M-V	0,18	28,3	4,22	16,4	<1,9	ND	2,76	2,45	12,9	1,81	9,12	1,52
5 M-V	0,16	11,6	9,76	0,52	260	1,67	3179	0,62	409	0,70	9,78	0,96
1 M-L	0,18	6,86	6,87	2,55	9,36	2,37	3280	1,39	454	10,9	8,02	0,48
2 M-L	0,28	4,50	2,99	6,97	11,0	2,38	7,01	10,4	40,3	2,18	7,97	3,26
3 M-L	0,15	7,46	6,76	4,18	12,6	2,45	11,3	2,23	1447	0,10	7,42	0,64
4 M-L	0,21	3,66	7,57	6,60	8,55	7,14	<1,7	ND	13,1	0,91	9,38	1,30
5 M-L	0,15	22,7	6,90	2,95	6,95	4,90	3420	0,60	393	0,75	7,22	2,93
	Rb		Sr		Zr		Nb		Cd		Sb	
1 M-V	0,14	5,52	47708	0,28	447	0,70	2,65	3,70	0,73	3,82	4181	0,31
2 M-V	0,23	8,51	60756	0,85	721	0,92	0,27	12,0	0,86	5,07	11,1	13,5
3 M-V	0,11	8,19	24634	0,70	316	0,68	0,13	7,95	0,55	4,54	212	0,75
4 M-V	0,27	13,5	6386	0,50	111	0,88	0,16	16,8	0,67	5,54	37,8	0,89
5 M-V	0,10	9,22	49546	0,47	786	0,03	0,21	6,53	1,22	15,2	4092	0,40
1 M-L	0,06	12,3	51187	0,74	453	0,66	0,20	11,0	0,61	1,45	4082	0,19
2 M-L	0,25	14,8	62376	0,66	427	0,63	0,30	4,86	0,48	4,62	9,37	9,21
3 M-L	0,13	24,1	24966	0,82	339	0,75	0,11	15,4	0,61	10,4	515	0,16
4 M-L	0,22	11,7	6426	0,34	88,9	1,80	0,15	17,7	0,38	5,03	29,9	1,37
5 M-L	0,03	17,2	52354	0,14	608	0,86	0,13	3,30	0,89	3,81	4519	0,37

Pozn.: ND – nelze definovat

Prvek	Cs		Ba		Hf		Ta		Tl		Pb	
	průměr		průměr		průměr		průměr		průměr		průměr	
Vzorek	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD
1 M-V	0,03	13,2	18792	0,61	12,7	1,11	0,07	18,2	<0,006	ND	3,87	0,95
2 M-V	0,04	10,9	1465	0,41	20,5	0,15	0,08	10,7	<0,006	ND	<0,550	ND
3 M-V	0,02	14,4	52183	0,26	8,50	0,87	0,05	10,7	<0,006	ND	0,57	1,58
4 M-V	0,02	15,3	101	1,23	3,29	2,77	0,04	19,8	<0,006	ND	1,70	2,75
5 M-V	<0,006	ND	19381	0,58	21,7	0,70	0,08	4,31	<0,006	ND	5,13	0,81
1 M-L	0,01	46,8	19889	0,07	12,9	0,70	0,05	8,50	<0,006	ND	3,95	1,67
2 M-L	0,01	24,4	1577	0,13	12,0	0,44	0,05	8,99	<0,006	ND	0,57	2,28
3 M-L	<0,006	ND	52578	0,31	9,14	1,20	0,06	19,0	<0,006	ND	0,99	2,78
4 M-L	<0,006	ND	87,9	1,46	2,64	2,47	0,03	20,1	<0,006	ND	1,25	1,28
5 M-L	<0,006	ND	18983	0,32	17,4	1,07	0,04	46,4	<0,006	ND	3,48	1,14
	Bi		Th		U		ROZKLAD					
1 M-V	1,37	1,33	1,89	18,4	0,51	2,40	HF + HClO ₄ 20 x ředěno					
2 M-V	<0,100	ND	0,40	0,34	0,38	3,32						
3 M-V	<0,100	ND	<0,055	ND	0,20	2,96						
4 M-V	0,19	0,76	<0,055	ND	0,15	4,41						
5 M-V	0,61	0,46	<0,055	ND	0,61	0,66						
1 M-L	1,13	1,16	<0,055	ND	0,48	1,48						
2 M-L	<0,100	ND	<0,055	ND	0,30	1,58						
3 M-L	<0,100	ND	<0,055	ND	0,19	5,31						
4 M-L	0,17	2,71	<0,055	ND	0,12	6,22						
5 M-L	0,68	1,91	<0,055	ND	0,48	0,83						

Pozn.: ND – nelze definovat

6.1.3 Skupina LCD TV obrazovek

Ag a REE - V a L-vrstva LCD TV

Od každého z šesti modelů LCD televizorů byly odebrány dva vzorky skla s tzv. V a L-vrstvou, označené jako A a B. Pro zjednodušení zprůměrované, hodnoty uvádí Tab. 18. Oproti PDP obrazovkám, byly jako u PC monitorů, u všech vzorků obou vrstev hodnoty koncentrací pro Ag pod mezí detekce $<0,085$ mg/kg, pro Sc (0,26 - 0,59 mg/kg), u něhož byly vzorky V-vrstvy modelů č. 9 a 11 pod mezí detekce $<0,25$ mg/kg, stejně jako u všech vzorků L-vrstvy, vyjma modelu č. 11 (0,27 mg/kg) a v případě Y byly i zde zjištěny nízké hodnoty, a to od 0,43 mg/kg do 4,34 mg/kg u V-vrstvy a od 0,75 mg/kg do 3,38 mg/kg u L-vrstvy.

Pro lanthanoidy byly, podobně, jako u počítačových LCD monitorů, stanoveny hodnoty koncentrací v rozsahu jednotek mg/kg. Nejvyšší koncentrace, ale pouze u vzorku V-vrstvy modelu č. 6, byla naměřena u Nd (0,18 - 16,6 mg/kg). Hodnoty dalších dvou prvků byly mezi vzorky V a L-vrstvy téměř shodné a max. rozdíl byl shodně pro všechny prvky u obou vrstev mezi modely č. 11 a č. 9 a pohybovaly se pro Eu mezi 0,03 - 8,52 mg/kg u V-vrstvy a 0,02 - 8,73 mg/kg u L-vrstvy a pro La 0,18 - 2,07 mg/kg u V-vrstvy a 0,26 - 2,25 mg/kg u L-vrstvy. Hodnota přes 1 mg/kg byla naměřena ještě u Gd, a to u vzorků modelu č. 9 v rozmezí od 0,04 mg/kg do 1,38 mg/kg pro V-vrstvu a 0,06 - 1,43 mg/kg pro L-vrstvu.

Nízké a poměrně vyrovnané hodnoty, s max. rozdílem mezi modely pod 1 mg/kg, byly naměřeny u většiny prvků této skupiny, přičemž pouze u L-vrstvy v případě Nd (0,23 - 0,95 mg/kg) a dále pouze u V-vrstvy pro Lu (0,01 - 0,15 mg/kg), Tb (0,03 - 0,12 mg/kg) se vzorkem modelu č. 11 pod mezí detekce $<0,017$ mg/kg a Ho (0,04 - 0,11 mg/kg) se vzorkem modelu č. 11 rovněž pod mezí detekce $<0,018$ mg/kg.

Pro následující prvky, vyjma Ce (0,32 - 0,74 mg/kg, V-vrstva a 0,43 - 0,67 mg/kg, L-vrstva), byly nejnižší hodnoty zjištěny u obou vrstev shodně pro model č. 11. Pr byl zjištěn v rozmezí 0,11 - 0,20 mg/kg ve V-vrstvě a 0,06 - 0,56 mg/kg v L-vrstvě, přičemž vzorek V-vrstvy modelu č. 11 byl pod mezí detekce $<0,041$ mg/kg, Sm (0,03 - 0,23 mg/kg, V-vrstva a 0,04 - 0,27 mg/kg, L-vrstva), Dy (0,05 - 0,38 mg/kg, V-vrstva a 0,08 - 0,28 mg/kg, L-vrstva), Er (0,05 - 0,48 mg/kg, V-vrstva a 0,08 - 0,31 mg/kg, L-vrstva) a Yb (0,06 - 0,73 mg/kg, V-vrstva a 0,11 - 0,43 mg/kg, L-vrstva).

Koncentrace jen v setinách mg/kg u obou vrstev byly zjištěny u Tm (0,02 - 0,09 mg/kg, V-vrstva a 0,03 - 0,05 mg/kg, L-vrstva) se vzorkem modelu č. 11 pod mezí detekce $<0,011$ mg/kg, a dále u vzorků L-vrstvy pro Lu (0,03 - 0,09 mg/kg), Ho (0,02 - 0,07 mg/kg) a Tb (0,03 - 0,04 mg/kg), jehož hodnota vzorek modelu č. 11 pod mezí detekce $<0,017$ mg/kg.

Tab. 18: Obsah Ag a REE v LCD TV obrazovkách – V, L-vrstva

Prvek	Ag		Sc		Y		La		Ce		Pr	
	průměr		průměr		průměr		průměr		průměr		průměr	
	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD
6TV-V	<0,085	ND	0,26	31,6	2,83	1,75	1,87	2,30	0,58	3,65	0,20	0,86
7TV-V	<0,085	ND	0,59	61,9	2,61	1,55	1,32	0,96	0,61	6,59	0,16	4,17
8TV-V	<0,085	ND	0,59	15,7	4,34	2,24	0,56	8,23	0,74	2,00	0,11	0,56
9TV-V	<0,085	ND	<0,25	ND	2,17	3,12	2,07	0,95	0,48	4,88	0,13	1,98
10TV-V	<0,085	ND	0,43	12,2	3,28	2,65	0,52	6,70	0,61	4,95	0,11	1,40
11TV-V	<0,085	ND	<0,25	ND	0,43	0,86	0,18	12,0	0,32	4,29	<0,041	ND
6TV-L	<0,085	ND	<0,25	ND	3,38	2,37	2,00	1,90	0,43	5,00	0,12	2,29
7TV-L	<0,085	ND	<0,25	ND	2,88	2,01	1,25	1,51	0,61	3,23	0,16	3,10
8TV-L	<0,085	ND	<0,25	ND	2,69	2,47	1,93	1,74	0,44	2,26	0,11	1,29
9TV-L	<0,085	ND	<0,25	ND	2,59	0,34	2,25	2,01	0,58	2,11	0,14	2,12
10TV-L	<0,085	ND	<0,25	ND	3,15	1,20	0,58	8,23	0,67	2,00	0,56	1,09
11TV-L	<0,085	ND	0,27	32,4	0,75	6,57	0,26	10,7	0,47	3,92	0,06	1,70
	Nd		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy	
6TV-V	16,6	1,36	0,14	5,11	3,38	3,41	0,83	7,47	0,12	8,68	0,20	3,51
7TV-V	0,76	2,41	0,15	11,9	0,73	2,20	0,30	23,7	0,03	47,0	0,19	1,48
8TV-V	0,45	2,32	0,11	11,7	0,17	5,49	0,19	67,2	0,05	39,7	0,38	5,09
9TV-V	0,89	7,21	0,23	10,1	8,52	6,33	1,38	0,70	0,03	32,6	0,17	2,01
10TV-V	0,41	1,52	0,10	18,3	0,10	6,14	0,15	46,2	0,03	32,8	0,28	2,54
11TV-V	0,18	1,46	0,03	371	0,03	36,6	0,04	5,77	<0,017	ND	0,05	2,23
6TV-L	0,72	4,51	0,16	7,74	3,48	3,20	0,73	5,18	0,04	132	0,25	0,75
7TV-L	0,73	4,47	0,13	11,3	0,81	1,90	0,34	11,4	0,03	10,8	0,21	2,64
8TV-L	0,59	2,46	0,15	24,9	3,61	3,93	0,76	11,9	0,03	3,03	0,21	0,87
9TV-L	0,95	4,40	0,27	14,6	8,73	1,64	1,43	10,3	0,03	26,3	0,22	2,11
10TV-L	0,42	3,00	0,09	13,8	0,10	0,41	0,16	159	0,04	28,7	0,28	6,04
11TV-L	0,23	0,37	0,04	177	0,02	40,6	0,06	12,2	<0,017	ND	0,08	0,16
	Ho		Er		Tm		Yb		Lu		ROZKLAD	
6TV-V	0,05	11,9	0,32	3,93	0,04	32,2	0,56	5,19	0,07	19,3	HF + HClO ₄ 20 x ředěno	
7TV-V	0,05	11,8	0,18	3,04	0,02	4,07	0,19	5,72	0,04	38,6		
8TV-V	0,11	3,40	0,48	5,58	0,09	5,29	0,73	6,51	0,15	1,37		
9TV-V	0,04	6,07	0,16	7,16	0,03	27,6	0,20	1,53	0,04	232		
10TV-V	0,08	3,86	0,34	10,7	0,06	1,17	0,49	6,54	0,10	8,39		
11TV-V	<0,018	ND	0,05	66,3	<0,011	ND	0,06	16,8	0,01	8,69		
6TV-L	0,07	6,54	0,30	8,56	0,05	8,35	0,41	4,05	0,09	5,23		
7TV-L	0,05	6,66	0,20	5,70	0,03	195	0,25	2,40	0,05	27,5		
8TV-L	0,05	5,62	0,23	7,50	0,05	40,2	0,32	5,11	0,07	4,38		
9TV-L	0,05	23,8	0,20	20,7	0,03	76,0	0,25	2,51	0,05	19,6		
10TV-L	0,07	10,7	0,31	1,92	0,05	5,85	0,43	1,50	0,09	6,11		
11TV-L	0,02	10,7	0,08	21,3	<0,011	ND	0,11	18,1	0,03	7,74		

Pozn.: ND – nelze definovat

Ostatní zjištěné prvky - V a L-vrstva LCD TV

Následující vyhodnocení dat vychází z tabulky 19. Obdobně vysoké koncentrace, jako u vzorků PDP obrazovek a počítačových LCD monitorů, byly i v tomto případě zjištěny v obou analyzovaných vrstvách u Sr (4149 - 68225 mg/kg, V-vrstva a 4424 - 68500 mg/kg, L-vrstva) a dále u Ba (133 - 50886 mg/kg, V-vrstva a 97,3 - 52820 mg/kg, L-vrstva) s max. rozdílem koncentrací shodně mezi modely č. 11 a č. 9, přičemž v desítkách tisíc mg/kg jen u modelů č. 6, č. 8 a č. 9.

Hodnoty v tisících mg/kg byly naměřeny shodně u modelů č. 6 v obou vrstvách a u modelu č. 8 jen v L-vrstvě, a to u prvků Sb (1,10 - 3055 mg/kg, V-vrstva a 2,42 - 4719 mg/kg, L-vrstva), u Zn (3,85 - 3237 mg/kg, V-vrstva a 6,09 - 3679 mg/kg, L-vrstva), a také u Zr (54,2 - 1297 mg/kg), avšak jen ve V-vrstvě u modelu č. 8, u všech ostatních a v L-vrstvě pak jen v rozmezí 147 - 701 mg/kg. Koncentrace v řádu stovek mg/kg byly dále zjištěny v případě As (538 mg/kg, V-vrstva a 522 - 684 mg/kg, L-vrstva), přičemž ve V-vrstvě pouze u modelu č. 6, v L-vrstvě u modelů č. 6 a č. 8 a všechny ostatní vzorky byly naopak pod mezí detekce <1,6 mg/kg a pro Fe (219 - 532 mg/kg, V-vrstva a 214 - 493 mg/kg, L-vrstva). Pro Cu byly ve V-vrstvě zjištěny hodnoty 166 mg/kg u modelu č. 8, u modelů č. 9 a č. 11 v jednotkách mg/kg, u vzorků modelů č. 6, č. 7 a č. 10 pod mezí detekce <1,9 mg/kg.

Koncentrace v rozsahu až desítek mg/kg byly zjištěny pro Hf (1,74 - 36,1 mg/kg, V-vrstva a 4,22 - 19,4 mg/kg, L-vrstva), Mn (4,51 - 21,0 mg/kg, V-vrstva a 4,62 - 18,8 mg/kg, L-vrstva) a V (7,43 - 12,1 mg/kg, V-vrstva a 6,53 - 10,5 mg/kg, L-vrstva). Pro Ga byly naměřeny hodnoty (6,91 - 10,8 mg/kg, V-vrstva a 7,68 - 11,1 mg/kg, L-vrstva), přičemž u obou vrstev s max. rozdílem shodně mezi modely č. 6 a č. 11 a u vzorků L-vrstvy pro Ni (4,29 - 47,0 mg/kg) a Cu (10,6 - 15,9 mg/kg).

Pro další prvky byly nalezeny koncentrace už jen v řádu jednotek, a to konkrétně pro Pb (0,81 - 4,79 mg/kg, V-vrstva a 0,68 - 5,86 mg/kg, L-vrstva), u kterého byly pod mezí detekce <0,550 mg/kg vzorky modelů č. 8 a č. 10 u V-vrstvy a vzorky modelů č. 10 a č. 11 u L-vrstvy, dále pro Cr (1,37 - 4,46 mg/kg, V-vrstva a 1,28 - 5,05 mg/kg, L-vrstva), vzorky V-vrstvy u Ni (2,56 - 4,72 mg/kg), Th (0,20 - 3,00 mg/kg) se vzorky modelů č. 9, č. 10 a č. 11 pod mezí detekce <0,055 mg/kg a Li (2,29 - 2,88 mg/kg, V-vrstva a 0,52 - 3,02 mg/kg, L-vrstva) s vzorkem modelu č. 6 pod mezí detekce <0,45 mg/kg.

Velmi nízké hodnoty koncentrací, nepřesahující hodnotu 1 mg/kg, byly naměřeny ve vzorcích obou vrstev pro U (0,22 - 0,88 mg/kg, V-vrstva a 0,28 - 0,60 mg/kg, L-vrstva), Co (0,21 - 0,39 mg/kg, V-vrstva a 0,21 - 0,30 mg/kg, L-vrstva), Cd (0,21 - 1,24 mg/kg, V-vrstva a 0,17 - 0,74 mg/kg, L-vrstva) s výjimkou vzorků V-vrstvy modelů č. 6 a č. 8, dále u Bi (0,10

- 0,71 mg/kg, V-vrstva a 0,12 - 1,58 mg/kg, L-vrstva), přičemž vzorky modelů č. 7, 8, 10 a 11 u V-vrstvy a vzorky modelů č. 10 a č. 11 u L-vrstvy byly pod mezí detekce <0,100 mg/kg, Ta (0,02 - 0,28 mg/kg, V-vrstva a 0,02 - 0,04 mg/kg, L-vrstva), Rb (0,02 - 0,19 mg/kg, V-vrstva a 0,08 - 0,22 mg/kg, L-vrstva), u kterého byl obou vrstvách max. rozdíl koncentrací shodně mezi modely č. 6 a č. 10, Cs (0,01 - 0,12 mg/kg, V-vrstva a 0,01 - 0,04 mg/kg, L-vrstva) a ještě u Be (0,04 - 0,07 mg/kg, V-vrstva a 0,05 - 0,07 mg/kg, L-vrstva), u něhož ve V-vrstvě byly vzorky modelů č. 6, č. 7 ač. 11 pod mezí detekce <0,013 mg/kg.

S výjimkou vzorku V-vrstvy modelu č. 6 (0,86 mg/kg), byly všechny vzorky obou vrstev u Nb pod mezí detekce <0,041 mg/kg a stejně tak byly všechny vzorky pod mezí detekce <0,015 mg/kg v případě Tl a Th (mez detekce <0,055 mg/kg) všechny vzorky L-vrstvy.

Tab. 19: Obsah ostatních prvků v LCD TV obrazovkách – V, L-vrstva

Prvek	Li		Be		V		Cr		Mn		Fe	
	průměr		průměr		průměr		průměr		průměr		průměr	
	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD
6TV-V	<0,45	ND	<0,013	ND	7,43	3,13	3,47	5,49	5,78	0,91	219	4,94
7TV-V	2,43	4,31	<0,013	ND	11,3	1,06	4,46	4,47	4,51	1,84	248	3,00
8TV-V	2,73	0,58	0,06	60,3	9,38	2,59	1,87	8,41	21,0	0,93	532	2,61
9TV-V	2,29	2,46	0,04	63,5	12,0	0,88	2,84	2,14	6,78	1,86	222	1,40
10TV-V	2,76	0,74	0,07	62,6	12,1	2,79	1,37	3,19	17,7	0,53	492	3,66
11TV-V	2,88	2,86	<0,013	ND	10,6	3,22	1,68	6,96	8,38	2,34	254	3,17
6TV-L	0,52	1,03	0,05	131	8,07	1,58	4,19	6,66	5,64	3,69	233	6,74
7TV-L	2,11	1,98	0,06	73,7	9,89	2,26	4,08	1,86	4,91	1,13	267	2,60
8TV-L	1,03	2,88	0,05	35,4	9,28	3,52	5,05	2,00	4,62	1,77	214	6,72
9TV-L	2,08	1,17	0,07	62,9	10,5	2,78	3,13	6,91	7,24	1,52	255	5,47
10TV-L	2,95	2,73	0,07	37,8	9,43	1,11	1,28	13,1	18,8	1,45	493	1,36
11TV-L	3,02	1,56	0,07	62,1	6,53	2,48	1,65	15,5	7,40	2,33	285	1,80
	Co		Ni		Cu		Zn		Ga		As	
6TV-V	0,23	24,0	2,56	10,1	<1,9	ND	3237	1,03	6,91	0,88	538	0,45
7TV-V	0,26	11,6	2,95	16,8	<1,9	ND	5,19	4,92	7,80	0,45	<1,6	ND
8TV-V	0,39	3,20	4,72	2,72	166	1,59	4,01	2,57	7,87	1,47	<1,6	ND
9TV-V	0,24	13,2	3,13	5,30	6,05	8,86	9,37	4,42	8,02	1,09	<1,6	ND
10TV-V	0,22	11,1	4,13	5,91	<1,9	ND	4,82	3,54	8,29	3,04	<1,6	ND
11TV-V	0,21	13,4	3,30	8,12	2,58	1,92	3,85	2,58	10,8	1,23	<1,6	ND
6TV-L	0,21	12,3	5,55	2,97	10,8	5,35	3679	0,48	7,68	1,15	684	0,39
7TV-L	0,30	11,4	7,91	8,10	10,6	2,06	9,22	1,69	8,14	0,94	<1,6	ND
8TV-L	0,25	7,88	47,0	2,19	14,2	3,28	3269	0,28	9,58	0,34	522	1,02
9TV-L	0,23	14,1	4,29	12,7	15,9	3,01	19,5	2,22	8,23	1,03	<1,6	ND
10TV-L	0,23	3,62	8,48	4,34	13,4	1,47	6,09	6,19	8,68	1,64	<1,6	ND
11TV-L	0,24	24,4	12,3	8,06	13,2	3,43	6,75	4,91	11,1	1,43	<1,6	ND

Prvek	Rb		Sr		Zr		Nb		Cd		Sb	
Vzorek	průměr		průměr		průměr		průměr		průměr		průměr	
	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD	mg/kg	% RSD
6TV-V	0,02	80,0	52849	0,21	956	0,72	0,86	3,75	1,02	6,00	3055	0,34
7TV-V	0,10	34,7	39118	0,30	131	0,73	<0,041	ND	0,33	10,6	8,10	11,5
8TV-V	0,17	3,92	67381	0,13	1297	0,15	<0,041	ND	1,24	9,26	1,58	5,86
9TV-V	0,07	36,5	4149	0,94	199	0,98	<0,041	ND	0,36	24,0	1,10	6,41
10TV-V	0,19	7,67	68225	0,18	831	0,37	<0,041	ND	0,88	10,5	2,58	3,95
11TV-V	0,07	43,7	6688	0,26	54,2	2,92	<0,041	ND	0,21	20,9	2,31	1,32
6TV-L	0,08	11,6	54054	0,22	644	0,21	<0,041	ND	0,74	4,02	4719	0,29
7TV-L	0,14	5,08	41284	0,45	276	0,59	<0,041	ND	0,46	10,2	12,6	10,9
8TV-L	0,13	11,5	56767	0,04	428	0,34	<0,041	ND	0,63	4,64	4547	0,71
9TV-L	0,11	26,4	4424	0,28	250	0,79	<0,041	ND	0,35	22,7	9,38	11,9
10TV-L	0,22	19,9	68500	0,24	701	1,04	<0,041	ND	0,72	7,45	2,42	1,29
11TV-L	0,16	11,8	7338	0,16	147	0,71	<0,041	ND	0,17	14,4	3,75	1,78
	Cs		Ba		Hf		Ta		Tl		Pb	
6TV-V	0,01	57,9	20765	0,50	24,7	0,56	0,28	6,37	<0,015	ND	4,79	0,27
7TV-V	0,12	3,73	4460	0,22	3,87	2,46	0,03	23,7	<0,015	ND	0,81	0,93
8TV-V	0,03	24,6	888	0,04	36,1	0,79	0,07	13,4	<0,015	ND	<0,550	ND
9TV-V	0,03	34,4	50886	1,04	5,69	0,96	0,03	40,1	<0,015	ND	3,54	0,72
10TV-V	0,03	1,41	464	0,36	23,2	0,27	0,05	18,1	<0,015	ND	<0,550	ND
11TV-V	0,04	13,9	133	0,21	1,74	4,49	0,02	40,3	<0,015	ND	0,95	1,16
6TV-L	0,01	36,0	20405	0,38	17,9	1,26	0,04	36,6	<0,015	ND	5,86	1,88
7TV-L	0,02	17,8	4759	0,22	7,91	1,93	0,02	53,9	<0,015	ND	0,95	3,84
8TV-L	0,02	12,1	21850	0,40	5,71	0,88	0,03	12,3	<0,015	ND	4,99	1,10
9TV-L	0,04	7,67	52820	0,79	7,18	0,38	0,04	11,7	<0,015	ND	0,68	1,12
10TV-L	0,03	17,3	504	0,30	19,4	0,35	0,04	28,5	<0,015	ND	<0,550	ND
11TV-L	0,04	29,4	97,3	0,47	4,22	1,12	0,04	29,3	<0,015	ND	<0,550	ND
	Bi		Th		U		ROZKLAD					
6TV-V	0,71	2,47	3,00	23,1	0,88	1,55	HF + HClO ₄ 20 x ředěno					
7TV-V	<0,100	ND	0,20	8,68	0,22	2,36						
8TV-V	<0,100	ND	0,42	2,57	0,68	4,25						
9TV-V	0,10	1,14	<0,055	ND	0,25	2,12						
10TV-V	<0,100	ND	<0,055	ND	0,46	1,75						
11TV-V	<0,100	ND	<0,055	ND	0,31	5,46						
6TV-L	0,74	0,32	<0,055	ND	0,60	4,30						
7TV-L	0,12	1,58	<0,055	ND	0,29	4,30						
8TV-L	1,58	1,87	<0,055	ND	0,45	3,58						
9TV-L	0,13	1,82	<0,055	ND	0,28	3,28						
10TV-L	<0,100	ND	<0,055	ND	0,42	2,86						
11TV-L	<0,100	ND	<0,055	ND	0,35	1,26						

Pozn.: ND – nelze definovat

6.2 Diskuse

Následující podkapitola vychází z podrobného vyhodnocení dat v Tab. 12 až 19 v oddílech podkapitoly 6.1 Vyhodnocení výsledků a přináší porovnání maximálních naměřených koncentrací prvků Ag a REE (viz. Tab. 20) a ostatních zjištěných prvků (viz. Tab. 21) v plazmových TV obrazovkách, počítačových LCD monitorech a LCD TV obrazovkách, pro přehlednost jsou koncentrace prvků REE a vybrané ostatní zjištěné prvky také znázorněny v příslušných grafech. Výsledky výtěžnosti prvků získané touto analýzou byly porovnány s dostupnými pracemi zabývajícími se tématem prvkového složení zobrazovacích zařízení a byly diskutovány možné příčiny odlišností u zjištěných hodnot a také hypotéza snižující se materiálové náročnosti podle stáří analyzovaných zobrazovacích zařízení.

6.2.1 Kvantitativní srovnání prvkového složení PDP a LCD

Stříbro

Podle předpokladů se ve vzorcích PDP obrazovek vyskytovalo ve vysokých koncentracích od 511 mg/kg u vzorku 4 A-V do 2055 mg/kg u vzorku 5B-L, přičemž jednotlivé modely se obsahem tohoto prvku značně odlišovaly. Oproti PDP obrazovkám byly v případě počítačových LCD monitorů a LCD TV obrazovek u všech vzorků obou vrstev hodnoty koncentrací pod detekčním limitem 0,085 mg/kg.

Scandium

Koncentrace Sc v PDP obrazovkách byla naměřena v relativně vyrovnaných hodnotách od 4,22 mg/kg u vzorku 1 B-L až do 8,62 mg/kg u vzorku 2 A-V, výjimkou byl vzorek č. 5 B-L s koncentrací 13,6 mg/kg. Celkově byly vyšší hodnoty koncentrací naměřeny ve vzorcích V-vrstvy. Oproti PDP obrazovkám byly v případě počítačových LCD monitorů u všech vzorků obou vrstev hodnoty koncentrací pod mezí detekce 0,25 mg/kg, stejně jako všechny vzorky L-vrstvy v případě LCD televizorů, vyjma vzorku č. 11 TV-L (0,27 mg/kg) a vzorků č. 9 a 11 TV-V. U ostatních vzorků V-vrstvy byla naměřena koncentrace 0,26 - 0,59 mg/kg.

Ytrium

Ve vzorcích odebraných z PDP TV obrazovek bylo naměřeno v porovnání se Sc v poměrně vysoké koncentraci, a to v relativně vyrovnaných hodnotách 33,3 - 63,3 mg/kg ve V-vrstvě a s velmi vysokým max. rozdílem mezi 151 mg/kg u vzorku č. 5 B-L a 1432 mg/kg u vzorku č. 2 A-L, což byla nejvyšší zjištěná koncentrace tohoto prvku.

Oproti PDP obrazovkám byly v případě počítačových LCD monitorů u všech vzorků obou vrstev velmi nízké koncentrace, ale poměrně vyrovnané koncentrace, od 0,98 mg/kg u vzorku č. 4 M-L do 3,01 mg/kg u vzorku č. 5 M-V, přičemž max. rozdíl u obou vrstev byl shodně mezi vzorky modelů č. 4 a č. 5. V porovnání s LCD monitry byly vzorků LCD TV zjištěny v průměru vyšší, avšak celkově rovněž nízké hodnoty koncentrací, a to od 0,43 mg/kg u vzorku č. 11 TV-V do 4,34 mg/kg u vzorku č. 8 TV-V.

Lanthan

Naměřené hodnoty a tedy i průměrné koncentrace vzorků obou analyzovaných vrstev byly v případě PDP TV téměř naprosto shodné, žádný vzorek nepřesáhl 10 mg/kg a pohybovaly se v rozmezí 3,60 - 9,53 mg/kg. Ještě nižší koncentrace byly zjištěny u vzorků LCD TV přičemž hodnoty byly mezi V a L-vrstvou téměř shodné, pohybovaly se od 0,18 mg/kg do 2,25 mg/kg a max. rozdíl byl shodně u obou vrstev mezi vzorky modelů č. 11 a č. 9. Koncentrace u vzorků skupiny LCD monitorů byly obdobné, od 0,48 mg/kg do 1,31 mg/kg u L-vrstvy.

Cer

Pro tento prvek, ze všech lanthanoidů, byla v porovnání V-vrstev jednotlivých typů obrazovek naměřena nejvyšší koncentrace 33,2 mg/kg u PDP TV a přibližně ve stejných koncentracích se pohybovaly i hodnoty u vzorků L-vrstvy. Ve vzorcích LCD monitorů byly nameřeny hodnoty max. lehce přes 1 mg/kg, přičemž vzorek č. 3 M-V byl dokonce pod mezí detekce 0,071 mg/kg. Žádný ze vzorků LCD TV nepřesáhl hodnotu 1 mg/kg a nejnižší zjištěná hodnota činila 0,32 mg/kg u vzorku č. 11 TV-V.

Praseodym

Tento prvek byl u všech typů obrazovek zjištěn ve velmi nízkých koncentracích, které pouze u vzorků PDP TV přesáhly v maximu poměrně vyrovnaných koncentrací 2 mg/kg, naopak u žádného ze vzorků LCD monitorů ani LCD TV nepřesáhla koncentrace v max. 1 mg/kg, přičemž ve vzorcích obou vrstev LCD monitoru č. 3 byla hodnota pod mezí detekce 0,041 mg/kg, stejně jako v případě vzorku V-vrstvy modelu č. 11 LCD TV.

Neodym

Vzorky PDP TV obsahovaly poměrně vyrovnané koncentrace mezi oběma analyzovanými vrstvami, přičemž však nedosáhly 10 mg/kg. Nejvyšší koncentrace pro tento prvek byla naměřena u vzorku LCD TV č. 6 TV-V, a to 16,6 mg/kg, který byl výjimkou, ostatní vzorky v obou vrstvách nedosáhly hodnoty 1 mg/kg, stejně jako vzorky LCD monitorů 1 - 5 M-L.

Samarium

Relativně vyrovnané koncentrace tohoto prvku byly zjištěny ve vzorcích PDP TV, a to v maximu 2,31 mg/kg u vzorku č. 4 A-V. Velmi nízké a poměrně vyrovnané hodnoty pod 0,5 mg/kg byly naměřeny u obou analyzovaných vrstev jak u počítačových LCD monitorů, tak u LCD TV, u nichž byly max. rozdíly mezi modely zjištěny shodně u modely č. 11 a č. 9 TV-V(L). Úplně nejnižší naměřená hodnota koncentrace činila pouhých 0,03 mg/kg.

Europium

Tento prvek byl na rozdíl od ostatních lanthanoidů zastoupen v poměrně vysokých koncentracích napříč všemi analyzovanými typy obrazovek, a to zejména ve vzorcích L-vrstvy PDP TV v koncentraci až 138 mg/kg u vzorku č. 3 B-L. Ve vzorcích V-vrstvy činil max. rozdíl mezi modely jen 1,12 mg/kg, koncentrace tohoto prvku patřily tedy k nejvyrovnanějším. Rovněž v případě LCD monitorů a LCD TV byly jeho koncentrace o několik jednotek mg/kg vyšší oproti ostatním prvkům této skupiny a zároveň byly mezi vzorky V a L-vrstvy téměř shodné s max. rozdílem shodně mezi modely č. 11 a č. 9 TV-V(L).

Gadolinium

Ve vzorku č. 3 B-L PDP TV byla max. koncentrace 487 mg/kg a byla tak u tohoto prvku ještě o cca 350 mg/kg vyšší oproti Eu, mezi jednotlivými modely byl však značný rozdíl. V-vrstva se pohybovala v rozsazích jednotek až desítek mg/kg a byla tak oproti L-vrstvě poměrně vyrovnaná. V případě LCD monitorů byly hodnoty mezi vzorky obou vrstev téměř shodné s max. rozdílem u modelů č. 4 a č. 3 a pohybovaly se v rozmezí od 0,11 mg/kg do 2,26 mg/kg. Hodnota přes 1 mg/kg byla ze všech vzorků LCD TV naměřena pouze u vzorků č. 9 TV-V(L), přesto však v případě LCD monitorů i LCD TV patřil mezi více zastoupené lanthanoidy.

Terbium

Nejvyšší koncentrace byly naměřeny v luminiforech PDP TV, a to až 84,9 mg/kg u vzorku č. 4 B-L. Naopak nejnižší, ale velmi vyrovnané koncentrace, jen v rozmezí 0,02 - 0,04 mg/kg v obou vrstvách, byly zjištěny ve vzorcích LCD monitorů. Obdobné koncentrace, s výjimkou vzorku č. 11 TV-V(L), který byl pod mezí detekce 0,017 mg/kg a vzorku č. 6 TV-V o koncentraci 0,12 mg/kg, byly zjištěny u všech ostatních vzorků LCD TV.

Dysprosium

Nejvyšší koncentrace, ačkoli pod 10 mg/kg, byly pro tento prvek ve velmi podobných hodnotách v porovnání obou vrstev zjištěny ve vzorcích PDP obrazovek. Vzorky LCD monitorů ani LCD TV neobsahovaly více než 0,5 mg/kg. Nejnižší hodnota koncentrace byla zjištěna u vzorku LCD TV č. 11 TV-V, a to pouze 0,05 mg/kg.

Holmium

Koncentrace zjištěné u vzorků PDP TV byly u obou vrstev poměrně vyrovnané a pohybovaly se od 1,05 mg/kg do max. 2,25 mg/kg. Žádný ze vzorků LCD monitorů ani LCD TV ani u tohoto prvku nepřesáhl hodnotu koncentrace 0,5 mg/kg, přičemž u LCD monitorů byly koncentrace v setinách mg/kg a u vzorku modelu č. 11 TV-V i pod mezí detekce 0,018 mg/kg.

Erbium

Koncentrace tohoto prvku patřily u vzorků PDP TV k poměrně vyrovnaným a vyšším v obou vrstvách, nepřesáhly však hodnotu 10 mg/kg. Žádný ze vzorků LCD monitorů ani LCD TV nepřesáhl koncentraci 0,5 mg/kg, přičemž nejnižší změřenou hodnotou byla koncentrace 0,05 mg/kg ve vzorku modelu LCD TV č. 11 TV-V.

Thulium

Vzorky všechny typů obrazovek vykazovaly v případě tohoto prvku jedny z nejvyrovnanějších koncentrací, s max. rozdílem mezi modely pod 1 mg/kg, přičemž nejvyšší byla naměřena a u vzorku PDP TV č. 2 A-V, a to 1,93 mg/kg. Koncentrace jen v setinách mg/kg v obou vrstvách byly zjištěny shodně jak u LCD monitorů, tak i u LCD TV a nejnižší koncentrace činila jen 0,02 mg/kg, Vzorek LCD TV č. 11TV-V(L) byl pod mezí detekce 0,011 mg/kg.

Ytterbium

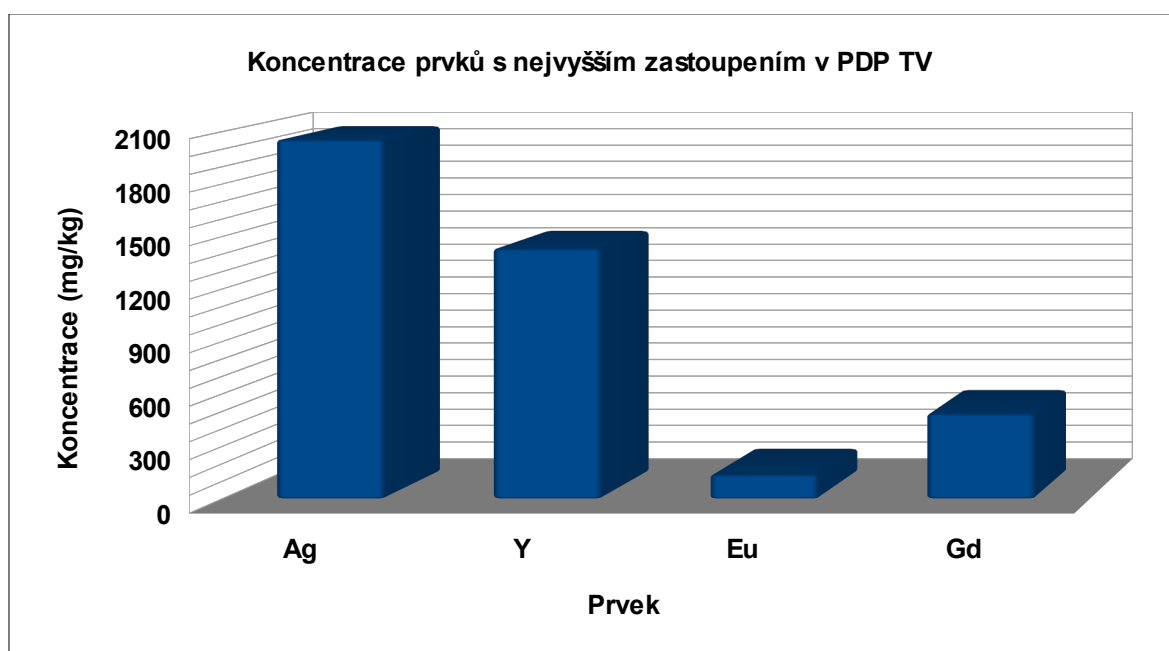
Ve vzorcích PDP obrazovek patřil tento prvek mezi nejvíce zastoupené lanthanoidy, přičemž vyšší koncentrace byla zjištěna u luminoforové vrstvy, a to 21,3 mg/kg. Nejnižší koncentrace byly naměřeny u vzorků LCD monitorů a nepřesáhly hodnotu 0,5 mg/kg. O něco vyšší hodnota byla zjištěna u vzorku LCD TV č. 8 TV-V, a to 0,73 mg/kg.

Lutecium

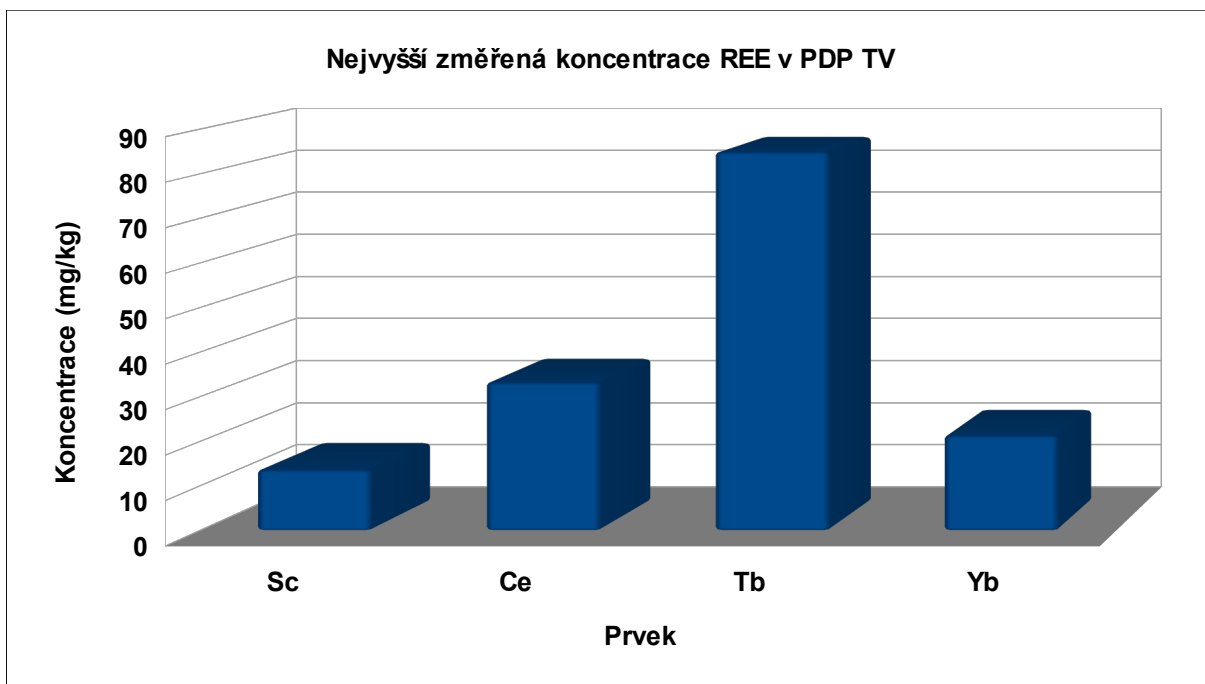
Koncentrace u žádného vzorku nedosáhly 10 mg/kg, nejvyšší hodnota byla naměřena u vzorku PDP TV č. 4 B-L, a to 4,14 mg/kg. Velmi nízké, až setinové, ale poměrně vyrovnané hodnoty byly naměřeny u LCD monitorů i LCD TV.

Tab. 20: Srovnání max. obsahu Ag a REE v PDP a LCD obrazovkách

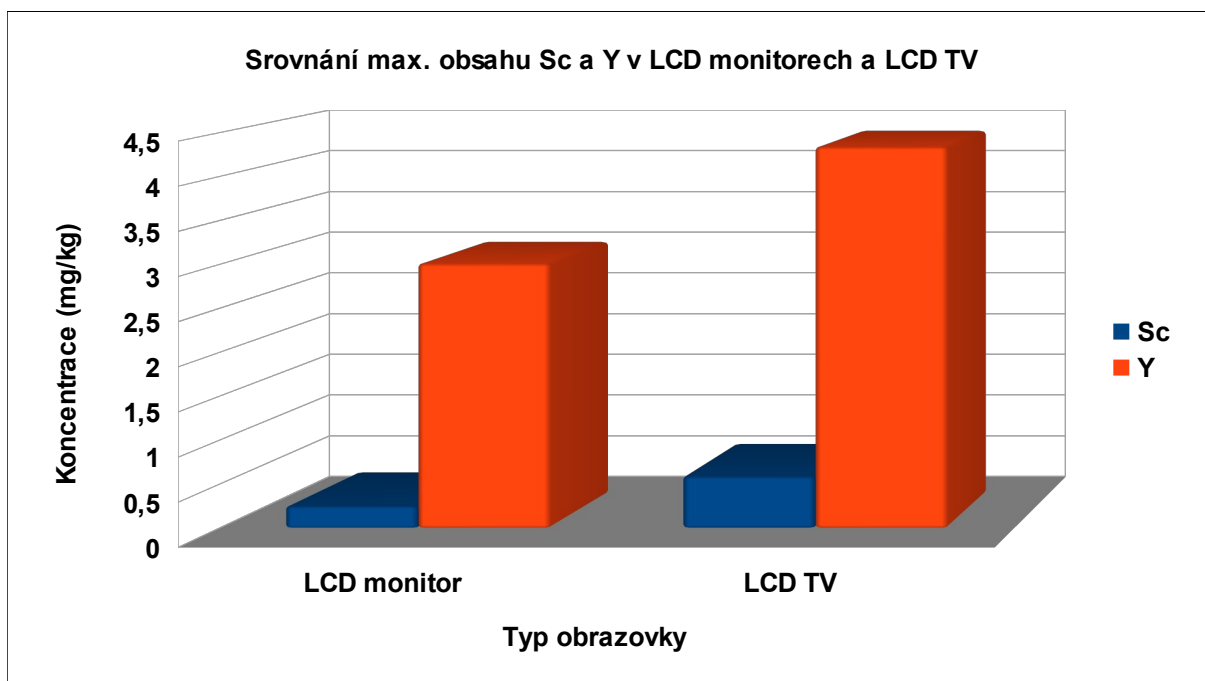
Typ obrazovky		PDP – TV (mg/kg)		LCD – M (mg/kg)		LCD – TV (mg/kg)	
Prvek	Mez detekce (mg/kg)	V-vrstva	L-vrstva	V-vrstva	L-vrstva	V-vrstva	L-vrstva
Ag	0,085	1872	2055	<0,085	<0,085	<0,085	<0,085
Sc	0,250	8,62	13,6	<0,25	<0,25	0,59	0,27
Y	0,005	63,3	1432	3,01	2,77	4,34	3,38
La	0,014	9,50	9,53	1,35	1,31	2,07	2,25
Ce	0,071	33,2	29,1	1,06	1,16	0,74	0,67
Pr	0,041	2,07	2,00	0,13	0,14	0,20	0,56
Nd	0,070	7,97	8,08	7,30	0,53	16,6	0,95
Sm	0,015	2,31	2,27	0,19	0,40	0,23	0,27
Eu	0,015	9,39	138	3,60	3,76	8,52	8,73
Gd	0,025	4,56	487	2,22	2,26	1,38	1,43
Tb	0,017	0,77	84,9	0,04	0,04	0,12	0,04
Dy	0,017	7,04	7,16	0,25	0,24	0,38	0,28
Ho	0,018	2,19	2,25	0,08	0,06	0,11	0,07
Er	0,013	9,63	9,50	0,31	0,27	0,48	0,31
Tm	0,011	1,93	1,90	0,06	0,05	0,09	0,05
Yb	0,017	16,5	21,3	0,44	0,38	0,73	0,43
Lu	0,009	3,23	4,14	0,10	0,08	0,15	0,09



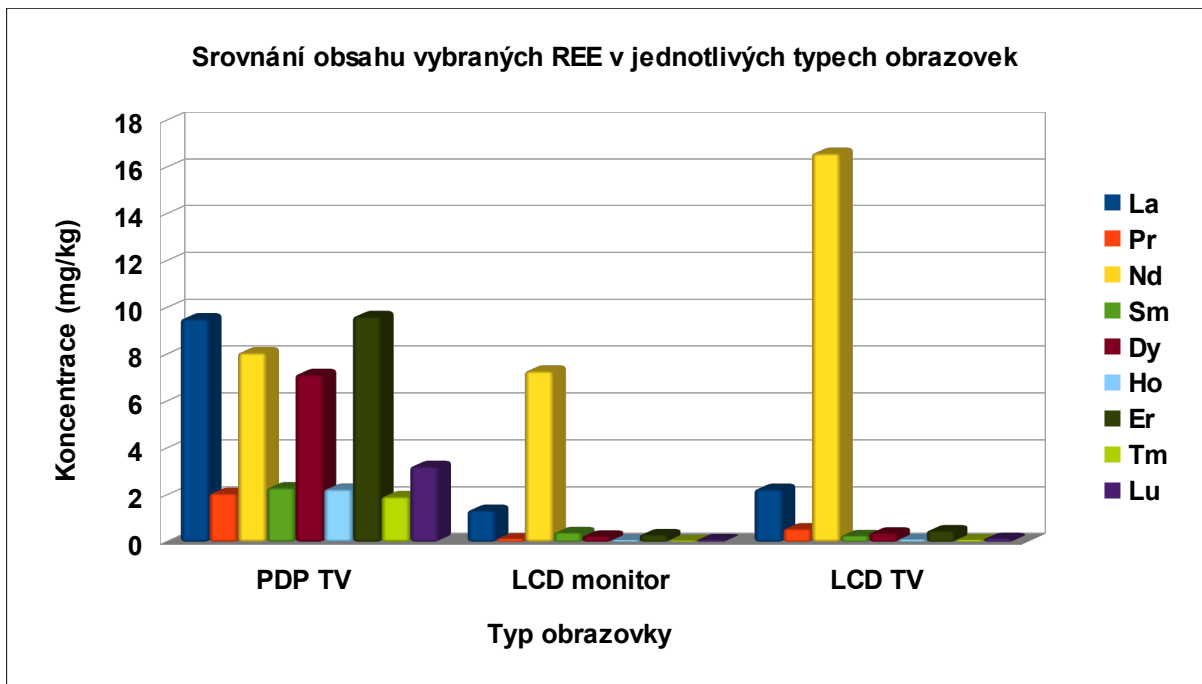
Obr. 78: Koncentrace prvků s nejvyšším zastoupením v PDP TV



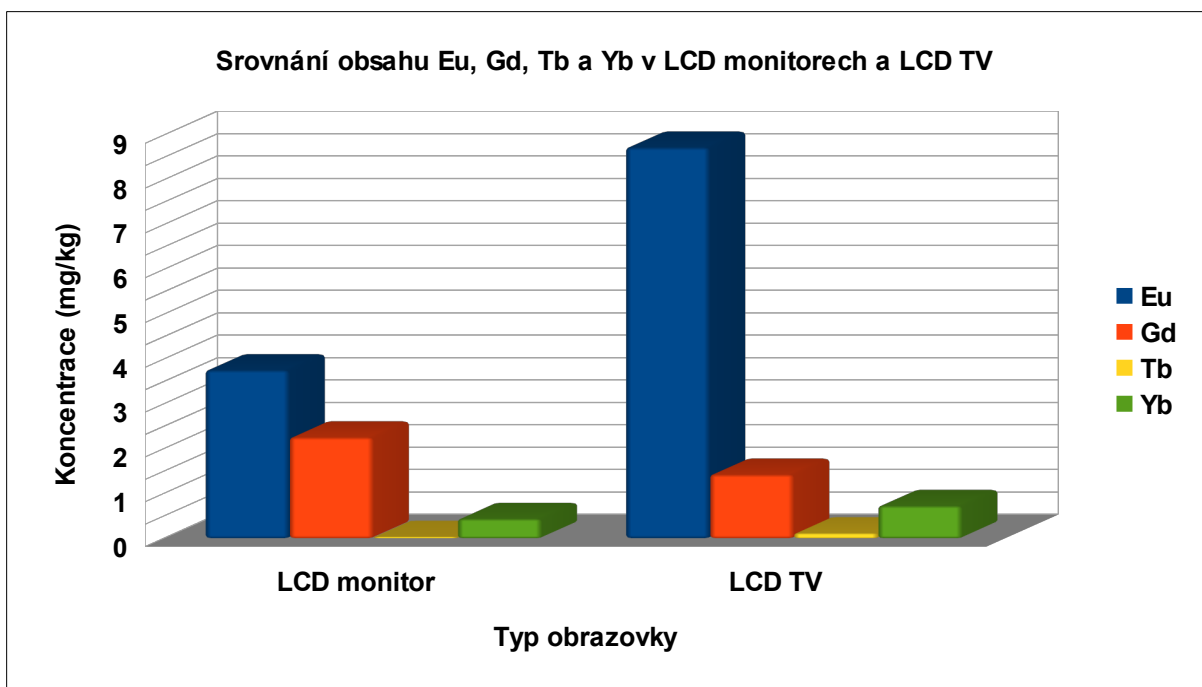
Obr. 79: Nejvyšší koncentrace vybraných REE v PDP TV



Obr. 80: Srovnání koncentrací Sc a Y v LCD monitorech a LCD TV



Obr. 81: Srovnání koncentrací ostatních REE v obrazovkách



Obr. 82: Srovnání koncentrací vybraných REE v LCD monitorech a LCD TV

Ostatní zjištěné prvky

Ze širokého spektra dalších prvků naměřených při analýze obrazovek jsou dále vyhodnoceny především prvky, které jsou obsaženy ve velkém množství nebo mohou být potenciálně rizikové při neodborném zacházení během recyklace.

Stroncium, baryum a zirkon

Podle předpokladů byly absolutně nejvyšší koncentrace naměřeny v případě Ba a Sr ve všech analyzovaných vzorcích obou vrstev PDP TV obrazovek, a to v případě Ba od 61811 mg/kg ve vzorku č. 5 B-L až do maxima 93293 mg/kg ve vzorku č. 1 A-V. V případě Sr byla u vzorku č. 2 A-V max. naměřená koncentrace 76246 mg/kg, což je oproti Ba o 17 tis. mg/kg méně, nejnižší zjištěná hodnota pak činila 50693 mg/kg a byla naměřena ve vzorku č. 5 B-L. Obdobně vysoké koncentrace, jako u vzorků PDP obrazovek, byly u těchto dvou prvků zjištěny v obou analyzovaných vrstvách také u některých vzorků počítačových LCD monitorů a LCD TV, avšak zatímco ve vzorcích PDP TV byl vyšší obsah Ba, koncentrace Sr byla naopak v průměru o 12 tis. mg/kg vyšší u LCD monitorů i LCD TV. V případě LCD monitorů byl u Ba max. rozdíl shodně mezi modely č. 4 M a č. 3 M, přičemž ve vzorku č. 4 M-V byla koncentrace 101 mg/kg a u vzorku č. 4 M-L jen 87,9 mg/kg, koncentrace ve vzorku č. 2 M-V pak byla zjištěna v tis. mg/kg. Sr bylo zjištěno ve vyšších koncentracích s max. rozdílem shodně mezi modely č. 4 M a č. 2 M, a to v rozmezí od 6386 mg/kg u vzorku č. 4 M-V do 62376 mg/kg, č. 2 M-L. V LCD TV byly pro Ba výjimkou vzorky č. 8, 10 a 11 TV-V jen ve stech mg/kg, u nějž nejnižší změřená koncentrace činila jen 97,3 mg/kg u vzorku č. 11 TV-L, v případě Sr pak vzorky č. 9 a 11 TV-V(L) obsahovaly koncentrace jen tis. mg/kg.

Pro prvek Zr, u něhož však oproti Ba a Sr dosahovaly koncentrace hodnot o několik desítek tisíc mg/kg nižších, byly nejvyšší hodnoty zjištěny, stejně jako u Ba a Sr, ve vzorcích PDP obrazovek, a to max. 28110 mg/kg u vzorku č. 4 A-V a min. 15260 mg/kg u vzorku č. 1 A-L. Ve vzorcích LCD monitorů byly koncentrace tohoto prvku výrazně nižší a pohybovaly se v rozmezí od 111 mg/kg u vzorku č. 4 M-V do 786 mg/kg u vzorku č. 5 M-V, stejně se tyto vzorky lišily i v L-vrstvě, vzorek č. 4 M-L byl výjimkou, neboť koncentrace zde nedosahovala ani 100 mg/kg. Ve vzorcích LCD TV byly koncentrace obdobné jako u LCD monitorů, hodnota v tisících mg/kg byla naměřena jen u vzorku č. 8 TV-V, a to 1297 mg/kg.

Zinek, galium, arsen

Zn vykazoval ve všech typech obrazovek vysoké koncentrace až v tisících mg/kg, avšak se značnými rozdíly mezi jednotlivými modely, např. ve V-vrstvě PDP TV byla nejnižší hodnota 47,1 mg/kg ve vzorku č. 5 A-V, nejvyšší naopak až 2457 mg/kg u vzorku č. 4 A-V. Ačkoliv nejvyšší změřená koncentrace u L-vrstvy byla nižší, průměrná koncentrace prvku byla o cca 80 mg/kg vyšší. Ze vzorků LCD monitorů byla koncentrace v tis. mg/kg naměřena pouze u obou vrstev vzorků č. 1 M a č. 5 M, a to až 3420 mg/kg, naopak u vzorku č. 4 M-L byla hodnota pod mezí detekce 1,7 mg/kg. V případě LCD TV bylo vysoké koncentrace dosaženo pouze u vzorku č. 6 TV-V(L), a to až 3679 mg/kg a č. 8 TV-L 3269 mg/kg.

Koncentrace Ga v tis. mg/kg byly zjištěny u vzorků č. 3 M-V(L), a to max. 1461 mg/kg. V ostatních vzorcích byly koncentrace ve stovkách i desítkách mg/kg. Ve vzorcích PDP TV a LCD TV se koncentrace pohybovaly jen v řádu jednotek a byly celkově velmi vyrovnané.

As byl ve všech vzorcích PDP TV u obou analyzovaných vrstev pod mezí detekce 1,6 mg/kg. Analýza vzorků z LCD monitorů prokázala tento prvek v relativně vyrovnaném rozmezí koncentrací v poměrně malém množství od 4,47 mg/kg ve vzorku č. 2 M-V do max. hodnoty 9,78 mg/kg u vzorku č. 5 M-V. V případě vzorků LCD TV byly zjištěny velmi vysoké koncentrace 538 mg/kg a 684 mg/kg ve vzorku č. 6 TV-V(L) a ještě ve vzorku č. 8 TV-L 522 mg/kg, všechny ostatní vzorky byly naopak pod mezí detekce 1,6 mg/kg.

Antimon, olovo, bismut

U těchto prvků byly rovněž zjištěny koncentrace v tisících mg/kg, s tím rozdílem, že v případě Sb u vzorků LCD monitorů a LCD TV, zatímco pro Pb a Bi pouze ve vzorcích PDP TV, u nichž byl Sb naměřen pouze v řádu max. desítek mg/kg, a to jen u vzorku č. 4 V(L) a u všech ostatních vzorků PDP TV byly koncentrace pod 1 mg/kg. LCD monitory a LCD TV obsahovaly shodně vysoké koncentrace Sb u modelů vzorků č. 1 M-V(L) a č. 5 M-V(L). U jednotlivých modelů byly značné koncentrační rozdíly od 9,37 mg/kg u vzorku č. 2 M-L do max. 4519 mg/kg u vzorků č. 5 M-L. Nejvyšší koncentrace byla naměřena u vzorků LCD TV č. 6 TV-L, a to 4719 mg/kg a u vzorku č. 8 TV-L 4547 mg/kg.

Pb bylo zjištěno ve velmi vysoké koncentraci, a to až 14822 mg/kg, u vzorku PDP TV č. 5 A-V a 13843 mg/kg u vzorku č. 5 B-L. V ostatních vzorcích tohoto typu TV byly koncentrace nižší s velkými rozdíly až o několik řádů mezi modely, nejnižší změřená hodnota činila jen 11,7 mg/kg u vzorku č. 3 B-L. V případě vzorku č. 2 B-V byla koncentrace Pb pod mezí detekce 0,550 mg/kg. Ve vzorcích LCD monitorů a LCD TV se koncentrace pohybovaly v řádu jednotek mg/kg.

Rovněž Bi byl změřen ve vysokých koncentracích v PDP TV, a to v max. 3471 mg/kg ve vzorku č. 3 A-V a 3157 mg/kg ve vzorku č. 3 A-L, v ostatních vzorcích byly v desítkách až stovkách mg/kg. Hodnoty tohoto prvku v LCD monitorech byly velice nízké, jen v max. koncentraci 1,37 mg/kg u vzorku č. 1 M-V, u vzorků č. 2 M-V(L) a č. 3 M-V(L) byly pod mezí detekce 0,100 mg/kg. Polovina vzorků LCD TV byla pod mezí detekce 0,100 mg/kg,

Železo, kobalt, hafnium

Koncentrace této trojice prvků dosáhly, obdobně jako ostatní prvky, významnějších hodnot zejména ve vzorcích PDP obrazovek. Nejvyšší zastoupení bylo zjištěno pro Fe, a to až 814 mg/kg ve vzorku č. 5 B-V, přičemž ve stovkách mg/kg bylo zjištěno v všech ostatních vzorcích tohoto typu obrazovky a stejně tak ve všech vzorcích LCD TV v koncentracích od 219 - 532 mg/kg a od 214 - 493 mg/kg. V LCD monitorech bylo naopak zjištěno ve velmi nízkých koncentracích, a to max. 49,4 mg/kg ve vzorku č. 2 M-L, vzorky obou vrstev č. 1 M, č. 3 M a č. 5 M byly pod mezí detekce 20 mg/kg.

Max. koncentrace Co byly naměřeny ve vzorcích č. 2 B-V (126 mg/kg) a č. 3 B-V (189 mg/kg). Ve vzorku č. 5 A-V byla zjištěna hodnota 370 mg/kg, v paralelním vzorku č. 5 B-V jen 36,3 mg/kg. S ohledem na ostatní vzorky v nízkých koncentracích, jedná se zřejmě o chybu měření. Žádný vzorek LCD monitorů a LCD TV nedosáhl koncentrace 0,5 mg/kg.

Koncentrace Hf se ve všech vzorcích PDP TV pohybovaly v rozsahu od 408 mg/kg u vzorku č. 1 A-L do 712 mg/kg u vzorku č. 4 A-L. Koncentrace tohoto prvku byly v LCD monitorech a LCD TV se zjištěny jen v rozsahu jednotek až max. desítek mg/kg.

Lithium, vanad, chrom, měď, kadmium

Koncentrace Cd byla nejvyšší ve vzorcích PDP TV v rozmezí 19,4 mg/kg u vzorku č. 5 A-V až 32,4 mg/kg u vzorku č. 3 A-V. Ostatní vzorky vykazovaly také koncentrace v řádu desítek mg/kg v poměrně vyrovnaných hodnotách mezi modely. Ze vzorků LCD monitorů přesáhl koncentraci 1 mg/kg pouze jediný, a to vzorek č. 5 M-V (1,22 mg/kg) a v případě LCD TV pouze vzorky č. 6 TV-V a č. 8 TV-V. Koncentrace ve stovkách mg/kg byly zjištěny u PDP TV ještě u Li ve vzorcích č. 2 L, č. 3 L a č. 4 L, a to až 323 mg/kg, V ve vzorku č. 2 A-L 226 mg/kg. V případě LCD monitorů byly u Cu vzorky V-vrstvy pod mezí detekce 1,9 mg/kg, s výjimkou vzorku č. 5 M-V (260 mg/kg) a u Cr vzorky č. 2 M-V 145 mg/kg a č. 3 M-L 119 mg/kg. Pro Cu byly u LCD TV zjištěny hodnoty 166 mg/kg u modelu č. 8 TV-V a naopak vzorky č. 6, č. 7 a č. 10 TV-V byly pod mezí detekce 1,9 mg/kg.

Tab. 21: Srovnání max. obsahu ostatních prvků v PDP a LCD obrazovkách

Typ obrazovky		PDP – TV (mg/kg)		LCD – M (mg/kg)		LCD – TV (mg/kg)	
Prvek	Mez detekce (mg/kg)	V-vrstva	L-vrstva	V-vrstva	L-vrstva	V-vrstva	L-vrstva
Li	0,45	6,57	323	3,70	3,51	2,88	3,02
Be	0,013	0,68	0,88	0,05	0,05	0,07	0,07
V	0,16	12,9	226	13,6	16,5	12,1	10,5
Cr	0,77	23,2	5,35	145	119	4,46	5,05
Mn	0,50	18,6	70,6	24,4	22,9	21,0	18,8
Fe	20,0	814	805	40,3	49,4	532	493
Co	0,10	370	0,92	0,24	0,28	0,39	0,30
Ni	1,60	5,29	19,8	9,76	7,57	4,72	47,0
Cu	1,90	12,8	5,84	260	12,6	166	15,9
Zn	1,70	2457	1999	3179	3420	3237	3679
Ga	0,09	6,74	7,26	1461	1447	10,8	11,1
As	1,60	<1,6	<1,6	9,78	9,38	538	684
Rb	0,008	75,9	86,6	0,27	0,25	0,19	0,22
Sr	1,70	76246	69545	60756	62376	68225	68500
Zr	0,25	28110	26418	786	608	1297	701
Nb	0,041	2,41	2,52	2,65	0,30	0,86	<0,041
Cd	0,005	32,4	25,4	1,22	0,89	1,24	0,74
Sb	0,01	17,1	16,1	4181	4519	13055	4719
Cs	0,006	0,65	1,12	0,04	0,01	0,12	0,04
Ba	0,85	93293	69336	52183	52578	50886	52820
Hf	0,014	686	712	21,7	17,4	36,1	19,4
Ta	0,014	0,49	0,45	0,08	0,06	0,28	0,04
Tl	0,015	0,19	0,13	<0,006	<0,006	<0,015	<0,015
Pb	0,550	14822	13843	5,13	3,95	4,79	5,86
Bi	0,100	3471	3157	1,37	1,13	0,71	1,58
Th	0,055	9,46	12,7	1,89	<0,055	3,00	<0,055
U	0,006	18,6	19,2	0,61	0,48	0,88	0,60

6.2.2 Porovnání dosažených výsledků s literaturou

Stříbro

Koncentrace Ag byly vysoké pouze ve vzorcích PDP obrazovek, a to až 2055 mg/kg u vzorku 5B-L, přičemž jednotlivé modely se obsahem tohoto prvku značně odlišovaly. Jelikož se u LCD monitorů a LCD TV obrazovek u všech vzorků obou vrstev hodnoty koncentrací pohybovaly pod detekčním limitem 0,085 mg/kg. Podle podobné práce (Pospíšilová, 2014 [118]) jsou průměrné hodnoty koncentrací v počítačových monitorech až 15,4 mg/kg a v luminoforu PDP TV až 321 mg/kg, což je o řád nižší koncentrace, než jaká byla naměřena v naší studii. Tyto typy obrazovek již z většiny plazmové obrazovky nahradily a jejichž množství bude s postupem času stále klesat, nejví se získávání tohoto prvku z vrstvičky na obrazovkovém skle, která má jen několik μm jako ekonomicky výhodné, navíc Ag se podle dostupných informací, v televizorech nachází především v plošných spojích a konektorech, které jsou dnes již recyklovány, v průměrném obsahu 0,01 - 0,1 %, přičemž je takto spotřebováno cca 3 % globálně vytěženého Ag,

Yttrium a europium

Prvek Y byl ve vzorcích PDP TV obrazovek naměřen v relativně vyrovnaných hodnotách 33,3 - 63,3 mg/kg ve V-vrstvě, nejvyšší zjištěná koncentrace tohoto prvku činila 1432 mg/kg u vzorku č. 2 A-L. V případě počítačových LCD monitorů u všech vzorků obou vrstev velmi nízké koncentrace, ale poměrně vyrovnané koncentrace, od 0,98 mg/kg u vzorku č. 4 M-L do 3,01 mg/kg u vzorku č. 5 M-V. Vzorky LCD TV vykazovaly v průměru vyšší, ale celkově rovněž nízké hodnoty koncentrací od 0,43 mg/kg u vzorku č. 11 TV-V do 4,34 mg/kg u vzorku č. 8 TV-V. Výsledky studie (Pospíšilová, 2014 [118]), uvádí v PDP TV tento prvek v koncentraci až 48500 mg/kg a v případě počítačových monitorů pak v průměrné koncentraci 167600 mg/kg, v práci (Kochmanová et al., 2011 [81]), dosahují průměrné koncentrace v luminiforech televizorů hodnoty 7620 mg/kg. Ve srovnání s literaturou jsou v případě Y data získaná touto analýzou výrazně nižší.

Obdobné výsledky byly zjištěny také v případě Eu. V našem případě patřilo oproti ostatním REE, podle předpokladů, k lanthanoidům s vyšším zastoupením, a to zejména v LCD monitorech a ještě více v LCD televizorech, ačkoliv byly jeho koncentrace jen v jednotkách mg/kg. Ve vzorcích luminoforů PDP TV bylo zjištěno až v koncentraci 138 mg/kg u vzorku č. 3 B-L a koncentrace tohoto prvku patřily celkově k nejvyrovnanějším.

V práci (Pospíšilová, 2014 [118]), byly nejvyšší průměrné koncentrace Eu v luminoforech barevných televizorů, a to 13808 mg/kg, v luminoforech počítačových monitorů v rozmezí 6680 - 13600 mg/kg a v luminoforu PDP televizoru 4510 mg/kg. Ve srovnání s naší provedenou analýzou se jedná o významné rozdíly v koncentracích.

Gadolinium a terbium

Z výsledků naší analýzy je zřejmé, že v případě těchto dvou prvků byly nejvyšší koncentrace zaznamenány v luminoforech PDP obrazovek, a to konkrétně u Gd ve vzorku č. 3 B-L 487 mg/kg, což je ještě o cca 350 mg/kg vyšší koncentrace oproti Eu, mezi jednotlivými modely TV byl však značný rozdíl. LCD monitory obsahovaly u obou vrstev téměř shodné koncentrace v rozmezí od 0,11 mg/kg do 2,26 mg/kg, u vzorků LCD TV byla naměřena koncentrace přes 1 mg/kg pouze u vzorků č. 9 TV-V(L), přesto však Gd patřilo v případě LCD monitorů i LCD TV patřilo mezi čtyři nejvíce zastoupené lanthanoidy. Výsledky studie (Pospíšilová, 2014 [118]) vykazují pro Gd průměrné koncentrace ve vzorcích PDP obrazovek 23800 mg/kg, což je v porovnání s naší analýzou o dva řády vyšší hodnota, ve vzorcích luminoforů počítačových monitorů jsou pak koncentrace nízké v rozmezí 0,40 - 3,78 mg/kg a v případě barevných TV obrazovek pak v rozmezí 0,50 - 13,3 mg/kg, což jsou koncentrace v obou typech obrazovek velmi podobné hodnotám naměřeným v této práci.

Pro prvek Tb byly nejvyšší koncentrace až 84,9 mg/kg u vzorku č. 4 B-L, naměřeny v luminoforech PDP TV, naopak nejnižší, ale velmi vyrovnané v rozmezí 0,02 - 0,04 mg/kg v obou vrstvách, byly zjištěny ve vzorcích LCD monitorů a obdobné koncentrace byly zjištěny u všech ostatních vzorků LCD TV, s výjimkou vzorku č. 11 TV-V(L), který byl pod mezí detekce 0,017 mg/kg a vzorku č. 6 TV-V o koncentraci 0,12 mg/kg. V porovnání s výsledky studie (Pospíšilová, 2014 [118]), z níž vyplývá průměrná koncentrace v PDP obrazovkách 0,70 mg/kg, byla v našem případě koncentrace prvku až o dva řády vyšší, naopak koncentrace v luminoforech PC monitorů a barevných TV se pohybovaly v rozmezí 2,92 - 24,0 mg/kg a 2,74 - 14,5 mg/kg, což je až o tři řády více oproti našim výsledkům.

Cer a ytterbium

Pro Ce byla v porovnání jednotlivých typů obrazovek naměřena nejvyšší koncentrace téměř ve stejném rozmezí až do 33,2 mg/kg u PDP TV. Hodnoty u LCD monitorů přesahovaly lehce přes 1 mg/kg, přičemž vzorek č. 3 M-V byl dokonce pod mezí detekce 0,071 mg/kg a žádný vzorek LCD TV hodnotu 1 mg/kg nepřesáhl. Porovnáním s prací (Pospíšilová, 2014 [118]), byla zjištěna pro tento prvek v naší práci koncentrace u PDP obrazovek cca o 30 mg/kg

vyšší, značný rozdíl byl rovněž u počítačových monitorů, u nichž byla naopak v našem případě zjištěna max. koncentrace o cca 377 mg/kg nižší. Koncentrace v LCD obrazovkách byla v našem případě ze všech analyzovaných typů nejnižší pod 1 mg/kg, v porovnávané studii se naopak pohybovala u barevných televizorů v průměrné koncentraci 43,5 mg/kg.

Ytterbium ve vzorcích PDP obrazovek patřilo mezi nejvíce zastoupené lanthanoidy, přičemž vyšší koncentrace byla zjištěna u luminoforové vrstvy, a to 21,3 mg/kg. Nejnižší koncentrace u vzorků LCD monitorů nepřesáhly hodnotu 0,5 mg/kg, o málo vyšší hodnota byla zjištěna u vzorku LCD TV č. 8 TV-V, a to 0,73 mg/kg. Podle práce (Pospíšilová, 2014 [118]) je zřejmé, že v případě tohoto prvku vykazuje ve vzorku PDP obrazovky průměrnou koncentraci až 221 mg/kg, což odpovídá cca desetinásobku námi zjištěné hodnoty a u vzorku PC monitorů se hodnoty, z nichž některé byly i pod mezí detekce, pohybovaly v rozmezí 0,58 - 1,00 mg/kg a u barevných TV obrazovek byly naměřeny hodnoty 0,32 - 3,47 mg/kg. Koncentrace Yb jsou tedy v porovnávané práci vyšší, zároveň však odpovídají pořadí koncentrací u jednotlivých typů obrazovek v naší práci.

Erbium, lanthan, neodym a dysprosium

Koncentrace Er patřily u vzorků PDP TV k vyrovnaným a nejvyšším v obou vrstvách z této čtveřice, nepřesáhly však hodnotu 10 mg/kg a žádný vzorek LCD monitorů a LCD TV nepřesáhl koncentraci 0,5 mg/kg, přičemž nejnižší změřená hodnota byla 0,05 mg/kg LCD TV č. 11. Podle práce (Pospíšilová, 2014 [118]) je zřejmé, že v případě tohoto prvku vykazuje ve vzorku PDP obrazovky průměrnou koncentraci 0,77 mg/kg, což je cca desetkrát nižší hodnota, než v našem případě. U vzorků PC monitorů se hodnoty pohybovaly v rozmezí 0,74 - 2,47 mg/kg a u barevných TV obrazovek byly naměřeny hodnoty 0,30 - 2,63 mg/kg. Koncentrace Er jsou tedy v porovnávané práci u monitorů a barevných TV oproti našemu měření vyšší.

Hodnoty naměřené pro La byly v případě PDP TV téměř naprosto shodné, žádný vzorek nepřesáhl 10 mg/kg a pohybovaly se v rozmezí 3,60 - 9,53 mg/kg. U vzorků LCD TV byly hodnoty mezi V a L-vrstvou téměř shodné a pohybovaly se od 0,18 mg/kg do 2,25 mg/kg mezi vzorky modelů č. 11 a č. 9. Koncentrace u LCD monitorů byly obdobné, od 0,48 mg/kg do 1,31 mg/kg u L-vrstvy. Porovnáním s prací (Pospíšilová, 2014 [118]), bylo zjištěno, že pro tento prvek jsou naše koncentrace u PDP obrazovek až o cca 8,4 mg/kg vyšší, stejně tak vyšší rozdíl byl rovněž u počítačových monitorů, u nichž byla max. koncentrace v porovnávané práci 21,3 mg/kg. Koncentrace v LCD obrazovkách byla v našem případě nižší, v porovnávané studii se pohybovala u barevných televizorů v průměru 17,2 mg/kg.

Naše analyzované vzorky PDP TV obsahovaly oproti porovnávané práci Nd ve vyšších a vyrovnaných koncentracích v obou vrstvách vrstvách přičemž však nedosáhly 10 mg/kg. Nejvyšší byla naměřena u vzorku LCD TV č. 6 TV-V, a to 16,6 mg/kg, který byl výjimkou, ostatní vzorky nedosáhly ani 1 mg/kg, stejně jako u LCD monitorů č. 1 - 5 M-L. Ve velmi podobných hodnotách od 0,23 mg/kg do 15,7 mg/kg, se pohybovaly koncentrace u barevných TV v porovnávané práci, u PC monitorů byly naměřeny vyšší koncentrace 0,81 - 5,27 mg/kg.

Koncentrace 10 mg/kg nedosahovaly ani vzorky PDP obrazovek pro Dy, které ve vzorcích LCD monitorů ani LCD TV bylo zjištěno v koncentracích pod 0,5 mg/kg a nejnižší hodnota byla u vzorku LCD TV č. 11 TV-V, a to pouze 0,05 mg/kg. Podle výsledků práce (Pospíšilová, 2014 [118]) byly koncentrace v PDP televizoru je v průměru jen 0,77 mg/kg, což je cca desetkrát nižší hodnota, než v našem případě. U vzorků PC monitorů byla průměrná koncentrace 1,45 mg/kg, tedy cca o 1 mg/kg vyšší a u barevných TV obrazovek byla naměřena nejnižší průměrná koncentrace 0,98 mg/kg, což jen jen o málo vyšší koncentrace oproti našim výsledkům.

Lutecium, samarium, holmium, praseodym a thulium

Pro tuto skupinu lanthanoidů je společné, že žádný z nich v žádném vzorku LCD monitorů ani LCD TV nepřesáhl hodnotu koncentrace 1 mg/kg a byly naměřeny v až setinových, ale poměrně vyrovnaných hodnotách. Zároveň žádný ze vzorků PDP obrazovek, v nichž se tyto prvky vyskytovaly v max. množství 4,14 mg/kg u vzorku č. 4 B-L v případě Lu, nepřesáhl hodnotu 5 mg/kg. Ve vzorcích PDP TV bylo naměřeno Sm v max. 2,31 mg/kg u vzorku č. 4 A-V, Ho od 1,05 mg/kg do max. 2,25 mg/kg, Pr ve velmi nízkých koncentracích, které v maximu jen lehce přesahovaly 2 mg/kg a Tm, u nějž vzorky všechny typů obrazovek vykazovaly jedny z nejvyrovnanějších koncentrací, přičemž nejvyšší byla naměřena a u vzorku č. 2 A-V, a to 1,93 mg/kg. Nejnižší naměřená hodnota koncentrace u Sm činila pouhých 0,03 mg/kg u vzorku č. 11 TV-V LCD TV. Jen v setinách mg/kg byly zjištěny shodně jak u LCD monitorů i LCD TV koncentrace Tm, nejnižší činila jen 0,02 mg/kg. U Ho, Pr a Tm byl vzorek modelu č. 11 TV-V(L) pod mezí detekce.

Výsledky studie (Pospíšilová, 2014 [118]) vykazují pro PDP obrazovky stejné pořadí koncentrací, v případě Lu také téměř shodnou hodnotu, a to Lu 4,46 mg/kg. Pro Sm pak byla hodnota nižší (0,39 mg/kg), stejně tak u Ho a Pr, u obou prvků 0,23 mg/kg. Naopak u Tm byla oproti naší práci zjištěna vyšší hodnota 1,17 mg/kg.

V případě barevných TV obrazovek a PC monitorů byly v porovnání s naší prací velmi vysoké koncentrace zjištěny u Sm a dosahují 0,51 - 427 mg/kg a 298 - 797 mg/kg, o málo vyšší, než v našem případě, byly i koncentrace Pr (0,10 - 2,18 mg/kg a 0,26 - 4,10 mg/kg), Ho 0,11 - 0,63 mg/kg a Lu 0,11 - 0,32 mg/kg. Nejvýraznější rozdíl byl u Tm (až 6,14 mg/kg), které bylo podle našich výsledků nejméně zastoupené.

Baryum

Podle předpokladů byly u tohoto prvku naměřeny nejvyšší koncentrace ve všech analyzovaných vzorcích obou vrstev PDP TV obrazovek až do maxima 93293 mg/kg ve vzorku č. 1 A-V. Obdobně vysoké koncentrace byly zjištěny u některých vzorků počítačových LCD monitorů, u nichž min. koncentrace byla 87,9 mg/kg a LCD TV, u kterého nejnižší změřená koncentrace činila jen 97,3 mg/kg u vzorku č. 11 TV-L. V práci (Pospíšilová, 2014 [118]) jsou průměrné koncentrace v luminoforech všech typů analyzovaných obrazovek vysoké, a to nejvyšších hodnot v PDP televizorech až 16200 mg/kg, ve vzorcích z PC monitorů 8240 mg/kg a nejnižší průměrná koncentrace 3920 mg/kg u barevných TV. Celkově však byly v našem případě zjištěny až o několik desítek tisíc mg/kg vyšší hodnoty.

Kadmium

Nejvyšší koncentrace byla ve vzorcích PDP TV až 32,4 mg/kg u vzorku č. 3 A-V. Ze vzorků LCD monitorů přesáhl koncentraci 1 mg/kg pouze vzorek č. 5 M-V (1,22 mg/kg) a v případě LCD TV pouze vzorky č. 6 TV-V a č. 8 TV-V. Ve studii (Pospíšilová, 2014 [118]) byla v luminoforu PDP televizoru naměřena koncentrace jen 18,5 mg/kg, což je oproti naší analýze cca o polovinu nižší hodnota. V luminoforech PC monitorů byla nejnižší průměrná koncentrace 123 mg/kg a v barevném TV 3551 mg/kg, což jsou oproti naší práci velmi výrazné rozdíly. Ve studii (Kochmanová et al., 2011 [81]) byly v luminoforu z PDP televizoru a barevných TV podobné koncentrace, jako v práci (Pospíšilová, 2014 [118]).

Olovo

Pb bylo ve velmi vysoké koncentraci až 14822 mg/kg zjištěno u vzorku PDP TV č. 5 A-V a 13843 mg/kg u vzorku č. 5 B-L. Nejnižší změřená hodnota činila jen 11,7 mg/kg u vzorku č. 3 B-L, u vzorku č. 2 B-V byla koncentrace pod mezí detekce 0,550 mg/kg a ve vzorcích LCD monitorů a LCD TV se koncentrace pohybovaly v řádu jednotek mg/kg. V porovnávané práci (Pospíšilová, 2014 [118]) byly ve vzorku luminoforu PDP televizoru naměřena koncentrace Pb 261000 mg/kg, což je ještě o řád vyšší hodnota.

Rovněž v luminoforech PC monitorů a barevných TV byly koncentrace až o několik desítek tisíc mg/kg vyšší. Ve studii (Kochmanová et al., 2011 [81]) byla u PC monitorů naměřena hodnota 90080 mg/kg, průměrné koncentrace v luminoforech z PDP televizorů pak jen 1470 mg/kg, což jsou oproti našim hodnotám extrémní koncentrace.

Kobalt

Nejvyšší koncentrace byla naměřena v PDP TV ve vzorku č. 5 A-V až 370 mg/kg, v paralelním vzorku č. 5 B-V jen 36,3 mg/kg. S ohledem na ostatní vzorky v nízkých koncentracích, jedná se zřejmě o chybu měření. Žádný vzorek LCD monitorů a LCD TV nedosáhl koncentrace 0,5 mg/kg. Ve srovnání s prací (Pospíšilová, 2014 [118]), kde jsou uvedeny v luminoforu PDP televizoru koncentrace 0,88 mg/kg, tedy nižší a naopak v případě barevných TV a PC monitorů byly naměřeny průměrné koncentrace 721 mg/kg a 850 mg/kg, tedy o stovky mg/kg vyšší.

Zinek

Tento prvek vykazoval ve všech typech obrazovek vysoké koncentrace až v tisících mg/kg, avšak se značnými rozdíly mezi jednotlivými modely. V PDP TV byla nejvyšší hodnota až 2457 mg/kg u vzorku č. 4 A-V. Ze vzorků LCD monitorů byla koncentrace v tis. mg/kg naměřena pouze u vzorků č. 1 M a č. 5 M, a to až 3420 mg/kg, naopak u vzorku č. 4 M-L byla hodnota pod mezí detekce 1,7 mg/kg. V případě LCD TV bylo dosaženo u vzorku č. 6 TV-V(L), a to až 3679 mg/kg a č. 8 TV-L 3269 mg/kg. Studie (Pospíšilová, 2014 [118]) uvádí průměrné koncentrace Zn ve všech typech TV hodnot statisíců mg/kg, nejvyšší u PC monitorů až 294400 mg/kg, u barevných TV až 326700 mg/kg, nejméně pak v luminoforu PDP televizoru, 40100 mg/kg, což jsou ještě o dva řády vyšší hodnoty, než v našem případě. Oproti studii (Pospíšilová, 2014 [118]), práce (Kochmanová et al., 2011 [81]) uvádí hodnoty cca poloviční 155000 mg/kg, průměrné koncentrace v luminoforech z PDP televizorů se však shodují.

Antimon

Tento prvek byl zjištěn až v tisících mg/kg u vzorků LCD monitorů a LCD TV, ve vzorcích PDP TV, byl naměřen pouze v řádu max. desítek mg/kg, a to jen u vzorku č. 4 V(L) a u všech ostatních byly koncentrace pod 1 mg/kg. U jednotlivých modelů byly značné koncentrační rozdíly od 9,37 mg/kg u vzorku č. 2 M-L do max. 4519 mg/kg u vzorků č. 5 M-L. Nejvyšší koncentrace byla naměřena u vzorků LCD TV č. 6 TV-L, a to 4719 mg/kg a u vzorku č. 8 TV-L 4547 mg/kg.

V porovnávané práci (Pospíšilová, 2014 [118]) byly ve vzorku luminoforu PDP televizoru naměřena koncentrace pod detekčním limitem, což zhruba odpovídá našemu zjištění velmi nízkých koncentrací. Oproti této práci však koncentrace srovnávané studie jsou u PC monitorů a barevných TV o řád nižší, a to 424 mg/kg a 162 mg/kg.

6.2.3 Celková výtěžnost prvků vzácných zemin

Všechny odebrané vzorky byly zpracovány podle postupu popsaného v podkapitolách 5.1 Odběr a příprava vzorků, 5.2 Analýza vzorků a oddíle 5.2.1 Rozklad vzorků a postupně byly ICP-MS měřeny koncentrace jednotlivých prvků. Data získaná touto analýzou byla porovnána s výše uvedenými studiemi, zabývajícími se tématem prvkového složení zobrazovacích zařízení, a to luminoforů obrazovek, pocházejících z barevných CRT TV vyrobených v letech 1989 - 2004 (z roku 2004 byl jediný plochý) a PC monitorů vyrobených v letech 1980 - 2004 (z nichž 2 modely pocházející z roku 2000 byly ploché) a také plazmového televizoru z roku 2010.

Na základě námi provedené analýzy lze konstatovat, že u PDP obrazovek jsou oproti LCD monitorům a LCD televizorům, max. koncentrace všech zjištěných prvků vzácných zemin (REE) a Ag několikanásobně vyšší, což je způsobeno odlišností technologie plazmové obrazovky, které jsou zároveň starším typem plochých zobrazovacích zařízení. Podle předpokladů na základě prostudované literatury PDP obrazovky Ag a Y v tisících mg/kg, dále ve stovkách mg/kg Gd, Eu a Tb. Prvky Ce, Yb, Sc byly zjištěny jen v desítkách mg/kg a všechny zbylé lanthanoidy byly naměřeny v max. koncentracích jen v jednotkách mg/kg v tomto pořadí: Er, La, Nd, Dy, Lu, Sm, Ho, Pr a Tm. Naopak nejnižší koncentrace většiny REE (s výjimkou Ce a Gd) byly naměřeny ve vzorcích počítačových LCD monitorů. Ag bylo ve všech vzorcích LCD monitorů (spolu s Sc) a LCD TV pod mezí detekce. Společná pro LCD monitory a LCD TV byla koncentrace prvků Nd, Eu, Y, Gd, La, Ce, pohybující se ve velmi podobném rozmezí a téměř stejném pořadí podle klesající koncentrace s výjimkou Gd a La, jejichž pořadí bylo u LCD TV obrácené. Oproti vysokým koncentracím v PDP obrazovkách byly naopak koncentrace většiny prvků Ce, Sc, Yb, Er, Sm, Dy, Pr, Lu, Ho, Tm, Tb v LCD monitorech a LCD TV pod 1 mg/kg

Hypotéza klesající materiálové náročnosti v závislosti na roku výroby analyzovaných zobrazovacích zařízení byla potvrzena srovnáním modelů LCD monitorů č. 1 a č. 2 a modelů LCD TV č. 8 a č. 10, u nichž se podařilo z výrobního štítku odečíst rok výroby. V případě LCD monitorů byl porovnán model č. 2, vyrobený roku 2004 a model č. 1, vyrobený roku 2006.

Z celkového množství 34 vzorků s REE (z nichž 5 bylo pod mezí detekce či stejných hodnot), obsahovalo ze zbylých 29 vzorků vyšší koncentrace REE 19 vzorků, a to u modelu č. 2. Obdobně i pro koncentrace ostatních zjištěných prvků, bylo z celkem 54 vzorků (z nichž 9 bylo pod mezí detekce či stejných hodnot) ze zbylých 45 vzorků o vyšší koncentraci 24 vzorků, taktéž u modelu č. 2. Stejně srovnání bylo provedeno i pro modely LCD TV č. 8, vyrobený roku 2008 a model č. 10, vyrobený roku 2010. Z celkového množství 34 vzorků s REE (z nichž 5 bylo pod mezí detekce či stejných hodnot), obsahovalo ze zbylých 29 vzorků vyšší koncentrace REE 20 vzorků, a to u modelu č. 8. Obdobně i pro koncentrace ostatních zjištěných prvků, bylo z celkem 54 vzorků (z nichž 9 bylo pod mezí detekce či stejných hodnot) ze zbylých 45 vzorků o vyšší koncentraci 25 vzorků, taktéž u modelu č. 8. Lze tedy říci, že s vývojem modernějších zařízení klesá materiálová spotřeba na jeden výrobek, nicméně celkově se výroba elektroniky zvyšuje, čímž se logicky zvyšuje i množství spotřebovávaných prvků.

Z hlediska ekonomičnosti by bylo možné uvažovat o recyklaci Ag z obrazovek jen v případě PDP obrazovek, v nichž bylo naměřeno v koncentraci tisíců mg/kg. PDP obrazovky jsou však velmi rychle nahrazovány LCD obrazovkami a jejich množství bude s postupem času stále klesat, navíc se nachází především v plošných spojích a konektorech, které jsou dnes již recyklovány, v průměrném obsahu 0,01 - 0,1 %, přičemž je takto spotřebovááno jen cca 3 % globálně vytěženého Ag.

Podle předpokladů na základě prostudované literatury naše studie potvrdila největší možný význam recyklace Ag a sloučenin Eu, Y, Gd a Tb, které byly naměřeny v PDP obrazovkách v tisících mg/kg a stovkách mg/kg a přesto, že toto množství není nijak vysoké, z důvodu současné výše cen těchto prvků a jejich pravděpodobného dalšího nárůstu a také z důvodu nákladné těžby zatěžující životní prostředí, by bylo vhodné i o jejich recyklaci uvažovat. Např. pro Y je podle literatury možná návratnost prvku recyklací luminoforu až cca 98 %. Podle zjištěných údajů TV obrazovka s uhlopříčkou do 63 cm může obsahovat cca 10 - 15 g luminoforů, což by v našem případě znamenalo, že při průměrné hmotnosti námi analyzovaných PDP televizorů 30 kg s průměrným obsahem 10 g luminoforu, pro Ag, u kterého byla naměřena max. koncentrace 2055 mg/kg znamenalo, že průměrný obsah prvku v 1 tuně recyklovaných přístrojů by činil 678 mg/t. V případě ostatních uvažovaných prvků by se pak množství v 1 tuně obrazovek rovnalo pro Y 473 mg/t, pro Gd 160 mg/t a pro Eu pouhých 46 mg/t.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá prvkovou analýzou vzorků obrazovkových skel plazmových (PDP) televizorů, počítačových LCD monitorů a LCD televizorů s tenkými vrstvičkami obsahujícími široké spektrum prvků, a to jak obecných, tak drahých kovů a především prvků vzácných zemin, tvořících podstatu luminoforů. Analýza byla provedena na hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), který je podrobně popsán v rešerní části diplomové práce, kde jsou mimo jiné uvedeny podstatné informace o technologiích analyzovaných zobrazovacích zařízení a prvcích vzácných zemin (REE), jejichž zastoupení a zpětná výtěžnost jsou hlavním důvodem pro zpracování této práce.

V experimentální části bylo odebráno, zpracováno a analyzováno celkem 64 vzorků skla ze všech výše jmenovaných skupin zobrazovacích zařízení, označených pracovními názvy V-vrstva a L-vrstva, v paralelách A a B, přičemž 20 vzorků skel od 5 plazmových (PDP) televizorů (10 od V-vrstvy a 10 od L-vrstvy), 20 vzorků od 5 počítačových LCD monitorů (10 V-vrstva a 10 L-vrstva) a 24 vzorků od 6 LCD televizorů (12 V-vrstva a 12 L-vrstva).

Pomocí ICP-MS bylo analyzováno prvkové složení a stanoveny koncentrace jednotlivých prvků v obou vrstvách, přičemž cílem analýzy bylo určit nejdůležitější prvky luminoforů a porovnat jejich koncentrace pro jednotlivé typy zobrazovacích zařízení za účelem zjištění efektivnosti zpětného získání cenných prvků. Získaná data byla porovnána se studiem prvkového složení luminoforů obrazovek vyrobených v letech 1989 - 2004 a PC monitorů vyrobených v letech 1980 - 2004 a také plazmového televizoru z roku 2010.

Analýzou byly u PDP obrazovek oproti LCD monitorům a LCD televizorům koncentrace zjištěných REE a Ag několikanásobně vyšší, a to až v tisících mg/kg, dále ve stovkách mg/kg Gd, Eu a Tb. Prvky Ce, Yb, Sc byly zjištěny jen v desítkách mg/kg a všechny ostatní jen v jednotkách mg/kg. Nejnižší koncentrace většiny REE byly naměřeny ve vzorcích počítačových LCD monitorů a Ag bylo v LCD monitorech a LCD TV pod mezí detekce. Oproti PDP obrazovkám byly naopak koncentrace většiny REE v LCD monitorech a LCD TV pod 1 mg/kg. Hypotéza klesající materiálové náročnosti v závislosti na roku výroby analyzovaných zařízení byla potvrzena srovnáním modelů LCD monitorů a LCD TV u nichž se podařilo z výrobního štítku odečíst rok výroby a lze říci, že s vývojem modernějších zařízení klesá materiálová spotřeba na jeden výrobek, výroba elektroniky se ale zvyšuje. Z hlediska ekonomičnosti je možné uvažovat o recyklaci Ag z obrazovek jen v případě PDP obrazovek. Bylo zjištěno, že průměrný obsah v 1 tuně recyklovaných přístrojů by např. pro Ag činil 678 mg/t, v případě Y 473 mg/t a Eu pouhých 46 mg/t.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AAS - Atomová Absorpční Spektrometrie

ABS - Anti-lock Brake System

ADS - Address/Display Separated

ALiS - Alternate Lighting of Surfaces

AMLCD - Active Matrix Liquid Crystal Display

AMOLED - Active Matrix Organic Light Emmiting Diode

ASV - Advanced Super View

B - Belgie

BAT - Best Available Technologies

CCFL - Cold Cathode Fluorescent Lamp

CD - Compact Disc

CD-ROM - Compact Disc - Read Only Memory

CIP - Carbon In Pulp

COB - Chip On Board

CRT - Cathode Ray Tube

CSIRO - Cooperative Research Centre for Landscape Environments

CZ, ČR - Česká republika

DEHPA - dietylster kyseliny hydrogenfosforečné

DMA - dimethylaminem

DMAC - dimethylacetamid

DMSO - dimethylsulfoxid

DSM - Dynamic Scattering Mode

DVD - Digital Versatile Disc

EBD - Electronic Brakeforce Distribution

EERA - European Electronics Recyclers Association

ESA - elektrostatický analyzátor

ESPCI - École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris

EU - Evropská unie

FOLED - Flexible Organic Light Emitting Device

GPS - Global Positioning System

H - Maďarsko

HDP - hrubý domácí produkt

H-IPS - Horizontal In Plane Switching

HMPA - hexamethylfosfoamid

HPLC - High Performance Liquid Chromatography

HREE - Heavy Earth Elements
IBM - International Business Machines
ICP - Inductively Coupled Plasma
ICP-MS - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IPS - In Plane Switching
IR - Infra Red
IT - informační technologie
ITO - Indium Tin Oxide
LCD - Liquid Crystal Display
LED - Light Emitting Diode
LEP - Light Emitting Polymer
LGÚ PŘF UK - Laboratoře geologických ústavů PŘF UK
LREE - Light Rare Earth Elements
MAL - Malajsie
MBBA - N-(p-methoxybenzyliden)-p-n-butylanilin
Molycorp - Molybden Corporation of America
MVA - Multi-domain Vertical Alignment
MŽP - ministerstvo životního prostředí
NHK STRL - Nippon Hosokyo Science & Technology Research Laboratories
NiMH - Nickel Metal Hydride
NL - Nizozemsko
NO - nebezpečný odpad
OEEZ - Odpadní elektrická a elektronická zařízení
OLED - Organic Light Emitting Diode
OPPI - Operační program podnikání a inovace
OSN - Organizace spojených národů
PALCD - Plasma Addressed Liquid Crystal Display
PC - Personal Computer
PCB - polychlorované bifenoly
PCM - Pulse Code Modulation
PDA - Personal Digital Assistant
PDP - Plasma Display Panel
PHOLED - Phosphorescent Organic Light Emitting Device
PL - Polsko
PLATO - Programmed Logic for Automatic Teaching Operations
PLS - Plane line switching
PMLCD - Passive Matrix Liquid Crystal Display

PMOLED - Passive Matrix Organic Light Emmiting Diode
ppb - parts per bilion, ppm - parts milion, ppt - parts per trilion
PRC - People's Republic of China
PřF UK - Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy
PTFE - polytetrafluorethylen
PVA - Patterned Vertical Alignment
PVDF - polyvinylfluorid
QD-OLED - Quantum Dot OLED
Q-MS - Quadrapole Mass Spectrometry
RC - Taiwan
RCA - Radio Corporation of America Laboratories
REE - Rare Earth Elements
RGB - Red, Green, Blue
RI - Indonésie
RoHS - Restriction of Hazardous Substances
RSD - relativní směrodatná odchylka
RTG - rentgen
SF-MS - Sector Field Maas Spectrometry
S-IPS - Super - In Plane Switching
SMT - Surface Mounting Technolog
SOFC - Solid Oxide Fuel Cells
SOLED - Stacked Organic Light Emitting Device
S-PVA - Super Patterned Vertical Alignment
STN - Super Twisted Nematic
s-WEEE - small - Waste Electrical and Electronics Equipment
TBP - tributylesteru kyseliny fosforečné
TFT - Thin Film Transistor
TN twisted nematic
TOF - Time Of Flight
TOLED - Transparent Organic Light Emitting Device
TV - televizor
USA - United States of America
USB - Universal Serial Bus
USD - americký dolar
USGS - United States Geological Survey
UV - Ultraviolet
WEEE - Waste Electrical and Electronics Equipment

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Barevné body (RGB subpixely) tvořící pixel plazmové obrazovky	19
Obr. 2: Schéma stavby plazmové obrazovky	19
Obr. 3: Srovnání klasické PDP technologie a AliS	21
Obr. 4: Ho_2O_3 – vlevo pod přirozeným světlem, vpravo osvětlení CCFL trubicí	23
Obr. 5: Podsvícení 42" LCD TV 18 paralelními CCFL trubicemi	24
Obr. 6: Tekuté krystaly v cholesterické fázi	25
Obr. 7: Sestava LCD - vlevo bez napětí, vpravo s napětím	29
Obr. 8: Schéma stavby LCD obrazovky	30
Obr. 9: Schéma obrazovky s TN technologií	32
Obr. 10: Vnitřní struktura LED diody	34
Obr. 11: Schéma stavby OLED diody	37
Obr. 12: Plošný spoj	39
Obr. 13: Oxidy lanthanoidů	44
Obr. 14: Monazitový písek	46
Obr. 15: Minerál monazit	46
Obr. 16: Krystalová struktura bastnäsitu-(Ce):C: černá, F: zelená, Ce: bílá, O: červená	47
Obr. 17: Minerál bastnäsit	47
Obr. 18: Minerál xenotim	48
Obr. 19: Čisté prvky skupiny lanthanoidů	51
Obr. 20: Lanthanoidová kontrakce	51
Obr. 21: Kovové scandium	52
Obr. 22: Kovové yttrium	53
Obr. 23: Graf globální produkce oxidů REE v tis. tun v letech 1950 - 2006	55
Obr. 24: Síran neodymitý	58
Obr. 25: Chlorid erbitý	58
Obr. 26: Neodymové magnety	60
Obr. 27: Katoda z hexaboridu lanthanu (LaB_6)	60
Obr. 28: Desky plošných spojů	62
Obr. 29: Graf průměrného složení WEEE	63
Obr. 30: Cena prvků vzácných zemi v USD/kg, 2011	65
Obr. 31: Skelná drť	67
Obr. 32: Drť hliníku	67
Obr. 33: Drť železa	67
Obr. 34: Plastová drť	67
Obr. 35: Schéma technologie ICP-MS	74

Obr. 36: Koncentrický zmlžovač	75
Obr. 37: Schéma koncentrického zmlžovače s cyklonickou mlžnou komorou	75
Obr. 38: Schéma úhlového zmlžovače	75
Obr. 39: Scottova mlžná komora	76
Obr. 40: Schéma Scottovy mlžné komory	76
Obr. 41: Schéma interface	77
Obr. 42: Konusy pro odběr iontů	77
Obr. 43: Iontová čočka	78
Obr. 44: Schéma systému iontové optiky	78
Obr. 45: Topografie výboje ICP	79
Obr. 46: Schéma plazmové hlavice	80
Obr. 47: Plazmová hlavice	80
Obr. 48: Pohyb iontů kvadrupólem	81
Obr. 49: Kvadrupolový analyzátor	82
Obr. 50: Iontový detektor	83
Obr. 51: CCFL trubice z LCD obrazovek	87
Obr. 52: Odsávání a filtrace prachovu	88
Obr. 53: Separátor organických podílů	88
Obr. 54: Modul drcení	89
Obr. 55: Magnetická separace	89
Obr. 56: Elektrodynamický separátor	89
Obr. 57: Vibrační třídič	89
Obr. 58: Schéma technologického procesu recyklace obrazovek	90
Obr. 59: Graf produktů recyklace obrazovek v %	91
Obr. 60: Označení elektrozařízení pro účely zpětného odběru WEEE	96
Obr. 61: Zpětný odběr obrazovek	102
Obr. 62: Demontáž obrazovky	102
Obr. 63: LCD PC monitor Samsung 710N	102
Obr. 64: LCD TV Samsung LE26D450	102
Obr. 65: LED TV Panasonic TX-42AS600E	102
Obr. 66: Řazení jednotlivých vrstev obrazovky	103
Obr. 67: Uložení odebraných vzorků	104
Obr. 68: Označené vzorky skel	104
Obr. 69: Hrubě nadrcený vzorek skla s luminofory	104
Obr. 70: Kulový korundový mlýn	105
Obr. 71: Vzorek skla v přebytku ethanolu před mletím	105
Obr. 72: Namletý vzorek před sušením	105

Obr. 73: Vzorek po vysušení	105
Obr. 74: Mleté vzorky z PDP obrazovky	106
Obr. 75: Mleté vzorky z LCD obrazovky	106
Obr. 76: Zásobní roztoky vzorků	108
Obr. 77: Ředěné roztoky pro stanovení	108
Obr. 78: Koncentrace prvků s nejvyšším zastoupením v PDP TV	135
Obr. 79: Nejvyšší koncentrace vybraných REE v PDP TV	136
Obr. 80: Srovnání koncentrací Sc a Y v LCD monitorech a LCD TV	136
Obr. 81: Srovnání koncentrací ostatních REE v obrazovkách	137
Obr. 82: Srovnání koncentrací vybraných REE v LCD monitorech a LCD TV	137

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Nejvýznamnější užitkové minerály s obsahem REE	45
Tab. 2: Lanthanoidy	50
Tab. 3: Scandium a yttrium	54
Tab. 4: Kam putují separované materiály	91
Tab. 5: Seznam a základní charakteristika analyzovaných obrazovek	101
Tab. 6: Navážky vzorků PDP obrazovek pro rozklad HNO_3	106
Tab. 7: Navážky vzorků PDP obrazovek pro rozklad $\text{HF} + \text{HClO}_4$	107
Tab. 8: Navážky vzorků PDP obrazovek pro rozklad $\text{HF} + \text{HClO}_4$	107
Tab. 9: Navážky vzorků LCD obrazovek – monitory (M) pro rozklad $\text{HF} + \text{HClO}_4$	107
Tab. 10: Navážky vzorků LCD obrazovek – televizory (TV) pro rozklad $\text{HF} + \text{HClO}_4$	107
Tab. 11: Přídatky kyselin k navážkám	108
Tab. 12: Obsah Ag a REE v PDP TV obrazovkách - V-vrstva	111
Tab. 13: Obsah Ag a REE v PDP TV obrazovkách - L vrstva	113
Tab. 14: Obsah ostatních prvků v PDP TV obrazovkách - V-vrstva	115
Tab. 15: Obsah ostatních prvků v PDP TV obrazovkách - L-vrstva	118
Tab. 16: Obsah Ag a REE v LCD Monitorech - V, L-vrstva	121
Tab. 17: Obsah ostatních prvků LCD Monitorech - V, L-vrstva	124
Tab. 18: Obsah Ag a REE v LCD TV obrazovkách - V, L-vrstva	127
Tab. 19: Obsah ostatních prvků v LCD TV obrazovkách - V, L-vrstva	129
Tab. 20: Srovnání max. obsahu Ag a REE v PDP a LCD obrazovkách	135
Tab. 21: Srovnání max. obsahu ostatních prvků v PDP a LCD obrazovkách	141

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] AJDARI, A. Physics. Pierre-Gilles de Gennes (1932-2007). *Science*, 317 (5837): 466. doi:10.1126/science.1146688.
- [2] Backlight Arrangement for 42-inch LCD TV Panel using 18 CCFL, 2013. https://en.wikipedia.org/wiki/File:LCD-TV_Backlight_with_CCFL.jpg (accessed March 10, 2016)
- [3] BAKOŠ, F.; CHOVAN, M.; et al. Zlato na Slovensku. *Slovenský skauting* **2004**, Bratislava, 298.
- [4] Bastnäsité, 2005. Handbook of mineralogy. <http://rruff.info/doclib/hom/bastnasitece.pdf> (accessed Oct 20, 2015).
- [5] Bastnäsité-(Ce), 2005. Webmineral. <http://webmineral.com/data/Bastnasite-%28Ce%29.shtml> (accessed Oct 20, 2015).
- [6] Bastnäsité, 2011. Mineral Galleries. <http://mineral.galleries.com/minerals/carbonat/bastnasi/bastnasi.htm> (accessed Oct 20, 2015).
- [7] BEATTY, R. The Lanthanides, 2007. Published by Marshall Cavendish.
- [8] BEGAROVÁ GRZYWA, M. Možnosti recyklace luminoforů z obrazovek. *Odpady* [Online] **2003**. <http://odpady-online.cz/moznosti-recyklace-luminoforu-z-obrazovek/> (accessed Feb 08, 2016).
- [9] BENEŠ, D. Elektrodpad - Směrnice EU 2002/96/ES a 2002/95/ES - Co přináší a nařizuje, 2009. Elektronická podpora pdf. Dewarec s.r.o. (accessed Dec 10, 2015).
- [10] BENEŠ, D. Televize a monitory jako odpad. *Odpadové fórum* **2003**, 4 (3), 18–19.
- [11] BERTRAM, M., GRAEDEL, T. E., RECHBERGER, H., SPATARI, S. The contemporary European copper cycle: wastemanagement subsystem. *Ecological Economics* 2002, 42, 43–57.
- [12] BOUŠA, M. Demontáž elektronických zařízení za účelem znovupoužití a recyklace, 2009. Vitáro, s.r.o. <http://www.vitaro.cz> (accessed Nov 22, 2015).
- [13] BOUŠA, M. Projekt recyklace elektronických zařízení, 2003. Vitáro s.r.o. <http://www.vitaro.cz/?pg=projektRecyklaceElektronZar&m=elektro> (accessed Nov 22, 2015).
- [14] BRABEC, J. Něco o zpracovateli elektroodpadu. *Odpadové fórum* **2007**, 8, (11), 11.
- [15] BROŽ, M. Plošný spoj - s montáží SMD, 2008. https://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Plosny_spoj_s_SMD.png (accessed March 10, 2016)
- [16] Budoucnost patří plochým obrazovkám: na jejich zpracování jsme připraveni. *Zpětný odběr* **2011**, 9–13.
- [17] CASTOR, S.B., HEDRICK, J.B. Rare earth elements. *Industrial Minerals* **2006**, 7, 769-792.
- [18] CÍLEK, V. Vzácné zeminy v ekonomické mučírni, 2014. <http://echo24.cz/a/iNf8C/vzacne-zeminy-v-ekonomicke-mucirne> (accessed Jan 17, 2016).
- [19] COTTON, F.A., WILKINSON, J. *Anorganická chemie, souborné zpracování pro pokročilé*; ACADEMIA: Praha, 1973.

- [20] Crystal structure of bastnaesite-(Ce)
<https://en.wikipedia.org/wiki/Bastn%C3%A4site> (accessed Oct 20, 2015).
- [21] CUI, J., FORSSBERG, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment.
Review Journal of Hazardous Materials **2003**, (99), 243-263.
- [22] ČIČMANEC, P., *Všeobecná fyzika 2, Elektrina a magnetizmus*, Alfa a SNTL: Bratislava, 1980.
- [23] Čisté prvky skupiny lanthanoidů, 2006. <https://cs.wikipedia.org/wiki/Lanthanoidy#/media/File:Lanthanoide.jpg> (accessed March 10, 2016)
- [24] DEAN J. R. Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy. Wiley & Sons, Chichester, 2005.
- [25] Directive 2002/95/EC of the European parliament and of the council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment
- [26] DOLNÍČEK, Z.. Katedra geologie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, *Laboratorní metody výzkumu*. Olomouc 2005.
- [27] Domovské stránky Kovohutě Příbram nástupnická, a.s., 2005. kovopb.cz.
http://www.kovopb.cz/cz/recyklace_e.html. (accessed Nov 16, 2015).
- [28] Drahé kovy., 2008. <http://mettrade.cz/drahe-kovy.html> (accessed Dec 10, 2015).
- [29] Drcení a třídění odpadu. *Odpadové fórum*, 2007, vol. 8, no. 11, p. 14.
- [30] Elektromagnetická separace odpadů. *Odpadové fórum*, **2005**, vol. 6, no. 9, p. 29-30.
- [31] Elektronický odpad. *Časopis CHIP* [Online] **2012**.
<http://www.chip.cz/casopischip/earchiv/rubriky/trendy/elektronicky-odpad/>
- [32] Erbium(III)chloride in sunlight, showing some pink fluorescence of Er+3 from natural ultraviolet, 2004. [https://en.wikipedia.org/wiki/File:Erbium\(III\)chloride_sunlight.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/File:Erbium(III)chloride_sunlight.jpg) (accessed March 10, 2016).
- [33] Evropská síť BIFA., 2009. <http://www.env.cz> (accessed Dec 10, 2015).
- [34] FIESER, L., FIESER, M.: *Organische Chemie*; Springer Verlag: Weinheim, 1972, 568.
 ISBN 3-527-25075-1.
- [35] FLIMEL, K. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. OLED diody - Technologie budoucnosti nebo už dneška? Brno 2011. <http://www.chempoint.cz/oled-diody-technologie-budoucnosti-nebo-uz-dneska> (accessed March 10, 2016)
- [36] George Heilmeyer headed the research group at RCA that invented the first liquid crystal display, 2013. smithsonian.org. <http://invention.smithsonian.org/centerpieces/quartz/inventors/heilmeyer.html> (accessed Sept 12, 2015).
- [37] GEORGE, Micheal. Mineral Commodity Summaries - Gold, 2013. U.S. Geological Survey.
<http://minerals.usgs.gov/.../mcs-2013-gold.pdf> (accessed Oct 04, 2015).
- [38] GOONAN, T.G. Rare earth elements-End use and recyclability, 2011. U.S.G.S. *Scientific Investigations Report*, 5094, 15. <http://pubs.usgs.gov/sir/2011/5094/>. (accessed Oct 04, 2015).

- [39] GRAY, G.W.; et. al. New family of nematic liquid crystals for displays. *Electronics Lett* **1973**, 9 (6) 130.
- [40] GREB, P. Lanthanide oxides: clockwise from top center: praseodymium, cerium, lanthanum, neodymium, samarium and gadolinium, 2015. <https://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanide#/media/File:Rareearthoxides.jpg> (accessed March 10, 2016).
- [41] GREENWOOD, N., EARNSHAW, A., *Chemie prvků 1*, 1993. ISBN 80-85427-38-9
- [42] GRÖBNER, J., KOLITSCH, U. *Aufschluss* **2002**, 53, 363-371.
- [43] GROSS, B. How RCA Lost the LCD, 2012. <http://spectrum.ieee.org/consumer-electronics/audiovideo/how-rca-lost-the-lcd> (accessed Nov 13, 2015).
- [44] GRUBER, V. Hydrometalurgické metody recyklace elektrotechnických odpadů. *Odpadové fórum* **2006**, (11), 25-26.
- [45] GRUBER, V. Chemické metody recyklace elektroodpadu, Ústav chemických procesů AV ČR, Praha UTB ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky, 2009, 52.
- [46] GRUBER, V. Recyklace luminoforů z použitých elektrotechnických zařízení. *Odpadové fórum* **2006**, (11), 22.
- [47] GRUNEROVÁ, M. Legislativa v oblasti nakládání s použitými elektrozařízeními a elektroodpady *Odpadové fórum* **2006**, 7, (11), 10-12.
- [48] GRUNEROVÁ, M. Nová právní úprava. *Odpadové fórum* **2005**, 6, (11), 8-10.
- [49] GRUNEROVÁ, M. Výrobci jsou připraveni platit. *E-win: zpravodaj elektrowin a.s.* **2006**, 1, (2), 6-7.
- [50] HAGELÜKEN, CH., VAN KERCKHOVEN, T.: Improving resource recovery from electronic scrap recycling – a holistic approach. In: Proceeding of the 2nd International Conference ECOX **2007**, 95-104.
- [51] HEDRICK, J. B. Mineral Commodity Summaries - Rare earths, 2007. U.S. Geological Survey. http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earth/rareemcs07.pdf (accessed Dec 17, 2015).
- [52] HEDRICK, J. B. Mineral Commodity Summaries - Scandium, 2007. U.S. Geological Survey. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/scandium/scandmcs 07.pdf> (accessed Dec 17, 2015).
- [53] HEILMEIER, G. H., ZANONI, L. A., Barton, L. A. Dynamic Scattering in Nematic Liquid Crystals. *Applied Physics Letters* 13: 46. Bibcode:1968 ApPhL..13...46H. doi:10.1063/1.1652453.
- [54] HEUKELEM, M. H., VAN-REUTER, M. A., HUISMAN, J., HAGELÜKEN, CH., BRUSSELSAERS, J.: Eco Efficient Optimization of Pre-processing and Metal Smelting, *Congress Proceedings*. Berlin, **2004**, 651-657.
- [55] HILL, S. J. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. Blackwell Publishing, Oxford, 2007.

- [56] HISCHIER, R., WAGER, P., GAUGHOFER, J. Does WEEE recycling make sense from an environmental perspective? The environmental impacts of the Swiss take-back and recycling systems for waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Environmental Impact Assessment Review* **2005**, 25, 525-539.
- [57] Historie krystalografie a strukturní analýzy. Czech and Slovak Crystallographic Association (CSCA). <http://www.xray.cz/krystalografie/dod13.htm> (accessed Dec 10, 2015).
- [58] History and Properties of Liquid Crystals, 2009. Nobelprize.org. http://www.nobelprize.org/educational/physics/liquid_crystals/history/index.html (accessed Feb 04, 2016).
- [59] Holmium(III) oxide, left: natural light, right: fluorescent lamp light, 2008. [https://en.wikipedia.org/wiki/File:Holmium\(III\)_oxide.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/File:Holmium(III)_oxide.jpg) (accessed March 10, 2016)
- [60] HOLUB, M. Produkce a spotřeba zlata. *Vesmír* **1996**, 75 (8), 434.
- [61] HOLZBECHER, Z. *Analytická chemie*, SNTL, Praha 1974.
- [62] HORVATH, J. Kalman Tihanyi's plasma television, invented in the 1930s. *MTE SZ SCITECH* **2007**.
- [63] HUISMAN, J. The QWERTY/EE concept (Quantifying Recyclability and Eco-Efficiency for End-of-Life Treatment of Consumer Electronic Products). PHD Thesis Delft University of Technology, Delft, 2003.
- [64] HUJER J. Recyklace obrazovek a monitorů, *Odpady* **1997**, 7, (3), 19-20.
- [65] CHAKHMOURADIAN, A.R., Wall, F. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). *Element* **2012**, (8), 333-340.
- [66] CHARVÁT, H. Češi se úspěšně učí třídít elektroodpad, 2008. Ekolist.cz. <http://ekolist.cz/cz/zpravodajstvi/zpravy/cesi-se-uspesne-uci-tridit-elektroodpad> (accessed Jan 05, 2016).
- [67] Chemické metody při recyklaci elektroodpadu. Šrotařský informační server. <http://www.sroty.cz/chemicke-metody-pri-recyklaci-elektroodpadu> (accessed Oct 14, 2015).
- [68] CHOCHRUŇ, R. *Recyklace elektrických a elektronických odpadů, způsoby desintegrace plošných spojů: Bakalářská práce*. Zlín: UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, 2005.
- [69] CHMELA, T. Možnosti recyklace plošných spojů. *Odpadové fórum* **2006**, 7, (11), 18-20.
- [70] ICP-MS: inductively coupled plasma mass spectrometry: a primer, Agilent Technologies, 2005.
- [71] JIRKOVSKÝ, R.; et al. *Abeceda chemických prvků*. 2. vyd. Bratislava: Alfa, 1980.
- [72] JURSIK, F.: *Anorganická chemie nekovů*. 1. vyd. VŠCHT v Praze, 2001. ISBN 80-7080-417-3
- [73] KABÁT, Z. Technologie: Plazma displeje, 2003. Časopis Svět hardware. <http://www.svehardware.cz/technologie-plazma-displeje/8874-4> (accessed Dec 20, 2015).
- [74] KANICKÝ V. *Analytické vlastnosti ICP-MS*; 5. kurz ICP spektrometrie, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, **Brno 2009**.

- [75] KANICKÝ V. *Fyzikální základy ICP*; 5. kurz ICP spektrometrie, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Brno 2009.
- [76] KANICKÝ V. *Zavádění vzorku do plazmatu*; 5. kurz ICP spektrometrie; Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Brno, 2009.
- [77] Kapaln \acute{e} krystaly. http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/molekul/9_2 (accessed Feb 10, 2016).
- [78] KELKER, H., Scheurle, B. A Liquid-crystalline (Nematic) Phase with a Particularly Low Solidification Point. *Angew. Chem.*, **1969**, 8 (11): 884. doi:10.1002/anie.196908841.
- [79] KIZLINK, J; MAŠEK, M; MAŠEK, I. Možnosti recyklace luminoforu z obrazovek, 2003. Odpady.ihned.cz. http://odpady-online.cz/c4-10066120-12677230-E00000_d-moznosti-recyklace-luminoforu-z-obrazovek (accessed March 09, 2016).
- [80] KIZLINK J., MAŠEK M., MAŠEK I. Recyklace materiálu z vyřazených televizních obrazovek, *Odpady* **2002**, 12, (7-8), 19-21.
- [81] KOCHMANOVÁ, A., MIŠKUFOVÁ, A., HAVLÍK, T., TAKÁČOVÁ, Z. Recyklácia luminoforu z použitých obrazoviek. *Odpady* **2011**, 1, 10-16.
- [82] Komplexní zpracování odpadů v Kovohutích Příbram. *Odpadové fórum*, **2007**, 8, (11), 21.
- [83] KRISTA, M. What Materials Are Used to Make Flat Screens?, 2013. ehow.com. http://www.ehow.com/list_7597058_materials-used-make-flat-screens.html. (accessed Nov 14, 2015).
- [84] KULHÁNEK, P. *Úvod do teorie plazmatu*. AGA: Praha, 2011.
- [85] KUSALA, J. Ploché obrazovky, 2007. Metodický portál: Články. <http://clanky.rvp.cz/clanek/c/g/1105/PLOCHE-OBRAZOVKY.html> (accessed Nov 16, 2015).
- [86] KYNICKÝ O. *Minerál* **2010**, 5, 422-437.
- [87] LaB 6 hot cathode, 2007. <https://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanum> (accessed March 10, 2016).
- [88] Lanthanidy <http://www.prvky.com/lanthanoidy.html> (accessed Jan 08, 2016).
- [89] LÁZŇOVSKÝ, M. Čínské zeminy nad zlato, 2010. enviweb.cz. <http://www.enviweb.cz/clanek/geologie/84094/cinske-zeminy-nad-zlato> (accessed Jan 13, 2016).
- [90] LIN, L. Liquid crystal phases and the 'dimensionality' of molecules. *Physics* **1982**, 11, 171-178.
- [91] LLOYD, R. Eureka! Bacteria Have the Midas Touch, 2006. Live Science. <http://www.livescience.com/4166-eureka-bacteria-midas-touch.html> (accessed Oct 18, 2015).
- [92] MAŠEK, M. Recyklace luminoforu z vyřazených televizních obrazovek. Diplomová práce, Fakulta chemická VUT Brno, 2011.
- [93] MAŠEK M. Studie možností recyklace luminoforu z vyřazených televizních obrazovek. Seminární práce, Fakulta chemická VUT Brno, 2000.
- [94] [MESTEK, O. *Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*; VŠCHT: Praha, 2010.

- [95] MIHALJEVIČ, M., STRNAD, L., ŠEBEK, O. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy* **2004**, *98*, 128–130.
- [96] MINAŘÍKOVÁ, E. Význam ecodesignu v recyklaci OEEZ. Safina, a.s.. Elektronická podpora, pdf. (accessed Dec 12, 2015).
- [97] Monazite - Locality: Madagascar - Exposed in the Mineralogical Museum, Bonn, Germany, 2009. <https://en.wikipedia.org/wiki/Monazite> (accessed March 10, 2016).
- [98] NAITOU, M.; et al. (Kasei Optonix): US 4,650.652 (1985), CA 103, 180.313 (1985).
- [99] NAKAMURA, S. *Background Story of the Invention of Efficient Blue InGaN Light Emitting Diodes (2014 Nobel Lecture in Physics)*
- [100] NELMS, S. M.: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*. Blackwell Publishing, Oxford, 2005.
- [101] Neodymové magnety, 2006. https://cs.wikipedia.org/wiki/Neodymov%C3%BD_magnet (accessed March 10, 2016)
- [102] Neodymium(III)-sulfate, 2009. [https://en.wikipedia.org/wiki/File:Neodym\(III\)sulfat.JPG](https://en.wikipedia.org/wiki/File:Neodym(III)sulfat.JPG) (accessed March 10, 2016)
- [103] NESVADBA, J., *Využití elektronického šrotu*, Inkoteka: Praha, 1999.
- [104] NEUBERT, M. E., History of the Liquid Crystal Institute. *Newsletter of the International Liquid Crystal Society* **1995**, *5*, (2). <http://www.lcinet.kent.edu/history/index.php#bio> (accessed Dec 10, 2015).
- [105] NGWENYA, B. T. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58*, 2061-2072.
- [106] *Nomenclature of Inorganic Chemistry ("Red Book")*; RSC Publishing & IUPAC, 2005, 51. ISBN 0-85404-438-8
- [107] OEEZ : Teze změn vyhlášky č. 383/2001 Sb., *Odpadové fórum* **2004**, *9*, (11), 8–11.
- [108] OTRUBA, V. *Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*; Masarykova univerzita v Brně: Brno, 2009.
- [109] Otto Lehmann - Flüssige Kristalle und ihr scheinbares Leben, 2012. [histech.org. http://www.histech.org/00009_00084_otto_lehmann___fluessige_kristall.htm](http://www.histech.org/00009_00084_otto_lehmann___fluessige_kristall.htm) (accessed Feb 05, 2016).
- [110] PARSANI, V. China's Rare Earth Dominance, 2012. [Wikiinvest.com. http://www.wikinest.com/concept/China's_Rare_Earth_Dominance](http://www.wikinest.com/concept/China's_Rare_Earth_Dominance) (accessed Feb 09, 2016).
- [111] PETERA, M. Osobní počítače a životní prostředí. <http://envi.upce.cz/pisprace/starsi/petera.html>
- [112] PETRÁNEK, J. Geologická encyklopedie – Monazit, 2007, ČGS. <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?monazit> (accessed Jan 13, 2016)
- [113] Plné znění směrnice 2002/96/ES OEEZ, 2009. <http://www.sagit.cz> (accessed Dec 19, 2015).

- [114] PLUMER, B. China No Longer Has a Stranglehold on the World's Supply of Rare Earth Metals, 2014. urbanmining.org. <http://urbanmining.org/2014/10/china-no-longer-has-stranglehold-worlds-supply-rare-earth-metals> (accessed Jan 09, 2016).
- [115] Pneumatické třídiče, 2009. Cimbira HEIDR, s.r.o.. <http://www.cimbria.cz> (accessed Nov 17, 2015).
- [116] PONEC, J. *Optické přístroje 2* [online]; Olomouc, 2012; pp 23–40. <http://optics.upol.cz/userfiles/file/Skripta%20OP%202.pdf> (accessed Dec 10, 2015).
- [117] Popsané schéma 5mm LED diody, 2014. [https://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:LED,_5mm,_green_\(cz\).svg](https://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:LED,_5mm,_green_(cz).svg) (accessed March 10, 2016)
- [118] POSPÍŠILOVÁ, E. Prvky vzácných zemin v elektroodpadech. Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, 2014.
- [119] PRING, A. a kol.: *Mineralogický Magazín*. 2006, 131-138.
- [120] Přeshraniční přeprava odpadů a Basilejská úmluva, 2013. Vítejte na Zemi...multimediální ročenka životního prostředí. http://www.vitejtenazemi.cz/cenia/index.php?p=preshranicni_preprava_odpadu_a_basilejska_umluva&site=odpady (accessed Nov 16, 2015).
- [121] Příběh zlata, 2014. Časopis T+T Technika a trh. <http://www.technikaatrh.cz/aktuality/pribeh-zlata> (accessed Oct 19, 2015).
- [122] RAJ ADHIKA RAJ, et al. Dimethylamine-Modified Waste Paper for the Recovery of Precious Metals. *Environmental Science Technology* **2008**, 42 (15), 5486–5491.
- [123] RALPH J. a CHAU I. Mineral and locality database. <http://www.mindat.org> (accessed Nov 20, 2015).
- [124] Recyklace, 2014. aquatest.cz. <http://www.aquatest.cz/vyzkum/recyklace/> (accessed Jan 13, 2016).
- [125] Reflective twisted nematic liquid crystal display, 2006. https://en.wikipedia.org/wiki/File:LCD_layers.svg (accessed March 10, 2016)
- [126] REICHL, J., VŠETIČKA, M., Kapalné krystaly, 2013. Encyklopedie fyziky. <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/646-kapalne-krystaly> (accessed Dec 19, 2015).
- [127] REICHL, J., VŠETIČKA, M. LED obrazovky, 2012. Encyklopedie fyziky. <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1393-led-obrazovky> (accessed Dec 19, 2015).
- [128] REICHL, J., VŠETIČKA, M. Obrazovka z kapalných krystalů, 2012. Encyklopedie fyziky. <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/522-obrazovka-z-kapalnych-krystalu> (accessed Dec 19, 2015).
- [129] REICHL, J., VŠETIČKA, M. Plazmové obrazovky, 2012. Encyklopedie fyziky. <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1395-plazmove-obrazovky> (accessed Dec 19, 2015).
- [130] REITH, F.; et al. Bacterium helps formation of gold. *General News 2009* [Online] **2009**, 2009, 5-9. <http://www.esrf.eu/news/general-old/general-2009/bacterium-helps-formation-of-gold;jsessionid=92C6473CDE903C180BAC764A69A725EF> (accessed Oct 29, 2015).

- [131] REITH, F.; et al. Mechanisms of gold biomineralization in the bacterium *Cupriavidus metallidurans*. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [Online] **2009**, *106*, 17757-17762. <http://www.pnas.org/content/106/42/17757> (accessed Oct 16, 2015).
- [132] REMA Systém, a.s.: Odborný odhad, 2007.
- [133] REMY, H. *Anorganická chemie*. 1. díl, 1. vydání. SNTL: Praha, 1961.
- [134] REVIEW of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). Final report, United Nations University, 2008.
- [135] Rozvoj zpracování elektroodpadu pro Česko. *Odpadové fórum*, 2007, vol. 8, no. 11, p. 22 - 23.
- [136] ŘÍČNÝ, V. Jak vlastně vznikly ploché televizory? A co jim předcházelo? 2009. <http://www.digizone.cz/clanky/jak-vlastne-vznikly-ploche-televizory/> (accessed Dec 14, 2015).
- [137] Samsung Develops World's First 'Blue Phase' Technology to Achieve 240 Hz Driving Speed for High-Speed Video, 2008. Phys.org. <http://phys.org/news129997960.html> (accessed Nov 19, 2015).
- [138] Scandium, sublimed-dendritic, high purity 99.998 % Sc/TREM. As well as an argon arc remelted 1 cm³ scandium cube for comparison, 2010 https://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Scandium_sublimed_dendritic_and_1cm3_cube.jpg (accessed March 10, 2016).
- [139] SHERWOOD, James. Global LCD TV sales overtake CRT, 2008. [theregister.co.uk](http://www.theregister.co.uk). http://www.theregister.co.uk/2008/02/22/displaysearch_crt_lcd_global_q4/ (accessed July 03, 2016).
- [140] SLOVÁK, V. *Průvodce po anorganické chemii 6*. Ostravská univerzita v Ostravě, Přírodovědecká fakulta katedra chemie, 2007.
- [141] STYLES M. T., YOUNG, B. R. *Mineralogical Magazine* **1983**, *47*, 41–46.
- [142] Symbol WEEE. <http://www.weeeregistration.com/images/weee-symbol-logo.gif> (accessed June 11, 2015).
- [143] ŠTOLC, L., HRABÁK, V. Vývoj modulových technologií na recyklaci plazmových a LCD obrazovek. Aguatest, a.s.. <http://www.aguatest.cz> (accessed Feb 07, 2016).
- [144] Technologie získávání drahých a obecných kovů z odpadních elektrických a elektronických zařízení, 2005. Elektro, časopis pro elektroniku. http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=26293 (accessed June 12, 2015).
- [145] The Nobel Prize in Physics 1991, 2014. [Nobelprize.org](http://www.nobelprize.org). http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1991/ (accessed Feb 04, 2016).
- [146] Thinking ahead with liquid crystals., 2013. [uni-halle.de](http://www.international.uni-halle.de). http://www.international.uni-halle.de/university/campus_life/liquidcryst/ (accessed April 03, 2016).
- [147] THOMAS R.: *Practical guide to ICP-MS*. CRC Press, Boca Raton 2007.
- [148] TREBICHAŤSKÝ, J., HAVRDOVA, D., BLOHBERGER, M. Recyklace elektronického odpadu v České republice. *Odpady* **1997**, *7*, 316-317.

- [149] TREBICHAŤSKÝ, J., HAVRDOVA, D., BLOHBERGER, M. Technologie recyklace elektronického odpadu. *Elektrotechnický odpad* **1997**, 8 (3), 10–12.
- [150] TREBICHAŤSKÝ, J., HAVRDOVA, D., BLOHBERGER, M. Technologie recyklace elektronického odpadu. *Odpady* **1997**, 7 (3), 14-15.
- [151] VALLINA, B., BLANCO, J. A., RODRIGUEZ-BLANCO, J. D., BENNIG, L. The effect of heating on the morphology of crystalline neodymium hydroxycarbonate, NdCO₃OH. *Mineralogical Magazine*, 2014, vol. 78, p. 1391–1397.
- [152] VAN GOSEN, B.S., VERPLANCK, P.L., LONG, K.R., GAMBOGI, J, and SEAL, R., II, **2014**, The rare-earth elements—Vital to modern technologies and lifestyles: *U.S. Geological Survey Fact Sheet* (4), 2014–3078, p., <http://dx.doi.org/10.3133/fs20143078>. ISSN 2327–6932
- [153] VÁVRA, V.; LOSOS, Z. Multimedialní studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium, 2006. mineralogie.sci.muni.cz. http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_8_fosfaty/kap_7_8_fosfaty.htm#7.8.1.1. (accessed Jan 19, 2015). Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita, Brno.
- [154] V ČR se loni zrecyklovalo 110 tun drahých kovů, jako předloni, 2014. Praha, ČTK. http://www.safina.cz/sites/www.safina.cz/files/medialni_pokryti_cerven_2014.pdf. (accessed Jan 13, 2015).
- [155] Vibrační třídiče, 2009. Filamos s.r.o. <http://www.filamos.cz/vibracni-technika/vibracni-tridice> (accessed Sept 12, 2015).
- [156] VOJÁČEK, A. Co je to CCFL?. *Automatizace* **2007**. <http://automatizace.hw.cz/clanek/2007051301> (accessed Sept 18, 2015).
- [157] Výběr televize, 2015. kvalitni-elektronika.cz. <http://www.kvalitni-elektronika.cz/vybertelevize> (accessed Dec 17, 2015).
- [158] WIDMER, R., OSWALD KRAPF, H., SINHA KHETRIWALB, D., SCHNELLMANN, M., BO, H. *Global perspectives on e-waste. Environmental Impact Assessment Review* **2005**, 25, 436–458.
- [159] WILLIAMS, R. and HEILMEIER, G. H. Possible Ferroelectric Effects in Liquid Crystals and Related Liquids. *Journal of Chemical Physics* **1966**, 44 (8), 638.
- [160] <http://www.plasmatvscience.org/plasmatv-history1.html> (accessed Sept 15, 2015).
- [161] Xenotim - Fundort: Hitterö, Norwegen - Ausgestellt im Mineralogischen Museum Bonn, 2009. https://en.wikipedia.org/wiki/File:Xenotim_mineralogisches_museum_bonn.jpg (accessed March 10, 2016)
- [162] Yttrium, sublimed-dendritic, high purity 99.99 % Y/TREM. As well as an argon arc remelted 1 cm³ yttrium cube for comparison. Purity 99.9 %,2010. https://en.wikipedia.org/wiki/File:Yttrium_sublimed_dendritic_and_1cm3_cube.jpg (accessed March 10, 2016)
- [163] Zákon č. 185/2001 Sb. o odpadech a o změně některých dalších zákonů (úplné znění). *Zákony pro lidi.cz*. <http://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-185> (accessed Dec 12, 2015).
- [164] ZANONI, L. A., BARTON, L. A. Dynamic Scattering: A New Electrooptic Effect in Certain Classes of Nematic Liquid Crystals" *Proceedings of the IEEE* 1968, 56 1162.

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád srdečně poděkoval mému školiteli, doc. RNDr. Ladislavu Strnadovi, Ph.D. a konzultantovi, RNDr. Ondřeji Šebkovi, Ph.D., za odborné vedení, vstřícnost, cenné rady a za poskytnutí analyzovaného materiálu a instrumentální analýzy pro zpracování této diplomové práce a dále děkuji paní Marii Fayadové, paní Ing. Věře Vonáskové a paní Lence Jílkové, za pomoc v laboratoři a přátelský kolektiv. Poděkování patří také Mgr. Janu Vrbovi, Ing. Radku Srbeckému a Mgr. Lukáši Ploškovi, ze společnosti ASEKOL, a. s., za poskytnutí vzorků obrazovek a základních informací pro tuto práci.