

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

ANALÝZA ROZKLADU ROZTOKŮ HUMINOVÝCH KYSELIN  
DIAFRAGMOVÝM VÝBOJEM

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

IVANA HALAMOVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# ANALÝZA ROZKLADU ROZTOKŮ HUMINOVÝCH KYSELIN DIAFRAGMOVÝM VÝBOJEM

ANALYSIS OF HUMIC ACIDS SOLUTIONS AFTER THEIR DECOMPOSITION  
BY DIAPHRAGM DISCHARGE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

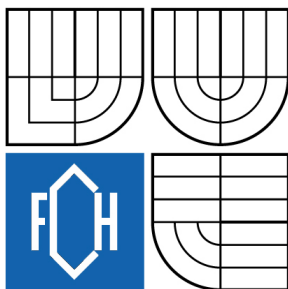
IVANA HALAMOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. ZDENKA STARÁ, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce	<b>FCH-DIP0122/2007</b>	Akademický rok: <b>2007/2008</b>
Ústav	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka)	<b>Halamová Ivana</b>	
Studijní program	Spotřební chemie (M2806)	
Studijní obor	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí diplomové práce	<b>Ing. Zdenka Stará, Ph.D.</b>	
Konzultanti diplomové práce		

### Název diplomové práce:

Analýza rozkladu roztoků huminových kyselin diafragmovým výbojem

### Zadání diplomové práce:

- seznámení se s principem diafragmového výboje a experimentálním zařízením
- výběr vhodných analytických metod
- studium interakce huminových látek s plazmatem
- vliv experimentálních podmínek na huminové kyseliny

### Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

---

Ivana Halamová  
student(ka)

---

Ing. Zdenka Stará, Ph.D.  
Vedoucí práce

---

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

---

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce prezentuje úvodní výsledky výzkumu zaměřeného na aplikaci diafragmového výboje ve vodných roztocích obsahujících huminové látky. Elektrické výboje ve vodě produkují různé reaktivní částice jako jsou radikály ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}$ ,  $\cdot\text{H}$ ), ionty a molekuly ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ). Tyto částice mají vysoký oxidační potenciál, a tudíž snadno reagují s jinými částicemi a molekulami. Reakce mohou vést například k destrukci organických nečistot rozpuštěných ve vodě. Práce studuje tyto efekty na huminových látkách, které mohou být obsaženy ve vodách po záplavách. Diafragmový výboj zkoumaný v této práci byl vytvořen v reaktoru použitím konstantního stejnosměrného vysokého napětí až do 2 kV, dává celkový vstupní výkon 100–200 W. K průrazu a vzniku výboje docházelo v oblasti malé („špendlíkové“) dírky v dielektrické přepážce oddělující dva elektrodové prostory (anodový a katodový). Představená práce zkoumá rozklad huminových kyselin v elektrickém výboji v závislosti na vlastnostech roztoku a vlastnostech výboje. Pozorovány byly parametry jako počáteční vodivost roztoku, druh elektrolytu nebo velikost vstupního výkonu. Mimo to byl zkoumán podstatný vliv pH na rozklad kyseliny huminové. K detekci změn v roztoku kyseliny huminové bylo použito refraktometrie a absorpční UV-VIS spektrometrie ve spojení s fluorescenční spektrometrií.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Diafragmový výboj, kyselina huminová, index humifikace, UV-VIS spektrometrie, fluorescenční spektrometrie

## **ABSTRACT**

Preliminary results of research focused on the applications of DC diaphragm discharge in water solutions containing humic substances are presented in this diploma thesis. Electrical discharges in water produce various reactive species such as radicals ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}$ ,  $\cdot\text{H}$ ), ions and molecules ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ). These species have high oxidation potential and thus they easily react with other species and molecules. Such reactions could lead, for example, to destruction of organic pollutants dissolved in water. This work studies this effect on humic matters that can be contained in water coming from floods. Diaphragm discharge investigated by this work was created in the reactor using constant DC high voltage up to 2 kV that gave the total input power from 100 to 200 W. Breakdown and discharge ignition started in the pin-hole in the dielectric barrier separating two electrode spaces (anode and cathode space). Presented work investigates decomposition of humic substances by the electric discharge in the dependence of solution properties and discharge conditions. Parameters such as initial solution conductivity, electrolyte kind or input power have been investigated. Moreover, substantial effect of pH on humic acid decomposition has been observed. Refractometry and absorption spectroscopy in UV-VIS region together with fluorescence spectroscopy has been used for the detection of changes in humic solutions.

## **KEYWORDS**

Diaphragm discharge, humic acid, humification index, UV-VIS spectrometry, fluorescence spectrometry.

HALAMOVI, I. *Analýza rozkladu roztoků huminových kyselin diafragmovým výbojem.*  
Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 61 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdenka Stará, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že diplomová práce byla vypracována samostatně a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně citovány. Tato práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis diplomantky

*Poděkování:*

*Ráda bych na tomto místě poděkovala Ing. Zdence Staré, Ph.D. za vedení a pomoc při řešení a zpracování diplomové práce.*

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>8</b>
<b>2.1</b>	<b>Výboje v kapalinách</b> .....	<b>8</b>
2.1.1	Princip generace elektrického výboje v kapalně fázi .....	8
2.1.2	Diafragmový výboj .....	9
2.1.3	Reakce organických látek v elektrickém výboji .....	10
<b>2.2</b>	<b>Huminové kyseliny</b> .....	<b>11</b>
2.2.1	Struktura huminových kyselin .....	12
2.2.2	Vlastnosti huminových kyselin .....	13
<b>2.3</b>	<b>Analytické metody</b> .....	<b>13</b>
2.3.1	Refraktometrie.....	13
2.3.2	Molekulová absorpční spektrometrie v UV a VIS oblasti .....	16
2.3.3	Fluorescenční spektrometrie .....	18
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>21</b>
<b>3.1</b>	<b>Popis experimentálního uspořádání</b> .....	<b>21</b>
3.1.1	Výbojová komora .....	21
3.1.2	Nastavitelné parametry generace plazmatu .....	22
<b>3.2</b>	<b>Příprava roztoků</b> .....	<b>23</b>
<b>3.3</b>	<b>Metodika experimentu</b> .....	<b>24</b>
<b>3.4</b>	<b>Analýza</b> .....	<b>25</b>
3.4.1	Refraktometrie.....	25
3.4.2	UV-VIS spektrometrie .....	26
3.4.3	Fluorescenční spektrometrie .....	28
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>30</b>
<b>4.1</b>	<b>Rozklad – obecné rysy</b> .....	<b>30</b>
<b>4.2</b>	<b>Vliv nastavitelných parametrů na rozklad</b> .....	<b>32</b>
4.2.1	Vliv dodané energie .....	32
4.2.2	Vliv druhu elektrolytu .....	35
4.2.3	Vliv počáteční vodivosti.....	38
<b>4.3</b>	<b>Vliv pH</b> .....	<b>42</b>
4.3.1	Vliv pH na rozklad barviv .....	45
4.3.2	Vliv pH na rozklad kyseliny huminové.....	49
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>53</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>55</b>
<b>7</b>	<b>PŘÍLOHY</b> .....	<b>57</b>

# 1 ÚVOD

V posledních letech jsou záplavy čím dál častějším jevem, a to i na místech, kde dříve nebyvaly. Příčinou je hlavně změna klimatu a také kácení lesů a stromů v okolí vodních toků. Znečišťování vody je jedním z největších problémů současného světa. Po opadnutí hladin záplavové vody zbudou znečištěné vodní zdroje. V těchto znečištěních jsou obsaženy huminové látky, které se jinak nacházejí v půdách, rybnících a dnových sedimentech. Huminové kyseliny nejsou nebezpečné a toxické jako organické odpady z továren, ale znemožňují vodě být použitelná k účelům v domácnostech a k pití.

K čištění vody lze obecně použít tři hlavních skupin metod: fyzikální, chemické a biologické. Tyto metody mají ale své nevýhody – nedostatečnou efektivitu, tvorbu jiných, ekologicky či zdravotně závadných produktů, nebo jsou prostředky na ně vynaložené příliš drahé. Proto se v poslední době zkoumají jiné alternativní metody, mezi něž patří tzv. AOP's technologie (techniky využívající pokročilé oxidační procesy). K takovýmto metodám patří např. generace elektrických výbojů v různých elektrodoých konfiguracích a při použití různých typů napětí (stejnoseměrné, střídavé, vysokofrekvenční aj.).

Na organických barvivech i jiných organických sloučeninách (fenol, 4-chlorfenol, atd.) byly již účinky elektrického výboje na jejich degradaci zkoumány a potvrzeny. Základem této metody odstraňování nečistot z vody je uvolňování vysoké elektrické energie do vodní fáze za účelem generace vysoce reaktivních částic (hydroxylové radikály, peroxid vodíku, ozón, atd.). Tyto částice jsou schopny oxidovat organické látky, a tím je rozložit.

V této práci je zkoumán rozklad kyseliny huminové v diafragmovém výboji, což je výboj generovaný na velmi malém otvoru dielektrické diafragmy umístěné mezi dvěma plochými elektrodami. Cílem práce je prostudovat vlivy parametrů výboje (zejména polarity elektrod a velikosti aplikovaného výkonu) a vlastností roztoku huminových látek (počáteční vodivost, pH, druh podpůrného elektrolytu) na procesy iniciované výbojem ve sledovaných roztocích. Pro vyhodnocení experimentů má být využito vhodně zvolených analytických metod (absorpční či fluorescenční spektrometrie, refraktometrie aj.). Posoudit se má zejména vliv podmínek na rozklad huminových kyselin, respektive změnu podílu aromatických a alifatických složek.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Výboje v kapalinách

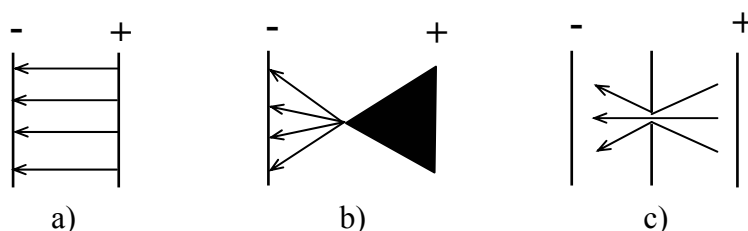
Elektrický výboj v kapalině představuje komplex jevů, zahrnující kombinaci různých fyzikálních a chemických procesů, jejichž průběh závisí na velkém počtu faktorů: vodivosti, polaritě a oxidačním stavu elektrod, vlastnostech kapaliny apod.

V elektrickém výboji jsou rychle se pohybující částice (atomy, molekuly) usměřovány elektrickým polem a zároveň se zvyšuje jejich rotační a vibrační energie. Tímto narůstá počet srážek mezi těmito částicemi a dochází k disociaci molekul a ionizaci atomů, tedy ke vzniku volných nosičů náboje. Takto vybuzený soubor částic nazýváme za jistých podmínek souhrnným názvem plazma.

K realizaci elektrického výboje může být využito více druhů reaktorů, lišících se konfigurací elektrod a charakterem vstupního napětí. Nejvíce studovanou geometrií je konfigurace hrot-rovina, která se nejčastěji používá s aplikací pulsního vysokého napětí<sup>1</sup>. Podle typu generovaného výboje rozlišujeme jiskrový, trsovitý (streamerový) a kombinovaný způsob. Také může být využito střídavého (AC), stejnosměrného (DC) nebo vysokofrekvenčního (HF) napětí. Tato práce se zaměřuje na tzv. diafragmový výboj s geometrií elektrod „pinhole“ (špendlíkové dírky).

#### 2.1.1 Princip generace elektrického výboje v kapalně fázi

Energie přiváděná do kapalně fáze ze zdroje vysokého napětí je transformována formou plazmového kanálu tvořeného výbojem mezi dvěma elektrodami ponořenými v kapalině. Pro zapálení výboje jsou vhodná tři uspořádání elektrod. První uspořádání je sestaveno ze dvou plochých elektrod (Obr. 1 a), jehož nevýhodou pro praktické využití je aplikace příliš vysokého napětí nebo malá vzdálenost elektrod. Další dvě uspořádání vhodná pro experimentální využití jsou hrot-rovina (Obr. 1 b) nebo elektrody oddělené dielektrickou přepážkou s malým otvorem (Obr. 1 c). V těchto systémech je intenzita elektrického pole určitým způsobem koncentrována, a není tedy nutno aplikovat příliš vysoká napětí<sup>2</sup>.



Obr. 1: Typy uspořádání elektrod: a) dvě ploché elektrody, b) hrot-rovina, c) dielektrická diafragma s malým otvorem mezi elektrodami. Směr šipek určuje směr siločar elektrického pole.

Pro elektrické výboje v kapalně fázi byly navrženy dva obecné typy teorií: elektronová teorie a tepelná (bublinová) teorie.

Podle elektronové teorie jsou vlivem vysokého elektrického pole urychlovány volné elektrony v prostoru výboje. Ty se dále mohou srážet s okolními molekulami a ionizovat je.

Takto se produkuje více volných elektronů způsobujících lavinu elektronů (plazmový nebo „streamerový“ kanál), obdobně jako v případě Townsendovy teorie šíření výboje v plynech. Tento děj vede k průrazu vody. Proud volných elektronů za sebou nechává pozitivní náboj na čele „streameru“, jenž zvyšuje vliv aplikovaného elektrického pole a přitahuje elektrony další sekundární laviny. Šíření umožňuje vývoj nových lavin, protože kladné náboje přitahují elektrony další generace sekundárních lavin, a touto cestou se pak „streamer“ rozšiřuje do prostoru. Je-li použito kladné polarity, vzniká pozitivní korónový výboj, který produkuje velmi dlouhé „streamerové“ kanály. Jestliže je polarita napětí opačná, tvoří se negativní korónový výboj. Kladný prostorový náboj kanálu primární laviny snižuje intenzitu elektrického pole na konci „streameru“, a to je pak nedostatečné pro další vývoj lavin. V tomto případě jsou „streamerové“ kanály kratší než u kladné polarity<sup>3</sup>.

Tepelná teorie předpokládá, že proud v oblasti vysokého elektrického pole způsobuje ohřívání (Jouleův ohřev) a vypařování kapaliny, tvoří se bubliny a „streamerový“ výboj se ve vodě šíří skrze bubliny způsobem podobným jako v plynné fázi. Navržen byl i model založený na elektrickém poli podporovaném disociací vody na ionty  $H^+$  a  $OH^-$ , které tvoří vysoce vodivou oblast, z níž se „streamer“ šíří jako ionizační vlna. Toto společně s faktem, že rychlosti „streameru“ v deionizované a pitné vodě jsou ekvivalentní, bylo vzato v úvahu jako hlavní vliv ionizace kapaliny na proud v předvýbojové fázi. Pohyblivost kationtů ve fázi par (ale ne v kapalně fázi) je dostatečná pro šíření „streamerů“. Odtud vyplývá, že fyzikální povaha „streamerů“ je plynná<sup>3</sup>.

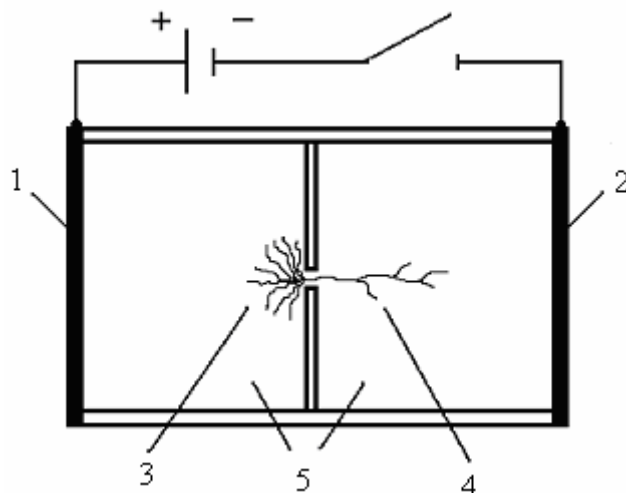
Obecné rysy elektrických výbojů v kapalně fázi představují jevy, jež nastanou současně v momentě zážehu výboje. Jedná se o silné elektrické pole, rázovou vlnu, produkci různých volných radikálů, silné UV záření a produkci ozónu, probublává-li systémem kyslík.

### 2.1.2 Diafragmový výboj

Diafragmový výboj je jednou z elektrodoých konfigurací používanou pro korónový výboj v kapalně fázi. Tato konfigurace je nazývána geometrií „pinhole“ (špendlíkové dírky). Principem diafragmového výboje (Obr. 2) je generace plazmatu v malých dírkách v izolační dielektrické desce oddělující elektrodu s vysokým napětím a uzemněnou elektrodu. Elektrody jsou většinou plochého tvaru. K výboji – průrazu dochází poté, co se vlivem silných tepelných účinků začnou vytvářet bubliny plynu. Tento „streamerový“ výboj se objevuje v důsledku koncentrace velmi vysokého elektrického pole na otvoru. Z něj se ve směru mezi katodou a anodou začnou šířit ionizační kanály, tzv. kladné a záporné „streamery“. Na straně anody jsou tvořeny záporné „streamery“, jež zaujímají hustou síť tenkých kanálků vyplňujících polokulový prostor. Rychlost šíření těchto „streamerů“ je řádově  $10^3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Na straně katody jsou tvořeny kladné „streamery“ obsahující jeden nebo několik rozvětvených kanálů. Rychlost jejich šíření je vyšší než u záporných „streamerů“ a blíží se  $10^4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ <sup>3</sup>.

Diafragmový výboj lze generovat jak pulsním, tak i nepulsním (konstantním) vysokým napětím. Je-li do systému kontinuálně dodáváno stejnosměrné vysoké napětí, postačí mnohem nižší hodnota než v případě pulsního zdroje (řádově jednotky kV), aby došlo k zapálení výboje. Intenzita elektrického pole se koncentruje na špendlíkové dírce dielektrické diafragmy, což vede k intenzivnímu ohřevu až varu elektrolytického média v této oblasti. Ve tvořící se bublině vypařované kapaliny se ustaví gradient napětí, který posléze způsobí

zapálení výboje v plynu uvnitř této bubliny. Po elektrickém průrazu bublina expanduje, dokud nedosáhne velikosti, při níž již nelze výboj uvnitř bubliny udržet. Pak výboj zhasíná, ale opět se objevuje v jiné vznikající bublině. V případě použití stejnosměrného napětí lze tudíž uvažovat o buzení elektrického výboje na principu tepelné (bublinové) teorie.<sup>3</sup>



Obr. 2: Schéma diafragmového výboje: 1 – anoda, 2 – katoda, 3 – negativní plazmové kanály (výboj), 4 – pozitivní plazmové kanály (výboj), 5 – vodivé kapalné médium.

### 2.1.3 Reakce organických látek v elektrickém výboji

Elektrické výboje vygenerované ve vodných roztocích produkují různé aktivní chemické částice jako radikály, ionty a molekuly. Tyto částice mohou napadnout molekuly sloučenin rozpuštěných ve vodě, a tak způsobit jejich rozkládání. Proto jsou výboje docela často aplikovány v oblasti čištění vod<sup>4</sup>. V laboratořích již byly studovány degradace různých organických sloučenin rozpuštěných ve vodných roztocích, například rozklad fenolu, derivátů fenolu nebo organických barviv.<sup>5,6,12,13</sup>

Za nejdůležitější částice vzniklé v elektrickém výboji jsou považovány hydroxylové a kyslíkové radikály ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}$ ), ozón ( $\text{O}_3$ ) a peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), které se významně podílejí na oxidačních procesech probíhajících v kapalné fázi během výboje<sup>7,8</sup>. Hlavními oxidačními činidly, která řídí většinu procesů při úpravě vody, jsou hydroxylové radikály reagující s většinou organických sloučenin. Tyto částice patří mezi nejreaktivnější, jejich oxidační potenciál 2,8 V je druhý nejvyšší hned po fluoru (Tab. 1).<sup>9</sup>

Reakce hydroxylových radikálů mohou být rozděleny podle mechanismu na tři různé typy<sup>3</sup>:

- Odtržení atomu vodíku:



- Elektrofilní adice na násobnou vazbu:



- Přenos elektronu:



První typ reakce (1) nastává, reagují-li OH radikály s nasycenými alifatickými uhlovodíky a alkoholy. V případě olefinů a aromatických uhlovodíků se OH radikály adují na dvojně uhlovodíkové vazby C=C organických sloučenin a vytvářejí radikály s centrováním uhlíkem a hydroxylovou skupinou na  $\alpha$  uhlíku (2). Redukce hydroxylových radikálů na hydroxidové anionty organickým substrátem (3) se uplatní, pokud je odtržení vodíku i elektrofilní adice znemožněna vícenásobnou substitucí vodíku nebo sterickým uspořádáním.

Tab. 1: *Oxidační potenciály vybraných reaktivních částic.*

Oxidační potenciály částic [V]		
Fluor	F	3,03
Hydroxylový radikál	$\cdot\text{OH}$	2,80
Atomární kyslík	O	2,42
Ozón	O <sub>3</sub>	2,07
Peroxid vodíku	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,78
Manganistan	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,68
Oxid chloričitý	ClO <sub>2</sub>	1,57
Chlor	Cl	1,36

Předchozí studia demonstrovala, že různé sloučeniny, jako fenol<sup>12</sup>, fenylmetylketon, 4-chlorfenol<sup>10,13</sup>, dimethylsulfoxid, organická barviva<sup>6,11</sup>, atd. mohou být ve výbojích ve vodném prostředí uspokojivě odstraněna. Během procesu rozkladu fenolu jsou hlavními meziprodukty pyrokatechol, resorcinol, 1,4-hydrochinon, 1,4-benzochinon a organické kyseliny. Koncentrace těchto meziproduktů s rostoucím reakčním časem dosahují maxima a poté opět klesají až pod limity detekce<sup>12</sup>. Distribuce meziproduktů bývá také rozdílná v závislosti na pH roztoku. Např. poměrně vysoké množství 1,4-benzochinonu vzniká v kyselém prostředí, ale žádný v prostředí zásaditém.

Analýzou rozkladu 4-chlorfenolu můžeme identifikovat jako hlavní meziprodukty p-benzochinon a hydrochinon. Jako méně významné vznikají dále 4-chlorokatechol, katechol a malé molekuly jako organické kyseliny. Navrhovanou cestou rozkladu 4-chlorfenolu je atak hydroxylového radikálu v orto pozici k hydroxylové skupině a vznik 4-chlorokatecholu, nebo v orto pozici k Cl a vznik hydrochinonu. Elektrofilní atak molekuly ozónu na 4-chlorfenol dává stejné meziprodukty jako v případě reakcí s hydroxylovými radikály. Primární meziprodukty (4-chlorokatechol a hydrochinon) jsou dále přeměněny na sekundární meziprodukty, jako jsou 1,4-benzochinon, katechol, kyseliny mravenčí, octová, šťavelová a další<sup>13</sup>. Ozón také reaguje cykloadičními mechanismy, kdy způsobuje rovnou rozštěpení aromatického kruhu a finálními produkty rozkladu se stávají molekuly H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> a ionty Cl<sup>-</sup>.

## 2.2 Huminové kyseliny

Huminové látky vznikají degradačními a rekombinačními procesy z těl uhynulých rostlinných a živočišných organismů a tvoří širokou skupinu organických sloučenin

vyskytujících se v půdě, uhlí, rašelině, vodě a dnových sedimentech. Humínové látky se nedají charakterizovat jednotnou strukturou a vlastnostmi, protože v tělech živočichů a rostlin je přítomno nespočetné množství různých látek a jejich degradace a rekombinace vede téměř k nekonečnému počtu molekul.

Tradiční rozdělení humínových látek do skupin je založeno na jejich rozpustnosti v kyselinách a zásadách:

- Fulvokyseliny – rozpustné v alkalických i kyselých roztocích
- Humínové kyseliny – rozpustné pouze v alkalických roztocích
- Huminy – nerozpustný podíl humusu v alkalickém i kyselém prostředí

Humínové kyseliny jsou frakce humínových sloučenin, které nejsou rozpustné ve vodě v kyselém prostředí ( $\text{pH} < 2$ ), ale jsou rozpustné při vyšších hodnotách  $\text{pH}$ . Jsou hlavní extrahovatelnou složkou humínových látek. Jsou tmavohnědé až černé barvy<sup>14</sup>.

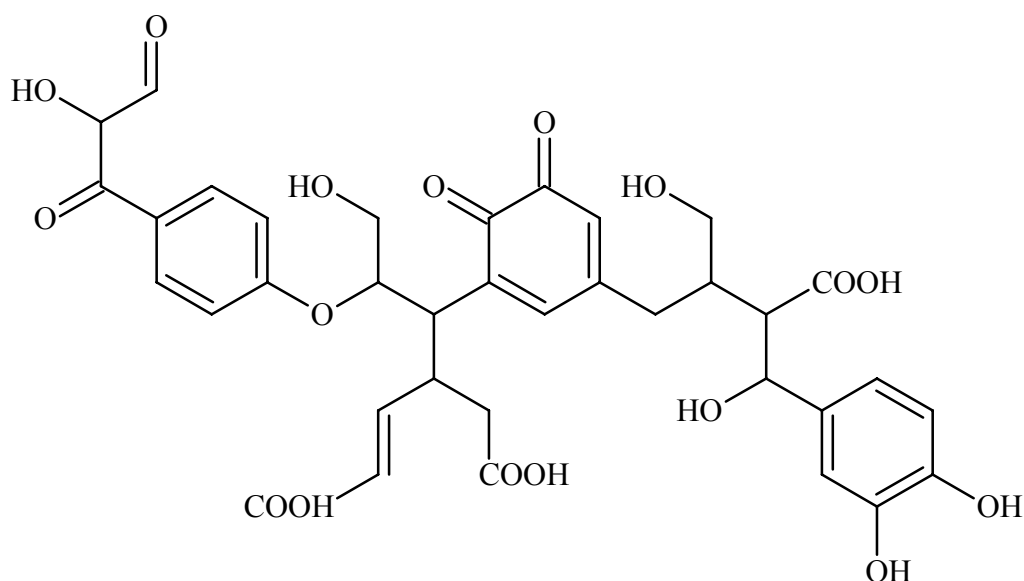
### 2.2.1 Struktura humínových kyselin

Jelikož se jedná o heterogenní směs, jejíž složení závisí na zdroji, metodách extrakce a dalších parametrech, je otázka absolutní molekulární struktury humínových kyselin velmi diskutabilní. Humínové molekuly představují náhodně stočené polymery, kde hlavním faktorem řídící molekulovou konformaci tohoto polymeru jsou koncentrace humínových látek,  $\text{pH}$  a iontová síla roztoku. Při vysokých koncentracích, nízkých hodnotách  $\text{pH}$  a vysokých iontových silách zaujímají globulární konformaci, zatímco při neutrálním  $\text{pH}$ , slabých iontových silách a nižších koncentracích se chovají jako flexibilní lineární koloidy<sup>14</sup>.

Základními strukturními jednotkami humínových kyselin jsou aromatické cykly, na které jsou vázány charakteristické funkční skupiny. Mezi ně patří zejména hydroxylová skupina alkoholů a fenolů, karboxylová a karbonylová skupina. Důležité je také vzájemné postavení těchto skupin, které značně ovlivňuje chemické vlastnosti humínových kyselin<sup>15</sup>. Nejčastěji jsou pokládány za makromolekulární látky chovající se v roztoku jako koloidy, a to je příčinou obtížného určení jejich struktury.

Existuje velké množství teoretických modelů humínových kyselin. Klasická teorie jejich struktury předpokládá, že se humínové kyseliny vyskytují ve formě makromolekulárních látek, jejichž monomery jsou spojeny pevnými kovalentními vazbami. Oproti tomu novější teorie tzv. supramolekulové struktury říká, že humínové kyseliny jsou směsí malých heterogenních molekul, které se samy skládají do supramolekulárních konformací. Celá tato struktura není spojena kovalentními vazbami, ale pouze slabými interakcemi. Takovýmto modelem, používajícím relativně malé monomerní jednotky vytvářející polymer humínové kyseliny, je Steelinkův model (Obr. 3).

K problematice struktury humínových kyselin přispěli zajímavým názorem vědci, z nichž naposledy v roce 1994 Stevenson uvedl: „Pokud vůbec nějaké molekuly humínových látek jsou přesně stejné, tak je jich jen velmi málo“.



Obr. 3: Steelinkův model monomeru kyseliny huminové<sup>16</sup>

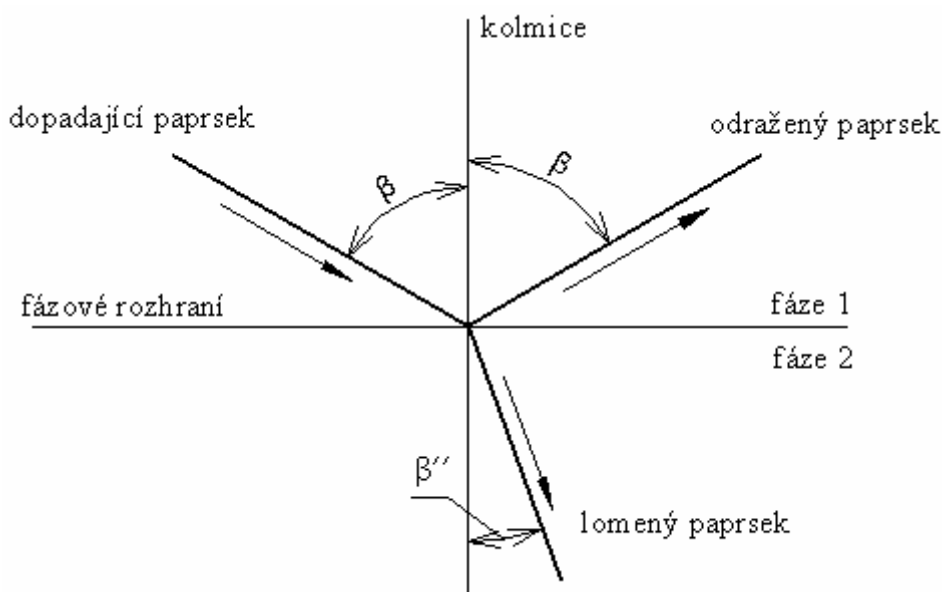
### 2.2.2 Vlastnosti huminových kyselin

Po stránce chemické se huminové kyseliny chovají jako relativně silné kyseliny, schopné rozkládat minerální soli, invertovat sacharózu a vyvíjet vodík za přítomnosti kovů. Účinkem silných kyselin se snadno rozkládají<sup>14</sup>. Ve své molekulové struktuře mají zabudovány jak hydrofobní, tak hydrofilní oblasti, a proto mohou být adsorbovány na povrchu mnohých částic. V důsledku toho mají vliv na takové procesy jako je rozpustnost, koagulační schopnost a růst krystalu. Mají acidobazické vlastnosti v široké oblasti pH a řadu pozoruhodných fyzikálně-chemických vlastností, jako jsou jejich agregační schopnosti, konformační změny i povrchově aktivní chování. Dalšími významnými vlastnostmi huminových kyselin je jejich relativně vysoká tlumicí kapacita v širokém rozmezí hodnot pH a oxidačně-redukční vlastnosti. Rychlou oxidací dochází ke štěpení huminových kyselin, které je obvykle ukončeno vznikem alifatických sloučenin, benzenkarbonové kyseliny a fenolů<sup>15</sup>. Díky obsahu karboxylových a hydroxylových skupin ve své struktuře mají také komplexační vlastnosti.

## 2.3 Analytické metody

### 2.3.1 Refraktometrie

Refraktometrie je optickou analytickou metodou, při které nedochází k výměně energie mezi látkou a zářením. Základem této metody je měření indexu lomu látek, tedy fyzikální konstanty, která ve spojení s dalšími daty slouží k identifikaci látek a k posouzení jejich čistoty.



Obr. 4: Schéma odrazu a lomu paprsku světla (záření)

Prochází-li paprsek monochromatického záření rozhraním dvou transparentních prostředí, mění se jeho rychlost a směr průniku (paprsek se láme) (Obr. 4). Poměr rychlostí světla při průchodu paprsku z látky 1 do látky 2 se nazývá *relativní index lomu*  $n_{21}$ :

$$n_{21} = \frac{v_2}{v_1} \quad (4)$$

kde  $v_1$  je rychlost světla v látce 1 a  $v_2$  je rychlost světla v látce 2.

Poměr rychlostí světla ve vakuu ( $c$ ) k rychlosti světla v hmotném prostředí ( $v$ ) se nazývá *absolutní index lomu*  $N$ :

$$N = \frac{c}{v} \quad (5)$$

Rychlost světla ve vzduchu je blízká rychlosti světla ve vakuu, proto se index lomu látek vztahuje na vzduch a označuje jen *index lomu*  $n$ .

Měřit rychlost šíření světla prostředím přímo je obtížné, lze však měřit změnu jeho směru při průchodu fázovým rozhraním z prostředí o indexu lomu  $n_1$  do prostředí o indexu lomu  $n_2$ . Pro takovéto šíření světla platí Snellův zákon:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} = n \quad (6)$$

kde  $\alpha$  je úhel dopadu a  $\beta$  úhel lomu.

Index lomu pro dané prostředí závisí na vlnové délce použitého záření, na teplotě vzorku (s rostoucí teplotou klesá) a u plynů a par na jejich tlaku (s rostoucím tlakem klesá). Snížení rychlosti šíření elektromagnetického záření ve hmotném prostředí je způsobeno jeho interakcí

s elektrickými náboji, zejména s elektrony v molekule, závisí tedy na elektronových vlastnostech molekul vzorku<sup>17</sup>.

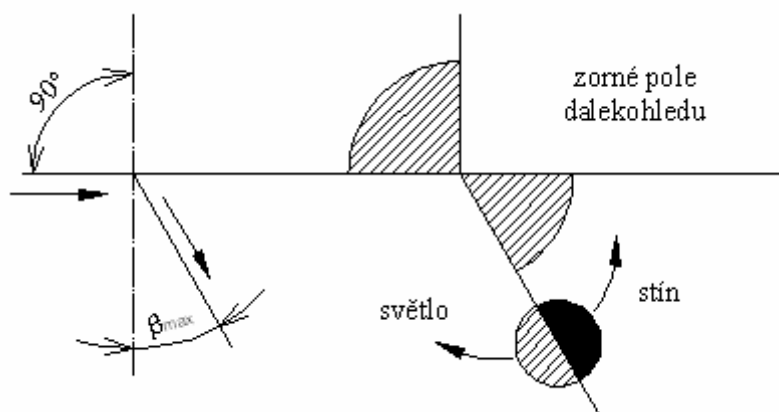
K identifikaci látky lze použít veličinu *molární refrakce*  $R$  (Clausiova – Mossottiho rovnice)

$$R = \frac{(n^2 - 1) M}{(n^2 + 2) \rho} \quad (7)$$

kde  $\rho$  je hustota vzorku a  $M$  představuje relativní molekulovou hmotnost.

#### *Instrumentace:*

Měření indexu lomu je založeno na určování mezního (kritického) úhlu. Je to maximální možný úhel lomu, když úhel dopadu je  $90^\circ$ . Schéma nám ukazuje (Obr. 5), že bude-li dopadat do místa průniku kolmice s fázovým rozhraním světlo z celého levého horního kvadrantu, proniká jen do té části pravého dolního kvadrantu, která je omezena kolmicí a mezním úhlem lomu. Rozhraní mezi osvětlenou a neosvětlenou částí tohoto kvadrantu sledujeme v refraktometru. Nastavíme-li v zorném poli dalekohledu toto rozhraní přesně na střed, na stupnici odečteme index lomu.



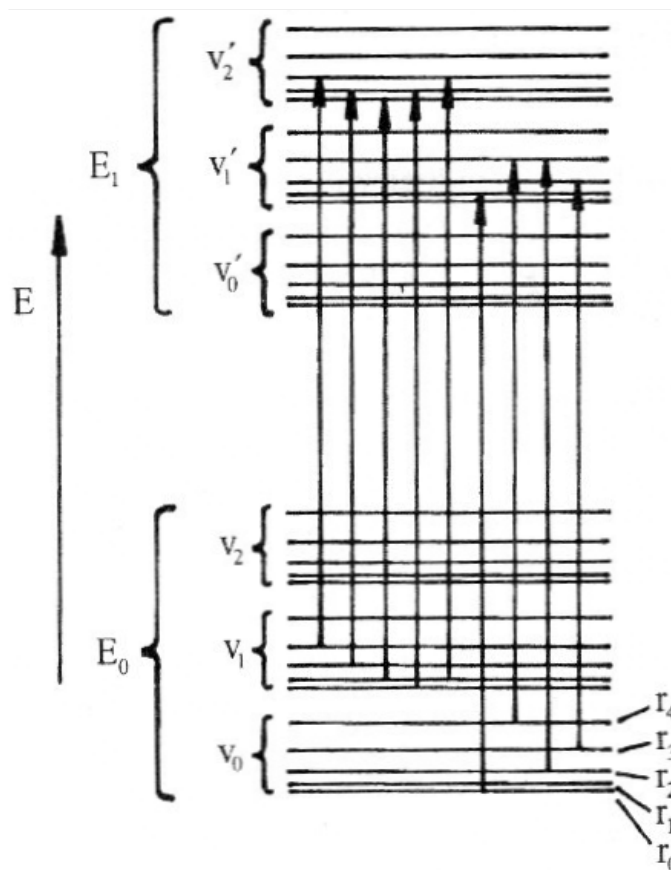
Obr. 5: Využití mezního úhlu v refraktometrii

Jako zdroje záření se používají sodíkové výbojky poskytující čárové spektrum ve viditelné oblasti nebo zdroje polychromatického záření v kombinaci s hranolem nastaveným na požadovanou vlnovou délku. Světlo vycházející ze zdroje dopadá na temperovaný lámavý hranol, na kterém je kapka roztoku vzorku nebo přitisknutý pevný vzorek. U kapalin se také pracuje tak, že tenká vrstva vzorku je nanášena mezi dvěma hranoly. Stupnice pro odečítání polohy dalekohledu bývá buď cejchována přímo v hodnotách indexu lomu  $n_1$  při dané hodnotě  $n_2$ , vlnové délce použitého záření a dané teplotě, nebo se pro převedení odečteného úhlu  $\beta_{\max}$  na index lomu používají tabulky. Při temperování s přesností  $0,01^\circ\text{C}$  je možno dosáhnout přesnosti v měření indexu lomu  $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ .

### 2.3.2 Molekulová absorpční spektrometrie v UV a VIS oblasti

Analytické využití molekulové absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti je mnohostranné jak v organické, tak i anorganické analýze. Principiálně může spočívat buď v posuzování získaných spekter, která nám mohou podat informaci o přítomnosti typických skupin v molekule (kvalitativní posouzení struktury látek), nebo v jejich využití pro stanovení látek (kvantitativní analýza).

Spektra ve viditelné a ultrafialové oblasti jsou dána přechodem elektronů mezi různými elektronovými stavy molekul (Obr. 6). Látky, které absorbují záření s vlnovou délkou menší než 380 nm (ultrafialové záření), se jeví oku jako bezbarvé. Látky absorbující záření vlnové délky v rozsahu 380–770 nm se oku jeví jako barevné.



Obr. 6: Schéma energetických hladin a přechod pro dvouatomovou molekulu.  $E$  – celková energie hladiny,  $v$  – vibrační hladiny,  $r$  – rotační hladiny.

Přijme-li molekula energii, která odpovídá rozdílu mezi jejím základním a excitovaným stavem, projeví se tato skutečnost přechodem elektronu z některého obsazeného orbitalu v základním stavu na neobsazený orbital. Každá z obsazených i neobsazených molekulových hladin má svoji vibrační a rotační strukturu. Proto reálné spektrum neodpovídá teoretické představě čárového spektra, ale přechod z rotačně-vibračních hladin excitovaného elektronového stavu se projeví rozšířením linií, a spektrální čáry mají tedy tvar absorpčních pásů<sup>18</sup>.

Excitace různých typů elektronů ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $n$ ) vyžaduje rozdílná energetická kvanta a obecně řečeno, ne všechny typy elektronových přechodů v molekule jsou možné. Pravděpodobnost

přechodu elektronu z vazebného orbitalu nebo volného elektronového páru do nevazebného nebo antivazebného orbitalu je dána tzv. přechodovým momentem, z něhož vyplývají některá výběrová pravidla:

- Jsou povoleny pouze jednoelektronové přechody, tzn. že na vyšší hladinu je excitován pouze jediný elektron.
- Jsou povoleny pouze přechody mezi stavy se stejnou multiplicitou.

U reálných molekul, přestože jsou některé přechody formálně zakázány, se tak ve spektru objevují. Příkladem je  $n \rightarrow \pi^*$  přechod charakteristický pro karbonylové sloučeniny. Vlnové délky typických přechodů mohou velmi záviset na typu vazby, elektronegativitě atomů, konfiguraci, stérickém uspořádání a především na konjugaci uvažovaných vazeb. Rozhodující vliv konjugace na posun absorpčních maxim s jejím růstem k vyšším vlnovým délkám je možno vysvětlit na základě chování  $\pi$ -elektronů. Vzdávající konjugace vede ke vzrůstu energie HOMO orbitalu (nejvyšší obsazený orbital) a k poklesu energie LUMO orbitalu (první neobsazený molekulový orbital). Dochází tedy k přiblížení elektronových hladin, mezi kterými při excitaci přechází elektron. S růstem konjugace vyžaduje tento přechod čím dál méně energie, a absorbované záření je tedy dlouhovlnnější<sup>18</sup>. Právě skutečnost rozsáhlé konjugace je zodpovědná za barevnost řady organických látek, tedy za jejich absorpci ve viditelné oblasti.

Makroskopické vyjádření intenzity absorpce je charakterizováno *absorbancí*  $A$  a je dáno *Lambert-Beerovým zákonem*:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)_\lambda = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (8)$$

kde  $I_0$  a  $I$  jsou intenzity dopadajícího a procházejícího světla,  $c$  je koncentrace studované látky v  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $l$  je tloušťka vrstvy měřeného roztoku (kyvety) a  $\varepsilon$  je molární absorpční koeficient, který je mírou intenzity absorpce látky při dané vlnové délce  $\lambda$ .

#### *Instrumentace:*

Spektrofotometrie spočívá v objektivním měření prošlého zářivého toku. K měření absorpce se používají buď jednodušší fotometry (k vymezení intervalu vlnových délek používají barevných filtrů), nebo spektrofotometry obsahující monochromátor (Obr. 7).

Světelný paprsek u dvoupaprskových spektrofotometrů prochází vhodným monochromátorem a posléze je rozdělen na měřicí a referenční. Měřicí paprsek prochází měřeným vzorkem, referenční obvykle kyvetou naplněnou používaným rozpouštědlem. Intenzita obou paprsků je porovnávána v detektoru a zápis její změny oproti plynule se měnící vlnové délce představuje klasický záznam UV-VIS spektra.

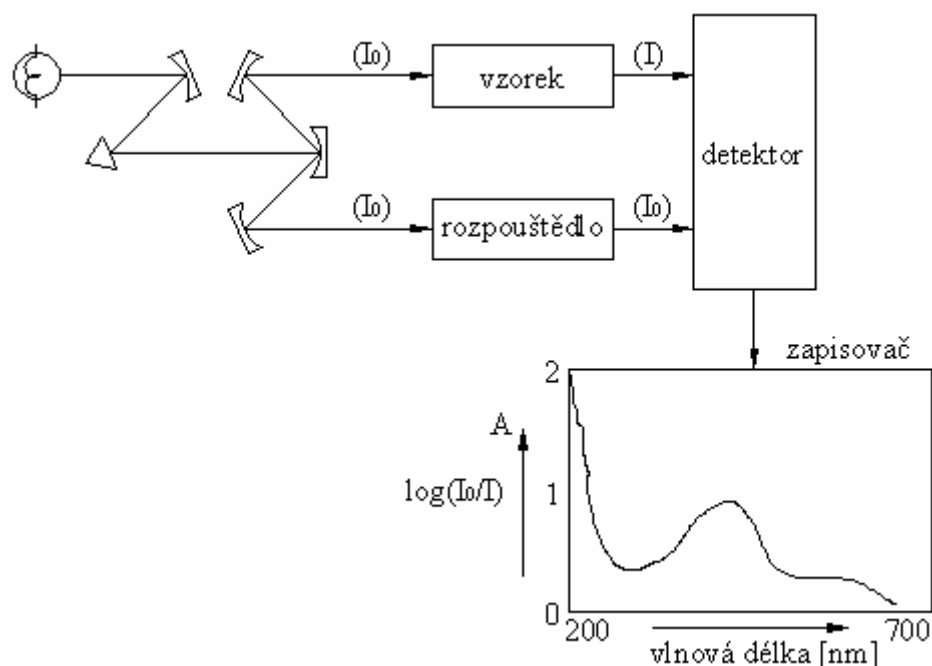
Jako zdroj spojitého primárního záření se ve spektrofotometrech pro blízkou UV oblast používá deuteriová výbojka emitující záření v rozsahu 200–330 nm a pro viditelnou oblast se užívají wolframové nebo halogenové žárovky, které produkují bílé viditelné světlo v rozsahu 330–700 nm.

Monochromátor se obvykle skládá ze vstupní štěrby, disperzního prvku (mřížka, hranol), výstupní štěrby a zaostřovací pomocné optiky (čočky, zrcadla). Méně používané hranoly rozkládají záření v důsledku různého indexu lomu záření o různých vlnových délkách. Disperze záření na optické mřížce je způsobena reflexí (odrazem) nebo difrakcí (ohybem) záření a interferencí odražených či ohnutých paprsků.

Kyvety pro měření UV-VIS spekter jsou zhotoveny z křemene, skla nebo plastu. Nejuniverzálnějšími jsou kyvety křemenné, protože jsou propustné pro UV-VIS záření v celém rozsahu (200–700 nm). Skleněné a plastové kyvety lze použít pouze od 350 nm, tj. pro spektra měřená pouze ve viditelné oblasti. Standardní kyveta má tvar hranolu o výšce asi 3 cm a hraně od 0,1 do 10 cm. Nejčastěji se pro běžná měření užívá 1 cm kyveta.

Rozpouštědla použitelná pro měření UV-VIS spekter musí být pro tyto záření propustná. Tento požadavek je splněn pro vodu i většinu organických rozpouštědel. Nejčastěji používanými rozpouštědly jsou již zmíněná voda a ethanol.

Objektivní hodnocení velikosti absorpce ve spektrofotometrii se provádí s použitím fotoelektrických detektorů (fotočlánků) citlivých na ultrafialové a viditelné záření, často s výstupem na registrační zařízení, digitální displej či tiskárnu nebo obrazovku monitoru. Moderní přístroje umožňují měření absorbance v rozsahu 0,100–4,000 jednotek absorbance (a.u.) a mohou registrovat kromě závislosti  $A = f(\lambda)$  také její derivace různého stupně, kdy se dosahuje většího rozlišení jednotlivých pásů<sup>17</sup>.



Obr. 7: Schéma dvoupaprskového spektrofotometru

### 2.3.3 Fluorescenční spektrometrie

Luminiscenci vykazují řada anorganických i organických látek v tuhém stavu. Pozorování různých předmětů v ultrafialovém světle umožňuje zjištění jinak nepozorovatelných

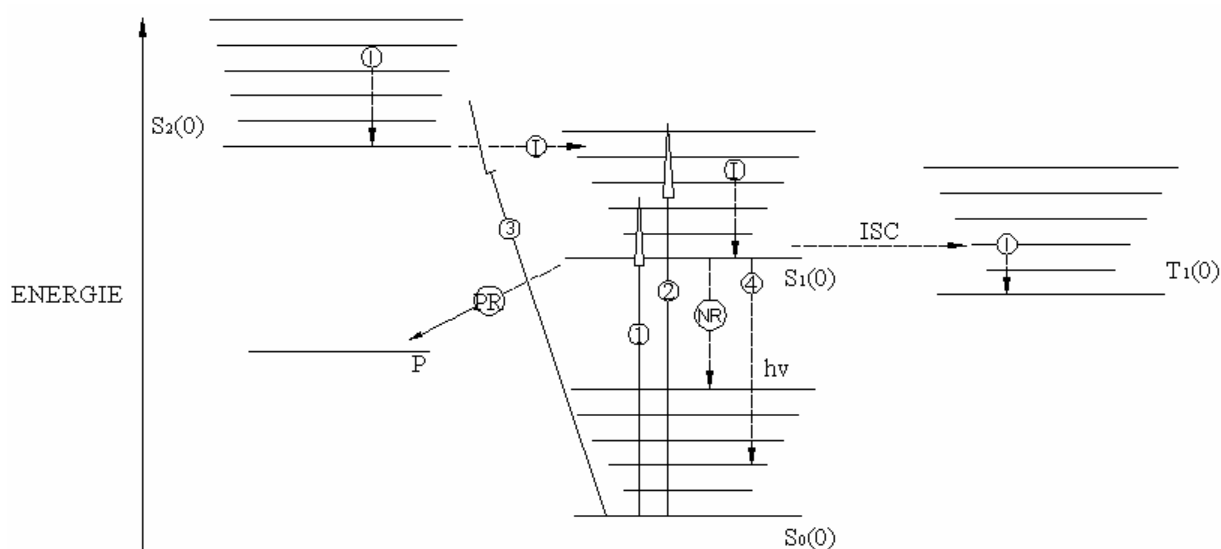
podrobností. Pro analytické účely se využívá především sledování fluorescence (méně často fosforescence) látek v roztocích a plynech.

Většina molekul látek absorbující energii (záření) v UV nebo VIS oblasti ji předávají při kolizích ostatním částicím. Takto však ztrácí jen část získané energie a zbytek emitují jako tzv. luminiscenční záření. Podle povahy původně absorbované energie můžeme luminiscenční záření molekul dělit na:

- Fotoluminiscenci – látka absorbovala energii ve formě světelného záření
- Chemiluminiscenci – energie byla látce dodána chemickou reakcí
- Bioluminiscenci – energii látka získala biologickými pochody
- Elektroluminiscenci – energie byla dodána působením elektrického pole

Z hlediska analytických využití má z těchto jevů největší význam fotoluminiscence (fluorescence, fosforescence).

K fluorescenci dochází poté, co molekula přejde do prvního excitovaného elektronového singletového stavu  $S_1$  absorpcí záření vhodné vlnové délky. Tato excitovaná molekula má zpravidla velmi krátkou dobu života ( $10^{-7}$ – $10^{-8}$  s). Je-li však stav  $S_1$  relativně stabilní, může excitovaná molekula přejít nezářivým přechodem (tzv. vibrační relaxací) na nejnižší, základní vibrační hladinu excitovaného singletového stavu  $S_1$ . Poté může dojít k fotonové emisi v UV nebo VIS oblasti spektra, tj. k fluorescenci, kdy se elektrony vracejí do různých vibračních podhladin základního singletového stavu  $S_0$  (Obr. 8).<sup>17</sup>



Obr. 8: Jablonského diagram znázorňující elektronové přechody mezi hladinami<sup>19</sup>:  $S_0(0)$  – nulová úroveň vibrační hladiny základního stavu,  $S_1(0)$  – 1. singletový stav,  $S_2(0)$  – 2. singletový stav,  $T_1$  – nejnižší vibrační hladina prvního tripletového stavu, P – energetická hladina stabilního fotoproductu. Šipky směřující nahoru – absorpční přechod, čárkované šipky směřující dolů – cesty deaktivace excitovaných molekul. I – vnitřní přechod, ISC – mezisystémový přechod, NR – nezářivá deaktivace, PR – vznik fotoproductu, hv – záření nebo fluorescence.

Nutnou podmínkou pro vznik luminiscence látky je její absorpce UV nebo VIS záření. Čím více je látka schopna záření absorbovat, tím intenzivnější fotoluminiscenci u ní můžeme pozorovat. Také struktura látky má na schopnost její luminiscence velký vliv. Luminiscenci pozorujeme u látek s konjugovanými dvojnými vazbami, zejména u aromatických sloučenin a látek s rigidní planární multicyklickou strukturou. Přítomnost elektron-donorových skupin zvyšuje fluorescenci látky, zatímco elektrofilní skupiny fluorescenci látky snižují, popřípadě zhasíjí. U některých látek se projevuje i výrazný vliv pH roztoku na jejich fluorescenci.

Pro hodnocení intenzity fluorescence se užívá *kvantového výtěžku*  $\varphi_F$ , což je poměr počtu vyzářených kvant ( $N_{emit}$ ) a celkového počtu zářivých kvant absorbovaných soustavou ( $N_{absorb}$ ):

$$\varphi = \frac{N_{emit}}{N_{absorb}} \leq 1 \quad (9)$$

Látky schopné fluorescence vykazují tzv. fluorescenční emisní spektrum (závislost fluorescenčního zářivého toku  $\Phi_F$  na vlnové délce  $\lambda$ ). Je zpravidla téměř zrcadlovým obrazem absorpčního spektra, ale je oproti němu posunuto k delším vlnovým délkám.

#### *Instrumentace:*

Uspořádání k měření fluorescence zahrnují zdroj excitačního záření, dva monochromátory (excitační a emisní), kyvetu a detektor. Fluorescence roztoku je pozorována v kyvetě pod úhlem  $90^\circ$  vůči paprsku vycházejícího ze zdroje primárního záření.

Jako zdroje záření pro sledování fluorescence se zpravidla používají rtuťová výbojka nebo xenonová lampa. Při záznamu excitačního spektra se plynule mění vlnová délka záření vycházejícího z prvního, excitačního, monochromátoru. Druhý, emisní, monochromátor je nastaven na určitou konstantní vlnovou délku, odpovídající vlnové délce maxima fluorescenční emise.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Mezi dvěma plochými elektrodami ponořenými do kapaliny o určité vodivosti, a na něž je přiváděno vysoké napětí, vzniká silné elektrické pole. Je-li mezi elektrody umístěna dielektrická diafragma s velmi malou dírkou, energie elektrického pole se koncentruje v tomto otvoru. Kapalina v jeho nejbližším okolí je intenzivně ohřívána, uvolňují se bubliny vypařené kapaliny a při překročení určité hodnoty intenzity elektrického pole dojde na rozhraní těchto bublin k zapálení elektrického výboje.

Na základě výše uvedených skutečností bylo navrženo vlastní zařízení, pro studium generace peroxidu vodíku v plazmatu<sup>1</sup>, které nyní bude využito ke studiu rozkladu nečistot ve vodných roztocích.

#### 3.1 Popis experimentálního uspořádání

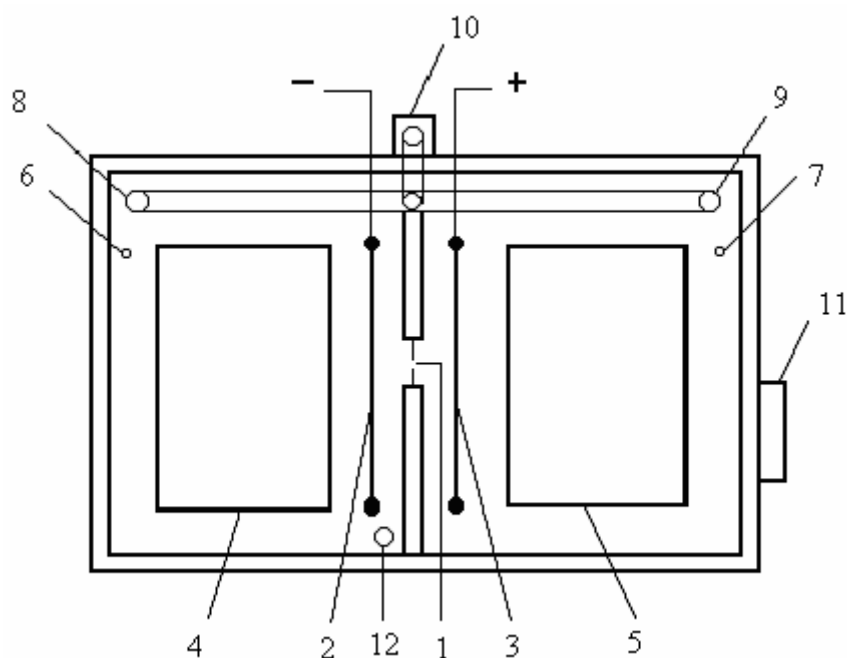
##### 3.1.1 Výbojová komora

Hlavní část výbojové komory (Obr. 9, nebo Příloha 1) je tvořena soustavou dvou plochých elektrod oddělených přepážkou s otvorem pro upevnění dielektrické diafragmy. Výbojová komora je tak touto přepážkou rozdělena na dvě části propojené pouze malou dírkou (Obr. 10). Na kladnou elektrodu (anodu) je přiváděno stejnosměrné kladné vysoké napětí ze zdroje, druhá elektroda (katoda) je uzemněna. Obě ploché elektrody o rozměrech 50 × 120 mm jsou vyrobeny z leštěné nerezavějící oceli nebo titanu pokrytého platinovou vrstvou (2,5 μm). Elektrody jsou umístěny v držácích symetricky podél středové přepážky ve vzdálenosti 20 mm od této přepážky.

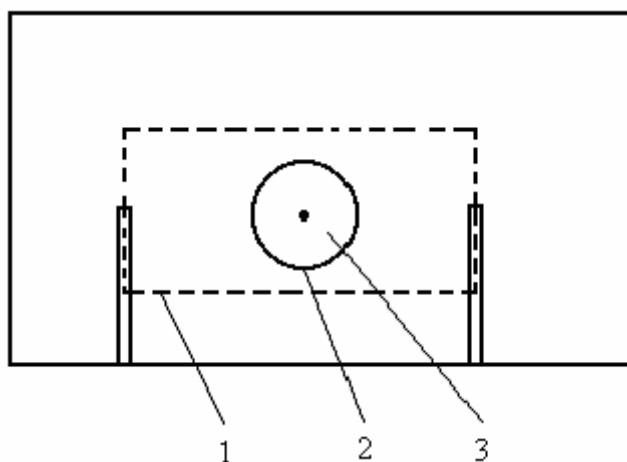
Stěny a středová přepážka výbojové komory jsou vyrobeny z polykarbonátové desky o tloušťce 16 mm. Vnější rozměry komory jsou 310 × 210 × 200 mm, objem kapaliny jedné části komory činí 2 000 ml. Ve středové přepážce se nachází otvor o průměru 30 mm, do něž je upevňována diafragma z polyethylentereftalátu (PET) o tloušťce 0,25 mm. V diafragmě je vytvořena dírka definovaného průměru 0,25 mm (může dojít k její zvětšení až na 0,4 mm).

V průběhu výboje je nutno kapalinu ve výbojové komoře chladit, aby se udržela teplota kapaliny kolem 15°C. Chlazení kapaliny během výboje je zajišťováno dvěma chladicími nádobami z nerezavějící oceli o rozměrech 85 × 115 × 145 mm. Každá z nich je umístěna přibližně ve středu jedné části výbojové komory. Jako chladicí médium slouží ledová tříšť, jež je v průběhu reakce průběžně doplňována. K promíchávání kapaliny jsou použita dvě vrtulová míchadla poháněná elektromotorkem, každé v jedné části komory.

Aby při práci s výbojovou komorou nedošlo k nežádoucímu zranění vysokým napětím, je do elektrického obvodu zařazen bezpečnostní spínač. Kovový konektor je připevněn k hlavnímu víku reaktoru a zavřením spíná kontakt po straně reaktoru. Odklopením víka tedy dojde k přerušení elektrického obvodu a nehrozí nebezpečí zranění.



Obr. 9: Schéma výbojové komory (pohled shora): 1 – dielektrická diafragma, 2 – katoda, 3 – anoda, 4, 5 – chladičí nádoby, 6, 7 – otvory pro odběr vzorků, 8, 9 – vrtulová míchadla, 10 – elektromotorek, 11 – bezpečnostní spínač, 12 – teploměr.



Obr. 10: Schéma výbojové komory – diafragma oddělující obě části výbojové komory (pohled z boku): 1 – elektroda, 2 – otvor v diafragmě, 3 – dielektrická diafragma s dírkou.

### 3.1.2 Nastavitelné parametry generace plazmatu

Vznik výboje a generace plazmatu je z velké části ovlivněna velikostí dodávané energie a také vlastnostmi roztoku, ve kterém výboj probíhá. K nastavení elektrické energie byl použit konstantní DC zdroj stejnosměrného napětí, který je schopen dodávat elektrické napětí do 4 kV, proud do 300 mA a výkon do 300 W. Tento výkon není závislý na vodivosti roztoku, protože při nízké vodivosti se v roztoku nachází málo nosičů elektrického náboje a tudíž jím prochází malý elektrický proud, ale v důsledku vysokého odporu je vysoké i napětí (10). Naopak také platí, že s vysokou vodivostí roztoku je zvýšen i proud (velký počet nosičů

náboje), čímž se sníží odpor a tedy i napětí. Výkon se tedy změnou vodivosti roztoku prakticky nemění (11). Mění se pouze jednotlivé elektrické charakteristiky (proud, napětí a odpor):

$$R = \frac{U}{I} \quad (10)$$

kde  $R$  je elektrický odpor,  $U$  napětí a  $I$  elektrický proud.

$$P = U \cdot I \quad (11)$$

kde  $P$  je elektrický výkon.

Vodivost je ovšem důležitá pro vlastní generaci plazmatu. Příliš nízká nebo naopak příliš vysoká vodivost roztoku nezapaluje výboj. U příliš nízké vodivosti je to způsobeno právě nízkým počtem nosičů náboje, kdy prochází roztokem malý proud a odpor je až moc velký. Zatímco u roztoků s vysokou vodivostí protéká velký proud a odpor systému je nízký, tím pádem nevznikne potřebný potenciálový spád k zapálení výboje (průrazu).

Počáteční vodivost roztoku se proto dopředu nastavuje přidáním anorganických elektrolytů (v této práci to jsou NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, KBr a NaNO<sub>3</sub>). Koncentrace těchto elektrolytů určuje hodnotu vodivosti roztoku, jehož optimální rozpětí pro výboj je 100–1 500 μS·cm<sup>-1</sup>. Vodivost roztoku se během výboje vlivem chemických procesů (vznik nových částic) mění, má proto na tyto pochody (jak tvorbu aktivních částic, tak i degradační reakce) také vliv.

Hodnota pH na generaci výboje vliv nemá, zato ve velké míře ovlivňuje degradační procesy během výboje. Primárně je pH nastaveno použitým elektrolytem (u většiny elektrolytů jsou hodnoty pH 6–7, u fosforečnanů okolo 10) a během reakce se výrazně mění. Byly proto provedeny experimenty, kdy bylo pH během výboje udržováno v okolí jeho počáteční hodnoty (viz. kapitola 4.3) a byl zaznamenán vliv těchto úprav na degradační procesy.

### 3.2 Příprava roztoků

Roztoky použité k rozkladu byly připraveny rozpuštěním průmyslově vyrobené sodné soli kyseliny huminové HUMIN-S 755<sup>20</sup> (Tab. 3) v destilované vodě o koncentraci 35 mg·l<sup>-1</sup>. Pro nastavení potřebné počáteční vodivosti roztoku byly použity jako elektrolyty různé druhy anorganických solí. Jejich navážky a příslušné hodnoty vodivosti a pH jsou uvedeny v tabulce (Tab. 4). Roztoky byly připraveny 4 litry, vždy dva litry pro každou výbojovou komoru reaktoru.

Tab. 2: Základní parametry použitých laboratorních vah<sup>21</sup>.

Laboratorní váhy DENVER Scaltec SBC41

Váživost	400 g
Citlivost	0,001 g
Rozsah tárování	400 g
Prům. doba reakce	1 s
Opakovatelnost	≤±0,001 g
Linearita	≤±0,002 g

Tab. 3: Parametry kyseliny huminové použité k experimentům.

HUMIN-S 775

Huminové kyseliny	70–80 %
Sodík	12 %
Vlhkost	10 %
pH	9–10
Hustota	0,630 kg·l <sup>-1</sup>
Barva	hnědočerná

Tab. 4: Navážky a jejich příslušné hodnoty vodivosti, koncentrace a pH pro jednotlivé použité elektrolyty.

Elektrolyt	M [g·mol <sup>-1</sup> ]	m [g·l <sup>-1</sup> ]	G [μS·cm <sup>-1</sup> ]	c [mmol·l <sup>-1</sup> ]	pH
NaCl	58,44	0,2345	533	4,013	7,11
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04	0,1438	311	1,012	7,31
		0,2825	534	1,989	6,08
		0,5680	803	3,999	7,46
		0,8543	1206	6,014	8,86
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	177,99	0,2590	305	1,455	8,79
KBr	119,00	0,2880	403	2,420	6,25
		0,5779	781	4,856	7,23
NaNO <sub>3</sub>	85,00	0,2570	393	3,024	8,50

M – molekulová hmotnost elektrolytu, m – navážka soli, G, c, pH – příslušná vodivost, koncentrace a pH roztoku elektrolytu.

### 3.3 Metodika experimentu

Obě části výbojové komory (anodový i katodový prostor) byly naplněny dvěma litry připraveného roztoku ochlazeného na 8 °C. Před každým experimentem bylo změřeno počáteční pH a vodivost roztoku (Tab. 5). Skrze otvory v obou částech reaktoru (viz. Obr. 9) byly z obou komor v daném čase současně odebírány vzorky o objemu 4 ml injekčními stříkačkami s nástavcem z plastové trubičky. Pro správné odebrání vzorku bylo potřeba injekční stříkačku vždy několikrát řádně propláchnout opakovaným nasáváním kapaliny z komory. V čase odběru vzorků bylo také doplňováno chladicí médium. Po dobu odbírání

vzorků a výměny chladicího média bylo napětí dodávané ze zdroje, a tím i degradace huminové kyseliny, přerušeno. Vzorky byly poté podrobeny analýze: měření indexu lomu, UV-VIS spekter a u vybraných vzorků byla proměřena fluorescenční spektra.

Tab. 5: *Základní parametry použitého pH-metru a konduktometru.*<sup>22,23</sup>

pH-metr inoLab pH 720		Konduktometr GRYF 107 L	
Měřicí rozsah	-2,00–19,99	Měřicí rozsah	0,0–1999 $\mu\text{S}$
Přesnost	$\pm 0,01$	Přesnost	2 %
Teplotní kompenzace	automatická	Teplotní kompenzace	manuální

### 3.4 Analýza

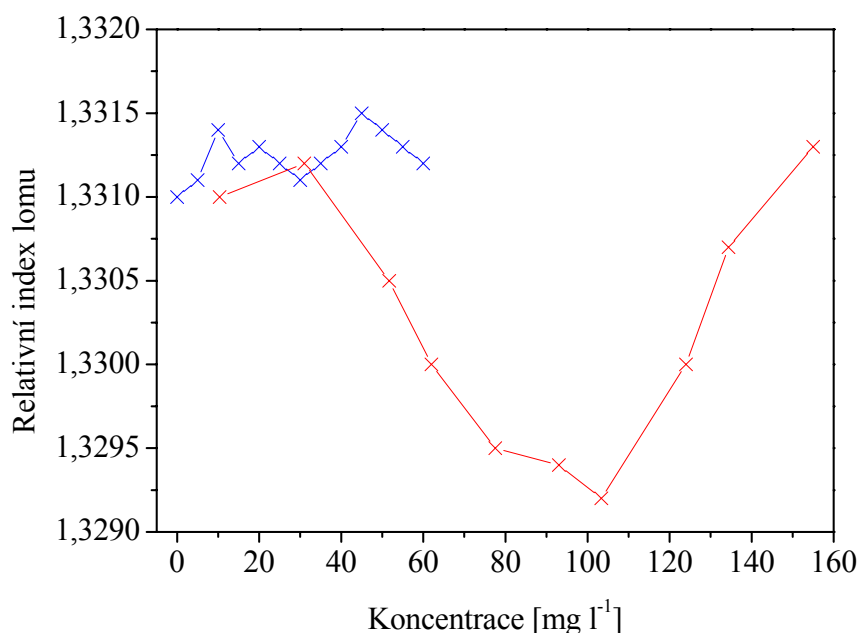
V této práci byly k analýze vybrány tři hlavní metody: refraktometrie a spektrometrie ve viditelné a UV oblasti ke sledování změn během rozkladného procesu a fluorescenční spektrometrie k analýze konečných vzorků.

#### 3.4.1 Refraktometrie

K měření indexu lomu vzorků byl použit laboratorní Abbeho refraktometr (Tab. 6). Byly proměřeny dvě kalibrační křivky pro rozpětí koncentrací 0–60 a 10–160  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  kyseliny huminové, jejichž závislosti se ovšem „nekryjí“ a také neumožňují sestavit potřebné rovnice k výpočtům koncentrací vzorků. Tato skutečnost je pravděpodobně způsobena nízkými koncentracemi huminové kyseliny v roztoku a rozlišovací schopností lidského oka. Dalším důvodem nepřesností proměřování vzorků mohla být závislost indexu lomu na teplotě. V plazmochemické laboratoři dochází ke změnám teplot v intervalu asi 23–30 °C a také hranoly refraktometru mají svou teplotu, tedy nebyla zajištěna konstantní teplota při měření, a proto mohly vzorky vykazovat mylné hodnoty indexů lomu. Z toho důvodu byla stanovena přesnost měření opakovaným proměřováním téhož vzorku (viz. kapitola 4.1).

Tab. 6: *Základní parametry použitého refraktometru.*<sup>24</sup>

Abbeho refraktometr AR 4 D	
Měřicí rozsah	1,300–1,700 nD
Dělení stupnice	0,0005 nD
Přesnost	0,0002 nD
Osvětlení	LED 590 nm



Obr. 11: Kalibrační křivky huminové kyseliny HUMAN-S 775 pro refraktometrickou metodu.

### 3.4.2 UV-VIS spektrometrie

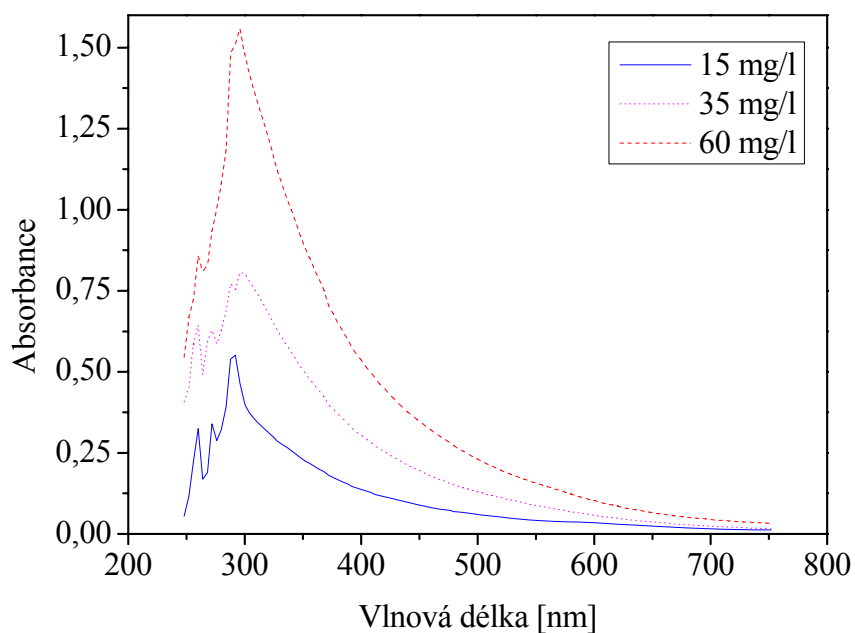
K proměření absorpčních spekter kyseliny huminové (Obr. 12) byl použit spektrofotometr Unicam UV-Visible Helios Alfa, jehož základní parametry jsou uvedeny v tabulce (Tab. 7). Absorbance byla měřena ve skenovacím režimu v rozmezí vlnových délek 250–750 nm. Použity byly plastové kyvety tloušťky 10 mm i přesto, že bylo měřeno i v UV oblasti. Systém tohoto spektrometru je sestaven z integrální klávesnice, displeje z kapalných krystalů, disketové jednotky 1,44 Mbyte, lokálního ovládacího programu a výstupního zařízení. Lokálním ovládacím programem jsou řízeny všechny aspekty provozu systému. Spektrometr může být ovládán buď nezávisle prostřednictvím integrované klávesnice, anebo externě přes osobní počítač.

Tab. 7: Základní parametry použitého přístroje pro UV-VIS spektrometrii.<sup>25</sup>

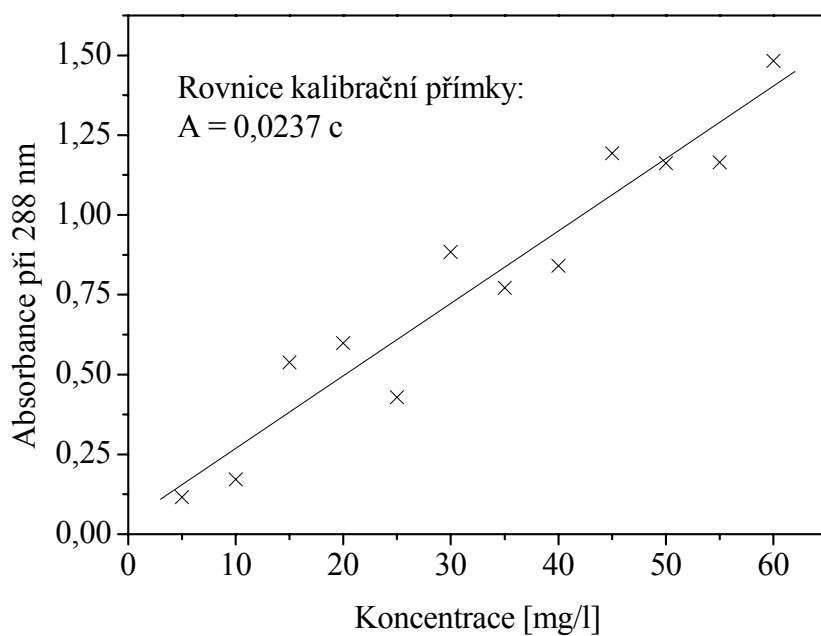
Unicam UV-Visible Helios Alfa	
Zdroje záření	D výbojka (UV), W lampy (VIS)
Monochromátor	mřížkový
Spektrální pološířka monochromátoru	2 nm
Doba integrace	1 s
Optický systém	dvoupaprskový

Huminové kyseliny vytvářejí absorpční spektra s maximem intenzity při 288 nm (Obr. 12). Z hodnot intenzit absorbance při této vlnové délce byla sestavena kalibrační závislost

(Obr. 13) k výpočtům koncentrací kyseliny huminové během jednotlivých rozkladů (12). Pro kalibrační řadu byly použity roztoky o koncentracích kyseliny huminové 5–60 mg·l<sup>-1</sup>.



Obr. 12: Absorpční spektra huminové kyseliny HUMIN-S 775 různých koncentrací.



Obr. 13: Kalibrační křivka huminové kyseliny HUMIN-S 775 pro UV-VIS spektrometrii měřená při 288 nm.

$$c = \frac{A}{0,0237} \quad (12)$$

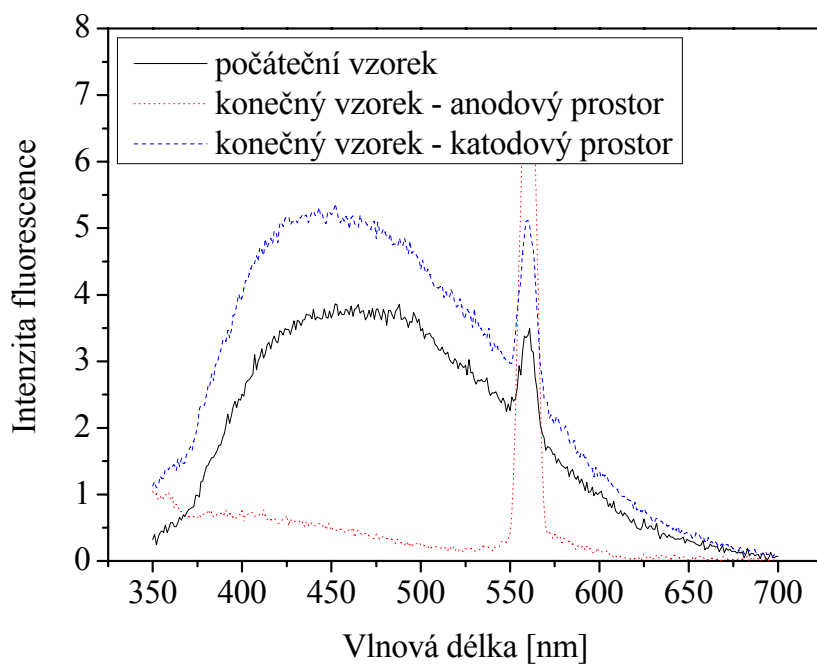
kde  $c$  je koncentrace huminové kyseliny ve vzorku v  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a  $A$  představuje intenzitu absorbance záření vzorkem při vlnové délce 288 nm.

### 3.4.3 Fluorescenční spektrometrie

Fluorescenční emisní spektra kyseliny huminové (Obr. 14) byla proměřována na luminiscenčním spektrofotometru AMINCO-Bowman, Series 2 (Tab. 8) v rozmezí vlnových délek 350–700 nm, přičemž excitační vlnová délka byla nastavena na 280 nm. Intenzivní píky při 560 nm nejsou charakteristické pro kyselinu huminovou, ale vyskytují se ve spektru z důvodu interference záření po průchodu optickou mřížkou (monochromátorem) a odpovídají maximu druhého řádu. Z podílu hodnot intenzit emise při 470 a 400 nm byly vypočteny indexy humifikace (HIX)<sup>26</sup> vybraných konečných vzorků rozkladu kyseliny huminové HUMIN-S 775. Tento index vyjadřuje poměr aromatického a alifatického podílu ve vzorku.

Tab. 8: Základní parametry použitého fluorescenčního spektrofotometru.

AMINCO-Bowman, Series 2	
Zdroj záření	Xe lampa 150 W, záblesková lampa 7 W
Monochromátory	Mřížka konkávní holografická
Rozmezí vlnových délek	220–850 nm
Přesnost $\lambda$	$\pm 0,5$ nm
Opakovatelnost $\lambda$	$\pm 0,25$ nm
Rychlost skenu	3–6 000 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$



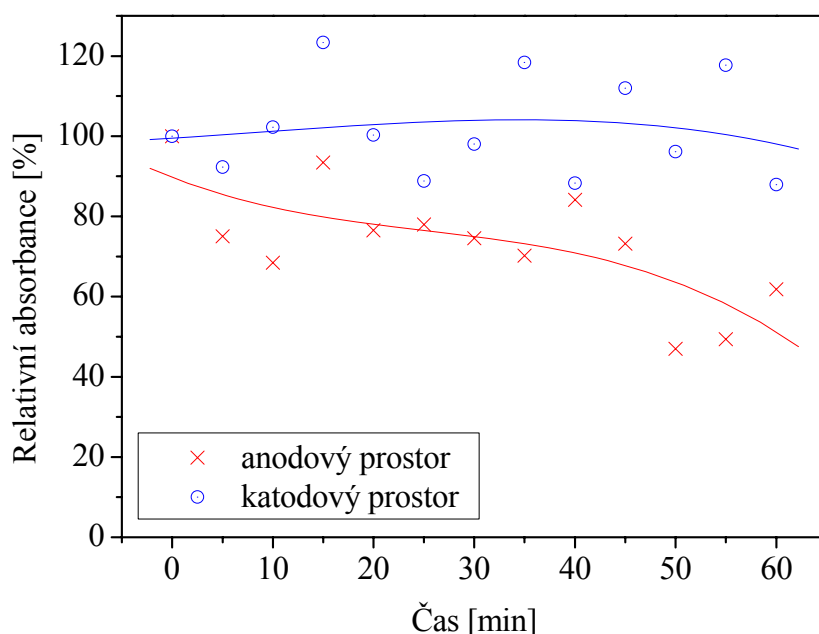
Obr. 14: Fluorescenční emisní spektra kyseliny huminové HUMIN-S 775 původního vzorku a vzorků po rozkladu (elektrolyt 4 mM NaCl, počáteční pH 7,11, počáteční vodivost  $690 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , dodávaný výkon 200 W, doba reakce 60 min).

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této práci byla kyselina huminová HUMIN-S 775 o koncentraci  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  podrobována rozkladu v diafragmovém výboji. Volbou různých podmínek docházelo k rozdílným výsledkům rozkladu. Byly provedeny experimenty pro zjištění vlivu velikosti dodané energie, a to nastavením výkonu na hodnoty 30, 75 a 195 W. Rovněž byly provedeny rozklady s použitím elektrolytů NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , KBr a  $\text{NaNO}_3$ . Pro vybrané elektrolyty ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a KBr) byly provedeny měření s jejich různou koncentrací, tedy byl zkoumán vliv vodivosti roztoku na rozklad. Během jednotlivých měření vyvstávaly problémy s pH roztoku (vznik sraženin), proto jsme se v poslední části zaměřili na možnosti jeho udržování na určité hodnotě a na důsledky, které to bude mít pro samotný rozklad. U každého experimentu byly v čase odebírány vzorky z anodového i katodového prostoru výbojové komory a podrobeny následné analýze refraktometrickou a UV-VIS spektrometrickou metodou. U vybraných konečných vzorků byly proměřeny fluorescenční spektra a vypočítány indexy humifikace.

### 4.1 Rozklad – obecné rysy

Na ploché elektrody ponořené do kapaliny bylo přiváděno nepulsní stejnosměrné vysoké napětí. Mezi elektrodami se tak vytvořilo elektrické pole. Na malé dírce v dielektrické diafragmě, která byla umístěna v elektrickém poli uprostřed mezi elektrodami rovnoběžně s nimi, se toto pole koncentrovalo (Obr. 1 c, str. 8) a tím byl zažehnut elektrický výboj, v němž díky vzniku nových vysoce reaktivních částic atakujících molekuly kyseliny huminové docházelo k jejich rozkladu (Obr. 15).



Obr. 15: Rozklad kyseliny huminové HUMIN-S 775 v anodovém a katodovém prostoru (počáteční koncentrace  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , elektrolyt 4 mM NaCl, počáteční pH 7,11, dodávaný výkon 200 W, počáteční vodivost  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Rozklad se v daleko větší míře projevil v anodovém prostoru, kde docházelo k úbytkům kyseliny huminové až k 50 % původního množství po 60 minutách rozkladu. V této části výbojové komory také docházelo k větší změně vodivosti v čase, způsobené generací reaktivních částic. Což je také důkazem toho, proč degradace kyseliny huminové probíhá lépe v anodovém prostoru. Hodnoty pH se na straně anody v průběhu výboje snižovaly (roztok se okyseloval), zatímco na straně katody se pH zvyšovalo. Tyto výsledky ovšem závisí na druhu použitého elektrolytu.

Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.4.1, nepodařilo se refraktometrickou analytickou metodou sestavit kalibrační závislost umožňující výpočty koncentrace kyseliny huminové ve vzorcích. Proto byla stanovena přesnost měření opakovaným proměřováním téhož vzorku (Tab. 9). Z těchto naměřených výsledků, kdy odchylka měření činí 0,0001 a dále ze skutečnosti, že přesnost měření použitého refraktometru je 0,0002 nD lze usoudit, že není možná reprodukovatelnost výsledků pomocí této metody, a proto jí nebylo využito k dalším seriózním vyhodnocením experimentů.

Tab. 9: *Indexy lomu téhož vzorku měřené kurčení přesnosti měření danou metodou refraktometrie*

č. měření	n	č. měření	n	č. měření	n
1	1,3314	5	1,3312	9	1,3315
2	1,3314	6	1,3312	10	1,3314
3	1,3315	7	1,3312	11	1,3314
4	1,3314	8	1,3314	12	1,3313

$$n = (1,33135 \pm 0,00010)$$

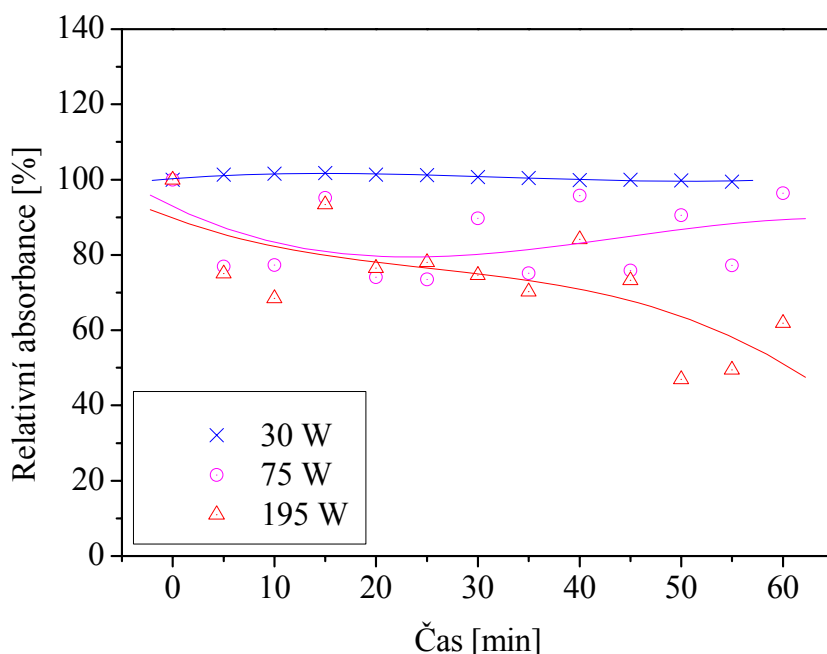
Absorpční spektra vzorků kyseliny huminové odebírané v čase reakce nevykazovala bathochromní ani hypsochromní posuny, pouze změny velikosti intenzity v závislosti na koncentraci. V některých případech docházelo v čase k nárůstům intenzity absorbance vůči počátečnímu vzorku (tzn. koncentrace kyseliny huminové by se musela během výboje zvýšit). Tento jev lze vysvětlit tím, že v důsledku rozkladných reakcí vznikají nové látky vzniklé destrukcí aromatických cyklů nebo odtržením funkčních skupin absorbující záření v okolí 300 nm (blízko huminové kyseliny). Tím narůstají intenzity absorbance těchto látek, čímž „zvedají“ celou část spektra.

K dalšímu zjištění míry rozkladu aromatických částí kyseliny huminové byla využita fluorescenční emisní spektra, ze kterých byl vypočten index humifikace *HIX* (podíl intenzit emise při 470 a 400 nm), který udává právě poměr mezi aromatickým a alifatickým zastoupením ve vzorku kyseliny huminové. Dá se tedy využít k posouzení míry rozkladu kyseliny huminové. K porovnání byl u vybraných vzorků vypočten i index humifikace *E4E6*, získaný odečtením hodnot absorbance při vlnových délkách 460 a 660 nm z absorpčních spekter a jejich poměrem.

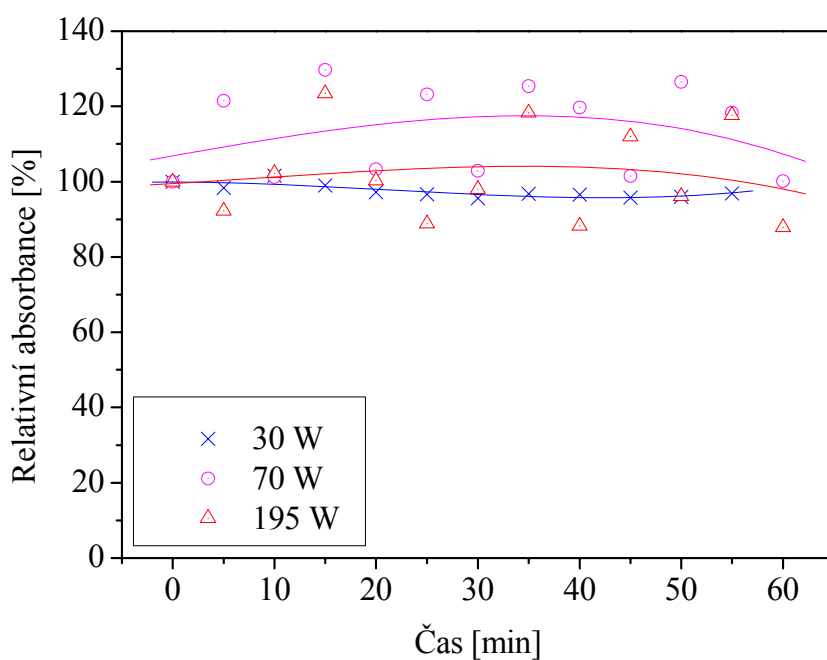
## 4.2 Vliv nastavitelných parametrů na rozklad

### 4.2.1 Vliv dodané energie

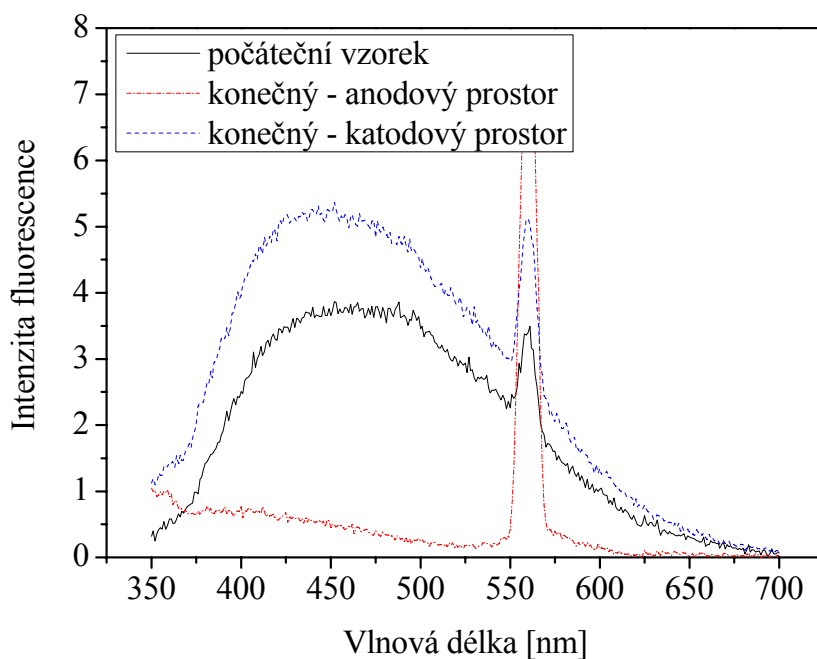
Pro zjištění vlivu velikosti dodávané energie na rozklad kyseliny huminové ve výboji byly provedeny 3 experimenty s roztokem kyseliny huminové o koncentrace  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a elektrolytem  $4 \text{ mM NaCl}$ . Nejprve byl nastaven nejnižší možný výkon, který způsobí zapálení výboje. K tomu bylo zapotřebí dodat do systému energii  $30 \text{ W}$ . Při tomto nastavení nebyl zaznamenán žádný rozklad kyseliny huminové jak v anodovém, tak i v katodovém prostoru výbojové komory. Dá se tedy usoudit, že tento výkon sice zapálí výboj, ale ten je slabý na to, aby vznikalo dostatečné množství reaktivních částic, které by reagovaly s molekulami kyseliny huminové a rozkládali ji. Mírné zlepšení se projevilo po zvýšení dodávané energie na  $75 \text{ W}$ . Tehdy byl zaznamenán mírný úbytek kyseliny huminové v anodovém části reaktoru. Ale až zvýšení výkonu na  $195 \text{ W}$  prokázalo uspokojivé účinky na degradaci, kdy za 60 minut reakce klesla koncentrace kyseliny huminové v roztoku téměř k 50 % původního množství (Obr. 16). V prostoru katody bylo množství kyseliny huminové více méně beze změn oproti původnímu vzorku (Obr. 17). Pro srovnání byly z emisních fluorescenčních (Obr. 18) a absorpčních (Obr. 19) spekter zjištěny příslušné indexy humifikace HIX a E4E6. Z jejich hodnot (Tab. 10 a Tab. 11) je také zřejmé, že se podíl aromatické složky v roztoku snížil při  $75 \text{ W}$ , výrazněji potom při  $195 \text{ W}$ . Snížení aromatického podílu znamená rozbití aromatických cyklů a tedy rozklad kyseliny huminové na alifatické části.



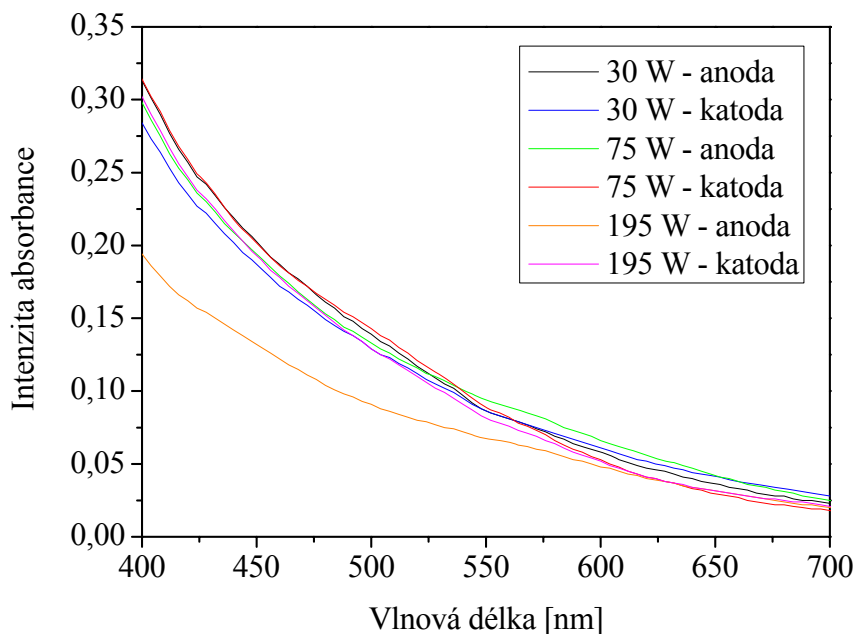
Obr. 16: Vliv dodávaného výkonu na rozklad kyseliny huminové v anodovém prostoru (počáteční koncentrace  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , elektrolyt  $4 \text{ mM NaCl}$ , počáteční  $\text{pH}$   $7,11-7,30$ , počáteční vodivost  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).



Obr. 17: Vliv dodávaného výkonu na rozklad kyseliny huminové v katodovém prostoru (počáteční koncentrace  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , elektrolyt  $4 \text{ mM NaCl}$ , počáteční pH 7,11–7,30, počáteční vodivost  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).



Obr. 18: Fluorescenční emisní spektra vybraných vzorků před a po rozkladu (elektrolyt  $4 \text{ mM NaCl}$ , počáteční pH 7,11–7,30, počáteční vodivost  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , doba reakce 60 min).



Obr. 19: Části absorpčních spekter vybraných vzorků před a po rozkladu (elektrolyt 4 mM NaCl, počáteční pH 7,11–7,30, počáteční vodivost  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , doba reakce 60 min).

Tab. 10: Indexy humifikace HIX a E4E6 vzorků měření s výkonem 195 W.

vzorek	E470	E400	HIX	E460	E660	E4E6
počáteční	3,6707	2,5052	1,4652	0,188	0,031	6,0645
konečný - anoda	0,4297	0,7843	0,5479	0,122	0,029	4,2069
konečný - katoda	5,0476	3,9661	1,2727	0,178	0,029	6,1379

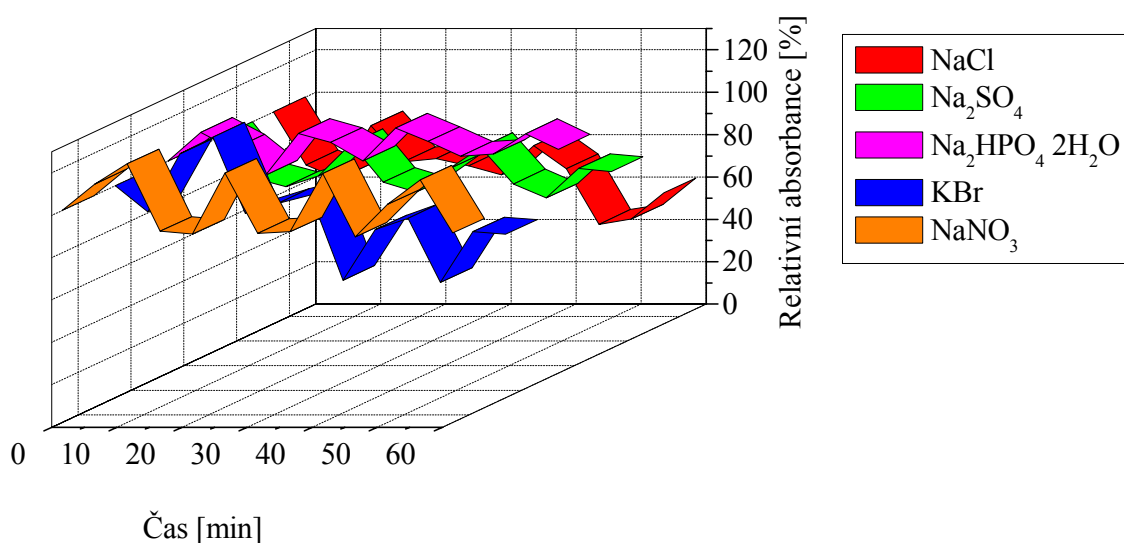
Tab. 11: Indexy humifikace E4E6: srovnání pro různou velikost dodávaného výkonu.

vzorek		E460	E660	E4E6
30 W	počáteční	0,170	0,030	5,6667
	konečný - anoda	0,187	0,033	5,6667
	konečný - katoda	0,172	0,038	4,5263
75 W	počáteční	0,183	0,033	5,5455
	konečný - anoda	0,179	0,038	4,7105
	konečný - katoda	0,186	0,027	6,8889
195 W	počáteční	0,188	0,031	6,0645
	konečný - anoda	0,122	0,029	4,2069
	konečný - katoda	0,178	0,029	6,1379

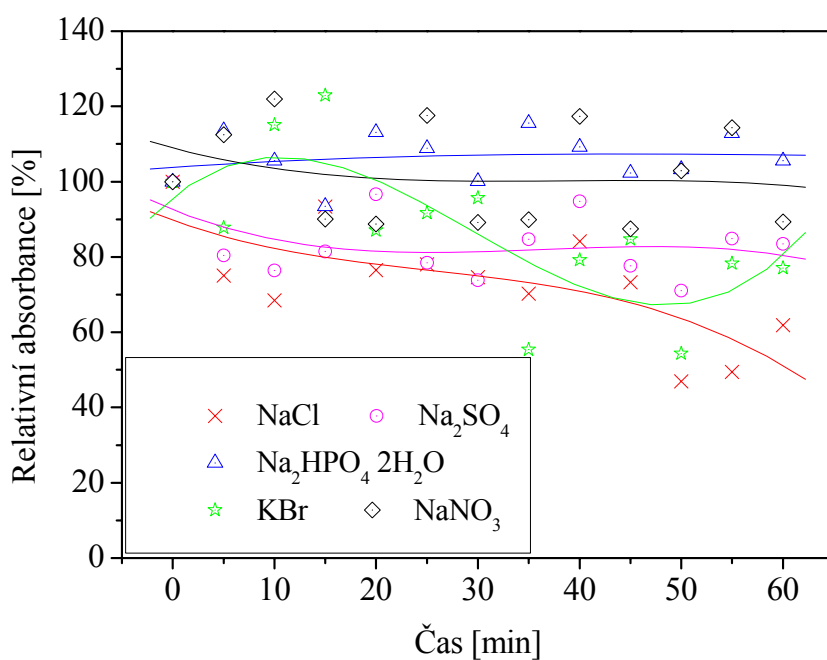
#### 4.2.2 Vliv druhu elektrolytu

K posouzení vlivu zvoleného elektrolytu na průběh reakce byly použity roztoky kyseliny huminové  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a anorganické soli NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , KBr a  $\text{NaNO}_3$  s počáteční vodivostí  $400 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Obr. 20). Nejlepších výsledků dosahovaly halogenidy (NaCl a KBr), avšak u roztoků těchto solí docházelo v průběhu reakce vlivem poklesu pH k hodnotám 3 k vysrážení kyseliny huminové nebo jiných látek vzniklých rozkladem. Také z toho důvodu byl později zkoumán i vliv pH na rozklad. O elektrolytech fosforečnanu a dusičnanu se dá říci, že mají na průběh reakce spíše negativní účinky. U obou experimentů nebyly zaznamenány výraznější změny obsahu kyseliny huminové, dokonce v katodovém prostoru byla situace malinko lepší. Síran prokazoval dobré výsledky, blížíci se halogenidům, s tím rozdílem, že nedocházelo ke vzniku sraženin s poklesem pH během reakce (Obr. 21 a Obr. 22).

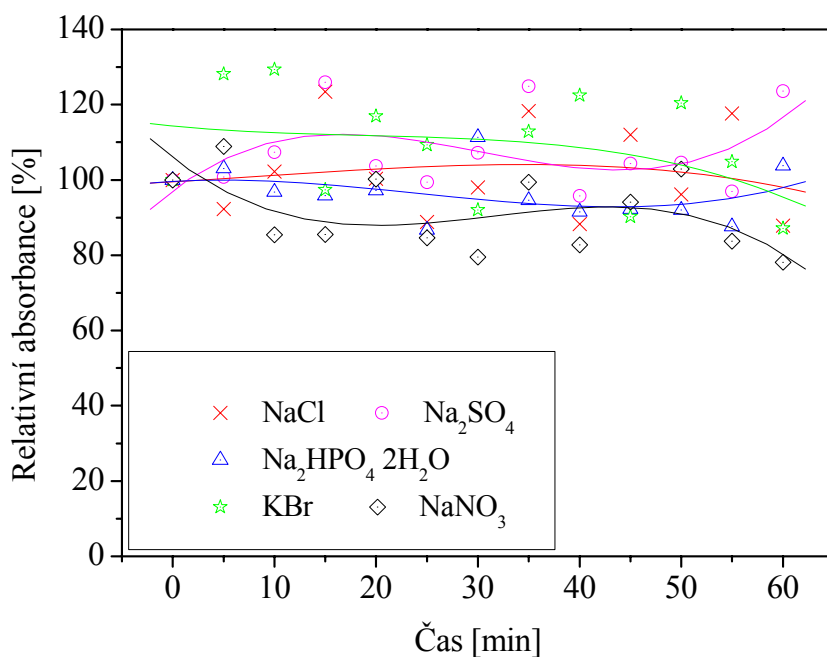
Potvrdit předešlé výsledky je možné porovnáním s hodnotami zjištěných indexů humifikace, kdy největší pokles aromaticity zaznamenaly roztoky obsahující NaCl a KBr v anodovém prostoru výbojové komory, zatímco index humifikace E4E6 u fosforečnanu téměř žádný pokles neprojevil (Tab. 12 a Tab. 13).



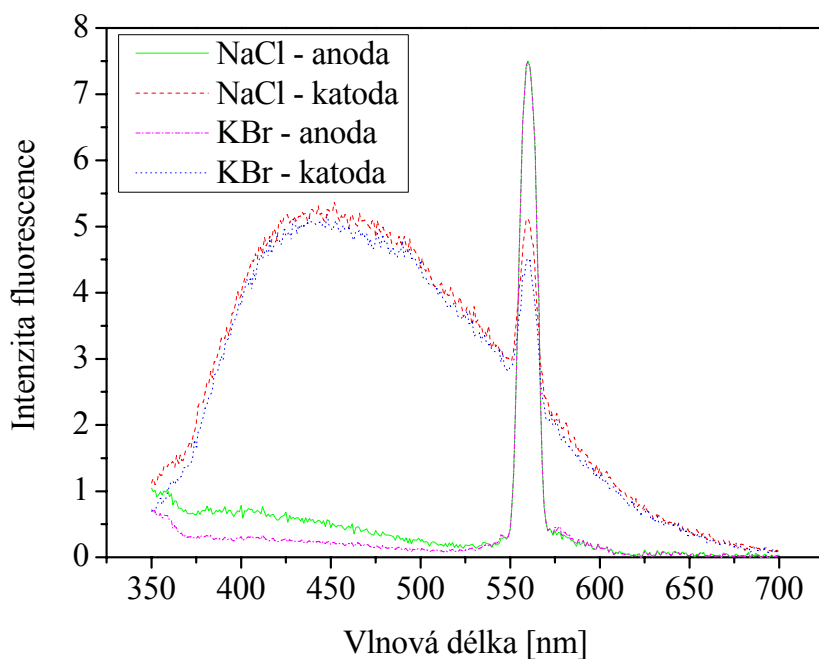
Obr. 20: Vliv elektrolytu na rozklad kyseliny huminové v anodovém prostoru (počáteční koncentrace  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , dodávaný výkon  $190 \text{ W}$ , počáteční vodivost  $400 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).



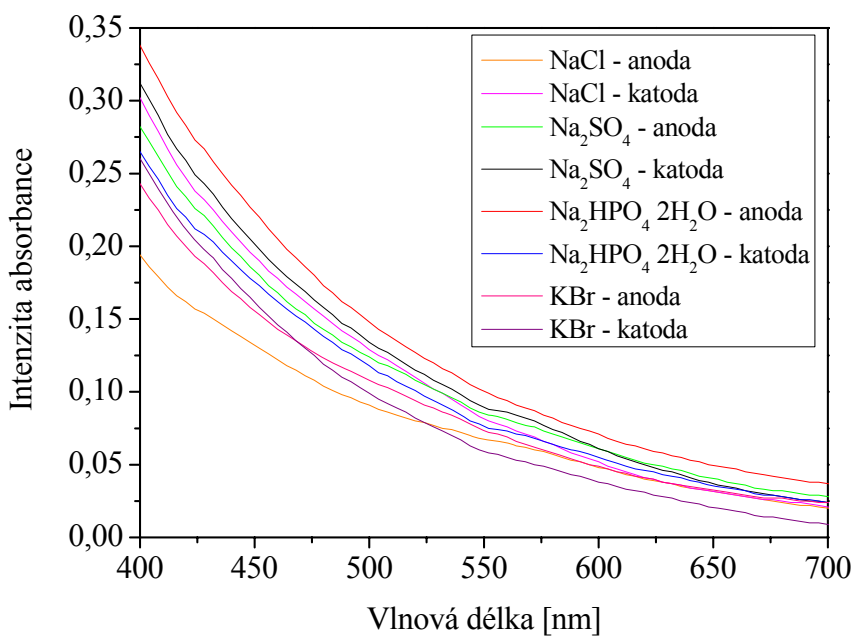
Obr. 21: Vliv elektrolytu na rozklad kyseliny huminové v anodovém prostoru (počáteční koncentrace  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , dodávaný výkon  $190 \text{ W}$ , počáteční vodivost  $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).



Obr. 22: Vliv elektrolytu na rozklad kyseliny huminové v katodovém prostoru (počáteční koncentrace  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , dodávaný výkon  $190 \text{ W}$ , počáteční vodivost  $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).



Obr. 23: Fluorescenční emisní spektra vybraných vzorků po rozkladu (dodávaný výkon 190 W, počáteční vodivost  $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , doba reakce 60 min).



Obr. 24: Části absorpčních spekter po rozkladu (dodávaný výkon 190 W, počáteční vodivost  $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , doba reakce 60 min).

Tab. 12: Indexy humifikace HIX a E4E6 pro roztoky s elektrolyty NaCl a KBr.

vzorek		E470	E400	HIX	E460	E660	E4E6
NaCl	počáteční	3,6707	2,5052	1,4652	0,188	0,031	6,0645
	konečný - anoda	0,4297	0,7843	0,5479	0,122	0,029	4,2069
	konečný - katoda	5,0476	3,9661	1,2727	0,178	0,029	6,1379
KBr	počáteční	3,6707	2,5052	1,4652	0,185	0,032	5,7813
	konečný - anoda	2,1860	2,6395	0,8282	0,143	0,030	4,7667
	konečný - katoda	4,8999	3,8077	1,2868	0,146	0,018	8,1111

Tab. 13: Indexy humifikace E4E6: srovnání vybraných elektrolytů.

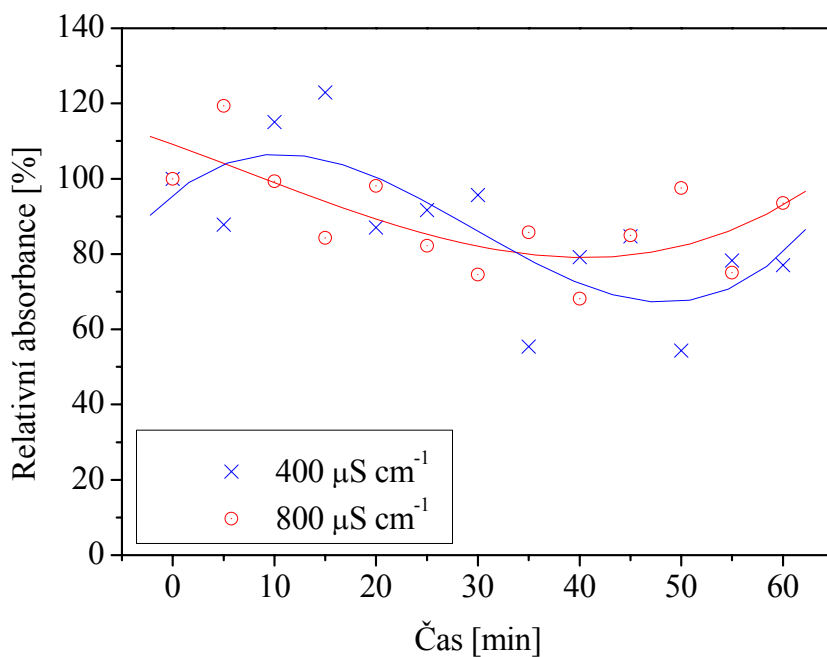
vzorek		E460	E660	E4E6
NaCl	počáteční	0,188	0,031	6,0645
	konečný - anoda	0,122	0,029	4,2069
	konečný - katoda	0,178	0,029	6,1379
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	počáteční	0,181	0,039	4,6410
	konečný - anoda	0,168	0,037	4,5405
	konečný - katoda	0,185	0,034	5,4412
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	počáteční	0,188	0,040	4,7000
	konečný - anoda	0,205	0,047	4,3617
	konečný - katoda	0,162	0,033	4,9091
KBr	počáteční	0,185	0,032	5,7813
	konečný - anoda	0,143	0,030	4,7667
	konečný - katoda	0,146	0,018	8,1111

### 4.2.3 Vliv počáteční vodivosti

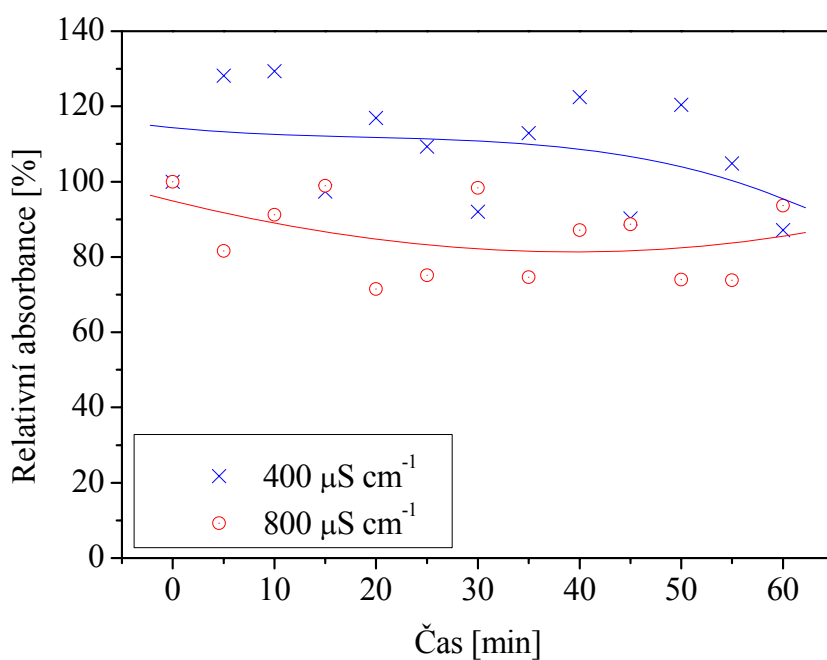
Nastavení počáteční vodivosti je důležité pro samotný proces, neboť ovlivňuje množství nosičů náboje a tím i samotné degradační pochody. Proto byly provedeny dva experimenty rozkladu kyseliny huminové s různou vodivostí nastavenou elektrolytem KBr a poté 4 experimenty s použitím elektrolytu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

S elektrolytem KBr byly proměřeny roztoky s počáteční vodivostí 400 a 800  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Výsledné záznamy reakce v čase se výrazně nelišily. V anodovém prostoru se průběh rozkladu jevil lépe pro 400  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , naproti tomu v katodové části výbojové komory tomu bylo naopak (Obr. 25 a Obr. 26). Lepších a jasnějších výsledků pro prezentaci vlivu vodivosti na rozklad kyseliny huminové bylo dosaženo v experimentech s Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bylo zjištěno (a tím i potvrzena teorie uvedená v kapitole 3.1.2), že zvyšováním vodivosti z 300 až na 1200  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  se koncentrace kyseliny huminové během rozkladu nejprve snížila (500  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Zvýšením vodivosti na 800  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  se ovšem trend obrátil a úbytek kyseliny huminové se snížil, až při 1200  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  byl nulový (Obr. 27). Proto se jako nejvhodnější vodivost k rozkladu kyseliny huminové jeví 500  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Indexy humifikace HIX konečných vzorků pro experimenty s vodivostí 800 a 1200  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Tab. 14) potvrzují, že rozklad proběhl ve větší míře při 800  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Tyto hodnoty HIX v anodových prostorech jsou ovšem příliš nízké vzhledem k průběhům křivek relativních absorbancí. Plyne z nich (Obr. 29

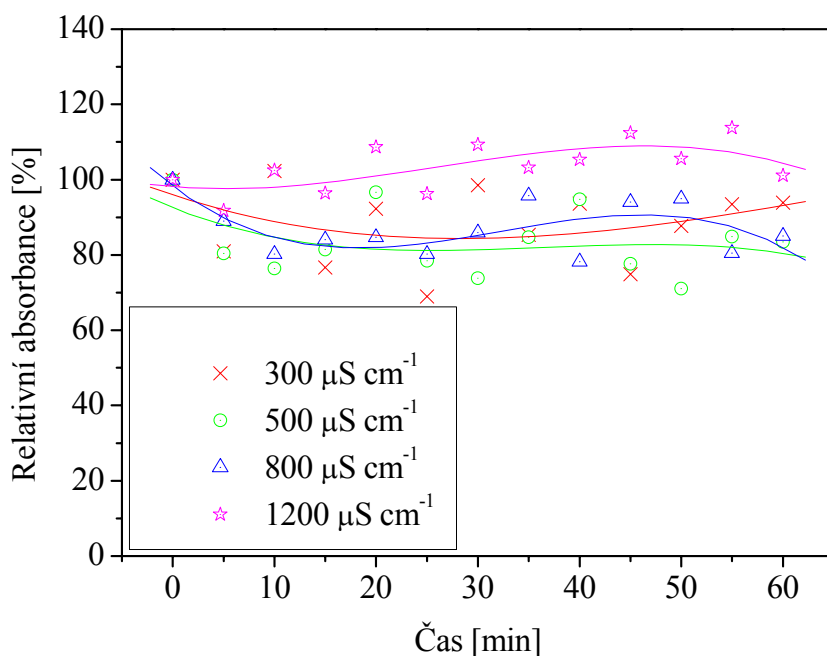
a Tab. 14), že podíl aromatické složky je výrazně nižší než alifatické (tzn. molekuly kyseliny huminové podlehly degradaci ve velké míře), proto se domnívám, že intenzity absorbance použité pro analýzy vzorků v čase k sestrojení rozkladných křivek jsou silně ovlivněny vznikajícími látkami během reakce a grafy tedy neukazují takovou míru úbytku kyseliny huminové, jaká doopravdy byla.



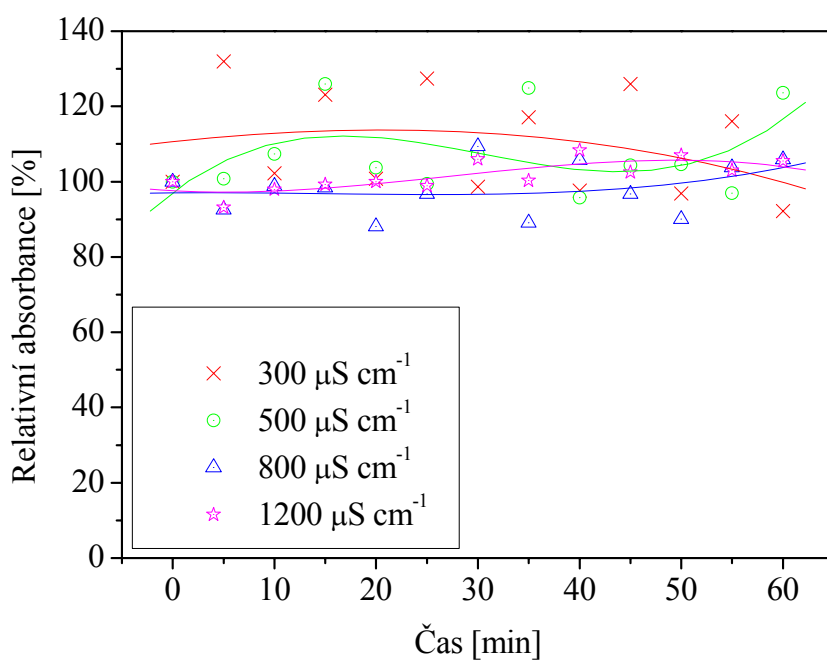
Obr. 25: Vliv počáteční vodivosti na rozklad v anodovém prostoru (počáteční koncentrace  $35 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , elektrolyt **KBr**, počáteční pH 6,25–7,23, dodávaný výkon 200 W).



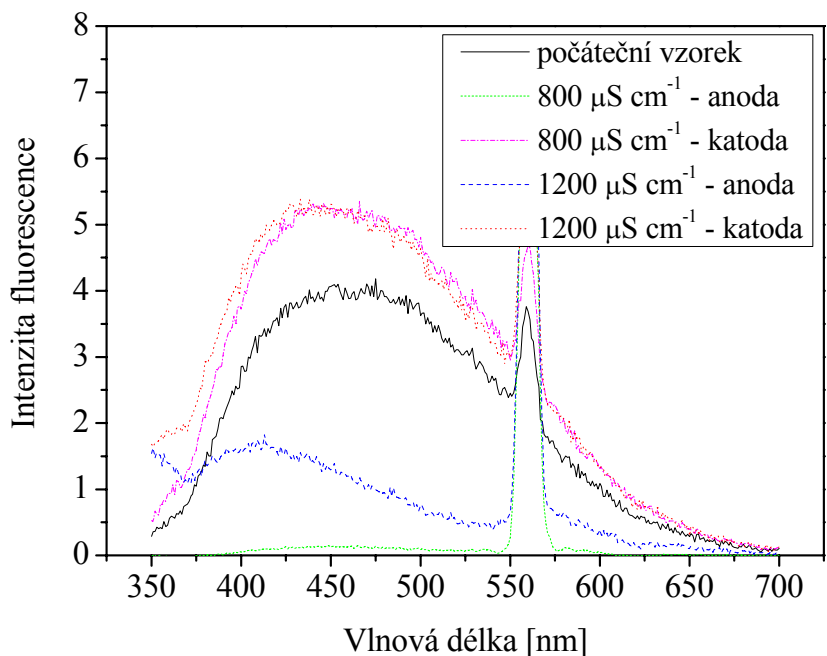
Obr. 26: Vliv počáteční vodivosti na rozklad v katodovém prostoru (počáteční koncentrace  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , elektrolyt **KBr**, počáteční pH 6,25–7,23, dodávaný výkon 200 W).



Obr. 27: Vliv počáteční vodivosti na rozklad v anodovém prostoru (počáteční koncentrace  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , elektrolyt **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**, počáteční pH 6,08–8,86, dodávaný výkon 170 W).



Obr. 28: Vliv počáteční vodivosti na rozklad v katodovém prostoru (počáteční koncentrace  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , elektrolyt  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , počáteční pH 6,08–8,86, dodávaný výkon 170 W).



Obr. 29: Fluorescenční emisní spektra vybraných vzorků před a po rozkladu (elektrolyt  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dodávaný výkon 170 W, počáteční pH 7,46–8,86, doba reakce 60 min).

Tab. 14: Indexy humifikace HIX vzorků o vodivosti 800 a 1200  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (elektrolyt  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

vzorek		E470	E400	HIX
800 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	počáteční	4,1016	2,8549	1,4367
	konečný - anoda	0,0508	0,1383	0,3669
	konečný - katoda	5,2066	3,7219	1,3989
1200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	počáteční	4,1016	2,8549	1,4367
	konečný - anoda	1,0004	1,6187	0,6180
	konečný - katoda	5,0983	4,2462	1,2007

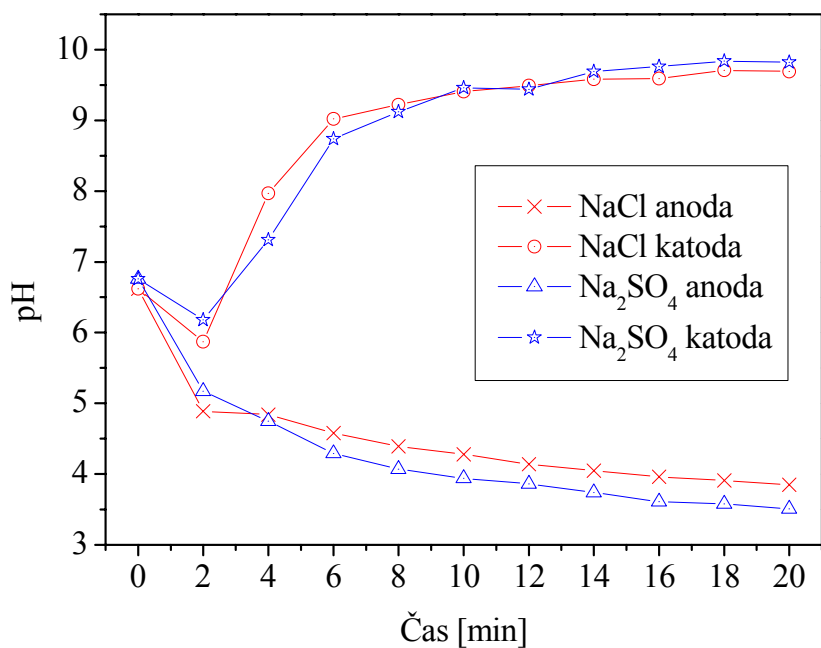
### 4.3 Vliv pH

V průběhu všech experimentů byl zjištěn pokles pH v anodovém a nárůst v katodovém prostoru výbojové komory. A protože je velikost pH důležitým faktorem pro průběh většiny reakcí (a také pro vznik různých produktů), rozhodli jsme se po dohodě s vedoucí diplomové práce pro uspořádání experimentů udržování hodnoty pH během celé doby reakce na přibližně konstantní hodnotě.

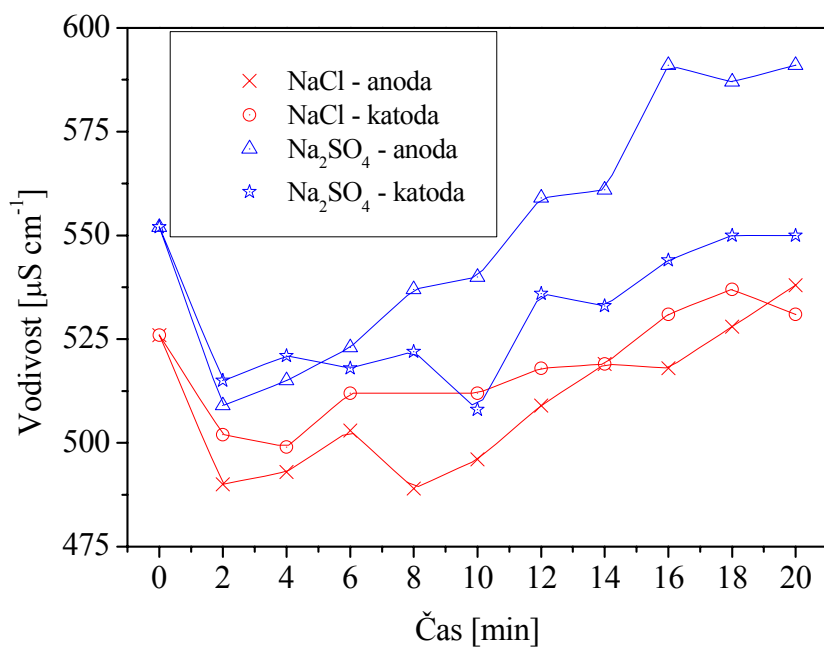
Nejjednodušším a nejméně náročným způsobem provedení bylo zvoleno použití ustalovače pH. Pro tento účel byl vybrán komerční fosfátový pufr Pentanal (fy Penta, Chrudim) s pH  $7\pm 0,02$  při 20 °C. Tato metoda však byla vyloučena z důvodu velmi vysoké vodivosti roztoku (mimo rozsah používaného konduktometru), jenž by měla negativní vliv na výboj. Snížení koncentrace pufru (a tím vodivosti roztoku na použitelnou hodnotu pro průběh výboje) by způsobilo omezení jeho tlumicích účinků.

Bylo tedy přistoupeno k metodě přikapávání určitého množství činidla (kyseliny nebo zásady) do obou částí výbojové komory během reakce. Nejprve bylo zjištěno, jak se mění pH během rozkladu v závislosti na použitém elektrolytu (Obr. 30). Změna pH pro síran sodný i pro chlorid sodný byla téměř shodná. V anodovém prostoru klesla z hodnoty přibližně 6,7 na 3,6 a v katodové části stoupla na 9,8 během 20 minut. V obou případech byla změna v prvních šesti minutách nejprve výraznější, poté se hodnoty pH ustalovaly. Byl také zkoušen elektrolyt  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ten ovšem neprojevil výraznou změnu pH roztoku v čase výboje, a proto nebyl zajímavým kandidátem pro tento experiment. Současně se změnou pH byla sledována i změna vodivosti během výboje (Obr. 31).

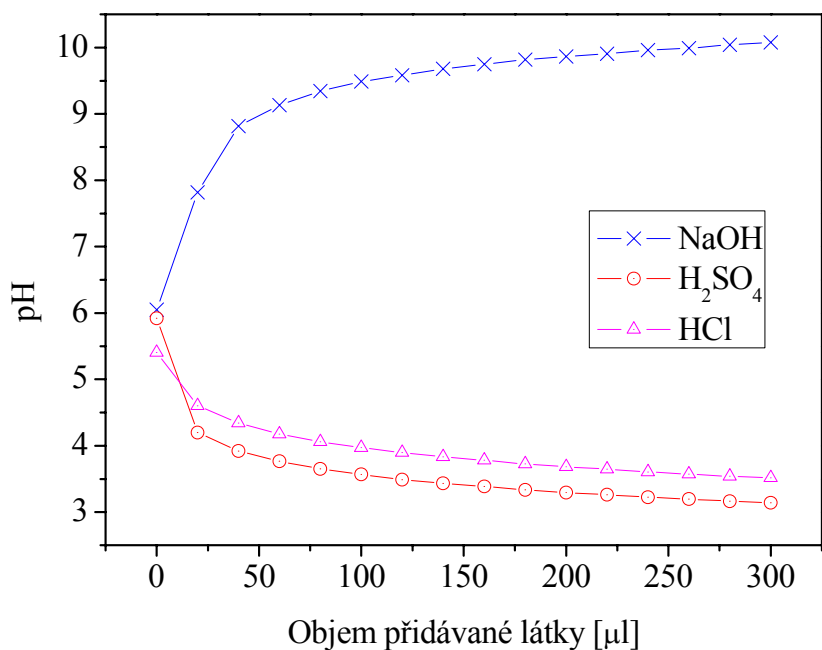
Dále byla změřena míra změny pH po přidání určitého definovaného množství činidla k destilované vodě (Obr. 32). Byly použity roztoky  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  a  $\text{NaOH}$  o koncentracích  $1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , vybrané pro shodnost iontů s používanými elektrolyty. Na zobrazeném grafu je vidět, že po prvních přídavcích 20  $\mu\text{l}$  činidla byly změny pH výrazné a s dalšími přídavky se hodnoty ustalovaly (pro  $\text{NaOH}$  na hodnotě 10, pro  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na hodnotě 3,1 a pro  $\text{HCl}$  na hodnotě 3,5 po celkovém přídání objemu 300  $\mu\text{l}$ ). Přídavky těchto činidel svou disociací také způsobily změny vodivosti roztoku (Obr. 33). Největší nárůst vodivosti byl zaznamenán u kyseliny sírové až na hodnotu  $280\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  po celkovém přídavku 300  $\mu\text{l}$ . Později bylo zjištěno, že tento nárůst vodivosti nemá pro další reakce zásadní vliv.



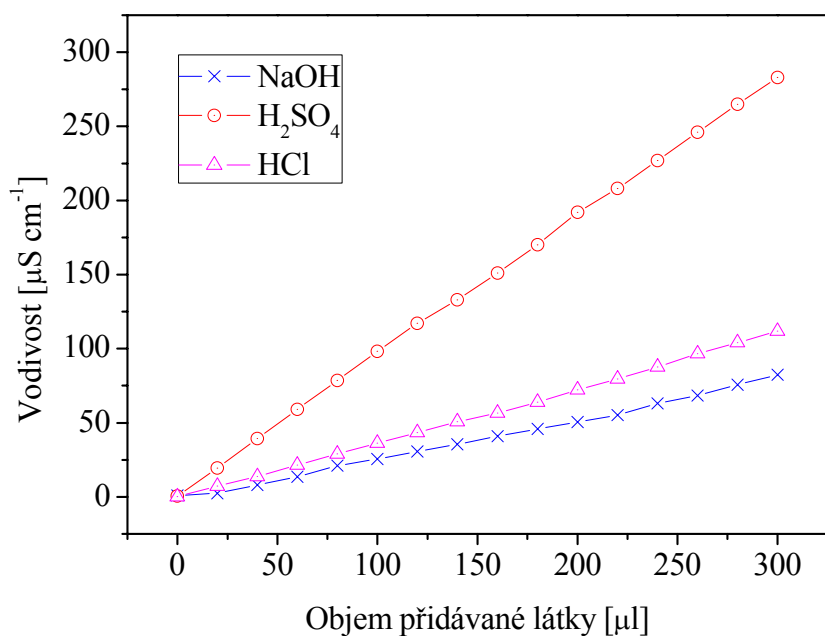
Obr. 30: Změna pH během výboje pro vodné roztoky elektrolytů NaCl a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (dodávaný výkon 200 W, počáteční vodivost 500 μS·cm<sup>-1</sup>, doba reakce 20 min).



Obr. 31: Změna vodivosti během výboje pro vodné roztoky elektrolytů NaCl a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (dodávaný výkon 200 W, počáteční vodivost 500 μS·cm<sup>-1</sup>, doba reakce 20 min).



Obr. 32: Kalibrace: Změna pH po přidavku definovaného objemu 20 μl činidel k 1 l destilované vody.



Obr. 33: Kalibrace: Změna vodivosti po přidavku definovaného objemu 20 μl činidel k 1 l destilované vody.

Experimentálně byl zkoumán vliv ustálení pH nejprve na rozkladu dvou barviv (saturnová modř LB a saturnová červeň L4B) a poté na rozkladu kyseliny huminové. Způsob provedení byl pro všechny měření shodný. Byl určen krok přidávání množství činidla pro každé 2 minuty. To bylo provedeno změřením pH vždy po dvou minutách probíhání výboje vodných roztoků elektrolytů a přikapáváním činidla do ustálení hodnoty pH na původní počáteční hodnotě nebo v jejím blízkém okolí (jelikož byly počáteční hodnoty pH 6–7, bylo tedy ustalováno na neutrální hodnotě). Takto stanovené přídatky činidel byly potom použity k ustalování pH při jednotlivých rozkladech barviv a kyseliny huminové (Tab. 15).

Tab. 15: *Experimentálně určené přídatky činidel každé 2 minuty během výboje.*

Rozkládaná látka	Elektrolyt	Přidávaný objem [ $\mu\text{l}$ ]		
		NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl
Saturnová modř LB	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120	50	–
Saturnová červeň L4B	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120	50	–
Kyselina huminová	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120	50	–
	NaCl	60	–	80

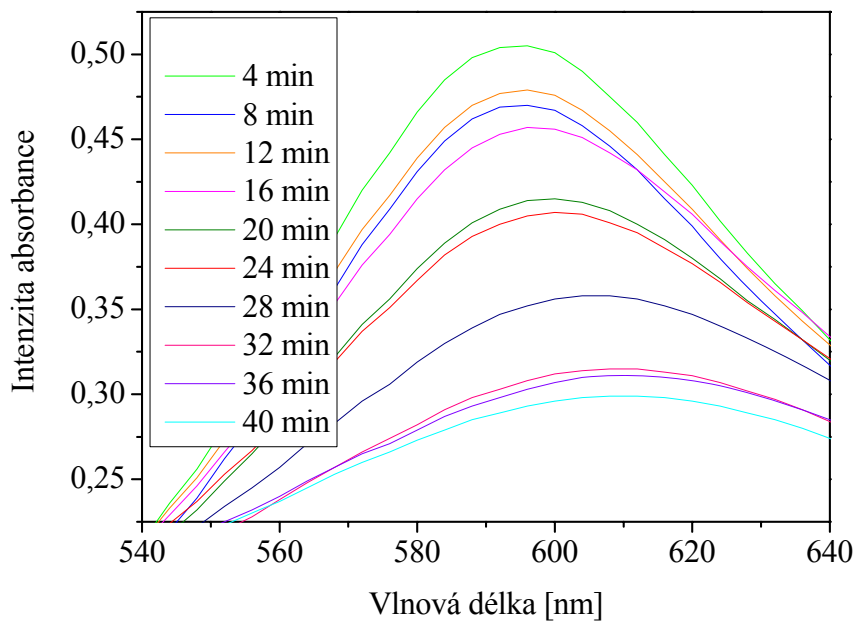
#### 4.3.1 Vliv pH na rozklad barviv

Roztoky obou rozkládaných barviv byly připraveny o koncentracích 20 mg·l<sup>-1</sup> s 2 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jako elektrolytem. Reakce probíhala 40 minut, kdy každé 2 minuty byly přidávány činidla (NaOH do anodového prostoru a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do katodového prostoru) a co 4 minuty byly odebrány vzorky k analýze. U absorpčních spekter (respektive jejich maxim) barviva saturnová modř LB (Obr. 34 a Obr. 35) byl zaznamenán jejich bathochromní posun (k vyšším vlnovým délkám) a u barviva saturnová červeň L4B (Obr. 36 a Obr. 37) mírný hypsochromní posun v čase odebraných vzorků. Tato skutečnost je způsobena rozkladem molekul barviv na nové sloučeniny a uvolněním jejich funkčních skupin. Nicméně, pro výpočet koncentrace (Tab. 16) byly pro všechny vzorky použity intenzity absorbance při vlnové délce 608 nm pro saturnovou modř LB a 508 nm pro saturnovou červeň L4B.

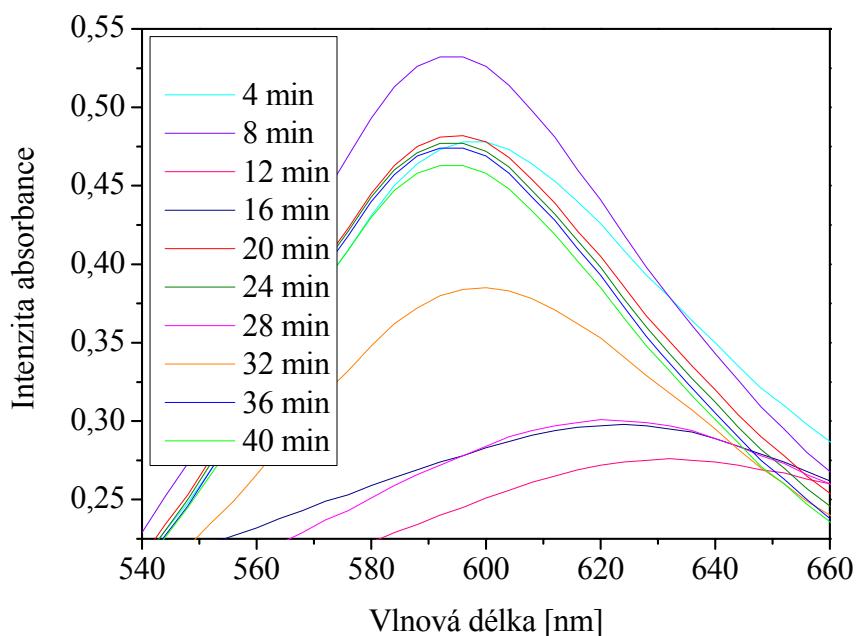
Výsledky obou experimentů ukazují, že udržování pH na neutrální hodnotě během reakce vede ke zhoršení průběhu degradačních procesů organických barviv. Lepší výsledky byly zaznamenány při rozkladu barviva saturnová modř LB, kdy v anodovém prostoru došlo k úbytku barviva pod 60 % počátečního množství. Avšak i to je v porovnání s rozkladem bez korekce pH negativní výsledek. Reakcí s korekcí pH barviva saturnová červeň L4B nebylo dosaženo žádaného výsledku v ani jedné části výbojové komory. Proti výsledkům rozkladu organických barviv bez zasahování do pH roztoků došlo tedy ke zhoršení kvality rozkladu, až k jeho zastavení (Obr. 38 a Obr. 39).

Tab. 16: *Kalibrační rovnice pro výpočet koncentrace barviv z intenzity absorbance.*

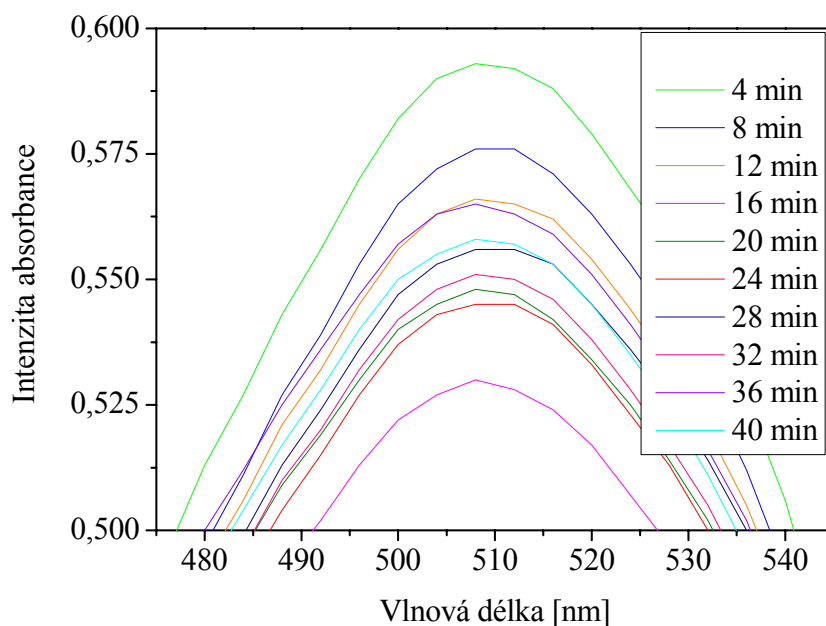
Kalibrační rovnice	
Saturnová modř LB	$A_{608} = 0,0226 \cdot c$
Saturnová červeň L4B	$A_{508} = 0,0350 \cdot c$



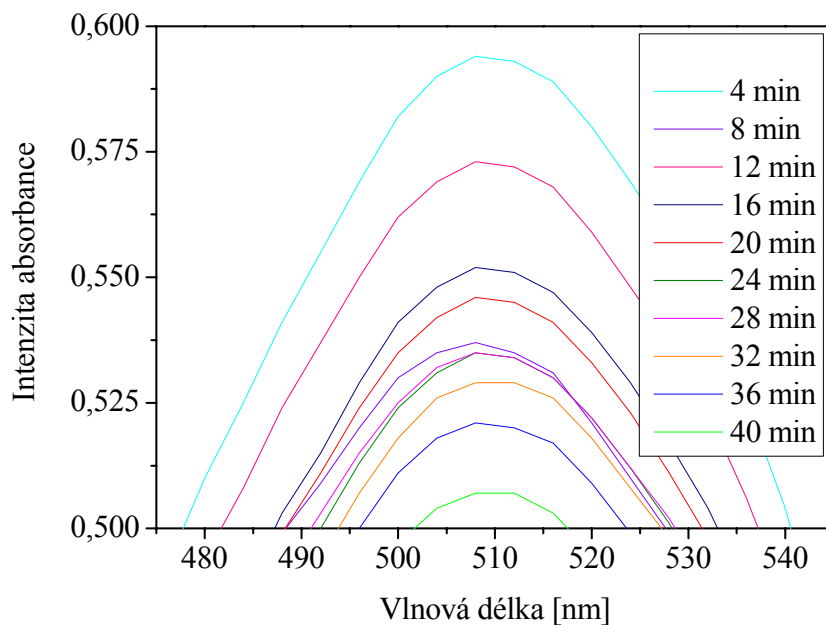
Obr. 34: Části absorpčních spekter barviva saturnová modř LB po rozkladu v anodovém prostoru (počáteční koncentrace  $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , elektrolyt  $2\text{mM Na}_2\text{SO}_4$ , dodávaný výkon  $200 \text{ W}$ , počáteční pH 5,79, počáteční vodivost  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , doba reakce 40 min).



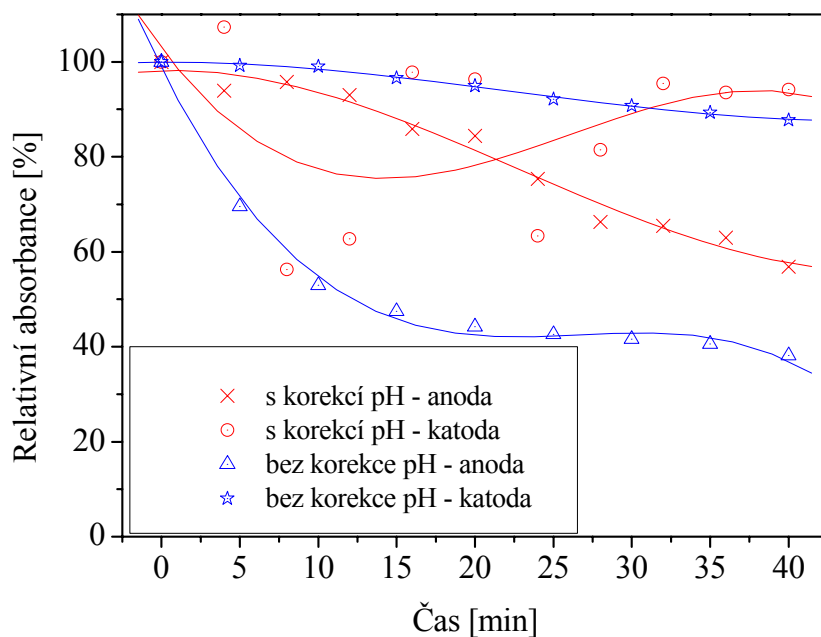
Obr. 35: Části absorpčních spekter barviva saturnová modř LB po rozkladu v katodovém prostoru (počáteční koncentrace  $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , elektrolyt  $2\text{mM Na}_2\text{SO}_4$ , dodávaný výkon  $200 \text{ W}$ , počáteční pH 5,79, počáteční vodivost  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , doba reakce 40 min).



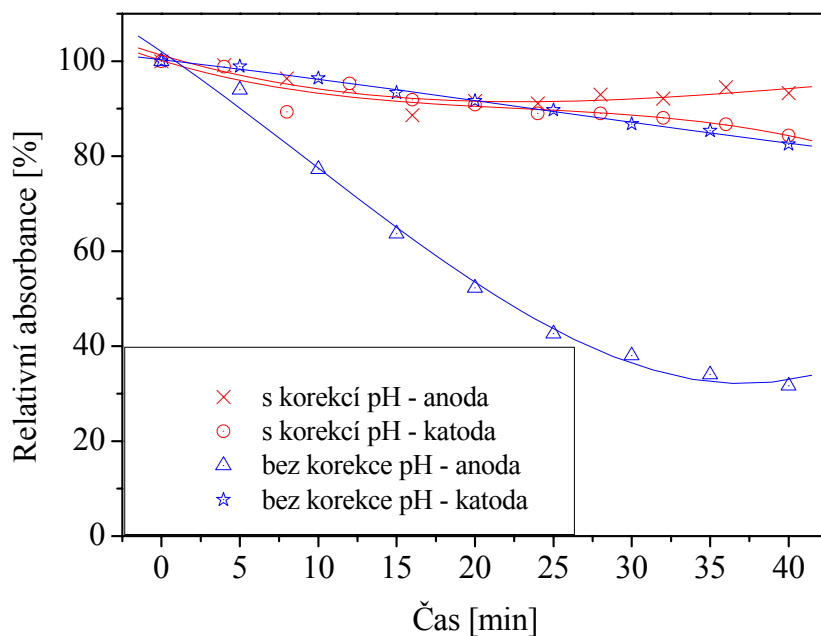
Obr. 36: Části absorpčních spekter barviva saturnová červeň L4B po rozkladu v anodovém prostoru (počáteční koncentrace  $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , elektrolyt  $2\text{mM Na}_2\text{SO}_4$ , počáteční pH 6,35, dodávaný výkon  $200 \text{ W}$ , počáteční vodivost  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , doba reakce 40 min).



Obr. 37: Části absorpčních spekter barviva saturnová červeň L4B po rozkladu v katodovém prostoru (počáteční koncentrace  $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , elektrolyt  $2\text{mM Na}_2\text{SO}_4$ , dodávaný výkon  $200 \text{ W}$ , počáteční pH 6,35, počáteční vodivost  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , doba reakce 40 min).



Obr. 38: Vliv korekce pH na rozklad barviva saturnová modř LB (počáteční koncentrace  $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , elektrolyt  $2 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$ , počáteční pH 5,79, počáteční vodivost  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , dodávaný výkon 200 W).



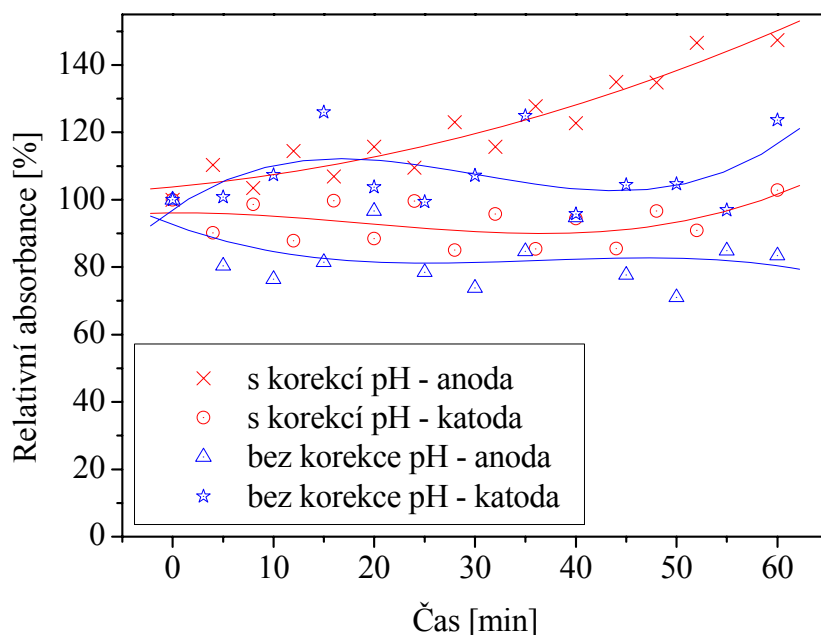
Obr. 39: Vliv korekce pH na rozklad barviva saturnová červeň L4B (počáteční koncentrace  $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , elektrolyt  $2 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$ , počáteční pH 6,35, počáteční vodivost  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , dodávaný výkon 200 W).

### 4.3.2 Vliv pH na rozklad kyseliny huminové

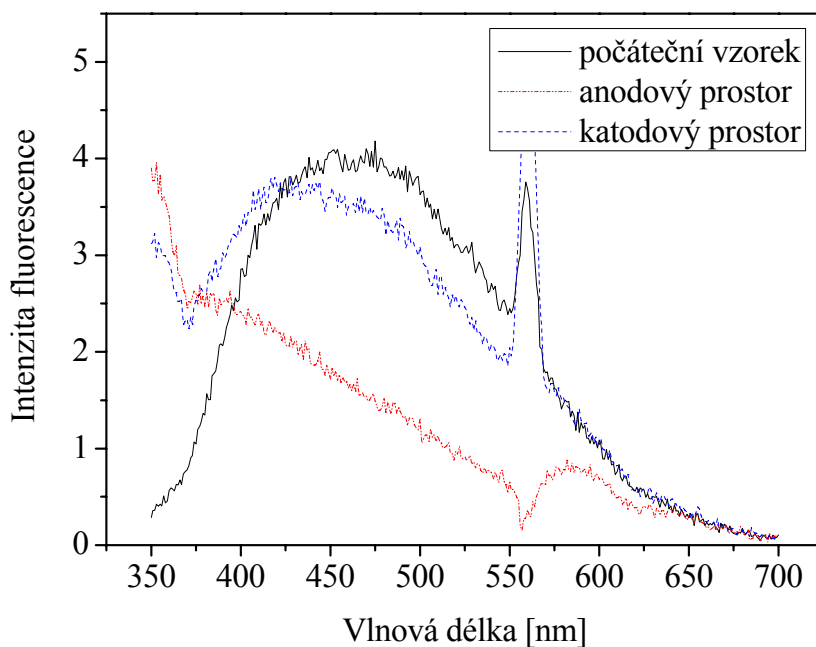
Obdobně jako u rozkladu organických barviv s udržováním neutrálního pH, i u rozkladu kyseliny huminové se projevilo zhoršení oproti reakcím bez ustalování pH. Experimenty s kyselinou huminovou byly provedeny s použitím dvou různých elektrolytů. Byl použit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $\text{NaCl}$ . Ovšem ani změnou elektrolytu nebylo dosaženo zlepšení. V obou případech došlo ke zhoršení rozkladu v anodové části, zatímco díky snižování pH v katodovém prostoru docházelo k mírnému zlepšení degradace kyseliny huminové ve srovnání s experimentem bez korekce pH (Obr. 40 a Obr. 42). Dá se tedy usoudit, že udržování neutrálního pH během výboje není vyhovující, protože celkově došlo ke zhoršení rozkladných procesů (naopak lze tvrdit, že nízké pH stimuluje rozklad). Ale vyplývá z toho také to, že posunem hodnot pH ze zásadité oblasti do neutrální na straně katody dochází v této části komory ke zlepšení. Kladným závěrem těchto experimentů je, že díky udržování pH v neutrální části nedocházelo ke srážení kyseliny huminové jako v případě roztoků s halogenidy beze změn pH.

Navrhovala bych tedy pro další zkoumání vlivu pH na rozklad udržovat pH během výboje v kyselějších hodnotách (kolem 4), a to v obou částech reaktoru. Jen je potřeba uhlídat, aby nedošlo k takovému okyselení, kdy se kyselina huminová začíná srážet ( $\text{pH} < 3$ ). Je zřejmé, že proměřované vlastnosti jako druh elektrolytu, jeho koncentrace (tedy vodivost roztoku) a pH spolu vzájemně souvisí. V kapitole 4.2.2 byly mimo jiné uvedeny výsledky rozkladu kyseliny huminové s elektrolytem  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , kdy k rozkladu téměř nedocházelo. Počáteční pH tohoto experimentu bylo 8,8, proto se domnívám že snížením pH v tomto případě by taktéž mohlo vést k celkovému zlepšení.

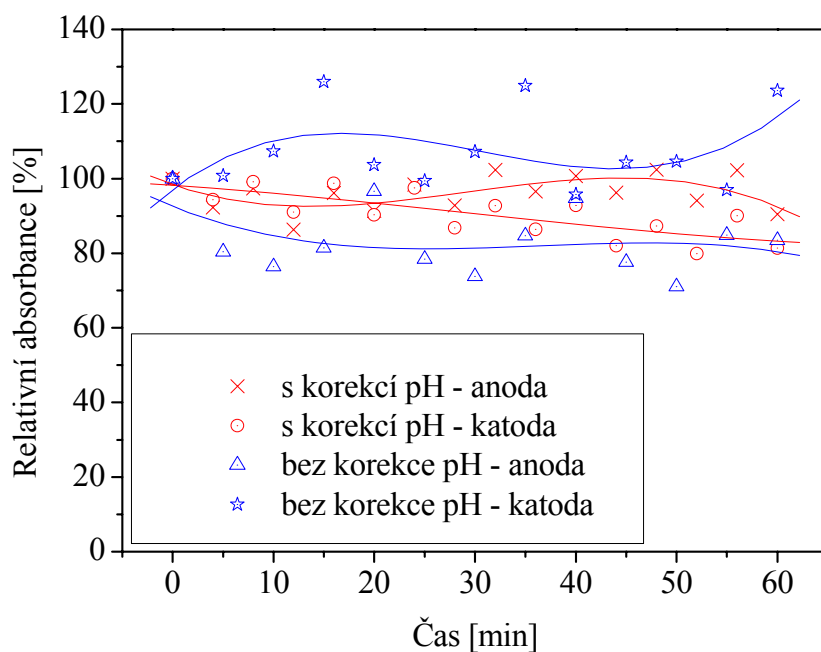
Indexy humifikace HIX (Tab. 17) opět ukazují na úbytek aromatického podílu v konečných vzorcích anodového prostoru (pro  $\text{NaCl}$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) v rozporu s uvedenými křivkami závislosti relativní absorbance na čase. K rozbití molekul kyseliny huminové tedy došlo, ovšem vzniklé produkty zkreslují absorpční spektra kyseliny huminové.



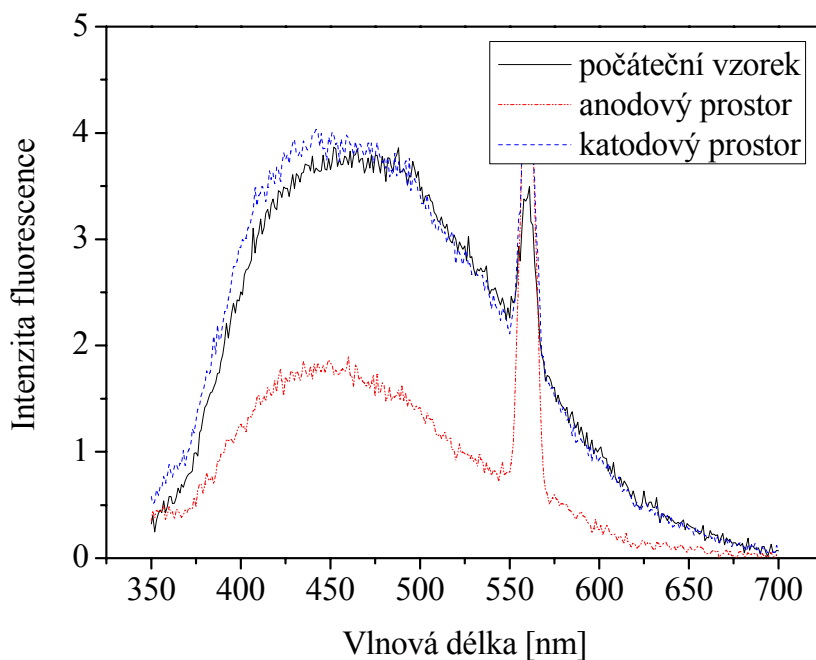
Obr. 40: Vliv korekce pH na rozklad kyseliny huminové (počáteční koncentrace  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , elektrolyt  $2 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$ , počáteční pH 7,74, počáteční vodivost  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , dodávaný výkon  $200 \text{ W}$ ).



Obr. 41: Fluorescenční emisní spektra vybraných vzorků před a po rozkladu s korekcí pH (počáteční koncentrace  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , elektrolyt  $2 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$ , počáteční pH 7,74, počáteční vodivost  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , dodávaný výkon  $200 \text{ W}$ ).



Obr. 42: Vliv korekce pH na rozklad kyseliny huminové (počáteční koncentrace  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , elektrolyt  $4 \text{ mM NaCl}$ , počáteční pH 6,87, počáteční vodivost  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , dodávaný výkon  $200 \text{ W}$ ).



Obr. 43: Fluorescenční emisní spektra vybraných vzorků před a po rozkladu s korekcí pH (počáteční koncentrace  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , elektrolyt  $4 \text{ mM NaCl}$ , počáteční pH 6,87, počáteční vodivost  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , dodávaný výkon  $200 \text{ W}$ ).

Tab. 17: *Indexy humifikace HIX pro vzorky s korekcí pH.*

vzorek		E470	E400	<b>HIX</b>
NaCl	počáteční	3,6707	2,5052	1,4652
	konečný - anoda	1,6177	1,2625	1,2814
	konečný - katoda	3,8293	2,9208	1,3110
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	počáteční	4,1016	2,8549	1,4367
	konečný - anoda	1,5427	2,4216	0,6371
	konečný - katoda	3,4366	3,2452	1,0590

## 5 ZÁVĚR

Předmětem této práce bylo prostudovat interakce huminových látek s plazmatem a vliv experimentálních podmínek na rozklad huminových kyselin v diafragmovém výboji. K tomuto účelu byla použita výbojová komora se systémem dvou rovinných elektrod oddělených dielektrickou diafragmou s malou dírkou. Roztoky použité k rozkladu obsahovaly komerčně vyráběnou kyselinu huminovou HUMIN-S 755 o koncentraci  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Pro nastavení potřebné počáteční vodivosti roztoku byly použity jako elektrolyty různé druhy anorganických solí. U každého experimentu byly v čase odebírány vzorky z anodového i katodového prostoru výbojové komory a podrobeny následné analýze (refraktometrie, UV-VIS spektrometrie, fluorescenční spektrometrie). Z použitých metod byla z důvodu nepřesností měření refraktometrická metoda vyloučena. Ze získaných fluorescenčních spekter byly vypočteny indexy humifikace porovnávající podíl aromatických a alifatických složek huminových látek v roztoku.

Rozklad se v daleko větší míře projevoval v anodovém prostoru. V této části výbojové komory také docházelo k větší změně vodivosti v čase, způsobené generací reaktivních částic. Absorpční spektra vzorků kyseliny huminové odebíraných během reakce nevykazovala batochromní ani hypsochromní posuny, pouze změny velikosti intenzity v závislosti na koncentraci.

Byly provedeny experimenty pro zjištění vlivu velikosti dodané energie na rozkladné procesy, a to nastavením výkonu stejnosměrného zdroje na hodnoty 30, 75 a 195 W. Při nastavení 30 W nebyl zaznamenán žádný rozklad kyseliny huminové jak v anodovém, tak i v katodovém prostoru výbojové komory. Mírný úbytek kyseliny huminové byl zaznamenán po zvýšení dodávané energie na 75 W. Ale až zvýšení výkonu na 195 W prokázalo uspokojivé účinky na degradaci, kdy za 60 minut reakce klesla koncentrace kyseliny huminové v roztoku téměř k 50 % původního množství.

K posouzení vlivu zvoleného elektrolytu na průběh reakce byly použity anorganické soli NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, KBr a NaNO<sub>3</sub> s počáteční vodivostí  $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Nejlepších výsledků dosahovaly halogenidy (NaCl a KBr), avšak u roztoků těchto solí docházelo v průběhu reakce vlivem poklesu pH k hodnotám 3 k vysrážení kyseliny huminové. Také z toho důvodu byl později zkoumán i vliv pH na rozklad. O elektrolytech fosforečnanu a dusičnanu se dá říci, že mají na průběh reakce spíše negativní účinky. U obou experimentů nebyly zaznamenány výraznější změny obsahu kyseliny huminové. Síran prokazoval dobré výsledky blížíící se halogenidům, ale s tím rozdílem, že nedocházelo ke vzniku sraženin s poklesem pH během reakce.

Experimenty s nastavením různé počáteční vodivosti a její vliv na rozklad byly provedeny s elektrolyty KBr a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. S KBr byly proměřeny roztoky s počáteční vodivostí 400 a  $800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Výsledné záznamy reakce v čase se výrazně nelišily. V anodovém prostoru se průběh rozkladu jevil lépe pro  $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Lepších a jasnějších výsledků pro prezentaci vlivu vodivosti na rozklad kyseliny huminové bylo dosaženo v experimentech s Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bylo zjištěno, že zvyšováním vodivosti z 300 až na  $1200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  se koncentrace kyseliny huminové během rozkladu nejprve snížila ( $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Zvýšením vodivosti na  $800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  se ovšem trend obrátil a úbytek kyseliny huminové se snížil, až při  $1200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  byl nulový. Proto se jako nejvhodnější vodivost k rozkladu kyseliny huminové jeví  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Poslední část práce byla zaměřena na zjištění změn pH během výboje a jeho důsledků pro samotný rozklad korekční metodou neutrálního pH. Použití tlumivých roztoků (pufrů) bylo vyloučeno, neboť způsobovaly příliš vysokou vodivost roztoku. Bylo tedy přistoupeno k metodě přikapávání určitého množství činidla (NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a HCl v závislosti na použitém elektrolytu) do obou částí výbojové komory během reakce. Byla zjištěna změna pH během rozkladu v závislosti na použitém elektrolytu, dále byla změřena míra změny pH po přidání určitého definovaného množství činidla o koncentracích 1 mol·l<sup>-1</sup>. Experimentálně byl zkoumán vliv ustálení pH nejprve na rozkladu dvou barviv (saturnová modř LB a saturnová červeň L4B) a poté na rozkladu kyseliny huminové. Roztoky obou rozkládaných barviv byly připraveny o koncentracích 20 mg·l<sup>-1</sup> s 2 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jako elektrolytem. Výsledky obou experimentů ukázaly, že udržování pH na neutrální hodnotě během reakce vede ke zhoršení průběhu degradačních procesů organických barviv. Obdobně jako u rozkladu organických barviv s udržováním neutrálního pH, i u rozkladu kyseliny huminové se projevilo zhoršení oproti reakcím bez ustalování pH. Experimenty s kyselinou huminovou byly provedeny s použitím dvou různých elektrolytů (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a NaCl). V obou případech došlo ke zhoršení rozkladu v anodové části, zatímco díky snižování pH v katodovém prostoru docházelo k mírnému zlepšení degradace kyseliny huminové ve srovnání s experimentem bez korekce pH. Dá se tedy usoudit, že udržování neutrálního pH během výboje není vyhovující, protože celkově došlo ke zhoršení. Ale vyplývá z toho také to, že posunem hodnot pH ze zásadité oblasti do neutrální na straně katody dochází v této části komory ke zlepšení. Kladným závěrem těchto experimentů je, že díky udržování pH v neutrální části nedocházelo ke srážení kyseliny huminové jako v případě roztoků s halogenidy beze změn pH.

Závěrem lze shrnout, že tato diplomová práce splnila stanovené cíle. Navíc budou významné výsledky získané touto prací prezentovány na odborných konferencích, kterých se autorka aktivně zúčastní. Jedná se o letní školu IWSSPP (3<sup>rd</sup> International Workshop and Summer School on Plasma Physics) v Bulharsku a CESPC (2<sup>nd</sup> Central European Symposium on Plasma Chemistry) v Brně. Abstrakty příspěvků pro tyto akce jsou uvedeny v příloze (Příloha 2 a Příloha 3).

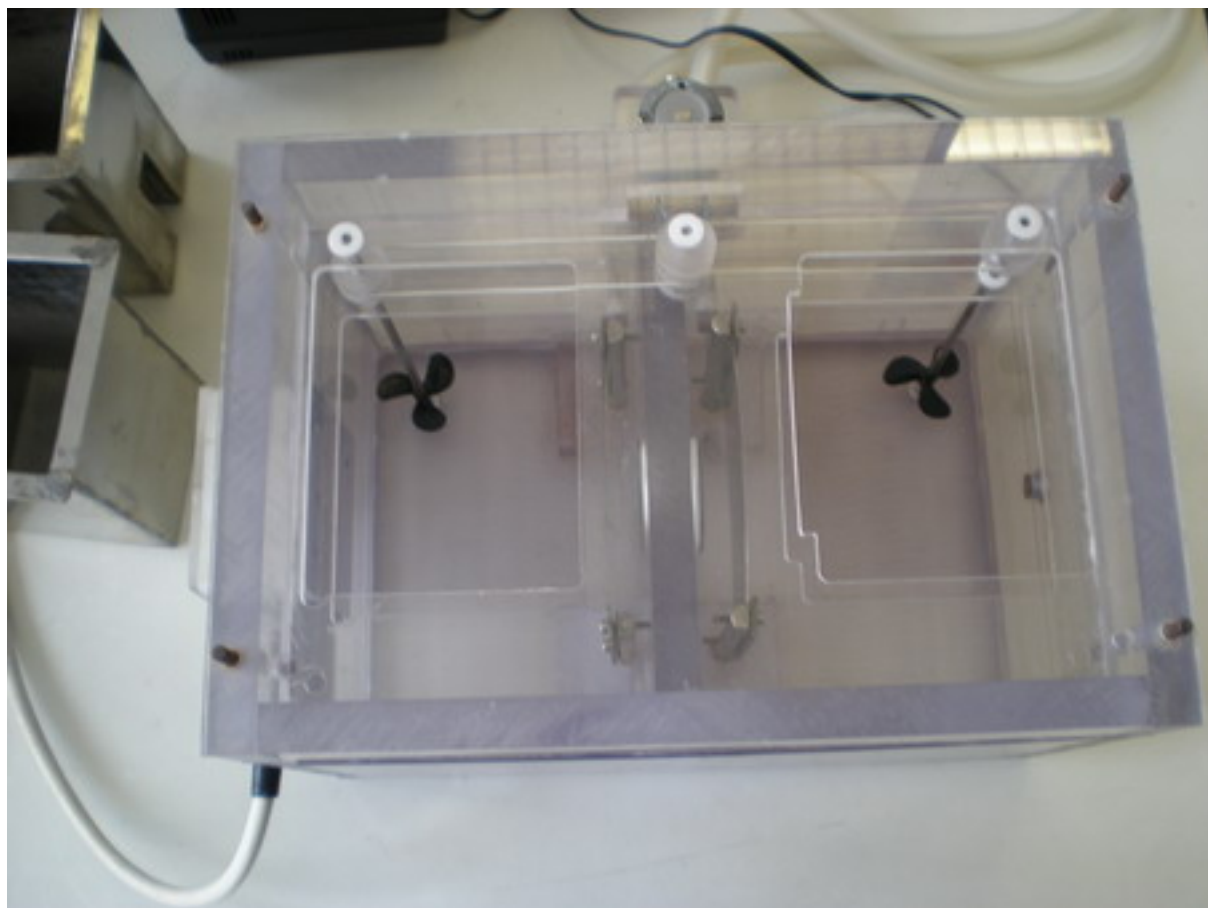
## 6 LITERATURA

- <sup>1</sup> Stará, Z.: *Diafragmový výboj v kapalinách, Diplomová práce*. Brno, 2002. FCH VUT v Brně.
- <sup>2</sup> Rozkopalová, J.: *Studium rozkladu látek ve výbojích v kapalinách, Diplomová práce*. Brno, 2004. FCH VUT v Brně.
- <sup>3</sup> Stará, Z.: *Studium chemických procesů v elektrických výbojích v kapalinách, Disertační práce*. Brno, 2006. FCH VUT v Brně.
- <sup>4</sup> Stará, Z., Krčma, F.: Treatment of humic acids solutions by DC diaphragm discharge. *Czechoslovak Journal of Physics*, 2006, vol. 56, pp. 1351–1356.
- <sup>5</sup> Wen, Y. Z., Liu, H. J., Liu, W. P., Jiang, X. Z.: Degradation of organic contaminants in water by pulsed corona discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2005, vol. 5, pp. 137–146.
- <sup>6</sup> Sugiarto, A. T., Ito, S., Ohshima, T., Sato, M., Skalny, J. D.: Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water. *Journal of Electrostatics*, 2003, vol. 58, pp. 135–145.
- <sup>7</sup> Šunka, P., Babický, V., Člupek, M., Lukeš, P., Šimek, M., Schmidt, J., Černák, M.: Generation of chemically active species by electrical discharges in water. *Plasma Sources Sci. technol.*, 1999, vol. 8, pp. 258–265.
- <sup>8</sup> Joshi, A. A., Locke, B. R., Arce, P., Finney, W. C.: Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 1994, vol. 41, pp. 3–30.
- <sup>9</sup> Sun, B., Sato, M., Clements, J. S.: Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water. *Journal of Electrostatics.*, 1997, vol. 39, pp. 189–202.
- <sup>10</sup> Wen, Y., Jiang, Z., Liu, W.: Degradation of 4-chlorophenol by high-voltage pulse corona discharges combined with ozone. *Plasma Chem. and Plasma Processing*, 2002, vol. 22, pp. 175–185.
- <sup>11</sup> Li, J., Zhou, Z., Wang, H., Li, G., Wu, Y.: Research on decoloration of dye wastewater by combination of pulsed discharge plasma and TiO<sub>2</sub> nanoparticulates. 2007, vol. 212, pp. 123–128.
- <sup>12</sup> Liu, Y. J., Jiang, X. Z.: Phenol degradation by a nonpulsed diaphragm glow discharge in an aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol. 39, pp. 8512–8517.
- <sup>13</sup> Zhang, Y., Zhou, M., Lei, L.: Degradation of 4-chlorophenol in different gas-liquid electrical discharge reactors. *Chem. Engin. Journal*, 2007, vol. 132, pp. 325–333.
- <sup>14</sup> Borovičková, M.: *Procesy agregace huminových látek při úpravě vod, Disertační práce*. Brno, 2005. FCH VUT v Brně.
- <sup>15</sup> Zahradníková, H.: *Chování huminových kyselin ve vodných roztocích, Diplomová práce*. Brno, 2005. FCH VUT v Brně.

- 
- <sup>16</sup> Ghabbour, E. A., Davies, G.: *Understanding humic substances, Advanced methods, properties and applications*. Cambridge: The royal society of chemistry, 1999. 286 p. ISBN 0-85404-799-9.
- <sup>17</sup> Němcová, I., Čermáková, L., Rychlovský, P.: *Spektrometrické analytické metody I*. 2. vyd. Praha: KAROLINUM, 2004. 166 s. ISBN 80-246-0776-X.
- <sup>18</sup> Böhm, S., Voltrová, S.: *Strukturní analýza organických sloučenin*. 1. vyd. Praha: VŠCHT v Praze, 1995. 152 s. ISBN 80-7080-235-9.
- <sup>19</sup> Gore, M. G.: *Specrophotometry and spectrofluorimetry: a practical approach*. Oxford: Oxford university press, 2000. 368 p. ISBN 0-19-963812-8.
- <sup>20</sup> *Humintech: HUMIN-S 775* [online]. 2008 [cit. 2008-04-09]. Dostupné z: <[http://www.humintech.com/001/industry/products/humin\\_s775.html](http://www.humintech.com/001/industry/products/humin_s775.html)>.
- <sup>21</sup> *MERCI: webkatalog* [online]. 2004, poslední revize 2.1.2008 [cit. 2008-04-17]. Dostupné z: <[http://www.merci.cz/katalog/mereni-velicin/542\\_laboratorni-vahy-denver](http://www.merci.cz/katalog/mereni-velicin/542_laboratorni-vahy-denver)>.
- <sup>22</sup> *MERCI: webkatalog* [online]. 2004, poslední revize 2.1.2008 [cit. 2008-04-17]. Dostupné z: <[http://www.merci.cz/katalog/mereni-velicin/505\\_laboratorni-ph-metry](http://www.merci.cz/katalog/mereni-velicin/505_laboratorni-ph-metry)>.
- <sup>23</sup> *GRYF: elektronické přístroje* [online]. [cit. 2008-04-17]. Dostupné z: <<http://www.gryf.cz/item.php?ID=31>>.
- <sup>24</sup> *MERCI: webkatalog* [online]. 2004, poslední revize 2.1.2008 [cit. 2008-04-17]. Dostupné z: <[http://www.merci.cz/katalog/mereni-velicin/550\\_refraktometry](http://www.merci.cz/katalog/mereni-velicin/550_refraktometry)>.
- <sup>25</sup> Unicam Hélios Alpha a Beta (uživatelská příručka), ATI Unicam, 1991.
- <sup>26</sup> Glatzel S., Kalbitz K., Dalva M., Moore T.: Dissolved Organic matter properties and their relationship to carbon dioxide efflux from restored peat boges, *Geoderma*. 2003, vol. 113, pp. 397-411

## 7 PŘÍLOHY

- Příloha 1: Fotografie experimentálního zařízení (výbojová komora)
- Příloha 2: Abstrakt příspěvku pro 3<sup>rd</sup> International Workshop and Summer School on Plasma physics, 30. 6. – 5. 7. 2008 Kiten, Bulgaria
- Příloha 3: Abstrakt příspěvku pro 2<sup>nd</sup> Central European Symposium on Plasma Chemistry, 31. 9. – 4. 10. 2008 Brno, Czech Republic



## EFFECTS OF DIAPHRAGM DISCHARGE IN WATER SOLUTIONS CONTAINING HUMIC SUBSTANCES

Ivana Halamova, Zdenka Stara, Frantisek Krcma

Institute of Physical and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of  
Technology, Purkynova 118, 612 00 Brno, Czech Republic, e-mail: stara@fch.vutbr.cz

Preliminary results of our research focused on the application of DC diaphragm discharge in water solutions containing humic substances are presented in this paper. Generally, electrical discharges in water produce various reactive species such as radicals ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{O}$ ), ions and molecules ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ). These species have high oxidation potential and thus they easily react with other species and molecules. Such reactions could lead, for example, to destruction of organic pollutants dissolved in water. This work studies this effect on humic matters that can be contained in waters coming from floods.

Diaphragm discharge investigated by this work was created in the reactor using constant DC high voltage up to 2 kV that gave the total input power from 100 to 200 W. Electric field created between two electrodes which were separated by the dielectric barrier with a small pin-hole in it, only, accumulated just in this orifice. When voltage reached the value sufficient for liquid breakdown, the discharge appeared initially in bubbles of evaporated solution in the pin-hole vicinity and spread further into the liquid volume. If DC voltage was supplied from the HV source, two kinds of plasma channels (streamers) propagated towards electrodes from the pin-hole: longer positive streamers on the side with the cathode (analogically as in the positive corona discharge) and shorter negative streamers (like negative corona discharge). These streamer kinds differed especially in the energy dissipation originating from different electron velocities in plasma channels due to electron collisions with positive particles accelerating or decelerating electron avalanches. Different kinetic energy of electrons substantially influences processes initiated by the diaphragm discharge in both electrode spaces of the reactor. [1]

The first attempts with solutions of humic acids treated by the diaphragm discharge has been already carried out and presented in [2]. It has been found out that character of humic acid solution remarkably changes from aromatic to aliphatic in the anode space of the reactor. Presented work extends our knowledge about decomposition of humic substances by the electric discharge in the dependence of solution properties and discharge conditions. Parameters such as initial solution conductivity, electrolyte kind or input power have been investigated. Moreover, substantial effect of pH on humic acid decomposition has been observed.

Absorption spectroscopy in UV-VIS region together with fluorescence spectroscopy has been used for the detection of changes in humic solutions.

### **Acknowledgements**

This work has been supported by the Czech Science Foundation, projects No. 202/07/P371 and No. 202/03/H162.

### **References**

- [1] Z. Stara, F. Krcma, M. Nejezchleb, J.D. Skalny, *J. Adv. Oxid. Technol.* **11** (2008) 155-162
- [2] Z. Stara, F. Krcma, *Czech. J. Phys.* **56**, (2006) B1351-B1356

# INTERACTION OF ELECTRICAL DISCHARGE WITH WATER SOLUTIONS OF HUMIC MATTERS

I. Halamova<sup>1</sup>, Z. Stara<sup>1</sup> and F. Krcma<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Physical and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry,  
Brno University of Technology,  
Purkynova 118, 61200 Brno, Czech Republic  
Electronic address: xchalamova@fch.vutbr.cz*

## 1. INTRODUCTION

Electrical discharges generated in liquids have been in a worldwide focus from the viewpoint of water treatment during the last twenty years. High energy transformed from plasma generated by various voltage sources (DC, AC, MW, etc.) into the liquid initiates both physical and chemical processes important for subsequent destruction of organic pollutants. Reactive species produced by the discharge in water such as hydroxyl and hydrogen radicals, hydrogen peroxide or ozone have a high oxidation potential and thus they can rapidly attack other molecules. Strong oxidation ability of plasma in water has been widely studied on model organic compounds such as phenol [1] or organic dyes [2]. Influence of electrical discharge on solutions containing humic substances has been investigated, too [3], however, the detail study describing overall effects on humic solutions is still missing. Presented work extends previous knowledge by the influence of electrolyte contents, solution conductivity and pH on humic acids (HA) in the solutions before and after plasma treatment using DC diaphragm discharge.

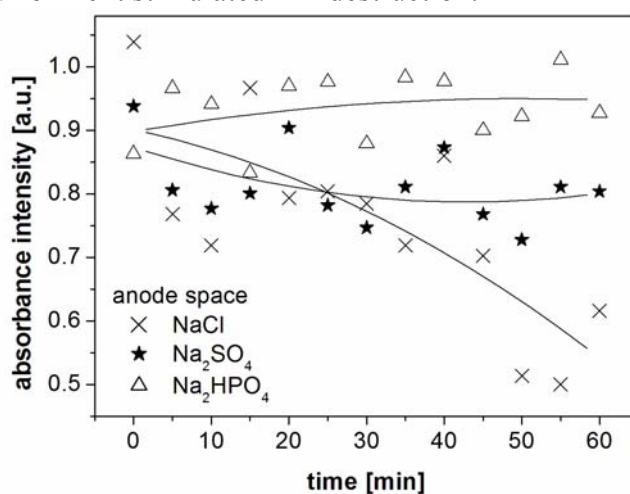
## 2. EXPERIMENTAL SET-UP

Diaphragm discharge studied in this work was generated in a batch reactor [3] using constant high voltage from the DC source that gave the input power up to 250 W. Two planar electrodes made of stainless steel were separated by the dielectric barrier. Both electrode spaces were connected by only a small pin-hole (initial diameter of 0.25 mm) in this diaphragm. Discharge breakdown appeared just in this orifice and plasma channels propagated from this spot towards electrodes. Each part of the reactor contained 2 litres of treated solution. Water solutions contained a commercial mixture of humic acids (HUMIN P-775, concentration of 35 mg·l<sup>-1</sup>) and a definite amount of supported electrolyte providing particular solution conductivity (initially of 400 μS·cm<sup>-1</sup>). Three model electrolytes were selected for the experiments (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O). Solution pH was primary adjusted by the electrolyte kind. As pH significantly changed during all experiments, its value was either modified by acid/base adding or it was let changed without any correlation. Analyses of quality changes in humic solutions were carried out by spectroscopic methods (UV-VIS and fluorescence spectroscopy).

## 3. RESULTS

Water solutions of humic acids were treated by the DC diaphragm discharge for 40 minutes. Decrease of absorption intensity around 300 nm was observed in both electrode spaces however, changes were more remarkable in the anode space. Influence of three

different inorganic electrolytes on the HA decomposition by the discharge was investigated. Evaluations of the maximal absorbance intensity at 296 nm during the treatment of selected solutions are compared in Figure 1. It is obvious that NaCl electrolyte stimulated the degradation process with the highest efficiency, probably due to the formation of chlorine radicals. Moreover, pH of the solution significantly decreases in the anode space and increases by the cathode. On the other hand, sodium hydrogenphosphate electrolyte almost disabled the process. In this case buffer properties of phosphate solution could play an important role. Next investigation was focused on pH influence on HA treatment. As the use of various electrolyte kinds provided different initial pH value (NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> almost neutral, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> base), we had expected its influence on the decomposition. When we tried to keep the neutral pH of the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution during the discharge (by adding NaOH into the anode space and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> into the cathode space), the HA absorption decrease in the anode space was not so much significant as in the case of non-pH-correlated solution. Thus we can assume that acidic environment stimulated HA destruction.



**FIGURE 1:** Evaluation of HA absorbance intensity at 296 nm during the diaphragm discharge treatment in selected electrolyte solutions: NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (input power of 190 W, initial conductivity of 400 μS·cm<sup>-1</sup>).

## ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Czech Science Foundation, project No. 202/07/P371 and by Czech Ministry of Education, Youths and Sports, Research Plan No. MSM0021630501.

## REFERENCES

- [1] Lukes P., Clupek M., Sunka P. (2005). Degradation of phenol by underwater pulsed corona discharge in combination with TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Res. Chem. Intermed.*, 31, 285-294.
- [2] Sugiarto, A.T., Ito, S., Ohshima, T., Sato, M., Skalný, J.D. (2003). Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge in water. *J. Electrostatics*, 58, 135-145.
- [3] Stara, Z., Krcma, F. (2006). Treatment of Humic Acids Solutions by DC Diaphragm Discharge. *Czech. J. Phys.*, 56, B1351-B1356.