

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

STUDIUM VLIVU ELEKTROLYTŮ NA STABILITU A EFEKTIVITU
DIAFRAGMOVÉHO VÝBOJE

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LUCIE NĚMCOVÁ

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

STUDIUM VLIVU ELEKTROLYTŮ NA STABILITU A EFEKTIVITU DIAFRAGMOVÉHO VÝBOJE

STUDY OF ELECTROLYTE INFLUENCE ON DIAPHRAGM DISCHARGE STABILITY
AND EFFICIENCY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

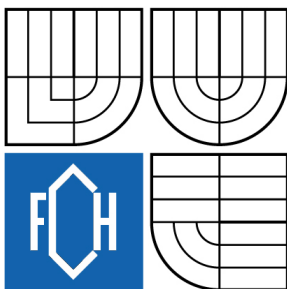
LUCIE NĚMCOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. ZDENKA STARÁ, Ph.D.

BRNO 2008



Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce	FCH-DIP0139/2007	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka)	Němcová Lucie	
Studijní program	Spotřební chemie (M2806)	
Studijní obor	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí diplomové práce	Ing. Zdenka Stará, Ph.D.	
Konzultanti diplomové práce		

Název diplomové práce:

Studium vlivu elektrolytů na stabilitu a efektivitu diafragmového výboje

Zadání diplomové práce:

- seznámení se s principem diafragmového výboje a experimentálním zařízením
- výběr a charakterizace anorganických a organických elektrolytů
- popis vlastností elektrolytů v roztoku (vztah koncentrace, vodivosti a pH)
- vliv elektrolytu a jeho koncentrace na generaci a stabilitu diafragmového výboje
- vliv elektrolytu a jeho koncentrace na generaci peroxidu vodíku

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.

Lucie Němcová
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 práce je zaměřena na tzv. diafragmový výboj, což je jeden z druhů elektrického výboje v kapalině, který lze přiřadit mezi tzv. AOP's techniky v současnosti stále více používané k čištění vody. Jedním z ukazatelů efektivity a stability diagramového výboje je vznik peroxidu vodíku. V teoretické části se nachází podrobnější popis principu elektrického výboje v kapalině, dále jsou zde uvedeny vlastnosti elektrolytů a popsána obecně spektrofotometrická metoda stanovení získaného vzorku. V experimentální části je uveden podrobný popis průběhu experimentu. Následuje část výsledky a diskuze, kde jsou uvedeny konkrétní výsledky jednotlivých měření a jejich zdůvodnění. Poslední kapitolou je závěr, který tvoří celkové shrnutí a zhodnocení všech výsledků. Při použití všech vybraných elektrolytů docházelo při diafragmovém výboji v roztoku k tvorbě peroxidu vodíku. Byly použity anorganické i organické elektrolyty. Mezi anorganické elektrolyty patřily např. roztoky halogenidů, dále NaNO_3 jako zástupce dusičnanů, KH_2PO_4 jako zástupce fosforečnanů apod. Zástupcem organických elektrolytů byla kyselina citronová. Hlavní vliv na tuto tvorbu měla hodnota počáteční vodivosti elektrolytů. Největší vliv na efektivitu a stabilitu diafragmového výboje měly elektrolyty KH_2PO_4 a Na_2SO_4 . Jejich rychlostní konstanty dosahovaly při použití roztoku s počáteční vodivostí cca $400 \mu\text{S}$ nejvyšších hodnot, konkrétně $0,0492 \text{ mmol/l.min}$ a $0,048 \text{ mmol/l.min}$. Naopak nejnižší hodnoty dosahovala při přibližně stejné počáteční vodivosti rychlostní konstanta elektrolytu NH_4Cl – $0,0269 \text{ mmol/l.min}$. V průběhu experimentů se používaly nerezové a platinové elektrody. Bylo zjištěno, že materiál nemá vliv na generaci peroxidu vodíku. Peroxid vodíku vznikal pouze v katodovém prostoru.

ABSTRACT

This thesis is focused on so-called diaphragm discharge, which is one kind of electric discharges in liquid, which belongs among so-called AOP's techniques, still more used for water cleaning in the present. One of effectiveness and stability indicators of diaphragm discharge is generation of hydrogen peroxide. In theoretical part, detail principle description of electric discharge in liquid is situated. Further, properties of electrolyte are introduced and general spectrophotometric method of obtained sample determination is described. In experimental part, a full procedure of experiment is introduced. Next part containing results and discussions introduces particular results of individual measurements and their reasons. Final chapter is the end, which forms total summary and evaluation of all results. By the application of all chosen electrolytes in solution at diaphragm discharge formation of hydrogen peroxide has appeared. Inorganic and organic electrolytes were used. As inorganic electrolytes following salts were selected – solutions of halogenides, next NaNO_3 as a representative of nitrates, KH_2PO_4 as a representative of phosphates, etc. Representative of organic electrolytes was citric acid. The value of initial conductivity of electrolytes had the main influence on hydrogen peroxide formation. Electrolytes KH_2PO_4 and Na_2SO_4 the great influence on effectiveness and stability of the diaphragm discharge. Their rate constants reached maximum value by the application of solution with initial conductivity of approximately $400 \mu\text{S}$, particularly $0.0492 \text{ mmol/l.min}$ and 0.048 mmol/l.min . On the contrary, low values of rate constant were achieved in electrolyte NH_4Cl at around the same initial conductivity – $0.0269 \text{ mmol/l.min}$. During experiments stainless steel and platinum electrodes were used. It was found that kind of electrode material hadn't influence on generation of hydrogen peroxide. Hydrogen peroxide was formed only in the cathode space.

KLÍČOVÁ SLOVA

Diafragmový výboj, elektrolyt, peroxid vodíku, vodivost, pH

KEYWORDS

Diaphragm discharge, electrolyte, hydrogen peroxide, conductivity, pH

NĚMCOVÁ, L. *Studium vlivu elektrolytů na stabilitu a efektivitu diafragmového výboje*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 48 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdenka Stará, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat Ing. Zdence Staré, PhD. za cenné rady, připomínky a čas věnovaný odborným konzultacím při zpracování této diplomové práce.

Své rodině děkuji za podporu a pochopení při studiu na Fakultě chemické VUT v Brně.

OBSAH

1	ÚVOD	8
1.1	Chemická oxidace	9
1.2	Chemická redukce	9
1.3	Pokročilé oxidační procesy	9
1.4	Cíl práce	9
2	TEORETICKÁ ČÁST	11
2.1	Elektrický výboj v kapalinách	11
2.1.1	Princip elektrického výboje v kapalině	12
2.1.2	Částice produkované elektrickým výbojem ve vodě	13
2.1.3	Reaktory pro generaci elektrických výbojů používané v praxi	14
2.2	Roztoky elektrolytů	16
2.2.1	Elektrolýza	17
2.2.2	Vodivost elektrolytů	17
2.2.3	Disociace vody, pH	18
2.3	Molekulová absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti	19
2.3.1	Princip metody	19
2.3.2	Experimentální uspořádání	19
2.3.3	Analytické aplikace	21
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
3.1	Výbojová komora	24
3.2	Zdroj vysokého napětí	24
3.3	Chemikálie k přípravě roztoků	24
3.4	Příprava roztoků	25
3.5	Odebírání vzorků	25
3.6	Analýza vzorků	25
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	27
4.1	Zkoumání vzniku peroxidu vodíku při použití $C_6H_8O_7$ jako elektrolytu	27
4.2	Zkoumání vzniku peroxidu vodíku při použití $NaNO_3$ jako elektrolytu	29
4.3	Zkoumání vzniku peroxidu vodíku při použití KH_2PO_4 jako elektrolytu	30
4.4	Zkoumání vzniku peroxidu vodíku při použití halogenidů jako elektrolytů	31
4.5	Zkoumání vzniku peroxidu vodíku při použití Na_2SO_4 jako elektrolytu	33
4.6	Zkoumání vlivu materiálu použitého k výrobě elektrod	34

4.7	Srovnání vzniku peroxidu vodíku při použití různých elektrolytů	35
4.8	Zkoumání změn počáteční vodivosti a pH elektrolytu.....	36
4.9	Důsledek působení diafragmového výboje v roztoku	39
5	ZÁVĚR	40
6	LITERATURA.....	41
7	SEZNAM PŘÍLOH	42
8	PŘÍLOHY.....	43

1 ÚVOD

Základní podmínkou pro existenci veškerého života na Zemi je přítomnost vody, která společně se vzduchem, resp. zemskou atmosférou tvoří nezbytnou součást naší planety. Vlastnosti vody, které ovlivňují smyslový vjem nazýváme organoleptické vlastnosti vody. Jsou to barva, pach, chuť, zákal a teplota.

Barva čisté vody v průhledu světla do dostatečné hloubky se jeví světle modrá. Mnohé přírodní vody mají zbarvení, způsobené obsahem látek huminového charakteru, obsahem železa, koloidními částicemi jílu apod. *Pach* a *chuť* patří mezi vlastnosti, které nelze subjektivně oddělit. Řada látek ovlivní pouze chuť. Mezi hlavní anorganické látky s chuťovým účinkem ve vzorku vody patří sloučeniny železa a manganu, hořčík, zinek, měď, chloridy, hydrogenuhličitany, volný oxid uhličitý aj. Chuťové vlastnosti jednotlivých složek závisí jak na jejich koncentraci, tak na vzájemné kombinaci složek přítomných ve vodě. Pach vody podle svého charakteru může působit i odpudivě. Mezi nejznámější pachově závadné látky patří produkty petrochemického průmyslu, pak estery, alkoholy, ethery, alifatické kyseliny, chlorované uhlovodíky nebo thioly. *Zákal* povrchových vod je způsoben suspendovanými nerozpuštěnými částicemi nebo koloidními nerozpuštěnými anorganickými i organickými látkami. Jedná se především o jílové částice, řasy, plankton a bakterie. *Teplota* podzemních vod se pohybuje v rozmezí 0 °C až 100 °C a je nezávislá na ročním období. Teplota povrchových vod kolísá v průběhu roku podle počasí a ročního období. Nejvhodnější teplota pro pitnou vodu je 8 °C až 12 °C [1].

Pro životní prostředí je však více zneklidňující výskyt odpadní vody, resp. jejího složení. Podle zákona č. 254/2001 Sb., o vodách a změně některých zákonů (vodní zákon) jsou odpadní vody definovány jako vody použité v obytných, průmyslových, zemědělských, zdravotnických a jiných stavbách, zařízeních nebo dopravních prostředcích, pokud mají po použití změněnou jakost (složení nebo teplotu), jakož i jiné vody z nich odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Odpadní vody jsou i průsakové vody z odkališť, s výjimkou vod, které jsou zpětně využívány pro vlastní potřebu organizace, a vod, které odtékají do vod důlních, a dále jsou odpadními vodami průsakové vody ze skládek odpadu [2].

Tyto vody mohou obsahovat v různých kombinacích: organické látky biologicky rozložitelné, organické látky biologicky nerozložitelné, toxické organické nebo anorganické sloučeniny, sypné látky, anorganické rozpuštěné soli, nerozpuštěné látky organické a anorganické, radioaktivní látky, tepelné znečištění nebo mikrobiologické znečištění.

Při čištění některých typů odpadních vod je někdy nutné použít k likvidaci nebo inaktivaci nežádoucích látek chemické oxidace či redukce. K oxidaci dochází tehdy, když daný ion či atom elektrony ztrácí, při redukci naopak elektrony přijímá. Kolik elektronů ion či atom ztrácí nebo přibírá, o tolik se změní jeho oxidační stupeň. Oxidace a redukce jsou spolu navzájem svázány. Oxiduje-li se v daném systému určitá látka, potom musí v systému být přítomna i další látka, která se redukuje. Proto jsou tyto děje označovány jako redoxní [3].

1.1 Chemická oxidace

Pro chemickou oxidaci se nejčastěji používají tato činidla:

- sloučeniny chlóru (plynný chlór, chlornan sodný a vápenatý, oxid chloričitý)
- ozón nebo směs ozónu a vzduchu
- manganistan draselný
- peroxid vodíku
- vzdušný kyslík (někdy s přidavkem katalyzátorů) [4]

1.2 Chemická redukce

Tento postup se při čištění odpadních vod používá méně často než chemická oxidace, jelikož odpadní vody obsahují poměrně zřídka znečišťující látky ve vyšším oxidačním stupni. U organicky znečištěných vod je někdy redukcí měněna biologická čistitelnost přeměnou skupiny $-\text{NO}_2$ na $-\text{NH}_2$, neboť takto přeměněné organické látky jsou daleko lépe rozložitelné. Dalším druhem odpadních vod, kde se používá redukce, jsou odpadní vody z galvanizoven, obsahující toxické sloučeniny Cr^{VI} . Jejich redukcí na Cr^{III} se toxicita podstatně sníží [4].

1.3 Pokročilé oxidační procesy

Nároky na čištění odpadních vod nebo na úpravy pitných vod v dnešní době neustále vzrůstají, neboť fenoménem posledních několika desítek let je neustálé zhoršování kvality životního prostředí, což s sebou přináší právě obávané znečišťování veškerých vod v přírodě. Proto se do popředí dostávají nové technologie pro úpravy vod – tzv. AOP's technologie (advanced oxidation processes), nebo-li pokročilé oxidační procesy.

AOP's technologie jsou založeny na dodávání vysoké elektrické energie do vodní fáze, což způsobuje vznik vysoce reaktivních částic, které jsou následně využívány pro oxidaci škodlivých látek ve vodě. Mezi důležitá oxidační činidla produkovaná AOP's technologiemi patří $\cdot\text{OH}$ radikály, kyslíkové radikály $\cdot\text{O}$, ozón O_3 a peroxid vodíku H_2O_2 . Obecným rysem těchto procesů je spotřeba významného množství energie uvolňované pro produkci radikálů. K zajištění dostatečně velké energie nutné k tvorbě vysoce reaktivních částic jsou rozvíjeny nové metody založené na aplikaci netermálního plazmatu generovaného různými typy elektrických výbojů [5]. Jedním z vhodných druhů plazmatu může být právě diafragmový výboj, jehož účinnost zkoumá tato diplomová práce.

1.4 Cíl práce

Cílem této diplomové práce je zkoumání vlivu elektrolytu a jeho koncentrace na generaci a stabilitu tzv. diafragmového výboje. Jedná se o elektrický výboj, který je iniciován aplikací konstantního stejnosměrného napětí, přičemž vzniká ve velmi malém otvoru dielektrické diafragmy oddělující dva elektrodové prostory. Intenzita elektrického pole mezi elektrodami není konstantní, výrazně roste právě v oblasti otvoru v diafragmě, kde dosahuje velmi vysokých hodnot, a proto dochází v těchto místech ke vzniku plazmatu (výboje). Generace

diafragmového výboje závisí na několika podmínkách (vodivosti elektrolytu, polaritě elektrod, oxidačním stavu elektrod, vlastnostech kapaliny aj.), při kterých vznikají v roztoku různé radikály. Mezi nejdůležitější patří tzv. hydroxylové radikály, ze kterých následně vzniká peroxid vodíku, jehož generace v závislosti na elektrolytu a jeho koncentraci je rovněž předmětem tohoto studia.

2 TEORETICKÁ ČÁST

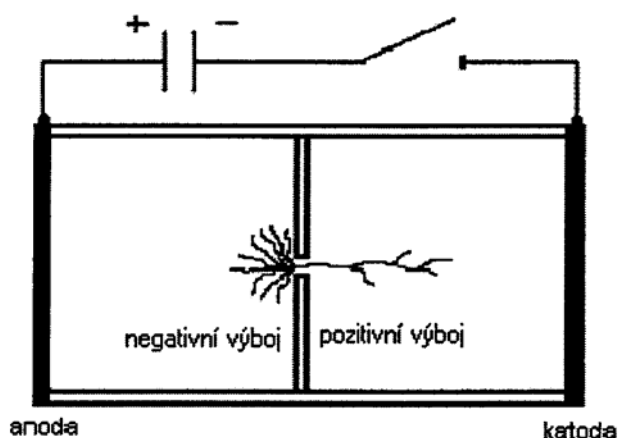
2.1 Elektrický výboj v kapalinách

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

Obecným rysem elektrických výbojů probíhajících v kapalně fázi je pět jevů, jež nastanou současně v momentě zážehu výboje. Jde o silné elektrické pole, rázovou vlnu, produkci různých volných radikálů, silné UV záření a produkci ozónu, probublává-li systémem kyslík.

Princip metod elektrických výbojů v kapalně fázi spočívá v aplikaci silného elektrického pole do systému upravovaného vodního média. Důsledkem je iniciace chemických a fyzikálních procesů jako je generace UV záření, rázové vlny a hlavně tvorba různorodých chemických částic. Tyto částice mohou mít charakter radikálu ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{HO}_2$), neutrální molekuly (H_2O_2 , H_2 , O_2) nebo iontu (O_2^-). Následně se tyto částice zapojují do oxidačních reakcí a podílejí se na odbourávání škodlivých organických látek obsažených ve vodě.

Elektrický výboj v kapalině lze generovat různými způsoby. Doposud byl nejvíce prozkoumán pulsní „koronový“ výboj v geometrii elektrod hrot – rovina. Další elektrodové konfigurace, které je možné použít k tvorbě pulsního elektrického výboje v kapalině, jsou např.: drát – válec, prstenec – válec, multielektrodový systém produkující vícejiskrový výboj či tzv. diafragmový výboj (Obrázek 1). Speciálními zkoumanými systémy jsou elektrické výboje nad vodním povrchem, v nichž je jedna elektroda umístěna v plynné fázi a druhou elektrodu představuje vodní hladina. Tyto výboje jsou zpravidla realizovány stejnosměrným (DC) napětím [6].



Obrázek 1 Zjednodušené schéma diafragmového výboje

2.1.1 Princip elektrického výboje v kapalině

Princip elektrického výboje v kapalině (nejčastěji vodném roztoku) spočívá v přivádění energie do tohoto média, její akumulaci a následném zapálení výboje. Energie je do systému přiváděna ze zdroje vysokého napětí. Do kapalně fáze je transformována formou plazmového kanálu tvořeného výbojem mezi dvěma elektrodami ponořenými v kapalině. Pro zapálení výboje jsou vhodná tři uspořádání elektrod, která zaručují vznik silného elektrického pole. První uspořádání je sestaveno ze dvou dostatečně velkých plochých elektrod. Tento systém ale vyžaduje aplikaci příliš velkého napětí nebo malou vzdálenost elektrod, není tudíž vhodný pro praktické využití. Další dvě uspořádání elektrod jsou již vhodná pro experimentální využití, protože se v nich intenzita elektrického pole určitým způsobem koncentruje, a není tedy nutno aplikovat příliš velká napětí. V systému hrot – rovina se intenzita koncentruje na špičce bodové elektrody. U dvou plochých elektrod oddělených přepážkou s velmi malým otvorem dochází k zesílení elektrického pole právě v tomto otvoru.

Detailní mechanismus iniciace v kapalně fázi stále ještě není zcela prozkoumán v porovnání se znalostí výbojů v plynné fázi, pro něž byly vytvořeny velmi detailní jedno, dvou a třírozměrné modely propagace „streamerů“ (plazmových, výbojových kanálů) doplněné ionizačními a chemickými procesy objevujícími se ve „streamerech“. Rozdíl mezi chápáním výboje v kapalně a v plynné fázi je způsoben hlavně podstatně vyšší hustotou kapaliny vedoucí k mnohem vyšší srážkové frekvenci a nižší pohyblivosti nábojů, protože pohyblivost iontů je mnohem menší než u elektronů. Dále je voda vysoce polární kapalina s velkou elektrickou permitivitou a specifickou vodivostí. Molekuly vody mají dipólový moment a orientují se ve směru aplikovaného elektrického pole. To vede ke generaci elektronových tlakových vln, které vytvářejí nehomogenitu v hustotě v blízkosti elektrody s vysokým napětím. Proto ionty přítomné v kapalině silně mění šíření plazmového kanálu („streameru“) v důsledku vyrovnávání prostorového náboje elektrického pole na čele „streameru“.

Pro elektrické výboje v kapalně fázi byly navrženy dva obecné typy teorií: elektronové teorie a tepelné (bublinové) teorie. Podle elektronových teorií jsou vlivem vysokého napětí elektrického pole urychlovány volné elektrony v prostoru výboje. Elektrické pole může být aplikováno na jehlu (v reaktoru hrot – plocha) nebo drát (v reaktoru drát – válec). Urychlené volné elektrony se mohou srážet s okolními molekulami a ionizovat je. Takto se produkuje více volných elektronů způsobujících lavinu elektronů („streamerový“ nebo plazmový kanál). Ta vede k průrazu vody. Obvykle bývá aplikováno kladné stejnosměrné (DC) napětí. V tom případě jsou volné elektrony přitahovány k elektrodě s vysokým kladným napětím. Proud volných elektronů za sebou nechává pozitivní náboj na čele „streameru“, jenž zvyšuje vliv aplikovaného elektrického pole a přitahuje elektrony další sekundární laviny. Jestliže se elektrony ze sekundární laviny smísí s ionty primární laviny, na čele „streameru“ zůstane kladný prostorový náboj a opět se zvýší intenzita elektrického pole na konci „streameru“. Šíření umožňuje vývoj nových lavin, protože kladné náboje přitahují elektrony další generace sekundárních lavin, a touto cestou se pak „streamer“ rozšiřuje do prostoru (pozn.: v podstatě jde o obdobný princip jako při vzniku atmosférického blesku). Je-li tedy použito kladné polarity, mohou být produkovány velmi dlouhé „streamerové“ kanály. Jestliže je polarita napětí opačná, tzn. když se hrot stane katodou, lavina elektronů se začne šířit z hrotu (oblast silného pole). 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).

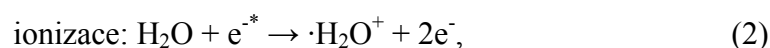
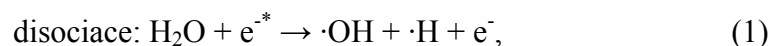
V tepelné teorii se předpokládá, že proud v oblasti vysokého elektrického pole způsobuje ohřívání a vypařování kapaliny, tvoří se bubliny a „streamerový“ výboj se ve vodě šíří skrze bubliny způsobem podobným jako v plynné fázi. Byl také navržen model založený na elektrickém poli podporovaném disociací vody na ionty H^+ a OH^- , které tak tvoří vysoce vodivou oblast, z níž se „streamer“ šíří jako ionizační vlna. Jiná teorie týkající se propagace „streamerů“ je založena na jevu odpařování vody na špičce „streameru“. Odpor „streamerového“ výboje byl naměřen mnohem nižší než u samotné vody. Toto, společně s faktem, že rychlosti „streameru“ v neionizované a pitné vodě jsou ekvivalentní, bylo vzato v úvahu jako hlavní vliv ionizace kapaliny na proud v předvýbojové fázi. Pohyblivost protonů ve fázi par (ale ne v kapalně fázi) je dostatečná pro šíření „streameru“. Odtud vyplývá, že fyzikální povaha „streameru“ je plynná [6].

2.1.2 Částice produkované elektrickým výbojem ve vodě

Peroxid vodíku. Vzhledově se peroxid vodíku podobá vodě, ale ostře čpí. Je nestabilní, rozkládá se na vodu a kyslík. Nekatalyzovaný rozklad vodních roztoků H_2O_2 o koncentracích menších než 30 objemových procent probíhá velmi pomalu. Ale reakce je katalyzována téměř vším (slunečním světlem, kovovými ionty, prachem). Reakce je exotermní. V reakcích obvykle vystupuje H_2O_2 jako oxidační činidlo a redukuje se na vodu. Pokud se chová jako redukční činidlo, oxiduje se na kyslík [7].

Jeho význam v degradaci organických škodlivých látek obsažených v roztoku je jedním ze základních. V přítomnosti železnatých iontů poskytuje velké množství hydroxylových radikálů, které následně oxidují organické látky. Stanovení peroxidu vodíku kolorimetrickou metodou je velmi jednoduchá analýza. Využívá se skutečnosti, že peroxid vodíku tvoří s titaničitými ionty v podstatě okamžitě peroxotitanylový komplex žlutého zbarvení s absorpčním maximem při vlnové délce 407 nm. Závislost koncentrace peroxidu vodíku na absorbanci komplexu je lineární, na základě spektrofotometrických měření lze tudíž poměrně jednoduše stanovit koncentraci vygenerovaného peroxidu vodíku.

Tvorba peroxidu vodíku byla prokázána chemickými metodami, např. s využitím spektrofotometre. Bylo zjištěno, že peroxid vodíku vzniká rekombinací $\cdot OH$ radikálů. Mechanismus tvorby $\cdot OH$ a $\cdot H$ radikálů:

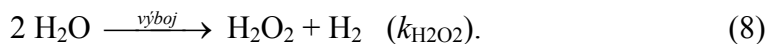
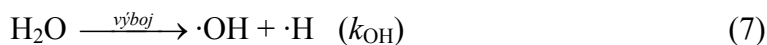


kde e^* značí elektron s vysokou kinetickou energií. V závislosti na rozložení energie elektronů na čele kanálu („streameru“) mohou radikály reagovat buď samy se sebou, a vytvářet tak výsledné molekuly H_2 a H_2O_2 nebo znovu vytvářet vodu, anebo difundovat od sebe a být dostupné pro reakce s roztokem:





Systém lze proto považovat za sled dvou oddělených reakcí probíhajících současně. Konkrétně se jedná o reakce [8]:



Ozón. Ozón je za normálních podmínek bezbarvý plyn charakteristického štiplavého zápachu, který má velmi silné oxidační schopnosti. Je výrazně silnějším oxidovadlem než chlor. Oxidace ozónem je proto neselektivní. Zpravidla velmi rychle reaguje prakticky se všemi oxidovatelnými sloučeninami přítomnými ve vodě a působí jako velmi silné dezinfekční činidlo. Ozón likviduje běžně se vyskytující bakterie, např. *Escherichia coli*, asi stokrát rychleji než chlor. Kromě toho rychle a spolehlivě ničí i různé druhy a formy patogenních mikroorganismů. Na rozdíl od jiných oxidačních činidel nevznikají při úpravě vody ozónem toxické produkty, které by bylo třeba odstraňovat. Molekula ozónu je nestabilní a za normálních podmínek se sama během několika desítek minut rozpadá za vzniku molekul kyslíku O_2 . Ozón proto nelze skladovat a musí se vyrábět na místě použití [9]. Množství, které se tvoří při diafragmovém výboji v kapalině je minimální, neboť ozón vzniká z kyslíku, který je rozpuštěný ve vodě pouze v zanedbatelném množství.

Hydroxylové radikály. Tyto radikály vykazují velkou reaktivitu s organickými sloučeninami a vysoký oxidačně–redukční potenciál (2,80 V), jenž zaručuje i neselektivitu v oxidačních reakcích, do nichž hydroxylové radikály vstupují. Mohou tudíž reagovat s jakoukoliv organickou látkou přítomnou v roztoku a oxidovat ji. Patří mezi nejdůležitější částice produkované diafragmovým výbojem, neboť velmi rychle reagují s většinou organických a velkým množstvím anorganických sloučenin. Reakce $\cdot\text{OH}$ radikálů mohou být rozděleny podle mechanismu na tři různé typy [10]:

odtržení atomu vodíku:



elektrofilní adice na dvojnou vazbu (trojnou) vazbu:



přenos elektronu:

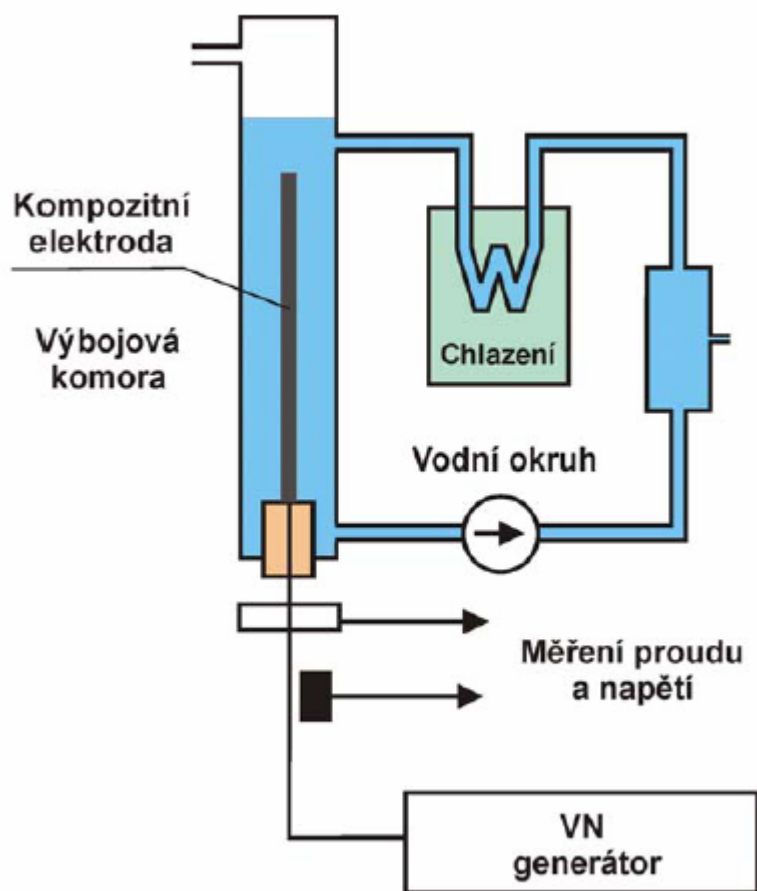


Hydroxylové radikály v pulsním koronovém výboji bývají stanovovány pomocí tzv. LIPF (laser-induced predissociative fluorescence) laserů nebo pomocí jejich emisních spekter tzv. optickou emisní spektroskopií [11].

2.1.3 Reaktory pro generaci elektrických výbojů používané v praxi

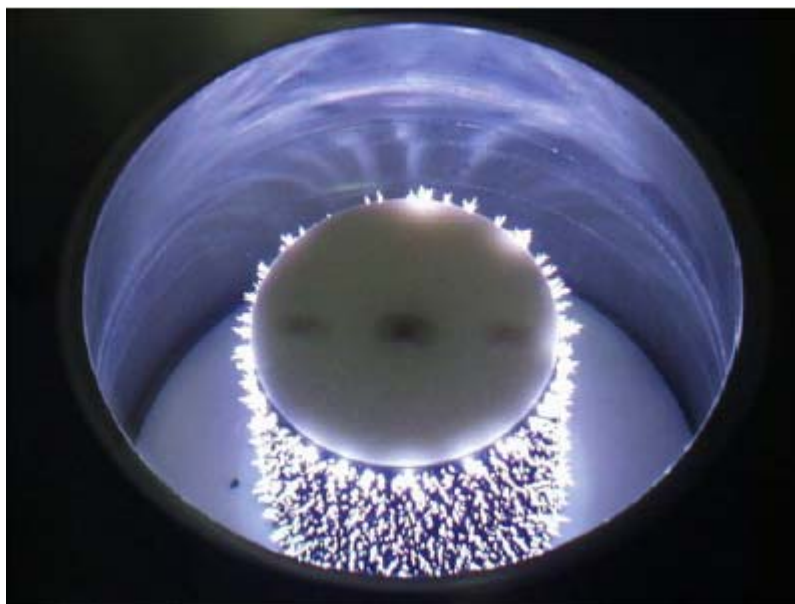
Pro generaci impulsních elektrických výbojů ve vodě byla v uplynulých letech vyvinuta řada různých reaktorů – jednak s elektrodami zcela ponořenými ve vodě, s elektrodami v plynné fázi blízko vodní hladině nebo s elektrodami v obou prostředích současně. Dále se reaktory mohou lišit geometrií použitých elektrod – jednak s jednou hrotovou elektrodou, ze které výboj startuje, a druhou plochou (geometrie hrot – rovina) nebo koaxiální geometrie

s válcovou vnější elektrodou a do ní soustředně vsunutou tyčovou elektrodou (Obrázek 2). Dále jsou vyvíjeny reaktory s děrovanými izolanty (diafragma) mezi elektrodami, usnadňující start výboje díky soustředění elektrického pole, a další průtokové reaktory.



Obrázek 2 Válcový reaktor pro generaci impulsního korónového výboje ve vodě

Pro generaci mnohokanálových výbojů ve vodě (Obrázek 3) byly vyvinuty speciální elektrody pokryté porézní keramikou nanesenou metodou plazmového stříkání. Keramická vrstva může být připravena z prášků různých přírodních materiálů (např.: korundu, olivínu nebo almandinu) a její hlavní funkcí je zvyšování intenzity elektrického pole na povrchu elektrody a umožnění snadného vzniku korónového výboje ve vodě. Tyto elektrody byly úspěšně použity k účinné plazmochemické likvidaci řady organických látek a mikroorganismů ve vodě nežádoucích. Dosavadní výzkumy ukázaly, že volba materiálu keramické vrstvy do jisté míry ovlivňuje i chemické děje v reaktoru (z důvodů uvolňování částic z povrchu keramické vrstvy do vody) a také životnost keramických elektrod. Samotný průchod stříkaného materiálu plazmatem totiž mění vlastnosti a tvar částic v keramické vrstvě, stejně tak korónový výboj ve vodě [12].



Obrázek 3 Mnohokanálový korónový výboj ve vodě generovaný s použitím keramické kompozitní elektrody

2.2 Roztoky elektrolytů

Jak již bylo řečeno, principem metod elektrických výbojů v kapalně fázi je aplikace silného elektrického pole do systému upravovaného vodního média. V této diplomové práci jsou jako vodní média používány různé roztoky elektrolytů.

Elektrolyty obecně jsou kapalné látky, které vedou elektrický proud. První teorii, schopnou vysvětlit vysokou vodivost některých roztoků, vypracoval roku 1886 *S. Arrhenius*. Arrheniova teorie bývá rovněž nazývána *klasickou teorií elektrolytické disociace* a lze ji shrnout do následujících bodů:

- v roztocích elektrolytů jsou přítomny elektricky nabitě částice – ionty
- ionty vznikají již před případným zavedením elektrického proudu disociací (štěpením) neutrálních molekul
- elektrická vodivost roztoků elektrolytů závisí pouze na celkovém počtu (koncentraci) iontů v roztoku, na jejich elektrickém náboji a na rychlosti, kterou se pohybují v daném prostředí

Podle Arrhenia jsou tedy za vodivost roztoků elektrolytů odpovědné ionty, které vznikají disociací molekul elektrolytu při rozpouštění. Mechanismus vedení proudu v roztocích je proto jiný než v kovech, v nichž je vedení elektrického proudu zprostředkováno elektrony.

Štěpení molekul elektrolytu na ionty, které se nazývá *disociace*, probíhá buď zcela, to znamená, že všechny molekuly elektrolytu přítomné v roztoku jsou rozštěpeny na ionty, nebo jen částečně, kdy je na ionty rozštěpena jen část těchto molekul. V takovém případě se v roztoku ustavuje rovnováha mezi ionty a nedisociovanými molekulami elektrolytu a míru disociace vyjadřuje veličina zvaná *stupeň disociace* α :

$$\alpha = \frac{n_d}{n}. \quad (12)$$

V tomto vztahu je n_d – počet molekul (molů elektrolytu), které do rovnováhy disociovaly, a n – je celkový počet molekul (molů) elektrolytu v roztoku. Disociační stupeň může nabývat hodnot od nuly, kdy není disociována žádná molekula, do jedné, kdy jsou disociovány všechny molekuly. Vynásobením disociačního stupně stem zjistíme, z kolika procent je daný elektrolyt disociován. Podle hodnoty stupně disociace lze látky rozdělit na silné elektrolyty, slabé elektrolyty a neelektrolyty. Za silné elektrolyty považujeme takové látky, které jsou ve vodných roztocích o koncentraci 0,1 mol/l disociovány minimálně z 50 %, tj. jejich stupeň disociace je větší než 0,5. V naprosté většině případů jsou ovšem silné elektrolyty roztocích disociovány zcela. Mezi silné elektrolyty patří téměř všechny soli anorganických a organických kyselin (výjimkami jsou CuCl_2 , HgCl_2 a HgI_2) a většina anorganických kyselin a zásad (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , NaOH , KOH , apod.). Slabé elektrolyty jsou v běžných roztocích disociovány z 0,01 % až z 50 %. Mezi slabé elektrolyty patří většina organických kyselin a zásad (kyselina octová, kyselina mravenčí, kyselina benzoová, fenol, atd.). Látky, které v roztocích disociují nejvýše z 0,01 %, řadíme mezi neelektrolyty [13].

2.2.1 Elektrolýza

Jak bylo výše uvedeno, roztoky elektrolytů mohou vést elektrický proud. Pokud začneme přivádět do roztoku elektrolytu dvěma kovovými vodiči (elektrodami) stejnosměrné napětí, začne sestaveným obvodem protékat elektrický proud. Po určitém čase zpozorujeme, že vlivem průchodu elektrického proudu došlo v roztoku k určitým chemickým změnám. Takový děj, kdy do roztoku zavádíme stejnosměrné napětí (tudíž dodáváme elektrickou energii) a vynucujeme tak v roztoku chemické reakce, nazýváme *elektrolýzou*. Při elektrolýze jedna elektroda přivádí do roztoku elektrony, druhá elektroda elektrony naopak z roztoku odvádí. Na první z nich proto dochází k redukci, na druhé k oxidaci. Elektroda, na které dochází k redukci, se nazývá katoda, elektroda, na které dochází k oxidaci, se označuje jako anoda.

2.2.2 Vodivost elektrolytů

Roztoky elektrolytů jsou vodiče – mají schopnost vést elektrický proud. Míru této schopnosti určuje veličina zvaná vodivost. *Vodivost* se označuje G a je převrácenou hodnotou odporu R :

$$G = \frac{1}{R}. \quad (13)$$

Jednotkou vodivosti je siemens S . Siemens je převrácenou hodnotou jednotky odporu ohmu: $S = \Omega^{-1}$. U roztoků elektrolytů se zavádí obdobná veličina – *specifická vodivost* κ . Její jednotkou je siemens na metr $S \cdot m^{-1}$. Specifická vodivost závisí na teplotě a na koncentraci. Kvalitativně můžeme říci, že specifická vodivost elektrolytů stoupá s teplotou i s koncentrací. Teplotní závislost je u silných elektrolytů až do oblasti středních koncentrací prakticky lineární. Specifická vodivost rovněž závisí na typu elektrolytu, neboť bude tím vyšší, čím vyšší náboj nesou ionty obsažené v roztoku [13].

2.2.3 Disociace vody, pH

Při přesných měření vodivosti prakticky zcela čisté vody bylo zjištěno, že i tato voda má určitou vodivost. To bylo vysvětleno přítomností iontů H^+ a OH^- , které jsou produkty disociace vody:



Tuto reakci charakterizuje rovnovážná konstanta:

$$K = \frac{[H^+] \times [OH^-]}{[H_2O]} \quad (15)$$

Vzorce v hranatých závorkách značí molární koncentrace příslušných látek. Disociace vody probíhá ve velmi malé míře, takže se disociační koncentrace nedisociované vody $[H_2O]$ prakticky nezmění a lze ji zahrnout do rovnovážné konstanty [13]:

$$K_v = K \times [H_2O] = [H^+] \times [OH^-] \quad (16)$$

Konstanta K_v se nazývá iontový součin vody. Protože děj, kdy v čistém rozpouštědle vznikají příslušné kationy a aniony, se nazývá autoprotolýza, bývá konstanta K_v rovněž označována jako konstanta autoprotolýzy. Její hodnota závisí pouze na teplotě a při 25 °C má hodnotu $1,02 \times 10^{-14}$. Hodnota iontového součinu vody musí být zachována nejen v čisté vodě, ale ve všech vodných roztocích. To znamená, že molární koncentrace kationů vodíku a hydroxidových anionů musí být vždy takové, aby se jejich součin za dané teploty rovnal hodnotě K_v .

S koncentrací vodíkových kationtů souvisí kyselost (a tím i zásaditost) roztoků. Protože tyto koncentrace mnohdy dosahují velmi nízkých hodnot a počítání s nimi není pohodlné, zavedl Sørensen namísto molární koncentrace (obecně místo aktivity) vodíkových kationů vodíkový exponent pH [13].

$$pH = -\log[H^+] \quad (17)$$

Hodnota pH udává kyselost roztoku. Voda není kyselá ani zásaditá, má neutrální reakci. V čisté vodě musí platit:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_v} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \quad (18)$$

pH čisté vody a každého neutrálního roztoku pak je:

$$pH = -\log 10^{-7} = 7 \quad (19)$$

Roztoky, které jsou kyselé, mají $pH < 7$, roztoky, které jsou zásadité, mají $pH > 7$. Obdobně jako pH je zavedeno i pOH :

$$pOH = -\log[OH^-] \quad (20)$$

Zároveň musí být splněna podmínka:

$$pH + pOH = 14 \quad (21)$$

2.3 Molekulová absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti

Molekulová absorpční spektrometrie a ultrafialové a viditelné oblasti (spektrofotometrie, v nejjednodušším klasickém uspořádání a pro viditelnou oblast nazývaná kolorimetrie, případně fotometrie) se zabývá měřením a interpretací elektronových spekter molekul látek, které absorbují elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 200 až 800 nm.

Látky, které absorbují záření s vlnovou délkou menší než 380 nm (ultrafialové záření), se jeví oku jako bezbarvé. Látky, které absorbují z bílého slunečního záření vlnové délky v rozsahu 380 až 770 nm se oku jeví jako barevné. Oblast záření s vlnovou délkou menší než 200 nm se označuje jako vakuová ultrafialová oblast.

Vizuální absorpční spektrometrie ve viditelné oblasti (kolorimetrie) je jednou z nejstarších fyzikálně-chemických metod. Umožňuje s použitím jednoduchých zařízení sledovat a vyhodnocovat roztoky barevných látek. Absorpční spektrální analýzu lze pro její rychlost, experimentální nenáročnost i přesnost a citlivost považovat za jednu z nejužívanějších metod. Moderní instrumentace posledních let pak umožnila další rozvoj této metodiky (např. diferenční spektrofotometrie, průtoková záření, aj.) [14].

2.3.1 Princip metody

Za normálních podmínek se molekula látky nachází v základním elektronovém stavu E_0 a její energie je rovna součtu základní elektronové E_e , vibrační E_v a rotační E_r energie:

$$E_0 = E_e + E_v + E_r. \quad (22)$$

Pohlcením fotonů záření z ultrafialové či viditelné oblasti elektromagnetického spektra přechází molekula do excitovaného stavu. Její setrvání v tomto energeticky bohatším stavu je krátké (řádově 10^{-9} s) a přechází různými neexcitačními přechody (zářivými i nezářivými) za předání energie zpět do základního stavu. Tím je v absorbujícím systému udržována rovnováha odpovídající přebytku molekul v základním energetickém stavu. Absorbovaná energie ΔE je rovna rozdílu energie stavu excitovaného E_1 a energie stavu základního E_0 :

$$\Delta E = E_1 - E_0. \quad (23)$$

Absorpční přechody látky mohou probíhat z různých vibračních a rotačních stavů základního elektronového stavu molekuly do různých rotačních a vibračních stavů jejího excitovaného stavu. Protože energetické přechody mezi elektronovými stavy v molekule jsou mnohem náročnější na energii než přechody mezi stavy vibračními i rotačními, výsledná absorpce záření o energii dostatečně velké pro přechody elektronů současně znamená excitaci i vibračních a rotačních hladin molekuly. Výsledné absorpční spektrum látky je pásové, protože při jeho registraci jednotlivé přechody zpravidla splývají [14].

2.3.2 Experimentální uspořádání

Měření absorpce v ultrafialové a viditelné oblasti spektra se provádí pomocí různých typů přístrojů (spektrofotometr, kolorimetr, fotometr).

Jako zdroj spojitého primárního záření se ve spektrofotometrech pro viditelnou oblast používají wolframové nebo halogenové žárovky, které vysílají spojité záření až do 3 μm .

K *disperzi záření* se používají mřížky ve spojení se vstupní a výstupní štěrbinou. Spektrální šířka štěrbiny je u jednoduchých přístrojů pro viditelnou oblast asi 10 nm, u kvalitnějších 0,01 nm. Zásadně má být aspoň pětkrát menší než je pološířka měřeného absorpčního pásu. Čím je při registraci spektra užito přístroje s lepším monochromátorem, tím jemnější struktura spektra může být rozlišena.

Absorbující prostředí je realizováno kyvetami. Při měření látek v roztoku se do jedné kyvety umístí měřený roztok sledované látky, ve druhé je roztok srovnávací, tj. čisté rozpouštědlo nebo slepý roztok (blank), který obsahuje všechny složky kromě analytu. Kyvety mají konstantní známou vnitřní tloušťku absorbující vrstvy od 0,1 do 10 cm. Nejčastěji se pro běžná měření užívá 1 cm kyvet. Základní podmínkou pro jejich použití je, aby materiál, ze kterého jsou kyvety zhotoveny, sám neabsorboval záření ve sledovaném vlnovém rozsahu. Pro viditelnou oblast stačí kyvety skleněné. Pro speciální měření se užívá zvláštních kyvet: kyvety na měření absorpce plynů (s větší délkou absorbující vrstvy), průtokové kyvety aj. Pro přesná měření je nutné, aby byly kyvety s roztokem během měření temperovány.

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.

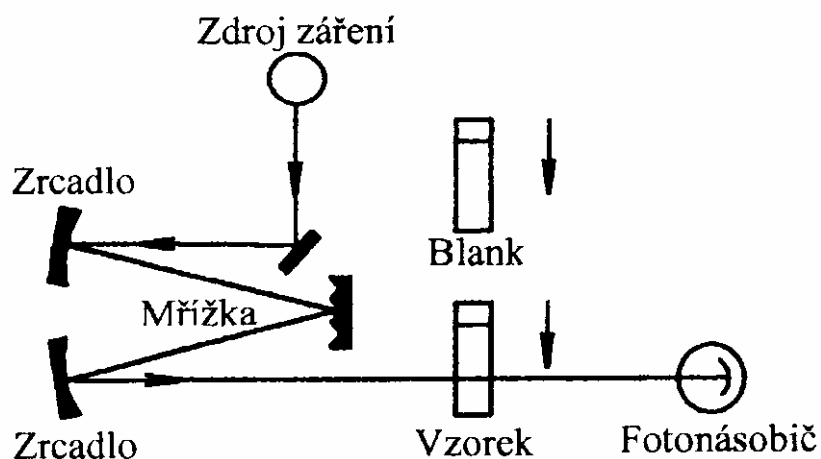
Časové závislosti změn absorbance lze provádět pro jednu vlnovou délku, ale i pro programem zadatelné různé vlnové délky. U nejmodernějších přístrojů lze připojit i automatický podavač vzorků pro sériová měření.

Základní prvky spektrofotometrů mohou být uspořádány způsobem jednopaprskovým nebo dvoupaprskovým.

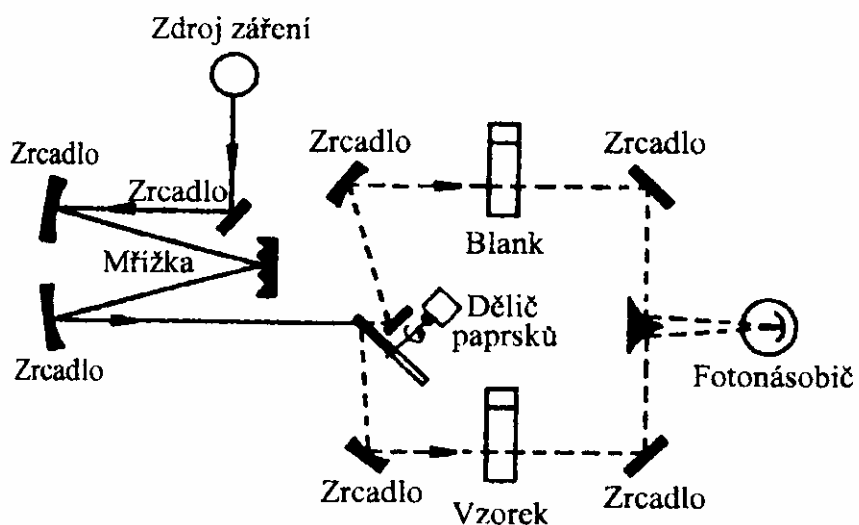
U *jednopaprskových* spektrofotometrů (Obrázek 4) prochází záření ze zdroje po nastavení vlnové délky v monochromátoru nejprve kyvetou obsahující srovnávací vzorek, kde je poněkud zeslabeno (odrazem od stěn kyvety, event. absorpcí rozpouštědlem nebo ostatními složkami roztoku) a dopadá na detektor. Vzniklý fotoelektrický proud je změřen a je mu přiřazena nulová hodnota absorbance. Kyveta se srovnávacím roztokem je pak nahrazena kyvetou se studovaným vzorkem, jehož absorbance je následně proměřena.

U *dvoupaprskových* spektrofotometrů (Obrázek 5) je paprsek po výstupu z monochromátoru rozdělen na paprsek procházející měrnou a srovnávací kyvetou. Přístroje dříve pracovaly většinou na principu elektrické nebo častěji optické kompenzace: větší fotoelektrický proud vznikající v detektoru po průchodu méně absorbujícím srovnávacím roztokem byl kompenzován měřitelným zeslabováním (např. klínem postupně zasouvaným do dráhy paprsku tak dlouho, až byly vyrovnány energie obou paprsků dopadajících na společný detektor). Otáčením mřížky (při pevné poloze štěrbin monochromátoru) byly tímto způsobem registrovány absorbance při postupně se měnících vlnových délkách.

Novější způsob vyhodnocování absorbovaného záření u dvoupaprskových přístrojů představují tzv. ratio-recording spektrofotometry. Paprsek po výstupu z monochromátoru je směřován rotujícím polokruhovým zrcadlem střídavě do měrné a do srovnávací kyvety. Po výstupu z kyvet jsou oba paprsky pomocí zrcadel spojeny do paprsku společného, který dopadá na detektor s dostatečně rychlou odezvou [14].



Obrázek 4 Schéma jednopaprskového přístroje



Obrázek 5 Schéma dvouprskového přístroje

2.3.3 Analytické aplikace

Analytické využití molekulové a absorpční spektroskopie 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 látek (kvalitativní posouzení struktury látek), nebo v jejich využití pro stanovení látek.

2.3.3.1 Kvalitativní analýza

Poloha absorpčních pásů v ultrafialové a viditelné spektrofotometrii je dána absorbovanou energií při elektronovém přechodu a souvisí se strukturou látky. Je charakteristická pro část molekuly a je ovlivněna substituenty i použitým rozpouštědlem. Identifikace látky jenom podle získaného absorpčního spektra v ultrafialové a viditelné oblasti však obvykle není jednoznačná. Nicméně použití atlasů spekter obsahujících spektra několika desítek tisíc různých molekul umožňuje identifikaci látek. Velmi cenný je tento postup při posuzování čistoty různých organických látek a uplatnění našel i v řadě oborů při identifikaci a studiu prakticky významných látek v biochemii, farmacii apod.

2.3.3.2 Kvantitativní analýza

Molekulová absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti se nejčastěji využívá v kvantitativní analýze. Základní podmínkou je, aby veškerá látkou absorbovaná energie přecházela v energii tepelnou a ta byla uvolňována jen kolizními deaktivacemi. To znamená, že nesmí docházet k fluorescenci nebo rozptylu záření např. na koloidních částicích v roztoku a index lomu měřeného roztoku (i standardů) musí být konstantní. Potom se využívá především metody kalibračního grafu, kdy se vynáší závislost absorbance na koncentraci při konstantní tloušťce kyvety a konstantní vlnové délce, zpravidla vlnové délce maxima absorbance. Obecné použití metody kalibračního grafu je omezováno odchylkami, kdy již závislost přestává být lineární. Tzv. pravé odchylky jsou důsledkem uplatňující se nové chemické rovnováhy nebo interakce v roztoku (disociace, asociace, polymerace, hydrolyza apod.). Zdánlivé odchylky jsou fyzikálního charakteru a plynou především z nedostatečné monochromatickosti použitého záření (zejména při použití filtrů). Lze je omezit měřením za vždy stejných experimentálních podmínek. [14].

Pro stanovení *jedné absorbující látky* je nutno znát vlnovou délku maxima absorbance, která lze zjistit vyhodnocením proměřeného spektra látky. Použití monochromatického záření zajišťuje dosažení maximální citlivosti stanovení. Přímá spektrofotometrická analýza je pak založena na použití závislosti absorbance na koncentraci při konstantní tloušťce kyvety. Pro všechna měření dané série (vzorek i standardy) je tedy nutno použít kyvety o stejné tloušťce absorbující vrstvy.

Multikomponentní analýza. V případech, kdy analyzovaný roztok obsahuje více analytů o koncentracích c_1 až c_n absorbujících ve stejné oblasti vlnových délek a mezi nimiž nedochází k interakci, je výsledná absorbance při zvolené vlnové délce součtem absorbancí těchto látek. Pro určení koncentrace jednotlivých složek roztoku je nutno provést měření absorbance roztoku při vhodně zvolených vlnových délkách (takových, aby vždy jedna složka absorbovala více než složky ostatní, tj. obvykle při λ_{max} jednotlivých složek).

2.3.3.3 Některé faktory ovlivňující spektrofotometrické reakce

Optimální podmínky dané spektrofotometrické reakce musí být dodrženy tak, aby proběhla dostatečně rychle a produkt vznikl kvantitativně v měřitelném množství. Nejčastěji se jedná o vznik barevného produktu a pro stanovení organických i anorganických analytů se využívá viditelné oblasti spektra.

Vliv rozpouštědla. Nejčastěji používaným rozpouštědlem je voda. V některých případech je však nutno, především z důvodů zvýšení rozpustnosti organického činidla nebo naopak vznikajícího produktu reakce, použít směsná rozpouštědla, tvořená obvykle vodou a organickým rozpouštědlem s vodou mísitelným. Změna rozpouštědla je spojena se změnou solvatace reagujících iontů. Volba rozpouštědla může ovlivnit také rychlost chemické reakce.

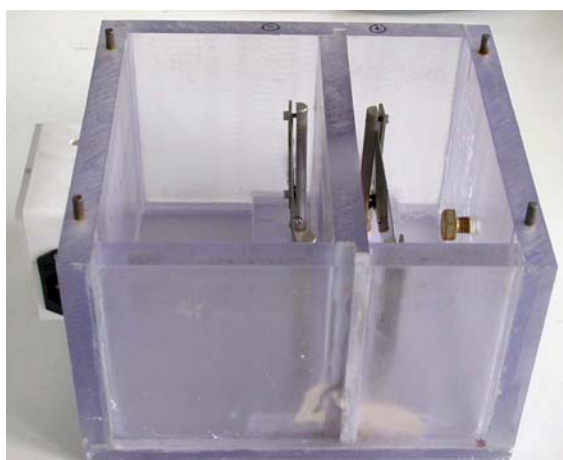
Vliv acidity prostředí. Acidita prostředí může mít rozhodující vliv na průběh spektrofotometrické reakce. V případě acidobazických reakcí je určitá hodnota pH předpokladem vzniku požadovaného produktu stanovované látky. U komplexotvorných reakcí iontů kovů s vhodnými ligandy ovlivňuje hodnota pH především tvorbu hydroxokomplexů kovů, které mohou konkurovat tvorbě požadovaných komplexů. Optimální pH pro spektrofotometrické reakce lze realizovat buď přidáním požadovaného množství kyseliny nebo zásady nebo pomocí pufrů.

Vliv teploty. Teplota výrazně ovlivňuje kinetiku chemické reakce. Pro mnoho reakcí se rychlostní konstanta zvětšuje dvakrát až třikrát při vzrůstu teploty o 10 °C.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Výbojová komora

Výbojová komora byla tvořena dvěma částmi (katodovým a anodovým prostorem), které oddělovala přepážka. V otvoru této přepážky byla umístěna dielektrická diafragma s malou dírkou. Tloušťka diafragmy byla 0,25 mm, stejně tak průměr dírky v ní byl 0,25 mm. Dielektrická diafragma byla zhotovena z PET (polyetylentereftalátu). V každé ze dvou částí výbojové komory se nacházela buď nerezová nebo platinová elektroda o rozměrech 120 × 50 mm. Výbojová komora se před zahájením experimentu přiklopila víkem, které zapnulo bezpečnostní spínač, a výbojovou komorou tak mohlo začít procházet stejnosměrné napětí. Fotografie používané výbojové komory vidíme na obrázku (Obrázek 6).



Obrázek 6 Fotografie výbojové komory

3.2 Zdroj vysokého napětí

Jako zdroj vysokého napětí byl použit stejnosměrný zdroj sestavený na FCH VUT v Brně. Z něj byl přiváděn proud a napětí do výbojové komory. Hodnota proudu se pohybovala od 1,3 kV do 1,7 kV, hodnota napětí od 62 mA do 110 mA. Maximální dosažený výkon zdroje byl 140 W.

3.3 Chemikálie k přípravě roztoků

K přípravě roztoků byly využity chemikálie jednak anorganické (NaCl, KBr, KCl, NaBr, NH₄Cl, Na₂SO₄, KH₂PO₄ a NaNO₃) a jednak organické (kyselina citronová). Přehled obecných vlastností vidíme v tabulce (Tabulka I).

Tabulka I Přehled obecných vlastností chemikálií potřebných k přípravě roztoků

vzorec	název	Mr (g/mol)	příklady použití
NaCl	chlorid sodný	58,4	potravinářský průmysl
KBr	bromid draselný	119,0	fotografický průmysl
KCl	chlorid draselný	74,6	zemědělství (výroba hnojiv)
NaBr	bromid sodný	103,0	lékařství – nervové nemoci
NH ₄ Cl	chlorid amonný	53,5	elektrolyt v suchých článcích
Na ₂ SO ₄	síran sodný	142,0	lékařství, výroba detergentů
KH ₂ PO ₄	dihydrogenfosforečnan draselný	136,1	úprava vody k lidskému užití
NaNO ₃	dusičnan sodný	85,0	hnojivo, konzervační činidlo
C ₆ H ₈ O ₇	kyselina citronová	192,1	průmysl umělých hmot

3.4 Příprava roztoků

Experimentální roztok byl připravován rozpouštěním různých elektrolytů (viz. 3.3) v deionizované vodě. Hmotnost navážky elektrolytu měla pokaždé jinou hodnotu, neboť pro experiment bylo potřebné získat různé roztoky o různé vodivosti. Hodnota počáteční vodivosti se pohybovala od 364 μ S do 1315 μ S. Objem roztoku činil 3,5 l a byl vždy vychlazen na 8 °C. Před začátkem a po ukončení experimentu byla zaznamenána hodnota jeho vodivosti a hodnota pH (po ukončení experimentu v každé části výbojové komory zvlášť).

3.5 Odebírání vzorků

V intervalu dvou minut byly odebírány vzorky vždy z každé části výbojové komory jeden. Objem vzorku činil 2 ml a byl přidáván do zkumavky, ve které byl předem napipetován 1 ml titanového činidla. Ihned po vstříknutí se objevilo žluté zbarvení signalizující vznik peroxotitanového komplexu, což dokazovalo přítomnost peroxidu vodíku a jeho reakce se síranem titaničitým. Aby se zabránilo kontaminaci vzorků, sloužily pro jejich odběry dvě injekční stříkačky (jedna pro kladnou část komory a druhá pro zápornou část komory), které ještě navíc byly vždy několikrát propláchnuty opakovaným nasátím a vystříknutím kapaliny z dané komory. Celá doba experimentu trvala 20 minut. Při odběrech vzorku byl vždy přerušen proud napětí, aby se předešlo možnému úrazu elektrickým proudem.

3.6 Analýza vzorků

Odebrané vzorky byly proměřeny na dvoupráskovém spektrofotometru Helios alpha, který umožňuje měření od 190 nm do 1100 nm. Pro tuto práci stačila pouze oblast viditelného záření, konkrétně fixní vlnová délka 407 nm. Vzorky byly proměřeny v kyvetě o tloušťce 1 cm. Fotografie tohoto spektrofotometru je možné vidět na obrázku (Obrázek 7).



Obrázek 7 Spektrofotometr Helios alpha

Koncentrace peroxidu vodíku byla vypočítána dosazením do rovnice kalibrační přímky titanového činidla $y = 0,4007x$, kde hodnoty y představovaly absorbance při vlnové délce 407 nm a hodnotám x odpovídaly koncentrace peroxidu vodíku ve vzorku (v mmol/l). Z vypočtených hodnot koncentrací, které odpovídaly určitému časovému údaji, byla graficky vynesena závislost hodnot koncentrací vznikajícího peroxidu vodíku na čase. Tato závislost byla proložena rovnicí regrese. Směrnice rovnice regrese v podstatě odpovídá hodnotě rychlostní konstanty.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

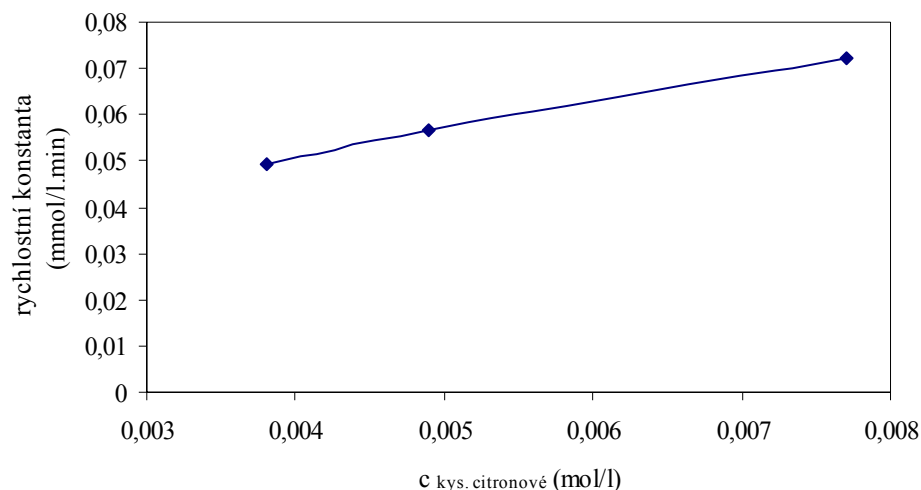
Výbojová komora se naplnila požadovaným elektrolytem, jehož počáteční (posléze i konečná) vodivost a pH byly zaznamenány. Na elektrody ponořené v tomto elektrolytu bylo přiváděno stejnosměrné napětí ze zdroje. Docházelo ke vzniku silného elektrického pole, jehož energie se soustřeďovala v otvoru dielektrické diafragmy. To mělo za následek vznik diafragmového výboje, díky kterému vzniká v elektrolytu námi požadovaný peroxid vodíku, jehož koncentraci dále stanovujeme. Hodnota této koncentrace, resp. hodnota rychlostní konstanty vznikajícího peroxidu vodíku je právě ukazatelem efektivity a stability diafragmového výboje. Tedy čím výrazněji vzniká peroxid vodíku, tím větší efektivitu měl diafragmový výboj. To souvisí jednak s počáteční koncentrací (vodivostí) elektrolytu a jednak s druhem elektrolytu, který byl pro experiment použit.

4.1 Zkoumání vzniku peroxidu vodíku při použití $C_6H_8O_7$ jako elektrolytu

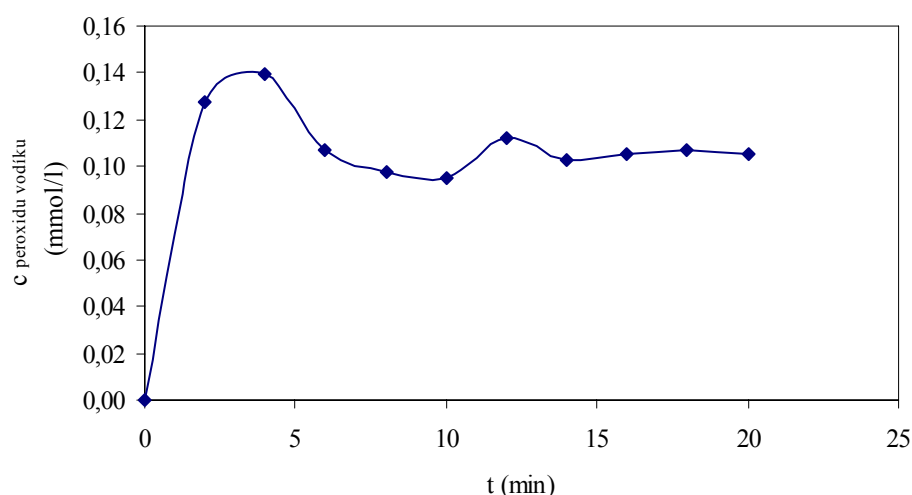
Byly připraveny celkem čtyři roztoky tohoto elektrolytu. Každý z nich měl jinou počáteční koncentraci a jinou vodivost. Byly vypočítány hodnoty rychlostních konstant. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tabulka II). Z grafu (Obrázek 8) je patrné, že počáteční koncentrace má vliv na hodnotu rychlostní konstanty, a to tak, že platí lineární závislost. Čím vyšší byla počáteční koncentrace, tím rychlostní konstanta nabývala vyšší hodnoty. Pro roztok č. 1 nebyla spočtena hodnota rychlostní konstanty, neboť jak vidíme na obrázku (Obrázek 9), prokládat tuto naměřenou závislost rovnicí regrese (přímky potřebné k výpočtu hodnoty rychlostní konstanty) by bylo velmi zavádějící. U všech ostatních roztoků (č. 2, 3 a 4) byly průběhy naměřených závislostí navzájem podobné, příklad takové závislosti je na obrázku (Obrázek 10).

Tabulka II Přehled počátečních hodnot koncentrací, vodivostí a vypočtených hodnot rychlostních konstant při použití kyseliny citronové jako elektrolytu

číslo roztoku	c elektrolytu (mol/l)	počáteční vodivost (μS)	rychlostní konstanta (mmol/l.min)
1	0,0021	356	-
2	0,0038	515	0,0494
3	0,0049	641	0,0565
4	0,0077	832	0,0721

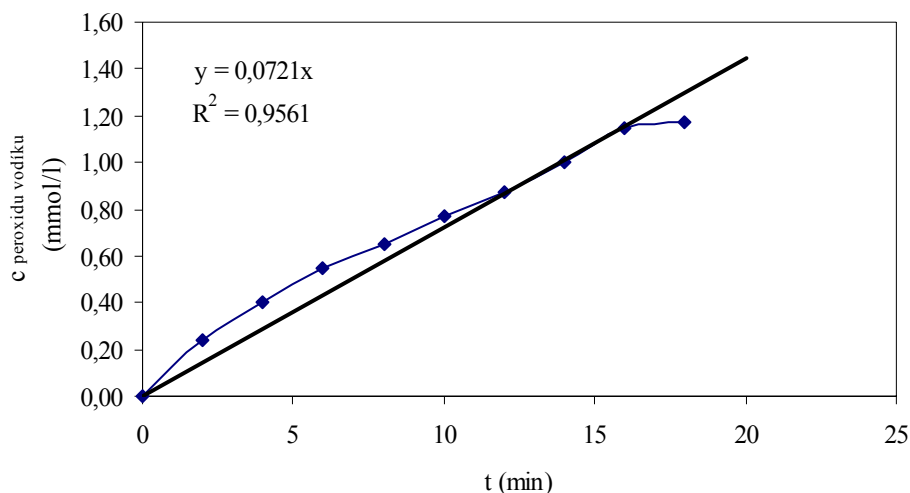


Obrázek 8 Závislost hodnoty rychlostní konstanty vznikajícího peroxidu vodíku na počáteční koncentraci elektrolytu kyseliny citronové, výkon zdroje 140 W



Obrázek 9 Naměřená závislost koncentrace peroxidu vodíku na čase při použití kyseliny citronové jako elektrolytu při počáteční vodivosti 356 μ S, výkon zdroje 137 W

Důvodem odlišnosti roztoku č. 1, resp. jeho průběhu závislosti koncentrace peroxidu vodíku na čase, je zřejmě jeho velmi nízká počáteční vodivost a saturace reakce. Při nízké vodivosti se totiž v roztoku nenachází dostatečný počet nosičů elektrického náboje, a proud tak nemůže důrazně procházet roztokem, což má za následek méně efektivní diafragmový výboj, a ten zase nízké hodnoty koncentrací vznikajícího peroxidu vodíku. Protože ale první dva body v grafu ukazují, že určité množství peroxidu vodíku přece jen vzniklo, bude zde mít na tento průběh větší vliv zmiňovaná saturace. Při ní dochází k různým reakcím v roztoku, mezi něž mohou patřit i ty, které způsobují rozklad peroxidu vodíku. To by vysvětlovalo průběh této závislosti.



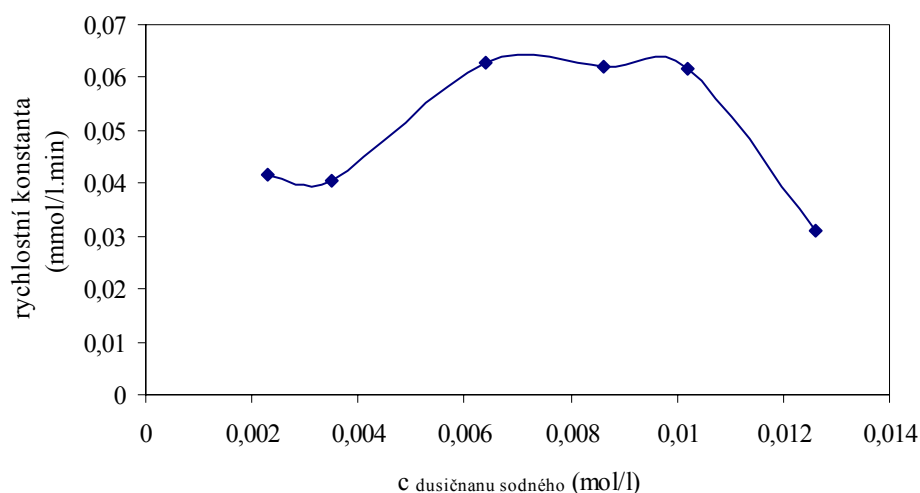
Obrázek 10 Závislost koncentrace peroxidu vodíku na čase při použití kyseliny citronové jako elektrolytu při počáteční vodivosti 832 μS , výkon zdroje 140 W

4.2 Zkoumání vzniku peroxidu vodíku při použití NaNO_3 jako elektrolytu

Bylo proměřeno celkem šest různých roztoků elektrolytu NaNO_3 , které se vzájemně lišily svou počáteční koncentrací a vodivostí. Po vypočítání rychlostních konstant bylo zjištěno, že počáteční koncentrace elektrolytu má vliv na hodnotu rychlostní konstanty vznikajícího peroxidu vodíku. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce (Tabulka III). Z grafu (Obrázek 11) je však možné určit, že se nejedná o závislost lineární, jak tomu bylo v případě kyseliny citronové. Například v případě, kdy měl roztok nejvyšší počáteční koncentraci (roztok č. 6) je hodnota rychlostní konstanty naopak nejnižší. Křivka závislosti vykresluje určité maximum vznikající v oblasti středních hodnot počátečních koncentrací (vodivostí). To, že při velmi nízké vodivosti se v roztoku nenachází dostatečný počet nosičů elektrického náboje, a proud tak nemůže důrazně procházet roztokem, již bylo zmíněno. V případě velmi vysoké počáteční vodivosti platí obdobná situace. Nosičů náboje je zde naopak mnoho, a tudíž blokuje procházení elektrického proudu roztokem. Diafragmový výboj opět ztrácí na efektivitě. Nejvhodnější podmínky pro procházení elektrického proudu roztokem tak poskytují elektrolyty s hodnotou počáteční vodivosti od cca 400 μS do cca 1000 μS .

Tabulka III Přehled počátečních hodnot koncentrací, vodivostí a vypočtených hodnot rychlostních konstant u elektrolytu NaNO_3

číslo roztoku	c elektrolytu (mol/l)	počáteční vodivost (μS)	rychlostní konstanta (mmol/l.min)
1	0,0023	260	0,0416
2	0,0035	377	0,0406
3	0,0064	707	0,0630
4	0,0086	899	0,0622
5	0,0102	1057	0,0615
6	0,0126	1315	0,0312



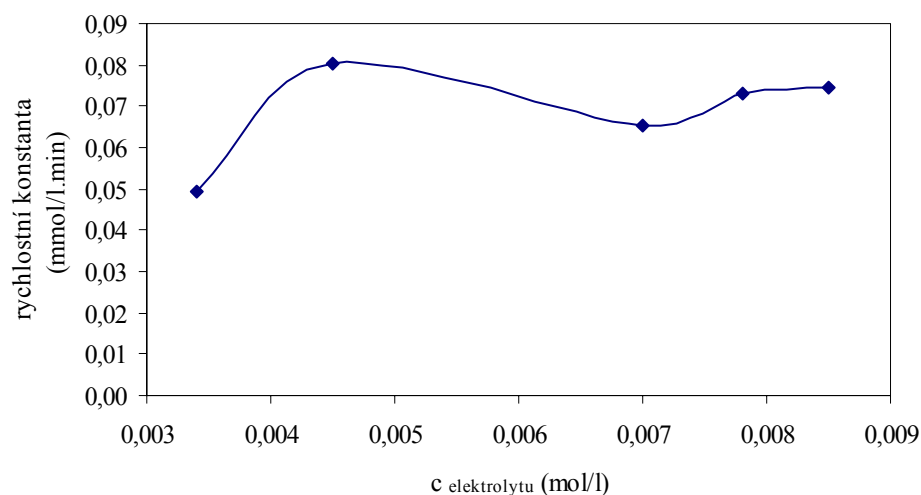
Obrázek 11 Závislost hodnoty rychlostní konstanty vznikajícího peroxidu vodíku na počáteční koncentraci elektrolytu NaNO_3 , výkon zdroje 130 W

4.3 Zkoumání vzniku peroxidu vodíku při použití KH_2PO_4 jako elektrolytu

Bylo proměřeno celkem pět různých roztoků elektrolytu KH_2PO_4 . Opět se každý z nich vyznačoval jinou počáteční koncentrací a tím i vodivostí. Přehled hodnot nalezneme v tabulce (Tabulka IV). Z grafu (Obrázek 12) lze vyčíst, že při použití KH_2PO_4 jako elektrolytu je hodnota rychlostní konstanty vznikajícího peroxidu závislá na počáteční vodivosti daného roztoku. Daná závislost však nemá lineární průběh. První bod na křivce vypovídá o tom, že v případě roztoku č. 1, který měl nejmenší hodnotu počáteční vodivosti, nebyla produkce peroxidu vodíku tak výrazná jako v případě zbylých roztoků. Příčinou je pravděpodobně charakteristické chování elektrolytu KH_2PO_4 , který v průběhu experimentu dokáže nějakým způsobem redukovat právě vznikající peroxid vodíku. Příčina tohoto jevu zatím nebyla zcela objasněna.

Tabulka IV Přehled počátečních hodnot koncentrací, vodivostí a vypočtených hodnot rychlostních konstant u elektrolytu KH_2PO_4

číslo roztoku	c elektrolytu (mol/l)	počáteční vodivost (μS)	rychlostní konstanta (mmol/l.min)
1	0,0034	364	0,0492
2	0,0045	565	0,0802
3	0,0070	666	0,0654
4	0,0078	756	0,0729
5	0,0085	901	0,0746



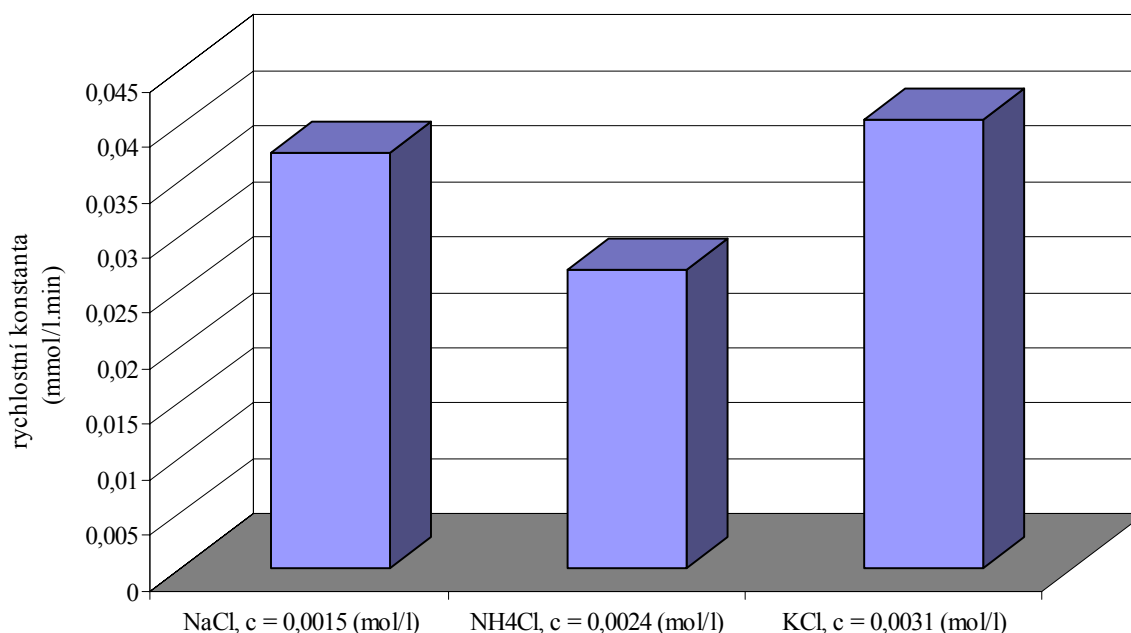
Obrázek 12 Závislost hodnoty rychlostní konstanty vznikajícího peroxidu vodíku na počáteční koncentraci elektrolytu KH_2PO_4 , výkon zdroje 130 W

4.4 Zkoumání vzniku peroxidu vodíku při použití halogenidů jako elektrolytů

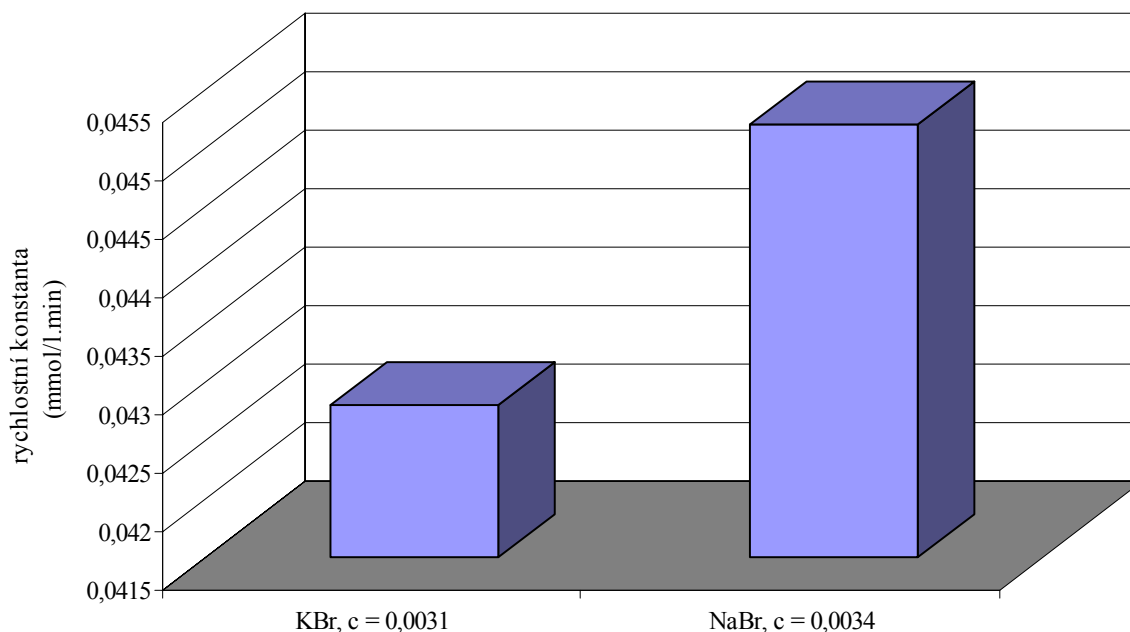
Byly proměřeny roztoky různých elektrolytů, které patří do skupin chloridů a bromidů. Všechny roztoky měly podobnou počáteční vodivost kolem $400 \mu\text{S}$. Konkrétní názvy solí, jejich koncentrace a hodnoty počátečních vodivostí nalezneme v tabulce (Tabulka V). Závislost rychlostní konstanty na počáteční koncentraci v případě použití chloridů jako elektrolytů vidíme na obrázku č. 13 (Obrázek 13), v případě použití bromidů jako elektrolytů na obrázku č. 14 (Obrázek 14). Porovnáme-li chloridy a bromidy, zjistíme, že celkově vyšších hodnot rychlostních konstant dosahovaly bromidy. Důvodem je odlišná velikost molekul. Molekuly chloru jsou celkově menší, snáze se pohybují a jsou proto reaktivnější, což způsobuje rozklad vznikajícího peroxidu vodíku. Naopak molekuly bromu jsou větší a ne tolik reaktivní, proto nebrání svým chování vzniku peroxidu vodíku a jejich konstanty rychlosti tak nabývají vyšších hodnot.

Tabulka V Názvy solí patřících do skupin chloridů a bromidů, jejich počáteční koncentrace, vodivosti a vypočtené hodnoty rychlostních konstant vznikajícího peroxidu vodíku

název elektrolytu	$c_{\text{elektrolytu}}$ (mol/l)	počáteční vodivost (μS)	rychlostní konstanta (mmol/l.min)
NaCl	0,0015	425	0,0374
KBr	0,0031	430	0,0428
NaBr	0,0034	407	0,0452
NH_4Cl	0,0024	425	0,0269
KCl	0,0031	404	0,0405



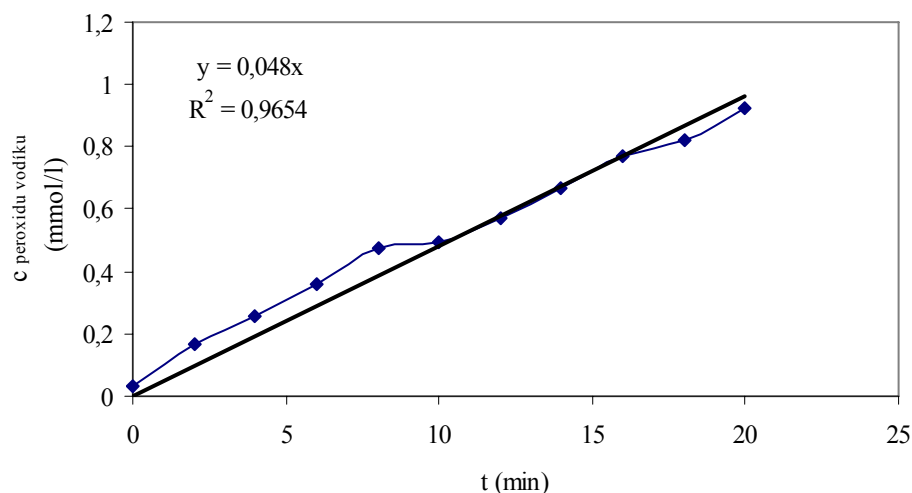
Obrázek 13 Závislost hodnoty rychlostní konstanty vznikajícího peroxidu vodíku na počáteční koncentraci v případě, kdy byly jako elektrolyty použity roztoky chloridů, výkon zdroje 120 W



Obrázek 14 Závislost hodnoty rychlostní konstanty vznikajícího peroxidu vodíku na počáteční koncentraci v případě, kdy byly jako elektrolyty použity roztoky bromidů, výkon zdroje 110 W

4.5 Zkoumání vzniku peroxidu vodíku při použití Na_2SO_4 jako elektrolytu

Kromě výše uvedených jednotlivých skupin elektrolytů byl ještě proměřen elektrolyt Na_2SO_4 s počáteční koncentrací 0,0018 mol/l a počáteční vodivostí 425 μS . Na obrázku (Obrázek 15) vidíme průběh závislosti koncentrace vznikajícího peroxidu vodíku na čase. Hodnota rychlostní konstanty byla stanovena na 0,048 mmol/l.min.



Obrázek 15 Průběh závislosti koncentrace vznikajícího peroxidu vodíku na čase, výkon zdroje 110 W

4.6 Zkoumání vlivu materiálu použitého k výrobě elektrod

Ve všech výše uvedených případech byly k přivádění napětí ze zdroje do roztoku použity nerezové elektrody. Pro dva experimenty však byly použity elektrody platinové. V případě nerezových elektrod se totiž z nich během reakce uvolňují železnaté kationy, které mohou svým reagentním chováním rozkládat vznikající peroxid vodíku a tím snižovat hodnotu rychlostní konstanty. Platinové elektrody tuto vlastnost nemají. Měly by tedy být pro experiment výhodnější. Hodnoty počátečních koncentrací, vodivostí a rychlostních konstant vznikajícího peroxidu vodíku jsou uvedeny v tabulce (Tabulka VI). Postup experimentu byl zcela stejný jako při měření elektrolytů, kde byly použity nerezové elektrody.

Tabulka VI Hodnoty počátečních koncentrací, vodivostí a rychlostních konstant vznikajícího peroxidu vodíku při použití platinových elektrod

název elektrolytu	c elektrolytu (mol/l)	počáteční vodivost (μS)	rychlostní konstanta (mmol/l.min)
KH_2PO_4	0,0038	385	0,0430
Na_2SO_4	0,0018	396	0,0505

Pro srovnání efektivity použití platinových elektrod oproti nerezovým elektrodám si připomeňme hodnoty rychlostních konstant stejných elektrolytů se zhruba stejnou počáteční vodivostí v případě použití nerezových elektrod (Tabulka VII):

Tabulka VII Hodnoty rychlostních konstant při použití nerezových elektrod

název elektrolytu	c elektrolytu (mol/l)	počáteční vodivost (μS)	rychlostní konstanta (mmol/l.min)
KH ₂ PO ₄	0,0034	364	0,0492
Na ₂ SO ₄	0,0018	425	0,0480

Z těchto dosavadních výsledků vyplývá, že materiál, ze kterého jsou vyrobeny elektrody, nemá rozhodující vliv na efektivitu a stabilitu diafragmového výboje, neboť hodnoty rychlostních konstant stejných elektrolytů se odlišují jen v zanedbatelné míře, což lze pravděpodobně připsat chybě měřicího přístroje. Pro jednoznačné potvrzení tohoto závěru by však bylo zapotřebí podrobnějšího studia.

4.7 Srovnání vzniku peroxidu vodíku při použití různých elektrolytů

Byl srovnán vznik peroxidu vodíku při použití různých roztoků elektrolytů, jejichž hodnota počáteční vodivosti se pohybovala kolem 400 μ S. Celkový přehled těchto elektrolytů, jejich počátečních koncentrací a hodnot vypočtených rychlostních konstant vznikajícího peroxidu vodíku nám ukazuje tabulka (Tabulka VIII), ze které lze vyčíst, že nejvyšší hodnoty rychlostní konstanty vznikajícího peroxidu vodíku při použití nerezových elektrod dosáhl elektrolyt KH₂PO₄. Lze tedy říci, že při použití tohoto roztoku měl diafragmový výboj největší efektivitu a stabilitu. Jako nejméně vhodný pro diafragmový výboj se naopak jeví roztok NH₄Cl, jehož rychlostní konstanta dosáhla oproti jiným jen velmi nízké hodnoty. Při použití platinových elektrod bylo dosaženo ještě vyšší hodnoty rychlostní konstanty než v případě elektrolytu KH₂PO₄. Jednalo se elektrolyt Na₂SO₄. Všimněme si, že dosáhl poměrně vysoké hodnoty rychlostní konstanty i v případě použití nerezových elektrod (téměř stejné jako elektrolyt KH₂PO₄). Lze tedy konstatovat, že pro podporu efektivitu a stability diafragmového výboje je velmi výhodné použít jako elektrolyt právě zmiňovaný Na₂SO₄, stejně tak jako elektrolyt KH₂PO₄.

Tabulka VIII Přehled elektrolytů, jejichž hodnoty počátečních vodivostí se pohybovaly kolem 400 μS

název elektrolytu	$c_{\text{elektrolytu}}$ (mol/l)	počáteční vodivost (μS)	rychlostní konstanta (mmol/l.min)
použití nerezových elektrod			
KH_2PO_4	0,0034	364	0,0984
NaNO_3	0,0035	377	0,0812
KCl	0,0031	404	0,0810
NaBr	0,0034	407	0,0904
Na_2SO_4	0,0018	425	0,0960
NaCl	0,0015	425	0,0748
NH_4Cl	0,0024	425	0,0538
KBr	0,0031	430	0,0856
použití platinových elektrod			
KH_2PO_4	0,0038	385	0,086
Na_2SO_4	0,0018	396	0,101

4.8 Zkoumání změn počáteční vodivosti a pH elektrolytu

Před zahájením každého experimentu byla změřena počáteční vodivost a pH daného elektrolytu. Po jeho ukončení se odebral vzorek elektrolytu z každé části komory zvlášť a opět došlo k jeho proměření.

V případě kyseliny citronové (Tabulka IX) lze vidět, že ve všech čtyřech roztocích došlo ke zvýšení hodnoty počáteční vodivosti, a to v obou částech výbojové komory. Tento výsledek odpovídá teoretickým předpokladům. Příčiny jsou hned dvě. První je změna teploty (roztok byl původně vychlazený, po ukončení experimentu jeho teplota vždy dosahovala téměř hodnoty laboratorní teploty, tj. 26 $^{\circ}\text{C}$). Druhá příčina je vznik nosičů elektrického náboje. Hodnota pH se v tomto případě příliš neměnila. Teoreticky by se však měnit měla, protože v průběhu experimentu dochází v elektrolytu k hydrolýze, která má za následek zvyšování přítomnosti vodíkových kationtů a hydroxylových anionů. V anodovém prostoru (protože část elektrolytu v něm obsažená se nemůže smíchat s částí elektrolytu v katodovém prostoru) by se pH mělo snižovat, v katodovém naopak zvyšovat. Kyselina citronová je teda schopna nějakým způsobem regulovat změny pH v roztoku.

Tabulka IX Počáteční a konečné hodnoty vodivosti a pH elektrolytu kyseliny citronové

	počáteční vodivost (μS)	konečná vodivost (μS)		počáteční pH	konečné pH	
		+	-		+	-
roztok č. 1	356	410	476	3,7	3,7	3,2
roztok č. 2	515	572	570	2,8	2,8	2,8
roztok č. 3	641	666	663	2,8	2,8	2,8
roztok č. 4	832	859	887	2,7	2,7	2,6

Dalším měřeným elektrolytem byl roztok NaNO_3 (Tabulka X). I zde docházelo k jednoznačným změnám počáteční vodivosti a pH. V případě vodivosti to bylo směrem k vyšším hodnotám, v případě pH docházelo ke změnám různým.

Tabulka X Počáteční a konečné hodnoty vodivosti a pH elektrolytu NaNO_3

	počáteční vodivost (μS)	konečná vodivost (μS)		počáteční pH	konečné pH	
		+	-		+	-
roztok č. 1	260	289	297	7,0	4,7	7,13
roztok č. 2	377	480	583	5,0	10,0	3,4
roztok č. 3	707	784	781	5,2	4,0	9,0
roztok č. 4	899	1064	1017	5,0	3,5	4,9
roztok č. 5	1057	1184	1256	5,0	3,7	10,0

V případě roztoku KH_2PO_4 (Tabulka XI) nebyly změny počátečních vodivosti tak jednoznačné. V případě roztoku č. 1 a 2, kdy se jednalo o celkově nižší hodnoty počátečních vodivosti, došlo k jejich poklesu. Naopak u roztoků č. 3, 4 a 5 došlo opět ke zvýšení této hodnoty. Příčinou tohoto jevu je pravděpodobně specifické chování KH_2PO_4 jako zhášeče, který při nízké koncentraci je nějakým způsobem schopen pojmout vznikající nosiče nábojů, což zabraňuje zvyšování hodnoty vodivosti. Naopak při vyšších hodnotách KH_2PO_4 už nestačí pojmout vznikající nosiče nábojů, a hodnoty vodivosti se tak zvyšují. Změny pH odpovídaly teoretickým předpokladům, viz. komentář k tabulce IX (Tabulka IX).

Tabulka XI Počáteční a konečné hodnoty vodivosti a pH elektrolytu KH_2PO_4

	počáteční vodivost (μS)	konečná vodivost (μS)		počáteční pH	konečné pH	
		+	-		+	-
roztok č. 1	364	250	192	5,5	5,7	3,8
roztok č. 2	565	448	506	5,0	4,6	5,5
roztok č. 3	666	780	746	4,8	4,0	5,5
roztok č. 4	756	870	862	4,9	4,2	5,5
roztok č. 5	901	1036	1039	5,3	4,5	5,1

Po proměření elektrolytů patřících do skupiny chloridů a bromidů byly získány hodnoty, které se opět pro přehlednost nacházejí v tabulce (Tabulka XII). Při použití chloridů a bromidů jako elektrolytů došlo ke zvýšení počáteční hodnoty vodivosti ve všech případech, což potvrzuje vznik nových nosičů náboje během experimentu. Hodnoty pH se však měnily různě. V případě chloridů docházelo k jejich zvyšování i snižování jak v anodovém prostoru, tak i v katodovém. V případě bromidů se hodnoty pH pouze zvyšovaly, a to v obou prostorách výbojové komory.

Tabulka XII Počáteční a konečné hodnoty vodivosti a pH při použití roztoků chloridů a bromidů jako elektrolytů

	počáteční vodivost (μS)	konečná vodivost (μS)		počáteční pH	konečné pH	
		+	-		+	-
KCl	404	548	498	5,18	4,0	7,8
NH_4Cl	425	689	473	5,6	3,2	8,1
NaCl	425	465	482	7,9	5,0	8,9
NaBr	407	449	472	5,8	8,3	7,7
KBr	430	469	376	6,3	10	7,4

Dalším proměřeným elektrolytem byl roztok Na_2SO_4 . Jeho počáteční vodivost byla 425 μS . V anodovém prostoru byla hodnota konečné vodivosti 586 μS , v katodovém 490 μS . Hodnota počátečního pH byla 7,4. Po ukončení experimentu vzrostlo pH v katodovém prostoru na hodnotu 9,8, v anodovém prostoru kleslo na 3,5, což také odpovídá teoretickému předpokladu.

4.9 Důsledek působení diafragmového výboje v roztoku

Diafragmový výboj se soustřeďoval v okolí malé dírky diafragmy. V průběhu experimentu docházelo k poškození této dírky, konkrétně k jejímu zvětšování. Příčinnou byla právě stabilita a efektivita diafragmového výboje. Vzhledem k tomu, že se jednalo o elektrický výboj, bylo možné pozorovat i zčernalé okraje dírky. Konečný vzhled dírek dokumentují příslušné fotografie v příloze.

5 ZÁVĚR

Předmětem studia této diplomové práce bylo zkoumání vlivu různých elektrolytů na efektivitu a stabilitu diafragmového výboje, o čemž vypovídal především vznik peroxidu vodíku. Dále byly sledovány změny počátečních hodnot vodivosti roztoků, stejně tak změny počátečních hodnot pH roztoků.

Experiment vždy probíhal ve výbojové komoře, která byla naplněna elektrolytem. Jako elektrolyty byly použity různé roztoky anorganických i organických látek s různou hodnotou počáteční vodivosti. Do výbojové komory, která měla dvě části (anodový a katodový prostor), bylo přiváděno napětí z vnějšího zdroje. Pro stanovení koncentrace peroxidu vodíku sloužilo titanové činidlo. K odběru jednotlivých vzorků docházelo v intervalu dvou minut, celková doba experimentu trvala dvacet minut. K proměřování odebraných vzorků byl použit dvoupaprskový spektrofotometr Helios alpha.

Při posuzování vlivu hodnoty počáteční koncentrace na rychlostní konstantu bylo zjištěno, že v případě elektrolytu kyseliny citronové se jedná o lineární závislost. Platí tedy, že čím vyšší byla koncentrace, tím vyšší byla hodnota rychlostní konstanty. V případě NaNO_3 se již nejednalo o lineární závislost, ale docházelo k tvorbě maxima, kde dosahoval diafragmový výboj největší efektivitu. Dalším sledovaným elektrolytem byl KH_2PO_4 . Jeho naměřená závislost také neměla lineární průběh. Pro efektivitu diafragmového výboje bylo zapotřebí celkově vyšších koncentrací, resp. počátečních vodivostí. V případě halogenidů byly prozkoumány chloridy a bromidy. Zde nelze přesně určit průběh závislosti, neboť byly prozkoumány orientačně pouze tři druhy roztoků chloridů a dva druhy roztoků bromidů. Vykreslení křivky, která by vypovídala o celkovém vlivu hodnoty počáteční koncentrace na rychlostní konstantu, by vyžadovalo podrobnější měření. Bylo však zjištěno, že hodnoty rychlostních konstant bromidů dosahovaly vyšších hodnot než hodnoty rychlostních konstant chloridů.

V případě zkoumání vzniku peroxidu vodíku byly vzájemně posuzovány hodnoty rychlostních konstant. Čím vyšších hodnot rychlostní konstanta pro daný elektrolyt dosahovala, tím byl diafragmový výboj efektivnější. Jako nejvhodnější elektrolyt pro podporu efektivitu a stability výboje se jevil KH_2PO_4 a Na_2SO_4 , jejichž konstanty dosáhly při použití nerezových elektrod nejvyšších hodnot. Naopak nejnižší hodnoty dosáhla rychlostní konstanta elektrolytu NH_4Cl , proto je tento roztok nejméně vhodný.

Byl také zkoumán vliv materiálu, ze kterého byly vyrobeny elektrody. Jednalo se o nerez a platinu. Z naměřených výsledků vyplývá, že použitý materiál nemá na diafragmový výboj zásadní vliv.

Změna počáteční hodnoty vodivosti se projevila téměř u všech roztoků elektrolytů. Výjimku tvořil elektrolyt KH_2PO_4 . Zatímco ve všech případech docházelo ke zvýšení počáteční hodnoty vodivosti, v případě KH_2PO_4 docházelo v případě jeho nízké počáteční vodivosti ke snížení této hodnoty.

Stanovené cíle práce byly splněny.

6 LITERATURA

- [1] Horáková, M a kol.: *Analytika vody*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-520-6
- [2] Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a změně některých zákonů (vodní zákon). *Sbírka zákonů*, 2004, č. 7, s. 338-356
- [3] U218 – Ústav procesní a zpracovatelské techniky FS ČVUT. *Průmyslové odpadní vody* [online]. 2008 [cit. 10. 1. 2008]. Dostupné na www: <http://www.fs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predmety/5rocnik/tov/studmat/pdf/prumodpv.pdf>
- [4] U218 – Ústav procesní a zpracovatelské techniky FS ČVUT. *Průmyslové odpadní vody* [online]. 2008 [cit. 10. 1. 2008]. Dostupné na www: <http://www.fs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predmety/5rocnik/tov/studmat/pdf/fyzzpuc.pdf>
- [5] Remediation technologies screening matrix.: *Advanced oxidation processes* [online]. 2008 [cit. 5. 1. 2008]. Dostupné na www: <http://www.frtr.gov/matrix2/section4/45.html>
- [6] Stará, Z.: *Diplomová práce*. Brno, 2002. FCH VUT v Brně
- [7] Wichterlová, J.: *Chemie nebezpečných anorganických látek*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2001. ISBN 80-86111-92-X
- [8] Nejezchleb, M.: *Bakalářská práce*. Brno, 2007. FCH VUT v Brně
- [9] Dřimal, J, Hrdlička, A.: *Technologie pro plavecké bazény (I)* [online]. 2005 [cit. 15. 8. 2005]. Dostupné na www: <http://www.tzb-info.sk/t.py?i=2639&t=2>
- [10] Lukeš, P.: *Disertační práce*. Praha, 2001. VŠCHT v Praze
- [11] Ryo, O, Tetsuji, O.: *Measurement of hydroxyl radicals in pulsed corona discharge*. Journal of Electrostatics, 2002, vol. 55, pp. 333-342
- [12] Dušek, P.: *Plazmochemické čištění vody* [online]. 2006 [cit. 30. 8. 2006]. Dostupné na www:<http://www.google.cz/search?hl=cs&q=plazmochemick%C3%A9+%C4%8Di%C5%A1t%C4%Bn%C3%AD+vody&btnG=Vyhledat+Googlem&lr=>
- [13] Lázníčková, A, Kubíček, V.: *Základy fyzikální chemie*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2006. ISBN 80-246-0220-2
- [14] Němcová, L, Čermáková, L, Rychlovský, P.: *Spektrometrické analytické metody I*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2004. ISBN 80-246-0776-X

7 SEZNAM PŘÍLOH

- Příloha 1** Tabulka s hodnotami navážek elektrolytů halogenidů pro jednotlivé vodivosti
- Příloha 2** Tabulka s hodnotami navážek elektrolytů fosforečnanů pro jednotlivé vodivosti
- Příloha 3** Tabulka s hodnotami navážek elektrolytů dusičnanů pro jednotlivé vodivosti
- Příloha 4** Tabulka s hodnotami navážek elektrolytů organických kyselin pro jednotlivé vodivosti
- Příloha 5** Fotografie diafragmy při použití elektrolytu NaNO_3 , použití nerezových elektrod
- Příloha 6** Fotografie diafragmy při použití elektrolytu Na_2SO_4 , použití nerezových a platinových elektrod

8 PŘÍLOHY

Příloha 1 Tabulka s hodnotami navážek elektrolytů halogenidů pro jednotlivé vodivosti

název elektrolytu	hmotnost navážky (mg)	vodivost (μS)
<i>NaCl</i>	173	430
	346	810
	515	1170
<i>KCl</i>	266	590
	539	1130
	175	380
<i>NH₄Cl</i>	274	830
	387	1130
	208	620
<i>NaBr</i>	292	380
	591	780
	847	1100
<i>KBr</i>	0,316	450
	0,681	910
	0,128	180

Příloha 2 Tabulka s hodnotami navážek elektrolytů fosforečnanů pro jednotlivé vodivosti

název elektrolytu	hmotnost navážky (mg)	vodivost (μS)
<i>NaPO₄</i>	140	252
	284	485
	478	816
<i>KH₂PO₄</i>	196	185
	289	274
	466	420
<i>Na₂HPO₄·2H₂O</i>	163	261
	340	528
	658	1010

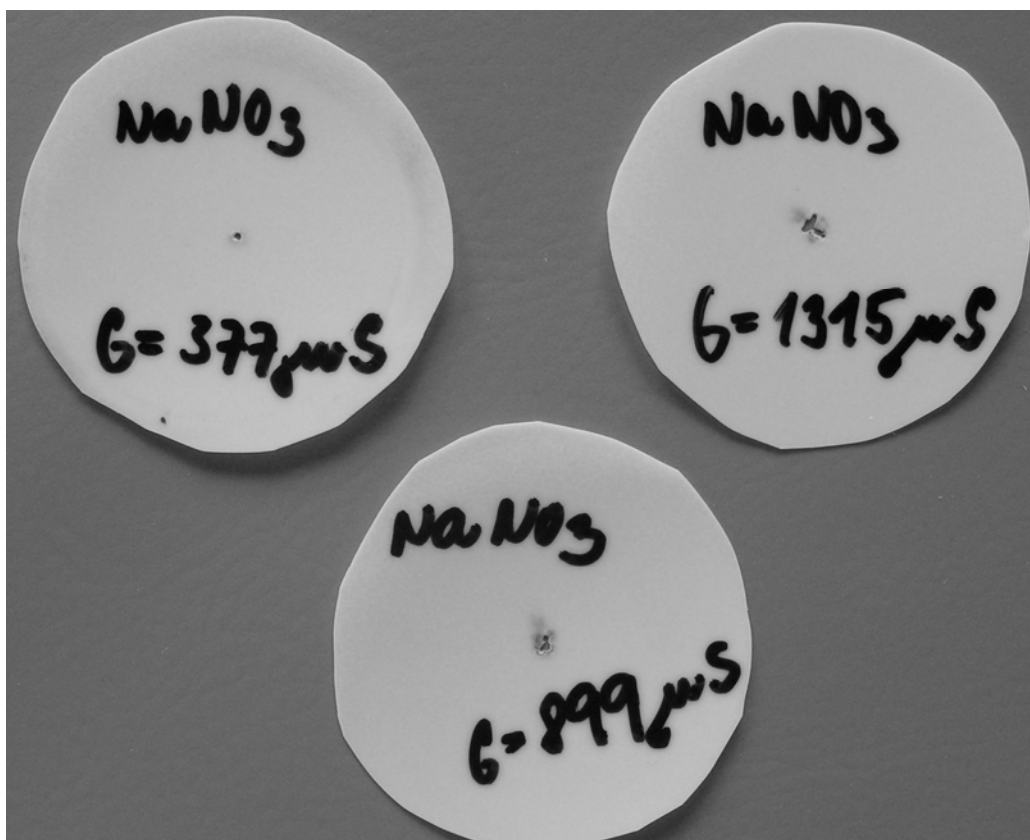
Příloha 3 Tabulka s hodnotami navážek elektrolytů dusičnanů pro jednotlivé vodivosti

název elektrolytu	hmotnost navážky (mg)	vodivost (μS)
<i>NaNO₃</i>	151	275
	363	661
	476	873
<i>KNO₃</i>	189	320
	254	456
	513	780

Příloha 4 Tabulka s hodnotami navážek elektrolytů organických kyselin pro jednotlivé vodivosti

název elektrolytu	hmotnost navážky (mg)	vodivost (μS)
<i>kyselina citrónová</i>	101	155
	046	417
	263	253
<i>kyselina octová</i>	objem navážky (ml)	vodivost (μS)
	0,125	101
	1,250	288
	3,750	518

Příloha 5 Fotografie diafragmy při použití elektrolytu NaNO_3 , použití nerezových elektrod



Příloha 6 Fotografie diafragmy při použití elektrolytu Na_2SO_4 , použití nerezových a platinových elektrod

