



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

TIŠTĚNÝ OZONOVÝ DOZIMETR

PRINTED OZONE DOSIMETER

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Petra Védlová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

BRNO 2016



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0937/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Petra Védlová	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Michal Veselý, CSc.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Tištěný ozonový dozimetr

Zadání diplomové práce:

- 1) Zpracujte literární rešerši na téma měření koncentrace ozonu.
- 2) Zpracujte literární rešerši na téma barviva citlivá na ozon.
- 3) Připravte tištěný jednorázový dozimetr pro určení dávky ozonu ve vzduchu.
- 4) Prostudujte vlastnosti vytištěného dozimetru.

Termín odevzdání diplomové práce: 6.5.2016

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Petra Védlová
Student(ka)

doc. Ing. Michal Veselý, CSc.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce pojednává o metodách měření ozonu, se zaměřením na metody opto-chemické, kdy je zkoumána barevná změna vzorku. Dále se zabývá barvivy, která jsou citlivá na ozon a jejich kinetikou degradace.

V experimentální části je testována kinetika degradace barviva Oranž I, Oranž II a Indigo karmín. Tyto barviva jsou připravená ve formě inkoustu o různém složení. Tyto inkousty jsou aplikovány na odlišné podkladové materiály metodami materiálového tisku, dále pomocí natahovacího pravítka dle Bakera a v závěru metodou sítotisku. Jsou zde také zhodnoceny vlastnosti vzorků i faktory ovlivňující jejich degradaci.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with ozone measurement methods, especially focusing on opto-chemical methods, when the color change of the sample is examined. Moreover it deals with dyes that are sensitive to ozone and their degradation kinetics.

In the experimental part kinetics of dyes Orange I, Orange II and Indigo carmine is examined, These dyes are prepared in the form of ink of different composition. These inks are applied to diverse substrate materials by the material printing method, further by using a Baker film applicator and in the end by the screen printing method. The properties of the samples are evaluated as well as factors affecting their degradation.

KLÍČOVÁ SLOVA

dozimetr, ozon, stanovení ozonu, degradace barviv, tisk

KEY WORDS

dosimeter, ozone, ozone determination, degradation of dyes, print

VÉDLOVÁ, P. *Tištěný ozonový dozimetr*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 51 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně citovány. 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: Ráda bych zde poděkovala svému vedoucímu diplomové práce, doc. Ing. Michalu Veselému, CSc., za jeho odborné vedení, cenné rady, vstřícnost, a hlavně neskonalou trpělivost. Poděkování také patří Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za odbornou pomoc a celému kolektivu laboratoře 3078.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	CÍL PRÁCE	7
3	TEORETICKÁ ČÁST	8
3.1	Ozon.....	8
3.1.1	Vznik troposférického ozonu	8
3.2	Stanovení množství ozonu	9
3.2.1	Metody chemiluminiscence.....	9
3.2.2	Metoda absorpční spektrometrie/fotometrie	10
3.2.3	Jodometrická titrační metoda	11
3.2.4	Elektrochemické metody	12
3.2.5	Chemické metody.....	13
3.2.6	Opto-chemické metody	14
3.3	Barviva citlivá na ozon	18
3.3.1	Mechanismus degradace barviv vlivem ozonu	18
3.3.2	Azobarviva	19
3.3.3	Anthrachinonová barviva	23
3.3.4	Indigoidní barviva	24
3.3.5	Trifenylmethanová barviva	24
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
4.1	Použitá zařízení a chemikálie	26
4.1.1	Použitá zařízení	26
4.1.1	Použité chemikálie	26
4.1.1	Použitý software	26
4.1.1	Použité tiskové médium	27
4.1	Příprava vzorků.....	27
4.1.1	Vzorky upravené hydroxidem sodným	28
4.1.2	Vzorky upravené McIlvainovým pufrem.....	29
4.1.3	Vzorky nanášené na BOPET fólii	30
4.2	Expozice vzorků ozonem.....	31
4.2.1	Aparatura.....	31
4.2	Stanovení ozonu.....	32
4.3	Měření vzorků.....	33
5	VÝSLEDKY A DISKUSE	34
5.1	Vyhodnocení vzorků.....	34
5.1.1	Výpočet dávky ozonu.....	34

	5.1.2 Vyhodnocení vzorků upravovaných hydroxidem sodným.....	34
	5.1.3 Vyhodnocení vzorků upravovaných McIlvainovým pufrem	36
	5.1.4 Vyhodnocení vzorků natištěných na BOPET fólii	42
3	ZÁVĚR	44
4	LITERATURA A ZDROJE.....	45
5	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	51

1 ÚVOD

Ozon vyskytující se ve spodní části troposféry je polutant znečišťující prostředí s negativními vlivy na lidské zdraví, proto je detekce toho plynu tak důležitá. Existuje mnoho způsobů jak detekovat ozon, avšak velká část těchto metod je buď časově, nebo finančně náročná a běžné populaci naprosto nedostupná. Naším úsilím bylo navrhnout jednoduchý dozimetr, který by efektivně dokázal detekovat dávku ozonu. Zaměřili jsme se na pasivní senzory založené na opto-chemické metodě, kdy se sleduje barevná změna dozimetru. Porovnáním dozimetru s etalonem je pak snadné určit dávku ozonu.

2 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce je vypracovat rešerši na téma měření koncentrace ozonu a na téma barviva citlivá na ozon. Dále pak je cílem vytvořit funkční tištěný jednorázový dozimetr určující dávku ozonu ve vzduchu a prozkoumat jeho vlastnosti.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Ozon

Ozon je alotropní modifikace kyslíku. Jedná se o velmi toxický, vysoce reaktivní plyn se silnými oxidačními účinky. Za normálních podmínek jde o bezbarvý až namodralý plyn s charakteristickým zápachem, který lze cítit již při koncentracích menších než 2 ppm. Při snížení teploty na $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$ kondenzuje ozon na tmavě modrou kapalinu, při dalším snížení na $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ se z něj stává černo-modrá krystalická látka. [1]

Molekula ozonu jako taková je málo stabilní. Bez přítomnosti katalyzátorů nebo oxidovatelných substrátů se ozon rozkládá již za několik dní do stabilní modifikace O_2 . Rozklad může být navíc výrazně urychlen některými katalyzátory, zvýšenou teplotou nebo UV-B/UV-C ozářením. Vzhledem k této nestabilitě není možné ozon dodávat nebo skladovat v tlakových lahvích, ale musí být vyráběn na místě, většinou elektrickým výbojem v plynu. [1], [2]

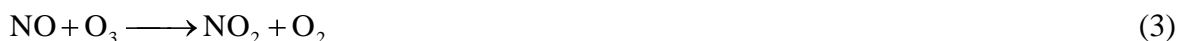
V přírodě můžeme nalézt 2 typy ozonu, a to stratosférický a troposférický. Stratosférický ozon se nachází v ozonové vrstvě, ve stratosférické části atmosféry, což je přibližně 25 až 35 km nad povrchem Země. Tento ozon hraje významnou roli v radiční bilanci stratosféry, a tím i klimatu Země a funguje jako přirozený filtr chránící život před tzv. biologicky aktivní složkou ultrafialového záření Slunce o vlnových délkách 280–320 nm (UVB složka záření). Troposférický nebo také přízemní ozon je na rozdíl od stratosférického pro lidi a okolní prostředí škodlivý. Tento ozon, jelikož způsobuje tvorbu volných radikálů v lidském těle, je příčinou celé řady onemocnění, od bolesti hlavy a očí přes astmatické záchvaty až po trvalé poškození dýchacích cest. [3]

3.1.1 Vznik troposférického ozonu

Troposférický ozon je sekundární polutant a je součástí fotochemického smogu. Proces, jehož produktem je fotochemický smog, se skládá z komplexu chemických reakcí, kterého se zúčastňují stovky sloučenin. Hlavními reakcemi při produkci fotochemického smogu jsou interakce mezi těkavými organickými sloučeninami (VOC) a oxidy dusíku (NO_x) v přítomnosti slunečního záření. Ozonem jsou proto zatíženy hlavně oblasti městských aglomerací s velkou hustotou dopravy. Znečištění troposféry ozonem je vážný problém z několika důvodů: vznik ozonu je složitý komplex reakcí, a jelikož se jedná o sekundární polutant, je množství ozonu těžko kontrolovatelné. Zdroje NO_x a VOC je také obtížné kontrolovat. Kromě chemického složení atmosféry mají na množství ozonu vliv i meteorologické podmínky a rychlost deponice ozonu na povrchu Země. Koncentrace ozonu se pohybuje v rozmezí 20 až 120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ v létě a v zimním období klesá na 30 až 60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. [4]

Bylo zjištěno, že také kancelářské stroje jsou zdrojem ozonu a těkavých organických sloučenin (VOC) i semi-těkavých organických sloučenin (SVOC). VOC a SVOC mohou být také emitovány při tisku a kopírování. Emise VOC uvolňované z kopírek a tiskáren jsou všeobecně vyšší než z počítačů, zejména pro styren, toluen, xylen a další alkybenzeny. [4]

Interakcí VOC a molekul NO_2 v přítomnosti slunečního záření je NO_2 fotoredukován na oxid dusnatý (NO). Uvolní se atomární kyslík, který okamžitě reaguje s molekulou kyslíku (O_2) za tvorby ozonu (O_3). Za normálních podmínek O_3 oxiduje oxid dusnatý na oxid dusičitý a z ozonu se stává neškodný kyslík. Pokud jsou ale v prostředí prchavé organické látky a jejich radikály, které jsou schopné nahradit O_3 při reakci s oxidem dusnatým, vznikne NO_2 a reakce jeho rozkladu účinkem slunečního záření produkuje další molekulu O_3 . [4]



3.2 Stanovení množství ozonu

U ozonu, jakožto reaktivního plynu, existuje mnoho způsobů, jakými se dá stanovit jeho koncentrace. Stanovení ozonu může probíhat jak pomocí přístrojové techniky, tak i pasivním způsobem bez potřeby elektrických přístrojů.

Pro měření O_3 bylo vyvinuto mnoho technik. Patří mezi ně chemiluminiscence, UV absorpce, titrační chemické metody a obzvláště pak elektrochemické metody a pasivní opto-chemické metody. Každá z těchto technik má zvláštní výhody pro určitá měření troposférického ozonu. [6]

3.2.1 Metody chemiluminiscence

Chemiluminiscence (CL) je jedním z luminiscenčních jevů, a proto je definována jako emise světla (ultrafialového, viditelného nebo infračerveného záření) produkovaného chemickou reakcí. Během této reakce vzniká z reaktantů reakční intermediát, který se nachází v energeticky bohatém, excitovaném stavu. Následný přechod této excitované molekuly do základního stavu je doprovázen vyzářením kvanta světelné energie. Chemiluminiscenční reakce se mohou vyskytovat v plynné, kapalné a pevné fázi. Chemiluminiscence v kapalné fázi vykazuje největší potenciál pro analytické aplikace, avšak chemiluminiscenční reakce v plynné fázi se staly také velmi užitečné, zejména pro měření a monitorování řady důležitých složek vztahujících se k chemii atmosféry. [7]

Pro stanovení ozonu se velmi často využívá metoda CL, jelikož nabízí široký lineární dynamický rozsah a výbornou citlivost, která je dosažitelná jednoduchými a ne úplně drahými instrumentacemi. První praktický chemiluminiscenční detektor ozonu pro atmosférické měření obsahoval luminol jako aktivní látku adsorbovanou na silikagelu. Pozitivní interference luminolu s taktéž přítomným oxidem dusičitým však později vedla k jeho nahrazení rhodaminem B, který je specifický pro detekci ozonu. Jelikož se rhodamin B vlivem ozonu a světla rozpadá, a tím se snižuje jeho citlivost, začal se míchat s kyselinou gallovou, která chránila rhodamin B před přímou oxidací ozonem. [7]

U rhodaminu B však vývoj CL metody neskončil a bylo dále prováděno mnoho experimentů s dalšími organickými barvivy, jako je Safranin O, Phenosafranin, Eosin Y, Fluorescein, metylenová violet' nebo methylenová modř. Z těchto barviv se nejvíce ujal Eosin Y rozpuštěný v ethylenglykolu. Mezi další dobré chemiluminiscenční činidla pak patří ještě Kumarín 47 nebo deriváty Indiga. Mimo činidel se u chemiluminiscenční metody také začal klást velký důraz na detektory, za zmínku stojí 2 detektory, a to CLRF detektor (Chemiluminescence reagent film detector) a CLAD (Chemiluminescence aerosol detector). [8], [9], [10], [11]

Kromě chemiluminiscenčních metod založených na organických barvivech jsou poměrně využívanými metodami reakce ozonu s ethylenem nebo oxidem dusnatým, kdy je měřena intenzita světla emitovaného reakcí. U ethylenu při vlnové délce $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$



a u oxidu dusnatého při vlnové délce $\lambda_{\max} > 600 \text{ nm}$



Tyto reakce v plynné fázi jsou velmi citlivé, ale vyžadují přesnou regulaci průtoku vzduchu. I přesto jsou jedněmi z nejpoužívanějších analytických metod pro stanovování ozonu. [7]

3.2.2 Metoda absorpční spektrometrie/fotometrie

Fotometrické určení ozonu se v posledních letech stalo jednou z nejčastěji používaných metod pro stanovení množství ozonu pro různé aplikace. Tato metoda umožňuje kontinuální měření koncentrace ozonu, což umožňuje jednoduché ovládání ozonových generátorů a detekci případného zbytkového množství ozonu. Díky přesnosti a spolehlivosti měření se tato metoda stává stále důležitější nejen analyticky, ale i ekonomicky. [12]

UV ozonové fotometry měří absorpci světla v Hartleyho pásu, to znamená při vlnové délce 200–300 nm, které prochází kyvetou s definovanou délkou naplněnou plynným vzorkem. Zdrojem světla bývá většinou nízkotlaká rtuťová UV lampa. V dvou paprskovém fotometru je UV záření měřeno dvěma různými detektory. První z nich je referenční detektor, který měří světlo jdoucí přímo z lampy (I_0). Druhý detektor pak měří záření prošlé kyvetou (I), které je více či méně zeslabené ozonem. Nosný plyn nemá žádný vliv na změnu světla, dokud jím je čistý kyslík nebo vzduch. [12], [13]

Pro tyto dvě intenzity světla je molární absorpční koeficient při vlnové délce 254 nm (A) roven $3000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dle Lambert-Beerova zákona pak lze při délce optické dráhy (d) zjistit koncentraci ozonu (c) dle této rovnice

$$I = I_0 \cdot 10^{-Acd} \quad (8)$$

Je však důležité, dát si pozor na teplotu a tlak, protože při stejném vzorku ale jiné teplotě může být výsledek zkreslen klidně i o 7 %. V případě výrazné změny tlaku může dojít až k 50% změně výsledku. [12]

Kromě klasické UV absorpční spektrometrie byla také navržena metoda, při které se využívá měření v daleké UV oblasti, jde ale o měření kapalného vzorku.

Ozon má mimo Hartleyho absorpčního pásu také Chappuisův absorpční pás ve vlnových délkách 450–850 nm viditelného spektra. Pík absorpčního průřezu v tomto páse se pohybuje v rozmezí od $4,3 \cdot 10^{-21}$ do $5,1 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$, což je přibližně 2000 krát méně než u Hartleyho pásu. Kvůli nízké citlivosti měření nebyly metody založené na absorpci ve viditelném spektru zatím vyvinuty pro praktické použití, avšak nabízejí jisté výhody, zejména využití velkého množství jednoduchých, nepřiliš drahých polovodičových zdrojů světla a detektorů neobsahujících rtuť. [13]

Pro měření ve viditelné oblasti bylo navrženo několik metod. Jednou z prvních byla metoda, kdy zdrojem záření byla žluto-červená LED dioda a fotodioda. Zde se pro zvýšení citlivosti metody zavádí na okruh se světelným detektorem zesilovač střídavého napětí. Později byl navržen systém za použití optických vláken. Zde se jednalo o dvě optická vlákna zapojená do světelného zdroje, jako je například deuteriovo-wolframová halogenová žárovka, a fotodetektoru, kterým může být spektrometr, přenášejícího informaci o dopadajícím a procházejícím světle v absorpční kyvetě. V neposlední řadě byla navržena metoda za použití fotometrického kulového integrátoru, kdy zdrojem emitované světelné toky vstupují do integrátoru, kde dochází k mnohonásobným odrazům od vnitřní stěny integrátoru, což prodlužuje délku jejich světelné dráhy. [13]

3.2.3 Jodometrická titrační metoda

Tato titrační metoda se zakládá na zavádění plynného ozonu skrze fritu do roztoku jodidu, kdy se plynný ozon probubláváním spotřebovává a z jodidu vzniká jód, případně další sloučeniny jódu v závislosti na pH. [14]

Běžně lze zapsat rovnici reakce ozonu s jodem takto



Ve slabě alkalickém prostředí pak reakce běžně probíhá i tímto způsobem



kdy po okyselení následuje



Vzniklý jód se pak titruje thiosíranovým aniontem, kdy se jód redukuje na jodid a thiosíranový aniont se sám oxiduje na tetrathionan



Bod ekvivalence se určuje pomocí škrobového mazu, v přítomnosti jódu je roztok tmavě modrý a v bodě ekvivalence dojde k odbarvení. [14], [15]

Metoda jodometrické titrace byla zkoumána i s přidavky dalších látek, jako je kyselina boritá, kyselina octová, kyselina ftalová, dihydrogenfosforečnan draselný, hydrogenfosforečnan sodný nebo octan sodný. Při tomto zkoumání bylo zjištěno, že roztok jodidu pufrovaný kyselinou boritou vykazoval nejpodobnější výsledky v porovnání s UV absorpčními metodami. [16]

Další metodou založenou na jodometrické titraci je metoda detekující množství ozonu měřením pH. Ozon zde reaguje s nepufrovaným vodným roztokem jodidu draselného. Pozitivní u této metody je fakt, že k dosažení bodu ekvivalence dochází podstatně dříve, než k jakékoliv vizuální změně, což zvyšuje citlivost metody. Stinnou stránkou této metody je však její citlivost již na stopová množství kyselých i bazických plynů ve vzorku vzduchu, jako je chlorovodík nebo amoniak. [17]

3.2.4 Elektrochemické metody

Elektrochemické senzory plynů na bázi polovodivých oxidů kovů jsou jednou z nejvíce sledovaných skupin senzorů. Pozornost přilákaly především pro uplatnění při detekci plynů za atmosférických podmínek, a to díky nízkým provozním nákladům, flexibilitě, jednoduchosti použití a možnosti detekce různých plynů. Senzor se obvykle skládá ze 4 různých částí, a to z citlivé vrstvy, substrátu, elektrody pro měření elektrických vlastností a ohříváče, který je ale oddělen od senzitivní vrstvy a elektrod elektricky izolační vrstvou. Tyto senzory mají mnoho důležitých funkcí vhodných pro navrhování přenosných přístrojů, jako jsou vynikající citlivost, velmi krátká doba odezvy, malá hmotnost nebo nízká spotřeba energie. [18]

Přesné elementární mechanismy, které způsobují odezvu plynu, jsou stále kontroverzní, ale v podstatě jde o zachycování elektronů v adsorbovaných molekulách a jejich pohyb v energetických pásech, což je vyvoláno nabitými molekulami, které jsou tedy odpovědné za změnu vodivosti oxidů kovů. [19]

Mnoho chemisorbovaných a ionisorbovaných molekul, které jsou spojeny s přenosem náboje do absorbované molekuly, indukují pohyb v pásech, a tím i změny vodivosti. [20]

Oxidující plyny, jako je ozon nebo oxid dusný, snižují vodivost oxidů kovů typu N. Předpokládá se, že za tento jev jsou odpovědné adsorbované záporně nabitě formy kyslíku zejména O^{2-} , OH^- a O^- . [21]

Předpokládá se, že při teplotě $T < 200\text{ }^\circ\text{C}$, jsou O^{2-} a OH^- hlavními formami kyslíku přítomnými na povrchu oxidů kovů, jako je například SnO_2 , a odpovědnými za pohyb v pásech, zatímco při teplotě $T > 200\text{ }^\circ\text{C}$ se stává O^- dominantní specií na povrchu. Záporný náboj uvězněn v těchto formách kyslíku způsobuje vzestupný pohyb v pásech, a tím snižuje vodivost. [19], [21]

Jednou z možností, jak vytvořit senzor detekující okolní ozon, je použití tenkých filmů oxidu india připravených technikou sol-gelu a RF naprašování. Ukázalo se, že u měření, která byla provedena při zvýšené teplotě, mají sol-gel filmy vyšší citlivost vůči ozonu, a to zejména díky jejich velmi porézní struktuře, jednotné velikosti zrn a volným místům pro kyslík na povrchu filmu. Nedostatek kyslíku pak způsobuje snazší přeskok elektronů mezi volnými místy, což má za následek drastickou změnu elektronických vlastností povrchu filmu. [22]

Mezi další navržené metody patří senzor, jehož citlivý materiál tvoří nanočástice In_2O_3 za použití LED diody o vlnové délce 400 nm pro fotostimulaci. Menší částice (7 nm) jsou velmi citlivé na nízkou koncentraci ozonu a vykazují zvýšení od 30 až do 2100 ppb ozonu při pokojové teplotě s nejnižší detekovatelnou koncentrací dokonce nižší než 10 ppb. Na druhou stranu větší nanočástice (12 nm), citlivé na koncentrace nad 1 ppm, vykazují měřitelnou koncentraci ve velkém rozsahu ppm. [23]

Test odezvy na jiné plyny ukazuje, že NO_2 má desetkrát nižší odezvu než O_3 , zatímco odezvy na CO a CO_2 jsou více než o dva řády nižší než O_3 . Dále byla u tohoto senzoru sledována odezva v závislosti na vlhkosti okolního vzduchu. Fotostimulované senzory na bázi nanočástic In_2O_3 mohou ve vlhkém prostředí detekovat koncentrace ozonu až 10 ppb. Při zvyšující se vlhkosti, na 25 % relativní vlhkosti, odpor senzoru klesl o dva řády. Ačkoliv byl tento senzor zhodnocen jako reprodukovatelný, vlhkost má velký vliv na jeho odezvu. [23], [24]

In_2O_3 byl také používán u metody, kdy byl nanocastingem syntetizován jako mezoporézní, rozšířený o optickou excitaci modrou LED diodou (460 nm) pro odolný ozonový senzor při

pokojevých teplotách. Odezva senzoru s modrou iluminací v suchých podmínkách při pokojové teplotě je 5krát vyšší při nízké koncentraci ozonu (1,2 ppm) a 30krát vyšší, je-li koncentrace dvojnásobná (2,4 ppm). Zvýšení vlhkosti při nižší koncentraci ozonu vede k silnému nárůstu odezvy senzoru. Měření s proměnnou koncentrací ozonu v 20% a 40% relativní vlhkosti však nevykázala lineárnost.[25]

U jiného senzoru byla zase zkoumána odezva na ozon pomocí tenkého filmu SnO_2 , připraveného metodou sol-gel, za použití Tritonu (X-100), povrchově aktivní látky jako dispergačního prostředku v reakčním systému. Efektivní detekce ozonu bylo dosaženo při pokojové teplotě, bez aktivace pomocí katalýzy či UV záření. Použití dispergační látky na povrchu SnO_2 filmu zvýšilo poréznost, a tím i aktivní povrchovou část. To vedlo k zvýšení detekce ozonu 3,5 krát při pokojové teplotě. Doba odezvy se mírně snížila (2 s), avšak doba obnovy výrazně stoupla (7 min). Vrstva SnO_2 TX vykazovala větší stabilitu vůči ozonu a reakční směs byla zcela reverzibilní. [26]

Existuje mnoho dokumentací, které popisují další úpravy těchto metod a současně i výhody a nevýhody použití různých materiálů. Vysoká citlivost a stabilita svědčí o tom, že SnO_2 je přijatelný materiál pro výrobu ozonového senzoru, ale najdou se i nevýhody, jako je dlouhá doba obnovy, příliš vysoká stabilita nebo vyšší odolnost filmu. [19]

Ačkoliv existuje ještě mnoho dalších nezmíněných způsobů, jako poslední bych uvedla senzory obsahující nano strukturu ZnO, které vykazují dobrou citlivost i při nízké koncentraci ozonu (100 ppb), rychlou odezvu a krátkou dobu obnovy při teplotě do 200 °C. Tato struktura tak demonstruje velký potenciál pro celou řadu aplikací. [27]

3.2.5 Chemické metody

Stanovení ozonu chemickou reakcí se provádí ve dvou krocích. Prvním je reakce ozonu se specifickým činidlem ve vhodném médiu a druhým stanovení produktu za použití vhodné techniky. Bylo navrženo několik metod, například za použití dusitanu sodného (NaNO_2), uhličitanu sodného (Na_2CO_3) a ethylenglykolu, naneseného na filtru ze skleněných vláken, jako lapače ozonu. Ten se v přítomnosti ozonu oxiduje na dusičnan, jehož množství je později určeno iontovou chromatografií. Laboratorní i venkovní testy prokázaly nízký detekční limit (0,1 ppb) a dobrou shodu této pasivní metody se standardními systémy monitorujícími množství ozonu. V běžných koncentracích ozonu (1–40 ppb) při měření v aerodynamickém tunelu nevykazují okolní vlivy, jako relativní vlhkost, teplota nebo rychlost větru, žádné rušení. [28]

Další dvě metody pasivního vzorkování byly použity pro dlouhodobé měření koncentrace ozonu v okolí prostředí. Kdy spektroskopie byla uplatněna pro stanovení blednutí indigo karmínu, zatímco iontová chromatografie byla použita pro stanovení množství dusičnanového iontu, který vznikl stejným způsobem jako v předchozí metodě. Kalibrační křivky byly vytvořeny vzhledem k porovnání pasivní metody a referentní metody založené na kontinuálním měření UV fotometrickou metodou. Pasivní vzorky měly dobrou shodu s kontinuálním měřením. [29]

Obdobný výzkum zase porovnával 4 pasivní senzory typu badge-type. Jednalo se o senzory s dusitanem sodným (NaNO_2), 3-methyl-2-benzothiazolinon aceton triazinem (MBTH), p-acetamidofenolem (p-ATP) a indigo karmínem. Laboratorní experimenty však ukázaly, že pouze senzory s NaNO_2 a MBTH mají lineární odezvu na ozon. Venkovní testy však ukázaly, že na oba senzory má velký vliv rychlost větru a senzor s MBTH byl navíc ovlivněn i oxidem dusičitým (NO_2). Měření koncentrace ozonu bylo ovlivněno až o 16 %. [30]

3.2.6 Opto-chemické metody

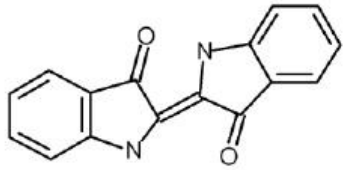


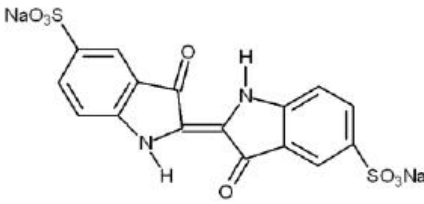


Materiály, které vykazují absorbanční nebo reflektanční změny vlivem ozonu, jsou používány jako opto-chemické senzory. Vzhledem k tomu, že ozon je silné oxidační činidlo, zejména při jeho vysoké koncentraci, není potřeba se obávat reverzibility procesu. [19]

Jedna z možností pro stanovení ozonu u těchto metod je použití vrstvy polyanilinu (PANI), která je nanášena na vnitřní stěnu polystyrenové kyvety. Změna absorbance zde byla nejvyšší při vlnových délkách 728 nm (pro ΔA) a 620 nm (pro $\Delta A/\Delta A_{\text{air}}$). Při pokojové teplotě je optická absorbance PANI filmů citlivá na koncentraci 50–100 ppm ozonu ve vzduchu. Pokud je potřeba detekovat nižší koncentrace, je potřeba vrstvu PANI nahradit vrstvou P(2ClANI) (poly(2-chloraniline)), která je schopná detekovat ozon již při koncentraci 2,5 ppm. Změna absorbance obou filmů při jejich vystavení ozonu byla rychlá, avšak doba obnovy (na odstranění ozonu) byla pomalá a neúplná. Z toho lze usuzovat, že možnost použití polymerů na opto-chemické senzory tu je, je však potřeba dalšího vývoje. [31], [32]

Mnoho pasivních opto-chemických detektorů ozonu je založeno na principu degradace a odbarvení barviva. Nejčastěji používanými barvivy pro tento typ detektoru jsou některá azobarviva a některá indigoidní barviva. Výhoda pasivních detektorů je ta, že jsou levné a nenáročné. V současné době je vytvořeno mnoho různých kompozic s různými barvivy, různými podkladovými materiály i způsoby nanášení barviva na podklad. Proto se zde zmíníme pouze o těch novějších.

Metody založené na degradaci Indiga nebo Indigo karmínu jsou všeobecně velmi známé. Jednou z možností, jak připravit takový senzor, je za použití 0,26 mm silného listu celulózy (například filtrační papír) nastříhaného na čtverečky 2×2 cm. Ty jsou posléze máčeny po dobu 30 sekund v roztoku barviva. První roztok byl vodný a 50 g tohoto roztoku obsahovalo 0,045 g indigo karmínu, 3,5 g kyseliny citrónové a 12,5 g glycerolu. U druhého roztoku byl rozpouštědlem ethanol, kdy 50 g toho roztoku obsahovalo 0,04 Indiga a 12,5 g ethylen glykolu. Tyto zbarvené vzorky se posléze jeden den suší suchým dusíkem. Výsledek degradace můžete vidět v tabulce níže (Tabulka 1). Změna transmitance zde byla měřena při 618 nm. U těchto vzorků bylo zjištěno, že vlhkost je pro přesnost měření důležitější než teplota nebo proud vzduchu. [33]

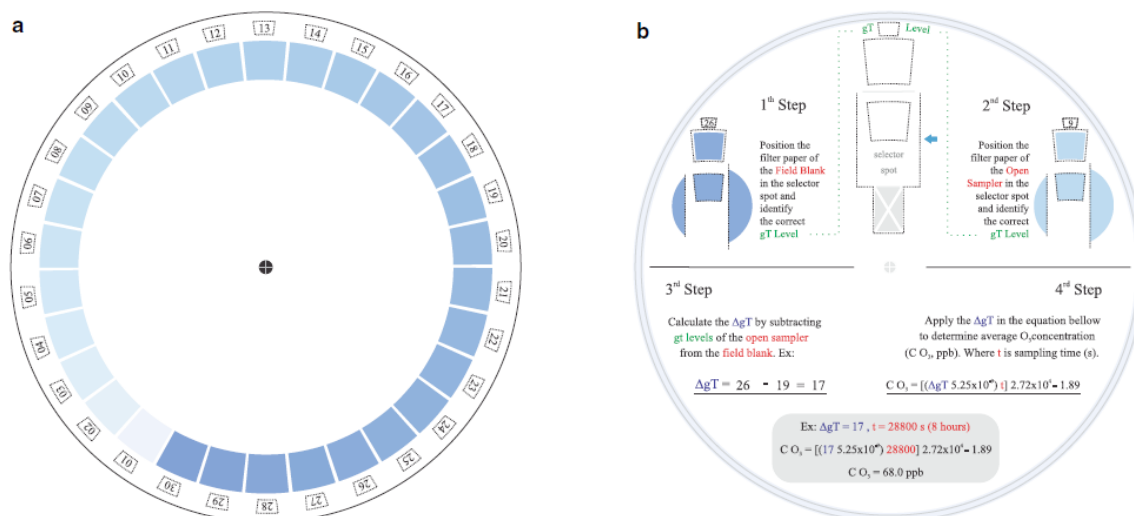
Tabulka 1 *Zhodnocení indigoidních barviv po expozici ozonem [33]*

Compound	Formula	Before Exposure	After Exposure	Exposure O ₃ (ppb×h)	Condition
Indigo				578	
Indigo Carmine				501	Acid

Jako další se opět nabízí možnost použití Indigo karmínu, s tím rozdílem, že barevná vrstva je nanášena metodou dip coatingu na porézní sklo. Změna transmitance senzoru byla měřena spektrofotometrem při vlnové délce 598 nm. [34]

Další výzkum byl pak zaměřen na vliv UV záření na degradaci Indigo karmínu. Tato hypotéza se potvrdila, jelikož se prokázala degradace vlivem UV záření. Proto byl navržen přídavek UV absorbéru, což mělo za následek vyšší přesnost měření. [35]

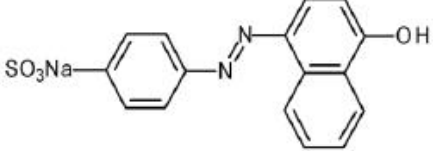




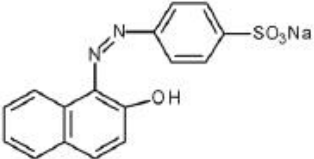




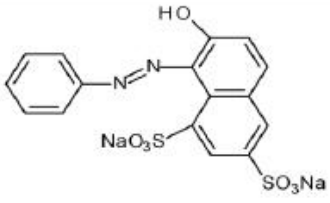




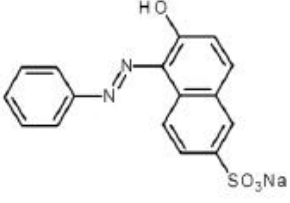




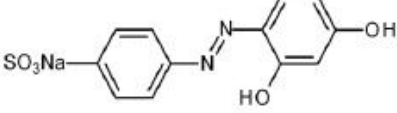




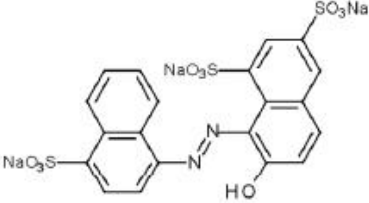




Jednoduchá vizuální technika vznikla použitím indigo trisulfonátu. Tato metoda spočívá v porovnání zbarvení natištěného barviva se standardním vzorovým etalonem. Tato testovací souprava obsahuje standardizované kolečko (Obr. 1), přičemž každému políčku odpovídá určitá koncentrace, kterou vizuálně zjistíme přiložením exponovaného vzorku s vrstvou daného barviva. Tímto způsobem je možné měřit ozon v koncentracích od 2 do 97 ppb s intervalem 3 ppb. Tato technika má výhodu v tom, že nevyžaduje žádnou energii, speciální nakládání se vzorky nebo chemickou analýzu. Je to levné a jednoduché s možností aplikace jak venku, tak vevnitř. [36]



Obr. 1 Reálný vzorek testovacího kolečka, a) spodní strana s etalonem, b) vrchní strana se vzorkem a návodem[36]

Poslední metodou založenou na optické změně barviva, kterou bych zde chtěla zmínit, je metoda za použití azobarviv, kdy se výzkum zaměřil obzvláště na barviva Oranž I a Oranž II. Testováno bylo i mnoho jiných azobarviv jak v kyselém, tak v alkalickém prostředí, což můžete vidět v následující tabulce (Tabulka 2). Byla vybrána barviva obsahující hydroxy skupinu buď v ortho nebo v para poloze [33]

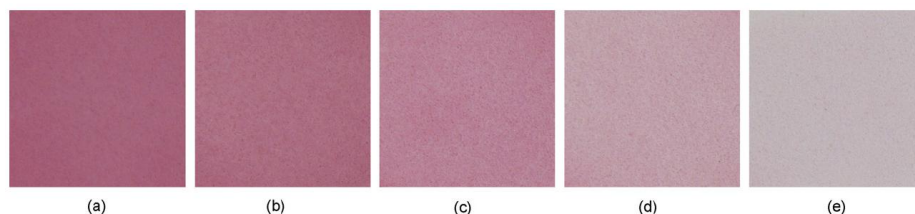
Tabulka 2 Zhodnocení azobarviv po expozici ozonem v kyselém i zásaditém prostředí [33]

Compo-und	Formula	Before Exposure	After Exposure	Exposure O ₃ (ppb ×h)	Condition
Orange I				501	Acid
				501	Alkali
Orange II				501	Acid
				501	Alkali
Orange G				501	Acid
				496	Alkali
Crocein Orange G				530	Acid
				496	Alkali
Tropaeoline O				530	Acid
				503	Alkali
New Coccine				530	Acid
				503	Alkali

Proces probíhal obdobně jako u barviv Indiga a Indigo karmínu. Celulózní papír byl nastříhán na čtverečky 2×2 cm a byl máčen po dobu 30 s v roztoku barviva. Zkoumány byly dva typy roztoků, u kterých se měnil druh použitého barviva. První byl zásaditý roztok. Jednalo se o

vodný roztok obsahující v 50 g 0,1 mmol barviva, 2,5 mmol hydroxidu sodného a 10 g glycerolu. Druhý roztok byl kyselý. Opět se jednalo o vodný roztok, který obsahoval v 50 g 0,1 mmol barviva, 3,5 g kyseliny citrónové a 10 g glycerolu. [33]

Vzorek obsahující Oranž I byl zhodnocen jako rezistentní vůči UV záření, proto bylo možné zhodnotit degradaci barviva vlivem samotného ozonu. Postupnou degradaci vzorku můžeme vidět na obrázku (Obr. 2). [37]



Obr. 2 Fotografie degradace vzorků s barvivem Oranž I se zvyšující se dávkou ozonu, a) 0 ppb·h, b) 84 ppb·h, c) 182 ppb·h, d) 296 ppb·h, e) 501 ppb·h.[37]

Dále bylo zjištěno, že vzorek v alkalickém prostředí obsahující hydroxy skupinu v ortho poloze vlivem ozonu nedegraduje. Všeobecně bylo zhodnoceno, že vliv na degradaci má poloha navázaných substituentů, obzvláště hydroxy skupiny, vůči dvojně vazbě mezi dusíky. [33]

3.3 Barviva citlivá na ozon

Barvivo je organická sloučenina, jejíž molekula má takovou strukturu, která má schopnost absorbovat elektromagnetické záření z ultrafialové nebo viditelné oblasti (200-800 nm) a současně je schopna se mechanicky, nebo chemicky vázat na vybarvovaný substrát. Barevnost organické látky je způsobena přítomností chromoforů, skupin, které obsahují dvojnou vazbu, kterými mohou být např. azoskupiny $-N=N-$, nitroskupiny $-NO_2$, nitrososkupiny $-N=O$, karbonylové skupiny $-C=O$ a jiné. Vlastní sloučenina se pak nazývá chromogen. Chromogen však ještě nemusí být barvivem, jelikož nemá dostatečnou intenzitu a afinitu k substrátu. To je zajištěno až přítomností auxochromů, což jsou skupiny s volnými elektronovými páry, které jsou schopné interakce s π -elektronovým systémem chromoforů. Těmito skupinami mohou být např. hydroxyskupiny $-OH$, aminoskupiny $-NH_2$, alkylaminoskupiny, acetylaminoskupiny, halogeny, sulfoskupiny $-SO_3H$ a jiné. Chromogeny jsou tedy části molekuly, které mají vliv na barevnost látek a auxochromy jsou části molekuly, které ovlivňují jejich rozpustnost a intenzitu barvy. [38]

Mezi další charakteristický znak barviv patří přítomnost tzv. koordinačně nenasycených atomů, což znamená, že atom je v molekule vázán s menším počtem sousedních atomů, než odpovídá jeho maximálnímu koordinačnímu číslu. Barevnost látek určuje rovněž přítomnost chinoidního jádra, které vzniká přechodem jádra benzenového. V neposlední řadě mezi tyto znaky patří přítomnost dostatečně dlouhého řetězce konjugovaných dvojných vazeb a na něm připojených elektrondonorových a elektronaceptorových substituentů. Významnou roli mezi organickými barvivy hrají substituované aromatické a heterocyklické sloučeniny. [39]

3.3.1 Mechanismus degradace barviv vlivem ozonu

Ozon hraje důležitou roli v degradačních procesech barviv. Působením ozonu dochází k jevu, který se nazývá gas-fading. Tento jev je všeobecně přisuzován vzdušným polutantům a může probíhat jak na světle, tak ve tmě. Ozon je relativně nestabilní plyn, který se snadno rozkládá

na molekulu kyslíku a atomární kyslík nebo vytváří se stopami vody hydroxylový radikál. Tyto produkty jsou velmi silná oxidační činidla, která napadají molekuly barviv. Vystavením barevné vrstvy vlivu ozonu může docházet k degradaci barviv, žloutnutí tiskových médií, až k praskání přijímacích vrstev. Odolnost vůči ozonu značně závisí nejen na typu barviva, ale i na vlastnostech tiskového média a na okolních podmínkách (koncentrace ozonu, relativní vlhkosti atd.). [4], [40], [41]

Struktura přijímací vrstvy, především její porozita, má hlavní vliv na absorpci plynů z prostředí a na následné reakce s barvivem. Mikroporézní přijímací vrstvy tiskových médií jsou vůči ozonu citlivější než bobtnající přijímací vrstvy, což je způsobeno obrovským aktivním povrchem syntetických sorbentů, který je schopen účinně zachytávat molekuly ozonu i ve velmi malých koncentracích. Sorbovaný ozon si zachovává svou vysokou reaktivitu a napadá přítomné molekuly barviva či částice pigmentu. Barviva jsou potom velice rychle oxidována. Chromofory azurových barviv podléhají nejvíce rozkladu ozonem, samozřejmě jsou degradována i purpurová a černá barviva. Žlutá barviva jsou nejodolnější, ale ne zcela imunní. [40]

Proces mechanismu degradace barviva může být vyjádřen následujícími rovnicemi:



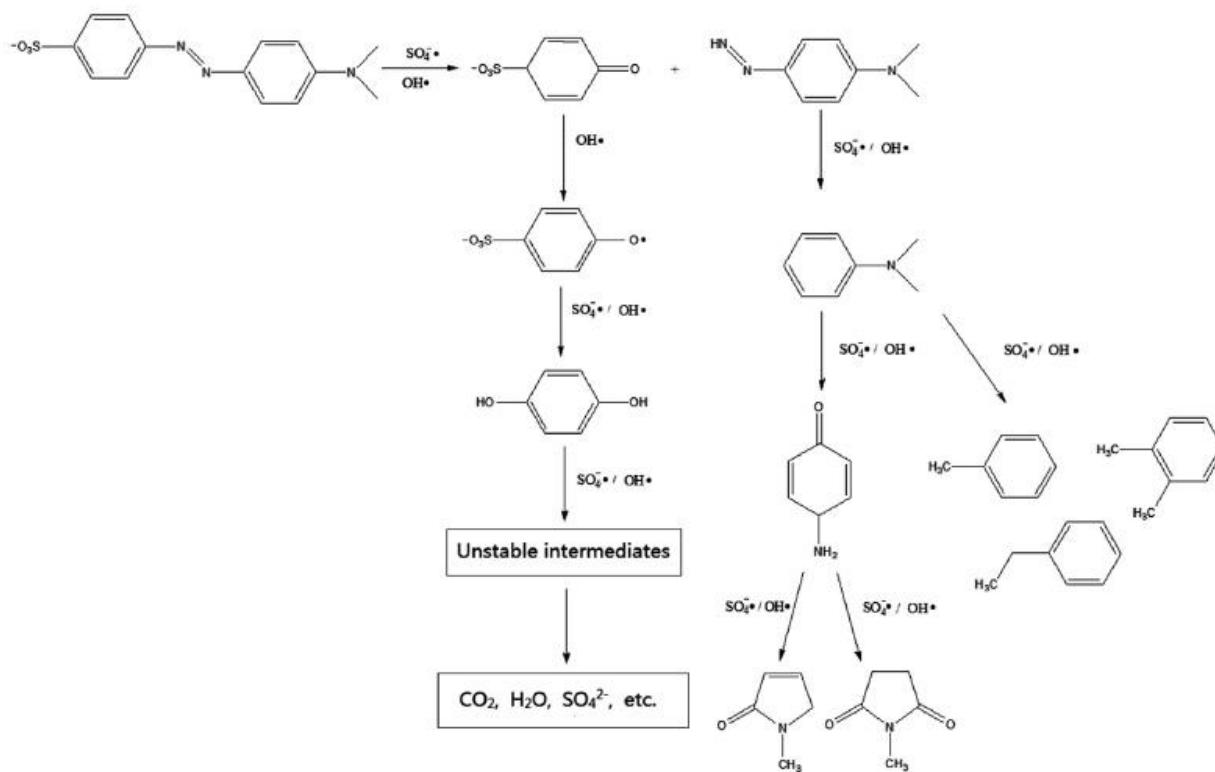
Obecně lze říci, že organické barvivo je nejcitlivější k ozonu v místech zvýšené elektronové hustoty. Existuje mnoho různých skupin barviv citlivých na ozon lišící se strukturou a podle typu chromoforu je lze rozdělit např. na azobarviva, antrachinonová barviva, indigová, trifenylmethanová a jiná. [40], [41]

3.3.2 Azobarviva

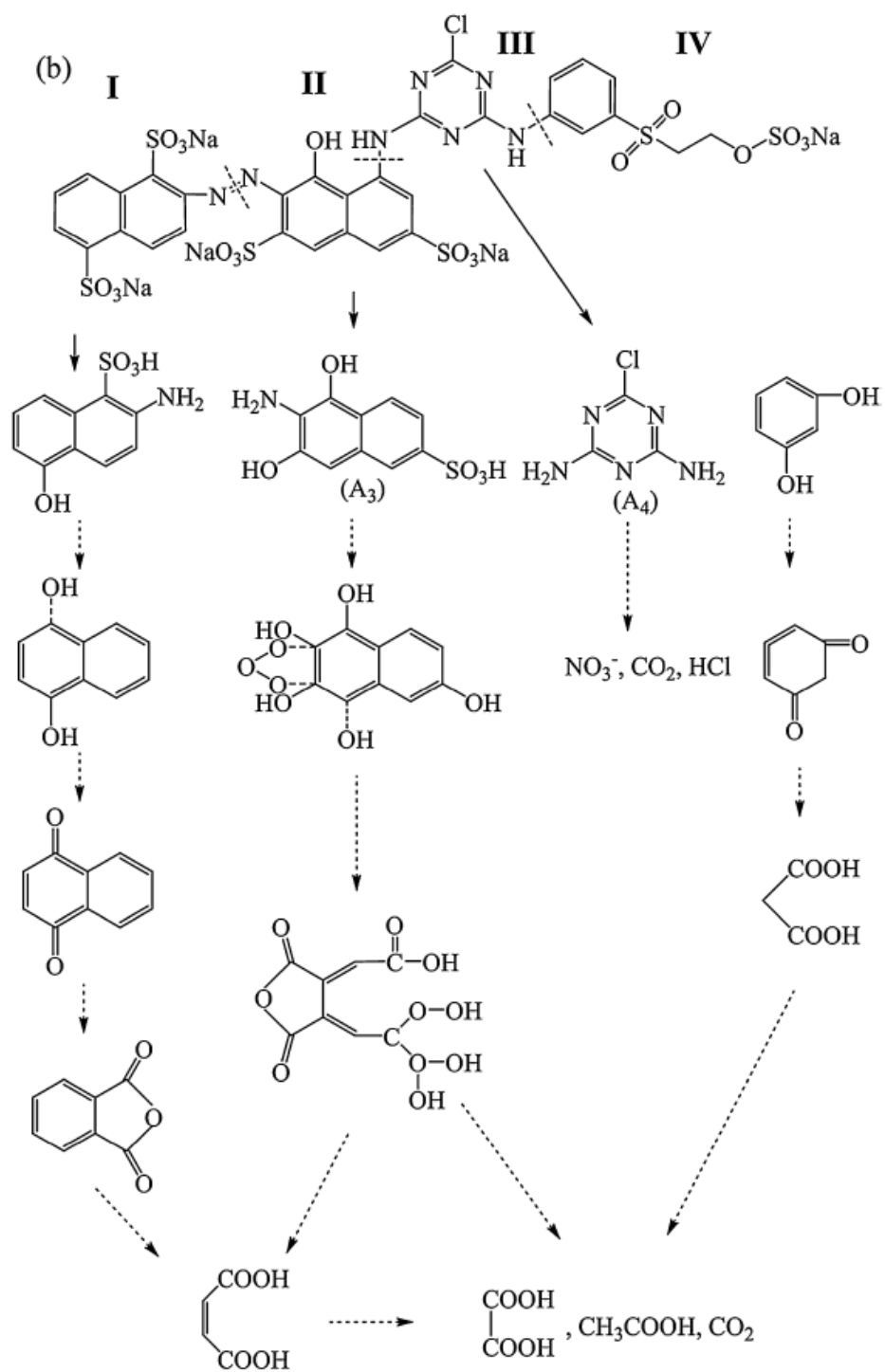
Azobarviva jsou organické sloučeniny, jejichž charakteristickým znakem je přítomnost jedné a více azoskupin ($-\text{N}=\text{N}-$), jež jsou zpravidla vázány na benzenový nebo naftalenový kruh, případně aromatický heterocyklus (např. pyrazol) či enolizovatelné alifatické skupiny (např. deriváty kyseliny acetyloctové). V přírodě se azosloučeniny vůbec nevyskytují, jsou to tedy ryze syntetické látky. Poměrně snadno je lze připravit diazotací aromatických a heteroaromatických aminů, kdy vznikají diazoniové ionty, a následnou azo-kopulační reakcí těchto iontů, která je charakterizována elektrofilní aromatickou substitucí nukleofilního substrátu. Jinými metodami se azobarviva vyrábějí velice zřídka. [39]

V celkové produkci barviv a pigmentů tvoří azobarviva nejpočetnější skupinu organických barviv disponující širokou barevnou škálou od žluté až po černou. Nad ostatními typy barviv vynikají zejména jednoduchostí výroby i aplikace, velkým množstvím variant výchozích látek pro jejich syntézu, různorodostí vlastností, vysokou světlostalostí, stálobarevností za vlhka a vysokými extinkčními koeficienty, jež mají za následek vysokou barvivost. Azobarviva jsou z tohoto důvodu ekonomicky velmi výhodná a postupně vytlačují dosud používaná antrachinonová barviva (modré odstíny), která mají hodnoty extinkčních koeficientů podstatně nižší a nejsou tudíž dostatečně efektivní. [39] Do skupiny azobarviv patří velké množství zástupců všech odstínů barev. Jejich degradace vlivem ozonu podléhá kinetice pseudoprvního řádu. Bylo zkoumáno mnoho barviv i jejich mechanismus degradace, který lze

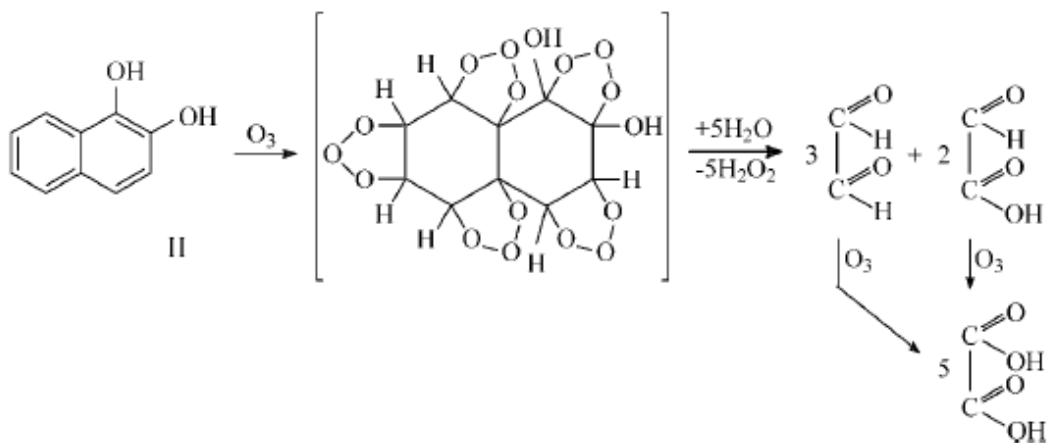
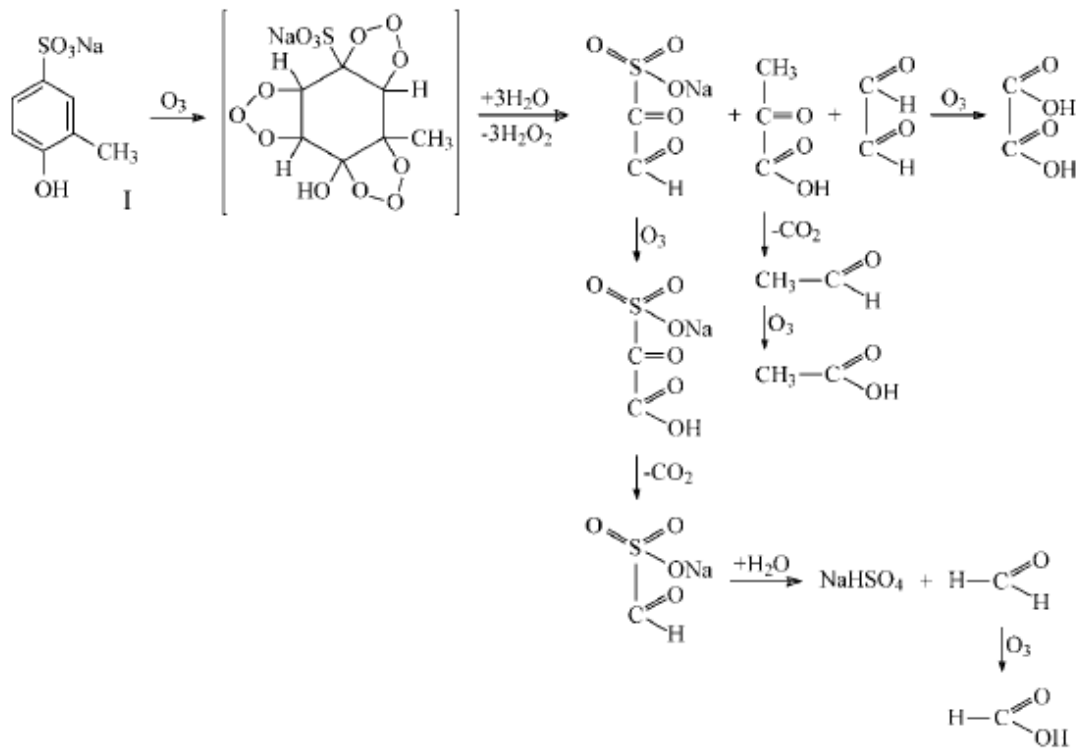
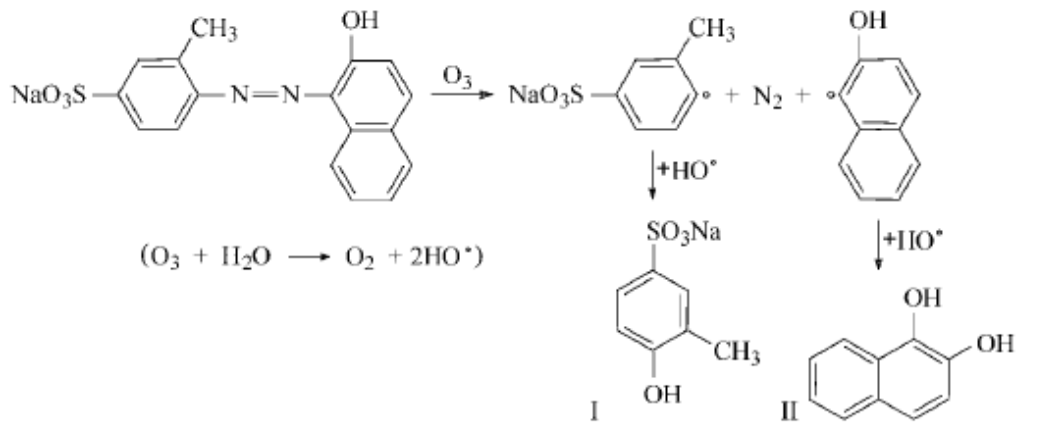
vidět u barviva Methyl Yellow (Obr. 3), Reactive Red 159 (Obr. 4) nebo Acid Orange 8 (Obr. 5).



Obr. 3 Navržený mechanismus ozonolýzy barviva Methyl Yellow[42]



Obr. 4 Navržený mechanismus ozonolýzy barviva Reactive Red 159 [43]

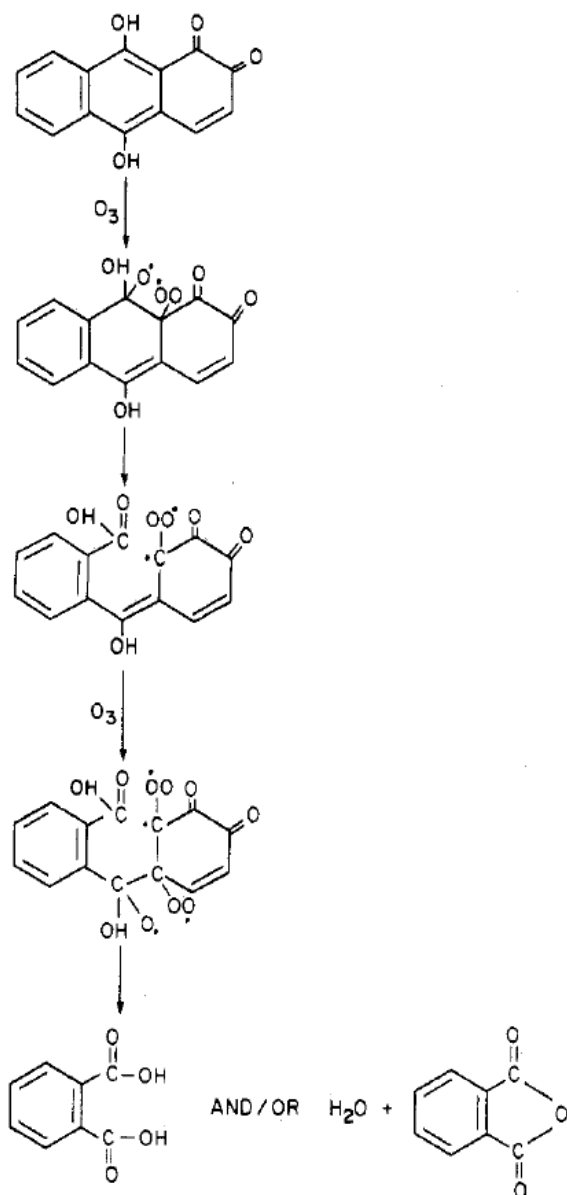


Obr. 5 Navržený mechanismus ozonolýzy barviva Acid Orange 8 [44]

3.3.3 Anthrachinonová barviva

Základem anthrachinonových barviv je anthrachinon, který obsahuje dva konjugované systémy oddělené elektronakceptorními karbonylovými skupinami. Maximum absorpce nesubstituovaného anthrachinonu leží v UV-oblasti spektra, ale absorpční křivka zasahuje do viditelné oblasti (435 nm), a proto má anthrachinon slabě žlutou barvu. Zavedením elektrondonorových substituentů do molekuly anthrachinonu se odstín barviva prohlubuje a jeho intenzita zesiluje vlivem interakce těchto substituentů s karbonylovými skupinami prostřednictvím systému dvojných vazeb. Hloubka odstínu pak závisí na poloze těchto substituentů. [39]

Pro pochopení degradace anthrachinonového barviva vlivem ozonu lze pozorovat ozonaci 9,10-dihydroxy tautomerní formy alizarinu (Obr. 6), kdy vazba uhlík–uhlík, včetně 9. a 10. uhlíku, má částečně nenasycený charakter. Vzhledem k tomu, že ozon reaguje s olefinickými vazbami mnohem rychleji než s aromatickými, očekává se snadná tvorba kyseliny ftalové. [45]

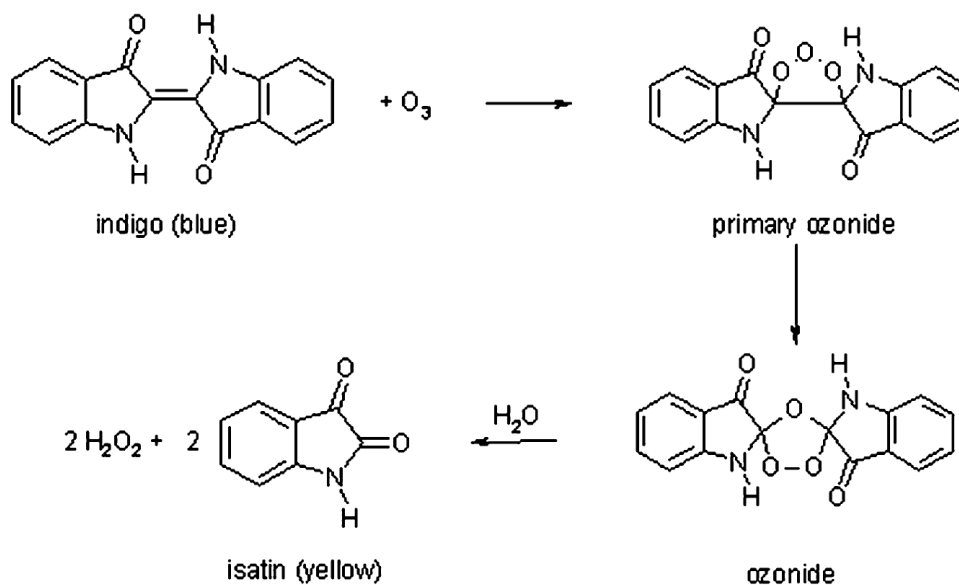


Obr. 6 Navržený mechanismus degradace 9,10-dihydroxy tautomerní formy alizarinu ozonem[45]

3.3.4 Indigoidní barviva

Tato skupina získala svůj název od historického barviva indiga, jehož chromoforový systém je charakterizován vnitřně ionizovaným konjugovaným systémem, zakončeným elektron-donorovými a elektronakceptorovými substituenty, kdy část konjugovaného systému dvojných vazeb přechází do heterocyklu (indolu). Tento chromoforový systém je charakteristický pro všechny typy indigoidních barviv. Barviva spadající do této skupiny mohou existovat ve dvou stereoizomerních formách, cis a trans, které se od sebe liší maximem absorpce. Za normálních podmínek je však stálá pouze trans forma, přičemž přechod na cis formu musí být iniciován, např. ozářením. [39]

Základem indigoidních barviv je samotné indigo, jehož reakce s ozonem vede ke štěpení centrální dvojné vazby a tvorbě isatinu (Obr. 7). [46]



Obr. 7 Rozbad Indiga vlivem ozonu [46]

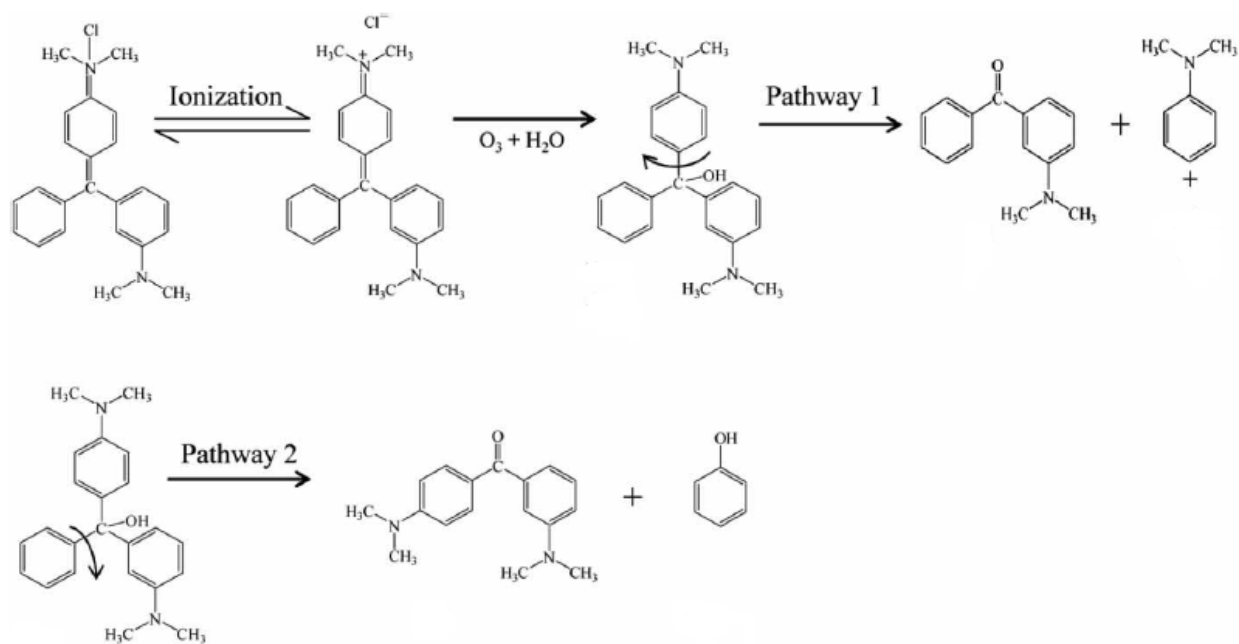
3.3.5 Trifenylmethanová barviva

Základem struktury trifenylmethanových barviv, jak název skupiny napovídá, je trifenylmethan. Chromoforový systém barviv je charakterizován přítomností elektron-donorových a elektronakceptorových substituentů v aromatických jádrech umístěných v poloze para vzhledem k centrálnímu (methanovému) atomu uhlíku. Barviva obsahující aminoskupiny mají bazický charakter, barviva s hydroxy skupinami mají slabě kyselé vlastnosti. Zavedením sulfoskupin nebo karboxylových skupin získávají charakter kyselý. [39]

Trifenylmethanová barviva jsou solemi organických kationtů a kompenzujících aniontů. V bazických barvivech jsou to anionty kyseliny chlorovodíkové, sírové, šťavelové a dalších. V kyselých barvivech jsou to anionické skupiny, jako například sulfoskupiny nebo karboxyskupiny, přímo v molekule barviva. Odstín trifenylmethanových barviv závisí na počtu elektrondonorových a elektronakceptorových substituentů, na jejich charakteru a na umístění v molekule. [39]

Reakci ozonu s trifenylmethanovými barvivy si lze názorně ukázat na reakci s brilantovou zelení. Dochází zde k ozonaci ve třech krocích. Prvním krokem je štěpení konjugované

struktury barviva, které nastává v centrálním atomu uhlíku. Následně se tvoří 4 produkty, 2 cestami, což můžeme vidět na obrázku (Obr. 8). [47]



Obr. 8 Navržený mechanismus ozonolýzy barviva Brilantová zeleň [47]

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použitá zařízení a chemikálie

4.1.1 Použitá zařízení

- * Výbojový vyvíječ ozonu
- * Materiálová tiskárna Dimatix 2831, Fuji Film
- * Tiskárna Designjet 500, Hewlett Packard
- * Spektrometr Maya 2000 PRO, Ocean Optics
- * Spektrometr RedTide USB 650, Ocean Optics
- * Spektrofotometr Eye One Extreme, X-Rite
- * Kombinovaný zdroj záření DT-MINI-2-GS, Ocean Optics
- * Analytické digitální váhy SPB 32, Scaltec
- * Sušárna Venticell, MBT Medical Technology
- * Gretag Macbeth Spectroscan
- * Ultrazvuková lázeň PS 02000A Ultrasonic
- * Exsikátor
- * PH metr Orion Star A221, Thermo Fisher Scientific
- * Natahovací pravítko dle Bakera Elcometer 3520/1, Gamin

4.1.2 Použité chemikálie

- * Jodid sodný NaI
- * Hydroxid sodný NaOH
- * Glycerol
- * Isopropanol
- * Butanol
- * Propoxyethanol
- * Kyselina citrónová
- * Hydrogensofosforečnan sodný Na_2HPO_4
- * Barvivo Oranž I (Disperzní oranž)
- * Barvivo Oranž II (Egacidová oranž)
- * Barvivo Indigokarmín
- * Práškové plnivo A
- * Kalibrační činidlo D
- * Lak D
- * Lak CH

4.1.3 Použitý software

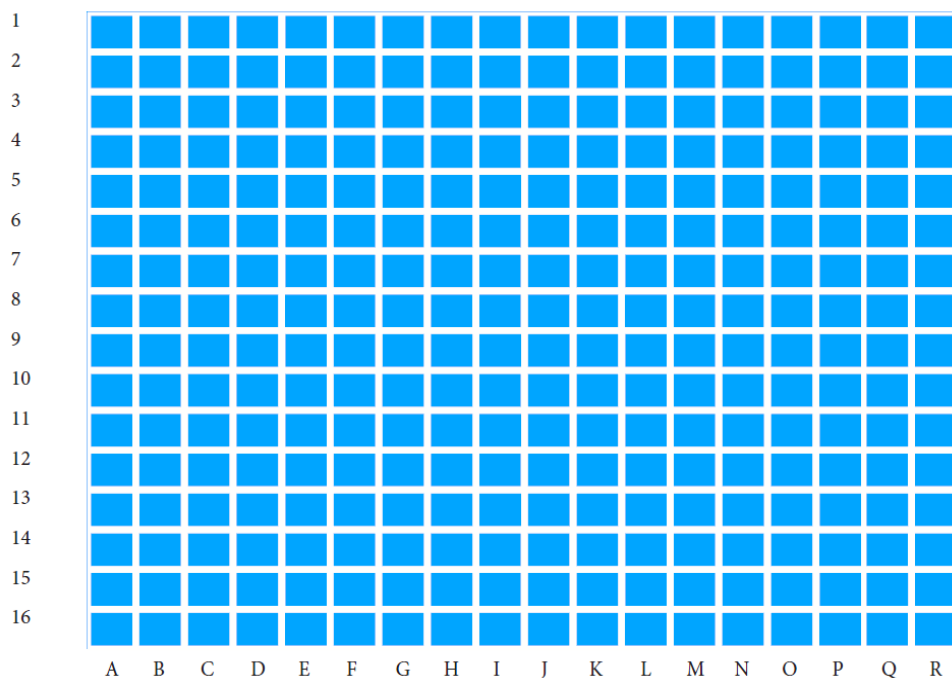
- * Microsoft Office Word
- * Microsoft Office Excel
- * Gretag Macbeth Measure Tool 5.0.5.
- * GretagMacbeth KeyWizard V2.5-Eye-One
- * Oceans OpticsSpectra Suite

4.1.4 Použité tiskové médium

- * Fotografický papír Ilford Prestige Gallerie SmoothGloss, $290 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ (výrobce: Ilford Imaging, GmbH, Švýcarsko)
- * Fotografický papír Ilford Prestige Gallerie SmoothPearl, $290 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ (výrobce: Ilford Imaging, GmbH, Švýcarsko)
- * Fotografický papír Print IT Value glossy, $210 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ (výrobce: IT Trade, a.s., Česká republika)
- * BOPET fólie Tenolan - Biaxiálně orientovaná polyethyltereftalátová fólie (výrobce: Fatra, a.s., Česká republika)

4.2 Příprava vzorků

K testování působení ozonu v různých částech reakční trubice byla natištěna škála políček azurové barvy (Obr. 9). Škála se skládala z 288 políček (16 řad; 18 sloupců) a byla natištěna na papír Ilford prestige Gallerie Smooth Gloss na velikost papíru A4. Při testování aparatury byl brán v úvahu fakt, že hustota ozonu ($2,1410 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) je větší než hustota vzduchu ($1,2959 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Tyto škály byly měřeny spektrofotometrem Gretag Macbeth Spectroscan (Obr. 10) a k měření byl použit software Gretag Macbeth Measure Tool 5.0.5.



Obr. 9 Tiskový obrazec



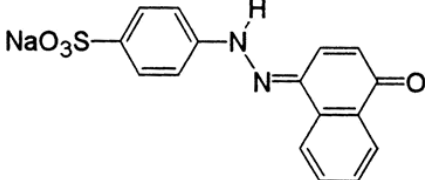
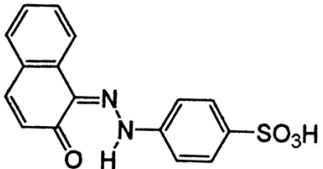
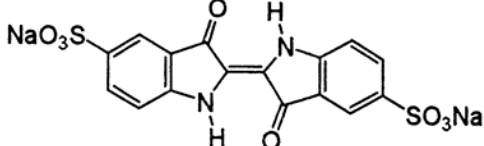
Obr. 10 *Spektrofotometr Gretag Macbet Spectroscan (vlevo) a spektrofotometr Eye One X-Rite (vpravo)*

4.2.1 *Vzorky upravené hydroxidem sodným*

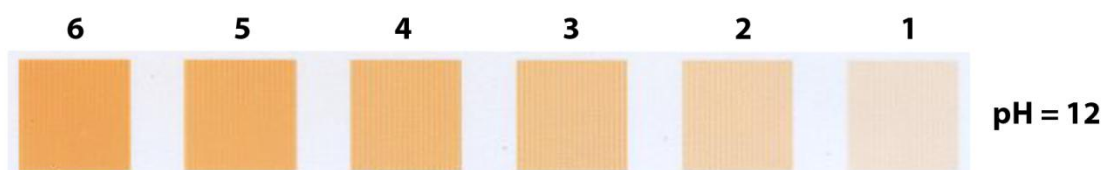
Nejdříve byly nachystány roztoky o pH 12, 13 a 14. Roztok o pH 12 byl připraven navážením 0,1 g NaOH a doplněním do 250 ml destilované vody. Obdobným způsobem vznikly i ostatní roztoky, kdy u roztoku s pH 13 byla navážka NaOH 1 g a u roztoku s pH 14 byla navážka 10 g. Poté byl v těchto roztocích máčen papír Ilford prestige Gallerie Smooth Pearl. Vždy jeden papír do jednoho roztoku, kde byl ponechán po dobu 30ti sekund, a poté byl sušen při teplotě 40 °C 30 minut.

Byly nachystány inkousty s třemi různými barvivy, Oranž I, Oranž II a Indigo karmín. První inkoust byl nachystán smícháním 0,017 g Oranže I (sodná sůl 4-[(4-hydroxy-1-naftyl)azo]-benzensulfonové kyseliny) s 5 ml glycerolu a 19,9 ml roztoku vody isopropanolu a propoxyethanolu v poměru 2:1:1. Stejným způsobem byl připraven druhý inkoust s tím rozdílem, že použité barvivo byl Oranž II (sodná sůl 4-[(1-hydroxy-1-naftyl)azo]-benzensulfonové kyseliny). Třetí inkoust byl nachystán smícháním 0,034 g barviva Indigo karmínu (sodná sůl indigo-5,5'-disulfonové kyseliny) s 5 ml glycerolu a 19,9 ml roztoku vody isopropanolu a isobutanolu v poměru 2:1:1. Všechny tyto inkousty byly ponechány po dobu 10ti minut v ultrazvukové lázni, aby došlo k dokonalému rozpuštění a promísení. Vlastnosti barviv lze vidět v tabulce (Tabulka 3).

Tabulka 3 *Vlastnosti použitých barviv*

Název	Struktura	Molekulová hmotnost	CAS
Oranž I		350,33 g·mol ⁻¹	523-44-4
Oranž II		350,33 g·mol ⁻¹	633-96-5
Indigo karmín		466,35 g·mol ⁻¹	860-22-0

Pomocí materiálové tiskárny Dimatix 2831 byly nanášeny inkousty na přijímací média. Nejdříve byly nastaveny parametry tisku, kdy tisková hlava byla nastavena do úhlu 6,8°, což vykazovalo rozlišení 846,67 dpi a rozteč kapek 30 μm. Každé barvivo pak bylo natisknuto na všechny tři papíry s upraveným pH tak, že byl vytvořen vzorek s 6ti políčky o velikosti 1×1 cm. Políčka byla natisknutá tak, že z nich byla vytvořena škála s různým počtem vrstev od 1 do 6. Reálný vzorek Oranže I je obrázku (Obr. 11), kde čísla 1 až 6 znázorňují počet vrstev.



Obr. 11 Reálný vzorek Oranže I

4.2.2 Vzorky upravené McIlvainovým pufrům

U těchto vzorků se postupovalo stejným způsobem jako v předchozí kapitole (4.2.1), s tím rozdílem, že přijímací médium bylo jinak upraveno.

Nejdříve byly nachystány roztoky pufrů o požadovaném pH (3–8) smícháním 0,66M roztoku hydrogenfosforečnanu sodného a 0,33M roztoku kyseliny citrónové. Na přípravu zásobního 0,66M roztoku hydrogenfosforečnanu sodného bylo naváženo 55,62 g dihydrátu hydrogenfosforečnanu sodného, který byl doplněn destilovanou vodou do objemu 1,25 litru. Na přípravu zásobního 0,33M roztoku kyseliny citrónové bylo naváženo 21,01 g bezvodé kyseliny citrónové, která byla doplněna destilovanou vodou do objemu 1 litru. Roztoky o požadovaném pH byly smíchány podle tabulky (Tabulka 4).

Tabulka 4 *Míchání roztoků pufrů*

Požadované pH	0,66M Na ₂ HPO ₄ [ml]	0,33M C ₆ H ₈ O ₇ [ml]
3	61,65	238,35
4	115,65	184,35
5	154,5	145,5
6	189,45	110,55
7	247,05	52,95
8	291,75	8,25

V každém z těchto pufrů bylo máčeno 6 papírů Print IT Value Glossy po dobu 30ti sekund. Poté byly máčené papíry sušeny při teplotě 40 °C po dobu 30ti minut.

Na závěr bylo stanoveno pH vodného výluhu papírů máčených v pufrech. Stanovení pH teplého vodného výluhu bylo provedeno standardní metodou. Tuto metodu lze uplatnit při stanovení pH vodného výluhu papíru, lepenky a buničiny.

Vzorky přijímacího materiálu byly nastříhány na čtverečky o velikosti 10×10 mm. Během celé přípravy bylo za potřeby manipulovat se vzorky v čistých rukavicích a na čisté a suché podložce. Do baňky bylo převedeno (10±0,1)°g nastříhaného přijímacího média, které bylo přelito 200 ml převařené destilované vody, překryto hodinovým sklíčkem a udržováno při teplotě (98±2) °C po dobu jedné hodiny. Během této doby byl obsah přibližně 4 krát promíchán krouživým pohybem baňky. Po uplynutí doby se roztok ochladil na (20±1) °C. [48]

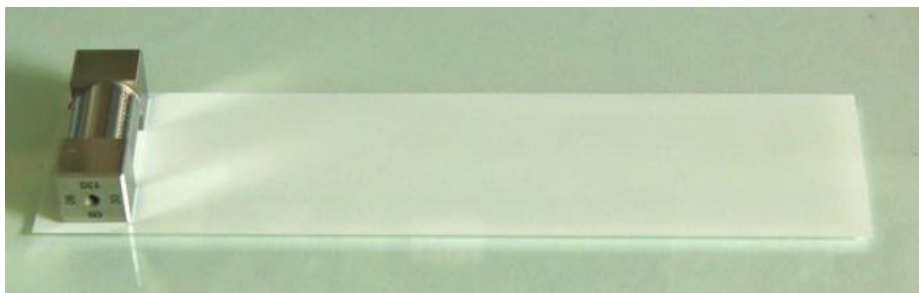
Poté bylo pH výluhu změřeno pH metrem Orion Star.

Postup přípravy inkoustů i tisk byl stejný jako v předchozí kapitole.

4.2.3 Vzorky nanášené na BOPET fólii

U této kompozice byly 3 různé inkousty nanášeny na BOPET fólii (biaxiálně orientovanou polyethylentereftalátovou fólii) pomocí natahovacího pravítka dle Bakera (Obr. 12). Nanášeny byly vrstvy o tloušťce mokré vrstvy 30 a 60 μm.

První inkoust byl složen z 0,01 g barviva Oranž I rozpuštěného v 5 ml ethanolu a 5 ml kalibračního činidla D, dále byl pro vhodnost inkoustu doplněn o 22,5 ml práškového plniva A a 6 ml laku CH. Druhý inkoust byl připraven stejně jako první, jen zde bylo použito jiné barvivo a to Oranž II. Třetí inkoust byl složen z 0,1 g barviva Indigo karmínu, který byl rozpuštěn v 10,5 ml destilované vody a doplněn o 2 ml kalibračního činidla D, 4,5 ml práškového plniva A a 4,5 ml laku D. Kompozice byla zvolená tak, aby ji bylo možné použít pro sítotisk.

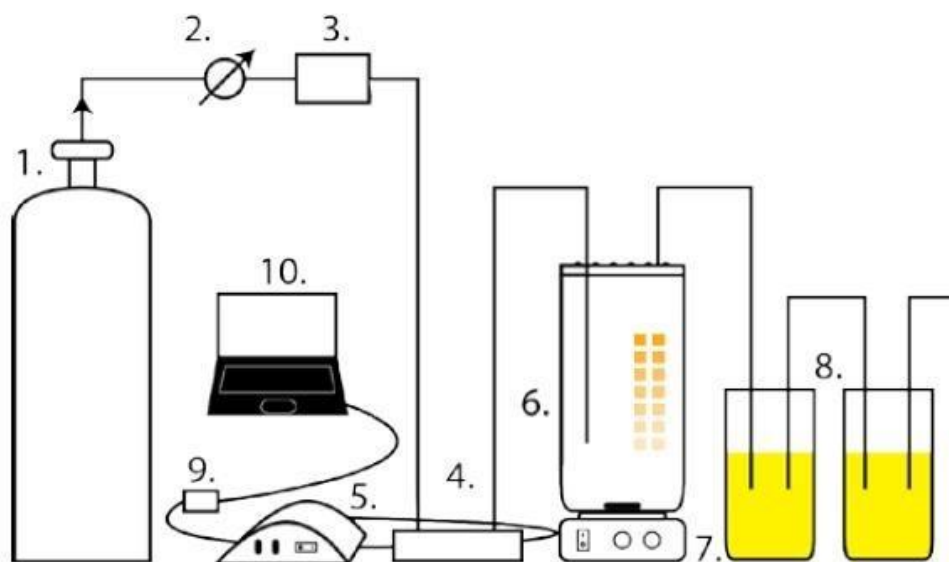


Obr. 12 *Způsob natahování inkoustu pomocí natahovacího pravítka dle Bakera*

4.3 Expozice vzorků ozonem

4.3.1 Aparatura

Nejprve byla sestavena aparatura pro expozici ozonem (Obr. 13). Aparatura se skládala z tlakové lahve se stlačeným vzduchem, ze které byl vzduch veden přes průtokoměr do výbojového prostoru (ozonizátoru). Dále pak přes křemennou kyvetu (10 cm) do reakční komory a poté do dvou po sobě následujících Drechslerových promývacích nádob se 150 ml 0,2M NaI. Větší počet promývacích lahví byl zvolen z toho důvodu, aby byla zajištěna spotřeba ozonu bez úniku do ovzduší. Na kyvetu byla kolimátorem napojena optická vlákna - jedno vedené z deuteriového zdroje a druhé vedené do spektrometru Maya napojeného na počítač za použití softwaru Ocean Optics Spectra Suite.



Obr. 13 Schéma aparatury pro expozici ozonem. 1) láhev se stlačeným vzduchem, 2) průtokoměr, 3) ozonizátor, 4) skleněná kyveta, 5) deuteriový zdroj, 6) reakční nádoba, 7) elektromagnetická míchačka, 8) Drechslerovy promývací nádoby, 9) Spektrometr Maya, 10) počítač

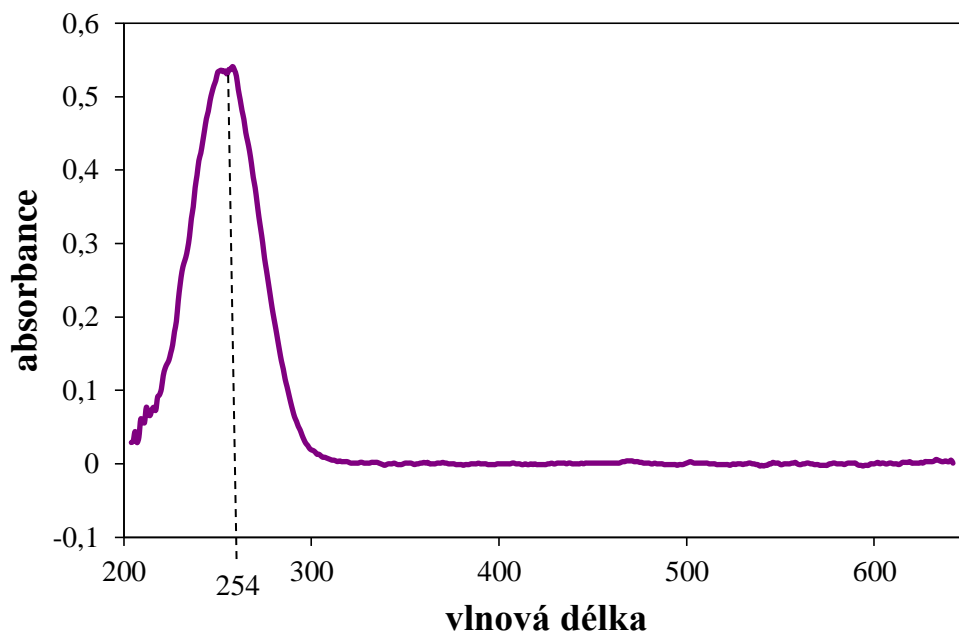
Reakční komora byla tvořena z odměrného válce o objemu 1600 cm^3 a utěsněna pomocí šesti šroubů. Ozon byl do komory přiváděn shora, pomocí tenké dlouhé skleněné trubičky procházející silikonovým těsněním (přibližně 1 cm ode dna nádoby). Na dně komory bylo umístěno magnetické míchadlo a celá reakční komora byla umístěna na magnetickou míchačku. Rychlost průtoku ozonu byla zvolena tak, aby nedocházelo ke kumulaci ozonu na dně reakční komory.



Obr. 14 Reakční komora

4.4 Stanovení ozonu

Koncentrace ozonu se stanovovala metodou absorpční spektrometrie. Do křemenné kyvety dlouhé 10 cm byl vháněn plyn obsahující ozon. Současně bylo do kyvety vysíláno záření kombinovaným zdrojem, které bylo detekováno po projití kyvetou pomocí spektrometru a počítače se softwarem Spectra Suite. Tento software měřil hodnotu absorbance prošlého plynu a za použití Lambert-Beerova zákona (8) byla vypočtená koncentrace ozonu. Ozon má absorpční maximum při vlnové délce 254 nm (Obr. 15) a hodnota molárního absorpčního koeficientu pro tuto vlnovou délku je $3000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.



Obr. 15 Absorpční spektrum ozónu

4.5 Měření vzorků

U každého vzorku bylo před expozicí ozonem měřeno odrazové spektrum pomocí spektrofotometru X-Rite Eye One Xtreme za použití softwaru Gretag Macbeth Key WizardV2.5-Eye-One a programu Microsoft Excel. Poté byl vzorek vložen do reakční komory, která byla následně důkladně uzavřena, a byl dovnitř vpuštěn plyn obsahující ozon, který se spotřebovával na konci aparatury ve 2 po sobě jdoucích promývacích nádobách s 0,2M roztokem NaI. Délka jedné expozice byla různá (10–15 minut), různila se dle použitých vzorků. Po uplynutí stanovené doby byl vyvíječ ozonu vypnut. Celou aparaturou pak byl proháněn pouze čistý vzduch po dobu 10ti minut, aby se zamezilo nechtěnému úniku ozonu do okolí. Po dostatečném promytí aparatury vzduchem byly vzorky vytaženy a vloženy do exsikátoru, kde byl ozon pod tlakem vodní vývěvy desorbován. Po jedné expozici byly vzorky opět přeměřeny a znovu vystaveny ozonu. Tímto způsobem se pokračovalo až do dostatečného vyblednutí vzorku.

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1 Vyhodnocení vzorků

5.1.1 Výpočet dávky ozonu

Během expozice vzorků ozonem byl nastaven ozonizátor tak, aby množství ozonu bylo takové, aby se při spektrometrickém měření absorbance rovnala 0,1, nebo 0,05. Pomocí Lambert Beerova zákona (8) pak byla vypočítána koncentrace ozonu (16).

$$c = \frac{A}{\varepsilon \cdot l}$$
$$c = \frac{0,1}{3000 \cdot 10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (16)$$
$$c = 3,333 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Poté bylo z koncentrace vypočítáno látkové množství (17), při úvaze $V = 1 \text{ dm}^3$:

$$n = c \cdot V$$
$$n = 3,333 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \text{ mol} \quad (17)$$
$$n = 3,333 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Koncentrace ozonu v jednotkách ppm byla vypočítána z látkového množství. Při této úvaze se vycházelo ze stavové rovnice pro ideální plyn (18), kdy chování ozónu bylo považováno za chování ideálního plynu.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (18)$$

Hodnoty stavové rovnice jsou $p = 101325 \text{ Pa}$, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T = 298,15 \text{ K}$.

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$$
$$V = \frac{3,333 \cdot 10^{-6} \cdot 8,314 \cdot 298,15}{101325} \text{ m}^3 \quad (19)$$
$$V = 8,15 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$$

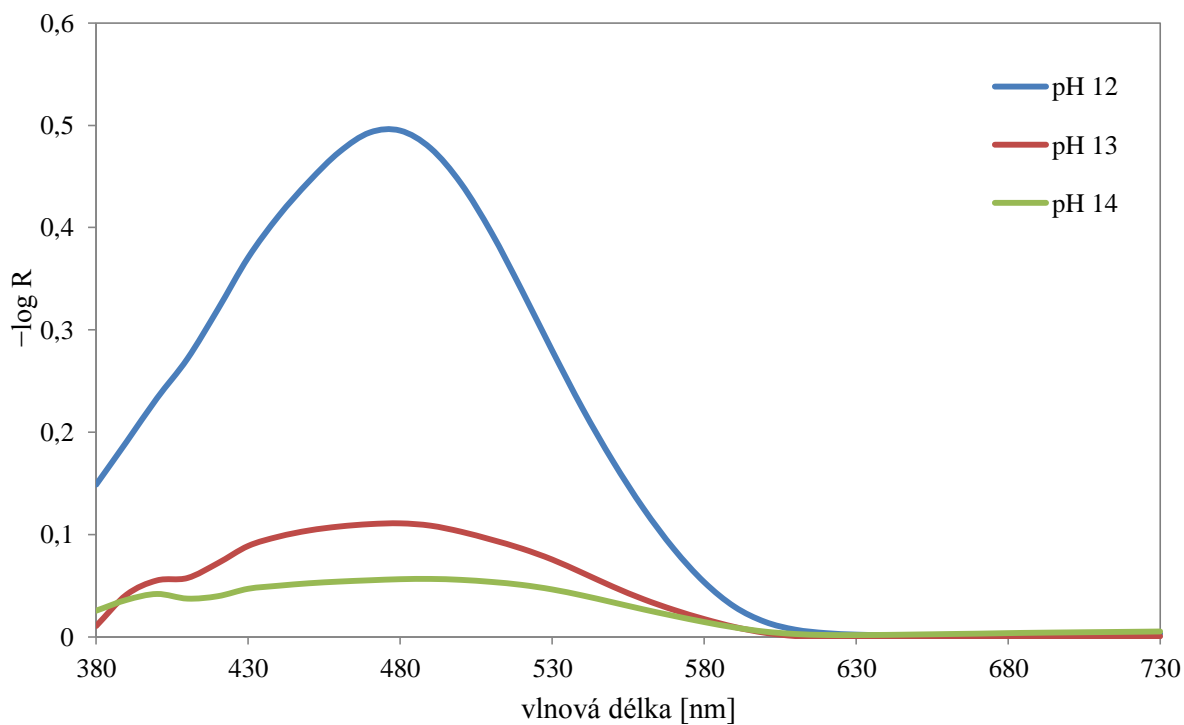
Byla vyjádřena koncentrace ozonu pro absorbanci 0,1 na hodnotu 81,5 ppm a pro absorbanci 0,05 na poloviční, tedy 40,75 ppm.

5.1.2 Vyhodnocení vzorků upravovaných hydroxidem sodným

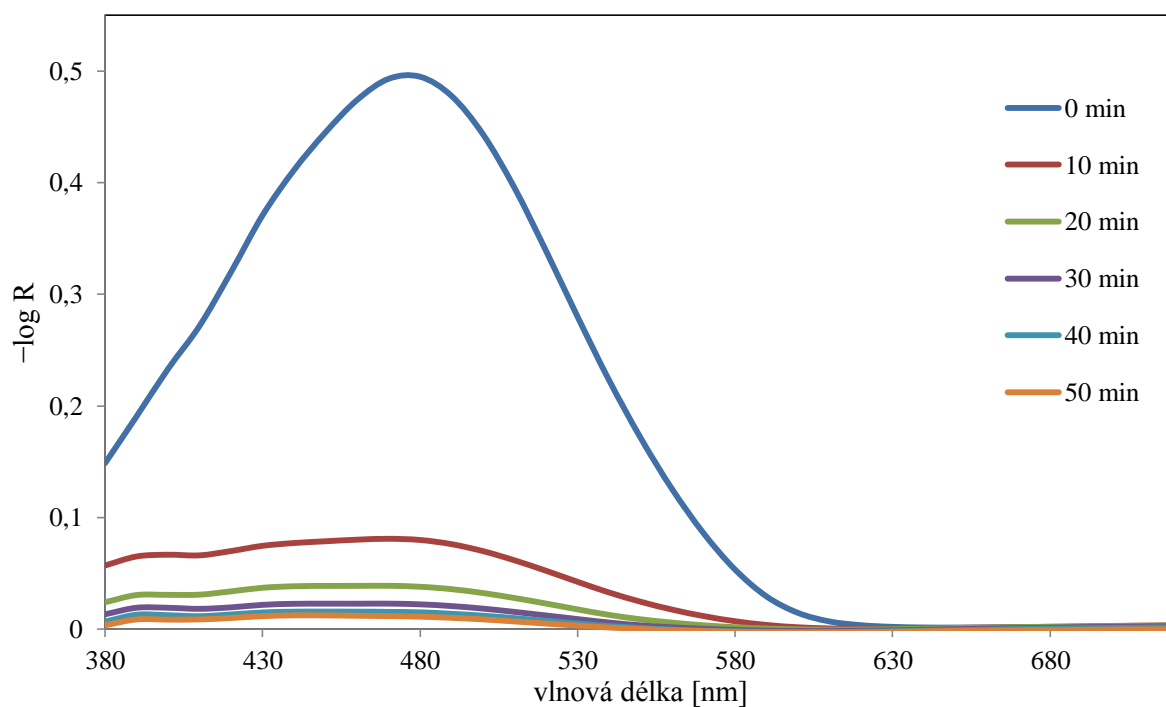
U vzorků Oranže I a Indigo karmínu došlo k velmi rychlé degradaci již při tisku. To bylo způsobeno zejména interakcí inkoustu s přijímacím médiem, kdy byla zvolena zřejmě nevhodná kompozice inkoustu. Proto tyto vzorky nebyly proměřeny a nemohla být tak stanovena kinetika jejich degradace.

U vzorků s barvivem Oranž II byla proměřena degradace vlivem ozonu. V grafu (Obr. 17) lze vidět, že vlivem pH se posouvá absorpční maximum k vyšším hodnotám vlnové délky. Vzorky Oranže II byly vystaveny expozici ozonu o koncentraci 81.5 ppm. Průběh degradace

tohoto barviva je vidět v grafu (Obr. 19). Barvivo degradovala velmi rychle z důvodu velké koncentrace ozonu.

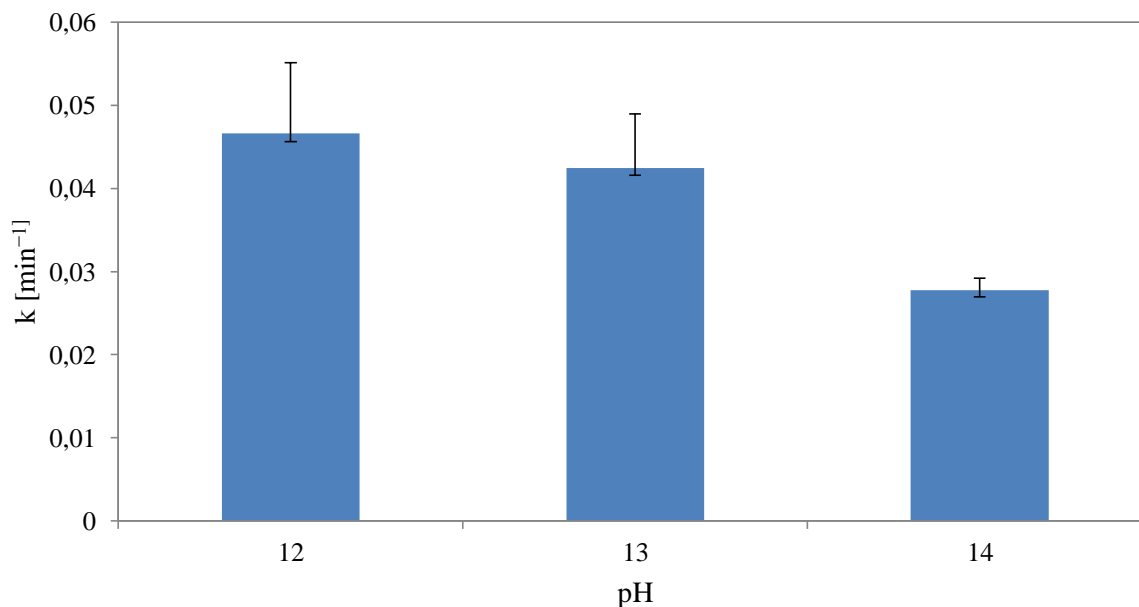


Obr. 17 Posun maxima vlnové délky barviva Oranž II v závislosti na pH (6 vrstev)



Obr. 18 Degradace barviva Oranž II (6 vrstev, pH 12)

Z průběhu degradace barviva bylo možné stanovit reakční kinetiku. Jedná se o kinetiku 1. řádu. Rychlostní konstanty 1. řádu degradace barviva Oranž II pro vzorek se 6ti vrstvami jsou pro ukázkou vyneseny v grafu (Obr. 19). Rychlostní konstanty ostatních vzorků (s jiným počtem vrstev) jsou vyneseny do tabulky (Tabulka 5). Rychlostní konstanta je směrnici přímky a chyba je chybou směrnice ze vzorce LINREGRESE v programu Excel.



Obr. 19 Graf závislosti hodnoty rychlostní konstanty 1. řádu na pH (Oranž II, 6 vrstev)

Tabulka 5 Rychlostní konstanty 1. řádu degradace barviva Oranž II pro ostatní vrstvy

Počet vrstev	pH 12		pH 13		pH 14	
	$k [min^{-1}]$	chyba	$k [min^{-1}]$	chyba	$k [min^{-1}]$	chyba
1	0,04661	0,00853	0,04247	0,00650	0,02774	0,00149
2	0,04740	0,00871	0,03921	0,00655	0,02931	0,00229
3	0,04391	0,00769	0,04252	0,00663	0,02650	0,00269
4	0,04442	0,00810	0,04063	0,00592	0,02365	0,00245
5	0,04416	0,00494	0,03621	0,00499	0,02246	0,00235
6	0,03496	0,00185	0,02079	0,00172	0,01364	0,00122

5.1.3 Vyhodnocení vzorků upravovaných McIlvainovým pufrům

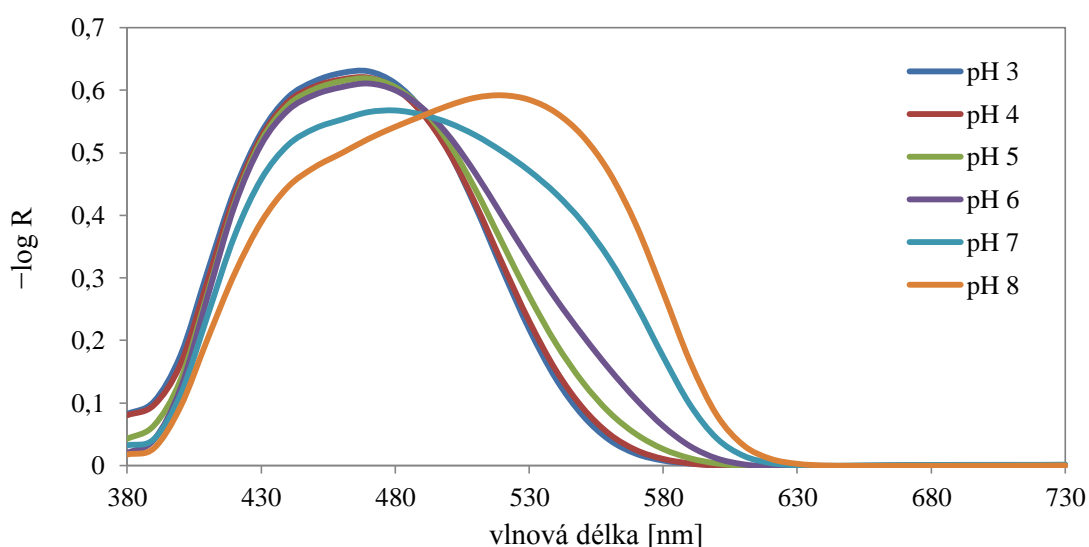
U vzorků upravovaných McIlvainovým pufrům bylo nejdříve stanoveno pH teplého vodního výluhu. Toto stanovení je jednou ze standardních metod pro měření pH papíru. Výsledky můžete vidět v tabulce (Tabulka 6), kdy papír byl máčen v roztocích pufru o pH 3-8, avšak pH vodného výluhu se pohybuje blízko hodnoty pH 7. To je zapříčiněno velkým zředěním při tvorbě výluhu. Dále zde mohlo dojít k vyluhování i dalších složek, které fotopapír mohl obsahovat.

Tabulka 6 pH vodného výluhu pufrovaného přijímacího média

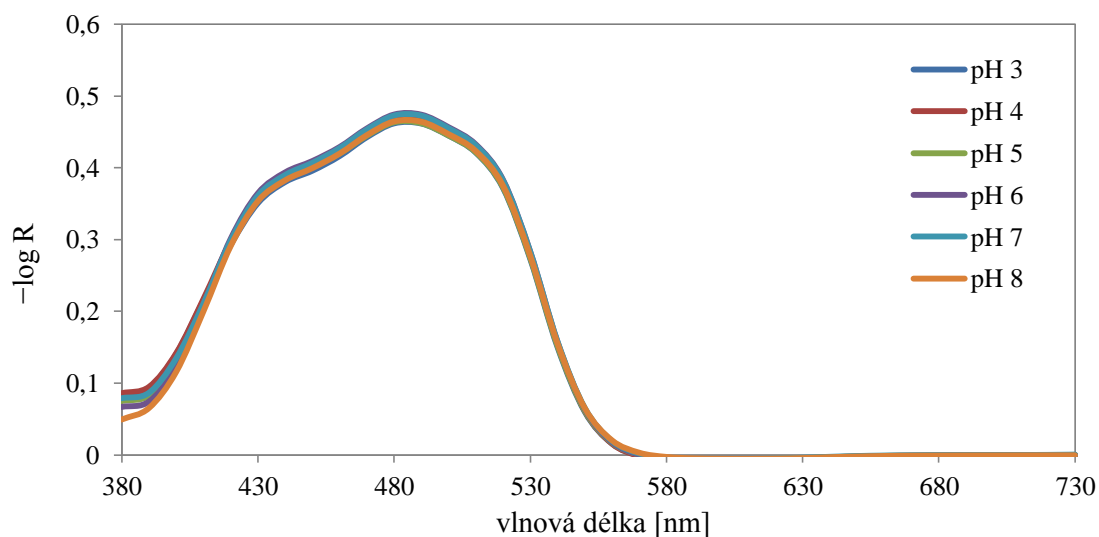
pH pufru	3	4	5	6	7	8
pH výluhu	6,98	7,56	8,29	8,55	8,78	8,86

U vzorků s Indigo karmínem došlo opět k velmi rychlé degradaci, také již při tisku. Je tedy zřejmé, že kompozice inkoustu není vhodná pro Indigo karmín, jelikož dochází k degradaci již v roztoku. Proto tyto vzorky nebylo možné proměřit a nemohla být tedy stanovena kinetika jejich degradace.

U vzorků Orange I a Orange II byl zkoumán vliv pH před ozonací. Z následujících grafů (Obr. 20, Obr. 21) lze usoudit, že kyselé pH má vliv na posun absorpčního maxima pouze u barviva Oranž I

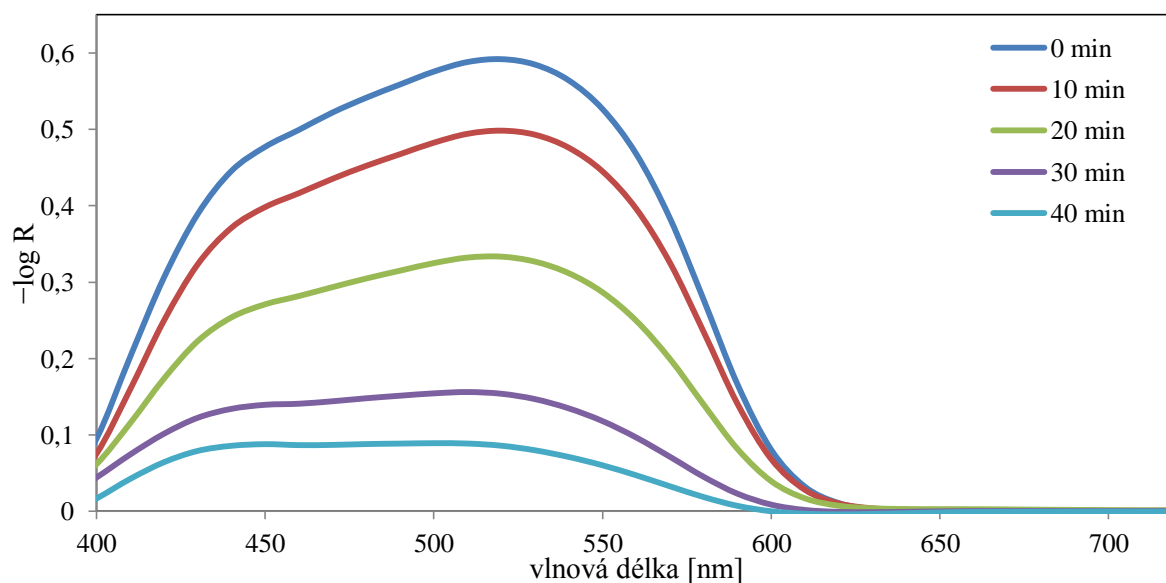


Obr. 20 Posun maxima vlnové délky barviva Oranž I v závislosti na pH (6 vrstev)



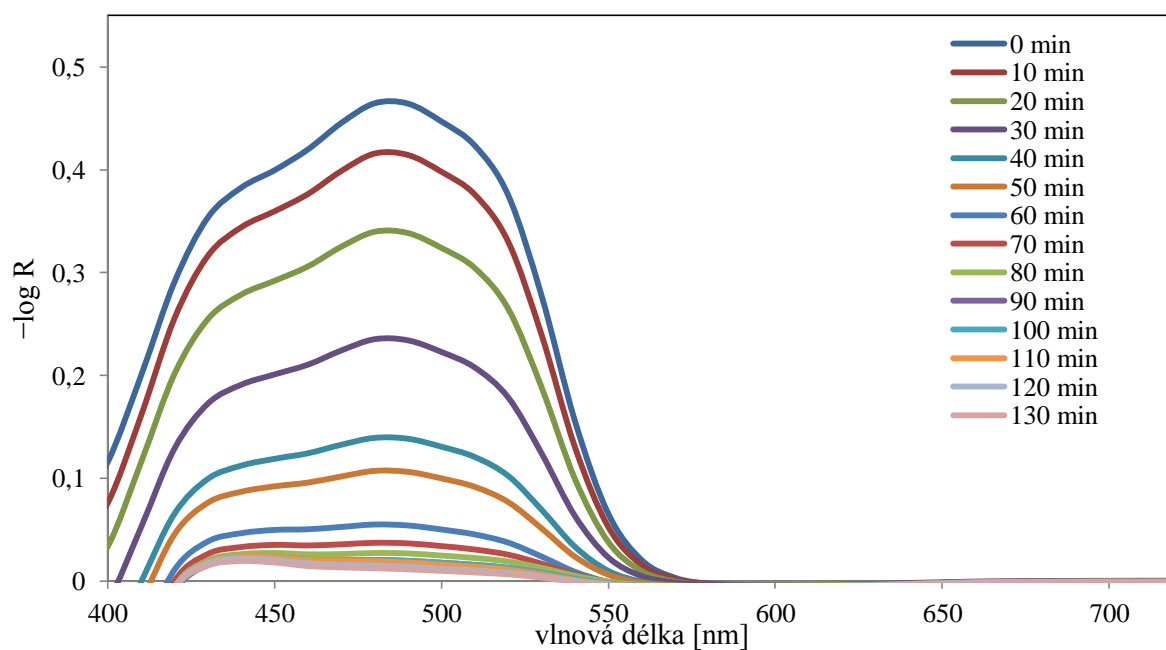
Obr. 21 Posun maxima vlnové délky barviva Oranž II v závislosti na pH (6 vrstev)

Vzorky Oranže I a Oranže II byly vystaveny expozici ozonu o koncentraci 40.75 ppm. Díky snížené koncentraci ozonu barvivo degradovalo pozvolna a bylo tedy možné lépe zhodnotit kinetiku degradace. Průběh degradace barviva Oranž I při pH 8 je vidět na následujícím grafu (Obr. 22), kde došlo k odbarvení po 40ti minutách, což odpovídá dávce přibližně 27,2 ppm·h.



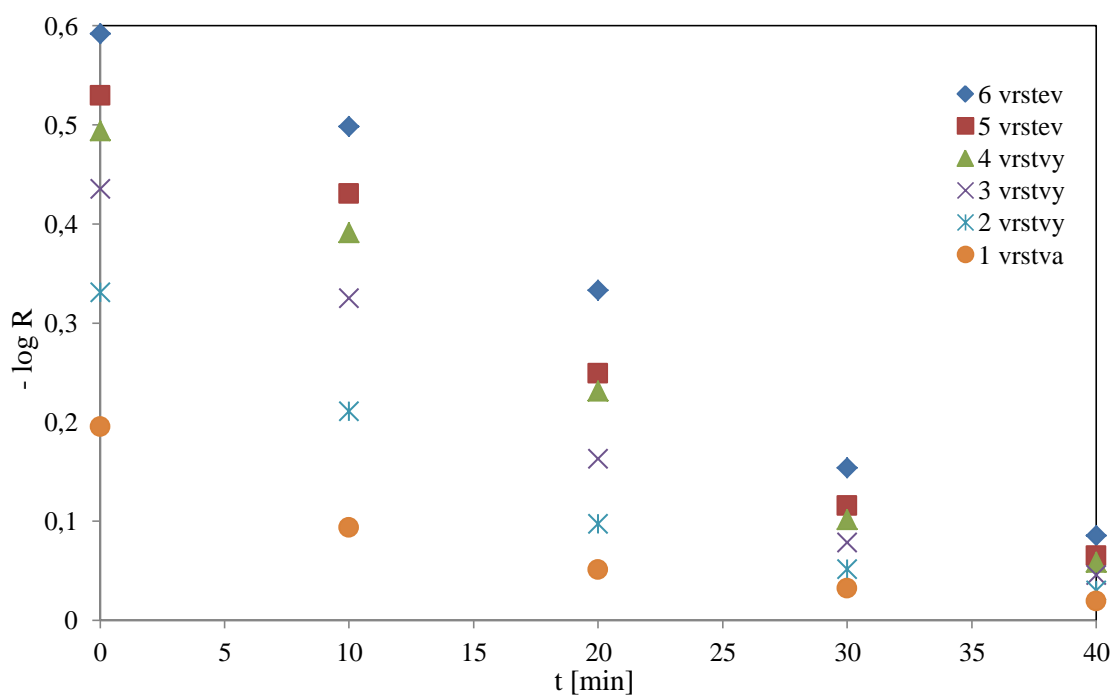
Obr. 22 Degradace barviva Oranž I (6 vrstev, pH 8)

Průběh degradace barviva Oranž II při pH 8 je vidět na následujícím grafu (Obr. 23), kde došlo k odbarvení až po 130ti minutách, což odpovídá dávce přibližně 88,3 ppm·h. Z toho lze usoudit, že vzorky Oranže II v dané kompozici jsou stabilnější vůči ozonu než vzorky Oranže I.

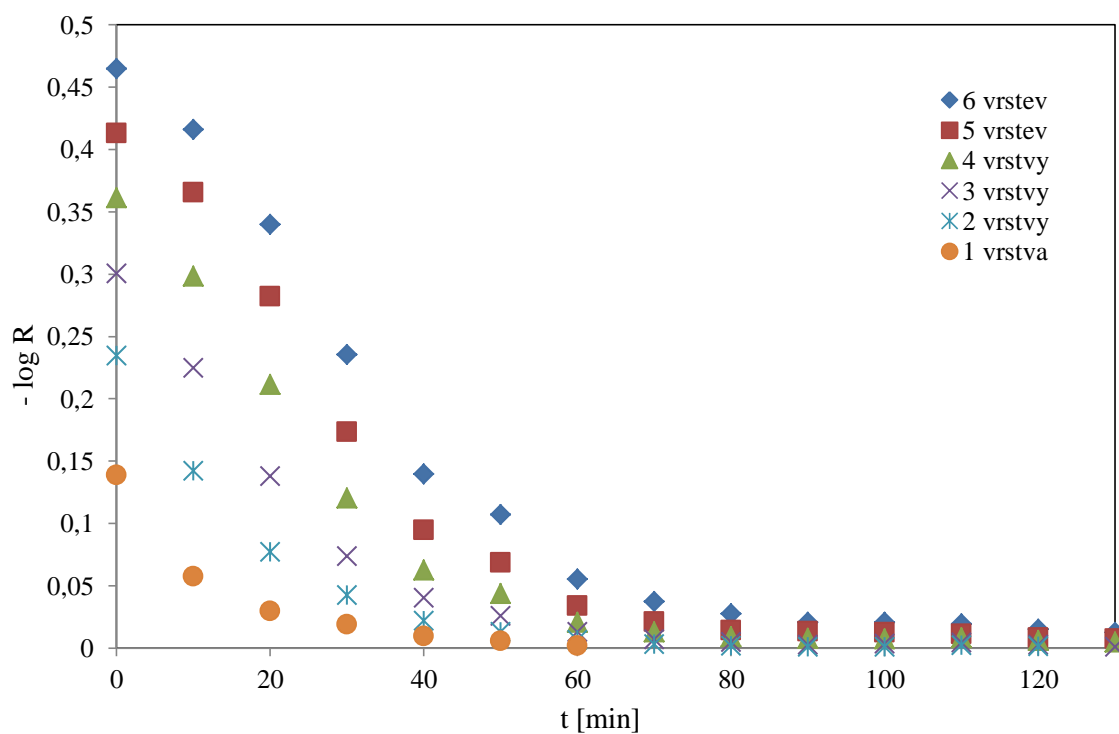


Obr. 23 Degradace barviva Oranž II (6 vrstev, pH 8)

Zkoumána byla také změna optické hustoty obou barviv v závislosti na čase a na počtu nanesených vrstev. Grafické znázornění můžeme vidět na následujících grafech (Obr. 24, Obr. 25)

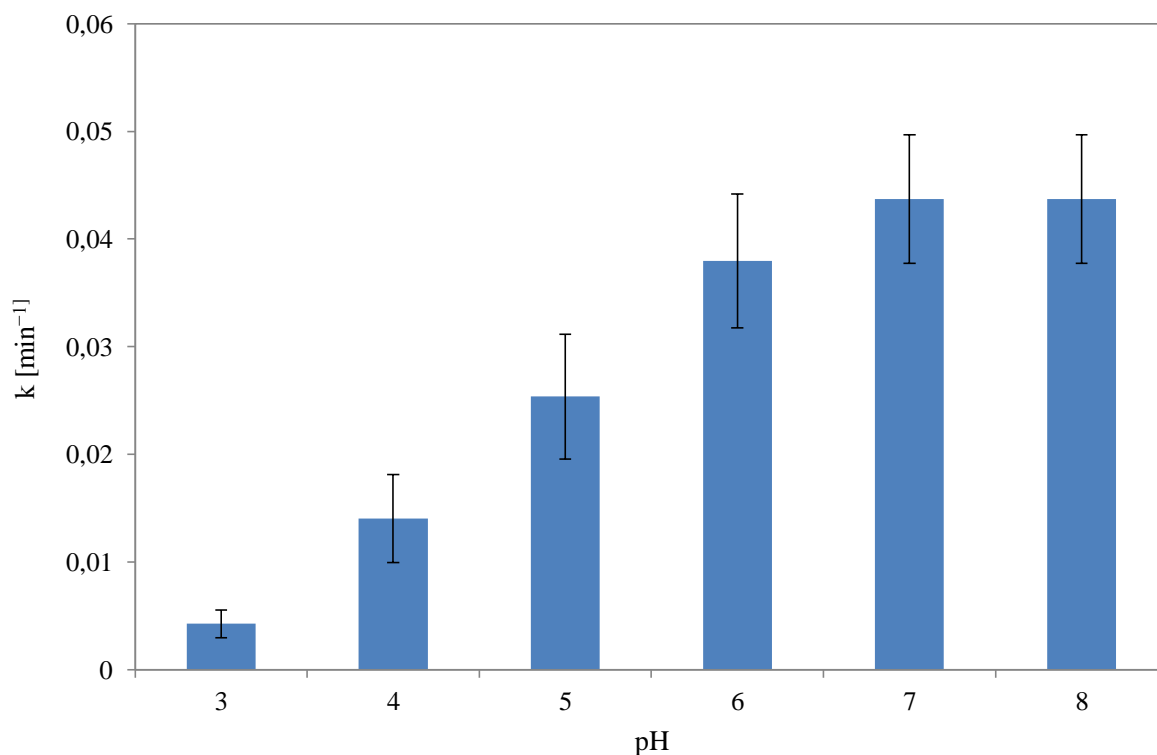


Obr. 24 Změna optické hustoty barviva Oranž I (520nm, pH 8)



Obr. 25 Změna optické hustoty barviva Oranž II (480nm, pH 8)

Z průběhu degradace barviv bylo možné stanovit reakční kinetiku. Jedná se o kinetiku 1. řádu. Rychlostní konstanty 1. řádu degradace barviva Oranž I pro vzorek se 6ti vrstvami jsou pro ukázkou vyneseny v grafu (Obr. 26), pro Oranž II v grafu (Obr. 27). Rychlostní konstanty ostatních vzorků (s jiným počtem vrstev) jsou vyneseny pro Oranž I do tabulky (Tabulka 7) a pro Oranž II do tabulky (Tabulka 8). Rychlostní konstanta je směrnici přímky a chyba je chybou směrnice ze vzorce LINREGRESE v programu Excel.

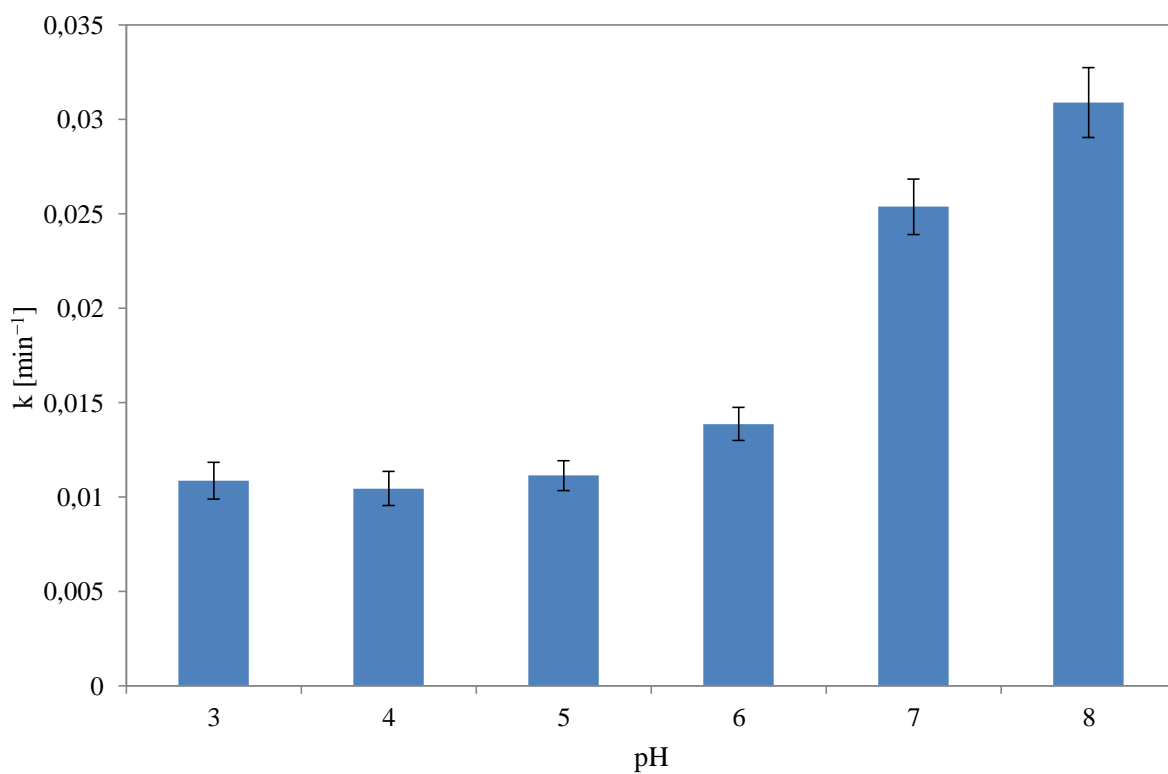


Obr. 26 Graf závislosti hodnoty rychlostní konstanty 1. řádu na pH (Oranž I, 6 vrstev)

Tabulka 7 Rychlostní konstanty 1. řádu degradace barviva Oranž I pro ostatní vrstvy

Počet vrstev	pH 3		pH 4		pH 5	
	$k [\text{min}^{-1}]$	chyba	$k [\text{min}^{-1}]$	chyba	$k [\text{min}^{-1}]$	chyba
1	0,00427	0,00130	0,01403	0,00408	0,02537	0,00580
2	0,00615	0,00199	0,01893	0,00543	0,02874	0,00699
3	0,00767	0,00248	0,01780	0,00541	0,02989	0,00805
4	0,00767	0,00244	0,02233	0,00658	0,03011	0,00737
5	0,01029	0,00342	0,02259	0,00680	0,02828	0,00753
6	0,01073	0,00353	0,01898	0,00588	0,03017	0,00680

	pH 6		pH 7		pH 8	
Počet vrstev	$k [\text{min}^{-1}]$	chyba	$k [\text{min}^{-1}]$	chyba	$k [\text{min}^{-1}]$	chyba
1	0,03797	0,00623	0,04371	0,00595	0,04371	0,00595
2	0,04119	0,00696	0,04424	0,00569	0,04424	0,00569
3	0,04148	0,00738	0,04825	0,00590	0,04825	0,00590
4	0,04069	0,00721	0,05042	0,00536	0,05042	0,00536
5	0,04465	0,00582	0,05032	0,00396	0,05032	0,00396
6	0,04128	0,00354	0,04371	0,00595	0,04371	0,00595



Obr. 27 Graf závislosti hodnoty rychlostní konstanty 1. řádu na pH (Oranž II, 6 vrstev)

Tabulka 8 Rychlostní konstanty 1. řádu degradace barviva Oranž II pro ostatní vrstvy

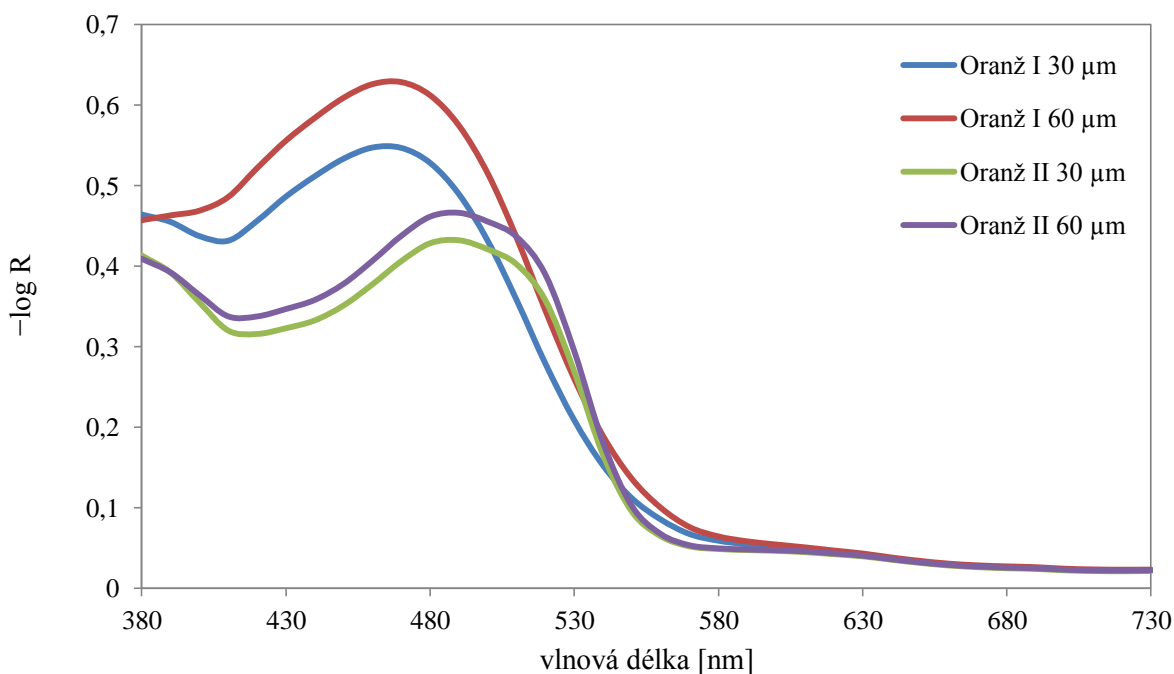
Počet vrstev	pH 3		pH 4		pH 5	
	$k [min^{-1}]$	chyba	$k [min^{-1}]$	chyba	$k [min^{-1}]$	chyba
1	0,01086	0,00098	0,01045	0,00091	0,01114	0,00079
2	0,01261	0,00116	0,01278	0,00112	0,01336	0,00098
3	0,01380	0,00121	0,01419	0,00126	0,01516	0,00108
4	0,01463	0,00131	0,01544	0,00128	0,01621	0,00115
5	0,01630	0,00141	0,01748	0,00142	0,01848	0,00118
6	0,01591	0,00136	0,01809	0,00147	0,01812	0,00111

Počet vrstev	pH 6		pH 7		pH 8	
	$k [min^{-1}]$	chyba	$k [min^{-1}]$	chyba	$k [min^{-1}]$	chyba
1	0,01386	0,00088	0,02538	0,00147	0,03090	0,00185
2	0,01609	0,00109	0,03122	0,00180	0,03469	0,00228
3	0,01922	0,00127	0,03642	0,00201	0,03596	0,00284
4	0,02163	0,00150	0,04029	0,00201	0,04368	0,04368
5	0,02453	0,00166	0,04562	0,00257	0,05100	0,00488
6	0,02646	0,00217	0,05323	0,00407	0,06679	0,00329

5.1.4 Vyhodnocení vzorků natištěných na BOPET fólii

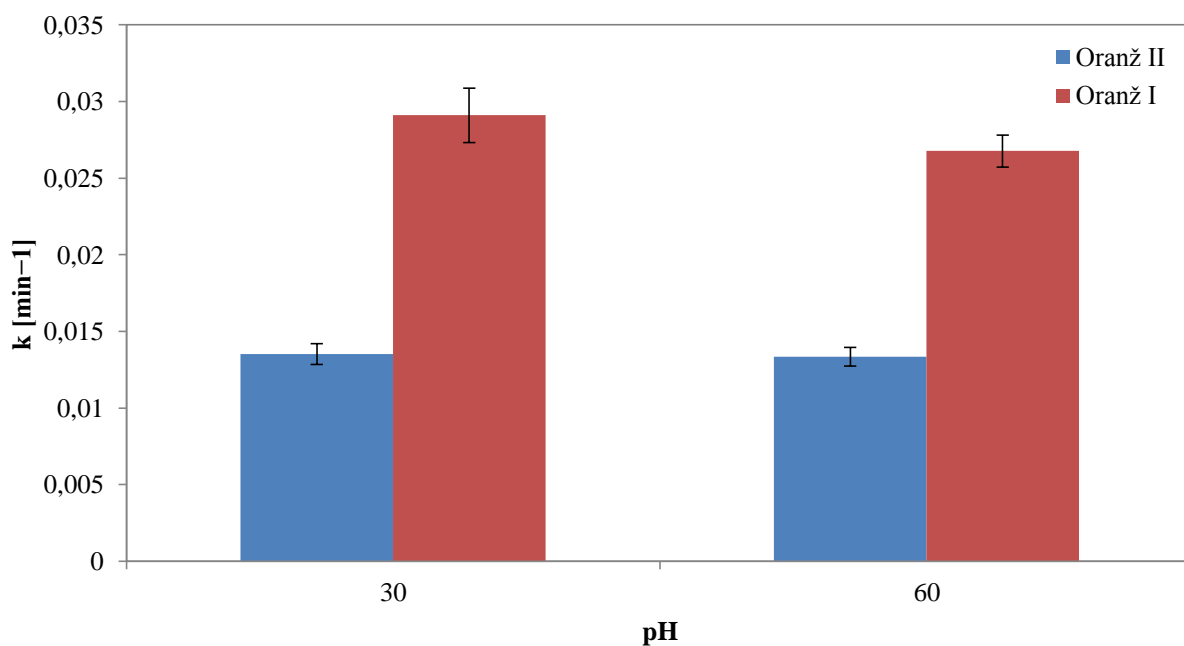
Byla připravena vhodná kompozice pro nanášení inkoustu na BOPET fólii. Tato kompozice vhodně smáčela povrch a vytvářela rovnoměrnou vrstvu. Tato kompozice by měla být vhodná pro nanášení sítotiskem, což bylo následně potvrzeno tiskovými zkouškami na poloautomatickém sítotiskovém stroji RokuPrint 05 se síťovinou s hustotou 77 ok na centimetr. Tyto vzorky byly podrobené expozici ozonem, změřeny jejich spektra a vypočítané CIE Lab hodnoty. Z nich byl vytvořen etalon programem Photoshop (Tabulka 9).

U vzorků nanášených na BOPET fólii byla nejdříve změřena spektra, které můžeme vidět v grafu (Obr. 29). Všechny 4 vzorky byly vystaveny expozici při koncentraci 81,5 ppm.



Obr. 28 Spektrum barviva Oranž I a Oranž II při tloušťce mokré vrstvy 30 μm a 60 μm

Z průběhu degradace barviv bylo možné stanovit reakční kinetiku. Jedná se o kinetiku 1. řádu. Rychlostní konstanty 1. řádu degradace obou barviva může vidět na grafu (Obr. 29). Rychlostní konstanta je směrnicí přímkou a chyba je chybou směrnice ze vzorce LINREGRESE v programu Excel.



Obr. 29 Graf závislosti hodnoty rychlostní konstanty 1. řádu na tloušťce mokré vrstvy (30 μm a 60 μm)

Tabulka 9 Etalon barevných změn podle dávky ozonu

Dávka, ppm·h	14	28	42	56	70	84	98	112	126	140
Oranž I (30 μm)										
Oranž I (60 μm)										
Oranž II (30 μm)										
Oranž II (60 μm)										

3 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo prozkoumat metody, kterými se dá detekovat ozon a prostudovat barviva citlivá na ozon včetně kinetiky jejich degradace. Bylo zjištěno, že navržených metod pro stanovení koncentrace ozonu je velké množství. Problémem u většiny z nich je buď finanční, nebo časová náročnost měření. Dále pak okolní vlhkost, pH jak prostředí, tak i vzorku, teplota, nebo proudění vzduchu.

Byla prostudována kinetika barevných změn natištěných vrstev inkoustů obsahujícího barviva Oranž I a Oranž II na mikroporézní fotopapír pro inkoustový tisk. Předmětem studia byl vliv pH na rychlost degradace ozonem i koncentrace barviva ve vrstvě. Zjistilo se, že úprava pH pomocí hydroxidu sodného není vhodná a přistoupilo se k úpravě pH pomocí řady McIlvainových pufrů. Dále se zjistilo, že rychlost degradace barviva ozonem se nejrychlejší v slabě alkalické oblasti (pH), přičemž si vzorky zachovali dlouhodobou stabilitu.

Rychlost degradace barviva Oranž I byla 1,5 krát rychlejší než degradace barviva Oranž II.

Tato barviva byla použita pro přípravu tiskové formulace pro ozonový dozimetr, a to pomocí práškového plniva, kalibračního činidla a spojovacího laku. Formulace byla nanesena na folii a vzniklý ozonový dozimetr byl podroben testování.

4 LITERATURA A ZDROJE

1. Ozone. *National Center for Biotechnology Information: PubChem Compound Database* [online]. [cit. 2016-03-04]. Dostupné také z: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24823>.
2. OPPENLANDER, Thomas. *Photochemical purification of water and air*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. ISBN 3527305637.
3. Ozone and Your Health. In: *AirNow* [online]. Washington DC: Office of Air and Radiation, 2009 [cit. 2016-03-04]. Dostupné také z: https://www.airnow.gov/index.cfm?action=ozone_health.index.
4. ŠEC, Karel, František SKÁCEL, Lukáš MALEC, Viktor TEKÁČ. Studium faktorů ovlivňujících vznik a zánik troposférického ozónu. *Chemické listy* [online]. Praha: Česká společnost chemická, 2007, roč. 101, č. 12, s. 1051–1057 [cit. 2016-03-04]. ISSN 0009-2770. Dostupné také z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_12_1051-1057.pdf.
5. Chempoint.cz. VESELÝ, Michal. *Přízemní ozón a jeho účinky na fotografii*. [online]. 2012 [cit. 2016-03-04]. Dostupné také z: <http://www.chempoint.cz/prizemni-ozon-a-jeho-ucinky-na-fotografie>.
6. PARISH, David D. a Fred C. FEHSENFELD. Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors. *Atmospheric Environment*. 2000, 34(12-14), 1921-1957.
7. JIMÉNEZ, A. M., M. J. NAVAS a G. GALÁN. Air Analysis: Determination of Ozone by Chemiluminescence. *Atmospheric Environment*. 2000, 34(12-14), 1921-1957. DOI: 10.1080/05704929508001135. ISBN 10.1080/05704929508001135. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/05704929508001135>.
8. MIKUŠKA, Pavel a Zbyněk VEČEŘA. Application of gallic acid and xanthene dyes for determination of ozone in air with a chemiluminescence aerosol detector. *Analytica Chimica Acta*. 1998, 297-302. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00453-X. ISBN 10.1016/S0003-2670(98)00453-X. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000326709800453X>.
9. RAY, John D., Donald H. STEDMAN a Gregory J. WENDEL. Fast chemiluminescent method for measurement of ambient ozone. *Anal. Chem.* 1986, (58), 598-600. DOI: 10.1021/ac00294a025. ISBN 10.1021/ac00294a025. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00294a025>.
10. FELIX, Erika P., Juliano Passaretti FILHO, Gabriel GARCIA a Arnaldo A. CARDOSO. A new fluorescence method for determination of ozone in ambient air. *Microchemical Journal*. 2011, (99), 530-534. DOI: 10.1016/j.microc.2011.07.006. ISBN 10.1016/j.microc.2011.07.006. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X11001482>.

11. EIPEL, Christian, Paul JEROSCHEWSKI a Ingo STEINKE. Determination of ozone in ambient air with a chemiluminescence reagent film detector. *Analytica Chimica Acta*. 2003, (491), 145-153. DOI: 10.1016/S0003-2670(03)00797-9. ISBN 10.1016/S0003-2670(03)00797-9. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267003007979>.
12. CHRISTOPHER, Ralph. Accuracy of High Concentration Ozone Photometry. In: *IOA IUVA World Congress & Exhibition*. 2011.
13. TERANISHI, Kenji, Yoji SHIMADA, Naoyuki SHIMOMURA a Haruo ITOH. Investigation of Ozone Concentration Measurement by Visible Photo Absorption Method. *Science and Engineering*. 2013, **35**, 229-239. DOI: 10.1080/01919512.2013.780544. ISBN 10.1080/01919512.2013.780544. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919512.2013.780544>.
14. BYERS, D. H. a B. E. SALTZMAN. Determination of Ozone in Air by Neutral and Alkaline Iodide Procedures. *American Industrial Hygiene Association Journal*. 1958, **19**(3), 251-257. DOI: 10.1080/00028895809343585. ISSN 0002-8894. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00028895809343585>.
15. PARRY, Edward P. Stoichiometry of ozone-iodide reaction. Significance of iodate formation. Reply to comments. *Environmental Science*. 1973, roč. 7, č. 7. ISSN 0013-936x. DOI: 10.1021/es60079a011.
16. FLAMM, Daniel L. Analysis of ozone at low concentrations with boric acid buffered potassium iodide. *Environmental Science & Technology*. 1977, **11**(10). DOI: 10.1021/es60133a006. ISBN 10.1021/es60133a006. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es60133a006>.
17. STERGIOU, Dimitrios V., Mamas I. PRODRROMIDIS a Constantinos E. EFSTATHIOU. On the possibility of a pH-metric determination of ozone. *Electrochemistry Communications*. 2010, (12), 262-265. DOI: 10.1016/j.elecom.2009.12.010. ISBN 10.1016/j.elecom.2009.12.010. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248109006043>
18. BARSAN, N, D KOZIEJ a U WEIMAR. Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators*. 2007, (121), 18-35. DOI: 10.1016/j.snb.2006.09.047. ISBN 10.1016/j.snb.2006.09.047. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400506006204>
19. KOROTCENKOV, G. a B.K. CHO. Ozone measuring: What can limit application of SnO₂-based conductometric gas sensors? *Sensors and Actuators*. 2012, (161), 28-44. DOI: 10.1016/j.snb.2011.12.003. ISBN 10.1016/j.snb.2011.12.003. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400511010938>
20. BATZILL, M a U DIEBOLD. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*. 2005, (79), 47-154. DOI: 10.1016/j.progsurf.2005.09.002. ISBN 10.1016/j.progsurf.2005.09.002. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007968160500050X>

21. CHANG, Shih-Chia. Oxygen chemisorption on tin oxide: Correlation between electrical conductivity and EPR measurements. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1980, **17**(1), 366-369. DOI: 10.1116/1.570389. ISBN 10.1116/1.570389. Dostupné také z: <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvst/17/1/10.1116/1.570389>
22. ATASHBAR, M.Z, B. GONG, H.T SUN, W. WLODARSKI a R. LAMB. Investigation on ozone-sensitive In₂O₃ thin films. *Thin Solid Films*. 1999, (354), 222-226. DOI: 10.1016/S0040-6090(99)00405-8. ISBN 10.1016/S0040-6090(99)00405-8. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609099004058>
23. WANG, Ch.Y., R.W. BECKER, T. PASSOW, W. PLETSCHEN, K. KÖHLER, V. CIMALLA a O. AMBACHER. Photon stimulated sensor based on indium oxide nanoparticles I: Wide-concentration-range ozone monitoring in air. *Sensors and Actuators*. 2011, (152), 235-240. DOI: 10.1016/j.snb.2010.12.014. ISBN 10.1016/j.snb.2010.12.014. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400510009445>
24. WANG, Ch.Y., S. BAGCHI, M. BITTERLING, R.W. BECKER, K. KÖHLER, V. CIMALLA, O. AMBACHER a C. CHAUMETTE. Photon stimulated ozone sensor based on indium oxide nanoparticles II: Ozone monitoring in humidity and water environments. *Sensors and Actuators*. 2012, (164), 37-42. DOI: 10.1016/j.snb.2012.01.058. ISBN 10.1016/j.snb.2012.01.058. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400512000986>
25. WAGNER, Th., J. HENNEMANN, C.-D. KOHL a M. TIEMANN. Photocatalytic ozone sensor based on mesoporous indium oxide: Influence of the relative humidity on the sensing performance. *Thin Solid Films*. 2011, **520**, 918-921. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.04.181. ISBN 10.1016/j.tsf.2011.04.181. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609011010224>
26. BELAQZIZ, Mohamed, M'barek AMJOUR, Abdelhadi GADDARI, Benaïssa RHOUTA a Daoud MEZZANE. Enhanced room temperature ozone response of SnO₂ thin film sensor. *Superlattices and Microstructures*. 2014, (71), 185-189. DOI: 10.1016/j.spmi.2014.03.040. ISBN 10.1016/j.spmi.2014.03.040. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749603614001165>
27. ROCHA, L.S.R., C.R. FOSCHINI, C.C. SILVA, E. LONGO a A.Z. SIMÕES. Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route. *Ceramics International*. 2016, (42), 4539-4545. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.11.145. ISBN 10.1016/j.ceramint.2015.11.145. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884215022506>
28. HELALEH, M. Development of passive sampler technique for ozone monitoring. Estimation of indoor and outdoor ozone concentration. *Talanta*. 2002, (58), 649-659. DOI: 10.1016/S0039-9140(02)00375-2. ISBN 10.1016/S0039-9140(02)00375-2. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914002003752>

29. FRANKLIN, Anna C., Lynn G. SALMON, Jack M. WOLFSON a Christos S. CHRISTOFOROU. Ozone Measurements in South Carolina Using Passive Samplers. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2004, **54**(10), 1312-1320. DOI: 10.1080/10473289.2004.10470997. ISBN 10.1080/10473289.2004.10470997. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10473289.2004.10470997>
30. ZHOU, J. a S. SMITH. Measurement of Ozone Concentrations in Ambient Air Using a Badge-Type Passive Monitor. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 1997, (47), 697-703. DOI: 10.1080/10473289.1997.10463932. ISBN 10.1080/10473289.1997.10463932. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10473289.1997.10463932>
31. ANDO, M. Optical ozone detection by use of polyaniline film. *Solid State Ionics*. 2002, (152-153), 819– 822. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00338-7. ISBN 10.1016/S0167-2738(02)00338-7. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273802003387>
32. ANDO, Masanori, Claudia SWART, Erika PRINGSHEIM, Vladimir M. MIRSKY a Otto S. WOLFBEIS. Optical ozone-sensing properties of poly(2-chloroaniline), poly(N-methylaniline) and polyaniline films. *Sensors and Actuators*. 2005, (108), 528–534. DOI: 10.1016/j.snb.2004.12.083. ISBN 10.1016/j.snb.2004.12.083. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400505000353>
33. Colorimetric ozone sensing paper and ozone monitoring. MARUO, Yasuko Yamada. *Ozone and ozone depletion: sources, environmental impact, and health*. New York: Nova Publishers, 2013, s. 141-155. ISBN 1621000397.
34. MARUO, Yasuko Yamada. Measurement of ambient ozone using newly developed porous glass sensor. *Sensors and Actuators*. 2007, (126), 485–491. DOI: 10.1016/j.snb.2007.03.041. ISBN 10.1016/j.snb.2007.03.041. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400507002420>
35. MIWA, Takashi, Yasuko Yamada MARUO, Kunihiko AKAOKA, Tatsuya KUNIOKA a Jiro NAKAMURA. Development of Colorimetric Ozone Detection Papers with High Ultraviolet Resistance Using Ultraviolet Absorbers. *Air & Waste Management Association*. 2009, (59), 801-808. DOI: 10.3155/1047-3289.59.7.801. ISBN 10.3155/1047-3289.59.7.801. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.3155/1047-3289.59.7.801>
36. GARCIA, Gabriel, Andrew George ALLEN a Arnaldo Alves CARDOSO. A New and Simple Visual Technique Based on Indigo Dye for Determination of Ozone in Ambient Air. *Water Air Soil Pollut*. 2014, **225**(1836), 1-9. DOI: 10.1007/s11270-013-1836-2. ISBN 10.1007/s11270-013-1836-2. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11270-013-1836-2>
37. MARUO, Yasuko Yamada, Kunihiko AKAOKA a Jiro NAKAMURA. Development and performance evaluation of ozone detection paper using azo dye orange I: Effect of

- pH. *Sensors and Actuators*. 2010, (143), 487–493. DOI: 10.1016/j.snb.2009.09.042. ISBN 10.1016/j.snb.2009.09.042. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092540050900745X>
38. PICHLER, Jiří. *Základní chemické výroby : (organická část)*. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 1998. 99 s. ISBN 80-210-1757-0.
39. BORODKIN, V. F. *Chemie organických barviv*. 1. Vyd. Praha: SNTL Nakladatelství technické literatury, 1987, Struktura barviv a barva, s. 19-21. ISBN 04-621-87.
40. VESELÝ, Michal, Petr DZIK. Gas- and light fading study of inkjet prints on selected inkjet papers. 13th International conference on printing, design and graphic communications: Blaž Baromić 09: September 30th – October 2nd, 2009: proceedings. Zagreb: University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts, Croatia [etc.], 2009, s. 1–5. ISSN 978-953-7644-02-4.
41. BURGE, Daniel, Nino GORDELADZE, Jean Luis BIGOURDAN a Douglas NISHIMURA. Effects of ozone on the various digital print technologies: Photographs and documents. *Journal of Physics: Conference Series*. 2010-06-01, roč. 231. ISSN 1742-6596. DOI: 10.1088/1742-6596/231/1/012001.
42. GE, Deming, Zequan ZENG, Moses AROWO, Haikui ZOU, Jianfeng CHEN a Lei SHAO. Degradation of methyl orange by ozone in the presence of ferrous and persulfate ions in a rotating packed bed. *Chemosphere*. 2016, (146), 413-418. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.12.058. ISBN 10.1016/j.chemosphere.2015.12.058. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653515305129>
43. ZHANG, Rui, Dong-Xing YUAN a Bao-Min LIU. Kinetics and products of ozonation of C.I. Reactive Red 195 in a semi-batch reactor. *Chinese Chemical Letters*. 2015, (26), 93-99. DOI: 10.1016/j.ccllet.2014.10.024. ISBN 10.1016/j.ccllet.2014.10.024. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001841714004471>
44. DEMIREV, Anton a Valentin NENOV. Ozonation of Two Acidic Azo Dyes with Different Substituents. *Ozone: Science and Engineering*. 2005, (27). DOI: 10.1080/01919510500351834. ISBN 10.1080/01919510500351834. ISSN 475-485. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919510500351834>
45. GROSJEAN, Daniel., Paul M. WHITMORE, C. Pamela. DE MOOR, Glen R. CASS a James R. DRUZIK. Fading of alizarin and related artists' pigments by atmospheric ozone: reaction products and mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 1987, **21**(7), 635-643. DOI: 10.1021/es00161a003. ISBN 10.1021/es00161a003. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00161a003>
46. ALEXY, Marcin, Gundula VOSS a Jürgen HEINZE. Optochemical sensor for determining ozone based on novel soluble indigo dyes immobilised in a highly permeable polymeric film. *Anal Bioanal Chem*. 2005, (382), 1628-1641. DOI: 10.1007/s00216-005-3291-4. ISBN 10.1007/s00216-005-3291-4. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-005-3291-4>

47. KHUNTIA, Snigdha, Subrata Kumar MAJUMDER a Pallab GHOSH. A pilot plant study of the degradation of Brilliant Green dye using ozone microbubbles: mechanism and kinetics of reaction. *Environmental Technology*. 2015, **36**(3), 336-347. DOI: 10.1080/09593330.2014.946971. ISBN 10.1080/09593330.2014.946971. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2014.946971>
48. SOUČEK, Milan. *Zkoušení papíru*. Praha: SNTL, 1977.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

VOC	Těkavé organické látky (Volatile Organic Compounds)
SVOC	Semi-těkavé organické látky (Semi-Volatile Organic compounds)
UV	Ultrafialové
VIS	Viditelné
$I(\lambda)$	Intenzita
ppm	Parts per milion
ppb	Parts per bilion