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

DIAFRAGMOVÝ VÝBOJ V ROZTOCÍCH ORGANICKÝCH BARVIV

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE Bc. JANA PAJURKOVÁ
AUTHOR

BRNO 2010

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

DIAFRAGMOVÝ VÝBOJ V ROZTOCÍCH ORGANICKÝCH BARVIV

DIAPHRAGM DISCHARGE IN ORGANIC DYE SOLUTIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE Bc. JANA PAJURKOVÁ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE Ing. ZDENKA KOZÁKOVÁ, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2010

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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	**FCH-DIP0400/2009**	Akademický rok: **2009/2010**
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	**Bc. Jana Pajurková**	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	**Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Diafragmový výboj v roztocích organických barviv

Zadání diplomové práce:

- seznámení se s principem generace diafragmového výboje ve vodných roztocích
- charakterizace vybraných organických barviv včetně metod jejich detekce
- rozklad vybraných organických barviv ve stejnosměrném výboji
- vliv experimentálních podmínek na rozklad barviva ve výboji
- rozklad vybraného barviva v audiofrekvenčním diafragmovém výboji
- analýza produktů rozkladu organického barviva

Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

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

- -	- -	- -
Bc. Jana Pajurková Student(ka)	Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D. Vedoucí práce	prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc. Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

- -
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce byla zaměřena na rozklad barviv Saturnové červeni L4B (Direct Red 79) a Saturnové modři LB (Direct Blue 106) stejnosměrným diafragmovým výbojem (DC-DD). Výkon dodávaný do systému byl mezi 160 a 180 W. V průběhu stejnosměrného diafragmového výboje se mění vodivost a pH v jednotlivých elektrodových prostorech, proto byl prozkoumán vliv změny pH a vodivosti na samotné roztoky barviv. Všechny vzorky byly proměřeny UV-VIS spektrometrem v rozmezí vlnových délek 300−800 nm. Významná závislost vodivosti nebyla zaznamenána, zatímco pH výrazně ovlivňuje absorpční křivky barviv. Časová spektra ukázala, že Saturnová červeň L4B (Direct Red 79) podléhá výrazným změnám.

Dalším bodem bylo srovnání účinnosti rozkladu barviv stejnosměrným diafragmovým výbojem s audiofrekvenčním diafragmovým výbojem a elektrolýzou. Rozklad barviv audiofrekvenčním výbojem (AF-DD) nenastal při nastavených podmínkách (napětí 80–120 V, proud 2,2 A, frekvence 2 kHz). V případě stejnosměrného diafragmového výboje hraje důležitou roli elektrolýza. Elektrolýza má na rozklad barviv vliv až 15 %.

Byl prozkoumán také čerpací efekt u stejnosměrného diafragmového výboje. Byť jsou jednotlivé elektrodové prostory propojeny pouze malou štěrbinou v nevodivé přepážce (štěrbina má průměr 0,3 mm), roztoky z anodového a katodového prostoru se z 10 % ovlivňují.

V neposlední řadě byly také popsány degradační produkty Saturnové červeni L4B obou elektrodových prostorů, vznikajících při stejnosměrném diafragmovém výboji. Rozkladné produkty byly stanoveny pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) spojené s hmotnostním spektrometrem.

KLÍČOVÁ SLOVA

diafragmový výboj, elektrické výboje v kapalinách, Direct Blue 106, Direct Red 79, rozklad barviv, UV-VIS spektroskopie, HPLC-MS

ABSTRACT

This Diploma thesis was focused on the degradation of dyes Saturn Red L4B (Direct Red 79) and Saturn Blue LB (Direct Blue 106) by DC diaphragm discharge (DC-DD). Supplied power was between 160 and 180 W. Conductivity and pH were changing at each electrode area during the DC diaphragm discharge, therefore the effect of pH and conductivity changes on the dye solution itself were examined. All samples were measured by UV-VIS spectrometer in the wavelength range of 300–800 nm. No significant dependence of dye absorption spectra on conductivity was observed, while pH significantly affected the absorption curves of dyes. Ageing of dye spectra showed significant changes of Saturn Red L4B.

Next task was the comparison of dyes destruction efficiency by DC-DD, audiofrequency diaphragm discharge (AF-DD) and electrolysis. Dye decomposition by AF-DD was not observed at set conditions (voltage of 80–120 V, current of 2.2 A and frequency of 2 kHz). In the case of DC diaphragm discharge the electrolysis played an important role. Decomposition efficiency of the dyes by electrolysis was up to 15 %.

The pumping effect in the DC diaphragm discharge was also investigated. Although the individual electrode areas were linked only by a small pinhole in a nonconductive barrier (the pinhole diameter of 0.3 mm), solutions of the anode and cathode compartment interacted with each other up to 10 %.

Finally, the degradation products of Saturn Red L4B treated by DC-DD in two electrodes parts are also described. Decomposition products were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) combined with the mass spectrometer.

KEY WORDS

diaphragm discharge, electrical discharges in liquids, Direct Blue 106, Direct Red 79, dye decomposion, UV-VIS spectroscopy, HPLC-MS

PAJURKOVÁ, J. *Diafragmový výboj v roztocích organických barviv.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 62 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdenka Kozáková, 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

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucí mé diplomové práce Ing. Zdence Kozákové, Ph.D. za trpělivost, korektury a přípomínky k práci a v neposlední řadě za příjemnou spolupráci. Děkuji také doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. za vysvětlení, jak funguje audiofrekvenční zdroj a samozřejmě za technickou podporu v laboratoři.

OBSAH

1 ÚVOD **8**

2 TEORETICKÁ ČÁST **9**

2.1 Úvod do plazmochemie 9

2.2 Elektrické výboje v plynech 10

2.2.1 Nesamostatný výboj *10*

2.2.2 Samostatné výboje *11*

Doutnavý výboj 11

Obloukový výboj 11

Korónový výboj 11

Jiskrový výboj 12

2.2.3 Speciální typy výbojů generované v plynné fázi *12*

Bariérový výboj 12

Plazmatron 12

2.3 Elektrické výboje v kapalinách 13

2.3.1 Procesy generované elektrickými výboji ve vodné fázi *14*

Fyzikální procesy 14

Chemické procesy 15

Využití elektrických výbojů v kapalinách 15

2.3.2 Diafragmový výboj *16*

Využití diafragmového výboje 17

2.4 Elektrolýza 18

2.5 Barviva 19

Praktické příklady odstraňování barviv z vodných roztoků 20

2.6 Analytické metody 22

2.6.1 UV-VIS spektrofotometrie *22*

Princip metody 22

Instrumentace 23

2.6.2 Kapalinová chromatografie (LC) *24*

Princip metody 24

Instrumentace 25

2.6.3 Hmotnostní spektrometrie (MS) *25*

Princip metody 26

Instrumentace....26
2.6.4 HPLC/MS....26
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST....27
3.1 Výbojové reaktory....27
3.2 Charakteristika výboje....28
3.3 Roztoky....28
3.4 Průběh experimentu....30
Závislosti pH a vodivosti....30
Diafragmové výboje (DD – diaphragm discharge)....30
3.5 Analytické metody....30
3.5.1 UV-VIS....30
3.5.2 HPLC/MS....31
4 VÝSLEDKY A DISKUZE....32
4.1 Vliv vodivosti na absorpční spektrum barviv....32
4.2 Vliv pH na charakteristickou vlnovou délku....35
4.3 Vliv polarity elektrod na rozklad barviv v DC-DD....40
4.4 Vliv elektrolytu a počáteční vodivosti na rozklad barviva v DC-DD....41
4.4.1 Dusičnan sodný....42
4.4.2 Fosforečnan sodný....42
4.4.3 Chlorid sodný....43
4.4.4 Porovnání elektrolytů....45
4.5 Porovnání DC-DD s elektrolýzou....46
4.6 Čerpací efekt stejnosměrného diafragmového výboje....48
4.7 Porovnání stejnosměrného a audiofrekvenčního DD....50
4.8 Meziprodukty barviva DR79 po rozkladu v DC-DD....54
5 ZÁVĚR....57
6 SEZNAM LITERATURY....59
7 SEZNAM PŘÍLOH....62

1 ÚVOD

V dnešní době jsou stále větší požadavky na kvalitu vody. Voda vypouštěná z domácností a z průmyslových podniků je po použití více či méně znečištěná. Ke znečištění vody dochází i při jejím použití jako transportního média při odstraňování odpadních produktů. Rozdělení znečisťujících látek může být podle původu na organické a anorganické. Anorganické látky jsou většinou ve vodě přítomny v rozpuštěné formě a obvykle se stanoví jako obsah solí nebo iontů. Přítomnost většiny anorganických látek v odpadních vodách není důležitá, čištění se zaměřuje zejména na snížení obsahu dusíku, solí fosforu a těžkých kovů. [1]

Obsah organických látek je větším problémem. Množství organických látek se vyjadřuje hned několika způsoby: jako biochemická spotřeba kyslíku, chemická spotřeba kyslíku, ztráta žíháním a organický uhlík. Biochemická spotřeba kyslíku vyjadřuje obsah biologicky rozložitelných organických látek v odpadních vodách, chemická spotřeba kyslíku (oxidovatelnost) určuje obsah látek schopných chemické oxidace. Ztráta žíháním stanovuje rozdíl mezi obsahem veškerých látek a jejich zbytků po žíhání a je měřítkem množství organických látek přítomných ve vodě. Principem stanovení organického uhlíku je oxidační spalování uhlíkatých sloučenin přítomných ve vzorku na CO_2. [1]

Mezi běžně používané metody čištění odpadních vod patří metody biologické, fyzikální a chemické:

- **Biologické čištění** odpadních vod využívá mikroorganismů, které rozkládají a odstraňují organické znečištění tak, že ho přeměňují na biologické vločky. Rychlost procesu závisí na obsahu kyslíku, pH, teplotě, typu znečištění a přítomnosti toxických látek. V biologickém stupni čištění se odstraní pouze takové množství živin, které může být zabudováno do buněčné hmoty. Používají se 2 postupy: anaerobní rozklad, kde se některé organické látky oxidují na oxid uhličitý a vodu, zatímco některé jiné látky se redukují na organické plyny, např. methan. Druhým postupem je aerobní rozklad, při kterém dochází k oxidaci různých organických látek působením mikroorganismů za přítomnosti kyslíku a výslednými produkty jsou oxid uhličitý a voda. [1]
- **Fyzikální metody** jsou založeny na odstranění nečistot z vody pomocí podpůrného systému (např. magnetického pole) nebo převodu nečistot do jiné fáze. Řadí se zde i mechanické odstranění nečistot.
- **Chemické metody** čištění zahrnují řadu různých postupů a využívají chemických reakcí mezi látkami přidanými a látkami ve vodě obsaženými.

Některé složité organické látky, které se často vyskytují v odpadních vodách, nelze běžnými metodami čištění odstranit, metody jsou málo účinné anebo vůbec. Existuje ještě soubor metod tzv. pokročilých oxidačních procesů (AOP), které pracují na principu uvolnění velkého množství energie do vodné fáze, kde tato energie zapříčiní vznik velmi reaktivních částic a látek. Mezi tyto reaktivní látky patří např. hydroxylové radikály, vodíkové a kyslíkové radikály, peroxid vodíku a ozón. Existuje mnoho různých metod pokročilých oxidačních procesů, mezi něž patří i metoda nízkoteplotního plazmatu generovaného formou elektrických výbojů ve vodné fázi.

Cílem této práce je rozklad organických barviv stejnosměrným diafragmovým výbojem, neboť organická barviva jsou dobrým příkladem sloučenin, které nelze odstranit běžnými metodami. V této práci je zkoumán vliv experimentálních podmínek na rozklad barviv (Saturnová modř LB a Saturnová červeň L4B) a porovnání účinnosti odbarvení roztoku při použití elektrolýzy a audiofrekvenčního diafragmového výboje.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Úvod do plazmochemie

Pro pochopení elektrických výbojů, bychom měli znát pár základních pojmů z oblasti plazmochemie. Při elektrických výbojích se tvoří plazma. Co je tedy plazma a jak vzniká? Plazma je kvazineutrální ionizovaný plyn, jehož částice vykazují kolektivní chování, vzniká dodáním formy energie látce, která se po absorpci energie dostane do excitovaného stavu. Systém se stává nestabilním a snaží se dostat zpět do základního stavu (ke změně skupenství dochází intenzivním zahřátím na teploty vyšší než jsou vazebné energie, atomy se rozpadnou na elektrony a kladné ionty a vzniká ionizovaný plyn). [2]

V plazmatu existují 3 druhy částic: neutrální molekuly, kladné a záporné částice. Plazma můžeme dělit podle teploty anebo tlaku (výboje za nízkého, atmosferického anebo vysokého tlaku) nebo podle stupně ionizace (což je poměr počtu iontů a počtu neutrálních částic, obvykle vyjádřený v procentech).

Dělení podle teploty:

- Vysokoteplotní plazma
  - Pro vysokoteplotní plazma je charakteristický vysoký stupeň ionizace (až 100 %). Teplota elektronů a kladných iontů je přibližně stejná ($T_i \sim T_e \geq 10^7$ K)
- Nízkoteplotní plazma
  - Izotermické

    Kladné ionty, elektrony a neutrální částice mají přibližně stejnou teplotu, stupeň ionizace je nízký, v rozmezí mezi 1 a 10 %
  - Neizotermické

    Kladné ionty a neutrální částice mají teplotu okolo 300 K, elektrony do 10000 K a stupeň ionizace opět do 10 %

Pro udržení ideálního plazmatu je nutno dodržet několik podmínek:

1. Podmínka kvazineutrality plazmatu

   Celkové množství kladných a záporných elektrických nábojů bude v dostatečně velké části plazmatu stejné – plazma se navenek tváří neutrálně.

2. Lineární rozměry plazmatu L musí být mnohem větší než Debyeův poloměr h

   h … Debyeův poloměr determinuje kvazineutralitu plazmatu, pro kouli o Debyeově poloměru nemusí být splněna podmínka kvazineutrality.

3. Celkový počet nabitých částic v Debyeově kouli musí být mnohem větší než 1
4. Elektronová plazmová frekvence Π^- je mnohem větší než srážková frekvence ν_{EN}

   Π^- … elektronová plazmová frekvence je charakteristická frekvence oscilací a vln v plazmatu, která souvisí s pohyby elektronů na pozadí iontů (kolem oblaku kadných iontů obíhají elektrony, které jsou k nim přitahovány)

   ν_{EN} … srážková frekvence udává počet srážek elektronu s neutrálními částicemi za 1 s

$$\nu_{EN} = N_N \cdot g \cdot Q \quad [\mathrm{s}^{-1}], \tag{1}$$

kde N_N je hustota neutrálních částic (v m^{-3}), g vzájemná rychlost (v $\mathrm{m \cdot s^{-1}}$) a Q účinný průžez srážky (v m^2). Účinný průřez označuje pravděpodobnost, že v plazmatu srážka částic nastane. [2]

2.2 Elektrické výboje v plynech

Elektrickými výboji v plynu se rozumí jevy, při kterých se plyny stávají elektricky vodivými (tzn. v plynu jsou volně pohyblivé elektricky nabité částice – ionty a elektrony). Vznik elektricky nabitých částic závisí na mnoha faktorech, např. tvaru, vzdálenosti a umístění elektrod a zdrojů magnetického pole, velikosti a tvaru reaktoru, kde se výboj tvoří, velikosti tlaku a druhu plynu, ve kterém je výboj generován.

Elektrický výboj je fyzikální jev, při kterém dochází ke vzniku elektrického proudu v plynném prostředí. Podle zmíněných parametrů rozdělujeme elektrické výboje v plynech na: výboje při stejnosměrném proudu, výboje při střídavém proudu, vysokofrekvenční výboje, výboje při nízkém tlaku, výboje za normálního tlaku, výboje při vysokém tlaku, pulzní výboje, atd.

Každý druh výboje se využívá pro různé účely – osvětlovací technika, generátory tepelné energie, obrábění materiálů, detoxikace škodlivých látek, spínací elektrotechnika, plazmové displeje, sváření, tavení, atd. [3]

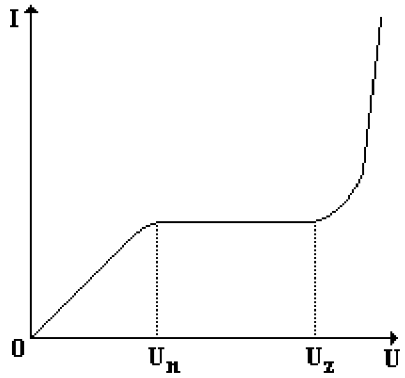
Mezi nejvýznamnější vlastnosti výboje patří vyzařování elektromagnetického vlnění v oblasti viditelné části spektra (ale i UV a IČ), čehož se využívá k osvětlování. Pro některé druhy výbojů je typická vysoká teplota výbojového prostoru, a to se používá při spalování škodlivých látek, obloukovém svařování a v elektrických pecí. Obrábění velmi tvrdých materiálů a nanášení tenkých vrstev zase využívá rychlého pohybu nabitých částic. [3]

Existuje celá řada typů výbojů, zapalovaných v plynné fázi, některé se využívají hodně, jiné méně. V následujících kapitolách je uveden stručný popis vybraných výbojů.

2.2.1 Nesamostatný výboj

Nachází-li se ionizovaný plyn v elektrickém poli mezi dvěma elektrodami, vzniká elektrický proud. Jde o uspořádaný pohyb kladných iontů k záporně nabité katodě a elektronů ke kladně nabité anodě. Elektrický proud v plynu, který se udržuje jen po dobu působení ionizátoru, se nazývá nesamostatný výboj. Když ionizátor přestane působit, proud zaniká (rekombinace převládne nad ionizací). [4]

Jakmile napětí na elektrodách překročí tzv. zápalné napětí U_z, vznikne samostatný výboj, i když přestane ionizátor působit, výboj nezanikne. Přechod od nesamostatného výboje k samostatnému je vidět na obr. 1, ve kterém je uvedena voltampérová charakteristika elektrického výboje v plynu.



Obr. 1: Voltampérová charakteristika elektrického výboje v plynu: Oblast 0–U_z je oblast nesamostatného výboje, přičemž v rozmezí napětí U_n–U_z prochází ionizační komorou nasycený proud, a od překročení zápalného napětí U_z začíná oblast samostatného výboje.

2.2.2 Samostatné výboje

Doutnavý výboj

Je to samostatný výboj s viditelnou složkou, který můžeme pozorovat ve výbojových trubicích za sníženého tlaku (1–1000 Pa). Probíhá při malých proudech (řádově desítky miliampérů), teplota výbojové trubice i elektrod je nízká. Aby mohl doutnavý výboj existovat, musí být napětí na elektrodách rovno zápalnému napětí U_z nebo být větší. Po zapálení výboje pak napětí na elektrodách klesne na tzv. hořící napětí a při dalším snižování napětí zdroje výboj zhasne při tzv. zhášecím napětí. Zápalné, hořící i zhášecí napětí jsou charakteristickými veličinami tohoto výboje, jejich velikosti závisí na materiálu a vzdálenosti elektrod, tvaru výbojové dráhy a také na hustotě a chemickém složení výboje. [3]

Doutnavé výboje se používají například ve zkoušečkách nebo v doutnavkách. Doutnavky se plní vzácnými nebo jinými plyny, které chrání elektrody před opotřebováním. Podle použitého plynu má výboj různou barvu a toto spektrum záření je pro plyn charakteristické. [3]

Obloukový výboj

Jedná se o výboj mezi elektrodami, probíhá nejčastěji za normálního tlaku (ale je možné ho vytvořit jak při zvýšeném, tak při sníženém tlaku). Je pro něj typický vysoký proud procházející výbojovou dráhou. S velkým proudem pak souvisí vysoká teplota plazmatu a vysoké teploty elektrod (ty se pohybují v rozmezí 3000 až 5000 K). Dalším znakem obloukového výboje je malý rozdíl potenciálů na elektrodách (desítky voltů). Výboj vydává velmi intenzívní světlo, které obsahuje ultrafialovou složku. Obloukové výboje můžeme rozdělit podle napájecího proudu na střídavé a stejnosměrné, podle materiálu elektrod na oblouky s uhlíkovými nebo kovovými elektrodami, podle tvaru dráhy atd. Oblouky s kovovými elektrodami se pak dále dělí na oblouky v parách a plynech [3]. Obloukové výboje se používají při obloukovém sváření nebo tavení.

Korónový výboj

Korónový výboj vzniká za atmosférického tlaku. Vytváří se v nehomogenním elektrickém poli, které vzniká v okolí elektrody s malým poloměrem křivosti (dráty, hroty a hrany vodičů s vysokým napětím oproti svému okolí). Ionizace a světélkování plynu probíhá pouze v tenké vrstvě kolem této elektrody. Jedná se o trsovitý výboj, slabý a prakticky neviditelný. Proud tekoucí plazmatem závisí na napětí, tvaru a vzdálenosti elektrod, na druhu a vlastnostech plynu mezi elektrodami. [3]

Koróna vzniká při tzv. počátečním napětí, je-li napětí nižší než počáteční napětí, vznikne tzv. tichý výboj (jedná o nesamostatný výboj). Pokud napětí na elektrodách zvýšíme na počáteční napětí, vznikne koróna. Při dalším zvyšování napětí roste také proud a zvětšuje se tloušťka svítící vrstvy. Pokud je napětí několikanásobně vyšší než počáteční napětí, rozšíří se světélkující vrstva až ke druhé elektrodě a z původního korónového výboje vznikne jiskra nebo oblouk. [3]

Jiskrový výboj

Jiskra vzniká z korónového výboje, jakmile napětí na elektrodách překročí hodnotu tzv. průrazného napětí. Patří do skupiny výbojů při normálním nebo zvýšeném tlaku. Jiskra je tvořena několika výbojovými kanálky s malým průměrem a vyzařuje poměrně intenzivní světlo. Výboj má krátkodobé trvání a přeskok jiskry je doprovázen zvukovými efekty.

Dobu „života“ jiskry bychom mohli rozdělit do čtyř etap. První etapou je zapálení jiskry, druhou tvorba výbojového kanálku s vysokou teplotou. Třetí etapou rozumíme zvětšování výbojové dráhy a v poslední, čtvrté etapě, výboj zanikne vyzářením energie. [3]

Jiskra vzniká při vysokém rozdílu napětí mezi dvěma vodiči. Vypadá jako rozvětvující se kanálky a někdy se rozlišuje mezi obloukovou anebo doutnavou jiskru. Toto dělení je pouze vzhledové, doutnavá jiskra se podobá doutnavému výboji a její okraje nejsou ostře ohraničené, kdežto oblouková jiskra má přesně ohraničené obrysy. Doutnavá jiskra vzniká, když je vnitřní odpor zdroje malý, zatímco oblouková při velkém vnitřním odporu zdroje [3]. Nejznámějším jiskrovým výbojem je blesk.

2.2.3 Speciální typy výbojů generované v plynné fázi

Bariérový výboj

Bariérový výboj je charakteristický tím, že mezi elektrodami je umístěna alespoň jedna dielektrická bariéra. Budí se výhradně střídavým napětím, neboť dielektrická bariéra znemožňuje tečení stejnosměrného proudu. Typická je také vysoká tvorba volných radikálů. [5]

Bariérový výboj je znám už od roku 1857, kdy W. Siemens zkoumal tyto výboje za účelem generace ozónu. Existuje několik druhů bariérových výbojů: povrchový bariérový výboj, koplanární bariérový výboj a objemový bariérový výboj. Mezi elektrodami vzniká velké množství mikrovýbojů, jejichž počet závisí na velikosti dodávaného výkonu, druhu pracovního plynu, tlaku a uspořádání elektrod. [6]

Plazmatron

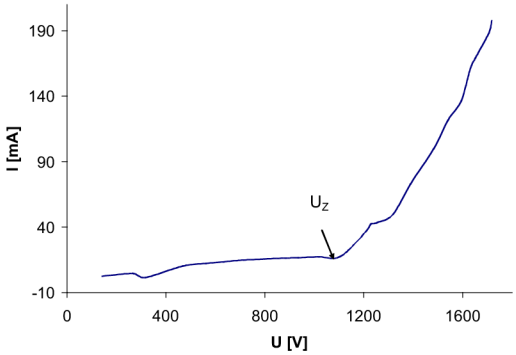
Plazmatron buzený stejnosměrným napětím je v podstatě modifikovaný elektrický oblouk, katodu nejčastěji tvoří směs wolframu a thalia a anoda je obvykle vyrobena z mědi a je chlazená vodou. Z katody vylétává proud elektronů, který je stabilizován proudem plynu nebo vody, zarotováním své dráhy pak elektrony získají větší kinetickou energii. DC plazmatron se využívá na plazmové řezání anebo plazmové stříkání (když se do proudu kapaliny nebo plynu zamíchá prášek, mohou se pak nanášet vrstvy). [2]

Doc. RNDr. Milan Hrabovský, CSc. z Ústavu fyziky plazmatu, Akademie věd České republiky zjistil, že českým plazmatronem, který využívá stabilizaci elektrického oblouku vodou, lze principiálně odstraňovat jakékoliv nebezpečné organické látky a odpady. Veliká výhoda českého plazmatronu oproti plazmatronům využívající stabilizaci plazmatu plynem je plazma složené z vodíku a malého množství kyslíku, a pro malý obsah kyslíku lze lépe řídit chemické procesy a také je pak snadnější zjištění konečného produktu degradace. [7]

2.3 Elektrické výboje v kapalinách

Elektrický výboj v kapalině je nízkoteplotní plazma generované ve formě výbojových kanálků (tzv. „streamerů“), které se šíří mezi dvěma elektrodami. V jednotlivých „streamerech“ probíhá řada fyzikálních a chemických dějů: silné elektrické pole, ultrafialové záření, rázové vlny a hlavně generace chemicky aktivních látek a radikálů (H_2O_2, H_2, O_2, $OH\cdot$, $H\cdot$, $O\cdot$ a $HO_2\cdot$). [8]

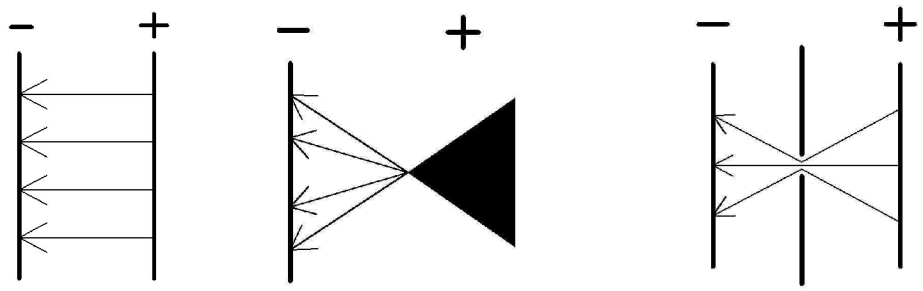
Elektrický výboj v kapalinách vzniká oproti výbojům v plynech s větším časovým zpožděním. V kapalné fázi existují relativně velké molekulární struktury, nad teplotou 100 °C se naruší i mezimolekulární vazby a při dalším zvyšování teploty dochází k disociaci molekul, které se pak rozpadají na volné atomy kyslíku a vodíku. Z páry vzniká plyn obsahující elektricky neutrální částice H_2 a O_2. Interakce mezi těmito molekulami jsou velmi slabé oproti tepelného pohybu. Pokud ještě vzniklý plyn dále zahříváme, velká část atomů se rozpadne na elektrony a kladně nabité ionty – vzniká plazma [3]. Kapaliny mají také větší hustotu částic než je tomu u plynů. Dipólový moment molekuly vody vede ke změně postavení nábojů okolo elektrod a tím také ovlivňuje šíření „streamerů“. V obrázku č. 2 je zobrazena voltampérová charakteristika elektrického výboje generovaného v kapalině.



Obr. 2: Voltampérová charakteristika elektrického výboje ve vodném roztoku NaCl. Zapálení výboje nastává na rozhraní bublinek, které se vypařují z objemu kapaliny právě při překročení zápalného napětí U_z. Při hodnotách napětí menších než U_z je kapalina výrazně ohřívána a probíhá elektrolýza.

Elektrické výboje generované v kapalinách se mohou dělit podle použitého zdroje napětí a podle různého elektrodového uspořádání. Používají se střídavé (AC), stejnosměrné (DC) anebo pulzní zdroje napětí. Při využití pulzního napětí se používají konfigurace hrot-hrot, koaxiální konfigurace (drát-válec, prstenec-válec), multielektrodový systém apod.

Vytvoření elektrického pole tak silného, aby bylo možné zapálení výboje bez použití pulzního napětí, může být docíleno třemi elektrodovými konfiguracemi (viz obr. 3). U konfigurace „rovina-rovina“ je nutné přivádět velmi vysoké napětí, aby došlo k zapálení výboje, proto se toto uspořádání používá jen zřídka. Další dvě konfigurace, „hrot-rovina“ a diafragma s malým otvorem, mají větší praktické využití, neboť se intenzita elektrického pole zvyšuje na hraně v systému (hrot, štěrbina), a proto pro zapálení výboje není potřeba příliš vysoké hodnoty napětí. [8]



Obr. 3: Typy uspořádání elektrod, zleva: dvě ploché rovinné elektrody, hrot-rovina a dielektrická diafragma s malým otvorem mezi dvěma plochými elektrodami (šipky ukazují směr intenzity elektrického pole).

Elektrické výboje generované ve vodě mohou být vedle běžně používaných biologických, fyzikálních a chemických metod čištění vody dalším prostředkem pro její regeneraci. Elektrické výboje se řadí mezi metody odborně nazývané AOP (Advanced Oxidation Processes), nebo-li pokročilé oxidační procesy. AOP jsou založeny na uvolňování vysoké energie do vodní fáze za účelem generace aktivních částic, hlavně hydroxylových radikálů, ale i vodíkových a kyslíkových radikálů, peroxidu vodíku, ozónu a různých iontů.

Reaktivní částice (zejména hydroxylové, kyslíkové a vodíkové radikály, ozón a peroxid vodíku) vykazují velkou reaktivitu s organickými látkami přítomnými v roztoku. Iniciují chemické reakce, působí na molekuly látek rozpuštěných ve vodě (kapalině) a tyto reakce způsobí následný zánik těchto molekul a vznik nových. V současnosti se zkoumá mnoho různých metod AOP (procesy využívající peroxid vodíku, ozón, ultrafialové záření, Fentonovu reakci) a mezi ně patří i metody elektrických výbojů generovaných ve vodných roztocích. [8]

2.3.1 Procesy generované elektrickými výboji ve vodné fázi

Elektrickým výbojem v kapalině rozumíme nízkoteplotní plazma generované ve formě výbojových kanálků, které se šíří mezi dvěma elektrodami. V jednotlivých plazmových kanálcích probíhá řada fyzikálních a chemických dějů. Jedná se např. o silné elektrické pole, ultrafialové záření, rázové vlny a, jak již bylo zmíněno dříve, zejména o generaci chemicky aktivních částic a radikálů (H_2O_2, H_2, O_2, $OH\cdot$, $H\cdot$, $O\cdot$ a $HO_2\cdot$) [8]. Tyto aktivní částice působí na látky obsažené v kapalině a iniciují chemické reakce, které vedou k jejich změně nebo rozkladu.

Fyzikální procesy

V elektrických výbojích se velká část energie spotřebuje na tvorbu plazmových kanálků. Tyto plazmové kanálky emitují světlo z široké oblasti vlnových délek, včetně silného vyzařování v UV oblasti [8]. UV záření poškozuje proteiny a enzymy, zabraňuje množení bakterií a využívá se pro odstranění škodlivých mikroorganismů z vod. Proto se také můžeme pomocí elektrického výboje generovaného v kapalině zbavit nežádoucích bakterií. Ultrafialové záření může také způsobit disociaci molekul vody a tvorbu hydroxylových radikálů.

Následným šířením „streamerů“ je v kapalině generována silná rázová vlna. Rázová vlna může rovněž narušit buněčnou strukturu sinic a bakterií ve vodě. Elektrickým výbojem generovaná rázová vlna je např. používána v zařízení Litotryptor určenému k likvidaci ledvinových kamenů. Základem je generátor rázové vlny, který vlnu vybudí přesně definovaným výbojem ve vodě v jednom ohnisku mimo tělo pacienta – energie rázové vlny se pak soustředí ve druhém ohnisku elipsoidu, které je v těle pacienta nastaveno na povrch ledvinového kamene [4].

Chemické procesy

Elektrické výboje v kapalinách vedou k tvorbě chemicky aktivních molekul (H_2O_2, H_2, O_2, O_3), radikálů ($OH\cdot$, $H\cdot$, $O\cdot$ a $HO_2\cdot$) a iontů (O_2^-) [8]. Tyto aktivní částice působí na látky obsažené v kapalině, iniciují chemické reakce a způsobují rozklad látek. Za nejdůležitější takto generované částice jsou považovány ozón, peroxid vodíku, hydroxylové a kyslíkové radikály [8]. Při použití stejnosměrného napětí má na rozklad látek velký vliv elektrolýza [9].

Částice, které mají největší podíl na procesech aplikovaných při úpravách vody, jsou díky velkému oxidačnímu potenciálu hydroxylové radikály. Hydroxylové radikály reagují s většinou organických sloučenin a tyto reakce mohou být rozděleny podle mechanismu do tří typů:

- odtržení atomu vodíku:

$$\cdot OH + RH \rightarrow \cdot R + H_2O \tag{2}$$

- elektrofilní adice na násobnou vazbu:

$$\cdot OH + R_2C{=}CR_2 \rightarrow R_2(OH)C{-}CR_2\cdot \tag{3}$$

- přenos elektronu:

$$\cdot OH + RX \rightarrow \cdot XR^+ + OH^- \tag{4}$$

První možnost (rovnice 2) nastává, když hydroxylové radikály reagují s nasycenými alifatickými uhlovodíky a alkoholy, vzniká voda a organický radikál. V případě nenasycených uhlovodíků a aromatických sloučenin se hydroxylové radikály adují na násobné vazby (rovnice 3). Třetí typ (rovnice 4) se uplatní, pokud je odtržení vodíku a elektrofilní adice znemožněna sterickým uspořádáním [8].

Využití elektrických výbojů v kapalinách

Elektrické výboje se využívají zejména pro ošetřování vodovodní vody. Jejich působením ve vodě se ze vzduchu nebo čistého kyslíku vytváří ozón, který se používá jako prostředek pro oxidaci látek přítomných ve vodě (např. převedení železa nebo manganu z rozpustné formy na nerozpustnou, kterou je pak možné zachytit na filtrech). Ozón má také dezinfekční účinky, proto je schopen hubit mikroorganismy. [10]

Metodu pro čištění nejen vodovodní vody, ale i procesních nebo odpadních vod, vyvinula společnost RTB holding a.s. Jejich zařízení pro generaci nízkoteplotního nerovnovážného plazmatu je součástí koplexního čistícího systému: předfiltrace, procesy v plazmatu, vyvločkování, filtrace s vířícími typy filtračních médií. Systém pracuje jako generátor ozónu, hydroxylových radikálů, UV záření, elektronů a dalších oxidantů a je intenzivně promícháván. Současně voda získává vnucený chemický potenciál kladné nebo záporné polarity. Ve vodě se šíří i elektromagnetické a akustické vlnění s frekvencemi 1–30 kHz. Zásluhou všech těchto procesů dochází k dezinfekci vody bez přidávání chemických příměsí. [11]

Působením elektrických výbojů lze také odstraňovat z vody bakterie v ní obsažené. Na gram-negativní bakterie Escherichie coli a gram-pozitivní bakterie Enterococus faecalis působil po dobu 20 minut korónový výboj s geometrií elektrod hrot-rovina. Obsah obou druhů baterií klesal se zvyšujícím se časem a dodávaným výkonem. Na účinném odstranění baterií se ovšem nepodílel pouze výboj samotný, ale také UV světlo výbojem produkované, stejně jako koncentrace peroxidu vodíku, který se ve výboji tvoří. UV světlo emitované výbojovými kanálky má výrazný vliv na odstranění baterií (příspěvek se odhaduje až na 30 %), samotný účinek peroxidu vodíku je malý,

avšak pod vlivem silného elektrického pole se zvýšil. Pro zjištění vlivu UV světla na snížení obsahu bakterií, byly použity 2 různé kyvety: pyrexová a křemenná. Kyvety byly naplněny suspenzí bakterií, umístěny do mezery mezi elektrodami a ozařovány světlem, které emitují výbojové kanálky. Při použití pyrexových kyvet se nezaznamenaly žádné změny v koncentraci baterií, ani po 20 minutách výboje, ale při použití křemenných kyvet se zaznamenal výrazný úbytek bakterií. Pyrexové kyvety propuštějí záření o vlnových délkách nad 340 nm, kdežto křemenné kyvety propouští i ultrafialové záření. Viditelné světlo nemá žádný vliv na úbytek baterií, zatímco UV světlo se významně podílí na odstranění bakterií. [12]

Elektrické výboje buzené ve vodní fázi se dají využít k procesu delignifikace surových lýkových vláken. Pro zjištění míry odstranění ligninu ze surových vláken byla zkoumána 3 různá vlákna: lněná, konopná a jutová. Cílem bylo upravit materiály obsahující celulózu tak, aby bylo možné tyto materiály zařadit mezi v textilním průmyslu tak běžně používanou bavlnu, vlnu a umělá vlákna. Úprava konopí, lnu a juty má praktický i ekonomický význam, upravená vlákna mají vysoké hygroskopické a hygienické vlastnosti a vysokou životnost. Nejlepších výsledků se dosáhlo při použití plazmatu za počáteční teploty 90 °C, kdy u lnu se koncentrace ligninu snížila z 4 na 2,2 %, u konopí z 5,8 na 3,8 % a u juty z 15,2 na 10,2 %. [13]

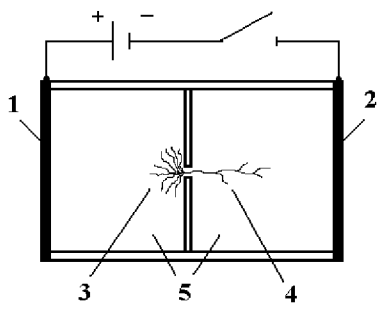
Již výše byly zmíněny mezi fyzikálními jevy rázové vlny a jejich využití v přístroji zvaném Litotriptor. Litotripsie je poměrně nová metoda, která pomocí rentgenového paprsku rázovou vlnu zaměří na ledvinový nebo žlučový kámen. [14]

2.3.2 Diafragmový výboj

Pokud je mezi dvěma planárními elektrodami ponořenými v kapalině umístěna diafragma s malou dírkou, pak se na této štěrbině tvoří velmi silné elektrické pole. Energie elektrického pole je koncentrována na hraně v systému, a v tomto případě je hrana systému představována štěrbinou v diafragmě. Kapalina se v blízkosti štěrbiny ohřívá a z objemu kapaliny se vypařují bubliny. Pokud je přesáhnuta určitá hodnota intenzity elektrického pole (ve vodě je to 1 $MV \cdot cm^{-1}$), dojde k zapálení výboje na rozhraní bublin a je vytvořen výboj [8]. Tomuto typu výboje se také říká bezelektrodový, neboť se výboj tvoří ve štěrbině v diafragmě, v dostatečné vzdálenosti od elektrod.

V případě stejnosměrného diafragmového výboje se obvykle přivádí vysoké napětí na jednu elektrodu (např. anodu) a druhá je uzemněna (katoda). Reaktor, kde se diafragmový výboj zkoumá, má dvě oddělené části, které jsou spojeny jen štěrbinou v diafragmě – je oddělený katodový a anodový prostor [9]. Plazmové kanálky („streamery“), které se tvoří po zapálení výboje, mají rozdílné charakteristiky. Mají opačnou polaritu a liší se ve struktuře, tvaru (viz obr. 4), rychlosti šíření i ve velikosti energie elektronů. [15]

„Kladné streamery“ (vytvářející se v katodovém prostoru reaktoru) se skládají z několika málo větví a rychlost jejich šíření je asi 10^6 $cm \cdot s^{-1}$, zatímco „záporné streamery“ tvoří hustou síť ve tvaru polokoule a šíří se mnohem pomaleji než kladné, asi 10^5 $cm \cdot s^{-1}$. [15]



Obr. 4: Princip generace stejnosměrného diafragmového výboje, oddělený katodový a anodový prostor přepážkou, do které se umisťuje diafragma: 1-anoda, 2-katoda, 3-„záporné streamery“, 4-„kladné streamery“ a 5-kapalné vodivé prostředí, např. roztok elektrolytu.

Využití diafragmového výboje

N. I. Fal'kovskii [16] zkoumal diafragmový výboj z hlediska tvaru výbojových kanálků ve vodě nebo vodných roztocích elektrolytu (NaCl), zkoumal tvar a velikost streamerů v obou částech výbojové komory, a to za různých podmínek. Zjistil, že velikost, tvar, směr a počet výbojových kanálků v anodovém prostoru reaktoru se mění s měnícími se podmínkami výboje. V katodovém prostoru jsou streamery menší než v anodovém (měřením zjistil, že jsou menší dvakrát až třikrát). Tato charakteristika však platí pouze pro diafragmový výboj buzený ve vodě. V roztoku chloridu sodného bylo anodových kanálků více, ale byly kratší (o 30–50 % oproti výboji buzeném ve vodě), více podobné těm v katodovém prostoru reaktoru. Délka anodových výbojových kanálků závisí na hodnotě vodivosti roztoku. Výbojové kanálky zkracovaly svou délku se zvyšující se hodnotou vodivosti, až do hodnoty okolo 10^{-2} S·cm^{-1}, kdy úplně zmizely. Autor zatím neobjevil závislost mezi parametry výboje a velikostí katodových výbojových kanálků. Další částí výzkumu byla barva výbojových kanálků, objevily se pouze 3 barvy streamerů: karmínová, bílá a nažloutlá karmínová. Intenzita barvy paprskovitě klesala ve všech směrech od středu výboje a protože stejné barvy streamerů byly pozorovány u korónového výboje, předpokládá se, že prvními radikály, které se tvoří v diafragmovém výboji jsou vodíkový radikál, kyslíkový radikál a hydroxidový radikál. [16]

V článku [17] od kolektivu autorů okolo V. V. Goncharuka popisují vlastnosti diafragmového výboje tvořeného ve vodovodní vodě a možnosti jeho využití k čištění znečištěné vody. Metody čištění vody pomocí elektrických výbojů se dají rozdělit do 3 skupin: výboje v objemu vody, výboje na povrchu kapaliny a smíšené výboje v kapalině a ve vzduchu. Autoři zjistili, že pulzní diafragmový výboj je pro ošetřování vody účinnější než pulzní objemové výboje. [17]

Využití stejnosměrného diafragmového výboje (tzv. „plazmová tužka“) k ošetřování archeologických artefaktů, jako mincí nebo keramiky ve své publikaci [18] popsal M. Klíma.

Plazmová tužka ovšem může využívat vysokotlakého stejnosměrného, nízkofrekvenčního a vysokofrekvenčního výboje uvnitř dutiny elektrody, kudy protéká pracovní médium. Na ústí tužky se médium aktivuje, proudícím médiem pak může být plyn (nejčastěji argon), kapalina, směs plynu a kapaliny anebo jemné sypké částice, které jsou unášeny plynem či kapalinou. Takto vzniklé plazma tryská z dutiny a ústí plazmové trysky do vnějšího prostředí. Tryska tužky se navíc také dá vyměnit, proto má plazmová tužka univerzální využití. Plazmová tužka může být použita pro úpravy povrchů (leptání, nanášení ochranných vrstev), jemné opracování detailů (šperkařské, sklářské a restaurátorské práce), regeneraci a konzervaci archeologických předmětů, syntéze a konzervaci chemických sloučenin v kapalině, a další. [19]

Yong Jun Liu s Xuan Zhen Jiangem objevili způsob likvidace fenolu nepulzním stejnosměrným diafragmovým doutnavým výbojem. Výsledky ukázaly, že na rozklad fenolu má významný vliv použité napětí, počáteční hodnota pH a obsah solí železa. Výbojový reaktor byl podobně složený, jako reaktor popsaný výše, ovšem měl válcový tvar. Pro analýzu výsledného roztoku byl použit pH metr a metoda HPLC a IC (iontová chromatografie) – ovšem před analýzou se roztoky z obou elektrodových částí reaktoru smíchaly, až poté byly změřeny. Odbourání fenolu záviselo na hodnotě dodávaného napětí a také na hodnotě počátečního pH. Čím větší napětí bylo dodáno a čím nižší bylo počáteční pH, tím více fenolu se odbouralo. Autoři zkoumali také katalytický vliv železnatých a železitých iontů o různých koncentracích na rozklad fenolu a zjistili, že při použití železitých iontů byl rozklad největší, ale neplatilo čím víc katalyzátoru, tím větší odbourání fenolu, při překročení koncentrace katalyzátoru 60 $mg \cdot dm^{-3}$ začala účinnost odbourání klesat. [20]

Pulzní diafragmový výboj používají pro zkoumání odbarvení barviv (Rhodaminu B, Evansovy modři, neutrální červeni, kyselé oranži 7, methylenové modři a modrá čerň) M. Sato, Y. Yamada a A.T. Sugiarto [21]. Výboj nenastane v případech, kdy je vodivost vodného roztoku barviva menší než $5 \cdot 10^{-3}$ $S \cdot m^{-1}$. Experimenty trvají 120 minut a dosahuje se odbarvení nad 80 %. Odbarvování je možné urychlit přidáním peroxidu vodíku. Délka výbojových kanálků se zmenšuje se zvětšující se rychlostí průtoku roztoku přes otvor v diafragmě. [21]

Obdobou diafragmového výboje je kapilární výboj, oba tyto typy výboje můžeme nazývat bezelektrodovými výboji, neboť u obou systémů se výboj zapálí na hraně systému (v případě diafragmového výboje je to štěrbina v dielektrické přepážce a v případě kapilárního výboje je hrana systému úzká kapilára) v dostatečně veliké vzdálenosti do elektrod. [22]

U kapilárního výboje se můžeme setkat s jevem, který se nazývá čerpací efekt, který funguje jako „mikropumpa“. Ačkoliv mechanismus výboje ještě není přesně znám, předpokládá se, že na čerpací efekt má vliv typ výboje (stejnosměrný nebo pulzní režim), velikost dodávaného napětí a tvar kapiláry. Je možné, že po dostatečném prozkoumání mechanismu kapilárního výboje, by se mohl používat na odstraňování nečistot z vodných roztoků [22]. Např. kapilární výboj v plynu může za určitých podmínek zesilovat spontánní emisi měkkého rentgenového záření mnohonásobně ionizovaných iontů v rozpětí vlnových délek 10–100 nm [23].

2.4 Elektrolýza

Tato diplomová práce je zaměřena zejména na stejnosměrný diafragmový výboj, kde při dějích v reaktoru hraje významnou roli elektrolýza. Elektrolýzu můžeme definovat jako rozklad roztoku elektrickým proudem. Vliv elektrolýzy na účinnost rozkladu organických barviv byla předmětem zkoumání v souběžně vznikající diplomové práci [24], proto je zde elektrolýza zmíněna pouze okrajově.

Při elektrolýze dochazí k chemickým reakcím na elektrodách, které jsou spojeny s výměnou náboje. Kationty se pohybují směrem k záporné elektrodě (spojené se záporným pólem zdroje) a přijímají od ní elektrony – probíhá děj zvaný redukce. Anionty odevzdávají elektrony kladné elektrodě (spojené s kladným pólem zdroje) a probíhá zde oxidace. V elektrochemii je katoda definována jako elektroda, na které probíhá redukce a anoda elektroda, na které probíhá oxidace. [25]

Poblíž elektrod dochází ke změnám chemického složení a ke změnám koncentrace roztoku. Nejdůležitějším vztahem u elektrolýzy je Faradayův zákon, který nám říká: „Projde-li elektrolyzérem náboj Q, vyloučí se hmotnost m_i látky L o molární hmotnosti M_i: [25]

$$\frac{Q}{|z_i| \cdot F} = \frac{m_i}{M_i} \tag{5}$$

Faradayův zákon nám udává souvislost mezi prošlým nábojem a množstvím redukované sloučeniny, vyloučené na katodě.

Na elektrodách dochází k oxidačním a redukčním reakcím. Rovnice 6 a 7 popisují elektrolytický rozklad vody [26]:

Tvorbu vodíku popisuje katodová reakce:

$$2e^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + OH^- \tag{6}$$

Tvorbu kyslíku anodová reakce:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \tag{7}$$

Jedním z elektrolytů, který byl použit v experimentech, je chlorid sodný NaCl. Při elektrolýze roztoku chloridu sodného dochází díky redoxním reakcím ke vzniku kyseliny chlorovodíkové na anodě a hydroxidu sodného na katodě [26]. Protože výbojový reaktor (viz. obr. 4) má od sebe oddělené elektrodové prostory, nedojde k promíchání roztoků. Roztok z anodového prostoru je po ošetření stejnosměrným diafragmovým výbojem kyselý, zatímco pH roztoku katodového prostoru je zásadité.

2.5 Barviva

Barviva jsou charakterizována svou schopností selektivně absorbovat elektromagnetické záření v rozmezí vlnových délek 380–750 nm. Barevnost látek úzce souvisí s jejich strukturou, za polohu charakteristické vlnové délky λ_{char} odpovídá délka konjugovaného systému dvojných vazeb. V molekule barviva se většinou nevyskytují alifatické řetězce, protože u nich snadno dochází ke štěpení vazeb, barviva nejsou stálá a rozkládají se. Auxochromy jsou skupiny navázané na molekulu barviva, které menší mírou ovlivňují barevnost, posunují λ_{char} k vyšším (bathochromní posun) nebo kratším vlnovým délkám (hypsochromní posun). Také mohou snižovat (hypochromní posun) nebo zvyšovat intenzitu (hyperchromní posun) absorbance při charakteristické vlnové délce λ_{char}.

Použití barviv je rozsáhlé, od dobarvování potravin, barvení textilií, po povrchové úpravy materiálů. Důvodů přidávání barviv do poživatin je mnoho, nejen kvůli estetickému hledisku, ale také pro znovuzískání barevného vzhledu potraviny, který se během výrobního procesu změnil. Obecně pro použití barviv je samozřejmostí jejich zdravotní neškodnost. Konstituce barviva musí mít přilnavost k substrátu, dobrou světlostálost a pro barvení textiliích také stabilitu v praní a otěru. Povolení k používání potravinářských barviv je podmíněno celou řadou dalších, zejména zdravotních, zkoušek (např. zjištění akutní toxicity, subchronické a chronické toxicity, rakovinotvornosti apod.).

V důsledku širokého použití barviv není jejich výskyt v odpadních vodách zanedbatelný. Odstraňování barviv a jiných organických látek z odpadních průmyslových vod je proto vysoce žádoucí. Barviva jsou také dobré modelové sloučeniny, protože jejich rozklad je patrný změnou barvy v reaktoru. Proto byla tato práce zaměřena na rozklad vybraných organických barviv diafragmovým výbojem.

V této diplomové práci byla zkoumána 2 barviva, v závorce je uveden název barviva dle Colour Indexu a příslušné číslo: [27, 28, 29, 30]

- Saturnová modř LB (Direct Blue 106, 51300) – oxazinové barvivo
- Saturnová červeň L4B (Direct Red 79, 29065) – diazo-barvivo

Praktické příklady odstraňování barviv z vodných roztoků

Obecně lze říci, že pro odstranění barviv z vodných roztoků se používají pokročilé oxidační procesy (AOP, z anglického Advanced Oxidation Processes), tyto metody lze rozdělit na několik skupin: využívání fotolýzy (UV a VUV), peroxidu vodíku (zahrnují se zde H_2O_2 + UV, Fentonova reakce peroxidu vodíku s železnatými a železitými ionty, a Fentonovu reakci s UV), ozónu (ozonizace, fotoozonizace, ozonizace s katalýzou nebo peroxidem vodíku nebo Fe^{2+}/Fe^{3+} ionty) a nakonec fotokatalýzu (TiO_2 a CdS). [31]

Mnoho lidí se zabývá problematikou odstraňování barviv, a několik z těch, kteří své výsledky publikovali, se zaobírali vlivem polovodiče oxidu titaničitého TiO_2 na rozklad různých barviv (např. azobarvivo Oranž-G [32], thiazinové barvivo methylenová modř [33]). V publikaci [33] studovali fotoelektrokatalytický rozklad methylenové modři v reaktoru, do kterého byl přidán nano-TiO_2. Vlastnosti TiO_2 jsou známé, je schopen přímo oxidovat organické látky, nepodléhá fotokorozi a k výhodám patří, že je levný. Výsledky potvrdily, že rozklad metodou fotoelektrokatalýzy je pro rozklad methylenové modři efektivnější než samotná fotokatalýza. [33].

Fotokatalytická oxidace je velice slibná metoda odstraňování nežádoucích organických sloučenin z vodných roztoků, neboť ve srovnání s ostatními AOP metodami je základní složka (katalyzátor TiO_2) levná. Jakmile je katalyzátor osvětlen, elektrony z valenční vrstvy přeskočí do vodivostního pásu a díky tomuto přeskoku se vytvoří pár elektron-díra. Elektrony a díry mohou spolu rekombinovat, anebo reagovat s jinými látkami obsaženými v roztoku. Fotogenerovaná díra má oxidační vlastnosti, a reakcí díry s vodou vzniká hydroxylový radikál. Tento radikál pak může reagovat s molekulou barviva – vznikne tak oxidovaná forma barviva, pokud barvivo reaguje s elektronem, vznikne redukovaná forma barviva. Existují 2 typy fotokatalýzy: přímá a nepřímá, přímá se pak dělí na dva různé mechanismy Eley-Ridealův a Langmuir-Hinschelwoodův. Konečnými produkty fotokatalýzy barviva je oxid uhličitý a voda. [31]

Rozklad vodného roztoku barviva Oranže-G ultrazvukem s frekvencí 213 kHz v kombinaci s fotokatalyzátorem oxidem titaničitým TiO_2 zkoumali J. Madhavan, F. Grieser a M. Ashokkumar [32]. Byly studovány různé faktory, na kterých odbourání barviva závisí, jako například počáteční koncentrace barviva a hodnota pH (kterou upravovali pomocí hydroxidu sodného a kyseliny sírové). Rozklady barviva byly prováděny různými způsoby, samotným ozařováním, samotným ultrazvukem, ozářením za přítomnosti fotokatalyzátoru TiO_2 a nakonec ozářením a působením ultrazvuku za přítomnosti oxidu titaničitého. Rozklad ultrazvukem je silně ovlivněn počátečním pH, účinnější rozklad je v kyselých roztocích a opačnou tendenci má rozklad fotokatalytickou degradací. [32]

Další využití pokročilých oxidačních procesů, kombinaci peroxidu vodíku a ozáření UV světlem, k odstranění barviva z odpadních vod je vysvětleno v publikaci [34]. Experimenty byly prováděny v reaktoru o objemu 2,5 dm^3 a k osvětlení byla použita nízkotlaká UV-C rtuťová lampa, která byla umístěna do středu reaktoru. Roztoky byly připravovány s různými počátečními hodnotami pH (3, 7 a 10) a různými koncentracemi peroxidu vodíku. Nejlepších výsledků se dosáhlo v experimentech, kde bylo počáteční pH kyselé (pH = 3). Ve srovnávacím experimentu, kdy v roztoku nebyl obsažen peroxid vodíku, se dosáhlo největšího odbarvení při vysokých hodnotách pH, avšak v roztocích obsahující peroxid vodíku se při pH 10 dosáhlo jen nepatrného odbarvení roztoku. Vyhodnocením všech dat dospěli autoři článku k závěru, že odbarvení jejich barviva (Reactive Blue 7) silně

ovlivňuje hodnota pH, dávka ozáření, množství peroxidu vodíku a také počáteční koncentrace barviva v roztoku. Také zjistili, že při zvyšující koncentraci H_2O_2 roste rychlost odbarvení barviva až do jisté kritické koncentrace peroxidu vodíku, při překročení této hranice se rychlost odbarvení roztoku snižovala. [34]

Rozklad antrachinonového barviva ozónem, peroxidem vodíku a UV zářením ukázala, že nejlepších výsledků se dosáhne při použití ozónu jako oxidačního činidla. Výsledky ukázaly, že při konstantní rychlosti průtoku směsi plynu kyslík-ozón, čím více ozónu proudí do reaktoru, tím rychleji se barvivo odstraní. Při porovnání závislosti rychlosti průtoku směsi plynu (s konstantním obsahem ozónu) se ukázalo, že čím vyšší průtoková rychlost, tím rychlejší odbarvení roztoku. Teplotní závislost odhalila optimální hodnotu, při které je odbarvení nejrychlejší, při překročení této hodnoty rychlost odbarvení klesala. Rozklad barviva také závisí na jeho počáteční koncentraci, čím vyšší je koncentrace barviva, tím menší je odbarvení roztoku na konci experimentu. Pokusy s peroxidem vodíku byly zklamáním, neboť nepřinesly očekávané výsledky, byla potřeba dlouhá reakční doba (48 h), a z ekonomického hlediska se to zdá jako nepraktická metoda odstranění barviva (faktor odbarvení byl po 130 minutách 20 %, po 48 hodinách necelých 50 %). Co se týče fotochemických procesů, byly použity 3 různé UV lampy s rozdílnými intenzitami osvětlení a uspokojivých výsledků se dosáhlo pouze s 15W nízkotlakou lampou, kdy po 5 hodinách klesla koncentrace barviva na 30 %. [35]

Smíchání roztoků organických barviv (např. Acid Yellow 194 a Direct Green 97) s oxidačními činidly způsobuje jejich odbarvení. Míra odbarvení záleží na koncentraci oxidačních činidel, peroxodisíranu amonného $(NH_4)_2S_2O_8$ a ozónu O_3. Při experimentech s peroxodisíranem amonným byla absorbance roztoků měřena po dobu 20 minut každou minutu, při působení ozónem trval experiment 80 minut a vzorky se měřily v pětiminutových intervalech. Oxidační činidla se dají použít pro účinné odbarvení roztoků barviv, rychlostní konstanta rozkladu barviv a tvorby produktu může být určena s vysokou přesností a navíc lze získat UV-VIS spektra meziproduktů, která mohou být nápomocná při identifikaci jejich struktury. Zjištění počtu produktů umožní přesně popsat mechanismus reakčního systému. Zatím se zjistilo, že při použití $(NH_4)_2S_2O_8$ vznikají z původního barviva dva různé barvené produkty a při použití ozónu 2 barevné a jeden bezbarvý produkt. [36]

Oxidační odbarvení barevných roztoků pulzním výbojem ve vodě popisuje A. T. Sugiarto s kolegy [37]. Pulsní elektrické výboje byly generovány v centru válce, vyrobeného z plexiskla, o objemu 100 ml s geometrií elektrod jehla-rovina. Různými vzdálenostmi elektrod se vytvořily 3 různé typy elektrických výbojů (jiskrový výboj s nastavenou vzdáleností 7 mm, streamerový 30 mm a smíšený výboj se vzdáleností elektrod 15 mm). Roztok cirkuloval reaktorem a regulátorem teploty pomocí peristaltického čerpadla. Byla použita 3 různá barviva: Rhodamin B, Methyloranž a Chicago Sky Blue. Jejich koncentrace v roztoku byla 0,01 a 0,05 $g \cdot dm^{-3}$. Počáteční vodivost se pomocí chloridu draselného KCl upravovala na 100 $\mu S \cdot cm^{-1}$. Počáteční hodnota pH upravovala pomocí kyseliny chlorovodíkové HCl a hydroxidu draselného KOH. Na odbarvování roztoků barviv mají největší vliv hydroxylové radikály a UV záření, v případě streamerového výboje byl rozklad barviva velmi ovlivněn počáteční hodnotou pH, zatímco u jiskrového počáteční pH prakticky experiment neovlivnilo, což znamená, že u smíšeného a jiskrového výboje hrají větší roli rázové vlny a UV záření. [37]

Účinné odbarvení roztoků barviva kyselé oranže 7 (Acid Orange 7) pulsním výbojem s multielektrodovým uspořádáním (v rovinné katodě bylo umístěno několik jehliček druhé elektrody) popisuje H. Wang s J. Li a X. Quanem. Odbarvení roztoku rostlo se zvětšujícím se napěťovým pulzem a frekvencí (pravděpodobně v důsledku zvětšeného elektrického pole),

odbarvení rovněž rostlo, čím nižší bylo počáteční pH roztoku díky většímu počtu hydroxylových radikálů. Oproti tomu nebyla zjištěna významná závislost počáteční vodivosti roztoku na průběh experimentů. Ovlivnění konečné koncentrace barviva rychlostí probublávajícího vzduchu byla velmi zajímavá, neboť v systému se sedmi anodovými jehličkami se se zvyšující rychlostí průtoku vzduchu zvyšovala účinnost odstranění barviva, zatímco opačné to bylo u systému se čtyřmi anodovými jehlami. [38]

Metodou elektrochemického rozkladu barviva v přítomnosti kavitace v proudu vody se podařilo rozbít azo-vazbu, která je velice stabilní. Kavitace během experimentu výrazně zvýšila proudovou hustotu, sloučení elektrochemického působení a kavitace výrazně zvýšilo účinnost odbourání barviva ve srovnání se samotnými metodami. [39]

2.6 Analytické metody

2.6.1 UV-VIS spektrofotometrie

Princip metody

Absorpční spektrofotometrie v ultrafialové a viditelné části spektra se řadí mezi optické analytické metody. Používá se pro detekci různých látek v roztocích. Každá látka je schopna absorbovat elektromagnetické záření určité vlnové délky. Paprsek, který je zdrojem emitován, dopadá na vzorek (který část záření absorbuje), vystupuje z něj a detektorem je indikován [40].

Při absorpci energie ($\Delta E = h \cdot \nu$) dochází k excitaci částic (atomů, molekul) většinou ze základního energetického stavu do vyššího. U molekul může dojít kromě změny elektronové hladiny i ke změně vibračních a rotačních hladin. Absorpční přechod je charakterizován energií, resp. vlnovou délkou příslušející maximu pásu λ_{max} a intenzitou pásu.

Funkční skupiny, které absorpci způsobují, se nazývají chromofory. Látky, které absorbují v ultrafialové oblasti spektra jsou bezbarvé, látky absorbující ve viditelné oblasti jsou barevné (lidské oko vnímá doplňkovou, neboli komplementární, barvu, jak je ukázáno v tabulce 1).

Tabulka 1: Barvy spekter a doplňkové barvy.

vlnová délka [nm]	barva absorbovaného záření	doplňková barva (barva, kterou vidíme)
380–450	modrá	žlutá
450–500	modrozelená	oranžová
500–580	zelená	červená
580–760	červené	modrá

Molekulová absorpční spektrofotometrie v oblasti UV-VIS je založena na interakcích elektromagnetického záření (v rozmezí vlnových délek 200–800 nm) s molekulami analyzovaných látek v takových roztocích, aby byla zachována platnost Bouguerova-Lambertova-Beerova zákona (B.L.B. zákon). Tento zákon platí jen v omezeném rozsahu, a to za následujících podmínek [40]:

- záření musí být monochromatické
- roztoky musí být velmi zředěné ($c < 10^{-2}$ mol·dm^{-3})
- absorbující prostředí nesmí podléhat žádným změnám
- v roztoku musí být jen jedna absorbující složka (pokud je jich více, výsledná absorbance se rovná sumě absorbancí jednotlivých složek)

Odchylky od Bouguerova-Lambertova-Beerova zákona (B.L.B. zákona) se projeví odchylkou od přímkové závislosti, pokud vyneseme závislost absorbance na koncentraci. Zakřivení přímkové závislosti může způsobit také nedostatečná chromatičnost záření.

Matematické vyjádření B.L.B. zákona lze napsat:

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

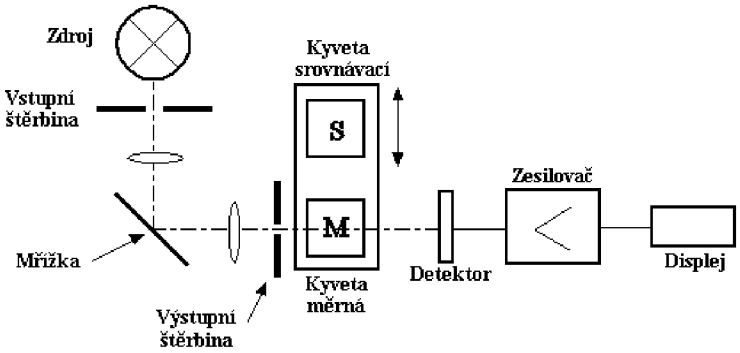
kde I_0 je intenzita primárního záření, I intenzita záření propuštěného, ε vyjadřuje hodnotu molárního absorpčního koeficientu pro vlnovou délku λ (v l·mol^{-1}·cm^{-1}), A absorbanci při vlnové délce λ, l tloušťku kyvety (v cm) a c koncentraci látky v roztoku (v mol·dm^{-3}).

Absorpční přechod je charakterizován hodnotou vlnové délky pro maximum pásu λ_{max} a intenzitou tohoto pásu. Intenzita pásu se vyjadřuje hodnotou molárního absorpčního koeficientu ε_{max}. Hodnoty molárního absorpčního koeficientu pro UV-VIS spektrometrii jsou obvykle v rozmezí 10^3–10^5 l·mol^{-1}·cm^{-1}. [40]

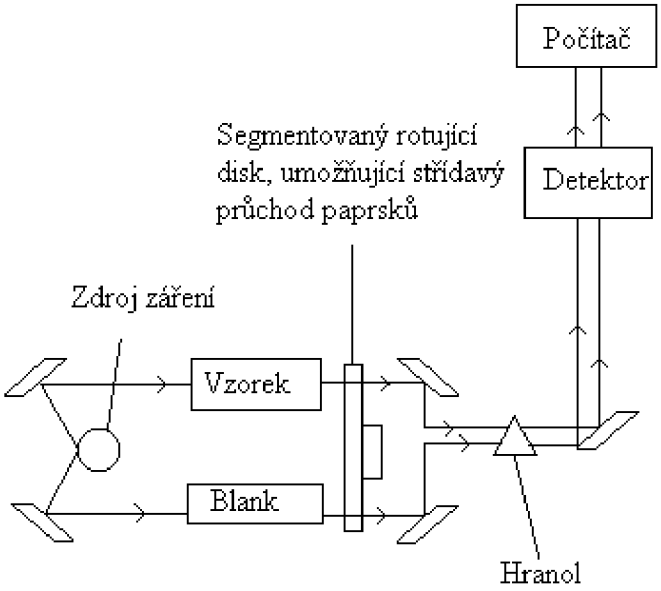
Instrumentace

Spektrofotometr pro UV-VIS spektroskopii je složen ze zdroje primárního záření, monochromátoru, kyvety se vzorkem a detektoru propuštěného záření. Schéma spektrofotometru je na obrázku 5 a 6. Zdrojem primárního záření bývají obvykle dvě různé lampy. Pro viditelnou oblast se používá wolframová lampa, která emituje záření od vlnové délky 350 nm, pro vlnové délky 200–350 nm je často používána vodíková nebo deuteriová lampa. Je možno také použít jen jeden zdroj záření pro celé rozmezí vlnových délek, a to deuterium-halogenidovou výbojku nebo xenonovou lampu.

Existují dva typy spektrofotometrů pro UV-VIS spektroskopii, jednopaprskový a dvoupaprskový. Ve dvoupaprskovém světelný paprsek projde monochromátorem (optické mřížky, hranoly, filtry), který vymezí záření určitého intervalu, a poté je rozdělen na referenční a měřící. Měřící paprsek prochází měřeným vzorkem a referenční kyvetou naplněnou použitým rozpouštědlem. K detekci propuštěného záření slouží fotoelektrické prvky (např. fotonásobiče, polovodičové diody). Rozdíl mezi dvoupaprskovým a jednopaprskovým spektrofotometrem je ten, že u jednopaprskového se světelný paprsek nedělí. Měří standard (tzv. blank) a vzorek zvlášť a výsledná absorbance se rovná rozdílu absorbancí vzorku a blanku.



Obr. 5: Schéma jednopaprskového UV-VIS spektrofotometru.[41]



Obr. 6: Schéma dvoupaprskového UV-VIS spektrometru.[42]

2.6.2 Kapalinová chromatografie (LC)

Princip metody

Chromatografie je separační metoda, při které se separují složky obsažené ve vzorku, a je možné jak kvalitativní, tak kvantitativní analýza vzorku. Vzorek se nanáší mezi dvě nemísitelné fáze, stacionární a mobilní. Vzorek se umisťuje na začátek stacionární fáze a pohybem mobilní fáze přes stacionární je vzorek soustavou unášen a zachycován stacionární fází. V kapalinové chromatografii je mobilní fází kapalina. O separaci složek rozhodují interakce se stacionární fází i použitá mobilní fáze. [43]

Principem chromatografie je děj, který se nazývá diferenční migrace. Dvě látky, které od sebe chceme oddělit, unáší vodná fáze a tyto látky budou střídavě přecházet z jedné fáze do druhé. Látky se v důsledku rozdílné rozpustnosti v kapalné složce od sebe prostorově oddělí – ve vodě dobře rozpustná látka bude málo přecházet do organické fáze a bude tedy dobře unášena fází vodou (její pohyb bude jen o něco málo pomalejší než samotné vodné fáze), zatímco látka s velkou

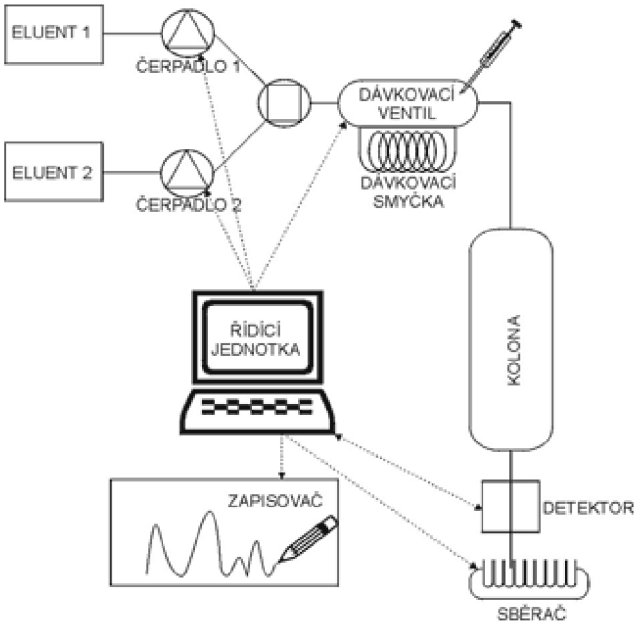
rozpustností v organické fázi, bude v této fázi setrvávat dlouho, a její pohyb oproti tekoucí vodné fázi bude mnohem pomalejší. [44]

U klasické kolonové kapalinové chromatografie se mobilní fáze pohybovala gravitací v kolonách o délce až 0,5 m, doba analýzy byla dlouhá a separace málo účinné. Klasická kapalinová chromatografie se proto v dnešní době používá zejména pro separace jednoduchých směsí, pro separaci komplikovaných směsí látek se využívá vysokoúčinná kapalinová chromatografie (high-performance liquid chromatography, HPLC, někdy také označovaná jako vysokotlaká high-pressure liquid chromatography). Mezi výhody HPLC patří široká oblast použitelnosti a také možnost ovlivnění separace složek složením mobilní fáze. [44]

Instrumentace

Přístroj pro kapalinovou chromatografii se skládá z čerpadla, které čerpá do kolony mobilní fázi, čerpadla se používají pístová nebo membránová. Složení mobilní fáze může být po celou dobu experimentu stejné, ale může se i měnit, proto bývá zařazeno do přístroje i směšovací zařízení a zásobníky mobilní fáze, dávkování vzorku je zprostředkováno pomocí dávkovacího zařízení. Stacionární fáze je umístěna v náplňových kolonách, které jsou dlouhé 10, 15 nebo 25 cm. Některé analýzy významně ovlivní zvýšení teploty, proto bývá v přístroji zařazen i termostat. Při vysokoúčinné chromatografii se pracuje při zvýšeném tlaku. [43]

Detektory v HPLC by měly být selektivní pro analyty a málo citlivé pro mobilní fázi, nejpoužívanějšími detektory jsou fotometrické, refraktometrické a fluorescenční. [43]



Obr. 7: Schéma kapalinového chromatografu. [45]

2.6.3 Hmotnostní spektrometrie (MS)

Hmotnostní spektrometrie je rychlá a citlivá metoda, poskytující velké množství informací. Účelem měření může být určení molekulové hmotnosti (pak o hlubší fragmentaci nemáme zájem) nebo odvození struktury látky podle její charakteristické fragmentace [46]. Využívá se ke kvalitativní i kvantitativní analýze.

Princip metody

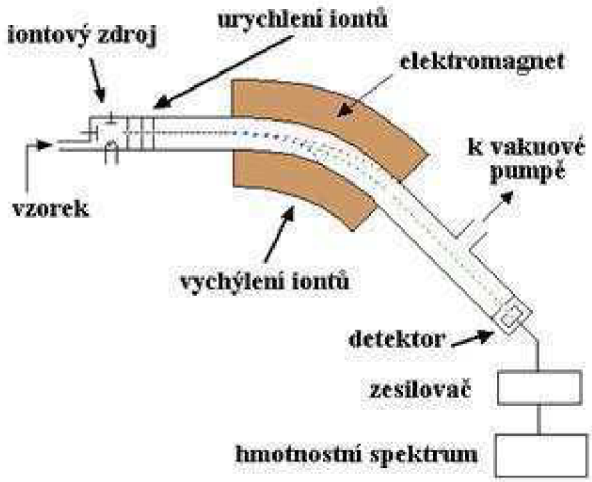
MS (Mass Spectrometry) je separační technika, která přivádí vzorek na ionizovanou plynnou fázi a vzniklé ionty rozděluje podle hodnoty podílu jejich hmotnosti a náboje *m*/*z*. [43]

V průběhu ionizace získají ionty téměř vždy dostatečné množství energie, aby se mohly dále fragmentovat, výsledkem je vznik jednodušších iontů vedle neutrálních molekul a radikálů. [46]

Instrumentace

Základními komponenty hmotnostního spektrometru jsou: iontový zdroj, který převádí analyzované látky do ionizovaného stavu, hmotnostní analyzátor umožňující rozdělit směs iontů o různých hodnotách *m*/*z*, detektor, na který je směrován proud iontů po průchodu hmotnostním analyzátorem. Detektor poskytuje signál, který je převeden do počítače. [44]

Iontový zdroj může pracovat na různých principech, může být založen na ionizaci elektronem, chemické ionizaci anebo mohou být ionty tvořeny sprejovými ionizačními technikami (termosprej, elektrosprej). Hmotnostní analyzátory slouží k rozdělení produkovaných iontů, mohou být magnetické, kvadrupólové, průletové anebo pracovat na principu iontové pasti. Detektory, používající se v hmotnostní spektrometrii jsou zejména elektronnásobičové a fotonásobičové. A nakonec, protože analýzu hmotnostním spektrometrem významně ovlivňuje vakuum uvnitř přístroje, jsou zařazeny i vakuové čerpací systémy. [44]



Obr. 8: Schéma hmotnostního spektrometru s magnetickým hmotnostním analyzátorem. [47]

2.6.4 HPLC/MS

Vysokoúčinná kapalinová chromatografie umožňuje dobrou analýzu látek, avšak je méně přesná ve srovnání s hmotnostní spektroskopií. Aby spojení těchto zařízení bylo úspěšné, musí být účinné odstranění složek mobilní fáze před vlastní ionizací. Mobilní fáze a separované látky jsou naneseny na rotující kovovou smyčku, těkavé složky jsou před vstupem do iontového zdroje odpařeny a čerpacím systémem odvedeny mimo prostor ionizace. Po opuštění iontového zdroje je ohřevem kovový pásek zbaven zbytků separovaných látek. [44]

Spojením těchto dvou metod získáme chromatogram (separaci látek na základě rozdílné rozpustnosti v organické a vodné fázi) i hmotnostní spektrum (tedy rozložené látky na fragmenty, které umožní zjistit složení a strukturu látky).

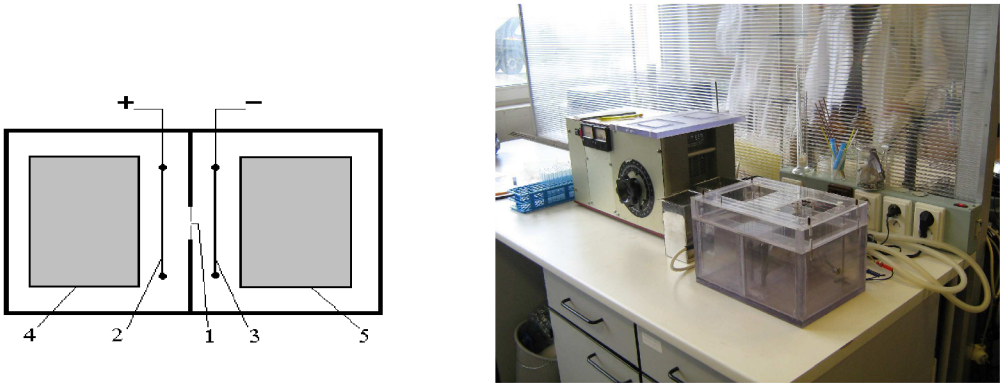
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Výbojové reaktory

Reaktor pro generaci diafragmového výboje je tvořen soustavou dvou plochých elektrod, oddělených přepážkou s otvorem pro dielektrickou diafragmu. Při použití stejnosměrného diafragmového výboje je na jednu elektrodu (anodu) přiváděno vysoké stejnosměrné napětí, zatímco druhá (katoda) je uzemněna. Reaktor (310×210×200 mm) tedy má oddělený katodový a anodový prostor. V případě použití střídavého napětí se oba prostory chovají identicky. Obě elektrody mají stejné rozměry 50×120 mm a jsou vyrobeny z nerezavějící oceli. Elektrody jsou umístěny rovnoběžně s přepážkou ve vzdálenosti 20 mm od ní. Schéma reaktoru je na obrázku 9. Stěny i středová přepážka výbojové komory jsou vyrobeny z polykarbonátové desky o tloušťce přibližně 16 mm, objem kapaliny v obou částech komory je 2 dm^3. Dielektrická diafragma je vyrobena z polyethylentereftalátu (PET) o tloušťce 0,25 mm a v ní je vytvořena jedna dírka s průměrem 0,25 mm.

V průběhu výboje je potřeba kapalinu v reaktoru chladit, neboť je kapalina v blízkosti diafragmy tvořícím se elektrickým výbojem výrazně ohřívána. Pro účely chlazení jsou do reaktoru umísťovány 2 chladicí boxy (85×115×145 mm) s ledem vyrobené z nerezavějícího materiálu, každý do jedné části reaktoru. Do chladicích boxů je podle potřeby led dodáván a voda z roztátého ledu je odebírána velkou injekční stříkačkou. K promíchávání kapaliny v každé části výbojové komory slouží dvě vrtulová míchadla, která zajišťují promísení celého objemu kapaliny.

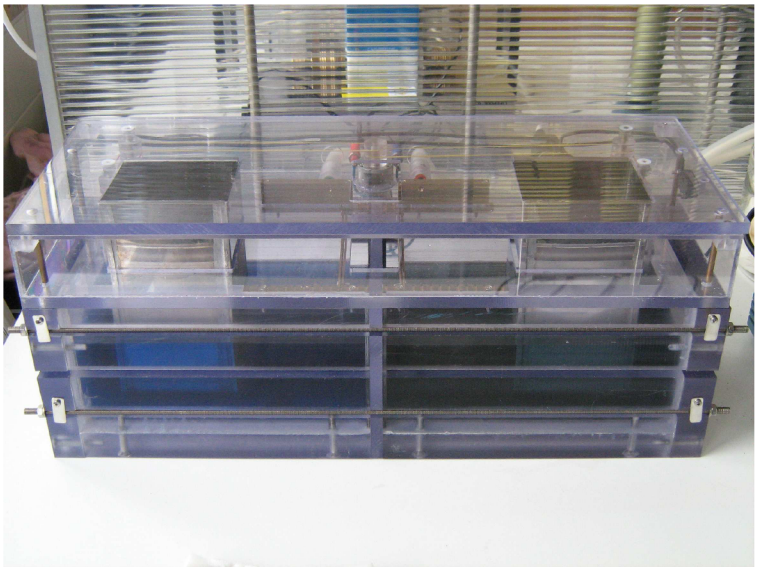
Pro větší bezpečnost práce je do elektrického obvodu zařazen bezpečnostní spínač, který je připojen k hornímu víku reaktoru. V momentě zvednutí víka je obvod přerušen a zdroj přestane dodávat do výbojové komory vysoké napětí. Na obrázku 9 vlevo je zobrazeno zjednodušené schéma výbojové komory a vpravo skutečný pohled na výbojový reaktor se zdrojem stejnosměrného napětí.



Obr. 9: Vlevo zjednodušené schéma výbojové komory: 1-dielektrická diafragma, 2-anoda, 3-katoda, 4, 5-chladicí boxy. Vpravo fotografie výbojového reaktoru a zdroje.

Na začátku školního roku 2008/2009 jsme v plazmochemické laboratoři začali používat nový výbojový reaktor, který byl sestaven pro vylepšení funkce reaktoru starého. Schéma výbojové komory zůstalo stejné, ale stavba se od původního reaktoru liší. Starý výbojový reaktor byl napevno slepen a diafragma se do něj umisťovala našroubováním do otvoru ve středové přepážce. Držáky elektrod, které jsou vyrobeny z nerezavějící oceli, důsledkem velmi agresivního prostředí elektrického výboje korodovaly, čímž se do roztoku uvolňovaly železité ionty, a protože byl reaktor z jednoho kusu, byla výměna obtížná anebo vůbec nebyla možná.

Nový výbojový reaktor (obr. 10) je oproti původnímu složen z několika kusů, a tak je možná výměna nejen středové přepážky pro případ propálení, ale také jakéhokoliv jiného kusu reaktoru. Jedna z dalších výhod je možnost změny vzdálenosti elektrod od středové přepážky, což může mít vliv na zapálení výboje. U některých přepážek je možnost připojení optického kabelu, což umožní snímání a záznam spekter výbojových kanálků. Nový reaktor je vyroben také z polykarbonátu a jednotlivé části se skládají pomocí čtyř závitových tyčí. Objem v obou částech reaktoru je minimálně 2 dm^3, vnější rozměry jsou 550×150×175 mm, tloušťka stěny 30 mm, tloušťka středové přepážky 6 mm a otvor ve středové přepážce, kam se lepí dielektrická diafragma, je ve tvaru kruhu o průměru 10 mm. Použité chladící boxy jsou o velikosti 80×100×160 mm.



Obr. 10: Fotografie nového výbojového reaktoru

3.2 Charakteristika výboje

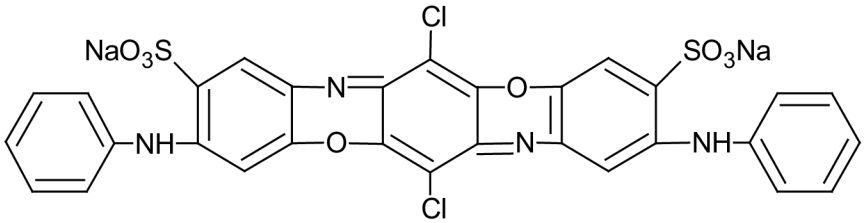
Pro stejnosměrný diafragmový výboj byl použit zdroj napětí budící stejnosměrné (DC) napětí v rozmezí 0−4 kV a proudy o velikosti do 300 mA. V experimentech nebylo použito napětí a proud větší než 2 kV a 100 mA. Výkon se pohyboval do 200 W.

Pro generaci audiofrekvenčního výboje byl použit zdroj napětí složený ze dvou zdrojů stejnosměrného napětí zapojených do série, které jsou spojeny s audiofrekvenčním měničem, jenž z dodávaného napětí a proudu vytvoří sinusový signál s nastavitelnou frekvencí (do 10 kHz) a nízkým napětím. Nakonec jsou zapojeny 2 vysokonapěťové paralelně zapojené cívky (zapalovací cívky Škoda Favorit), které napětí transformují zhruba na 8 kV. Výsledné napětí, které putuje do roztoku, je střídavé pulzní. V experimentech byly jednotlivé parametry nastaveny následovně: napětí 80–120 V, proud 2,2 A a frekvence 2 kHz. Účinnost zdroje je přibližně 70 % a výkon se tedy pohyboval mezi 120 a 185 W.

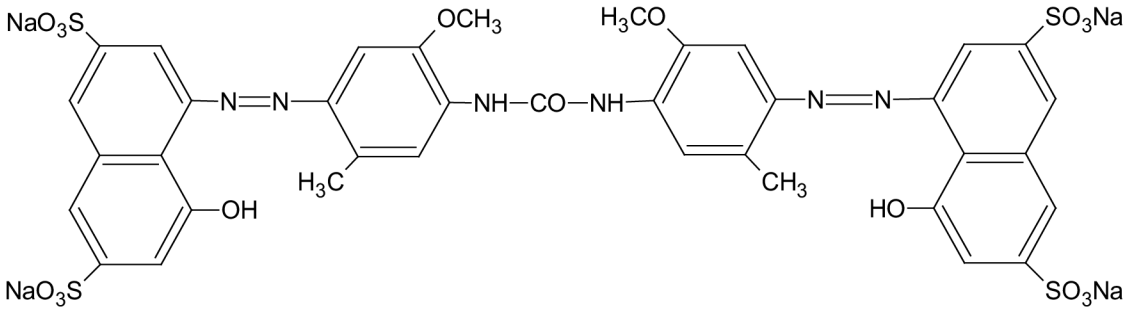
3.3 Roztoky

Pro stejnosměrný a audiofrekvenční diafragmový výboj byla použita 2 barviva o přibližné koncentraci 20 $mg \cdot dm^{-3}$ (Saturnová červeň L4B a Saturnová modř LB) a 3 elektrolyty: chlorid sodný NaCl, dusičnan sodný $NaNO_3$ a fosforečnan sodný Na_3PO_4 o různých koncentracích. Elektrolyty byly použity pro nastavení počáteční hodnoty vodivosti (400–1000 $\mu S \cdot cm^{-1}$).

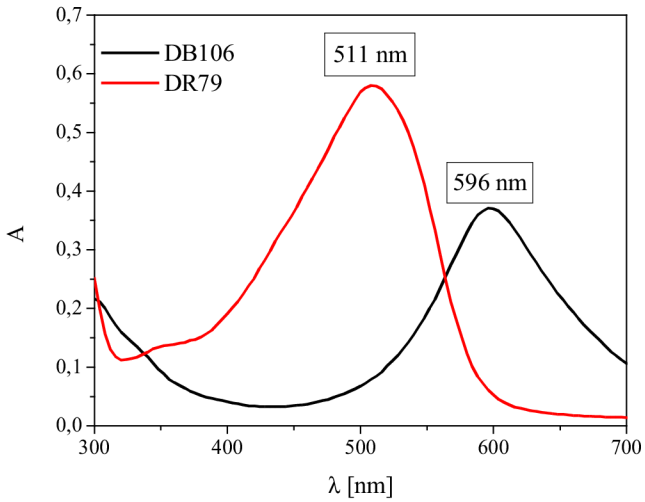
Na obrázcích 11 až 13 jsou strukturní vzorce použitých barviv a jejich charakteristické křivky.



Obr. 11: Strukturní vzorec oxazinového barviva Saturnové modři LB (Direct Blue 106, DB106)



Obr. 12: Strukturní vzorec diazo-barviva Saturnové červeni L4B (Direct Red 79, DR79)



Obr. 13: Charakteristické křivky Saturnové modři LB (DB106) a Saturnové červeni L4B (DR79) pro koncentrace barviv 15,5 mg·dm^{-3}

Pro zjištění časových závislostí vlivu pH a vodivosti na samotné roztoky barviv byly použity opět koncentrace okolo 20 mg·dm^{-3}. Přídavky NaCl, HCl a NaOH byly různé a jsou uvedeny přímo u výsledků.

3.4 Průběh experimentu

Závislosti pH a vodivosti

Při diafragmovém výboji se významně mění pH a vodivost roztoků v katodovém a anodovém prostoru (v případě stejnosměrného diafragmového výboje je změna navíc rozdílná pro katodový a anodový prostor). Proto bylo nutné prozkoumat vliv samotného pH a vodivosti na samotný roztok barviv bez výboje. Roztoky barviv se připravily o objemu 1,5 dm^3 o koncentraci 15 až 20 $mg \cdot dm^{-3}$, roztoky byly rozděleny do malých kádinek a do těchto roztoků (o objemu 40 nebo 50 ml) pak byly přidávány mikropipetou 0 až 5 µl NaOH a HCl pro úpravu pH, a 2,5 až 15 ml roztoku NaCl pro úpravu vodivosti. Roztoky byly promíchány a změřeny UV-VIS spektrometrem Helios Omega v časech 0, 20, 40, 60 minut (anebo 0, 30 a 60 minut) a 24 nebo 48 h od přídavků.

Diafragmové výboje (DD – diaphragm discharge)

Pro každé měření se používaly roztoky barviv o přibližné koncentraci 20 $mg \cdot dm^{-3}$ s obsahem elektrolytu NaCl, $NaNO_3$ nebo Na_3PO_4 v koncentracích 170–400 $mg \cdot dm^{-3}$. Elektrolyty se používaly pro nastavení počáteční vodivosti roztoku v rozmezí 400–1000 $\mu S \cdot cm^{-1}$, které pak umožnilo zjistit závislost konečné koncentrace barviva po čtyřiceti minutách výboje na počáteční hodnotě vodivosti.

Připravovaný roztok pro jedno měření měl objem 4 dm^3 a rovnoměrně se pak rozdělil do obou částí výbojového reaktoru. Samotný elektrický výboj trval 40 minut a v pětiminutových intervalech byly odebírány vzorky injekčními stříkačkami, a to jak před začátkem výboje, tak i po něm (časy, ve kterých se odebíraly vzorky: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 a 40 minut). Odebraný objem se pohyboval okolo 5 cm^3. Vzhledem k celkovému objemu v reaktoru byl odebraný objem zanedbatelný. V některých experimentech, kdy nebyly použity chladicí nádoby, byla v časech odebírání vzorků měřena teplota, pH a vodivost v obou elektrodových prostorech.

V experimentech se stejnosměrným diafragmovým výbojem (DC-DD) bylo napětí a proud nastavováno tak, aby se celkový výkon pohyboval v rozmezí 160−180 W. Proud se pohyboval okolo 0,1 A a napětí mezi 1600−1700 V. Po připravení roztoku se změřila počáteční vodivost a pH a odebraly se vzorky.

Experimenty s audiofrekvenčním diafragmovým výbojem (AF-DD) byly uskutečněny pouze dva, pro obě barviva DB106 a DR79. Jako podpůrný elektrolyt byl vybrán chlorid sodný o koncentraci okolo 200 $mg \cdot dm^{-3}$ (což odpovídá vodivosti okolo 500 $\mu S \cdot cm^{-1}$). V pětiminutových intervalech po dobu 40 minut byly odebírány nejen vzorky, ale byla meřena i teplota, vodivost a pH.

Frekvence střídavého zdroje byla nastavena na 2 kHz, vstupní napětí stejnosměrné složky se nastavovalo na hodnoty 80 až 120 V a proud na hodnotu 2,2 A, celkový výkon byl 120 až 185 W.

3.5 Analytické metody

3.5.1 UV-VIS

Hodnoty absorbancí vzorků z mé bakalářské práce byly měřeny na dvoupaprskovém spektrometru Unicam UV-Visible Helios Alfa při nastavení SCAN. Na diplomovou práci byly vzorky změřeny na jednopaprskovém spektrofotometru Unicam Helios Omega, také při nastavení SCAN a s použitím počítačového programu Vision. Nastavení fixní vlnové délky nebylo použito, neboť by se nezaznamenaly posuny charakteristických vlnových délek, které nastávají v důsledku tvorby meziproduktů. Rozmezí vlnových délek bylo nastaveno na 300−800 nm.

3.5.2 HPLC/MS

Metoda určení struktur barviv pomocí kapalinové chromatografie spojené s hmotnostním spektrometrem nebyla prováděna v rámci této diplomové práce, avšak zabýval se jí Ing. Martin Nejezchleb. Analýzy byly provedeny komerčně společností Povodí Moravy s.p. pro Saturnovou červeň L4B rozkládanou stejnosměrným diafragmovým výbojem, stanovovaly se vzorky z obou elektrodových prostorů, katodového i anodového. Primární výsledky byly zveřejněny v diplomové práci Ing. Martina Nejezchleba. [48]

Vzorky Saturnové červeni L4B byly odebrány před rozkladem a poté v 10 minutových intervalech v průběhu stejnosměrného diafragmového výboje po dobu 60 minut. Tyto odebrané vzorky pak byly analyzovány pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (přístroj Agilent 1200 Series) spojené s hmotnostním spektrometrem (Agilent 6410 Triple Quad), který využíval k ionizaci elektrosprej (ESI). Analýza byla provedena na koloně Zorbax Eclipse XDB-C18 o velikosti 4,6×75 mm s velikostí částic 3,5 μm a plošným povrchem 180 $m^2 \cdot g^{-1}$. Jako mobilní fáze byl použit methanol a 5mM roztok octanu amonného, průtok mobilní fáze byl 0,3 $ml \cdot min^{-1}$, a objem nástřiku vzorku 30 μl. [48]

Výsledkem práce [48] byly chromatogramy pro katodový a anodový elektrodový prostor a hmotnostní spektra vybraných produktů rozkladu. Tato práce navazuje podrobnějším rozborem detekovaných produktů rozkladu v rámci kapitoly výsledky a diskuze.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Během stejnosměrného a audiofrekvenčního diafragmového výboje se v roztoku tvoří reaktivní částice, které mohou interagovat samy se sebou anebo s molekulami barviv. V experimentech byla použita 2 organická barviva: oxazinové barvivo Saturnová modř LB (DB106) a diazo-barvivo Saturnová červeň L4B (DR79). Byly zkoumány vlivy různých elektrolytů (NaCl, $NaNO_3$ a Na_3PO_4) o různých koncentracích na míru rozkladu jednotlivých barviv.

Pro popis výsledků rozkladu barviv diafragmovým výbojem byly použity i výsledky jiných studentů [24, 48, 49], které umožnily jak porovnání rozkladu barviv diafragmovým výbojem a elektrolýzou [24, 49], tak ukázku pravděpodobných meziproduktů a produktů rozkladu barviva stejnosměrným diafragmovým výbojem [48].

4.1 Vliv vodivosti na absorpční spektrum barviv

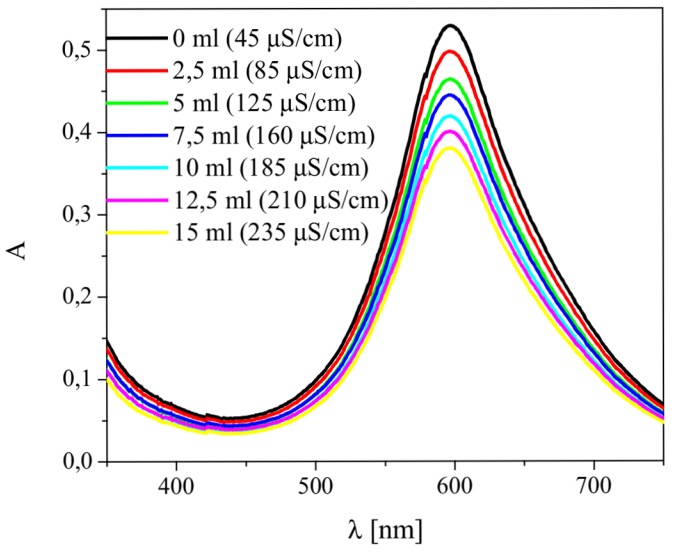
Působením stejnosměrného i audiofrekvenčního diafragmového výboje se v průběhu experimentu mění vodivost roztoku v reaktoru. Jelikož se odbourání barviva měří pomocí UV-VIS spektroskopie, bylo třeba určit (resp. vyloučit) vliv vodivosti na absorpční spektrum barviv.

Na obrázcích 14 a 15 je znázorněn vliv vodivosti na charakteristickou křivku, zaznamenatelný je pouze pokles absorbance se zvyšujícím se přídavkem roztoku chloridu sodného. Pokles absorbance je způsoben tím, že do stále stejného objemu roztoku barviv se přidávalo různé množství elektrolytu, tato tendence je normální (se snižující se koncentrací barviva se snižuje i absorbance). Není poznat žádné kolísání charakteristické vlnové délky λ_{char}, která je pro barviva typická.

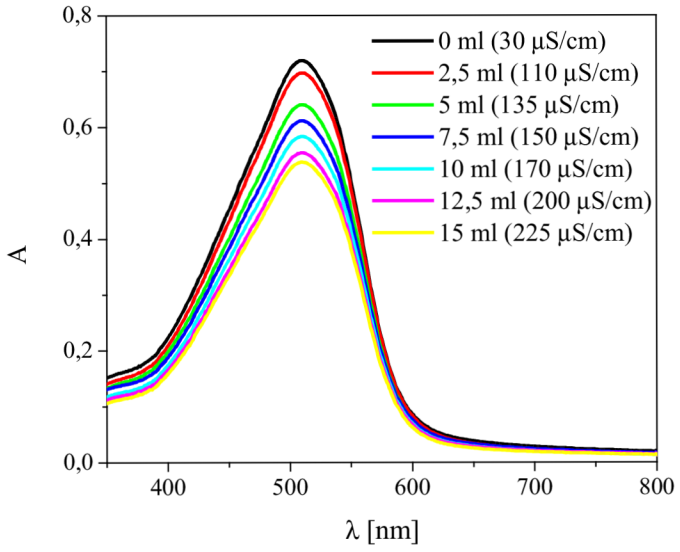
Obrázky 16 a 17 znázorňují závislost absorbance stále stejného roztoku barviva na čase. Je zřetelné, že při stání roztoku DR79 delší dobu se zvyšuje absorbance a roztok se stává tmavším. Oproti tomu roztok DB106 vypadá stabilně, absorpční křivky se s časem trochu mění se stejnou tendencí, jako je tomu u Saturnové červeni L4B, avšak není to tak zřetelné a může to být způsobeno pouze chybami měření. Je možné, že roztoky Saturnové červeně L4B jsou málo světlostálé a nesouvisí to ani s hodnotou vodivosti roztoku. Vlastnosti Saturnové červeně L4B se mohly s dlouhým časem uskladnění v laboratoři změnit. Z tohoto důvodu by se měly ještě proměřit absorpční křivky samotných roztoků barviv v delším časovém rozmezí (např. 5 dnů), abychom mohli vyloučit nebo potvrdit malou stálost roztoků. Roztoky pro měření časových závislostí přídavků kyseliny chlorovodíkové, hydroxidu sodného a chloridu sodného byly uchovávány ve tmavých uzavíratelných nádobách při laboratorní teplotě. Pro další posouzení časové stability by bylo vhodné provést měření ve světlých i tmavých nádobách a umístit roztoky jak do lednice, tak při laboratorní teplotě.

Nakonec obrázek 18 ukazuje jak se měnila charakteristická vlnová délka barviv pouze při změně vodivosti roztoků. Je patrné, že charakteristické vlnové délky barviv trochu kolísají, ale prakticky se nemění, odchylky jsou pravděpodobně způsobeny chybami měření.

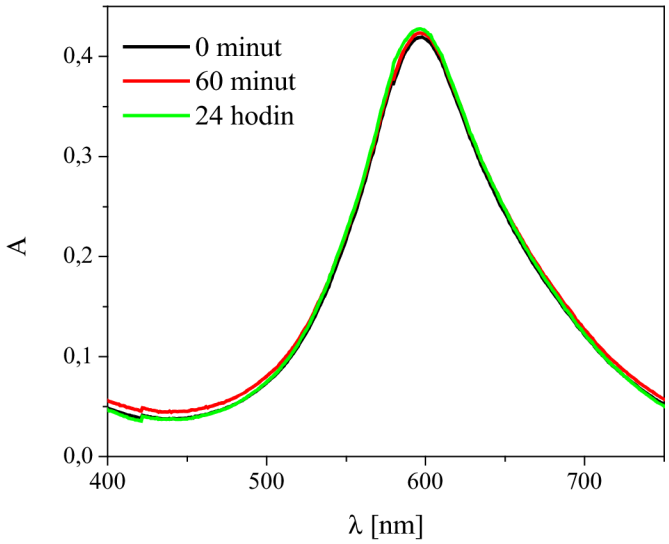
Z výsledků měření vyplývá, že na absorpční křivky barviv Saturnové modři LB a Saturnové červeni L4B změna vodivosti od 30 do 250 $\mu S \cdot cm^{-1}$ nemá vliv, barviva jsou více ovlivňována časem uskladnění.



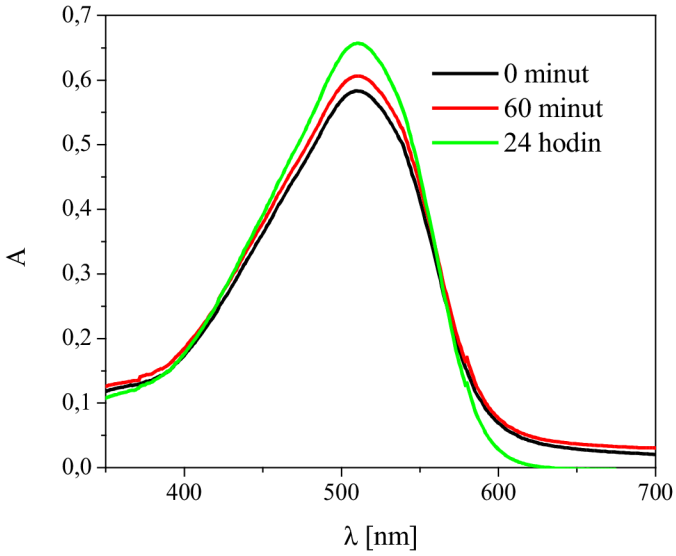
Obr. 14: Charakteristická křivka DB106 pro různé přídavky roztoku NaCl o vodivosti 750 µS·cm^{-1}, roztoky NaCl se přidávaly do 40 ml roztoku barviva



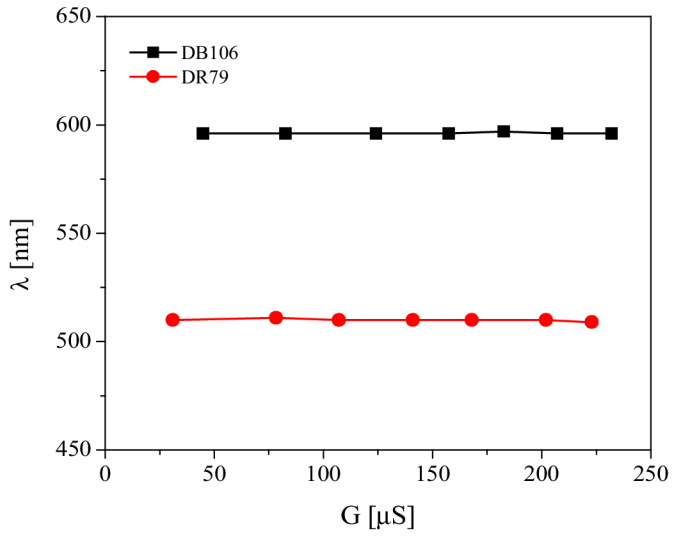
Obr. 15: Charakteristická křivka DR79 pro různé přídavky roztoku NaCl o vodivosti 750 µS·cm^{-1}, roztoky NaCl se přidávaly do 40 ml roztoku barviva



Obr. 16: Efekt stárnutí charakteristické křivky DB106 po přídavku 10 ml roztoku NaCl (vodivost NaCl 750 μS·cm^{-1}) do 40 ml roztoku barviva, vodivost roztoku DB106 s elektrolytem 185 μS·cm^{-1}.



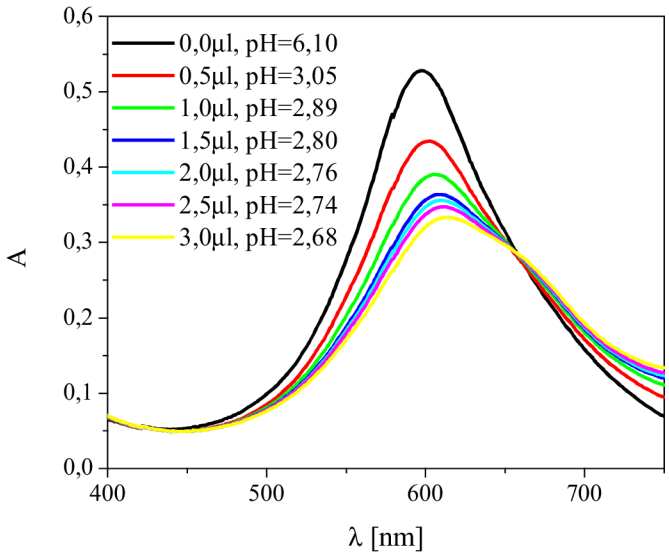
Obr. 17: Efekt stárnutí charakteristické křivky DR79 po přídavku 10 ml roztoku NaCl (vodivost NaCl 750 μS·cm^{-1}) do 40 ml roztoku barviva, vodivost roztoku DR79 s elektrolytem 170 μS·cm^{-1}.



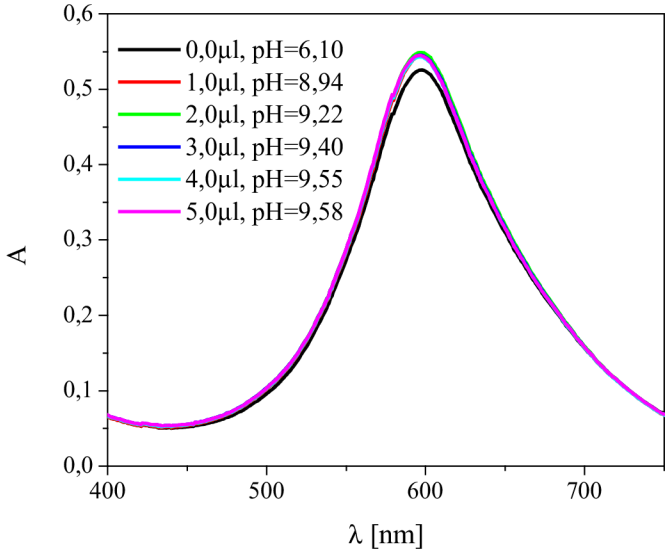
Obr. 18: Závislost charakteristických vlnových délek barviv na změně vodivosti

4.2 Vliv pH na charakteristickou vlnovou délku

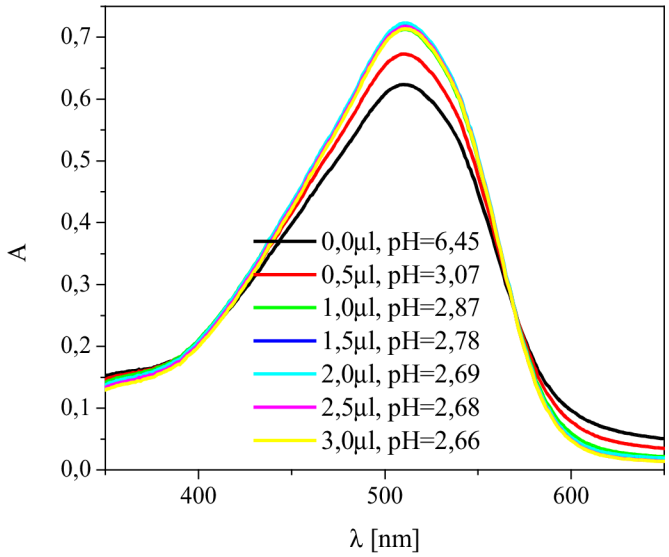
Při výbojích se kromě vodivosti roztoků v jednotlivých elektrodových prostorech mění i pH roztoku, proto bylo třeba zjistit vliv samotné změny pH na charakteristickou vlnovou délku a samotnou charakteristickou křivku zkoumaných barviv. Hodnoty pH se upravovaly pomocí kyseliny chlorovodíkové HCl o koncentraci 1 M a hydroxidu sodného NaOH o kocentraci 0,5 M. Kyselina a hydroxid se přidávaly mikropipetou po 0,5 µl do roztoku barviva o objemu 50 ml.



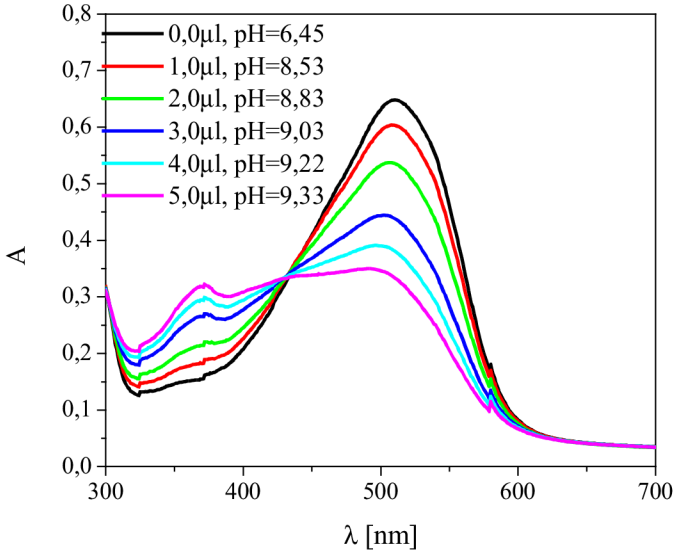
Obr. 19: Závislost přídavků kyseliny chlorovodíkové na charakteristickou křivku Saturnové modři LB (kyselina byla přidávána do 50 ml roztoku barviva).



Obr. 20: Závislost přídavků hydroxidu sodného na charakteristickou křivku Saturnové modři LB (hydroxid byl přidáván do 50 ml roztoku barviva)



Obr. 21: Závislost přídavků kyseliny chlorovodíkové na charakteristickou křivku Saturnové červeni L4B (objemy kyseliny byly přidávány do 50 ml roztoku barviva)



Obr. 22: Závislost přídavků hydroxidu sodného na charakteristickou křivku Saturnové červeni L4B (objemy hydroxidu byly přidávány do 50 ml roztoku barviva)

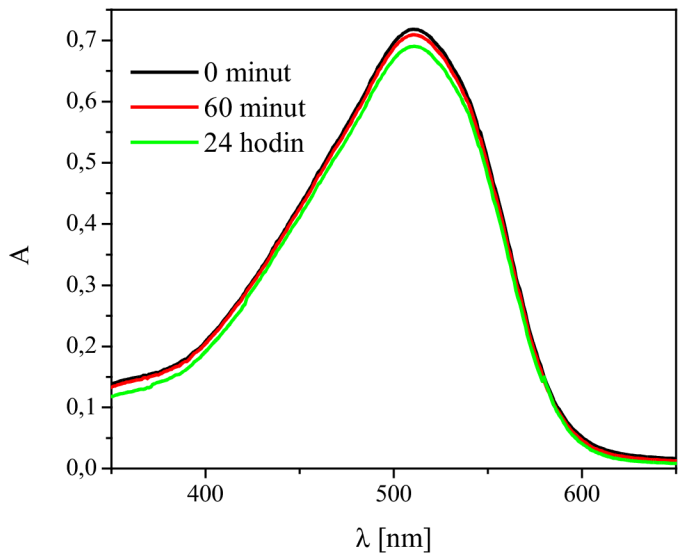
Na obrázcích 19 až 22 je zobrazen vliv přídavků kyseliny chlorovodíkové a hydroxidu sodného na charakteristické křivky Saturnové modři LB a Saturnové červeni L4B. Z grafů je patrné, že přídavky kyseliny chlorovodíkové do roztoku DB106 způsobují jak pokles absorbance barviva, tak posun charakteristické vlnové délky k vyšším vlnovým délkám, oproti tomu přídavky hydroxidu na absorpční křivku barviva významný vliv nemají. U roztoků Saturnové červeni L4B jsou tendence jiné (obrázky 21 a 22). Přídavky kyseliny chlorovodíkové způsobují zvýšení absorbance a přídavky hydroxidu sodného naopak pokles absorbance a zároveň posun ke kratším vlnovým délkám.

Při stejnosměrném diafragmovém výboji se také u barviv objevují posuny charakteristických vlnových délek. Za tyto posuny je odpovědné pH, které se při stejnosměrném diafragmovém výboji v jednotlivých elektrodových prostorech mění. V katodovém prostoru je roztok po DC-DD zásaditý a v anodovém prostoru kyselý. Je zajímavé, že při přídavcích kyseliny chlorovodíkové do DR79 nenastal žádný posun charakteristických vlnových délek, neboť podle výsledků mé bakalářské práce [51] při rozkladu roztoku DR79 stejnosměrným diafragmovým výbojem došlo v anodovém prostoru, kde je pH kyselé, k hypsochromnímu posunu charakteristické vlnové délky (tedy posunu ke kratším vlnovým délkám), zatímco v katodovém prostoru, kde je pH zásadité, žádný posun absorpčních křivek nenastal. Oproti tomu výsledky bakalářské práce J. Davidové [49], zabývající se vlivem elektrolýzy, ukazují posun charakteristické vlnové délky tohoto barviva v katodovém elektrodovém prostoru, kde je pH zásadité. Je tedy možné, že posun DR79 v anodovém prostoru DC-DD je způsoben meziprodukty rozkladu výbojem a ne změnou pH.

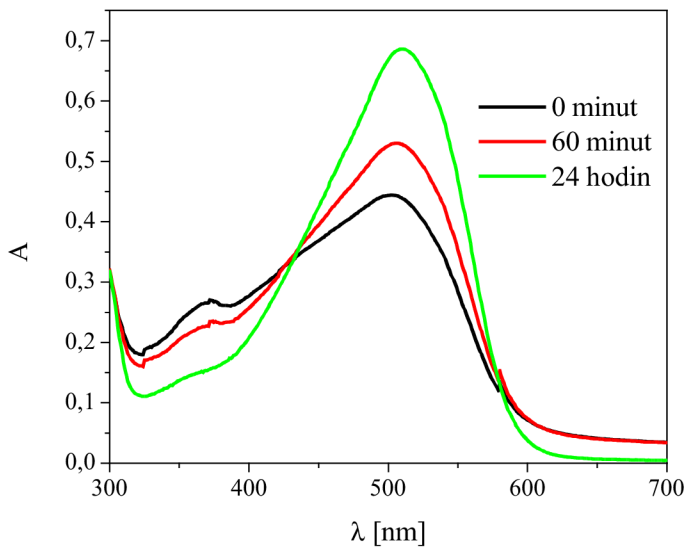
Studium charakteristických křivek Saturnové modři LB z časového hlediska neprokázalo závislost, spektra byla stále stejná. Časové závislosti spekter DR79 pro přídavky 1,5 µl HCl a 3 µl NaOH jsou o něco zajímavější (viz. obrázky 23 a 24).

Když se do roztoku Saturnové červeni L4B přidala kyselina chlorovodíková, roztoky s rostoucím přídavkem kyseliny zvyšovaly absorbanci při dané charakteristické vlnové délce (pro DR79 510 nm), ale postupem času hodnota absorbance pomalu klesala. Naopak tomu bylo při přídavku hydroxidu sodného. Čím větší přídavek hydroxidu, tím menší hodnota absorbance DR79, ale čím

déle se roztoky nechaly ustát, tím se absorbance zase zvyšovala. Při přídavcích 1,5 µl kyseliny bylo absorpční maximum DR79 0,7184 v čase 0 minut po přidání HCl, 0,7093 po hodině stání a po jednom dni absorbance klesla na hodnotu 0,6905. Absorpční maxima se nacházela na stejné vlnové délce 511 nm. Přídavky 3 µl hydroxidu sodného do roztoku Saturnové červeni L4B ukázaly jak výrazný posun absorbance, tak i posun charakteristických vlnových délek. Ihned po přidání hydroxidu, bylo absorpční maximum Saturnové červeni L4B 0,4445 při vlnové délce 503 nm, po hodině stání 0,5302 při vlnové délce 506 nm a po jednom dni se charakteristická vlnová délka vrátila na původní hodnotu 511 nm s absorbancí 0,6863. Jak už bylo uvedeno výše (u vlivu vodivosti na absorpční křivky), je možné, že roztoky Saturnové červeni L4B jsou samy o sobě nestálé a nemusí to souviset s přídavky kyseliny chlorovodíkové, hydroxidu sodného anebo chloridu sodného.

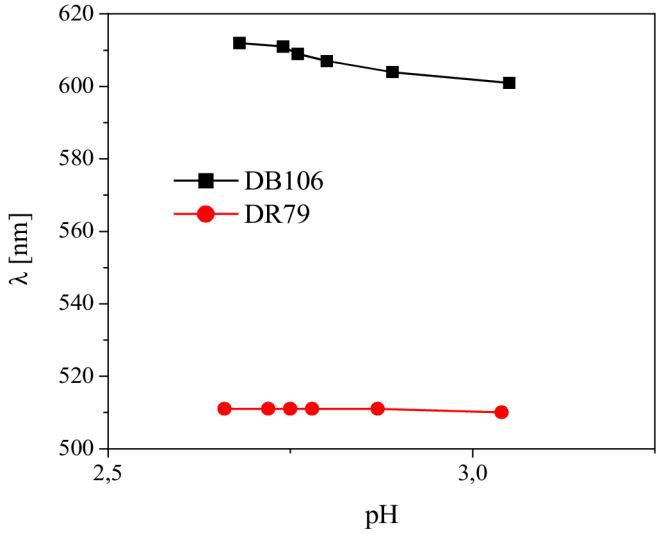


Obr. 23: Absorpční spektra DR79 pro přídavek 1,5 µl HCl do 50 ml roztoku barviva, pH roztoku 2,78.

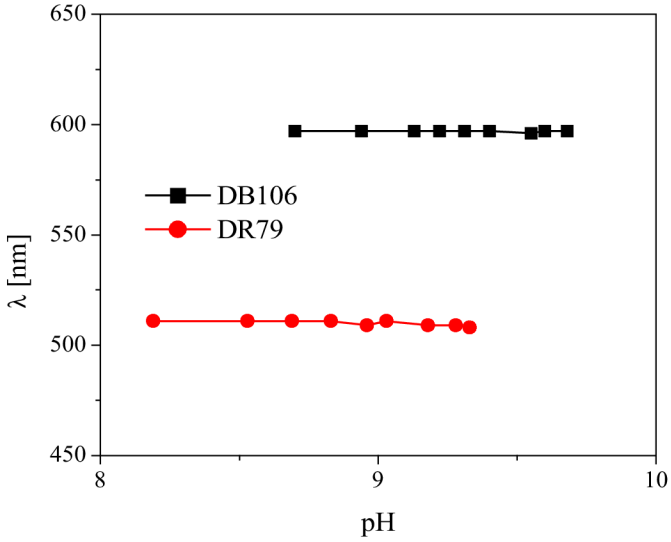


Obr. 24: Absorpční spektra DR79 pro přídavky 3 µl hydroxidu sodného do 50 ml barviva, pH roztoku 9,03.

Na obrázcích 25 a 26 je znázorněn pohyb charakteristických vlnových délek DB106 a DR79 pro kyselou a zásaditou oblast. Z obrázku 25 je patrné, že čím nižší je pH, tím se charakteristická vlnová délka Saturnové modři LB více posunuje k delším vlnovým délkám, u Saturnové červeni L4B takový posun není patrný. V oblasti zásadité se vlnové délky pro DB106 prakticky nemění, ale pro DR79 se nepatrně posunují ke kratším vlnovým délkám.



Obr. 25: Posuny charakteristických vlnových délek barviv pro nízké hodnoty pH.



Obr. 26: Posuny charakteristických vlnových délek barviv pro zásaditou oblast pH.

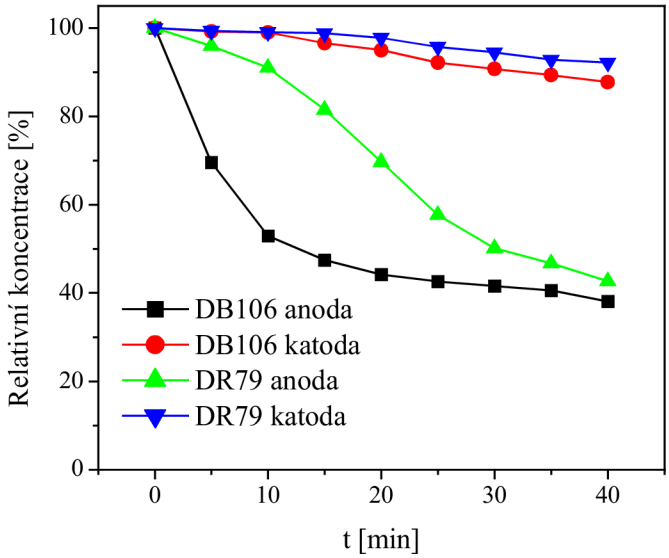
Je nutné zmínit, že ačkoliv experimenty zkoumající vliv vodivosti na roztok barviva neprokázaly významnou souvislost s měnící se vlnovou délkou, při přidávání roztoků kyseliny chlorovodíkové a hydroxidu sodného se neměnilo pouze pH, ale také vodivost roztoků. Rozpětí vodivosti se pohybovalo od 20 do 700 $\mu S \cdot cm^{-1}$ u roztoků, ke kterým se přidávala kyselina chlorovodíková, a od 20 do 450 $\mu S \cdot cm^{-1}$ u roztoků, do kterých se přidával hydroxid sodný. Není tedy možné úplně vyloučit vliv vodivosti, neboť rozpětí vodivostí, které se zkoumalo, bylo menší.

4.3 Vliv polarity elektrod na rozklad barviv v DC-DD

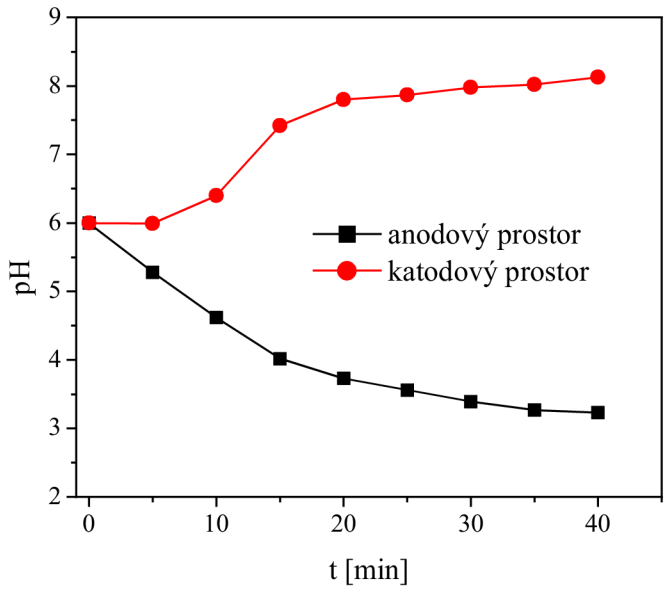
Po zapálení stejnosměrného výboje v reaktoru vznikají v oblasti diafragmy plazmové výbojové kanálky, které se šíří k elektrodám. Tyto kanálky mají rozdílné charakteristiky, především z energetického hlediska [15]. Rozklad barviva v jednotlivých elektrodových prostorech (u DC výboje) proto probíhá různě. V průběhu diafragmového výboje byly v pětiminutových intervalech odebírány vzorky, které se následně změřili pomocí UV-VIS spektrometru. Zároveň byla také odečítána teplota, vodivost a pH. Teplota v průběhu experimentu stoupala z pokojové teploty 23 °C na 33 °C v obou elektrodových prostorech. V okolí diafragmy je kapalina silně zahřívána, kolem výbojových kanálků kapalina vře a vypařuje se prostřednictvím bublinek. Oproti tomu teplota roztoku ve větší vzdálenosti od diafragmy zůstává stejná a díky promíchání roztoku nedošlo k výraznému zvýšení teploty v celkovém objemu katodového nebo anodového prostoru.

Na obrázku 27 je zobrazen rozklad obou zkoumaných barviv v katodovém a anodovém prostoru. Je zřejmé, že rozklad v katodovém prostoru je méně výrazný než rozklad barviv u anody, kde relativní koncentrace klesla přibližně na 40 % u obou barviv.

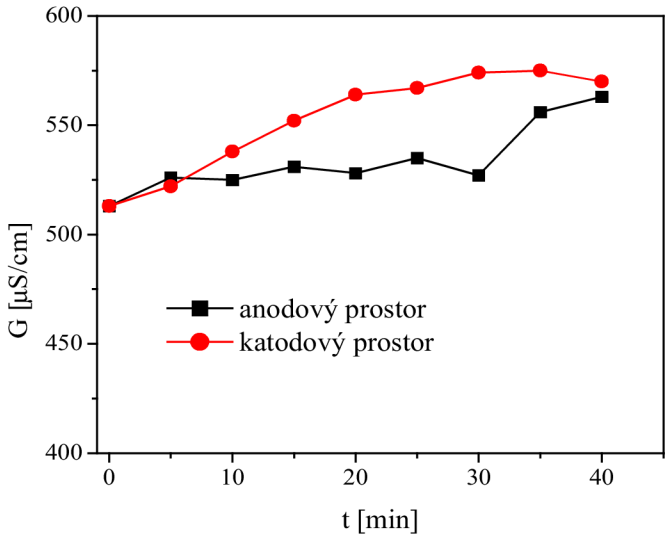
Na obrázcích 28 a 29 jsou závislosti pH a vodivosti v průběhu experimentu. Změna pH a vodivosti se dá vysvětlit elektrolýzou, neboť ta hraje významnou roli při stejnosměrném diafragmovém výboji (viz. teoretická část kapitola 2.4). Při výboji se v roztocích tvoří také reaktivní částice a látky, které mají hlavní roli při rozkladu barviv. Reaktivní látky (zejména hydroxylové, vodíkové a kyslíkové radikály, ozón a peroxid vodíku) atakují molekuly barviva a velmi napomáhají jejich rozkladu. Obrázek 28 zobrazuje změnu pH v průběhu stejnosměrného diafragmového výboje v roztoku Saturnové červeni L4B. Počáteční hodnota pH byla 6 a po 40 minutách výboje tato hodnota v anodovém prostoru klesla na 3,2 (tedy téměř na polovinu) a v katodovém prostoru vyrostla nad hodnotu 8. Počáteční vodivost roztoku Saturnové červeni L4B byla 513 $\mu S \cdot cm^{-1}$ a v obou elektrodových prostorech se vyšplhala až na hodnotu okolo 570 $\mu S \cdot cm^{-1}$.



Obr. 27: Rozklad barviv v průběhu diafragmového výboje v katodovém a anodovém prostoru, kocentrace barviva: 20 $mg \cdot dm^{-3}$, koncentrace elektrolytu NaCl: 200 $mg \cdot dm^{-3}$, vodivost roztoku: 500 $\mu S \cdot cm^{-1}$, použitý výkon: 170 W.



Obr. 28: Závislost pH v průběhu stejnosměrného diafragmového výboje roztoku Saturnové červeni L4B (podpůrný elektrolyt NaCl o koncentraci 200 mg·dm^{-3}, počáteční vodivost roztoku 500 µS·cm^{-1})



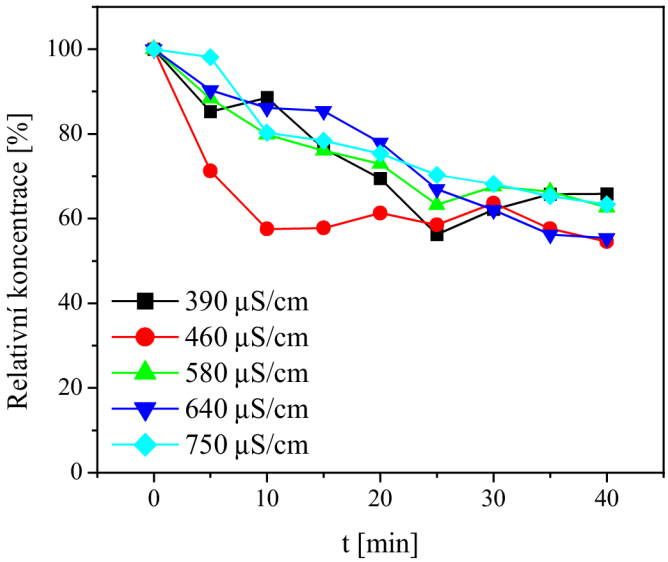
Obr. 29: Závislost vodivosti v průběhu stejnosměrného diafragmového výboje roztoku Saturnové červeni L4B (podpůrný elektrolyt NaCl o koncentraci 200 mg·dm^{-3}, počáteční vodivost roztoku 500 µS·cm^{-1})

4.4 Vliv elektrolytu a počáteční vodivosti na rozklad barviva v DC-DD

Experimenty potvrdily, že na odbourání barviv stejnosměrným diafragmovým výbojem má vliv vodivost roztoku. A protože v práci [49] bylo potvrzeno, že na elektrolýzu má vliv i výběr elektrolytu, byly vybrány 3 elektrolyty: dusičnan sodný $NaNO_3$, fosforečnan sodný Na_3PO_4 a chlorid sodný NaCl, jejichž vliv na odbourání barviva stejnosměrným diafragmovým výbojem zkoumá i tato práce.

4.4.1 Dusičnan sodný

Při použití dusičnanu sodného jako elektrolytu se dosáhlo uspokojivých výsledků. Na obrázku 30 je znázorněn rozklad Saturnové modři LB v anodovém prostoru reaktoru při různých počátečních vodivostech. Rozdílných vodivostí bylo dosaženo různými navážkami dusičnanu sodného, navážky dusičnanu byly na 4 dm^3 roztoku v rozmezí 1–2 g.



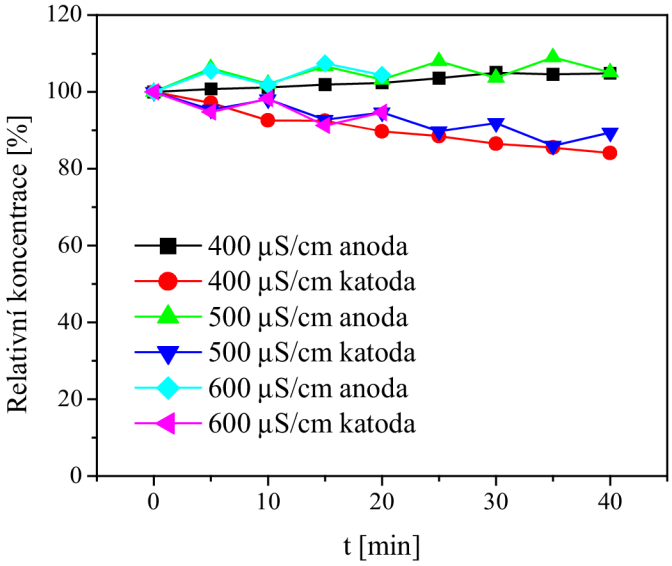
Obr. 30: Rozklad DB106 (s podpůrným elektrolytem dusičnanem sodným) v anodovém prostoru reaktoru při různých počátečních vodivostech.

Přibližně stejných (nejlepších) výsledků se dosáhlo při použití počáteční vodivosti 460 a 640 $\mu S \cdot cm^{-1}$ – relativní koncentrace barviva po 40 minutách ošetření stejnosměrným diafragmovým výbojem klesla na 55 %. Konečná relativní koncentrace zbývajících 3 roztoků barviv o vodivostech 390, 580 a 750 $\mu S \cdot cm^{-1}$ byla v anodovém elektrodovém prostoru o 10 % vyšší.

4.4.2 Fosforečnan sodný

Použití fosforečnanu sodného bylo zklamáním, neboť v anodovém prostoru prakticky odbourání barviva nenastalo a v katodovém prostoru došlo jen k velmi malému odbarvení roztoku barviva. Experimenty byly provedeny opět pro Saturnovou modř LB a výsledky jsou v grafu 31.

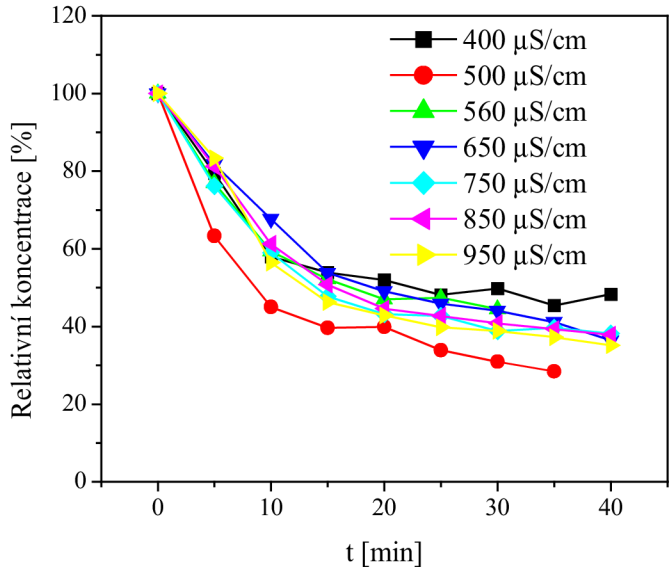
V katodovém prostoru došlo k největšímu poklesu relativní koncentrace barviva na 85 % a to při nejmenší vodivosti 400 $\mu S \cdot cm^{-1}$. V anodovém prostoru naopak stoupla absorbance barviv na 105 % při všech použitých vodivostech. Přírůstek absorbance si nemůžeme vysvětlit jako přírůstek koncentrace barviva, ale spíše jako chybu měření. K odbourání barviva v anodovém prostoru nedochází pravděpodobně díky zásadité hodnotě pH roztoku fosforečnanu (na začátku měření pH=9,5) a v průběhu výboje výrazně nemění, po 40 minutách výboje kleslo na hodnotu 8,5.



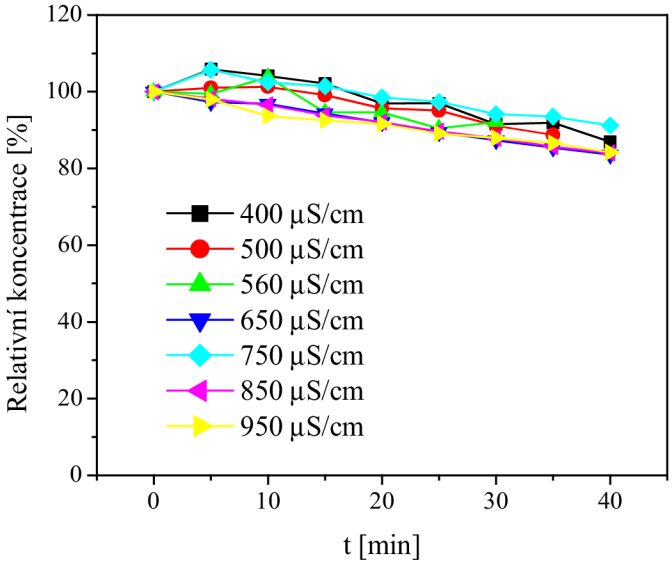
Obr. 31: Působení stejnosměrného diafragmového výboje. Časová závislost relativní koncentrace DB106 při použití fosforečnanu sodného jako podpůrného elektrolytu o různých koncentracích.

4.4.3 Chlorid sodný

Nejvýznamnějších výsledků, co se týče odbourání Saturnové modři s různými elektrolyty, se dosáhlo při výběru elektrolytu chloridu sodného, pravděpodobně díky vzniku agresivních chloridových radikálů. Vliv chloridu sodného byl prozkoumán pro 7 různých počátečních vodivostí u Saturnové modři LB a 5 různých vodivostí pro Saturnovou červeň L4B. Nejlepších výsledků se dosáhlo při nastavené vodivosti 500 $\mu S \cdot cm^{-1}$. Porovnání rozkladu Saturnové modři LB v jednotlivých elektrodových prostorech jsou na obrázcích 32 a 33.



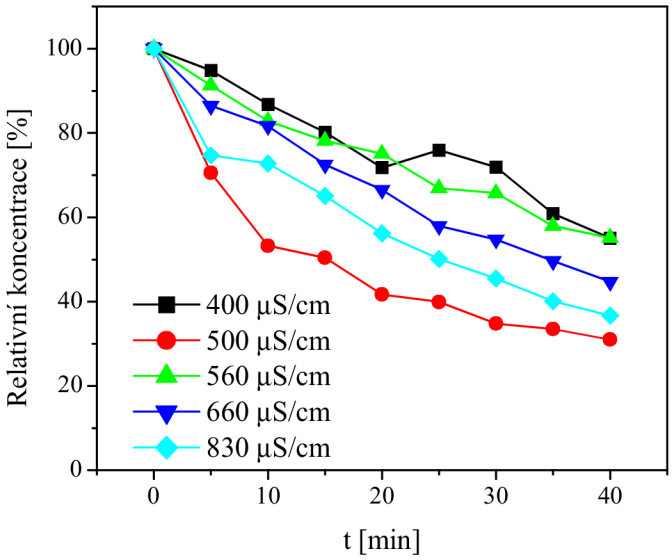
Obr. 32: Rozklad DB106 s podpůrným elektrolytem chloridem sodným o různých počátečních vodivostech v anodovém elektrodovém prostoru.



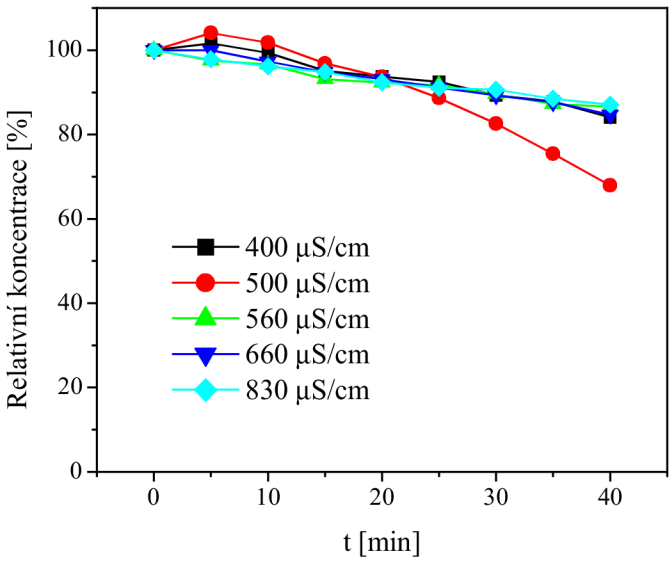
Obr. 33: Rozklad DB106 s podpůrným elektrolytem chloridem sodným NaCl o různých počátečních vodivostech v katodovém elektrodovém prostoru.

V anodovém prostoru relativní koncentrace Saturnové modři LB klesla na 29 % při nastavené počáteční vodivosti 500 $\mu S \cdot cm^{-1}$, na 35 % při počáteční vodivosti 950 $\mu S \cdot cm^{-1}$ – je tedy zřejmé, že ačkoliv jsou si výsledky blízké, výhodnější je použití menšího množství chloridu sodného. Navážky pro nastavení požadované vodivosti se pohybovaly od 0,7 do 1,7 g na 4 dm^3 roztoku barviva.

Rozklad Saturnové červeni L4B při různých vodivostech ukázal stejný výsledek, nejlepšího odbarvení roztoku stejnosměrným diafragmovým výbojem se dosáhne při počáteční vodivosti 500 $\mu S \cdot cm^{-1}$. Na obrázcích 34 a 35 jsou rozklady pro různé počáteční vodivosti roztoků nejprve pro anodový, poté pro katodový prostor výbojového reaktoru.



Obr. 34: Rozklad DR79 stejnosměrným diafragmovým výbojem při různých počátečních vodivostech, nastavovaných chloridem sodným – anodový prostor.



Obr. 35: Rozklad DR79 stejnosměrným diafragmovým výbojem při různých počátečních vodivostech, nastavovaných chloridem sodným – katodový prostor.

4.4.4 Porovnání elektrolytů

Obrázek 36 zobrazuje závislost konečné relativní koncentrace Saturnové modři LB (tzn. relativní koncentrace po 40 minutách stejnosměrného diafragmového výboje) v závislosti na počáteční vodivosti 3 použitých elektrolytů.

Z obrázku 36 je patrné, že nejlepšího odbarvení roztoku DB106 se dosáhlo při použití elektrolytu chloridu sodného (až na hodnoty okolo 29 % původní koncentrace barviva). Graf také znázorňuje optimální hodnotu vodivosti, pro kterou je rozklad nejúčinnější. Hodnota počáteční vodivosti chloridu sodného, při které se roztok barviva v anodové části reaktoru nejvíce odbarvil, je 500 $\mu S \cdot cm^{-1}$. Při nastavování počáteční vodivosti roztoku dusičnanem sodným se také jeví jako optimální hodnota pro rozklad barviva stejnosměrným diafragmovým výbojem 500 $\mu S \cdot cm^{-1}$.

Jak bylo zmíněno v kapitole 2.4, při elektrolytickém rozkladu roztoku chloridu sodného se na anodě tvoří kyselina chlorovodíková, která zapřičiňuje kyselé pH u anody. Můžeme také říci, že při elektrolytickém rozkladu roztoku dusičnanu sodného, vznikají na anodě dusičnaté ionty a vodíkové protony, dohromady kyselina dusičná. Také při elektrolytickém rozkladu fosforečnanu sodného se na anodě bude tvořit kyselina fosforečná. Souvislost mezi účinností odbourání barviva může mít spojitost se sílou těchto v anodovém prostoru se tvořících kyselin.

Sílu kyselin a zásad lze charakterizovat pomocí disociační konstanty, která udává poměr mezi disociovanými a nedisociovanými molekulami, nebo také podle pK_a, což je záporný dekadický logaritmus disociační konstanty. Čím vyšší je hodnota disociační konstanty, tím menší je hodnota záporného dekadického logaritmu disociační konstanty a tím je kyselina silnější. V tabulce 2 jsou hodnoty přibližných disociačních konstant a jejich záporných dekadických logaritmů kyseliny chlorovodíkové, dusičné a fosforečné.

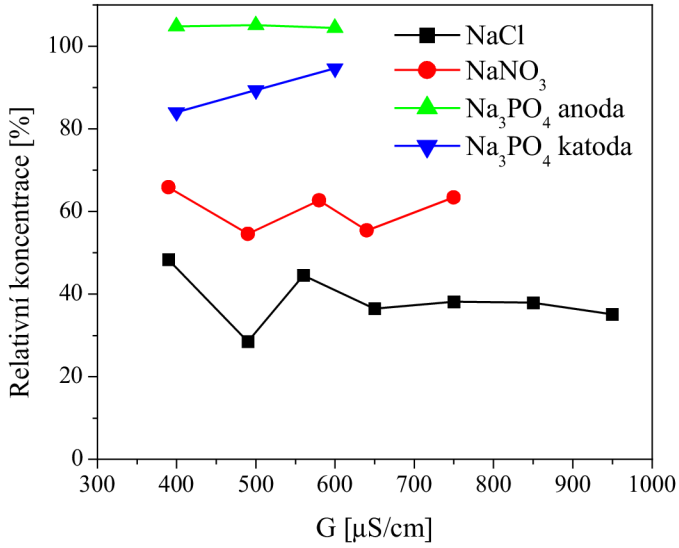
Všechny 3 zmíněné kyseliny jsou poměrně silné (kyselina chlorovodíková je nejsilnější, fosforečná nejslabší). V případě fosforečnanu sodného je situace trochu rozdílná, neboť se v anodovém prostoru pravděpodobně tvoří i hydrogenfosforečnan a dihydrogenfosforečnan sodný.

Alkalické hydrogen- a dihydrogenfosforečnany se používají jako tlumivé roztoky. A opravdu v anodovém prostoru je konečné pH zásadité, nikoliv kyselé, jak je tomu bylo u experimentů s jinými elektrolyty.

Za odbarvování roztoků barviv je odpovědný nejen použitý elektrolyt a nastavená počáteční vodivost roztoku, ale také UV světlo, které se při výbojích tvoří ve streamerech, a také konečná změna pH v anodovém elektrodovém prostoru při použití stejnosměrného diafragmového výboje. Vliv kyselého prostředí na rozklad barviva tedy nelze zanedbat.

Tabulka 2: Přibližné hodnoty disociačních konstant (a jejich záporných dekadických logaritmů) vybraných kyselin [50]

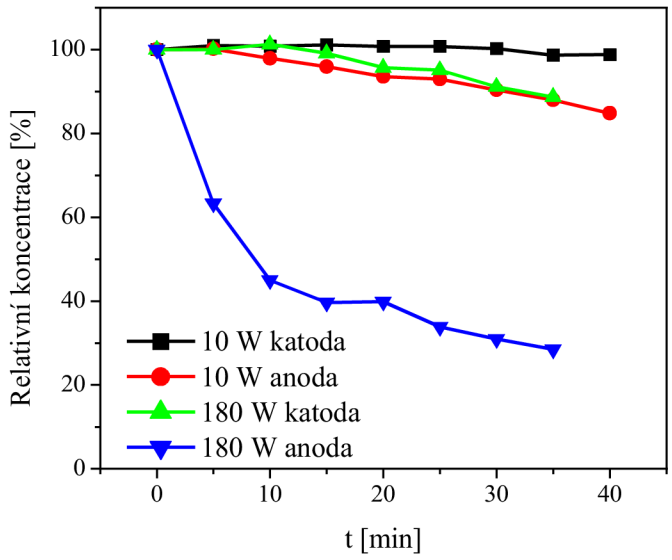
kyseliny	**vzorec**	**disociační konstanta K_a**	**pK_a**
kyselina chlorovodíková	HCl	10^6	−6
kyselina dusičná	HNO_3	10^2	−2
kyselina fosforečná	H_3PO_4	$6{,}3\cdot10^{-3}$ (první)	2,2
		$7{,}0\cdot10^{-8}$ (druhá)	7,21
		$2{,}1\cdot10^{-13}$ (třetí)	12,67



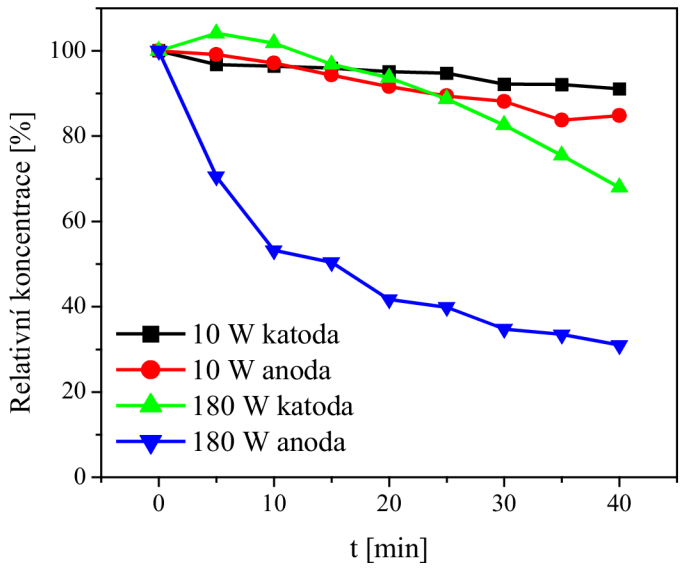
Obr. 36: Závislost konečné relativní koncentrace Saturnové modři LB na počáteční vodivosti elektrolytů NaCl, $NaNO_3$ a Na_3PO_4, pro elektrolyty chlorid a dusičnan sodný jsou zahrnuty výsledky z anodového elektrodového prostoru, u fosforečnanu sodného jsou hodnoty pro oba elektrodové prostory.

4.5 Porovnání DC-DD s elektrolýzou

Na stejnosměrný diafragmový výboj má významný vliv elektrolýza. Zjištění, o jak veliký vliv se jedná, poskytují obrázky 37 a 38, na kterých je nejprve rozklad Saturnové modři LB elektrolýzou (celkový výkon okolo 10 W) a stejnosměrným diafragmovým výbojem (celkový výkon 180 W), poté rozklad Saturnové červeně L4B.



Obr. 37: Rozklad Saturnové modři LB (DB106) elektrolýzou (10 W) a stejnosměrným diafragmovým výbojem (180 W). Roztok obsahoval podpůrný elektrolyt chlorid sodný NaCl o koncentraci 200 mg·dm^{-3}, což odpovídá vodivosti 500 µS·cm^{-1}.



Obr. 38: Rozklad Saturnové červeni L4B (DR79) elektrolýzou (10 W) a stejnosměrným diafragmovým výbojem (180 W). Roztok obsahoval podpůrný elektrolyt chlorid sodný NaCl o koncentraci 200 mg·dm^{-3}, což odpovídá vodivosti 500 µS·cm^{-1}.

V tabulce 3 najdete konečné relativní koncentrace barviv DB106 a DR 79 po 40 minutách ošetřování elektrolýzou a stejnosměrným diafragmovým výbojem, konečné pH a vodivost katodového a anodového elektrodového prostoru.

Tabulka 3: Konečné koncentrace barviv a hodnoty pH a vodivosti z obou elektrodových prostorů po 40 minutách stejnosměrného diafragmového výboje a elektrolýzy.

		elektrolýza 10 W		DC diafragmový výboj 180 W	
		anoda	**katoda**	**anoda**	**katoda**
DB106	**rel.konečná koncentrace [%]**	85	99	29	89
	pH	3,53	8,87	3,16	9,58
	vodivost [μS·cm^{-1}]	533	552	496	550
DR79	**rel.konečná koncentrace [%]**	85	91	31	68
	pH	3,44	8,75	3,00	9,46
	vodivost [μS·cm^{-1}]	501	499	610	604

Pokud na roztoky barviv působí stejnosměrný diafragmový výboj, po 40 minutách tohoto působení je roztok v anodovém elektrodovém prostoru velmi kyselý (pH okolo 3) a roztok v katodovém elektrodovém prostoru zásaditý (pH nad 9,4). Oproti tomu roztoky v jednotlivých elektrodových prostorech při působení elektrolýzy nedosahují takových rozptylů pH, hodnoty pH v anodovém prostoru jsou okolo hodnoty 3,5 a v katodovém prostoru nepřesáhnou pH 9. Vodivost roztoků stoupá jak při použití elektrolýzy, tak při využití stejnosměrného elektrického výboje, z čehož můžeme usuzovat, že na změnu vodivosti má vliv především elektrolýza.

Při elektrolýze se dosáhlo odbarvení roztoku Saturnové modři LB i Saturnové červeně L4B na 85 %, při stejnosměrném diafragmovém výboji koncentrace DB106 klesla na 29 % a koncentrace DR79 na 31 %. Odbarvení roztoků barviv stejnosměrným diafragmovým výbojem je účinnější a důvodem je velikost použitého výkonu. Při elektrolýze se použitý výkon pohybuje okolo hodnoty 10 W, zatímco pro diafragmový výboj jsou hodnoty výkonu 15–18× vyšší.

4.6 Čerpací efekt stejnosměrného diafragmového výboje

V publikaci [22] zkoumají u kapilárního výboje tzv. čerpací efekt. Uspořádání našeho stejnosměrného diafragmového výboje je velice podobné kapilárnímu výboji. Proto jsme se rozhodli, že bude zajímavé zjistit, jakou roli může hrát čerpací efekt v odbourávání barviv při použití stejnosměrného diafragmového výboje.

Pro prozkoumání čerpacího efektu byl použit výbojový reaktor, jak je popsán v teoretické a experimentální části. Reaktor má oddělené elektrodové prostory, které jsou propojeny pouze malou štěrbinou v nevodivé přepážce. Pro prvnotní zjištění, zda se sebou jednotlivé elektrodové prostory interagují skrze štěrbinu v diafragmě, jsme do jednoho elektrodového prostoru umístili roztok barviva s podpůrným elektrolytem a do druhého elektrodového prostoru pouze destilovanou vodu s elektrolytem (aby byla zachována stejná vodivost 500 μS·cm^{-1} v obou elektrodových prostorech). V průběhu experimentu pak byla měřena absorbance roztoků z obou elektrodových prostorů. Tímto způsobem jsme zjistili, že ačkoliv jsou jednotlivé elektrodové prostory téměř zcela odděleny, skrze štěrbinu v diafragmě se roztoky mohou ovlivňovat až z 10 %.

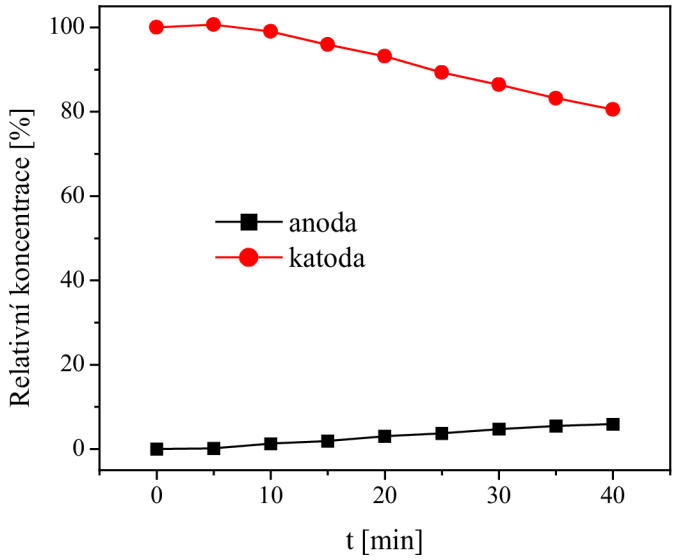
Na obrázcích 39 a 40 jsou závislosti relativní koncentrace barviva Saturnové modři LB, kdy roztok barviva byl nejprve v katodovém, následně v anodovém prostoru.

Již z předchozích výsledků bylo zřejmé, že barvivo se při stejnosměrném diafragmovém výboji v katodovém elektrodovém prostoru odbarvuje pomaleji a hlavně méně než v anodovém. Z obrázku 39 je patrné, že relativní koncentrace Saturnové modři LB klesla v katodovém prostoru přibližně na

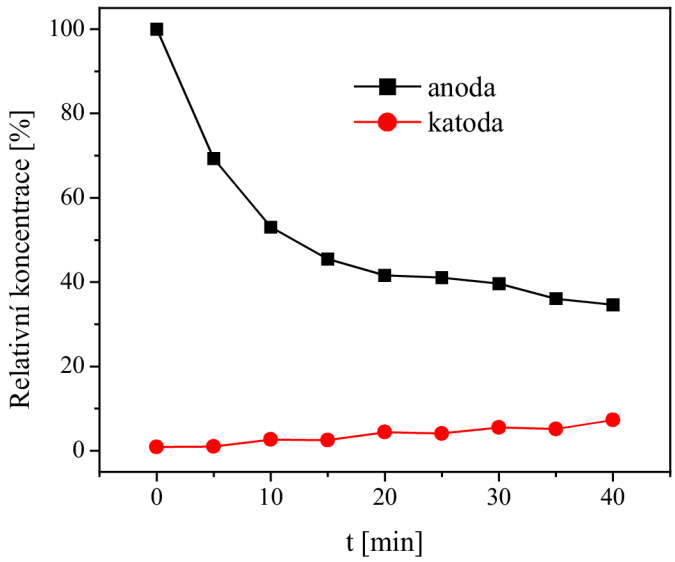
80 % původní koncentrace. Koncentrace barviva v anodovém elektrodovém prostoru vzrostla na 6 %. To naznačuje, že nějaká interakce mezi elektrodovými prostory opravdu nastává.

Na obrázku 40 je rozklad barviva v anodovém elektrodovém prostoru, a přírůstek koncentrace barviva v katodovém prostoru, kde byl původně pouze roztok chloridu sodného. Je zřejmé, že odbarvení roztoku barviva probíhalo lépe a rychleji, když bylo barvivo v anodovém prostoru, jak už tomu naznačovaly předchozí výsledky. V anodovém prostoru se šíří jednotlivé výbojové kanálky pomaleji a tvoří hustou prostorovou síť, zatímco „kladné streamery“ v katodovém prostoru se šíří rychleji, ale jen v několika málo větvích [15]. Také hraje roli při odbarvování roztoku vliv kyselého a zásaditého pH. Stejně jako u obrázku 39 je i v grafu 40 vidět, že ve druhém elektrodovém prostoru, kde byl původně pouze roztok elektrolytu, vzrostla koncentrace barviva přibližně na 6 %.

Z těchto prvních dvou experimentů vyplývá, že roztoky v elektrodových prostorech se mohou skrze štěrbinu v nevodivé přepážce ovlivňovat. Dalším předmětem zkoumání by mohlo být zjištění, jestli jiná nastavená počáteční vodivost bude mít na „pumpování roztoku“ z jednoho elektrodového prostoru do druhého vliv anebo nikoliv. V publikaci [22] autoři naznačovali, že na čerpací efekt má vliv druh výboje, proto by bylo zajímavé zjistit, jak se liší vliv čerpacího efektu mezi stejnosměrným a audiofrekvenčním diafragmovým výbojem.



Obr. 39: Čerpací efekt, roztok DB106 s NaCl byl v katodovém elektrodovém prostoru, roztok samotného chloridu sodného v anodovém elektrodovém prostoru.



Obr. 40: Čerpací efekt, roztok DB106 s NaCl byl v anodovém elektrodovém prostoru, roztok samotného chloridu sodného v katodovém elektrodovém prostoru.

4.7 Porovnání stejnosměrného a audiofrekvenčního DD

Součástí diplomové práce bylo vyzkoušet rozklad roztoků barviv audiofrekvenčním výbojem. Audiofrekvenční diafragmový výboj se od stejnosměrného diafragmového výboje liší tím, že se používají 2 sériově zdroje stejnosměrného napětí, které jsou připojeny na audiofrekvenční měnič a vysokonapěťovou cívku, napětí pouštěné do roztoku je ve výsledku střídavé a pulzní.

Použití audiofrekvenčního výboje na rozklad barviva nepřineslo očekávané výsledky. Při použití frekvence 2 kHz se Saturnová modř LB prakticky neodbourala a Saturnová červeň pouze z několika málo procent. Relativní koncentrace barviv se zjišťovala pomocí UV-VIS spektroskopie a tak zvětšení koncentrace u roztoků Saturnové modři neznamená, že by se barvivo ještě navíc při výboji tvořilo, ale pravděpodobně je způsobeno chybou měření. Na obrázcích 41 a 42 je porovnání rozkladu barviv stejnosměrným a audiofrekvenčním diafragmovým výbojem. U stejnosměrného diafragmového výboje je rozklad v obou elektrodových prostorech, u audiofrekvenčního výboje se roztoky v obou elektrodových prostorech chovají stejně, proto je v grafech pouze jedna křivka rozkladu barviva audiofrekvenčním diafragmovým výbojem.

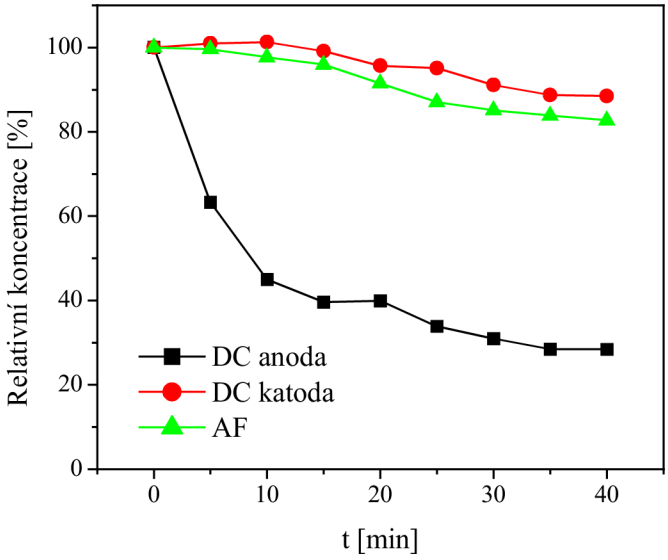
Jedna z výhod, kterou jsme pro rozklad barviv audiofrekvenčním diafragmovým výbojem předpokládali, byla teplota roztoku. Domnívali jsme se, že se roztok při použití střídavého pulzního napětí nebude zahřívat tolik jako při použití stejnosměrného napětí. Když se do roztoku barviva přivádí stejnosměrné napětí, roztok se silně ohřívá (Jouleův ohřev). Výsledky však ukazují (viz. obrázek 43), že teploty roztoků při použití stejnosměrného i audiofrekvenčního napětí jsou skoro stejné.

Byla zkoumána také vodivost a pH v průběhu audiofrekvenčního výboje a porovnání se stejnosměrným diafragmovým výbojem je na obrázku 44 a 45. Při stejnosměrném diafragmovém výboji vodivost postupně roste v obou elektrodových prostorech. Na růst vodivosti při DC diafragmovém výboji má pravděpodobně vliv elektrolýza (viz. tabulka 3, porovnání konečné vodivosti v obou elektrodových prostorech při působení elektrolýzou a DC diafragmovým

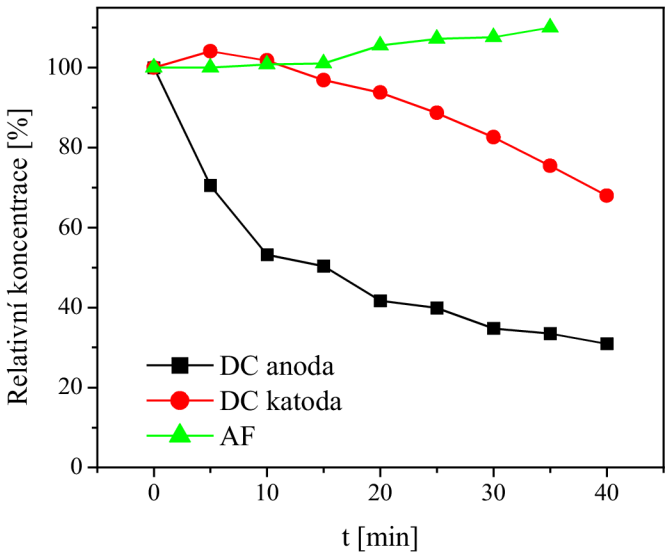
výbojem). Při audiofrekvenčním diafragmovém výboji vodivost s časem stoupá a klesá, ale není zřejmá žádná pravidelná tendence.

Závislost pH s časem audiofrekvenčního výboje napovídá, proč není rozklad barviva účinný. V anodovém prostoru se při stejnosměrném diafragmovém výboji pravděpodobně tvoří kyseliny a tím se pH roztoku dostane do silně kyselé oblasti (až pod pH 3). Toto agresivní prostředí působí na molekulu barviva, a tím přispívá k odbarvování a rozkladu roztoků barviv. Oproti tomu při audiofrekvenčním diafragmovém výboji klesne pH v obou částech výbojového reaktoru přibližně na hodnotu 5. Toto prostředí už není tak agresivní, a proto nenapomáhá odbourávání barviv tolik jako v anodovém elektrodovém prostoru při stejnosměrném diafragmovém výboji (pH 3).

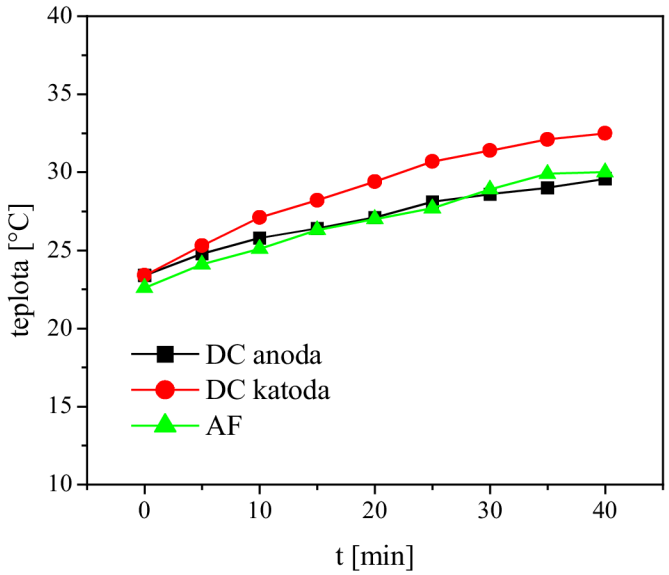
Dalším předmětem zkoumání rozkladu barviva audiofrekvenčním diafragmovým výbojem by mohl být vliv nastavené frekvence, napětí a proudu na rozklad barviva a také na hodnotu konečného pH ve výbojovém reaktoru. Je možné, že frekvence, která byla nastavena, není účinná při odbourání barviva.



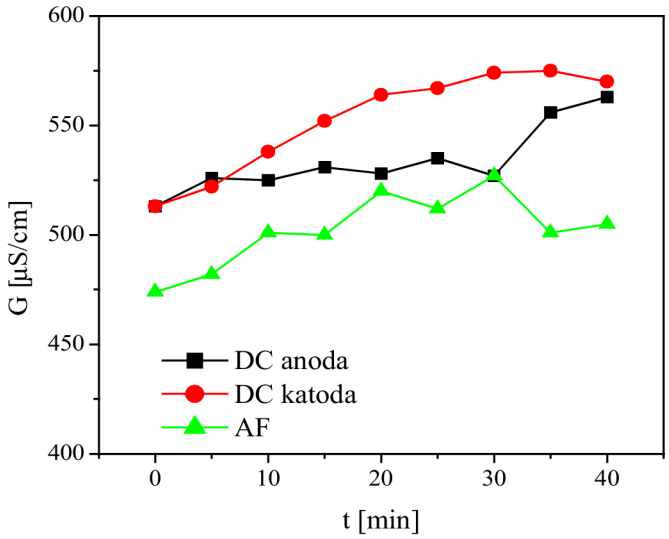
Obr. 41: Porovnání rozkladu Saturnové modři LB stejnosměrným (DC) a audiofrekvenčním (AF) diafragmovým výbojem. Obsah elektrolytu chloridu sodného NaCl byl 200 mg·dm^{-3}, počáteční vodivost 500 μS·cm^{-1}, výkon stejnosměrného diafragmového výboje byl 180 W, frekvence audiofrekvenčního diafragmového výboje 2 kHz, výkon AF-DD 125 W.



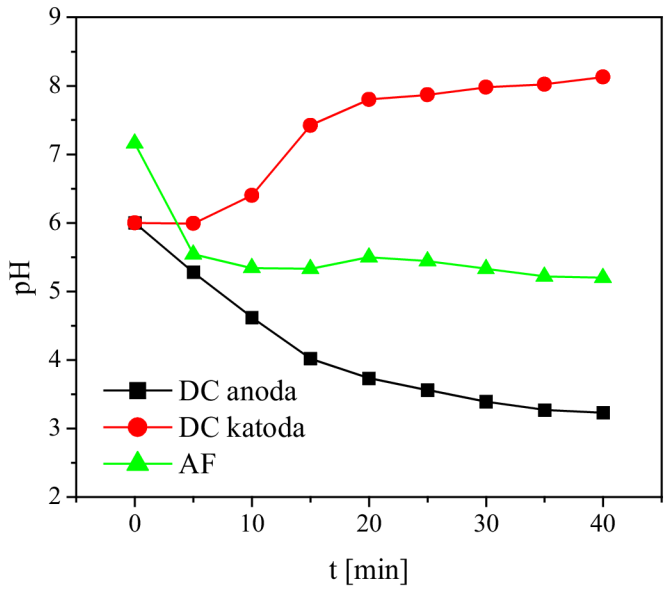
Obr. 42: Porovnání rozkladu Saturnové červeni L4B stejnosměrným (DC) a audiofrekvenčním (AF) diafragmovým výbojem. Obsah elektrolytu chloridu sodného NaCl byl 200 mg·dm^{-3}, počáteční vodivost roztoku 500 µS·cm^{-1}, výkon stejnosměrného diafragmového výboje 180 W, frekvence audiofrekvenčního diafragmového výboje 2 kHz, výkon AF-DD 180 W.



Obr. 43: Teplotní průběh diafragmového výboje roztoku DR79 – v případě audiofrekvenčního výboje se oba elektrodové prostory chovají stejně, proto pro audiofrekvenční diafragmový výboj je v grafu zahrnuta pouze jedna teplota audiofrekvenčního výboje.



Obr. 44: Změna vodivosti v průběhu diafragmových výbojů roztoku DR79, při stejnosměrném (DC) diafragmovém výboji vodivost stále narůstá (v obou elektrodových prostorech), zatímco při audiofrekvenčním (AF) diafragmovém výboji vodivost kolísá.



Obr. 45: Časová závislost změny pH roztoku DR79 při stejnosměrném (DC) a audiofrekvenčním (AF) diafragmovém výboji. Při DC diafragmovém výboji pH v katodovém elektrodovém prostoru roste, v anodovém prostoru klesá, při audiofrekvenčním výboji klesá mírně.

4.8 Meziprodukty barviva DR79 po rozkladu v DC-DD

Jak bylo zmíněno v experimentální části, analýzy rozkladných produktů Saturnové červeni L4B stejnosměrným diafragmovým výbojem byly provedeny komerčně společností Povodí Moravy s.p. Prezentace výsledků analýz byla součástí jiné diplomové práce [48]. Rozkladné produkty barviva se určovaly pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie spojené s hmotnostním spektrometrem (využívajícím ionizaci elektrosprejem). Předem je třeba zdůraznit, že ani autor diplomové práce [48] si nebyl zcela jistý, zda identifikoval rozkladné produkty správně, neboť díky poruše přístroje nebylo možné naměřit přesnější tandemová hmotnostní spektra, která by potvrdila nebo vyvrátila jeho interpretaci hmotnostních spekter.

Nejprve byl zjištěn počet rozkladných produktů Saturnové červeni L4B v obou elektrodových prostorech pomocí porovnání retenčních časů píků v jednotlivých chromatogramech (viz. přílohy 1 až 3). Tímto způsobem se stanovily 3 rozkladné produkty tvořící se v katodovém prostoru a 5 jiných rozkladných produktů, které vznikají v anodovém elektrodovém prostoru.

V tabulce 4 jsou znázorněny retenční časy rozkladných produktů (v anodovém prostoru pojmenovány A až E, v katodovém K, L a M).

Tabulka 4: Retenční časy, označení rozkladných produktů Saturnové červeni L4B a hmotnosti jejich molekulárních iontů

Anodový prostor				**Katodový prostor**			
Retenční čas [min]	Označení produktu	Molekulární ionty *m*/*z*		Retenční čas [min]	Označení produktu	Molekulární ionty *m*/*z*	
2,04	A	367,0		2,00	K	277,0	
13,93	B	481,1	240,1	2,10	L	322,6	
15,20	C	659,0	329,0	14,88	M	590,0	294,5
16,50	D	649,8	324,4				
16,88	E	649,2	323,7				

Pro zjištění struktur rozkladných produktů bylo nutné vyhodnotit naměřená hmotnostní spektra. V tabulce 4 jsou zařazeny také hodnoty poměru *m*/*z* molekulárních iontů. U některých rozkladných produktů můžeme nalézt 2 molekulární ionty, což naznačuje množství sulfonových skupin. Molekuly produktů A, K a L obsahují jednu anebo žádnou sulfonovou skupinu, proto mohou snadno vytvářet pouze jednomocné anionty. U rozkladných produktů B, C, D, E a K je tomu jinak, molekuly obsahují 2 sulfonové skupiny a proto je možné dostat i dvojmocné ionty $[M-2H]^{2-}$.

Molekulární ion je většinou pík nejvyšší intenzity ve skupině píků o největší hodnotě *m*/*z*, někdy se ale naopak tvoří velmi málo nebo vůbec, záleží to na jeho stabilitě [46]. Poměr *m*/*z* s nejvyšší hodnotou udává přibližnou relativní molekulovou hmotnost rozkladného produktu. Jednotlivé rozkladné produkty Saturnové červeni L4B v anodovém elektrodovém prostoru jsou na obrázku 47, produkty rozkladu v katodovém prostoru na obrázku 48, pro porovnání jsem znovu zařadila i původní molekulu barviva Saturnové červeni L4B (obr. 46).

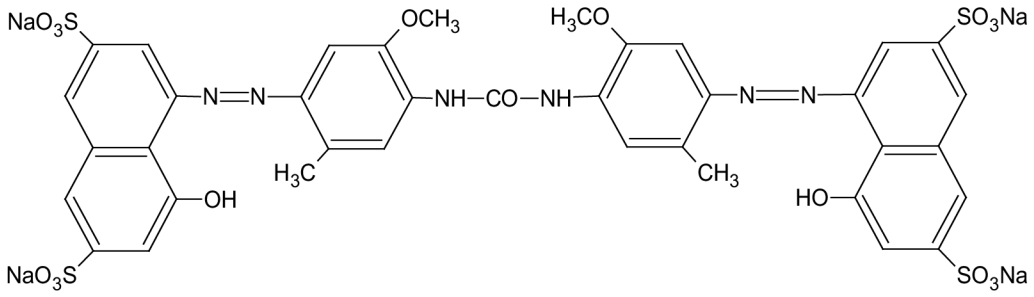
Prvním předpokladem při rozkladu Saturnové červeni L4B bylo, že jako první se štěpí dvojná vazba mezi dvěma dusíky, tedy azo-vazba. Tento předpoklad byl mylný, neboť jak ukázaly identifikované produkty barviva (B, D, E a K) vazba ─N═N─ vydrží po celou dobu experimentu.

V anodovém prostoru vznikají 3 různé produkty, které mají azo-vazbu zachovanou. Zbylé dva produkty štěpení v anodovém elektrodovém prostoru ve své struktuře azo-vazbu ─N═N─ neobsahují .

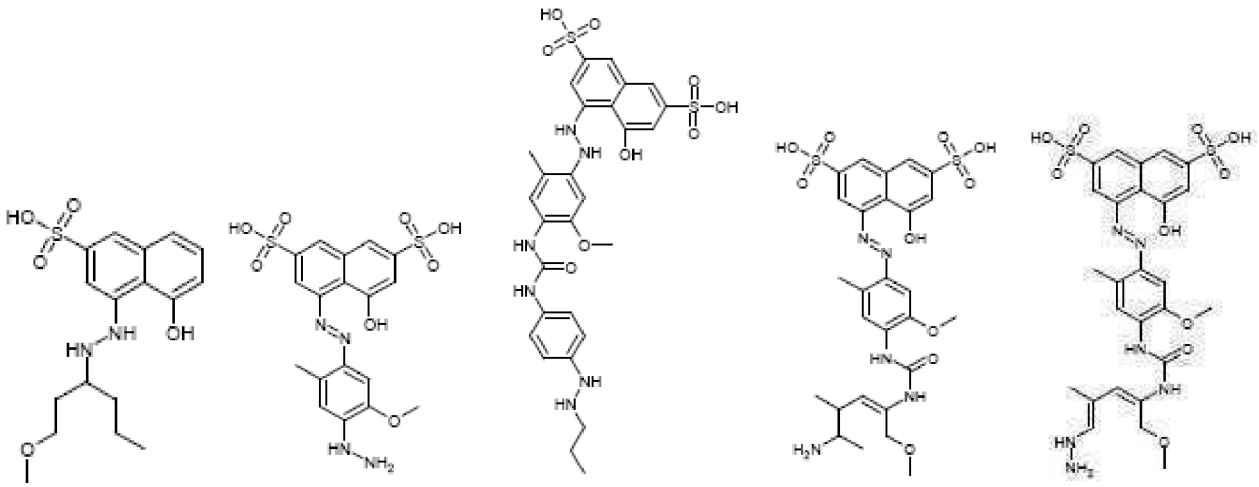
Rozkladný produkt A naznačuje, že je větší tendence na rozštěpení aromatického benzenového jádra než rozpadu azo-vazby. Oproti tomu rozkladný produkt C ukazuje, že nastala adice atomů vodíku na násobnou dusíkovou vazbu. V kapitole elektrolýza jsou popsány reakce na elektrodách při elektrolytickém rozkladu vody. Anodová reakce elektrolytického rozkladu vody popisuje vznik kyslíku a vodíkových protonů, katodová reakce naopak vznik vodíkové molekuly a hydroxidových radikálů. Elektrolytický rozklad chloridu sodného, který byl použit pro nastavení počáteční vodivosti roztoku na 500 $\mu S \cdot cm^{-1}$, popisuje vznik chloridových aniontů u anody. Jelikož voda je v systému v přebytku, v anodovém prostoru vznikající vodíkové protony se nestačí redukovat a všechny se nevypotřebují na vznik kyseliny chlorovodíkové. Proto některé vodíkové atomy atakují molekulu barviva. Při bližším prozkoumání struktury rozkladného produktu C můžeme vidět, že místo dvou azo-vazeb se v molekule vyskytují 2 hydrazinové můstky –NH–NH–.

Ze všech rozkladných produktů je zřejmé, že rozpad azo-vazby by vyžadoval velké množství energie. Energie jednoduché vazby mezi dusíky je 163,8 $kJ \cdot mol^{-1}$, dvojné 402 $kJ \cdot mol^{-1}$ – dvojná vazba mezi atomy dusíku je skoro 2,5× pevnější než jednoduchá [52]. Tento fakt je možná vysvětlením, proč je energeticky výhodnější před rozbitím dusíkové vazby dvojnou vazbu naadovat vodíky a až poté rozštěpit.

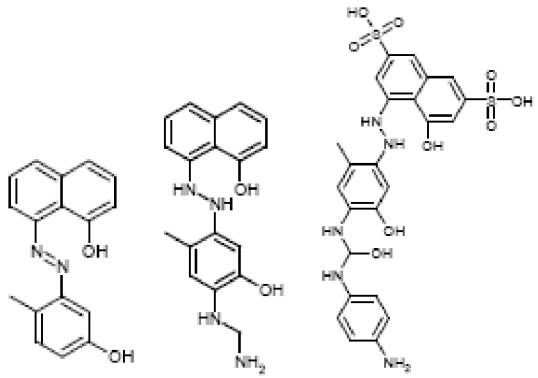
Produkty D a M jsou důkazem, že se pomocí DC-DD hydrazinová vazba –NH–NH– štěpí. Ve struktuře produktu D i produktu M si můžeme všimnout jedné aminoskupiny $–NH_2$.



Obr. 46: Strukturní vzorec Saturnové červeni L4B.



Obr. 47: Rozkladné produkty A, B, C, D a E (zleva) Saturnové červeni L4B v anodovém elektrodovém prostoru



Obr. 48: Rozkladné produkty K, L a M (zleva) Saturnové červeni L4B v katodovém elektrodovém prostoru.

Porovnání jednotlivých rozkladných produktů Saturnové červeni L4B můžeme shrnout do několika následujících vět. Odbourání barviva v katodovém elektrodovém prostoru probíhá sice pomaleji oproti rozkladu barviva v anodovém elektrodovém prostoru, ale rozkladné produkty mají mnohem menší molekulovou hmotnost než rozkladné produkty tvořící se v anodovém elektrodovém prostoru. Přímé štěpení azo-vazby by vyžadovalo velké množství energie, větší, než je do systému dodáváno při stejnosměrném diafragmovém výboji. Azo-vazba je adována atomy vodíku za vzniku derivátů hydrazinu a to v obou elektrodových prostorech. Nakonec je znovu třeba zdůraznit, že výsledky jsou dosaženy pouze jednou analytickou metodou. Pro potvrzení nebo vyvrácení výsledků, je nutné použít ještě alespoň jednu metodu stanovení, např. jak bylo navrženo v původní práci [48], tandemovou hmotnostní spektroskopií.

Chromatogramy roztoku samotného barviva Saturnové červeni L4B před rozkladem a po 60 minutách rozkladu v obou elektrodových prostorech jsou v přílohách 1 až 3, hmotnostní spektrum barviva Saturnové červeni L4B v příloze 4 a hmotnostní spektra osmi rozkladných produktů v přílohách 5 až 12.

5 ZÁVĚR

Tato práce byla zaměřena na rozklad Saturnové červeni L4B (Direct Red 79, DR79) a Saturnové modři LB (Direct Blue 106, DB106) stejnosměrným diafragmovým výbojem. V průběhu elektrických výbojů ve vodných roztocích barviv se v anodovém a katodovém elektrodovém prostoru mění hodnota vodivosti a pH, a zároveň můžeme pozorovat v absorpčních křivkách změnu charakteristické vlnové délky, která je pro barvivo typická. Změnu charakteristické vlnové délky můžeme vysvětlit rozkladem barviva a tvorby menších molekul v průběhu výboje.

Práce zkoumala vlivy vodivosti a pH na absorpční křivky barviv a vliv elektrolytů chloridu sodného NaCl, dusičnanu sodného $NaNO_3$ a fosforečnanu sodného Na_3PO_4 o nastavených počátečních vodivostech 400 až 1000 $\mu S \cdot cm^{-1}$ na účinnost rozkladu barviva výbojem. Na úpravu pH byla použita 1M kyselina chlorovodíková a 0,5M hydroxid sodný, pro změnu vodivosti roztoků byl použit roztok chloridu sodného.

Experimenty zkoumající vliv vodivosti na absorpční křivku barviv neprokázaly významnou souvislost s měnící se vlnovou délkou, ale zkoumaly se roztoky o vodivostech do 250 μScm^{-1}. Při zkoumání vlivu pH se přídavky kyseliny chlorovodíkové nebo hydroxidu sodného neměnila pouze hodnota pH, ale také vodivost, která byla ve větším rozmezí (až do 700 μScm^{-1}) než při zkoumání vlivu vodivosti. Experimenty, které zkoumaly vliv hodnoty pH na absorpční křivku barviv, neprokázaly stejný vliv přídavků kyseliny nebo hydroxidu na obě barviva, ale každé barvivo se chovalo jinak. Charakteristická vlnová délka Saturnové červeni L4B se při přídavcích hydroxidu sodného posunovala ke kratším vlnovým délkám, přídavky kyseliny chlorovodíkové ji z hlediska změny charakteristické vlnové délky neovlivnily, zatímco na Saturnovou modř LB měla větší vliv kyselina chlorovodíková než hydroxid sodný. Čím nižší pH roztoku Saturnové modři LB bylo, tím více se charakteristická vlnová délka posunovala k delším vlnovým délkám.

Zároveň s přídavky HCl, NaOH a NaCl byla také zkoumána časová stálost vzorků. Roztoky Saturnové modři LB neprokázaly časovou nestálost, můžeme říci, že roztoky jsou stabilní. Oproti tomu roztoky Saturnové červeni jsou výrazně časově ovlivňovány, absorpční maxima se s časem mění, a je nutné tento jev prozkoumat ještě podrobněji.

Dalším předmětem zkoumání byl vliv počáteční vodivosti roztoku na účinnosti rozkladu barviva stejnosměrným elektrickým výbojem. Pro úpravu vodivosti byly vybrány 3 elektrolyty: dusičnan sodný $NaNO_3$ o vodivostech 400–750 μScm^{-1}, fosforečnan sodný Na_3PO_4 o vodivostech 400–600 μScm^{-1} a chlorid sodný NaCl o vodivostech 400–950 μScm^{-1}. Největšího odbarvení roztoků barviv se dosáhlo při nastavení počáteční vodivosti roztoku 500 μScm^{-1} chloridem sodným, kdy koncentrace Saturnové modři LB klesla na 29 % původní koncentrace a koncentrace Saturnové červeni L4B na 31 % (v anodovém prostoru reaktoru).

Stejnosměrný diafragmový výboj byl také z hlediska účinnosti odbarvení porovnán s elektrolýzou a audiofrekvenčním výbojem. Elektrolýza má na stejnosměrný diafragmový výboj velký vliv, změnu vodivosti a pH v jednotlivých elektrodových prostorech můžeme vysvětlit právě elektrolýzou. Bylo zjištěno, že elektrolýza (použitý výkon 10 W) napomáhá rozkladu barviv až z 15 %, konečné koncentrace barviv DB106 a DR79 byly 85 % po 40 minutách působení elektrolýzy. Při stejnosměrném diafragmovém výboji došlo k odbourání barviva na 30 %. Audiofrekvenční diafragmový výboj byl nastaven na hodnoty napětí 80–120 V, proud 2,2 A a nastavená frekvence byla 2 kHz (výkon 120–185 W). Takto nastaveným audiofrekvenčním výbojem se ale Saturnová červeň L4B prakticky neodbourala a Saturnová modř pouze z 15 %, což je jako výsledek srovnatelné s výsledky elektrolýzy. Audiofrekvenční diafragmový výboj se proto

zdá jako neefektivní cesta odbourání barviv. Bude ale vhodné dále vyzkoušet, zda jinak nastavené parametry (např. frekvence) neposkytnou lepší výsledky.

Diafragmový výboj je popsán jako výboj, kde jsou jednotlivé elektrodové prostory od sebe odděleny nevodivou přepážkou (diafragmou), ve které je jen malá štěrbina spojující oba prostory. Na této štěrbině se tvoří výboj. Jelikož průměr štěrbiny se pohybuje v desetinách milimetru, bylo zajímavé zjištění, že elektrodové prostory se při stejnosměrném diafragmovém výboji mohou ovlivňovat až z 10 %. Takzvaný čerpací efekt byl zkoumán tak, že jeden elektrodový prostor byl naplněn roztokem barviva a druhý pouze roztokem elektrolytu. Oba roztoky měly přibližně stejnou vodivost. Po 40 minutách stejnosměrného diafragmového výboje jsme UV-VIS spektroskopií zjistili, že koncentrace roztoku barviva v elektrodovém prostoru, kde byl původně jen elektrolyt, stoupla na 6 až 7 %. Čerpací efekt je závislý na typu výboje, proto by bylo velmi zajímavé zjistit vliv čerpacího efektu i při audiofrekvenčním diafragmovém výboji.

Nakonec byly popsány rozkladné produkty Saturnové červeni L4B, vznikající při stejnosměrném diafragmovém výboji v anodovém a katodovém elektrodovém výboji. V katodovém elektrodovém prostoru vznikají 3 rozkladné produkty, v anodovém elektrodovém prostoru jich vzniká 5. Ačkoliv rozkladné produkty anodového prostoru vznikají rychleji a původní molekula je rychleji odbourávána, produkty jsou relativně objemné molekuly s relativní molekulovou hmotností okolo 600. V katodovém elektrodovém prostoru se barvivo odbourává pomaleji a méně, ale molekulové hmotnosti rozkladných produktů jsou poloviční než původní molekula barviva. Struktury produktů byly zjištěny vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií spojenou s hmotnostním spektrometrem.

6 SEZNAM LITERATURY

[1] Stendahl, K., překlad Dolejš, P. a kol.: Příručka pro čištění a úpravu vody, Kemifloc, a.s., Přerov 1996

[2] Osobní sdělení, Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D., duben 2009

[3] Aubrecht V.: Fyzika a diagnostika plazmatu, skriptum Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Brno

[4] Šunka P.: Impulsní elektrické výboje ve vodě a jejich využití v ekologii a medicíně, dostupné z: <www.otevrena-veda.cz/ov/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/8.pdf>, 26.3.2008

[5] Kloc P.: Využití povrchového bariérového výboje pro depozici tenkých vrstev, Bakalářská práce, Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta, Brno 2006

[6] Jordánová E.: Plazmové polymerizace fosfazenů, Diplomová práce, Masarykova Univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta katedra anorganické chemie, Brno 2007

[7] Kaleidoskop Věda a technika, článek z 23.06. 2007 V českém plazmatronu si elektrický výboj rozumí s vodou, dostupné z: <http://www.radio.cz/cz/clanek/92610>, 4.4. 2010

[8] Stará Z.: Study of Chemical Processes in Elektrical Discharge in Liquids, Disertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2006

[9] Stará Z., Krčma F.: Destruction of Organic Dyes in DC Diaphragm Discharge, *Proceedings of XVI th Symposium on Physics of Swiiching Arc*, 178−181, Nové Město na Moravě 2005. ISBN 80-214-2931-3

[10] Dostupné z: <http://www.pijtezdravouvodu.cz/voda-z-vodovodu.php>, 18.4.2010

[11] RTB holding a.s., dostupné z: <http://www.rtb.cz/p_ozon_cz.htm>, 18.4.2010

[12] Lukes, P., Clupek, M., Babicky, V., Vykouk, T.: Bacterial Inactivation by Pulsed Corona Discharge in Water, Academy of Sciences CR, 16th IEEE International, 2007, Vol. 1, ISBN 978-1-4244-0913-6, pp. 320–323

[13] Titova, Yu. V., Stokozenko, V. G., Maximov, A. I.: Application of Plasma-Solution Treatment for Modification of Bast Fibre, ISSN 1068–3755, Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2009, Vol. 45, No. 1, pp. 16–20

[14] Co Vám lékaři neřeknou,
dostupné z: <http://beta-glucan.wz.cz/info/lekar_8.htm>, 18.4.2010

[15] Kuzhekin I.P.: Corona Electrodeless Discharge in Water, *Ninth International Symposium on High Voltage Ingeneering*, Austria, August 28 - September 1, 1995

[16] Fal'kovskii, N. I.: Phenomenological Features od Diaphragm Discharge, ISSN 0018-151X, High Temperature, 2009, Vol. 47, No. 1, pp. 22–26

[17] Goncharuk, V. V., Bozhko, I. V., Fal'kovskii, N. I., Samsoni-Todorov, A. O., Yaremenko, V. A., Malyarenko, V. V.: The Diaphragm Discharge and Its Use for Water Treatment, ISSN 1063-455X, Journal of Water Chemistry and Technology, 2008, Vol. 30, No. 5, pp. 261–268

[18] Klíma, M., Slavíček, P., Šíra, M., Čižmár, T., Vaněk, P.: HF plasma pencil and DC diaphragm discharge in liquids – diagnostic and applications, Czechoslovak Journal of Physic, Vol. 56, 2006, Suppl. B, pp.B1051–B1056

[19] Šťastná, B.: Vypracování vhodné metodiky studia výboje vysokotlaké vysokofrekvenční duté katody – plazmové tužky, Diplomová práce, Masarykova universita v Brně, Přírodovědecká fakulta, Brno 2003, dostupné z: <http://www.math.muni.cz/~stastna/dp/>, 19.4.2010

[20] Liu, Y. J., Jiang, X. Z.: Phenol Degradation by a Nonpulsed Diaphragm Glow Discharge in an Aqueous Solution, Environmental Science & Technology, Vol. 39, No. 21, 2005, pp. 8512–8517

[21] Sato, M., Yamada, Y., Sugiarto, A. T.: Decoloration of dyes in aqueous solution by pulsed discharge plasma in water through the pinhole, Transactions of the Institute of Fluid-Flow Machinery, No. 107, 2000, pp. 95–100

[22] Baerdemaeker, F., Šimek, M., Leys, Ch., Verstraete, W.: Pump Effect of a Capillary Discharge in Electrically Conductive Liquids, Plasma Chem Plasma Process, 27, 2007, pp. 473–485

[23] Sekce aplikované fyziky, dostupné z: <http://www.tc.cz/dokums_publikace/pub_tc/cz3.pdf?PHPSESSID=2f42948c198b051ed02c22f88cc400a6>, 18.4.2010

[24] Davidová, J.: Diafragmový výboj v roztocích organických barviv z hlediska elektrolytického rozkladu, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2010

[25] Novák, J. P. a kolektiv: Fyzikální chemie II, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2001

[26] Pauling L.: General Chemistry, Dover Publications, Inc., New York 1988

[27] Dostupné z: <http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/dyes.htm>, 29.3.2008

[28] The society of dyers and colourists: Colour Index, Third Edition, Volume 4, 1971

[29] The society of dyers and colourists: Colour Index, Third Edition, Volume 5, 1976

[30] The society of dyers and colourists: Colour Index, Third Edition, Volume 6, 1975

[31] Rauf, M.A., Ashraf, S.S.: Fundamental principles and application od heterogenous photocatalytic degradation of dyes in solution, Chemical Engineering Journal 151, 2009, pp. 10–18

[32] Madhavan, J., Grieser, F., Ashokkumar, M.: Degradation od Orange-G by advanced oxidation processes, Ultrasonics Sonochemistry 17, 2010, pp. 338–343

[33] An, T., Li, G., Xiong, Y., Zhu, X., Xing, H., Liu, G.: Photoelectrochemical degradation od methylene blue with nano TiO_2 under high potential Bias, Mater.Phys.Mech 4, 2001, pp. 101–106

[34] Rezaee, A., Ghaneian, M. T., Hashemian, S. J., Moussavi, G., Khavanin, A., Ghanizadeh, G.: Decolorization of Reactive Blue 19 Dye from Textile Wastewater by UV/H2O2 Process, ISSN 1812–5654, Journal od Applied Science 8 (6), 2008, pp. 1108–1112

[35] Perkowski, J., Ledakowicz, S.: Decomposion of Anthraquinone Dye in the Aqueous Solution by Ozone, Hydrogen Peroxide or UV Radiation, Fibres & Textiles in Eastern Europe, July/September 2002, pp. 72–77

[36] Maćkowska, E., Gogolin, R., Dumczal, W., Gaca, J.: Studies of the Kinetics of Dye Decomposition in Water Solutions, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 12, No. 4, 2003, pp. 425–429

[37] Sugiarto, A. T., Ito, S., Ohshima, T., Sato, M., Skalny, J. D.: Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge in water, Journa of Electrostatics 58, 2003, pp. 135–145

[38] Wang, H., Li, J., Quan, X.: Decoloration of azo dye by a multi-needle-to-plate high-voltage pulsed corona discharge system in water, Journal of Electrostatics 64, 2006, pp. 416–421

[39] Wang, H., Jia, J., Wang, Y.: Electrochemical degradation od reactive dye in the presence of water jet cavitation, Ultrasonics Sonochemistry 17, 2010, pp. 515–520

[40] Sommer, L. a kol.: Základy analytické chemie II, skriptum Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2000

[41] Schéma jednopaprskového spektrometru, dostupné z: <http://ksicht.iglu.cz/images/2002/spektrometr.png>, 6.4.2010

[42] Schéma dvoupaprskového spektrometru, dostupné z: <http://homepage.mac.com/stray/ib/chem/Options/double_beam.gif>, 6.4.2010

[43] Klouda P.: Moderní analytické metody, Ostrava 2003

[44] Štulík, K. a kol.: Analytické separační metody, Univerzita Karlova v Praze, Praha 2004

[45] Schéma kapalinového chromatografu, Dostupné z: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-002/figures/chromatografie_kapalinova.schema.01.gif>, 6.4.2010

[46] Böhm, S., Voltrová, S.: Strukturní analýza organických sloučenin, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Praha, 1995

[47] Schéma hmotnostního spektrometru s magnetickým hmotnostním analyzátorem, dostupné z: <http://tomcat.prf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/vybranemet_soubory/image002.jpg>, 6.4.2010

[48] Nejezchleb, M.: Analýza degradačních produktů organického barviva po rozkladu v diafragmovém výboji, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno 2009

[49] Davidová, J.: Studium vlivu elektrolýzy na rozklad organického barviva v diafragmovém výboji v kapalinách, Bakalářská práce, Vysoké učeni technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2008

[50] Hodnoty disociačních konstant vybraných kyselin, dostupné z: <http://www.scribd.com/doc/3274102/table-Ka-pKa>, 22.4.2010

[51] Pajurková, J.: Studium vlivu struktury organických barviv na jejich rozklad v diafragmovém výboji, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2008

[52] Červinka, O., Dědek, V., Ferles, M.: Organická chemie, učebnice pro vysoké školy chemicko-technologické, SNTL, Praha 1991, ISBN: 80-85427-03-6

7 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Chromatogram Saturnové červeni L4B (DR79) před rozkladem

Příloha 2: Chromatogram roztoku DR79 po 60 minutách stejnosměrného diafragmového výboje v katodovém elektrodovém prostoru

Příloha 3: Chromatogram roztoku DR79 po 60 minutách stejnosměrného diafragmového výboje v anodovém elektrodovém prostoru

Příloha 4: Hmotnostní spektrum Saturnové červeni L4B

Příloha 5: Hmotnostní spektrum rozkladného produktu A

Příloha 6: Hmotnostní spektrum rozkladného produktu B

Příloha 7: Hmotnostní spektrum rozkladného produktu C

Příloha 8: Hmotnostní spektrum rozkladného produktu D

Příloha 9: Hmotnostní spektrum rozkladného produktu E

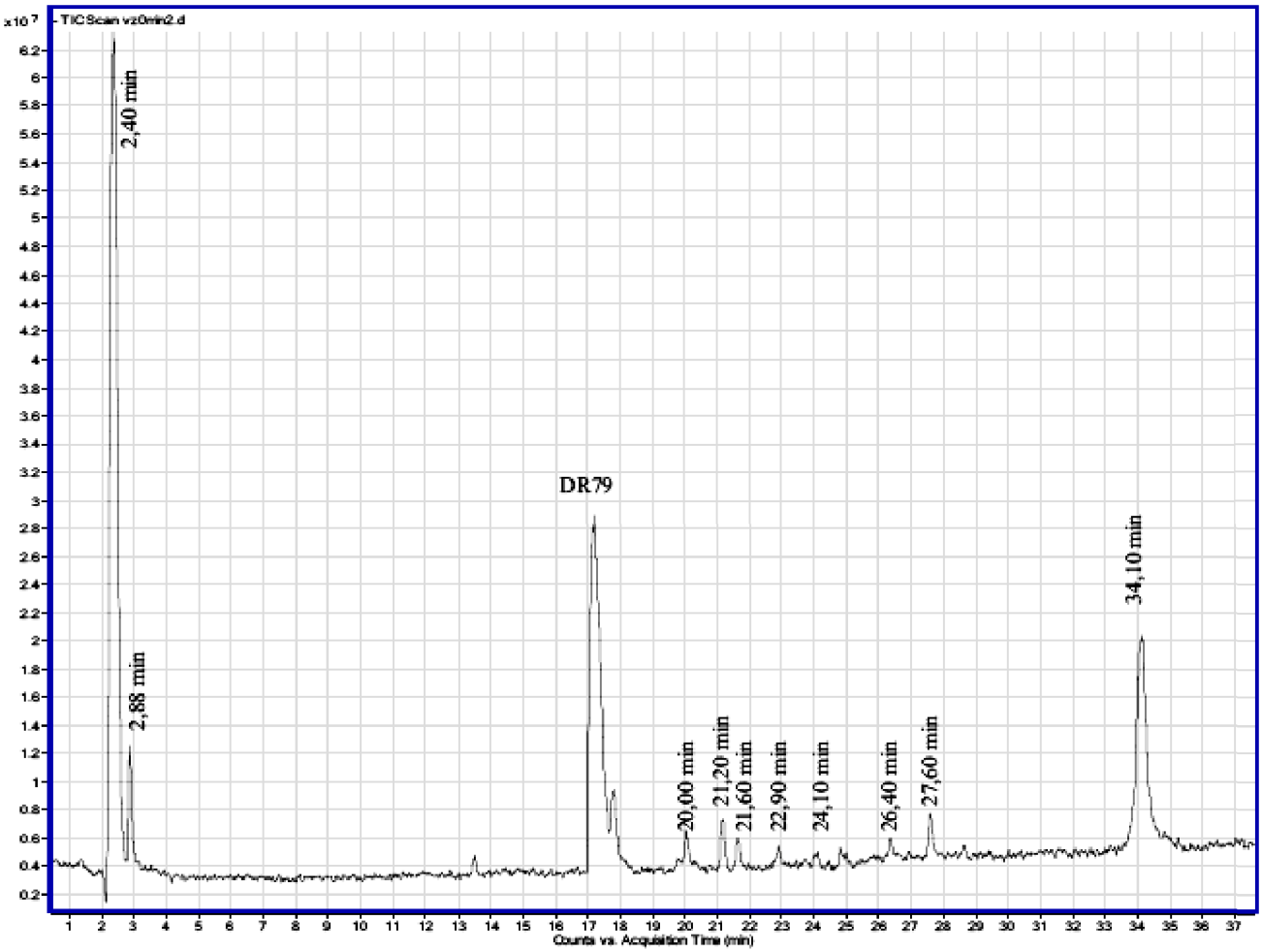
Příloha 10: Hmotnostní spektrum rozkladného produktu K

Příloha 11: Hmotnostní spektrum rozkladného produktu L

Příloha 12: Hmotnostní spektrum rozkladného produktu M

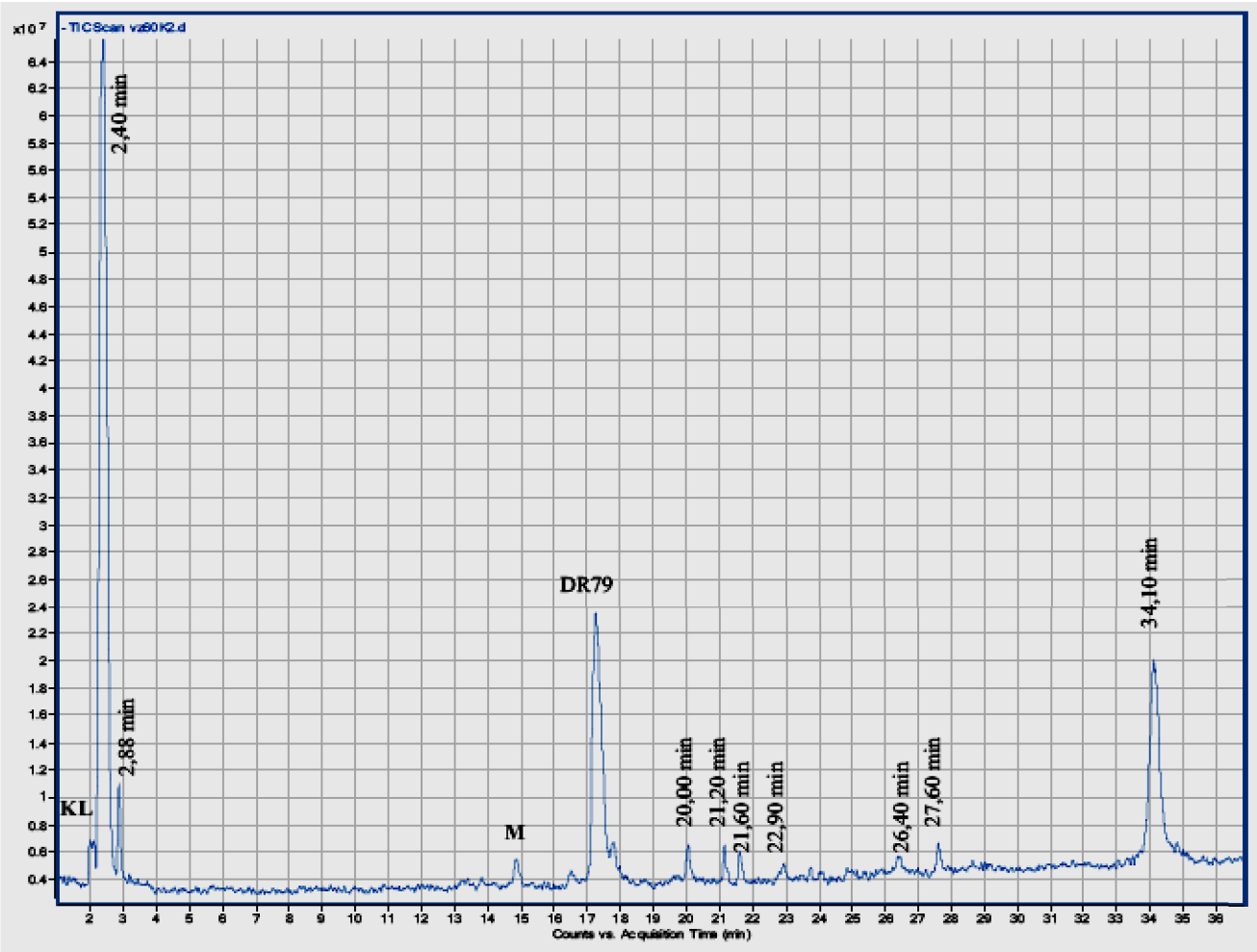
PŘÍLOHA 1

Chromatogram Saturnové červeni L4B (DR79) před rozkladem



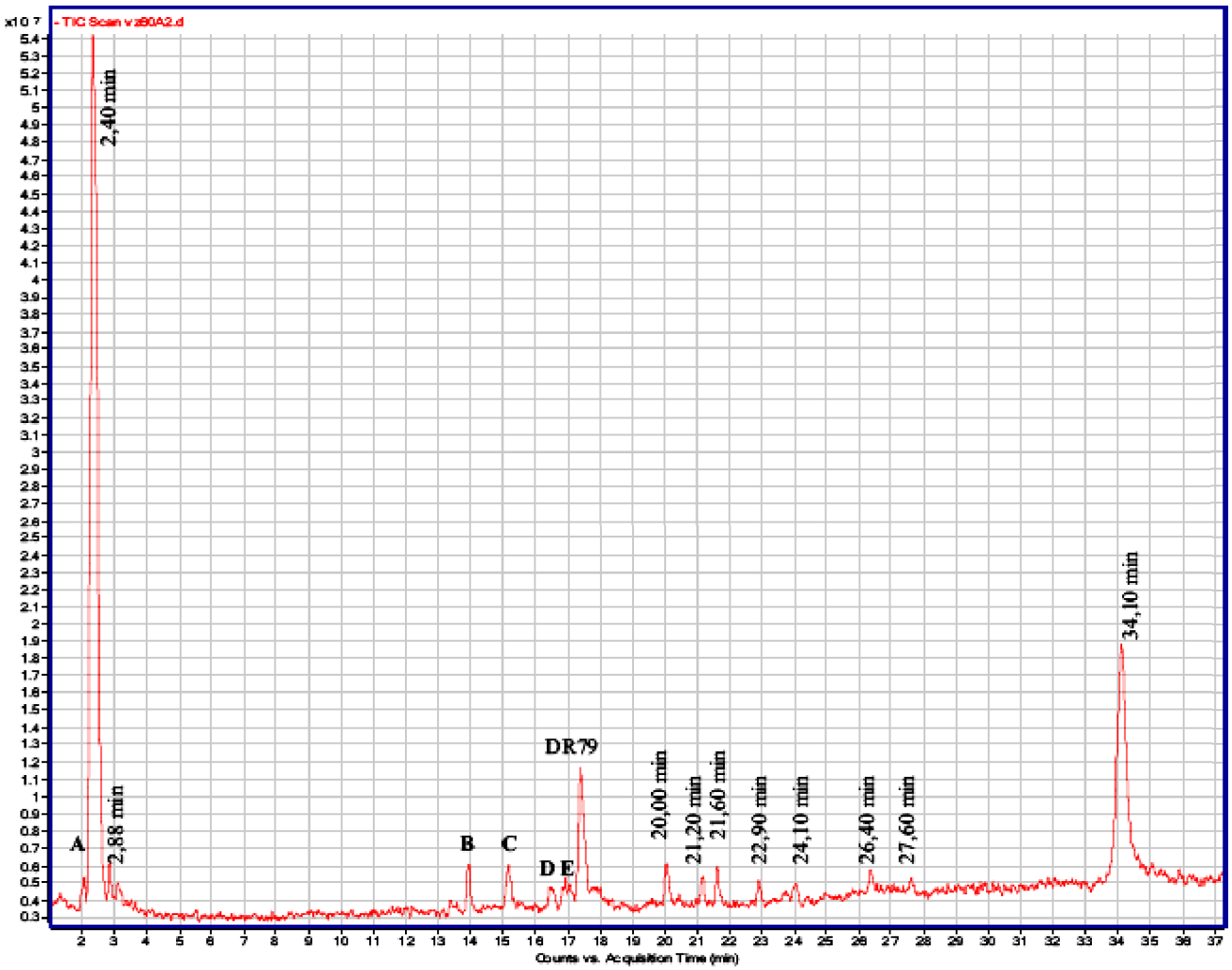
PŘÍLOHA 2

Chromatogram roztoku DR79 po 60 minutách DC diafragmového výboje v katodovém elektrodovém prostoru



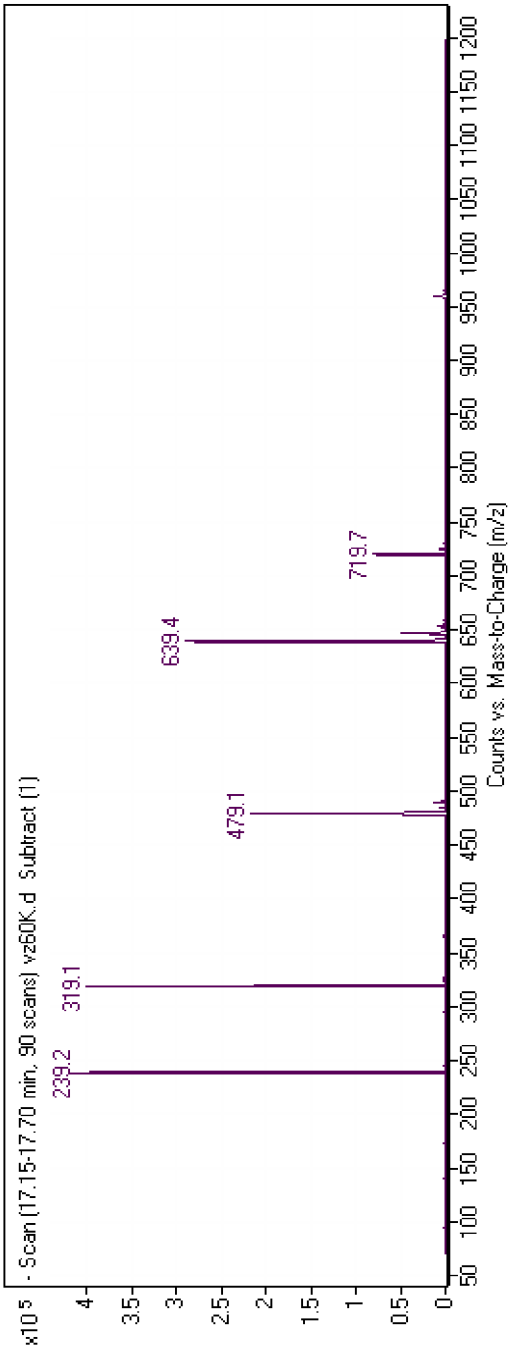
PŘÍLOHA 3

Chromatogram roztoku DR79 po 60 minutách DC diafragmového výboje v anodovém elektrodovém prostoru



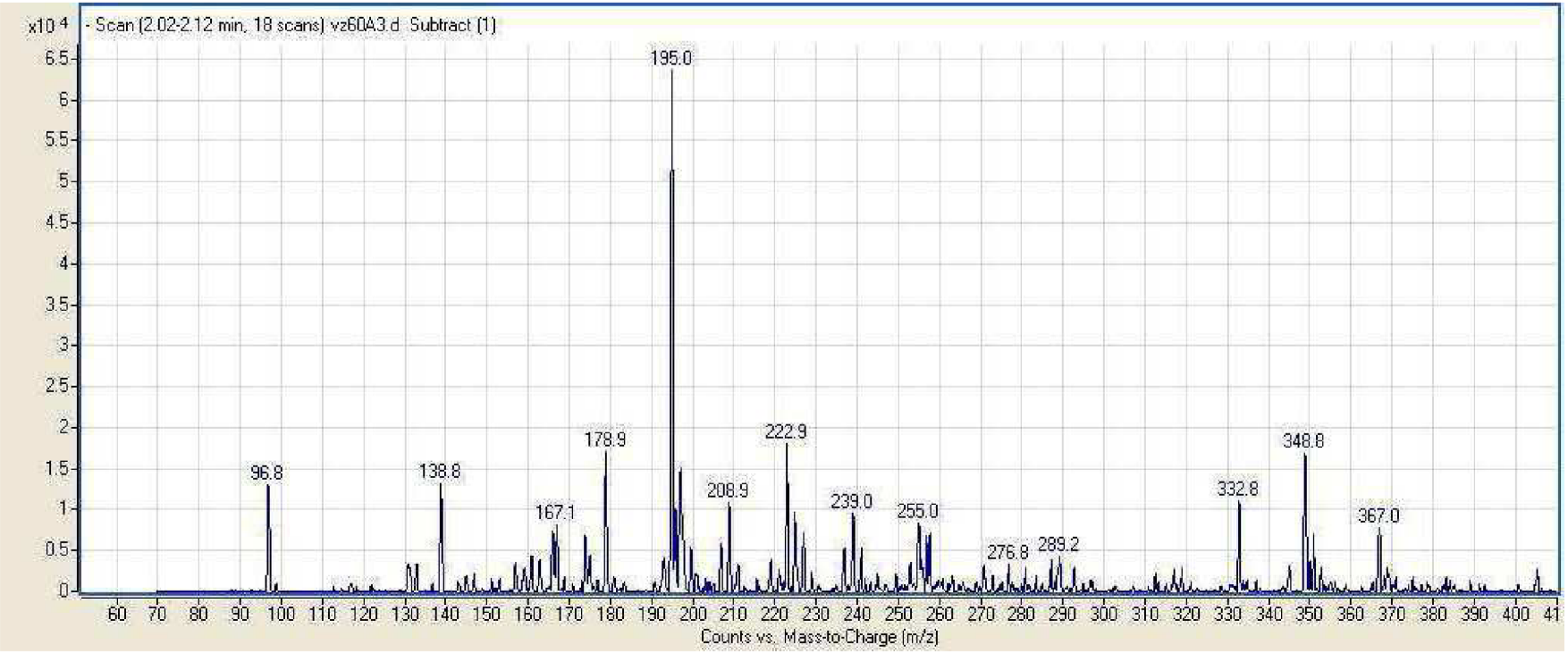
PŘÍLOHA 4

Hmotnostní spektrum Saturnové červeni L4B



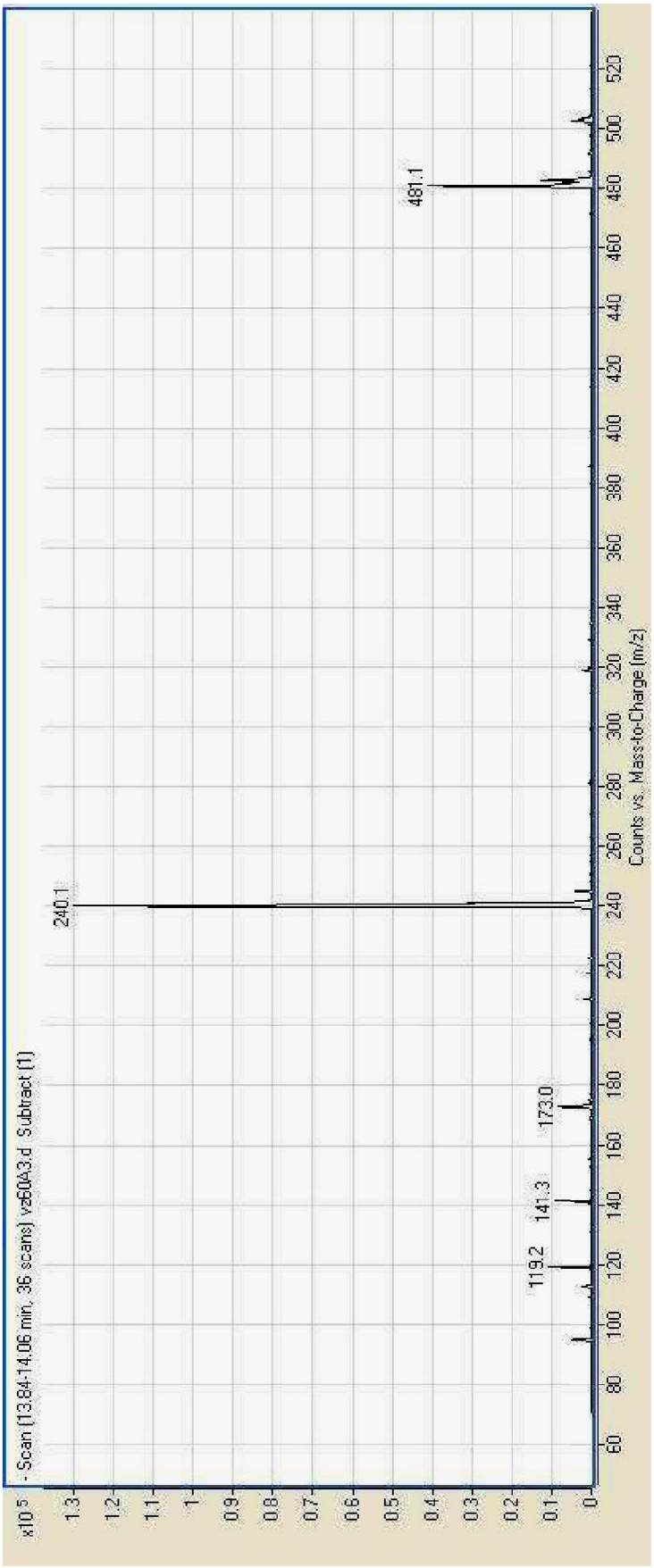
PŘÍLOHA 5

Hmotnostní spektrum rozkladného produktu A



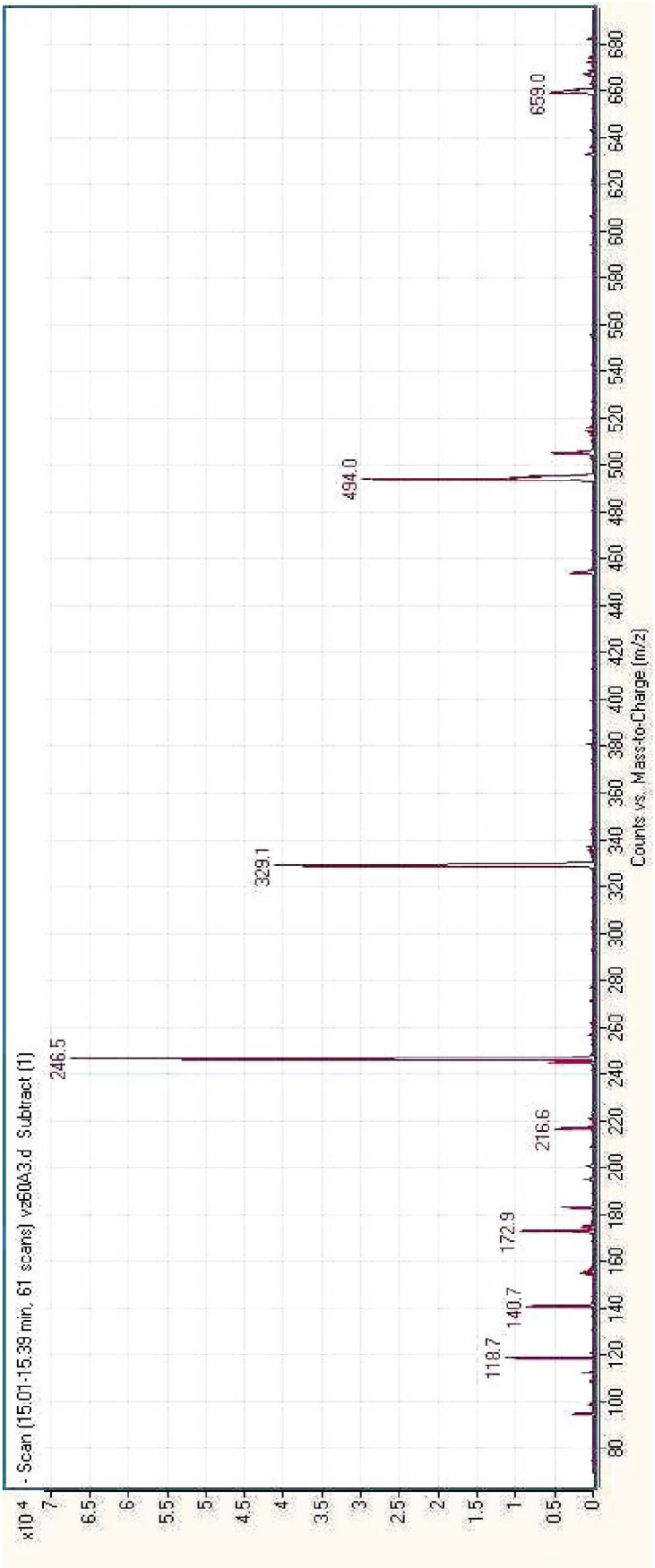
PŘÍLOHA 6

Hmotnostní spektrum rozkladného produktu B



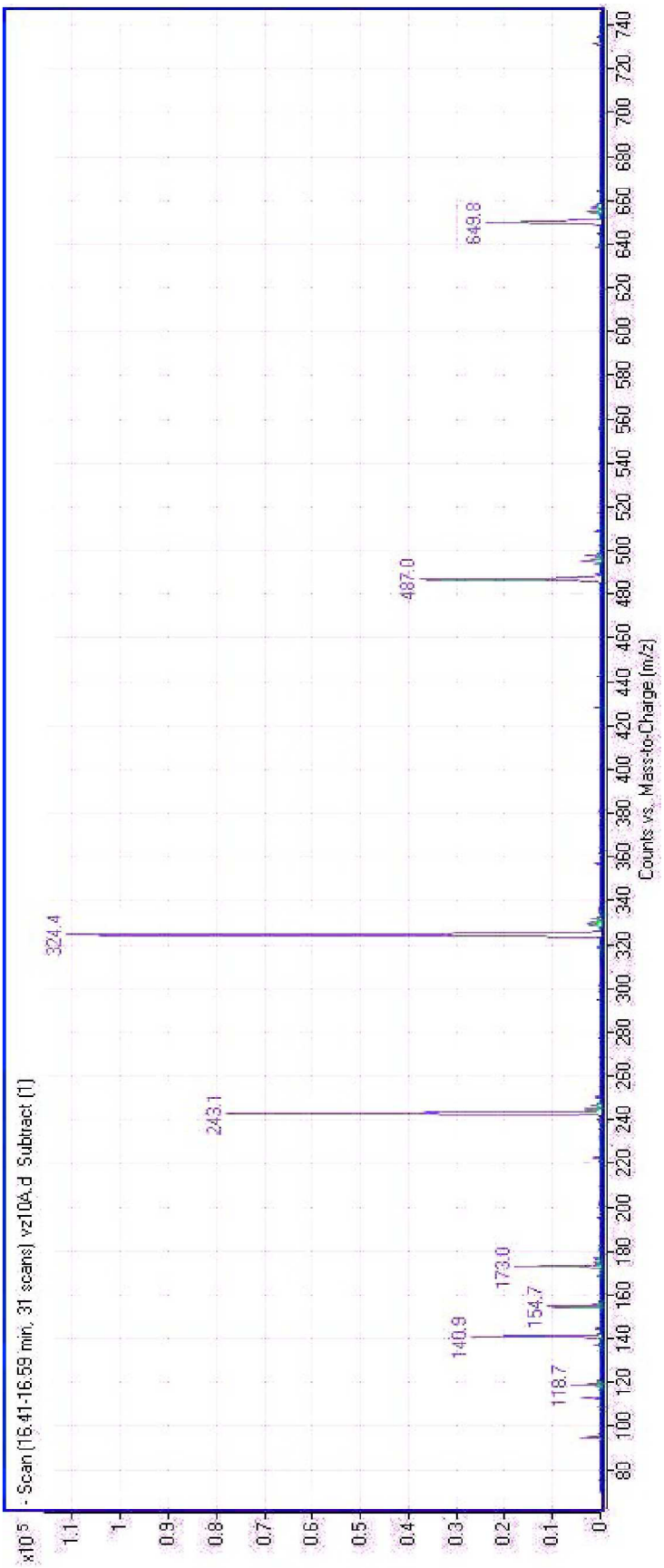
PŘÍLOHA 7

Hmotnostní spektrum rozkladného produktu C



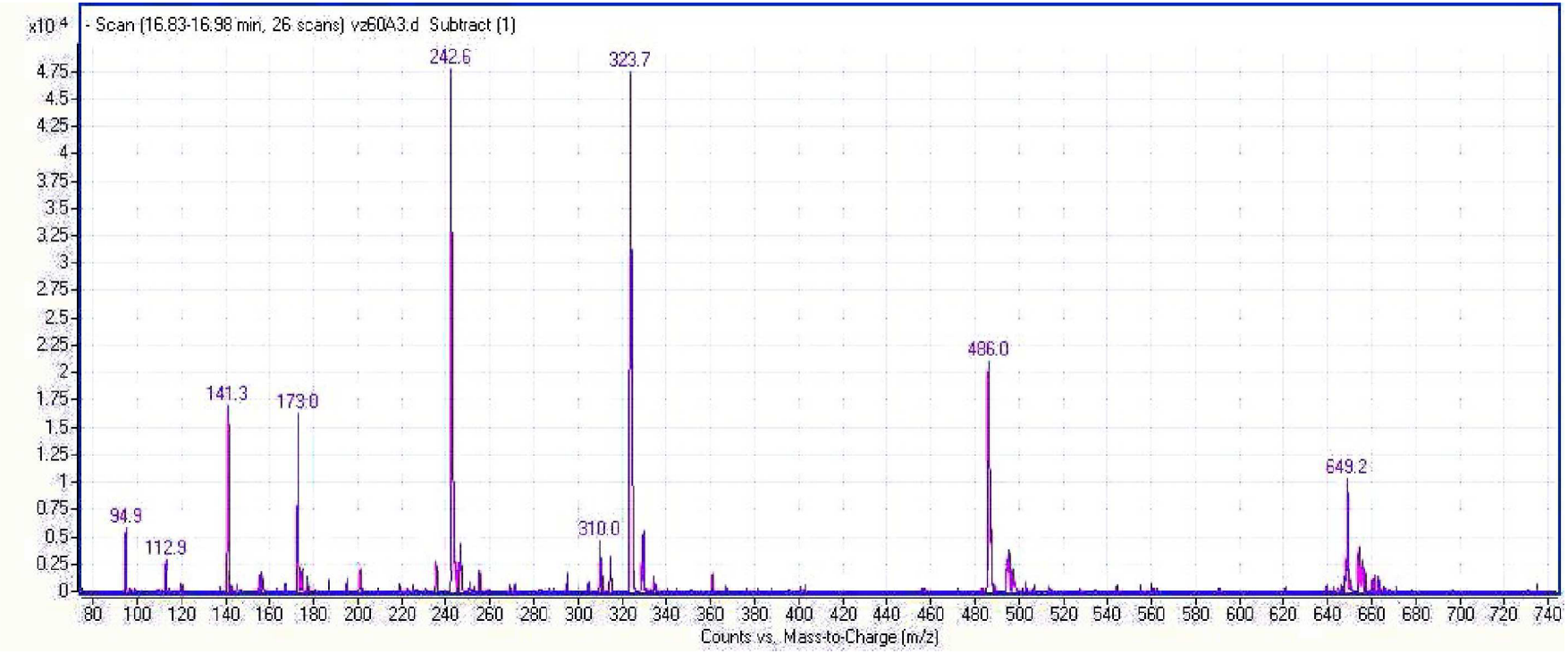
PŘÍLOHA 8

Hmotnostní spektrum rozkladného produktu D



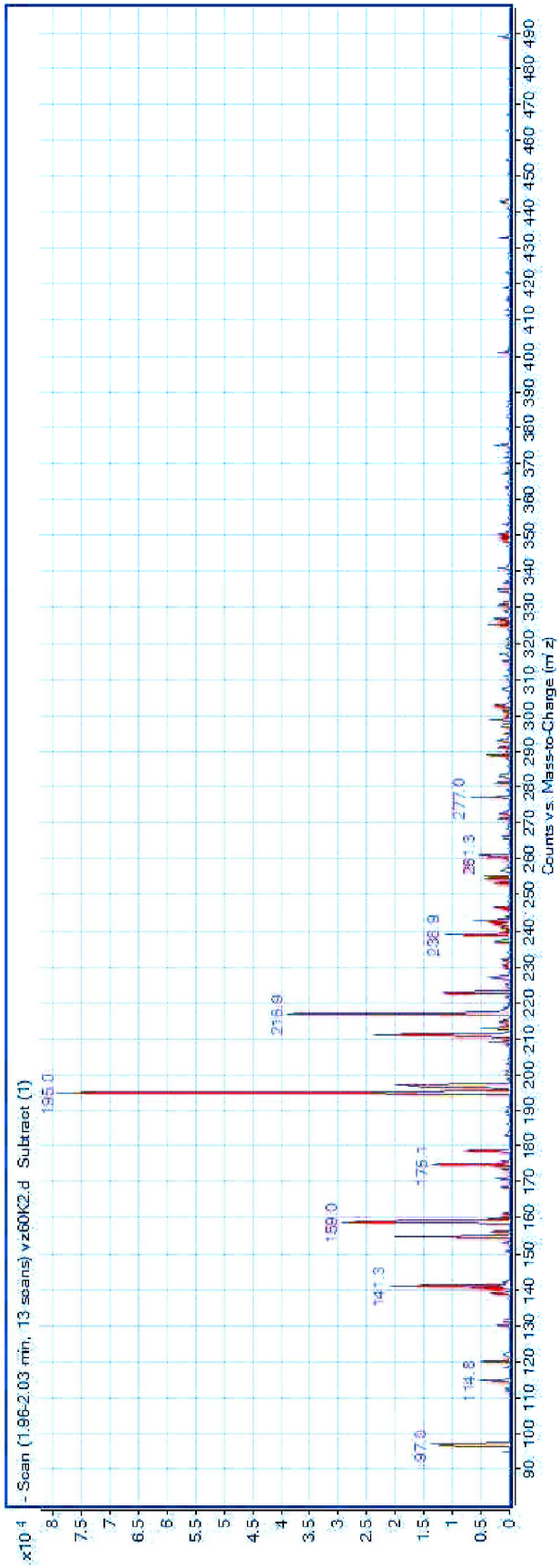
PŘÍLOHA 9

Hmotnostní spektrum rozkladného produktu E



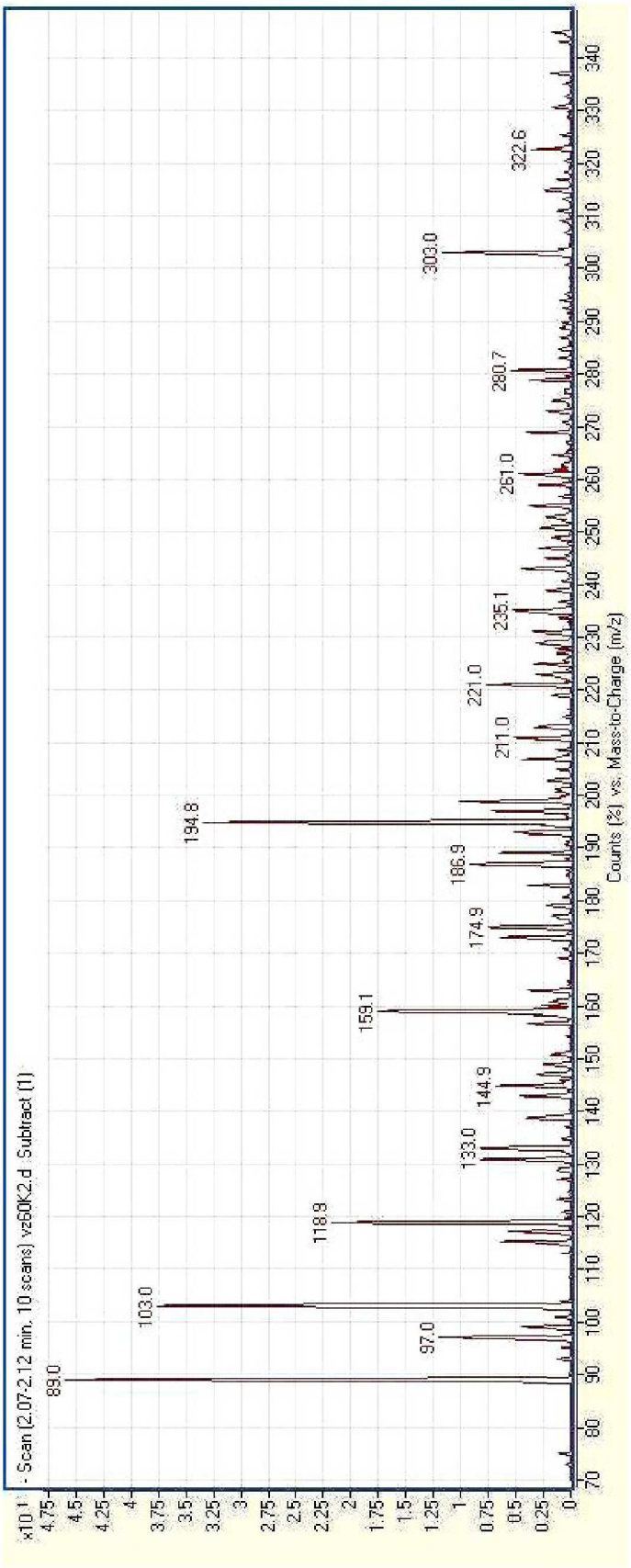
PŘÍLOHA 10

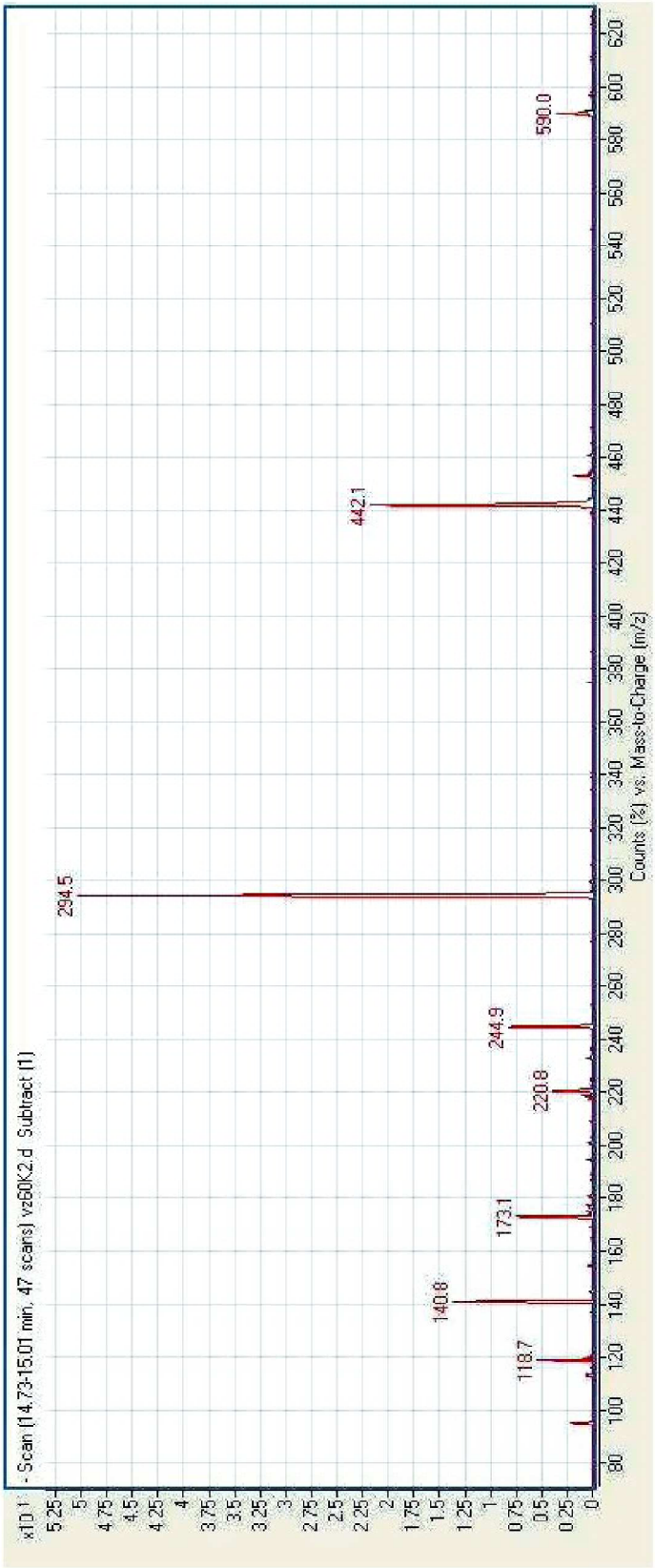
Hmotnostní spektrum rozkladného produktu K



PŘÍLOHA 11

Hmotnostní spektrum rozkladného produktu L



PŘÍLOHA 12

Hmotnostní spektrum rozkladného produktu M