

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

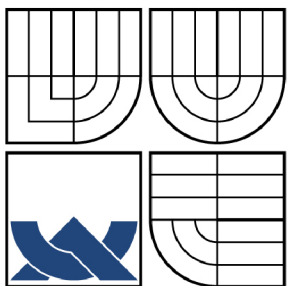
STUDIUM VLIVU STRUKTURY ORGANICKÝCH BARVIV NA JEJICH
ROZKLAD V DIAFRAGMOVÉM
VÝBOJI

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

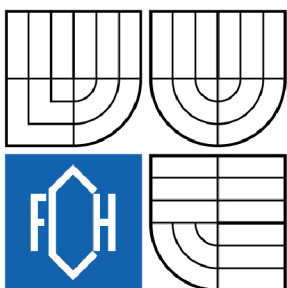
JANA PAJURKOVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM VLIVU STRUKTURY ORGANICKÝCH BARVIV NA JEJICH ROZKLAD V DIAFRAGMOVÉM VÝBOJI

STUDY OF INFLUENCE OF ORGANIC DYE STRUCTURE ON THEIR DECOMPOSITION IN THE
DIAPHRAGM DISCHARGE IN LIQUIDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

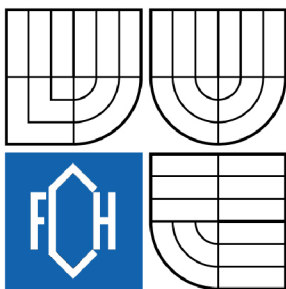
JANA PAJURKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. ZDENKA STARÁ, Ph.D.

BRNO 2008



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce	FCH-BAK0155/2007	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka)	Pajurková Jana	
Studijní program	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí bakalářské práce	Ing. Zdenka Stará, Ph.D.	
Konzultanti bakalářské práce		

Název bakalářské práce:

Studium vlivu struktury organických barviv na jejich rozklad v diafragmovém výboji

Zadání bakalářské práce:

- seznámení se s principem diafragmového výboje a experimentálním zařízením
- rozbor struktury vybraných organických barviv
- výběr vhodných analytických metod
- rozklad barviv v diafragmovém výboji
- vliv experimentálních podmínek na efektivitu rozkladu

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.5.2008

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

Jana Pajurková
student(ka)

Ing. Zdenka Stará, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Hlavním cílem této práce je studium vlivu struktury organických barviv na jejich rozklad v diafragmovém výboji ve vodných roztocích. Diafragmový výboj je jedním z mnoha typů elektrických výbojů v kapalinách. Jedná se o nízkoteplotní plazma, které je generováno pomocí vysokého napětí a v plazmových kanálcích („streamerech“) vznikají různé fyzikální a chemické procesy. Mezi fyzikální procesy patří silné elektrické pole, rázové vlny a v neposlední řadě vyzařování elektromagnetického vlnění v oblasti viditelného i UV záření. K nejdůležitějším chemickým procesům patří generace aktivních látek a částic, které pak iniciují chemické reakce a atakují molekuly organických látek obsažených v kapalinách.

Organická barviva byla pro tuto práci vybrána z důvodu, že jejich rozklad je snadno pozorovatelný, protože je doprovázen odbarvováním, a je možné pro určení jejich koncentrace v průběhu měření použít UV-VIS spektroskopii. Rovněž jsou výborným příkladem organických látek, které jsou často obsaženy v odpadních vodách, a jejich odstranění nestačí běžně používané biologické, chemické a fyzikální procesy. Použitá barviva byla zvolena převážně ze skupiny azobarviv a byla to: Acid Red 14, Acid Red 18, Acid Yellow 23, Direct Blue 53, Direct Red 79, Direct Red 80, Direct Yellow 29 a Food Yellow 3 a dále Acid Blue 74 (indigoidní barvivo) a Direct Blue 106 (oxazinové barvivo).

Pokusy byly prováděny ve speciálním zařízení s odděleným anodovým a katodovým prostorem nevodivou přepážkou, v níž byla uchycena diafragma se špendlíkovou dírkou. Měření ukázala rozdílné odbourání v katodovém a anodovém prostoru, což je nejspíše způsobeno odlišnými charakteristikami výbojových kanálků. Barviva se více odbourávala v anodovém prostoru a to přibližně na 40 % jejich původní koncentrace, zatímco v prostoru katodovém se konečná relativní koncentrace pohybovala okolo 90 %.

V práci je zkoumán vliv struktury barviva na odbourání během elektrického výboje a bylo zjištěno, že lépe se odbourávají barviva složená z menších molekul a z větších barviv ta, která obsahují velký počet skupin navázaných na aromatických jádrech ve skeletu molekuly. Během odbourávání barviva docházelo zejména u přímých (Direct) barviv ke změně charakteristické vlnové délky k vyšším i nižším vlnovým délkám. Tento jev je pravděpodobně způsoben vznikem meziproduktů, které mají jinou charakteristickou vlnovou délku než samotná molekula barviva. Za barevnost je odpovědný dostatečně dlouhý konjugovaný systém dvojných vazeb se substituenty navázanými na aromatická jádra. Každý zásah do struktury molekuly barviva má za následek změnu barevnosti látky, a tím by mohl být vysvětlen posun vlnových délek.

Dalším úkolem bylo srovnání účinnosti rozkladu barviv elektrolýzou a výbojem. Výsledky srovnání ukazují, že elektrolýza (30 W) je vhodná pro rozklad barviv složených z malých molekul a diafragmový výboj (130–170 W) pro složitější molekuly barviv. Pro menší molekuly stačí oxidace na anodě, kterou poskytuje elektrolýza, kdežto pro odstranění větších molekul je třeba spolupráce této oxidace na anodě a aktivních částic, které se tvoří při výboji.

KLÍČOVÁ SLOVA

diafragmový výboj, elektrické výboje v kapalinách, organická barviva, rozklad barviv, struktura barviv, UV-VIS spektroskopie

ABSTRACT

The main goal of presented thesis is to study the influence of organic dyes structure on its degradation in diaphragm discharge in liquids. Diaphragm discharge is a kind of non-thermal plasma that can be generated in liquids by the application of high voltage. In plasma channels (so-called streamers), many physical and chemical processes are formed. High electrical field, shock waves and last but not least emission of electromagnetic waves in the range of visible and ultra-violet radiation appear among physical processes. The most important chemical process is generation of active species. These species initiate chemical reactions and could attack molecules of organic compounds contained in water solution.

The reason why organic dyes were chosen in this study is its visible destruction, because it is related to its decolouration. Further, UV-VIS spectroscopy for the determination of concentration during the experiment can be used. Organic dyes are good models of organic substance often contained in waste water and for which removal classical biological, chemical and physical methods aren't sufficient. Selected dyes were mostly from the group of azo-dyes: Acid Red 14, Acid Red 18, Acid Yellow 23, Direct Blue 53, Direct Red 79, Direct Red 80, Direct Yellow 29, Food Yellow 3 and further, Acid Blue 74 (indigotic dye) and Direct Blue 106 (oxazine dye).

Experiments were carried out in a special batch discharge reactor with the anode and the cathode spaces divided by a non-conductive barrier, where the diaphragm with a pin-hole was placed. Measurement showed different removal in the anode and cathode space. We have supposed it was caused by different streamers features and energetic conditions. Dyes were decomposed with higher efficiency in the anode space where the final concentration reached 40 % of the initial concentration while it remained about 90 % in the cathode space.

In this thesis the influence of dyes structure on the dye decomposition by electrical discharge was investigated. Dyes consisted of small molecules and dyes with many substitutes bounded on aromatic ring were decomposed more easily than dyes consisted of big molecules. The shift of characteristic wavelength on both directions (to shorter as well as longer wavelength) was observed during the experiments especially when the Direct dyes were decomposed. This phenomenon was probably due to the formation of intermediate product, which have different characteristic wavelength than the primary compound. In general, colourfulness is given by long conjugated systems of double bonds with substitutes bounded on an aromatic ring. Each change in the molecule structure provides the colour change and this could be the possible reason of the shift of characteristic wavelength.

The other task was the comparison of degradation process efficiency by the mean of electrolysis and diaphragm discharge. Results showed that electrolysis (30 W) was more convenient for degradation of dyes consisted of small molecules while diaphragm discharge (130–170 W) suited for complex molecules. For degradation of small molecules, oxidation on the anode assumed to be the most effective process that is initiated by electrolysis. For degradation of big molecules, attack of active species produced by the discharge is necessary.

KEY WORDS

diaphragm discharge, electrical discharges in liquids, organic dyes, dye decomposition, dye structure, UV-VIS spectroscopy

PAJURKOVÁ, J. *Studium vlivu struktury organických barviv na jejich rozklad v diafragmovém výboji*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 34 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Zdenka Stará, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucí mé bakalářské práce Ing. Zdence Staré, Ph.D. za trpělivost při měření, zpracování této práce a za pomoc při anglickém překladu, doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. jak za umožnění měření v laboratoři plazmochemie, tak za pomoc při měření diafragmy ve výbojovém reaktoru a Jaroslavě Davidové za poskytnutí výsledků.

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1 ELEKTRICKÉ VÝBOJE V PLYNECH.....	9
2.1.1 <i>Nesamostatný výboj</i>	9
2.1.2 <i>Samostatné výboje</i>	10
2.2 ELEKTRICKÉ VÝBOJE V KAPALINÁCH.....	11
2.2.1 <i>Procesy generované elektrickými výboji ve vodné fázi</i>	14
2.3 BARVIVA	15
2.4 UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIE	16
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	19
3.1 REAKTOR A ZDROJ NAPĚTÍ	19
3.2 ROZTOKY	20
3.3 PRŮBĚH MĚŘENÍ.....	20
4 VÝSLEDKY A DISKUSE	22
4.1 VLIV POLARITY ELEKTROD NA ROZKLAD BARVIVA	22
4.2 VÝKONNOSTNÍ ZÁVISLOST	27
4.3 POROVNÁNÍ ROZKLADU BARVIV DIRECT A ACID	28
4.4 SROVNÁNÍ ÚČINNOSTI ROZKLADU BARVIVA VÝBOJEM A ELEKTROLÝZOU	29
5 ZÁVĚR	32
6 LITERATURA	33
7 SEZNAM PŘÍLOH	34

1 ÚVOD

V dnešní době jsou stále větší požadavky na množství a kvalitu vody. Proto je nezbytné znečištěnou vodu, například z průmyslové výroby, před vypuštěním do prostředí upravit, stejně jako je potřebné vodu upravovat, než ji označíme za pitnou [1].

Mezi běžně využívané postupy čištění vod patří metody biologické, fyzikální a chemické:

- **Biologické metody** – jsou nejpoužívanější metody čištění vod. Biologické čističky rozdělujeme na aerobní a anaerobní. Velmi časté a nenákladné jsou čističky kořenové. Nevýhodou je neschopnost odstranit z vodního prostředí všechny škodlivé látky a také pomalý průběh čistícího procesu.
- **Fyzikální metody** – jsou založeny na odstranění nečistot z vody pomocí podpůrného systému (např. magnetické pole) nebo převodu nečistot do jiné fáze. Do této skupiny se řadí i mechanické odstranění nečistot.
- **Chemické metody** – využívají chemické reakce mezi chemickými látkami dodávanými do vody a nečistotami ve vodě obsaženými. Organické látky, které se nedají odstranit biologicky a fyzikálně, se zoxidují přidávkem vhodného oxidačního činidla. Oxidační činidla jsou však drahá a některá mohou s organickými látkami tvořit nežádoucí meziprodukty [2].

Často používané metody čištění vod nedosahují potřebných výsledků, a tak se hledají stále nové metody čištění [1]. Možným řešením tohoto problému jsou metody souborně nazývané AOP (tzv. Advanced Oxidation Processes). Jejich základem je uvolnění vysoké energie (ať už chemické, elektrické nebo radiační) do kapaliny za účelem generace reaktivních částic (zejména hydroxylových radikálů, ale i vodíkových a kyslíkových radikálů, ozónu, peroxidu vodíku). Reaktivní látky jsou schopny reagovat s jakoukoliv organickou látkou přítomnou v roztoku a oxidovat ji [1]. V současnosti je zkoumáno mnoho různých metod AOP (procesy využívající peroxid vodíku, ozon, ultrafialové záření, Fentonovu reakci, fotokatalýzu) a mezi ně patří i metoda elektrického výboje generovaného ve vodných roztocích [1, 3].

Elektrické výboje v kapalinách se mohou generovat pomocí střídavého (AC), stejnosměrného (DC) anebo pulzního napětí. Dále jsou možná také různá elektrodová uspořádání. Při využití pulzního napětí se používají konfigurace hrot-hrot, koaxiální konfigurace (drát-válec, prsteneček-válec), multielektrodový systém apod. Pro zapálení elektrického výboje pomocí stejnosměrného napětí jsou možné tři konfiguracemi. Jedná se o konfigurace „rovina-rovina“ (je nutné přivádět velmi vysoké napětí, a používá se jen zřídka), „hrot-rovina“ a diafragma s malým otvorem (druhé dvě konfigurace mají větší praktické využití, neboť není potřeba příliš vysoké hodnoty napětí k zapálení výboje) [3].

Elektrické výboje v kapalinách jsou čím dál častěji používány. Při odstraňování škodlivých mikroorganismů (např. sinic) se využívá fyzikálního jevu, který doprovází elektrický výboj v kapalinách, a to rázové vlny. Elektrickým výbojem generovaná rázová vlna je také používána k likvidaci ledvinových kamenů [4].

Tato práce je zaměřena na generaci elektrického výboje pomocí stejnosměrného nepulzního napětí v roztocích organických barviv s podpůrným elektrolytem chloridu sodného. Elektrický výboj generovaný v kapalinách je nízkoteplotní plazma generované ve

formě výbojových kanálků (tzv. „streamerů“), které se šíří mezi dvěma elektrodami. V jednotlivých „streamerech“ pak 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 , $\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$ a $\text{HO}_2\cdot$) [3]. Diafragmový výboj je typem elektrického výboje buzeného v kapalně fázi, kdy je mezi dvě ploché elektrody umístěna přepážka z nevodivého materiálu, ve které je vytvořena jedna špendlíková dírka.

Cílem práce bylo stanovení vlivu struktury organických barviv na jejich rozklad v diafragmovém výboji. Byla použita barviva přímá (Direct) a kyselá (Acid), až na dvě výjimky patřila použitá barviva do skupiny azobarviv, zbylé dvě barviva Indigo (AB 74) patří do skupiny indigoidů a Saturnová modř LB (DB 106) do skupiny oxazinových barviv.

Organická barviva jsou dobrým modelovým příkladem organických sloučenin obsažených ve vodě, které nelze odstranit z vody pomocí běžně využívaných metod. Navíc je jejich rozklad doprovázen změnou barevnosti, a je tedy dobře viditelný. Protože se jedná o barevné látky, bylo možno jejich koncentraci stanovit pomocí UV-VIS spektroskopie.

Pro další výzkum, odhad struktury meziproductů v mechanismu rozkladu barviv během diafragmového výboje, by bylo vhodné použít analytickou metodu NMR spektroskopii.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Elektrické výboje v plynech

Elektrickými výboji v plynu se většinou rozumí jevy, při kterých se plyny stávají elektricky vodivými (tzn. v plynu jsou volně pohyblivé elektricky nabitě částice – ionty, 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, 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
- a jiné

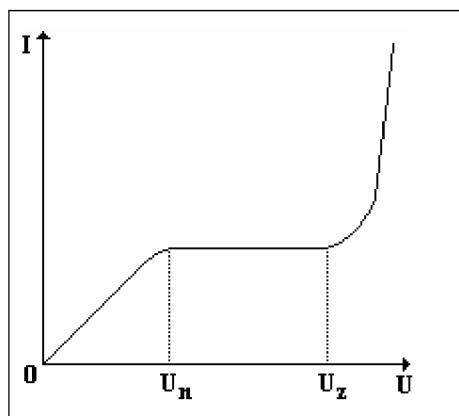
Každý druh výboje se využívá pro různé účely – osvětlovací technika, generátory tepelné energie, obrábění materiálů, detoxikace škodlivých látek, spínací elektrotechnika, plazmové displeje, sváření, tavení, atd. [5]

Mezi nejvýznamnější vlastnosti výboje patří vyzařování elektromagnetického vlnění v oblasti viditelné části spektra (ale i UV a IR), čehož se využívá k osvětlování. Pro některé druhy výbojů je typická vysoká teplota výbojového prostoru, a toho se využívá při spalování škodlivých látek, obloukovém svařování a v elektrických pecích. Obrábění velmi tvrdých materiálů a nanášení tenkých vrstev zase využívá rychlého pohybu nabitých částic [5].

2.1.1 Nesamostatný výboj

Nachází-li se ionizovaný plyn v elektrickém poli mezi dvěma elektrodami, vzniká elektrický proud. Jde o uspořádaný pohyb kladných iontů k záporně nabitě katodě a elektronů ke kladně nabitě 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, a i když přestane ionizátor působit, výboj nezanikne. Přejít 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.

2.1.2 Samostatné výboje

Doutnavý výboj

Je to samostatný výboj s viditelnou složkou, který můžeme pozorovat ve výbojových trubiciích 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 a jejich velikosti závisí na materiálu a vzdálenosti elektrod, tvaru výbojové dráhy a také na hustotě a chemickém složení výboje [5].

Doutnavé výboje se používají například ve zkoušečkách nebo v doutnavkách. Doutnavky se plní vzácnými nebo jinými plyny, které chrání elektrody před opotřebením. Podle použitého plynu má výboj různou barvu a toto spektrum záření je pro plyn charakteristické [5].

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 intenzivní 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 [5]. Obloukové výboje se používají při obloukovém sváření nebo tavení.

Korónový výboj

Korónový výboj vzniká za atmosférického tlaku. Vytváří se v nehomogenním elektrickém poli, které se vytváří 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 [5].

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 [5].

Jiskrový výboj

Jak už bylo uvedeno výše, 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.

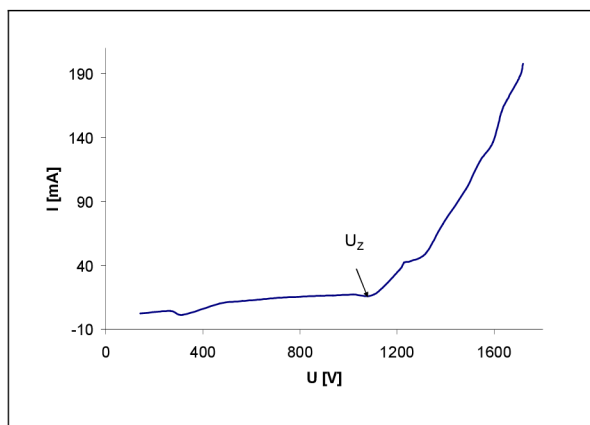
Dobu „života“ jiskry bychom mohli rozdělit do čtyř etap. První etapou je zapálení jiskry, druhou tvorba výbojového kanálku s vysokou teplotou. Třetí etapou rozumíme zvětšování výbojové dráhy a v poslední, čtvrté etapě, výboj zanikne vyzářením energie [5].

Jiskra vzniká při vysokém rozdílu napětí mezi dvěma vodiči. Vypadá jako rozvětřující 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 [5]. Nejznámějším jiskrovým výbojem je blesk.

2.2 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“ pak 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 , $\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$ a $\text{HO}_2\cdot$) [3].

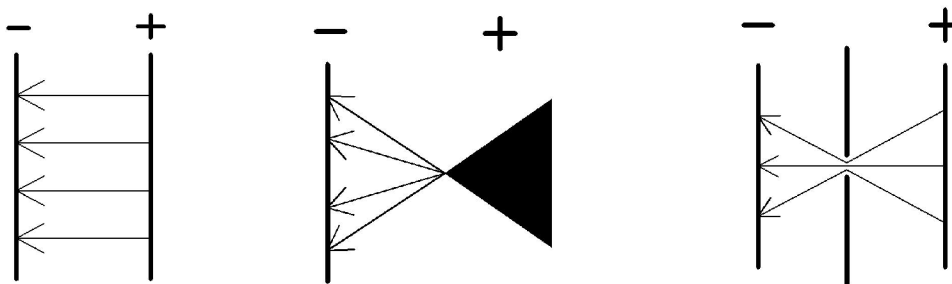
Elektrický výboj v kapalinách vzniká oproti výbojům v plynech s větším časovým zpožděním. V kapalně fázi existují relativně velké molekulární struktury, nad teplotou $100\text{ }^\circ\text{C}$ se naruší i mezimolekulární vazby a při dalším zvyšování teploty dochází k disociaci molekul, které se pak rozpadají na volné atomy kyslíku a vodíku. Z páry vzniká plyn obsahující elektricky neutrální částice H_2 a O_2 a 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 nabitě ionty – vzniká plazma [5]. Kapalina má 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.

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, prsteneček-válec), multielektrodový systém apod.

Pro 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 pro vytvoření silného elektrického pole, které je nezbytné pro zapálení výboje. Uspořádání dvou planárních elektrod se používá jen zřídka. Další dvě konfigurace „hrot-rovina“ a diafragma s malým otvorem mají větší praktické využití, neboť se elektrické pole hromadí na hraně v systému (hrot, štěrbině) a tak zapálení výboje nepotřebuje příliš vysoké hodnoty napětí [3].



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. Metody odborně nazývané AOP (Advanced Oxidation Processes), nebo-li pokročilé oxidační procesy, jsou založeny na uvolňování vysoké energie do vodní fáze za účelem generace aktivních částic, hlavně hydroxylových radikálů, ale i vodíkových a kyslíkových radikálů, peroxidu

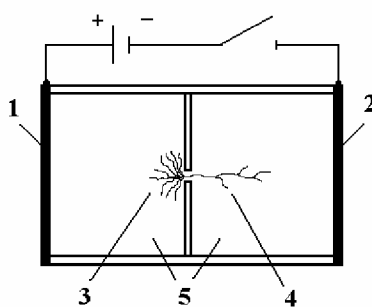
vodíku, ozonu a iontů. Vznikající reaktivní částice (zejména hydroxylové, kyslíkové a vodíkové radikály, ozon a peroxid vodíku) vykazují velkou reaktivitu s organickými látkami přítomnými v roztoku. Iniciují chemické reakce, působí na molekuly látek rozpuštěných ve vodě (kapalině) a tyto reakce způsobí následný zánik těchto molekul a vznik nových. V současnosti se zkoumá mnoho různých metod AOP (procesy využívající peroxid vodíku, ozon, ultrafialové záření) a mezi ně patří i metoda korónového výboje generovaného ve vodě [3].

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 v blízkosti štěrbiny se ohřívá a z objemu kapaliny se vypařují bubliny. Pokud je přesáhnuta určitá hodnota intenzity elektrického pole, dojde k zapálení výboje na rozhraní bublin a je vytvořen výboj [3]. Tomuto typu výboje se také říká bezelektrodový, neboť se výboj tvoří ve štěrbině v diafragmě, v dostatečné vzdálenosti od elektrod.

Obvykle se 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 [7]. 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 [8].

„Kladné streamery“ (vytvářející se v katodovém prostoru reaktoru) se skládají z několika málo větví a rychlost jejich šíření je asi $10^6 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, zatímco „záporné streamery“ tvoří hustou síť ve tvaru polokoule a šíří se mnohem pomaleji než kladné, asi $10^5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ [8].



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

2.2.1 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 , $\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$ a $\text{HO}_2\cdot$) [3]. 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 [3]. 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 v 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), radikálů ($\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$ a $\text{HO}_2\cdot$) a iontů (O_2^-) [3]. Tyto aktivní částice působí na látky obsažené v kapalině, iniciují chemické reakce a způsobují rozklad látek. Za nejdůležitější takto generované částice jsou považovány ozon, peroxid vodíku, hydroxylové a kyslíkové radikály [3]. Při použití stejnosměrného napětí má elektrolýza na rozklad látek velký vliv [7].

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

- odtržení atomu vodíku:



- elektrofilní adice na násobnou vazbu:



- přenos elektronu:



První možnost (rovnice 1) nastává, když hydroxylové radikály reagují s nasycenými alifatickými uhlovodíky a alkoholy, vzniká voda a organický radikál. V případě nenasyčených

uhlovodíků a aromatických sloučenin se hydroxylové radikály adují na násobné vazby (rovnice 2). Třetí typ (rovnice 3) se uplatní, pokud je odtržení vodíku a elektrofilní adice znemožněna sterickým uspořádáním [3].

2.3 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 požívatin je mnoho, nejen kvůli estetickému hledisku, ale také pro znovuzískání barevného vzhledu potravin, 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 práci byla použita barviva ze dvou velkých skupin Direct a Acid. Všechna použitá barviva jsou rozpustná ve vodě a jsou světlostálá. Vybraná Direct barviva jsou často používána v textilním průmyslu (zejména pro barvení bavlny) a použitá Acid barviva patří do kategorie syntetických potravinářských barviv.

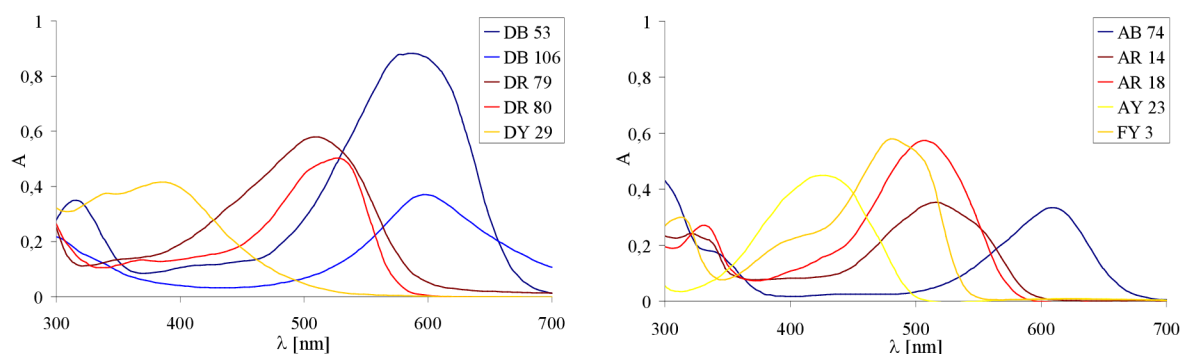
Absorpční spektra v této práci použitých barviv jsou uvedena na obrázku 5 a jejich vzorce jsou uvedeny v příloze 1. Níže jsou uvedena použitá barviva, v závorce název barviva dle Colour indexu a příslušné číslo.

Direct (přímá) barviva [9, 10, 11, 12]:

- Ewansova modř (Direct Blue 53, 23860)
- Saturnová modř LB (Direct Blue 106, 51300)
- Saturnová červeň L4B (Direct Red 79, 29065)
- Saturnová červeň F3B (Direct Red 80, 35780)
- Saturnová žluť LRT (Direct Yellow 29, 19556)

Acid (kyselá) barviva [10, 11, 12, 13]:

- Indigo (Acid Blue 74, 73015)
- Azorubin (Acid Red 14, 14720)
- Košelinová červeň (Ponceau 4R, Acid Red 18, 16255)
- Tartrazin (Acid Yellow 23, 19140)
- Oranž SY (Food Yellow 3, 15985)



Obr. 5: Absorpční spektra použitých barviv. Vlevo Direct barviva: Ewansova modř (DB 53), Saturnová modř LB (DB 106), Saturnová červeň L4B (DR 79), Saturnová červeň F3B (DR 80) a Saturnová žlut LRT (DY 29). Vpravo Acid barviva: Indigo (AB 74), Azorubin (AR 14), Košelinová červeň (AR 18), Tartrazin (AY 23) a Oranž SY (FY 3).

2.4 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 [14].

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	barva absorbovaného záření	doplňková barva (barva, kterou vidíme)
380–450	modré	žlutá
450–500	modrozelené	oranžová
500–580	zelené	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 [14]:

- záření musí být monochromatické
- roztoky musí být velmi zředěné ($c < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- 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)

Odchyłky 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:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (4)$$

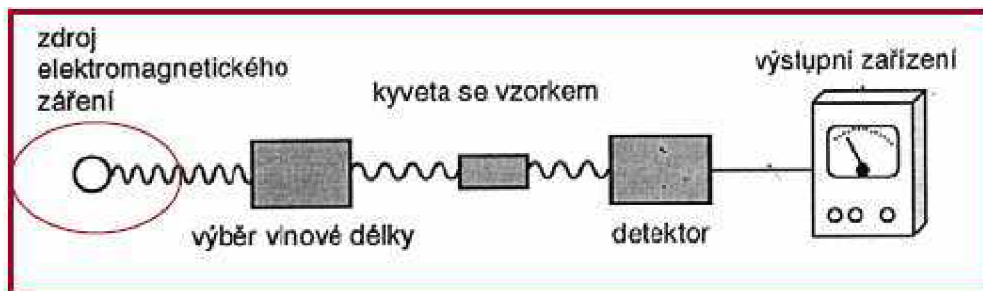
kde I_0 je intenzita primárního záření, I intenzita záření propuštěného, ε vyjadřuje hodnotu molárního absorpčního koeficientu pro vlnovou délku λ , A absorbanci při vlnové délce λ , l tloušťku kyvety (v cm) a c koncentraci látky v roztoku (v $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

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 – $10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [14].

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 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 vymezení záření určitého intervalu, a poté je rozdělen na referenční a měřicí. Měřicí prochází měřeným vzorkem a referenční kvetou 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. 6: Schéma jednopaprskového UV-VIS spektrofotometru.

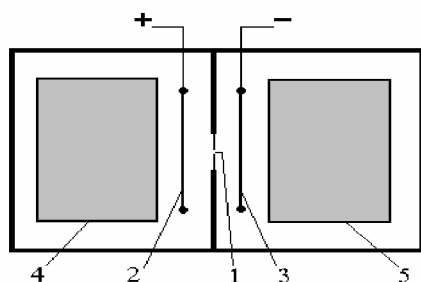
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Reaktor a zdroj napětí

Reaktor je tvořen soustavou dvou plochých elektrod oddělených přepážkou s otvorem pro dielektrickou diafragmu. Reaktor má tedy oddělený katodový a anodový prostor. Na jednu elektrodu (anodu) je přiváděno vysoké stejnosměrné napětí, zatímco druhá (katoda) je uzemněna. 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 7. 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, protože se kapalina výbojem výrazně ohřívá. Pro účely chlazení jsou do reaktoru umístěny 2 chladič boxy s ledem vyrobené z nerezavějícího materiálu, každý do jedné části reaktoru. Do chladičích 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. Použitý zdroj napětí budí stejnosměrné (DC) napětí v rozmezí 0–4 kV a proudy o velikosti do 300 mA. Na obrázku 7 vlevo je zobrazeno zjednodušené schéma výbojové komory a vpravo skutečný pohled na reaktor se zdrojem stejnosměrného napětí.



Obr. 7: Vlevo zjednodušené schéma výbojové komory: 1-dielektrická diafragma, 2-anoda, 3-katoda, 4, 5-chladič boxy. Vpravo fotografie použitého reaktoru a zdroje.

3.2 Roztoky

Tato práce je zaměřena na rozklad organických barviv pomocí diafragmového výboje v kapalinách. V kapalině, ve které se tvoří diafragmový výboj, je obsaženo barvivo o počáteční koncentraci okolo $20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ a elektrolyt, který je do roztoku přidáván pro nastavení požadované vodivosti. Na základě výzkumu současně probíhající bakalářské práce [15] byla vybrána koncentrace chloridu sodného tak, aby odpovídala vodivosti okolo $500 \mu\text{S}$ (to odpovídá koncentraci NaCl $210 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) [15].

Použitá barviva jsou zmíněna v kapitole 2.3. V tabulce 2 jsou uvedeny charakteristické vlnové délky, kalibrační závislosti a molární hmotnosti. Strukturní vzorce použitých barviv jsou uvedeny v příloze 1 a absorpční spektra na obrázku 5 (str. 16).

Tabulka 2: Vlastnosti použitých barviv

Název barviva	Molekulový vzorec	Molekulová hmotnost [g/mol]	Charakteristická vlnová délka [nm]	Rovnice kalibrační přímky
Acid Blue 74	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$	466,355	608	$y = 0,0210x$
Acid Red 14	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$	502,430	516	$y = 0,0226x$
Acid Red 18	$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$	604,476	508	$y = 0,0376x$
Acid Yellow 23	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_2$	534,366	420	$y = 0,0355x$
Food Yellow 3	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$	452,371	480	$y = 0,0378x$
Direct Blue 53	$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Na}_4\text{O}_{14}\text{S}_4$	960,809	584	$y = 0,0545x$
Direct Blue 106	$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$	741,487	596	$y = 0,0222x$
Direct Red 79	$\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{Na}_4\text{O}_{17}\text{S}_4$	1048,872	508	$y = 0,0350x$
Direct Red 80	$\text{C}_{45}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{Na}_6\text{O}_{21}\text{S}_6$	1373,077	528	$y = 0,0295x$
Direct Yellow 29	$\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_6$	947,052	388	$y = 0,0255x$

3.3 Průběh měření

Pro každé měření se používaly roztoky barviv o přibližné koncentraci $20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ s obsahem elektrolytu NaCl $210 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ pro dosažení potřebné vodivosti roztoku. Objem roztoku pro každou část výbojového reaktoru byl 2 dm^3 . Napětí a proud byly nastavovány 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. Samotný elektrický výboj trval 40 minut a v pětiminutových intervalech byly odebírány vzorky injekčními stříkačkami. Odebíraný objem byl okolo 5 cm^3 .

Odebrané vzorky byly vyhodnoceny UV-VIS spektrofotometrií na spektrofotometru Unicam UV-Visible Helios Alfa při nastavení SCAN. Nastavení SCAN je výhodné, protože zaznamenává celá absorpční spektra, a tak se mohou sledovat poklesy intenzity absorbance

i posuny charakteristické vlnové délky. Rozmezí vlnových délek bylo nastaveno na 300–700 nm. Ze spekter se dají zjistit koncentrace barviva podle intenzity absorbance při vlnové délce λ_{char} z kalibrační přímky. Důležité je brát absorbanci při charakteristické vlnové délce barviva i když maximum spektra se posunulo k vyšším nebo nižším vlnovým délkám, protože barviva mají jednu charakteristickou vlnovou délku, při které maximálně absorbují elektromagnetické záření, a ta se nemění. Naproti tomu vlivem odbourávání mohou vznikat vedlejší produkty, které způsobují posuny maxim k vyšším nebo nižším vlnovým délkám.

Z B.L.B. zákona vyplývá, že absorbance je přímo úměrná koncentraci roztoku. Pro zjištění koncentrace barviva v průběhu experimentu, bylo nutné proměřit kalibrační závislosti jednotlivých barviv. Koncentrace barviv pro kalibrační závislosti byly vybrány hodnoty z absorpčních spekter barviv do koncentrace $100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Nad touto hodnotou koncentrace už se závislosti velmi odchylovaly od ideální přímky, a také nad tuto koncentraci již neplatí B.L.B. zákon, jehož platnost je pro velmi malé koncentrace roztoků ($c < 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) [14].

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

Během elektrického výboje se v kapalině tvoří „streamery“ a v nich probíhají různé chemické a fyzikální procesy. Silné elektrické pole, ultrafialové záření, rázové vlny a zejména generace chemicky aktivních látek a radikálů [3], to všechno má vliv na rozklad organických látek ve vodných roztocích. Aktivní látky mohou reagovat mezi sebou nebo atakovat látky rozpuštěné v kapalině [2].

Tato práce je zaměřena na odbourávání barviv pomocí diafragmového výboje v kapalinách. Byly použity dvě skupiny barviv Direct a Acid a jako podpůrný elektrolyt chlorid sodný. Měření ukázalo, že odbourání barviv probíhá rozdílně v anodovém a katodovém prostoru. Je pravděpodobné, že v těchto částech se i mechanismy odbourávání liší. Byly použity výsledky souběžně měřené práce [15], které umožnily porovnání účinnosti odbourávání barviva samotnou elektrolýzou a diafragmovým výbojem.

4.1 Vliv polaritv elektrod na rozklad barviva

Ve výbojovém reaktoru je katodový a anodový prostor spojen pouze malou dírkou (o počátečním průměru 0,25 mm) v diafragmě. V oddělených prostorech se po zapálení výboje šíří výbojové kanálky mající různé charakteristiky [8]. Také odbourávání barviv bylo rozdílné. Na obrázku 8 a 9 je ukázáno, jak se rozkládala v průběhu výboje Direct barviva v anodovém a katodovém prostoru, obrázek 10 a 11 pak zobrazuje odbourávání Acid barviv. V grafech je odbourávání prezentováno jako relativní koncentrace během výboje.

Na obrázcích je vidět, že v anodovém prostoru se barviva odbourávala více, nejlépe DB 53, DR 80 a AB 74, u kterých konečná koncentrace klesla až pod 20 % původní hodnoty. Pravděpodobně je to způsobeno tvarem a šířením výbojových kanálků v anodovém prostoru, kde se „streamery“ šíří pomaleji a rozbíhají se do tvaru polokoule, zatímco v katodovém prostoru se „streamery“ šíří rychleji v několika málo větvích [8]. Lepší odbourávání u anody může být také způsobeno elektrolýzou, která má podstatný vliv na rozklad barviva při použití stejnosměrného napětí. Odbourávání organických látek je podporováno oxidací na anodě.

Před a po výboji byla měřena vodivost a pH roztoku (po výboji z anodového a v katodového prostoru zvlášť). Vodivost po ošetření kapaliny výbojem v anodovém prostoru i katodovém prostoru vzrostla oproti vodivosti původního roztoku. Tento jev je způsoben vznikem radikálů a iontů. Počáteční vodivost roztoku byla nastavována okolo 500 μS , pH nastavováno nebylo, ale jeho hodnota se během výboje měnila (v anodovém prostoru bylo pH kyselé, v katodovém zásadité). Změna pH by se dala opět vysvětlit elektrolýzou, která probíhala zároveň s výbojem.

Při elektrolýze roztoku chloridu sodného putují sodné kationy směrem ke katodě a záporné chloridové ionty k anodě. Elektrolýzou samotné vody se na katodě vylučuje vodík a na anodě kyslík [16].

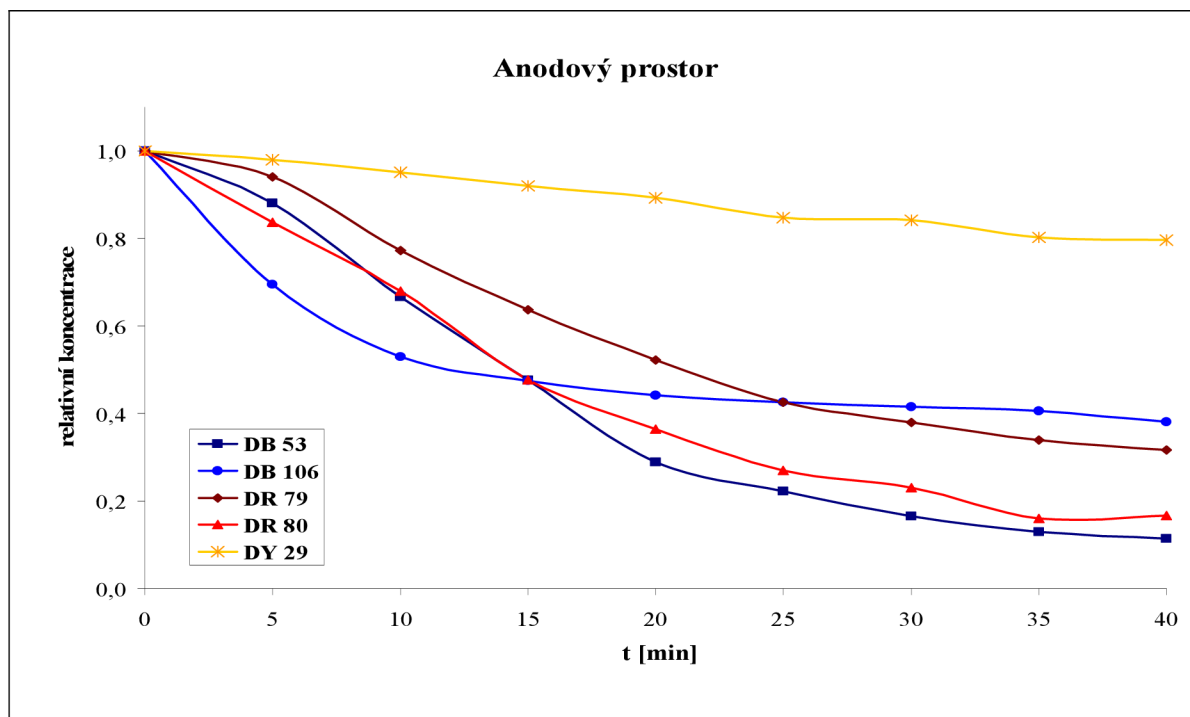
Tvorbu vodíku popisuje katodová reakce (rovnice 5):



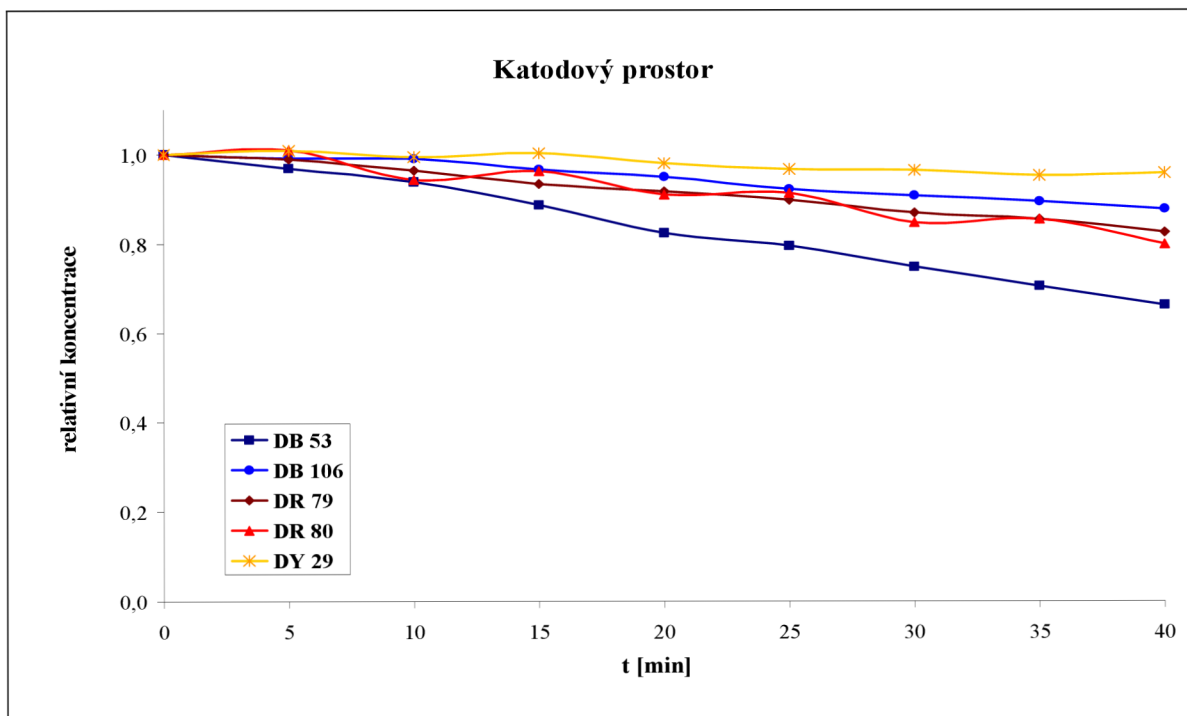
Tvorbu kyslíku zase rovnice 6, anodová reakce:



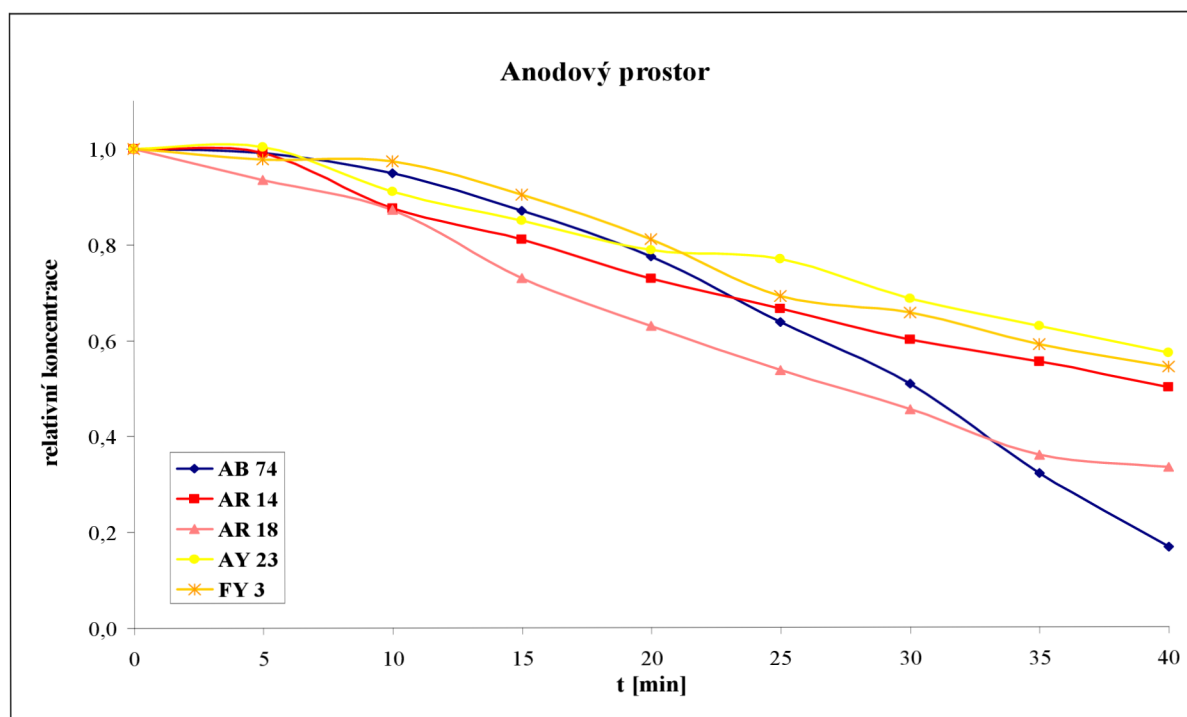
Sumárně tedy vznikají na anodě vodíkové kationy a záporné chloridové ionty – kyselina chlorovodíková a roztok je kyselý. V katodovém prostoru naproti tomu vzniklý hydroxid sodný způsobuje zásaditost roztoku. V případě neodděleného katodového a anodového prostoru by se roztok promíchal a konečné pH by bylo přibližně stejné jako na začátku měření, ale špendlíkovou dírkou v diafragmě se oddělené prostory nestihnou promísit.



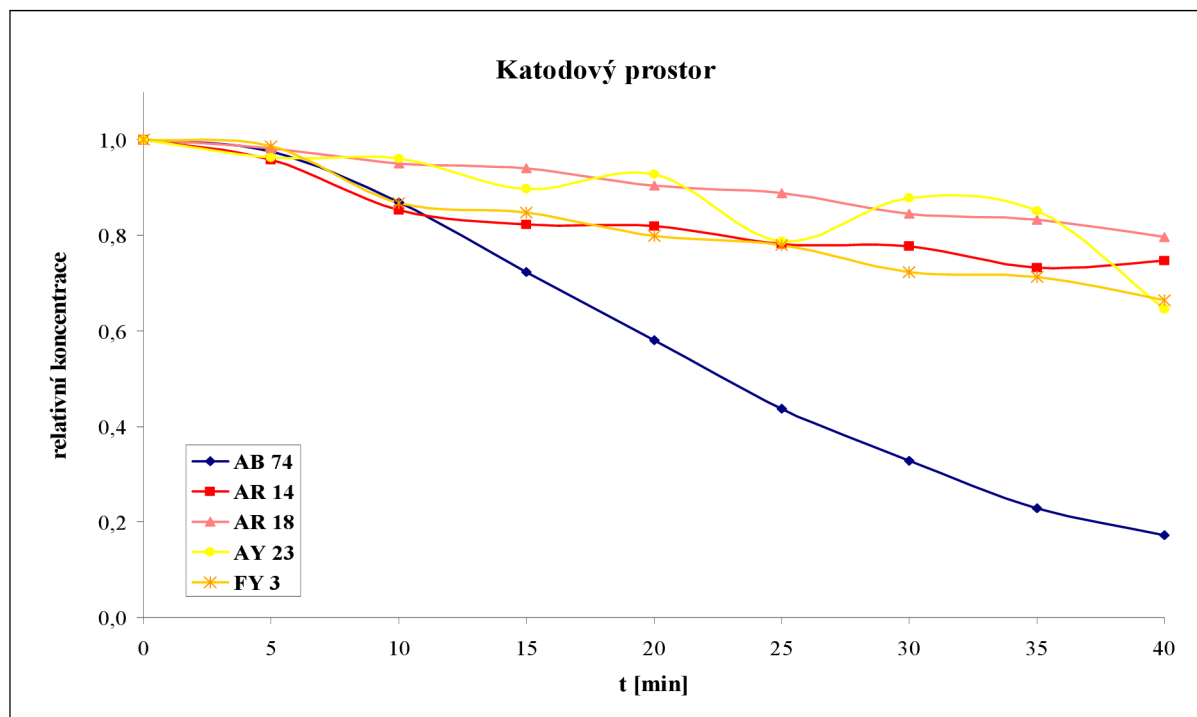
Obr. 8: Odbourávání přímých barviv v anodovém prostoru. Nejlépe se v anodovém prostoru odbourávalo DB 53 a DR 80, jejichž koncentrace klesla pod 20 % původní. Nejméně se odbourávalo žluté barvivo DY 29, jehož koncentrace po 40-ti minutách výboje byla okolo 80 %. Výkon 170–180 W.



Obr. 9: Odbourávání barviv v katodovém prostoru. Je vidět, že se opět nejlépe odbourávalo DB 53, koncentrace klesla pod 80 %, zatímco u ostatních barviv koncentrace dosáhla přibližně 90 %. Koncentrace DY 29 se prakticky nerozložila, její koncentrace zůstala stejná jako na začátku měření. Výkon 170–180 W.



Obr. 10: Odbourávání kyselých barviv v anodovém prostoru. Je vidět, že kyselá barviva se odbourávají přibližně stejně, nejvíce modré barvivo AB 74 (konečná hodnota koncentrace klesla pod 20 % počáteční koncentrace), nejméně žlutá barviva AY 23 a FY 3 (koncentrace nad 50 % té původní). Výkon 170–180 W.

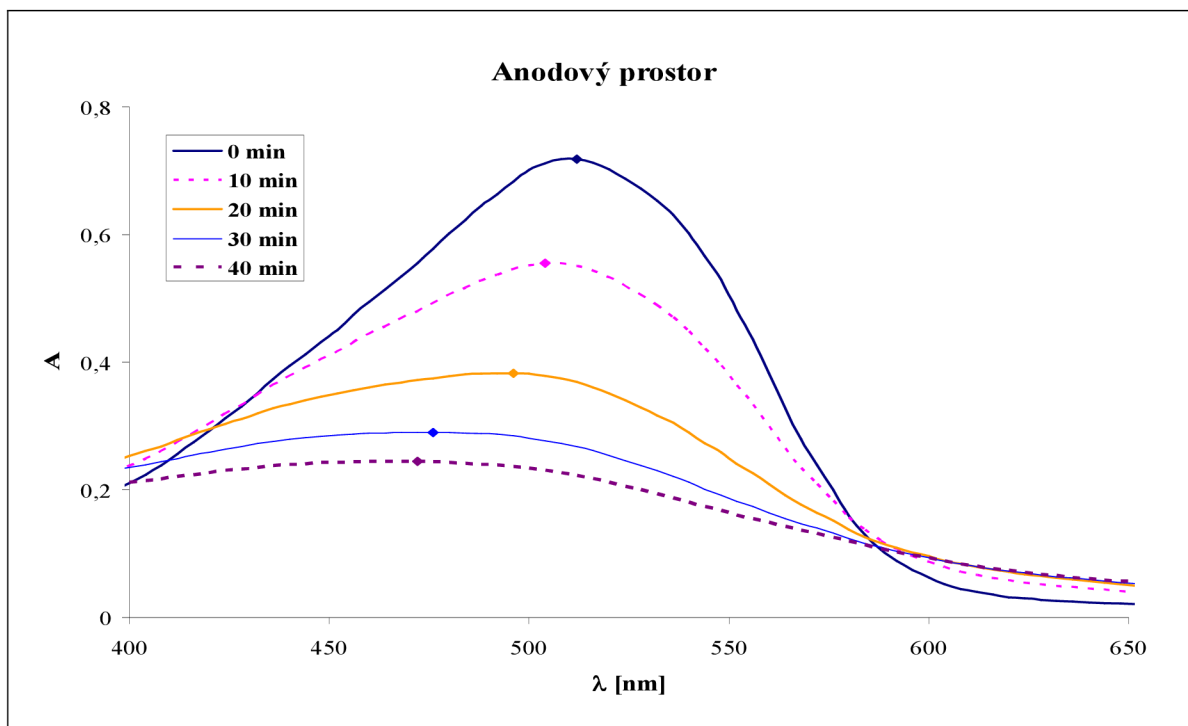


Obr. 11: Odbourávání kyselých barviv v katodovém prostoru. Nejvíce se odbouralo modré barvivo AB 74 a to prakticky stejně jako v anodovém prostoru. U ostatních kyselých barviv koncentrace klesla přibližně o 30 %. Výkon 170–180 W.

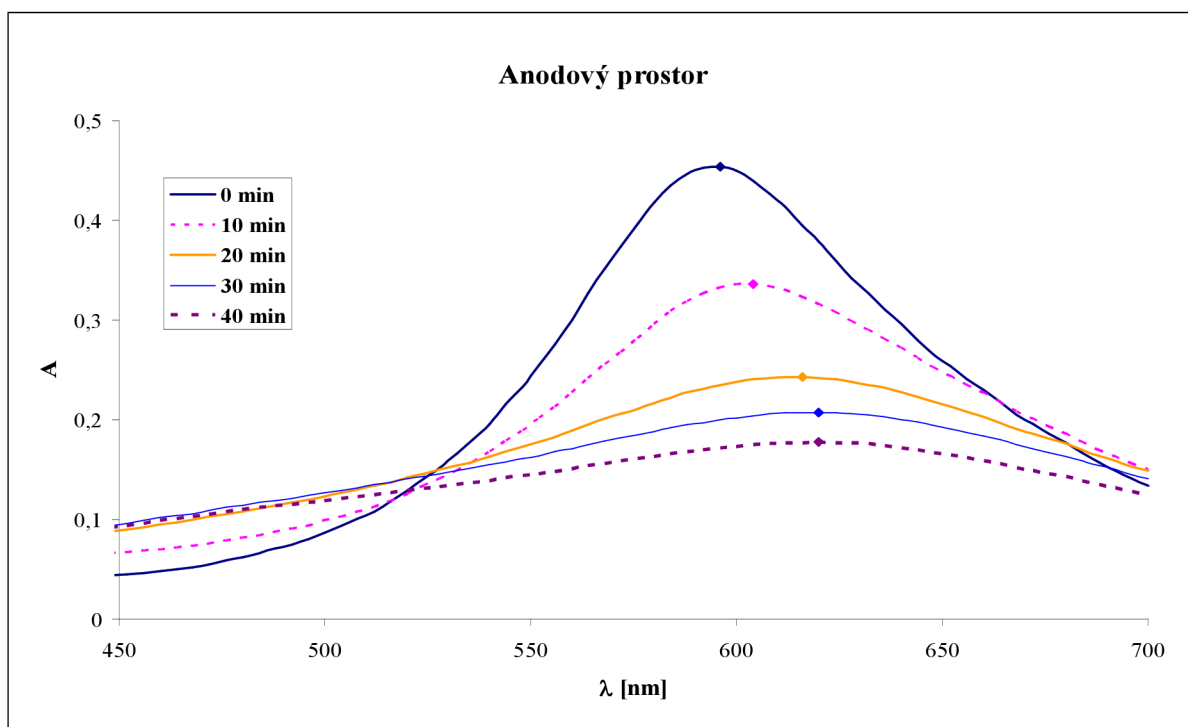
Dalším zajímavým jevem, který při výboji nastává, je posun charakteristické vlnové délky λ_{char} v anodovém prostoru, a to jak k delším, tak ke kratším vlnovým délkám. K výraznějším posunům docházelo u skupiny přímých barviv. Rozdíl počáteční a konečné charakteristické vlnové délky, při které látka maximálně absorbovala, činil více jak 40 nm (např. u DB 53 činil rozdíl 64 nm). U Acid skupiny tento rozdíl nebyl větší než 20 nm. V katodovém prostoru, až na výjimky, nedocházelo k posunům vlnových délek. Barviva, u kterých došlo k posunu vlnové délky v katodovém prostoru během experimentu, byla ze skupiny Direct i Acid, byla to Ewansova modř (DB 53) a Azorubin (AR 14). U obou barviv došlo k posunu 20 nm směrem ke kratším vlnovým délkám.

Na obrázku 12 a 13 jsou ukázky obou posunů, tedy bathochromní i hypsochromní posuny. Příkladem hypsochromního posunu je odbourávání DR 79 (obr. 12). Obdobně se chovala i již zmíněná Ewansova modř – DB 53, jejíž charakteristická vlnová délka se měnila v anodovém i katodovém prostoru. Bathochromní posun je zachycen na obr. 13 při odbourávání DB 106.

Výše popsané posuny jsou nejspíše způsobeny vznikem meziproduktů, které mají odlišnou λ_{char} od původní sloučeniny. K posunům docházelo především u skupiny přímých barviv a srovnáním jednotlivých strukturních vzorců je vidět, že Direct barviva jsou tvořena mnohem většími molekulami než Acid. Acid barviva mají jen málo skupin navázaných na aromatickém jádře, takže jen velmi obtížně mohou vznikat meziprodukty reakcemi se vznikajícími reaktivními částicemi a radikály. Direct barviva naproti tomu mají velice mnoho reaktivních skupin, a každá, byť sebemenší, změna ve struktuře molekuly barviva vede ke změně barevnosti látky.



Obr. 12: Rozklad Saturnové červeně L4B (DR 79), je vidět tzv. hypsochromní posun během vzrůstající doby trvání výboje v roztoku barviva s přidávaným elektrolytem NaCl. Maximum bylo vyznačeno pro lepší viditelnost posunu vlnové délky

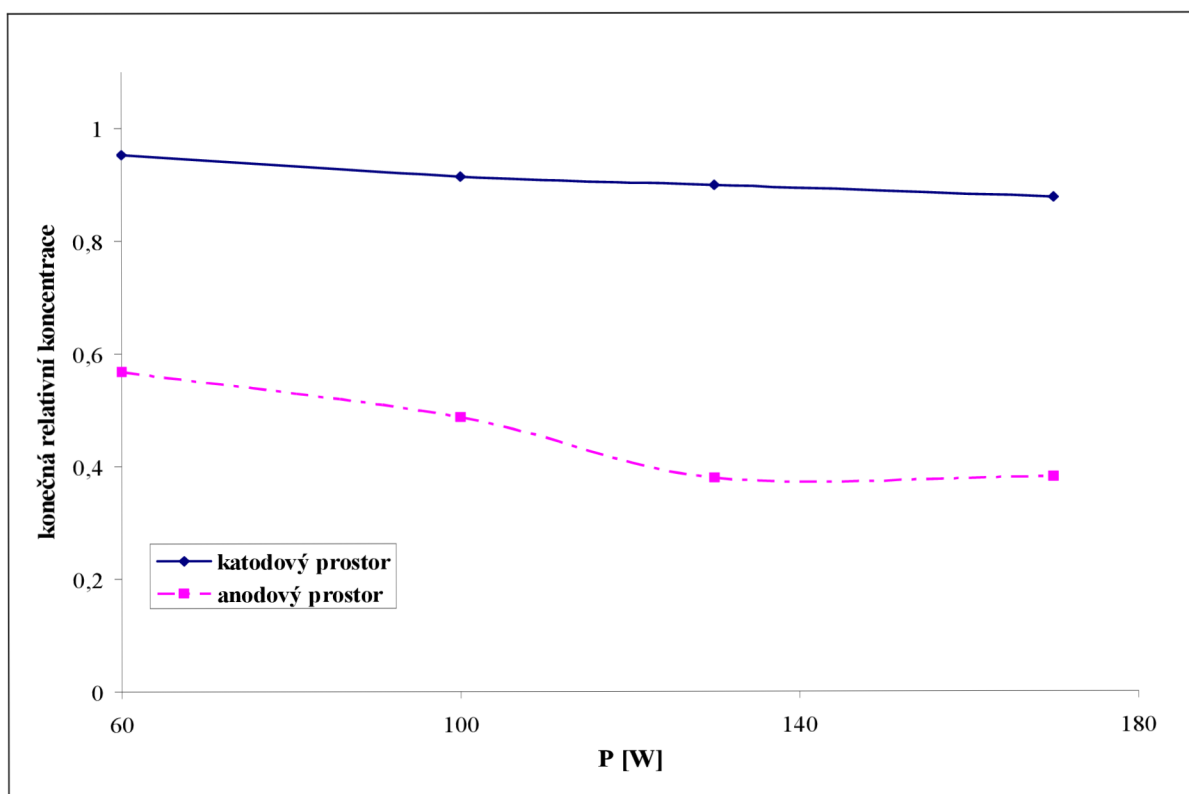


Obr. 13: Průběh odbourávání Saturnové modři LB, vzhledem ke vzrůstajícímu času šetření kapaliny elektrickým výbojem. Nastal bathochromní posun. Maximum bylo vyznačeno pro lepší viditelnost posunu vlnové délky.

4.2 Výkonnostní závislost

Většina měření byla prováděna při výkonu 170 W, ale zajímalo nás také, jaký vliv na odbourávání barviva má dodávaný výkon. Oproti původním předpokladům, a to že závislost konečné koncentrace barviva v roztoku na výkonu je téměř lineární, bylo prokázáno, že skutečnost je trochu jiná. Jak je vidět na obrázku 14, v katodovém prostoru byla závislost opravdu lineární, v anodovém se pak přímková závislost od jisté hodnoty zastavila na jedné hodnotě. Výkonnostní závislost byla proměřena pro Saturnovou modř LB (DB 106). Graf 14 prezentuje konečné koncentrace barviv po 40ti minutách v relativním měřítku.

Rozdílné závislosti jsou nejspíše způsobeny různou rychlostí odbourávání barviv v katodovém a anodovém prostoru. Je zajímavé, že v předchozích studiích bylo zjištěno, že koncentrace peroxidu vodíku, jedné z nejreaktivnějších částic, která se ve výboji tvoří, je mnohem vyšší v katodovém, než v anodovém prostoru [17]. Tento jev bude jistě dalším předmětem zkoumání.



Obr. 14: Graf závislosti konečné relativní koncentrace na použitém výkonu. V katodovém prostoru je závislost lineární, v anodovém ze začátku lineární, při překročení jisté hranice relativní koncentrace barviva byla konstantní i při vzrůstajícím výkonu.

4.3 Porovnání rozkladu barviv Direct a Acid

Na obrázcích 8–11 vidíme rozklad přímých, respektive kyselých barviv, a to jak v anodovém, tak v katodovém prostoru. Na obr. 12 a 13 je zobrazen posun charakteristických vlnových délek při odbourávání barviv většinou v anodovém prostoru. Jak je zmíněno v kapitole 4.1, k menším posunům vlnových délek λ_{char} docházelo u některých barviv (DR 53, AR 14) i v prostoru katodovém.

Už bylo naznačeno, že tyto rozdíly odbourávání mezi kyselými a přímými barvivami jsou způsobeny odlišnými velikostmi a strukturami jejich molekul. Kromě Indiga (AB 74) a Saturnové modři LB (DB 106) se všechna použitá barviva řadí do skupiny azobarviv, tzn. že obsahují ve svém skeletu alespoň jednu azoskupinu $-N=N-$, na níž jsou vázány rozličné aromatické, heterocyklické zbytky.

Kyselá barviva jsou složena z relativně malých molekul a jejich molekulové hmotnosti jsou přibližně do 600 g/mol. Také počet substituentů navázaných na aromatických jádrech je menší, než je tomu u barviv přímých. Substituenty, které jsou navázané na aromatická jádra v molekulách Acid barviv jsou: $-NaSO_3$ (tento substituent způsobuje rozpustnost barviva ve vodě, obsahují ho všechna zkoumaná barviva a na barevnost vliv nemá), $-OH$ (není obsažena v molekule barviva Indigo – AB 74), $-COONa$ (obsažena jen v molekule barviva Tartrazinu – AY 23).

Na obr. 10 a 11 vidíme rozklad kyselých barviv v anodovém a katodovém prostoru. Je patrné, že nejlépe se odbourávalo barvivo AB 74, jehož koncentrace v obou prostorech klesla pod 20 % původní koncentrace. Kromě AB 74 mají všechna kyselá barviva ve své struktuře obsaženu skupinu $-N=N-$, AB 74 však má ve své molekule obsaženu dvojnou vazbu, která spojuje dvě identické části. Je proto možné, že při výboji vznikající aktivní látky a částice primárně napadají právě tyto dvojně vazby. Jelikož se jedná o malé molekuly, rozložené látky přestávají být barevné (za barevnost je odpovědný dostatečně dlouhý systém konjugovaných vazeb [18]), a tak se nemění charakteristická vlnová délka, v průběhu měření pouze klesá intenzita absorbance.

Naopak molekuly Direct barviv obsahují mnoho substituentů navázaných na aromatických jádrech a také jejich molekulová hmotnost je mnohem větší. Použité Direct barvivo s nejmenší molekulovou hmotností (741,478 g/mol) byla Saturnová modř LB (DB 106). Substituenty, které jsou navázané na aromatická jádra v molekulách přímých barviv jsou: $-NaSO_3$, $-OH$ (neobsahují ji barviva DB 106 a DY 29), $-NH_2$ (obsažena jen v molekule DB 53), $-CH_3$ (neobsahují ji barviva DB 106 a DR 80), $-OCH_3$ (jen v molekule DR 79) a $-Cl$ (obsažena jen v DB 106).

Na obrázku 8 a 9 pozorujeme rozklad přímých barviv. Z grafů vidíme, že nejlépe se odbouralo barvivo DB 53, jehož koncentrace klesla pod 20 % v anodovém prostoru a pod 70 % v prostoru katodovém. V řadě se pak konečná relativní koncentrace barviv zvětšovala: DR 80, DR 79, DB 106 a DY 29.

Pokud zachováme předpoklad, že aktivní látky nejprve napadají dvojně vazby $-N=N-$, molekuly se rozštěpí na dvě nebo více částí (podle toho, kolik obsahují azoskupin), sekundárně pak mohou aktivní látky napadat substituenty navázané na aromatických a heterocyklických jádrech. Tyto substituenty mají velký vliv na barevnost látky a při každé změně substituentu se mění také barevnost látky (tedy její schopnost selektivně absorbovat

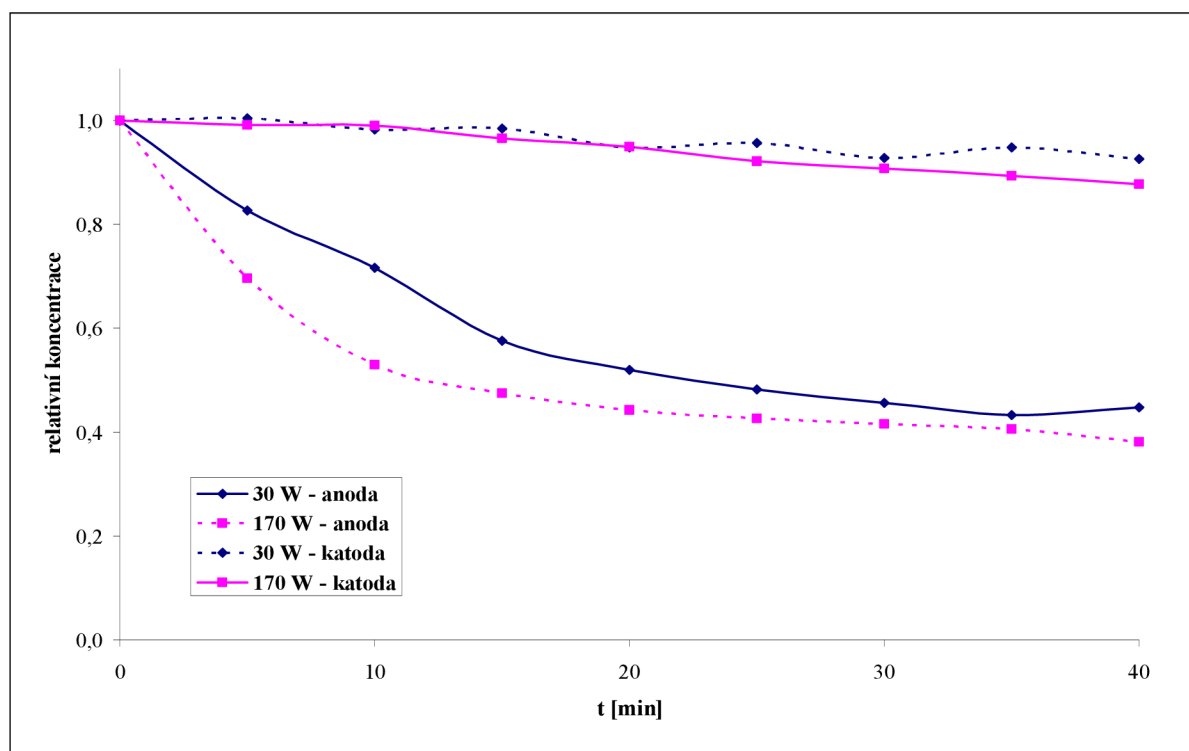
viditelné záření). Vzniklé nové molekuly mají pořád dostatečně dlouhý konjugovaný systém, a jsou schopné selektivně absorbovat v oblasti viditelného záření, a proto nastává jak změna barevnosti, tak i pokles intenzity v průběhu měření.

Mechanismus a struktura možných vznikajících meziproductů bude dalším předmětem zkoumání, kdy pro identifikaci molekul by se dala použít například NMR spektroskopie.

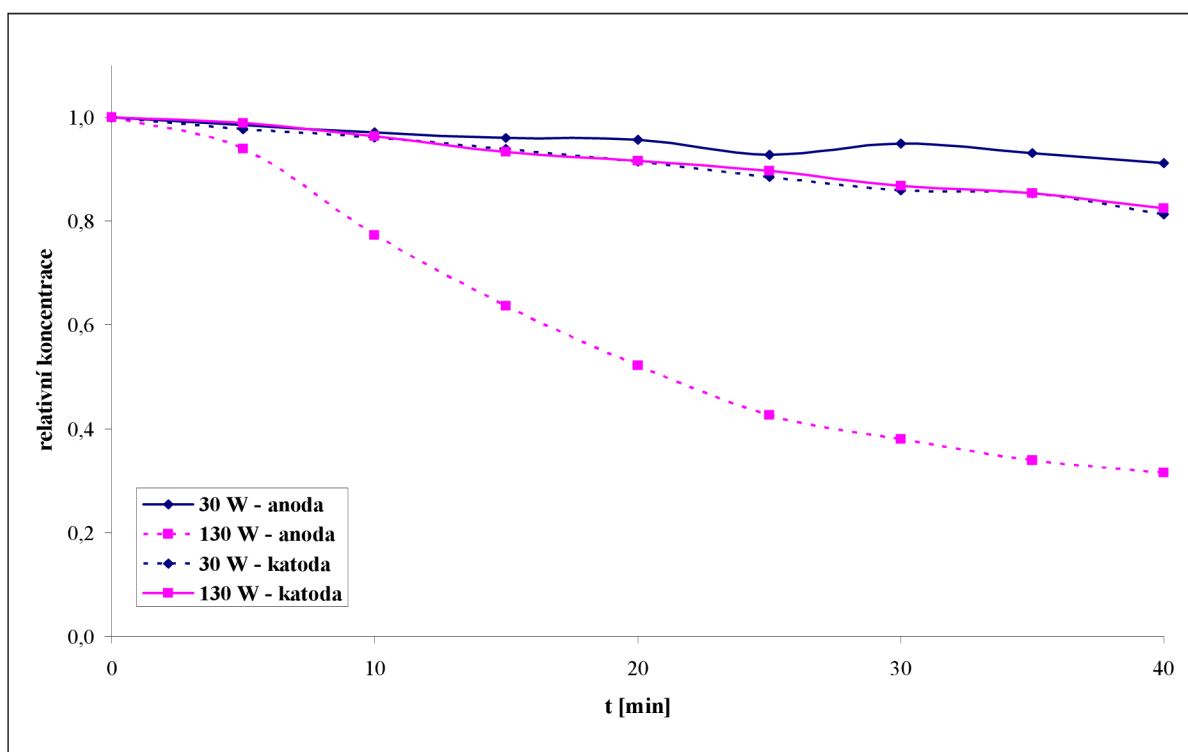
4.4 Srovnání účinnosti rozkladu barviva výbojem a elektrolýzou

Při použití stejnosměrného napětí pro buzení elektrického výboje v kapalinách hraje důležitou roli v odbourávání barviva elektrolýza. Pro možnost srovnání byly brány hodnoty ze souběžně měřené bakalářské práce [15].

Na obrázku 15 je vidět odbourávání barviva DB 106 při použitím výkonu 30 W (rozklad barviva je způsoben pouze elektrolýzou) a výkonu 170 W (na odbourávání barviva se podílí elektrolýza i elektrický výboj). Při odbourávání Saturnové modři LB v anodovém prostoru při výkonu 30 W klesla koncentrace na 45 %, zatímco při výkonu 170 W byla koncentrace nižší než 40 % původní koncentrace. V katodovém prostoru byly charakteristiky velmi podobné, relativní koncentrace klesla přibližně na 90 %. Obrázek 16 znázorňuje rozklad DR 79. V katodovém prostoru bylo dosaženo relativní koncentrace 80 %, v anodovém prostoru byly větší rozdíly, než u DB 106, konečná koncentrace DR 79 při výkonu 30 W byla okolo 90 %, kdežto při výkonu 130 W bylo dosaženo koncentrace okolo 30 %. Výsledky mohou být zatíženy větší chybou než obvykle, protože elektrolýza byla prováděna v reaktoru s objemem 3 dm³, kdežto elektrický výboj v zařízení o celkovém objemu 4 dm³.



Obr. 15: Porovnání rozkladu barviva DB 106 při elektrolýze (30 W) a při elektrickém výboji v kapalině (170 W).



Obr. 16: Porovnání rozkladu barviva DR 79 při elektrolýze (30 W) a při elektrickém výboji v kapalině (130 W).

Protože elektrolýza byla prováděna v reaktoru s objemem 3 dm^3 a elektrický výboj v zařízení o celkovém objemu 4 dm^3 , byla pro lepší srovnání vypočítána účinnost rozkladu barviva podle rovnice:

$$\eta = \frac{RDR \cdot V}{60 \cdot P} \cdot 3600000, [\text{mg} \cdot \text{kWh}^{-1}] \quad (7)$$

kde RDR je stupeň odbourání barviva v $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$, V celkový objem kapaliny v reaktoru v dm^3 , a P výkon ve W. Účinnost udává, kolik mg barviva se odbourá na jednotku použité energie.

Hodnoty pro červené i modré barvivo jsou uvedeny v tabulce 3. Pro výpočty byly brány konečné hodnoty koncentrací pouze pro anodový prostor, neboť v katodovém se víceméně barviva odbourávala stejně.

Tabulka 3: Hodnoty účinností pro DB 106 a DR 79. Srovnání účinností elektrolýzy a diafragmového výboje.

Saturnová modř LB (DB 106)		Saturnová červeň L4B (DR 79)	
P [W]	η [mg/kWh]	P [W]	η [mg/kWh]
30	1686	30	236
170	477	130	644

Rozkladu při elektrolýze podléhalo modré barvivo (DB 106) více než červené (DR 79). Struktura Saturnové červeni L4B (DR 79) je větší a je třeba více energie k jejímu rozkladu. Proto i účinnost rozkladu červeného barviva při elektrolýze je menší než účinnost rozkladu elektrickým výbojem.

Saturnová modř LB (DB 106) je oproti červenému barvivu malá molekula, a tudíž potřebuje menší energii pro odbourání. Účinnost je proto větší pro elektrolýzu, neboť bylo třeba menší dodané energie pro odbourání barviva. U elektrického výboje dosáhneme většího odbourání, ale je potřebné velké množství energie.

Obecně tedy můžeme říci, že z hlediska efektivity se pro odbourávání barviv pomocí elektrolýzy hodí spíše menší molekuly barviv, neboť dosáhneme vysokého stupně rozkladu a stačí dodat menší energii. Elektrický výboj je vhodný pro rozklad větších, složitějších molekul, kdy je potřeba větší energie a elektrolýza (resp. její energie) nestačí na iniciaci chemických reakcí, které vedou k rozkladu barviv.

5 ZÁVĚR

Tato práce byla zaměřena na odbourávání organických barviv pomocí diafragmového výboje v kapalinách. Byly použity dvě skupiny barviv Direct a Acid a jako podpurný elektrolyt chlorid sodný s počáteční vodivostí 500 μS .

Předchozí měření ukázala, že na rozklad barviv mají vliv počáteční podmínky, např. počáteční vodivost, použitý elektrolyt, dodávaný proud a napětí. Také bylo již dříve zjištěno, že rozklad látek probíhá odlišně v katodovém a anodovém prostoru. Naše měření potvrdilo, že odbourání barviv probíhá rozdílně v anodovém a katodovém prostoru a je pravděpodobné, že v těchto částech se i mechanismy odbourávání liší. Tento fakt je způsoben nejspíše odlišnými vlastnostmi plazmových kanálků („streamerů“) v katodovém a anodovém prostoru. V katodovém prostoru se barviva odbourávala pomaleji a jejich konečná koncentrace byla přibližně 90 %. V anodovém prostoru se barviva rozkládala lépe a rychleji a jejich koncentrace se snížila o 60 až 70 %.

Mechanismus odbourání organických látek obsažených v kapalinách je jistě složitý a podílí se na něm ve výboji vznikající aktivní částice, stejně tak jako při použití stejnosměrného napětí elektrolyza. Co má větší vliv, jestli výbojem generované aktivní částice anebo elektrolyza, to záleží na struktuře samotné rozkládané látky.

Na mechanismus odbourání barviv má veliký vliv struktura. Malé molekuly se odbourávaly lépe než molekuly velké a mezi většími molekulami se lépe rozkládaly ty molekuly, které ve své struktuře obsahovaly více navázaných skupin na aromatických jádrech. Příkladem těžce rozložitelných velkých molekul je Saturnová žlut' LRT, která se prakticky nerozložila, její konečná koncentrace v obou elektrodových prostorech byla přibližně 90 %. Malou molekulou bychom mohli nazvat Indigo (AB 74), jehož konečná koncentrace byla také v obou elektrodových prostorech stejná, a to 20 %.

Během odbourávání barviva docházelo zejména u přímých (Direct) barviv ke změně charakteristické vlnové délky k vyšším i nižším vlnovým délkám. Tento jev je pravděpodobně způsoben vznikem meziproductů, které mají jinou charakteristickou vlnovou délku než samotná molekula barviva.

Také z dalšího výzkumu, kdy se srovnávala účinnost rozkladu při elektrolyze (30 W) a při diafragmovém výboji (130–170 W), vyplývá, že elektrolyza se velmi podílí na rozkladu menších struktur barviv, kdežto u větších molekul nemá na odbourání barviva velký vliv. Pro praktické využití by se pomocí elektrolyzy mohla rozkládat barviva tvořená malými molekulami, neboť se dosáhne vysokého stupně rozkladu při relativně nízké dodané energii. Ošetřování vody elektrickým výbojem je vhodné pro rozklad barviv složených z větších a složitějších molekul, protože u nich je potřeba dodat vyšší energii.

Na základě experimentálních výsledků byly vytvořeny dva příspěvky na mezinárodní konferenci, které se uskuteční v roce 2008. Jedná se o konferenci *HAKONE XI* ve Francii a *4th Meeting on Chemistry and Life* v Brně. Autorka práce plánuje na druhé zmiňované konferenci osobní prezentaci formou posteru. Abstrakty pro tyto příspěvky jsou přiloženy v příloze.

6 LITERATURA

- 1 Dušek P.: Plazmochemické čištění vody, dostupné 27.3.2008 z: <www.otevrena-veda.cz/ov/data/konf/sbornik/006.pdf>
- 2 Stará Z.: Studium chemických procesů v elektrických výbojích v kapalinách, Pojednání k disertační práci, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2004
- 3 Stará Z.: Study of Chemical Processes in Electrical Discharge in Liquids, Disertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2006
- 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 Aubrecht V.: Fyzika a diagnostika plazmatu, skriptum Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Brno
- 6 Elektrické výboje v plynech, 26.3.2008 dostupné z: <<http://fyzika.jreichl.com/index.php?page=282&sekce=browse>>
- 7 Stará Z., Krčma F.: Destruction of Organic Dyes in DC Diaphragm Discharge, *Proceedings of XVIth Symposium on Physics of Switching Arc*, 178–181, Nové Město na Moravě 2005. ISBN 80-214-2931-3
- 8 Kuzhekin I.P.: Corona Electrodeless Discharge in Water, *Ninth International Symposium on High Voltage Engineering*, Austria, August 28 - September 1, 1995
- 9 Dostupné z: <<http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/dyes.htm>>, 29.3.2008
- 10 The society of dyers and colourists: Colour Index, Third Edition, Volume 4, 1971
- 11 The society of dyers and colourists: Colour Index, Third Edition, Volume 5, 1976
- 12 The society of dyers and colourists: Colour Index, Third Edition, Volume 6, 1975
- 13 Dostupné z: <<http://www.saujanya.com/food.htm>>, 29.3.2008
- 14 Sommer L. a kol.: Základy analytické chemie II, skriptum Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2000
- 15 Davidová J.: Studium vlivu elektrolýzy na rozklad organického barviva v diafragmovém výboji v kapalinách, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2008
- 16 Pauling L.: General Chemistry, Dover Publications, Inc., New York 1988
- 17 Stará Z., Krčma F., Slavíček P.: Chemical Processes in Water Solutions During the Diaphragm Discharge, *Proceedings of ISPC XVII*, Abstract 1146-1147, full P103 (6 pages) on CD, Toronto 2005
- 18 Macháček V., Panchartek J., Pytelka O.: Organická chemie, 2. část, 2. vydání, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Pardubice 1998

7 SEZNAM PŘÍLOH

- Příloha 1: Strukturní vzorce použitých barviv
- Příloha 2 Abstrakt pro konferenci *HAKONE XI* ve Francii
- Příloha 3 Abstrakt pro *4th Meeting on Chemistry and Life* v Brně