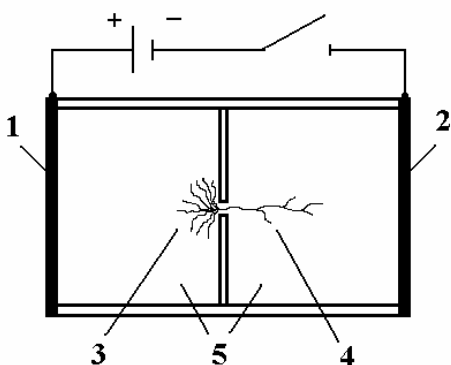


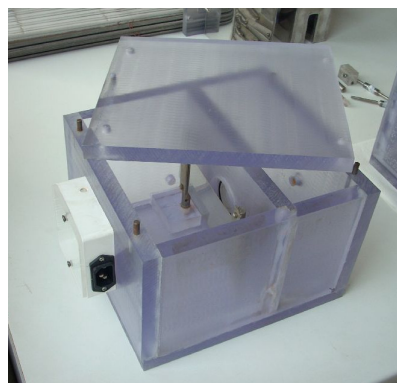
Generace peroxidu vodíku diafragmovým výbojem ve vodných roztocích

Teorie

Elektrický výboj v kapalině představuje komplex jevů zahrnující kombinaci různých fyzikálních a chemických procesů, které závisí na velkém počtu faktorů: vodivosti, polaritě a oxidačnímu stavu elektrod, vlastnostech kapaliny apod. Elektrické výboje v kapalinách mohou být realizovány v rozličných konfiguracích elektrod a s různým charakterem vstupního napětí. V těchto praktikách je zkoumán diafragmový výboj, jenž vzniká v malém otvoru dielektrické přepážky oddělující dvě ploché elektrody. Výboj je iniciován aplikací konstantního stejnosměrného napětí. Intenzita elektrického pole mezi elektrodami ale není konstantní, výrazně roste v oblasti otvoru v diafragmě. Zde dosahuje velmi vysokých hodnot ($> 10^5 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$), a proto dochází v těchto místech k elektrickému průrazu – vzniku plazmatu (výboje). Do kapalně fáze je energie transformována formou plazmového kanálu tvořeného výbojem mezi dvěma elektrodami ponořenými v kapalině (viz Obr. 1). Pro vznik elektrického výboje v kapalně fázi byly navrženy dva obecné typy teorií: elektronové teorie a tepelné (bublinové) teorie (podrobnější vysvětlení viz literatura [1-3]). Významným rysem generace stejnosměrného diafragmového výboje je tvorba dvou typů plazmových kanálů na každé straně diafragmy. Na straně kladně nabité elektrody jsou tvořeny záporné plazmové kanály („streamery“), které zaujímají hustou síť tenkých kanálů vyplňujících polokulový prostor. Naopak na straně záporné elektrody jsou tvořeny kladné „streamery“ obsahující jen jeden nebo několik rozvětvených kanálů. Rychlost jejich šíření je vyšší než u záporných „streamerů“. Tvorbu tohoto typu výboje lze analogicky srovnat s konfigurací hrot-rovina [3].



Obr. 1



Obr. 2

Obr. 1: Schéma diafragmového („bezelektrodového“) výboje: 1 – anoda, 2 – katoda, 3 – negativní plazmové kanály, 4 – pozitivní plazmové kanály, 5 – vodivý kapalný roztok.

Obr. 2: Foto výbojové komory.

Elektrickými výboji v kapalinách (ve vodě, ve vodných roztocích apod.) je generováno plazma, které je následně příčinou vzniku různých fyzikálních a chemických jevů. Jedná se např. o silné ultrafialové záření, rázové vlny a zvláště pak o tvorbu různých reaktivních chemických částic. Mezi ně patří radikály ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{HO}_2$), neutrální molekuly (H_2O_2 , H_2 , O_2) a ionty (O_2^-). Za nejdůležitější z těchto částic jsou považovány hydroxylové a kyslíkové

radikály ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$), ozón (O_3) a peroxid vodíku (H_2O_2), které se významně podílejí na oxidačních procesech probíhajících v kapalně fázi během výboje.

Mechanismy tvorby $\cdot\text{OH}$ a $\cdot\text{H}$ radikálů elektrickým výbojem v kapalně fázi:



kde e^{-*} značí elektron s vysokou kinetickou energií. V závislosti na rozložení energie elektronů na čele kanálu („streameru“) mohou radikály reagovat buď navzájem a vytvářet tak výsledné molekuly H_2 a H_2O_2 , nebo znovu vytvářet vodu, anebo difundovat od sebe a být dostupné pro další reakce v roztoku.

Systém lze považovat za sled dvou oddělených reakcí probíhajících současně:



Tyto dvě rovnice jsou považovány za hlavní reakce iniciované elektrickým výbojem ve vodě, k_{OH} a $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ jsou jejich rychlostní konstanty. Jelikož koncentrace vody zůstává přibližně konstantní, reakce (4) a (5) jsou považovány za reakce nultého řádu. Rychlosti tvorby hydroxylového radikálu a peroxidu vodíku jsou tedy dány rovnicemi:

$$\frac{d c_{\text{OH}}}{d t} = k_{\text{OH}}, \quad (6)$$

$$\frac{d c_{\text{H}_2\text{O}_2}}{d t} = k_{\text{H}_2\text{O}_2}. \quad (7)$$

Integrací rovnic (6) a (7) přes reakční čas t pak dostaneme pro koncentrace výrazy:

$$c_{\text{OH}, t} = k_{\text{OH}} \cdot t, \quad (8)$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2, t} = k_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot t. \quad (9)$$

Z rovnic vyplývá, že koncentrace $\cdot\text{OH}$ radikálů i peroxidu vodíku v čase narůstá lineárně.

Stanovení koncentrace peroxidu vodíku

Titanové činidlo je vysoce selektivní činidlo pro stanovení peroxidu vodíku. Je složeno ze síranu titaničitého $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ rozpuštěného ve zředěné kyselině sírové. V tomto roztoku je obsažen titanylový iont, jenž v silně kyselém prostředí selektivně reaguje s peroxidem vodíku za vzniku žlutého zbarvení (absorpční maximum při $\lambda_{\text{max}} = 407 \text{ nm}$). Toto zbarvení je způsobeno tvorbou komplexu kyseliny peroxotitaničité H_2TiO_4 (častěji je produkt uváděn jako peroxotitanylový komplex ve tvaru $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$). Jeho stabilita je minimálně 6 hodin, což umožňuje jeho pozdější analýzu.

Reakci titanového činidla s peroxidem vodíku lze popsat rovnicí:



Intenzita absorpce komplexu je přímo úměrná koncentraci peroxidu vodíku v komplexu. Rovnice kalibrační přímky má tvar:

$$y = 0,4596 \cdot x, \quad (11)$$

kde y představuje absorbanci při vlnové délce 407 nm a x koncentraci H_2O_2 ve vzorku (v $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Literatura

- [1] Stará Z., *Diafragmový výboj v kapalinách*, diplomová práce, Brno 2002.
- [2] Stará Z., *Study of Chemical Processes in Electrical Discharges in Liquids*, disertační práce, Brno 2006.
- [3] Lukeš P., *Water Treatment by Pulsed Streamer Corona Discharge*, disertační práce, Praha 2001.

Úkoly

- 1) Seznamte se s experimentální aparaturou. Dodržujte bezpečnostní pokyny vyučujícího, neboť pracujete s velmi vysokým napětím.
- 2) Nachystejte si roztok elektrolytu v destilované vodě (stejný druh elektrolytu a koncentrace jako v úloze č. 6) a změřte jeho počáteční vodivost. Celkový objem reaktoru je 3,5 litru.
- 3) Připravte si sady zkumavek s 1 ml titanového činidla. Vzorky se odebírají po dvou minutách z obou částí reaktoru, celková doba experimentu je 20 minut.
- 4) Do obou komor reaktoru nalijte připravený roztok tak, aby byly elektrody zcela ponořeny. Ujistěte se, že jsou všechny konektory správně zapojeny a přiklopte hlavní bezpečnostní víko (je-li vše zapojeno správně, v případě nezavřeného víka nebude obvodem procházet proud).
- 5) Aparaturu nechejte zkontrolovat vyučujícím. Zapněte hlavní zdroj napětí a nastavte zadané napětí (velikost určí vyučující).
- 6) Vzorky z obou (!) komor odebírejte injekčními stříkačkami. Odebrané množství jsou 2 ml. Před odběrem vždy nejprve vypněte zdroj, odklopte bezpečnostní víko a pak odebírejte. Je nutno několikrát propláchnout injekční stříkačku roztokem z komory a pak teprve odebrat vzorek. Čas mezi odběry jsou 2 minuty včetně času 0 min (!). Konečný čas je 20 minut.
- 7) Po skončení experimentu vypněte hlavní zdroj, odklopte bezpečnostní víko, odeberte poslední vzorky a změřte konečnou vodivost v obou komorách.
- 8) Analýza vzorků se provádí na spektrofotometru – měří se absorbance vzorků při 407 nm.
- 9) Z naměřených dat vypočtete koncentraci peroxidu vodíku, sestrojte graf generace peroxidu vodíku v čase, zjistěte rychlostní konstantu $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$, komentujte porovnání počáteční a konečné vodivosti roztoku v obou komorách reaktoru, diskutujte možné vlivy na tvorbu peroxidu vodíku během výboje pro různé polarity elektrod.

Tabulka 1: Orientační navážky elektrolytů pro nastavení vodivosti (27 °C):

Elektrolyt	M (g/mol)	Navážka pro 400 mikroS/cm (g/1,5 l)	Koncentrace (mmol/l)
NaCl	58,45	0,351	4,0
KCl	74,55	0,299	2,7
NH ₄ Cl	53,49	0,205	2,6
NiCl ₂ *6 H ₂ O	237,71	0,556	1,6
NaBr	102,91	0,480	3,1
KBr	119,00	0,434	2,4
KI	166,01	0,648	2,6
Na ₂ SO ₄	142,00	0,428	2,0
NaNO ₃	85,00	0,389	3,1
Mg(NO ₄) ₂ *6 H ₂ O	256,43	0,582	1,5
Na ₃ PO ₄	164,00	0,390	1,6
Na ₂ HPO ₄ *2 H ₂ O	178,00	0,388	1,5
KH ₂ PO ₄	358,14	0,676	1,3