

## Studium generace ozónu

Příprava ozonu se stává v současné době jednou z nejméně sledovaných plazmochemických reakcí, poněvadž vzrůstá počet zařízení na úpravu vod, ale i na oxidaci nežádoucích plynných i kapalných exhalací. V poslední době se ozon uplatňuje i ve výrobě papíru, textilií a keramiky, kde nahrazuje dosud používaný chlor. Při výrobě ozonu i jeho aplikacích v průmyslu je velice důležité znát jeho koncentraci.

V současné době je publikováno mnoho prací o stanovování množství ozonu. Jedná se o různé analytické metody, jako např. chemická oxidace, absorpce ultrafialového záření, katalytický rozklad, chemiluminiscence nebo fluorescence a štěpení dvojných vazeb. Většina z těchto metod není specifická pro ozon, ale obecně stanovuje množství oxidačních činidel. Metody stanovení množství ozonu lze rozdělit na dvě podskupiny, a to na chemické metody a na fotochemické metody.

Mezi nejméně propracované a užívané **chemické metody** patří jodometrická titrace. Má velkou výhodu v přesném absolutním stanovení množství ozonu (v kyslíku). Nedovoluje ovšem provádět průběžná měření. Ve většině publikovaných prací z poslední doby v oblasti výroby ozonu a jeho kvantitativního stanovování je použito **fotochemické metody** absorpce záření v ultrafialové oblasti. Největší výhodou této metody je stanovení množství ozonu kontinuálně. Této vlastnosti se dá výhodně použít při automatické regulaci produkce ozonu ozonizátorem podle okamžité potřeby.

Obě uvedené metody se dají bez jakýchkoli dalších dodatků použít pouze v případě stanovení ozonu vyráběného z kyslíku, neboť v případě výroby ozonu ze vzduchu je nezbytné uvažovat kromě absorpce UV-záření v ozonu ještě absorpci v dalších molekulách, zejména v N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O a NO. Nicméně při použití rtuťové výbojky jako zdroje UV záření je tento vliv absorpce zcela zanedbatelný, protože se odehrává jen mezi excitovanými metastabily.

### Chemická metoda

Základem jodometrické titrace je reakce ozonu s roztokem alkalického jodidu:



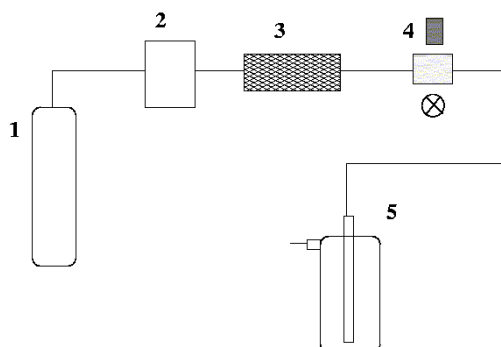
při které se z jodidu vyloučí jod. Ten zbarví roztok žlutě až hnědě. Množství jodidu se následně stanoví vlastní titrací thiosíranem sodným v kyselém prostředí:



přičemž redukce jodu na jodid se projeví odbarvením žlutohnědého roztoku. Pro zcitlivění reakce se před koncem titrace přidává škrobový roztok, jenž zbarví titrovaný roztok do modra (zředěný škrobový maz reaguje za studena se stopami jodu). Vymizení modrého zbarvení je pro oko snáze pozorovatelné než odbarvení žlutého roztoku.

Plyn je z výbojového prostoru (ozonizátoru) veden do promývačky se 100 ml 0,2 M roztoku KI, viz obr. 1. Vygenerovaný ozon reaguje s jodidem za vzniku jodu. Reakční doba vhodná pro dostatečné množství vygenerovaného ozonu je 5 minut. Poté se roztok s vyloučeným jodem přelije do titračních baněk, okyselí se 10 ml 2 M HCl a titruje se 0,05 M roztokem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> až do odbarvení. Pro zcitlivění reakce přidáváme před koncem titrace

roztok škrobu. Množství ozonu určíme ze spotřebovaného množství roztoku thiosíranu (1 ml 0,05 M roztoku  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  odpovídá 1,2 mg ozonu).



Obr. 1: Experimentální uspořádání: 1 – kyslík (resp. stlačený vzduch), 2 - průtokoměr, 3 - ozonizátor, 4 - měření absorpce UV záření v ozonu, 5 - promývačka s 0,2 M roztokem KI.

### Fotochemická metoda

Nejužívanější fotochemická metoda je založena na absorpci UV záření při průchodu látkou. Schopnost částice pohlcovat záření o dané vlnové délce je charakterizováno absorpčním účinným průřezem  $\sigma(\nu)$  nebo absorpčním koeficientem  $k(\nu)$ . Absorpční účinný průřez je definován obvyklým absorpčním zákonem (Beer-Lambertův zákon):

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\sigma(\nu)N} \quad (3)$$

V tomto vztahu  $I_0$  je intenzita dopadajícího záření na absorbující sloupec plynu,  $I(\nu)$  je intenzita prošlého záření,  $\sigma(\nu)$  je absorpční účinný průřez a  $N$  je počet absorbujících částic (molekul nebo atomů) nacházejících se ve válci se základnou o ploše  $1 \text{ cm}^2$ . Účinný průřez  $\sigma$  se obvykle udává v jednotkách Megabarn (Mb), přičemž platí  $1 \text{ Mb} = 10^{-18} \text{ cm}^2$ . Beer-Lambertův zákon můžeme zapsat též pomocí absorpčního koeficientu  $k(\nu)$ :

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-k(\nu)l}, \quad (4)$$

kde  $l$  je dráha, kterou prošel paprsek v daném prostředí. Vztah mezi účinným průřezem  $\sigma(\nu)$  a absorpčním koeficientem  $k(\nu)$  určíme pomocí Loschmidtova čísla  $N_0 = 2,687 \cdot 10^{19} \text{ molekul} \cdot \text{cm}^{-3}$ , které udává počet molekul nacházejících se v jednom  $\text{cm}^3$  za tzv. normálních podmínek, tj. při teplotě  $T_0 = 273,15 \text{ K}$  a tlaku  $p_0 = 101\,325 \text{ Pa}$ .

Pokud chceme určovat absorpci záření v prostředí, které se nenachází za normálních podmínek, ale má teplotu  $T$  a tlak  $p$ , je nutno místo skutečné dráhy paprsku  $l$  prošlé daným prostředím dosadit do Beer-Lambertova zákona tzv. redukovanou tloušťku  $x$ :

$$x = \frac{pT_0}{p_0T} l. \quad (5)$$

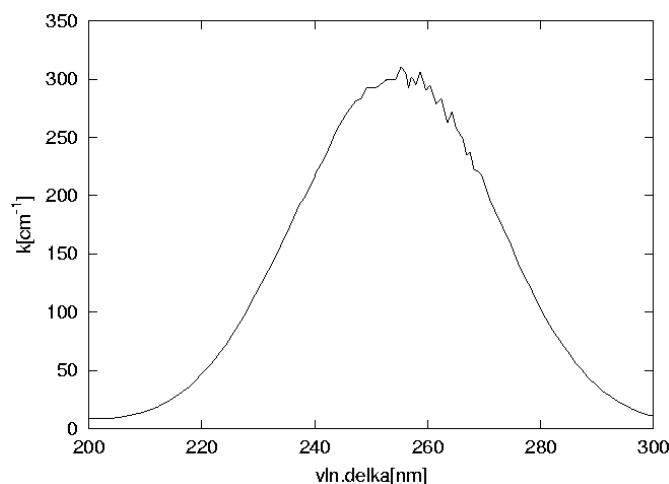
Pokud budeme studovat absorpci záření ve směsi plynů, přičemž koncentrace  $i$ -tého druhu molekul je  $c_i$  a platí  $\sum_{i=1}^n c_i = 1$ , je nutno použít Beer-Lambertův zákon ve tvaru

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-x \sum_{i=1}^n c_i k_i}. \quad (6)$$

V případě výroby ozonu z kyslíku a použití ultrafialového světla s vlnovou délkou 220 - 280 nm se předchozí vztah redukuje na

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-xc_{O_3}k(\nu)}, \quad (7)$$

protože absorpční koeficient pro molekulární i atomární kyslík je v této vlnové oblasti nulový. **Absorpční koeficient** pro ozon v závislosti na vlnové délce je na obr. 2. Je vidět, že jako ideální zdroj UV záření lze použít rtuťovou výbojku, z jejíhož spektra je vybrána čára o vlnové délce **253,7 nm**. V úloze je tato čára rtuti vybírána interferenčním filtrem umístěným za absorbujícím prostředím.



Obr. 2: Absorpční koeficient O<sub>3</sub> při 0 °C v závislosti na vlnové délce.

### Charakteristika plazmatu

Pro stanovení účinnosti plazmatu se používá **Beckerův parametr**, který vyjadřuje množství energie uvolněné z výboje do objemu protékajícího plynu. Vypočítá se následujícím způsobem:

$$\eta = \frac{IU}{Q} = \frac{P}{Q} \quad [\text{W.s.dm}^{-3}], \quad (8)$$

kde  $I$  je celkový výbojový proud,  $U$  je napětí vložené na elektrody,  $Q$  je průtok kyslíku a  $P$  je výkon výboje.

### Úkoly

- 1) Proved'te kalibraci plováčkového průtokoměru (rotamtru) pomocí měření rychlosti natékání plynu do známého objemu.
- 2) Zkalibrujte zařízení pro měření koncentrace ozónu z absorpce světla pomocí jodometrické titrace. Absorpční koeficient odečtete z grafu na obr. 2. Kalibraci proved'te zvlášt' pro technický kyslík a pro vzduch. Obě kalibrační křivky porovnejte.
- 3) Proměřte závislost koncentrace generovaného ozónu na průtoku vzduchu a výkonu dodávaného do ozonizátoru.
- 4) Proměřte závislost koncentrace generovaného ozónu na průtoku kyslíku technické čistoty a výkonu dodávaného do ozonizátoru.
- 5) Stanovte Beckerův parametr pro plazma v ozonizátoru.