



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

# STANOVENÍ KONCENTRACE OZÓNU GENEROVANÉHO DIELEKTRICKÝM BARIÉROVÝM VÝBOJEM.

DETERMINATION OF THE OZONE CONCENTRATION GENERATED BY DIELECTRIC BARRIER  
DISCHARGE.

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ivana Manduchová

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

BRNO 2016



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

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK1022/2015** Akademický rok: **2015/2016**  
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií  
Student(ka): **Ivana Manduchová**  
Studijní program: Chemie a technologie potravin (B2901)  
Studijní obor: Biotechnologie (2810R001)  
Vedoucí práce **Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.**  
Konzultanti:

### Název bakalářské práce:

Stanovení koncentrace ozónu generovaného dielektrickým bariérovým výbojem.

### Zadání bakalářské práce:

1. Provést rešerši se zaměřením na mikrobiocidní účinnost ozónu a na experimentální metody stanovování jeho koncentrace. Vyhledat v dostupné literatuře absorpční koeficienty pro různé vlnové délky používané v absorpční metodě stanovování koncentrace ozónu.
2. Seznámit se s dalšími analytickými metodami měření koncentrace ozónu a zhodnotit jejich využitelnost v experimentu.
3. Zpracovat a vyhodnotit experimentálně získané výsledky.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

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

-----  
Ivana Manduchová  
Student(ka)

-----  
Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

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

## **ABSTRAKT**

Bakalárska práca sa venuje štúdiu determinácie koncentrácie ozónu generovaného dielektrickým bariérovým výbojom z plynného kyslíka o čistote 99,999 9 %, pri rôznych zmenách experimentálnych podmienok, pomocou absorpčnej spektrometrie. Rovnako bol kladený dôraz aj na komparáciu dvoch zástupcov základných metód stanovení koncentrácie ozónu.

V teoretickej časti sú popísané charakteristické vlastnosti ozónu a jeho využitie, metódy generácie ozónu, experimentálne metódy stanovenia koncentrácie generovaného ozónu a jeho mikrobiocídna účinnosť.

V experimentálnej časti bola skúmaná generácia ozónu vzniknutého interakciou kyslíka s adsorbovaným kyslíkom na stenách ozonizátora v závislosti na variácii experimentálnych podmienok. Vykonaných bolo niekoľko sérií experimentov, kde variabilnou premennou experimentálnych podmienok bola zmena výkonu na zdroji, zmena prietoku prúdiaceho kyslíka a zmena reakčnej doby. Okrem toho bola skúmaná aj využiteľnosť stanovenia koncentrácie ozónu pomocou jodometrickej titrácie v porovnaní s metódou absorpcie UV žiarenia pri podmienkach použitých v experimente. Ozón bol generovaný zostavou dvoch totožných valcových ozonizátorov vyrobených z nehrdzavejúcej ocele fungujúcich na princípe dielektrického bariérového výboja za použitia dielektrika z korundovej keramiky.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

ozón, generácia ozónu, stanovenie koncentrácie ozónu, mikrobiocídne účinky ozónu, jodometrická titrácia

## **ABSTRACT**

The bachelor's thesis is focused on the study of determination of the ozone concentration generated by dielectric barrier discharge from high-purity oxygen gas of 99,999 9 %, at changes in different experimental conditions, using absorption spectrometry. The emphasis was put also equally on the comparison of two representatives of the basic methods determining the concentration of ozone.

In the theoretical part are described characteristic properties of ozone and fields of utilization, methods of ozone generation, experimental methods of determining the concentration of generated ozone and microbicidal effects of ozone.

In the experimental part was investigated the generation of ozone created by interaction of oxygen with oxygen adsorbed on the walls of ozonizer depending on variation of experimental conditions. Multiple series of experiments were conducted, where the changing variable of experimental conditions was the change of voltage on power supply, the flow change of oxygen and the change of reaction time period. Besides of these, there has been also examined the applicability of determining the concentration of ozone using iodometric titration in comparison with the method of UV absorption at conditions used in the experiment. Ozone was generated by assembly of two identical cylindrical ozonizers made from stainless steel functioning on principle of dielectric barrier discharge using dielectric from alumina.

## **KEYWORDS**

ozone, ozone generation, determination of ozone concentration, microbicidal effects of ozone, iodometric titration

MANDUCHOVÁ, I. *Stanovení koncentrace ozónu generovaného dielektrickým bariérovým výbojem*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 42 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Věra Mazánková, Ph.D

## PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT v Brne.

.....  
podpis autora

### *Podakovanie:*

*Na tomto mieste by som veľmi rada poďakovala predovšetkým vedúcej svojej bakalárskej práce, Mgr. Věre Mazánkovej, Ph.D., za vybudovanie experimentálneho zázemia, všetku pomoc, cenné rady, pripomienky a materiály, za venovaný čas a odborné vedenie bakalárskej práce, a taktiež aj prof. RNDr. Davidovi Truncovi, CSc., za užitočné konzultácie, materiály a rady. Ďalej by som chcela poďakovať Michaele Helískovej za jej trpezlivosť a podporu, ktorú mi počas písania práce a štúdia poskytovala.*

## OBSAH

1	ÚVOD.....	8
2	TEORETICKÁ ČASŤ .....	9
2.1	Charakteristika ozónu.....	9
2.2	Využitie ozónu .....	10
2.3	Generácia ozónu.....	11
2.3.1	Generácia ozónu pomocou elektrického výboja.....	11
2.3.2	Generácia ozónu pomocou chemickej metódy .....	12
2.3.3	Generácia ozónu pomocou fotochemickej metódy .....	12
2.3.4	Generácia ozónu pomocou termálnej metódy .....	13
2.3.5	Generácia ozónu pomocou elektrolytickej metódy .....	13
2.4	Experimentálne metódy stanovenia koncentrácie ozónu .....	13
2.4.1	Chemické metódy stanovenia ozónu .....	13
2.4.2	Fotochemické metódy stanovenia ozónu.....	15
2.5	Mikrobiocídna účinnosť ozónu .....	17
2.5.1	Dezinfekčné úpravy pitnej a úžitkovej vody .....	17
2.5.2	Dezinfekcia a dezodorizácia vzduchu .....	20
2.5.3	Dekontaminačné procesy v potravinárskom priemysle.....	21
2.5.4	Dezinfekčný gélový prostriedok v zdravotníctve.....	23
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	24
3.1	Inštrumentácia .....	24
3.1.1	Experimentálna aparatura .....	24
3.1.2	Spracovanie výsledkov pre metódu absorpcie UV žiarenia .....	25
3.1.3	Príslušenstvo a chemikálie potrebné pre jodometrické stanovenie .....	25
3.2	Metodika a priebeh experimentov.....	26
3.3	Metódy stanovenia ozónu .....	27
3.3.1	Jodometrické stanovenie.....	27
3.3.2	Absorpcia UV žiarenia .....	27
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA .....	28
4.1	Meranie vzniku ozónu na stenách ozonizátora .....	28
4.1.1	Vznik ozónu v závislosti na zmene výkonu zdroja .....	28
4.1.2	Vznik ozónu v závislosti na zmene prietoku kyslíka .....	29
4.1.3	Vznik ozónu v závislosti na zmene reakčnej doby.....	30

4.2	Porovnanie metód stanovenia generovaného ozónu .....	33
5	ZÁVER.....	35
6	POUŽITÁ LITERATÚRA.....	37
7	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV .....	41
8	ZOZNAM PRÍLOH.....	42

# 1 ÚVOD

Záujem o ozón v posledných desaťročiach výrazne stúpa v mnohých priemyselných odvetviach. Svojou vysokou mikrobiocídnou účinnosťou zaručuje s vysokou efektívnosťou usmrtenie takmer všetkých známych vírusov, baktérií a spór plesní. Vďaka tomu si zaručuje svoje miesto pri dezinfekčných úpravách pitnej a úžitkovej vody. Medzi najmodernejšie využitia ozónu patrí sterilizácia bio-cleanroom priestorov používaných na výrobu sterilných produktov, aplikácia vo forme gélového dezinfekčného prostriedku v zdravotníctve a aplikácia kvapalného ozónu ako antiseptika v stomatologických ordináciách namiesto peroxidu vodíka. Ozón tak spĺňa všetky požiadavky pre účinné a zároveň ekologicky šetrné sterilizačné činidlo, nakoľko sa rozkladá priamo na kyslík s krátkym polčasom rozpadu a nezanecháva po sebe žiadne nežiaduce stopy a chemikálie oproti bežne používaným činidlám.

Široké spektrum využitia ozónu so sebou prináša aj vysoké nároky na komerčnú produkciu. Ozón sa najčastejšie generuje pomocou elektrického výboja, konkrétne za použitia dielektrického bariérového výboja pri atmosférickom tlaku. Medzi ďalšie spôsoby generácie patrí generácia ozónu fotochemickou metódou, chemickou metódou, termálnou metódou a elektrolytickou metódou. Metódy sa líšia jednak históriou svojho využitia, tak výnosnosťou a energetickou náročnosťou.

Cieľom tejto práce bolo zameranie rešerše na mikrobiocídnosť ozónu, rovnako ako aj na experimentálne metódy stanovenia koncentrácie ozónu. Popritom bola pozornosť sústredená aj na absorpčné koeficienty pre rôzne vlnové dĺžky, ktoré sú nevyhnutnou nutnosťou pri stanovení koncentrácie ozónu metódou absorpcie UV žiarenia. Základom práce okrem teoretického konceptu bolo preskúmanie generácie ozónu dielektrickým bariérovým výbojom s ohľadom na jeho vznikajúce množstvo v závislosti na rozličných aplikovaných experimentálnych podmienkach, ako napríklad zmenou výkonu na zdroji, zmenou prietoku vstupného plynu a zmenou reakčnej doby. Rovnako bola skúmaná využiteľnosť stanovenia koncentrácie jodometrickou titráciou v porovnaní s metódou absorpcie UV žiarenia v experimente za daných podmienok merania.

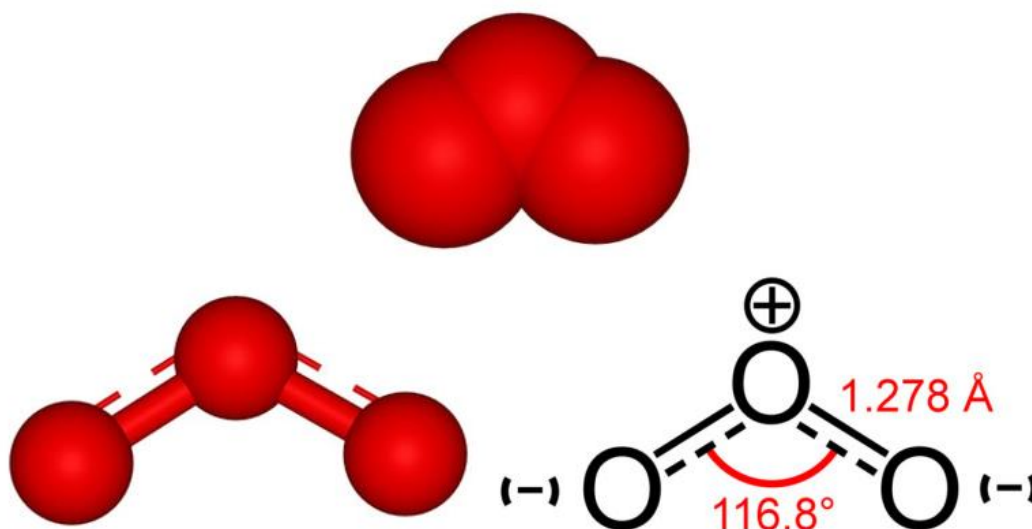


## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1 Charakteristika ozónu

Ozón ako chemická látka bol prvýkrát popísaný v roku 1840 nemecko-švajčiarskym fyzikom Christianom F. Schönbeinom, ktorý ho náhodne objavil pri experimente s pomalou oxidáciou bieleho fosforu pri elektrolýze vody. Pomenoval ho vďaka jeho ostrého zápachu ozón (z gréckeho slova ozein – páchnuť). O dvadsaťpäť rokov neskôr popísal presnú štruktúru ozónu švajčiarsky vedec Jacque L. Soret [1]. Ozón je alotropickou modifikáciou kyslíka, značený  $O_3$ , s veľmi silnými oxidačnými účinkami. Vďaka svojej stavbe je veľmi nestabilný (na rozdiel od dvojatómového kyslíka  $O_2$ ), ťažší než vzduch a radí sa medzi diamagnetické látky. Jeho dráždivý zápach pripomína fosfor a oxid siričitý. V plynnej forme je ozón bezfarebný (v hrúbkach vysokých vrstiev modrý), pri teplote varu  $-111,9\text{ }^{\circ}\text{C}$  kondenzuje na modročiernu netransparentnú kvapalinu, pri bode topenia  $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$  potom mení štruktúru na kryštály modrofialovej farby [2]. Všetky jeho tri skupenstvá sú extrémne výbušné pri náhlych zmenách tlaku či otrasoch. Avšak po pridaní vhodných stabilizátorov a udržiavaní správnych podmienok môže byť ozón bezpečne skladovaný a využívaný.

Vedci dlho žili v presvedčení, že molekula ozónu má kruhovitú štruktúru, kde sú všetky tri atómy rovnocenné. Až neskôr bolo elektrónovou difrakciou zistené, že tri atómy kyslíka v plynnej forme ozónu spoločne tvorí rovnoramenný trojuholník s vrcholovým uhlom  $127 \pm 3^{\circ}$  s dĺžkou ramien trojuholníka  $0,126 \pm 0,002\text{ nm}$ , následne potom boli tieto čísla spresnené metódou mikrovlnnej spektroskopie. Dnes sa teda udáva väzobný uhol lomenej molekuly ozónu  $116,8^{\circ}$  a vzdialenosti medzi centrálnym atómom kyslíku a bočnými atómami  $0,1278\text{ nm}$ , viď Obrázok 1 [3].



Obrázok 1: Štruktúra molekuly a polarita ozónu [4]

Ozón je všeobecne detekovateľný čuchom pri koncentrácii  $0,01\text{ ppm}$  za prítomnosti oxidu dusíka, u čistého ozónu je to potom koncentrácia  $0,02$  až  $0,05\text{ ppm}$ . Pri dlhodobom vdychovaní (24 hodín) je maximálna povolená koncentrácia, kedy ozón nepôsobí dráždivo, a to  $0,1\text{ ppm}$ . Pri vyššej koncentrácii sa dostávajú zdravotné problémy ako pálenie očí, bolesť hlavy a škrabanie v krku. Pri krátkodobom pôsobení plynu (najviac 1 hodina) je za netoxickú

udávaná koncentrácia do 1 ppm [5]. Na základe údajov o pôsobení ozónu na zvieratá (smrteľná dávka ozónu je 15–20 ppm u malých zvierat), bude pravdepodobne pre človeka smrteľná expozícia koncentrácii ozónu 50 ppm po dobu 60 minút [6]. Napriek vysokej toxicite je ozón nevyhnutnou podmienkou pre život na zemi, nakoľko jeho výskyt v ozónovej vrstve v stratosfére (20–30 km od povrchu Zeme) umožňuje absorpciu väčšinu ultrafialového žiarenia prichádzajúceho zo Slnka [2].

## 2.2 Využitie ozónu

Využitie ozónu v praxi je pomerne široké a je dané jeho vlastnosťami, predovšetkým jeho vysokým oxidačným číslom a schopnosťou tvoriť dlhé reťazce komplexných molekúl (ozonidov) s dvojnými väzbami organických zlúčenín [7]. Vďaka týmto vlastnostiam je schopný rozkladať veľké spektrum látok od toxínov, karcinogénov a kyanidov, cez niektoré prvky ako síra, mangán či železo, až po víry a baktérie. Najdôležitejšiu rolu hrá ozón pri dezinfekcii pitnej a úžitkovej vody, čo je zároveň jeho najstaršie použitie [3]. Ďalšie uplatnenie nachádza ozón pri dezinfekcii a dezodorizácii vzduchu, v potravinárskom priemysle a zdravotníctve, kde sa všade využívajú jeho mikrobiocídne účinky. O danej téme bližšie pojednáva kapitola 2.5.

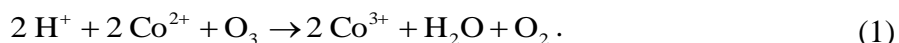
Ďalšie významné uplatnenie nachádza ozón v potravinárstve a v poľnohospodárskom priemysle, napriek tomu, že sa k využitiu ozónu stále pristupuje s veľkou obozretnosťou, nakoľko sú známe jeho negatívne účinky na človeka. Použitie ozónu pomáha zvýšiť bezpečnosť potravín, lebo ozón účinne ničí všetky mikroorganizmy ako spóry plesní a iné jednobunecné organizmy. Napríklad predbežná prípadová štúdia na využitie ozónu v systéme umývacích liniek slúžiacich k redukcii mikróbov na povrchu zeleniny (viď Obrázok 2) predpokladá nielen zvýšenie bezpečnosti potravín, ale taktiež zníženie spotreby vody a elektrickej energie, a zvýšenie životnosti potravín [8]. Rovnako je ho možné využiť k redukcii kontaminácie ovocia pesticídmi a zabrániť tak zhoršeniu kvality ovocia vplyvom postrekov [9].



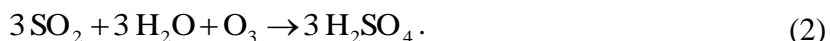
Obrázok 2: Umývacia linka slúžiaca k ošetrovaniu povrchu zeleniny za pomoci ozónu [8]

Najväčší prínos ozónu pri chemickom využití je fakt, že dokáže prevádzať veľmi zložité procesy oxidácie bez toho, aby bol do reakcie pridaný akýkoľvek iný cudzí prvok okrem kyslíka. Zároveň jeho molekulárna štruktúra umožňuje pomerne jednoduché oddelenie jedného atómu kyslíka, čo robí z ozónu prakticky najsilnejšie oxidačné činidlo vôbec (spolu

s fluórom). Redoxný potenciál ozónu je 2,07 V, vyšší má už iba fluór 2,85 V. Pre anorganické reakcie s ozónom je typická jeho jednoduchá oxidácia iónov kovov na vyšší oxidačný stav, čo umožňuje ich separáciu a elimináciu, a to aj za extrémnych podmienok. Vďaka tomu je možno napríklad odobrať vanád z uránovej rudy či odstrániť železo a mangán z vody. Pri väčšine oxidačných reakcií sa ozón redukuje na molekulárny kyslík uvoľnením iba jedného atómu kyslíku, napríklad:



Pokiaľ vstupuje do reakcie okrem ozónu aj molekulárny kyslík, tak všetky atómy kyslíka môžu byť využité [3]:



## 2.3 Generácia ozónu

Ozón patrí medzi najefektívnejšie oxidačné prostriedky, napríklad pri dezinfekcii pitnej vody, čím vzrastá záujem o jeho ďalšie využitie a generáciu [10]. Ozón býva zvyčajne generovaný za účelom priemyselných aplikácií a môže byť produkovaný viacerými metódami ako generáciou pomocou elektrického výboja, chemickou, fotochemickou, termálnou a elektrolytickou metódou [11].

Potreba atomárneho kyslíka, kyslíkových voľných radikálov alebo iných foriem excitovaných molekúl kyslíka je nutná k dosiahnutiu produkcie ozónu vo vyššej miere formou exotermickej reakcie:



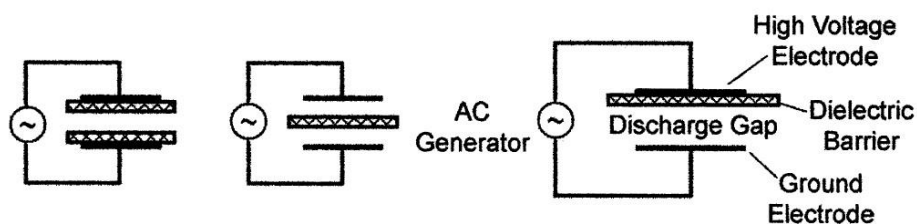
Formácia ozónu je vďaka jeho vysokej reaktivite veľmi rýchlou reakciou, nakoľko jeho vznik na povrchoch sa udáva v časoch rádovo desiatok milisekúnd rekombináciou atomárneho kyslíka s molekulami kyslíku [12].

### 2.3.1 Generácia ozónu pomocou elektrického výboja

Produkcii ozónu elektrickým výbojom umožňuje viacero typov elektrických výbojov cez výboje korónového, oblúkového, tichého charakteru až po vysokofrekvenčné výboje [3].

Ozón je v praxi najčastejšie generovaný v ozonizátoroch využívajúcich tichý výboj, ktorý sa dá nazývať aj dielektrickým bariérovým výbojom, nakoľko je tvorený elektródami, ktoré sú pokryté dielektrikom (najčastejšie sklom). Výboj tak horí medzi elektródami pri atmosférickom tlaku, ktoré sú napojené na vysoké striedavé napätie, vďaka prúdeniu čistého kyslíka. Z dôvodu, že molekula  $\text{O}_3$  disociuje pri teplotách vyšších ako 350 K, je nutné, aby boli elektródy neustále chladené vodou. Tým vzniká výhoda a možnosť generácie ozónu oproti klasickej chemickej syntéze, nakoľko ozón je produkovaný trojčasticovou interakciou za prítomnosti kyslíkových radikálov, ktoré sa získavajú pri teplotách rádovo tisícok K disociáciou molekúl kyslíka. Pri použití dielektrického bariérového výboja dochádza k teplote ťažkých častíc na hodnotu 300 K, pričom teplota elektrónov získaná z elektrického poľa sa pohybuje okolo desiatok tisíc K. Generácia kyslíkových atómov, z ktorých sa následne produkujú ozónové molekuly prebieha pomocou elektrónovej excitácie molekúl kyslíka. Nízka teplota okolia zaručuje stabilitu vzniknutých molekúl ozónu, ktoré sú následne prúdom kyslíka vyfukované von z ozonizátora [10].

Dielektrický výboj sa v praxi používa v rôznej konfigurácii elektród, kde klasické usporiadania zobrazuje Obrázok 3 [13].



Obrázok 3: Bežne používané konfigurácie elektród dielektrického bariérového výboja [13]

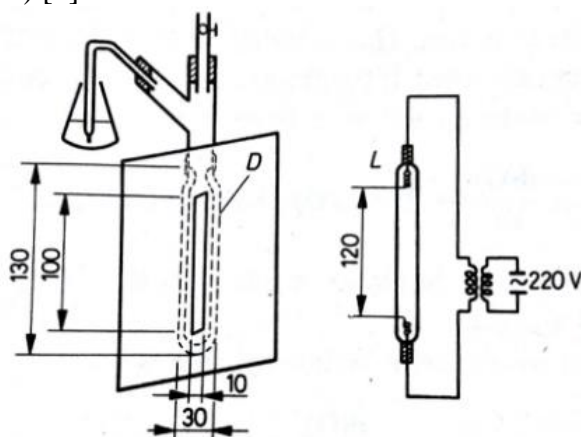
Korónový výboj nachádza tiež svoje uplatnenie v moderných ozonizátoroch pri atmosférickom tlaku, rovnako za chladenia elektród vodou [10].

### 2.3.2 Generácia ozónu pomocou chemickej metódy

K objaveniu generácie chemickou metódou došlo pri oxidácii žltého fosforu. Všeobecne k tomuto typu generácie ozónu dochádza za predpokladu vlhkého vzduchu použitého pri danom procese a teplote medzi 280–290 K. Mimo daného rozmedzia nevzniká žiadne množstvo ozónu, pričom ideálna teplota pre vznik je udávaná pri 293 K s použitím mokrého kyslíka. Zvyčajne však dochádza k produkcii ozónu pri nižších teplotách za použitia mokrych zmesí kyslíka – dusíka, kyslíka – vodíka a kyslíka s oxidom uhličitým. Pri rôznych chemických reakciách s atomárnym kyslíkom ako produktom, tak môže vznikať aj ozón v podobne vedľajšieho produktu. Generácia ozónu pomocou chemickej metódy však nie je veľmi žiaduca z priemyselného hľadiska, nakoľko nedochádza k vzniku ozónu vo väčšom množstve, avšak v laboratórnych podmienkach je často využívaná [3].

### 2.3.3 Generácia ozónu pomocou fotochemickej metódy

Generácia ozónu touto metódou prebieha prirodzene vo výške 15–30 kilometrov nad zemou vďaka UV žiareniu z vesmíru a predstavuje veľmi dôležitý jav. Takto vzniknutý atmosférický ozón tvorí ozónovú vrstvu. V priemyselnom odvetví až také využitie nemá, pretože je energeticky veľmi náročná (32 kWh·kg<sup>-1</sup> ozónu) a tým pádom aj ekonomicky nevýhodná [14]. K vzniku ozónu fotochemickou metódou je potrebné UV žiarenie o vlnovej dĺžke menšej ako 220 nm a je možné využitie napríklad malého ozónového generátora (viď Obrázok 4) [3].



Obrázok 4: Fotochemický generátor ozónu [3]

### 2.3.4 Generácia ozónu pomocou termálnej metódy

Generácia ozónu termálnou metódou má veľmi podobný mechanizmus ako generácia dielektrickým bariérovým výbojom a generácia fotochemickou metódou, nakoľko sa jedná o produkciu atomárnych kyslíkov, ktoré následne reagujú s kyslíkovými molekulami kolíziami. Ozón je generovaný ponorením plameňa acetylénu alebo vodíka do kvapalného kyslíka. Takto vygenerovaný ozón v momente prechádza do roztoku o teplote, pri ktorej je udržaný v stabilnom a čistom stave. Produkcia ozónu nie je priemyselne využívaná, ale je schopná generácie čistého koncentrovaného ozónu [3].

### 2.3.5 Generácia ozónu pomocou elektrolytickej metódy

Elektrolýza vody stála za objavením ozónu v roku 1840 a je preto jednoznačne najstaršou metódou jeho generácie. Pri elektrolýze vodných roztokov obsahujúcich kyslík (napríklad roztoky kyselín a zásad) dochádza ku vzniku kyslíka na anóde a zároveň aj voľných radikálov kyslíka, ktoré sa viažu na seba a vďaka tomu vzniká ozón ako vedľajší produkt elektrolýzy. Aby k tomu mohlo dôjsť je potrebné splnenie dvoch podmienok, ktorými sú dostatočne nízka teplota a vysoká prúdová hustota [15]. Merná spotreba energie pri generácii ozónu elektrolytickou metódou je asi dvanásťnásobne väčšia, než pri použití elektrického výboja, avšak výhodou je fakt, že generovaný ozón je omnoho čistejší a vysoko koncentrovaný [3].

## 2.4 Experimentálne metódy stanovenia koncentrácie ozónu

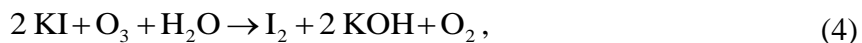
Stanovenie presnej koncentrácie ozónu je veľmi dôležitým aspektom pre jeho ďalšiu využiteľnosť v rôznych odvetviach priemyslu. Existuje viacero metód determinácie ozónu, pričom z globálneho hľadiska sa dajú rozdeliť na dve hlavné podskupiny a to chemické metódy a fotochemické metódy stanovenia ozónu. Hlavným zástupcom chemických metód je stanovenie jodometrickou titráciou, pri ktorej je možné určenie ozónu v jeho presnom absolútnom množstve, avšak jej aplikácia nie je možná pre priebežné merania z hľadiska jej časovej náročnosti. Najviac využívaná metóda z radu fotochemických metód je metóda absorpcie UV žiarenia, ktorou je možné stanovenie ozónu bezprostredne a kontinuálne pri automatickej regulácii produkcie ozonizátora podľa potrieb [16].

### 2.4.1 Chemické metódy stanovenia ozónu

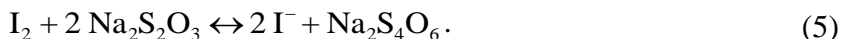
#### 2.4.1.1 Jodometrické stanovenie

Jodometrické stanovenie je analytická metóda, ktorou je možné stanovenie ozónu ako v nízkych, tak aj vo vysokých koncentráciách v plynnej aj kvapalnej fáze [3]. Princíp jodometrického stanovenia spočíva v reakcii ozónu s jodidom draselným za vzniku jódu, ktorý sfarbí stanovovaný roztok do žltá až hnedá, v závislosti na koncentrovanosti ozónu v roztoku.

Generovaný plyn býva vedený z výbojového priestoru zvyčajne do série dvoch až štyroch premývacích bánk obsahujúcich roztok neutrálneho jodidu draselného, vďaka ktorému dochádza k reakcii [16]:



po ktorej sa roztok okyslí prídavkom kyseliny chlorovodíkovej. Následne je možné stanovenie množstva jódu vlastnou titráciou thiosíranom sodným v kyslom prostredí, pričom dôjde k odfarbeniu žltého roztoku vďaka redukcii jódu na jodid podľa reakcie [17]:



Pre dosiahnutie lepšej vizualizácie redukcie sa pridáva pred koncom titrácie škrobový maz, ktorý vo svojej zriedenej forme za studena reaguje so stopami jódu za vzniku modrého roztoku, ktorý sa titruje do odfarbenia [16, 17].

Reakcia ozónu s roztokom je rýchla a búrlivá s rizikom nezachytenia všetkého množstva ozónu, pričom vylúčený prchavý jód nemôže byť vyfukovaný prúdom plynu. Z toho dôvodu je potrebné použitie viacerých premývacích bánk usporiadaných sériovo. Ich počet je určený na základe toho, aby v poslednej z nich nedochádzalo k ďalšiemu zachytávaniu ozónu [16].

Pri jodometrických stanoveniach je prítomnosť iných oxidačných látok, ktoré by mohli reagovať s jodidom, nežiaducim prvkom stanovenia. Medzi rušivé oxidačné látky patria napríklad oxidy dusíka, ktoré sa môžu vyskytovať pri generácii ozónu zo vzduchu. Eliminácia ich rušivého plynu je možná prechodom generovaného ozónu cez manganistan sodný, ktorý predstavuje špecifický absorbent pre oxidy dusíka [3].

#### 2.4.1.2 Titrácia v plynnej fáze

Metóda prvýkrát opísaná Saltzmanom a Gilbertom za účelom stanovenia ozónu v atmosférickom vzduchu spočíva na dvojkrokovej reakcii ozónu s oxidom dusnatým za vzniku oxidu dusičitého, ktorý ďalej pokračuje v reakcii s ozónom za vzniku oxidu dusičného [3]:



Reakčná rýchlosť reakcie (6) je 260krát väčšia ako reakčná rýchlosť reakcie (7) a v praxi prebieha kvantitatívnym spôsobom. Vzorka vzduchu je zmiešaná so zmesou oxidu dusnatého a plyného dusíka za nízkeho tlaku v reaktore z nehrdzavejúcej ocele. Reakciou vzniká v ekvivalentnom množstve k ozónu oxid dusičitý, ktorý je absorbovaný v N-(1-naftyl)-ethylendiamintetraoctovej kyseline za vzniku fialovo sfarbenej zlúčeniny, ktorú je možné stanoviť kolorimetricky [3].

#### 2.4.1.3 Indigová metóda

Indigová metóda je jednou z analytických metód stanovenia množstva ozónu, ktorá je charakteristická vysokou citlivosťou, presnosťou, rýchlosťou, špecifickosťou a jednoduchým prevedením pri stanovení ozónu nielen v jeho kvapalnom, ale aj v plynnom skupenstve. Pri stanovení ozónu indigovou metódou nedochádza k rušivému pôsobeniu cudzích zlúčenín v stanovených vzorkách [3, 18].

Indigo je známe modré farbivo, ktorého vo vode rozpustné deriváty indigo disulfonát a indigo trisulfonát sú komerčne dostupné činidlá používané ako pH a redoxné indikátory. Vodné roztoky absorbujú svetlo pri vlnovej dĺžke 600 nm s vysokou molárnou absorpciou. Indigo molekula obsahuje jednu dvojnú väzbu C=C, ktorá reaguje s ozónom s vysokou

reakčnou rýchlosťou za vzniku bezfarebnej zlúčeniny, pričom lineárny pokles jej absorpcie pri vlnovej dĺžke 600 nm je úmerný k množstvu ozónu [18].

Indigová metóda je charakteristická pre stanovenie množstva ozónu vo vodných roztokoch, avšak jej pozmenením je možné stanovenie ozónu rozpusteného v nevodných rozpúšťadlách s nižším limitom detekcie  $2,6 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  a s vyšším limitom detekcie  $142,7 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  [19].

Stanovenie množstva ozónu indigovou metódou je možné aj pre okolitý vzduch, kde je stanovenie možné vizuálnou metódou vďaka farebnému indigu, ktoré sa pri rozklade ozónom, počas kontaktu vzduchu obsahujúceho ozón, mení na bezfarebný isatín. Odfarbenie je úmerné koncentrácii ozónu, ktorá je určená podľa stupnice na skúmavke s presnosťou v rozmedzí od 10–15 % [3]. Jednoduché stanovenie ozónu v okolitom vzduchu pomocou vizuálnej metódy s indigom je možné aj vďaka vizuálnemu porovnaniu na testovacom kite v podobe kruhového grafu, ktorý je vytlačenou podobou digitálneho obrazu kalibrácie. Vzorkovník obsahuje filter impregnovaný indigom, na ktorom prebieha daná reakcia. Metóda umožňuje stanovenie koncentrácie ozónu v rozmedzí od 2–97 ppb s intervalmi o hodnote 3 ppb [20].

## 2.4.2 Fotochemické metódy stanovenia ozónu

### 2.4.2.1 Absorpcia UV žiarenia

Metóda absorpcie UV žiarenia je bežne používanou metódou na monitorovanie ozónu a s obľubou je využívaná aj na *in situ* merania, ktoré sa vyznačujú priebehom merania na konkrétnom mieste výskytu danej problematiky. Táto metóda spočíva vo vysokej absorpcii UV žiarenia ozónom vo vlnových dĺžkach od 200–300 nm. UV žiarenie o vlnovej dĺžke 254 nm je vyžarované z nízkotlakovej ortuťovej výbojky naprieč absorpčnou kvetou naplnenou ozónom. Na základe zmerania pomeru medzi intenzitami dopadajúceho žiarenia  $I_0$  a prechádzajúceho žiarenia  $I$ , tak môže byť stanovená koncentrácia ozónu.

Monitor ozónu na princípe absorpcie UV žiarenia pozostáva z nízkotlakových ortuťových výbojok, fotodetektorov, kremennej kvety a optických filtrov. Vo väčšine prípadov sa používa dvojlúčové usporiadanie za účelom obmedzenia nestabilit svetla na výstupe z výbojky a na zlepšenie doby odozvy. Takéto zapojenie so sebou nesie vyššie cenové náklady, avšak vzhľadom k zvyšujúcej sa požiadavke na oprostie sa od ortuti a jej celkovej eliminácii, býva často uprednostňované [21].

Častica, ktorá pohlcuje žiarenie o danej vlnovej dĺžke má schopnosť, ktorú je možné vyjadriť absorpčným koeficientom  $k(\nu)$  alebo absorpčným účinným prierezom  $\sigma(\nu)$ , ktorý je definovaný Beer-Lambertovým zákonom:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-k(\nu)N}, \quad (8)$$

kde  $I_0(\nu)$  predstavuje intenzitu dopadajúceho žiarenia na stĺpec plynu,  $I(\nu)$  je intenzita prechádzajúceho žiarenia,  $\sigma(\nu)$  vyjadruje absorpčný účinný prierez a  $N$  je počet absorbujúcich častíc, vo forme atómov alebo molekúl, nachádzajúcich sa vo valci so základňou o ploche  $1 \text{cm}^2$ .

Pomocou absorpčného koeficientu  $k(\nu)$  platí vyjadrenie Beer-Lambertovým zákonom podľa nasledujúcej rovnice:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-k(\nu)l}, \quad (9)$$

pričom  $l$  vyjadruje prejdenu dráhu lúča v danom prostredí.

Loschmidtovým číslom  $N_0 = 2,687 \cdot 10^{19}$  molekúl/cm<sup>3</sup>, ktoré udáva množstvo molekúl vyskytujúcich sa za normálnych podmienok ( $T_0 = 273,15$  K,  $P_0 = 1,013 \cdot 10^5$  Pa) v 1 cm<sup>3</sup>. Za predpokladu, že by dochádzalo k meraniu absorpcie žiarenia v prostredí mimo normálnych podmienok, ale obsahujúcich teplotu  $T$  a tlak  $P$ , tak je potrebné dosadenie tzv. redukovanej hrúbky  $x$  namiesto skutočnej dráhy lúča  $l$  do Beer-Lambertovho zákona [16]:

$$x = \frac{P \cdot T_0}{P_0 \cdot T} \cdot l. \quad (10)$$

Jednotný a konzistentný súbor absorpčných koeficientov pre ozón je veľmi žiaduci z hľadiska atmosférických problémov a kvantitatívnej ozónovej technológie. Za účelom nájdenia vyhovujúceho setu bolo vykonaných viacero stanovení už počas tridsiatych a päťdesiatych rokov minulého storočia, odkedy ostali takmer nemenné a používané doteraz [22].

V tzv. Hartleyho kontinuu, v rozpätí vlnových dĺžok 200–300 nm v UV oblasti, dochádza k najväčšiemu absorpčnému prierezu, čo indikuje najvhodnejšiu oblasť pre determináciu množstva ozónu. Pre stanovenie množstva ozónu v experimentálnych meraniach je potrebná znalosť príslušných absorpčných koeficientov ozónu. Zopár dôležitých absorpčných koeficientov pre vybrané vlnové dĺžky uvádza [16].

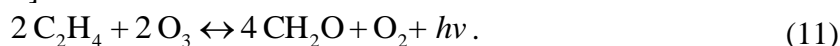
Tabuľka 1: Absorpčné koeficienty pre vybrané vlnové dĺžky [16]

Vlnová dĺžka [nm]	$k$ [cm <sup>-1</sup> ] zákl. 10
303,4	2,83
308,6	1,53
310,7	1,13

#### 2.4.2.2 Chemiluminiscenčné a fluorescenčné metódy

Napriek tomu, že na stanovenie množstva ozónu býva v praxi vykonávaných viacero determinačných metód, tak techniky, ktoré zahŕňajú emisiu žiarenia, vykazujú potenciál na najviac citlivé metódy bez rušivých vplyvov a bez náročnosti na výbavu pre monitorovanie okolitého vzduchu. Jedná sa o chemiluminiscenčné a fluorescenčné metódy.

Chemiluminiscencia je emisia žiarenia (UV, VIS, infračervené žiarenie) vznikajúca chemickou reakciou, ktorá sa môže vyskytnúť vo všetkých troch skupenstvách. Atmosférický ozón môže byť stanovovaný ako v plynnej fáze, tak aj v roztokoch pomocou chemiluminiscencie vznikajúcej z variety reakcií zabezpečujúcich vysokú citlivosť pri stanovení. Na základe chemiluminiscencie ozónu sa väčšinou jedná o reakcie plynnej chemiluminiscencie s etylénom, stanovenie v roztokoch alebo v skvapalnenej fáze chemiluminiscencie pomocou rhodamínu B, alebo iných farbív absorbovaných na oxide kremičitom, až po známou chemiluminiscenčnú reakciu s oxidom dusným. Chemiluminiscenčné stanovenie ozónu v plynnej fáze je veľmi citlivé, pokiaľ sa dodrží presné kontrolovanie prietoku plynu. Na stanovenie ozónu sa väčšinou v plynnej fáze využíva reakcia s etylénom, pri ktorej dochádza k detekcii od 3 ppbv do 30 ppmv, a je znázornená pri  $\lambda_{\max} = 440$  nm rovnicou [23]:





Fluorescenčná metóda spočíva v zachytení ozónu zo vzorky okolitého vzduchu v roztoku na produkciu jódu, ktorý interaguje s nadbytkom  $I^-$  na  $I_3^-$ . V tlmiacom acetátovom roztoku o hodnote pH 4 reaguje vzniknutý  $I_3^-$  s akridínom na ión akridínu- $I_3$  s časticami, ktoré vykazujú zníženie fluorescenčného píku pri 553 nm. Znížená hodnota pri 553 nm je úmerná ku koncentrácii ozónu s detekčným limitom  $4 \cdot 10^{-8}$  mol/l [24].

## 2.5 Mikrobiocídna účinnosť ozónu

Ozón sa vyznačuje množstvom výhodných vlastností, z ktorých sú obzvlášť významné jeho dezinfekčné a sterilizačné účinky. Mikrobiocídna účinnosť ozónu zaručuje s vysokou efektivitou usmrtenie takmer všetkých známych vírusov, baktérií a mikroorganizmov [3].

Vďaka týmto užitočným vlastnostiam narastá jeho popularita v mnohých priemyselných oblastiach z hľadiska jeho anti-mikrobiálnej podstaty, avšak prioritne pri dezinfekčných úpravách pitnej a úžitkovej vody. Medzi ďalšie frekventované využitia jeho mikrobiocídnych vlastností patrí taktiež dezinfekcia a dezodorizácia vzduchu, aplikácia vo forme gélového dezinfekčného prostriedku v zdravotníctve, ozónoterapia a aplikácia kvapalného ozónu ako antiseptika v stomatologických ordináciách namiesto peroxidu vodíka. Dôležitú úlohu zohráva aj pri dekontaminačných procesoch v rôznych sférach potravinárskeho priemyslu [3, 6].

### 2.5.1 Dezinfekčné úpravy pitnej a úžitkovej vody

Zvyšujúci sa záujem o dezinfekčné účinky ozónu pri úpravách pitnej a úžitkovej vody spôsobuje výrazná efektivita ozónu pri ničení spór plesní, améb, vírusov, baktérií a rovnako aj mnohých patogénnych a saprofytických baktérií. Nakoľko tieto organizmy predstavujú širokú škálu druhov, rodov a čeľadí, tak boli vybraní reprezentanti, ktorí najviac vystihujú typické patogénne účinky na ľudí a zvieratá. Vďaka pokusom s jednotlivými reprezentantmi boli úspešne preukázané výhody ozónu ako širokospektrálneho germicídu a sterilizačného činidla na čistenie vody oproti bežne používaným germicídom, z ktorých sa najčastejšie používa chlór [3].

Baktérie sú mikroskopické jednobunecné organizmy s primitívnou štruktúrou, ktoré sa množia delením a svoje metabolické produkty vylučujú do priestoru. Ich povrch je od vonkajšieho prostredia chránený bunecnou membránou a životné procesy sú riadené komplexným enzymatickým systémom čerpajúcim z makromolekulárnych organických zlúčenín obsahujúcich síru alebo fosfor [25].

Vírusy sú veľmi malé nezávislé častice zostavené z kryštálov a makromolekúl, ktoré sa oproti baktériám rozmnožujú jedine v rámci hostiteľskej bunky. Pri ataku hostiteľskej bunky a začlenení víru do bunky dochádza čiastočne autokatalyticky k premene hostiteľských proteínov na proteíny vírusu vlastných [3].

Germicídy a sterilizačné činidlá pomocou dostatočného množstva oxidačného činidla narušujú bunecnú membránu a vďaka zásahu do bakteriálneho metabolizmu inhibíciou a blokovaním činnosti enzymatického kontrolného systému zaisťujú usmrtenie bakteriálneho alebo vírusového systému. Najväčší problém pri efektívnom účinku dezinfekčného prostriedku predstavuje voľný elektrický náboj bunecnej membrány. Vzhľadom k tomu, že chlór, ako najčastejšie používaný dezinfekčný prostriedok, vstupuje do reakcie s vodou, tak

distribúcia produktov reakcie závisí na hodnote pH vody. Zatiaľ, čo pre voľný chlór a nedisociovaný HOCl je možný prienik do bakteriálnej bunky vcelku bezproblémový, tak pri jeho negatívnej forme chlórnanového aniónu  $\text{OCl}^-$  dochádza k presnému opaku, a tým pádom je pre chlór obťažne usmrtenie baktérií v alkalických roztokoch s hodnotou pH menšou ako 7, kde je chlórnanový anión v nadbytku. Okrem toho rýchlosť deštrukcie vo všeobecnosti závisí na koncentrácii, počte baktérií v jednotke objemu a na hodnote pH média [3, 25].

Ozón, v porovnaní s chlórrom, neprejavuje žiaden úbytok rýchlosti deštrukcie v závislosti na pH média, nakoľko nevstupuje do reakcie s vodou a voľný elektrický náboj buniek tak nemá redukčný účinok na jeho účinnosť, čo ho zvyhodňuje oproti iným dezinfekčným prostriedkom.

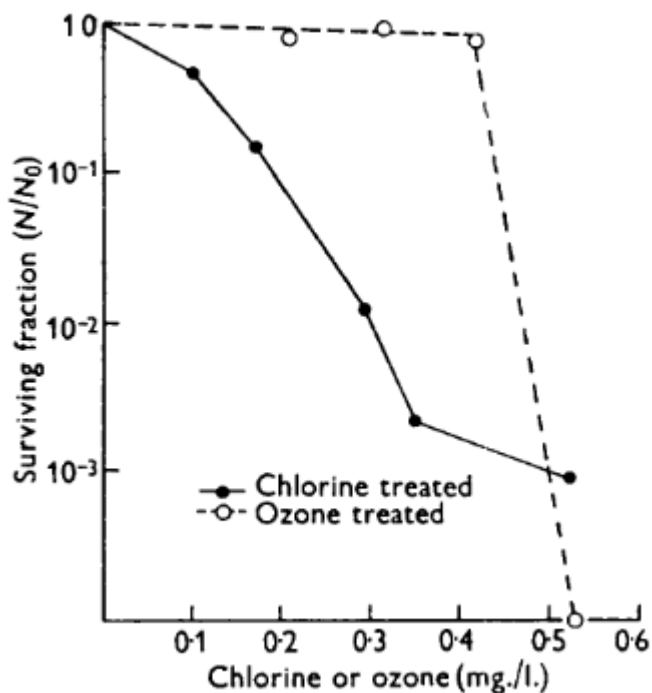
Vďaka nezávislým výskumníkom, ktorí si za svoju reprezentatívnu vzorku vybrali baktériu *Escherichia coli* (ďalej *E. coli*) indikujúcu kontamináciu z fekálií v prírodných vodách, bolo zostrojené porovnanie dezinfekčných účinkov ozónu a chlóru (viď Tabuľka 2). Z porovnania vyplývajú značné výhody použitia ozónu aj napriek rozdielnym experimentálnym podmienkam a analýze výsledkov [3].

Tabuľka 2: Porovnanie experimentálnych výsledkov dosiahnutých na baktericídne účinky ozónu a chlóru [3]

Mená autorov	Sterilizačné činidlo	Koncentrácia [mg.dm <sup>-3</sup> ]	pH	Teplota		Počiatočný počet mikróbov	Doba na usmrtenie 99 %/ min
				K	°C		
Bringmann	O <sub>3</sub>	0,1	—	—	—	60 000	0,08
	Cl <sub>2</sub>	0,1	—	—	—		250
Holluta a Unger	O <sub>3</sub>	0,1	7	287	14	2 500	1
	Cl <sub>2</sub>	0,03					41
Wuhrmann a Meyrath	O <sub>3</sub>	0,012					0,4
	O <sub>3</sub>	0,009	7	285	12		0,5
	O <sub>3</sub>	0,002				—	
	O <sub>3</sub>	0,000 6					
Fetner a Ingols	O <sub>3</sub>	0,4–0,5	6,8	274	1	50 000	1–2
	Cl <sub>2</sub>	0,25–0,30					10
Torricelli	O <sub>3</sub>	0,25–0,50 <sup>2</sup>	—	284	11	70 000	3,5
	O <sub>3</sub>	10 <sup>3</sup>					
Kozhinov a Kozhinov	O <sub>3</sub>	1,3–2,1	7,6–7,75	286–291	13–18	800–1 200	1–25
	O <sub>3</sub>	3,2–4,1					10
Lawrence a Cappelli	O <sub>3</sub>	0,13–0,20	5	—	—	800 000	5
	Cl <sub>2</sub>	2,7					5

Z vykonaných experimentov (viď Tabuľka 2) vyplýva, že schopnosť deštrukcie *E. coli* ozónom a chlórrom je závislá na koncentrácii použitých sterilizačných činidiel. Zatiaľ čo chlór vykazuje exponenciálny pokles pri usmrtení *E. coli*, tak účinnosť ozónu pod jeho určitou

kritickou koncentráciou je malá alebo v nulových hodnotách, avšak nad hranicou kritickej koncentrácie dochádza k usmrteniu všetkých mikróbov (viď Obrázok 5) [3, 25].



Obrázok 5: Závislosť prežitia frakcie *E. coli* na koncentrácii chlóru a ozónu po dobu 16 min pri 1° [25]

Kritická koncentrácia ozónu sa udáva v rozmedzí 0,4–0,5 mg.dm<sup>-3</sup>, čo predstavuje produkciu malého množstva zvyškového ozónu vo vode. Pre udávanú kritickú koncentráciu bola potvrdená schopnosť deštrukcie vírusov chrípky, detskej obrny, určitých koliformných baktérií a spór *Clostridium botulinum* [26, 27].

Aj napriek väčšinovým pozitívnym výsledkom, ostáva zneškodnenie vírusov expozíciou ozónom problematikou, nakoľko vírusy vykazujú väčšiu odolnosť ako baktérie. Táto vlastnosť vzniká schopnosťou vírusov tvoriť zhluky. Potvrdenie teórie bolo dosiahnuté podrobením preparátu poliovírusu, spôsobujúceho detskú obrnu, ultrazvuku o výkone 100 Hz po dobu 2 minút pri frekvencii 20 MHz, ktorý rozrušil formácie zhlukov vírusu a vytvoril tak preparát veľmi poddajný účinkom ozónu. Poddajnosť voči vystaveniu účinkom ozónu si preparát zachoval aj po dlhšom skladovaní kultúry pri teplote 203 K. Pri zmene skladovacích podmienok na teplotu 258 K si však vírusová kultúra vybudovala rezistenciu, čo mal za následok fakt, že podstatná časť vírusov z preparátu začala tvoriť zhluky [28].

Nakoľko sa ozón rozkladá priamo na kyslík s krátkym polčasom rozpadu, tak vo vode neostávajú žiadne cudzie chemikálie oproti klasickej úprave chlórrom, ktorá so sebou nesie toxické a nepriaznivé dráždivé účinky zvyškového chlóru. Daná vlastnosť ozónu je zároveň aj jeho čiastočnou nevýhodou, vzhľadom k tomu, že vďaka jeho rýchlemu rozkladu zvyškového množstva voda neostáva neustále chránená pred mikróbmami, ako to je v prípade úpravy chlórrom. Z tohto dôvodu je odporúčané zavedenie minimálnej post-chlorácie, prípadne kombinovanej úpravy vody [3, 27]. Avšak po objavení trihalometánov a vzniku chlór- a brómfenolov, ktoré vznikajú počas procesu chlorácie je snaha o nájdenie alternatívneho

riešenia, ktoré by nezahrňovalo chloráciu v žiadnom kroku úpravy vody. Mülheimov proces, ktorý bol vyvinutý v roku 1974, predstavuje formu riešenia v kombinácii ozónu s filtráciou pomocou biologicky aktivovaného uhlíka. Po zlepšení kvality vody z prírodných zdrojov po roku 2000 a zavedení membrán, ktoré sa stali cenovo dostupné pre úpravu pitnej vody, boli procesy celkovej úpravy vody zjednodušené, vrátane začlenenia membránovej filtrácie. Vďaka tomu sa dosiahla redukcia procesu úpravy vody, ktorá vždy zahŕňa kombináciu ozónu s biologicky aktívnym uhlíkom a membránami (viď Obrázok 6). Výsledok tejto kombinácie zaručuje vysokú kvalitu pitnej vody, ktorá dodržiava hygienické predpisy, estetické požiadavky a umožňuje tak distribúciu pitnej vody bez zvyškových dezinfekčných činidiel ako je chlór, chloramín alebo oxid chloričitý [29].



Obrázok 6: Proces úpravy pitnej vody pri kombinácii ozónu s biologicky aktívnym uhlíkom a membránami [29]

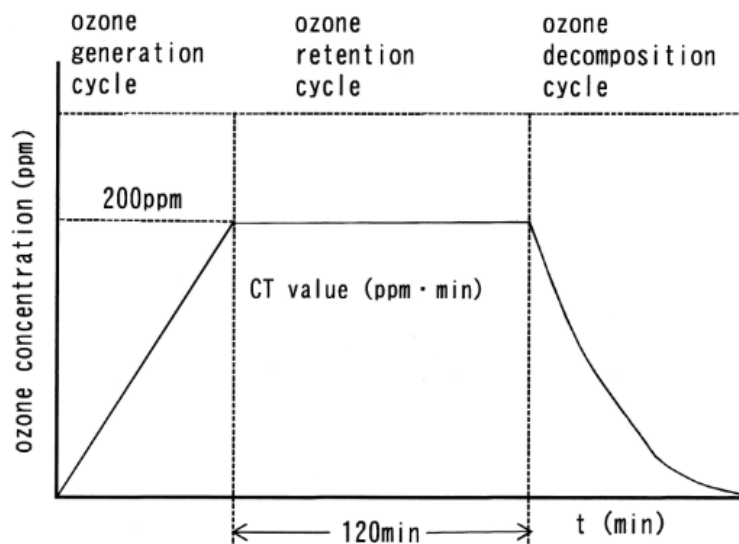
### 2.5.2 Dezinfekcia a dezodorizácia vzduchu

Dezinfekcia a dezodorizácia vzduchu za pomoci ozónu sa často využíva v skladovacích zariadeniach, kde ozón nepriamo pôsobí okrem vzduchu aj na skladované tovary ako napríklad potraviny, ovocie, nápoje a podobne. Dochádza tak nielen k dezinfekcii prostredia, ale aj k odstráneniu zápachu, ktorý sa na miestach podobného razenia vyskytuje jednak vďaka použitému obalovému materiálom a mimo iného aj kvôli nedostatočnému zabezpečeniu uzavretia prúdu vzduchu, prípadne pri nedokonalom oddelení skladovaného tovaru. Expozíciou ozónom tak nastáva oxidácia zlúčenín tvoriacich zápach, čím vzniká príjemný čerstvý vzduch. Za týmto účelom postačí veľmi nízka koncentrácia ozónu v rozmedzí 0,01–0,04 ppm [3].

V poslednom desaťročí výrazne stúplo povedomie o rizikách spojených so slabou kvalitou vzduchu v budovách, ktorá má za následok zvýšený rozvoj astmatických príznakov, s čím stúpol aj nárast využívania ozónových generátorov ako čističov vzduchu. Ozónové generátory sú tak voľno predajné na trhu spotrebiteľov za účelom eliminácie zápachu a zlepšenia zdravotných podmienok skrz použitie ozónu ako mikrobiocídneho činidla [30].

Medzi najmodernejšie využitia ozónu patrí sterilizácia bio-cleanroom priestorov používaných na výrobu sterilných produktov. Takéto priestory vyžadujú vysoký stupeň aseptického prostredia, ktorý bol v minulosti dosahovaný formaldehydom, avšak po prísnych obmedzeniach ohľadom zvyškových častíc v ovzduší, bola potreba vyvinutia menej toxickkej varianty, nakoľko pri zníženej teplote formaldehydových výparov dochádzalo k premene formaldehydu na paraformaldehyd a časť formaldehydu bola oxidovaná na kyselinu mravčiu, ktoré tak ostávali usadené na povrchu stien. Revolučne nový sterilizačný systém bol využitý pomocou vysokej koncentrácie ozónu na sterilizáciu bio-cleanroom priestoru. Tento systém

zahrňoval ozónový generátor s vzduchovou klimatizáciou, pričom sa využívala koncentrácia ozónu o hodnote 200 ppm a viac, relatívna vlhkosť 80 % a viac, a sterilizačná doba 120 minút. Celý systém pracuje na báze 3 cyklov, kde v 1. fáze dochádza ku generácii ozónu, následne v 2. fáze prebieha retenčný cyklus a v 3. fáze dochádza k rozkladu ozónu (viď Obrázok 7). Fúkacie otvory a sacie porty boli umiestnené za účelom rovnomerného prúdenia vzduchu, ktorý by tak prechádzal celou miestnosťou počas ozónovej sterilizácie. Počas toho, ako bol systém zavedený na rozlíšenie použiteľných a nepoužiteľných materiálov, boli vykonané testy na dlhotrvajúcu materiálovú expozíciu ozónu. Rovnako boli premerané vyrovnanosti koncentrácie ozónu, relatívnej vlhkosti a teploty v celej miestnosti, ktorých hodnoty potvrdili rovnomernú distribúciu potrebnú na sterilizáciu celého prostredia. Po kontrole biologickým indikátorom bol dosiahnutý negatívny výsledok vo všetkých bodoch merania, čím bola preukázaná efektívne prevedená sterilizácia v skutočnej bio-cleanroom miestnosti za použitia ozónovej sterilizácie [31].



Obrázok 7: Cyklový proces sterilizácie ozónom v bio-cleanroom priestore [31]

### 2.5.3 Dekontaminačné procesy v potravinárskom priemysle

Ozón je účinné antimikrobiálne činidlo, ktoré sa vyznačuje vysokou reaktivitou, priepustnosťou a spontánnym rozkladom na netoxický kyslík, čím splňuje všetky požiadavky dezinfekčného činidla pre mikrobiologickú bezpečnosť potravinárskych produktov. V potravinárskom priemysle sa ozón používa najčastejšie v plynom a kvapalnom skupenstve, a je vysoko efektívny proti väčšine mikroorganizmov skúmaných mnohými výskumnými skupinami. Jednou z výhod použitia ozónu je jeho malé množstvo koncentrácie a krátka expozičná doba, ktorá je potrebná na inaktiváciu baktérií, plesní, kvasiniek, parazitov a vírusov. Poddajnosť mikroorganizmov závisí na fyziologickom stave kultúry, teplote, vlhkosti, pH hodnote média a na pridaných látkach v produktoch. Aplikácia v potravinárskom priemysle býva za účelom dekontaminácie povrchu produktov a úprave vôd. Pri dekontaminácii dochádza k deštrukcii kontaminovanej mikroflóry na povrchu mäsa, hydiny, vajícok, rýb, ovocí, zelenine a sušených produktoch. Ozón je taktiež využívaný na detoxikáciu a elimináciu mykotoxínov a pesticídových zvyškov z poľnohospodárskych

produktov. Jeho použitie však môže v niektorých prípadoch viesť k nežiaducej farebnej a chuťovej zmene produktov [32].

Mäso a mäsové produkty môžu dôjsť do kontaktu s znehodnocujúcimi a patogénnymi mikroorganizmami počas porážky, následnom spracovávaní a distribúcii. Medzi najčastejšie patogénne mikroorganizmy spojené s mäsovými produktmi patrí *Salmonella* pri hydine, *E. coli* pri hovädzom dobytku a *L. monocytogenes* pri neprevarených krájaných produktoch. Pri nízkej koncentrácii aplikovaného ozónu nemusí dochádzať k účinnej dekontaminácii povrchu mäsových výrobkov, avšak pri vysokej koncentrácii môžu vzniknúť nežiaduce zmeny na kvalite mäsa. Zdrojom nedostatočnej dekontaminácie ozónom na ciele patogény je prítomnosť mnohých súčastí na povrchu mäsa, ktoré priamo interagujú s ozónom a znižujú tak jeho účinnosť [33].

Vaječné produkty môžu predstavovať značné riziko vďaka patogénnemu mikroorganizmu *Salmonella*, ktorá býva prenášaná z nepasterizovaných škrupín vajec. Táto problematika bola preskúmaná viacerými výskumníkmi za účelom dekontaminácie pomocou ozónu. Po zaočkovaní povrchov vaječných škrupín pomocou *Salmonella enteritidis* bol tento povrch vystavený expozícii 1,4 ppm vodného ozónu pri 22 °C po dobu 90 sekúnd, čo malo za následok zníženie patogénnej populácie o 1 log. Väčšia redukcia bola dosiahnutá použitím 3 ppm ozónu pri 4 °C po dobu 90 sekúnd, kde došlo k zníženiu patogénnej populácie o 2 log. Kombináciou plynného ozónu o 5% hmotnostnom základe s UV žiarením po dobu 2 minút, bola preukázaná redukcia patogénnej populácie o 4,6 log. Za využitia obdobnej kombinácie so zvýšenou teplotou medzi 55–58 °C bola dosiahnutá redukcia patogénnej populácie o viac ako 6 log pri zaočkovaní vaječného žltka pomocou *Salmonella enteritidis* bez nežiaducej zmeny na kvalite vajíčka [33].

Čerstvé produkty ako ovocie a zelenina bývajú konzumované v surovom stave bez väčších úprav. Z toho dôvodu bývajú často zdrojom rôznych typov mikrobiálnych kontaminantov už od zasadenia, rastu, zberu až po konečnú distribúciu produktov. Medzi mikrobiálne kontaminanty patria rôzne patogénne a znehodnocujúce baktérie, huby, vírusy hepatitídy typu A a parazity ako napríklad *Cyclospora* a *Cryptosporidium*. Nedostatok úprav pri pestovaných produktoch tak predstavuje riziko pri udržaní bezpečnosti a zároveň kvality čerstvých produktov. Ozón je jeden z mála dezinfekčných prostriedkov, ktorý predstavuje účinnú a zároveň šetrnú alternatívu dezinfekcie čerstvých plodín chlórrom [33]. Ako príklad slúži dekontaminácia nakrájaného šalátu pomocou 1,3 mM vodného ozónu po dobu 5 minút, počas ktorej došlo k zníženiu obsahu prirodzených mezofilných a psychrotropných mikrobiálnych populácií o 3,9 a 4,9 log [32].

V pivovarníctve býva s obľubou využívaný ozón ako dezinfekčné činidlo pre potrubia, filtre, fľaše a podobne, nakoľko pri zaužívanom spôsobe dezinfekcie chlórrom dochádzalo v prítomnosti fenolových odpadov k oxidácii chlórrom na chlórphenoly, čo malo za následok nežiaduce zmeny na chuti a vône pivovarských výrobkov. Ozón tak pre pivovarníctvo a jemu podobný priemysel predstavuje efektívny mikrobiocíd bez trvalých a toxických pozostatkov [3].

#### 2.5.4 Dezinfekčný gélový prostriedok v zdravotníctve

Ozón bol podrobený skúškam aj v kozmetickom priemysle, kde bol dosiahnutý prospešný efekt pri starostlivosti o pokožku [3]. Na základe tohto zistenia zaznamenal svoj rozvoj trh s kozmetickými a farmaceutickými zložkami v zdravotníctve, kde sa ozón začal využívať vo forme gélu s charakteristickou výraznou vôňou ozónu, predovšetkým v podobe ozonizovaného olivového oleja, nakoľko čistý panenský olivový olej s certifikátom kvality pre použitie v medicíne, ktorý je lisovaný za studena, je dosiaľ jediným známym médiom, ktoré je schopné stabilizácie ozónu. Ozón je molekula, ktorá je veľmi nestabilná, pričom vo vzduchu má životnosť len niekoľko minút a vo vode zotrúva niekoľko dní. Zatiaľ čo pri zavedení ozónu do olejovitého média je možné predĺžiť jeho životnosť na niekoľko mesiacov až rokov. Ozón reaguje s rastlinnými extraktmi za tvorby dlhých reťazcov komplexných molekúl nazvaných ozonidy. Ozonidy sa pri aplikácii rozpadajú na peroxidy, ktoré majú za následok likvidáciu baktérií, vírusov, plesní a húb. Takto si okrem iného dokáže nestabilný ozón zachovať svoje prospešné vlastnosti, medzi ktoré patrí silný mikrobiocídny účinok a zároveň aj podpora správneho prekrvenia a prirodzených regeneračných vlastností tkanív, vďaka stimulácii bunčných procesov, ochrany pred oxidačným stresom, voľnými radikálmi a ostatnými procesmi prispievajúcimi na tvorbu zápalov a poškodzovaním buniek, ktoré urýchľujú starnutie pokožky. Prispieva k aktivácii vlásoknicového obehu, zlepšuje okysličenie a tým pádom aj metabolizmus buniek. Pomáha pri úľave od svrbenia a pálenia pokožky, a taktiež podporuje urýchlenie vstrebania tukov. Odporúča sa pri starostlivosti o zápalovú, alergickú, podráždenú a inak poškodenú pokožku. Využíva sa na ošetrovanie drobných poranení či infikovaných rán, pri nehojajúcich sa ranách po operáciách, ožiarení, chemoterapii alebo u ľudí so zníženou imunitou. Gél je vhodný na všetky infikované rany a ich okolie vrátane vredov predkolenia, pľšťal, popálenín a aj na solárny ekzém. Po ošetrení dochádza k urýchleniu hojenia s menšou tvorbou jaziev, k skráteniu doby opuchu a následnému vstrebaniu hematómu. Ďalej je možná aplikácia po bodnutí hmyzom, pričom bráni infekcii organizmu, no aj pri aplikácii na herpes, hemoroidy a drobné krčové žily. Pomáha vypnutiu pokožky, čím je možná aplikácia na strie a vrásky. Predstavuje podporný prostriedok pri liečbe akné s infekčnými prejavmi a slúži ako prevencia infekcie okolo zavedených cievok, drénov, katétrov a vonkajších fixácií, rovnako aj preležanín. Vďaka tomu, že predstavuje jeden z najvýdatnejších prirodzených zdrojov vápniku, horčíku, vitamínu A a E, zlepšuje kvalitu vlasov a rias, je vhodný na ošetrovanie suchej pokožky a má výborné reparačné vlastnosti na koži a sliznici, ktoré na rozdiel od iných dezinfekčných prostriedkov sliznice nepoleptá, ale zregeneruje. Nežiaduce účinky doteraz neboli zaznamenané a gél sa s obľubou používa nielen v domácnostiach, ale aj v zdravotníckych zariadeniach. Aplikácia sa odporúča vtieraním gélu do neporušenej pokožky 1–4krát denne, rany sa odporúča preväzovať jedenkrát za 24 hodín [34–36].

### 3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

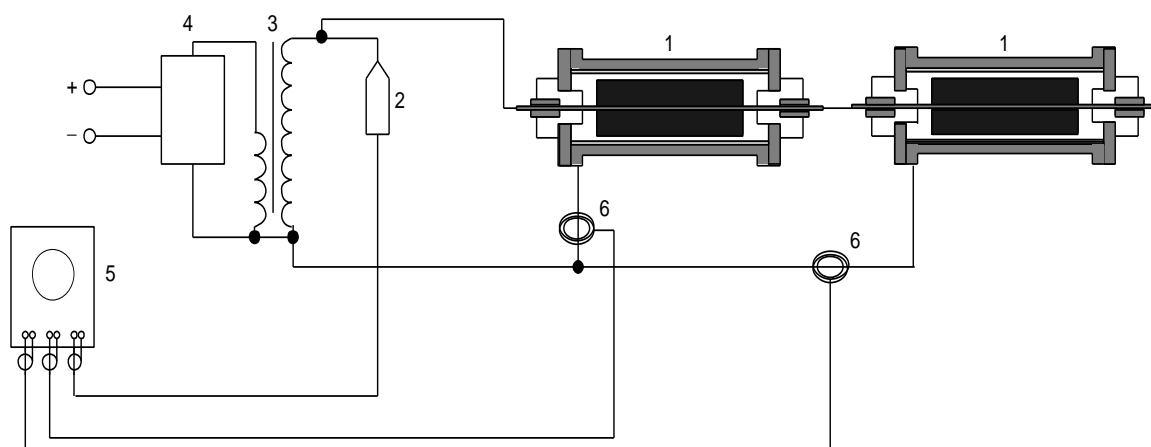
#### 3.1 Inštrumentácia

##### 3.1.1 Experimentálna aparátúra

Ozón bol produkovaný zostavou dvoch totožných valcových ozonizátorov značky Lifetech, fungujúcich na princípe dielektrického bariérového výboja. Vonkajšia elektróda ozonizátorov, ktorá bola uzemnená, je vyrobená z nehrdzavejúcej ocele typu SS 316 L. Priemer vonkajšej elektródy bol 24 mm, pričom povrch vonkajšej elektródy bol zvnútra pokrytý dielektrikom z korundovej keramiky typu Luxal 203 o minimálnom obsahu 99,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a hrúbke 2,85 mm. Vnútorňý valec predstavuje vysokonapäťovú elektródu, ktorá bola rovnako vyrobená z nehrdzavejúcej ocele o vonkajšom priemere 17 mm. Rozmer výbojovej medzery bol 0,65 mm medzi vonkajšou a vnútornou elektródou a celková dĺžka ozonizátora bola 240 mm. Cez vonkajšiu elektródu prúdila chladiaca voda distribuovaná z vodovodného potrubia plastovými hadicami, ktorej teplota bola konštantná počas všetkých experimentov.

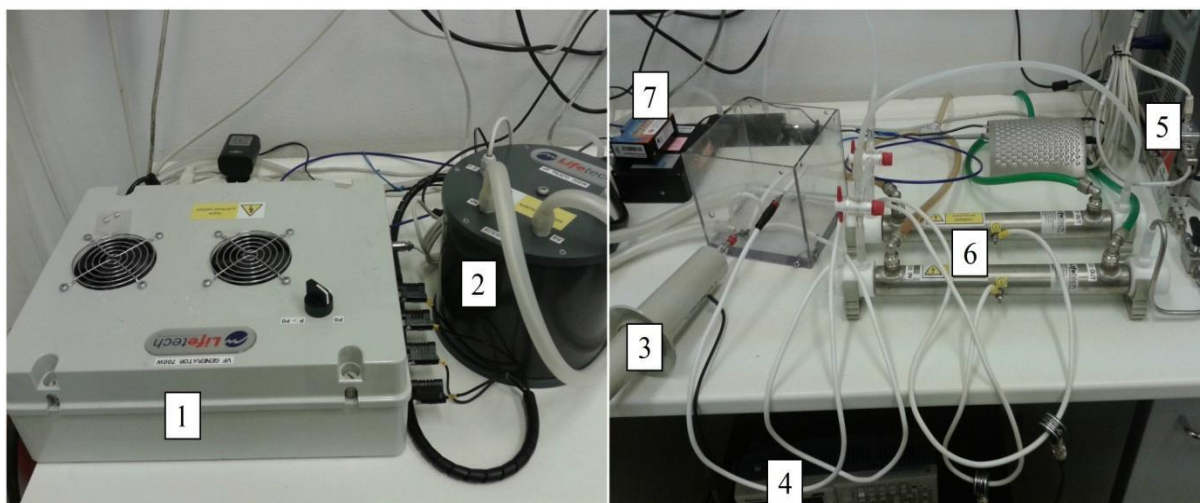
Pomocou prietokomeru El-Flow značky Bronkhorst bol nastavený prietok cez ozonizátor v rozmedzí od 0–2 l/min vysokokvalitného kyslíku o čistote 99,999 9 %, ktorý bol použitý ako médium pre generáciu ozónu. Plyn bol čerpaný z tlakovej bomby, ktorá bola napojená na molekulové sito. Niektoré série experimentov využívali dodatočné zapojenie pracovných plynov k aparátúre ako argón o čistote 99,996 % a dusík o čistote 99,99 %, ktorých prietok bol rovnako nastavený pomocou prietokomeru Omega v rozmedzí od 0–2 l/min.

Zostava ozonizátorov bola napojená na zdroj vysokofrekvenčného napätia značky Lifetech o maximálnom výkone 700 W. Elektrické parametre boli počas experimentov zaznamenávané osciloskopom značky Tektronix TDS2014C (200 MHz, 2 GS/s) za využitia vysokonapäťovej sondy. Produkovaný ozón bol vedený do absorpčnej cely, kde bola meraná koncentrácia generovaného ozónu absorpčnou spektroskopiou. Schému experimentálneho zostavenia zobrazuje Obrázok 8 a usporiadanie experimentálnej aparátúry Obrázok 9.



Obrázok 8: Experimentálna zostava: 1 – ozonizátor, 2 – vysokonapäťová sonda, 3 – vysokonapäťový transformátor, 4 – vysokofrekvenčný zdroj, 5 – osciloskop, 6 – Rogowskeho cievka





Obrázok 9: Experimentálne usporiadanie aparatúry: 1 – zdroj vysokofrekvenčného napätia, 2 – vysokofrekvenčný transformátor, 3 – vysokonapäťová sonda, 4 – osciloskop, 5 – prietokomer, 6 – zostava ozonizátorov, 7 – spektrometer

### 3.1.2 Spracovanie výsledkov pre metódu absorpcie UV žiarenia

Pomocou metódy absorpcie UV žiarenia bola stanovená výsledná koncentrácia generovaného ozónu počas experimentov v kyvete o dĺžke 10 cm. Kyveta bola zaradená za ozonizátorom, pričom do nej bolo vedené svetlo optickým káblom zo zdroja poskytujúceho UV a VIS-NIR svetlo, ktorým bol zdroj značky DT-MINI-2-GS s deutériovou a wolfrám-halogénovou lampou. Súčasne bolo vedené žiarenie druhým optickým káblom do spektrometra značky Ocean Optics, ktorý operoval v rozmedzí vlnových dĺžok 200–880 nm a zároveň vyhodnocoval intenzitu žiarenia. Intenzita žiarenia bola snímaná spektroskopickým softvérovým programom Spectra Suite nainštalovaným v počítači. Po zaznamenaní experimentálne stanovených hodnôt absorbancií bola výsledná koncentrácia ozónu stanovená vyhodnotením v počítačovom programe Pascal podľa vyhotovenia a ústneho podania prof. RNDr. Davida Trunca, CSc [37].

### 3.1.3 Príslušenstvo a chemikálie potrebné pre jodometrické stanovenie

Na stanovenie koncentrácie ozónu pomocou jodometrickej titrácie bol vygenerovaný ozón pri každom meraní vedený do premývacej banky obsahujúcej 100 ml 0,2 M roztoku jodidu draselného. Titrácia zreagovaného roztoku, ktorý bol okyslený 10 ml 2 M kyseliny chlorovodíkovej, bola prevedená 0,05 M roztokom thiosíranu sodného za prídavku roztoku škrobového mazu. Pre stanovenie reakčnej doby boli použité stopky.

#### 3.1.3.1 Príprava roztokov pre jodometrické stanovenie

Na prípravu 2 M roztoku kyseliny chlorovodíkovej o objeme 1 liter bolo použitých 171,82 ml 36 % kyseliny chlorovodíkovej. Vypočítaný objem 36% kyseliny chlorovodíkovej bol v digestory za stáleho miešania pomaly priliaty k 0,5 l destilovanej vody v kadičke. Po premiešaní a ochladení roztoku bol objem kadičky preliaty do odmernej banky na 1 l, ktorá bola následne doplnená destilovanou vodou po rysku a roztok bol premiešaný za účelom úplnej homogenizácie.

Na prípravu 0,2 M roztoku jodidu draselného o objeme 1 liter bola použitá navážka o hmotnosti 32,2 g kryštalického jodidu draselného. Navážka sa kvantitatívne previedla do odmernej banky na 1 l, ktorá bola následne doplnená destilovanou vodou po rysku a roztok bol premiešaný za účelom úplnej homogenizácie.

Na prípravu 0,05 M roztoku thiosíranu sodného o objeme 1 liter bola použitá navážka o hmotnosti 12,409 g kryštalického pentahydrátu thiosíranu sodného. Navážka sa kvantitatívne previedla do odmernej banky na 1 l, ktorá bola následne doplnená prevarenou deionizovanou vodou po rysku a roztok bol premiešaný za účelom úplnej homogenizácie. Na zvýšenie stability roztoku bolo pridaných 0,1 g uhličitanu sodného.

### 3.2 Metodika a priebeh experimentov

Vzhľadom k tomu, že stupnica na zdroji nebola označená, tak sme si určili vlastné stupňovanie premeraním aplikovaných napätí pomocou osciloskopu, ktoré sme ďalej využívali pre našu orientáciu v experimentoch.

Vznik ozónu na stenách ozonizátora bol skúmaný v závislosti na zmene výkonu zdroja pri konštantnom prietoku čistého kyslíka 2 l/min. V ozonizátore bol výboj ponechaný k horeniu po dobu 5 minút pri zvolenom konštantnom aplikovanom napätí. Po uplynutí reakčnej doby bol priechod ozónu kyvetou zaznamenaný pomocou absorpčného merania. Experiment bol vykonaný pre aplikované napätia o hodnote 2,1 kV, 2,3 kV, 3,6 kV, 3,9 kV, 4,0 kV, 4,5 kV, 4,2 kV a 4,3 kV, za účelom stanovenia ideálneho aplikovaného napätia na zdroji pre ďalšie merania.

Vznik ozónu na stenách ozonizátora bol skúmaný v závislosti na zmene prietoku kyslíka pri konštantnom aplikovanom napätí na zdroji (4,5 kV). V ozonizátore bol výboj ponechaný k horeniu po dobu 5 minút pri zvolenom konštantnom prietoku kyslíka. Následne bol výboj vypnutý a po úplnom odstránení ozónu z ozonizátora prúdom kyslíku, ktoré bolo sledované poklesom absorbancie v kyvete zaradenej za ozonizátorom, bol ozonizátor uzavretý pred a za ozonizátorom pri konštantnej reakčnej dobe  $t$  (1 min). Po uplynutí reakčnej doby bol ventilmi obnovený prietok kyslíku cez ozonizátor a priechod ozónu kyvetou bol zaznamenaný pomocou absorpčného merania. Experiment bol vykonaný pre prietoky kyslíka 2 l/min; 1,5 l/min; 1 l/min a 0,5 l/min.

Ďalšia séria experimentov bola vykonaná pre skúmanie tvorby ozónu na stenách ozonizátora v závislosti na reakčnej dobe  $t$  pri konštantnom aplikovanom napätí na zdroji (4,5 kV) a pri konštantnom prietoku čistého kyslíka 2 l/min. V ozonizátore bol výboj ponechaný k horeniu po dobu 5 minút. Následne bol výboj vypnutý a po úplnom odstránení ozónu z ozonizátora prúdom kyslíku, ktoré bolo sledované poklesom absorbancie v kyvete zaradenej za ozonizátorom, bol ozonizátor uzavretý pred a za ozonizátorom, za účelom prebiehania reakcie plynného kyslíka s adsorbovaným kyslíkom na stene ozonizátora po reakčnú dobu  $t$ . Po uplynutí reakčnej doby bol ventilmi obnovený prietok kyslíku cez ozonizátor a priechod ozónu kyvetou bol zaznamenaný pomocou absorpčného merania. Experiment bol vykonaný pre reakčné doby  $t$ : 5 s; 10 s a 20 s a následne aj pre dlhšie časy 30 s; 60 s; 90 s; 120 s; 180 s; 240 s.

Posledný experiment bol prevedený za účelom porovnania dvoch najpoužívanejších zástupcov základných metód stanovenia koncentrácie ozónu a to jodometrickým stanovením,

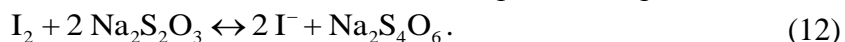
ako zástupcom chemickej metódy, a metódou absorpcie UV žiarenia ako zástupcom fotochemickej metódy. Experiment bol prevedený za štandardných podmienok pri tvorbe ozónu na stenách ozonizátora v závislosti na zmene výkonu zdroja, pri konštantnom prietoku čistého kyslíka 2 l/min. Meranie bolo uskutočnené pre aplikované napätie na zdroji o hodnote 3,9 kV, 4,0 kV a 4,5 kV. Pri stanovení koncentrácie generovaného ozónu dvoma rozličnými metódami bola skúmaná aj ich využiteľnosť v danom experimente.

### 3.3 Metódy stanovenia ozónu

#### 3.3.1 Jodometrické stanovenie

Pri zvolených konštantných aplikovaných napätiach na zdroji (3,9 kV, 4,0 kV, 4,5 kV) a konštantnému prietoku vstupného plynu 2 l/min bola skúmaná tvorba ozónu na stenách ozonizátora, ktorého koncentrácia bola následne stanovená jodometrickou titráciou za účelom porovnania využiteľnosti metód stanovení pri daných podmienkach merania.

Vygenerovaný plyn bol z výbojového priestoru ozonizátora vedený do premývacej banky obsahujúcej 100 ml 0,2 M roztoku jodidu draselného, pričom dochádzalo k reakcii jodidu s vygenerovaným ozónom za vzniku jódu, ktorý sa prejavil odfarbovaním roztoku do žltého sfarbenia úmernému k množstvu ozónu. Reakčná doba pre dostatočné množstvo vygenerovaného ozónu bola stanovená na 5 minút. Následne bol roztok so vzniknutým jódom okyslený 10 ml 2 M kyseliny chlorovodíkovej a množstvo vylúčeného jódu bolo stanovované titračne pomocou 0,05 M roztoku thiosíranu sodného až do odfarbenia. Pre zreteľnejší prechod odfarbenia bol pridávaný roztok škrobového mazu, ktorý za studena reaguje so stopami jódu za vzniku modrého roztoku. Jodometrické stanovenie prebiehalo podľa rovnice:



Koncentrácia ozónu bola následne určená prepočtom stanovenej hmotnosti ozónu zo spotrebovaného množstva roztoku thiosíranu sodného, pričom 1 ml 0,05 M roztoku thiosíranu sodného predstavuje 1,2 mg ozónu. Prepočet stanovenej hmotnosti ozónu zo spotrebovaného množstva roztoku thiosíranu sodného na koncentráciu bol prevedený podľa vzťahu:

$$n = \frac{m}{m_u \cdot A_r \cdot V}, \quad (13)$$

kde  $m$  je výpočtom stanovená hmotnosť ozónu,  $m_u$  predstavuje atómovú hmotnostnú jednotku ( $m_u = 1,661 \cdot 10^{-27}$  kg),  $A_r$  je relatívna atómová hmotnosť ( $A_{r\text{O}_3} = 48$ ) a  $V$  je objem, ktorý je stanovený z nameraného prietoku a času, podľa vzťahu:

$$V = Q \cdot t. \quad (14)$$

#### 3.3.2 Absorpcia UV žiarenia

Metódou absorpcie UV žiarenia bol za účelom porovnania využiteľnosti metód stanovení pri daných podmienkach merania skúmaný vznik ozónu na stenách ozonizátora v závislosti na zmene aplikovaného napätia na zdroji pri konštantnom prietoku čistého kyslíka 2 l/min, súbežne s prevedením jodometrického stanovenia pre porovnanie.

V ozonizátore bol výboj za daných podmienok ponechaný k horeniu po dobu 5 minút pri zvolenom konštantnom výkone. Po uplynutí reakčnej doby bol prechod ozónu kyvetou zaznamenaný pomocou absorpčného merania. Experiment bol vykonaný pre aplikované napätie na zdroji o hodnote 3,9 kV, 4,0 kV a 4,5 kV.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Predmetom danej práce bolo preskúmanie generácie ozónu dielektrickým bariérovým výbojom s ohľadom na jeho vznikajúce množstvo v závislosti na rozličných aplikovaných podmienkach experimentov. Rovnako bola skúmaná využiteľnosť dvoch základných metód stanovenia koncentrácie ozónu pre využitie v experimente za daných podmienok merania. V prvej sérii experimentov bola sledovaná závislosť vygenerovaného množstva ozónu na zmene výkonu na zdroji, zmene prietoku prúdiaceho kyslíka a zmene reakčnej doby. V druhej sérii experimentov bolo vykonané porovnanie stanovení koncentrácie vzniknutého ozónu prostredníctvom jodometrického stanovenia a metódy absorpcie UV žiarenia.

### 4.1 Meranie vzniku ozónu na stenách ozonizátora

V sérii experimentov bola skúmaná tvorba ozónu pri rôznych závislostiach reakciou kyslíka s adsorbovaným kyslíkom na stenách ozonizátora, kde dochádzalo k rekombinačnému procesu. Pri viacerých experimentoch došlo k vypnutiu výboja, pričom sa tak inaktivovala generácia ozónu z plynného kyslíka. Vygenerovaný ozón, vrátane aktívnych nezreagovaných plynných častíc, bol pomocou prúdenia kyslíka o určitom prietoku vyfúknutý v pár sekundovom intervale.

#### 4.1.1 Vznik ozónu v závislosti na zmene výkonu zdroja

Pri danom meraní bola skúmaná závislosť generácie ozónu na aplikovanom napätí na zdroji, pričom koncentrácia ozónu bola stanovovaná ako  $\text{O}_3 \cdot \text{cm}^{-3}$ , čo predstavuje vygenerovaný ozón na  $\text{cm}^3$  vzduchu. Koncentrácia ozónu bola stanovovaná výpočtom pomocou výpočtového programu Pascal a následne zaznamenaná aj s hodnotami aplikovaného napätia pre jednotlivé výkony zdroja (viď Tabuľka 3).

Z nameraných výsledkov je možné vyčítať, že k najväčšiemu nárastu vzniknutého ozónu, za daných podmienok experimentu, dochádza pri aplikovanom napätí na zdroji o hodnote 4,5 kV. Pri aplikovaných napätiach o hodnote 2,1 kV, 2,3 kV a 3,6 kV nedochádza k dostatočnej tvorbe ozónu, čo bolo zaznamenané aj počas experimentu, kde signál zachytávaný na osciloskope pomocou vysokonapäťovej sondy bol vizuálne takmer nepatrný a veľmi nestály. Po zvyšovaní výkonu na zdroji sa od aplikovaného napätia 3,9 kV a vyššie začala na osciloskope zobrazovať rastúca intenzita výboja úmerne so zvyšovaním výkonu. Na základe vizuálneho pozorovania intenzity výboja na osciloskope bolo aplikované napätie 3,9 kV na zdroji zaradené ako prvý adept pre použiteľnosť žiadaného výkonu pre ďalšie experimenty. Zvýšená intenzita výboja oproti predchádzajúcim nižším aplikovaným napätiam bola pri aplikovanom napätí 3,9 kV preukázaná nielen vizuálne pomocou intenzity výboja snímanej osciloskopom, ale aj výpočtovo stanovenou produkciou množstva ozónu, ktorá sa od použitých nižších aplikovaných napätí líšila o 1 rád. Pri vyšších použitých aplikovaných napätiach 4,2 kV a 4,3 kV dochádzalo k tvorbe približne konštantného množstva ozónu, zatiaľ čo so zvýšeným aplikovaným napätím bol pozorovaný aj pokles množstva generovaného ozónu, čo mohlo mať za následok fakt, že došlo k saturácii skrz limitáciu prietokom prúdiaceho kyslíka, ktorý bol nastavený na 2 l/min. V prípade zvýšenia prietoku kyslíka by sa pravdepodobne obnovila rastúca závislosť tvorby ozónu s použitím

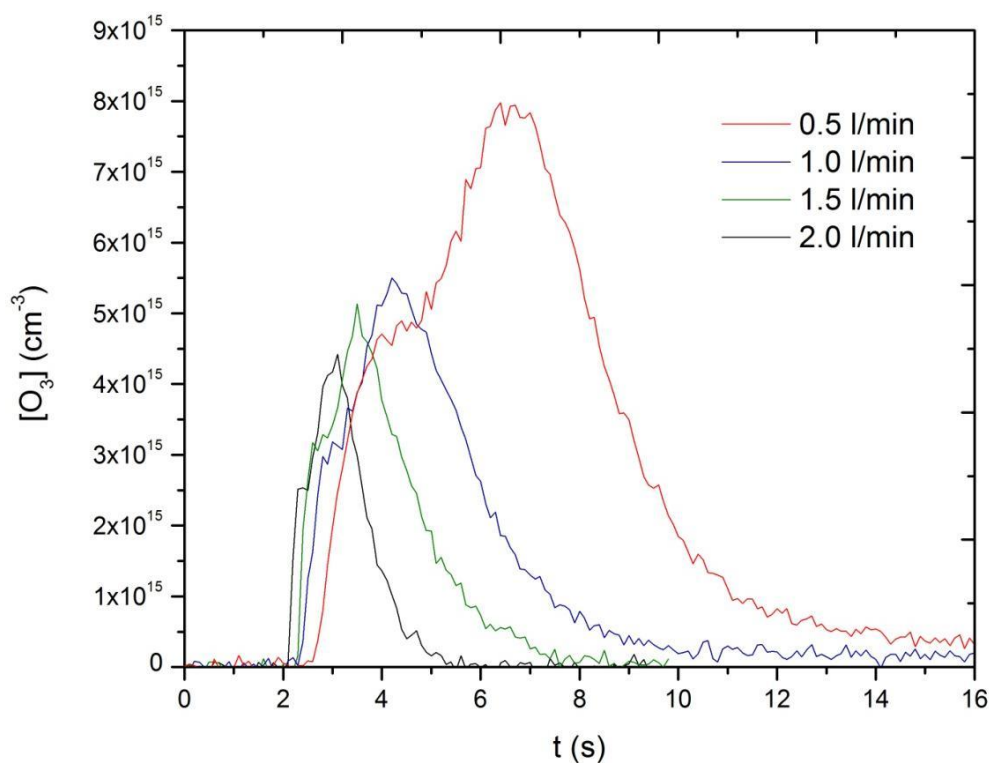
vyšších aplikovaných napätí na zdroji. Na základe výpočtových stanovení množstva ozónu produkovaného pri jednotlivých aplikovaných napätiach na zdroji programom Pascal bolo pre ďalšie experimenty vybrané aplikované napätie 4,5 kV, ktoré vykazovalo najväčšiu produkciu ozónu.

Tabuľka 3: Množstvo vygenerovaného ozónu a aplikované napätie v závislosti na výkone zdroja

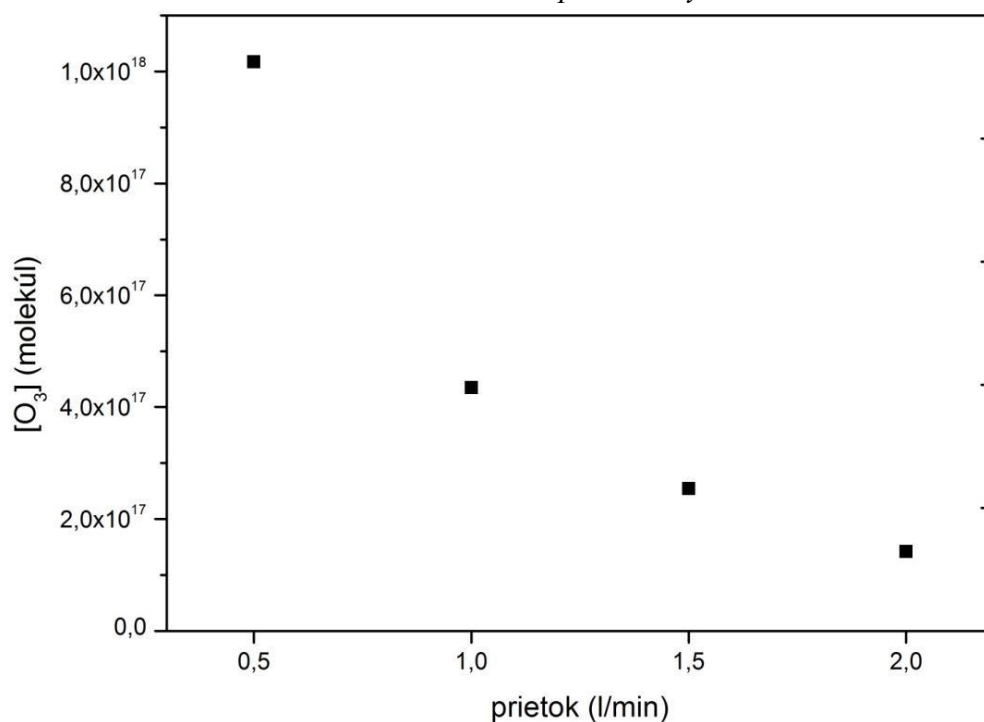
Výkon zdroja	Aplikované napätie [kV]	Koncentrácia ozónu	
		[O <sub>3</sub> ·cm <sup>-3</sup> ]	[kmol·cm <sup>-3</sup> ]
1	2,1	$6,20 \cdot 10^{17}$	$1,03 \cdot 10^{-9}$
2	2,3	$2,56 \cdot 10^{18}$	$4,25 \cdot 10^{-9}$
3	3,6	$2,50 \cdot 10^{18}$	$4,15 \cdot 10^{-9}$
4	3,9	$3,85 \cdot 10^{19}$	$6,38 \cdot 10^{-8}$
5	4,0	$7,84 \cdot 10^{19}$	$1,30 \cdot 10^{-7}$
6	4,5	$3,33 \cdot 10^{20}$	$5,52 \cdot 10^{-7}$
7	4,2	$1,45 \cdot 10^{20}$	$2,40 \cdot 10^{-7}$
8	4,3	$2,14 \cdot 10^{20}$	$3,56 \cdot 10^{-7}$

#### 4.1.2 Vznik ozónu v závislosti na zmene prietoku kyslíka

Pri danom experimente bola skúmaná závislosť tvorby ozónu na stenách ozonizátora na použitom prietoku kyslíka, ktorý vyfukoval generovaný ozón z ozonizátora. Ozón bol generovaný na stenách uzavretého ozonizátora bez výboja po reakčnú dobu 1 minúty. Z nameraných hodnôt nečakane vyplýva, že produkcia ozónu narastá s klesajúcou rýchlosťou prúdenia kyslíka pri použitých nižších prietokoch (viď Obrázok 10). K najväčšiemu vzniku ozónu dochádza pri najnižšom použitom prietoku kyslíka 0,5 l/min, pri ktorom sa množstvo ozónu značne zvýšilo v porovnaní so zvyšnými použitými prietokmi. V prípade použitých vyšších prietokov prúdiaceho kyslíka dochádza k exponenciálnemu úbytku (viď Obrázok 11), z čoho vyplýva, že vznik ozónu reakciami na povrchu steny ozonizátora prebieha veľmi vysokou rýchlosťou. Z vyššie uvedených faktov je možné usúdiť, že v uzavretom ozonizátore prebieha súčasne viacero procesov a sledované množstvo vygenerovaného ozónu je výsledkom dynamickej rovnováhy prebiehajúcich procesov.



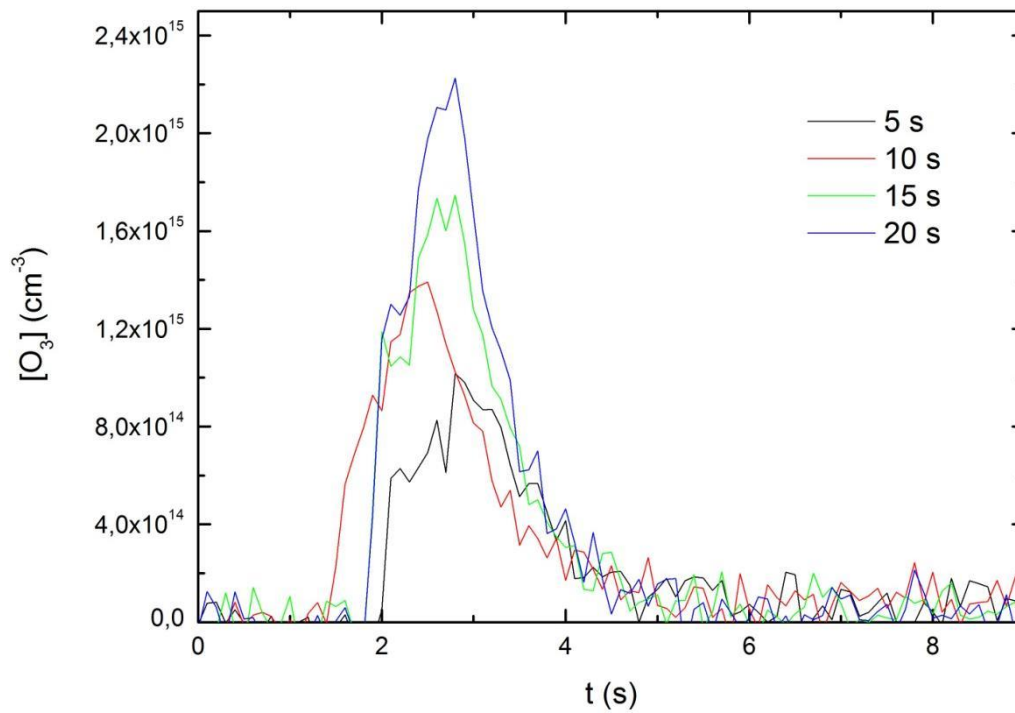
Obrázok 10: Vznik ozónu v závislosti na zmene prietoku kyslíka



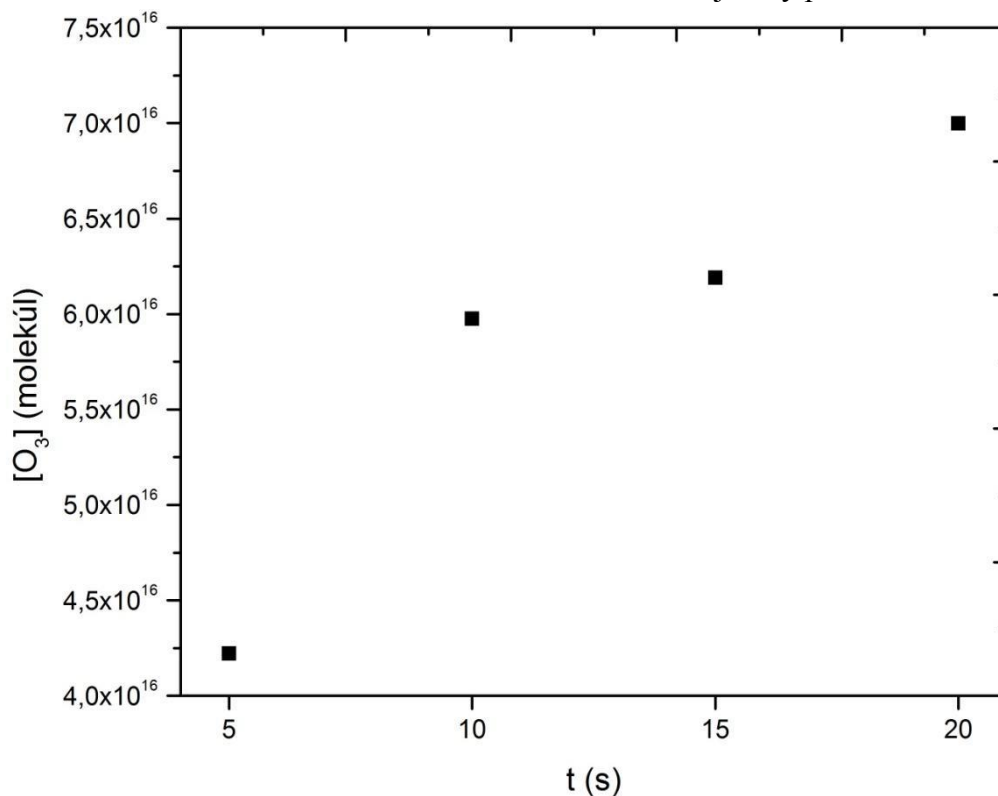
Obrázok 11: Exponenciálny úbytok množstva generovaného ozónu s nárastom prietoku

#### 4.1.3 Vznik ozónu v závislosti na zmene reakčnej doby

Ďalšia séria experimentov bola prevedená za účelom preskúmania generácie ozónu na stenách ozonizátora v závislosti na zvolenej reakčnej dobe  $t$ , ktorá bola meraná po vypnutí výboja na zdroji a následnom uzavretí ventilov pred a za ozonizátorom. Prvé meranie prebehlo pre reakčné doby kratších intervalov (viď Obrázok 12).

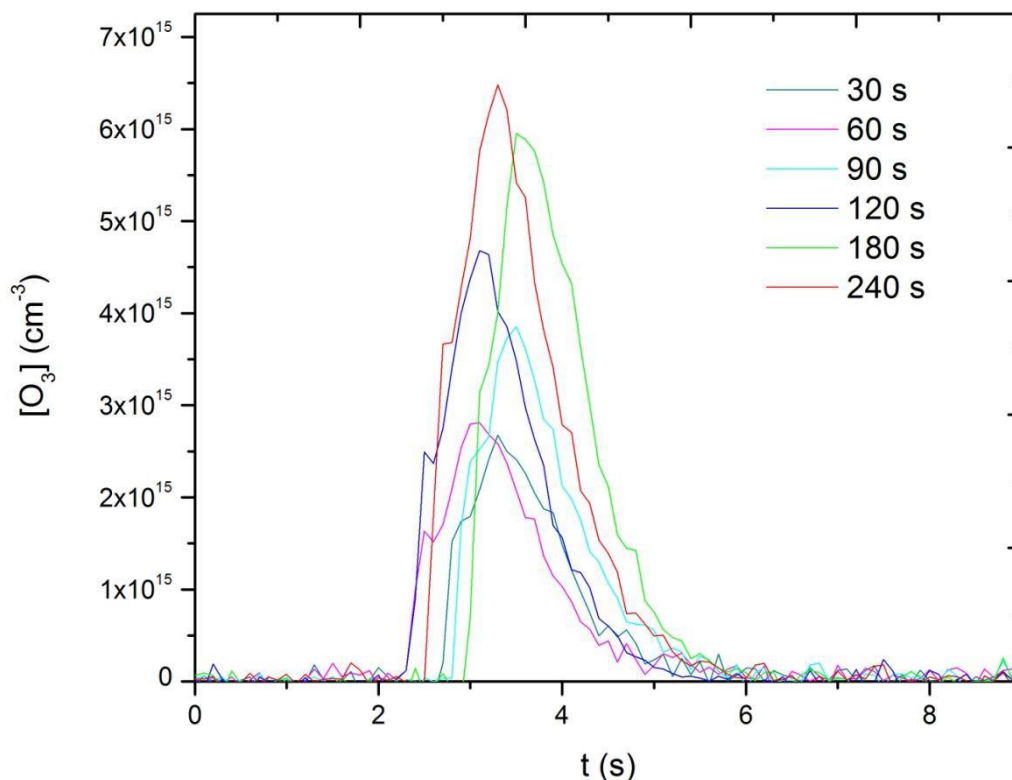


Obrázok 12: Vznik ozónu v závislosti na zmene reakčnej doby pre kratšie intervaly

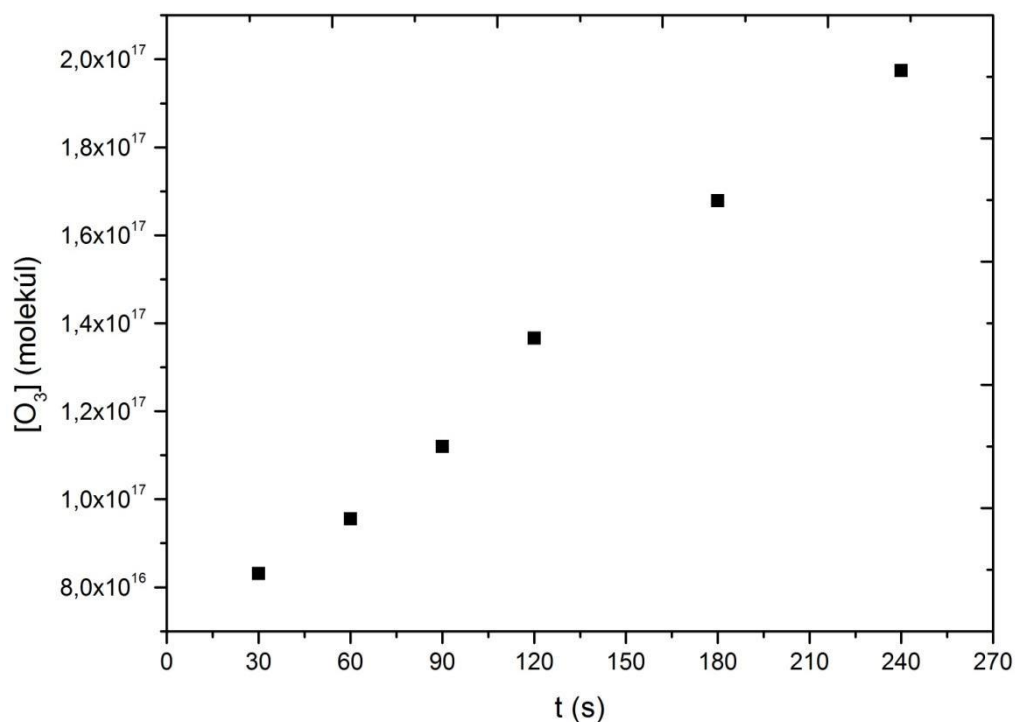


Obrázok 13: Množstvo ozónu v závislosti na zmene reakčnej doby pre kratšie intervaly

Druhá variácia merania prebehla za rovnakých podmienok pre reakčné doby s dlhšími intervalmi (viď Obrázok 14).



Obrázok 14: Vznik ozónu v závislosti na zmene reakčnej doby pre dlhšie intervaly



Obrázok 15: Množstvo ozónu v závislosti na zmene reakčnej doby pre dlhšie intervaly

Plocha, ktorá sa nachádza pod krivkou predstavuje množstvo vygenerovaného ozónu, pričom s rastúcou reakčnou dobou narastá úmerne aj vygenerované množstvo ozónu (viď Obrázok 13 a Obrázok 15). Vysoká reaktivnosť ozónu má za následok, že ozón je generovaný v značnom množstve už za najkratšiu reakčnú dobu 5 s, nakoľko jeho vznik na povrchoch sa pohybuje v časoch rádovo desiatok milisekúnd. Vykonanými meraniami bolo



preukázané, že generácia ozónu prebieha prostredníctvom reakcií aj počas neprítomnosti výboja a uzavretí ozonizátora ventilmi.

## 4.2 Porovnanie metód stanovenia generovaného ozónu

Pri danej sérii experimentov bolo vykonané stanovenie generovaného ozónu pomocou dvoch rozličných metód, ktoré sú jednotlivo najviac využívanými formami stanovenia koncentrácie ozónu zo základných metód stanovenia. Pri prevádzaní experimentov bol kladený dôraz na preskúmanie zhody výsledkov stanovení, ale aj na obťažnosť, rýchlosť prevedenia stanovenia, presnosť, priebeh merania a zhodnotenie využiteľnosti jednotlivých metód pri daných podmienkach merania.

Porovnanie metód stanovenia z hľadiska výslednej koncentrácie bolo vykonané pri jodometrickom stanovení prepočtom hmotnosti množstva ozónu na koncentráciu. Pri použití metódy absorpcie UV žiarenia bolo množstvo ozónu stanovené pomocou absorpčného merania priechodu ozónu kvetou a následným vyhodnotením výpočtovým programom Pascal. Výsledné koncentrácie ozónu oboch stanovení pri použitých výkonoch zdroja boli zosumarizované pre priehľadnejšie porovnanie (viď Tabuľka 4).

Tabuľka 4: Koncentrácia stanoveného ozónu na základe použitia rozličných metód stanovenia

Výkon zdroja	Aplikované napätie [kV]	Jodometrické stanovenie	Absorpcia UV žiarenia	
		Koncentrácia ozónu		
		[O <sub>3</sub> ·cm <sup>-3</sup> ]	[O <sub>3</sub> ·cm <sup>-3</sup> ]	[kmol·cm <sup>-3</sup> ]
4	3,9	6,13 · 10 <sup>16</sup>	1,81 · 10 <sup>19</sup>	3,00 · 10 <sup>-8</sup>
5	4,0	2,49 · 10 <sup>20</sup>	1,43 · 10 <sup>20</sup>	2,37 · 10 <sup>-7</sup>
6	4,5	2,93 · 10 <sup>20</sup>	1,45 · 10 <sup>20</sup>	2,41 · 10 <sup>-7</sup>

Namerané hodnoty pre jodometrické stanovenie a metódu absorpcie UV žiarenia sa značne líšia, čo mohlo mať za následok nielen nedokonalé prevedenie titrácie pri tak vysokých koncentráciách generovaného ozónu, ale aj fakt, že pre správne prevedenie jodometrického stanovenia by bolo potrebné zapojenie viacerých premývacích bánk, nakoľko dochádza k búrlivej reakcii ozónu s roztokom KI, pri ktorej hrozí nezachytenie všetkého množstva vygenerovaného ozónu.

Presnosť jodometrického stanovenia bola značne ovplyvnená experimentálnymi podmienkami, kedy titrácia pri použitých aplikovaných napätiach na zdroji prebiehala za vysokých spotrieb 0,05 M roztoku thiosíranu sodného v titračnej aparatúre obsahujúcej byretu o malom objeme, ktorá tak musela byť opakovane dopĺňaná, čo skresľovalo presnosť titrácie. Vzhľadom k vychádzajúcim vysokým spotrebám boli po uvážení zvolené prvé tri merateľné aplikované napätia na zdroji (3,9 kV; 4,0 kV; 4,5 kV), ktoré poskytovali vizuálny vznik výboja pri snímaní jeho intenzity osciloskopom.

Počas stanovenia množstva ozónu pri aplikovanom napätí o hodnote 3,9 kV prebehlo odfarbenie roztoku do číra po dosiahnutí bodu ekvivalencie bez tvorby zrazeniny naspodku titračnej banky. Pri aplikovanom napätí o hodnote 4,0 kV bolo rovnako dosiahnuté odfarbenie titrovaného roztoku do číra, avšak naspodku už bol zaznamenaný vznik zrazeniny. Pri poslednom aplikovanom napätí o hodnote 4,5 kV nebolo odfarbenie roztoku titráciou úspešné, nakoľko aj po zaznamenaní farebnej zmeny a následnom značnom pretitrovaní roztoku nebol

dosiahnutý číry vzhľad roztoku. Roztok ostal v zakalenej podobe so značným množstvom vzniknutej zrazeniny aj po pridaní približne ďalších 200 ml 0,05 M roztoku thiosíranu sodného z pokusného hľadiska. Spotreby 0,05 M thiosíranu sodného pre jednotlivé výkony na zdroji znázorňuje Tabuľka 5, pričom pri aplikovanom napätí o hodnote 4,5 kV bola zaznamenaná spotreba iba po dosiahnutí farebného prechodu do stálej zakalenej podoby titrovaného roztoku.

Tabuľka 5: Spotreba 0,05 M thiosíranu sodného v závislosti na výkone zdroja

Výkon zdroja	Aplikované napätie [kV]	Spotreba 0,05 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [ml]
4	3,9	40,7
5	4,0	165,7
6	4,5	195,2

Jodometrická titrácia tak bola vyhodnotená ako nevyhovujúca metóda stanovenia ozónu za daných podmienok experimentu, nakoľko sa jednalo o generáciu ozónu pri príliš vysokých koncentráciách generovaného ozónu.

Zhodnotenie jodometrického stanovenia koncentrácie generovaného ozónu po rýchlostnej stránke a jednoduchosti na prevedenie pri daných podmienkach experimentu bolo v porovnaní s metódou absorpcie UV žiarenia vyhodnotené taktiež nevýhodne, nakoľko príprava samotných roztokov pred každou titráciou a následná dlhotrvajúca titrácia s vysokými spotrebami 0,05 M roztoku thiosíranu sodného bola nežiaducim faktorom.

Metóda absorpcie UV žiarenia tak vykazuje viacero výhod za daných experimentálnych podmienok v porovnaní s jodometrickým stanovením. Okrem rýchlosti, presnosti a jednoduchosti jej stanovenia umožňuje taktiež kontinuálne zaznamenávanie koncentrácie generovaného ozónu, ktoré je nielen pri našich vykonaných experimentoch, ale aj v praxi, často nevyhnutnou nutnosťou.

## 5 ZÁVER

Cieľom tejto práce bolo preskúmanie závislosti medzi generáciou ozónu vzniknutého interakciou prúdiaceho kyslíka o čistote 99,999 9 % s adsorbovaným kyslíkom na stenách ozonizátora a aplikáciou rôznych variácií experimentálnych podmienok. V experimentálnej časti bolo vykonané taktiež skúmanie využiteľnosti stanovenia koncentrácie ozónu pomocou jodometrickej titrácie v porovnaní s metódou absorpcie UV žiarenia pri podmienkach použitých v experimente. Ozón bol generovaný zostavou dvoch identických valcových ozonizátorov vyrobených z nehrdzavejúcej ocele fungujúcich na princípe dielektrického bariérového výboja za použitia dielektrika z korundovej keramiky.

V prvej sérii experimentov boli preukázané rôzne závislosti generácie množstva ozónu na zmenách v experimentálnych podmienkach. Zmenou aplikovaného napätia na zdroji bolo preukázané, že množstvo vygenerovaného ozónu vzrastá s narastajúcim aplikovaným napätím až do bodu, dokiaľ nedôjde k limitácii prietokom prúdiaceho kyslíka, pričom dôjde k poklesu a saturácii koncentrácie generovaného ozónu. Na základe stanovených koncentrácií generovaného ozónu pre jednotlivé aplikované napätia bolo následne vybrané aplikované napätie na zdroji odpovedajúce najväčšej koncentrácii ozónu za účelom prevedenia ďalších experimentov. Ďalším meraním bola skúmaná závislosť tvorby ozónu na stenách uzavretého ozonizátora na použitom prietoku kyslíka bez horenia výboja. Experimentom bolo dokázané, že generácia ozónu narastá s klesajúcou rýchlosťou prúdenia kyslíka pri použitých nižších prietokoch, pričom pre najnižší prietok sa množstvo ozónu značne zvýšilo. Z toho vyplýva, že produkcia ozónu reakciami na povrchu steny má veľmi vysokú rýchlosť. Posledný zo série experimentov bol zameraný na preskúmanie generácie ozónu na stenách uzavretého ozonizátora v závislosti na zvolenej reakčnej dobe  $t$ , rovnako bez horenia výboja. Experiment bol vykonaný pre kratšie a dlhšie časové intervaly, pričom bolo dokázané, že s rastúcou reakčnou dobou narastá úmerne aj vygenerované množstvo ozónu. Vykonanými meraniami bolo preukázané, že generácia ozónu prebieha prostredníctvom reakcií aj počas neprítomnosti výboja a uzavretí ozonizátora ventilmi. Z vyššie uvedených faktov je možné usúdiť, že v uzavretom ozonizátore prebieha súčasne viacero procesov a sledované množstvo vygenerovaného ozónu je výsledkom dynamickej rovnováhy prebiehajúcich procesov.

V druhej sérii experimentov bolo vykonané stanovenie generovaného ozónu pomocou jodometrickej titrácie a metódou absorpcie UV žiarenia za účelom komparácie metód skrz ich využiteľnosť pri daných experimentálnych podmienkach. Koncentrácia stanovená danými metódami sa značne líšila, nakoľko sa jednalo o generáciu ozónu o príliš vysokých koncentráciách, na základe čoho bola jodometrická titrácia vyhodnotená ako nevyhovujúca metóda pre využiteľnosť v experimente, mimo iné aj kvôli jej nepresnosti pri vysokých spotrebách titračného roztoku a zdlhavosti prevedenia.

Nadobudnuté poznatky z vykonaných experimentov tvoria základ pre lepšie pochopenie procesov prebiehajúcich v ozonizátore a napomáhajú k zdokonaleniu priebehu generácie ozónu, ako aj následnému stanoveniu jeho koncentrácie. To so sebou prináša široké možnosti aplikácie ozónu, ktoré majú veľký potenciál k ďalšiemu preskúmaniu.

Získané výsledky experimentov boli použité v príspevku na medzinárodnú konferenciu HAKONE XV, ktorá sa uskutoční 11.–16. 9. 2016 v Brne. Konferenčný príspevok je uvedený v prílohe.

## 6 POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] OESPER, Ralph E. Christian Friedrich Schonbein. Part I. Life and character. *Journal of Chemical Education* [online]. 1929, **6**(3), 432- [cit. 2016-05-08]. DOI: 10.1021/ed006p432. ISSN 00219584. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed006p432>
- [2] GREENWOOD, N. N., František JURŠÍK a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 8085427389.
- [3] HORVÁTH, M. a L. BILITZKY AND J. HÜTTNER. *Ozone*. Budapest: Akad. Kiadó, 1985. ISBN 96-305-3358-8.
- [4] *Ozone and Greenhouse Effect* [online]. [cit. 2016-05-09]. Dostupné z: <http://broadcast.homestead.com/Ozone.html>
- [5] KING ME. Toxicity of ozone. V. Factors affecting acute toxicity. *Industrial Medicine* [online]. 1963, **32**, 93-4 [cit. 2016-05-11]. ISSN 00198536.
- [6] SETHI, Rajat. *Ozone and ozone depletion: sources, environmental impact, and health*. New York: Nova Publishers, 2013. ISBN 1621000397.
- [7] KRAITR, Milan a Václav RICHTER. Příprava a využití ozonu ve školních podmínkách. In: *Chemie XXI: Sborník pedagogické fakulty v Plzni*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2006, 47-61. Dostupné z: [https://fpe.zcu.cz/kch/dokumenty/Priloha\\_II.pdf](https://fpe.zcu.cz/kch/dokumenty/Priloha_II.pdf)
- [8] SOPHER, Charles D., George T. BATTLES a Daniel JOHNSON. The Utilization of Ozone for Treating Vegetable Processing Lines. *Ozone: Science & Engineering* [online]. 2009, **31**(4), 309-315 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1080/01919510903042105. ISSN 01919512. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919510903042105>
- [9] BALAJEWICZ, Maciej, Ewa SZPYRKA, Piotr ANTOS, Radosław JÓZEFczyk, Bartosz PIECHOWICZ a Stanisław SADŁO. Method for Reduction of Pesticide Residue Levels in Raspberry and Blackcurrant Based on Utilization of Ozone. *Ochrona Srodowiska i Zasobów Naturalnych*[online]. 2014, **25**(4), 1-5 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.2478/oszn-2014-0018. ISSN 23538589. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/oszn.2014.25.issue-4/oszn-2014-0018/oszn-2014-0018.xml>
- [10] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006. ISBN 802231983X.
- [11] HOWARD Q. ZHANG .. [ET AL.], EDITORS., Howard Q. Zhang .. [et al.], editors. *Nonthermal processing technologies for food*. Chichester, UK: Wiley-Blackwell, 2011. ISBN 9780470958360.
- [12] MARINOV, D, O GUAITELLA, J P BOOTH a A ROUSSEAU. Direct observation of ozone formation on SiO<sub>2</sub> surfaces in O<sub>2</sub> discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2013, **46**(3), 032001- [cit. 2016-05-11]. DOI: 10.1088/0022-3727/46/3/032001. ISSN 00223727. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/46/i=3/a=032001?key=crossref.d802e29b3e1d037fea609fc2ce745c42>

- [13] KOGELSCHATZ, Ulrich. Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. **23**(1), 1-46 [cit. 2016-05-11]. DOI: 10.1023/A:1022470901385. ISSN 02724324. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1022470901385>
- [14] BATAKLIEV, Todor, Vladimir GEORGIEV, Metody ANACHKOV a Slavcho RAKOVSKY. Ozone decomposition. *Interdisciplinary Toxicology*[online]. 2014-01-1, **7**(2), - [cit. 2016-05-11]. DOI: 10.2478/intox-2014-0008. ISSN 13379569. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/intox.2014.7.issue-2/intox-2014-0008/intox-2014-0008.xml>
- [15] KISHIMOTO, Naoyuki, Takahiro NAKAGAWA, Hirokazu OKADA a Hiroshi MIZUTANI. Effect of Separation of Ozonation and Electrolysis on Effective Use of Ozone in Ozone-Electrolysis Process. *Ozone: Science & Engineering* [online]. 2011, **33**(6), 463-469 [cit. 2016-05-11]. DOI: 10.1080/01919512.2011.615282. ISSN 01919512. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919512.2011.615282>
- [16] *Vysokofrekvenční výboje a plazmochemické reakce*. Brno: Univerzita J.E. Purkyně, 1988. Folia Facultatis scientiarum naturalium Universitatis Purkynianae Brunensis.
- [17] Výukový materiál PŘF, MU, Praktikum z fyziky plazmatu. *Studium generace ozónu*. Dostupné 3. 5. 2016 z <https://is.muni.cz/el/1431/jaro2015/F8720/um/>.
- [18] BADER, H. a J. HOIGNÉ. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research* [online]. 1981, **15**(4), 449-456 [cit. 2016-05-07]. DOI: 10.1016/0043-1354(81)90054-3. ISSN 00431354. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0043135481900543>
- [19] NOBBS, J. a C. TIZAOUI. A Modified Indigo Method for the Determination of Ozone in Nonaqueous Solvents. *Ozone: Science & Engineering* [online]. 2014, **36**(1), 110-120 [cit. 2016-05-07]. DOI: 10.1080/01919512.2013.836956. ISSN 01919512. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919512.2013.836956>
- [20] GARCIA, Gabriel, Andrew George ALLEN a Arnaldo Alves CARDOSO. A New and Simple Visual Technique Based on Indigo Dye for Determination of Ozone in Ambient Air. *Water, Air, & Soil Pollution* [online]. 2014, **225**(2), - [cit. 2016-05-07]. DOI: 10.1007/s11270-013-1836-2. ISSN 00496979. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11270-013-1836-2>
- [21] TERANISHI, Kenji, Yoji SHIMADA, Naoyuki SHIMOMURA a Haruo ITOH. Investigation of Ozone Concentration Measurement by Visible Photo Absorption Method. *Ozone: Science & Engineering* [online]. 2013, **35**(3), 229-239 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1080/01919512.2013.780544. ISSN 01919512. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919512.2013.780544>
- [22] INN, EDWARD C. Y. a YOSHIO TANAKA. *Ozone Absorption Coefficients in the Visible and Ultraviolet Regions* [online]. s. 263 [cit. 2016-05-11]. DOI: 10.1021/ba-1959-0021.ch037. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ba-1959-0021.ch037>
- [23] JIMÉNEZ, A. M., M. J. NAVAS a G. GALÁN. Air Analysis: Determination of Ozone by Chemiluminescence. *Applied Spectroscopy Reviews* [online]. 1997, **32**(1-2), 141-

- 149 [cit. 2016-05-11]. DOI: 10.1080/05704929508001135. ISSN 05704928. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/05704929508001135>
- [24] LIU, Qingye, Chenyin LIN, Xinghui ZHANG, Guiqing WEN a Aihui LIANG. *A simple and sensitive fluorescence method for the determination of trace ozone in air using acridine red as a probe* [online]. [cit. 2016-05-11]. DOI: 10.1002/bio.2665. ISBN 10.1002/bio.2665. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/bio.2665>
- [25] FETNER, R. H. a R. S. INGOLS. *A Comparison of the Bactericidal Activity of Ozone and Chlorine against Escherichia coli at 1* [online]. [cit. 2016-04-22]. DOI: 10.1099/00221287-15-2-381. ISBN 10.1099/00221287-15-2-381. Dostupné z: <http://mic.microbiologyresearch.org/content/journal/micro/10.1099/00221287-15-2-381>
- [26] PELEG, M. The chemistry of ozone in the treatment of water. *Water Research* [online]. 1976, **10**(5), 361-365 [cit. 2016-04-22]. DOI: 10.1016/0043-1354(76)90052-X. ISSN 00431354. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004313547690052X>
- [27] LAWRENCE, John a Frank P. CAPPELLI. Ozone in drinking water treatment: A review. *Science of The Total Environment*[online]. 1977, **7**(2), 99-108 [cit. 2016-04-22]. DOI: 10.1016/0048-9697(77)90001-8. ISSN 00489697. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0048969777900018>
- [28] BERG, Gerald, Shih Lu CHANG a Eugene K. HARRIS. Devitalization of microorganisms by iodine. *Virology* [online]. 1964,**22**(4), 469-481 [cit. 2016-04-22]. DOI: 10.1016/0042-6822(64)90068-6. ISSN 00426822. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0042682264900686>
- [29] CLEMENS VON SONNTAG AND URS VON GUNTEN. *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment: from basic principles to applications*. London: IWA Pub, 2012. ISBN 9781843393139.
- [30] HUBBARD, H. F., B. K. COLEMAN, G. SARWAR a R. L. CORSI. Effects of an ozone-generating air purifier on indoor secondary particles in three residential dwellings. *Indoor Air* [online]. 2005, **15**(6), 432-444 [cit. 2016-04-23]. DOI: 10.1111/j.1600-0668.2005.00388.x. ISSN 09056947. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1600-0668.2005.00388.x>
- [31] IWAMURA, TAKUJI, KATSUNORI NAGANO, TOSHIHIRO NOGAMI, NORITOMO MATSUKI, NORIYOSHI KOSAKA, HIDEHARU SHINTANI a MIYOSHI KATOH. Confirmation of the Sterilization Effect Using a High Concentration of Ozone Gas for the Bio-Clean room. *Biocontrol Science* [online]. 2013, **18**(1), 9-20 [cit. 2016-04-23]. DOI: 10.4265/bio.18.9. ISSN 13424815. Dostupné z: <http://jlc.jst.go.jp/DN/JST.JSTAGE/bio/18.9?lang=en&from=CrossRef&type=abstract>
- [32] KIM, J. G., A. E. YOUSEF a S. DAVE. Application of Ozone for Enhancing the Microbiological Safety and Quality of Foods: A Review. *Journal Of Food Protection* [online]. 1999, **62**(9), 1071-87 [cit. 2016-04-24]. ISSN 0362028X. Dostupné z: <http://www.ingentaconnect.com/content/iafp/jfp/1999/00000062/00000009/art00017>

- [33] CHAWLA, A.S., D.R. KASLER, S.K. SASTRY a A.E. YOUSEF. Microbial decontamination of food using ozone. *Microbial Decontamination in the Food Industry* [online]. Elsevier, 2012, s. 495 [cit. 2016-04-24]. DOI: 10.1533/9780857095756.3.495. ISBN 9780857090850. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857090850500176>
- [34] *Olivový ozonizovaný olej LIFEX* [online]. [cit. 2016-04-24]. Dostupné z: <http://www.ozonjakolek.cz/olivovy-ozonizovany-olej.html>
- [35] *O3 (Ozone) Gel* [online]. [cit. 2016-04-24]. Dostupné z: <http://nl.thehealthfactory.life/o3-gel/>
- [36] *O'THREE - OZONID (ozonizovaný olivový olej)* [online]. [cit. 2016-04-24]. Dostupné z: <http://www.koznicaslav.cz/ozonid.php>
- [37] TRUNEC, David. Přírodovědecká fakulta MUNI, Kotlářská 267/2, Veveří, Brno. 23. septembra 2015. Osobná komunikácia.



## 7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

FCH VUT	Fakulta chemická Vysokého učení technického
$I$	intenzita prechádzajúceho žiarenia
$k$	absorpčný koeficient
$I_0$	intenzita dopadajúceho žiarenia
$N$	počet absorbujúcich častíc
$N_0$	Loschmidtovo číslo
pH	potenciál vodíku
VIS	viditeľná oblasť spektra
VIS-NIR	oblasť viditeľného a blízkeho infračerveného spektra
UV	ultrafialové žiarenie
$\sigma$	absorpčný účinný prierez

## 8 ZOZNAM PRÍLOH

- [1] TRUNEC, D., V. MAZÁNKOVÁ, J. MIERNA, I. MANDUCHOVÁ, F. KRČMA.  
Study of O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> reactions with electrode surface in ozonizer. *15th High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry Symposium*. Brno, 2016, 1-4.

# STUDY OF O<sub>2</sub> AND O<sub>3</sub> REACTIONS WITH ELECTRODE SURFACE IN OZONIZER

David Trunec<sup>1</sup>, Věra Mazánková<sup>2</sup>, Jana Mierna<sup>2</sup>, Ivana Manduchová<sup>2</sup>, František Krčma<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>*Department of Physical Electronics, Masaryk University, Kotlářská 2, Brno, Czech Republic*  
<sup>2</sup>*Institute of Physical and Applied Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, Brno, Czech Republic*

E-mail: trunec@physics.muni.cz

In this contribution the study of O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> reactions with electrode surface in an ozonizer is presented. The electrode surfaces in ozonizer were treated in the discharge with pure (99.9999%) oxygen for long time. Then the discharge was switched off and pure oxygen or oxygen with ozone reacted with treated electrodes for different time periods. Then the ozone concentration at the ozonizer output was measured by the absorption spectroscopy. It was found that the molecular oxygen reacts oxygen atoms adsorbed on electrode surfaces producing ozone. On the other hand the ozone concentration in switched off ozonizer stays constant for long time.

## 1 Introduction

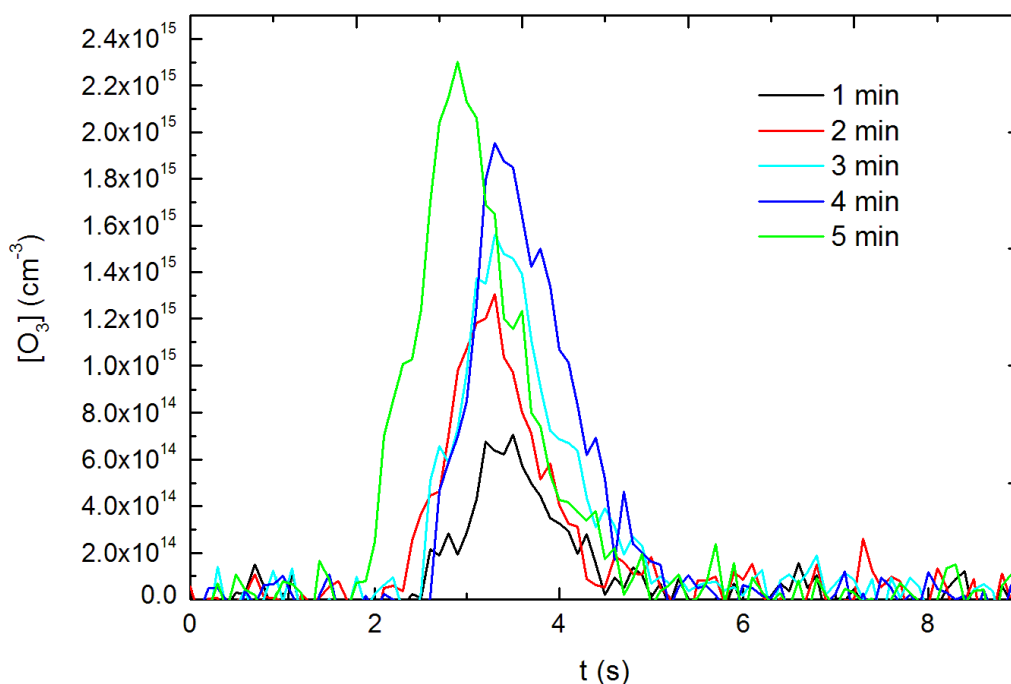
The plasma surface interactions are of considerable importance for a wealth of discharge phenomena. The surface oxidation on Pyrex of NO into NO<sub>2</sub> by adsorbed O atoms was studied by Guaitella et al. [1]. The surface recombination of oxygen atoms in O<sub>2</sub> plasma was studied by Lopaev et al. [2]. It has been also observed that the ozone concentration in high purity (99.99995%) oxygen-fed ozonizers decreases from the initial level to almost zero during several hours. This phenomenon is known as Ozone Zero Phenomenon [3]. This phenomenon is probably caused by surface processes at ozonizer electrodes. Explanation of this phenomenon can bring deeper insight into surface processes in ozonizer and it is also important for the models of ozone production in dielectric barrier discharges. Marinov et al. [4] also directly observed ozone formation on SiO<sub>2</sub> surfaces in oxygen discharges.

## 2 Experimental

A cylindrical ozonizer was used in this study. Outer electrode was made of stainless steel and it was maintained at earth potential. The internal diameter of the outer electrode was 24 mm. The outer electrode was covered by alumina dielectric, which was 2.85 mm thick. The inner cylinder is a high-voltage electrode and it was made of stainless steel. The external diameter of the inner electrode was 17 mm. The discharge gap was 0.65 mm. The length of the ozonizer was 240 mm. The water flowed through outer electrode, the water temperature was controlled to be constant during the experiments. Extremely high-grade oxygen of 99.9999% was led into the ozonizer through the mass flow controller, the oxygen flow was set to 2 l/min. The ozone produced in the ozonizer was led to absorption cell, where the ozone concentration was measured using absorption spectroscopy.

### 3 Results and Discussion

In the first set of experiments the discharge in pure oxygen in ozonizer was burning for 5 min, then the discharge was switched off and the ozonizer was flowed by argon for 3 min. After this the ozonizer was flowed by oxygen for 1 min and then the ozonizer filled by oxygen was closed at the input and at the output by the valves for the time  $t$ . After the elapse of time  $t$  the oxygen flow through ozonizer was restored and the concentration of produced ozone flowing through absorption cell was measured. The measured ozone concentrations are shown for different time  $t$  in Fig. 1. The ozone amounts calculated from these time dependences are shown in Fig. 2. The amount of produced ozone increases with time  $t$ , at short times the amount of ozone increases quickly, at times longer than 2 min the amount of ozone increases slowly.

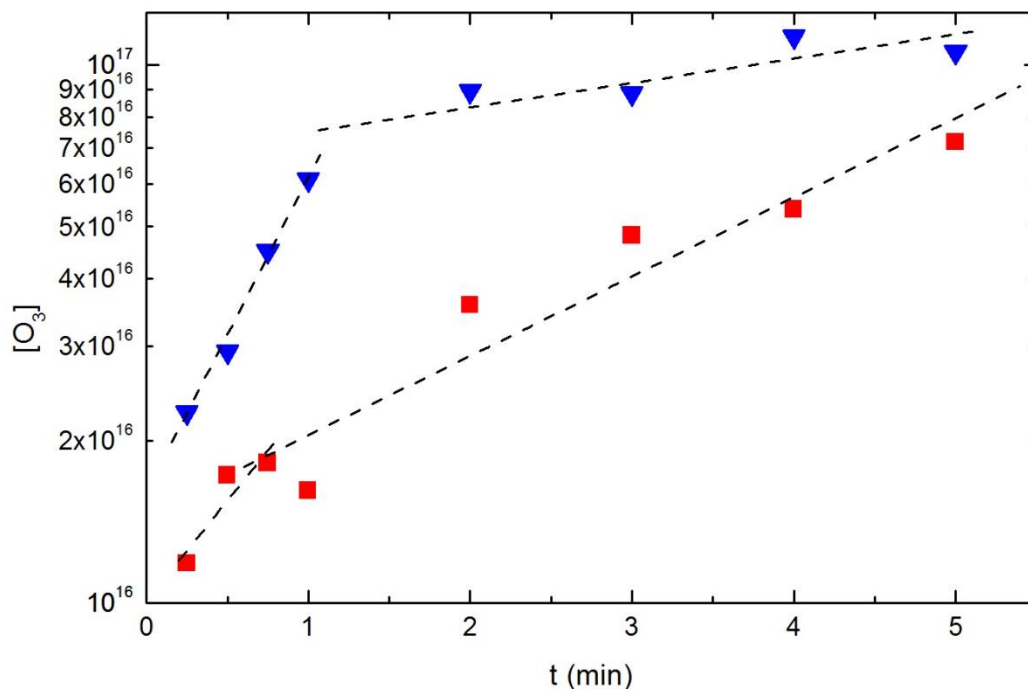


**Fig. 1:** The time dependences of ozone concentration in absorption cell for different reaction time  $t$ .

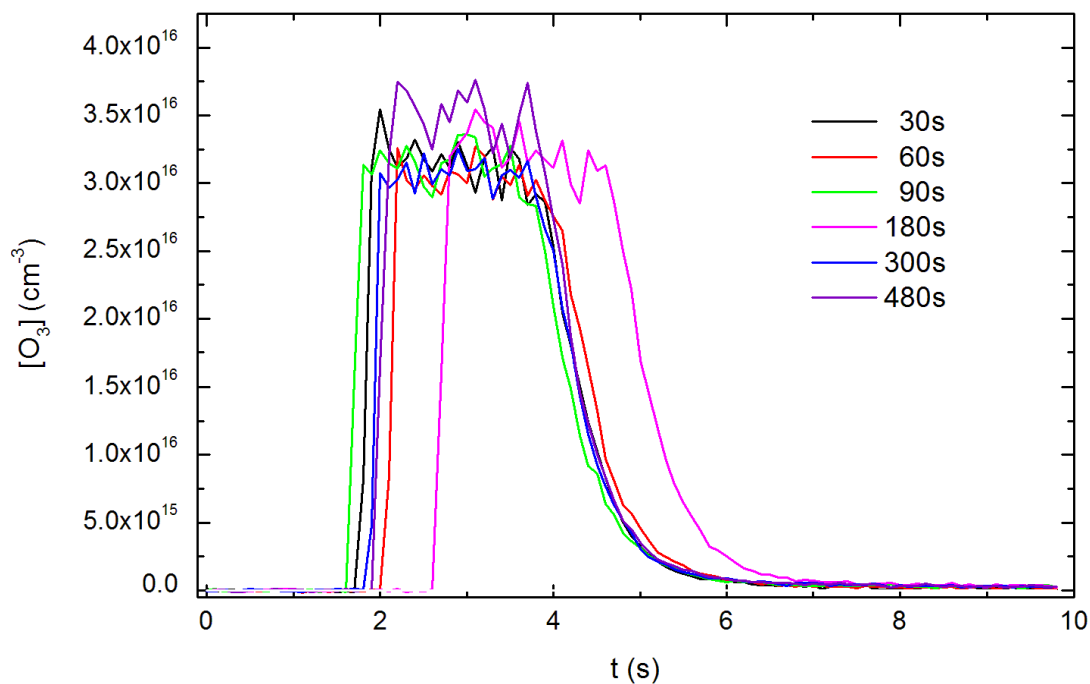
In the second set of experiments the discharge in pure oxygen in ozonizer was burning again for 5 min, then the ozonizer filled by oxygen with ozone was closed at the input and at the output by the valves simultaneously with switching of the discharge. After the elapse of time  $t$  the oxygen flow through ozonizer was restored and the concentration of ozone flowing through absorption cell was measured. The measured concentrations of ozone are shown in Fig. 3. It can be seen from this figure that ozone concentration in the ozonizer does not decrease with time.

In the third set of experiments the experiments of the first set were repeated with the mixture of 95% oxygen and 5% of nitrogen. The discharge in this mixture in ozonizer was burning for 5 min. Then the discharge was switched off, the ozonizer was flowed by oxygen for 1 min and then the ozonizer filled by oxygen was closed at the input and at the output by the valves for the time  $t$ . The results of these experiments are shown again in Fig. 2. The dependence of created ozone amount versus reaction time shows again two slopes – steeper one at short

times  $t$  and gradual one at longer times. Surprisingly amounts of created ozone are higher than the ozone amounts in the case of pure oxygen discharge.



**Fig. 2:** The dependence of ozone amount on reaction time  $t$ . Squares – pure oxygen, triangles – mixture of 95% oxygen and 5% nitrogen.



**Fig. 3:** The time dependence of ozone concentration in absorption cell at second set of experiments.

#### **4 Conclusion**

The experiments proved the creation of ozone on electrode surfaces which were treated in oxygen or oxygen/nitrogen DBD discharge. The measured time dependence of produced amount of ozone has two slopes, steeper one at shorter times and gradual one at longer times. This suggests that there is also a process in which the ozone is destroyed or the number of active sites with absorbed oxygen atoms on electrode surface decreases significantly.

#### **5 Acknowledgement**

This research has been supported by the Czech Science Foundation under contract GA13-24635S, by the project CZ.1.05/2.1.00/03.0086 funded by European Regional Development Fund, by project LO1411 (NPU I) funded by Ministry of Education Youth and Sports of Czech Republic and by the Technology Agency of the Czech Republic under contract TA03010098.

#### **References**

1. O. Guaitella, M. Hübner, S. Welzel, D. Marinov, J. Röpcke and A. Rousseau, *Plasma Sources Sci. Technol.* 19, 045026 (2010)
2. D. V. Lopaev, E. M. Malykhin and S. M. Zyryanov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, 015202 (2011)
3. M. Taguchi, Y. Ochiai, R. Kawagoe, Y. Kato, K. Teranishi, S. Suzuki and H. Itoh, in *HAKONE XII Proceedings*, 2009, p. 291
4. D. Marinov, O. Guaitella, J. P. Booth and A. Rousseau, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46, 032001 (2013)