

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

**Elektrochemické odbourávání Diclofenacu v modelových odpadních vodách**

Bc. Gabriela Kuchtová

Diplomová práce

2018

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2017/2018

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Gabriela Kuchtová**  
Osobní číslo: **C16449**  
Studijní program: **N3912 Speciální chemicko-biologické obory**  
Studijní obor: **Bioanalytik**  
Název tématu: **Elektrochemické odbourávání Diclofenacu v modelových odpadních vodách**  
Zadávací katedra: **Katedra biologických a biochemických věd**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

**Teoretická část:**

Vypracujte literární rešerši zabývající se problematikou výskytu diclofenacu v odpadních vodách, jeho analytického stanovení a možnostmi jeho elektrochemické oxidace.

**Experimentální část:**

Vypracujte analytickou metodiku vhodnou pro stanovení koncentrace diclofenacu v modelové odpadní vodě a ověřte možnost elektrochemické oxidace diclofenacu v prostředí síranů, chloridů a fosforečnanů.

Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu" v platném znění.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

**Podle pokynů vedoucího diplomové práce**

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Libor Dušek, Ph.D.**

Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Konzultant diplomové práce: **Ing. Veronika Kočanová**

Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **18. prosince 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Alexander Čegan, CSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše. Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 9. 5. 2018

.....

Gabriela Kuchtová

## **PODĚKOVÁNÍ**

Ráda bych na prvním místě poděkovala svému vedoucímu Ing. Liboru Duškovi, Ph.D. za vstřícný přístup, hodnotné konzultace a věcné poznámky. Děkuji i Ing. Veronice Kočanové za příjemnou společnost a praktické rady při laborování. Velké děkuji patří mým rodičům, jednak za psychickou, ale i za finanční podporu, která mi značně ulehčila studium. V neposlední řadě věnuji poděkování všem, kteří mně jakkoliv motivovali, povzbudili nebo věnovali svůj čas, čehož si velice vážím.

## **ANOTACE**

Diplomová práce je věnována problematice přítomnosti diclofenacu ve vodním prostředí, možnostem jeho stanovení a elektrochemického odbourání. Teoretická část pojednává nejdřív o vlastnostech tohoto léčiva. Uvedený je i negativní dopad na životní prostředí spojený s přítomností diclofenacu ve vodních tocích. Znečištění vzniká zejména v důsledku odolnosti léčiva vůči konvenčním čistícím procesům, proto je pozornost zaměřena na pokročilé oxidační procesy, zejména anodickou oxidaci. Zmíněné jsou i metody stanovení diclofenacu a skupinové testy hodnotící celkovou kvalitu vody.

V experimentální části jsou uvedeny a zhodnoceny výsledky odbourávání diclofenacu z modelových odpadních vod obsahujících sírany, chloridy a fosforečnany. Rovněž jsou navrženy možnosti celkového zvýšení kvality vody při čistícím procesu.

## **KLÍČOVÉ SLOVÁ**

Diclofenac, čištění odpadních vod, anodická oxidace, BDD, EAOP

## **ANNOTATION**

This thesis is devoted to the issue concerning the presence of diclofenac in natural waters, its possibilities of determination and electrochemical degradation. The theoretic part is initially focused on the properties of this drug. A negative impact on the environment associated with the presence of diclofenac in waters is also stated. The pollution is caused mainly by the resistance of the drug to conventional wastewater treatments, so that the attention is aimed at advanced oxidation processes, mainly anodic oxidation. Methods of diclofenac determination and group tests assessing a total water quality are mentioned, too.

The experimental part shows and discuss the results of diclofenac degradation in model waste waters containing sulphates, chlorides and phosphates. The possibilities for the total improvement of water quality during the treatment are also proposed.

## **KEYWORDS**

Diclofenac, wastewater treatment, anodic oxidation, BDD, EAOP

# OBSAH

ÚVOD.....	13
TEORETICKÁ ČÁST .....	14
1 DICLOFENAC A JEHO VLASTNOSTI .....	14
1.1 Fyzikálně – chemické vlastnosti .....	14
1.2 Farmakologické vlastnosti .....	15
2 VLIV DICLOFENACU NA VODNÍ PROSTŘEDÍ.....	16
2.1 Znečištění odpadních vod .....	16
2.2 Výskyt diclofenacu a jeho produktů v povrchových vodách.....	16
2.2.1 Vliv na živé organizmy.....	18
3 MOŽNOSTI ELEKTROCHEMICKÉ OXIDACE .....	20
3.1 Elektrochemické pokročilé oxidační procesy .....	20
3.1.1 Proces elektrochemické oxidace.....	21
3.1.2 Oxidace diclofenacu na borem dopované diamantové elektrodě .....	25
3.1.3 Zhodnocení efektivity elektrochemických procesů .....	28
4 DOSAVADNÍ MOŽNOSTI STANOVENÍ DICLOFENACU .....	32
4.1 Metody kvantitativní analýzy.....	32
4.1.1 Chromatografické metody .....	33
4.1.2 Spektrofotometrické metody.....	34
4.1.3 Elektrochemické metody .....	35
4.2 Skupinové testy .....	37
4.2.1 Chemická spotřeba kyslíku.....	37
4.2.2 Celkový organický uhlík.....	39
4.2.3 Adsorbovatelné organicky vázané halogeny .....	40
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	41
5 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE .....	41

6	EXPERIMENTÁLNÍ VYBAVENÍ .....	41
6.1	Přístrojové vybavení.....	41
6.2	Použité elektrody.....	44
7	PŘÍPRAVA ROZTOKŮ .....	46
7.1	Příprava roztoků diclofenacu sodného .....	46
7.2	Příprava roztoků modelových odpadních vod.....	46
7.3	Příprava octanového pufru .....	47
7.4	Příprava zásobního roztoku dusičnanu.....	47
8	VÝSLEDKY .....	48
8.1	Optimalizace spektrofotometrické analýzy .....	48
8.2	Optimalizace voltametrické analýzy .....	50
8.3	Optimalizace podmínek pro měření v přítomnosti síranů.....	52
8.4	Optimalizace podmínek pro měření v přítomnosti chloridů .....	52
8.5	Optimalizace podmínek pro měření v přítomnosti fosforečnanů.....	54
8.6	Odbourávání diclofenacu v prostředí síranů .....	60
8.7	Odbourávání diclofenacu v prostředí chloridů.....	64
8.8	Odbourávání diclofenacu v prostředí fosforečnanů .....	68
8.9	Odbourávání diclofenacu v prostředí směsi chloridů a fosforečnanů.....	70
9	DISKUZE.....	73
10	ZÁVĚR.....	77
11	SEZNAM ZDROJŮ .....	78
12	PŘÍLOHY.....	85



## SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obr. 1: Neionizovaná a ionizovaná podoba diclofenacu .....	14
Obr. 2: Transformační produkty diclofenacu detekované HPLC po 570 sek působení UV záření.....	17
Obr. 3: Schematické znázornění elektrochemického procesu organických reaktantů (R) a) přímou oxidací b) nepřímou oxidací hydroxylovými radikály c) nepřímou oxidací anorganickým mediátorem .....	22
Obr. 4: Schematické znázornění elektrochemické oxidace organických sloučenin (R) na pasivních anodách (reakce a, b, e) a na aktivních anodách (reakce a, c, d, f) .....	24
Obr. 5: Přehled generovaných oxidantů v závislosti od použitého potenciálu.....	26
Obr. 6: Návrh reakčního mechanismu pro počáteční degradaci diclofenacu AO v neutrálním prostředí .....	27
Obr. 7: Pracovní oblasti dle zvoleného proudu.....	29
Obr. 8: Hmotnostní spektrum diclofenacu získané použitím UPLC-MS s negativním ESI módem .....	34
Obr. 9: Absorpční spektra diclofenacu sodného ve vodném roztoku (a), v ethanolu (b) a protonovaného diclofenacu v ethanolu (c).....	35
Obr. 10: Elektrochemická redukce diclofenacu na HMDE .....	36
Obr. 11: Borem dopovaná diamantová elektroda .....	44
Obr. 12: Titanovo-platinovo-paládiová elektroda .....	44
Obr. 13: Hořčíková elektroda (před elektrolýzou).....	45
Obr. 14: Hořčíková elektroda (po elektrolýze).....	45
Obr. 15: Graf závislosti absorbance na koncentraci diclofenacu sodného 5 (modrá), 10 (oranžová), 50 (šedá) a 100 $\mu\text{mol l}^{-1}$ (žlutá) v oblasti UV-VIS spektra 200-400 nm .....	48
Obr. 16: Kalibrační křivka pro UV-VIS spektrofotometrické stanovení koncentrace diclofenacu ve vodě při teplotě 25°C.....	49
Obr. 17: Kalibrační křivka pro voltametrické stanovení koncentrace diclofenacu měřená v prostředí octanového pufru při pH=5,38 a teplotě 25°C.....	51
Obr. 18: Znázornění výpočtu výšky píků pro přepočítání koncentrace diclofenacu metodou standardního přídatku.....	51
Obr. 19: Lineární závislosti celkového napětí elektrolyzátoru v závislosti na celkovém protékajícím proudu měřené při teplotě 25°C pro jednotlivé roztoky diclofenacu o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ s konstantní vodivostí upravenou přídatkem NaCl .....	52

Obr. 20: Lineární závislost elektrolytické konduktivity $\kappa$ : A) na koncentraci $c$ NaCl B) na celkovém napětí $U$ při celkovém proudu $I=67$ mA .....	53
Obr. 21: Modelová odpadní voda s konduktivitou $\kappa= 50$ mS m <sup>-1</sup> .....	55
Obr. 22: Modelová odpadní voda s konduktivitou $\kappa= 100$ mS m <sup>-1</sup> .....	56
Obr. 23: Modelová odpadní voda s konduktivitou $\kappa= 150$ mS m <sup>-1</sup> .....	57
Obr. 24: Modelová odpadní voda s konduktivitou $\kappa= 200$ mS m <sup>-1</sup> .....	58
Obr. 25: Modelová odpadní voda s konduktivitou $\kappa= 300$ mS m <sup>-1</sup> .....	59
Obr. 26: Výsledky získané během odbourávání vodného roztoku diclofenacu o počáteční koncentraci $c= 10^{-4}$ mol l <sup>-1</sup> v prostředí síranů při teplotě 25°C .....	62
Obr. 27: Hmotnostní spektrum získané analýzou vzorků získaných během odbourávání roztoku diclofenacu o počáteční $c= 1 \cdot 10^{-4}$ mol l <sup>-1</sup> na BDDE při 16 mA cm <sup>-2</sup> : A) na začátku odbourávání B) po 2 h odbourávání C) po 5 h odbourávání D) po 7 h odbourávání .....	63
Obr. 28: Výsledky získané během odbourávání vodného roztoku diclofenacu o počáteční koncentraci $c= 10^{-4}$ mol l <sup>-1</sup> v prostředí chloridů při teplotě 25°C .....	67
Obr. 29: Výsledky získané během odbourávání vodného roztoku diclofenacu o počáteční koncentraci $c= 10^{-4}$ mol l <sup>-1</sup> v prostředí fosforečnanů při teplotě 25°C .....	69
Obr. 30: Výsledky získané během odbourávání modelové odpadní vody s počáteční koncentrací diclofenacu $c= 10^{-4}$ mol v prostředí směsi solí NaCl a KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> při teplotě 25°C .....	72
Obr. 31: Navržené schéma degradace diclofenacu .....	74
Tab. 1: Oxidační síla anodových materiálů v kyselém prostředí .....	23
Tab. 2: Seznam použitých chemikálií .....	41
Tab. 3: Přehled používaných solí pro úpravu vodivosti a posuzování vlivu zasolení oxidačně odbourávaných roztoků diclofenacu v následujících kapitolách experimentální části .....	46
Tab. 4: Přehled pracovních roztoků diclofenacu o různé koncentraci NaCl a jejich měrná vodivost .....	46
Tab. 5: Přehled pracovních roztoků KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> o různé vodivosti .....	47
Tab. 6: Příprava kalibračních roztoků diclofenacu sodného pro sestavení kalibrační závislosti jejich absorbance na koncentraci .....	49
Tab. 7: Procesní parametry voltametrické metody .....	50
Tab. 8: Výsledky získané po 10minutovém elektrochemickém rozpouštění obětované hořčíkové anody, vyrobené ze slitiny AZ63, v prostředí modelové odpadní vody s počáteční koncentrací PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> = 40 mg l <sup>-1</sup> . K odstraňování orthofosforečnanů docházelo srážením ionty	

Mg <sup>2+</sup> generovanými v jednodukomorovém vsádkovém elektrolyzéro u objemu 250 ml za míchání 250 ot min <sup>-1</sup> při 25°C. Tabulka obsahuje hodnoty elektrolytické vodivosti $\kappa$ , proudové hustoty $i$ , celkového potenciálu $U$ , příkonu elektrolyzéro $P$ , proudové efektivity procesu $E_{EO}$ , aktuálního pH, hmotnosti Mg anody $m$ , aktuální koncentrace Mg <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> a Mn <sup>2+</sup> . Rovněž obsahuje hodnoty absorbance vzorku, koncentraci PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> a $P$ s udanou celkovou účinností srážení fosforu $\eta$ .....	54
Tab. 9: Časový průběh procesních parametrů elektrolytické vodivosti, pH, celkového napětí a výkonu společně se změnou skupinových parametrů CHSK a TOC a odpovídající spotřebě energie $E_p$ udané v kWh/gTOC a v kWh/m <sup>3</sup> získané během odbourávání diclofenacu s počáteční koncentrací 10 <sup>-4</sup> mol l <sup>-1</sup> na BDDE při celkovém proudu 100 mA v roztoku NaCl o $c = 0,0346$ mol l <sup>-1</sup> .....	64
Tab. 10: Souhrn procesních parametrů elektrolytické vodivosti, pH, koncentrací přísadků soli Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaCl, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> a výsledků stanovení koncentrace AOX v počátečních roztocích diclofenacu o $c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol l <sup>-1</sup> .....	65
Tab. 11: Souhrn procesních parametrů celkového napětí, elektrolytické vodivosti a pH na počátku a na konci 4h odbourávání vodného roztoku diclofenacu o počáteční $c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol l <sup>-1</sup> na BDD elektrodách při celkovém proudu 100 mA v prostředí různých počátečních koncentrací NaCl s uvedenými výsledky stanovení koncentrace AOX po 4h odbourávání ....	65
Tab. 12: Souhrn procesních parametrů celkového napětí, elektrolytické vodivosti a pH na počátku a na konci 4h odbourávání vodného roztoku diclofenacu o počáteční $c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol l <sup>-1</sup> s použitím BDD anody a Ti-Pt-Pd katody při celkovém proudu 100 mA v prostředí různých počátečních koncentrací NaCl s uvedenými výsledky stanovení koncentrace AOX po 4h odbourávání .....	66
Tab. 13: Časový průběh procesních parametrů elektrolytické vodivosti, pH, celkového napětí a výkonu společně se změnou skupinových parametrů CHSK a TOC a odpovídající spotřebě energie $E_p$ udané v kWh/gTOC a v kWh/m <sup>3</sup> získané během odbourávání diclofenacu s počáteční koncentrací 10 <sup>-4</sup> mol l <sup>-1</sup> za použití BDD anody ( $i = 25$ mA cm <sup>-2</sup> ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i = 17$ mA cm <sup>-2</sup> ) při celkovém proudu 100 mA v roztoku KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> o $c = 0,0413$ mol l <sup>-1</sup> .....	68
Tab. 14: Časový průběh procesních parametrů elektrolytické vodivosti, pH, celkového napětí a výkonu společně se změnou skupinových parametrů CHSK a TOC a odpovídající spotřebě energie $E_p$ udané v kWh/gTOC a v kWh/m <sup>3</sup> získané během odbourávání diclofenacu s počáteční koncentrací 10 <sup>-4</sup> mol l <sup>-1</sup> za použití BDD anody ( $i = 24$ mA cm <sup>-2</sup> ), Mg anody ( $i = 1$ mA cm <sup>-2</sup> ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i = 17$ mA cm <sup>-2</sup> ) při celkovém proudu 100 mA v roztoku s ekvimolární směsí NaCl a KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> o koncentraci 0,0175 mol l <sup>-1</sup> .....	71

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AO – anodická oxidace

AOX – adsorbovatelné organicky vázané halogeny

AOP – pokročilé oxidační procesy

BDDE – borem dopovaná diamantová elektroda

BSK – biochemická spotřeba kyslíku

CI – chemická ionizace

DČOV – domovní čistírna odpadových vod

EAOP – elektrochemické pokročilé oxidační procesy

EI – elektronová ionizace

ESI – ionizace elektrosprejem

GC – plynová chromatografie

HMDE – visící rtuťová kapková elektroda

HPLC – vysokoúčinná kapalinová chromatografie

CHSK – chemická spotřeba kyslíku

ICP-OES – optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

MS – hmotnostní spektrometrie

NSAID – nesteroidní protizánětlivá léčiva

SPE – extrakce tuhou fází

TOC – celkový organický uhlík

TSK – teoretická spotřeba kyslíku

UPLC – ultraúčinná kapalinová chromatografie

## ÚVOD

Rozvíjející se farmaceutický průmysl a medicínská péče přispívají k lepší kvalitě života, avšak i k zvyšující se spotřebě léčiv. Vedlejším efektem léčby se tak stává znečišťování vodních toků látkami s afinitou k biologickým tkáním. Ve vodním prostředí se tyto látky nebo jejich degradační produkty mohou kumulovat v tělech živočichů či rostlin a vykazovat toxické účinky. Vysoká spotřeba farmaceutických látek a jejich degradačních produktů by nepředstavovala problém, pokud by bylo zaručené jejich efektivní odstranění v čistírnách odpadových vod. Analýzy vzorků vod však poukazují na fakt, že přítomnost mnohých léčiv se ve vodních tocích stává frekventovanější. Koncentrace se pohybují nejčastěji v ng až  $\mu\text{g l}^{-1}$ , avšak již v takto nízkých hladinách mohou mít negativní vliv na vodní organizmy, poněvadž bývají často vystaveny nejen akutnímu, ale i chronickému působení směsi těchto látek.

Jedním z léčiv s vysokou celosvětovou spotřebou je i nesteroidní protizánětlivé léčivo Diclofenac. Účinnou složkou zmíněného farmaceutika je stejnojmenná sloučenina vyskytující se nejčastěji ve formě sodné nebo draselné soli. Představuje látku velice odolnou k degradaci běžnými formami fyzikálně-chemického či biologického čištění. V případě rezistentních látek bývá potřebné zapojení terciárního čistícího procesu, nejlépe v těsné blízkosti vzniku znečištění, pro jejich cílené odstranění.

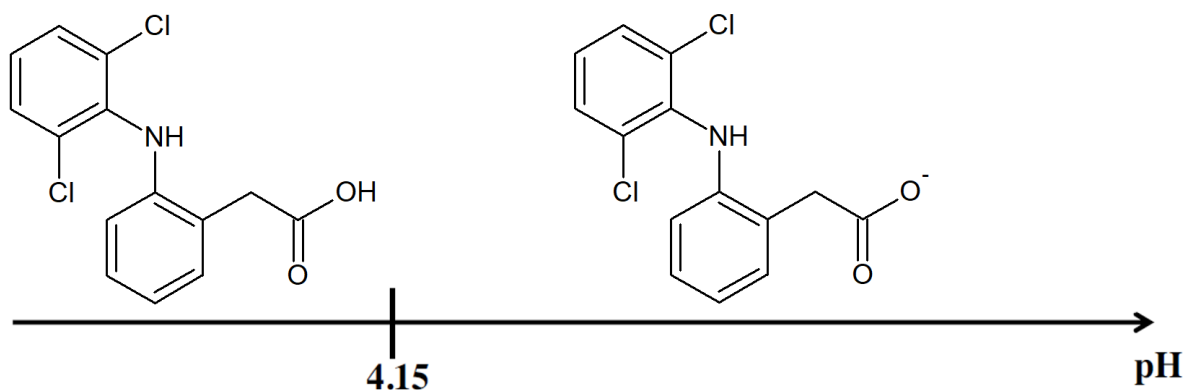
Na oblibě nabírají pokročilé oxidační procesy, mezi které lze řadit i anodickou oxidaci. Jedná se o elektrochemický pokročilý oxidační proces využívající velmi silné reakční činidlo, kterým je hydroxylový radikál. V ideálním případě dochází vznikajícími radikály k úplné neselektivní oxidaci veškerých organických látek. Cílem této práce je proto zhodnotit možnosti využití anodické oxidace diclofenacu pro jeho odbourání v modelových odpadních vodách. Mnohdy však odstranění samotné toxické sloučeniny není dostatečné, proto bylo mojí snahou odstranit nejen samotný diclofenac, ale zvýšit celkovou kvalitu odpadní vody.

# TEORETICKÁ ČÁST

## 1 DICLOFENAC A JEHO VLASTNOSTI

### 1. 1 Fyzikálně – chemické vlastnosti

Diclofenac neboli 2-[(2,6-dichlorfenyl)amino]fenyloctová kyselina patří k syntetickým derivátům fenyloctové kyseliny. Jedná se o léčivou látku s povahou slabé kyseliny. Hodnota disociační konstanty  $pK_a$  je dle literatury rovna 4,15 při 25°C. Jelikož má ve vodě v neionizované podobě relativně slabou rozpustnost odpovídající  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  při 25 °C, tak se pro zvýšení rozpustnosti využívají jeho soli. Obě podoby diclofenacu jsou uvedeny na následujícím obr. 1 [1; 2; 3].



Obr. 1: Neionizovaná a ionizovaná podoba diclofenacu [3]

Diclofenac je běžně dostupný ve formě dvou různých solí, jednak draselné, vhodné k akutní léčbě bolesti a také soli sodné. Sodná sůl diclofenacu je podávána pacientům mnohem častěji. Vzhledově se jedná o bílou krystalickou látku bez zápachu s mírnými hygroskopickými vlastnostmi o relativní molekulové hmotnosti 318,13. Vykazuje vlastnosti slabé kyseliny a poměrně dobře se rozpouští ve vodě. V methanolu nebo 96% lihu lze docílit ještě vyšší rozpustnosti. Rozpustnost značně závisí na pH použitého média, v kyselině chlorovodíkové při pH 1,1 se prakticky nerozpouští. Okyselením roztoku precipituje [4; 5; 6].

Vodný roztok sodné soli diclofenacu je v neutrálním pH stabilní minimálně 2 týdny a vykazuje charakteristické spektrum s absorpčními maximy při  $\lambda = 200 \text{ nm}$  a  $\lambda = 276 \text{ nm}$ . Bod tání je v rozmezí 283 až 285 °C [7; 8].

## 1. 2 Farmakologické vlastnosti

Sodná sůl diclofenacu patří do skupiny nesteroidních protizánětlivých léčiv (NSAID). Jedná se o celosvětově nejčastěji předepisované analgetické medikamenty se širokým využitím při zánětlivých onemocněních. Ulevují od mírné až střední bolesti [3; 5; 9].

Diclofenac je používán k léčbě bolesti a otoků v důsledku revmatoidní artritidy již od roku 1974. Nejčastější denní dávky bývají 75 mg a 150 mg, podávané s rozestupem. Komerčně dostupné tablety běžně obsahují 50 mg sodné soli diclofenacu, čípky až 100 mg. Soli diclofenacu jsou rovněž obsaženy v některých gelových přípravcích [5; 8].

Široce se využívá při dlouhodobé léčbě degenerativních kloubových onemocnění, avšak lze jej použít i na úlevu od bolesti při zraněních, menstruačních křečích, svalových a šlachových obtížích a dalších zánětlivých bolestivých stavech. Má výrazné analgetické a antipyretické vlastnosti [4; 9]. Tato léčivá látka patří k nejefektivnějším inhibitorům cyklooxygenázy, jelikož její účinnosti lze dosáhnout již při plazmové koncentraci  $1,6 \mu\text{mol l}^{-1}$ . Působí na obě izofomy tohoto enzymu. Enzym cyklooxygenáza zprostředkuje produkci prostaglandinů a tromboxanu A<sub>2</sub>. Inhibice tohoto enzymu pozastavuje konverzi arachidonové kyseliny na prostaglandiny, které jsou považovány za mediátory zánětlivého procesu. Částečně se u lidí podílí na blokování agregace destiček, poněvadž snižuje i produkci tromboxanu A<sub>2</sub> [7; 8; 10].

Ačkoliv diclofenac oplývá řadou pozitiv, zmíněný mechanismus působení může být také zodpovědný za neblahé vedlejší účinky. Jelikož NSAID inhibují enzym cyklooxygenázu, který má ochranný vliv na buňky žaludeční mukózy, vedlejšími účinky bývá nejčastěji podráždění žaludku a tvorba vředů. Může se však objevit i krvácení v gastrointestinálním traktu či jiné následky zahrnující problémy s játry, ledvinami či kardiovaskulární soustavou. Uvedené závažnější komplikace se spíše vyskytují při chronickém užívání [5; 7; 8].

Po perorálním podání se diclofenac kompletně absorbuje v gastrointestinálním traktu. Při metabolickém zpracování dochází u lidí zejména k jeho hydroxylaci. Převažujícím metabolitem u člověka je 4-hydroxy derivát [5; 7; 11]. K vylučování dochází ve větším množství ledvinnými buňkami nežli hepatocyty. Malé množství diclofenacu, obvykle nižší než 1 % podané dávky, může být vyloučeno ledvinami v nezměněné podobě [11; 12].

## 2 VLIV DICLOFENACU NA VODNÍ PROSTŘEDÍ

### 2.1 Znečištění odpadních vod

Za odpadní lze považovat vodu vyznačující se zhoršenou kvalitou zejména působením lidské činnosti. Jejím důsledkem se řada rozpuštěných a nerozpuštěných látek ve vodě může zvýšit nad hygienicky přijatelnou mez. Mezi běžně se vyskytující dobře rozpustné sloučeniny patří dusičnany, většina chloridů a síranů s výjimkou síranu barnatého. Dobře rozpustné jsou i fosforečnany alkalických kovů. Toto tvrzení však neplatí o vápníku, hořčíku a těžkých kovech, které tvoří nerozpustné fosforečnany [13; 14].

Mezi látky vyskytující se v odpadních vodách patří i těžce odbouratelné tzv. perzistentní organické látky. Vyznačují se vysokou odolností vůči fyzikálně-chemickým i biologickým rozkladným procesům. Navíc svými toxickými účinky ohrožují živé organizmy. Do této skupiny látek je řazen i diclofenac. Toxická látka je považována za škodlivou do té doby, pokud nedojde k jejímu zředění pod přijatelnou hodnotu nebo pokud se fyzikálními či metabolickými procesy nezmění na netoxickou [13].

V současnosti je snaha o čištění odpadní vody, co nejblíže k místu vzniku, částečně z hlediska ekonomického, ale zejména z ekologického hlediska. Koncept decentralizovaného čištění představuje individuální nakládání s odpadními vodami pomocí domovních čistíren odpadních vod (DČOV). Zjednodušuje se tak recyklace, přičemž dochází k snížení znečištění vypouštěného do prostředí. Pro zvýšení výsledného čistícího účinku DČOV a jakosti vody se používá terciárního čištění řídicího se dle ČSN EN 12566-7. Jedná se o dočištění vod s cílem snížit obsah dusíku, fosforu a nerozpuštěných látek. Terciárního dočištění lze použít i pro odstranění konkrétního znečištění, jako například znečištění diclofenacem [15; 16].

Dočištění je potřebné v případě, že klasické dvoustupňové uspořádání nestačí k dosažení požadované čistoty vody. Vyčištěné odpadní vody z decentralizovaných staveb lze navíc použít k závlaze. Předností této závlahy je zvýšená hnojivová hodnota [15].

### 2.2 Výskyt diclofenacu a jeho produktů v povrchových vodách

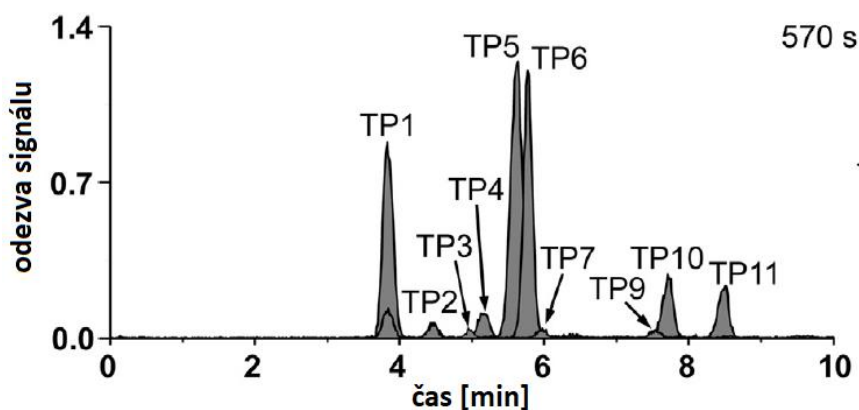
Diclofenac představuje antropogenní polutant. Za hlavní zdroj znečištění vod lze pokládat farmaceutický průmysl. I když jsou farmaceutické léky převážně vyráběny se snahou pomáhat živým organizmům, mnohé z těchto látek přecházejí do vody, kde vykazují právě opačný účinek. Jednou z farmakologicky aktivních sloučenin je i diclofenac [17; 18].



Množství spotřebovaného diclofenacu se v evropských krajinách pohybuje mezi 449 až 2613  $\mu\text{g}/\text{člověka}/\text{den}$ . Konzumace v České Republice odpovídá 1075  $\mu\text{g}/\text{člověka}/\text{den}$  dle údajů z roku 2012. Exkrece v evropských státech dosahuje hodnoty 2-23, přičemž průměrná hodnota se pohybuje kolem 9,5  $\mu\text{g}/\text{člověka}/\text{den}$ . Spotřeba medikamentů, včetně diclofenacu, se neustále zvyšuje. Po požití lidmi, případně zvířaty ve veterinární péči, se diclofenac a jeho metabolické produkty dostávají do čistíren odpadních vod [16].

Schopnost odstranění diclofenacu se mezi jednotlivými čistírnami odpadních vod značně liší. Kompletního odstranění tohoto léčiva z odpadní vody však konvenčními způsoby nebývá docíleno. Běžně je odbouráno 30–70 % diclofenacu, zbytek putuje do povrchových vod. Současné výzkumy povrchových vod dokládají častý výskyt diclofenacu v přírodním vodním prostředí. V povrchových vodách byl diclofenac detekován v koncentracích řádově 0,1-1  $\mu\text{g l}^{-1}$ , zatímco v odpadních vodách dosahovaly koncentrace až  $\text{mg l}^{-1}$ . V některých evropských zemích byl jeho výskyt nalezen dokonce i v pitných vodách [17; 19].

Koncentrace zmiňovaného léčiva se snižuje přírodními procesy, jako biodegradace a fototransformace. Adsorpce diclofenacu na sediment je zanedbatelná. Experimenty poukázaly i na neefektivní eliminaci diclofenacu skrze chemickou degradaci, např. hydrolyzu. Odstraňování diclofenacu mikroorganismy je rovněž minimální. Po vystavení slunečnímu světlu však dochází k rapidní degradaci. V studii provedené Roscher et al. byl vodní roztok diclofenacu o koncentraci  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  ozařován světlem v oblasti 200-500 nm. Již po 3 minutách nebylo možné diclofenac detekovat. V laboratorních podmínkách však bylo detekovaných několik produktů fotolýzy (viz obr. 2). Probíhala zejména jeho dechlorace a oxidace. Nejreaktivnější detekované transformační produkty byly elektrofilní chinony a chinoniminy. Předpokládá se, že uvedené látky mohou reagovat s endogenními nukleofily, jako proteiny, nebo dokonce DNA [18; 20].



Obr. 2: Transformační produkty diclofenacu detekované HPLC po 570 sek působení UV záření [18]

Testy fytoxicity na zelených řasách potvrdily, že směs fototransformačních produktů vykazuje několikanásobně vyšší toxicitu než samotný diclofenac. Zatím se neobjasnilo, zda za zvýšenou toxicitou stojí pouze jeden produkt nebo jejich kombinace. Je však evidentní, že UV ozáření nevede k mineralizaci na neškodné látky, ale k formování bioaktivních produktů podobných diclofenacu [18; 21; 22].

Problémem při sledování výskytu a toxicity jednotlivých produktů diclofenacu je nedostupnost standardů a jejich nízké koncentrace ve vodním prostředí. Další starosti ohledně výskytu diclofenacu ve vodním prostředí dělají jeho možné interakce s dalšími látkami. Díky přítomnosti reaktivních skupin je schopen reagovat s anorganickými kontaminanty, organickými kontaminanty, a dokonce s jeho vlastními metabolity, což může vést ke vzniku dalších kontaminantů [17].

V roce 2013 byl podle dokumentu COM/2011/876 diclofenac zařazen mezi sledované látky v evropských vodách s cílem získat monitorovací údaje. Získané údaje by měly být následně využity pro stanovení přiměřených opatření eliminujících rizika, které představuje uvedená látka. Maximální průměrná roční koncentrace diclofenacu by dle standardů environmentální kvality měla dosahovat  $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$  v přírodních sladkých vodách a  $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$  v mořských vodách. Zatím však neexistuje striktní legislativa ohledně produkce a spotřeby diclofenacu pro regulaci jeho přítomnosti v životním prostředí [16; 23].

### 2. 2. 1 Vliv na živé organizmy

Nejznámějším případem toxického vlivu diclofenacu na živé organizmy je bezpochyby zapříčinění výrazného úbytku populace supů. Toto léčivo veterináři běžně podávali dobytku, který se posléze stal potravou pro supy. V organismu supů však diclofenac způsobil renální selhání s následnou smrtí [24].

Postupně se však potvrzuje i jeho toxicita vůči vodním živočichům. I když je diclofenac v povrchových vodách detekován v nízkých koncentracích  $\text{ng}$  až  $\mu\text{g l}^{-1}$ , z dostupných dat již při těchto hodnotách může působit toxicky. Akutní toxicita je méně pravděpodobná, avšak prodloužená expozice nízkým koncentracím může vést k chronickým toxikologickým efektům [17].

Delší vystavení diclofenacu o koncentraci  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  vede k snížení celkového zdraví pstruhů duhových navozující zejména poškození ledvin, jater a žeber. Obdobné následky byly pozorovány u pstruha obecného při koncentracích  $50 \mu\text{g l}^{-1}$ . U některých druhů ryb dochází

působením diclofenacu k opoždění líhnutí jiker. Tkáň slávek jedlých podléhala poškození již při koncentracích  $0,25 \mu\text{g l}^{-1}$  [25; 26; 27].

Cleuvers odhalil škodlivost diclofenacu i pro vodní živočichy, jako jsou řasy nebo dafnie. Poukázal na to, že v nízkých koncentracích lze jeho akutní vliv zanedbat, avšak ve směsi různých farmaceutik může i v těchto nízkých koncentracích vykazovat zvýšenou toxicitu. Pro lepší zhodnocení reálného vlivu diclofenacu a jeho produktů na životní prostředí jsou však potřebné ještě další studie [28].

### 3 MOŽNOSTI ELEKTROCHEMICKÉ OXIDACE

Oxidací nazýváme děj, při kterém látka odevzdává jeden, případně víc elektronů. Za redukci se pak považuje děj opačný, spojený s příjmem elektronu. Oxidace či redukce může nastat v důsledku elektrodové reakce. Jedná se o proces, při kterém dochází k interakci elektroaktivních částic, tzv. depolarizátorů s nabitou elektrodou. Konkrétně v případě anodické oxidace se jedná o přenos elektronů z látky na elektrodu. Schematicky je oxidace látky A vyjádřena rovnicí (1):



Následující kapitoly jsou věnovány různým pokročilým způsobům, kterými lze elektrochemicky oxidovat rezistentní organické látky. Pozornost je podrobněji zaměřena na jednu z neefektivnějších metod elektrochemické oxidace ve vztahu k degradaci diclofenacu. Navíc je v závěru pojednáno o zhodnocení efektivity elektrochemických procesů [14; 29].

#### 3.1 Elektrochemické pokročilé oxidační procesy

Pokročilé oxidační procesy (AOP) představují populární metody pro úpravu odpadních vod obsahujících nízké koncentrace rezistentních organických sloučenin. Jako důsledek odolnosti vůči biodegradaci je diclofenac jednou z nejčastěji detekovaných znečišťujících látek. Ve vodách dosahuje jeho koncentrace až  $4,4 \mu\text{g l}^{-1}$ . Cílem čištění odpadních vod je úplná oxidace organických polutantů na  $\text{CO}_2$  nebo jejich konverze na biologicky odbouratelné sloučeniny [30; 31].

Právě proto bývají AOP preferovanou součástí terciárních čistících procesů. Principem oxidačního procesu je atak polutantu vysoce reaktivním oxidujícím činidlem, což vede k jeho destrukci. Oxidačním agens může být kyslík, chlór, peroxid vodíku a podobně. Hydroxylový radikál ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) je však v porovnání s těmito oxidanty značně silnější a efektivnější v odstranění rezistentních polutantů. Jedná se o druhý nejsilnější oxidant po fluoru, s vysokým redukčním potenciálem  $E^0 (\text{OH}^{\bullet}/\text{H}_2\text{O}) = 2,80 \text{ V vs. SHE}$ . Je schopen neselektivně reagovat s většinou organických nečistot, až do jejich úplné mineralizace [30; 32].

Tradiční pokročilé oxidační procesy produkují  $\text{OH}^{\bullet}$  aktivací  $\text{H}_2\text{O}_2$  pomocí Fentonovy reakce, UV světla či ozonu. I když mají potenciál v čištění odpadních vod, představují ekonomickou zátěž a určité riziko. Navíc efektivita využití produkovaných  $\text{OH}^{\bullet}$  radikálů ve vodách nemusí být dostatečná. Relativně nové elektrochemické AOP (EAOP) však představují několik výhod [33].

Čistící proces zahrnuje generování oxidačního činidla elektrochemickou cestou *in situ*, což umožňuje zvýšení efektivity čistícího procesu. Jedná se o děj probíhající na anodě, který využívá hydroxylového radikálu jako oxidantu. Tento radikál vzniká elektrolýzou vody při přecházejícím proudu. Případně může docházet k degradaci kontaminantů přímou oxidací na elektrodě. Pro elektrochemický proces je potřeba pouze elektrické energie, čímž zaniká potřeba přidávání dalších chemikálií [34; 35].

Vzhledem k faktu, že jako reagenční činidlo je využíván pouze elektron, dají se EAOP považovat za environmentálně kompatibilní a nepředstavují zátěž pro životní prostředí. Stejně jako v případě AOP není produkován odpad, jelikož nejde o separační metodu a polutant je destruován. Neselektivní charakter oxidace rovněž nabízí možnost kompletní eliminace širokého spektra polutantů. EAOP lze účinně aplikovat pro vody s chemickou spotřebou kyslíku (CHSK) v rozmezí 0,1 až 100 g l<sup>-1</sup>, což poukazuje na všestrannost těchto metod. Degradaci lze docílit i při běžných teplotách a tlacích, takže se považují za bezpečné metody [36; 37; 38].

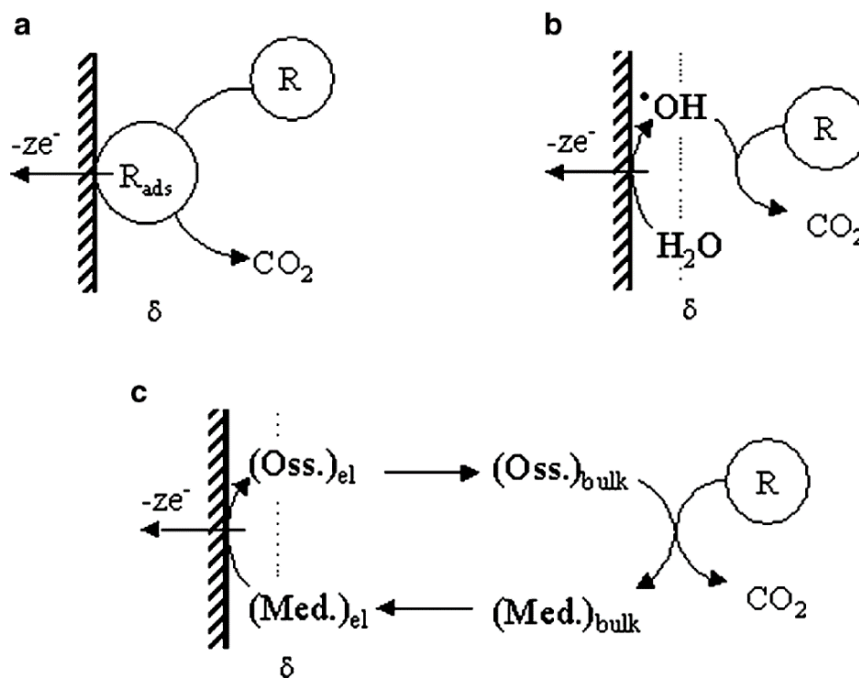
Jedná se o rychlý proces s relativně minimálními požadavky na instalační prostor, vybavení a manipulaci. Nabízí se i možnost automatizace či kombinace EAOP s jinými běžnými metody pro čištění odpadních vod. Takto lze někdy dosáhnout optimálního ekonomického řešení, jelikož jednou z nevýhod EAOP jsou relativně vysoké náklady, zejména v důsledku potřebného dodávání elektrické energie. Za optimalizovaných operačních podmínek však mohou představovat i levnější alternativu v porovnání s tradičními AOP. Závažnější nevýhodou oxidačních procesů je možnost tvorby nežádoucích, případně i toxických vedlejších produktů. Z důvodu omezených praktických zkušeností je potřeba zvážit konkrétní podmínky degradačního procesu s ohledem na povahu polutantů a jejich koncentrace [33; 37; 38].

### 3. 1. 1 Proces elektrochemické oxidace

Mezi EAOP schopné odstraňovat rezistentní organické léčiva v odpadních vodách lze zařadit anodickou oxidaci (AO), elektro-Fentonovu reakci, fotoelektro-Fentonovu reakci nebo sonoelektrolýzu. Za nejpobulárnější elektrochemickou techniku čištění odpadních vod se považuje anodická oxidace, nazývaná i elektrochemická oxidace [36; 37].

Elektrooxidace sloučenin probíhá různými mechanismy, které ovlivňuje jednak zvolený elektrodový materiál, ale i experimentální podmínky a složení elektrolytu. K oxidaci polutantů v elektrochemické cele může docházet jak přímým elektronovým přenosem, tak i

nepřímou oxidaci s reaktivními formami kyslíku, produkovanými při rozkladu vody na anodě. Do nepřímých procesů lze zařadit i ty, které probíhají v celém objemu roztoku. V tomto případě dochází k ataku organických látek například aktivním chlórem, ozonem, peroxidem vodíku či peroxodisíranem. Přehledné grafické shrnutí uvedených procesů poskytuje obr. 3 [34; 37; 39].



Obr. 3: Schematické znázornění elektrochemického procesu organických reaktantů (R) a) přímou oxidací b) nepřímou oxidací hydroxylovými radikály c) nepřímou oxidací anorganickým mediátorem [39]

V přímé elektrolýze jsou organické reaktanty (R) oxidované po adsorpci na anodový povrch bez účasti jakýchkoliv jiných substancí vyjma elektronu viz rovnice (2):



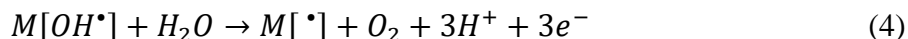
Přímou elektrooxidaci lze teoreticky dosáhnout při použití potenciálů nižších než potenciál pro tvorbu  $O_2$ . Hlavním problémem za těchto podmínek je však snížená katalytická aktivita elektrody. Příčina spočívá v adsorpci některých vedlejších produktů z přímé anodické oxidace, což se často nazývá jako otrava elektrody. Rychlost reakce je většinou nízká a dekontaminace vody nedostatečná, takže se tato procedura v praxi nepoužívá pro čištění odpadních vod [39; 40].

Při nepřímé oxidaci organické polutanty nemění elektrony přímo s anodovým povrchem, ale prostřednictvím elektroaktivního činidla, které je generováno na povrchu elektrody. Slouží jako mediátor v přenosu elektronů z anody na organickou látku, proto se nepřímá oxidace často nazývá i mediátorová. Preferováno je využití silných oxidantů tak, aby

měla reakce ireverzibilní charakter. Z tohoto důvodu se v nepřímé oxidaci převážně uplatňují hydroxylové radikály generované oxidací vody na anodovém povrchu dle rovnice (3):



Nezbytnou, avšak nežádoucí reakcí je tvorba  $O_2$  způsobená oxidací vody viz reakce (4):

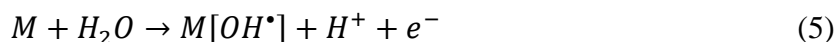


Uvedená postranní reakce je v kompetici s reakcí organických látek s elektrogenerovaným hydroxylovým radikálem. Aktivita  $OH^\bullet$  radikálů je silně propojená s jejich interakcí s povrchem elektrody (M). Všeobecně čím slabší interakce s elektrodou, tím nižší je tendence ke vzniku kyslíku, a současně je tím vyšší chemická oxidace organického substrátu. Na základě toho lze určit oxidační schopnost různých elektrodových materiálů, což shrnuje tabulka 1 [39].

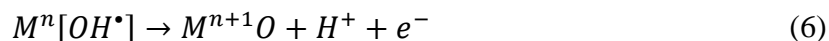
Tab. 1: Oxidační síla anodových materiálů v kyselém prostředí

Anoda	Oxidační potenciál (V)	Přepětí pro tvorbu $O_2$ (V)	Adsorpce hydroxylového radikálu	Oxidační schopnost anody
RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	1,4-1,7	0,18	↑	↓
IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5-1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7-1,9	0,3		
Ti/PbO <sub>2</sub>	1,8-2,0	0,5		
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,9-2,2	0,7		
p-Si/BDD	2,2-2,6	1,3		

Povaha elektrodového materiálu ovlivňuje selektivitu a efektivitu elektrochemické oxidace organické sloučeniny. Pro zjednodušení se anodové materiály dělí do dvou tříd, na tzv. aktivní a pasivní. Společným krokem je však u obou oxidace vody za vzniku adsorbovaného  $OH^\bullet$ , což uvádí následující reakce (5):



Interakce  $OH^\bullet$  radikálů s aktivní anodou je natolik silná, že může dojít k přeměně radikálů na tzv. chemicky sorbovaný „aktivní kyslík“ neboli superoxid MO viz rovnice (6).



Oxidační stavy elektrodových materiálů aktivních elektrod se cyklicky mění. Tento proces probíhá v případě, že elektrodový materiál může dosahovat vyšších oxidačních stavů u potenciálů vyšších než standardní potenciál pro formování  $O_2$ . Jedná se tím pádem o hodnotu potenciálu nad 1,23 V vs. SHE [33; 37; 39].

Tvorba OH• na aktivních elektrodách je nízká. Oxidace substrátů se primárně děje skrz přenos kyslíku, přičemž se obnovuje původní oxidační stav elektrodového materiálu, jak ukazuje reakce (7):

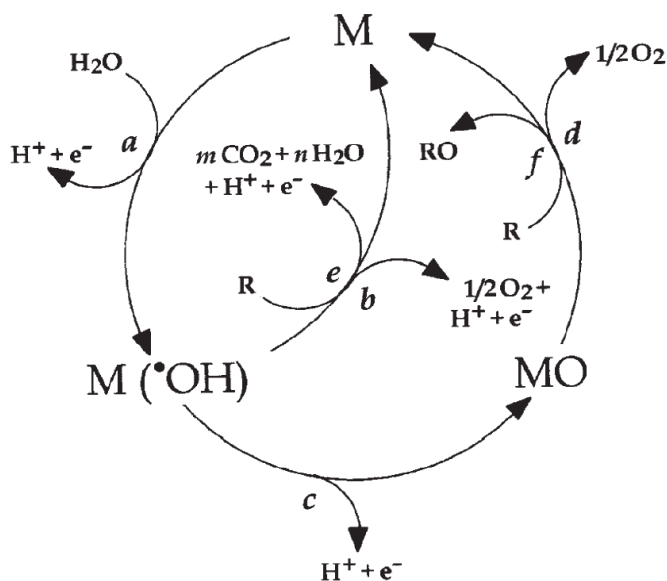


Vzhledem k relativně dlouhé době existence atomu kyslíku, způsobené adsorpcí atomu na povrchu aktivních elektrod, je umožněno párování atomů O na O<sub>2</sub> viz reakce (8).



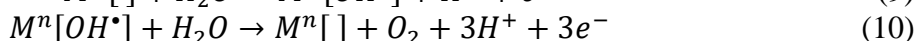
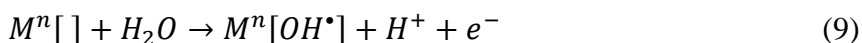
Proto u aktivních elektrod dochází ke vzniku kyslíku již při nižších potenciálech (~1,5 V vs. SHE). Oxidace substrátu je většinou pouze částečná a selektivnější než v případě pasivních elektrod. Jedná se o elektrodové materiály jako uhlík, grafit, Pt, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> [33; 40].

U pasivních elektrod je oxidace organických sloučenin zprostředkována fyzikálně sorbovanými OH• a může dojít až ke kompletní neselektivní oxidaci reaktantů na CO<sub>2</sub>. Přehledné znázornění procesů na aktivních a pasivních elektrodách shrnuje obr. 4.



Obr. 4: Schematické znázornění elektrochemické oxidace organických sloučenin (R) na pasivních anodách (reakce a, b, e) a na aktivních anodách (reakce a, c, d, f) [34]

V případě pasivních elektrod existují slabé vazby mezi OH• a elektrodovým povrchem, což umožňuje oxidaci substrátu nejen na elektrodě, ale i v její blízkosti. Nenastává adsorpce reaktantů. Elektroda slouží v podstatě jako inertní materiál pro přenos elektronů a její atomy nemění oxidační stav v průběhu elektrochemických reakcí viz rovnice (9). Rovněž však soupeří s nechtěnými vedlejšími reakcemi vedoucími ke vzniku O<sub>2</sub> viz rovnice (10) [33; 34].





Vysoká produkce  $\text{OH}^\bullet$  na pasivních elektrodách umožňuje účinnou oxidaci sloučenin, proto se považují za ideální k čištění odpadních vod. Materiálem pasivních anod je nejčastěji antimonem dopovaný  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  či BDD. Navzdory výrazné schopnosti dopované  $\text{SnO}_2$  elektrody degradovat organické polutanty, nenašla praktické uplatnění, zejména z důvodu krátké životnosti. Dokonce i aplikace  $\text{PbO}_2$  anod pro čisticí procesy je omezené, jelikož může docházet k uvolňování toxických iontů olova do vody. Naproti tomu se borem dopované diamantové elektrody (BDDE) vyznačují vysokou stabilitou a proudovou efektivitou při různých elektrochemických procesech, ačkoliv možnosti jejich vylepšování a snižování ceny jsou stále aktuální [39].

### 3. 1. 2 Oxidace diclofenacu na borem dopované diamantové elektrodě

Několik autorů publikovalo slabou mineralizaci roztoků diclofenacu při degradaci sonolýzou, ozonizací či fotokatalýzou s  $\text{TiO}_2$ . Úplné dekontaminace roztoku diclofenacu se podařilo dosáhnout s použitím solární foto-Fentonovy reakce, i když v daném případě docházelo k poklesu pH z 6,5 na 3,5, což vedlo k precipitaci diclofenacu. Muselo tak dojít k rozpuštění precipitátu a opětovnému zahájení degradačního procesu. Jelikož je diclofenac obávaným polutantem, hledání nových metod za účelem efektivního odstranění tohoto léčiva představuje stále aktuální otázku [30].

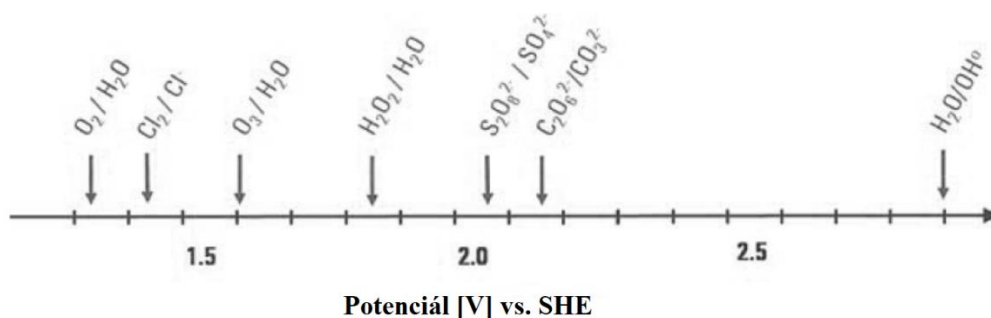
Jak již bylo zmíněno v předešlé kapitole, za jednu z nejslibnějších elektrod pro mineralizaci aromatických polutantů elektrochemickými AOP lze považovat BDDE. Má podobu tenkého borem dopovaného diamantového filmu vloženého na Si, Ti nebo Nb. Vyznačuje se extrémní mechanickou i chemickou stabilitou. Uvádí se životnost až 850 h při  $100\ 000\ \text{A m}^{-2}$  v 0,5M roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Použití elektrod z nestabilních materiálů podléhajících korozi vede k nechtěnému dlouhodobému znečišťování vod a výdajům spojených s jejich častým nahrazováním. BDDE však vykazuje pozoruhodnou odolnost vůči korozi i při silně kyselém pH. Navíc díky  $\text{sp}^3$  charakteru uhlíkových atomů je tato elektroda značně rezistentní vůči adsorpci polárních látek na jejím povrchu. K další výhodě BDDE patří široké potenciálové okno dosahující hodnot až 3,5 V [31; 39; 41].

Nejdůležitější technologickou vlastností je však nesporně generování velkého množství reaktivního hydroxylového radikálu, což je vyvolané vysokým přepětím pro tvorbu kyslíku. V případě BDDE je interakce mezi povrchem anody a  $\text{OH}^\bullet$  natolik slabá, že lze hydroxylové radikály považovat za kvazi-volné. Jelikož materiál BDDE prakticky nereaguje s  $\text{OH}^\bullet$ , ve vodných roztocích dochází pouze k oxidaci kontaminantů nebo k formaci kyslíku.

Nabízí se tak možnost efektivnější mineralizace organických sloučenin v porovnání s tradičními anodovými materiály, jako například Pt, uhlík, IrO<sub>2</sub> a PbO<sub>2</sub> [30; 33; 42].

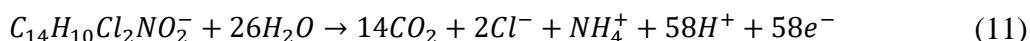
Za hlavní důvod je považována skutečnost, že k reakci nedochází pouze na anodovém povrchu, ale i v objemu kapaliny obklopující elektrodu. V podstatě jediným rychlost limitujícím faktorem degradace organických nečistot v koncentrovaných roztocích je vliv difuze [35].

Sloučeniny lze oxidovat nejen hydroxylovými radikály, ale i oxidací zprostředkovanou jinými oxidanty, tvořícími se ze solí přítomných v odpadních vodách, například chlornany, peroxodisírany, případně dalšími agens uvedenými na obr. 5. Směs generovaných oxidantů v objemu roztoku je mnohem účinnější nežli samostatné použití chlóru či ozonu [39].



Obr. 5: Přehled generovaných oxidantů v závislosti od použitého potenciálu [39]

Za oxidaci diclofenacu je pravděpodobně zodpovědný zejména hydroxylový radikál vznikající jedoelektronovou oxidací molekuly vody. Na oxidačním procesu se však mohou podílet i jiné reaktivní oxidanty jako O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a O<sub>2</sub><sup>•</sup>. Počet elektronů spotřebovaných pro úplnou mineralizaci diclofenacu byl stanoven na 58 za předpokladu, že dochází k rozkladu na CO<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup> a NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, což shrnuje následující reakce (11):

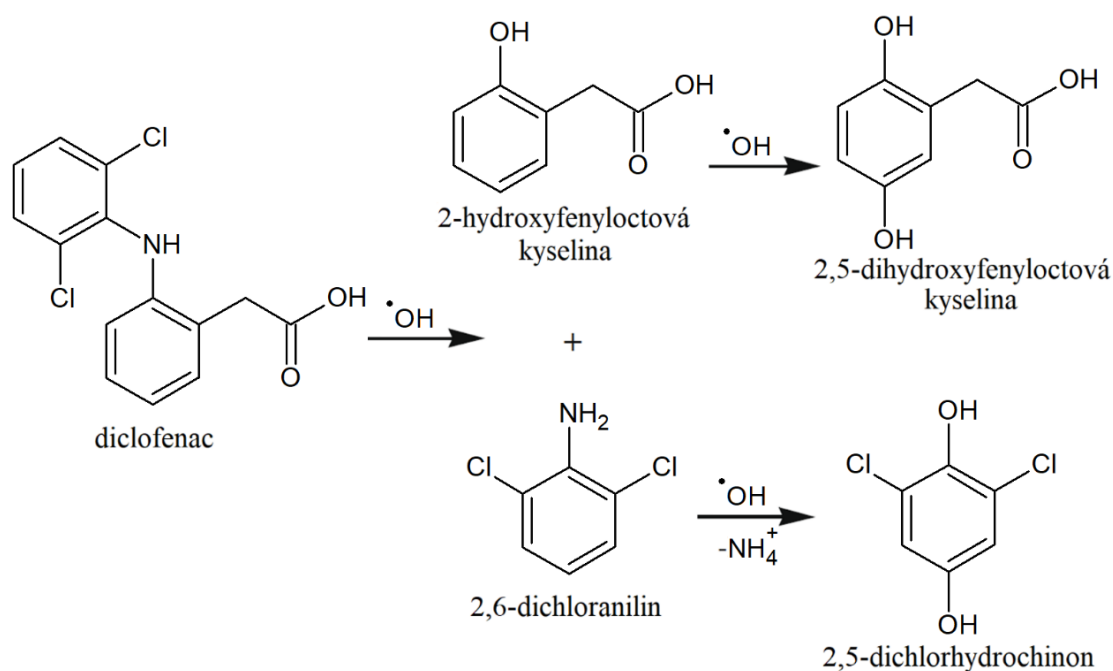


Degradační mechanismus však závisí od aplikovaného potenciálu. Při anodickém potenciálu nižším než 1,2 V byla zaznamenána minimální degradace diclofenacu. Z této skutečnosti vyplývá, že přímá oxidace diclofenacu je téměř zanedbatelná. Odůvodnit to lze tím, že elektrolýza vody při tak nízkém potenciálu neprobíhá a nevznikají dostatečně reaktivní oxidanty. Zvýšením potenciálu lze docílit rychlejší odbourávání diclofenacu [30; 42].

Na rychlost degradace má však největší vliv aplikovaný proud. Množství generovaných reaktivních oxidantů a povaha oxidačních produktů může být kontrolována proudovou hustotou. Při vyšší proudové hustotě a nižší koncentraci diclofenacu je většina léčiva mineralizována na CO<sub>2</sub> [35; 42]. Ovšem efektivita elektrochemického procesu se zvyšuje s rostoucí koncentrací léčiva a snížením proudové hustoty, protože je upřednostněna

oxidace polutantu  $\text{OH}^\bullet$  radikály před vedlejší reakci. Při vyšší proudové hustotě se zvyšuje tvorba  $\text{OH}^\bullet$ , což podporuje proces anodické oxidace. Avšak v přítomnosti chloridových iontů mohou být přednostně produkovány reaktivní formy chlóru, např. rozpuštěný  $\text{Cl}_2$  nebo sloučeniny chlóru s kyslíkem, jako  $\text{HClO}$  a  $\text{ClO}^-$  ionty, což vede ke zpomalení degradace diclofenacu [33; 42].

V neutrálním prostředí v přítomnosti síranů se diclofenac již povedlo účinně odbourat. Zahájení degradace  $\text{OH}^\bullet$  radikály pravděpodobně spočívá v rozštěpení vazby mezi uhlíkem a dusíkem za vzniku 2-hydroxyfenyloctové kyseliny a 2,6-dichloranilinu. Posléze se tvoří 2,5-dihydroxyfenyloctová kyselina a 2,6-dichlorhydrochinon. Uvedený reakční mechanismus znázorňuje obr. 6. Postupně jsou vznikající aromatické meziproducty přeměněny na krátké karboxylové kyseliny, jako jantarová, malonová, šťavelová apod. V ideálním případě by měl být diclofenac kompletně mineralizován až na  $\text{CO}_2$ . Mineralizace je doprovázená ztrátou atomů dusíku ve formě anorganických iontů  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$  a chlóru ve formě  $\text{Cl}^-$  [30; 42].



Obr. 6: Návrh reakčního mechanismu pro počáteční degradaci diclofenacu AO v neutrálním prostředí [30]

Při laboratorních pokusech se často sleduje pouze degradace původní sloučeniny. Ovšem když dochází k oxidaci léčiv, vytváří se množství transformačních produktů. Odstranění těchto produktů z roztoků může trvat i několiknásobně déle. Navíc oxidační produkty mohou mít ještě větší toxicitu nežli samotné rezistentní sloučeniny, tudíž monitorování degradace pouhé sloučeniny mnohdy není dostatečně efektivní [35; 42].

### 3. 1. 3 Zhodnocení efektivity elektrochemických procesů

Jelikož se při elektrochemickém procesu spotřebovává zejména elektrická energie, je potřebné určit její specifickou spotřebu pro čištění dané odpadní vody. Hodnotu specifické spotřeby energie lze odhadnout použitím vztahu (12):

$$E_{sp} = \frac{4FU_c}{3600EOI} \quad (12)$$

$E_{sp}$  představuje specifickou spotřebu energie (kWh/kmol CHSK),  $F$  je Faradayova konstanta ( $96\,487\text{ C mol}^{-1}$ ),  $U_c$  značí celkový potenciál článku (V) a  $EOI$  elektrochemický oxidační index představuje střední proudovou efektivitu pro oxidaci organické látky. Celkový potenciál článku závisí na proudové hustotě  $i$  ( $\text{A m}^{-2}$ ), což uvádí vztah (13), přičemž  $U_0$  je specifická konstanta konkrétní látky,  $\rho$  odpor elektrolytu ( $\Omega\text{ m}$ ) a  $d$  vzdálenost mezi elektrodami (m).

$$U_c = U_0 + \rho di \quad (13)$$

Z uvedených vztahů vyplývá, že specifická spotřeba energie se snižuje s rostoucí střední proudovou efektivitou  $EOI$ , přičemž maximální hodnota se rovná 1. Vzorec pro výpočet  $EOI$  uvádí rovnice (14).

$$EOI = \frac{\int_0^\tau ICE dt}{\tau} \quad (14)$$

K zhodnocení vývoje a efektivity elektrochemického čištění vod lze použít vztah pro okamžitou proudovou efektivitu elektrooxidace  $ICE$  s použitím údajů získaných z měření CHSK viz rovnice (15):

$$ICE = \frac{F V (CHSK_t - CHSK_{t+\Delta t})}{8 I \Delta t} \quad (15)$$

CHSK v čase  $t$  a  $t+\Delta t$  (s) se udává v gramech  $\text{O}_2\text{ dm}^{-3}$ , objem je uveden v  $\text{dm}^3$ .  $I$  představuje proud v A. Při uvedeném způsobu měření je CHSK elektrolytu měřená v pravidelných intervalech  $\Delta t$  během konstantního proudu. Jedná se o tzv. galvanostatickou elektrolýzu [39]. Okamžitou proudovou efektivitu lze definovat i poměrem mezi proudem efektivně využitým pro elektrooxidaci organické látky  $I_{ef}$  v daném čase  $t$  vůči celkovému aplikovanému proudu  $I_{ap}$ , jak uvádí vztah (16) [43; 44].

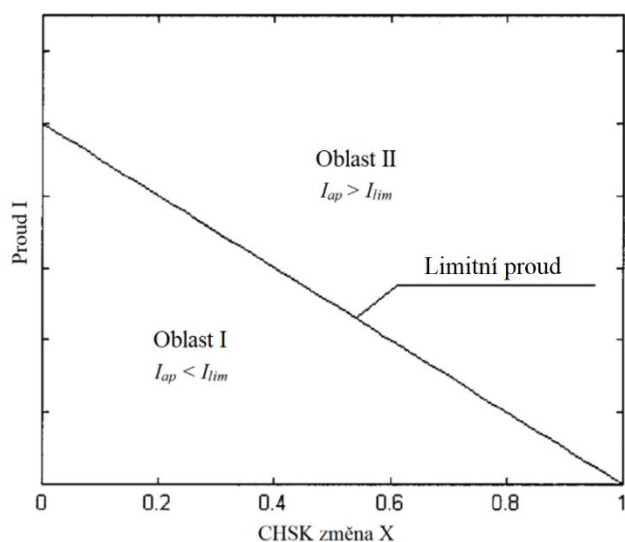
$$ICE = \frac{I_{ef}}{I_{ap}} \quad (16)$$

V přítomnosti vysoké koncentrace organické látky lze dosáhnout vysokých hodnot  $ICE$ . Vysoké hodnoty rovněž značí elektrooxidaci látky a omezení vedlejších reakcí vedoucích k tvorbě  $\text{O}_2$ . Při nízké koncentraci organické látky, i navzdory dostatečné anodové aktivitě,

může být hodnota  $ICE$  nízká, z důvodu omezené rychlosti přenosu hmoty. Pro zhodnocení anodové aktivity v daném systému je proto vhodná normalizace proudové efektivity s ohledem na omezenou rychlost přenosu hmoty. Normalizovanou proudovou efektivitu elektrody vůči elektrooxidaci organické látky lze definovat jako schopnost anody zaměřit se na elektrooxidaci dané látky a potlačit vedlejší reakce vedoucí ke vzniku kyslíku. Jedná se o velice užitečný parametr nejen proto, že bere v potaz omezenou rychlost přenosu hmoty k anodě, ale navíc umožňuje porovnání výsledků v různých laboratořích za rozdílných hydrodynamických podmínek. Pro kvantifikaci elektrochemické aktivity dané anody vůči mineralizaci organických látek lze definovat normalizovanou proudovou efektivitu  $\Phi$  jako poměr mezi okamžitou proudovou efektivitou dané elektrody  $ICE$  a okamžitou proudovou efektivitou ideální elektrody  $ICE_i$  viz rovnice (17).

$$\Phi = \frac{ICE}{ICE_i} \quad (17)$$

Pro mineralizaci organických látek lze za ideální považovat takovou anodu, která umožňuje docílení rychlé oxidace látek a jejich kompletní mineralizace až na  $CO_2$ . Při použití ideální anody lze vedlejší reakce silně potlačit aplikováním vhodné proudové hustoty či anodického potenciálu. V závislosti na zvoleném proudu rozeznáváme dva druhy oblastí, což znázorňuje obr. 7.



Obr. 7: Pracovní oblasti dle zvoleného proudu [43]

První oblast je ta, kde aplikovaný proud dosahuje hodnoty nižší nebo rovné limitnímu proudu ( $I_{ap} \leq I_{lim}$ ). Při těchto podmínkách neprobíhají vedlejší reakce vedoucí ke vzniku kyslíku, proud je použit pouze k mineralizaci organických látek. V případě ideální elektrody je proudová efektivita  $ICE_i$  rovná 1. V druhé oblasti je použitý proud vyšší než limitní ( $I_{ap} > I_{lim}$ ).

Část aplikovaného proudu se v tomto případě spotřebuje k oxidaci organických látek a část k tvorbě O<sub>2</sub>.  $ICE_i$  je menší než 1.

Hodnota limitního proudu  $I_{lim}$  při elektrooxidaci látek závisí na hydrodynamických podmínkách a koncentraci organické látky  $c$  (mol m<sup>-3</sup>). Lze ji vypočítat dle vztahu (18):

$$I_{lim} = zAFk_d c \quad (18)$$

Povrch elektrody je značen  $A$  (m<sup>2</sup>),  $k_d$  je koeficient přenosu hmoty (m s<sup>-1</sup>) a  $z$  značí počet vyměněných elektronů v elektrooxidační reakci.  $I_{lim}$  a  $c$  jsou závislé na času.

Při mineralizaci předpokládáme, že organické sloučeniny mohou být kompletně oxidovány až na CO<sub>2</sub>. Vycházíme-li z daného předpokladu, lze limitní proud pro mineralizaci látky odhadnout z CHSK za použití rovnice (19), přičemž  $CHSK_0$  je počáteční hodnota CHSK v mol O<sub>2</sub> m<sup>-3</sup> a  $X$  je změna CHSK během elektrooxidačního procesu.

$$I_{lim} = 4AFk_d CHSK = 4AFk_d CHSK_0 [1 - X] \quad (19)$$

Z daného vztahu vyplývá, že limitní proud klesá lineárně se změnou CHSK.

Pokud  $I_{ap} > I_{lim}$ , tak lze normalizovanou proudovou efektivitu  $\Phi$  určit vztahem (20).

$$\Phi = \frac{I_{ap}}{4AFk_d CHSK} \cdot ICE \quad (20)$$

V opačném případě je  $\Phi$  rovná  $ICE$ , protože  $ICE_i$  dosahuje hodnoty 1 [43].

Využitím údajů o množství celkového organického uhlíku (TOC) v roztoku lze vypočítat mineralizační proudovou efektivitu  $MCE$  aplikací rovnice (21).

$$MCE = \frac{\Delta(TOC)_{exp}}{\Delta(TOC)_{teor}} \cdot 100 \quad (21)$$

Kde  $\Delta(TOC)_{teor}$  je teoreticky vypočtená hodnota za předpokladu, že procházející náboj se spotřebuje pouze k mineralizaci sledované látky a  $\Delta(TOC)_{exp}$  je skutečný experimentálně změřený údaj TOC. Vztah pro výpočet  $\Delta(TOC)_{teor}$  je uveden níže viz rovnice (22).

$$\Delta(TOC)_{teor} = \frac{I \cdot M_C \cdot n_C \cdot \tau \cdot 10^3}{z \cdot F \cdot V} \quad (22)$$

Kde  $M_C$  je atomová hmotnost uhlíku (12 g mol<sup>-1</sup>),  $n_C$  počet atomů uhlíku v molekule,  $\tau$  představuje čas mineralizace (h) a  $V$  objem (l) [45; 46].

Experimentálně lze účinnost elektrochemického odstranění sledované sloučeniny určit po jistém čase (t) prostřednictvím změny  $\Delta TOC$ , jak je patrné z rovnice (23).

$$\eta (\%) = \frac{TOC_0 - TOC_t}{TOC_0} \cdot 100 = \frac{\Delta TOC}{TOC_0} \cdot 100 \quad (23)$$

Obdobně lze procento rozkladu látky získat ze změny CHSK, koncentrace či absorbance, pokud daná látka absorbuje záření o určité vlnové délce [40].

Energickou spotřebu  $E_p$  (kWh/gTOC), nutnou k poklesu TOC v daném objemu  $V$  (l), lze vypočítat dle vztahu (24).

$$E_p = \frac{UQ}{\Delta(TOC)_{exp}V} \quad (24)$$

Kde  $Q$  (C resp. A s) označuje spotřebovaný náboj v daném čase elektrolýzy a  $U$  (V) je celkové napětí elektrochemického článku [45; 46]. Praktický náboj se vypočte z rovnice (25).

$$Q = It \quad (25)$$

Všeobecně lze energetickou spotřebu  $E_p$  (kWh/m<sup>3</sup>) na daný objem oxidací čištěné vody vypočítat dle vztahu (26), přičemž za  $U$  a  $I$  se dosadí průměrné hodnoty a za  $t$  čas elektrolýzy v hodinách [29; 40].

$$E_p = \frac{UIt}{V} \quad (26)$$

Často je cílový kontaminant ve vodách přítomen v nízkých koncentracích. V tomto případě se za vhodnější považuje vyjádření energetické efektivity elektrochemického čistícího procesu parametrem  $E_{EO}$ , určeným vztahem (27).  $E_{EO}$  představuje elektrickou energii v kWh m<sup>-3</sup> potřebnou ke snížení koncentrace kontaminantu v objemu odpadní vody  $V$  (m<sup>3</sup>) za čas  $t$  (h). V případě průtokového procesu lze objem  $V$  nahradit rychlostí průtoku vody  $q$  (m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>).  $P$  představuje příkon (kW),  $c_0$  počáteční a  $c$  konečnou koncentraci látky.

$$E_{EO} = \frac{Pt}{V \log\left(\frac{c_0}{c}\right)} \quad (27)$$

Hodnota  $E_{EO}$  závisí na efektivitě čistícího procesu a koncentraci jiných rozpuštěných látek podléhajících elektrodové reakci [44].

V současnosti dochází ke snaze o zvýšení efektivity elektrochemických procesů pro degradaci toxických organických látek. Většinou se pro elektrochemické čištění používá externí rezervoár. Za těchto podmínek hraje v efektivitě čištění významnou roli elektrodový povrch, objem reaktoru, elektrolyt i další faktory. Celkový výkon elektrochemického procesu je určen optimalizací parametrů s cílem dosažení efektivní a ekonomické mineralizace polutantů. Vzhledem k specifčnosti reaktoru, podmínek měření a složení odpadní vody je těžké obecně odhadnout operační náklady na provoz elektrochemického systému [39; 44].

## 4 DOSAVADNÍ MOŽNOSTI STANOVENÍ DICLOFENACU

### 4.1 Metody kvantitativní analýzy

Environmentální problémy spojené s přítomností stopového množství léčiv v odpadních vodách vedou k hledání analytických metod, které by umožnily jejich rutinní detekci až v  $\text{ng l}^{-1}$ . Analýza mikropolutantů představuje výzvu nejen z důvodu velmi nízkých koncentrací, ale i komplexnosti matrice a rozdílných vlastnostech analytů. Nicméně nové technologie, využívající zejména metody chromatografie a hmotnostní spektrometrie (MS), zvyšují citlivost analýz. Navzdory použití sofistikovaných a citlivých instrumentálních analýz, závisí přesnost výsledků i od precizního vzorkování, přípravy vzorků, použité analýzy a dalších faktorů [47; 48].

Jelikož koncentrace léčiv bývají extrémně nízké, je často potřebné před samotnou analýzou využít extrakci pro jejich zakoncentrování a odstranění rušivých vlivů matrice. Nejčastěji se jedná o extrakci tuhou fází (SPE). Pro farmaceutika je většinou první volbou použití sorbentu z kopolymeru divinylbenzenu a vinylpyrrolidinu pod komerčním názvem Oasis HLB. Pro extrakci NSAID se často používá i Oasis MAX, jelikož se jedná o sloučeniny s karboxylovou funkční skupinou a negativním nábojem při neutrálním pH. Konkrétně pro diclofenac lze použít jako sorbent poly(2-vinylpyridin-ethylenglykol dimethakrylát) [47; 49].

Z důvodu vysoké popularity diclofenacu ve farmaceutickém průmyslu bylo pro jeho kvantifikaci navrženo množství metod. Většina vyžaduje předúpravu vzorku, jako je extrakce nebo chemické reakce. Jedná se zejména o techniky využívající vysokoúčinnou kapalinovou chromatografii (HPLC), plynovou chromatografii (GC), kapilární zónovou elektroforézu, tenkovrstvou chromatografii a spektrofotometrické či spektrofluorimetrické metody. Byly popsány i polarografické a voltametrické metody, i když na běžných anodách probíhá elektrooxidace diclofenacu pomalu a proudová odezva není dostatečná [50; 51].

Odchytky v monitorujících technikách mohou značně ovlivnit výsledky studií ohledně hladin polutantů v životním prostředí. Dle rozhodnutí 2015/495/EU byla proto za indikativní analytickou metodu pro monitorování hladin diclofenacu v prostředí navržena SPE následovaná kapalinovou chromatografií s tandemovou hmotnostní spektrometrií s trojitým kvadrupólem. Maximální přípustná mez detekce metody byla určena na  $10 \text{ ng l}^{-1}$  [52; 53].



#### 4. 1. 1 Chromatografické metody

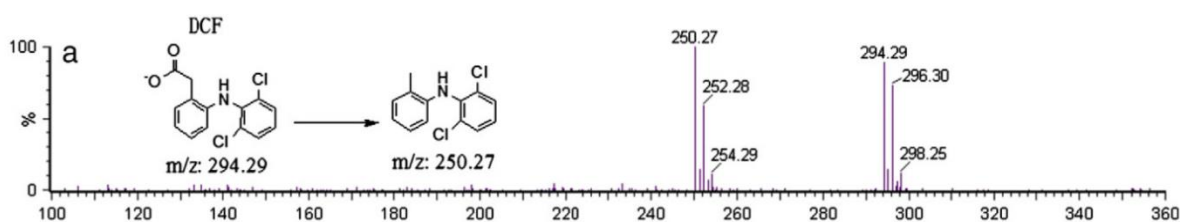
Chromatografické metody, konkrétně plynová chromatografie a kapalinová chromatografie, představují citlivé metody identifikace a kvantifikace, zejména ve spojení s hmotnostní spektrometrií. Jejich princip spočívá v separaci analytů na základě rozdílných interakcí se stacionární a mobilní fází. V důsledku těchto interakcí jsou v chromatografické koloně jednotlivé analyty zadržovány specificky dlouhou dobu [53; 54].

Metody GC jsou o něco méně atraktivní z důvodu omezení na sloučeniny dostatečně těkavé pro přímou analýzu, případně pro látky, které lze jednoduše derivatizovat bez vzniku vedlejších produktů. Před samotnou analýzou polárnějších látek je totiž nutná derivatizace pro zvýšení těkavosti, tepelní stability a citlivosti detekce. Pro tento účel se často musejí využít toxické chemikálie. Navíc se zvyšují náklady a doba analýzy se může prodloužit až o hodinu. Navzdory těmto omezením je metoda schopná měřit současně několik léčiv i z různých skupin. Je potřeba podotknout, že při aplikování některých ionizačních módů používaných v GC, jako elektronová (EI) nebo chemická ionizace (CI), lze někdy líp potlačit vliv matrice, než u ionizace elektrosprejem (ESI) používané při HPLC s hmotnostní detekcí. Proto v některých případech mohou být detekční limity u GC s hmotnostní detekcí nižší [49; 55].

V případě diclofenacu lze GC s hmotnostní detekcí využít pro jeho selektivní, rychlou a citlivou stopovou analýzu. Karboxylová skupina tohoto analytu může být derivatizována například pentafluorobenzyl bromidem, který zvyšuje nejen těkavost, ale taky umožňuje vysoko citlivou selektivní analýzu v negativním CI-MS módu. Derivatizace lze docílit i za použití diazomethanu, ale z důvodu jeho toxicity není vhodný pro rutinní analýzu vzorků vod. Úspěšně se ho podařilo nahradit trimethylsilyl-diazomethanem. Funkční skupiny obsahující aktivní proton podléhají úplné silylaci, což představuje nesmírnou výhodu při použití alkylsilylových reagensů. Z tohoto důvodu našly široké uplatnění jako derivatizační činidla NSAID. Diclofenac lze stanovit ve formě trimethylsilylových derivátů [49; 54].

Pro analýzu NSAID bývá ovšem nejčastěji používána vysokoúčinná kapalinová chromatografie zejména díky její všestrannosti, možnosti analýzy komplexních matic a stopových koncentrací. Navíc v porovnání s GC odpadá potřeba derivatizace. Environmentální vzorky se nejčastěji separují na reverzní stacionární fázi s  $C_{18}$  nebo  $C_{12}$ . Jako mobilní fáze pak slouží polární rozpouštědlo, například voda. Její polarita může být snížena organickým rozpouštědlem, jakým je methanol nebo acetonitril, pro snížení retenčního času cílového analytu [47; 54].

Po rozdělení jednotlivých komponent pomocí HPLC je nutná jejich identifikace a kvantifikace. Většinou se používá technika MS, při které se analyty odpaří, fragmentují a ionizují. Posléze přecházejí hmotnostním analyzátozem, kde jsou separovány v čase nebo prostoru s použitím rozdílných elektromagnetických polí. Následně dochází k detekci a kvantifikaci iontů. Výstup z MS detektoru je většinou ve formě hmotnostního spektra pozůstávajícího z intenzity píku iontu vůči rozdílným hodnotám  $m/z$ . V kombinaci s LC mohou být hmotnostní spektra měřeny pro jednotlivé píky z chromatografického záznamu, takže lze získat záznamy jakéhosi „hmotnostního chromatogramu“. Záznam z MS detektoru pro diclofenac je uveden na obr. 8 [47; 56].



Obr. 8: Hmotnostní spektrum diclofenacu získané použitím UPLC-MS s negativním ESI módem [56]

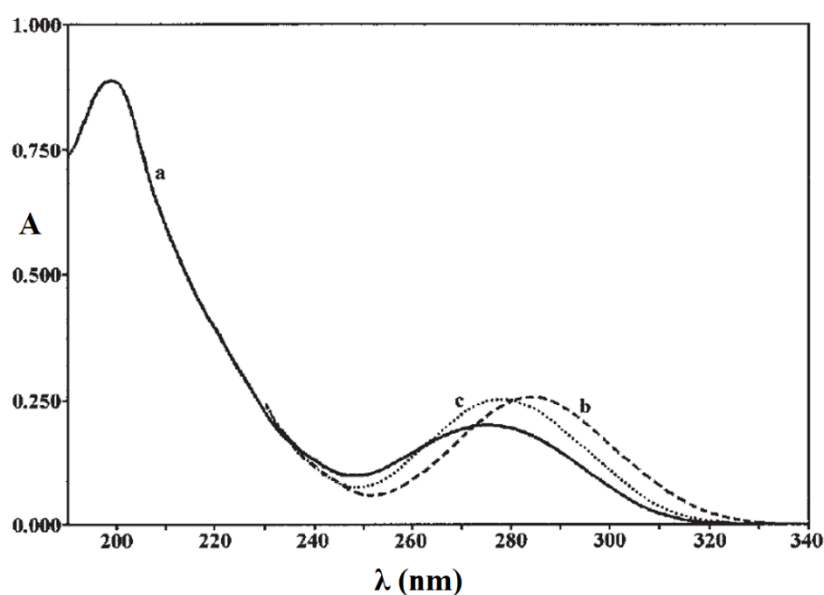
Možnost získání hmotnostního spektra sloučenin eluovaných z chromatografického systému umocňuje aplikaci chromatografických metod pro kvalitativní a kvantitativní analýzu. Preferována je tandemová hmotnostní spektrometrie z důvodu vyšší citlivosti a selektivity v analýze zbytků léčiv v komplexních vzorcích. Navíc zavedení ultraúčinné kapalinové chromatografie (UPLC) s použitím vyšších tlaků a kratších kapilárních kolon s porézními silikonovými částicemi o velikosti několik  $\mu\text{m}$ , umožňuje zkrácení doby analýzy a nižší spotřebu rozpouštědel bez ztráty citlivosti. Doba analýzy bývá většinou pod 10 minut s limity pod  $100 \text{ ng l}^{-1}$  pro většinu léčiv [47; 54; 55].

#### 4. 1. 2 Spektrofotometrické metody

Chromatografické metody jsou široce používány a doporučovány pro citlivou analýzu. Ve všeobecnosti se však považují za náročné z hlediska financí i zkušeností. V případě nedostupnosti GC či HPLC, lze pro stanovení diclofenacu použít spektrofotometrické či spektrofluorimetrické metody. Zejména přímá UV spektrofotometrie představuje jednodušší, rychlejší, levnější, i když o něco méně citlivou alternativu v porovnání s většinou metod. Procedura nevyžaduje komplikované, časově náročné úpravy vzorku ani použití speciálních reagensů. Nevýhoda spočívá v možném poskytnutí nepravdivých výsledků, pokud se objeví nečekaná interference. Může se jednat například o degradační produkt, který absorbuje

ve stejné vlnové délce jako sledovaná sloučenina. Z tohoto důvodu je potřebné ověřit použití metody v konkrétním analyzovaném vzorku [57; 58].

Charakteristické spektrum vodného roztoku diclofenacu vykazuje maxima při vlnové délce 200 nm a 276 nm, což je vidět na obr. 9 zachycujícím jeho UV-VIS spektrum v rozmezí vlnových délek 190 až 340 nm. Lineární odezva měření při 200 nm je dosažitelná v koncentračním rozsahu 4-40  $\mu\text{mol l}^{-1}$ . Při vlnové délce 276 nm lze lineární závislost absorbance na koncentraci získat až v rozsahu 4-100  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , což odpovídá přibližně 1-32  $\text{mg l}^{-1}$  diclofenacu sodného. Hodnota molárního absorpčního koeficientu při vlnové délce 276 nm odpovídá  $(1,04 \pm 0,02) 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [58].



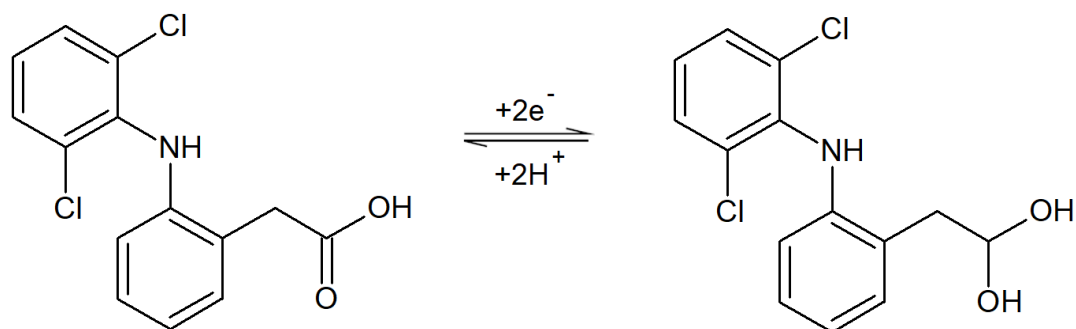
Obr. 9: Absorpční spektra diclofenacu sodného ve vodném roztoku (a), v ethanolu (b) a protonovaného diclofenacu v ethanolu (c) [58]

#### 4. 1. 3 Elektrochemické metody

Pro stanovení organických kontaminantů ve vodách existuje již mnoho citlivých metod za použití chromatografických a spektroskopických technik. Jejich použití však bývá doprovázeno velkou spotřebou organických, někdy i toxických rozpouštědel, složitými předúpravami vzorků, drahou a zdlouhavou analýzou. Elektrochemické metody nepodléhají těmto omezením, navíc často dosahují dostatečnou citlivost i selektivitu, robustnost, rychlost a jednoduchost použití. Stanovení farmaceutik elektrochemickými metodami lze použít v různých maticích. V porovnání s jinými metodami používanými v environmentální analýze navíc nepředstavují ekonomickou zátěž. Pro stanovení léčiv ve vzorcích vod bývá potřebné pouze zakoncentrování s využitím SPE, poněvadž některé organické složky matrice se mohou adsorbovat na povrch elektrody a blokovat tak elektroaktivní místa [59; 60].

Množství elektrochemických senzorů pro simultánní detekci v environmentálních matricích využívá oxidační procesy. Díky přítomnosti oxidovatelných skupin diclofenacu lze při zvyšujícím se potenciálu registrovat anodický pík. Nicméně pro některé sloučeniny se považuje za vhodnější použití redukčních procesů, poněvadž nevykazují elektroaktivitu v běžných potenciálových oknech nebo podléhají interferencím [59; 61].

Pouze několik elektrod má dostatečné potenciálové okno. Pro elektroredukci organických molekul se stále za jednu z nejcitlivějších elektrod považuje rtuťová elektroda, zejména z důvodu širokého rozpětí katodového potenciálu. Z ekologického hlediska může být její využití zpochybňováno, avšak za běžné teploty se toxické produkty prakticky netvoří. Navíc množství rtuti používané pro analýzu je minimální, zejména při použití visící rtuťové kapkové elektrody (HMDE). Na uvedené elektrodě v prostředí citrátového pufru při pH 2,5 vykazoval diclofenac redukční pík při -1,12 V za přijetí dvou elektronů viz reakce na obr. 10. Diclofenac bylo možné stanovit i v prostředí jiných léčiv s mezí detekce  $1,48 \cdot 10^{-7}$  mol l<sup>-1</sup> a stanovitelnosti  $4,94 \cdot 10^{-7}$  mol l<sup>-1</sup>. S použitím metody standardního přídatku se povedlo určit koncentrace diclofenacu ve vzorku odpadní vody po SPE řádově v 10<sup>-8</sup> mol l<sup>-1</sup> [59].



Obr. 10: Elektrochemická redukce diclofenacu na HMDE [59]

Při polarografickém stanovení diclofenacu sodného v přítomnosti 0,25 mol l<sup>-1</sup> octanového pufru o pH 5,0 byl rovněž pozorován redukční pík v oblasti přibližně -1,10 V. Kalibrační křivka vykazovala linearitu v rozmezí koncentrací od  $1,2 \cdot 10^{-7}$  po  $2,6 \cdot 10^{-6}$  mol l<sup>-1</sup> a limit detekce byl  $6,0 \cdot 10^{-8}$  mol l<sup>-1</sup>. Je zřejmé, že lze využít i jiných elektrod pro kvantifikaci, například uhlíkovou pastovou elektrodu, případně BDDE, avšak dosažené limity stanovitelnosti nemusí být dostatečně citlivé pro stanovení koncentrace diclofenacu v reálných vzorcích vod ani po zakoncentrování vzorku [61; 62; 63].

## 4. 2 Skupinové testy

Odpadní vody často obsahují pestré směs organických látek. V mnoha případech se proto kvalitativní a kvantitativní stanovení jednotlivých sloučenin považuje za zbytečně pracné a zdlouhavé. Z tohoto důvodu se upřednostňuje stanovení skupiny látek. Kvalitu odpadní vody lze většinou dostatečně zhodnotit skupinovým stanovením organických látek.

Mezi skupinové stanovení patří i metody, jimiž se určí obsah všech organických látek na základě množství spotřebovaného kyslíku pro jejich úplnou oxidaci. V případě použití metody založené na chemické oxidaci se jedná o tzv. chemickou spotřebu kyslíku (CHSK). Metoda založená na biochemické oxidaci je tzv. biochemická spotřeba kyslíku (BSK). Dalším rozšířeným skupinovým stanovením obsahu všech organických látek je stanovení celkového organického uhlíku (TOC). Jinak lze jisté skupiny látek určit například zhodnocením absorbance v specifické UV oblasti, stanovením nepolárních extrahovatelných látek nebo adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX) [64; 65].

Jelikož diclofenac představuje chlorovanou organickou sloučeninu, jeho rozkladem mohou vznikat organické, případně i halogenované produkty, které lze souhrnně stanovit výše uvedenými metodami. Tímto způsobem je možné sledovat proces odbourání nejen samotného diclofenacu, ale i jeho transformačních produktů, které rovněž mohou vykazovat toxicitu a snižovat kvalitu vodního prostředí. Stanovení celkové kvality vody je důležitým parametrem. V následujících podkapitolách jsou proto některé z uvedených metod přiblíženy [42; 65].

### 4. 2. 1 Chemická spotřeba kyslíku

CHSK je definována jako množství kyslíku, které se za přesně vymezených podmínek spotřebuje na oxidaci organických látek ve vodě silným oxidačním činidlem. Udává se jako hmotnost kyslíku stechiometricky ekvivalentní spotřebě oxidačního činidla na 1 l vody, obvykle v  $\text{mg l}^{-1}$ . Hodnota CHSK je tedy mírou celkového obsahu organických látek ve vodě, a tím i důležitým ukazatelem organického znečištění vody [65; 66].

Pro každou organickou sloučeninu lze vypočítat specifickou hodnotu teoretické spotřeby kyslíku (TSK). Jedná se o množství kyslíku (g) potřebné pro úplnou oxidaci jednoho gramu dané látky. Hodnota TSK obecně závisí na elementárním složení sloučeniny a na předpokládaných produktech oxidace. U sloučenin obsahujících pouze C, H, O obecného složení  $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$  se vypočte dle vzorce (28):

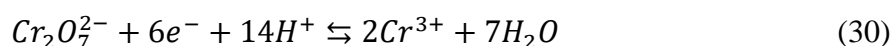
$$TSK = \frac{8 \cdot (4a + b - 2c)}{M_r} \quad (28)$$

Atom uhlíku však nesmí v sloučenině dosahovat nejvyšší oxidační stupeň. Navíc je potřeba brát v úvahu přítomnost dusíku, síry nebo jiných heteroatomů. Pokud molekula s molekulovou hmotností  $M_r$  obsahuje dusík odštěpující se pouze jako amoniak, lze pro výpočet TSK v  $\text{g g}^{-1}$  odvodit následující vzorec (29):

$$TSK = \frac{8 \cdot (4a + b - 2c - 3d)}{M_r} \quad (29)$$

Organické látky mohou být za daných podmínek oxidovány do různého stupně, který závisí na struktuře organické látky a použité metodě stanovení. Stupeň oxidace se porovnává s teoretickou spotřebou kyslíku a vyjadřuje se v % TSK. Při ideální metodě stanovení CHSK by se všechny organické látky oxidovaly na 100 % teoretické hodnoty. Pro stanovení CHSK bylo navržených množství metod a jejich modifikací. V současnosti se ideálu nejvíce přibližuje standardní metoda dichromanová, při které se většina organických látek oxiduje téměř kvantitativně. Běžně se uplatňuje při analýze povrchových vod a rovněž při čištění odpadních vod, protože velmi dobře vystihuje celkové organické znečištění [64; 65].

Metoda je založena na oxidaci organických substancí dichromanem draselným v silně kyselém prostředí kyseliny sírové. Oxidace probíhá v nadbytku dichromanu při dvouhodinovém varu. Katalyzátorem jsou stříbrné ionty síranu stříbrného. Při oxidaci organických látek probíhá reakce (30):



Pro maskování chloridů se přidává síran rtuťnatý, poněvadž v průběhu stanovení CHSK by podléhaly oxidaci na elementární chlor, a tím způsobovaly pozitivní chybu. Případně by uvolněný chlor mohl reagovat s organickými látkami, a tím zkreslovat výsledky. Mezi další anorganické sloučeniny, které se velmi rychle oxidují dichromanem v kyselém prostředí, patří například dusitany, siřičitany, sinitany, sulfidy, a sulfokyanidy. Jsou-li přítomné ve větších koncentracích, je třeba na ně brát korekci [64; 66].

V praxi se používají i kyvetové testy založené na stejném principu reakce jako standardní stanovení. Liší se v podstatě pouze v množství vzorku, reagentů a v metodě vyhodnocení. Titrační stanovení je nahrazeno spektrofotometrickým měřením. Kyvetový test navíc používá o více než 90 % méně reagentů než standardní metoda stanovení. Poskytuje spolehlivé a včasné informace o obsahu organických látek v odpadní vodě, tudíž se často upřednostňuje před náročnějším stanovením BSK, které poskytuje informaci o obsahu biologicky rozložitelných látek [66; 67].

#### 4. 2. 2 Celkový organický uhlík

Stále používanějším způsobem pro vyjádření celkového obsahu organických látek je stanovení celkové koncentrace organicky vázaného uhlíku v rozpuštěných i nerozpuštěných sloučeninách. Vzhledem k možnosti použití automatických analyzátorů je vhodný pro kontrolu znečištění, tudíž i čistících procesů. Výsledky se udávají v mg uhlíku na litr vody a oblast použití je řádově od 0,1 mg l<sup>-1</sup> u čistých vod až 10000 mg l<sup>-1</sup> u vod odpadních. V případě použití citlivých analyzátorů lze stanovit TOC i pod 0,1 mg l<sup>-1</sup>. Při stanovení TOC je snaha o kvantitativní oxidaci organických látek na oxid uhličitý, který se analyticky stanoví. Přítomný anorganicky vázaný uhlík se musí před stanovením odstranit nebo se určí samostatně [65; 66].

K výpočtu specifického obsahu organického uhlíku u látek o elementárním složení C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>O<sub>c</sub>N<sub>d</sub> v gramech C na 1 g sloučeniny se používá vzorec (31).

$$TOC_{sp} = \frac{12a}{M_r} \quad (31)$$

Míru zoxidování dané látky lze vyjádřit poměrem TSK (případně CHSK) ke TOC. Čím nižší hodnota tohoto poměru, tím je stupeň oxidace vyšší. Rozmezí se pohybuje od 0 při oxidu uhličitým do 5,34 u methanu [65; 66].

Při stanovení TOC se upřednostňují automatické analyzátory před manuálními metodami. Pro oxidaci jsou k dispozici v podstatě tři možné způsoby. Prvním je přímá chemická oxidace na mokré cestě, při které se do vzorku přidává různé oxidační činidlo v závislosti od metody. Používá se například dichroman draselný, oxid chromový, peroxodisíran draselný, manganistan draselný aj. Oxidační činidla se používají buď samostatně, nebo ve směsích, často s přídavkem katalyzátorů. Vznikající CO<sub>2</sub> je poté nosným plynem odváděn a analyticky stanovován. Jednotlivé metody se liší použitým oxidačním činidlem, katalyzátory i metody stanovení CO<sub>2</sub>. Nevýhoda těchto metod spočívá v tom, že jsou poměrně pracné a časově náročné. Navíc kvantitativní oxidace lze v roztoku dosáhnout jen obtížně. Při porovnání s CHSK je stupeň oxidace ostatních produktů nepodstatný [64; 66].

Druhým způsobem je stanovení TOC fotochemickou oxidací na mokré cestě. Do okyseleného promíchávaného roztoku je vháněn O<sub>2</sub>. Poté je roztok ozářen ultrafialovým zářením, čímž dochází ke vzniku reaktivních sloučenin a k oxidaci látek. Proud plynů je veden skrz chladič do pícky, kde dochází k termickému rozkladu ozonu vzniklého zářením a potom do příslušného analyzátoru CO<sub>2</sub>. Odstraňuje některé nevýhody chemické oxidace dokonce i termické oxidace. Představuje poměrně rychlou a citlivou metodu [65; 66].

Posledním způsobem stanovení TOC představuje oxidace v plynné fázi neboli termická oxidace. Vzorky se nastříkují do horkého vzduchu, kde se okamžitě vypaří a organické látky se katalyticky oxidují při vysokých teplotách kolem 1000°C. Z důvodu zvětšujícího se objemu po odpaření vzorku lze pracovat pouze s malými objemy, řádově desítkami  $\mu\text{l}$ , a citlivými analyzátory. Nejčastěji se v analyzátoru registruje absorbance v infračervené oblasti charakteristické pro  $\text{CO}_2$ . Přínos představuje krátká doba stanovení, tudíž jsou tyto metody vhodné pro sériovou analýzu. Navíc se při termickém způsobu oxidují všechny organické látky, což je jednou z výhod TOC proti CHSK. Přestože lze organický uhlík v odpadních vodách stanovit kvantitativně, není nejvhodnější pro posouzení celkového znečištění, poněvadž látky se stejným obsahem organického uhlíku mohou představovat různé potenciální znečištění z hlediska nároků na kyslík [64; 65; 66].

#### 4. 2. 3 Adsorbovatelné organicky vázané halogeny

Mnoho halogenovaných organických látek patří mezi toxické škodliviny poměrně často se vyskytující ve vodě. Z tohoto důvodu byly zavedeny testy se sumárním stanovením těchto látek. Mají především indikační hodnotu, protože umožňují rozhodnout, zda by přicházela v úvahu podrobnější analýza jednotlivých chlórderivátů náročnějšími instrumentálními metodami [65].

Nejčastěji se stanovují adsorbovatelné organicky vázané halogeny. Zpravidla nejdříve dochází k izolaci halogenovaných organických látek adsorpcí na aktivním uhlí v kyselém prostředí. Následně jsou izolované látky spalovány v proudu kyslíku při teplotě asi 1000 °C, obvykle s koncovou microcoulometrickou argentometrickou titrací uvolněných halogenvodíků  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  a  $\text{HI}$ . Fluorované organické sloučeniny nelze stanovit kvůli rozpustnosti  $\text{AgF}$ . Výsledky se vyjadřují v ekvivalentní hmotnostní koncentraci chloridů. Při tomto postupu se ztrácí část těkavých halogenderivátů. Nutno také dodat, že výtěžnost některých halogenderivátů zejména silněji polárních může být poměrně malá. Jedná se však o poměrně rychlé stanovení, které se stále více prosazuje v požadavcích na jakost různých druhů vod [65].



## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části jsem se zabírala zejména možnostmi elektrochemického odbourání sodné soli diclofenacu na BDDE v prostředí roztoků solí běžně se vyskytujících v odpadních vodách. Pro srovnání dosažených výsledků byla použita i metoda ozonizace. Snahou bylo docílit efektivního odbourání daného léčiva z modelové odpadní vody pomocí elektrochemické metody, která by mohla být posléze použita pro DČOV.

### 5 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

Pro přípravu zásobních a pracovních roztoků a rovněž k simulaci prostředí odpadních vod byly použity chemikálie, jejichž souhrn uvádí následující tabulka 2.

Tab. 2: Seznam použitých chemikálií

Název	Molekulový vzorec	CAS	$M_m$ (g mol <sup>-1</sup> )	Původ
sodná sůl kyseliny 2-[(2,6-dichlorfenyl)amino]fenyloctové	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NNaO <sub>2</sub>	15307-79-6	318,13	Sigma-Aldrich, s.r.o.
síran sodný	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7757-82-6	142,04	Lach-Ner, s.r.o.
dihydrogenfosforečnan draselný	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7778-77-0	136,09	Penta
chlorid sodný	NaCl	7647-14-5	58,44	Lach-Ner, s.r.o.
kyselina sírová (96%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7664-93-9	98,08	Penta
ethanol (96%)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	64-17-5	46,07	Lachema
octan sodný	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	6131-90-4	82,04	Lach-Ner, s.r.o.
kyselina octová (80%)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	64-19-7	60,05	Lach-Ner, s.r.o.
kyselina dusičná (65%)	HNO <sub>3</sub>	7697-37-2	63,01	Penta
dusičnan sodný	NaNO <sub>3</sub>	7631-99-4	85,01	Penta

### 6 EXPERIMENTÁLNÍ VYBAVENÍ

#### 6.1 Přístrojové vybavení

- **UV/Vis spektrofotometr Libra S22** (Biochrom)

Jedná se o jednopaprskový spektrofotometr s xenonovou pulzní lampou měřící absorbancí v intervalu od 0 po 3 v oblasti vlnové délky 190-1100 nm. Je kompatibilní s křemennou kyvetou o šířce 10 mm.

- **spektrofotometr DR3900** (Hach Lange s.r.o.)

Spektrofotometr s technologií RFID a automatickou čtečkou čárových kódů pro kyvetové testy. Světelným zdrojem je halogenová lampa a fotometrický rozsah měření v rozsahu vlnové délky od 340 do 900 nm se pohybuje v intervalu od 0 po 3.

- **automatický titrátor TitraLab 856** (Radiometer analytical SAS)  
Potenciometrický pH titrátor s možností přímého pH měření.
- **konduktometr inoLab kond 730** (WTW s.r.o.)  
Rozsah měřitelné vodivosti konduktometru představuje 0-500 mS cm<sup>-1</sup> s přesností ± 0,5 % naměřené hodnoty.
- **ozonizátor OZONSTAR 100** (Ozon Moravia)  
Ozonizátor pozůstává z ozonizační jednotky, což je zařízení určeno k výrobě ozonu ze vzdušného kyslíku pomocí doutnavého výboje pro následnou oxidaci a dezinfekci látek obsažených ve vodě a vzduchu. Dále je součástí ozonizátoru sušič vzduchu, který dodává vzduch zbavený přebytečné vlhkosti do ozonizačního zařízení. Mezi další důležité součásti patří destruktor ozonu, přeměňující zbytkový ozon zpět na kyslík, ozonizační reaktor RO140, čerpadla, zásobní nádrže, potrubní rozvody, armatura. Ozonizátor splňuje požadované technické předpisy a české technické a vodohospodářské normy.
- **laboratorní lineární stabilizovaný zdroj SDP2210** (Manson)  
Stejnoseměrný laboratorní zdroj s výstupním napětím 0-20 V a proudem 0-10 A.
- **Eko-Tribo Polarograf** (Eco Trend Plus, s.r.o.)  
Pomocí polarografu se softwarem PolarPro verze 5.1 byla prováděna voltametrická měření. Jako pracovní elektroda byla použita HMDE, jako referentní AgCl (nasycený KCl) a Pt drátek jako pomocná elektroda. Kyslík byl z roztoků odstraňován probubláváním dusíkem (třída čistoty 4,0; Linde Gas, a.s.).
- **termostat CH 3-150 Combitherm-2** (Biosan)
- **kapalinový chromatograf** (Schimadzu)  
Kapalinový chromatograf byl složen z řídicí jednotky SCL – 10A, hmotnostního detektoru LCMS-2010, termostatu CTO – 10 ASVP vyhřívající prostředí kolony na 35°C, kolona KINETEX EVO – C18 (150 mm × 4,6 mm, 2,6 μm) s ochranou předkolonkou C18 (4 × 3 mm), autosampleru SIL – 10AD dávkujícího 20 μl vzorku, odplyňovače DGU – 14A a dvou pump LC – 10AD. Jako mobilní fáze byla používána směs acetonitrilu s vodou v poměru 30 : 70 (V/V) od počátku analýzy do 3 minuty. Následně byla do 10 minuty zvyšována koncentrace acetonitrilu až do 70 % (V/V).

Tato koncentrace byla udržována do 20 minuty analýzy. Na hmotnostním detektoru bylo měřeno za použití ESI v negativním módu v režimu SCAN (m/z 50-1000).

- **ICP atomový emisní spektrometr INTEGRA XL 2 (GBC)**  
Spektrometr vybavený s koncentrickým nebulizátorem a skleněnou cyklonickou sprejovací komůrkou (Glass Expansion). Vybrané vlnové délky, při kterých probíhala analýza prvků, byly: Mg 285,213 a 383,826 nm; Al 396,152 a 308,215 nm; Zn 202,548 a 213,856 nm; Mn 279,553 a 280,270 nm; P 213,618 a 214,914 nm. Operační podmínky pro ICP-OES analýzy byly: rychlost průtoku vzorku 1,5 ml min<sup>-1</sup>, výkon plazmy 1000 W, rychlost průtoku plazmy, pomocného a nebulizačního plynu byly ve stejném pořadí 10; 0,6 a 0,65 l min<sup>-1</sup>, napětí fotonásobiče 600 V.
- **analyzátor TOC/TN Formacs<sup>HT/TN</sup>(Skalar Analytical B.V.)**  
Analyzátor používaný k stanovení TOC dle normy ČSN EN 1484.
- **analyzátor AOX Multi X 2500 (Analytik Jena AG)**  
Analyzátor umožňující stanovení AOX dle normy ČSN EN ISO 9562.
- **automatická filtrační jednotka AFU 3 (Analytik Jena AG)**
- **třepačka Unimax 2010 (Heidolph)**  
Třepačka s horizontálním kruhovým pohybem vhodná pro třepání Erlenmeyerových baněk s časovačem a displejem pro přesnější nastavení a sledování frekvence třepání.
- **kyvetový test LCK314 (Hach Lange s.r.o.)**  
Testy, které slouží k stanovení CHSK vycházející z normy ISO 6060-1989, s rozsahem měření 15-150 mg l<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>.
- **filtrační papíry KA 2/ Žlutá/ 25 s (Filpap s. r. o.)**  
Nekrepované, nehlazené filtrační papíry s obsahem popela maximálně 0,4 %. Jedná se o nezápevněný typ. Používají se pro rychlou filtraci, vykazují dobrou retenci částic. Filtrační rychlost odpovídá 25 s dle ČSN 500338. Označené žlutou barvou. Průměr výseku je 150 mm.
- **filtrační papíry KA 4/ Modrá/ 130 s (Papírna Perštejn s. r. o.)**  
Nezápevněné filtrační papíry s obsahem popela maximálně 0,4 %. Používají se pro střední filtrační rychlost odpovídající 130 s dle ČSN 500338. Barevné označení je modré a průměr výseku 90 mm.
- **analytická váha ABJ 220-4NM (Kern)**  
Standardní analytická váha s váživostí do 220 g a citlivostí 0,1 mg.
- **magnetické míchadlo Heidolph MR Hei-Tec (Heidolph Instruments)**

## 6.2 Použité elektrody

### – borem dopovaná diamantová elektroda

Elektroda s aktivní plochou  $4 \text{ cm}^2$  sloužící jako anoda, případně i katoda. Odpor elektrody činil  $16,5 \Omega$ .



Obr. 11: Borem dopovaná diamantová elektroda

### – titanovo-platinovo-paládiová elektroda

Elektroda připravena dle návrhu Ing. Duška, Ph.D. naprášením 120 nm vrstvy platiny a 60-80 nm katalytické vrstvy paládia na titanové tělo elektrody (Alfaesar) o čistotě 99,94 %. Hmotnost elektrody byla 15,3304 g a sloužila jako katoda. Délka elektrody činila 11 cm a průměr 0,6 cm. V roztoku byla ponořena do hloubky 3 cm. Velikost aktivní plochy byla vypočtena na  $5,94 \text{ cm}^2$ .



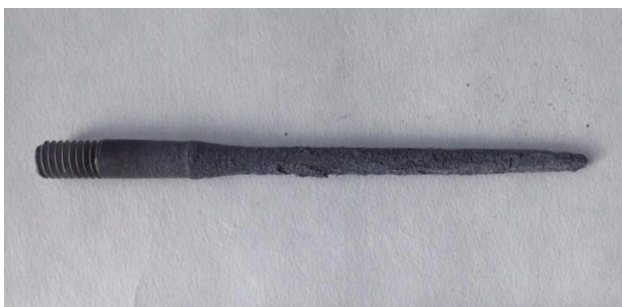
Obr. 12: Titanovo-platinovo-paládiová elektroda

### – hořčíková elektroda

Tyčová elektroda používaná jako obětovaná anoda o hmotnosti 4,9728 g a průměru 0,6 cm. Odpor anody měl hodnotu  $0,3 \Omega$ . V případě ponoření 8 cm elektrody do roztoku aktivní plocha činila  $15,36 \text{ cm}^2$ . Při ponoření 3 cm měla aktivní plocha hodnotu  $5,94 \text{ cm}^2$ . Anoda byla z hořčíkové slitiny AZ63 připravena dle návrhu Ing. Duška, Ph.D.



*Obr. 13: Hořčiková elektroda (před elektrolyzou)*



*Obr. 14: Hořčiková elektroda (po elektrolyze)*

- **komerční HMDE** (Eco-Trend Plus, s.r.o.)
- **argentochloridová elektroda 10-201 polaro** (Elektrochemické Detektory, s.r.o.)
- **platinová elektroda Pt 11 polaro** (Elektrochemické Detektory, s.r.o.)

## 7 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ

### 7.1 Příprava roztoků diclofenacu sodného

Ve všech experimentech jsem pracovala se zásobním roztokem diclofenacu sodného o koncentraci  $c = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ . Zásobní roztok byl připraven navážením 0,0795 g diclofenacu sodného do baňky o objemu 250 ml s následným doplněním destilovanou vodou po rysku. Pro elektrochemické experimenty byl tento roztok vždy desetinásobně zředěn na koncentraci  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , což odpovídalo přibližně 32 mg léčiva na litr. Používala jsem roztok o objemu 250 ml, z čehož vyplývá, že pracovní roztok byl připraven odměřením 25 ml zásobního roztoku a doplněním v 250 ml válci na požadovaný objem destilovanou vodou s vodivostí  $0,8 \text{ mS m}^{-1}$ . Konduktivita připraveného roztoku měla hodnotu  $1,5 \text{ mS m}^{-1}$ .

### 7.2 Příprava roztoků modelových odpadních vod

Prostředí odpadních vod bylo simulováno zasolením pracovního roztoku diclofenacu sodného o objemu 250 ml na požadovanou vodivost chloridem sodným, síranem sodným nebo dihydrogenfosforečnanem draselným. Vodivost jsem měřila pomocí konduktometru inoLab kond 730 při teplotě  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nejčastěji jsem pracovala s roztoky uvedenými v tab. 3.

Tab. 3: Přehled používaných solí pro úpravu vodivosti a posuzování vlivu zasolení oxidačně odbourávaných roztoků diclofenacu v následujících kapitolách experimentální části

roztok	$M_m$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	$m_{\text{navážka}}$ (g)	$c$ ( $\text{g l}^{-1}$ )	$c$ ( $\text{mol l}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\text{mS m}^{-1}$ )	pH
NaCl	58,44	0,5003	2,0012	0,0342	374	6,3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,02	0,6686	2,6744	0,0188	367	6,3
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	136,09	1,4048	5,6192	0,0413	367	4,8

Pro zjištění vlivu koncentrace chloridů na vznik halogenovaných transformačních produktů diclofenacu byly připraveny pracovní roztoky diclofenacu o různé koncentraci chloridu sodného viz tabulka 4. pH roztoků nebylo upravováno a mělo hodnotu přibližně 6,5.

Tab. 4: Přehled pracovních roztoků diclofenacu o různé koncentraci NaCl a jejich měrná vodivost

m NaCl (g)	$c$ ( $\text{g l}^{-1}$ )	$c$ ( $\text{mol l}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\text{mS m}^{-1}$ )
0,50	2	0,0342	374
0,75	3	0,0513	547
1,00	4	0,0684	716
1,25	5	0,0856	886
1,50	6	0,1027	1051

V experimentech využívajících obětované hořčikové anody se pracovalo s roztoky dihydrogenfosforečnanu draselného o odlišných vodivostech a objemu 5 l. Koncentrace  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  činila  $4,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , čemuž odpovídá  $40 \text{ mg l}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}$ . Roztoky byly připraveny dle tabulky 5. Vodivost použité pitné vody činila  $72 \text{ mS m}^{-1}$ . Pro případné snížení vodivosti byly roztoky naředěny demineralizovanou vodou o konduktivitě  $0,8 \text{ mS m}^{-1}$ . V případě potřeby zvýšení konduktivity byl přidán definovaný přírůstek síranu sodného.

Tab. 5: Přehled pracovních roztoků  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  o různé vodivosti

$\kappa \text{ (mS.m}^{-1}\text{)}$	m $\text{KH}_2\text{PO}_4$ (g)	m $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (g)	$V_{\text{pitná voda}}$ (l)	$V_{\text{demi voda}}$ (l)
50	0,2865	-	3,25	1,75
100	0,2865	0,9105	5	-
150	0,2865	1,8954	5	-
200	0,2865	4,7012	5	-
300	0,2865	8,3432	5	-

Na závěr byl připraven modelový roztok odpadní vody o definované konduktivitě  $367 \text{ mS m}^{-1}$  přidáním ekvimolární směsi  $\text{NaCl}$  a  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  do pracovního roztoku diclofenacu o objemu 250 ml. Hmotnost navážky odpovídala  $0,2558 \text{ g NaCl}$  a  $0,5968 \text{ g KH}_2\text{PO}_4$ . Koncentrace obou látek tedy činila  $0,0175 \text{ mol l}^{-1}$ , takže koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  byla  $1,66 \text{ g l}^{-1}$ . Roztok měl pH o hodnotě 4,9.

### 7. 3 Příprava octanového pufru

K přípravě octanového pufru pro voltametričnou analýzu byl použit  $0,1 \text{ molární}$  roztok octanu sodného a koncentrovaná kyselina octová. Na přípravu roztoku octanu sodného o objemu 250 ml bylo potřebných  $3,4022 \text{ g}$  bezvodého octanu sodného, přičemž pH daného roztoku činilo 8,23. Úprava pH na hodnotu nacházející se v rozmezí pufrční kapacity byla docílena přilítím koncentrované kyseliny octové. Pracovala jsem s roztokem o výsledném  $\text{pH} = 5,38$ .

### 7. 4 Příprava zásobního roztoku dusičnanu

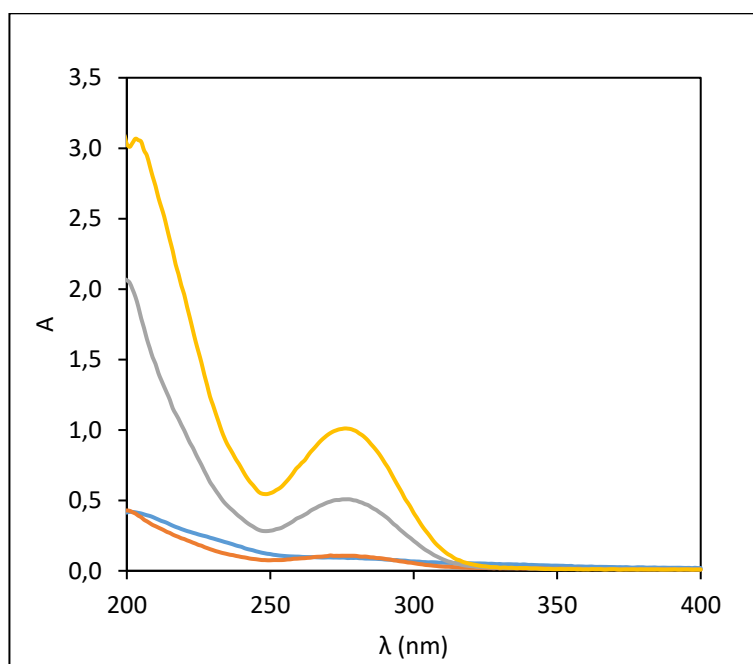
Zásobní roztok dusičnanu, potřebný při stanovení AOX, byl připraven navážením  $34 \text{ g NaNO}_3$ , do kterého bylo přilito  $50 \text{ ml}$  koncentrované  $\text{HNO}_3$ . Směs byla doplněna destilovanou vodou na objem  $2000 \text{ ml}$ .

## 8 VÝSLEDKY

### 8.1 Optimalizace spektrofotometrické analýzy

Charakteristické spektrum diclofenacu sodného ve vodním prostředí při pokojové teplotě vykazuje absorpční maxima při vlnové délce 200 a 276 nm. Jelikož hodnota molárního absorpčního koeficientu  $\epsilon$  při vlnové délce 276 nm je dostatečně velká ( $\epsilon = 1,04 \pm 0,02 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [58]), je měření změn absorbance při této vlnové délce dostatečně citlivé, aby zachytilo změny koncentrace diclofenacu s potřebnou přesností a citlivostí.

Veškerá měření probíhala při pokojové teplotě na spektrofotometru Libra S22. Slepým vzorkem byla destilovaná voda. Rychlost skenování byla nastavena na hodnotu 750 nm/min. Do křemenné kyvety o šířce 10 mm byly pipetovány 2 ml zkoumaných roztoků. K vyhodnocení výsledků se používal program Acquire Wavescan verze 1,03. Grafické znázornění naměřených hodnot absorbance v závislosti na vybraných koncentracích diclofenacu v rozmezí vlnové délky 200-400 nm je vidět na obr. 15.



Obr. 15: Graf závislosti absorbance na koncentraci diclofenacu sodného 5 (modrá), 10 (oranžová), 50 (šedá) a 100  $\mu\text{mol l}^{-1}$  (žlutá) v oblasti UV-VIS spektra 200-400 nm. Měřeno ve vodě v 10mm křemenné kyvetě při 25°C.

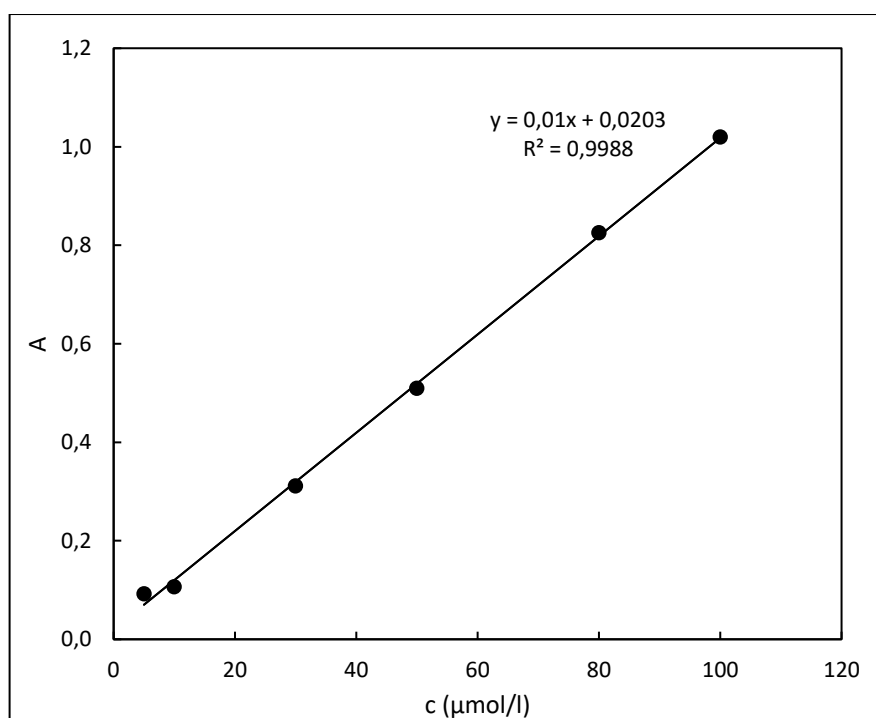
Pro změření závislosti absorbance na koncentraci diclofenacu při vlnové délce 276 nm byly připraveny roztoky daného léčiva o objemu 10 ml ředěním zásobního roztoku diclofenacu destilovanou vodou dle tabulky 6.



Tab. 6: Příprava kalibračních roztoků diclofenacu sodného pro sestavení kalibrační závislosti jejich absorbance na koncentraci

$c$ ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ )	$V$ zás. r. (ml)	$V$ destil. v. (ml)
5	0,05	9,95
10	0,1	9,9
30	0,3	9,7
50	0,5	9,5
80	0,8	9,2
100	1	9
500	5	5

Absorbance roztoku o koncentraci rovné  $500 \mu\text{mol l}^{-1}$  se již odchylovala od lineární závislosti měření a zařazením tohoto bodu by docházelo k deformaci jinak lineární kalibrační křivky. Proto bylo pro sestavení kalibrační křivky vybráno pouze šest hodnot, viz obr. 16. Kalibrační křivka tak pokrývala rozmezí koncentrací diclofenacu  $10\text{--}100 \mu\text{mol l}^{-1}$ , což odpovídá  $1 \cdot 10^{-5}$  až  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  ( $3,18$  až  $31,81 \text{ mg l}^{-1}$ ) daného léčiva. Při koncentraci  $5 \mu\text{mol l}^{-1}$  ( $1,59 \text{ mg l}^{-1}$ ) se již snížila přesnost stanovení, ačkoliv přítomnost léčiva byla detekovatelná. Mez detekce diclofenacu je tedy cca  $1 \text{ mg l}^{-1}$ .



Obr. 16: Kalibrační křivka pro UV-VIS spektrofotometrické stanovení koncentrace diclofenacu ve vodě při teplotě  $25^\circ\text{C}$

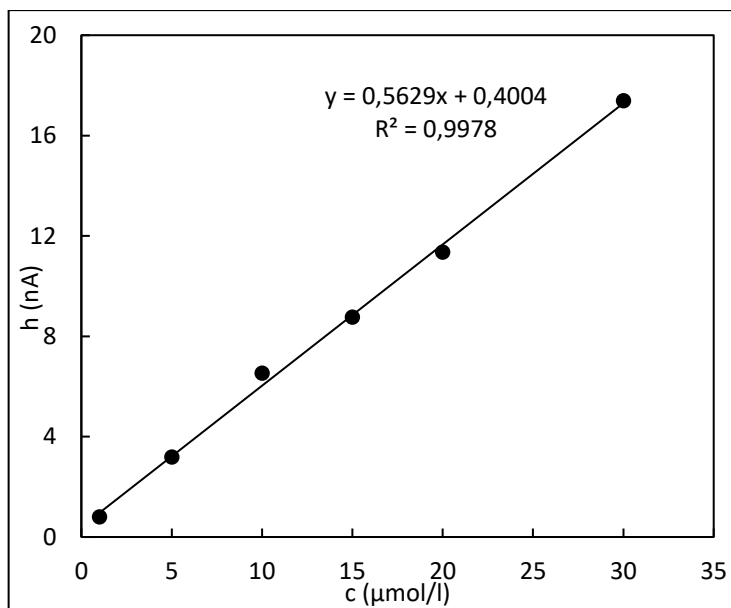
## 8.2 Optimalizace voltametrické analýzy

Jelikož spektrofotometricky nelze přesně stanovit koncentrace pod  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ , pro oblast nižších koncentrací diclofenacu byla optimalizována voltametrická metoda s visící rtuťovou kapkovou elektrodou. K minimalizování migračního proudu  $I_M$  probíhalo měření v prostředí octanového pufru o pH 5,38 a objemu 10 ml. Používalo se tříelektrodové zapojení. Jako pracovní elektroda sloužila HDME, za referenční byla zvolena argentochloridová elektroda a pro pomocnou elektrodu byla zvolena platinová drátová elektroda. Analýzy probíhaly bez přístupu vzdušného kyslíku. Před zahájením měření se roztok nechal probublávat plynným dusíkem po dobu 5 minut, aby byl odstraněn rušivý vliv ve vodě rozpuštěného kyslíku. Mezi dávkováním jednotlivých přídavek, resp. vzorků o objemu 100  $\mu\text{l}$ , uplynuly vždy 1 až 2 minuty. Procesní parametry metody jsou sepsány v tabulce 7. Vyhodnocování probíhalo v programu PolarPro verze 5,1.

Tab. 7: Procesní parametry voltametrické metody

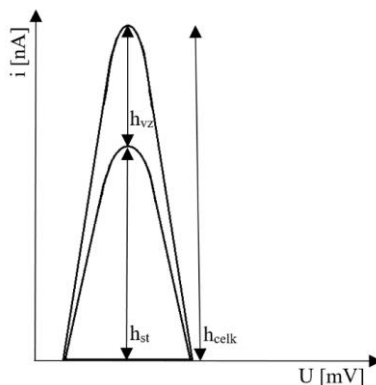
$E_0$ (mV)	-500
$E_{\text{kon.}}$ (mV)	-1400
$v$ (mV/S)	30
počet skenů	1
potenciál akumulace (mV)	-500
doba akumulace (s)	0
klidová doba (s)	5
výška pulsu (mV)	-70
šířka pulsu (ms)	20

Pomocí přídavek zásobního roztoku diclofenacu byla sestrojena kalibrační křivka, jak je vidět na obr. 17. Rozsah koncentrací se pohyboval v rozmezí  $30 \mu\text{mol l}^{-1}$  až  $1 \mu\text{mol l}^{-1}$ , což odpovídalo nejnižší měřitelné koncentraci. Pomocí této metody bylo možné sledovat lineární zvýšení proudové odezvy při potenciálu rovnému cca -865 mV.



Obr. 17: Kalibrační křivka pro voltametrii stanovení koncentrace diclofenacu měřená v prostředí octanového pufru při  $\text{pH}=5,38$  a teplotě  $25^\circ\text{C}$

Pro vyhodnocení neznámé koncentrace je však vhodnější metoda standardního přídavku, poněvadž tímto způsobem lze lépe eliminovat změny po sobě následujících měřeních vzorku. Do 10 ml octanového pufru bylo při analýze známých počátečních koncentrací přidáno 50  $\mu\text{l}$  zásobního roztoku diclofenacu o  $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ , při analýze vzorků s předpokládanou nižší koncentrací pouze 10  $\mu\text{l}$ . Jelikož se jednalo o přídavky malých objemů, celkovou změnu objemu bylo možno zanedbat. Tímto způsobem byl získán pík odpovídající známé koncentraci  $5 \cdot 10^{-6}$  případně  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  o výšce  $h_{\text{st}}$ . Následně byly přidány vzorky s neznámou koncentrací diclofenacu o objemu 10  $\mu\text{l}$ , což mělo za následek odezvu v podobě zvýšení píku na celkovou výšku  $h_{\text{celk}}$ . Rozdíl mezi celkovou výškou  $h_{\text{celk}}$  a  $h_{\text{st}}$  odpovídal výšce analyzovaného vzorku  $h_{\text{vz}}$  (viz obr. 18). Získané hodnoty  $h_{\text{st}}$  a  $h_{\text{vz}}$  byly dány do poměru k  $h_{\text{celk}}$ . Poměr výšky píku  $h_{\text{st}}$  k  $h_{\text{celk}}$  odpovídal známé koncentraci, pomocí čehož bylo možné vypočítat neznámou koncentraci látky z analyzovaných vzorků. Mezi analýzou jednotlivých vzorků vždy proběhlo důkladné vymytí cely destilovanou vodou.



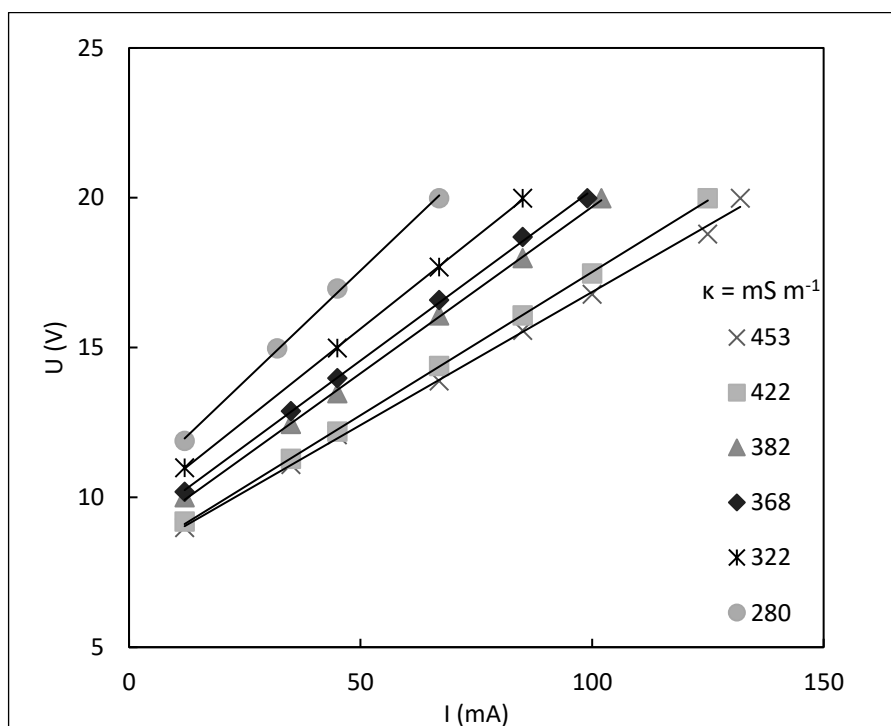
Obr. 18: Znárodnění výpočtu výšky píků pro přepočtu koncentrace diclofenacu metodou standardního přídavku

### 8. 3 Optimalizace podmínek pro měření v přítomnosti síranů

Schopnost roztoku vést elektrický proud závisí od jeho dostatečné vodivosti. Elektrolytická konduktivita roztoku diclofenacu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  je velmi nízká, proto byla upravena přidavkem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  na hodnotu  $367 \text{ mS m}^{-1}$ . Při této vodivosti roztoku již bylo možné dosáhnout velikost proudu protékajícího elektrolyzérem v řádu desítek mA. Nejprve jsem pracovala s celkovým proudem 65 mA, což odpovídalo proudové hustotě  $16 \text{ mA cm}^{-2}$ . Pro urychlení reakce však byl posléze zvolen celkový proud 100 mA, čemuž odpovídala proudová hustota  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ .

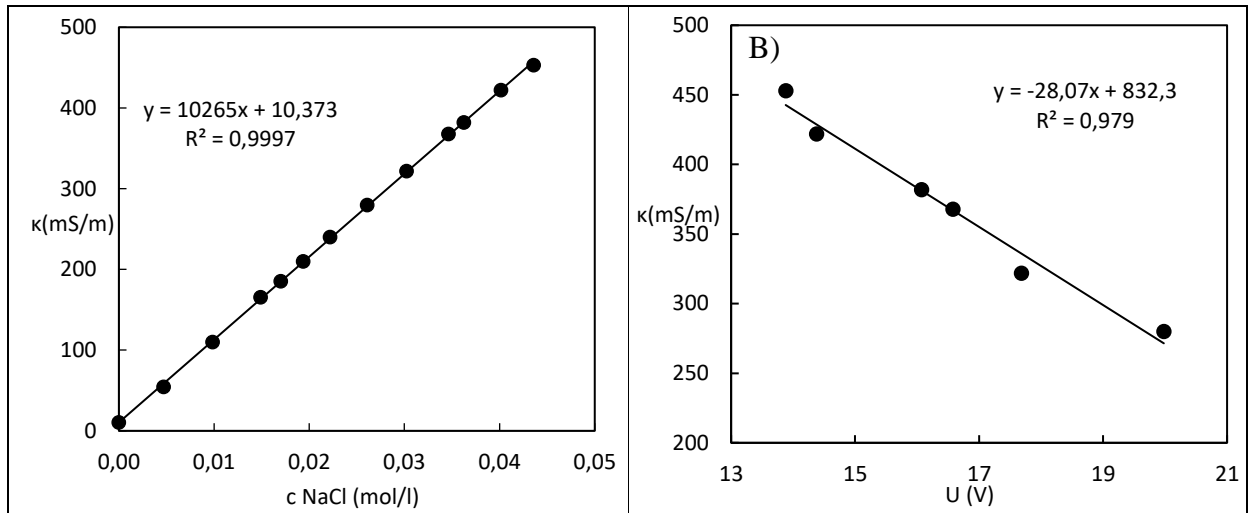
### 8. 4 Optimalizace podmínek pro měření v přítomnosti chloridů

Nejnižší koncentrace roztoku chloridu sodného, při které již procházel měřitelný proud za maximálního napětí použitého zdroje 20 V, byla  $0,0194 \text{ mol l}^{-1}$ . Při této koncentraci a teplotě  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  vodivost roztoku odpovídala  $210 \text{ mS m}^{-1}$ . Proud 100 mA při napětí 20 V byl dosažen v roztoku o koncentraci  $0,0346 \text{ mol l}^{-1}$ , což odpovídalo vodivosti  $368 \text{ mS m}^{-1}$ . Rozpouštědlem byla ve všech případech destilovaná voda s vodivostí  $0,8 \text{ mS m}^{-1}$ . Pro přehlednost uvádím grafické znázornění změřených údajů na obr. 19.



Obr. 19: Lineární závislosti celkového napětí elektrolyzéry v závislosti na celkovém protékajícím proudu měřené při teplotě  $25^\circ\text{C}$  pro jednotlivé roztoky diclofenacu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  s konstantní vodivostí upravenou přidavkem  $\text{NaCl}$

Rovněž byla zjištěna lineární závislost mezi vodivostí a koncentrací NaCl viz obr. 20 A. Se zvyšující se konduktivitou docházelo také k lineárnímu snižování napětí, což je graficky znázorněno na obr. 20 B, konkrétně pro proud 67 mA, tj.  $i = 16,75 \text{ mA cm}^{-2}$ .



Obr. 20: Lineární závislost elektrolytické konduktivity  $\kappa$ : A) na koncentraci  $c$  NaCl B) na celkovém napětí  $U$  při celkovém proudu  $I=67 \text{ mA}$ . Měření probíhala při teplotě  $25^\circ\text{C}$ .

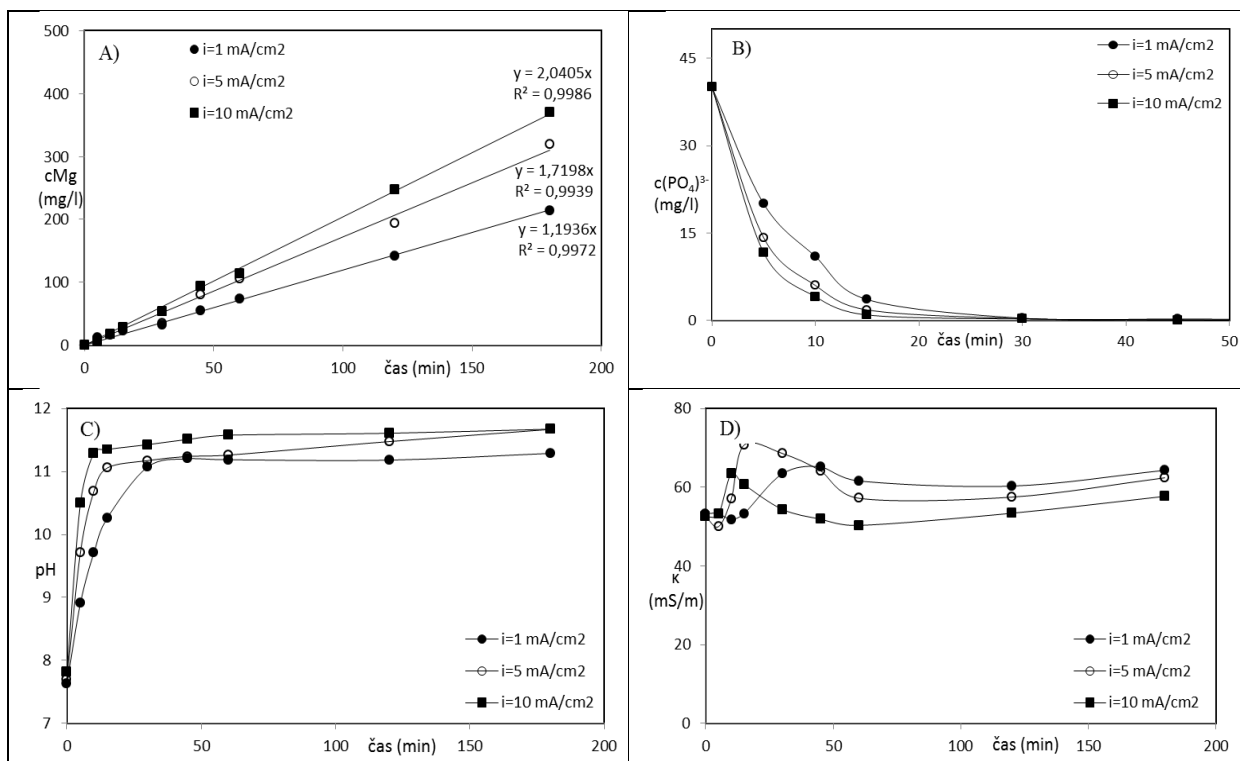
## 8. 5 Optimalizace podmínek pro měření v přítomnosti fosforečnanů

V odpadních vodách se často nacházejí fosforečnanové ionty, jejichž vysoká koncentrace v povrchových vodách je nežádoucí. Proto byl navržen výhodný způsob odstranění *orthofosforečnanů* z roztoku využívající nízké rozpustnosti sraženin s hořečnatým iontem. Pro zhodnocení podmínek a účinnosti metody byla provedena série měření v prostředí roztoků modelové odpadní vody s různou vodivostí. Kompletní údaje k měřením lze najít v příloze v tabulkách 15-29. Výsledky získané po 10 minutách elektrolýzy s obětovanou hořčíkovou anodou při třech různých proudových hustotách v roztocích o vodivosti 50, 100, 150, 200 a 300 mS m<sup>-1</sup> jsou uvedené v přehledné tabulce 8.

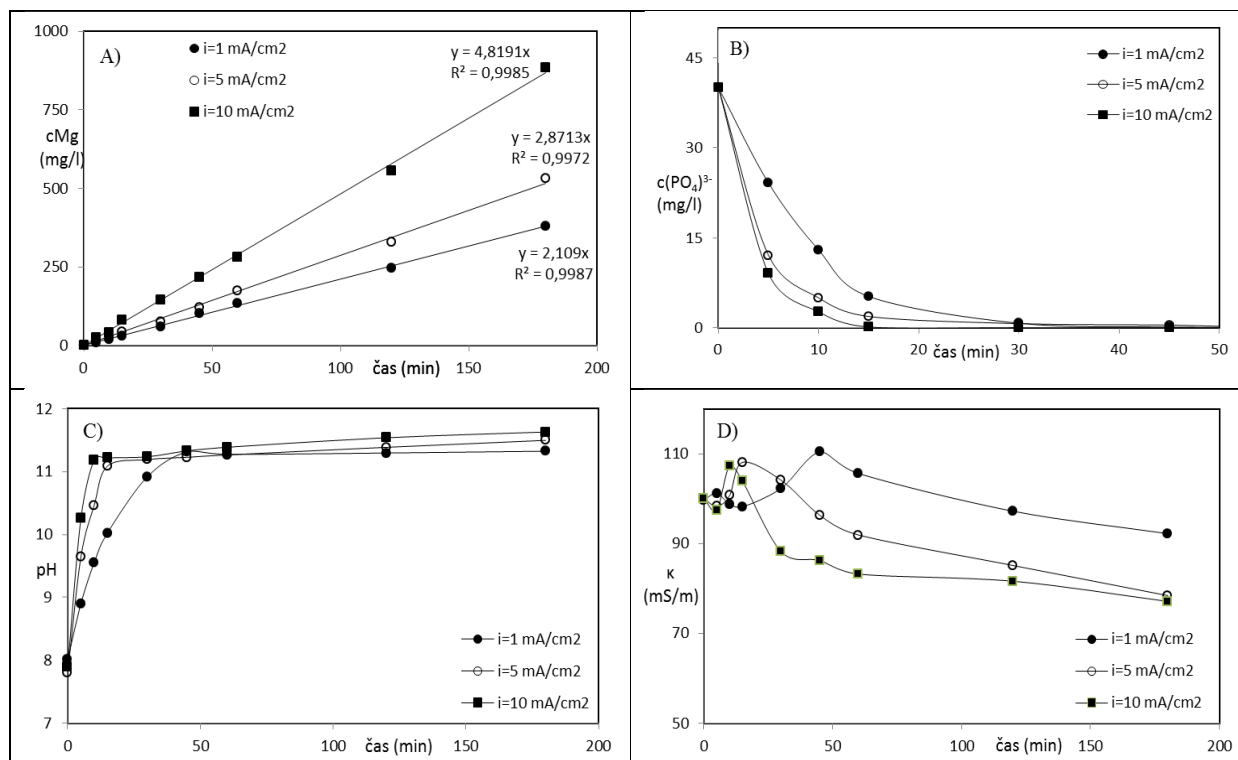
*Tab. 8: Výsledky získané po 10minutovém elektrochemickém rozpouštění obětované hořčíkové anody, vyrobené ze slitiny AZ63, v prostředí modelové odpadní vody s počáteční koncentrací PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>= 40 mg l<sup>-1</sup>. K odstraňování orthofosforečnanů docházelo srážením ionty Mg<sup>2+</sup> generovanými v jednokomorovém vsádkovém elektrolyzáru o objemu 250 ml za míchání 250 ot min<sup>-1</sup> při 25°C. Tabulka obsahuje hodnoty elektrolytické konduktivity κ, proudové hustoty i, celkového potenciálu U, příkonu elektrolyzáru P, proudové efektivity procesu E<sub>EO</sub>, aktuálního pH, hmotnosti Mg anody m, aktuální koncentrace Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> a Mn<sup>2+</sup>. Rovněž obsahuje hodnoty absorpance vzorku, koncentraci PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> a P s udanou celkovou účinností srážení fosforu η.*

κ (mS m <sup>-1</sup> )	i (mA cm <sup>-2</sup> )	U (V)	P (W)	E <sub>EO</sub> <sup>1)</sup> (kWhm <sup>-3</sup> )	pH	m <sub>anody</sub> (g)	cMg (mg l <sup>-1</sup> )	cAl (mg l <sup>-1</sup> )	cZn (mg l <sup>-1</sup> )	cMn (mg l <sup>-1</sup> )	A <sup>2)</sup>	cPO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg l <sup>-1</sup> )	cP (mg l <sup>-1</sup> )	η <sup>3)</sup> (%)
50	1	6,50	0,098	1,2E-04	9,21	4,7287	17,41	1,15	0,58	0,06	1,218	10,98	3,58	72,59
50	5	13,08	1,007	8,2E-04	9,22	4,8353	16,33	1,08	0,54	0,05	0,666	6,01	1,96	84,99
50	10	19,88	3,022	2,0E-03	10,79	4,9319	17,41	1,15	0,58	0,06	0,452	4,08	1,33	89,82
100	1	4,01	0,060	8,2E-05	9,05	4,5993	18,50	1,22	0,61	0,06	1,439	12,97	4,23	67,61
100	5	8,39	0,646	4,8E-04	9,97	4,2100	31,93	2,11	1,06	0,11	0,554	5,00	1,63	87,52
100	10	13,78	2,134	1,2E-03	10,69	4,0546	42,08	2,78	1,39	0,14	0,295	2,67	0,87	93,34
150	1	3,01	0,045	4,3E-05	9,32	3,6462	30,11	1,99	1,00	0,10	0,885	7,99	2,60	80,06
150	5	6,60	0,508	3,5E-04	10,20	3,5128	45,35	3,00	1,50	0,15	0,493	4,45	1,45	88,90
150	10	10,89	1,688	8,6E-04	10,76	3,2982	67,48	4,46	2,23	0,22	0,216	1,95	0,64	95,12
200	1	2,31	0,035	1,9E-05	9,43	2,8984	50,43	3,34	1,67	0,17	0,281	2,54	0,83	93,66
200	5	6,00	0,462	2,4E-04	10,20	2,7639	29,39	1,94	0,97	0,10	0,236	2,13	0,70	94,67
200	10	9,49	1,471	5,9E-04	10,86	2,5847	41,36	2,74	1,37	0,14	0,095	0,86	0,28	97,84
300	1	1,81	0,027	2,1E-05	9,45	2,2212	13,79	0,91	0,46	0,05	0,585	5,28	1,72	86,81
300	5	3,61	0,278	1,5E-04	10,38	5,2202	26,48	1,75	0,88	0,09	0,255	2,31	0,75	94,23
300	10	7,10	1,101	4,7E-04	10,86	5,0473	49,34	3,26	1,63	0,16	0,120	1,09	0,35	97,29

Obrázky 21 až 25 přehledně graficky shrnují výsledky dosažené pomocí obětované hořčkové anody, vyrobené ze slitiny AZ63. Obrázky vyjadřují průběhy časových závislostí aktuální koncentrace  $Mg^{2+}$  iontu, koncentrace  $PO_4^{3-}$  iontu, pH a elektrolytické konduktivity měřené při teplotě 25 °C během elektrochemického rozpouštění obětované hořčkové anody a simultánního srážení přítomných orthofosforečnanů pro modelovou odpadní vodu s konduktivitou  $\kappa = 50, 100, 150, 200$  a  $300 \text{ mS m}^{-1}$  a výchozí koncentrací  $PO_4^{3-}$  iontu  $c_{PO_4^{3-}} = 40 \text{ mg l}^{-1}$ .

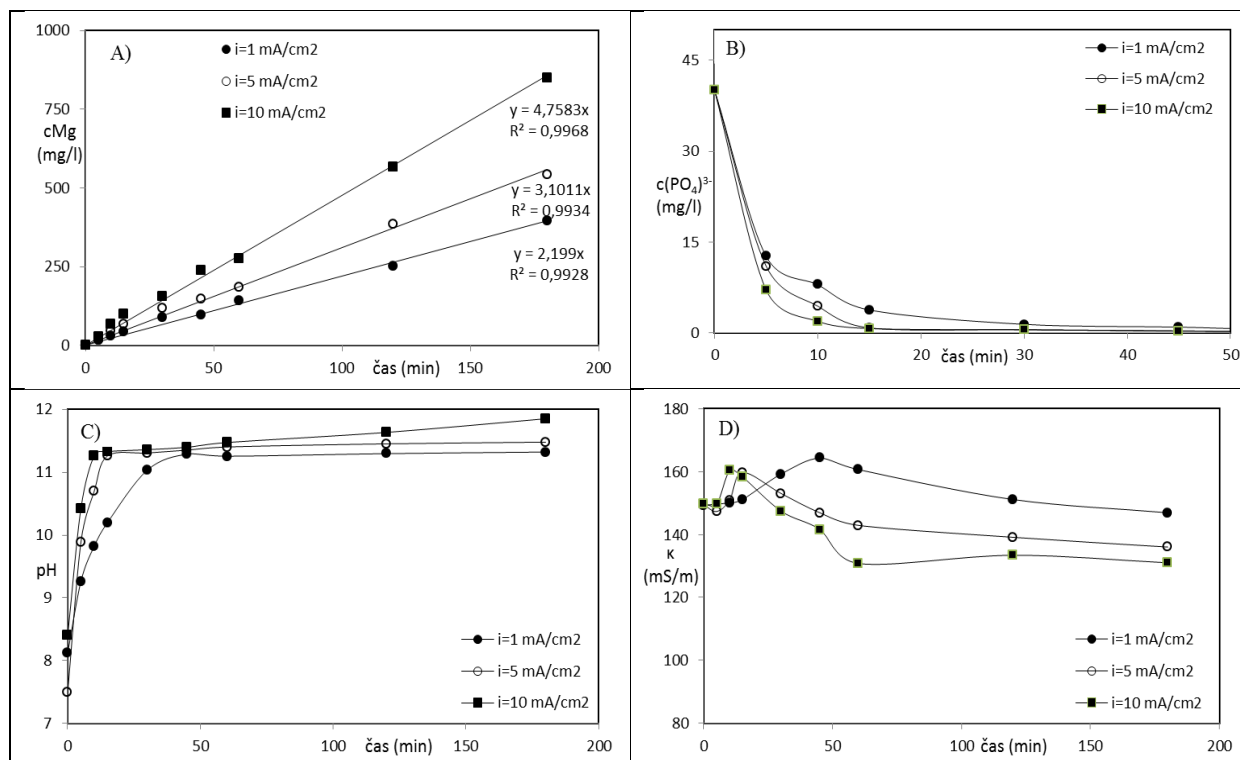


Obr. 21: Modelová odpadní voda s konduktivitou  $\kappa = 50 \text{ mS m}^{-1}$ : A) Závislost růstu koncentrace  $Mg^{2+}$  na čase při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , B) Závislost poklesu koncentrace  $PO_4^{3-}$  iontu na čase při srážení přítomných orthofosforečnanů in situ připravovaným  $Mg^{2+}$  iontem během elektrochemického rozpouštění obětované anody z hořčkové slitiny AZ63 při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , C) Časová závislost růstu pH během elektrochemického rozpouštění obětované hořčkové anody při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , D) Časová závislost změny konduktivity modelové odpadní vody při srážení přítomných orthofosforečnanů in situ připravovaným  $Mg^{2+}$  iontem během elektrochemického rozpouštění obětované hořčkové anody při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$

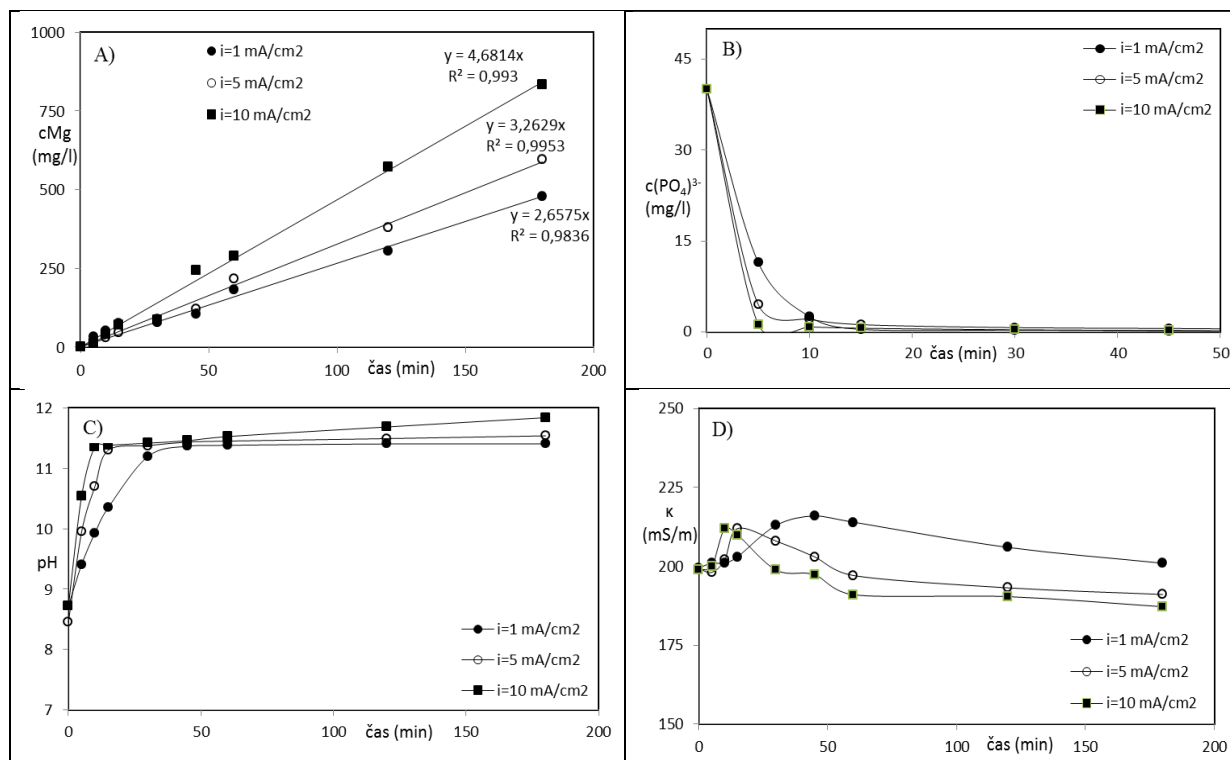


Obr. 22: Modelová odpadní voda s konduktivitou  $\kappa = 100 \text{ mS m}^{-1}$ : A) Závislost růstu koncentrace  $Mg^{2+}$  na čase při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , B) Závislost poklesu koncentrace  $PO_4^{3-}$  iontu na čase při srážení přítomných orthofosforečnanů in situ připravovaným  $Mg^{2+}$  iontem během elektrochemického rozpouštění obětované anody z hořčíkové slitiny AZ63 při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , C) Časová závislost růstu pH během elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , D) Časová závislost změny konduktivity modelové odpadní vody při srážení přítomných orthofosforečnanů in situ připravovaným  $Mg^{2+}$  iontem během elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$

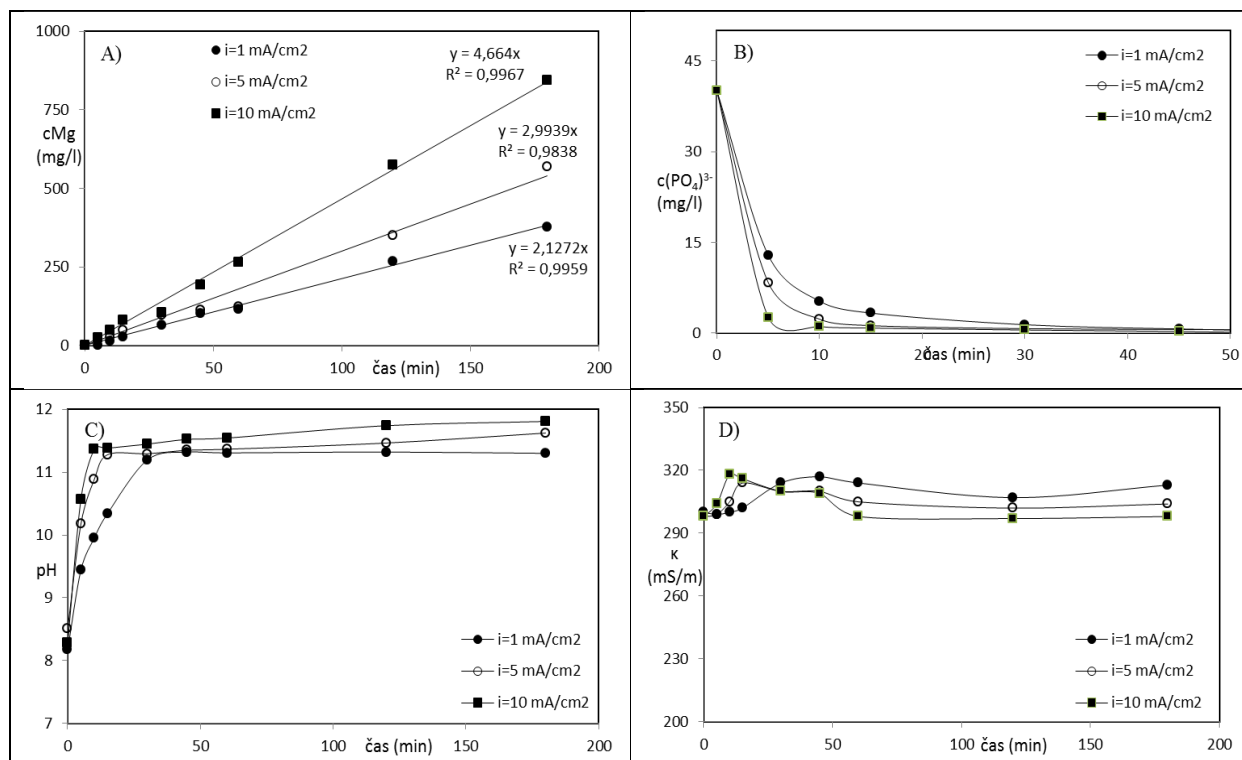




Obr. 23: Modelová odpadní voda s konduktivitou  $\kappa = 150 \text{ mS m}^{-1}$ : A) Závislost růstu koncentrace  $Mg^{2+}$  na čase při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , B) Závislost poklesu koncentrace  $PO_4^{3-}$  iontu na čase při srážení přítomných orthofosforečnanů in situ připravovaným  $Mg^{2+}$  iontem během elektrochemického rozpouštění obětované anody z hořčkové slitiny AZ63 při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , C) Časová závislost růstu pH během elektrochemického rozpouštění obětované hořčkové anody při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , D) Časová závislost změny konduktivity modelové odpadní vody při srážení přítomných orthofosforečnanů in situ připravovaným  $Mg^{2+}$  iontem během elektrochemického rozpouštění obětované hořčkové anody při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$



Obr. 24: Modelová odpadní voda s konduktivitou  $\kappa = 200 \text{ mS m}^{-1}$ : A) Závislost růstu koncentrace  $\text{Mg}^{2+}$  na čase při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , B) Závislost poklesu koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  iontu na čase při srážení přítomných orthofosforečnanů in situ připravovaným  $\text{Mg}^{2+}$  iontem během elektrochemického rozpouštění obětované anody z hořčikové slitiny AZ63 při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , C) Časová závislost růstu pH během elektrochemického rozpouštění obětované hořčikové anody při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , D) Časová závislost změny konduktivity modelové odpadní vody při srážení přítomných orthofosforečnanů in situ připravovaným  $\text{Mg}^{2+}$  iontem během elektrochemického rozpouštění obětované hořčikové anody při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$



Obr. 25: Modelová odpadní voda s konduktivitou  $\kappa = 300 \text{ mS m}^{-1}$ : A) Závislost růstu koncentrace  $\text{Mg}^{2+}$  na čase při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , B) Závislost poklesu koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  iontu na čase při srážení přítomných orthofosforečnanů in situ připravovaným  $\text{Mg}^{2+}$  iontem během elektrochemického rozpouštění obětované anody z hořčíkové slitiny AZ63 při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , C) Časová závislost růstu pH během elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , D) Časová závislost změny konduktivity modelové odpadní vody při srážení přítomných orthofosforečnanů in situ připravovaným  $\text{Mg}^{2+}$  iontem během elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody při proudové hustotě  $i = 1, 5$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$

## 8. 6 Odbourávání diclofenacu v prostředí síranů

Sírany představují běžnou součást odpadních vod, proto byla vodivost roztoku diclofenacu sodného o koncentraci  $10^{-4}$  mol  $l^{-1}$  zvýšena přidávkem  $Na_2SO_4$  na hodnotu  $367 \text{ mS m}^{-1}$  při  $25^\circ\text{C}$ . Následně byl daný roztok vystaven dvěma různým proudovým hustotám. Jednalo se o proudovou hustotu  $16 \text{ mA cm}^{-2}$ , při elektrickém proudu rovném  $65 \text{ mA}$  a  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ , při proudu  $100 \text{ mA}$ . Aktivní plocha BDD anody i katody byla  $4 \text{ cm}^2$  a jejich vzdálenost odpovídala přibližně  $3 \text{ cm}$ . Celkový objem roztoku činil  $250 \text{ ml}$  a obsah elektrolyzáru byl míchán elektromagnetickým míchadlem rychlostí  $200$  otáček za minutu. V různých časových intervalech z něj byly odebírány vzorky o objemu  $2 \text{ ml}$  a měřilo se jejich pH a absorpční spektrum v UV-VIS oblasti. Posléze byla uskutečněna i voltametrická analýza na HDME, stanovení CHSK, TOC a kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí vybraných vzorků. Pro možnost porovnání s jinou metodou využívající oxidační degradaci jiným oxidačním činidlem, byla provedena ozonolyza na ozonizátoru OZONSTAR 100.

Zkoumané roztoky odebírané v různých časových intervalech byly pipetovány do křemenné kyvety. Nejdříve byly měřeny vzorky získané během odbourávání roztoku na BDDE při proudové hustotě  $16 \text{ mA cm}^{-2}$ . UV-VIS spektra odpovídající jednotlivým vzorkům a isosbestické body lze pozorovat na obr. 26 A na konci kapitoly. Pro orientační zjištění rychlosti kinetických změn reakce se vybraly hodnoty absorbance naměřené při vlnové délce  $276 \text{ nm}$ , které byly dle kalibrační křivky přepočteny na hodnoty koncentrace. Úbytek léčiva v závislosti na čase s lineárním průběhem v prvních pěti hodinách lze vidět na obr. 26 B. Při aplikované proudové hustotě  $25 \text{ mA cm}^{-2}$  byly rovněž spektrofotometricky analyzovány vzorky odebírané během odbourávání léčiva. Naměřené údaje jsou k dispozici na obr. 26 C.

Před samotnou spektrofotometrickou analýzou vždy proběhlo měření pH. Počáteční pH obou roztoků bylo rovné  $6,3$ . V případě odbourávání diclofenacu při  $16 \text{ mA cm}^{-2}$  měly vzorky odebírané v prvních  $14$  hodinách pH v rozmezí  $7,0$ -  $7,2$ . Po  $16$  hodinách bylo možné sledovat mírný nárůst hodnoty pH na  $7,4$  a na konci analýzy po  $30$  hodinách pH vzrostlo až na  $10,0$ . Při  $25 \text{ mA cm}^{-2}$  bylo možné sledovat nárůst pH již v počátcích, přičemž maximální naměřená hodnota představovala  $9,2$  po  $1$  hodině odbourávání. Následně docházelo pouze k poklesu pH na konečnou hodnotu  $7,4$  dosaženou po  $14$  hodinách.

Pro možnost srovnání s elektrochemickou oxidací byl roztok diclofenacu degradován i oxidací ozonem. Zásobní roztok byl připraven navážením  $1,5 \text{ g}$  diclofenacu do  $5 \text{ l}$  objemu doplněn destilovanou vodou, což odpovídalo koncentraci  $9,43 \cdot 10^{-4}$  mol  $l^{-1}$ . Jeho vodivost byla

upravena zasolením Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na hodnotu 1 mS m<sup>-1</sup>. Takto připraven roztok byl nalit do ozonizačního reaktoru RO140 v němž byl naředěn vodovodní vodou. Koncentrace počátečního roztoku byla 2,33.10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup> a konečného po 19 h odbourávání 5,69. 10<sup>-5</sup>. Pro porovnání s předchozí analýzou, byla počáteční koncentrace dosažena naředěním vzorku z reaktoru. Do 1400 µl vody bylo přidáno 600 µl vzorku. Obdobně byly zpracovány i další roztoky získávané v průběhu analýzy, které byly následně spektrofotometricky proměřeny, což uvádí obr. 26 D.

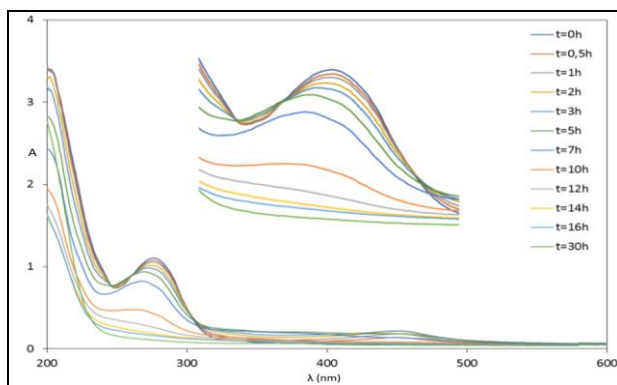
Voltametriky byly analyzovány počáteční vzorky o známé koncentraci diclofenacu  $c = 1.10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup> a  $c = 2,33.10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>. Danou metodou se daly měřit roztoky až do koncentrace 1 µmol l<sup>-1</sup>, tj. 1.10<sup>-6</sup> mol l<sup>-1</sup>, takže mohla být použita u vzorků s příliš nízkou koncentrací, která již byla pod detekčním limitem UV-VIS spektroskopie nebo k ověření výsledků ze spektrofotometrické analýzy.

Chemická spotřeba kyslíku ukazující celkové znečištění roztoku organickými látkami byla změřena v několika vzorcích odebraných během experimentu. Tímto způsobem lze lépe zhodnotit znečištění vody nejen samotným diclofenacem, ale i jeho degradačními produkty. Teoretická spotřeba kyslíku na 1 g diclofenacu představuje 1,6 g O<sub>2</sub> dle rovnice (32). Koeficient *a* značí množství atomů uhlíku v sumárním vzorci, *b* množství atomů vodíku, *c* kyslíku, *d* dusíku a *e* chloru. Za relativní molekulovou hmotnost byla dosazena hmotnost protonovaného diclofenacu 296,148 se sumárním vzorcem C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>.

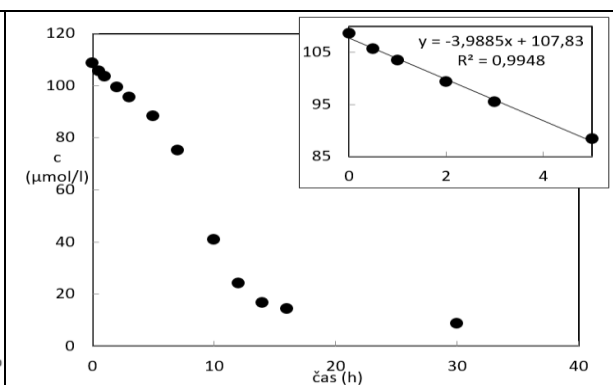
$$TSK = \frac{(4a + b - 2c - 3d - e) \times 8}{M_r} \quad (32)$$

V roztoku, kde koncentrace diclofenacu odpovídá 32 mg l<sup>-1</sup>, činí teoretická spotřeba kyslíku 51,2 mg l<sup>-1</sup>. Skupinový parametr organického znečištění CHSK byl u vzorků změřen kyvetovými testy LCK314 s použitím termostatu CH 3-150 Combitherm-2 a spektrofotometru DR3900. Naměřené údaje jsou uvedeny na obr. 26 E.

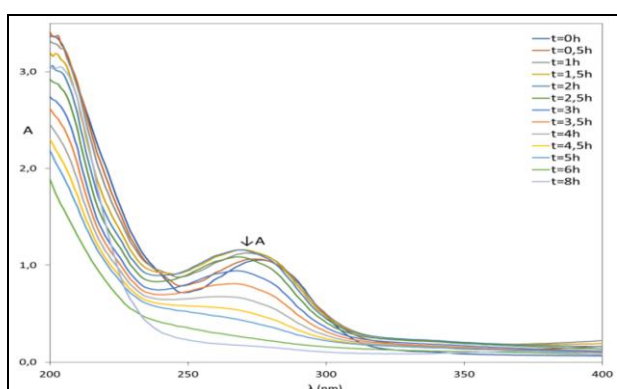
Celkový obsah organických látek ve vzorcích byl zjištěn pomocí servisního stanovení TOC, které probíhalo dle normy ČSN EN 1484. Získané výsledky graficky přehledně shrnuje obr. 26 F. Vypočtený specifický obsah organického uhlíku činil 0,528 g na 1 g diclofenacu podle vztahu (31), kde *a* odpovídá množství atomů uhlíku v molekule diclofenacu sodného a M<sub>r</sub> jeho relativní molekulové hmotnosti 318,13. Jelikož byl analyzován roztok o koncentraci 32 mg l<sup>-1</sup>, koncentrace organického uhlíku v daném roztoku by měla odpovídat hodnotě 16,9 mg l<sup>-1</sup>.



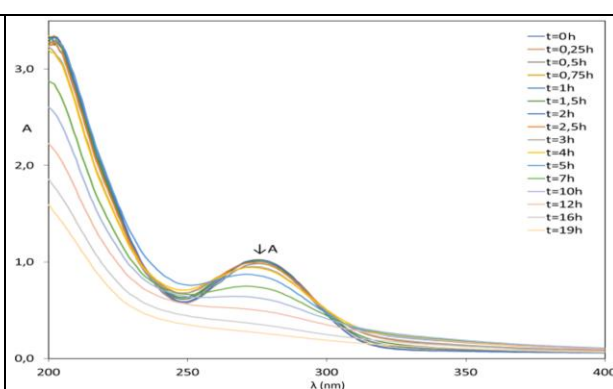
A) Časová změna UV-VIS spektra během odbourávání diclofenacu v prostředí  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  na BDDE při  $i = 16 \text{ mA cm}^{-2}$



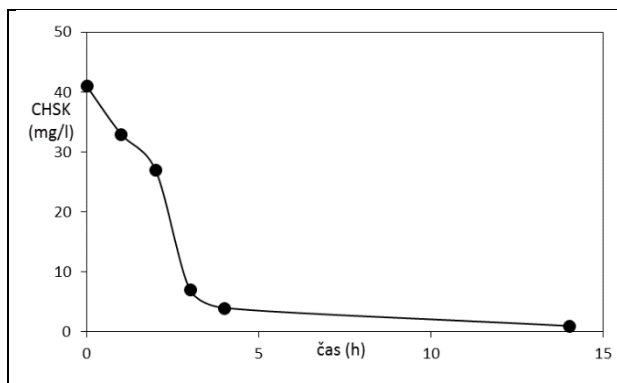
B) Změna koncentrace diclofenacu v závislosti na čase během odbourávání diclofenacu v prostředí  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  na BDDE při  $i = 16 \text{ mA cm}^{-2}$



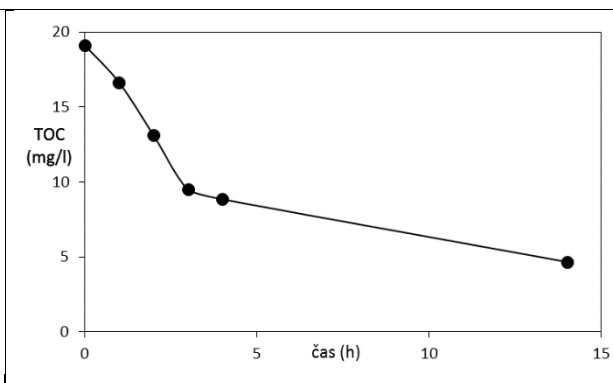
C) Časová změna UV-VIS spektra během odbourávání diclofenacu v prostředí  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  na BDDE při  $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$



D) Časová změna UV-VIS spektra během odbourávání diclofenacu na ozonizátoru z roztoku o  $c = 2,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ .



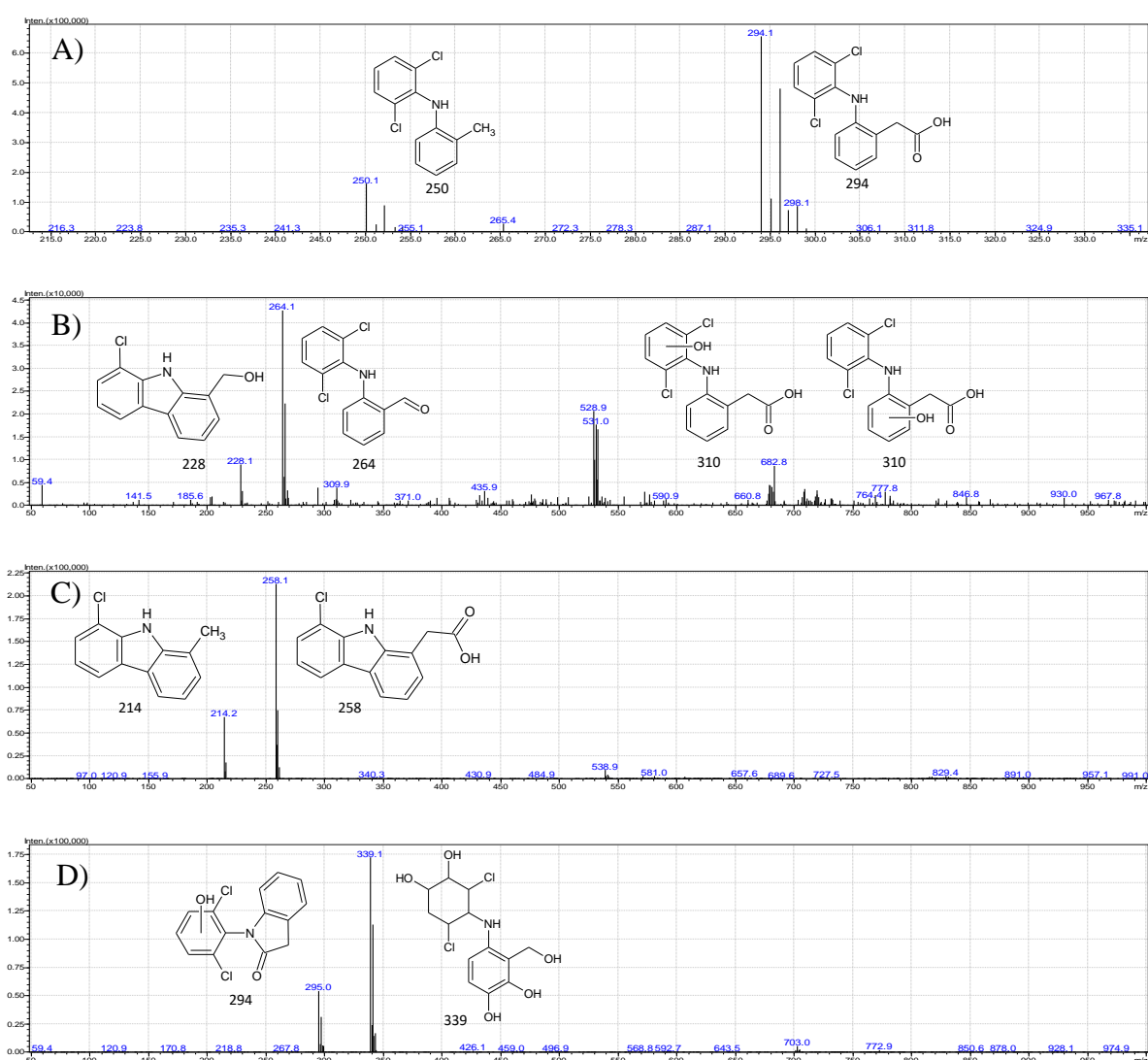
E) Změna CHSK v závislosti na čase během odbourávání diclofenacu v prostředí  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  na BDDE při  $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$



F) Změna TOC v závislosti na čase během odbourávání diclofenacu v prostředí  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  na BDDE při  $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$

Obr. 26: Výsledky získané během odbourávání vodného roztoku diclofenacu o počáteční koncentraci  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  v prostředí siraňů při teplotě  $25^\circ\text{C}$

Běžně používanou metodou nejen pro kvantitativní, ale i kvalitativní analýzu je kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí. Z důvodu náročnosti na přístrojové vybavení a kvalifikaci obsluhy byla analýza provedena formou servisu na katedře analytické chemie Ing. Eisnerem, Ph.D. Získaná data byla porovnána s dostupnou literaturou uvedenou ve zdrojích [56; 68; 69; 70; 71; 72]. Dle zjištěných údajů byly navrženy degradační produkty diclofenacu nalezené po 2, 5 a 7 h elektrochemické oxidace, jak vyplývá z hmotnostních spekter na obrázku 27 B-D. Hmotnostní spektrum počátečního roztoku, viz obr. 27 A, bylo v souladu s daty uvedenými v odborné literatuře. Nejenže bylo danou metodou možno sledovat vznikající meziproducty, ale i snižující se intenzitu signálu napovídající o odbourávání přítomných látek.



Obr. 27: Hmotnostní spektrum získané analýzou vzorků získaných během odbourávání roztoku diclofenacu o počáteční  $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  na BDDE při  $16 \text{ mA cm}^{-2}$ : A) na začátku odbourávání B) po 2 h odbourávání C) po 5 h odbourávání D) po 7 h odbourávání

## 8. 7 Odbourávání diclofenacu v prostředí chloridů

Přítomnost chloridů v odpadních vodách může ovlivňovat čistící procesy vznikajícími reaktivními formami chloru. Z tohoto důvodu je vhodné zhodnotit proces elektrochemického odbourávání diclofenacu v roztocích chloridů. Nejnižší hodnota koncentrace roztoku NaCl, při které již procházel proud 100 mA, činila 0,0346 mol l<sup>-1</sup>. Pro přípravu roztoku o dané koncentraci NaCl bylo do roztoku diclofenacu sodného o koncentraci 1.10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup> a objemu 250 ml přidáno 0,5005 g NaCl. Vodivost roztoku se zvýšila na hodnotu 375 mS m<sup>-1</sup>. Následně byl vystaven proudu 100 mA za stejných podmínek jako v přítomnosti síranů. V různých časových intervalech byla proměřována vodivost roztoku, pH a absorpční spektrum vzorků o objemu 2 ml. Rovněž se měřila CHSK a TOC. Podmínky experimentu, naměřené a vypočtené údaje jsou přehledně shrnuty v tab. 9. Grafické znázornění změny CHSK, TOC, jejich  $\eta$  a Ep v závislosti na čase lze vidět na obrázku 28 C-F na konci kapitoly.

Tab. 9: Časový průběh procesních parametrů elektrolytické vodivosti, pH, celkového napětí a výkonu společně se změnou skupinových parametrů CHSK a TOC a odpovídající spotřebě energie Ep udané v kWh/gTOC a v kWh/m<sup>3</sup> získané během odbourávání diclofenacu s počáteční koncentrací 10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup> na BDDE při celkovém proudu 100 mA v roztoku NaCl o c= 0,0346 mol l<sup>-1</sup>

t (hod)	$\kappa$ (mS m <sup>-1</sup> )	pH	U (V)	P (W)	TOC (mg l <sup>-1</sup> )	CHSK (mg l <sup>-1</sup> )	$\eta_{\text{TOC}}$ (%)	$\eta_{\text{CHSK}}$ (%)	Ep (kWh/gTOC)	Ep (kWh/m <sup>3</sup> )
0	375	6,6	19,98	1,94	17,37	44	0,00	0,00	0,00	0,00
0,25	375	9,4	19,98	1,94	-	-	-	-	-	1,94
0,5	377	9,2	19,98	2,00	-	-	-	-	-	4,00
1	379	8,7	19,58	1,96	14,21	31	17,85	29,55	0,15	7,83
1,5	371	8,4	17,98	1,80	-	-	-	-	-	10,79
2	371	8,4	18,79	1,88	12,22	25	29,10	43,18	0,18	15,03
3	367	8,3	18,58	1,86	8,07	16	52,54	63,64	0,15	22,30
4	362	8,2	18,48	1,86	6,95	11	58,87	75,00	0,18	29,73
14	358	8,0	18,48	1,86	2,75	3	82,60	93,18	0,44	104,05

Při spektrofotometrickém měření nebylo možné sledovat pokles absorbance diclofenacu, jak je patrné z obr. 28 A. UV-VIS absorpční spektrum měřeného roztoku bylo v tomto případě ovlivněno ionty kovů (Fe, Cr a Ni), které se uvolňovaly z korodovaných nerezových šroubů, jež drží u sebe plastový rámeček BDD elektrody. Navíc mohlo docházet i ke vzniku produktů diclofenacu absorbujících ve stejné vlnové délce. Předpokládala jsem vznik halogenovaných sloučenin. Z tohoto důvodu jsem provedla sérii experimentů s odlišnými koncentracemi solí a následně zjistila koncentraci AOX v jednotlivých vzorcích.

Stanovení AOX proběhlo v spolupráci s Ing. Janíkovou, Ph.D. Každý vzorek byl 100x naředěn destilovanou vodou v Erlenmayerově baňce. Do 100 ml zředěného vzorku bylo



odpipetováno 5 ml zásobního roztoku dusičnanu. Následně bylo do baněk přidáno 50 mg aktivního uhlí a byly na hodinu vloženy do třepačky. Poté došlo k zfiltrování obsahu jednotlivých baněk na filtrační jednotce AFU3 do patronek. Patronky byly promyty 20x zředěným zásobním roztokem dusičnanu a vhozeny do analyzátoru AOX Multi X 2500. Výsledky stanovení byly uvedeny v mg chloridových iontů na litr roztoku. Předpokládané množství AOX v roztoku diclofenacu o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup> bylo vypočteno na 7,0906 mg l<sup>-1</sup>. Analýzu počátečních roztoků modelových vod s léčivem shrnuje tabulka 10.

Tab. 10: Souhrn procesních parametrů elektrolytické vodivosti, pH, koncentrací přídavků solí Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> a výsledků stanovení koncentrace AOX v počátečních roztocích diclofenacu o  $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>

přídavek	c <sub>přid.</sub> (g l <sup>-1</sup> )	c <sub>přid.</sub> (mol l <sup>-1</sup> )	κ (mS m <sup>-1</sup> )	pH	AOX (mg l <sup>-1</sup> )
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,6744	0,0188	367	6,3	8,22
NaCl	2,0012	0,0342	374	6,3	6,42
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5,6192	0,0413	367	4,8	4,51
-	-	-	1,57	6,3	8,52

Pro zhodnocení vzniku halogenovaných sloučenin diclofenacu v závislosti od koncentrace chloridů při elektrochemickém odbourávání na BDD elektrodách byly provedeny čtyřhodinové experimenty v prostředí různých koncentrací chloridových iontů. Počáteční a koneční experimentální podmínky a výsledky stanovení AOX shrnuje tabulka 11.

Tab. 11: Souhrn procesních parametrů celkového napětí, elektrolytické vodivosti a pH na počátku a na konci 4h odbourávání vodného roztoku diclofenacu o počáteční  $c = 1 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup> na BDD elektrodách při celkovém proudu 100 mA v prostředí různých počátečních koncentrací NaCl s uvedenými výsledky stanovení koncentrace AOX po 4h odbourávání

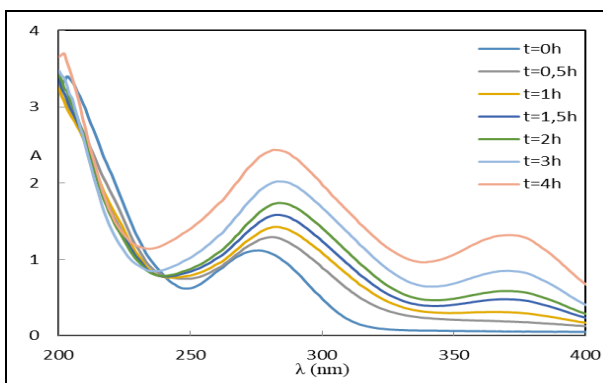
c <sub>NaCl</sub> (g l <sup>-1</sup> )	c <sub>NaCl</sub> (mol l <sup>-1</sup> )	U <sub>0h</sub> (V)	U <sub>4h</sub> (V)	κ <sub>0h</sub> (mS m <sup>-1</sup> )	κ <sub>4h</sub> (mS m <sup>-1</sup> )	pH <sub>0h</sub>	pH <sub>4h</sub>	AOX (mg l <sup>-1</sup> )
2	0,0342	19,98	18,58	376	362	6,6	8,2	10,14
3	0,0513	14,97	13,97	547	530	6,5	8,5	10,04
4	0,0684	13,57	12,97	716	694	6,6	8,6	11,70
5	0,0856	11,38	11,08	886	870	6,7	8,8	13,70
6	0,1027	10,49	10,09	1051	1022	6,3	8,8	11,35

Výsledky dokazují vznik halogenovaných produktů v průběhu elektrolýzy, přičemž nejvyšší hodnoty byly dosaženy při koncentraci NaCl 0,0856 mol l<sup>-1</sup>. Snaha o snížení halogenace diclofenacu, případně jeho transformačních produktů, vedla k náhradě BDD katody za Ti-Pt-Pd katodu. Předpokladem odstranění vlivu chloridových iontů byla jejich reakce s vznikajícím vodíkem na vyměňené katodě. Pro porovnání byla provedena série experimentů analogická s předešlými. Experimentální podmínky analýz na počátku a na konci

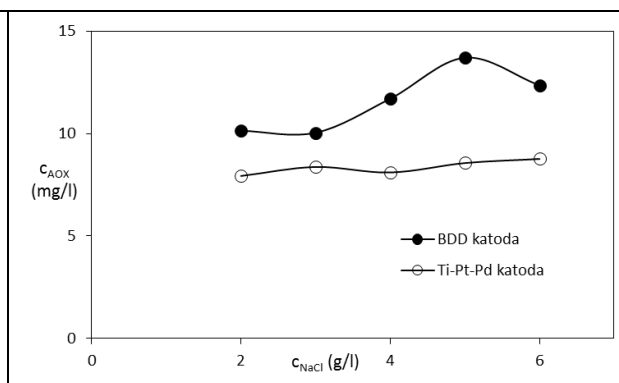
a výsledky stanovení AOX jsou uvedeny v následující tabulce 12. Grafické porovnání znázorňuje obr. 28 B.

*Tab. 12: Souhrn procesních parametrů celkového napětí, elektrolytické vodivosti a pH na počátku a na konci 4h odbourávání vodného roztoku diclofenacu o počáteční  $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  s použitím BDD anody a Ti-Pt-Pd katody při celkovém proudu 100 mA v prostředí různých počátečních koncentrací NaCl s uvedenými výsledky stanovení koncentrace AOX po 4h odbourávání*

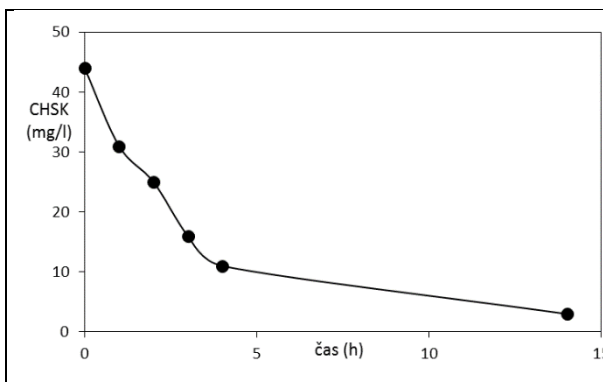
$c_{\text{NaCl}}$ (g l <sup>-1</sup> )	$c_{\text{NaCl}}$ (mol l <sup>-1</sup> )	$U_{0h}$ (V)	$U_{4h}$ (V)	$\kappa_{0h}$ (mS m <sup>-1</sup> )	$\kappa_{4h}$ (mS m <sup>-1</sup> )	pH <sub>0h</sub>	pH <sub>4h</sub>	AOX (mg l <sup>-1</sup> )
2	0,0342	18,08	16,37	375	362	6,5	8,0	7,93
3	0,0513	13,77	13,28	547	531	6,6	8,4	8,37
4	0,0684	10,99	10,99	717	696	6,5	8,8	8,10
5	0,0856	10,39	9,99	884	876	6,4	8,7	8,56
6	0,1027	9,19	9,29	1050	1024	6,5	9,0	8,76



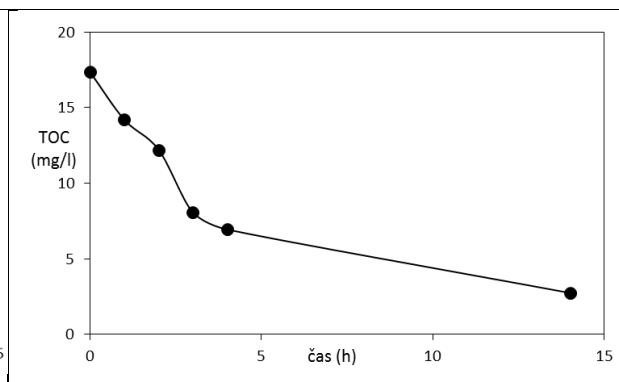
A) Časová změna UV-VIS spektra během odbourávání diclofenacu v prostředí NaCl z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 375 \text{ mS m}^{-1}$  na BDD anodě při  $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$



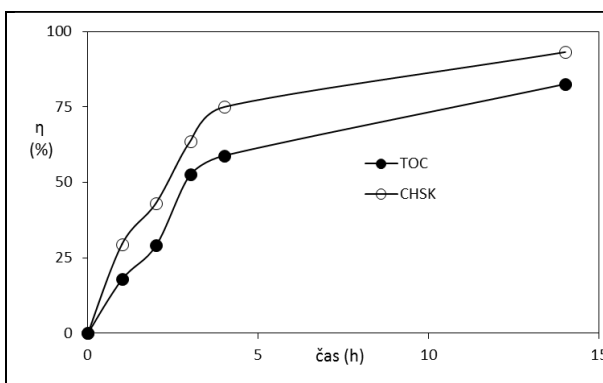
B) Porovnání množství AOX v závislosti na koncentraci NaCl při odbourávání diclofenacu z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  na BDD anodě při  $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$  s použitím BDD nebo Ti-Pt-Pd katody



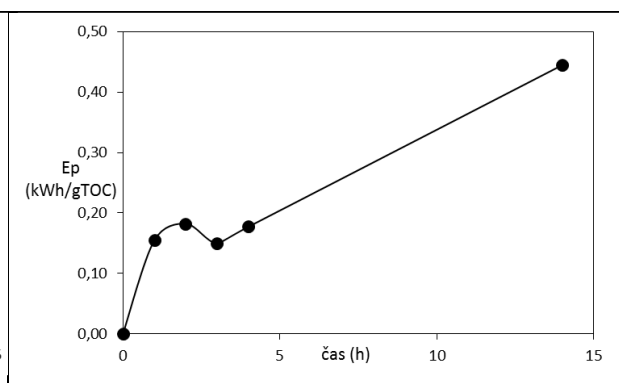
C) Změna CHSK v závislosti na čase během odbourávání diclofenacu v prostředí NaCl z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 375 \text{ mS m}^{-1}$  s použitím BDD anody ( $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i = 17 \text{ mA cm}^{-2}$ )



D) Změna TOC v závislosti na čase během odbourávání diclofenacu v prostředí NaCl z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 375 \text{ mS m}^{-1}$  s použitím BDD anody ( $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i = 17 \text{ mA cm}^{-2}$ )



E) Zhodnocení účinnosti elektrochemického čistícího procesu prostřednictvím TOC a CHSK v závislosti na čase během odbourávání diclofenacu v prostředí NaCl z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 375 \text{ mS m}^{-1}$  s použitím BDD anody ( $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i = 17 \text{ mA cm}^{-2}$ )



F) Energetická spotřeba  $E_p$  nutná k poklesu TOC v závislosti na čase během odbourávání diclofenacu v prostředí NaCl z roztoku  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 375 \text{ mS m}^{-1}$  na BDD anodě ( $i = 24 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katodě ( $i = 17 \text{ mA cm}^{-2}$ )

Obr. 28: Výsledky získané během odbourávání vodného roztoku diclofenacu o počáteční koncentraci  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  v prostředí chloridů při teplotě  $25^\circ\text{C}$

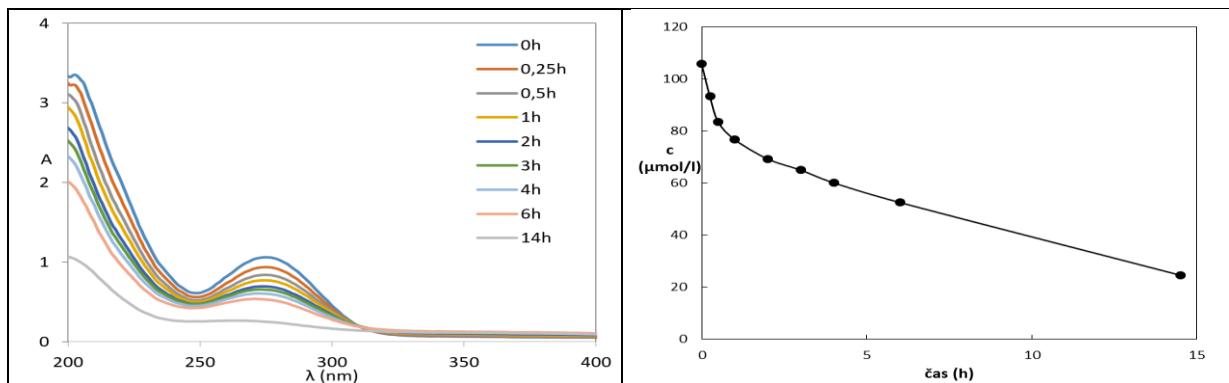
## 8. 8 Odbourávání diclofenacu v prostředí fosforečnanů

Možnost odbourání diclofenacu na BDD anodě při 25 mA cm<sup>-2</sup> byla zkoumána i v prostředí fosforečnanových iontů. Vodivost roztoku diclofenacu sodného o koncentraci 10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup> byla zvýšena přidávkem 34,0225 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> na hodnotu 367 mS m<sup>-1</sup> při 25°C. Jako katoda byla ponechána Ti-Pt-Pd elektroda, přičemž vzdálenost elektrod odpovídala přibližně 3 cm. Během experimentu byla průběžně měřena vodivost, pH roztoku, absorpční spektrum vzorků o objemu 2 ml, CHSK a TOC.

Přehled naměřených údajů a podmínek uvádím v tab. 13. Absorpční spektra jednotlivých vzorků odebíraných v různých časových intervalech jsou uvedena na obr. 29 A. Pokles koncentrace léčiva v závislosti na čase je patrný z obr. 29 B. Obrázky 29 C-F pak znázorňují časový průběh změn CHSK, TOC,  $\eta$  a Ep.

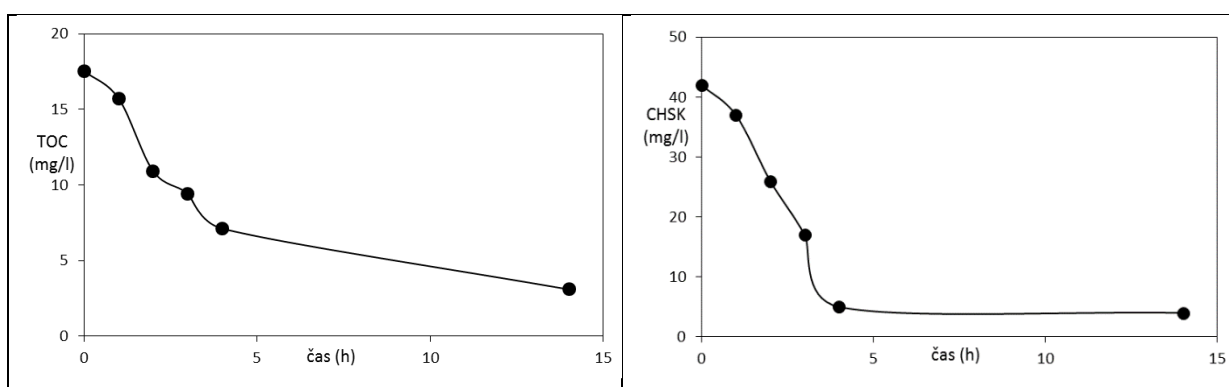
Tab. 13: Časový průběh procesních parametrů elektrolytické vodivosti, pH, celkového napětí a výkonu společně se změnou skupinových parametrů CHSK a TOC a odpovídající spotřebě energie Ep udané v kWh/gTOC a v kWh/m<sup>3</sup> získané během odbourávání diclofenacu s počáteční koncentrací 10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup> za použití BDD anody ( $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i = 17 \text{ mA cm}^{-2}$ ) při celkovém proudu 100 mA v roztoku KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> o  $c = 0,0413 \text{ mol l}^{-1}$

t (hod)	$\kappa$ (mS m <sup>-1</sup> )	pH	U (V)	P (W)	TOC (mg l <sup>-1</sup> )	CHSK (mg l <sup>-1</sup> )	$\eta_{\text{TOC}}$ (%)	$\eta_{\text{CHSK}}$ (%)	Ep (kWh/gTOC)	Ep (kWh/m <sup>3</sup> )
0	367	4,7	18,98	1,90	17,54	44	0,00	0,00	0,00	0,00
0,25	367	4,7	18,28	1,83	-	-	-	-	-	1,83
0,5	367	4,7	17,88	1,79	-	-	-	-	-	3,58
1	367	4,7	17,27	1,73	15,72	37	10,38	15,91	0,24	6,91
2	368	4,7	17,07	1,71	10,91	26	37,80	40,91	0,13	13,66
3	371	4,7	16,97	1,70	9,43	17	46,24	61,36	0,16	20,36
4	372	4,7	17,58	1,76	7,11	5	59,46	88,64	0,17	28,13
6	375	4,6	17,07	1,71	-	-	-	-	-	40,97
14	384	4,6	17,07	1,71	3,09	4	82,38	90,91	0,41	95,59



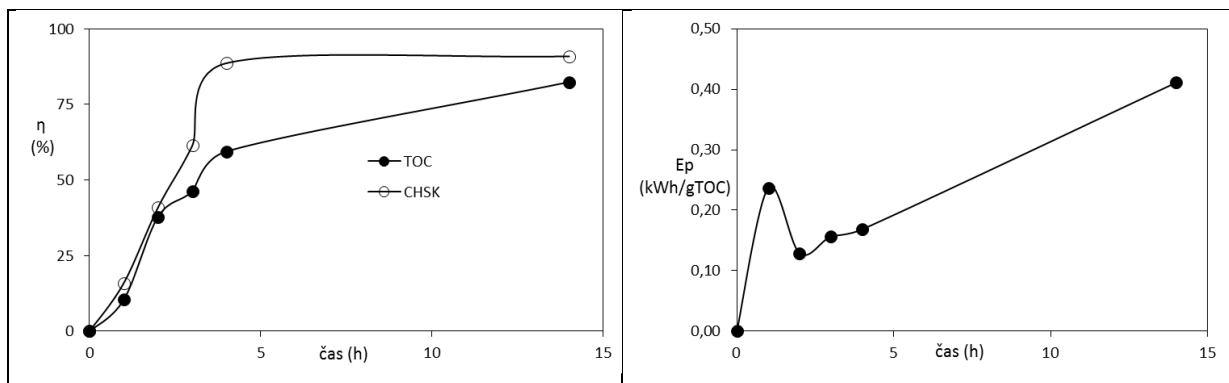
A) Časová změna UV-VIS spektra během odbourávání diclofenacu v prostředí  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  s použitím BDD anody ( $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i = 17 \text{ mA cm}^{-2}$ )

B) Změna koncentrace diclofenacu v závislosti na čase během odbourávání diclofenacu v prostředí  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  s použitím BDD anody ( $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i = 17 \text{ mA cm}^{-2}$ )



C) Změna CHSK v závislosti na čase během odbourávání diclofenacu v prostředí  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  s použitím BDD anody ( $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i = 17 \text{ mA cm}^{-2}$ )

D) Změna TOC v závislosti na čase během odbourávání diclofenacu v prostředí  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  s použitím BDD anody ( $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i = 17 \text{ mA cm}^{-2}$ )



E) Časová závislosti účinnosti elektrochemického čistícího procesu vyjádřená změnou TOC a CHSK během odbourávání diclofenacu v prostředí  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  s použitím BDD anody ( $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i = 17 \text{ mA cm}^{-2}$ )

F) Energetická spotřeba  $E_p$  nutná k poklesu TOC v závislosti na čase během odbourávání diclofenacu v prostředí  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  na BDD anodě ( $i = 24 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katodě ( $i = 17 \text{ mA cm}^{-2}$ )

Obr. 29: Výsledky získané během odbourávání vodného roztoku diclofenacu o počáteční koncentraci  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  v prostředí fosforečnanů při teplotě  $25^\circ\text{C}$

## 8.9 Odbourávání diclofenacu v prostředí směsi chloridů a fosforečnanů

V odpadních vodách se mohou vyskytovat různé směsi solí. Konkrétní složení odpadní vody je značně individuální, avšak po průchodu čistírnou odpadních vod musí vždy splňovat určité limity. Vysoké koncentrace celkového fosforu, převážně fosforečnany, zastoupené v domovních komunálních vodách stěžují dosažení potřebné kvality vody běžnými čistícími procesy. Z důvodu nežádoucí přítomnosti fosforečnanů ve vodách byl navržen způsob jejich odstranění ve formě sraženiny s hořečnatými ionty. K tomuto účelu sloužilo zapojení obětované hořčíkové anody ze slitiny AZ63.

Podobně jako vysoká koncentrace fosforečnanů i vysoká koncentrace organických halogenovaných sloučenin, korespondující s vysokou hodnotou parametru AOX, představuje pro běžnou domovní mechanicko-biologickou ČOV vážný problém. Ke vzniku těchto sloučenin může bohužel přispět i oxidace organických polutantů v přítomnosti chloridů.

Snížení vzniku halogenovaných sloučenin v prostředí chloridů bylo docíleno přítomností Ti-Pt-Pd katody s aktivní katalytickou vrstvou paládia. V kombinaci s BDD anodou by tak mohlo být dosaženo odbourávání diclofenacu s celkovým zvýšením kvality odpadní vody, aniž by v přítomnosti chloridů docházelo k nárůstu AOX.

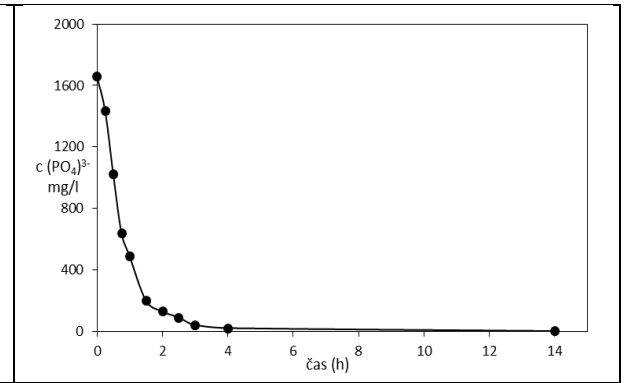
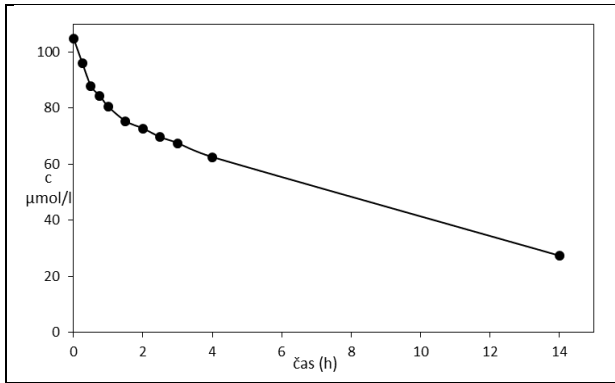
V tomto případě byly ke stabilizovanému laboratornímu zdroji připojené dvě paralelní anody. Na BDD anodě probíhala oxidace diclofenacu a současně se elektrochemicky rozpouštěla obětovaná hořčíková anodě ze slitiny AZ63, jež uvolňovala do oxidované modelové odpadní vody  $Mg^{2+}$  ionty, které následně srážely přítomné fosforečnanové ionty. Jelikož odpor BDD anody představoval 55krát vyšší hodnotu než obětované Mg anody, bylo nezbytné před Mg anodu sériově zapojit rezistor s odporem o velikosti 250  $\Omega$ . Tímto způsobem při celkovém proudu 102 mA procházel BDD anodou proud 95,4 mA ( $i = 24 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Mg anodou 6,57 mA, což odpovídalo proudové hustotě přibližně 1  $\text{mA cm}^{-2}$ . Aby nedocházelo v průběhu oxidačního odbourávání diclofenacu a jeho meziproductů k simultánní chloraci vlivem přítomných chloridových iontů, zvolila jsem v tomto případě jako katodu osvědčenou Ti-Pt-Pd elektrodu.

Vodivost roztoku diclofenacu sodného o koncentraci  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  byla zvýšena přidávkem 0,2558 g NaCl a 0,5968 g  $KH_2PO_4$  (odpovídající  $c PO_4^{3-} = 1,66 \text{ g l}^{-1}$ ) na hodnotu 367  $\text{mS m}^{-1}$  při 25°C. Celkový objem roztoku činil 250 ml a byl míchán rychlostí 200 otáček za minutu. Údaje naměřené během čistícího procesu shrnuje tabulka 14. Na obr. 30 A lze vidět snižující se koncentraci diclofenacu v závislosti na čase při 276 nm a na obr. 30 B

časový průběh poklesu koncentrace fosforečnanů. Změnu CHSK, TOC, jejich  $\eta$  a  $E_p$  v závislosti na čase přehledně dokumentuje obr. 30 C-F. V průběhu odbourávání nedocházelo k zvýšení AOX, poněvadž hodnoty naměřené na konci analýzy nepřesahovaly  $8 \text{ mg l}^{-1}$  AOX.

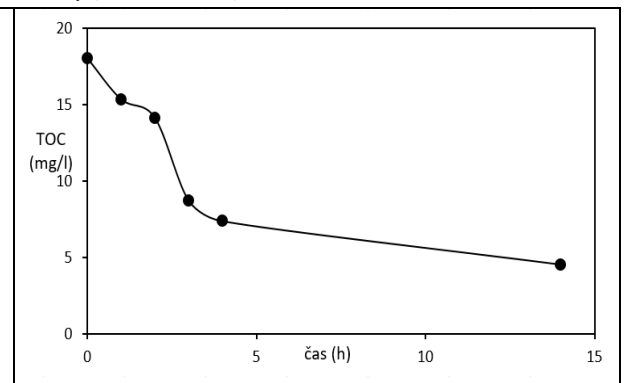
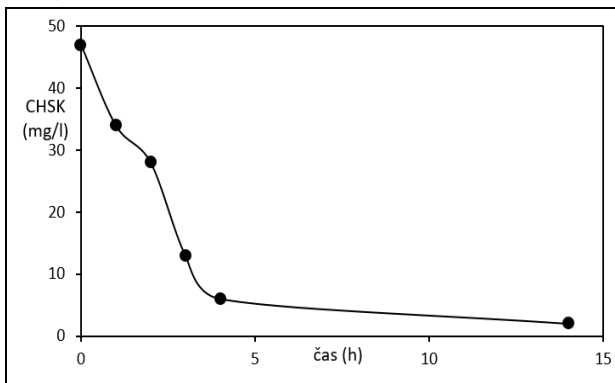
Tab. 14: Časový průběh procesních parametrů elektrolytické vodivosti, pH, celkového napětí a výkonu společně se změnou skupinových parametrů CHSK a TOC a odpovídající spotřebě energie  $E_p$  udané v kWh/gTOC a v kWh/m<sup>3</sup> získané během odbourávání diclofenacu s počáteční koncentrací  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  za použití BDD anody ( $i=24 \text{ mA cm}^{-2}$ ), Mg anody ( $i=1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i=17 \text{ mA cm}^{-2}$ ) při celkovém proudu 100 mA v roztoku s ekvimolární směsí NaCl a  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  o koncentraci  $0,0175 \text{ mol l}^{-1}$

t (hod)	$\kappa$ (mS m <sup>-1</sup> )	pH	U (V)	P (W)	TOC (mg l <sup>-1</sup> )	CHSK (mg l <sup>-1</sup> )	$\eta_{\text{TOC}}$ (%)	$\eta_{\text{CHSK}}$ (%)	$E_p$ (kWh/gTOC)	$E_p$ (kWh/m <sup>3</sup> )
0	367	4,9	9,73	0,99	18,03	47	0,00	0,00	0,00	0,00
0,25	-	-	9,95	1,01	-	-	-	-	-	1,01
0,5	-	-	9,73	0,99	-	-	-	-	-	1,98
0,75	-	-	8,77	0,89	-	-	-	-	-	2,68
1	397	10,0	9,05	0,92	15,34	34	14,93	27,66	0,09	3,69
1,5	400	10,2	9,70	0,99	-	-	-	-	-	5,94
2	395	11,5	10,37	1,06	14,13	28	21,64	40,43	0,14	8,46
2,5	426	11,7	10,99	1,12	-	-	-	-	-	11,21
3	454	11,7	10,95	1,12	8,71	13	51,70	72,34	0,09	13,40
4	470	11,8	11,98	1,22	7,37	6	59,13	87,23	0,11	19,55
14	497	11,9	10,76	1,10	4,54	2	74,83	95,74	0,28	61,46



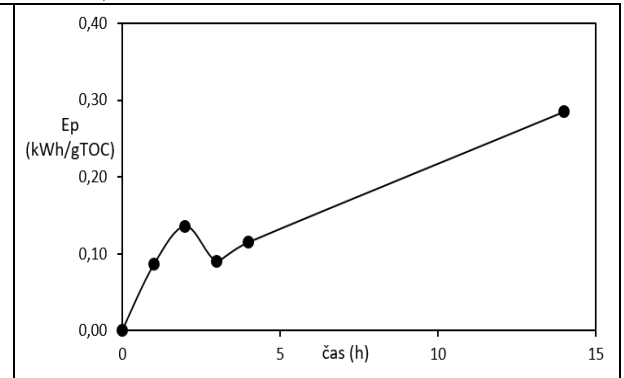
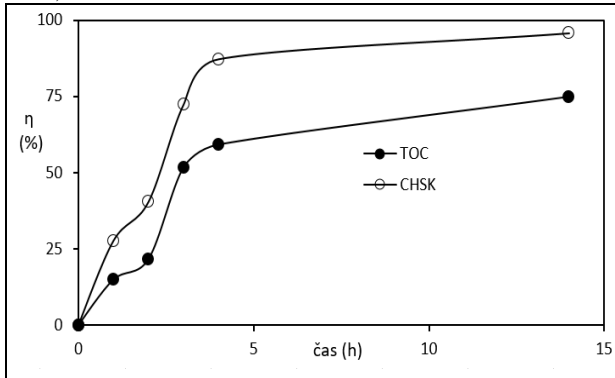
A) Změna koncentrace diclofenacu v závislosti na čase během odbourávání diclofenacu z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  v přítomnosti ekvimolární směsi NaCl a  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  o koncentraci  $0,0175 \text{ mol l}^{-1}$  s použitím BDD anody ( $i=24 \text{ mA cm}^{-2}$ ), Mg anody ( $i=1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i=17 \text{ mA cm}^{-2}$ )

B) Změna koncentrace fosforečnanů v závislosti na čase během odbourávání diclofenacu z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  v přítomnosti ekvimolární směsi NaCl a  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  o koncentraci  $0,0175 \text{ mol l}^{-1}$  s použitím BDD anody ( $i=24 \text{ mA cm}^{-2}$ ), Mg anody ( $i=1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i=17 \text{ mA cm}^{-2}$ )



C) Změna CHSK v závislosti na čase během odbourávání diclofenacu z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  v přítomnosti ekvimolární směsi NaCl a  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  o koncentraci  $0,0175 \text{ mol l}^{-1}$  s použitím BDD anody ( $i=24 \text{ mA cm}^{-2}$ ), Mg anody ( $i=1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i=17 \text{ mA cm}^{-2}$ )

D) Změna TOC v závislosti na čase během odbourávání diclofenacu z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  v přítomnosti ekvimolární směsi NaCl a  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  o koncentraci  $0,0175 \text{ mol l}^{-1}$  s použitím BDD anody ( $i=24 \text{ mA cm}^{-2}$ ), Mg anody ( $i=1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i=17 \text{ mA cm}^{-2}$ )



E) Časová závislost účinnosti elektrochemického čistícího procesu vyjádřená změnou TOC a CHSK během odbourávání diclofenacu z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  v přítomnosti ekvimolární směsi NaCl a  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  o koncentraci  $0,0175 \text{ mol l}^{-1}$  s použitím BDD ( $i=24 \text{ mA cm}^{-2}$ ), Mg anody ( $i=1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i=17 \text{ mA cm}^{-2}$ )

F) Energetická spotřeba  $E_p$  nutná k poklesu TOC v závislosti na čase během odbourávání diclofenacu z roztoku o  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  a  $\kappa = 367 \text{ mS m}^{-1}$  v přítomnosti ekvimolární směsi NaCl a  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  o koncentraci  $0,0175 \text{ mol l}^{-1}$  s použitím BDD ( $i=24 \text{ mA cm}^{-2}$ ), Mg anody ( $i=1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a Ti-Pt-Pd katody ( $i=17 \text{ mA cm}^{-2}$ )

Obr. 30: Výsledky získané během odbourávání modelové odpadní vody s počáteční koncentrací diclofenacu  $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  v prostředí směsi solí NaCl a  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  při teplotě  $25^\circ\text{C}$

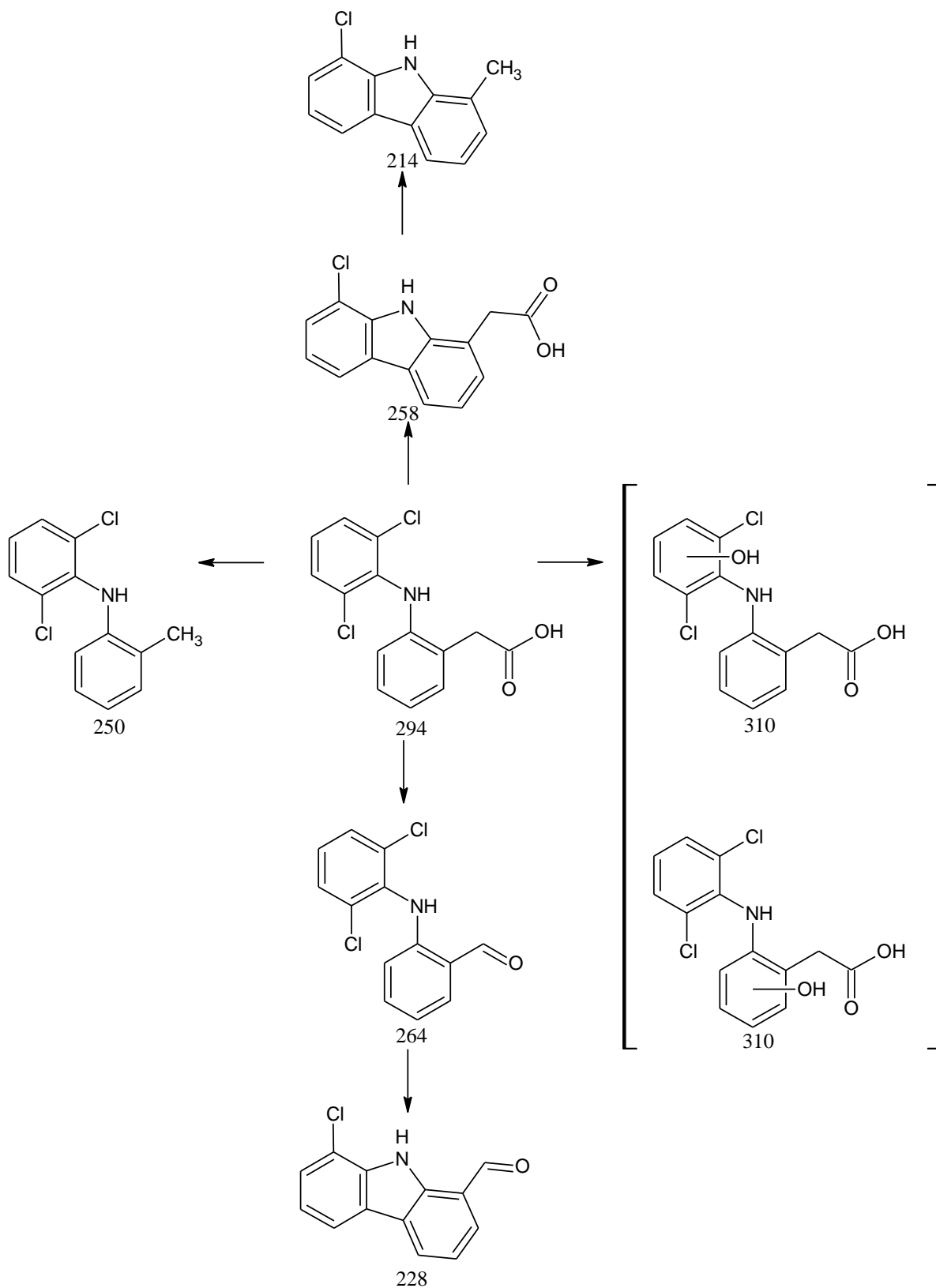


## 9 DISKUZE

Pro sledování procesu elektrochemického odbourávání léčiva diclofenac bylo potřebné nejdříve vybrat vhodnou metodu stanovení. Jelikož diclofenac vykazuje dvě absorpční maxima při 200 nm a 276 nm, přičemž citlivějšího stanovení bylo dosaženo u  $\lambda_{\text{anal}} = 276$  nm, bylo nasnadě využít pro sledování odbourávání tohoto léčiva rychlou, levnou a současně dostupnou UV-VIS spektroskopii. Z tohoto důvodu byla vytvořena kalibrační křivka vyjadřující závislost absorbance na koncentraci diclofenacu při 276 nm. Rozmezí měřitelných koncentrací diclofenacu se pohybovalo od  $1 \cdot 10^{-5}$  po  $1 \cdot 10^{-4}$  mol  $l^{-1}$ . Při koncentraci  $5 \cdot 10^{-4}$  mol  $l^{-1}$  již docházelo k deformaci křivky a při  $5 \cdot 10^{-6}$  mol  $l^{-1}$  se snižovala přesnost stanovení, ačkoliv léčivo bylo detekovatelné. Získanou rovnicí lineární regrese  $A = 0,01c + 0,0203$  jsem poté používala k výpočtu neznámé koncentrace v odebíraných vzorcích.

K nezávislému porovnání koncentrací sloužila optimalizovaná voltametrická metoda s visící rtuťovou kapkovou elektrodou, což bylo ověřeno u roztoků se známou koncentrací. Pro vyhodnocení bylo nejvhodnější použití metody standardního přídávku. Tímto způsobem bylo možné měřit koncentraci diclofenacu až  $1 \cdot 10^{-6}$  mol  $l^{-1}$ .

Při oxidačních procesech běžně dochází k tvorbě pestré škály meziproduktů. Jejich přítomnost byla prokázána LC-MS analýzou i v průběhu odbourávání diclofenacu na BDDE. Dle analogických výsledků v odborné literatuře jsem přiřadila sloučeniny k jednotlivým píkům hmotnostního spektra o nejvyšší intenzitě signálu a posléze navrhla degradační schéma diclofenacu na obr. 31. V některých vzorcích bylo během oxidace možné po přechodnou dobu sledovat MS spektra produktů o vyšší molekulové hmotnosti, než má samotný diclofenac. Jednalo se pravděpodobně o produkty vzniklé radikálovou dimerací, případně až polymerací. Domnívám se proto, že došlo k vzájemné reakci meziproduktů, za vzniku dosud neidentifikovaných sloučenin, i když jsem v literatuře našla shodu MS spekter se sloučeninami uvedenými na obr. 27.



Obr. 31: Navržené schéma degradace diclofenacu

Elektrochemické odbourávání diclofenacu anodickou oxidací jsem zkoumala v prostředí síranů, chloridů a fosforečnanů, které představují běžnou součást odpadních vod. Mezi anody s nejvyšší produkcí hydroxylového radikálu, způsobujících oxidaci organických sloučenin až na oxid uhličitý, patří BDD anoda. Z tohoto důvodu byla v experimentální části použita k odstranění diclofenacu právě zmíněná elektroda.

V prostředí síranů bylo odzkoušeno odbourávání diclofenacu při dvou různých proudových hustotách  $16 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ . V prvním případě bylo po 5 h možné pozorovat rozpad isosbestických bodů, z čehož lze usuzovat na sled následných reakcí. Odbourávání však bylo relativně pomalé. Dostatečná rychlost degradace diclofenacu byla dosažena při proudové hustotě  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ , a z tohoto důvodu byla zvolena i pro další experimenty. I když zvýšení proudové hustoty zrychluje degradaci cílového kontaminantu, zpravidla dochází k poklesu efektivity oxidačního procesu a k zvýšení nákladů. Vzhledem k výše uvedenému již nebyla testována proudová hustota nad  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ . V porovnání s ozonolýzou docházelo za těchto podmínek k rychlejšímu odstranění léčiva, což potvrdila UV-VIS spektrofotometrická analýza.

V prostředí chloridů jsem nejdřív zkoumala vliv vodivosti na procházející proud. Byla jsem limitována maximálním napětím lineárního stabilizovaného laboratorního zdroje Manson SDP2210, který je schopen dodávat stabilizované napětí do 20 V. Samotný roztok diclofenacu v destilované vodě má příliš nízkou vodivost. Při maximálním napětí zdroje 20 V a požadovaném protékajícím proudu 100 mA bylo nezbytné zvýšit vodivost roztoku přidáním chloridu sodného na  $368 \text{ mS m}^{-1}$ . Přítomnost chloridových iontů při oxidaci diclofenacu však vedla k nárůstu parametru AOX, což signalizuje chloraci léčiva nebo produktů jeho oxidace, viz tabulka 11 či obr. 28 B. Prokázaný vznik chlorovaných produktů mně vedl k výměně BDD katody za Ti-Pt-Pd katodu. Tímto způsobem se podařilo potlačit zvyšování AOX v důsledku chlorace, jak prokázalo stanovení AOX při měření s touto katodou, viz tabulka 12 a obr. 28 B.

Diclofenac byl oxidačně degradován i v přítomnosti fosforečnanů. Co se týče spektrofotometrické analýzy, bylo možné sledovat pokles absorbance. Jelikož pro snížení obsahu fosforečnanů pod přijatelnou mez bývá rovněž potřebné využití terciárního čistícího procesu, pokusila jsem se o jejich odstranění pomocí obětované anody z hořčíkové slitiny AZ63 připravené dle návrhu Ing. Duška, Ph.D.

Za účelem zhodnocení podmínek a účinnosti metody byla provedena série měření v prostředí roztoků modelových odpadních vod o různé vodivosti s koncentrací fosforečnanových iontů  $40 \text{ mg l}^{-1}$ . Srážení fosforečnanů hořečnatými ionty bylo sledováno při

proudové hustotě 1, 5 a 10 mA cm<sup>-2</sup>. Koncentrace PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> byla zjištěna formou servisní analýzy ICP-OES i spektrofotometricky pomocí fosfomolybdenanové metody. Ve všech experimentech docházelo již po 10 min k výraznému úbytku fosforečnanů s celkovou účinností srážení fosforu nad 67 %. Po 30 minutách dosahovala účinnost převážně nad 99 %.

Důkaz meziproductů potvrdil vhodnost zhodnocení celkového znečištění modelové vody stanovením CHSK a TOC. U všech provedených pokusů byl dokázán pokles CHSK s účinností nad 75 % a současně docházelo k poklesu parametru TOC s účinností převyšující 50 % již po 4 h. Jelikož se při procesu spotřebovává prakticky pouze elektrická energie, bylo pro odhadnutí provozních nákladů vhodné určit její specifickou spotřebu. Pro 4 hod odbourávání činila spotřeba elektřiny 20-30 kWh/m<sup>3</sup>.

V této souvislosti je třeba ovšem také uvést, že je zde možnost významně snížit spotřebu elektrické energie za předpokladu, že se podaří zlevnit výrobu BDD elektrod a současně zvýšit jejich aktivní plochu tak, aby bylo možné pracovat při dané vodivosti odpadní vody s nižší proudovou hustotou a tím pádem i s nižším celkovým napětím elektrolyzérů. V důsledku toho zákonitě dojde k poklesu ohmických ztrát daných rozkladem samotného elektrolytu a jeho ohřevem. Pokud by se podařilo ještě využívat jako zdroj elektrické energie např. lokální fotovoltaickou elektrárnu, může být tento terciární čistící proces z ekonomického pohledu daleko smysluplnější.

Na závěr bylo provedeno odbourávání diclofenacu v ekvimolární směsi chloridů a fosforečnanů za použití BDD anody k degradaci léčiva, obětované Mg anody pro odstranění fosforečnanů ve formě sraženiny a Ti-Pt-Pd katody k zabránění halogenace diclofenacu. I když počáteční koncentrace fosforečnanů dosahovala hodnoty 1,66 g l<sup>-1</sup>, v průběhu 4 hodin byly fosforečnany kvantitativně vysráženy. Rovněž halogenace oxidačních meziproductů byla potlačena a diclofenac degradován. To se odrazilo i na poklesu TOC po 14 hodinách z původních 18 na 4,5 a CHSK ze 47 na 2 mg l<sup>-1</sup>, což v případě CHSK představuje pokles o 95,7 % resp. 75% mineralizaci přítomného organického uhlíku vyjádřenou poklesem TOC.

## 10 ZÁVĚR

Z důvodu neustále vzrůstající spotřeby léčiv, je zapotřebí zvyšovat efektivitu čistících procesů pro minimalizování výskytu jak samotných léčiv, tak i jejich metabolitů ve vodním prostředí. I když jsou NSAID převážně vyráběny se snahou pomáhat živým organismům, mnohé z těchto látek, včetně diclofenacu, vykazují ve vodách právě opačný účinek.

Jedním z perspektivních způsobů jejich odstranění představuje zapojení EAOP během čištění odpadních vod. Mezi tyto procesy lze řadit i anodickou oxidaci využívající silných oxidačních činidel generovaných *in situ* k degradaci organických sloučenin. Jedná se o rychlý proces s relativně minimálními požadavky na instalační prostor, vybavení a manipulaci. Potřebná je pouze dodávka elektrické energie. Neselektivní oxidace až na oxid uhličitý je možné docílit použitím pasivních elektrod jako je BDDE. Tato elektroda vykazuje vysokou proudovou efektivitu, stabilitu a generování velkého množství  $\text{OH}^\bullet$ , a proto je vhodná k odstranění organických kontaminantů z odpadních vod. Z tohoto důvodu byla zkoumána její účinnost při odbourávání diclofenacu v prostředí modelových vod obsahujících sírany, chloridy a fosforečnany.

Ve všech případech docházelo k degradaci diclofenacu, což bylo možné sledovat nejen spektrofotometricky, ale i poklesem parametrů TOC a CHSK. Právě tyto parametry jsou vhodné k zhodnocení celkové účinnosti čistícího procesu, poněvadž zachycují přítomnost nejen diclofenacu, ale i jeho rozkladných produktů, které mohou rovněž vykazovat toxicitu ve vodním prostředí. Některé degradační produkty se podařilo specifikovat díky LC-MS. Navíc byl minimalizován vznik nežádoucích halogenovaných sloučenin v prostředí chloridů zapojením Ti-Pt-Pd katody. Rovněž bylo dosaženo efektivního odstranění fosforečnanů zapojením obětované Mg anody.

Tímto způsobem bylo při elektrochemickém odbourávání diclofenacu možné zvyšovat celkovou kvalitu vody, což by mohlo mít značný potenciál při uvedení dané metody do praxe s cílem terciárního dočištění odpadní vody. Jak se podařilo experimentálně prokázat, lze pomocí BDD anody diclofenac oxidačně odbourávat i v přítomnosti chloridů, aniž by za přítomnosti Ti-Pt-Pd katody docházelo k halogenaci oxidačních meziproduktů. Úspěšnost odbourávání diclofenacu byla dokázána poklesem TOC po 14 hodinách z původních 18 na 4,5 a CHSK ze 47 na 2  $\text{mg l}^{-1}$ , což v případě CHSK představuje pokles o 95,7 % respektive 75% mineralizaci přítomného organického uhlíku, vyjádřenou poklesem TOC. Pokud byla k BDD anodě paralelně připojena obětovaná hořčíková anoda ze slitiny AZ63, bylo možné během oxidace kvantitativně odstranit i fosforečnanové ionty.

## 11 SEZNAM ZDROJŮ

- [1] SAEI, A. Solubility of sodium diclofenac in binary water + alcohol solvent mixtures at 25°C. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2008, **18**(2), 149–151.
- [2] O'CONNOR, K. a O. CORRIGAN. Preparation and characterisation of a range of diclofenac salts. *International Journal of Pharmaceutics*. 2001, **226**, 163–179.
- [3] CID-CERÓN, M. New Insights on the Kinetics and Mechanism of the Electrochemical Oxidation of Diclofenac in Neutral Aqueous Medium. *Electrochimica Acta*. 2016, **199**, 92–98.
- [4] BARTOLOMEI, M. Physico-chemical characterisation and intrinsic dissolution studies of a new hydrate form of diclofenac sodium: comparison with anhydrous form. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2006, **40**, 1105–1113.
- [5] DERRY, S., P. WIFFEN a R. MOORE. Single dose oral diclofenac for acute postoperative pain in adults (Review). *Cochrane Database of Systematic Reviews*. 2015, **7**, 1–62.
- [6] *Český lékopis: Léčivé a pomocné látky, A-L*. Praha: Grada Publishing, a.s., 1997. ISBN 80-7169-625-0.
- [7] ADEYEYE, CH. a P.-K. LI. Diclofenac Sodium. *Analytical Profiles of Drug Substances*. San Diego: Academic Press, 1990, s. 123–144. ISBN 978-0-12-260819-3.
- [8] BUCCI, R., A. MAGRÌ a A. MAGRÌ. Determination of diclofenac salts in pharmaceutical formulations. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1998, **362**, 578–582.
- [9] FANUN, M. Diclofenac Solubilization in Microemulsions Based on Mixed Nonionic Surfactants and R (+)-limonene. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2009, **31**(7), 936–944.
- [10] GAN, T. Diclofenac: an update on its mechanism of action and safety profile. *Current Medical Research and Opinion*. 2010, **26**(7), 1715–1731.
- [11] BANDGAR, B. Synthesis, Characterization, and Biological Evaluation of Novel Diclofenac Prodrugs. *J. Med. Chem.* 2011, **54**, 1202–1210.

- [12] KATZUNG, B. *Základní a klinická farmakologie*. 2. vyd. Jinočany: H & H Vyšehradská, 2006. ISBN 80-7319-056-7.
- [13] PROKEŠ, J. *Základy toxikologie: obecná toxikologie a ekotoxikologie*. Praha: Galén, 2005. ISBN 80-7262-301-x.
- [14] MALÝ, J. a P. HLAVÍNEK. *Čištění průmyslových odpadních vod*. Brno: NOEL 2000, 1996. ISBN 80-86020-05-3.
- [15] ŠÁLEK, J. *Voda v domě a na chatě: využití srážkových a odpadních vod*. Praha: Grada, 2012. ISBN 978-80-247-3994-6.
- [16] JOHNSON, A. Do Concentrations of Ethinylestradiol, Estradiol, and Diclofenac in European Rivers Exceed Proposed EU Environmental Quality Standards?. *Environmental Science & Technology*. 2013, **47**(21), 12297–12304.
- [17] LONAPPAN, L. et al. Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. *Environment International*. 2016, **96**, 127–138.
- [18] ROSCHER, J., M. VOGEL a U. KARST. Identification of ultraviolet transformation products of diclofenac by means of liquid chromatography and mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2016, **1457**, 59–65.
- [19] TAUXE-WUERSCH, A. et al. Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Research*. 2005, **39**(9), 1761–1772.
- [20] BUSER, H. R., T. POIGER a M. D. MÜLLER. Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. *Environmental Science & Technology*. 1998, **32**(22), 3449–3456.
- [21] SCHMITT-JANSEN, M. et al. Phytotoxicity assessment of diclofenac and its phototransformation products. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2007, **387**(4), 1389–1396.
- [22] SCHULZE, T. et al. Identification of a phytotoxic photo-transformation product of diclofenac using effect-directed analysis. *Environmental Pollution*. 2010, **158**(5), 1461–1466.

- [23] DIRECTIVE 2013/39/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. In: *Official Journal of the European Union*. Brussels: European Parliament, Council of the European Union, 2013, L226, číslo 1.
- [24] OAKS, J. L. et al. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*. 2004, **427**(6975), 630–633.
- [25] SCHWAIGER, J. et al. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. *Aquatic Toxicology*. 2004, **68**(2), 141–150.
- [26] HOEGER, B. et al. Distribution of intraperitoneally injected diclofenac in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2008, **71**(2), 412–418.
- [27] GONZALEZ-REY, M. a M. J. BEBIANNO. Effects of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) diclofenac exposure in mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Aquatic Toxicology*. 2014, **148**, 221–230.
- [28] CLEUVERS, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters*. 2003, **142**(3), 185–194.
- [29] MINDL, Jaromír. *Základy elektroorganické chemie*. Praha: Academia, 2000. ISBN 8020007695.
- [30] BRILLAS, E. et al. Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*. 2010, **79**(6), 605–612.
- [31] MUSILOVÁ, J. et al. Použití diamantových filmových elektrod dopovaných borem pro stanovení organických látek. *Chemické Listy*. 2009, **103**(6), 469–478.
- [32] BHANDARI, V. M. a V. V. RANADE. Advanced Physico-chemical Methods of Treatment for Industrial Wastewaters. *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. Burlington: Elsevier, 2014, s. 81–140. ISBN 9780080999685.
- [33] CHAPLIN, B. P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Science: Processes & Impacts*. 2014, **16**(6),



1182–1203.

- [34] MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. a S. FERRO. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*. 2006, **35**(12), 1324–1340.
- [35] LOOS, G. et al. Electrochemical oxidation of key pharmaceuticals using a boron doped diamond electrode. *Separation and Purification Technology*. 2018, **195**, 184–191.
- [36] SIRÉS, I. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2014, **21**(14), 8336–8367.
- [37] SIRÉS, I. a E. BRILLAS. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environment International*. 2012, **40**, 212–229.
- [38] BENEŠ, J. Pokročilé oxidační procesy - AOP. In: *Pitná voda 2008*. České Budějovice: W&ET Team, 2008, s. 135–140. ISBN 978-80-254-2034-8.
- [39] COMNINELLIS, CH. a G. CHEN. *Electrochemistry for the Environment*. New York: Springer, 2010. ISBN 978-0-387-36922-8.
- [40] MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. a E. BRILLAS. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009, **87**(3), 105–145.
- [41] CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. 2004, **38**(1), 11–41.
- [42] ZHAO, X. et al. Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism. *Electrochimica Acta*. 2009, **54**(17), 4172–4179.
- [43] GHERARDINI, L. et al. Electrochemical Oxidation of 4-Chlorophenol for Wastewater Treatment: Definition of Normalized Current Efficiency ( $\varphi$ ). *Journal of The Electrochemical Society*. 2001, **148**(6), 78–82.
- [44] RADJENOVIC, J. a D. L. SEDLAK. Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water.

- Environmental Science & Technology*. 2015, **49**(19), 11292–11302.
- [45] CUI, Y.-H. et al. Kinetics and Efficiency Analysis of Electrochemical Oxidation of Phenol: Influence of Anode Materials and Operational Conditions. *Chemical Engineering & Technology*. 2011, **34**(2), 265–272.
- [46] BRINZILA, C. a M. BRINZILA. A System to Measure the Current Efficiency and Energy Specific Consumption for BDDE. *Buletinul AGIR*. 2012, **17**(3), 151–154.
- [47] PEAKE, B. M. et al. Detection and presence of pharmaceuticals in the environment. *The Life-Cycle of Pharmaceuticals in the Environment*. Cambridge: Elsevier, 2016, s. 77–107. ISBN 9781907568251.
- [48] SOUSA, J. C. G. et al. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *Journal of Hazardous Materials*. 2018, **344**, 146–162.
- [49] BUCHBERGER, W. W. Current approaches to trace analysis of pharmaceuticals and personal care products in the environment. *Journal of Chromatography A*. 2011, **1218**(4), 603–618.
- [50] YANG, X., F. WANG a S. HU. Enhanced oxidation of diclofenac sodium at a nano-structured electrochemical sensing film constructed by multi-wall carbon nanotubes–surfactant composite. *Materials Science and Engineering: C*. 2008, **28**(1), 188–194.
- [51] AGUILAR-LIRA, G. Y. et al. New insights on diclofenac electrochemistry using graphite as working electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017, **794**, 182–188.
- [52] PROVÁDEČÍ ROZHODNUTÍ KOMISE (EU) 2015/495 ze dne 20. března 2015, kterým se stanoví seznam sledovaných látek pro monitorování v rámci celé Unie v oblasti vodní politiky podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/105/ES. In: *Úřední věstník Evropské unie*. Brusel: Evropská komise, 2015, L 78, číslo 40.
- [53] TIEDEKEN, E. J. et al. Monitoring, sources, receptors, and control measures for three European Union watch list substances of emerging concern in receiving waters – A 20 year systematic review. *Science of The Total Environment*. 2017, **574**, 1140–1163.

- [54] OLIVES, A. I. et al. Isolation and Quantitative Methods for Analysis of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs. *Anti-Inflammatory & Anti-Allergy Agents in Medicinal Chemistry*. 2012, **11**(1), 65–95.
- [55] PETRIE, B. et al. Fate of drugs during wastewater treatment. *Trends in Analytical Chemistry*. 2013, **49**, 145–159.
- [56] WANG, Y. et al. Oxidation of diclofenac by aqueous chlorine dioxide: Identification of major disinfection byproducts and toxicity evaluation. *Science of The Total Environment*. 2014, **473-474**, 437–445.
- [57] GOUDA, A. A. et al. Spectrophotometric and spectrofluorometric methods for the determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs: A review. *Arabian Journal of Chemistry*. 2013, **6**(2), 145–163.
- [58] BUCCI, R., A. D. MAGRÌ a A. L. MAGRÌ. Determination of diclofenac salts in pharmaceutical formulations. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1998, **362**(7-8), 577–582.
- [59] OLIVEIRA, T. M. B. F. et al. Simultaneous electrochemical sensing of emerging organic contaminants in full-scale sewage treatment plants. *Chemical Engineering Journal*. 2015, **267**, 347–354.
- [60] GUPTA, V. K. et al. Voltammetric techniques for the assay of pharmaceuticals: A review. *Analytical Biochemistry*. 2011, **408**(2), 179–196.
- [61] AMBROSI, A. et al. Electrochemical determination of pharmaceuticals in spiked water samples. *Journal of Hazardous Materials*. 2005, **122**(3), 219–225.
- [62] XU, M., L. CHEN a J. SONG. Polarographic behaviors of diclofenac sodium in the presence of dissolved oxygen and its analytical application. *Analytical Biochemistry*. 2004, **329**(1), 21–27.
- [63] LUCAS, F. W. S. et al. Diclofenac on Boron-Doped Diamond Electrode: From Electroanalytical Determination to Prediction of the Electrooxidation Mechanism with HPLC-ESI/HRMS and Computational Simulations. *Langmuir*. 2014, **30**(19), 5645–5654.

- [64] JAKOVLEV, S. V. et al. *Čištění odpadních vod chemicko-farmaceutického průmyslu*. Praha: SNTL, 1988.
- [65] PITTER, P. *Hydrochemie*. 3. přeprac. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. ISBN 80-7080-340-1.
- [66] HORÁKOVÁ, M. LISCHKE a P. GRÜNWALD. *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. Praha: SNTL, 1986. ISBN 04-614-86.
- [67] *Výrobce přístrojů pro testování kvality vody, analytických přístrojů a činidel Hach Česká republika* [online]. Praha: Hach Lange, 2017 [cit. 2018-03-21]. Dostupné z: <https://cz.hach.com/>
- [68] NIE, E. et al. Degradation of diclofenac by ultrasonic irradiation: Kinetic studies and degradation pathways. *Chemosphere*. 2014, **113**, 165–170.
- [69] SCHMIDT, S. et al. Liquid chromatography–tandem mass spectrometry detection of diclofenac and related compounds in water samples. *Journal of Chromatography A*. 2018, **1538**, 112–116.
- [70] YU, H et al. Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments. *Water Research*. 2013, **47**(5), 1909–1918.
- [71] BOUJU, H. et al. Elucidation of biotransformation of diclofenac and 4-hydroxydiclofenac during biological wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, **301**, 443–452.
- [72] MUSSA, Z. H. et al. Pseudo first order kinetics and proposed transformation products pathway for the degradation of diclofenac using graphite–PVC composite as anode. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017, **72**, 37–44.
- [73] JUNKOVÁ, Denisa. *Zvyšování účinnosti odbourávání fosforu u malých DČOV*. Pardubice, 2016. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.

## 12 PŘÍLOHY

Uvedená legenda platí pro všechny tabulky.

1) Proudová efektivita procesu  $E_{EO}$  vypočtená vztahem (33) vyjadřuje množství elektrické energie v kWh, které je potřebné pro pokles počáteční koncentrace  $PO_4^{3-}$  resp. P v  $1\text{ m}^3$  modelové odpadní vody na konečnou hodnotu.

$$E_{EO} = \frac{Pt}{V \log\left(\frac{c_0}{c}\right)} \quad (33)$$

2) Absorbance měřeného roztoku, z níž byla vypočtena koncentrace  $PO_4^{3-}$  dle kalibrační závislosti  $A=0,111\text{ c}PO_4^{3-}$  a následně koncentrace P dle vztahu  $1\text{ mg } PO_4^{3-} = 0,326\text{ mg P}$ . Vzorky s absorbancí přesahující kalibrační křivku byly vhodně naředěny. V tabulkách je uvedená absorbance vynásobená ředícím faktorem. Použitá fosfomolybdenanová metoda stanovení a příprava činidel byla převzatá z literatury uvedené ve zdrojích pod číslem [73].

3) Účinnost procesu srážení fosforečnanového iontu pomocí  $Mg^{2+}$  vypočtená dle vztahu (34)

$$\eta (\%) = \frac{cP_0 - cP_t}{cP_0} \cdot 100 \quad (34)$$

Tab. 15: Přehledný souhrn v odpovídajícím čase experimentálně změřených hodnot pH, elektrolytické konduktivity  $\kappa$ , protékajícího proudu  $I$ , celkového potenciálu  $U$ , hmotnosti obětované elektrody  $m_{anody}$  a absorpance odebraného vzorku  $A$  a následně vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , proudové efektivity procesu  $E_{EO}$ , aktuální koncentrace  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  a  $Mn^{2+}$  a hodnoty koncentrace  $PO_4^{3-}$  či  $P$  a celková účinnost srážení fosforu  $\eta$  pro proces elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody a simultánním srážení přítomných orthofosforečnanů v jednodukomorovém vsádkovém elektrolyzátoru o objemu  $V=250$  ml, míchaném při  $250$  ot  $min^{-1}$  a teplotě  $25$  °C, při proudové hustotě  $i=1$  mA  $cm^{-2}$ , pro modelovou odpadní vodu s počáteční konduktivitou  $\kappa=50$  mS  $m^{-1}$  a výchozí koncentrací  $PO_4^{3-}$  iontu  $c_{PO_4^{3-}}=40$  mg  $l^{-1}$ . pH modelové odpadní vody nebylo upravováno, tyčová anoda i katoda o aktivní ploše  $15,4$   $cm^2$ . Anoda byla z hořčíkové slitiny AZ63, vzdálenost elektrod činila  $25$  mm.

čas (min)	pH	$\kappa$ (mS $m^{-1}$ )	U (V)	I (A)	P (W)	$E_{EO}^{(1)}$ (kWh $m^{-3}$ )	$m_{anody}$ (g)	cMg (mg $l^{-1}$ )	cAl (mg $l^{-1}$ )	cZn (mg $l^{-1}$ )	cMn (mg $l^{-1}$ )	A <sup>2)</sup>	cPO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg $l^{-1}$ )	cP (mg $l^{-1}$ )	$\eta^{(3)}$ (%)
0	7,13	53,30	6,70	0,015	0,101	0,0E+00	4,7335	0,00	0,00	0,00	0,00	4,445	40,06	13,06	0,00
5	8,41	53,30	6,50	0,015	0,098	1,1E-04	4,7302	11,97	0,79	0,40	0,04	2,222	20,03	6,53	50,00
10	9,21	51,80	6,50	0,015	0,098	1,2E-04	4,7287	17,41	1,15	0,58	0,06	1,218	10,98	3,58	72,59
15	9,76	53,30	6,10	0,015	0,092	8,7E-05	4,7272	22,86	1,51	0,76	0,08	0,397	3,59	1,17	91,04
30	10,57	63,40	6,00	0,015	0,090	9,0E-05	4,7245	32,65	2,16	1,08	0,11	0,043	0,40	0,13	99,00
45	10,70	65,20	5,90	0,015	0,089	1,2E-04	4,7182	55,51	3,67	1,84	0,18	0,030	0,28	0,09	99,31
60	10,69	61,60	6,10	0,015	0,092	1,5E-04	4,7131	74,01	4,90	2,45	0,24	0,016	0,15	0,05	99,62
120	10,68	60,30	7,20	0,015	0,108	2,8E-04	4,6945	141,49	9,36	4,68	0,47	0,003	0,03	0,01	99,92
180	10,79	64,30	6,70	0,015	0,101	3,9E-04	4,6744	214,41	14,18	7,09	0,71	0,002	0,03	0,01	99,92

Tab. 16: Přehledný souhrn v odpovídajícím čase experimentálně změřených hodnot pH, elektrolytické konduktivity  $\kappa$ , protékajícího proudu  $I$ , celkového potenciálu  $U$ , hmotnosti obětované elektrody  $m_{anody}$  a absorpance odebraného vzorku  $A$  a následně vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , proudové efektivity procesu  $E_{EO}$ , aktuální koncentrace  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  a  $Mn^{2+}$  a hodnoty koncentrace  $PO_4^{3-}$  či  $P$  a celková účinnost srážení fosforu  $\eta$  pro proces elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody a simultánním srážení přítomných orthofosforečnanů v jednodukomorovém vsádkovém elektrolyzátoru o objemu  $V=250$  ml, míchaném při  $250$  ot  $min^{-1}$  a teplotě  $25$  °C, při proudové hustotě  $i=5$  mA  $cm^{-2}$ , pro modelovou odpadní vodu s počáteční konduktivitou  $\kappa=50$  mS  $m^{-1}$  a výchozí koncentrací  $PO_4^{3-}$  iontu  $c_{PO_4^{3-}}=40$  mg  $l^{-1}$ . pH modelové odpadní vody nebylo upravováno, tyčová anoda i katoda o aktivní ploše  $15,4$   $cm^2$ . Anoda byla z hořčíkové slitiny AZ63, vzdálenost elektrod činila  $25$  mm.

čas (min)	pH	$\kappa$ (mS $m^{-1}$ )	U (V)	I (A)	P (W)	$E_{EO}^{(1)}$ (kWh $m^{-3}$ )	$m_{anody}$ (g)	cMg (mg $l^{-1}$ )	cAl (mg $l^{-1}$ )	cZn (mg $l^{-1}$ )	cMn (mg $l^{-1}$ )	A <sup>2)</sup>	cPO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg $l^{-1}$ )	cP (mg $l^{-1}$ )	$\eta^{(3)}$ (%)
0	10,79	52,50	16,77	0,075	1,258	0,0E+00	4,8398	0,00	0,00	0,00	0,00	4,445	40,06	13,06	0,00
5	7,20	50,00	16,17	0,080	1,294	9,6E-04	4,8378	7,26	0,48	0,24	0,02	1,575	14,20	4,63	64,55
10	9,22	57,00	13,08	0,077	1,007	8,2E-04	4,8353	16,33	1,08	0,54	0,05	0,666	6,01	1,96	84,99
15	10,18	70,70	13,28	0,077	1,023	7,6E-04	4,8328	25,40	1,68	0,84	0,08	0,200	1,81	0,59	95,48
30	10,56	68,60	13,28	0,077	1,023	9,9E-04	4,8302	34,83	2,30	1,15	0,12	0,036	0,34	0,11	99,16
45	10,67	64,20	13,18	0,077	1,015	1,3E-03	4,8178	79,82	5,28	2,64	0,26	0,016	0,15	0,05	99,62
60	10,74	57,20	13,58	0,077	1,046	1,3E-03	4,8105	106,30	7,03	3,52	0,35	0,002	0,03	0,01	99,92
120	10,76	57,50	14,18	0,077	1,092	2,8E-03	4,7864	193,74	12,82	6,41	0,64	0,002	0,03	0,01	99,92
180	10,98	61,40	14,10	0,078	1,100	4,2E-03	4,7518	319,26	21,12	10,56	1,06	0,002	0,03	0,01	99,92

Tab. 17: Přehledný souhrn v odpovídajícím čase experimentálně změřených hodnot pH, elektrolytické konduktivity  $\kappa$ , protékajícího proudu  $I$ , celkového potenciálu  $U$ , hmotnosti obětované elektrody  $m_{\text{anody}}$  a absorpance odebraného vzorku  $A$  a následně vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , proudové efektivity procesu  $E_{\text{EO}}$ , aktuální koncentrace  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  a hodnoty koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  či  $P$  a celková účinnost srážení fosforu  $\eta$  pro proces elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody a simultánním srážení přítomných orthofosforečnanů v jednodukomorovém vsádkovém elektrolyzátoru o objemu  $V=250$  ml, míchaném při  $250$  ot  $\text{min}^{-1}$  a teplotě  $25$  °C, při proudové hustotě  $i=10$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , pro modelovou odpadní vodu s počáteční konduktivitou  $\kappa=50$  mS  $\text{m}^{-1}$  a výchozí koncentrací  $\text{PO}_4^{3-}$  iontu  $c_{\text{PO}_4^{3-}}=40$  mg  $\text{l}^{-1}$ . pH modelové odpadní vody nebylo upravováno, tyčová anoda i katoda o aktivní ploše  $15,4$   $\text{cm}^2$ . Anoda byla z hořčíkové slitiny AZ63, vzdálenost elektrod činila  $25$  mm.

čas (min)	pH	$\kappa$ (mS $\text{m}^{-1}$ )	U (V)	I (A)	P (W)	$E_{\text{EO}}^{(1)}$ (kWh $\text{m}^{-3}$ )	$m_{\text{anody}}$ (g)	cMg (mg $\text{l}^{-1}$ )	cAl (mg $\text{l}^{-1}$ )	cZn (mg $\text{l}^{-1}$ )	cMn (mg $\text{l}^{-1}$ )	A <sup>2)</sup>	c $\text{PO}_4^{3-}$ (mg $\text{l}^{-1}$ )	cP (mg $\text{l}^{-1}$ )	$\eta^{(3)}$ (%)
0	7,32	52,50	19,98	0,145	2,897	0,0E+00	4,9367	0,00	0,00	0,00	0,00	4,445	40,06	13,06	0,00
5	10,00	53,20	19,88	0,147	2,922	1,8E-03	4,9349	6,53	0,43	0,22	0,02	1,289	11,62	3,79	70,98
10	10,79	63,50	19,88	0,152	3,022	2,0E-03	4,9319	17,41	1,15	0,58	0,06	0,452	4,08	1,33	89,82
15	10,85	60,70	19,88	0,157	3,121	1,9E-03	4,9289	28,30	1,87	0,94	0,09	0,105	0,95	0,31	97,63
30	10,93	54,40	19,98	0,145	2,897	2,6E-03	4,9219	53,69	3,55	1,78	0,18	0,028	0,26	0,085	99,35
45	11,01	51,90	19,98	0,152	3,037	3,5E-03	4,9109	93,60	6,19	3,10	0,31	0,009	0,09	0,03	99,77
60	11,08	50,30	19,98	0,097	1,938	2,5E-03	4,9053	113,92	7,54	3,77	0,38	0,002	0,03	0,01	99,92
120	11,11	53,40	19,98	0,105	2,098	5,4E-03	4,8685	247,43	157	8,18	0,82	0,002	0,03	0,01	99,92
180	11,17	57,70	19,98	0,155	3,097	1,2E-02	4,8348	369,69	24,46	12,23	1,22	0,002	0,030	0,01	99,92

Tab. 18: Přehledný souhrn v odpovídajícím čase experimentálně změřených hodnot pH, elektrolytické konduktivity  $\kappa$ , protékajícího proudu  $I$ , celkového potenciálu  $U$ , hmotnosti obětované elektrody  $m_{\text{anody}}$  a absorpance odebraného vzorku  $A$  a následně vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , proudové efektivity procesu  $E_{\text{EO}}$ , aktuální koncentrace  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  a hodnoty koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  či  $P$  a celková účinnost srážení fosforu  $\eta$  pro proces elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody a simultánním srážení přítomných orthofosforečnanů v jednodukomorovém vsádkovém elektrolyzátoru o objemu  $V=250$  ml, míchaném při  $250$  ot  $\text{min}^{-1}$  a teplotě  $25$  °C, při proudové hustotě  $i=1$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , pro modelovou odpadní vodu s počáteční konduktivitou  $\kappa=100$  mS  $\text{m}^{-1}$  a výchozí koncentrací  $\text{PO}_4^{3-}$  iontu  $c_{\text{PO}_4^{3-}}=40$  mg  $\text{l}^{-1}$ . pH modelové odpadní vody nebylo upravováno, tyčová anoda i katoda o aktivní ploše  $15,4$   $\text{cm}^2$ . Anoda byla z hořčíkové slitiny AZ63, vzdálenost elektrod činila  $25$  mm.

čas (min)	pH	$\kappa$ (mS $\text{m}^{-1}$ )	U (V)	I (A)	P (W)	$E_{\text{EO}}^{(1)}$ (kWh $\text{m}^{-3}$ )	$m_{\text{anody}}$ (g)	cMg (mg $\text{l}^{-1}$ )	cAl (mg $\text{l}^{-1}$ )	cZn (mg $\text{l}^{-1}$ )	cMn (mg $\text{l}^{-1}$ )	A <sup>2)</sup>	c $\text{PO}_4^{3-}$ (mg $\text{l}^{-1}$ )	cP (mg $\text{l}^{-1}$ )	$\eta^{(3)}$ (%)
0	7,52	99,80	3,61	0,015	0,054	0,0E+00	4,6044	0,00	0,00	0,00	0,00	4,445	40,06	13,06	0,00
5	8,41	101,30	4,11	0,015	0,061	9,2E-05	4,6021	8,34	0,55	0,28	0,03	2,678	24,14	7,87	39,74
10	9,05	98,90	4,01	0,015	0,060	8,2E-05	4,5993	18,50	1,22	0,61	0,06	1,439	12,97	4,23	67,61
15	9,53	98,30	4,01	0,015	0,060	6,8E-05	4,5961	30,11	1,99	1,00	0,10	0,580	5,24	1,708	86,92
30	10,42	102,40	4,11	0,015	0,061	7,1E-05	4,5882	58,77	3,89	1,94	0,19	0,084	0,77	0,25	98,09
45	10,81	110,50	4,01	0,015	0,060	7,4E-05	4,5761	102,67	6,79	3,40	0,34	0,016	0,15	0,05	99,62
60	10,77	105,70	4,11	0,015	0,061	7,8E-05	4,5676	133,51	8,83	4,42	0,44	0,002	0,03	0,01	99,92
120	10,79	97,30	4,31	0,015	0,064	1,6E-04	4,5362	247,43	16,37	8,18	0,82	0,002	0,03	0,01	99,92
180	10,82	92,30	4,23	0,015	0,064	2,5E-04	4,4996	380,21	25,15	12,58	1,26	0,002	0,03	0,01	99,92

Tab. 19: Přehledný souhrn v odpovídajícím čase experimentálně změřených hodnot pH, elektrolytické konduktivity  $\kappa$ , protékajícího proudu  $I$ , celkového potenciálu  $U$ , hmotnosti obětované elektrody  $m_{\text{anody}}$  a absorpance odebraného vzorku  $A$  a následně vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , proudové efektivity procesu  $E_{\text{EO}}$ , aktuální koncentrace  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  a hodnoty koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  či  $P$  a celková účinnost srážení fosforu  $\eta$  pro proces elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody a simultánním srážení přítomných orthofosforečnanů v jednodukomorovém vsádkovém elektrolyzátoru o objemu  $V=250$  ml, míchaném při  $250$  ot  $\text{min}^{-1}$  a teplotě  $25$  °C, při proudové hustotě  $i=5$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , pro modelovou odpadní vodu s počáteční konduktivitou  $\kappa=100$  mS  $\text{m}^{-1}$  a výchozí koncentrací  $\text{PO}_4^{3-}$  iontu  $c_{\text{PO}_4^{3-}}=40$  mg  $\text{l}^{-1}$ . pH modelové odpadní vody nebylo upravováno, tyčová anoda i katoda o aktivní ploše  $15,4$   $\text{cm}^2$ . Anoda byla z hořčíkové slitiny AZ63, vzdálenost elektrod činila  $25$  mm.

čas (min)	pH	$\kappa$ (mS $\text{m}^{-1}$ )	$U$ (V)	$I$ (A)	$P$ (W)	$E_{\text{EO}}^{(1)}$ (kWh $\text{m}^{-3}$ )	$m_{\text{anody}}$ (g)	cMg (mg $\text{l}^{-1}$ )	cAl (mg $\text{l}^{-1}$ )	cZn (mg $\text{l}^{-1}$ )	cMn (mg $\text{l}^{-1}$ )	$A^{(2)}$	c $\text{PO}_4^{3-}$ (mg $\text{l}^{-1}$ )	cP (mg $\text{l}^{-1}$ )	$\eta^{(3)}$ (%)
0	7,30	100,10	8,49	0,077	0,653	0,0E+00	4,2188	0,00	0,00	0,00	0,00	4,445	40,06	13,06	0,00
5	9,15	98,40	8,50	0,077	0,654	4,2E-04	4,2135	19,23	1,27	0,64	0,06	1,342	12,10	3,946	69,79
10	9,97	100,80	8,39	0,080	0,646	4,8E-04	4,2100	31,93	2,11	1,06	0,11	0,554	5,00	1,63	87,52
15	10,59	108,20	8,59	0,077	0,661	5,0E-04	4,2065	44,62	2,95	1,48	0,15	0,210	1,90	0,62	95,25
30	10,69	104,20	9,19	0,077	0,707	8,1E-04	4,1979	75,83	5,02	2,51	0,25	0,077	0,71	0,23	98,24
45	10,73	96,40	9,49	0,077	0,730	1,1E-03	4,1855	120,81	7,99	4,00	0,40	0,050	0,46	0,15	98,85
60	10,76	92,00	9,69	0,077	0,746	9,6E-04	4,1709	173,78	11,50	5,75	0,57	0,002	0,03	0,01	99,92
120	10,88	85,20	9,69	0,077	0,746	1,9E-03	4,1284	327,97	21,70	10,85	1,08	0,002	0,03	0,01	99,92
180	11,00	84,5	9,65	0,077	0,746	2,9E-03	4,0725	530,78	35,11	17,56	1,76	0,002	0,03	0,01	99,92

Tab. 190: Přehledný souhrn v odpovídajícím čase experimentálně změřených hodnot pH, elektrolytické konduktivity  $\kappa$ , protékajícího proudu  $I$ , celkového potenciálu  $U$ , hmotnosti obětované elektrody  $m_{\text{anody}}$  a absorpance odebraného vzorku  $A$  a následně vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , proudové efektivity procesu  $E_{\text{EO}}$ , aktuální koncentrace  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  a hodnoty koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  či  $P$  a celková účinnost srážení fosforu  $\eta$  pro proces elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody a simultánním srážení přítomných orthofosforečnanů v jednodukomorovém vsádkovém elektrolyzátoru o objemu  $V=250$  ml, míchaném při  $250$  ot  $\text{min}^{-1}$  a teplotě  $25$  °C, při proudové hustotě  $i=10$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , pro modelovou odpadní vodu s počáteční konduktivitou  $\kappa=100$  mS  $\text{m}^{-1}$  a výchozí koncentrací  $\text{PO}_4^{3-}$  iontu  $c_{\text{PO}_4^{3-}}=40$  mg  $\text{l}^{-1}$ . pH modelové odpadní vody nebylo upravováno, tyčová anoda i katoda o aktivní ploše  $15,4$   $\text{cm}^2$ . Anoda byla z hořčíkové slitiny AZ63, vzdálenost elektrod činila  $25$  mm.

čas (min)	pH	$\kappa$ (mS $\text{m}^{-1}$ )	$U$ (V)	$I$ (A)	$P$ (W)	$E_{\text{EO}}^{(1)}$ (kWh $\text{m}^{-3}$ )	$m_{\text{anody}}$ (g)	cMg (mg $\text{l}^{-1}$ )	cAl (mg $\text{l}^{-1}$ )	cZn (mg $\text{l}^{-1}$ )	cMn (mg $\text{l}^{-1}$ )	$A^{(2)}$	c $\text{PO}_4^{3-}$ (mg $\text{l}^{-1}$ )	cP (mg $\text{l}^{-1}$ )	$\eta^{(3)}$ (%)
0	7,40	100,10	15,37	0,155	2,382	0,0E+00	4,0662	0,00	0,00	0,00	0,00	4,445	40,06	13,06	0,00
5	9,76	97,60	14,48	0,157	2,273	1,2E-03	4,0596	23,94	1,58	0,79	0,08	1,003	9,05	2,95	77,41
10	10,69	107,50	13,78	0,155	2,134	1,2E-03	4,0546	42,08	2,78	1,39	0,14	0,295	2,67	0,87	93,34
15	10,72	104,00	14,97	0,155	2,320	9,6E-04	4,0436	81,99	5,42	2,71	0,27	0,016	0,15	0,05	99,62
30	10,73	88,30	15,57	0,155	2,413	1,5E-03	4,0259	146,21	9,67	4,84	0,48	0,002	0,03	0,01	99,92
45	10,83	86,30	16,37	0,155	2,537	2,4E-03	4,0066	216,23	14,30	7,15	0,72	0,002	0,03	0,01	99,92
60	10,89	83,30	17,38	0,155	2,693	3,5E-03	3,9884	282,26	18,67	9,34	0,93	0,002	0,03	0,01	99,92
120	11,04	81,70	18,59	0,155	2,881	7,4E-03	3,9133	554,72	36,70	18,35	1,83	0,002	0,03	0,01	99,92
180	11,13	79,20	18,65	0,155	2,881	1,1E-02	3,8223	884,87	58,54	29,27	2,93	0,002	0,03	0,01	99,92



Tab. 20: Přehledný souhrn v odpovídajícím čase experimentálně změřených hodnot pH, elektrolytické konduktivity  $\kappa$ , protékajícího proudu  $I$ , celkového potenciálu  $U$ , hmotnosti obětované elektrody  $m_{\text{anody}}$  a absorpance odebraného vzorku  $A$  a následně vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , proudové efektivy procesu  $E_{\text{EO}}$ , aktuální koncentrace  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  a hodnoty koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  či  $P$  a celková účinnost srážení fosforu  $\eta$  pro proces elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody a simultánním srážení přítomných orthofosforečnanů v jednodukomorovém vsádkovém elektrolyzátoru o objemu  $V=250$  ml, míchaném při  $250$  ot  $\text{min}^{-1}$  a teplotě  $25$  °C, při proudové hustotě  $i=1$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , pro modelovou odpadní vodu s počáteční konduktivitou  $\kappa=150$  mS  $\text{m}^{-1}$  a výchozí koncentrací  $\text{PO}_4^{3-}$  iontu  $c_{\text{PO}_4^{3-}}=40$  mg  $\text{l}^{-1}$ . pH modelové odpadní vody nebylo upravováno, tyčová anoda i katoda o aktivní ploše  $15,4$   $\text{cm}^2$ . Anoda byla z hořčíkové slitiny AZ63, vzdálenost elektrod činila  $25$  mm.

čas (min)	pH	$\kappa$ (mS $\text{m}^{-1}$ )	U (V)	I (A)	P (W)	$E_{\text{EO}}^{1)}$ (kWh $\text{m}^{-3}$ )	$m_{\text{anody}}$ (g)	cMg (mg $\text{l}^{-1}$ )	cAl (mg $\text{l}^{-1}$ )	cZn (mg $\text{l}^{-1}$ )	cMn (mg $\text{l}^{-1}$ )	A <sup>2)</sup>	c $\text{PO}_4^{3-}$ (mg $\text{l}^{-1}$ )	cP (mg $\text{l}^{-1}$ )	$\eta^3)$ (%)
0	7,63	149,20	2,81	0,015	0,043	0,0E+00	3,6545	0,00	0,00	0,00	0,00	4,445	40,06	13,06	0,00
5	8,76	149,70	3,11	0,015	0,046	3,1E-05	3,6502	15,60	1,03	0,52	0,05	1,405	12,67	4,13	68,38
10	9,32	150,00	3,01	0,015	0,045	4,3E-05	3,6462	30,11	1,99	1,00	0,10	0,885	7,99	2,604	80,06
15	9,70	151,10	3,11	0,015	0,046	4,5E-05	3,6422	44,62	2,95	1,48	0,15	0,421	3,80	1,24	90,51
30	10,53	159,20	2,71	0,015	0,040	5,5E-05	3,6303	87,80	5,81	2,90	0,29	0,159	1,44	0,47	96,40
45	10,79	164,30	2,91	0,015	0,043	8,0E-05	3,6277	97,23	6,43	3,22	0,32	0,108	0,98	0,32	97,55
60	10,75	160,60	2,91	0,015	0,043	8,9E-05	3,6153	142,22	9,41	4,70	0,47	0,050	0,46	0,15	98,85
120	10,80	151,10	3,01	0,015	0,045	1,6E-04	3,5853	251,06	16,61	8,30	0,83	0,026	0,25	0,08	99,39
180	10,82	149,90	3,07	0,015	0,045	1,7E-04	3,5453	396,18	26,21	13,10	1,31	0,002	0,03	0,01	99,92

Tab. 21: Přehledný souhrn v odpovídajícím čase experimentálně změřených hodnot pH, elektrolytické konduktivity  $\kappa$ , protékajícího proudu  $I$ , celkového potenciálu  $U$ , hmotnosti obětované elektrody  $m_{\text{anody}}$  a absorpance odebraného vzorku  $A$  a následně vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , proudové efektivy procesu  $E_{\text{EO}}$ , aktuální koncentrace  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  a hodnoty koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  či  $P$  a celková účinnost srážení fosforu  $\eta$  pro proces elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody a simultánním srážení přítomných orthofosforečnanů v jednodukomorovém vsádkovém elektrolyzátoru o objemu  $V=250$  ml, míchaném při  $250$  ot  $\text{min}^{-1}$  a teplotě  $25$  °C, při proudové hustotě  $i=5$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , pro modelovou odpadní vodu s počáteční konduktivitou  $\kappa=150$  mS  $\text{m}^{-1}$  a výchozí koncentrací  $\text{PO}_4^{3-}$  iontu  $c_{\text{PO}_4^{3-}}=40$  mg  $\text{l}^{-1}$ . pH modelové odpadní vody nebylo upravováno, tyčová anoda i katoda o aktivní ploše  $15,4$   $\text{cm}^2$ . Anoda byla z hořčíkové slitiny AZ63, vzdálenost elektrod činila  $25$  mm.

čas (min)	pH	$\kappa$ (mS $\text{m}^{-1}$ )	U (V)	I (A)	P (W)	$E_{\text{EO}}^{1)}$ (kWh $\text{m}^{-3}$ )	$m_{\text{anody}}$ (g)	cMg (mg $\text{l}^{-1}$ )	cAl (mg $\text{l}^{-1}$ )	cZn (mg $\text{l}^{-1}$ )	cMn (mg $\text{l}^{-1}$ )	A <sup>2)</sup>	c $\text{PO}_4^{3-}$ (mg $\text{l}^{-1}$ )	cP (mg $\text{l}^{-1}$ )	$\eta^3)$ (%)
0	7,00	149,40	6,70	0,077	0,515	0,0E+00	3,5253	0,00	0,00	0,00	0,00	4,445	40,06	13,06	0,00
5	9,39	147,30	6,80	0,077	0,523	3,1E-04	3,5208	16,33	1,08	0,54	0,05	1,225	11,04	3,6	72,43
10	10,20	150,90	6,60	0,077	0,508	3,5E-04	3,5128	45,35	3,00	1,50	0,15	0,493	4,45	1,45	88,90
15	10,76	159,70	7,00	0,077	0,539	3,2E-04	3,5068	67,12	4,44	2,22	0,22	0,094	0,85	0,278	97,87
30	10,81	153,00	7,10	0,077	0,546	5,9E-04	3,4925	119,00	7,87	3,94	0,39	0,061	0,56	0,183	98,60
45	10,85	146,90	7,40	0,077	0,569	8,4E-04	3,4848	146,93	9,72	4,86	0,49	0,040	0,37	0,121	99,07
60	10,90	142,90	7,50	0,077	0,577	9,5E-04	3,4746	183,94	12,17	6,08	0,61	0,016	0,15	0,05	99,62
120	10,95	139,10	7,60	0,077	0,585	1,5E-03	3,4195	383,84	25,39	12,70	1,27	0,002	0,03	0,01	99,92
180	10,98	134,30	7,64	0,077	0,588	2,3E-03	3,3758	542,39	35,88	17,94	1,79	0,002	0,03	0,01	99,92

Tab. 223: Přehledný souhrn v odpovídajícím čase experimentálně změřených hodnot pH, elektrolytické konduktivity  $\kappa$ , protékajícího proudu  $I$ , celkového potenciálu  $U$ , hmotnosti obětované elektrody  $m_{\text{anody}}$  a absorpance odebraného vzorku  $A$  a následně vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , proudové efektivity procesu  $E_{EO}$ , aktuální koncentrace  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  a  $Mn^{2+}$  a hodnoty koncentrace  $PO_4^{3-}$  či  $P$  a celková účinnost srážení fosforu  $\eta$  pro proces elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody a simultánním srážení přítomných orthofosforečnanů v jednokomorovém vsádkovém elektrolyzáru o objemu  $V=250$  ml, míchaném při  $250$  ot  $min^{-1}$  a teplotě  $25$  °C, při proudové hustotě  $i=10$  mA  $cm^{-2}$ , pro modelovou odpadní vodu s počáteční konduktivitou  $\kappa=150$  mS  $m^{-1}$  a výchozí koncentrací  $PO_4^{3-}$  iontu  $c_{PO_4^{3-}}=40$  mg  $l^{-1}$ . pH modelové odpadní vody nebylo upravováno, tyčová anoda i katoda o aktivní ploše  $15,4$   $cm^2$ . Anoda byla z hořčíkové slitiny AZ63, vzdálenost elektrod činila  $25$  mm.

čas (min)	pH	$\kappa$ (mS $m^{-1}$ )	U (V)	I (A)	P (W)	$E_{EO}^{(1)}$ (kWh $m^{-3}$ )	$m_{\text{anody}}$ (g)	cMg (mg $l^{-1}$ )	cAl (mg $l^{-1}$ )	cZn (mg $l^{-1}$ )	cMn (mg $l^{-1}$ )	A <sup>2)</sup>	c $PO_4^{3-}$ (mg $l^{-1}$ )	cP (mg $l^{-1}$ )	$\eta^3$ (%)
0	7,90	149,80	11,09	0,155	1,719	0,0E+00	3,3168	0,00	0,00	0,00	0,00	4,445	40,06	13,06	0,00
5	9,93	149,70	10,99	0,155	1,703	7,6E-04	3,3092	27,57	1,82	0,91	0,09	0,789	7,12	2,32	82,24
10	10,76	160,30	10,89	0,155	1,688	8,6E-04	3,2982	67,48	4,46	2,23	0,22	0,216	1,95	0,637	95,12
15	10,83	158,30	11,09	0,155	1,719	9,9E-04	3,2896	98,68	6,53	3,26	0,33	0,082	0,75	0,243	98,14
30	10,86	147,40	11,98	0,155	1,857	2,0E-03	3,2739	155,64	10,30	5,15	0,51	0,059	0,54	0,175	98,66
45	10,90	141,60	11,88	0,155	1,841	2,6E-03	3,2512	238,00	15,74	7,87	0,79	0,034	0,32	0,103	99,21
60	10,97	130,80	11,99	0,155	1,858	3,1E-03	3,2406	276,45	18,29	9,14	0,91	0,016	0,15	0,05	99,62
120	11,13	131,40	12,09	0,155	1,874	4,8E-03	3,1606	566,69	37,49	18,74	1,87	0,002	0,03	0,01	99,92
180	11,35	129,70	12,21	0,155	1,893	7,3E-03	3,0823	850,77	56,28	28,14	2,81	0,002	0,03	0,01	99,92

Tab. 234: Přehledný souhrn v odpovídajícím čase experimentálně změřených hodnot pH, elektrolytické konduktivity  $\kappa$ , protékajícího proudu  $I$ , celkového potenciálu  $U$ , hmotnosti obětované elektrody  $m_{\text{anody}}$  a absorpance odebraného vzorku  $A$  a následně vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , proudové efektivity procesu  $E_{EO}$ , aktuální koncentrace  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  a  $Mn^{2+}$  a hodnoty koncentrace  $PO_4^{3-}$  či  $P$  a celková účinnost srážení fosforu  $\eta$  pro proces elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody a simultánním srážení přítomných orthofosforečnanů v jednokomorovém vsádkovém elektrolyzáru o objemu  $V=250$  ml, míchaném při  $250$  ot  $min^{-1}$  a teplotě  $25$  °C, při proudové hustotě  $i=1$  mA  $cm^{-2}$ , pro modelovou odpadní vodu s počáteční konduktivitou  $\kappa=200$  mS  $m^{-1}$  a výchozí koncentrací  $PO_4^{3-}$  iontu  $c_{PO_4^{3-}}=40$  mg  $l^{-1}$ . pH modelové odpadní vody nebylo upravováno, tyčová anoda i katoda o aktivní ploše  $15,4$   $cm^2$ . Anoda byla z hořčíkové slitiny AZ63, vzdálenost elektrod činila  $25$  mm.

čas (min)	pH	$\kappa$ (mS $m^{-1}$ )	U (V)	I (A)	P (W)	$E_{EO}^{(1)}$ (kWh $m^{-3}$ )	$m_{\text{anody}}$ (g)	cMg (mg $l^{-1}$ )	cAl (mg $l^{-1}$ )	cZn (mg $l^{-1}$ )	cMn (mg $l^{-1}$ )	A <sup>2)</sup>	c $PO_4^{3-}$ (mg $l^{-1}$ )	cP (mg $l^{-1}$ )	$\eta^3$ (%)
0	8,22	199,50	2,11	0,015	0,032	0,0E+00	2,9123	0,00	0,00	0,00	0,00	4,445	40,06	13,06	0,00
5	8,91	201,00	2,21	0,015	0,033	2,0E-05	2,9034	32,29	2,14	1,07	0,11	1,272	11,46	3,738	71,38
10	9,43	201,00	2,31	0,015	0,035	1,9E-05	2,8984	50,43	3,34	1,67	0,17	0,281	2,54	0,828	93,66
15	9,85	203,00	2,21	0,015	0,033	1,7E-05	2,8913	76,04	5,03	2,52	0,25	0,050	0,46	0,15	98,85
30	10,70	213,00	2,21	0,015	0,033	3,2E-05	2,8905	79,09	5,23	2,62	0,26	0,036	0,34	0,11	99,16
45	10,87	216,00	2,61	0,015	0,039	5,2E-05	2,8834	104,85	6,94	3,47	0,35	0,024	0,22	0,072	99,45
60	10,88	214,00	2,51	0,015	0,038	6,2E-05	2,8622	181,76	12,02	6,01	0,60	0,016	0,15	0,05	99,62
120	10,90	206,00	2,41	0,015	0,036	9,3E-05	2,8283	304,75	20,16	10,08	1,01	0,002	0,03	0,01	99,92
180	10,90	201,00	2,47	0,015	0,037	1,4E-04	2,7802	479,26	31,70	15,85	1,59	0,002	0,03	0,01	99,92

Tab. 245: Přehledný souhrn v odpovídajícím čase experimentálně změřených hodnot pH, elektrolytické konduktivity  $\kappa$ , protékajícího proudu  $I$ , celkového potenciálu  $U$ , hmotnosti obětované elektrody  $m_{\text{anody}}$  a absorpance odebraného vzorku  $A$  a následně vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , proudové efektivitě procesu  $E_{\text{EO}}$ , aktuální koncentrace  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  a hodnoty koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  či  $P$  a celková účinnost srážení fosforu  $\eta$  pro proces elektrochemického rozpouštění obětované hořčičkové anody a simultánním srážení přítomných orthofosforečnanů v jednodukomorovém vsádkovém elektrolyzátoru o objemu  $V=250$  ml, míchaném při  $250$  ot  $\text{min}^{-1}$  a teplotě  $25$  °C, při proudové hustotě  $i=5$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , pro modelovou odpadní vodu s počáteční konduktivitou  $\kappa=200$  mS  $\text{m}^{-1}$  a výchozí koncentrací  $\text{PO}_4^{3-}$  iontu  $c_{\text{PO}_4^{3-}}=40$  mg  $\text{l}^{-1}$ . pH modelové odpadní vody nebylo upravováno, tyčová anoda i katoda o aktivní ploše  $15,4$   $\text{cm}^2$ . Anoda byla z hořčičkové slitiny AZ63, vzdálenost elektrod činila  $25$  mm.

čas (min)	pH	$\kappa$ (mS $\text{m}^{-1}$ )	U (V)	I (A)	P (W)	$E_{\text{EO}}^{(1)}$ (kWh $\text{m}^{-3}$ )	$m_{\text{anody}}$ (g)	cMg (mg $\text{l}^{-1}$ )	cAl (mg $\text{l}^{-1}$ )	cZn (mg $\text{l}^{-1}$ )	cMn (mg $\text{l}^{-1}$ )	A <sup>2)</sup>	c $\text{PO}_4^{3-}$ (mg $\text{l}^{-1}$ )	cP (mg $\text{l}^{-1}$ )	$\eta^{(3)}$ (%)
0	7,96	199,30	6,00	0,077	0,462	0,0E+00	2,7720	0,00	0,00	0,00	0,00	4,445	40,06	13,06	0,00
5	9,45	198,10	5,81	0,077	0,447	1,6E-04	2,7689	11,25	0,74	0,37	0,04	0,500	4,51	1,471	88,74
10	10,20	202,00	6,00	0,077	0,462	2,4E-04	2,7639	29,39	1,94	0,97	0,10	0,236	2,13	0,696	94,67
15	10,80	212,00	6,10	0,077	0,470	3,1E-04	2,7589	47,53	3,14	1,57	0,16	0,137	1,24	0,405	96,90
30	10,87	208,00	6,10	0,077	0,470	5,4E-04	2,7475	88,89	5,88	2,94	0,29	0,082	0,75	0,243	98,14
45	10,93	203,00	6,30	0,077	0,485	8,0E-04	2,7389	120,09	7,94	3,97	0,40	0,067	0,62	0,201	98,46
60	10,95	197,10	6,30	0,077	0,485	1,0E-03	2,7121	217,32	14,38	7,19	0,72	0,050	0,46	0,15	98,85
120	10,99	196,20	6,40	0,077	0,493	1,3E-03	2,6674	379,49	25,10	12,55	1,26	0,002	0,03	0,01	99,92
180	11,04	191,1	6,37	0,077	0,490	1,9E-03	2,6075	596,81	39,48	19,74	1,97	0,002	0,03	0,01	99,92

Tab. 256: Přehledný souhrn v odpovídajícím čase experimentálně změřených hodnot pH, elektrolytické konduktivity  $\kappa$ , protékajícího proudu  $I$ , celkového potenciálu  $U$ , hmotnosti obětované elektrody  $m_{\text{anody}}$  a absorpance odebraného vzorku  $A$  a následně vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , proudové efektivitě procesu  $E_{\text{EO}}$ , aktuální koncentrace  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  a hodnoty koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  či  $P$  a celková účinnost srážení fosforu  $\eta$  pro proces elektrochemického rozpouštění obětované hořčičkové anody a simultánním srážení přítomných orthofosforečnanů v jednodukomorovém vsádkovém elektrolyzátoru o objemu  $V=250$  ml, míchaném při  $250$  ot  $\text{min}^{-1}$  a teplotě  $25$  °C, při proudové hustotě  $i=10$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , pro modelovou odpadní vodu s počáteční konduktivitou  $\kappa=200$  mS  $\text{m}^{-1}$  a výchozí koncentrací  $\text{PO}_4^{3-}$  iontu  $c_{\text{PO}_4^{3-}}=40$  mg  $\text{l}^{-1}$ . pH modelové odpadní vody nebylo upravováno, tyčová anoda i katoda o aktivní ploše  $15,4$   $\text{cm}^2$ . Anoda byla z hořčičkové slitiny AZ63, vzdálenost elektrod činila  $25$  mm.

čas (min)	pH	$\kappa$ (mS $\text{m}^{-1}$ )	U (V)	I (A)	P (W)	$E_{\text{EO}}^{(1)}$ (kWh $\text{m}^{-3}$ )	$m_{\text{anody}}$ (g)	cMg (mg $\text{l}^{-1}$ )	cAl (mg $\text{l}^{-1}$ )	cZn (mg $\text{l}^{-1}$ )	cMn (mg $\text{l}^{-1}$ )	A <sup>2)</sup>	c $\text{PO}_4^{3-}$ (mg $\text{l}^{-1}$ )	cP (mg $\text{l}^{-1}$ )	$\eta^{(3)}$ (%)
0	8,22	199,00	9,09	0,155	1,409	0,0E+00	2,5961	0,00	0,00	0,00	0,00	4,445	40,06	13,06	0,00
5	10,05	200,00	9,39	0,155	1,455	3,2E-04	2,5927	12,34	0,82	0,41	0,04	0,137	1,24	0,405	96,90
10	10,86	212,00	9,49	0,155	1,471	5,9E-04	2,5847	41,36	2,74	1,37	0,14	0,095	0,86	0,282	97,84
15	10,88	210,00	9,89	0,155	1,533	8,6E-04	2,5767	70,38	4,66	2,33	0,23	0,072	0,65	0,213	98,37
30	10,92	198,80	9,79	0,155	1,517	1,5E-03	2,5726	85,26	5,64	2,82	0,28	0,042	0,39	0,127	99,03
45	10,96	197,40	10,39	0,155	1,610	2,2E-03	2,5287	244,53	16,18	8,09	0,81	0,030	0,28	0,09	99,31
60	11,02	194,00	9,49	0,157	1,490	2,5E-03	2,5162	289,88	19,18	9,59	0,96	0,016	0,15	0,05	99,62
120	11,18	191,40	10,09	0,155	1,564	4,0E-03	2,4381	573,22	37,92	18,96	1,90	0,002	0,03	0,01	99,92
180	11,34	184,20	9,87	0,155	1,530	5,9E-03	2,3664	833,35	55,13	27,56	2,76	0,002	0,03	0,01	99,92

Tab. 267: Přehledný souhrn v odpovídajícím čase experimentálně změřených hodnot pH, elektrolytické konduktivity  $\kappa$ , protékajícího proudu  $I$ , celkového potenciálu  $U$ , hmotnosti obětované elektrody  $m_{\text{anody}}$  a absorpance odebraného vzorku  $A$  a následně vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , proudové efektivy procesu  $E_{\text{EO}}$ , aktuální koncentrace  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  a hodnoty koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  či  $P$  a celková účinnost srážení fosforu  $\eta$  pro proces elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody a simultánním srážení přítomných orthofosforečnanů v jednokomorovém vsádkovém elektrolyzátoru o objemu  $V=250$  ml, míchaném při  $250$  ot  $\text{min}^{-1}$  a teplotě  $25$  °C, při proudové hustotě  $i=1$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , pro modelovou odpadní vodu s počáteční konduktivitou  $\kappa=300$  mS  $\text{m}^{-1}$  a výchozí koncentrací  $\text{PO}_4^{3-}$  iontu  $c_{\text{PO}_4^{3-}}=40$  mg  $\text{l}^{-1}$ . pH modelové odpadní vody nebylo upravováno, tyčová anoda i katoda o aktivní ploše  $15,4$   $\text{cm}^2$ . Anoda byla z hořčíkové slitiny AZ63, vzdálenost elektrod činila  $25$  mm.

čas (min)	pH	$\kappa$ (mS $\text{m}^{-1}$ )	U (V)	I (A)	P (W)	$E_{\text{EO}}^{(1)}$ (kWh $\text{m}^{-3}$ )	$m_{\text{anody}}$ (g)	cMg (mg $\text{l}^{-1}$ )	cAl (mg $\text{l}^{-1}$ )	cZn (mg $\text{l}^{-1}$ )	cMn (mg $\text{l}^{-1}$ )	A <sup>2)</sup>	c $\text{PO}_4^{3-}$ (mg $\text{l}^{-1}$ )	cP (mg $\text{l}^{-1}$ )	$\eta^{(3)}$ (%)
0	7,68	300,00	1,71	0,015	0,026	0,0E+00	2,225	0,00	0,00	0,00	0,00	4,445	40,06	13,06	0,00
5	8,94	299,00	1,71	0,015	0,026	1,7E-05	2,2247	1,09	0,07	0,04	0,00	1,429	12,88	4,2	67,84
10	9,45	300,00	1,81	0,015	0,027	2,1E-05	2,2212	13,79	0,91	0,46	0,05	0,585	5,28	1,722	86,81
15	9,84	302,00	1,91	0,015	0,029	2,6E-05	2,2177	26,48	1,75	0,88	0,09	0,367	3,31	1,08	91,73
30	10,70	314,00	1,91	0,015	0,029	3,9E-05	2,2068	66,03	4,37	2,18	0,22	0,153	1,39	0,453	96,53
45	10,82	317,00	1,91	0,015	0,029	4,9E-05	2,1967	102,67	6,79	3,40	0,34	0,077	0,70	0,228	98,25
60	10,81	314,00	1,91	0,015	0,029	5,6E-05	2,1932	115,37	7,63	3,82	0,38	0,037	0,35	0,113	99,13
120	10,82	317,00	1,91	0,015	0,029	1,0E-04	2,1512	267,75	17,71	8,86	0,89	0,023	0,21	0,07	99,46
180	10,80	313,00	1,91	0,015	0,029	1,1E-04	2,1209	377,67	24,98	12,49	1,25	0,002	0,03	0,01	99,92

Tab. 278: Přehledný souhrn v odpovídajícím čase experimentálně změřených hodnot pH, elektrolytické konduktivity  $\kappa$ , protékajícího proudu  $I$ , celkového potenciálu  $U$ , hmotnosti obětované elektrody  $m_{\text{anody}}$  a absorpance odebraného vzorku  $A$  a následně vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , proudové efektivy procesu  $E_{\text{EO}}$ , aktuální koncentrace  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  a hodnoty koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  či  $P$  a celková účinnost srážení fosforu  $\eta$  pro proces elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody a simultánním srážení přítomných orthofosforečnanů v jednokomorovém vsádkovém elektrolyzátoru o objemu  $V=250$  ml, míchaném při  $250$  ot  $\text{min}^{-1}$  a teplotě  $25$  °C, při proudové hustotě  $i=5$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , pro modelovou odpadní vodu s počáteční konduktivitou  $\kappa=300$  mS  $\text{m}^{-1}$  a výchozí koncentrací  $\text{PO}_4^{3-}$  iontu  $c_{\text{PO}_4^{3-}}=40$  mg  $\text{l}^{-1}$ . pH modelové odpadní vody nebylo upravováno, tyčová anoda i katoda o aktivní ploše  $15,4$   $\text{cm}^2$ . Anoda byla z hořčíkové slitiny AZ63, vzdálenost elektrod činila  $25$  mm.

čas (min)	pH	$\kappa$ (mS $\text{m}^{-1}$ )	U (V)	I (A)	P (W)	$E_{\text{EO}}^{(1)}$ (kWh $\text{m}^{-3}$ )	$m_{\text{anody}}$ (g)	cMg (mg $\text{l}^{-1}$ )	cAl (mg $\text{l}^{-1}$ )	cZn (mg $\text{l}^{-1}$ )	cMn (mg $\text{l}^{-1}$ )	A <sup>2)</sup>	c $\text{PO}_4^{3-}$ (mg $\text{l}^{-1}$ )	cP (mg $\text{l}^{-1}$ )	$\eta^{(3)}$ (%)
0	8,01	298,00	3,71	0,077	0,286	0,0E+00	5,2275	0,00	0,00	0,00	0,00	4,445	40,06	13,06	0,00
5	9,68	299,00	3,90	0,077	0,300	1,5E-04	5,2227	17,41	1,15	0,58	0,06	0,926	8,35	2,723	79,15
10	10,38	305,00	3,61	0,077	0,278	1,5E-04	5,2202	26,48	1,75	0,88	0,09	0,255	2,31	0,753	94,23
15	10,78	314,00	3,71	0,077	0,286	1,9E-04	5,2137	50,07	3,31	1,66	0,17	0,137	1,24	0,405	96,90
30	10,79	310,00	4,01	0,077	0,309	3,6E-04	5,2008	96,87	6,41	3,20	0,32	0,082	0,75	0,243	98,14
45	10,85	312,00	4,01	0,077	0,309	5,1E-04	5,1967	111,74	7,39	3,70	0,37	0,067	0,62	0,201	98,46
60	10,87	310,00	4,01	0,077	0,309	6,4E-04	5,1932	124,44	8,23	4,12	0,41	0,050	0,46	0,15	98,85
120	10,96	311,00	4,01	0,077	0,309	9,4E-04	5,1312	349,38	23,11	11,56	1,16	0,009	0,09	0,03	99,77
180	11,12	307,00	4,01	0,077	0,309	1,2E-03	5,0709	568,14	37,58	18,79	1,88	0,002	0,03	0,01	99,92

Tab. 29: Přehledný souhrn v odpovídajícím čase experimentálně změřených hodnot pH, elektrolytické konduktivity  $\kappa$ , protékajícího proudu  $I$ , celkového potenciálu  $U$ , hmotnosti obětované elektrody  $m_{\text{anody}}$  a absorpance odebraného vzorku  $A$  a následně vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , proudové efektivity procesu  $E_{\text{EO}}$ , aktuální koncentrace  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  a hodnoty koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  či  $P$  a celková účinnost srážení fosforu  $\eta$  pro proces elektrochemického rozpouštění obětované hořčíkové anody a simultánním srážení přítomných orthofosforečnanů v jednodukomorovém vsádkovém elektrolyzátoru o objemu  $V=250$  ml, míchaném při  $250$  ot  $\text{min}^{-1}$  a teplotě  $25$  °C, při proudové hustotě  $i=10$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , pro modelovou odpadní vodu s počáteční konduktivitou  $\kappa=300$  mS  $\text{m}^{-1}$  a výchozí koncentrací  $\text{PO}_4^{3-}$  iontu  $c_{\text{PO}_4^{3-}}=40$  mg  $\text{l}^{-1}$ . pH modelové odpadní vody nebylo upravováno, tyčová anoda i katoda o aktivní ploše  $15,4$   $\text{cm}^2$ . Anoda byla z hořčíkové slitiny AZ63, vzdálenost elektrod činila  $25$  mm.

čas (min)	pH	$\kappa$ (mS $\text{m}^{-1}$ )	U (V)	I (A)	P (W)	$E_{\text{EO}}^{1)}$ (kWh $\text{m}^{-3}$ )	$m_{\text{anody}}$ (g)	cMg (mg $\text{l}^{-1}$ )	cAl (mg $\text{l}^{-1}$ )	cZn (mg $\text{l}^{-1}$ )	cMn (mg $\text{l}^{-1}$ )	$A^{2)}$	c $\text{PO}_4^{3-}$ (mg $\text{l}^{-1}$ )	cP (mg $\text{l}^{-1}$ )	$\eta^{3)}$ (%)
0	7,78	298,00	6,60	0,155	1,023	0,0E+00	5,0609	0,00	0,00	0,00	0,00	4,445	40,06	13,06	0,00
5	10,07	304,00	6,60	0,155	1,023	2,9E-04	5,0541	24,67	1,63	0,82	0,08	0,290	2,62	0,854	93,46
10	10,86	318,00	7,10	0,155	1,101	4,7E-04	5,0473	49,34	3,26	1,63	0,16	0,120	1,09	0,354	97,29
15	10,88	316,00	7,10	0,155	1,101	6,5E-04	5,0388	80,18	5,30	2,65	0,27	0,092	0,83	0,272	97,92
30	10,95	310,00	7,20	0,155	1,116	1,2E-03	5,0320	104,85	6,94	3,47	0,35	0,057	0,52	0,17	98,70
45	11,02	309,00	7,10	0,155	1,101	1,5E-03	5,0078	192,65	12,74	6,37	0,64	0,030	0,28	0,09	99,31
60	11,04	304,00	7,00	0,155	1,085	1,4E-03	4,9882	263,76	17,45	8,72	0,87	0,002	0,03	0,01	99,92
120	11,24	303,00	7,20	0,155	1,116	2,9E-03	4,9023	575,40	38,06	19,03	1,90	0,002	0,03	0,01	99,92
180	11,31	301,00	7,10	0,155	1,101	4,2E-03	4,8284	843,51	55,80	27,90	2,79	0,002	0,03	0,01	99,92

