

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko – technologická

Studium permeace sulfanu adsorpční textilií na bázi aktivního uhlí

Autor: Bc. Jana Osičková

Vedoucí: prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.

Konzultant: doc. Ing. Pavel Otřísal, Ph.D., MBA

2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jana Osičková**
Osobní číslo: **C17549**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Anorganická technologie**
Název tématu: **Studium permeace sulfanu adsorpční textilí na bázi
aktivního uhlí**
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

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

1. Zpracovat literární rešerši se zaměřením na aktivní uhlí s chemisorpčními vlastnostmi pro H_2S a problematiku měření účinnosti záchytu této látky ve vrstvě adsorpční textilie (tj. teoretické předpoklady, chemismus reakce, podmínky měření, požadavky na zařízení, současné senzory a postupy měření).
2. Zhodnotit možnosti využití současných metod měření účinnosti adsorpce H_2S a navrhnout vlastní řešení.
3. Připravit testovací zařízení a ověřit jeho funkci. Proměřit adsorpci H_2S za různých experimentálních podmínek.
4. Získané výsledky objektivně zhodnotit, analyzovat a diskutovat, navrhnout další zaměření výzkumu v dané oblasti.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.**

Katedra anorganické technologie

Konzultant diplomové práce: **doc. Ing. Pavel Otřísal, Ph.D., MBA**

Datum zadání diplomové práce: **20. února 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2019

Prohlašuji:

Tuto diplomovou práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují autorská 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, 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 Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10. května 2019

Bc. Jana Osíčková

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala prof. Ing. Petře Šulcové, Ph.D. za umožnění zpracování diplomové práce na dané téma.

Dále bych ráda poděkovala doc. Ing. Pavlu Otřísalovi, Ph.D., MBA za vytvoření podmínek k experimentální práci a praktické rady při zpracování diplomové práce a RNDr. Vladimíru Obšelovi, CSc. za odborné vedení, podnětné rady, připomínky a osobní podporu.

ANOTACE

Byly studovány analytické reakce plynného sirovodíku (H_2S) využitelné k detekci nízkých koncentrací při dynamické permeaci bariérovou adsorpční textilií obsahující jako aktivní složku práškové aktivní uhlí s chemisorpční úpravou na bázi kovových oxidů. Cílem tohoto studia byl vývoj metodiky s elektronickým záznamem dat umožňující jednoduché, rychlé a snadno dostupné hodnocení účinnosti zachytu plynného sirovodíku adsorpční textilií vyvinuté firmou FIBERTEX pro kolostomické filtry. Snahou bylo využít k tomuto účelu vývojový měřicí systém KONDUKTOTEST MINI se senzorem se zlatými interdigitálními elektrodami (IDE), které po aplikaci detekční vrstvy funguje jako chemirezistor. Byly připraveny různě nanostrukturované detekční vrstvy na bázi oxidu měďnatého (CuO) a chloridu měďnatého (CuCl_2) bez příměsí nebo s příměsí oxidu cínitého (SnO_2) nebo (ZnO) s polyethylenglykolem (PEG) jako adhezivní složkou. Základním principem vyvíjené metody je reakce CuO s H_2S , při které dochází k molekulární přeměně nevodivého CuO na vysoce vodivý sulfid měďnatý (CuS). Sensory byly připravovány jako jednorázové pro každé nové měření. Jako kapalně médium byl detekční směs použit čistý ethylalkohol (Et-OH), který se po nanesení detekční vrstvy rychle odpaří. Průběh analytické reakce byl ověřován při dvou různých teplotách. Při laboratorní teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$ a při teplotě $80 - 100\text{ }^\circ\text{C}$. Zreagovaná detekční vrstva byla před nanesením nové detekční vrstvy vždy mechanicky zcela odstraněna pomocí vodou s abrazivem. Ke sledování permeace adsorpční textilií byla teflonová permeační cela s kruhovým sorpčním ložem o průměru 30 mm prosávaná dusíkem nebo jeho parovzdušnou směsí s H_2S při laboratorní teplotě a vlhkosti cca 80% . K záznamu a vyhodnocení odezvy senzoru bylo použito zařízení KONDUKTOTEST MINI se speciálním programovým vybavením.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Aktivní uhlí

Adsorpční textilie

Sulfan

Permeace sulfanu

TITLE

Study of hydrogen sulphide permeation through an adsorption fabric based on activated carbon

ANNOTATION

Analytical reactions of gaseous hydrogen sulphide (H_2S) usable for detection of low concentrations by dynamic permeation through barrier adsorption fabric containing activated carbon powder with metal oxide-based chemisorption treatment were studied. The aim of this study was to develop a methodology with electronic data recording allowing simple, rapid and readily available evaluation of the capture efficiency of gaseous hydrogen sulfide by adsorbent fabric developed by FIBERTEX for colostomy filters. The object was to use the KONDUKTOTEST MINI development measuring system with sensor with gold interdigital electrodes, which act as chemical resistors after application of the detection layer. Various nanostructured CuO and CuCl₂-based detection layers were prepared with or without admixture of SnO₂ with polyethylene glycol (PEF) as an adhesive component. The basic principle of the developed method is the reaction of CuO with H_2S in which the non-conductive CuO is converted into a highly conductive CuS. Sensors were prepared once for each new measurement. As a liquid medium, pure ethyl alcohol was used for detection mixture, which was after rapidly evaporated after application of the detection layer. The course of the analytical reaction was verified at two different temperatures. At room temperature at 25 °C and at 80 – 100 °C. The reacted detection layer was always completely mechanically removed with abrasive water before the new detection layer was applied. To monitor permeation through adsorption fabrics, a Teflon permeation cell with a circular sorption bed with a diameter of 30 mm was passed through nitrogen or its air-mixture with H_2S at room temperature and humidity of about 80 %. A KONDUKTOTEST MINI with computer with special software was used to record and evaluate the response.

KEYWORDS:

Activated carbon

Adsorption fabric

Hydrogen sulphide

Hydrogen sulphide permeation

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK	10
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	14
1 ÚVOD	15
2 TEORETICKÁ ČÁST	16
2.1 Aktivní uhlí	16
2.1.1 Vlastnosti a struktura aktivního uhlí	16
2.1.2 Výroba aktivního uhlí	18
2.1.3 Adsorpce	19
2.1.4 Adsorbenty na bázi aktivního uhlí	20
2.1.4.1 Charakteristika adsorbentů na bázi aktivního uhlí	22
2.2 Sulfan	24
2.2.1 Toxicita sulfanu	25
2.2.2 Výskyt sulfanu	26
2.3 Současné metody detekce sulfanu	26
2.3.1 Stanovení sulfidových aniontů	26
2.3.2 Senzory s interdigitálními elektrodami	28
2.3.3 Polovodičové senzory na bázi oxidu kovů	30
2.3.4 Senzory na bázi vodivých polymerů	34
2.3.5 Elektrochemické senzory	36
2.3.6 Vodivostní metoda	38
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
3.1 Použité chemikálie, materiál a zařízení	39
3.1.1 Použité chemikálie	39
3.1.1.1 Příprava detekční směsi	39

3.1.1.2	Příprava detekční vrstvy	39
3.1.2	Použitý testovací materiál	40
3.1.3	Použité programové vybavení	41
3.2	Optimalizace metody detekce sulfanu	42
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	47
4.1	Zkoumání vlivu experimentálních podmínek	47
4.1.1	Vliv teploty	47
4.1.2	Vliv vlhkosti	48
4.2	Výsledky detekčních a permeačních měření	50
4.2.1	Výsledky detekčního měření s vrstvou CuO + PEG v Et-OH.....	51
4.2.2	Výsledky detekčního měření s vrstvou CuO + PEG v Et-OH s příměsí SnO ₂	52
4.2.3	Výsledky detekčního měření s vrstvou CuO + PEG v Et-OH s příměsí ZnO.....	54
4.2.4	Výsledky detekčního měření s vrstvou CuCl ₂ + PEG v Et-OH.....	55
4.2.5	Výsledky detekčního měření s vrstvou CuO + CuCl ₂ + PEG v Et-OH s příměsí SnO ₂	57
4.2.6	Vyhodnocení výsledků detekčních měření	58
4.2.7	Výsledky permeačních měření s detekční vrstvou CuO + PEG v Et-OH s různým počtem vrstev adsorpční textilie.....	59
4.2.7.1	Výsledky permeačního měření s detekční vrstvou CuO + PEG v Et-OH s jednou vrstvou adsorpční textilie.....	59
4.2.7.2	Výsledky permeačního měření s detekční vrstvou CuO + PEG v Et-OH se dvěma vrstvami adsorpční textilie.....	62
4.2.7.3	Výsledky permeačního měření s detekční vrstvou CuO + PEG v Et-OH se třemi vrstvami adsorpční textilie.....	64
4.2.7.4	Vyhodnocení výsledků detekčních i permeačních měření s vrstvou CuO + PEG v Et-OH.....	65
5	ZÁVĚR	69
6	POUŽITÁ LITERATURA	70

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Seznam obrázků

Obrázek 1 - Znázornění porézní struktury aktivního uhlí a klasifikace pórů	18
Obrázek 2 - Proces adsorpce plynu a tvorba izotermy na neporézním vzorku	22
Obrázek 3 - Proces adsorpce a desorpce plynu a tvorba izotermy na mezoporézním povrchu	22
Obrázek 4 - Proces adsorpce plynu a tvorba izotermy na mikroporézním povrchu	23
Obrázek 5 - Přehled typů adsorpčních izoterem dle dělení IUPAC	23
Obrázek 6 - Interdigitální sensorová platforma natištěná stříbrným nanočásticovým inkoustem na fotopapíře, aktivní plocha 5 x 5 mm	29
Obrázek 7 - Reálný vzhled senzoru H ₂ S a struktura detekční vrstvy, SEM snímek PPy filmu	29
Obrázek 8 - Měřicí systém pro sledování koncentrace H ₂ S s využitím IDE s detekční vrstvou na bázi PPy	30
Obrázek 9 - Model perkolačního pole na kvadratické mřížce. Zleva doprava 20, 40, 59 a 80 % obsazení vysoce vodivým materiálem. Bílými pixely jsou zobrazena velmi málo vodivá místa a černými pixely vysoce vodivá místa.	31
Obrázek 10 - Schéma cyklu senzoru CuO a průběhu perkolace vedoucí ke vzniku vodivého CuS (zvýrazněno žlutou barvou) na vrstvě CuO.....	31
Obrázek 11 - Typický průběh změny vodivosti CuO při expozici plynným H ₂ S	32
Obrázek 12 - Kompozitní nanovlákná CuO/SiO ₂ ; a) mikroskopický model, b) regenerace	33
Obrázek 13 - Přejít z ES na EB a zpět.....	35
Obrázek 14 - IDE elektrody a) s natištěným PANI filmem, b) s natištěným PANI-CuCl ₂ filmem (před expozicí H ₂ S), c) s natištěným PANI-CuCl ₂ filmem (po expozici H ₂ S)	36

Obrázek 15 - Elektrochemický senzor	37
Obrázek 16 - Křivka odezvy elektrochemického senzoru	37
Obrázek 17 - Detekční cela se zavedeným IDE senzorem	40
Obrázek 18 - Způsob testování IDE senzorů pomocí zařízení KONDUKTOTEST MINI od firmy GRYF HB a DEZA	41
Obrázek 19 – Au IDE elektrody nanesené na polyamidový substrát technikou plošných spojů	42
Obrázek 20 – IDE elektrody bez nanesené detekční vrstvy	43
Obrázek 21 - Graf závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy $\text{CuCl}_2 + \text{PEG}$ v Et-OH) při expozici H_2S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 50 % RH.	44
Obrázek 22 – Způsob nanášení detekční vrstvy na hřebínky IDE elektrod: a) čistý senzor b) na celé ploše IDE, c) mezi vodivými čarami IDE	45
Obrázek 23 - Detekční cela, IDE senzor s testovaným materiálem a vkládanými butylkaučukovými vložkami	45
Obrázek 24 - Navržený detekční systém	46
Obrázek 25 - Graf závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy $\text{CuO} + \text{PEG}$ v Et-OH s příměsí SnO_2 při expozici H_2S na čase [min], při teplotě = 25 °C a 80 % RH.	47
Obrázek 26 - Graf závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy $\text{CuO} + \text{PEG}$ v Et-OH s příměsí SnO_2 při expozici H_2S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH.	48
Obrázek 27 - Graf závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy $\text{CuCl}_2 + \text{PEG}$ v Et-OH při expozici H_2S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 50 % RH. .	49
Obrázek 28 - Graf závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy $\text{CuCl}_2 + \text{PEG}$ v Et-OH při expozici H_2S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH. .	50

Obrázek 29 - Grafy závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy CuO + PEG v Et-OH při expozici H_2S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH. .52	52
Obrázek 30 - Grafy závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy CuO + PEG v Et-OH s příměsí SnO_2 při expozici H_2S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH.53	53
Obrázek 31 - Grafy závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy CuO + PEG + ZnO v Et-OH při expozici H_2S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH.55	55
Obrázek 32 - Grafy závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy CuCl_2 + PEG v Et-OH při expozici H_2S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH. .57	57
Obrázek 33- Grafy závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy CuO + CuCl_2 + SnO_2 + PEG v Et-OH při expozici H_2S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH.58	58
Obrázek 34 - Grafy závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy CuO + PEG v Et-OH při expozici H_2S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH. .61	61
Obrázek 35 - Grafy závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy CuO + PEG v Et-OH při expozici H_2S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH. .63	63
Obrázek 36 - Grafy závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy CuO + PEG v Et-OH při expozici H_2S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH. .65	65
Obrázek 37 - IDE senzor s nanosenou detekční vrstvou CuO.67	67
Obrázek 38 - IDE v průběhu detekce. a) čistá IDE, b) IDE s čerstvě nanosenou vrstvou CuO, c) IDE po expozici H_2S , d) IDE po očištění vrstvy.....68	68

Seznam tabulek

Tabulka 1 - Vybrané molekulové, termochemické a fyzikální vlastnosti sulfanu.....	24
Tabulka 2 - Účinky krátkodobé expozice sulfanu v závislosti na jeho koncentraci.....	25
Tabulka 3 - Přehled a specifikace použitých chemikálií	39
Tabulka 4 - Závislost času nárůstu odezvy na permeační křivce na pracovní teplotě.....	48
Tabulka 5 - Závislost času nárůstu odezvy na permeační křivce na vlhkosti.....	50
Tabulka 6 - Časy nárůstu odezvy na permeační křivce při použití různých detekčních vrstev pro jednotlivé IDE. T = 80 – 100 °C, 80 % RH.....	59
Tabulka 7 Časy nárůstu odezvy na permeační křivce při použití detekční vrstvy CuO + PEG v Et-OH pro jednotlivé IDE za přítomnosti vrstev o různé tloušťce. T = 80 – 100 °C, RH = 80 %	66

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AT	Adsorpční textilie
a.s.	Akciová společnost
Atp.	A tak podobně
AUV	Vláknenné aktivní uhlí
CAS	Jednoznačný numerický identifikátor, používaný v chemii pro chemické látky, polymery, biologické sekvence, směsi a slitiny - anglicky Chemical Abstract Service
EDTA	Kyselina ethylendiamintetraoctová
ESR	Elektronová spinová rezonance - anglicky Electron Spin Resonance
ID	Interdigitální
IDE	Interditální elektroda
ISE	Iontově selektivní elektroda
IL	Iontová kapalina
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou chemii - anglicky International Union of Pure and Applied Chemistry
JZS	Jemně zrněný sorbent
např.	Například
NASICON	Výborný vodič sodíkových iontů - anglicky Sodium Super Ionic Conductor
PANI	Polyanilin
PAU	Práškové aktivní uhlí
PC	Počítač
PEG	Polyethyleglykol
PES	Polyester
PVA	Polyvinylchlorid
QCM	Křemíkové krystalové mikrováhy - anglicky Quartz Crystal Microbalance
resp.	Respektive
RH	Relativní vlhkost - anglicky Relative Humidity
s.r.o.	Společnost s ručením omezeným
SAU	Sférické aktivní uhlí
STEL	Hodnota krátkodobé expozice - anglicky Short - Term Exposure Limit
TL	Toxická látka
TLV	Mezní hodnota povolené koncentrace škodlivé látky - anglicky Thresold Limit Value
tzv.	Takzvaný
USB	Univerzální sériová sběrnice - anglicky Universal Serial Bus

1 ÚVOD

Problematika detekce sulfanu je celosvětově řešeným problémem. Je tomu tak především kvůli jeho výskytu v ropném průmyslu. Je ale sledována pouze jeho přítomnost nikoliv průběh permeace.

Předmětem výzkumu v této práci byl adsorpční materiál určený k záchytu sulfanu (H_2S) v kolostomických filtrech. Jedná se o netkanou textilii z nepravidelně uspořádaných polyesterových (PES) vláken obsahující práškové aktivní uhlí (PAU). Kolostomické filtry jsou součástí kolostomických sáčků, které jsou nezbytnou součástí života pacientů s kolostomií, tedy s vývodem tlustého střeva. Filtr je v těchto sáčcích umístěn z důvodu záchytu sulfanu, který se uvolňuje při trávení a metabolismu sirných sloučenin obsažených v česneku, cibuli, některých houbách a řasách. Je proto důležité znát dobu, po kterou filtr vznikající sulfan adsorbuje, respektive kdy pacient musí provést výměnu kolostomického sáčku. Tato znalost je ale důležitá i pro výrobce, který zároveň musí být schopen ověřit kvalitu vyrobené adsorpční textilie (AT). Testovaná adsorpční textilie s pracovním názvem KF FIB byla získána od firmy FIBERTEX.

Adsorpční textilie se ale také hojně využívají k záchytu škodlivin s perkutánním účinkem v protichemické ochraně, a to jako konstrukční materiál. Konkrétně ve filtračních ochranných oděvech. Aktivní uhlí používané v protichemické ochraně musí mít zejména velký specifický povrch, vhodnou distribuci pórů a dostatečnou statickou a dynamickou sorpční kapacitu pro toxické plyny a páry. Nutná je ale také mechanická odolnost a vysoká dynamika sorpce. Významnou je i schopnost účinného záchytu nízkých koncentrací toxických plynů a par. Při výběru aktivního uhlí je ale také nutné vzít v úvahu za jakých podmínek adsorpce probíhá. Pro rychle proudící parovzdušnou směs je třeba použít dostatečnou hmotnost a tloušťku adsorpční vrstvy, ale je-li sorpce pomalá nebo statická, může být použita mnohem tenčí sorpční vrstva. Nikdy ale vrstva nesmí být menší než tzv. mrtvá vrstva. Dalším důležitým faktem je, že k průniku toxické látky dochází dříve, než je dosaženo teoretické sorpční kapacity. Proto se uvádí, že reálná hodnota využití adsorbentu je 25 – 30 % maximální sorpční kapacity.

Záchyt sulfanu, chloru (Cl_2), chlorovodíku (HCl), amoniaku (NH_3), oxidu uhelnatého (CO), oxidu uhličitého (CO_2), oxidu siřičitého (SO_2) a jiných toxických plynů je ale nutné řešit použitím adsorbentu s chemisorpční impregnací. Aktivní složkou chemisorpční impregnace je chemisorpční činidlo, které rychle reaguje s plynou toxickou látkou za vzniku netoxických produktů. To vede ke zvýšení účinnosti záchytu toxických plynů nebo velmi těkavých par, které nemohou být účinně zachyceny fyzikální sorpcí.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí pro své skvělé adsorpční vlastnosti nachází široké využití v lékařství, průmyslu ale i v armádě. V lékařství je použito například právě pro kolostomické filtry. V průmyslu se využívá například při úpravě pitné vody, odbarvování kapalin, zachytu těkavých látek v lakovnách nebo při výrobě piva. Rozmach aktivního uhlí nastává především v době před druhou světovou válkou. Po druhé světové válce byly rozšířeny teoretické poznatky o jeho adsorpčních vlastnostech a byly vypracovány metody umožňující získat řadu znalostí o jeho fyzikální a chemické struktuře.

2.1.1 Vlastnosti a struktura aktivního uhlí

Pojem „aktivní uhlí“ zahrnuje v nejširším slova smyslu rozsáhlé spektrum zpracovaných uhlíkatých materiálů s mikrokrystalickou strukturou. [1]

Aktivní uhlí je všeobecně prezentováno jako uhlíkatý materiál se značným specifickým povrchem, ale jeho přesná definice není stanovena. Rozsah jeho specifického povrchu je dán jeho vysokou porozitou a rozsáhlým mezičásticovým prostorem. [2] Právě vysoká porozita a rozsáhlý mezičásticový prostor způsobují přístupnost adsorbujícího povrchu a vysokou rychlost adsorpce. Mezi další vlastnosti, které příznivě ovlivňují adsorpci, patří vhodná chemická povaha povrchu, která zaručuje jeho stabilitu, a dále jeho mechanická pevnost a dostupnost. [3]

Jak již bylo uvedeno, aktivní uhlí má mikrokrystalickou strukturu. Tato struktura je ale vzhledem k mezerám mezi vrstvami odlišná od struktury grafitu. U grafitu jsou mezery mezi vrstvami rovny 0,335 nm, kdežto v případě aktivního uhlí se pohybují mezi 0,34 a 0,35 nm. Odlišné je také rozmístění aromatických vrstev, které je v případě aktivního uhlí méně uspořádané. Pomocí ESR (Electron Spin Resonance – elektronová spinová rezonance) spektroskopie se ukázalo, že aromatické vrstvy aktivního uhlí obsahují strukturu volných radikálů, tedy strukturu s nepárovými elektrony. Tyto nepárové elektrony jsou rezonančně stabilizovány a zachyceny během karbonizačního procesu, který je jedním z hlavních kroků výroby aktivního uhlí, a to kvůli rozrušení vazeb na okrajích aromatických vrstev. Rozrušení těchto vazeb vede ke vzniku okrajových atomů uhlíku, které mají nenasycené valenční vrstvy a mohou tak interagovat s heteroatomy jako je kyslík, vodík, dusík nebo síra. Vazby mezi okrajovými uhlíky nebo uhlíky na pozici defektů byly dokázány rentgenovou

difrakcí. Dochází tak ke vzniku povrchové sloučeniny uhlík-kyslík, uhlík-vodík nebo uhlík-dusík. Jelikož hrany tvoří hlavní adsorpční povrch, dochází přítomností těchto povrchových sloučenin ke změně povrchové charakteristiky a povrchových vlastností aktivního uhlí. [1]

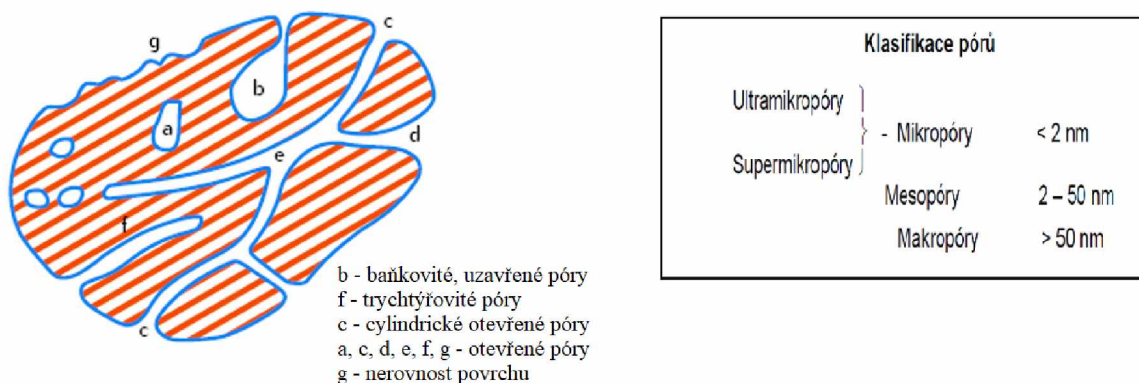
Zdaleka nejdůležitějšími povrchovými vazbami jsou vazby uhlík-kyslík, které ovlivňují charakteristiky povrchu (smáčivost, polarita a kyselost) a fyzikálně-chemické vlastnosti (katalytická, elektrická a chemická reaktivita) těchto materiálů. Ve skutečnosti se často ukázalo, že je kombinovaný kyslík zdrojem vlastností, díky nimž se uhlík stává v určitých ohledech užitečným a účinným. Přítomnost kyslíku na povrchu aktivního uhlí má například významný vliv na adsorpční kapacitu vody a dalších polárních plynů a par, na jejich stárnutí během skladování, na adsorpci elektrolytů, na vlastnosti sazí jako plnidel v kaučuku a plastech, na mazací vlastnosti grafitu nebo na jeho vlastnosti jako moderátoru v jaderných reaktorech. V případě uhlíkových vláken tyto povrchové kyslíkové skupiny určují jejich přilnavost k plastovým matricím a následně zlepšují jejich kompozitní vlastnosti. [1]

Bylo zjištěno, že elementární složení aktivního uhlí je 88 % uhlíku, 0,5 % vodíku, 0,5 % dusíku, 1 % síry a 6 – 7 % kyslíku. Obsah kyslíku se může měnit v závislosti na původu suroviny a podmínkách aktivačního procesu. Aktivní uhlí je vždy spojeno s množstvím kyslíku a vodíku. [1]

Jak bylo uvedeno výše, je adsorpční kapacita aktivního uhlí chemickou strukturou silně ovlivňována. V grafitech, které mají vysoce uspořádanou krystalickou strukturu, je adsorpční kapacita určena především disperzní složkou van der Waalsových sil. Náhodné uspořádání aromatických vrstev aktivního uhlí ale způsobuje změnu uspořádání elektronových oblaků v uhlíkovém skeletu a vede k vytvoření nepárových elektronů a neúplně nasycených valencí, které mohou nepochybně ovlivňovat adsorpční vlastnosti aktivního uhlí. [1]

Aromatické vrstvy, které představují strukturu aktivního uhlí, mají omezené rozměry. Navíc jsou spojeny s vadami, dislokacemi a nespojitostmi. Atomy uhlíku v těchto místech mají nepárové elektrony a zbytkové valence a jsou bohatší na potenciální energii. Jsou tak vysoce reaktivní. Impregnace aktivního uhlí kovy a jejich oxidy, které jsou rozptýleny jako jemné částice, z něj činí extrémně dobré katalyzátory pro vybrané průmyslové procesy. Impregnace kovy také upravuje vlastnosti zplyňování a mění porézní strukturu konečného produktu. Přítomnost některých anorganických nebo organických škodlivin vede k modifikaci chování povrchu a adsorpčních vlastností aktivního uhlí a činí ho tak užitečným pro odstraňování nebezpečných plynů a par chemisorpcí a katalytickou dekompozicí. [1] Obecně má aktivní uhlí silně rozvinutý vnitřní povrch tvořený póry různých velikostí a tvarů (obrázek 1). Podle tvaru lze póry rozdělit na cylindrické, otevřené nebo slepé, baňkovité nebo trychtýřovité. Následně

mohou být děleny na póry otevřené nebo uzavřené. Toto dělení závisí na tom, jak jsou otevřené a přístupné pro adsorpci plynu. Póry přítomné v aktivním uhlí mohou být rozděleny do tří skupin: mikropóry (průměr menší než 2 nm), mezopóry (průměr mezi 2 a 50 nm) a makropóry (průměr větší než 50 nm). Až 95 % celkového povrchu aktivního uhlí je tvořeno mikropóry. [4]



Obrázek 1 - Znázornění porézní struktury aktivního uhlí a klasifikace pórů [4]

Za předpokladu, že molekulární rozměry adsorbátu nejsou pro vstup do mikropórů příliš velké, je adsorpční kapacita značně ovlivňována objemem mikropórů. Přibližně 5 % celkového povrchu aktivního uhlí je tvořeno mezopóry. Makropóry nemají pro proces adsorpce v aktivním uhlí značný význam, protože jejich podíl celkové plochy nepřesahuje 0,5 m²/g. Fungují spíše jako vedení pro průchod adsorbovaných molekul k mikro- a mezopórům. [1]

Jsou rozlišovány dva typy povrchů, které jsou tvořeny stěnami pórů: vnitřní a vnější. Vnitřní povrch je tvořen stěnami mikropórů a má vysokou plochu, která se může pohybovat až v tisících m²/g. Mezo- a makropóry tvoří společně s okraji aromatických vrstev orientovanými směrem ven vnější povrch, který je mnohem menší a pohybuje se mezi 10 a 200 m²/g. [1]

2.1.2 Výroba aktivního uhlí

Výroba aktivního uhlí spočívá ve dvou hlavních krocích, a to karbonizaci a následné aktivaci uhlíkatého materiálu. Všechny uhlíkaté materiály tak mohou být převedeny na aktivní uhlí, ale vlastnosti finálních produktů budou různé. Tyto vlastnosti závisí na povaze surovin, povaze aktivačního činidla a na podmínkách karbonizačního a aktivačního procesu. Karbonizace, tedy pyrolýza výchozího materiálu, je prováděna v inertní atmosféře při teplotách kolem 800 °C a bez chemických přísad. Většina neuhlíkatých prvků (kyslík, vodík, dusík) je pyrolytickým rozkladem vyloučena jako těkavé plyny. Zbylé atomy elementárního uhlíku

se spojují v aromatické vrstvy zesíťované náhodným způsobem. Tyto aromatické vrstvy jsou uspořádány nepravidelně, což vede ke vzniku intersticií. Právě intersticie způsobují vysokou porozitu aktivního uhlí. Póry jsou v průběhu karbonizace zaplněny dehtovou hmotou, produkty rozkladu nebo jsou alespoň částečně blokovány neorganizovaným uhlíkem. Výsledkem je tak karbonizovaný produkt, který je prakticky neaktivní a jeho specifická plocha povrchu je v řádu jednotek m^2/g . K rozvoji a posílení pórovité struktury aktivního uhlí dochází v průběhu aktivačního procesu. [1, 3]

Při aktivačním procesu je karbonizovaný surový materiál převeden na formu obsahující co nejvíce náhodně rozložených pórů různých velikostí a tvarů. Aktivační proces je obvykle prováděn v atmosféře vzduchu, CO_2 nebo páry při teplotách mezi $800\text{ }^\circ\text{C}$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Vhodnou volbou aktivačního procesu dojde k vytvoření obrovského počtu pórů se značnou celkovou plochou stěn, tedy vnitřního povrchu aktivního uhlí. [1, 3]

2.1.3 Adsorpce

Adsorpce vzniká v důsledku nenasycených a nevyvážených molekulárních sil, které jsou přítomny na každém pevném povrchu. Dostane-li se pevný povrch do kontaktu s kapalinou nebo plynem dochází k vzájemnému působení mezi silami na pevném povrchu a silami kapaliny nebo plynu a pevný povrch má tendenci přitahovat a udržovat molekuly, atomy nebo ionty plynu nebo kapaliny. Následkem je vyšší koncentrace plynu nebo kapaliny v blízkosti pevného povrchu nebo v objemu plynu nebo parní fázi, což vede ke změně charakteru plynu nebo páry. Proces, kterým je tento povrchový přebytek způsoben, se nazývá adsorpce a zahrnuje dva typy sil: fyzikální síly (dipólové momenty, polarizační síly, disperzní síly, odporové odpuzující síly) a chemické síly (valenční síly vyplývající z redistribuce elektronů mezi pevným povrchem a adsorbovanými atomy). [1]

V závislosti na povaze příslušných sil jsou rozlišovány dva typy adsorpce: fyzikální (fyziosorpce) a chemická adsorpce (chemisorpce). V případě fyziosorpce je adsorbát vázán k povrchu relativně slabými van der Waalsovými silami, které jsou srovnatelné se soudržnými (kohezními) molekulárními silami a jsou zapojeny do kondenzace výparů kapalin. Chemisorpce zahrnuje výměnu nebo sdílení elektronů mezi molekulami adsorbátu a povrchem adsorbentu, což vede k chemické reakci. Adsorbát a adsorpční činidlo jsou tak vázány chemickou vazbou, která je mnohem silnější než vazby fyziosorpce. [1]

2.1.4 Adsorbenty na bázi aktivního uhlí

Adsorbenty na bázi aktivního uhlí s rozvinutou distribucí makropórů, mezopórů a mikropórů s vnitřním (měrným, specifickým) povrchem, obvykle větším než $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ adsorbentu, se nejčastěji využívají k záchytu plyných škodlivin v protichemické ochraně. U maskových filtrů se většinou jedná o jemně zrněný sorbent (JZS) whetleritového typu o velikosti částic kolem 0,7 mm většinou impregnovaný chemisorpčními činidly pro zvýšení záchytu velmi těkavých toxických látek (TL), jako jsou například kyanovodík (HCN) nebo chlorkyan (ClCN). Kromě těchto látek musí tento adsorbent účinně zachycovat také páry mnoha dalších těkavých toxických látek, včetně par bojových chemických látek (BCHL). Záchyt chloru (Cl_2), chlorovodíku (HCl), amoniaku (NH_3), oxidu uhelnatého (CO), oxidu uhličitého (CO_2), sirovodíku (H_2S), oxidu siřičitého (SO_2) a jiných toxických plynů je však nutno řešit použitím adsorbentu s chemisorpční impregnací. Chemisorpční činidlo je aktivní složka chemisorpční impregnace rychle a účinně reagující s plynou toxickou látkou za vzniku netoxických produktů. Výsledkem je zvýšení účinnosti záchytu toxických plynů nebo velmi těkavých par, které nelze účinně zachycovat pouhou fyzikální sorpcí. Zatímco u chemisorpce se jedná o ireverzibilní (nevratný) proces, jehož účinnost se teplotou zvyšuje, fyzikální adsorpce může za vhodných podmínek probíhat reverzibilně (vratně) a její účinnost se s rostoucí teplotou snižuje. Fyzikální sorpce probíhá lépe na mikroporézním aktivním uhlí, zatímco pro chemisorpce je zapotřebí aktivní uhlí s větší distribucí pórů. [4]

U adsorpčních textilií pro filtrační ochranné oděvy se k záchytu plyných škodlivin s perkutánním účinkem obvykle používá práškové (PAU), sférické (SAU) nebo vlákněné (AUV) aktivní uhlí, většinou bez dodatečné chemisorpční impregnace. I toto aktivní uhlí musí mít vhodnou distribuci vnitřních pórů s velkým vnitřním povrchem nad $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Na rozdíl od maskových filtrů ale často bývá větší nebo menší část tohoto povrchu blokována adhezivními látkami použitými k fixaci adsorbentu na textilní nosič. U netkané adsorpční textilie na bázi práškového aktivního uhlí může být zmenšení specifického povrchu aktivního uhlí v důsledku polymerního pojiva, přítomného v impregnační směsi, poměrně značné (až 40 %). U adsorpční textilie na bázi sférického aktivního uhlí, která využívá k fixaci adsorbentu na vlákna nosné textilie tavné adhezivum, se zmenšení specifického povrchu aktivního uhlí pohybuje kolem 10 %. Materiály na bázi aktivních uhlíkových vláken (AUV) jsou většinou samonosné a pojivo k fixaci nepotřebují, takže u nich nedochází ke snížení aktivního povrchu adsorbentu. [4]

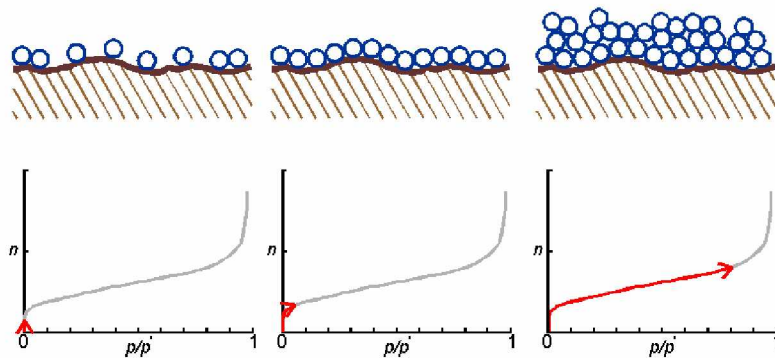
Aktivní uhlí připravené z přírodních prekurzorů (např. bukové dříví, kokosové skořápky apod.) obsahuje póry různé velikosti, jejichž distribuci lze částečně měnit použitým způsobem přípravy. Aktivní uhlí připravené z polymerních prekurzorů (např. modifikovaná celulóza, fenolformaldehydové pryskyřice apod.) jsou převážně mikroporézní, avšak i zde lze podmínkami přípravy tuto porozitu částečně ovlivňovat. Pokud není aktivní uhlí dodatečně upravené, má hydrofobní charakter a větší afinitu k polárním látkám. Materiály s větší distribucí pórů jsou určeny spíše pro adsorpci v roztoku, mikroporézní adsorbenty se používají především pro zachyt toxických plynů a par. Aktivní uhlí může mít také katalytické nebo bakteriostatické vlastnosti. V omezené míře jsou v protichemické ochraně používány i adsorbenty na bázi silikagelu (SiO_2), aluminů (Al_2O_3) nebo botnatelných silikátů (zeolitů) s výrazně odlišnou mikrostrukturou. [4]

Aktivní uhlí používané v protichemické ochraně musí tedy mít především velký specifický povrch, vhodnou distribuci pórů a dostatečnou statickou (SSK) i dynamickou (DSK) sorpční kapacitu pro toxické plyny a páry. Sorpční vlastnosti aktivního uhlí závisí nejen na velikosti vnitřního povrchu a distribuci pórů, ale i na typu adsorbátu a na teplotě či vlhkosti, při které k adsorpci dochází. Nezbytná je také značná mechanická odolnost (nízký oděr) a vysoká dynamika sorpce, která výrazně závisí na velikosti částic a geometrickém povrchu adsorbentu. Významným faktorem je též schopnost aktivního uhlí účinně zachycovat fyzikální adsorpci zejména nízké koncentrace toxických par a plynů, což většinou splňují pouze mikroporézní adsorbenty. Dále je nutno při výběru aktivního uhlí zvážit, za jakých podmínek bude adsorpce probíhat. Při rychlém proudění parovzdušné směsi (např. u maskových filtrů) musí být pro kvantitativní zachycení adsorbátu použita dostatečná hmotnost a tloušťka adsorpční vrstvy, zatímco při pomalé nebo statické sorpci (adsorpční textilie u prodyšných ochranných oděvů) může být sorpční vrstva mnohem tenčí. V obou případech však nemůže být menší než tloušťka odpovídající tzv. mrtvé vrstvě, která určuje minimální tloušťku adsorpční vrstvy. [4]

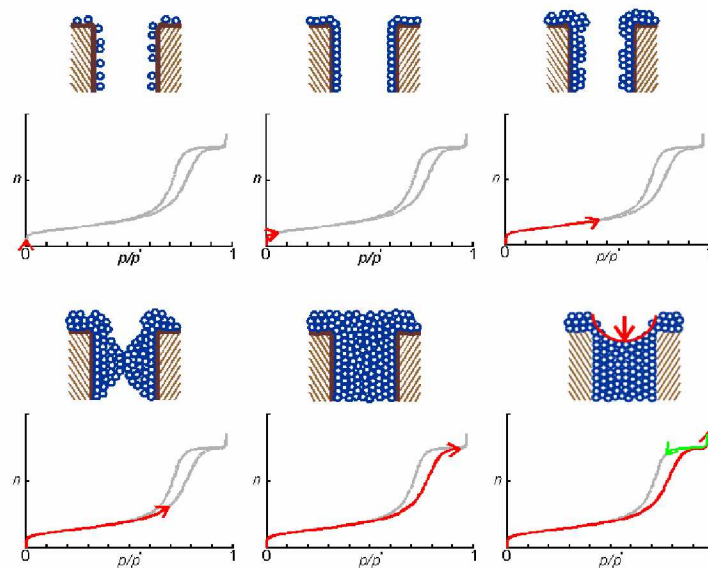
Dále je nutné si uvědomit, že k nebezpečnému průniku škodliviny vrstvou adsorbentu dochází (zejména u dynamické adsorpce) ještě předtím, než je dosaženo teoretické sorpční kapacity. Jako reálná hodnota využití adsorbentu se obvykle uvádí 25 – 30 % maximální sorpční kapacity. Při využívání adsorbentů v protichemické ochraně se také předpokládá, že materiály z nich zhotovené mají dlouhodobě chránit uživatele především proti relativně nízkým koncentracím toxických par a plynů (tzv. polním koncentracím). V případě vysokých koncentrací plynů a par toxických látek, které mohou vznikat pouze v uzavřených prostorách, je doba ochranného působení vrstvy adsorbentu obecně mnohem nižší. [4]

2.1.4.1 Charakteristika adsorbentů na bázi aktivního uhlí

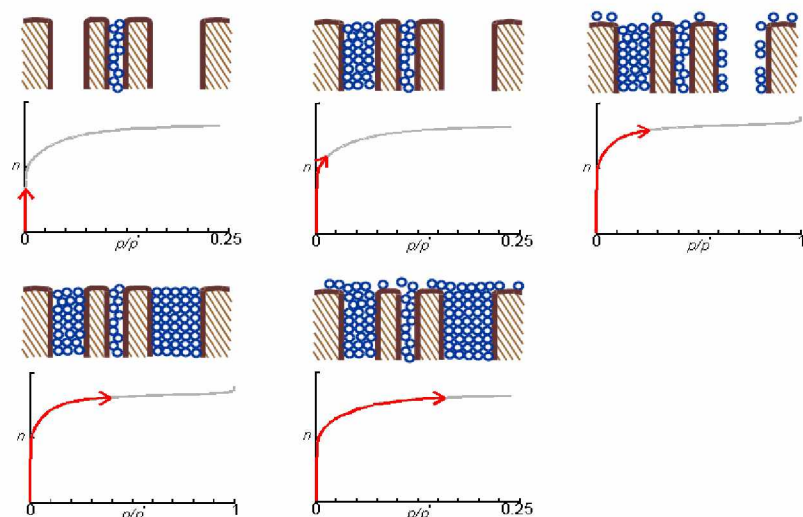
Pro adsorbenty je charakteristická vysoká sorpční vlastnost pro plyny, páry a rozpuštěné látky. Jejich plocha závisí na jejich vnější i vnitřní struktuře. Čím větší je počet pórů, tím mají větší plochu. Aktivní uhlí může díky své rozvinuté porézní struktuře adsorbovat široké spektrum látek. Procesy vytváření monovrstvy a multivrstvy s kapilární kondenzací v pórech nebo jejich objemovým zaplňováním pro různé typy povrchů a rozměry pórů jsou znázorněny na obrázcích 2 až 4. [4]



Obrázek 2 - Proces adsorpce plynu a tvorba izotermy na neporézním vzorku [4]

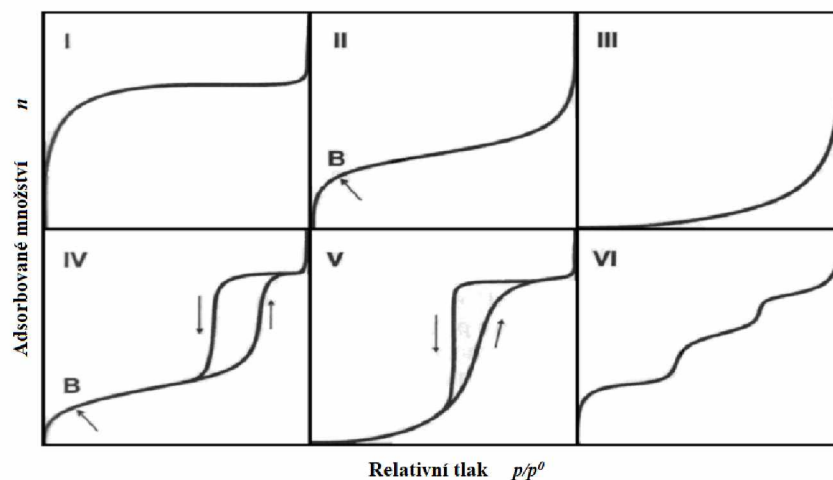


Obrázek 3 - Proces adsorpce a desorpce plynu a tvorba izotermy na mezoporézním povrchu [4]



Obrázek 4 - Proces adsorpce plynu a tvorba izotermy na mikroporézním povrchu [4]

Materiál a určitá struktura povrchu mají adsorpční izotermy s typickým tvarem. Ten je determinován především poměrem sil a interakcí adsorbent - adsorbát, adsorbát – adsorbát a chováním v úzkých pórech. V roce 1985 byly izotermy z důvodu lepší klasifikace materiálů rozděleny Mezinárodní unií pro čistou a aplikovanou chemii IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) do šesti základních tříd (obrázek 5). [4]



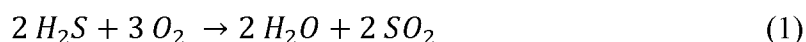
Obrázek 5 - Přehled typů adsorpčních izoterem dle dělení IUPAC [4]

- Typ I: Čistě mikroporézní adsorbent (zeolity, aktivní uhlí apod.).
- Typ II: Neporézní, případně čistě makroporézní adsorbenty.
- Typ III: Neporézní adsorbenty, u kterých je velmi slabá interakce adsorbát – adsorbent. Adsorbenty poskytující tento typ izoterem jsou poměrně vzácné.

- Typ IV: Mezoporézní adsorbent. Tyto izotermy se vyskytují velmi často. Stoupá-li počáteční část izotermy velmi ostře, může se jednat o adsorbent obsahující současně mezopóry a mikropóry.
- Typ V: Mezoporézní adsorbent vyskytující se poměrně zřídka. Platí zde to, co bylo uvedeno u typu III.
- Typ VI: Řídký případ, kdy adsorpce probíhá v několika oddělených krocích v různých intervalech tlaku adsorbátu.

2.2 Sulfan

Sulfan (sirovodík, hydrogensulfid, H_2S) CAS [7783-06-4] je bezbarvý, hořlavý, dráždivý, typicky zapáchající plyn, a to již při velmi nízkých koncentracích. [5] Jedná se o nejjednodušší a zároveň nejstálější sloučeninu síry s vodíkem, která na vzduchu hoří modrým plamenem:



Při zastoupení 4 – 45 % z celkového objemu tvoří se vzduchem výbušnou směs. [6]

Tabulka 1 - Vybrané molekulové, termochemické a fyzikální vlastnosti sulfanu [6]

vazebný úhel S-H-S	92,1°
délka vazby	133,5 pm
energie vazby	347 kJ·mol ⁻¹
molární hmotnost	34,08 g·mol ⁻¹
hustota (s; -85,6 °C)	1,12 g·cm ⁻³
hustota (l; -85,6 °C)	0,993 g·cm ⁻³
bod varu	-60,33 °C
bod tání	-85,49 °C
kritická teplota	-60,3 °C
kritický tlak	100,4 kPa
viskozita (-82 °C)	0,547 mPa·s
relativní permitivita (-78 °C)	8,99
elektrická vodivost (-78 °C)	3,7·10 ⁻¹¹ S·cm ⁻¹
standardní molární slučovací teplo (g)	-20,6 kJ·mol ⁻¹
standardní molární slučovací Gibbsova energie	-33,6 kJ·mol ⁻¹
absolutní entropie	205,7 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹

2.2.1 Toxicita sulfanu

Na hranici vnímatelnosti 0,5 ppb – 0,3 ppm se projevuje svým charakteristickým zápachem po zkažených vejcích a při vyšších koncentracích (5 ppm) již zapáchá silně. [7] Při 50 ppm se projevuje jeho neurotoxicita (dráždí zrakový a čichový nerv) a dochází ke ztrátě čichu, což může dodat falešný pocit, že byla expozice plynu pouze přechodná. Zápach tak ztrácí varovnou funkci. Dlouhodobá koncentrace kolem 250 ppm pak vede k vázání sulfanu na mitochondriální cytochrom c oxidázu. Cytochrom c oxidáza je enzymatický membránový komplex oxidující cytochrom c, což je protein s navázanou hemovou skupinou a účastní se buněčného dýchání. Navázáním sulfanu na cytochrom c oxidázu tak dojde k vnitřnímu udušení organismu. [8] Intoxikace se tak projevuje asfyxií, což je nedostatek vzduchu způsobený ucpáním cév, a to přibližně hodinu po expozici, přičemž může dojít k udušení. Koncentrace 500 ppm může usmrtit již za půl hodiny. Proto je sulfan považován za toxičtější než kyanovodík. Hustota sulfanu je větší než hustota vzduchu, takže se jen obtížně odstraňuje větráním. [9] Hodnota TLV (Thresold Limit Value – mezní hodnota povolené koncentrace škodlivé látky) je ve skutečnosti 1 ppm po dobu 8 hodin denně a hodnota STEL (Short – Term Exposure Limit – hodnota krátkodobé expozice) je 5 ppm. [5] Chronická expozice sulfanu může v některých případech vést i k trvalým poškozením neuropsychologického nebo neurobehaviorálního charakteru, které se mohou projevovat únavou, bolestmi hlavy, poruchami spánku, chování, paměti, podrážděností, emocionálními poruchami, nechutenstvím, arytmií, plicní neprůchodností atp. [10]

Tabulka 2 - Účinky krátkodobé expozice sulfanu v závislosti na jeho koncentraci [6]

koncentrace H₂S	nové účinky přicházejících s danou koncentrací
≥ 0,1 ppm	podráždění očí
≥ 10 ppm	podráždění, bolest očí, slzení, přecitlivělost na světlo
≥ 20 ppm	bolest hlavy, nechutenství, závrať
≥ 50 ppm	svalová únava
≥ 300 ppm	svalové křeče, nízký krevní tlak, bezvědomí (po 20 minutách)
≥ 500 ppm	bezvědomí, poruchy respirace, smrt (po 30-60 minutách)
≥ 700 ppm	paralýza respiračního systému, smrt po několika sekundách

2.2.2 Výskyt sulfanu

Sulfan vzniká bakteriálním rozkladem organické hmoty v anaerobním prostředí. Hromadí se obvykle v uzavřených prostorech s nedostatečnou ventilací jako jsou suterény, šachty a kanalizační potrubí. Vzniká ale také v geotermálních systémech, ve kterých dochází k odplynění magmatu a tepelnému metamorfismu.

Jako vedlejší produkt se vyskytuje ve více než 70 průmyslových odvětvích. [7] Především vzniká v průmyslu plynárenském a ropném, a to jak při těžbě ropy a jejím čištění, tak při její přepravě. [5]

Pro tuto práci je však důležitý výskyt sulfanu v lidském metabolismu. Uvolňuje se při trávení a metabolismu sirných sloučenin obsažených v česneku, cibuli, některých houbách a řasách. [9]

2.3 Současné metody detekce sulfanu

Jak již bylo uvedeno, sulfan vzniká především v ropném průmyslu. Jen v Severní Americe je působení sulfanu vystaveno a potenciálně ohroženo každý rok více než 150 000 pracovníků, což je důvod k neustálému monitorování jeho hladiny. [5] Pro tuto práci je ale důležitý vznik sulfanu v lidském metabolismu a hodnocení účinnosti jeho záchytu v adsorpční textilii v kolostomických filtrech.

2.3.1 Stanovení sulfidových aniontů

Stanovení sulfanu a sulfidových aniontů je možné využitím mnoha metod. [11] Mezi nejpoužívanější metody patří nepřímá jodometrická titrace, která patří do kategorie redoxních odměrných stanovení. Je využívána z toho důvodu, že přímá titrace sulfidových aniontů jodem neposkytuje správné výsledky. Na počátku jsou sulfidové anionty vysráženy za pomoci chloridu kademnatého:

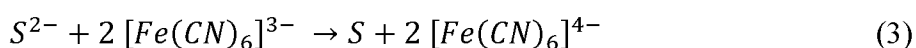


Sulfidové anionty obsažené v odfiltrované sraženině jsou v kyselém prostředí oxidovány přebytkem jodu o známém objemu:



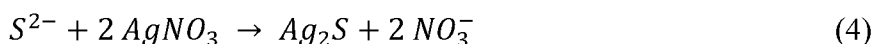
Následně je odměrným roztokem thiosíranu zpětně titrován nespotřebovaný jod do slabě žlutého zabarvení. Po přidání škrobu, jako indikátoru, titrace pokračuje až do stálého odbarvení roztoku. Koncentrace sulfidových aniontů se stanoví pomocí spotřebovaného jodu. Množství spotřebovaného jodu je rozdíl jodu přidaného a jodu ztitrovaného thiosíranem. [10]

Další využívanou metodou stanovení z kategorie redoxních titrací je titrace hexakynoželezitanem draselným. Ta je založena na oxidaci sulfidových aniontů na síru za působení hexakynoželezitanu v alkalickém prostředí. [12] Titrace je prováděna v prostředí Schwarzenbachova pufru (pH = 9,4), protože při nevhodném pH by mohlo dojít k oxidaci až na sírany. Roztok indikátoru a pufru je před přidáním analyzovaného vzorku probubláván argonem, čímž dojde k odstranění kyslíku, který by stanovení narušoval. Po přidání analyzovaného vzorku roztok získá růžové zbarvení. Reakce probíhá podle následující rovnice:



V tomto případě je bod ekvivalence sledován pomocí červeného indikátoru (dimethylglyoximát železnatý). Titrace je prováděna až do stálého vymizení růžového zbarvení. [10]

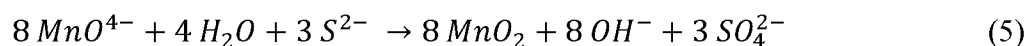
Ze srážecích titrací je nejčastěji využívána argentometrická titrace. Titračním činidlem je roztok dusičnanu stříbrného, jehož reakcí se sulfidovým aniontem vzniká černá, málo rozpustná sraženina sulfidu stříbrného. Reakce probíhá v zásaditém prostředí následovně:



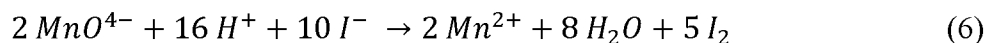
Indikace bodu ekvivalence probíhá v tomto případě potenciometricky. [13] Namísto ekonomicky náročnější sulfidové iontově selektivní elektrody je možné použít stříbrnou indikační elektrodu a merkurosulfátovou referentní elektrodu. Analyzovaný roztok je titrován dusičnanem stříbrným, přičemž je odečítána hodnota potenciálu $E_{Ag^+/Ag}$. Hodnota potenciálu indikační stříbrné elektrody je funkcí rovnovážné molární konstanty.

Mezi využívané srážecí titrace patří i srážení sulfidových aniontů síranem zinečnatým, jehož průběh je stejně jako u argentometrické titrace sledován potenciometricky.

Sulfidové anionty je možné oxidovat v neutrálním nebo alkalickém prostředí, a to přebytkem odměrného roztoku manganistanu draselného za redukce manganistanu na oxid manganičitý:



Zbývající manganistan je okyselen a přidavkem jodidu draselného redukován na manganaté ionty. Jodid se oxiduje na jod, který je následně stanovován titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného na škrob do trvalého odbarvení:



Další možností stanovení sulfanu je gravimetrické stanovení. Sulfan je nejdříve oxidován a následně stanoven přes sraženinu síranu barnatého. Je také možnost vysrážet sulfidové ionty a provést stanovení přes sulfid olovnatý nebo měďnatý.

U merkurimetrického stanovení je využíváno výhodné selektivní reakce sulfidových aniontů s (2-karboxyfenyl)(hydroxy)rtutí s využitím thiofluoresceinu, dithizonu nebo nitroprusidu sodného jako indikátorů. [10]

Zpravidla nepřímé komplexometrické titrace spočívají ve zpětné titraci kationtů nespotřebovaného srážecího činidla roztokem kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA), popřípadě v titraci samotné odfiltrované sraženiny. Je ale také možné po srážení dusičnanem kademnatým a po odfiltrování sraženiny sulfidu kademnatého titrovat zbytek nezreagovaných kademnatých kationtů za použití xylenolové oranž odměrným roztokem EDTA. [12]

Sulfidové anionty lze v neposlední řadě stanovit i spektrofotometricky. Reakcí sulfidových aniontů s *N,N*-dimethyl-*p*-fenylendiaminem, za přítomnosti železitých kationtů, vzniká methylenová modř. Tento princip umožňuje stanovení stopových prvků sulfidových aniontů (0,1-20,0 mg/dm³). [14] Mezi další využívaná vznikající chromogenní činidla patří například Lauthova violet nebo molybdenová modř, přičemž množství sulfidových aniontů může být stanoveno nepřímo pomocí polarografického stanovení nadbytku srážecího činidla.

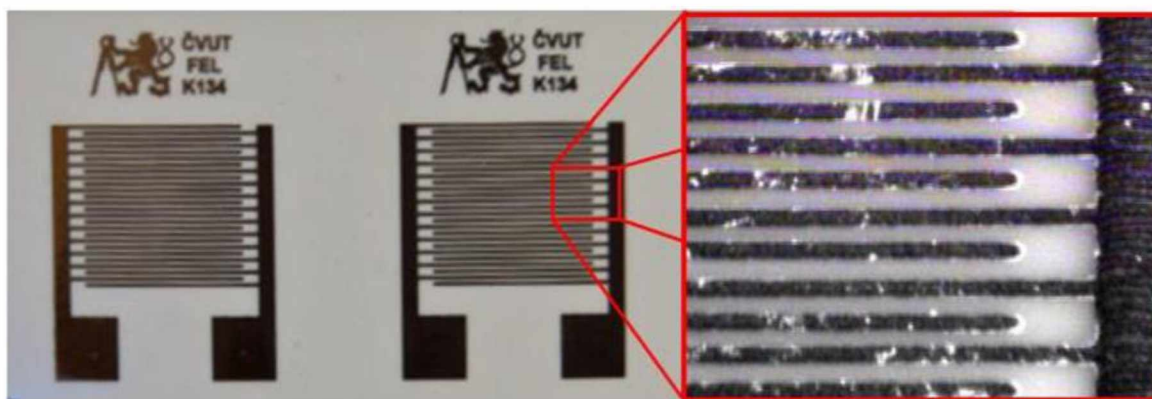
Rychlé stanovení sulfanu poskytuje plynová chromatografie s využitím tepelně vodivostního detektoru. [10]

Všechny uvedené metody stanovení sulfidových aniontů poskytují pouze informace o přítomnosti sulfanu, ale neukazují požadovaný kontinuální průběh reakce.

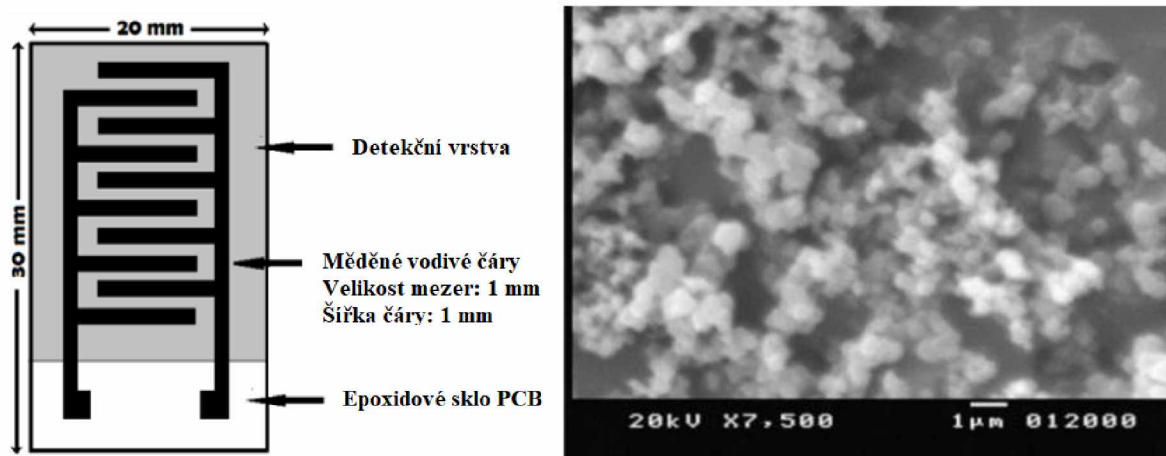
2.3.2 Senzory s interdigitálními elektrodami

Při výrobě senzorů může být využíván materiálový tisk umožňující depozici mnoha různých materiálů na nejrůznější substráty. Mezi nesporné výhody tištěné elektroniky patří jednoduchá a rychlá výroba, extrémně nízké výrobní náklady, možnost využití nových materiálů, jako jsou organické polovodiče, organické světlo emitující vrstvy a flexibilní polymerní substráty, které jsou často levnější než konvenčně používané materiály. [15]

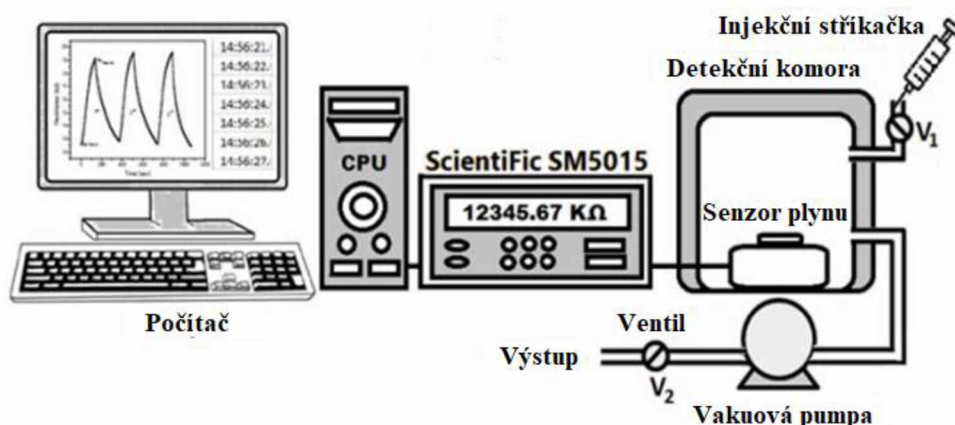
V této práci byly využity senzory s interdigitálními elektrodami (IDE), které fungují jako chemirezistor, který při styku s testovací látkou vykazuje změnu odporu nebo vodivosti, které se lépe měří. „Hřebíkový“ tvar IDE poskytuje vyšší aktivní plochu. Struktura musí být přesná, bez zkratů a přerušení vodivých čar. Natisknuté čáry mají uniformní šířku a tloušťku. Pro využití IDE jako vodivostního senzoru je skrze platformu nanese tenká senzitivní vrstva. Odpor této senzitivní vrstvy se mění v závislosti na koncentraci detekované látky. Úpravou mezer mezi jednotlivými vodivými čarami lze měnit aktivní plochu senzoru a tím i jeho citlivost a vodivost. IDE je možno tisknout na různé substráty. [15]



Obrázek 6 - Interdigitální sensorová platforma natištěná stříbrným nanočásticovým inkoustem na fotopapíře, aktivní plocha 5 x 5 mm [15]



Obrázek 7 - Reálný vzhled senzoru H₂S a struktura detekční vrstvy, SEM snímek PPy filmu [16]



Obrázek 8 - Měřicí systém pro sledování koncentrace H_2S s využitím IDE s detekční vrstvou na bázi PPy [16]

2.3.3 Polovodičové senzory na bázi oxidu kovů

Senzory pro detekci sulfanu jsou založeny především na odezvě vodivosti. Předpokladem využití těchto detektorů je dosažení vysoké stability, citlivosti a snadné detekce i v extrémních podmínkách. [17] Senzory na bázi oxidu kovu mají obecně vysokou citlivost, ale mají vážné nedostatky v ohledu selektivity a reprodukovatelnosti, což brání jejich použití v situacích vyžadujících stanovení koncentrací konkrétního plynu. [18]

Nejpoužívanější senzor je založen na tenkých nebo tlustých vrstvách oxidu kovu (MO_x), který obsahuje topný prvek s nízkým výkonem. Je-li senzor vystaven působení sulfanu, tak se elektrický odpor vrstvy MO_x se zvyšující se koncentrací sulfanu snižuje. Komerčně dostupné senzory bohužel buď nejsou schopné měřit sulfan v koncentracích nižších než 5 ppm, nebo mají nedostatečnou přesnost na hladině sulfanu poblíž TLV (přesnost ± 2 ppm). Zároveň mají všechny také vysokou úroveň spotřeby elektrické energie (nad 0,6 W), což výrazně omezuje autonomii bateriových přenosných přístrojů pro detekci plynů. [5]

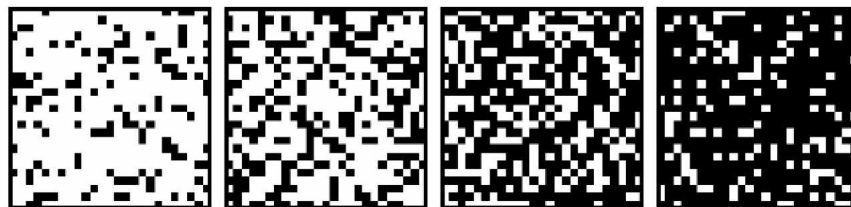
Nejčastěji využívaným oxidem kovu je oxid cíničitý (SnO_2) ve formě tenkého nebo silného film. Může být čistý nebo dopovaný např. oxidem ceričitým (CeO_2), paladiem (Pd), stříbrem (Ag), oxidem měďnatým (CuO), oxidem zinečnatým (ZnO), oxidem molybdenovým (MoO_3), oxidem nikelnatým (NiO). Pro zlepšování detekčních vlastností sulfanu v přítomnosti SnO_2 se jako nejúčinnější jeví CuO. Zvýšení citlivosti snímače CuO – SnO_2 je způsobeno vznikem spojení p-n na rozhraní těchto materiálů a jeho následným vymizením z důvodu přeměny CuO na CuS při reakci se sulfanem. Při použití tohoto senzoru byla detekována koncentrace 100 ppb. Pro koncentrace pod 1 ppm mohou být použity senzory SnO_2 dotované

MoO₃ a NiO. Byly ovšem využity i další nanostrukturované oxidy, které mají potenciál pro zlepšení citlivosti vůči detekci plynů v důsledku velkého rozhraní mezi oxidem a plynem, které je dáno velkým povrchem kovového oxidu - oxid wolframový (WO₃), oxid zinečnatý (ZnO) a oxid inditý (In₂O₃). Přičemž WO₃ byl schopen detekce sulfanu při koncentraci 20 ppb, ZnO detekoval 50 ppb H₂S a In₂O₃ byl schopen detekovat koncentraci 200 ppb. [5]

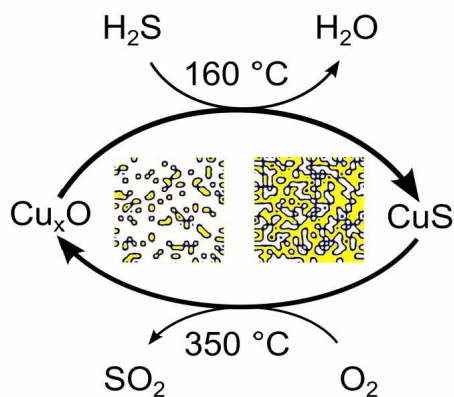
K detekci sulfanu o koncentraci v řádech ppm jsou využívána nanovlákná z CuO. Tato detekce je založena na reakci nevodivého CuO se sulfanem za vzniku sulfidu měďnatého (CuS) dle následující rovnice:



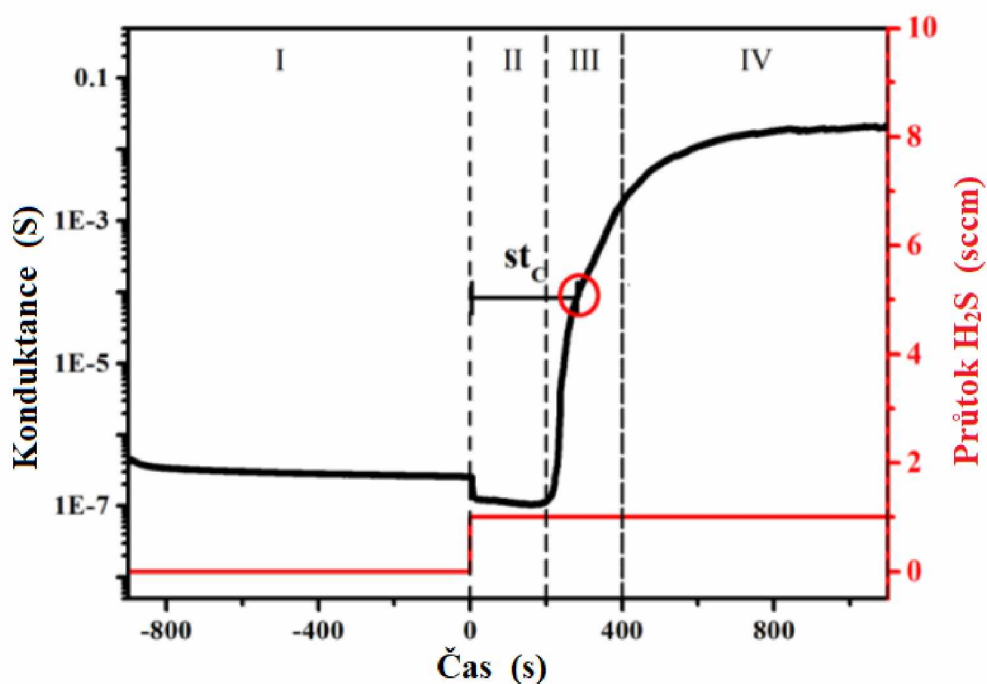
Vznik nevodivého CuS vede ke snížení odporu vrstvy o řádové hodnoty. Po vytvoření určitého množství CuS se projevuje perkolační účinek. [19] Na vrstvách CuO_x reakcí s H₂S vznikají statisticky distribuované ostrůvky Cu_xS. Průběžná expozice sulfanu dále vede k růstu ostrůvků a k tvorbě elektrické vodivé dráhy. Tato elektrická vodivá dráha procházející celým systémem je označována jako tzv. perkolační cesta. Konverzní poměr CuO_x = Cu_xS, který je označován jako práh perkolace, způsobuje plynovou vodivost závislou na přepínacím chování.



Obrázek 9 - Model perkolačního pole na kvadratické mřížce. Zleva doprava 20, 40, 59 a 80 % obsazení vysoce vodivým materiálem. Bílými pixely jsou zobrazena velmi málo vodivá místa a černými pixely vysoce vodivá místa. [20]



Obrázek 10 - Schéma cyklu senzoru CuO a průběhu perkolace vedoucí ke vzniku vodivého CuS (zvýrazněno žlutou barvou) na vrstvě CuO [20]



Obrázek 11 - Typický průběh změny vodivosti CuO při expozici plynným H₂S [20]

Na obrázku 11 je znázorněn příklad měření vodivosti senzorem na bázi CuO, který byl vystaven působení sulfanu. Při měření byla udržována konstantní relativní vlhkost 30 % a probíhalo při laboratorní teplotě. Sekce I, II, III, IV jsou funkcí doby expozice a popisují různé efekty:

Sekce I – senzor je vystaven syntetickému vzduchu a ohřívač je napájen tak, aby snímač přivedl do pracovní teploty (obvykle 160 °C). Mírné snížení vodivosti je důsledkem rovnovážných efektů koncentrace křemičitého kyslíku s okolní atmosférou, což je pro p-typy polovodivých kovů typické.

Sekce II – expozice sulfanu po dobu 900 s vede k okamžitému poklesu vodivosti. To je způsobeno vlivem reakce s chemisorbentem (povrchový kyslík). Jedná se o očekávanou snímací reakci v redukční atmosféře pro polovodič typu p. Současně dochází k tvorbě CuS ostrůvků. Celkové vodivosti nicméně dominuje vodivost CuO, který odděluje ostrůvky CuS.

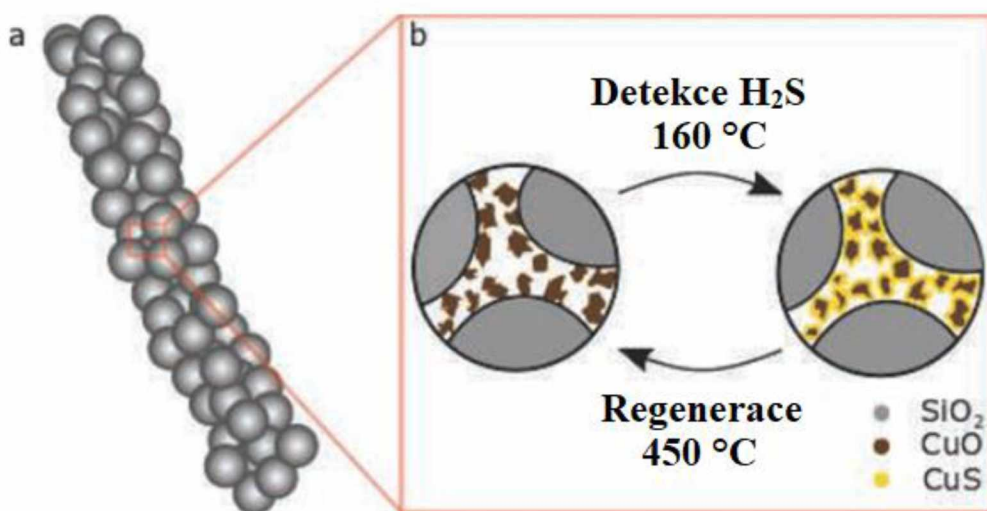
Sekce III – po dobu dalších 200 s dochází k nárůstu vodivosti minimálně o 4 řády, což je připisováno vzniku vysoce vodivé dráhy na povrchu vrstvy CuO – propojení ostrůvků CuS, (práh průsaku). Uplynutí času detekce je zde definováno jako časový rozdíl mezi okamžikem zahájení expozice H₂S a okamžikem, kdy vodivost dosáhne střední hodnoty mezi minimem a maximem.

Sekce IV – spojení vodivé dráhy, která v důsledku další tvorby CuS roste v průměru. Kyslík difunduje z vnitřku filmu na povrch a síra současně difunduje z povrchu do objemu, což vede k růstu vrstvy CuS kolmo k povrchu a dalšímu zvyšování vodivosti. [20]

Oba efekty, perkolace a difúze, se v čase částečně překrývají. Mohou ale být dobře odděleny různými exponenty mocenského zákona zvýšením průtoku (pro difúzi 0,5). [20]

Bylo prokázáno, že rovnováha reakce je ovlivňována změnou teploty, což umožňuje resetování snímacího materiálu žíháním při teplotách kolem 350 °C. Nevýhodou popsaného snímacího mechanismu je změna objemu. Ta je způsobena transformací CuO na CuS. Molární objem CuS je totiž přibližně dvojnásobný na rozdíl od molárního objemu CuO. Dochází tak ke vzniku napětí uvnitř tenkých vrstev, které se během konverze CuS rozšiřují. Při obrácené reakci dochází ke zmenšení objemu materiálu a tvorbě trhlin, což vede k rozrušení vodivých drah. [19]

Stabilizace během transformace CuO na CuS je ovšem možné dosáhnout racionální konstrukcí kompozitních nanovláken CuO/SiO₂. Tento mechanismus je založen na účincích perkolace. Dochází tak k výraznému zlepšení stability. Plynově citlivé polovodivé oxidy, jako je oxid cínčitý (SnO₂), představují alternativní typ senzoru. Při expozici sulfanu dochází k reakci mezi plynem a adsorbovaným kyslíkem, přičemž na polovodičové vrstvě nastává změna vodivosti. V důsledku využití fáze pevných oxidů je tepelná stabilita ve srovnání s elektrochemickými články vysoká. Dopíngem polykrystalického SnO₂ s CuO může být dosažena zvýšená citlivost vůči sulfanu o více než tři řády. Fázový přechod CuO na CuS při teplotách kolem 150 °C vede k selektivitě vůči sulfanu.



Obrázek 12 - Kompozitní nanovlákná CuO/SiO₂; a) mikroskopický model, b) regenerace [21]

Mezi zkoumané možnosti detekce sulfanu patří i plynové detektory na bázi nanočástic CuO, které byly vloženy do polymerních membrán polyvinylalkoholu (PVA) a glycerolové iontové kapaliny (IL). Nanočástice byly vyrobeny pomocí hydrotermální metody s mikrovlnným účinkem, která umožňuje přesnou kontrolu velikosti nanočástic. Dále byly připraveny polymerní roztoky PVA a 5 % IL s různými koncentracemi nanočástic. Roztoky byly použity pro výrobu polymerních membrán metodou odlévání roztoku. Vyrobene membrány byly flexibilní, měly polovodičové vlastnosti a každá z nich byla zapouzdřena mezi dvě elektrické elektrody, přičemž horní a spodní elektrody byly vyrobeny z mřížky z nerezové oceli a měděného plechu. Na elektrody bylo aplikováno konstantní napětí a byl měřen signál odezvy elektrického proudu. Tyto snímače jsou citlivé vůči koncentracím sulfanu až 10 ppm, a to i za nízkých teplot. Navíc se prokázaly jako reverzibilní a mají rychlou odezvu ($20,4 \pm 12,8$ s). Mezi jejich další výhody patří snadná výroba. [23]

Dále byla zkoumána také kompozitní nanovlákná CuO – SnO₂ s různými velikostmi nanočástic. Velikost nanočástic byla řízena změnou doby tepelného ošetření za izotermických podmínek. Bylo prokázáno, že je velikost nanočástic pro detekční schopnost kompozitních nanovláken rozhodující. Přičemž kompozitní nanovlákná CuO – SnO₂ obsahující malé nanočástice byla vůči H₂S citlivější než nanovlákná obsahující větší nanočástice. Vynikající snímací vlastnosti kompozitních nanovláken CuO – SnO₂ s menšími nanočásticemi jsou přisuzovány tvorbě většího počtu spojů p-CuO – n-SnO₂ a jejich přeměně po expozici H₂S na kontakty metal-CuS – n-SnO₂. [23]

Obdobně byla zkoumána i nanovlákná ZnO – CuO, přičemž bylo dosaženo obdobných výsledků a bylo potvrzeno, že pro dosažení maximální účinnosti detekce musí být velikost nanočástic kompozitních nanovláken co nejmenší. [24]

Polovodičové senzory na bázi oxidů kovů vyžadují k detekci vysoké teploty (200 – 400 °C). Z tohoto důvodu v této práci nebyly využity. Dosažení takto vysokých hodnot je velmi energeticky náročné a jedním z hlavních požadavků na testovací zařízení bylo stanovení za laboratorní teploty.

2.3.4 Senzory na bázi vodivých polymerů

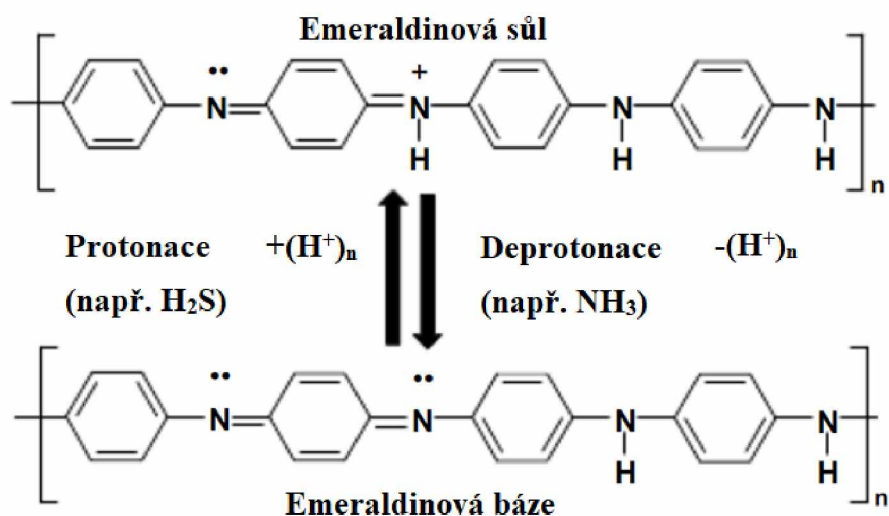
Dalšími studovanými možnostmi detekce H₂S bylo využití senzorů na bázi vodivých polymerů. U tohoto typu senzorů je využívána směs vodivých materiálů, jako jsou například uhlíkové nanotrubice a polymery, které tvoří kompozitní snímací materiál. Detekce je založená na změně odporu kompozitů, ke které dochází kvůli bobtnání polymerů při reakci s plynem,

čímž dochází k přerušení některých vodivých cest sítě vodivého materiálu. Byly zkoumány i jiné kompozitní materiály, jako jsou kovové soli – polyanilinové nanovlákná a hybridní polyanilinové hybridní sítě. Kompozity na bázi nanovláken z polyanilinu (PANI), které obsahují soli kovů, jako jsou chlorid měďnatý (CuCl_2), chlorid zinečnatý (ZnCl_2) a chlorid kadmennatý (CdCl_2), mají ve srovnání s jednoduchým PANI zvýšenou odezvu vůči sulfanu. Například vrstva směsi PANI – CdCl_2 se ale chová jako základní PANI a vykazuje velmi nízkou elektrickou vodivost. Snímací mechanismus je založen na zvýšení vodivosti snímacího filmu v důsledku reakce mezi kovovou solí a H_2S :



Produktem této reakce je silná kyselina, kyselina chlorovodíková, která dále reaguje se základním PANI. [25]

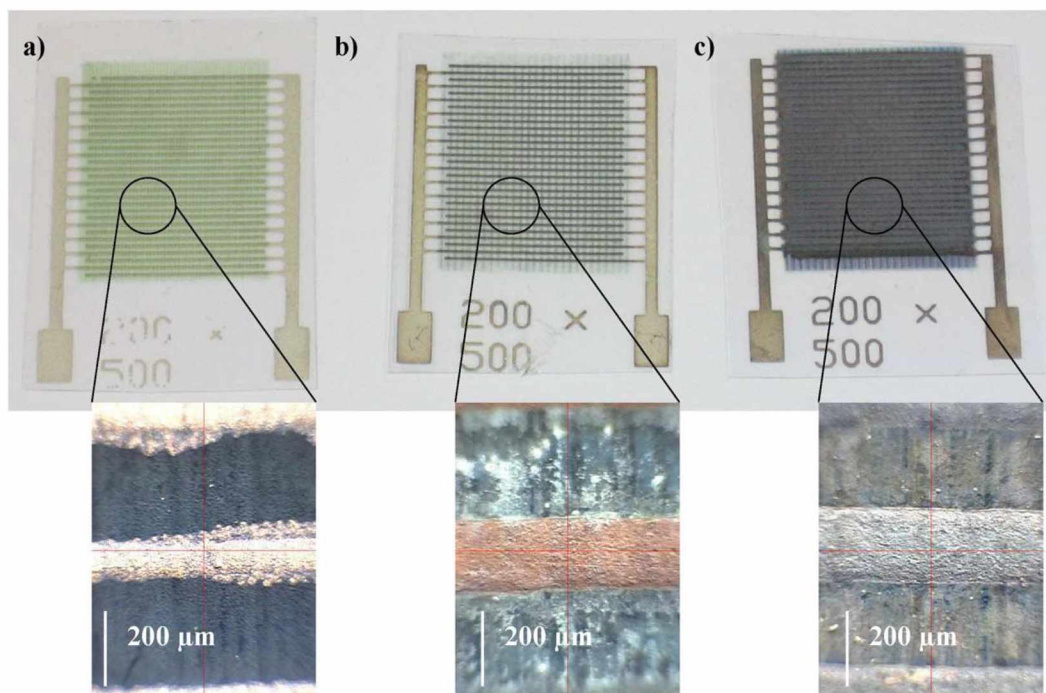
Senzory na bázi vodivých polymerů tak pracují na principu snižování vodivosti, k němuž dochází při přechodu z emeraldinové soli (ES) na emeraldinovou bázi (EB), kdežto pro tuto práci byla zvolena metoda založená na zvyšování vodivosti.



Obrázek 13 - Přechod z ES na EB a zpět [25]

Modifikace PANI chloridem měďnatým (CuCl_2) vede ke změně polymeru z formy ES do jedné z forem nevodivých. Pravděpodobně do formy EB nebo pernigranilinové báze (PB). Již dříve bylo prokázáno, že dopování polyanilinového filmu emeraldinové báze s chloridem měďnatým vede k částečné tvorbě formy pernigranilinu. Na obrázku jsou zobrazeny snímky nemodifikovaných a modifikovaných senzorů PANI. Nemodifikovaná vrstva PANI je zelená a pod mikroskopem zrnitá. Při modifikaci CuCl_2 se kombinací základních forem a přítomností

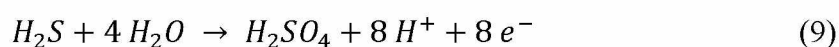
měděné soli vrstva PANI zbarvila do modra. Stříbrné hřebínky elektrod mohou navíc způsobit zbarvení do hněda, což vypovídá o přeměně iontů mědi na kovovou měď. Opakovaným působením plynného sulfanu se díky tvorbě sulfidů mědi film postupně zbarvuje do šedohněda, až se stává neprůhledným. I hřebínky elektrod ztrácí přítomností kovové mědi hnědé zbarvení. [26]

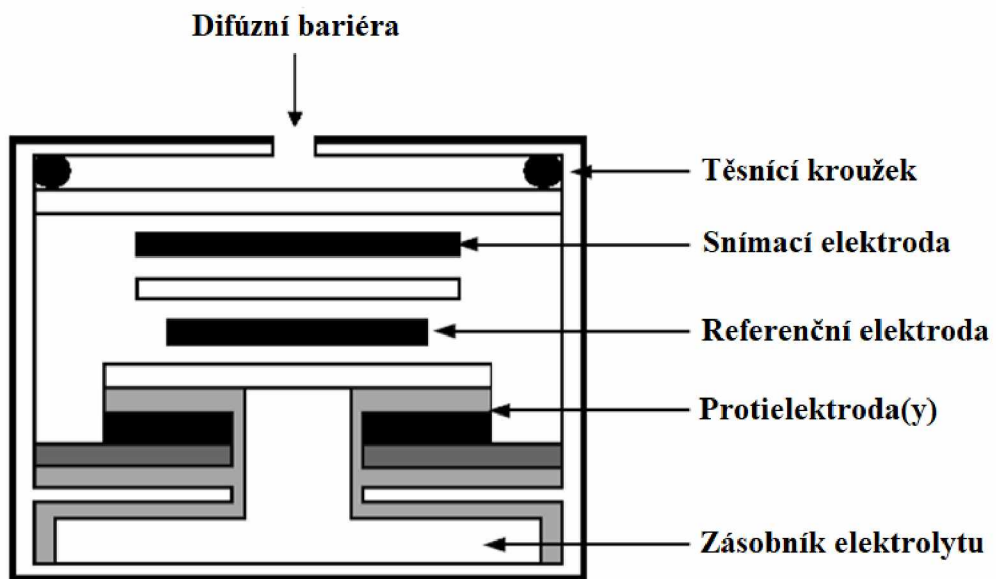


Obrázek 14 - IDE elektrody a) s natištěným PANI filmem, b) s natištěným PANI-CuCl₂ filmem (před expozicí H₂S), c) s natištěným PANI-CuCl₂ filmem (po expozici H₂S) [26]

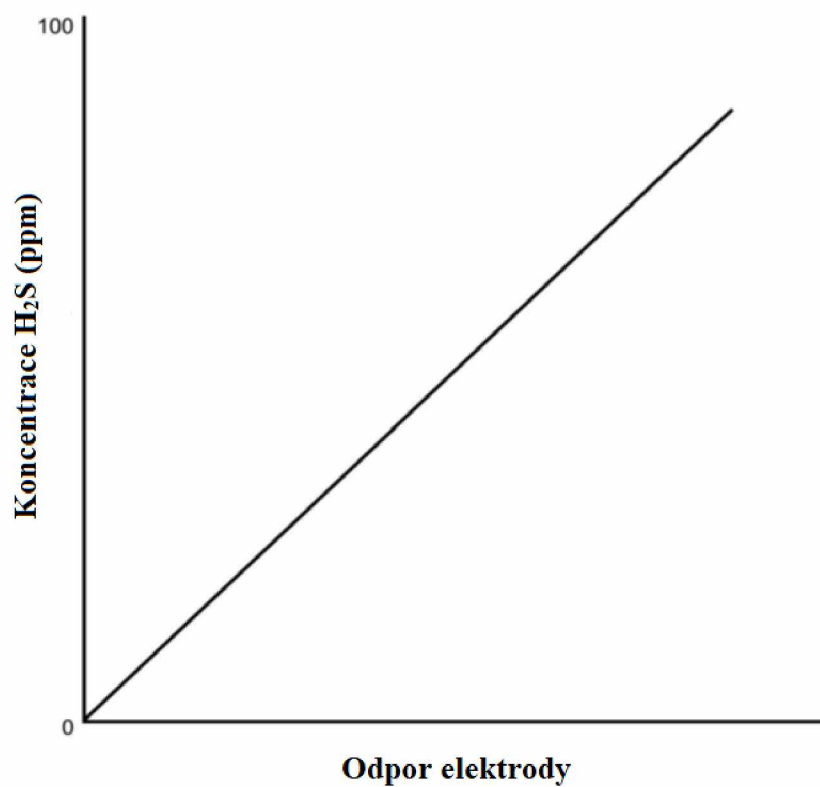
2.3.5 Elektrochemické senzory

Detekce elektrochemickými senzory je založena buď na amperometrickém principu, kdy je změna intenzity elektrického proudu na elektrodě úměrná koncentraci H₂S, nebo na potenciometrickém principu, u kterého se s koncentrací H₂S mění elektrický potenciál elektrody. Na elektrodách probíhají následující reakce:





Obrázek 15 - Elektrochemický senzor [27]



Pozn.: závislost je lineární do 1000 ppm H₂S (testováno)

Obrázek 16 - Křivka odezvy elektrochemického senzoru [27]

Amperometrické senzory sulfanu byly vyvinuty k jeho stanovení ve vodných roztocích. Pávě z tohoto důvodu nebyly použity pro vyvíjený testovací systém, který požaduje detekci plynného sulfanu. Oproti iontově selektivním elektrodám (ISE), které měří aktivity sulfidových iontů, měří koncentraci sulfanu přímo. U senzorů s membránou ošetřenou H_2SO_4 , u kterých je jako katalyzátor použito zlato, je schopnost detekce až 0,1 ppm H_2S . U potenciometrického senzoru založeného na vrstvě NASICON (Natrium Super Ionic Conductor) a SnO_2 dotovaného Pr_{6011} byla schopnost detekce 5 až 50 ppm. [5]

Omezení elektrochemických senzorů sulfanu spočívá v potenciální netěsnosti kapalného elektrolytu. Další nevýhodou je jejich velký objem, který nekorresponduje s novou generací přenosných detektorů plynů. [5]

2.3.6 Vodivostní metoda

V této práci byla pro sledování průběhu permeace H_2S adsorpční textilií použita vodivostní metoda, která aplikuje zásady a principy měření konduktometrie. [28, 29, 30] Obecně se konduktometrie používá v případech, kdy může stanovovaná složka ovlivňovat elektrickou vodivost zkoumaných látek. Elektrickou vodivost ovlivňuje koncentrace, elektrický náboj a pohyblivost, tedy druh příslušných iontů. [31, 32]

Zařízení KONDUKTOTEST je založeno na základním principu elektrometrických metod. Při těch dochází k elektrochemické reakci vedoucí ke změně elektrických vlastností látky. Příslušným zařízením je tak možno v závislosti na čase kontinuálně sledovat narůstající množství pronikající zkušební chemikálie. Metodu a zařízení KONDUKTOTEST tak lze využít pro hodnocení bariérových vlastností adsorpčních vrstev jako jsou právě kolostomické filtry. [33, 34]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie, materiál a zařízení

3.1.1 Použité chemikálie

Přehled použitých chemikálií je uveden v tabulce 3.

Tabulka 3 - Přehled a specifikace použitých chemikálií

Název chemikálie	Čistota	CAS	Výrobce (dodavatel)
Ethanol	čistý	64-17-5	Moravský lihovar Kojetín a.s.
Chlorid měďnatý	≥ 99,995 %	7447-39-4	SIGMA-ALDRICH CHEMIE, GmbH, D-89555 Steinheim
Kyselina chlorovodíková	36,8 - 38 %	7647-01-0	SIGMA-ALDRICH CHEMIE, GmbH, D-89555 Steinheim
Oxid cínčitý	≥ 99,99 %	18282-10-5	SIGMA-ALDRICH CHEMIE, GmbH, D-89555 Steinheim
Oxid měďnatý	≥ 97 %	1317-38-0	Lach-Ner, s.r.o., Neratovice
Oxid zinečnatý	99,99%	1314-13-2	SIGMA-ALDRICH CHEMIE, GmbH, D-89555 Steinheim
Polyethylenglykol 6000		25322-68-3	SIGMA-ALDRICH CHEMIE, GmbH, D-89555 Steinheim
Sulfid amonný	25 - 30 %	62-53-3	SIGMA-ALDRICH CHEMIE, GmbH, D-89555 Steinheim

3.1.1.1 Příprava detekční směsi

V achátové třecí misce byla velmi jemně rozetřena směs 1 g práškového CuO s 0,1 g PEG, který byl použit pro lepší fixaci vrstvy. Následně bylo přidáno kapalně médium v podobě 10 ml Et-OH a vše bylo znovu rozetřeno. Stejným postupem byla připravena i detekční směs s CuCl₂ či směs s příměsí SnO₂ nebo ZnO. Roztok uzavřený v kapací lahvičce byl stálý a před použitím byl vždy protřepán.

3.1.1.2 Příprava detekční vrstvy

Na čistou ID elektrodu bylo z kapací lahvičky nakápnuto 50 µl detekční směsi, která byla ihned rozetřena speciálním textilním tampónem po celé ploše elektrody. Po odpaření Et-OH byla nanesená vrstva setřena textilní stěrkou tak, aby zůstaly zcela zaplněny mezery mezi hřebínky a povrch hřebínků zůstal čistý. Poté byla detekční vrstva vestavěným topením senzoru vyhřáta na 80 °C a byla změřena vodivost, která by měla zůstat nulová. Takto připravený senzor byl vkládán do detekční komory. CuO byl velmi jemně rozetřen.

3.1.2 Použitý testovací materiál

Studovaným materiálem byla adsorpční textilie AT FIB z firmy FIBERTEX. Jednalo se o netkanou textilii z náhodně uspořádaných polyesterových (PES) vláken obsahujících PAU (velikost částic cca 130 μm) s chemisorpční impregnací na bázi oxidů kovů ($5,24 \pm 0,09 \%$ Cu^{2+} , resp. $6,58 \pm 0,01 \%$ CuO). Částice PAU jsou na textilní nosič fixovány pomocí polymerního pojiva. Výsledný plošný útvar tak má podobu poměrně tuhé a prodyšné adsorpční textilie o tloušťce 2 mm. Adsorpční materiál byl firmou FIBERTEX předán v podobě plošných vzorků o rozměru A4. Pro testování byly z tohoto materiálu vyseknuty kruhové vzorky o průměru 30 mm.

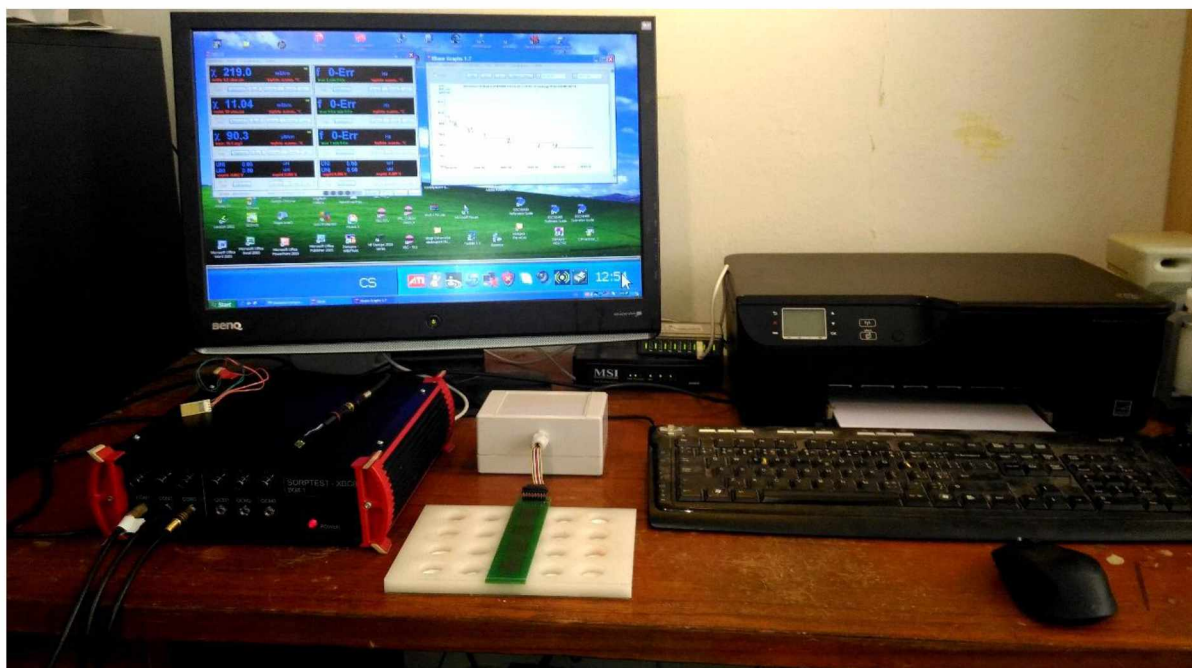
Vzorky byly vysekávány raznicí (MARBACH – ČR, spol. s.r.o., Brno, ČR) a ručním hydraulickým lisem (Polymertest, Zlín, ČR). Připravené vzorky byly při zkoušce vkládány do teflonové permeační cely, která umožňuje dynamické měření permeace a je doplňkem zařízení KONDUKTOTEST MINI.

Sulfan byl připravován probubláváním 5 % roztoku sulfidu amonného pomocí vzduchového čerpadla. Páry siřníku amonného byly následně probublávány 5 % vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové, ve kterém došlo k odstranění par amoniaku za tvorby chloridu amonného a ke zvlhčení parovzdušné směsi. Ta byla vedena do permeační cely se vzorkem studované adsorpční textilie a následně do detekční cely opatřené výstupním filtrem. Do detekční cely (obrázek 17) byl vkládán čtyřmístný IDE senzor (GRYF HB, spol. s.r.o., Havlíčkův Brod, ČR a DEZA, Brno, ČR).



Obrázek 17 - Detekční cely se zavedeným IDE senzorem

Záznam a vyhodnocení digitálního signálu na zobrazované a vyhodnocované veličiny probíhal za použití čtyřkanálového interface Magic XBC KONDUKTOTEST MINI (GRYF HB, spol. s.r.o., Havlíčkův Brod, ČR), jehož sestava je uvedena na obrázku 18. Přes interface byl signál dál veden do notebooku Acer (Aspire 8920, Čína). Zařízení sestávalo z řídicí jednotky s procesorem, převodníku, permeační cely, čtyřmístného vodivostního senzoru, detekční cely a PC s originálním programovým vybavením včetně monitoru a inkoustové tiskárny. Pro měření permeace sulfanu adsorpční textilíí byla původní destička MINITESTU nahrazena permeační a detekční celou.



Obrázek 18 - Způsob testování IDE senzorů pomocí zařízení KONDUKTOTEST MINI od firmy GRYF HB a DEZA

3.1.3 Použité programové vybavení

Měřicí softwarový nástroj GRYF XBC-8C Magic je aplikován jako nadstavba PC s vlastním APV a byl využíván ve variantě pro zařízení KONDUKTOTEST MINI. Měřicí sondy jsou spolu s interfacem XBC umístěny v jednom zařízení, které bylo připojeno přes rozhraní USB port (Universal Serial Bus – univerzální sériová sběrnice) ke standardnímu PC.

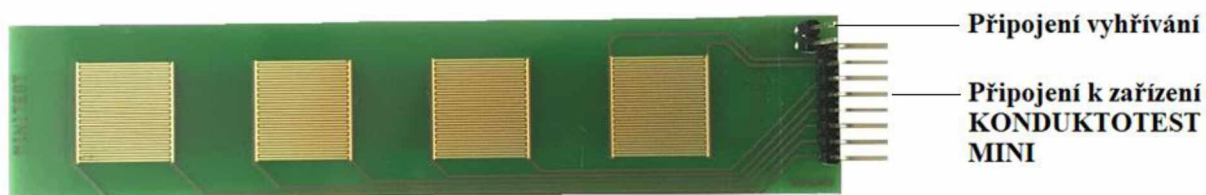
Zařízení GRYF XBC-8C ve variantě KONDUKTOTEST MINI umožňuje měření měrné vodivosti na čtyřech kanálech najednou.

3.2 Optimalizace metody detekce sulfanu

K vlastnímu řešení bylo přistoupeno na základě rozsáhlé literární rešerše zaměřené na přípravu detekčních vrstev pro chemirezistory s interdigitálními elektrodami používanými k detekci nízkých koncentrací sirovodíku a dalších toxických plynů. V dostupné literatuře je popsána řada způsobů přípravy detekční vrstvy na bázi polovodivých oxidů kovů, kovových solí, vodivých polymerů nebo jejich hybridních kombinací. Většina komerčních zařízení pro detekci sirovodíku používá senzory na bázi polovodivých oxidů zahříváných na teplotu 150 – 200 °C. Nevýhodou těchto detektorů je poměrně vysoká cena, pomalejší odezva, a to zejména u nízkých koncentrací sulfanů, a dlouhá doba regenerace. Tyto detektory většinou nejsou konstruovány pro dlouhodobé kontinuální měření s digitálním přenosem dat, což je pro sledování průběhu permeace sulfanu bariérovým materiálem nezbytné. Proto bylo studium zaměřeno na chemirezistory s detekční vrstvou na bázi CuO nebo CuCl₂ s polyethylenglykolem 6000 (PEG) jako adhezivní složkou, případně jejich směsí se ZnO nebo SnO₂ jako dopanty ovlivňujícími reverzibilní chování detekční vrstvy.

Výše zmíněné detekční vrstvy fungují na principu reakce se sulfanem, při které dochází ke konverzi nevodivého CuO nebo CuCl₂ na vysoce vodivý CuS. Při využívání této reakce k detekci sulfanu je však nevýhodou její perkolační mechanismus.

K samotné detekci byl využit čtyřmístný vodivostní senzor s IDE elektrodami (Cu, Ni, Au), znázorněný na Obrázek 189, o rozměru 20 x 20 mm s 20 hřebínky vodivých čar a mezerami 0,5 mm a výškou vodivých čar 0,2 mm. IDE elektrody byly u tohoto senzoru aplikovány technikou plošných spojů na polyamidový substrát, viz. obrázek 19 a 20. Tyto senzory byly vyvinuty firmami GRYF HB a DEZA.

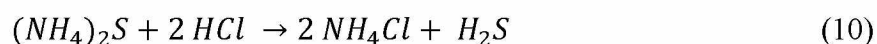


Obrázek 19 – Au IDE elektrody nanesené na polyamidový substrát technikou plošných spojů

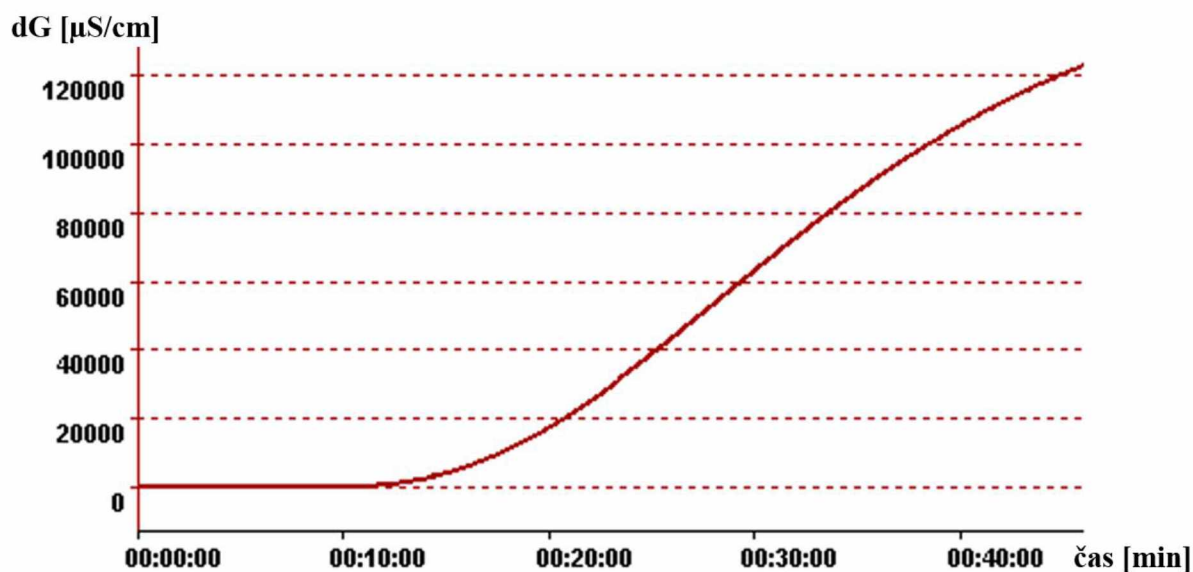


Obrázek 20 – IDE elektrody bez nanesené detekční vrstvy

Jako kalibrační směs byl nejprve používán sulfan z tlakové láhve o koncentraci 25 ppm. Protože se však při výběru vhodných detekčních vrstev ukázalo, že při této koncentraci a nulové vlhkosti není odezva chemirezistorů senzoru s IDE elektrodami dostatečná, byl v další fázi zvolen jiný postup. Vyšší koncentrace sulfanu (100 – 300 ppm) byla připravována probubláváním 5 % vodného roztoku sulfidu amonného pomocí vzduchového čerpadla. Páry sulfidu amonného byly následně probublávány 5 % vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové, ve kterém došlo k odstranění par amoniaku (rovnice 10) a ke zvlhčení parovzdušné směsi sulfanu na minimálně 80 % RH, které je nezbytné pro úspěšný průběh detekce. Takto připravená parovzdušná směs sulfanu byla následně přiváděna do detekční komory se čtyřmístným senzorem zahříváným na teplotu 80 – 100 °C.

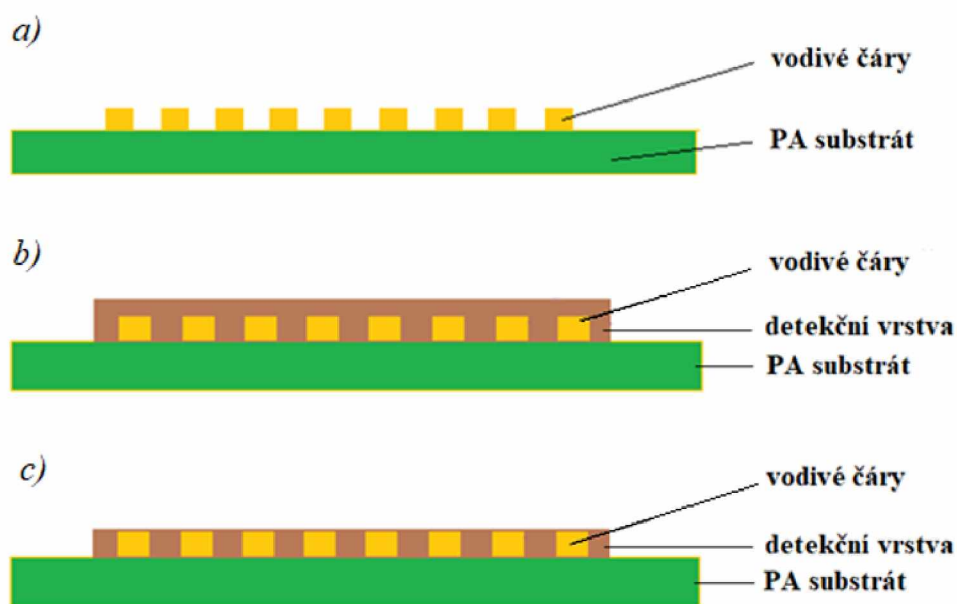


Základní problém měření však spočíval v perkolačním mechanismu (kapitola 2.3.2). Čím byla koncentrace nižší, tím déle se perkolace projevovala. Při praktickém měření se vlivy perkolace projevovaly delší odezvou detekční vrstvy, což způsobilo opožděný nárůst odezvy na permeační křivce (obrázek 21).



Obrázek 21 - Graf závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy $\text{CuCl}_2 + \text{PEG}$ v Et-OH při expozici H_2S na čase [min], při teplotě $80 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ a $50\% \text{ RH}$.

Nižší koncentrace neovlivňuje pouze průběh perkolace, ale také vratnost reverzibilitu, tedy regeneraci senzorů, která je rychlejší, než když jsou senzory vystaveny vyšším koncentracím. Při regeneraci senzoru dochází při opakovaném měření ke snížení jeho citlivosti a reprodukovatelnosti výsledků. Proto byly senzory používány jednorázově. Jelikož použitá adsorpční textilie AT FIB z firmy FIBERTEX s chemisorpční úpravou obsahovala přibližně 5 % CuO , byla zvolena detekční vrstva, jejíž princip je založen na přechodu z nevodivého CuO na vysoce vodivý CuS . (rovnice 7). Detekční vrstvy byly nanášeny podle uvedeného postupu, čímž bylo docíleno toho, že nebyla vytvořena souvislá vrstva na celém senzoru, ale vrstva, která se vodivých čar dotýkala pouze na hranách (obrázek 22), čímž byl omezen vliv perkolace. Ta spočívá v tvorbě perkolační cesty neboli elektrické vodivé dráhy procházející celým systémem. K perkolačnímu mechanismu tak nedochází na celé ploše detekční vrstvy, ale jen na hranách hřebínků, což vede ke zkrácení času potřebného pro vytvoření vodivé cesty, a tím zkrácení času potřebného k detekci.



Obrázek 22 – Způsob nanášení detekční vrstvy na hřebínky IDE elektrod: a) čistý senzor b) na celé ploše IDE, c) mezi vodivými čarami IDE

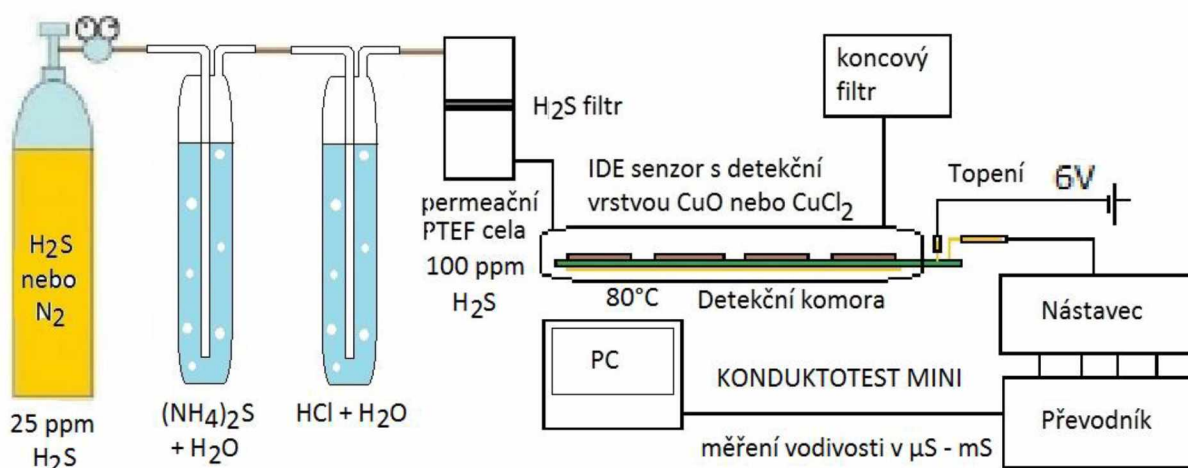
Po nanesení vrstvy byl senzor vyhříván pomocí vestavěného topení zahřát na teplotu 80 °C, čímž došlo k úplnému odpaření Et-OH, takže počáteční vodivost byla prakticky nulová. Takto připravený senzor byl připojen k zařízení KONDUKTOTEST MINI, vložen do detekční cely, do níž byl vhnán sulfan, a po celou dobu měření zahříván na teplotu 80 – 100 °C. V první fázi byl permeační systém realizován sestavou perforovaných vložek z butylkaučukové pryže 2 mm, které byly položeny přímo na senzor, a mezi které byl vkládán testovaný materiál jako mezivrstva (obrázek 23). Tato sestava se však neosvědčila, a proto byla nahrazena prosávanou permeační celou, do které se vkládaly kruhové vzorky adsorpční textilie. o průměru 30 mm. Aktivní plocha adsorpční vrstvy tak činila 1 cm².



Obrázek 23 - Detekční cely, IDE senzor s testovaným materiálem a vkládanými butylkaučukovými vložkami

Dalším parametrem ovlivňujícím citlivost detekce je vlhkost. Probubláváním vodným roztokem sulfidu amonného a kyseliny chlorovodíkové bylo dosaženo vlhkosti 80 % RH (Relative Humidity – relativní vlhkost).

Všechny výše zmíněné poznatky vedly k vytvoření detekčního systému (obrázek 24), do kterého byl zaveden sulfan o koncentraci 100 – 300 ppm s relativní vlhkostí 80 % RH. Průtok permeační celou odpovídal vzhledem k velikosti aktivní plochy adsorpční vrstvy (1 cm^2) vymezené permeační celou $50 \text{ až } 100 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}$. Systém dále umožňoval vyhřívání senzoru po celou dobu měření na teplotu $80 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ a vhodnou aplikací detekční vrstvy bylo docíleno i snížení perkolačního účinku. Díky zařízení KONDUKTOTEST MINI senzor poskytoval okamžitou odezvu a mohla být měřena permeace.



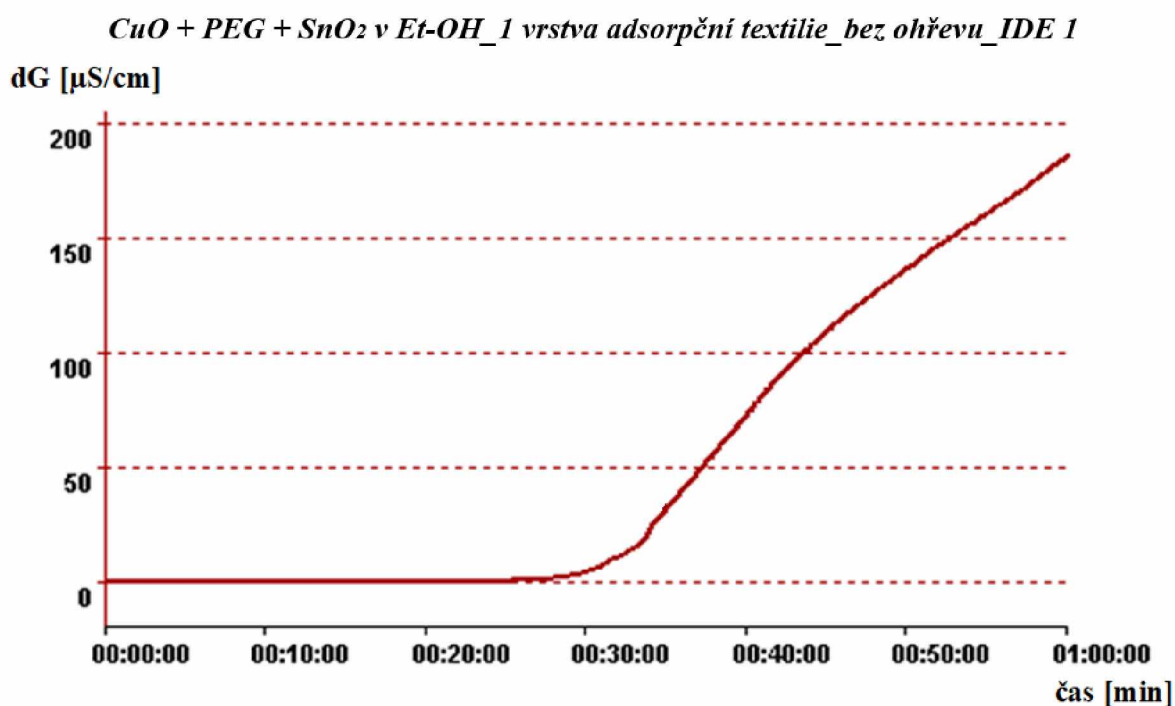
Obrázek 24 - Navržený detekční systém

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

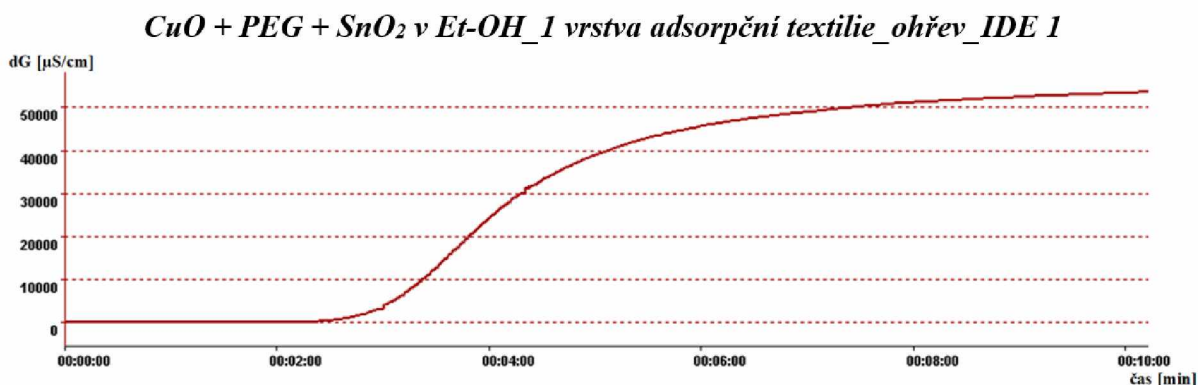
4.1 Zkoumání vlivu experimentálních podmínek

4.1.1 Vliv teploty

Literatura uvádí, že obvyklá pracovní teplota pro detekci nízkých koncentrací sulfanu se pohybuje kolem 160 °C. [20] Připravené zařízení umožňovalo vyhřívání senzoru pouze na 80 – 100 °C, ale i přesto byly zjevně patrné rozdíly oproti měření, při kterém senzor ohříván nebyl a které tak probíhalo za laboratorní teploty 25 °C. Pro měření vlivu teploty byla použita detekční vrstva CuO a PEG v Et-OH s příměsí SnO₂.



Obrázek 25 - Graf závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S/cm}$] detekční vrstvy CuO + PEG v Et-OH s příměsí SnO₂ při expozici H₂S na čase [min], při teplotě = 25 °C a 80 % RH.



Obrázek 26 - Graf závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy CuO + PEG v Et-OH s příměsí SnO₂ při expozici H₂S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH.

První graf zobrazuje závislost změny měrné elektrické vodivosti detekční vrstvy v průběhu expozice sulfanu na čase bez ohřevu senzoru. V tomto případě dochází na permeační křivce k nárůstu odezvy po 25 minutách. Na druhém grafu je možné sledovat podstatně kratší dobu, po které došlo k nárůstu odezvy, a to těsně po druhé minutě expozice sulfanu. Jednotlivé časy počátku permeace jsou uvedeny v

Tabulka 4.

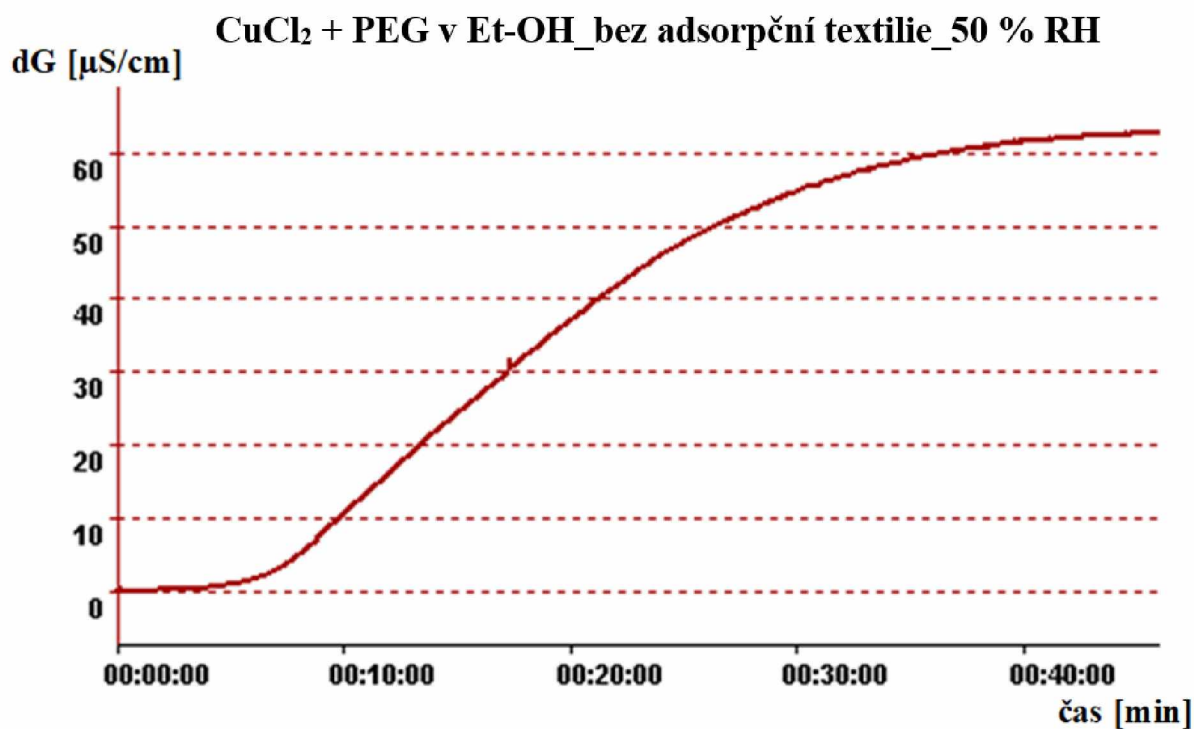
Tabulka 4 - Závislost času nárůstu odezvy na permeační křivce na pracovní teplotě

T [°C]	čas [min]
25	25
80 - 100	2

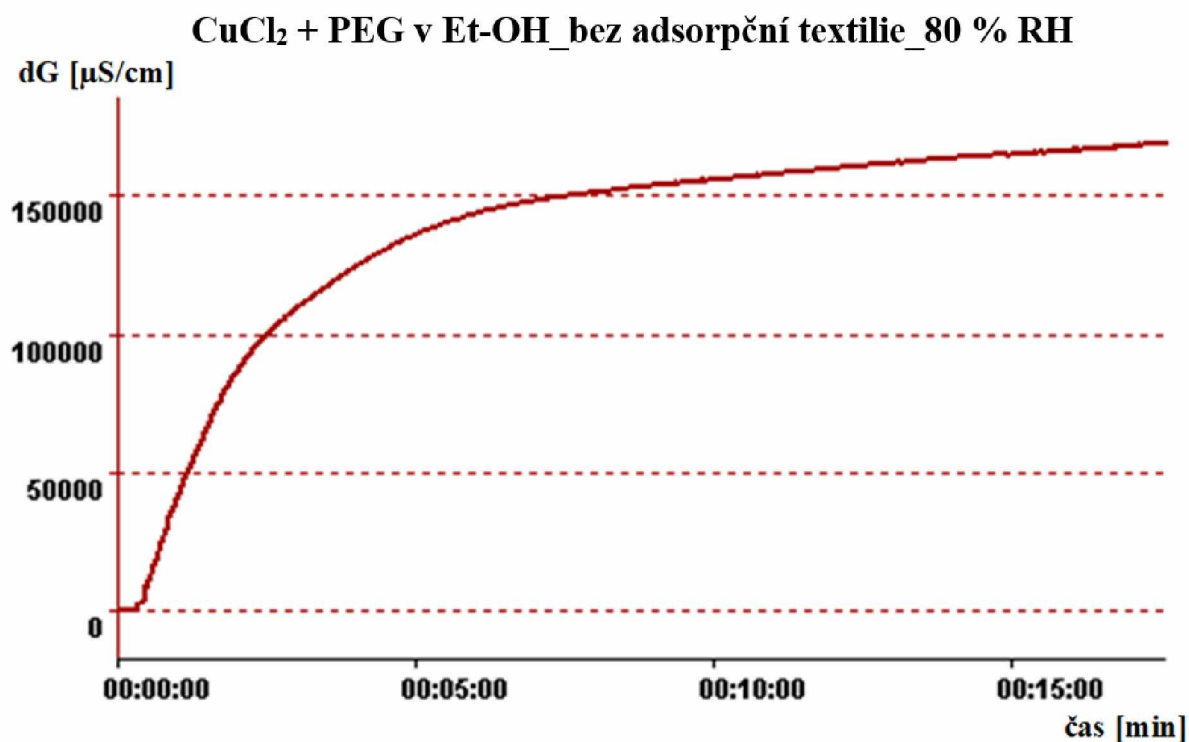
Ze získaných dat je evidentní, že zvýšení teploty výrazně ovlivňuje probíhající reakce a mnohonásobně tak zkracuje detekční čas.

4.1.2 Vliv vlhkosti

Z literatury vyplývá, že odezva senzorů na bázi oxidu kovů je velmi citlivá na změny okolní vlhkosti. První měření (vlhkost 50 % RH) bylo provedeno za využití tlakové lahve. Vyšší vlhkosti pro druhé měření bylo dosaženo zavedením probublávaček s vodným roztokem sulfidu amonného a kyseliny chlorovodíkové do systému. Vlhkost dosahovala hodnoty 80 % RH. Měření bylo provedeno s využitím detekční vrstvy vytvořené roztokem CuCl₂ s PEG v Et-OH.



Obrázek 27 - Graf závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S/cm}$] detekční vrstvy $\text{CuCl}_2 + \text{PEG}$ v Et-OH při expozici H_2S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 50 % RH.



Obrázek 28 - Graf závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy $\text{CuCl}_2 + \text{PEG}$ v Et-OH při expozici H_2S na čas [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH.

Na prvním grafu, který je výsledkem měření, při němž byl sledován vliv vlhkosti na rychlost nárůstu odezvy, je znázorněno měření při vlhkosti 50 % RH. K nárůstu odezvy na permeační křivce dochází přibližně po 2 minutách. Druhý graf následně znázorňuje nárůst odezvy na permeační křivce při vlhkosti zvýšené na 80 % RH, který nastává přibližně po 0,5 minutě. Přehled jednotlivých časů nárůstu odezvy je uveden v Tabulka 5.

Tabulka 5 - Závislost času nárůstu odezvy na permeační křivce na vlhkosti

vlhkost [% RH]	čas [min]
50	2
80	0,5

Detekci příznivě ovlivňuje a zkracuje tak dobu měření vysoká teplota a vysoká vlhkost.

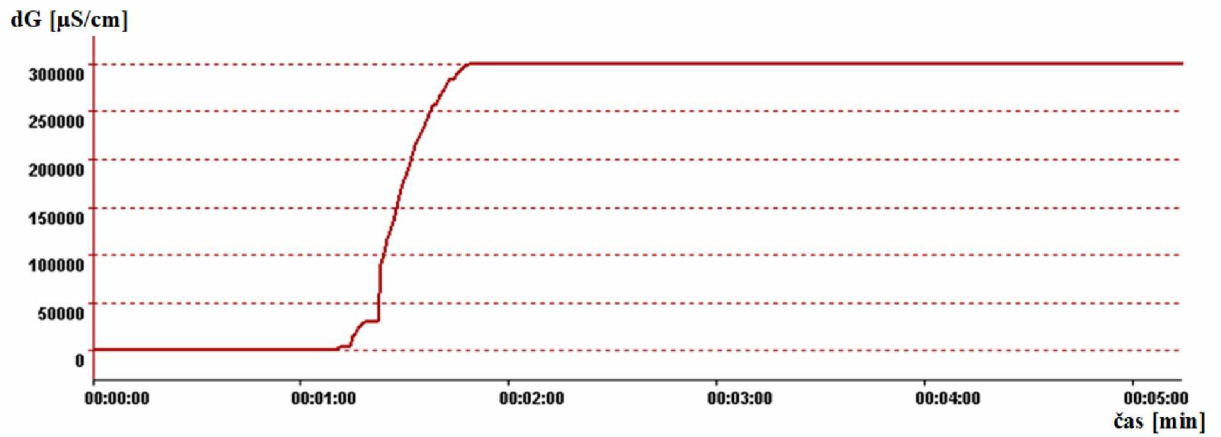
4.2 Výsledky detekčních a permeačních měření

Literární rešerše poskytla několik možností různých detekčních vrstev, které budou předmětem dalšího výzkumu. Pro ověření možnosti aplikace v připraveném detekčním zařízení bylo s jednotlivými vrstvami provedeno měření permeace sulfanu bez bariéry, tedy detekční měření. V následujících podkapitolách je uveden přehled výsledků pro testované detekční vrstvy. Následně byla zvolena nejvhodnější vrstva, se kterou byla provedena série měření s různým počtem vrstev adsorpční textilie, neboli permeační měření.

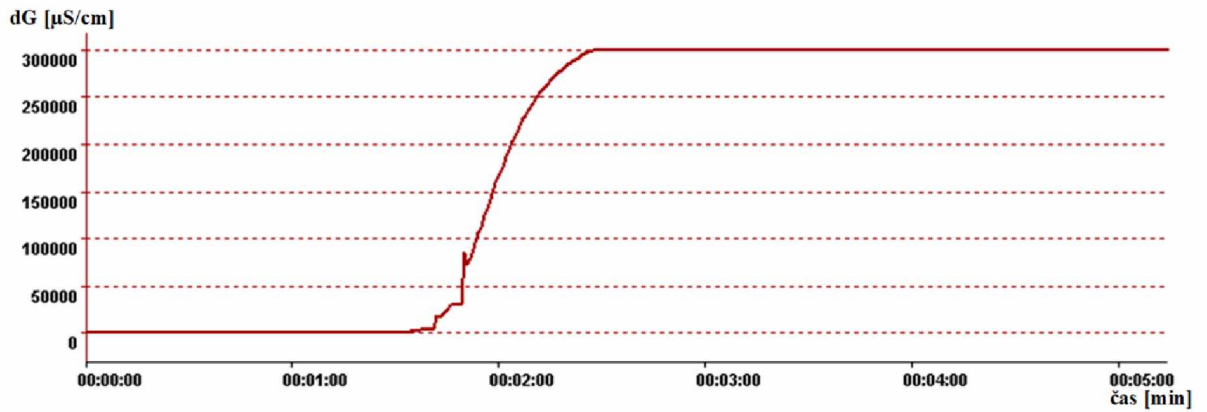
Snahou bylo nanést detekční vrstvu do prostoru mezi vodivé čáry, a to pro omezení vlivu perkolace. Po celou dobu měření byl tedy senzor vyhříván na teplotu 80 – 100 °C a relativní vlhkost byla přibližně 80 %. V závěru kapitoly je následně uveden přehled výsledků měření s jednotlivými vrstvami, jejich analýza a diskuze. Díky tomu, že senzor byl tvořen PA substrátem, na kterém byly natištěny čtyři ID elektrody, poskytovalo jedno měření čtyři grafy najednou.

4.2.1 Výsledky detekčního měření s vrstvou CuO + PEG v Et-OH

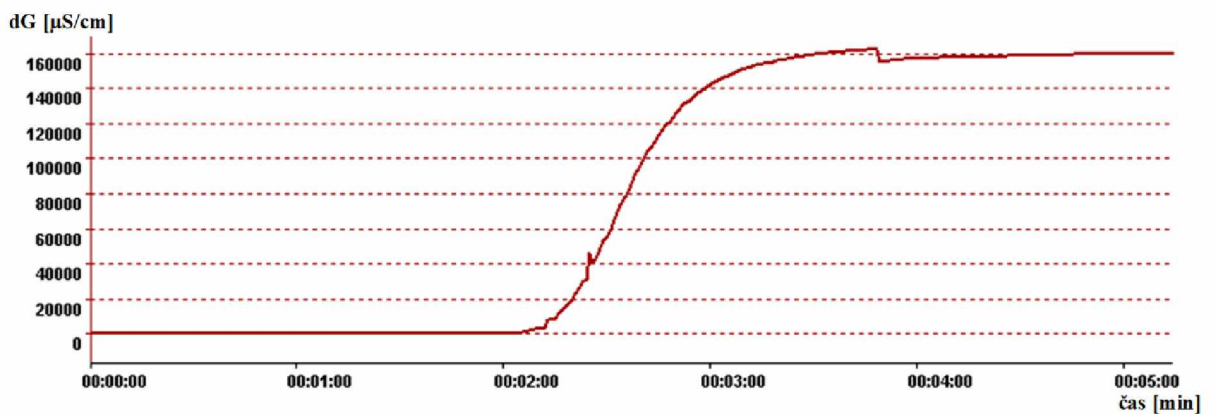
CuO + PEG v Et-OH_bez adsorpční textilie_IDE 1



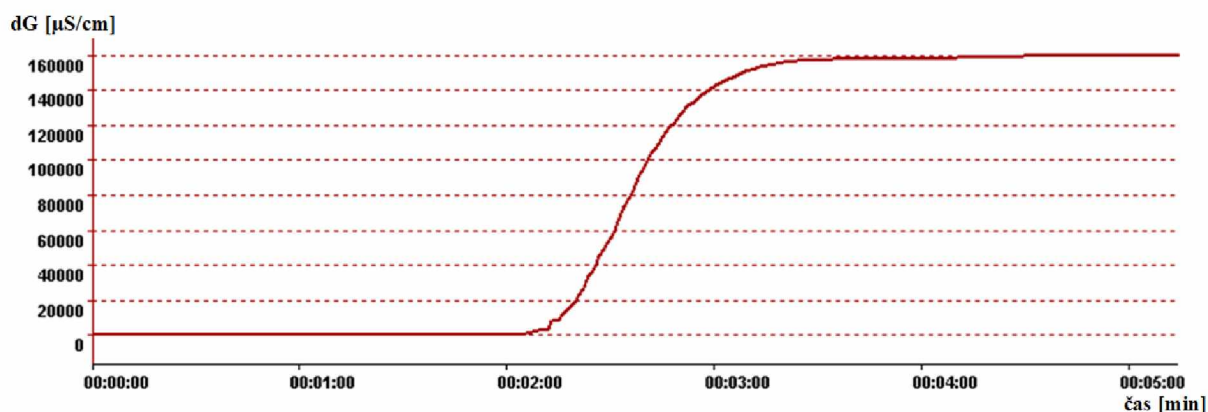
CuO + PEG v Et-OH_bez adsorpční textilie_IDE 2



CuO + PEG v Et-OH_bez adsorpční textilie_IDE 3



CuO + PEG v Et-OH_ bez adsorpční textilie_IDE 4

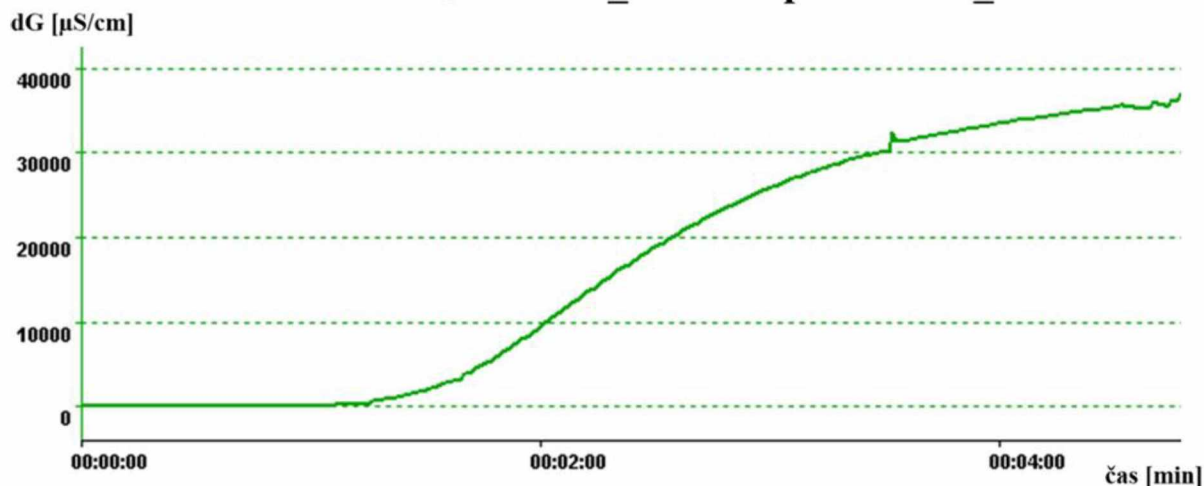


Obrázek 29 - Grafy závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy CuO + PEG v Et-OH při expozici H_2S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH.

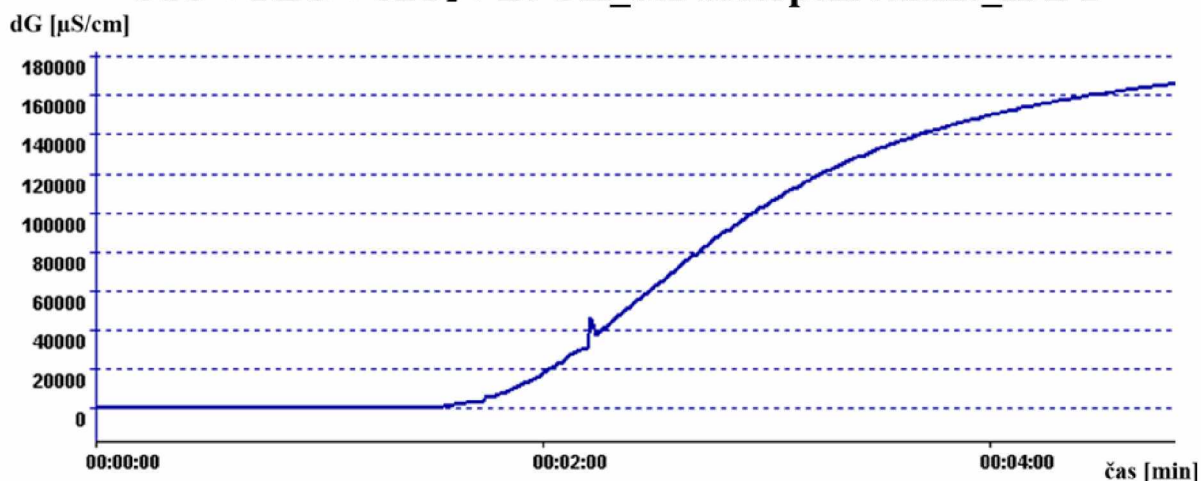
4.2.2 Výsledky detekčního měření s vrstvou CuO + PEG v Et-OH s příměsí SnO_2

V návaznosti na teoretické předpoklady vyplývající z literatury. [5, 24] byl s cílem zvýšení citlivosti senzoru do roztoku pro nanášení detekční vrstvy sestávající z CuO a PEG rozpuštěných v Et-OH přidán SnO_2 .

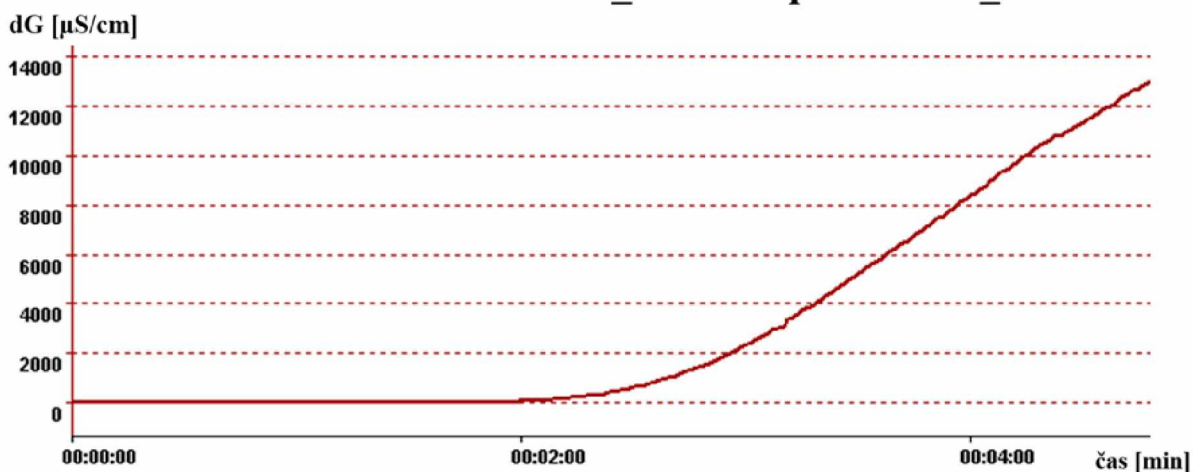
CuO + PEG + SnO₂ v Et-OH_ bez adsorpční textilie_IDE 1



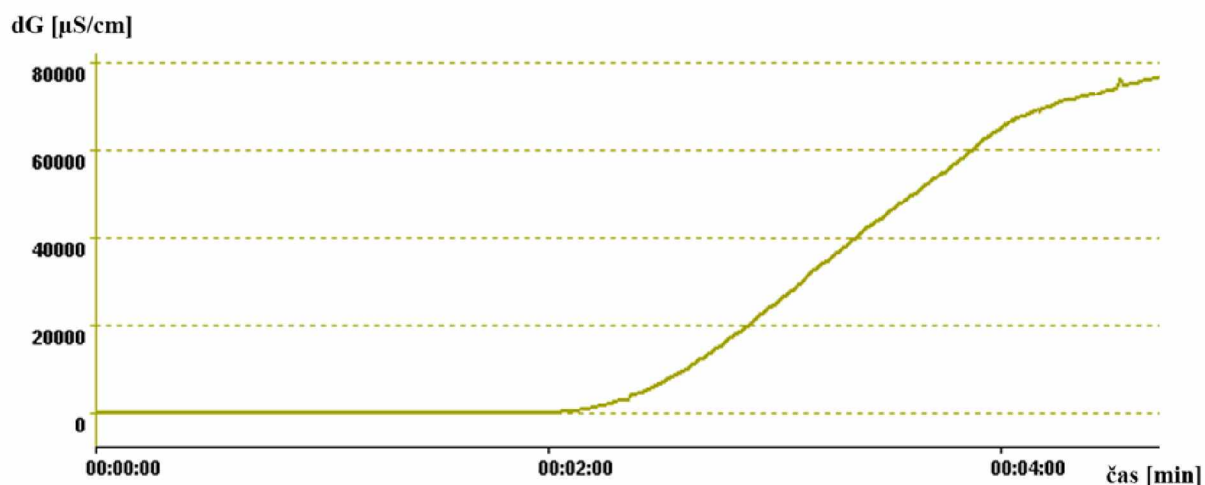
CuO + PEG + SnO₂ v Et-OH₂ bez adsorpční textilie_IDE 2



CuO + PEG + SnO₂ v Et-OH₂ bez adsorpční textilie_IDE 3



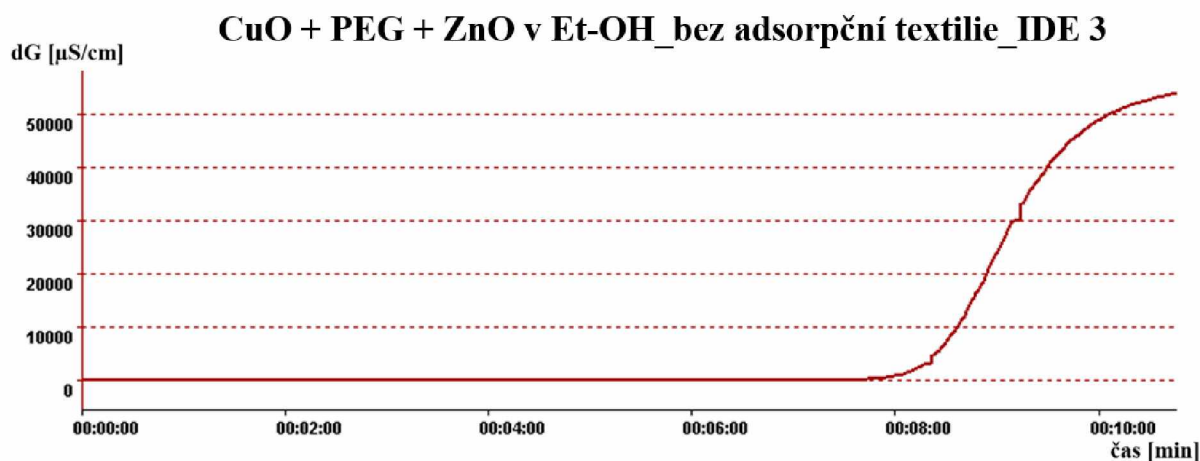
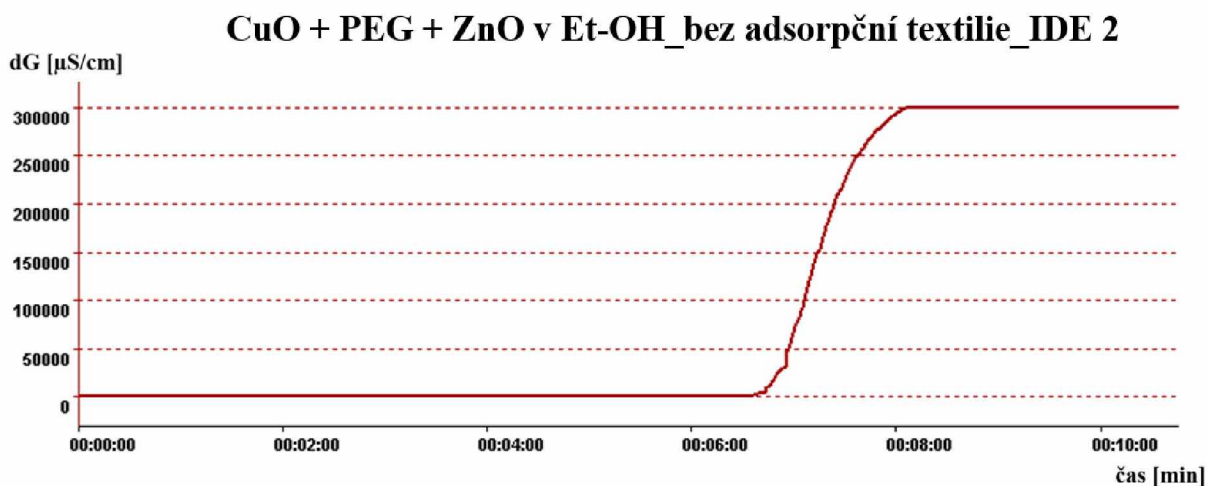
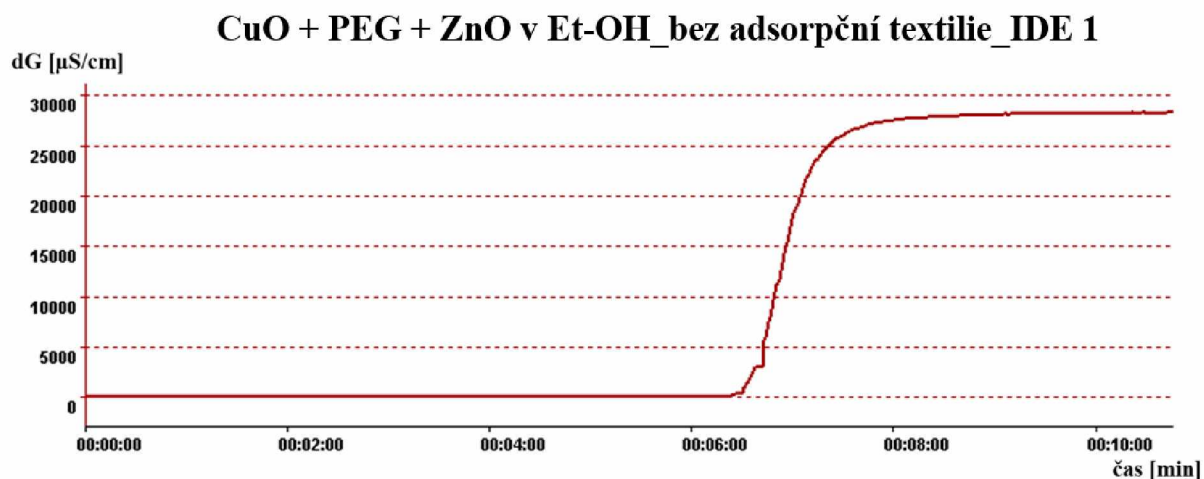
CuO + PEG + SnO₂ v Et-OH₂ bez adsorpční textilie_IDE 4

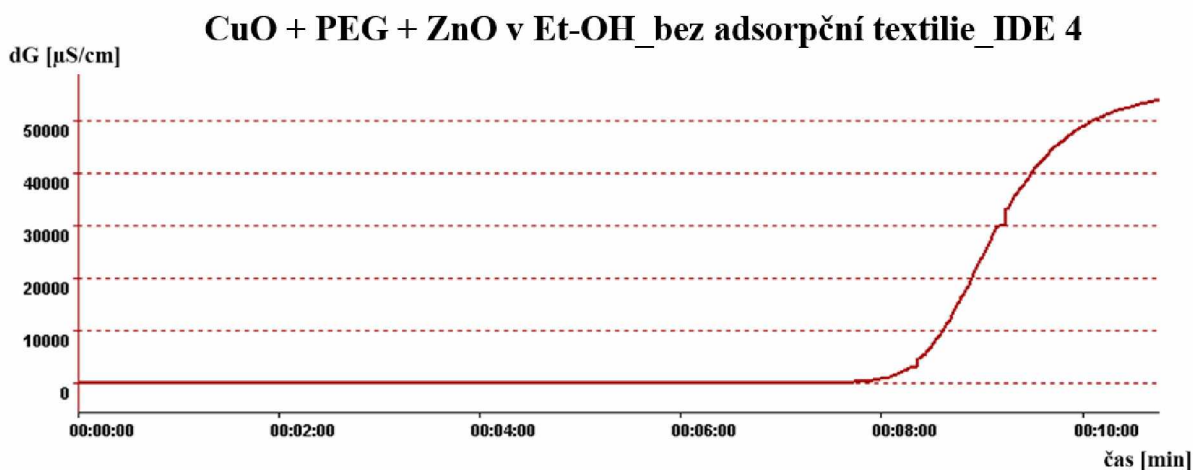


Obrázek 30 - Grafy závislosti změny měrné vodivosti [µS/cm] detekční vrstvy CuO + PEG v Et-OH s příměsí SnO₂ při expozici H₂S na čas [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH.

4.2.3 Výsledky detekčního měření s vrstvou CuO + PEG v Et-OH s příměsí ZnO

Literatura uvádí, že příměsí ZnO je možno dosáhnout obdobných výsledků jako s příměsí SnO₂. [24]

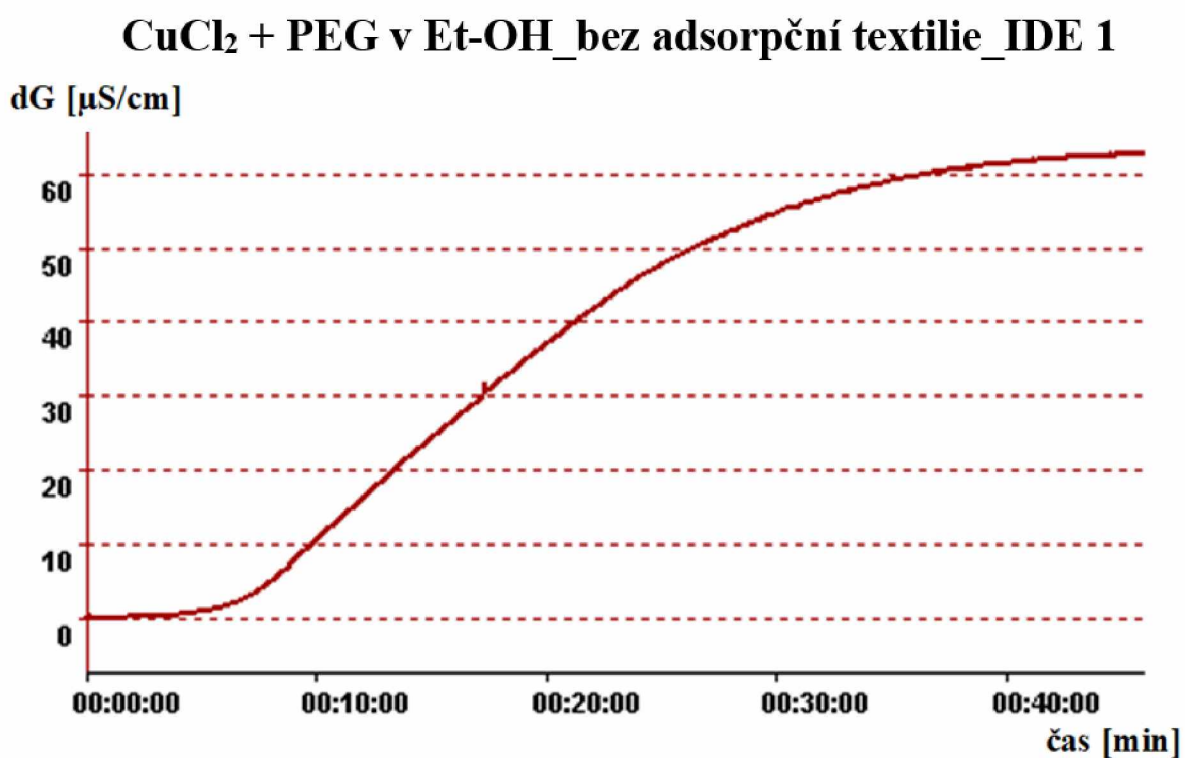




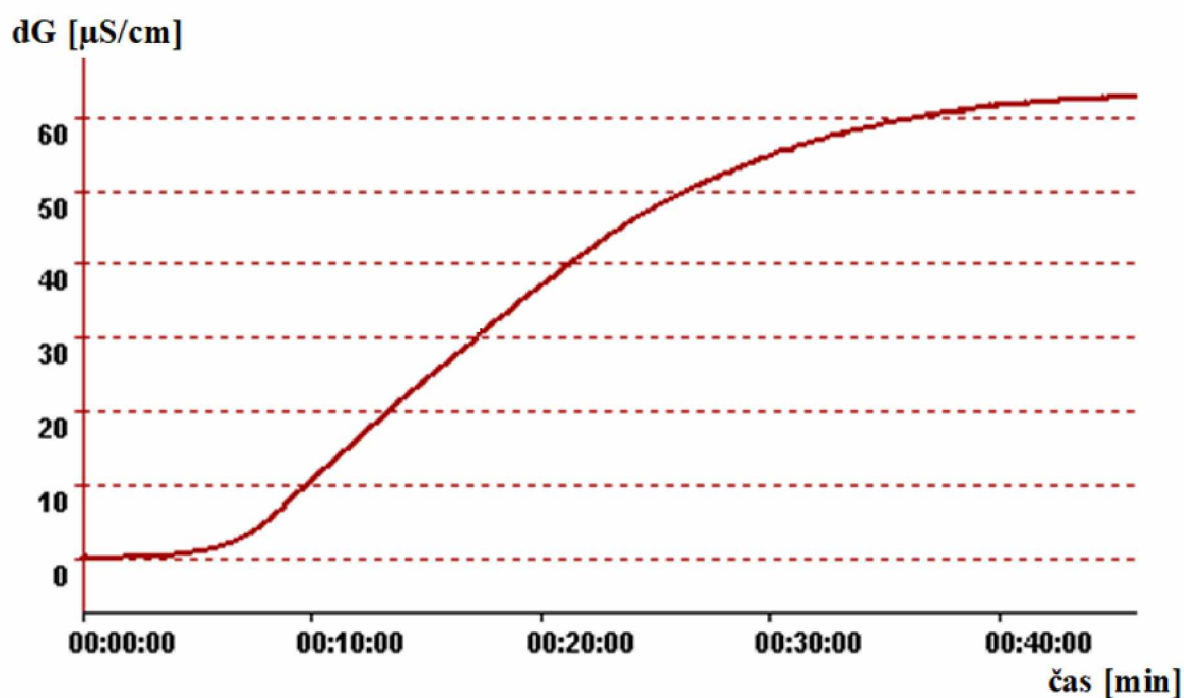
Obrázek 31 - Grafy závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy CuO + PEG + ZnO v Et-OH při expozici H_2S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH.

4.2.4 Výsledky detekčního měření s vrstvou CuCl_2 + PEG v Et-OH

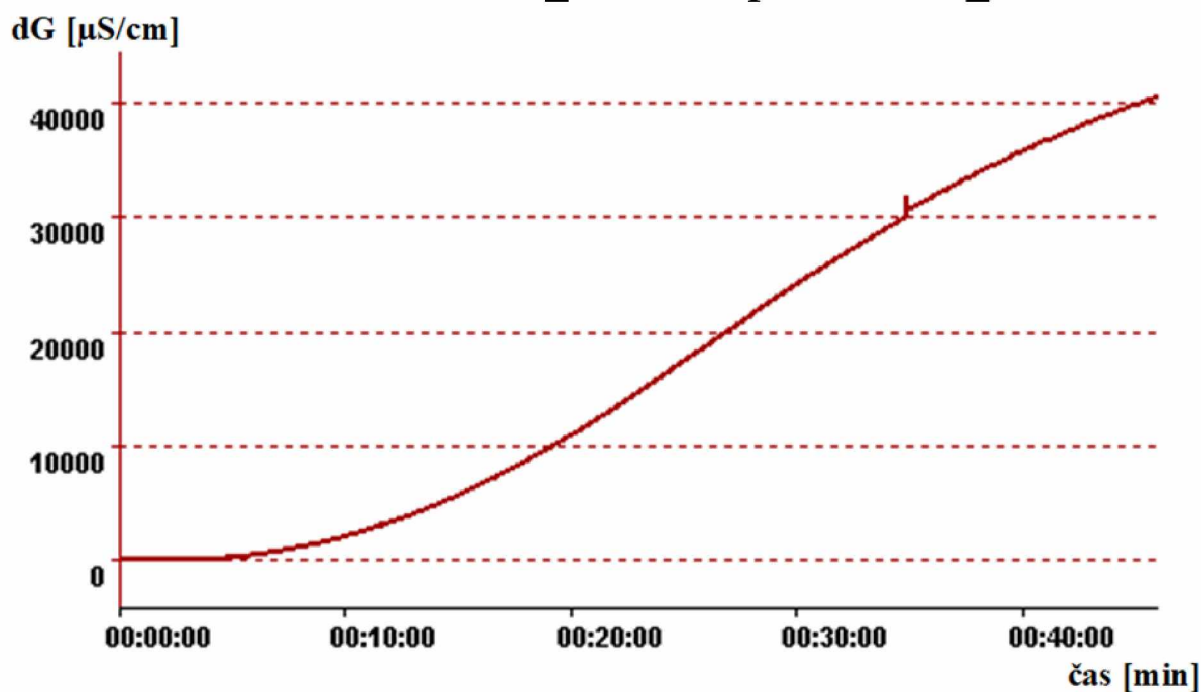
Tato vrstva byla zvolena na základě poznatků uvedených v kapitole 2.3.4.

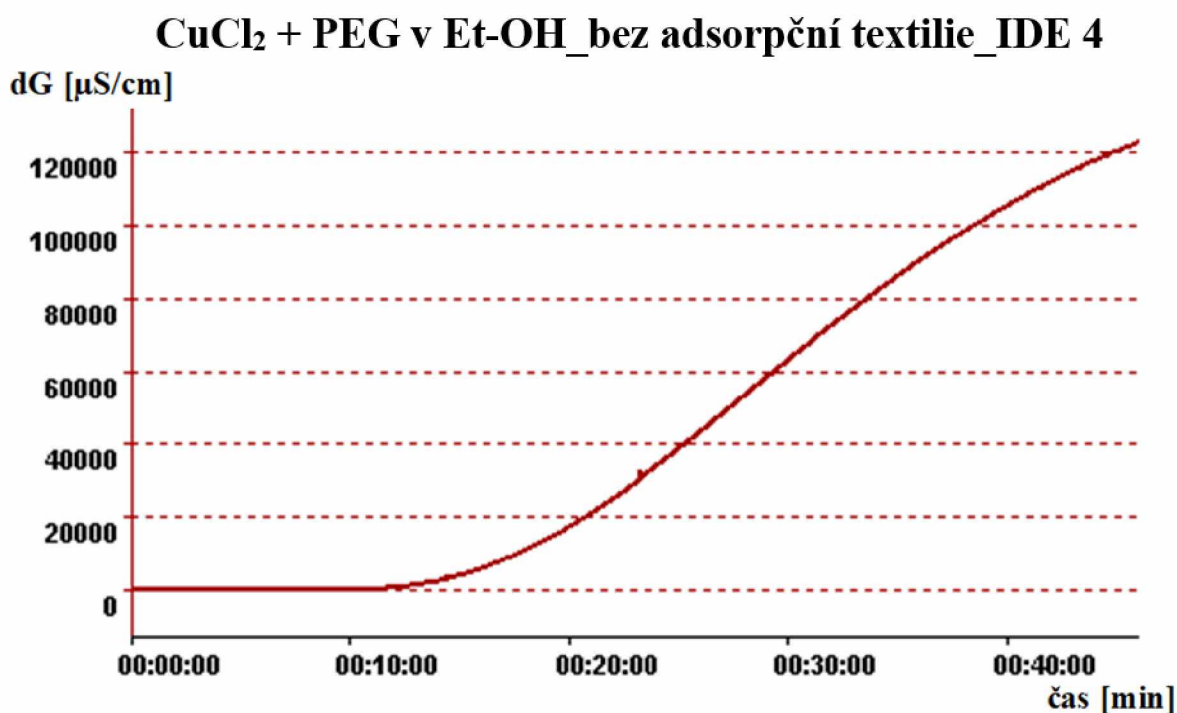


CuCl₂ + PEG v Et-OH _bez adsorpční textilie_IDE 2



CuCl₂ + PEG v Et-OH _bez adsorpční textilie_IDE 3

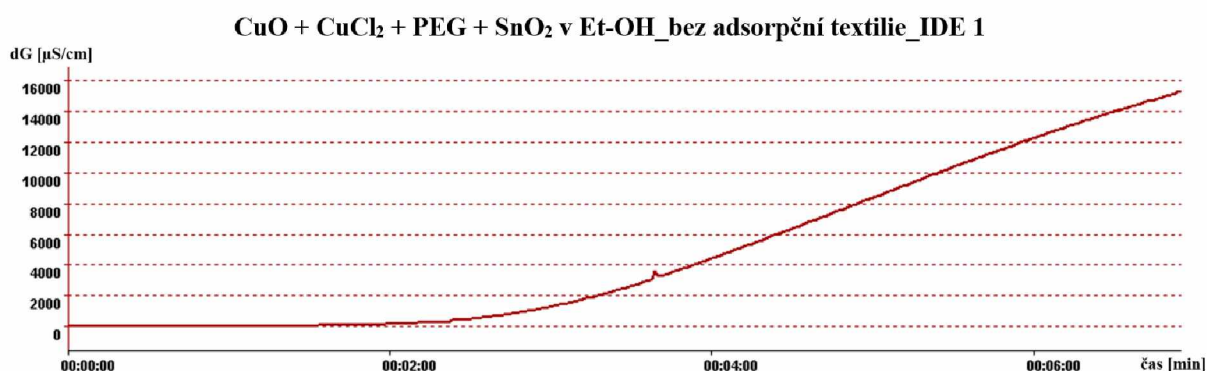


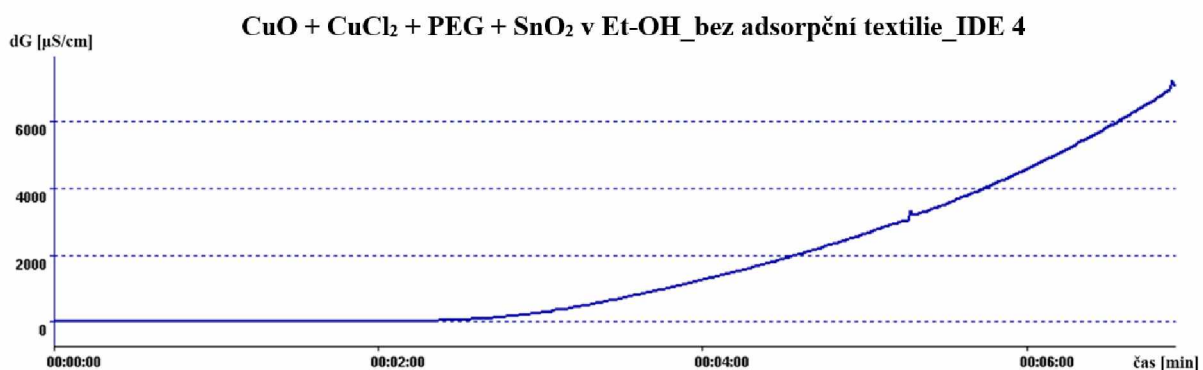
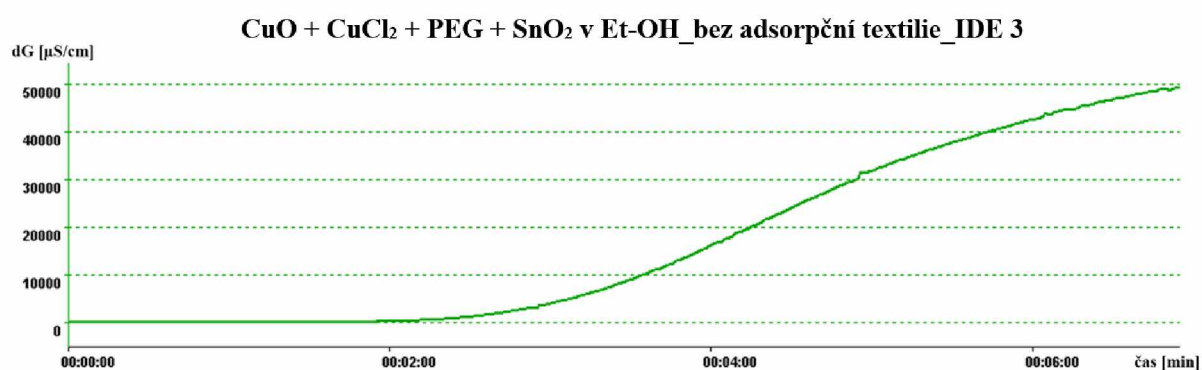
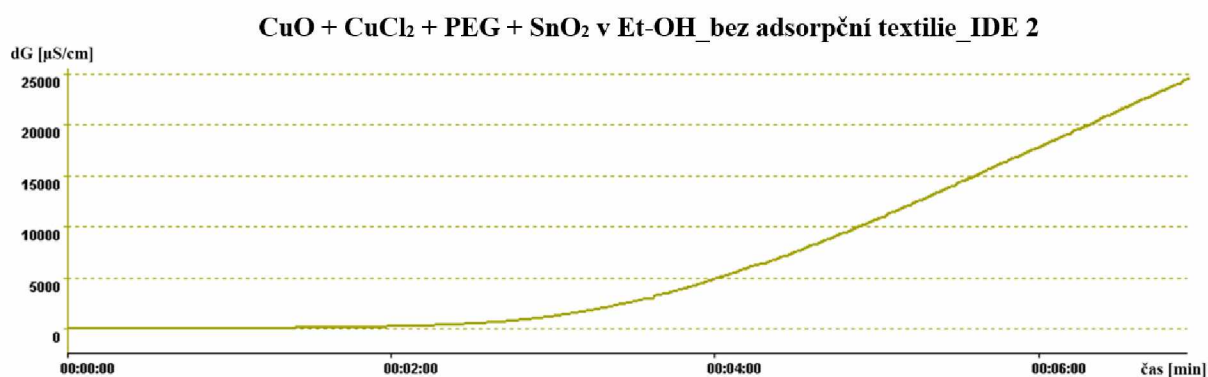


Obrázek 32 - Grafy závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy $\text{CuCl}_2 + \text{PEG}$ v Et-OH při expozici H_2S na čas [min], při teplotě $80 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ a $80\% \text{ RH}$.

4.2.5 Výsledky detekčního měření s vrstvou $\text{CuO} + \text{CuCl}_2 + \text{PEG}$ v Et-OH s příměsí SnO_2

Na základě výsledků získaných u detekčních vrstev na bázi CuO a CuCl_2 byla testována i vrstva, která byla kombinací těchto dvou látek. Pro zvýšení citlivosti byl přidán i SnO_2 .





Obrázek 33- Grafy závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S}/\text{cm}$] detekční vrstvy CuO + CuCl₂ + SnO₂ + PEG v Et-OH při expozici H₂S na čas [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH.

4.2.6 Vyhodnocení výsledků detekčních měření

Na základě poznatků z literatury byly zkoušeny další možnosti složení detekčních vrstev. Nejprve byla modifikována vybraná vrstva na bázi CuO. Do nanášeného roztoku byl přidán nejdříve SnO₂ a s vidinou obdobných výsledků ZnO. Vrstva s příměsí SnO₂ ale poskytovala podstatně rychlejší odezvu než vrstva s příměsí ZnO. Náročnější ovšem bylo

nanášení vrstev, které u roztoků s příměsemi bylo komplikovanější. V další fázi byla vytvořena vrstva na bázi CuCl_2 , která poskytovala výborné výsledky, ale s jistými odchylkami na jednotlivých IDE. Tyto odchylky jsou kromě difúze v detekční cele přičítány i možné nehomogenitě nanesených vrstev. V poslední fázi bylo provedeno smíchání dvou základních látek jednotlivých vrstev, tedy CuO a CuCl_2 a byl přidán SnO_2 . Výsledky nebyly významně odlišné od výsledků, které poskytla vrstva CuO s PEG v Et-OH.

Tabulka 6 - Časy nárůstu odezvy na permeační křivce při použití různých detekčních vrstev pro jednotlivé IDE. $T = 80 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$, 80 % RH.

Detekční vrstva	Čas počátku permeace na jednotlivých IDE [min]			
	IDE 1	IDE 2	IDE 3	IDE 4
bez vrstvy	1,2	1,5	2,1	2,1
CuO+PEG+SnO₂ v Et-OH	1,2	1,6	2	2
CuO+PEG+ZnO v Et-OH	6,5	6,5	7,7	7,7
CuCl₂+PEG v Et-OH	1,8	1,8	5	12
CuO+CuCl₂+SnO₂+PEG v Et-OH	1,5	1,9	2,2	1,5

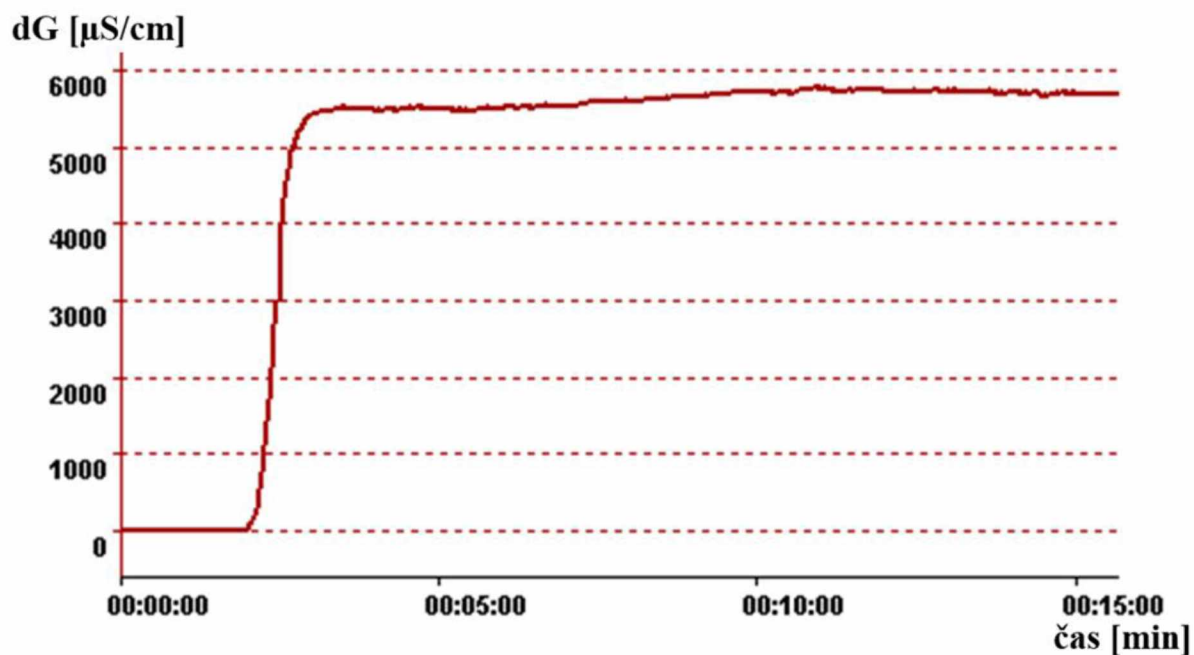
4.2.7 Výsledky permeačních měření s detekční vrstvou $\text{CuO} + \text{PEG}$ v Et-OH s různým počtem vrstev adsorpční textilie

Na základě výše uvedených výsledků a praktických zkušeností byla jako nejvhodnější detekční vrstva zvolena vrstva na bázi CuO s PEG rozpuštěných v Et-OH. Postup při nanášení vrstev i experimentální podmínky měření byly stejné jako u předchozího měření. Senzor byl po celou dobu měření vyhříván na teplotu $80 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkost byla udržována na hodnotě 80 % RH. Pro připravený senzor byla provedena série měření sestávající z měření s jednou, dvěma a třemi vrstvami adsorpční textilie.

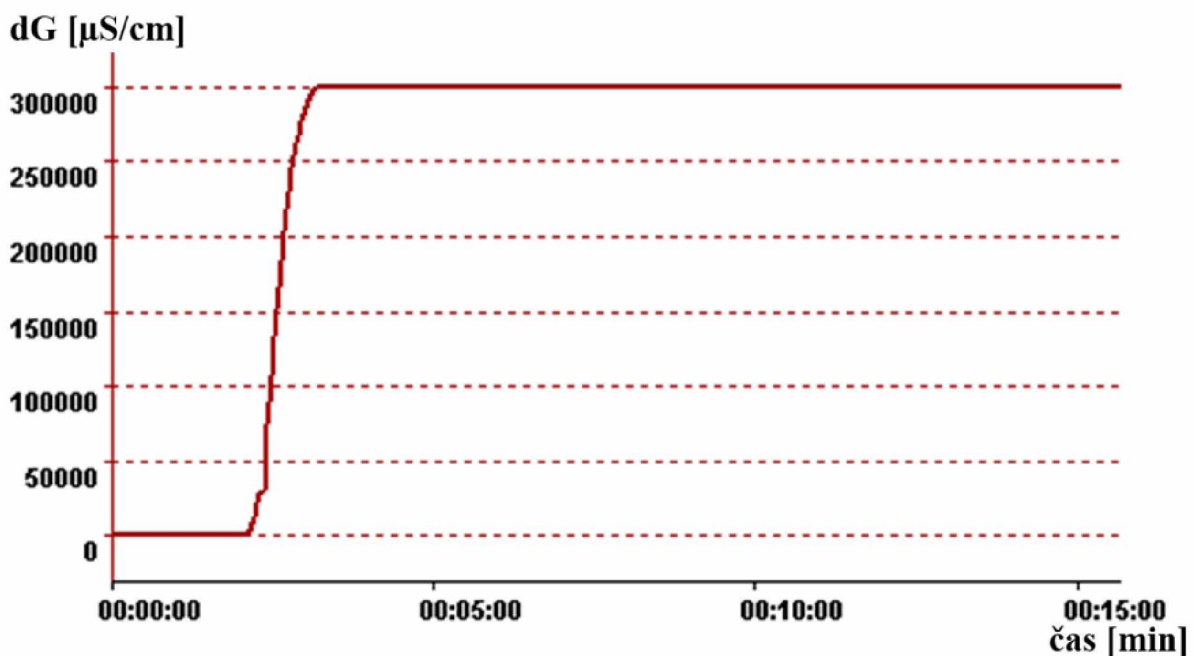
4.2.7.1 Výsledky permeačního měření s detekční vrstvou $\text{CuO} + \text{PEG}$ v Et-OH s jednou vrstvou adsorpční textilie

Bylo provedeno měření, při kterém byl za stejných experimentálních podmínek a s využitím stejné detekční vrstvy opět sledován průběh permeace sulfanu, přičemž byla do teflonové permeační cely aplikována jedna vrstva adsorpční textilie.

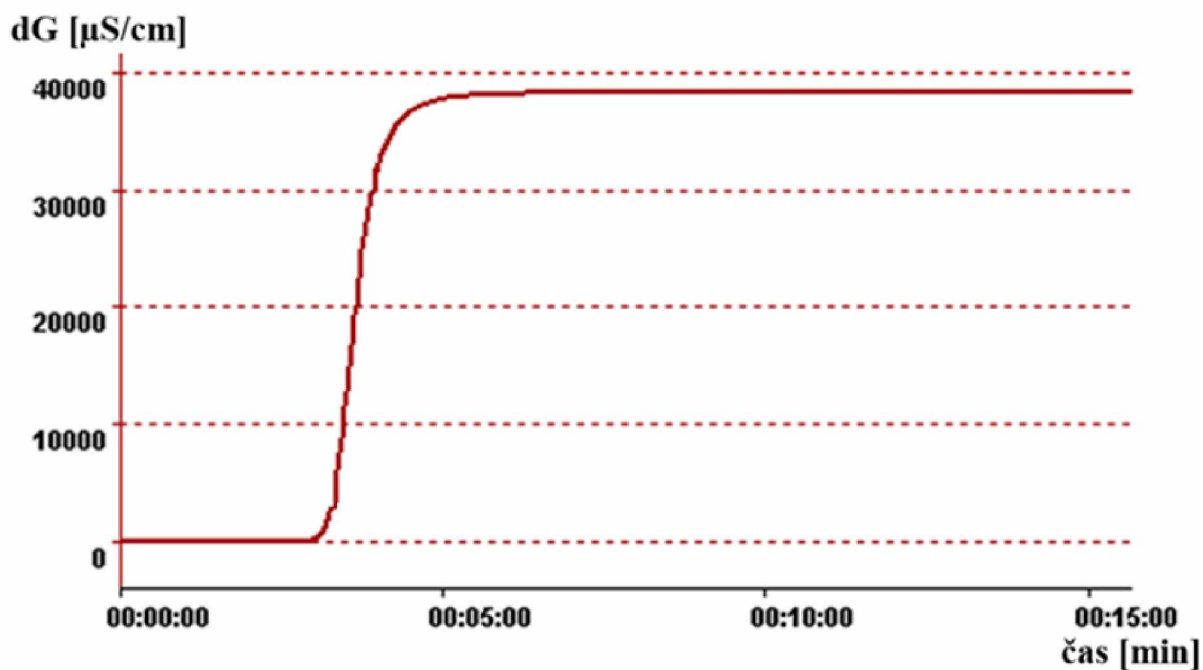
CuO + PEG v Et-OH_1 vrstva adsorpční textilie_IDE 1



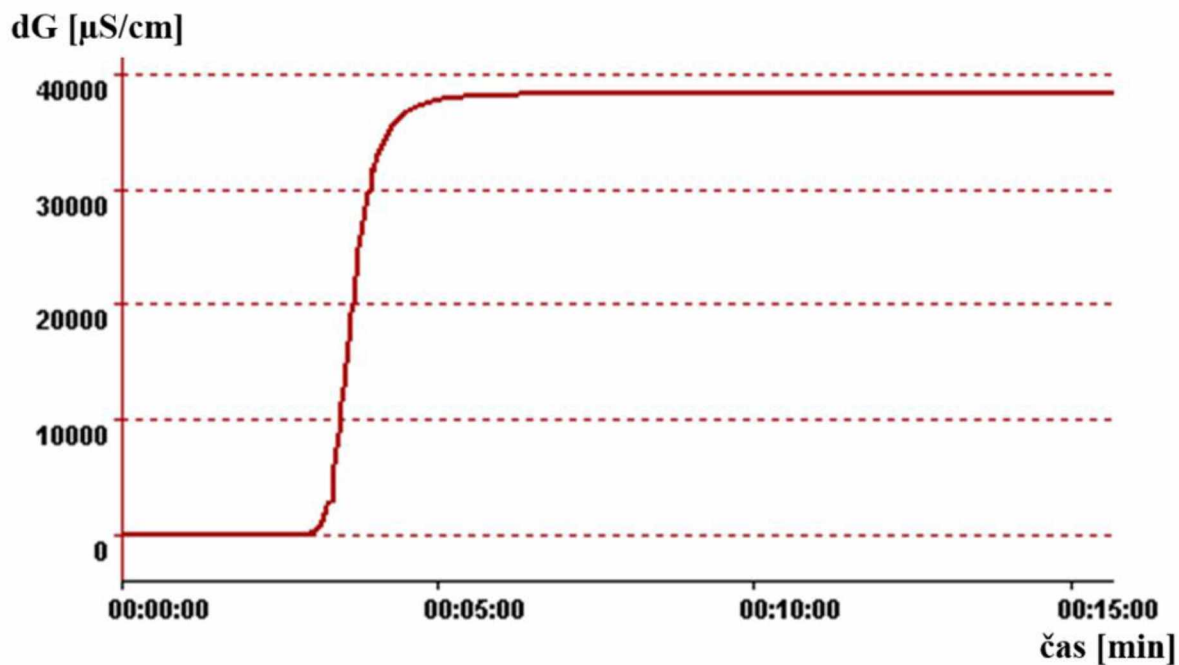
CuO + PEG v Et-OH_1 vrstva adsorpční textilie_IDE 2



CuO + PEG v Et-OH_1 vrstva adsorpční textilie_IDE 3



CuO + PEG v Et-OH_1 vrstva adsorpční textilie_IDE 4

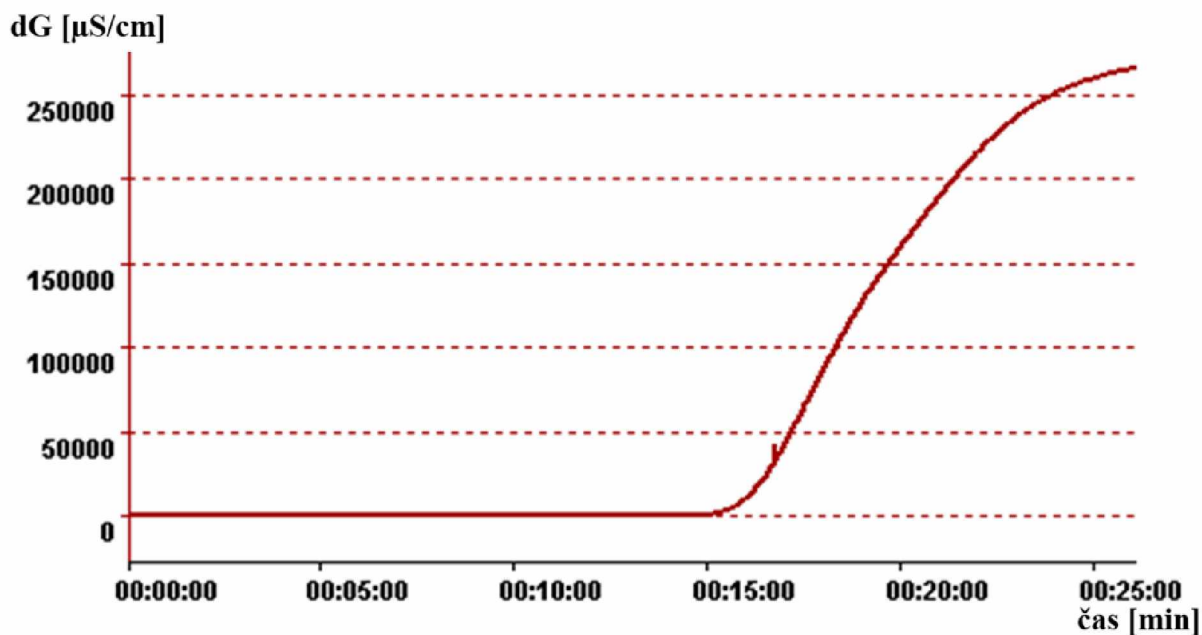


Obrázek 34 - Grafy závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S/cm}$] detekční vrstvy CuO + PEG v Et-OH při expozici H_2S na čas [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH.

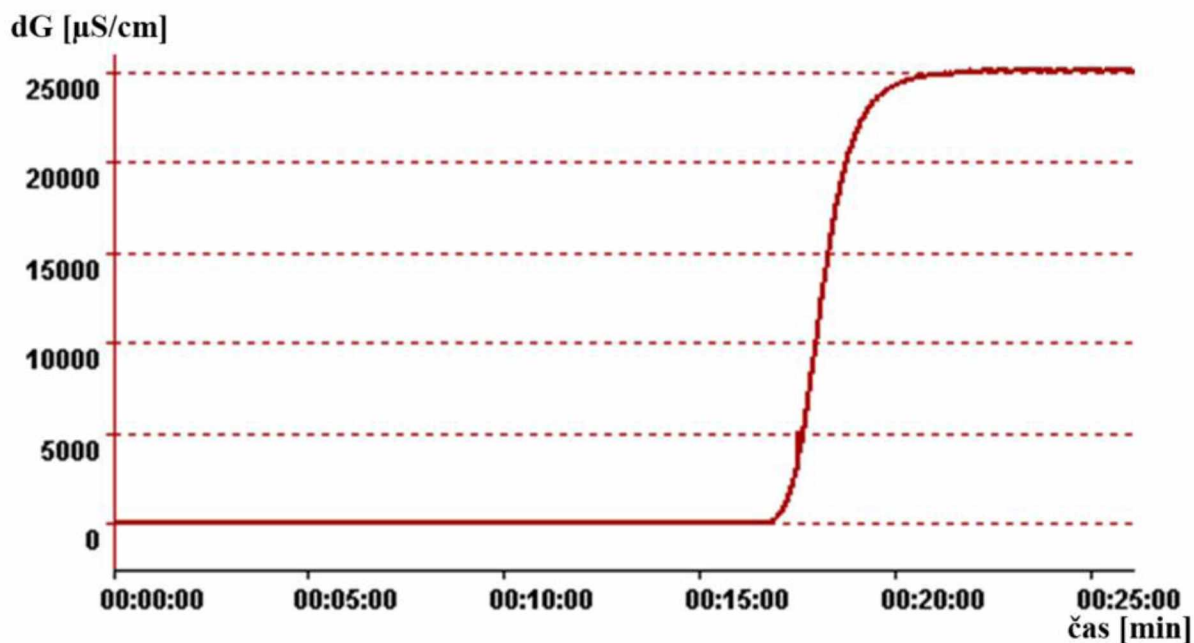
4.2.7.2 Výsledky permeačního měření s detekční vrstvou CuO + PEG v Et-OH se dvěma vrstvami adsorpční textilie

Do teflonové permeační cely detekčního systému byly vloženy dvě vrstvy adsorpční textilie, přes které byl za výše uvedených podmínek veden sulfan o stanovené koncentraci a takto vytvořenou bariérou byl sledován průběh jeho permeační křivky.

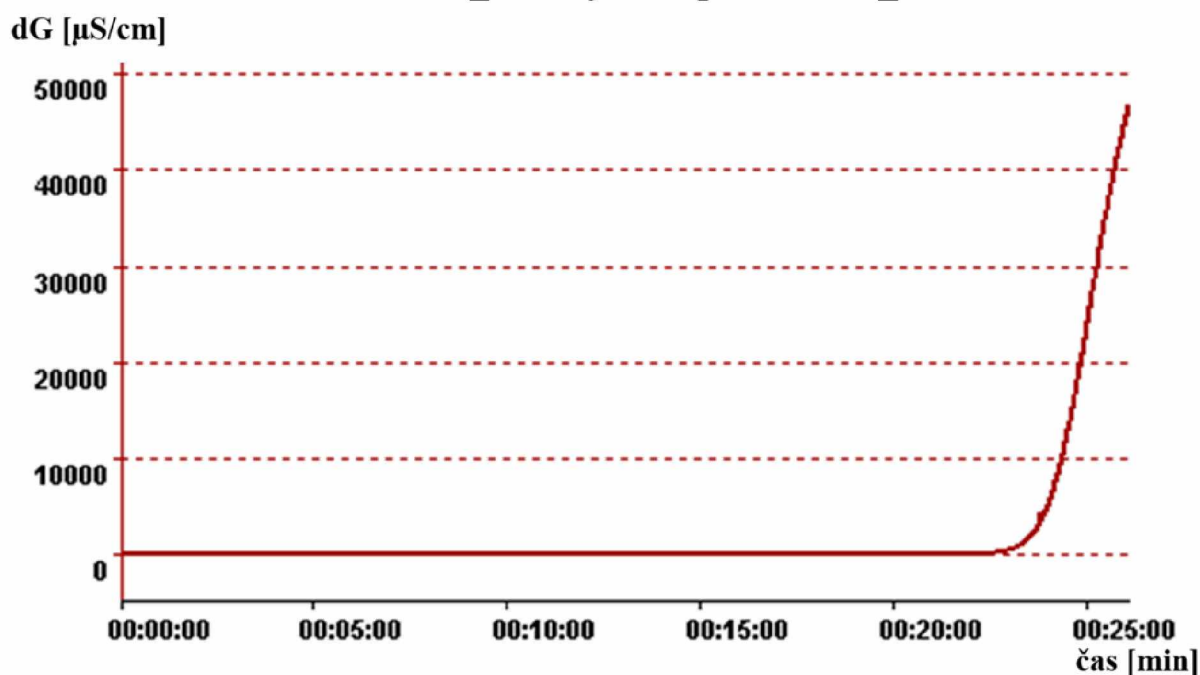
CuO + PEG v Et-OH_2 vrstvy adsorpční textilie_IDE 1



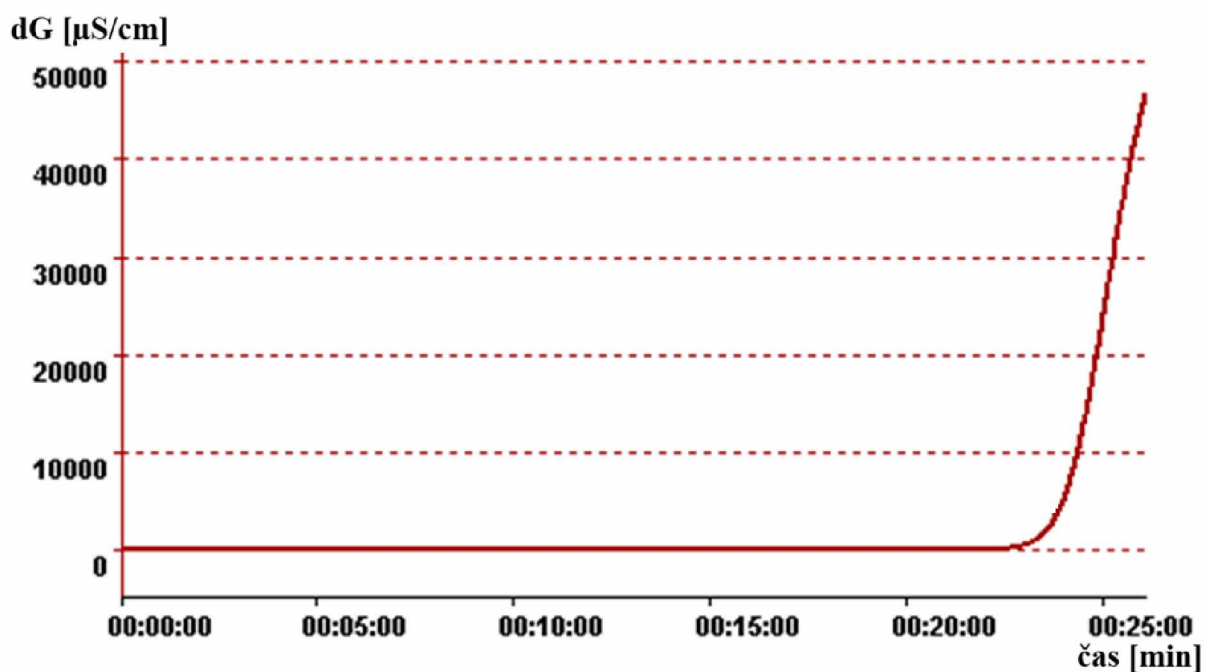
CuO + PEG v Et-OH_2 vrstvy adsorpční textilie_IDE 2



CuO + PEG v Et-OH_2 vrstvy adsorpční textilie_IDE 3



CuO + PEG v Et-OH_2 vrstvy adsorpční textilie_IDE 4

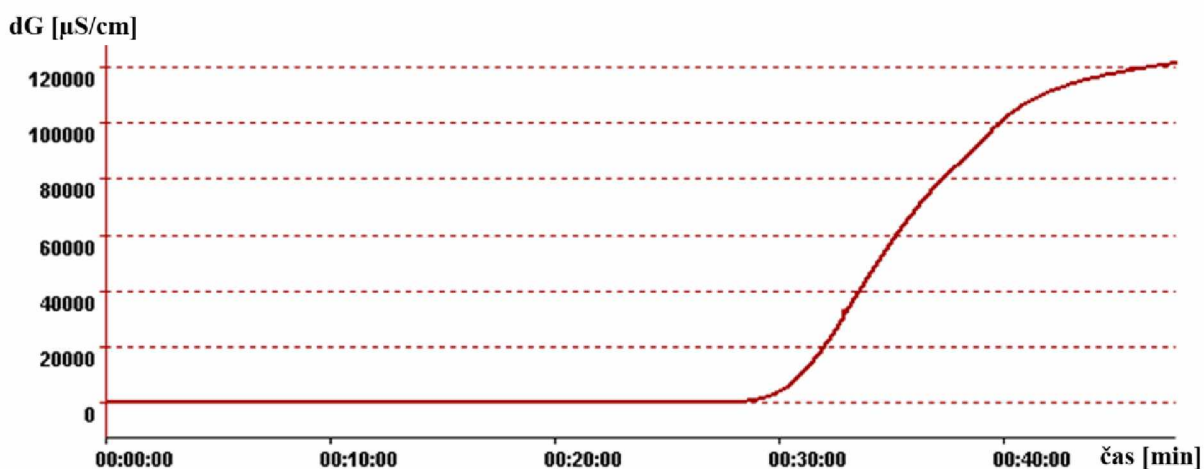


Obrázek 35 - Grafy závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S/cm}$] detekční vrstvy CuO + PEG v Et-OH při expozici H_2S na čas [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH.

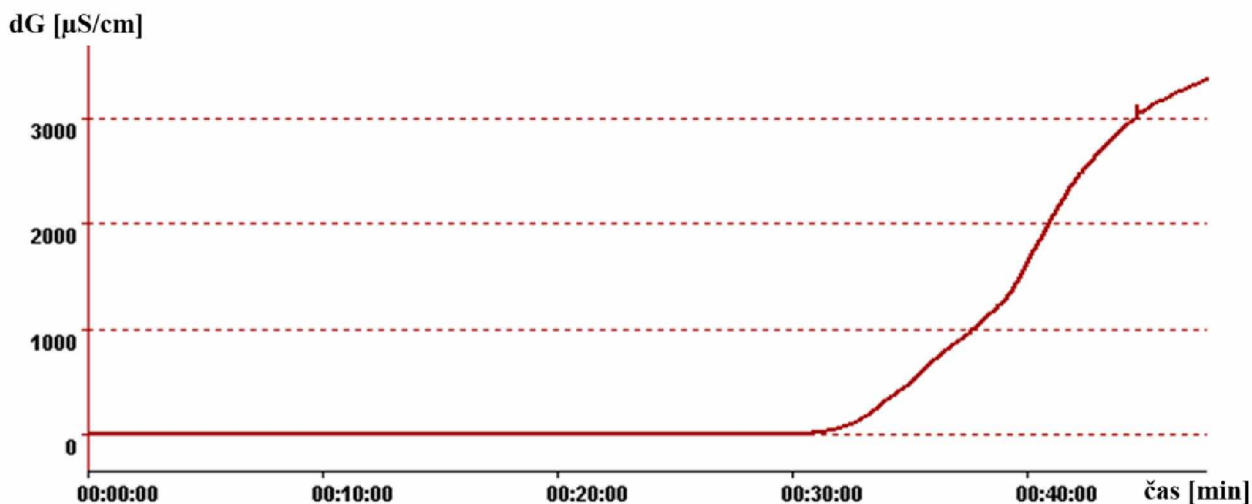
4.2.7.3 Výsledky permeačního měření s detekční vrstvou CuO + PEG v Et-OH se třemi vrstvami adsorpční textilie

Pro další měření byla použita bariéra tvořená třemi vrstvami adsorpční textilie, která byla opět vystavena stejným experimentálním podmínkám.

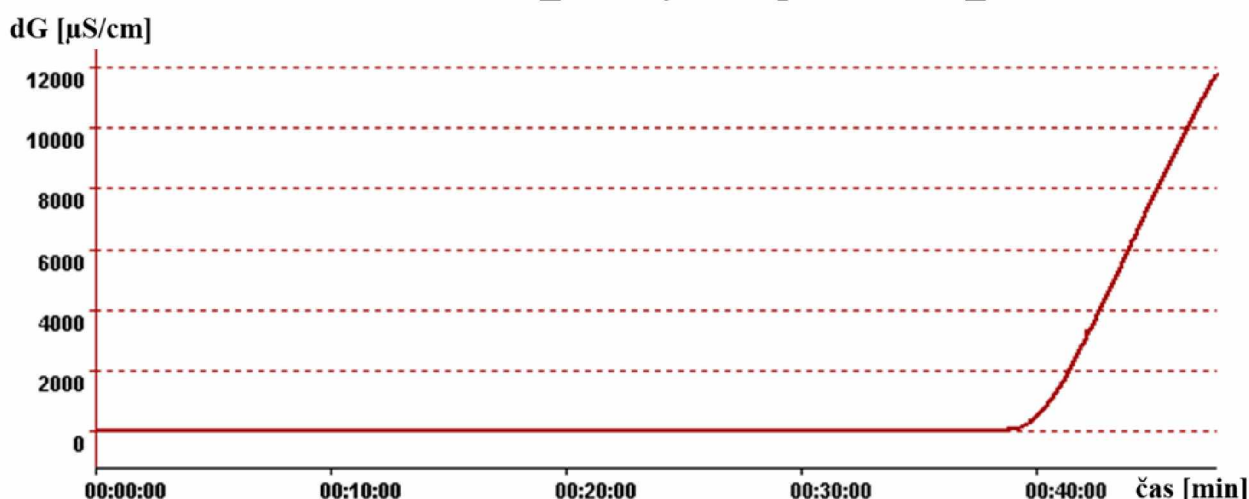
CuO + PEG v Et-OH_3 vrstvy adsorpční textilie_IDE 1



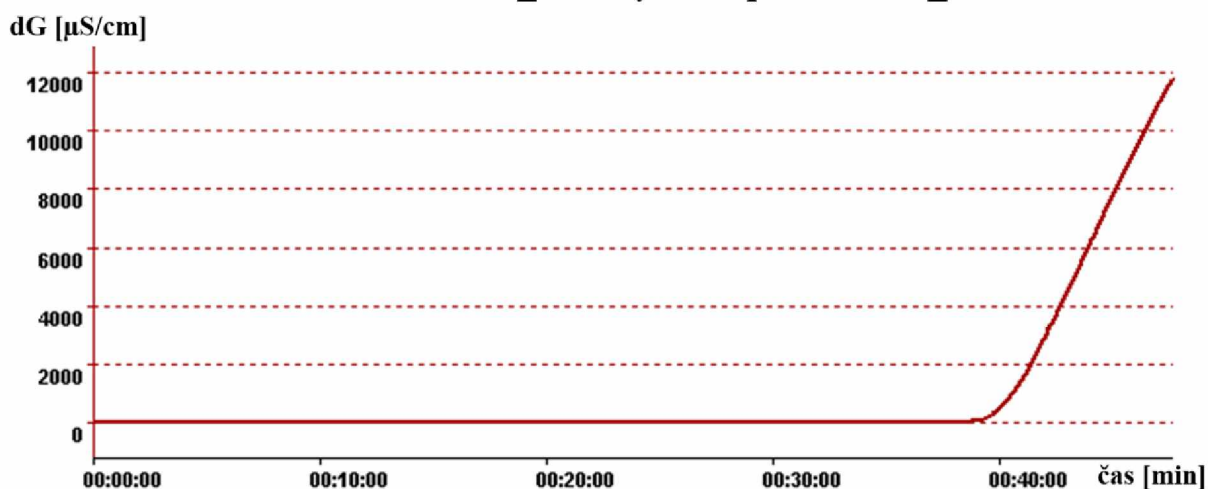
CuO + PEG v Et-OH_3 vrstvy adsorpční textilie_IDE 2



CuO + PEG v Et-OH_3 vrstvy adsorpční textilie_IDE 3



CuO + PEG v Et-OH_3 vrstvy adsorpční textilie_IDE 4



Obrázek 36 - Grafy závislosti změny měrné vodivosti [$\mu\text{S/cm}$] detekční vrstvy CuO + PEG v Et-OH při expozici H_2S na čase [min], při teplotě 80 – 100 °C a 80 % RH.

4.2.7.4 Vyhodnocení výsledků detekčních i permeačních měření s vrstvou CuO + PEG v Et-OH

Měření s využitím detekčních vrstev bylo rozděleno do tří částí. První část měření byla věnována optimalizaci průběhu detekce sulfanu při použití různých detekčních vrstev. Následovalo detekční měření s jednotlivými vrstvami. Ze získaných poznatků byla zvolena optimální detekční vrstva, tedy vrstva CuO a PEG v Et-OH. Při detekčním měření se opoždění nárůstu odezvy pohybovalo mezi 1 – 2 minutami.

Po výběru optimální vrstvy byla provedena permeační měření. Tady už se opoždění nárůstu odezvy pohybovalo o necelou minutu výše než u předchozího měření prováděného bez bariéry, a to mezi 2 – 3,5 minutami. Jedna vrstva adsorpční textilie tak vedla k oddálení permeace o přibližně 1 minutu.

Bariéra tvořená dvěma vrstvami adsorpční textilie, která byla aplikována do permeační cely, vedla k nárůstu odezvy na permeační křivce o dalších 13 – 19 minut oproti bariéře tvořené jednou vrstvou adsorpční vrstvy a o 14 – 20 minut ve srovnání s permeací sulfanu bez bariéry.

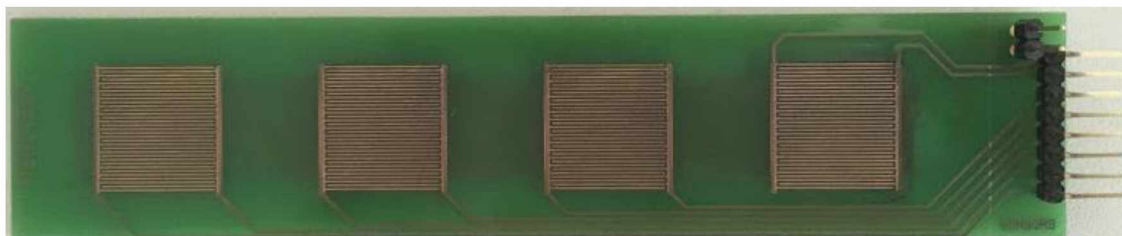
V poslední fázi byla sledována permeace sulfanu skrze třívrstvou adsorpční bariéru. Počátek permeace byl v tomto případě opožděn o 26 – 36 minut oproti počátku permeace se zavedenou jednovrstvou adsorpční bariérou. Rozdíly mezi časy počátků nárůstu odezvy na jednotlivých IDE, v průběhu jednoho měření, byly zřejmě způsobeny difúzí sulfanu v detekční cele, což bude v budoucnu dále zkoumáno se snahou o minimalizaci těchto rozdílů. Přibližné hodnoty počátku permeace, které byly odečteny z příslušných grafů, jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7 Časy nárůstu odezvy na permeační křivce při použití detekční vrstvy CuO + PEG v Et-OH pro jednotlivé IDE za přítomnosti vrstev o různé tloušťce. T = 80 – 100 °C, RH = 80 %.

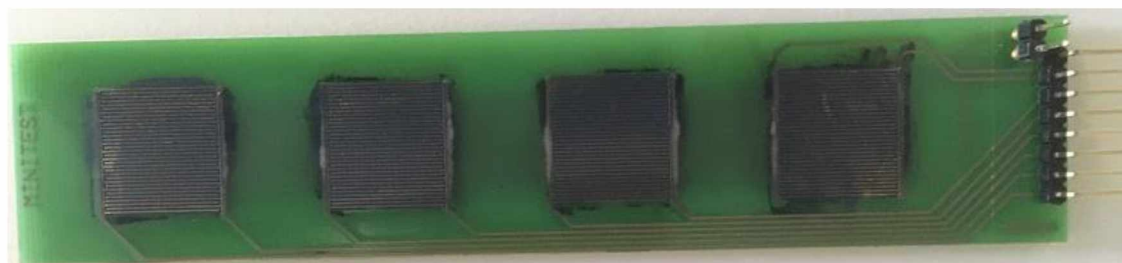
Počet vrstev adsorpční textilie	Čas počátku permeace na jednotlivých IDE [min]			
	IDE 1	IDE 2	IDE 3	IDE 4
bez vrstvy	1,2	1,5	2,1	2,1
1 vrstva	2	2	3,5	3,5
2 vrstvy	15	17	22,5	22,5
3 vrstvy	28,5	30	39,5	39,5

Na obrázku 37 je čtyřmístný IDE senzor s detekční vrstvou před a po expozici sulfanu. Je zde zjevně patrná změna zbarvení z hnědého nevodivého CuO na černý vodivý CuS.

a) po nanesení vrstvy CuO, před expozicí H₂S



b) po expozici H₂S



Obrázek 37 - IDE senzor s nanesenou detekční vrstvou CuO.

Obrázek 38 následně umožňuje porovnání změn nastávajících na ID elektrodě. Z obrázků a) a d) je zřejmé, že při čištění dochází i ke smývání vrstvy Au. V dalším pokračování výzkumu proto bude kromě jiného předmětem zkoumání i možnost využití elektrod měděných.

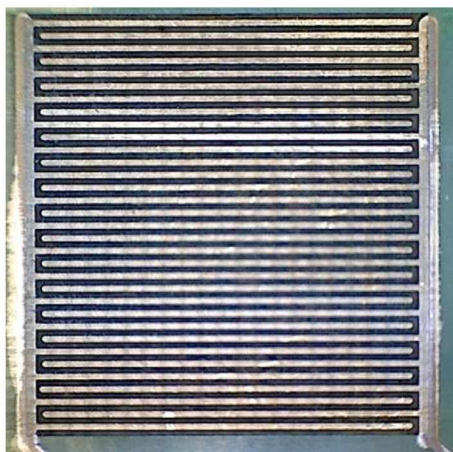
a)



b)



c)



d)



Obrázek 38 - IDE v průběhu detekce. a) čistá IDE, b) IDE s čerstvě nanesenou vrstvou CuO, c) IDE po expozici H₂S, d) IDE po očištění vrstvy.

5 ZÁVĚR

Detekce sulfanu bude vždy důležitou součástí ropného průmyslu, ale zároveň zaujímá velmi významnou roli i v lékařství. V ropném průmyslu je jeho detekce prioritou z důvodu jeho vlivu na zdraví pracovníků. V lékařství, konkrétně pak v problematice kolostomie, vede detekce sulfanu k předcházení jeho úniku a tím i k zamezení nežádoucího zápachu.

Literární rešerše poskytla několik možností využitelných pro detekci sulfanu. Postup probíhal od těch nejzákladnějších metod, jako je například srážení chloridem kademnatým a následné stanovení sulfidových aniontů, až po moderní metody stanovení založené na reakci s detekčními vrstvami nanesenými na interdigitálních elektrodách. V průběhu vývoje detekčního systému vyvstalo několik komplikací, které byly postupně odstraněny. Výsledný detekční systém byl postaven na principu měření změny vodivosti pomocí zařízení KONDUKTOTEST MINI, které je určeno pro rychlé zjišťování odolnosti bariérových materiálů vůči permeaci těkavých toxických látek.

Provedená experimentální měření poskytla informace o možnosti využití různých detekčních vrstev pro zkoumání permeace sulfanu adsorpční textilií. Rovněž byl ověřen vliv experimentálních podmínek. Prezentované výsledky vypovídají o úspěšném naplnění stanovených cílů. Výsledkem práce je tedy funkční systém pro měření permeace sulfanu adsorpční textilií.

Další zaměření budou směřovat ke zdokonalení systému. To bude spočívat v inovaci aplikace detekční vrstvy na jednotlivé elektrody, aby bylo zamezeno vlivu jejího nanášení na získávané výsledky. Dalším cílem bude omezení vlivu difúze na dobu permeace na jednotlivých interdigitálních elektrodách. Kromě inovace stávajícího systému bude také zkoumána možnost využití nanostrukturovaných materiálů, metod stanovení vodivými polymery a v neposlední řadě využití QCM detektorů (Quartz Crystal Microbalance – křemíkové krystalové mikrováhy).

6 POUŽITÁ LITERATURA

1. BANSAL, Roop Chand a Meenakshi GOYAL. *Activated carbon adsorption*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. ISBN 0-8247-5344-5.
2. ROUQUEROL, Françoise, J. ROUQUEROL a K. S. W. SING. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications*. San Diego: Academic Press, c1999. ISBN 0-12-598920-2.
3. SMÍŠEK, Milan. *Aktivní uhlí*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1964.
4. RNDr. Vladimír Obšel, CSc., pplk. doc. Ing. Pavel Otríšal, Ph.D., MBA, pplk. prof. Ing. Stanislav Florus, CSc.: *METODIKA JODOTEST II pro stanovení specifického povrchu přístupných pórů mikroporézních adsorbentů pomocí sorpce jódu z roztoku*, Univerzita obrany, Ústav ochrany proti ZHN., Vyškov 2016
5. Bogdan SERBAN, Cornel COBIANU, Mihai BREZEANU, Viorel DUMITRU, Octavian BUIU, Alisa STRATULAT, Stefan COSTEA: HYDROGEN SULPHIDE SENSING REVIEW, *Annals of the Academy of Romanian Scientists Series on Science and Technology of Information* ISSN 2066 - 8562 Volume 7, Number 1/2014 55.
6. CARSON, P. A. a C. J. MUMFORD. *Hazardous chemicals handbook*. 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 2002. ISBN 0750648880.
7. MIRZAEI, Ali & SUB Kim, Sang & Kim, Hyoun Woo. Resistance-based H₂S gas sensors using metal oxide nanostructures: A review of recent advances. *Journal of Hazardous Materials*. 357. 10.1016/j.jhazmat.2018.06.015, 2018.
8. MICHEL, Hartmut. Respiratory Chain Complex IV. In: Lennarz, W.J., Lane, M.D. *Encyclopedia of Biological Chemistry, Four-Volume Set, 1-4*. [s.l.]: [s.n.].
9. RACEK, Jaroslav. Oxid uhelnatý a sirovodík (sulfan) - vznik, metabolismus, význam pro organismus. *Labor Aktuell*. 2012, 12(04), 4-7.
10. ZLÁMALOVÁ, Magda. *Porovnání metod pro stanovení sulfidových aniontů*. Praha, 2010. Bakalářská práce. Univerzita Karlova. Vedoucí práce RNDr. Karel Nesměrák, Ph.D.
11. TOWNSHEND, A. *Encyclopedia of analytical science*. San Diego: Academic Press, 1995. ISBN 0122267028.
12. KOLTHOFF, I. M.; BELCHER, R.: *Volumetric Analysis. Vol. III*. New York, Interscience Publishers 1957.

13. Liu, C.H.; Shen, S.: *Argentometric titration of sulfide in alkaline solutions*. Analytical Chemistry 36, 1652–1653, 1954.
14. PATNAIK, Pradyot. *Dean's analytical chemistry handbook*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 2004. ISBN 0-07-141060-0.
15. ZÁVESKÝ, Marek. *Příprava a charakterizace tištěných elektronických struktur*. Praha, 2016. Diplomová práce. ČVUT. Vedoucí práce Ing. Alexandr Laposa.
16. NERKAR, D. M., JAWARE, S. E, PADHYE, G. G.: *Fabrication of a Novel Flexible Room Temperature Hydrogen Sulfide (H₂S) Gas Sensor based on Polypyrrole Films*, International Journal of Science and Research, Volume 5 Issue 3, March 2016.
17. GUO, Zhi, Guiqiu CHEN, Guangming ZENG, Lingzhi LIU a Chang ZHANG. Metal oxides and metal salt nanostructures for hydrogen sulfide sensing: mechanism and sensing performance. *RSC Advances*. 2015, 2015(67), 13.
18. PALZER, Stefan; DINC, Cem; GAO Haitao; WÖLLENSTEIN, Jürgen; BIERER, Benedikt: *A reproducible, metal oxide based gas sensor for ppb level hydrogen sulfide detection*, 17th International Meeting on Chemical Sensors - IMCS 2018.
19. SEITZ, C., WERNER, S., MARSCHALL, R., SMARSLY, Bernd M.: Electrospun CuO Nanofibre Assemblies for H₂S Sensing. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 233(1), pp. 105-116. Retrieved 13 May. 2019, from doi:10.1515/zpch-2017-1097.
20. SEITZ, C., BECK, G., HENNEMANN, J., KANDZIA, C., HERING, K. P., POLITY, A., KLAR, P. J., PAUL, A., WAGNER, T., RUSS, S., and SMARSLY, B. M.: *H₂S dosimeter with controllable percolation threshold based on semi-conducting copper oxide thin films*, J. Sens. Sens. Syst., 6, 163-170, <https://doi.org/10.5194/jsss-6-163-2017>, 2017.
21. WERNER, Sebastian, SEITZ, Christoph, SMARSLY, Bernd M.: *CuO-Loaded Porous SiO₂ Fibers for H₂S Detection*. DOI 10.5162/IMCS2018/P2NG.23 17th International Meeting on Chemical Sensors - IMCS 2018.
22. AYESH, Ahmad I., ABU-HANI, Ayah F.S., MAHMOUD, Saleh T., HAIK, Yousef: *Selective H₂S sensor based on CuO nanoparticles embedded in organic membranes*, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 231, August 2016, Pages 593-600.
23. KATOCH, Akash, KIM, Jae-Hun, KIM, Sang Sub: *Significance of the Nanograin Size on the H₂S-Sensing Ability of CuO-SnO₂ Composite Nanofibers*, Journal of Sensors Volume 2015, Article ID 387641, 7 pages.

24. KATOCH, Akash, CHOI, Sun-Woo, KIM, Jae-Hun, Jae Hyoung Lee, LEE Jun-Seong, KIM Sang Sub: *Importance of the nanograin size on the H₂S-sensing properties of ZnO–CuO composite nanofibers*, Sensors and Actuators B 214 (2015) 111–116.
25. CROWLEY, Karl, MORRIN, Aoife, SMYTH, Malcolm R., KILLARD Anthony J.: *Fabrication of chemical sensors using inkjet printing and application to gas detection*, 1-4244-2581-5/08 ©2008 IEEE IEEE SENSORS 2008 Conference.
26. CROWLEY, K. H., MORRIN, A., SHEPHERD, R. L., in het PANHUIS, M., WALLACE, G. G., SMYTH, M. R. & KILLARD, A. J.. *Fabrication of polyaniline-based gas sensors using piezoelectric inkjet and screen printing for the detection of hydrogen sulfide*. IEEE Sensors Journal, 10 (9), 1419-1426.
27. HYDROGEN SULFIDE DETECTION:, *Electrochemical vs. Solid State Semiconductor Sensors*, Informace z prospektu firmy BW Technologies, Sekce: Inovators in gas detection.
28. BAREK, Jiří; OPEKAR; ŠTULÍK, Karel. *Elektroanalytická chemie*. 1. vyd. Praha: Univerzita Karlova v Praze, 2005. 188 s. ISBN 80-246-1146-5.
29. KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
30. VLÁČIL, František. *Příklady z chemické a instrumentální analýzy*. 4. přepr. a rozš. vyd. Praha: Informatorium, 1991. ISBN 80-85427-04-4.
31. DRBAL, Karel a Martin KRÍŽEK. *Analytická chemie*. České Budějovice: Jihočeská univerzita, 1999. ISBN 80-7040-352-7.
32. RABILLOUD, Guy. *High-performance polymers: chemistry and applications*. Paris: Editions Technip, 2000. ISBN 2-7108-0720-3.
33. OTŘÍŠAL, Pavel. *Studium chemické odolnosti pryžových materiálů vůči permeaci vybraných aminů*. Brno, 2015. Habilitační práce. Univerzita obrany.
34. FLORUS, Stanislav; OTŘÍŠAL, Pavel; OBŠEL, Vladimír. *Metodika KONDUKTOTEST pro rychlé zjišťování odolnosti porézních (filtračních) i neporézních (izolačních) bariérových materiálů vůči statické permeaci yperitu a jiných těkavých toxických látek s acidobazickými vlastnostmi rozpustných ve vodě na iontové roztoky*. [Metodika pro stacionární laboratoř]. Vyškov: Ústav ochrany proti ZHN, 2013. 75 s.