

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Oxidační odbourávání metamitronu v modelových odpadních vodách  
Diplomová práce

University of Pardubice  
Faculty of Chemical-Technology

Oxidative degradation of metamitron in model wastewaters

Diploma thesis

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2022/2023

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Kateřina Vokálová**  
Osobní číslo: **C21495**  
Studijní program: **N0711A130014 Udržitelný rozvoj v chemii a technologii**  
Téma práce: **Oxidační odbourávání metamitronu v modelových odpadních vodách**  
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

## Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši postihující problematiku odbourávání herbicidů se zaměřením na metamitron. Pozornost zaměřte na oxidační procesy a neselektivní oxidační činidla.
2. Vyberte vhodnou metodu oxidace pro čištění modelových odpadních vod obsahujících metamitron. Proveďte základní kinetické experimenty charakterizující vliv prostředí na rychlost oxidace.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte, proveďte jejich diskusi a formulujte závěry.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Libor Dušek, Ph.D.**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství  
Konzultant diplomové práce: **Mgr. Gabriela Kuchtová, Ph.D.**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství  
Datum zadání diplomové práce: **25. února 2023**  
Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.** v.r.  
děkan

L.S.

**doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.** v.r.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Oxidační odbourávání metamitronu v modelových odpadních vodách jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 4. 5. 2023

Bc. Kateřina Vokálová v.r.

## **Poděkování**

Ráda bych tímto poděkovala Ing. Liboru Duškovi, Ph.D. a Mgr. Gabriele Kuchtové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, věnovaný čas a vytvoření příjemného prostředí pro práci. Jsem ráda, že jsem mohla psát svou diplomovou práci právě u vás. Velké díky patří také mé rodině, která mě při psaní této práce a během celého studia podporovala.

## **ANOTACE**

Tato diplomová práce se zabývá oxidačním odbouráváním pesticidu metamitronu, který se do odpadních vod dostává především splachem z půdy a rostlin. Tento pesticid se řadí k perzistentním látkám a je odolný vůči klasickým metodám čištění odpadních vod. Teoretická část této práce je věnována vlastnostem metamitronu a možnostem jeho odbourávání se zaměřením na pokročilé oxidační procesy. V experimentální části byla k čištění modelových odpadních vod obsahujících metamitron zvolena metoda elektrochemické oxidace na borem dopované diamantové elektrodě. Byly studovány vlivy prostředí a vyhodnoceny optimální podmínky odbourávání.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

metamitron, pokročilé oxidační procesy, elektrochemická oxidace, BDDE

## **TITLE**

Oxidative degradation of metamitron in model wastewaters

## **ANNOTATION**

This diploma thesis deals with the oxidative degradation of the pesticide metamitron, which enters wastewater mainly through washing from soil and plants. This pesticide is classified as a persistent substance and is resistant to classic wastewater treatment methods. The theoretical part of this work is devoted to the properties of metamitron and the possibilities of its degradation with a focus on advanced oxidation processes. In the experimental part, the method of electrochemical oxidation on a boron-doped diamond electrode was chosen to clean model wastewater containing metamitron. The effects of the environment were studied and the optimal conditions for degradation were evaluated.

## **KEY WORDS**

metamitron, advanced oxidation processes, electrochemical oxidation, BDDE

# Obsah

ÚVOD .....	11
TEORETICKÁ ČÁST .....	12
1 Metamitron .....	12
1.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti .....	12
1.2 Metamitron v životním prostředí .....	13
1.3 Možnosti odbourávání metamitronu v odpadních vodách .....	14
2 Pokročilé oxidační procesy .....	15
2.1 Oxidační činidla .....	15
2.1.1 Ozon .....	15
2.1.2 Peroxid vodíku .....	16
2.1.3 Hydroxylový radikál .....	16
2.1.4 Síranový radikál .....	18
2.1.5 Ostatní reaktivní formy kyslíku .....	19
2.2 Chemické pokročilé oxidační procesy .....	20
2.2.1 Fentonova reakce .....	20
2.2.2 Síranová radikálová oxidace .....	21
2.3 Fotochemické pokročilé oxidační procesy .....	22
2.3.1 Foto-Fentonova reakce .....	22
2.3.2 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	23
2.3.3 Fotokatalytický proces .....	23
2.4 Elektrochemické pokročilé oxidační procesy .....	24
2.4.1 Elektro-Fentonova reakce .....	24
2.4.2 Elektrochemická oxidace .....	25
2.4.3 Používané elektrody .....	26
3 Kinetika chemických reakcí .....	28
3.1 Reakce 0. řádu .....	28



3.2	Reakce 1. řádu.....	29
3.3	Reakce 2. a pseudoprvního řádu .....	29
	CÍLE PRÁCE.....	31
	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	32
4	Použité chemikálie.....	32
5	Experimentální vybavení.....	32
5.1	Přístrojové vybavení.....	32
5.2	Borem dopovaná diamantová elektroda.....	34
6	Průběh experimentů.....	35
6.1	Optimalizace spektrofotometrické analýzy .....	35
6.2	Příprava zásobního roztoku metamitronu .....	37
6.3	Příprava roztoků modelových odpadních vod.....	37
6.4	Laboratorní postup .....	38
7	Výsledky.....	38
7.1	Závislost odbourávání metamitronu na velikosti procházejícího proudu .....	38
7.2	Závislost odbourávání metamitronu na počátečním pH.....	40
7.3	Závislost odbourávání metamitronu na koncentraci a druhu elektrolytu.....	41
7.4	Vliv přítomných radikálů na odbourávání metamitronu.....	43
7.5	Závislost odbourávání metamitronu na době zdržení v elektrodě .....	44
7.6	Odbourávání metamitronu za optimálních podmínek.....	46
8	Diskuze.....	49
	ZÁVĚR .....	53
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	54
	PŘÍLOHY .....	63

## Seznam ilustrací

Obrázek 1	<i>Strukturní vzorec metamitronu</i> .....	12
Obrázek 2	<i>Schéma excitace fotokatalyzátoru TiO<sub>2</sub> (Převzato z literatury [52])</i> .....	24
Obrázek 3	<i>Procesy probíhající na katodě během elektro-Fentonova procesu (Převzato z literatury [54] a upraveno)</i> .....	25
Obrázek 4	<i>Procesy probíhající na aktivních a pasivních anodách během elektrochemické oxidace (Převzato z literatury [53])</i> .....	27
Obrázek 5	<i>Pokles koncentrace v čase v závislosti na řádu reakce (Převzato z literatury [59])</i> .....	28
Obrázek 6	<i>BDDE s porozitou 40 ppi (A) a 20 ppi (B)</i> .....	34
Obrázek 7	<i>Průtočná cela se dvěma BDD elektrodami s porozitou 40 ppi a odporem 100 Ω na obou (A), průtočná cela se dvěma BDD elektrodami s porozitou 20 ppi a odporem 70 Ω na obou (B)</i> .....	35
Obrázek 8	<i>Graf závislosti absorpance na vlnové délce při různých koncentracích metamitronu ve vodném prostředí. Měřeno při 25 °C v 10mm křemenné kyvetě.</i> .....	36
Obrázek 9	<i>Kalibrační přímka pro spektrofotometrickou analýzu metamitronu při vlnové délce 304 nm</i> .....	37
Obrázek 10	<i>Závislost počátečního napětí na procházejícím proudu pro elektrody v cele A. Měřeno ve vodném prostředí při pH= 6,25 a t= 22,3 °C.</i> .....	39
Obrázek 11	<i>Závislost relativní koncentrace metamitronu na velikosti procházejícího proudu a čase (A), závislost rychlostních konstant vypočtených pro jednotný čas 80 minut na velikosti procházejícího proudu (B), linearizace závislosti koncentrace metamitronu na čase při procházejícím proudu 100 mA pro reakci 1. řádu (C), linearizace závislosti koncentrace metamitronu na čase při procházejícím proudu 100 mA pro reakci 2. řádu (D)</i> .....	40
Obrázek 12	<i>Závislost relativní koncentrace metamitronu na počátečním pH a čase při procházejícím proudu 200 mA (A), závislost rychlostních konstant vypočtených v jednotném čase 90 minut na počátečním pH modelové odpadní vody (B)</i> .....	41
Obrázek 13	<i>Závislost napětí na koncentraci elektrolytu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> při procházejícím proudu 200 mA (A), závislost konduktivity na koncentraci elektrolytu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (B). Měření probíhala při teplotě 22 °C.</i> .....	42
Obrázek 14	<i>Závislost relativní koncentrace metamitronu na koncentraci elektrolytu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a čase při procházejícím proudu 200 mA (A), závislost rychlostních konstant vypočtených pro jednotný čas 90 minut na koncentraci elektrolytu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (B)</i> .....	42

Obrázek 15 <i>Závislost relativní koncentrace metamitronu na použitém zhášeci a čase při procházejícím proudu 200 mA</i> .....	44
Obrázek 16 <i>Závislost nastavení čerpadla na objemovém průtoku</i> .....	45
Obrázek 17 <i>Závislost odbourávání metamitronu na době zdržení v elektrodě a čase při procházejícím proudu 200 mA (A), závislost kinetických konstant vypočtených pro jednotný čas 90 minut na době zdržení v elektrodě (B)</i> .....	45
Obrázek 18 <i>Závislost relativní koncentrace metamitronu na čase (A), závislost poměru CHSK/TSK na čase (B) při procházejícím proudu 200 mA a počátečních hodnotách pH= 6,16, t= 21,8 °C a <math>\kappa=8,69 \text{ mS.cm}^{-1}</math></i> .....	46

## Seznam tabulek

Tabulka 1 <i>Použité chemikálie</i> .....	32
Tabulka 2 <i>Příprava kalibračních roztoků metamitronu</i> .....	35
Tabulka 3 <i>Kinetické konstanty odbourávání metamitronu v modelových odpadních vodách obsahujících dva různé elektrolyty (<math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> a <math>\text{NaNO}_3</math>) o stejné konduktivitě při použití proudu 200 mA po dobu 90 minut</i> .....	43
Tabulka 4 <i>Kinetické konstanty odbourávání metamitronu v modelových odpadních vodách bez použití zhášeců a s použitím zhášeců terc-butylalkoholu a ethanolu při procházejícím proudu 200 mA po dobu 90 minut</i> .....	44
Tabulka 5 <i>Rozkladné produkty metamitronu analyzované s pomocí LC-MS po 1. hodině odbourávání při procházejícím proudu 200 mA a počátečních hodnotách pH= 6,16, t= 21,8 °C a <math>\kappa= 8,69 \text{ mS.cm}^{-1}</math></i> .....	47

## Seznam zkratek

AOP	Pokročilé oxidační procesy
BDD	Borem dopovaný diamant
BDDE	Borem dopovaná diamantová elektroda
DT <sub>50</sub>	Poločas rozpadu
E°	Standardní oxidačně-redukční potenciál
EC <sub>50/7d</sub>	Střední efektivní koncentrace mající vliv na 50 % populace vystavené této koncentraci po dobu 7 dní
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
K <sub>oc</sub>	Půdní adsorpční koeficient vztažený k organické hmotě
LC-MS	Kapalinová chromatografie s hmotnostní spektrometrií
LD <sub>50</sub>	Letální dávka, která usmrtí 50 % zasažených organismů
logP <sub>ow</sub>	Rozdělovací koeficient oktanol/voda
pK <sub>a</sub>	Záporný dekadický logaritmus disociační konstanty kyseliny
pK <sub>b</sub>	Záporný dekadický logaritmus disociační konstanty báze
ROS	Reaktivní formy kyslíku
SHE	Standardní vodíková elektroda
TOC	Celkový organický uhlík
TSK	Teoretická spotřeba kyslíku
UV	Ultrafialové záření
UV-A	Ultrafialové záření v oblasti vlnových délek 315–400 nm
UV-B	Ultrafialové záření v oblasti vlnových délek 315–280 nm
UV-C	Ultrafialové záření v oblasti vlnových délek 280–200 nm
VUV	Vakuové ultrafialové záření v oblasti vlnových délek 200–100 nm

## ÚVOD

Celosvětový populační růst klade stále větší požadavky na produkci potravin. V zemědělství je proto využíváno značné množství hnojiv, podporujících růst rostlin, ale i pesticidů, které rostliny brání před škodlivými organismy. Pesticidy jsou v životním prostředí často perzistentní a může tak docházet k jejich akumulaci. Znečištění, které takto vzniká, může mít negativní vliv na ekosystémy a ovlivňovat kvalitu pitné vody. V ČR jsou evropskou směrnicí 2006/118/ES o ochraně podzemních vod [1] dány limity pro jednotlivé pesticidy, jejichž koncentrace v těchto vodách nesmí přesáhnout  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Suma všech naměřených pesticidů pak nesmí překročit hodnotu  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Stejně limity platí i pro vody povrchové a pitné.

Jedním z pesticidů, který může kontaminovat podzemní a povrchové vody, je metamitron. Ten je již od 70. let hojně využíván v porostech cukrové řepy. Při nevhodných podmínkách v prostředí, kam je aplikován, může trvat i déle než rok, než dojde k jeho rozkladu. To z něj činí potenciálně nebezpečný kontaminant. Neznečištěná voda je důležitá pro veškeré organismy a její kvalita ovlivňuje potřebnou míru úpravy na vodu pitnou. Současné metody čištění a úpravy vod jsou pro některé látky nedostačující a pesticidy i jiné bioaktivní látky se tak mohou dostat do pitné vody. V ČR dle Zprávy o kvalitě pitné vody za rok 2021 koncentrace metamitronu v pitné vodě nepřekročila  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Problémem se ale stává suma pesticidních látek, která na některých místech v ČR limit přesahuje [2].

K řešení tohoto problému se mimo jiné nabízí pokročilé oxidační procesy (AOP), které využívají velmi silného oxidačního činidla, hydroxylového radikálu ( $\text{OH}\cdot$ ). Ten je díky svému vysokému oxidačně-redukčnímu potenciálu  $E^\circ = 2,8 \text{ V}$  a nízké selektivitě schopen organické látky plně mineralizovat za vzniku  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  nebo alespoň provést jejich parciální oxidaci za vzniku látek snadněji biologicky odbouratelných [3].

# TEORETICKÁ ČÁST

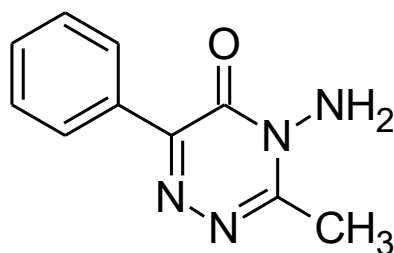
## 1 Metamitron

Metamitron je selektivní triazinový herbicid určený primárně k preemergentní, ale i k časné postemergentní aplikaci proti plevelům, jako jsou kokoška pastuší tobolka, merlík bílý, rdesno červivec, kopřiva žahavka a lipnice roční. V ČR je z 99 % využíván v porostech řepy cukrové. Dalšími ošetřovanými rostlinami mohou být i řepa krmná nebo řepa salátová [4].

Triaziny a triazinony jsou herbicidy v ČR používané po desetiletí. Vzhledem k jejich dlouhé době rozkladu a značné mobilitě v životním prostředí, je ale jejich využití v EU postupně omezováno. Atrazin je v EU zakázáno používat již od konce roku 2007. V EU jsou stále ještě povolené tři aktivní látky spadající do skupiny triazinů a triazinonů. Metribuzinu a metamitronu ale končí platnost povolení v roce 2023 a terbutylazinu v roce 2024, viz literatura [5]. Otázkou zůstává, zda budou jejich povolení prodloužena.

### 1.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti

Systematický název metamitronu je 4-amino-3-methyl-6-fenyl-1,2,4-triazin-5-on. Jeho molární hmotnost je 202,21 g.mol<sup>-1</sup>. Strukturní vzorec látky je patrný na obrázku 1.



*Obrázek 1* Strukturní vzorec metamitronu

Jedná se o syntetickou látku spadající do skupiny triazinonů, což jsou látky příbuzné s triaziny, které se taktéž používají jako herbicidy a mají i podobné účinky. Triaziny se od triazinonů liší zavedením karbonylové skupiny do heterocyklu. Za laboratorní teploty jde o krystalickou látku bílé až šedožluté barvy. Rozpustnost metamitronu ve vodě při 20 °C je 1,7 g.l<sup>-1</sup>. Hodnota disociační konstanty pK<sub>b</sub> je 11,10. Látka má tedy charakter slabé báze [6].

Rozdělovací koeficient metamitronu logP<sub>ow</sub> s hodnotou 0,85–0,96 značí, že látka má nízký bioakumulační potenciál. Tato hodnota souvisí i s relativně nízkým půdním adsorpčním

koeficientem  $K_{oc}$ , který je roven 86,4. Ten popisuje rovnováhu koncentrace metamitronu mezi půdním roztokem a organickou hmotou v půdě. Čím nižší je tato hodnota, tím méně je herbicid v půdě sorbován [7].

Stabilita metamitronu je značně závislá na okolních podmínkách. Velmi snadno podléhá fotolytickému rozkladu s poločasem rozpadu asi 1,5 h. V půdě podléhá degradaci s poločasem rozpadu  $DT_{50}$  30 dní, což látku řadí ke středně perzistentním. Ve vodném prostředí pak podléhá hydrolyze, jejíž rychlost se značně mění v závislosti na pH. Při pH 7 je  $DT_{50}$  480 dní. S nárůstem i poklesem pH se hydrolyza zrychluje. Při pH 9 je  $DT_{50}$  asi 8,5 dne. Při snižování pH je zrychlení z počátku mírné. Při pH 5 je  $DT_{50}$  352 dní, ale při pH nižším než 3 rychlost hydrolyzy rapidně roste až k poločasu 0,5 h [8, 9].

## 1.2 Metamitron v životním prostředí

Osud herbicidů v životním prostředí určují jak fyzikálně-chemické vlastnosti půdy, tak vlastnosti aplikované látky. Vzhledem k malé stabilitě metamitronu při vystavení slunečnímu záření je při jeho preemergentní aplikaci třeba jeho zapracování do půdy do hloubky 3–5 cm [4]. Při postemergentní aplikaci na listy je pak třeba dbát na meteorologické podmínky, tak aby nedocházelo k jeho předčasnému rozkladu, spláchnutí srážkami nebo k únosu větrem. Po aplikaci je metamitron přijímán převážně kořeny, ale i listy plevelných rostlin.

Společně s ostatními triaziny a triazinony metamitron funguje jako inhibitor fotosyntézy. Narušuje Hillovu reakci v chloroplastech a zabraňuje tak elektronovému transportu ve fotosystému II. Účinek metamitronu se tedy projevuje až v asimilační fázi rostlin, a to chlorózami a zasycháním pletiv, což vede k úhynu rostliny [10].

Tak jako u všech pesticidů, značná část aplikovaného metamitronu nedoputuje na místo účinku v rostlině a zůstane vázána v půdě a půdním roztoku. Odtud hrozí vyplavení pesticidu do podzemních vod a vodního recipientu. Zde se mohou projevit jeho toxické účinky na vodní organismy, a to již od koncentrace  $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$  ( $EC_{50}/7d$ , OECD 221) [8].

Triazinové a triazinonové herbicidy obecně vykazují poměrně nízkou akutní toxicitu pro savce. Pro krysy je orální letální dávka metamitronu  $LD_{50} = 1183 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Metamitron ani metribuzin nejsou Evropským úřadem pro bezpečnost potravin považovány za látky karcinogenní ani genotoxické [11; 12].

### 1.3 Možnosti odbourávání metamitronu v odpadních vodách

Organické látky lze z odpadních vod odstraňovat mnoha způsoby. Řadí se k nim procesy biologické, fyzikální a chemické, do kterých kromě klasických metod spadají i AOP. Každý z těchto procesů má své výhody i nevýhody a je aplikovatelný v různých podmínkách.

Biologické procesy jsou značně závislé na vlastnostech odpadních vod a potřebují udržovat stálé podmínky pro příznivý vývoj bakterií, které se polutanty živí. Některé látky takovému odbourávání odolávají a prochází tak čistírnou téměř nedotčeny [13]. To je případ mnoha pesticidů včetně metamitronu, který byl detekován i v pitných vodách. Dle studie [14] však může být metamitron odbouráván bakteriemi rodu *Rhodococcus* sp. MET, které se vyskytují v půdě. V laboratorních podmínkách bylo pomocí těchto bakterií dosaženo 100% odbourání metamitronu při pH 7 a 20 °C za 12 hodin. Nedošlo ovšem k úplné mineralizaci, ale ke vzniku řady produktů složitějších i jednodušších struktur.

K fyzikálním procesům řadíme hlavně adsorpci a membránové procesy. Problémem adsorpce je značná spotřeba sorbentu a potřeba jeho regenerace, při které obvykle ztrácí na kvalitě. Membránové procesy trpí zanášením membrán a vysokou spotřebou energie, která je potřebná k vytvoření dostatečného tlaku a průtoku efluentu [13]. U fyzikálních procesů nedochází k rozkladu organických látek, ale pouze k jejich zkoncentrování, což není cílem této práce.

Klasické chemické metody jako jsou oxidace ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $KMnO_4$ ) a flokulace ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) mají značnou spotřebu chemických činidel a také při nich vzniká množství kalů, se kterými je třeba dále nakládat [13]. Nicméně jsou tyto metody běžně využívány jak v čistírnách odpadních vod, tak v úpravnách vod pitných. K odstranění metamitronu tyto procesy ale evidentně nestačí.

Využití AOP přináší několik výhod. Tyto procesy jsou oproti biologickým schopny operovat při větším rozpětí pH (2–8) a fungují o poznání rychleji [15]. Další výhodou je schopnost mineralizovat organické polutanty za vzniku  $CO_2$  a vody [13]. Využití AOP se nicméně hodí hlavně pro odpadní vody s chemickou spotřebou kyslíku (CHSK)  $< 5 \text{ g.l}^{-1}$ , literatura [16]. Při vyšších hodnotách by docházelo k přílišné spotřebě chemických činidel, anebo elektrické energie. Tento jejich nedostatek je možno zmírnit využitím AOP pouze jako terciárního čištění pro odstranění zbytkových koncentrací odolných látek. Pro odstraňování metamitronu z odpadních vod se jeví jako vhodné využití AOP. To potvrzují i mnohé studie, ve kterých bylo pomocí různých AOP dosaženo odstranění metamitronu [17–20] i jiných triazinových herbicidů [21–24].



## 2 Pokročilé oxidační procesy

Do AOP řadíme metody chemické, fotochemické a elektrochemické. Tyto procesy spojuje generování  $\text{OH}\cdot$ , který slouží jako silné neselektivní oxidační činidlo. Mimo  $\text{OH}\cdot$  jsou při AOP v systému přítomny i další reaktivní formy kyslíku (ROS), které vznikají různými vedlejšími reakcemi či jsou do procesu záměrně dávkovány. Samy se pak uplatňují jako oxidační činidla nebo slouží jako zdroj  $\text{OH}\cdot$ . Patří mezi ně například peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ozon ( $\text{O}_3$ ), superoxidový radikál ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) a singletový kyslík ( $^1\text{O}_2$ ) [25]. Některé AOP využívají také vysokého oxidačního potenciálu síranového radikálu ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), a ten je tak někdy k ROS také řazen [26].

### 2.1 Oxidační činidla

#### 2.1.1 Ozon

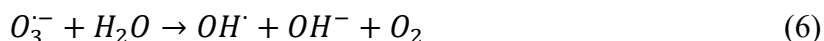
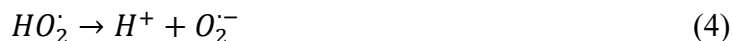
$\text{O}_3$  je namodralý plyn, který se ve vodě rozpouští asi 10krát více než kyslík [27]. Jedná se o silné oxidační činidlo s oxidačně-redukčním potenciálem 2,07 V. Ve vodném prostředí se životnost  $\text{O}_3$  pohybuje v rozmezí několika minut a je značně závislá na pH [28]. Z tohoto důvodu je vyráběn z kyslíku až na místě použití v ozonizátoru. Toto zařízení může využívat UV záření nebo elektrický výboj k rozpadu molekuly kyslíku a následnému vzniku  $\text{O}_3$ , jak popisují rovnice (1) a (2). Po použití se  $\text{O}_3$  přemění zpět na  $\text{O}_2$  a nevznikají tak žádné vedlejší produkty.



$\text{O}_3$  je selektivní a obvykle reaguje jako elektrofil a váže se na násobné vazby ve smyslu cyklo adice za vzniku ozonidů, které se následně rozpadají na menší molekuly. Velmi snadno také reaguje s aromatickými sloučeninami s elektron-donorními skupinami, což vede ke štěpení aromatického kruhu. V případě, že molekula obsahuje elektron-akceptorní skupiny, je ozon schopen reagovat také jako nukleofil, ale tyto reakce jsou pomalejší. Kinetické konstanty druhého řádu reakcí  $\text{O}_3$  s organickými látkami se obvykle pohybují v rozmezí  $1-1.10^6 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , viz literatura [29].

Kromě přímé oxidace polutantů za pomoci  $\text{O}_3$ , dochází také k jeho rozkladu za vzniku  $\text{OH}\cdot$ , který polutanty oxiduje neselektivně. To, který z těchto oxidantů bude v systému převažovat,

závisí na pH. V kyselém prostředí převažuje přímá oxidace. V zásaditém prostředí pak oxidace pomocí  $\text{OH}^\cdot$  [30], který vzniká sledem reakcí (3–6):



### 2.1.2 Peroxid vodíku

$\text{H}_2\text{O}_2$  je slabá kyselina s  $\text{pK}_a$  11,6 a se silnými oxidačními účinky ( $E^\circ = 1,78$  V). Dlouhodobě byl používán pro odstraňování nízkých koncentrací polutantů, jako jsou chlor, chlornany, dusitany a siřičitany z odpadních vod a jako dezinfekční prostředek. Samotný  $\text{H}_2\text{O}_2$  však není dostatečně účinný při odstraňování látek jako jsou polychlorované aromatické látky a kyanidy. Tyto reakce jsou velmi pomalé a vyžadují značný stechiometrický nadbytek  $\text{H}_2\text{O}_2$  [31].

V AOP je  $\text{H}_2\text{O}_2$  využíván pro svou schopnost generovat  $\text{OH}^\cdot$ , a to nejčastěji pomocí katalýzy  $\text{Fe}^{\text{II}}$  solemi či působením UV záření.

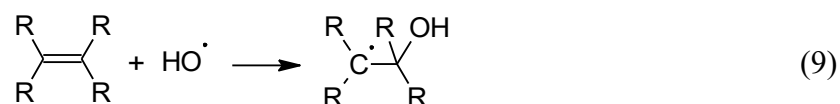
### 2.1.3 Hydroxylový radikál

Hydroxylový radikál je velmi silné oxidační činidlo se standardním oxidačně-redukčním potenciálem  $E^\circ = 2,8$  V.  $\text{OH}^\cdot$  je neselektivní a velmi rychle reaguje s organickými látkami s obvyklými rychlostními konstantami  $10^6$ – $10^9$   $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Životnost  $\text{OH}^\cdot$  je pak méně než 1  $\mu\text{s}$ , viz literatura [32].

Reakční mechanismus odbourávání organické látky pomocí  $\text{OH}^\cdot$  může být trojího typu. Zaprvé může dojít k odtržení protonu z organické látky a tvorbě organického radikálu (7). Ten dále reaguje s  $\text{O}_2$  za tvorby peroxyradikálu (8) následovaného řetězovými reakcemi vedoucími až ke konečným produktům  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  [33].



Druhým možným reakčním mechanismem je elektrofilní adice. Ta připadá v úvahu, pokud polutant obsahuje dvojnou vazbu [33]. Pak lze tuto reakci popsat rovnicí (9):

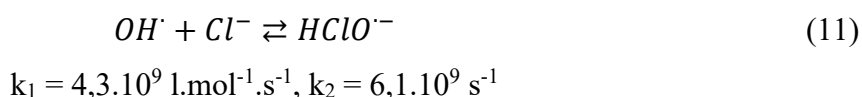


V případě aromatických sloučenin dochází nejprve k hydroxylaci aromatického kruhu, která následně vede až k jeho rozpojení a zkrácení nebo zániku oblasti konjugovaných  $\pi$  elektronů [31]. Pokud je odbourávaná organická látka halogenovaná, může také dojít k odtržení elektronu za tvorby hydroxidového aniontu, jak ilustruje rovnice (10), viz literatura [33]:



Na odbourávání polutantů pomocí  $\text{OH}^\cdot$  mají mimo jiné vliv soli, které se obvykle v odpadních vodách nacházejí. Reakcí se solemi dochází totiž k tzv. zhášení  $\text{OH}^\cdot$ , při kterém se vytváří méně reaktivní radikály, které nejsou schopny organické látky plně mineralizovat.

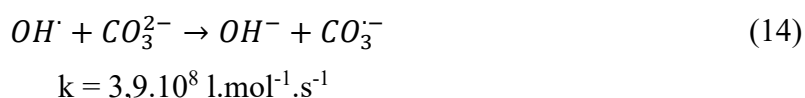
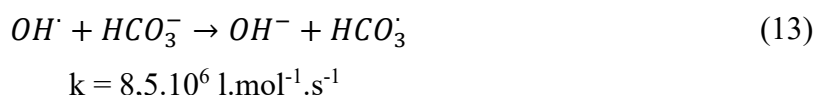
$\text{Cl}^\cdot$  mohou s  $\text{OH}^\cdot$  reagovat za vzniku  $\text{HClO}^\cdot$ , viz rovnice (11), který je ovšem v neutrálním prostředí nestabilní a velmi snadno se rozkládá za vzniku výchozích látek [34, 35].



V kyselém prostředí vzniká podle rovnice (12)  $\text{Cl}^\cdot$ . Ten může napomáhat oxidaci polutantů, ale také dochází ke chloraci produktů rozkladu za vzniku toxických látek [34].



Schopnost ovlivňovat degradaci polutantů mají také  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$ , což do značné míry souvisí s pH čištěné odpadní vody. S rostoucím pH totiž roste i koncentrace těchto iontů ve vodě.  $\text{OH}^\cdot$  reaguje s  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$  za vzniku  $\text{HCO}_3^\cdot$  a  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ , ve smyslu rovnic (13) a (14), literatura [35].  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  má standardní oxidačně redukční potenciál jen 1,59 V a je selektivnější. Může tak docházet ke zpomalování odbourávání.



Při pH větším než 12 se také může projevit nepříznivý vliv  $\text{PO}_4^{3-}$ , které s  $\text{OH}^\cdot$  reagují velmi rychle ( $k = 1,1 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) a taktéž snižují rychlost odbourávání. Při nižším pH jsou

převládajícími formami  $\text{HPO}_4^{2-}$  a  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , které s  $\text{OH}^\cdot$  reagují ještě pomaleji než  $\text{HCO}_3^-$  a jejich vliv tedy není tak značný [35].

$\text{OH}^\cdot$  může také reagovat s  $\text{NO}_3^-$  za vzniku  $\text{NO}_2^\cdot$ , který má oxidačně-redukční potenciál 2,3–2,5 V. Rychlost této reakce není známa, ale přítomnost  $\text{NO}_3^-$  se při AOP projevuje spíše mírným zpomalením degradace polutantů [34].  $\text{NO}_2^-$  naopak s  $\text{OH}^\cdot$  reagují velmi rychle ( $k = 5,3 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) za vzniku  $\text{NO}_2^\cdot$ , který je slabým oxidačním činidlem ( $E^\circ = 1,03 \text{ V}$ ), ale může nitrovat některé organické látky [35].

Neselektivita  $\text{OH}^\cdot$  vede v případě, že odpadní voda obsahuje mimo odbourávaný polutant také jiné organické látky, ke zpomalení odbourávání.  $\text{OH}^\cdot$  totiž velmi snadno reaguje s jakýmkoliv substrátem a v systému tak probíhá mnoho kompetitivních reakcí [36].

#### 2.1.4 Síranový radikál

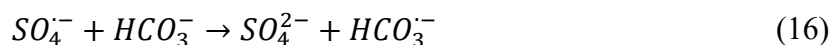
$\text{SO}_4^{\cdot-}$  má standardní oxidačně-redukční potenciál 2,6–3,1 V, což je potenciál srovnatelný nebo vyšší, než má  $\text{OH}^\cdot$ . Doba života  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  je 30–40  $\mu\text{s}$ . To znamená, že je stabilnější a může tak docházet k lepšímu kontaktu s odbourávanou látkou. Přes srovnatelný potenciál s  $\text{OH}^\cdot$  je  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  selektivnějším oxidačním činidlem a přednostně reaguje s látkami s elektron-donorními skupinami [32].

$\text{SO}_4^{\cdot-}$  může reagovat s organickými polutanty stejnými způsoby jako  $\text{OH}^\cdot$ , ale liší se preferované reakční cesty a rychlosti reakcí. Například reakce s alkany a alifatickými alkoholy probíhá stejným mechanismem, ale kinetická konstanta druhého řádu je o 2–3 řády menší. Příkladem rozdílného reakčního mechanismu může být reakce s alifatickými karboxylovými kyselinami. Reakcí s  $\text{OH}^\cdot$  dochází primárně k odštěpení protonu z alifatického řetězce, zatímco při reakci s  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  dochází k odtržení elektronu z kyslíku karboxylové skupiny. Tím dojde k vytvoření karboxylového radikálu, odtržení  $\text{CO}_2$  a následného vzniku alkylového radikálu [37].

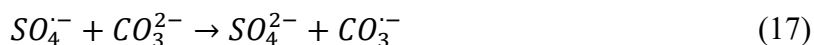
Stejně jako u  $\text{OH}^\cdot$ , dochází u  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  k reakcím s ionty solí.  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  taktéž reaguje s  $\text{Cl}^-$ , ale tato reakce je pomalejší než u  $\text{OH}^\cdot$  a dochází při ní především ke tvorbě  $\text{Cl}^\cdot$ , jak popisuje rovnice (15). Chloridový radikál má sice vysoký oxidačně-redukční potenciál ( $E^\circ = 2,5 \text{ V}$ ), ale jeho selektivita vede ke zpomalení reakcí a tvorbě většího množství chlorovaných produktů [37].



Se zvýšením pH se v roztoku také zvyšuje koncentrace ionů  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ty, stejně jako  $\text{OH}^-$ , opět přispívají ke zhášení  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , jak popisují rovnice (16–17), a i když v tomto případě se již kinetické konstanty těchto dvou reakcí tolik neliší [34]:



$$k = 1,6 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$k = 6,1 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Podobně s  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  reagují také  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  a  $\text{PO}_4^-$ . Reakce jsou pomalejší a opět vznikají radikály s menším oxidačním potenciálem, a tak zpomalují odbourávání polutantů. Při zásaditém pH, kde převládají  $\text{HPO}_4^{2-}$  a  $\text{PO}_4^-$ , je pak zhášení  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  opět znatelnější než při kyselém pH [35].

$\text{NO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  spolu v podstatě nereagují. Reakce s  $\text{NO}_2^-$  ale probíhá rychle ( $8,8 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) a vzniká  $\text{NO}_2^{\cdot}$ , který opět může nitrátovat některé organické látky [35].

Zvláštní efekt má zvýšení pH čištěných vod nad 8,5–9,0. Dochází totiž k jednoelektronové oxidaci  $\text{OH}^-$  za vzniku  $\text{OH}^{\cdot}$ , jak popisuje rovnice (18), která je kineticky preferována oproti reakci zpětné [37]. Může tedy docházet ke změně hlavního oxidantu z  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  na  $\text{OH}^{\cdot}$ .



$$k = 6,5 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

### 2.1.5 Ostatní reaktivní formy kyslíku

V AOP se mohou vyskytovat i jiné než výše probrané ROS. Patří k nim radikály  $\text{HO}_2^{\cdot}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot}$ ,  $\text{H}^{\cdot}$ ,  $\text{SO}_5^{\cdot-}$  a neradikálové ROS, jako je  $^1\text{O}_2$ . Tyto ROS vykazují menší oxidačně-redukční potenciál než  $\text{OH}^{\cdot}$  a  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  a větší selektivitu. Jejich příspěvek k odbourávání organických polutantů obvykle není příliš veliký, nicméně v některých systémech se i  $^1\text{O}_2$  projevil jako dominantní oxidant [38, 39].

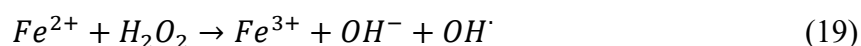
$^1\text{O}_2$  je vysoce selektivní oxidační činidlo s oxidačně-redukčním potenciálem 1,52 V. Téměř výhradně reaguje s nenasycenými uhlovodíky. Mechanismem je elektrofilní adice, ale reakce s organickými polutanty mají o několik řádů nižší kinetické konstanty než reakce s radikálovými ROS [37].

## 2.2 Chemické pokročilé oxidační procesy

Ke generování  $\text{OH}^\cdot$  nebo  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  využívají chemické AOP katalyzovaného rozkladu  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{HSO}_5^-$  a  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Katalyzátory mohou být oxidy a ionty kovů jako například Fe, Cu a Ag, viz literatura [32] a [40]. Nevýhodou chemických procesů je obvykle značná spotřeba výchozích chemikálií.

### 2.2.1 Fentonova reakce

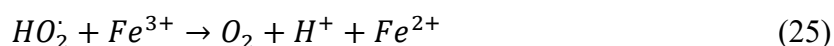
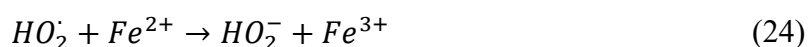
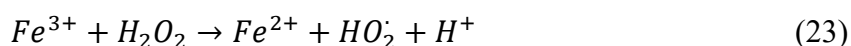
Fentonova reakce je nejznámější a nejstarší metodou AOP, která byla objevena již v roce 1894. Jedná se o jednoduchou reakci, při které je peroxid vodíku rozkládán pomocí železnatých iontů na hydroxylový radikál. Reakci popisuje rovnice (19):



Radikály, které vznikají při reakci organických polutantů s  $\text{OH}^\cdot$ , mohou být dále oxidovány, respektive redukovány, pomocí  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , nebo může dojít k jejich dimerizaci [41], jak popisují rovnice (20–22):



Železnaté ionty jsou do roztoku obvykle dodávány ve formě síranu železnatého ( $\text{FeSO}_4$ ). Nejvyšší reakční účinnost byla prokázána při teplotách 20-30 °C, literatura [42]. Optimální poměr dávkovaného  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  se v praxi osvědčil zpravidla v rozmezí 1:5 až 1:25. Ideální pH pro Fentonovu reakci se pohybuje okolo 3, čehož bývá dosaženo přidávkem kyseliny sírové. Při nižším pH dochází k tvorbě železnatého komplexu  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , který s  $\text{H}_2\text{O}_2$  reaguje pomaleji než samotný  $\text{Fe}^{2+}$ . Při vyšším pH se pak stává problémem srážení  $\text{Fe}^{3+}$  ve formě  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a zrychlení rozkladu  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Při udržení optimálního pH jsou  $\text{Fe}^{3+}$  iony přítomné v roztoku redukovány zpět na  $\text{Fe}^{2+}$  podle rovnice (23) za vzniku hydroperoxylového radikálu ( $\text{HO}_2^\cdot$ ) [41], který vede ke sledu dalších reakcí (24–25):



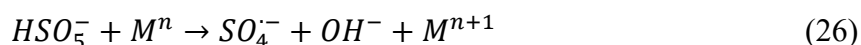
Je tedy patrné, že proces může být iniciován i  $Fe^{3+}$ , a jedná se pak o proces označovaný v literatuře jako „Fenton-like“ reakce.

Metoda je nenáročná na technologické vybavení a používá relativně levné chemikálie. Železo a peroxid vodíku jsou navíc pro životní prostředí v podstatě neškodné. Z těchto důvodů je zmíněná metoda velmi oblíbená.

### 2.2.2 Síranová radikálová oxidace

Tyto metody využívají vysoké oxidační aktivity  $SO_4^{\cdot-}$ , který může být generován z hydrogenperoxosíranu ( $HSO_5^-$ ) nebo peroxodisíranu ( $S_2O_8^{2-}$ ).

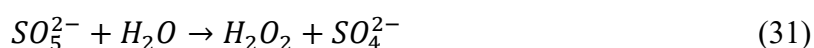
K jejich tzv. aktivaci může docházet působením kationtů přechodných kovů jako jsou  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ , jak popisují rovnice (26–27), viz literatura [37] a [40]. Při těchto reakcích ovšem z jednoho molu výchozích látek vzniká pouze jeden mol radikálů, které oxidují polutant [40].



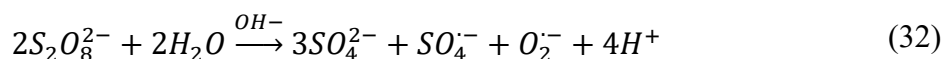
Další možností aktivace  $HSO_5^-$  a  $S_2O_8^{2-}$  je zvýšení teploty. Obvykle je užíváno teplot od 35 do 130 °C, viz [40]. Tímto způsobem dochází k tvorbě dvou molů radikálů ve smyslu rovnic (28) a (29):



Možná je také aktivace bázi, nicméně ta se příliš nehodí pro  $HSO_5^-$ . V zásaditém prostředí totiž dochází pouze ke vzniku  $H_2O_2$  a  $SO_4^{2-}$ , jak popisují rovnice (30–31). V kyselém prostředí k aktivaci  $HSO_5^-$  vůbec nedochází [43].



Aktivací  $S_2O_8^{2-}$  v zásaditém prostředí již ale  $SO_4^{\cdot-}$  vzniká, a to i spolu s  $O_2^{\cdot-}$ , jak je zřejmé z rovnice (32).  $SO_4^{\cdot-}$  také může reagovat s  $OH^-$  za vzniku  $OH^{\cdot}$ , což může urychlit degradaci polutantu [43].



V kyselém prostředí může docházet k aktivaci  $S_2O_8^{2-}$ . Vznikají ale pouze  $SO_4^{\cdot-}$  a degradace je tak méně účinná než při vyšším pH [43].

## 2.3 Fotochemické pokročilé oxidační procesy

Fotochemické oxidační procesy využívají vysokých hodnot energie UV záření (100–400 nm) k excitaci elektronů, porušení vazeb v molekulách a tvorbě radikálů. Tyto metody nejsou vhodné k čištění odpadních vod s obsahem látek s vysokou absorbcí a vod s velkým obsahem suspendovaných částic. Docházelo by totiž ke snížení efektivity kvůli disperzi a kompetitivní absorpci záření. K fotochemickým AOP patří mnoho metod, jako je Foto-Fentonova reakce, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> a další.

UV záření se dělí na UV-A (315–400 nm), také nazývané černé světlo, UV-B (280–315 nm), UV-C (200–280 nm) a vakuové ultrafialové světlo (VUV, 100–200 nm), které je někdy řazeno k UV-C. UV-A má z UV spektra nejnižší energii a používá se hlavně v systémech UV/TiO<sub>2</sub> [31] a lze jej využít i k aktivaci  $S_2O_8^{2-}$  [44] a  $HSO_5^-$  [45]. UV-B není v AOP často používáno. UV-C je záření s vysokou energií, které dokáže štěpit vazby v molekulách, proto je ho možné využít i k přímé fotolýze sloučenin [46]. Využívá se ale i v systémech UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a UV/ $S_2O_8^{2-}$ , které mají obvykle vyšší účinnost než přímá fotolýza [46, 47]. VUV je využíváno pro svou schopnost generovat OH<sup>·</sup> přímo z vody bez nutnosti přidavku dalších chemikálií [48].

### 2.3.1 Foto-Fentonova reakce

Pro zvýšení účinnosti Fentonovy oxidace je využito UV záření. To zrychluje regeneraci  $Fe^{2+}$  a vede k tvorbě dalších OH<sup>·</sup>. Dochází tak k urychlení celé reakce. Proces lze popsat rovnicemi (19–25) pro klasický Fentonův proces a rovnicí (33):



Nevýhodou tohoto procesu jsou poměrně vyšší ekonomické náklady než u klasického Fentonova procesu vyplývající z použití umělého světla. Ke snížení těchto nákladů je možno využít i slunečního světla jako volného a obnovitelného zdroje energie. Takový proces se nazývá solární foto-Fentonův proces a je schopen efektivního odbourávání organických polutantů. Spektrum slunečního světla nicméně obsahuje jen zlomek UV záření, což vede



k prodloužení doby potřebné k odstranění polutantů. Nevýhodou je také závislost na slunečních podmínkách [49].

### 2.3.2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Oxidační efekt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> může být zvýšen ozářením UV světlem, při kterém dojde k homolytickému štěpení vazby O–O za vzniku dvou hydroxylových radikálů ve smyslu rovnice (34):



V roztoku ovšem mohou být i jiné látky, které budou absorbovat záření o stejné vlnové délce jako H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a tím snižovat produkci hydroxylového radikálu. Přímá fotolýza polutantu naopak může efektivitu procesu zvyšovat.

Na UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces má vliv pH. Zvýšením pH dochází k disociaci H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na HO<sub>2</sub><sup>-</sup> a H<sup>+</sup>. Protože HO<sub>2</sub><sup>-</sup> má větší molární absorpční koeficient, je schopen pohltit více světla a tím podpořit vyšší tvorbu hydroxylových radikálů. Problémem zvyšování pH však může být uhličitánový systém, protože hydrogenuhličitany a uhličitany vytvořené radikály pohlcují [31].

Reakční rychlost roste jen do určité koncentrace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nad touto koncentrací začne převažovat reakce OH<sup>·</sup> s H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, rovnice (35) a tak dochází ke zpomalení odbourávání organických polutantů [50].



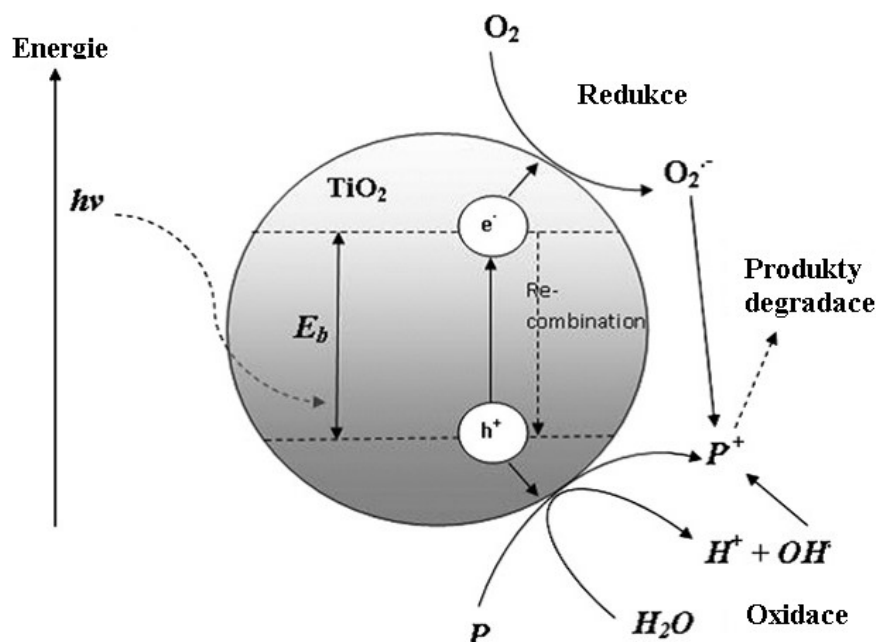
### 2.3.3 Fotokatalytický proces

Fotokatalyzátory jsou polovodiče. Při ozářením světlem o dostatečné energii dojde k přeskočení elektronu z valenčního pásu do pásu vodivostního. Tímto vznikne pár elektron-díra, viz rovnice (36). Pozitivní díra p<sup>+</sup> je schopná polutanty oxidovat přímo dle rovnice (37) nebo oxidovat vodu za vzniku OH<sup>·</sup>, rovnice (38). Elektron ve vodivostním pásu je pak schopen redukovat kyslík podle rovnice (39) adsorbovaný na povrchu fotokatalyzátoru [51].





U fotokatalýzy je třeba zajistit, aby zároveň s oxidací polutantů pomocí  $p^{+}$  docházelo i k redukci látek schopných přijmout elektrony. Tím je bráněno rekombinaci  $p^{+}$  s  $e^{-}$ .



**Obrázek 2** Schéma excitace fotokatalyzátoru  $TiO_2$  (Převzato z literatury [52])

Energie, potřebná k excitaci, se u každého fotokatalyzátoru liší, protože mají různé šířky zakázaného pásu. Energie potřebná k excitaci  $TiO_2$  je 3,03 eV. Stačí tedy použití zdroje UV-A záření.  $TiO_2$  je velmi oblíbeným katalyzátorem, neboť je stabilní, má vysokou aktivitu, je levný a netoxický. Fotokatalýza za pomoci  $TiO_2$  je schopna oxidace celé škály organických polutantů. Jeho použití v suspenzích limituje nutnost odstraňování částic  $TiO_2$  po ukončení degradačního procesu. Použití imobilizovaného  $TiO_2$  však vede ke snížení účinnosti procesu [51].

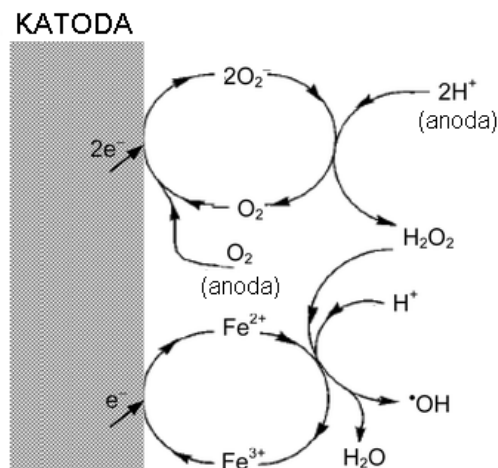
## 2.4 Elektrochemické pokročilé oxidační procesy

Elektrochemické AOP využívají elektrického proudu ke generování oxidačních činidel. Účinnost elektrochemických AOP ovlivňuje řada faktorů. Patří k nim hlavně pH, teplota, použitý elektrolyt, typ elektrody a proudová hustota.

### 2.4.1 Elektro-Fentonova reakce

Elektro-Fentonova reakce využívá katodických procesů ke generování Fentonových činidel. Na katodě dochází jak k redukci  $Fe^{3+}$  na  $Fe^{2+}$ , tak ke vzniku  $H_2O_2$  redukcí  $O_2$ . Katodické procesy jsou zobrazeny na obrázku 3. Existuje více možných uspořádání elektro-Fentonovy

reakce. Fentonova činidla mohou být na počátku procesu do roztoku nadávkována a pak dochází již jen k jejich regeneraci na katodě. Do systému může být také umístěna železná elektroda, která funguje jako obětovaná anoda a pak lze přídavek  $\text{Fe}^{2+}$  na počátku úplně vynechat. Případně lze na počátku nadávkovat pouze  $\text{Fe}^{2+}$  a veškerý  $\text{H}_2\text{O}_2$  generovat *in situ* z  $\text{O}_2$ , viz literatura [53].



**Obrázek 3** Procesy probíhající na katodě během elektro-Fentonova procesu (Převzato z literatury [54] a upraveno)

#### 2.4.2 Elektrochemická oxidace

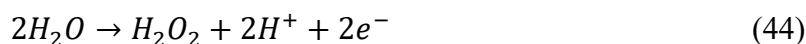
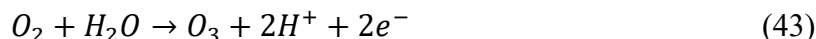
Elektrochemická oxidace je založena na aplikaci elektrického proudu nebo rozdílu potenciálů mezi dvěma elektrodami, anodou a katodou. Na anodě mohou být generovány hydroxylové radikály nebo jiná oxidační činidla v závislosti na použitém materiálu elektrody a složení elektrolytu.

Elektrochemická oxidace může probíhat jako přímá či nepřímá. Při přímé oxidaci dochází k přenosu elektronů z adsorbovaného polutantu na anodu podle rovnice (40):



Na anodě také probíhá kompetitivní oxidace  $\text{H}_2\text{O}$  za vzniku  $\text{O}_2$ , která snižuje rychlost oxidace polutantu. Dalším problémem, pojícím se se vznikem  $\text{O}_2$  na anodě, je jeho bránění samotné adsorpci polutantu. Proto je použitý anodický potenciál obvykle nižší než přepětí  $\text{O}_2$ . Vznik  $\text{O}_2$  na anodě nicméně může částečně bránit vzniku polymerní vrstvy na této elektrodě, která by snižovala její účinnost [55].

Při nepřímé oxidaci dochází pomocí elektrody ke generování oxidačního činidla, které polutant odbourává. V závislosti na použitém elektrolytu mohou vznikat různá oxidační činidla. Hlavním je ale obvykle  $\text{OH}^\cdot$  a ostatní ROS, které vznikají oxidací vody dle rovnic (41–44):



Na katodě může také docházet ke generování  $\text{H}_2\text{O}_2$  z  $\text{O}_2$ , stejně jako je tomu u elektro-Fentonovy reakce, viz obrázek 3.

Aby mohla elektrochemická oxidace probíhat, musí být zajištěna dostatečná konduktivita odpadní vody. Tu zajišťují ionty solí, které se ve vodě vyskytují. Jejich oxidací na anodě pak vznikají peroxyanionty a radikály, které jsou také schopné polutanty oxidovat. Významným oxidačním činidlem [56], které takto může vznikat, je  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  (45–46):



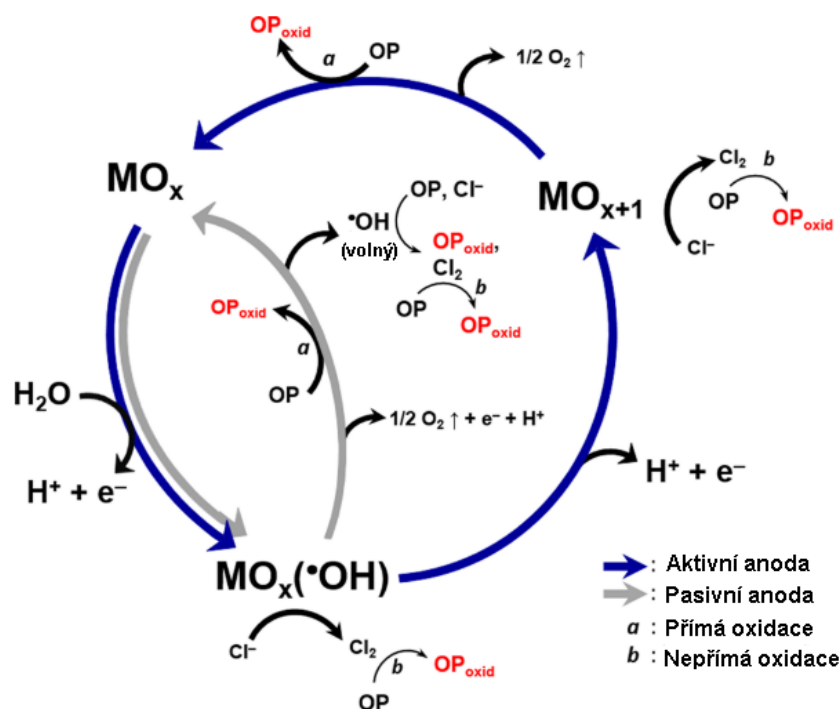
Dalším oxidačním činidlem, které může vznikat, je  $\text{Cl}_2$  [55]. V jeho přítomnosti ovšem vznikají chlorované organické látky, které jsou toxické. Samozřejmě mohou vznikat i jiné radikály, ale jejich příspěvek k oxidaci polutantů obvykle není natolik významný.

### 2.4.3 Používané elektrody

Materiál elektrody je důležitým faktorem ovlivňujícím druh vznikajících oxidantů a jejich výtěžek. Je důležité, aby byla elektroda odolná mechanicky i chemicky, měla vysokou vodivost, katalytickou aktivitu a selektivitu. Dalším důležitých faktorem je pak také cena.

V závislosti na chování  $\text{OH}^\cdot$  na elektrodě dělíme elektrody na aktivní a pasivní. Mezi aktivní anody se řadí materiály jako jsou  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ , Pt a grafit. Mají nízké přepětí kyslíku ( $\sim 1,5$  V vs SHE), což snižuje jejich proudovou účinnost. Obvykle u nich dochází jen k parciální oxidaci polutantů. Na rozdíl od pasivních anod, dochází u aktivních k jejich oxidaci vznikajícím  $\text{OH}^\cdot$ . Samotná oxidovaná elektroda se také může podílet na oxidaci organického polutantu ve svém oxidačně-redukčním cyklu [52, 56], jak je vidět na obrázku 4.

K pasivním elektrodám řadíme  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  a borem dopovanou diamantovou elektrodu (BDDE). Ke zvýšení vodivosti a rozšíření potenciálového okna jsou  $\text{SnO}_2$  a  $\text{PbO}_2$  elektrody dopovány kovovými i nekovovými prvky, jako jsou Bi, Sb a F. Pasivní elektrody mají vysoké přepětí kyslíku ( $\sim 1,9$  V vs SHE), a tedy i vyšší proudovou účinnost než aktivní elektrody. U pasivních elektrod nedochází k jejich oxidaci. Na povrchu elektrody je adsorbován  $\text{OH}^-$ , který je schopen organický polutant oxidovat přímo nebo po uvolnění do roztoku [48, 52], což můžeme vidět na obrázku 4.



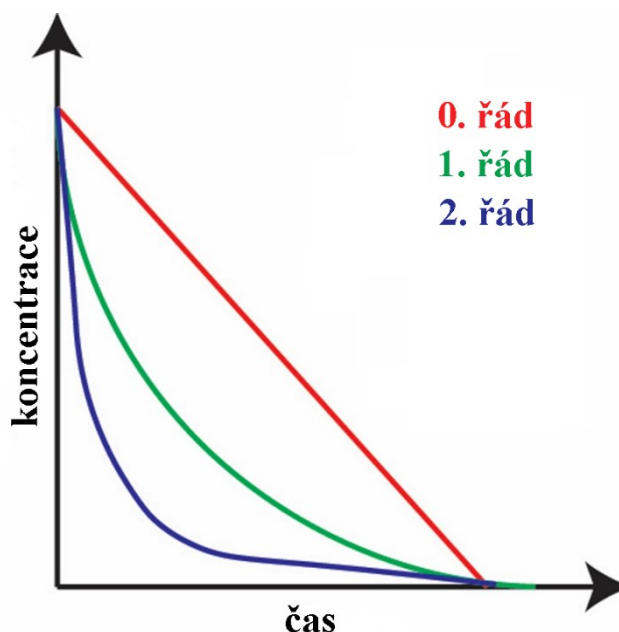
**Obrázek 4** Procesy probíhající na aktivních a pasivních anodách během elektrochemické oxidace (Převzato z literatury [53])

Za nejperspektivnější z elektrod používaných v elektrochemických AOP je považována BDDE. Samotný diamant je mechanicky odolný a chemicky stabilní. Má ale vysokou energii zakázaného pásu, a tak je nevodivý. Proto je třeba ho pro využití v elektrochemii dopovat, a to obvykle borem. Atom boru nahradí uhlík v krystalické mřížce diamantu s uhlíky s  $\text{sp}^3$  hybridizací. Protože má bor o elektron méně ve valenční vrstvě než uhlík, vznikne elektronová vakance. BDD je tedy polovodič typu p. Vlastnosti BDDE se mění v závislosti na množství dopantu. BDDE mají vysoké přepětí kyslíku (2,3 V), jsou odolné vůči korozi a otrávám, a tak jsou velmi efektivní v generování  $\text{OH}^-$ , viz literatura [53, 57, 58].

BDDE jsou obvykle připravovány chemickou depozicí par na vhodný substrát. Tím může být Si, Ta, Nb, W či Ti. K prevenci porušení povrchu BDDE je třeba, aby substrát měl srovnatelný koeficient teplotní roztažnosti s diamantem [57].

### 3 Kinetika chemických reakcí

Pro výpočty kinetických konstant reakcí je předpokládáno, že se jedná o uzavřené systémy, nevznikají zde žádné meziprodukty a ani neprobíhají jiné reakce. Obecné průběhy reakcí 0., 1. a 2. řádu zobrazuje obrázek 5.



*Obrázek 5 Pokles koncentrace v čase v závislosti na řádu reakce (Převzato z literatury [59])*

#### 3.1 Reakce 0. řádu

Pokud je koncentrace reaktantů na čase lineární, jedná se o reakci 0. řádu, viz obrázek 5. Reakce nultého řádu je typická tím, že její kinetická konstanta nezávisí na koncentraci výchozích látek. K jejímu výpočtu se používá rovnice (47), která po integraci přechází na tvar (48):

$$k = -\frac{dc}{dt} \quad (47)$$

$$c_A = -kt \cdot c_0 \quad (48)$$

Poločas reakce 0. řádu je pak možno vypočítat dle rovnice (49):

$$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k} \quad (49)$$

### 3.2 Reakce 1. řádu

U reakcí 1. řádu závisí rychlostní konstanta právě na koncentraci jedné látky. Koncentrace výchozí látky se při takovéto reakci mění exponenciálně, viz obrázek 5, a rychlost reakce s časem klesá. Rychlostní konstantu lze vypočítat z rovnice (50):

$$k \cdot c_A = -\frac{dc_A}{dt} \quad (50)$$

Integrací pak rovnice přejde do tvaru (51), který lze po zlogaritmování převést na rovnici (52):

$$c_A = c_0 \cdot e^{-kt} \quad (51)$$

$$k = -\frac{\ln c_A - \ln c_0}{t} \quad (52)$$

Poločas reakce 1. řádu se v čase nemění a lze ho vypočítat z rovnice (53):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (53)$$

### 3.3 Reakce 2. a pseudoprvního řádu

Reakce 2. řádu jsou bimolekulární reakce, jejichž rychlostní konstanta závisí na koncentraci obou výchozích látek. Rychlost těchto reakcí s časem taktéž klesá. Tyto reakce mohou být dvojího typu, jak je patrné z rovnic (54) a (55):



V případě reakce (54) a reakce (55), kdy se  $c_{A0} = c_{B0}$ , se rychlostní konstanta vypočte dle vztahu (56) po integraci na tvar (57):

$$k \cdot c_A^2 = -\frac{dc_A}{dt} \quad (56)$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t \quad (57)$$

Poločas těchto reakcí, který se v jejich průběhu mění, lze vypočítat ze vztahu (58):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0} \quad (58)$$

Pro reakce, kdy  $c_{A0} \neq c_{B0}$ , vypadá rovnice (59) pro výpočet rychlostní konstanty takto:

$$k \cdot c_A \cdot c_B = -\frac{dc_A}{dt} \quad (59)$$

Po úpravě získáme rovnici (60):

$$\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \cdot \ln \frac{c_{A0} \cdot c_B}{c_{B0} \cdot c_A} = k \cdot t \quad (60)$$

Poločas reakce můžeme získat z rovnice (61):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \cdot \ln \left( 2 - \frac{c_{A0}}{c_{B0}} \right) \quad (61)$$

Reakce pseudoprvního řádu, jsou reakce popsané kinetickou rovnicí (55), pro které platí  $c_{A0} \ll c_{B0}$ . Tím, že je jedna z látek ve velkém nadbytku, nedochází téměř ke změně její koncentrace v průběhu reakce a reakce se řídí kinetikou 1. řádu popsanou rovnicemi (50–53).



## CÍLE PRÁCE

Metamitron a další triazinové herbicidy jsou perzistentní látky odolné vůči klasickým metodám čištění odpadních vod. Z teoretické části této práce vyplývá, že pokročilé oxidační procesy jsou schopné, díky silnému oxidačnímu účinku  $\text{OH}^\cdot$ , tyto látky odbourávat. Cílem této práce je volba vhodné metody oxidačního odbourávání, která bude schopna metamitron alespoň částečně mineralizovat, a popis vlivu podmínek prostředí na rychlost jeho odbourávání. Za vybraných optimálních podmínek pak bude proveden také experiment sledující úbytek celkového organického znečištění odpadní vody.

# EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

## 4 Použité chemikálie

Pro přípravu zásobního roztoku metamitronu, modelových odpadních vod a pro úpravu počátečních podmínek byly použity chemikálie uvedené v tabulce 1.

*Tabulka 1 Použité chemikálie*

Název	Molekulový vzorec	CAS	$M_m$ [g.mol <sup>-1</sup> ]	Původ
4-amino-3-methyl-6-fenyl- 1,2,4-triazin-5-on (metamitron)	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	41394-05-2	202,21	Sigma-Aldrich, s.r.o.
síran sodný	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7757-82-6	142,04	Lach-ner, s.r.o.
kyselina sírová (96%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7664-93-9	98,08	Penta
hydroxid sodný	NaOH	1310-73-2	40,00	Penta
dusičnan sodný	NaNO <sub>3</sub>	7631-99-4	85,01	Penta
ethanol (96%)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	64-17-5	46,07	Lachema
terc-butylalkohol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	75-65-0	74,12	Penta

## 5 Experimentální vybavení

### 5.1 Přístrojové vybavení

- **UV/VIS Spektrofotometr Libra S22** (Biochrom)

Jednopaprskový spektrofotometr s xenonovou lampou a rozsahem vlnových délek 190–1100 nm. Přesnost měření vlnové délky je ±1 nm. Měřitelný rozsah absorbance ±3 s přesností ±0,5 %.

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

Spektrofotometr s wolframovou lampou a rozsahem vlnových délek 320–1100 nm s rozlišením 1 nm. Rozsah fotometrického měření ±3 s přesností 5 mAbs při absorbanci 0–0,5 a 1 % při absorbanci 0,5–2. Vhodný pro kyvetové testy díky automatické čtečce čárových kódů.

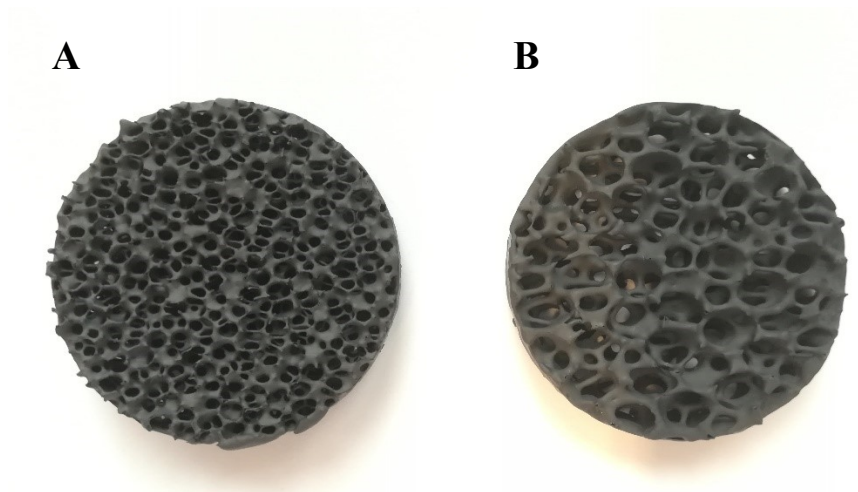
- **Elektrický zdroj SDP2210** (Manson)

Jednokanálový napájecí zdroj s výstupním napětím 1–20 V a nastavitelným výstupním proudem 0–10 A.

- **Váha KB360-3N (KERN)**  
Přesná laboratorní váha s váživostí 360 g a citlivostí 1 mg.
- **Analytická váha ABJ 220-4NM (KERN)**  
Analytická váha s váživostí 220 g a citlivostí 0,1 mg.
- **Konduktometr Cond 340i (WTW) s měřící celou TetraCon 325 (WTW)**  
Konduktometr s automatickou kompenzací teploty. Rozsah vodivosti od 0  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  do 500  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a přesnost  $\pm 0,5 \%$  z naměřené hodnoty. Připojena 4-elektrodová vodivostní měřící cela s vestavěným čidlem teploty. Konstanta vodivostní cely C se rovná  $0,475 \text{ cm}^{-1}$ .
- **pH metr GRYF 208 L (GRYF HB, spol. s.r.o.) s elektrodou HC 113 (THETA '90)**  
Digitální pH metr s rozsahem měření pH 0–14. Elektrická přesnost  $\pm 0,01$  pH a teplotní korekce 10–70 °C. Kompatibilní s kombinovanými pH elektrodami jako je elektroda HC 113.
- **Čerpadlo KCLPLUS 1005 FP 230VAC(EMEC)**  
Membránové čerpadlo s nastavením zdvihu membrány a frekvence zdvihu.
- **Peristaltické čerpadlo PP1B-05 (ZALIMP)**
- **Magnetická míchačka Heidolph Hei-St (Heidolph Instruments)**  
Míchačka s regulací otáček od 100 do 1400  $\text{ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Vhodná i k míchání kapalin s vysokou viskozitou nebo až 20 l vody.
- **Kyvetové testy LCK314 (Hach Lange s.r.o.)**  
Kyvetové testy pro stanovení CHSK v rozsahu 15–150  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ .
- **Termostat Spectroquant TR 320**
- **Hmotnostní spektrometr LCQ fleet (Thermo Fisher Scientific)**  
Hmotnostní spektrometr s elektrosprejovou ionizací a iontovou pastí používaný ve spojení s chromatografickou kolonou WATREX 250  $\times$  4 mm Nucleosil 120-5 C18. K identifikaci produktů byl použit software Thermo Scientific™ Xcalibur™.

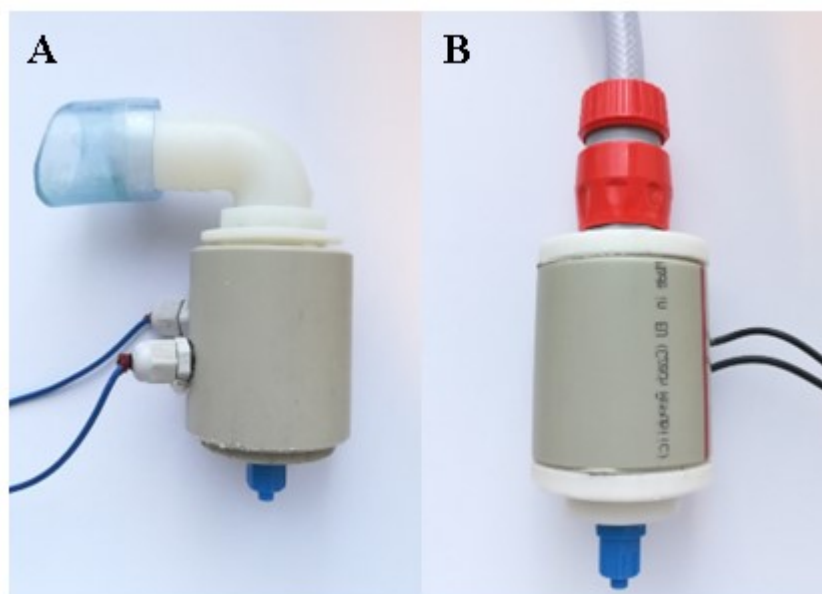
## 5.2 Borem dopovaná diamantová elektroda

Jedná se o porézní elektrodu s rozměrem 1×3,5 cm. Porozita elektrody je 40 ppi (A) nebo 20 ppi (B), jak je vidět na obrázku 6. Vzhledem ke špatné smáčivosti, tvorbě bublin a tím i zhoršené reprodukovatelnosti u elektrody B, byla ke všem experimentům využívána elektroda A.



*Obrázek 6 BDDE s porozitou 40 ppi (A) a 20 ppi (B)*

Elektrody byly vyrobeny metodou chemické depozice par na keramický substrát. Specifický povrch elektrody A získaný metodou BET je  $0,7860 \pm 0,0178 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a její přibližná hmotnost je 6,79 g, viz literatura [60]. Objem zadržované kapaliny v používané elektrodě A je cca 5 ml. Obě elektrody blíže charakterizuje patent [61]. BDDE byla použita jako anoda i katoda se zapojením za sebou v průtočném systému s mezerou 2 mm. Průtočné cely, ve kterých jsou elektrody zabudovány, jsou vyfoceny na obrázku 7. Používaná cela A obsahuje dvě BDD elektrody s porozitou 40 ppi s odporem  $100 \Omega$  na každé z nich. Cela B obsahuje dvě BDD elektrody s porozitou 20 ppi a odporem  $70 \Omega$  na každé z nich.



**Obrázek 7** Průtočná cela s dvěma BDD elektrodami s porozitou 40 ppi a odporem 100  $\Omega$  na obou (A), průtočná cela s dvěma BDD elektrodami s porozitou 20 ppi a odporem 70  $\Omega$  na obou (B)

## 6 Průběh experimentů

### 6.1 Optimalizace spektrofotometrické analýzy

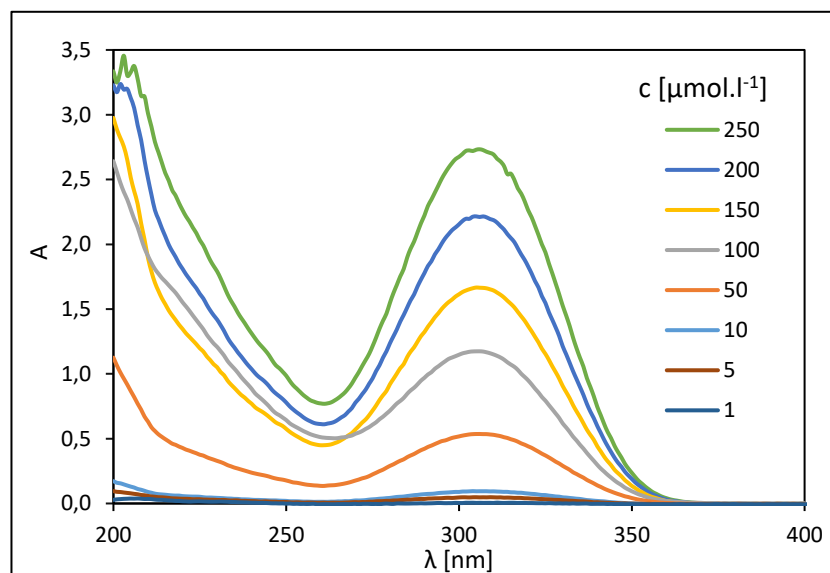
Ke zjišťování aktuální koncentrace metamitronu v roztoku byla zvolena metoda UV/VIS spektrofotometrie. K měření byl používán spektrofotometr Libra S22 a křemenná kyveta s optickou délkou 1 cm.

Z připraveného zásobního roztoku metamitronu o koncentraci  $10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup> byla ředěním připravena kalibrační řada. Koncentrace a pipetovaná množství zásobního roztoku jsou uvedeny v tabulce 2.

**Tabulka 2** Příprava kalibračních roztoků metamitronu

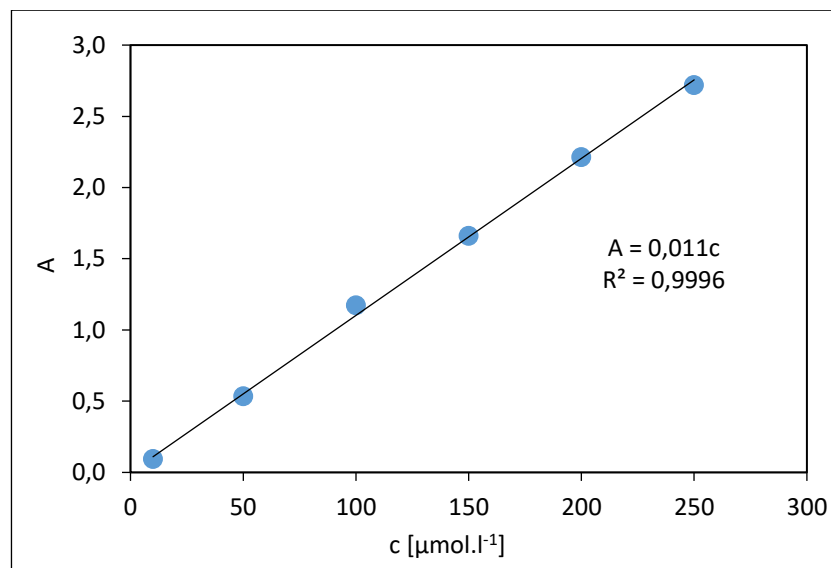
c [ $\mu\text{mol.l}^{-1}$ ]	V <sub>zás.r.</sub> [ml]	V <sub>dest.vody</sub> [ml]
1	0,01	9,99
5	0,05	9,95
10	0,1	9,9
50	0,5	9,5
100	1	9
150	1,5	8,5
200	2	8
250	2,5	7,5
500	5	5

Vzhledem k tomu, že se jednalo o bezbarvý roztok, byla absorbance připravených kalibračních roztoků proměřena v rozmezí 200–400 nm. Výsledná absorpční spektra můžeme vidět na obrázku 8.



**Obrázek 8** Graf závislosti absorbance na vlnové délce při různých koncentracích metamitronu ve vodném prostředí. Měřeno při 25 °C v 10mm křemenné kyvetě.

Absorpční maximum metamitronu bylo nalezeno při vlnové délce 304 nm. Při koncentraci 500 μmol.l<sup>-1</sup> se absorbance v absorpčním maximu pohybovala kolem hodnoty 3, což představuje horní hranici fotometrického měření viz kapitola 5.1 Přístrojové vybavení. Za maximální měřitelnou koncentraci metamitronu touto metodou lze tedy považovat cca 250 μmol.l<sup>-1</sup> (50,55 mg.l<sup>-1</sup>). Od koncentrace 10 μmol.l<sup>-1</sup> (2 mg.l<sup>-1</sup>) se již snižovala přesnost stanovení, nicméně metamitron byl detekovatelný až do koncentrace 1 μmol.l<sup>-1</sup> (0,2 mg.l<sup>-1</sup>). Pro sestavení kalibrační přímky byly vybrány koncentrace 10–250 μmol.l<sup>-1</sup>. Odpovídající hodnoty absorbance kalibračních roztoků byly vyneseny v závislosti na koncentraci, což můžeme vidět na obrázku 9. Body byly proloženy regresní přímkou. Rovnice této přímky byla dále využívána k výpočtu koncentrace metamitronu z naměřených hodnot absorbance.



**Obrázek 9** Kalibrační přímka pro spektrofotometrickou analýzu metamitronu při vlnové délce 304 nm.

Pro použití v experimentech byla jako vhodná počáteční hodnota zvolena koncentrace  $100 \mu\text{mol.l}^{-1}$  ( $20 \text{ mg.l}^{-1}$ ), při které je absorbance 1,173.

## 6.2 Příprava zásobního roztoku metamitronu

Roztok metamitronu o koncentraci  $c = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  byl připraven navážením 52,12 mg metamitronu o čistotě 97 % do 250ml odměrné baňky, která byla poté doplněna po rysku destilovanou vodou. Po každých pěti provedených experimentech byl připravován nový roztok.

## 6.3 Příprava roztoků modelových odpadních vod

Modelová odpadní voda byla připravena odměřením 50 ml zásobního roztoku metamitronu a 450 ml destilované vody v odměrném válci. Odměřené objemy byly smíchány v 600ml kádince čímž vznikl roztok o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  ( $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ). Pro zajištění dostatečné vodivosti roztoku bylo do modelové odpadní vody na počátku každého experimentu přidáno 3,5 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (24,6 mmol), čímž vznikl roztok o koncentraci cca  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  a průměrné konduktivitě  $8,66 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Průměrná hodnota pH tohoto roztoku byla 6,25 a průměrná teplota  $22,3 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Hodnota pH byla dle potřeby upravována přidávkou koncentrovaného roztoku NaOH nebo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na 3, 5, 9 a 11.

Vliv koncentrace elektrolytu byl studován na roztocích s přidávkou 6,58; 5,30; 3,50; 2,06 a 0,58 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Pro zjištění vlivu typu elektrolytu byla připravena modelová odpadní voda

bez obsahu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ten byl nahrazen 3,69 g  $\text{NaNO}_3$  (0,0434 mol), který zajistil přibližně stejnou konduktivitu  $8,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Ke zhášení  $\text{OH}^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  byly do modelové odpadní vody s upravenou konduktivitou a neupraveným pH přidány 3 ml 96% ethanolu, což odpovídá koncentraci  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , která je dvojnásobná oproti koncentraci  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ke zhášení pouze  $\text{OH}^-$  bylo místo ethanolu do roztoku přidáno 4,8 ml terc-butylalkoholu, což opět odpovídá koncentraci  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

## 6.4 Laboratorní postup

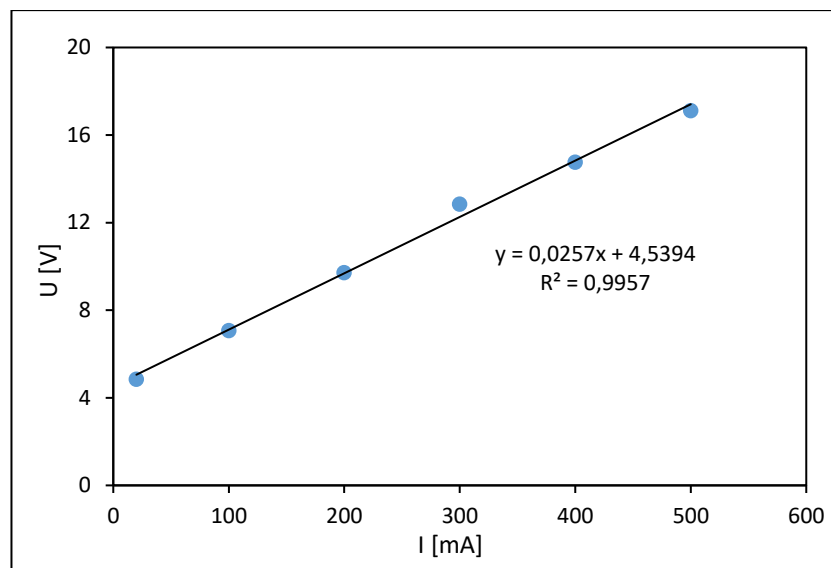
Do 600ml kádinky opatřené magnetickým míchadélkem bylo předloženo 500 ml roztoku modelové odpadní vody. Poté byly upraveny počáteční podmínky na požadované hodnoty, jak je popsáno v kapitole 6.2 Příprava roztoků modelových odpadních vod. Baňka byla umístěna na míchadlo s mícháním nastaveným na  $250 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Následně byly změřeny počáteční hodnoty pH, konduktivity a teploty roztoku. Do roztoku byla zavedena hadička, kterou membránové čerpadlo pumpovalo roztok do cely s BDDE. Odtud roztok volně vytékal zpět do kádinky. Velikost procházejícího proudu byla nastavena na napájecím zdroji. Další hadičkou byl z roztoku peristaltickým čerpadlem pumpován roztok do průtokové kvyety umístěné v UV/VIS spektrofotometru Libra S22. Absorbance roztoku byla měřena každých 5 minut. Slepým vzorkem byla destilovaná voda. Po ukončení experimentu byly stejně jako na počátku změřeny hodnoty pH, konduktivity a teploty. Veškeré naměřené a vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 6–28 v příloze.

## 7 Výsledky

### 7.1 Závislost odbourávání metamitronu na velikosti procházejícího proudu

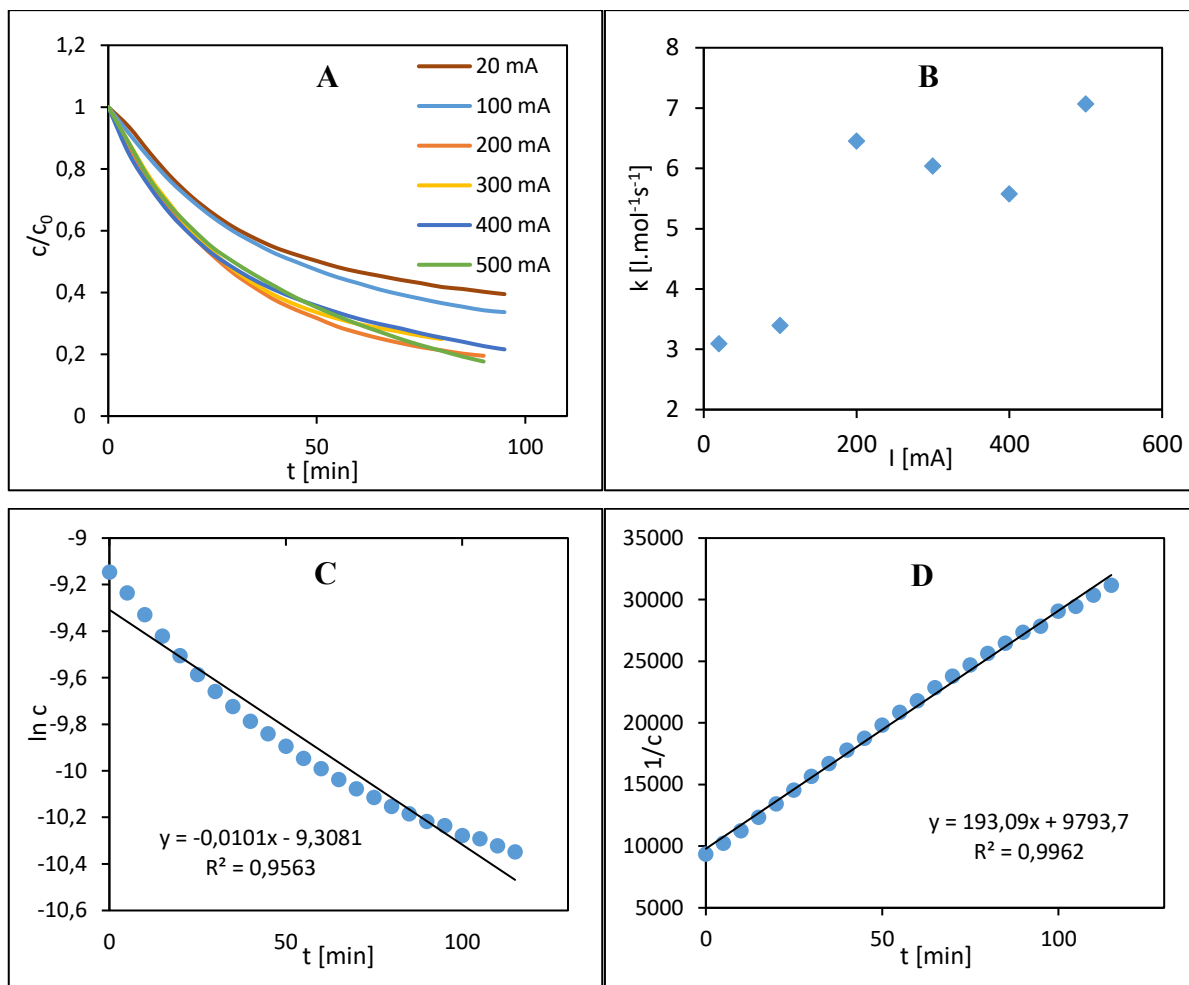
Vliv velikosti procházejícího proudu byl studován při konstantní konduktivitě  $8,66 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a při koncentraci metamitronu  $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Zkoumané velikosti proudu byly 20, 100, 200, 300, 400 a 500 mA, čemuž odpovídají proudové hustoty cca  $4\cdot 10^{-4}$ – $1\cdot 10^{-2} \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Závislost počátečního napětí na procházejícím proudu je patrná na obrázku 10. Získané body můžeme proložit přímkou, z čehož lze usuzovat na obdobné počáteční podmínky na elektrodě před začátkem každého měření.





**Obrázek 10** Závislost počátečního napětí na procházejícím proudu pro elektrody v cele A. Měřeno ve vodném prostředí při  $pH = 6,25$  a  $t = 22,3$  °C.

Na obrázku 11 (A) dále je v grafu vykreslena závislost relativní koncentrace metamitronu na čase. Je patrné, že ke snížení rychlosti odbourávání došlo při použití proudů o velikostech 20 a 100 mA. V ostatních experimentech již k tak výrazným změnám nedošlo. Hodnoty konduktivity a pH roztoků po ukončení experimentu byly srovnatelné s počátečními hodnotami. Díky ohmickému odporu roztoku docházelo k jeho mírnému zahřívání. To se zvyšovalo se zvýšením protékajícího proudu. Na obrázku 11 (B) jsou zobrazeny vypočtené hodnoty rychlostních konstant 2. řádu. Řád reakce byl zjištěn pomocí linearizace naměřených dat. Výsledné grafy pro hodnotu proudu 100 mA je možné vidět na obrázku 11 (C) a (D). Závislost  $\ln c \sim t$  (C) odpovídá reakci 1. řádu, nicméně linearitě se více blíží závislost  $1/c \sim t$  (D). Odbourávání metamitronu při procházejícím proudu o velikosti 100 mA se tedy spíše řídí kinetikou 2. řádu. To samé platí i pro hodnotu 20 mA, nicméně hodnoty 200 až 400 mA spadají spíše do přechodné oblasti mezi 2. a 1. řádem a při 500 mA dochází ke změně na 1. řád. Obdobně byl řád reakce ověřován u všech experimentů. Dle naměřených a vypočtených dat byla vybrána hodnota 200 mA jako vhodná pro použití v následujících experimentech. Tato hodnota má druhou nejvyšší vypočtenou rychlostní konstantu 2. řádu a vede k poměrně nízké spotřebě elektrické energie s průměrným příkonem 1,96 W během 90 minut odbourávání.

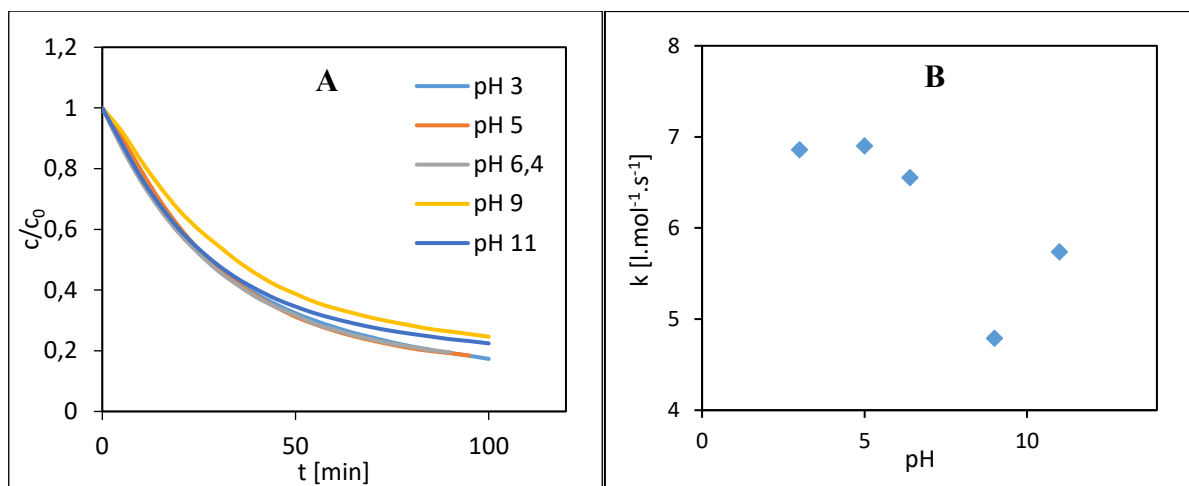


**Obrázek 11** Závislost relativní koncentrace metamitronu na velikosti procházejícího proudu a čase (A), závislost rychlostních konstant vypočtených pro jednotný čas 80 minut na velikosti procházejícího proudu (B), linearizace závislosti koncentrace metamitronu na čase při procházejícím proudu 100 mA pro reakci 1. řádu (C), linearizace závislosti koncentrace metamitronu na čase při procházejícím proudu 100 mA pro reakci 2. řádu (D)

## 7.2 Závislost odbourávání metamitronu na počátečním pH

Počáteční pH modelové odpadní vody obsahující metamitron bylo upraveno na hodnoty 3, 5, 9 a 11. Pro pH 6,4 nebylo nutné přidat do roztoku žádná další činidla. Odbourávání metamitronu při různém pH bylo sledováno při velikosti procházejícího proudu 200 mA. Jednotlivé závislosti je možné vidět na obrázku 12 (A). Při počátečních hodnotách pH 3, 5 a 6,4 není v průběhu odbourávání patrný rozdíl. Se zvýšením pH k hodnotám 9 a 11 došlo ke zpomalení odbourávání. Při pH 11 je reakce nicméně o něco rychlejší než při pH 9. Hodnoty pH po ukončení experimentů v kyselé oblasti byly vždy vyšší než původní. Pro pH 3 nebyl rozdíl hodnot tak znatelný, ale pro pH 5 byla změna větší než o jednotku pH. Konečné pH roztoků pro experimenty v alkalické oblasti se naopak snižovalo, a to o více než o jednotku. U roztoku bez počáteční úpravy pH nedošlo v podstatě k žádné změně. Na obrázku 12 (B) jsou zobrazeny získané hodnoty kinetických konstant, které byly získány obdobně jako u závislostí

na procházejícím proudu. V tomto grafu je již více patrná změna rychlosti odbourávání při změně pH. Během experimentů docházelo ke srovnatelnému zahřívání všech roztoků a konečné teploty roztoků se mezi sebou nelišily o více než 0,8 °C.

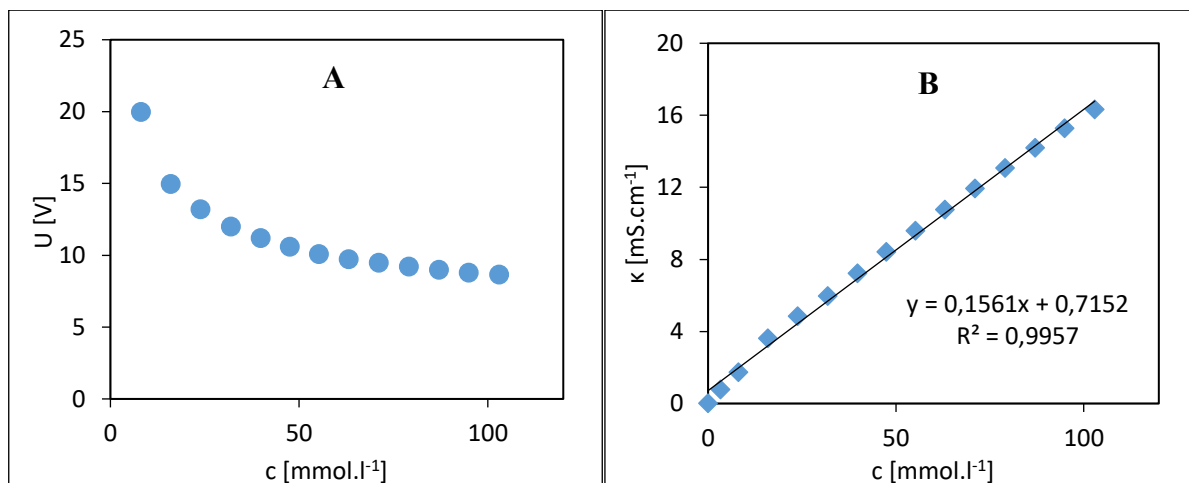


**Obrázek 12** Závislost relativní koncentrace metamitronu na počátečním pH a čase při procházejícím proudu 200 mA (A), závislost rychlostních konstant vypočtených v jednotném čase 90 minut na počátečním pH modelové odpadní vody (B)

### 7.3 Závislost odbourávání metamitronu na koncentraci a druhu elektrolytu

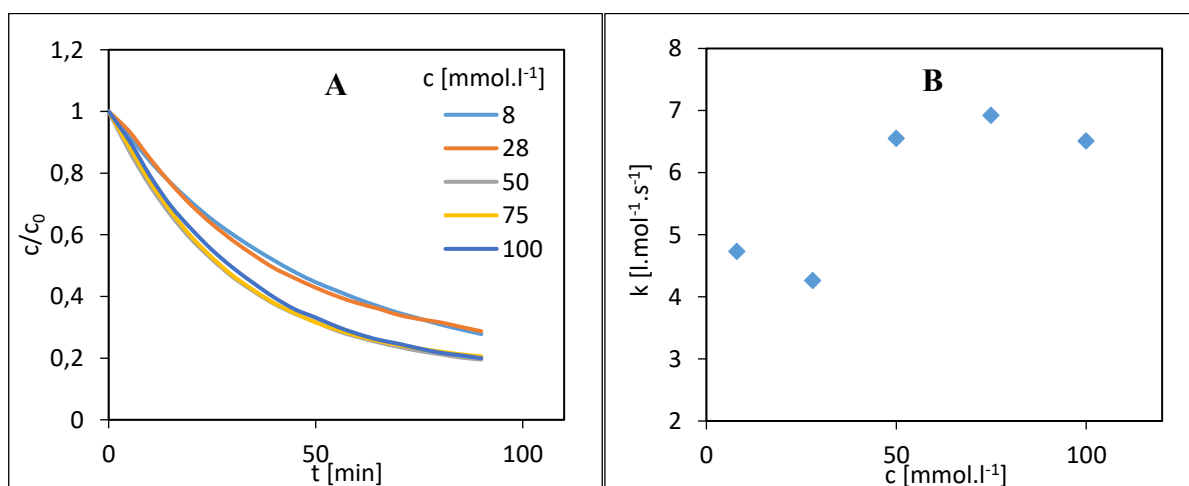
Pro odbourávání metamitronu byl jako elektrolyt zvolen roztok  $Na_2SO_4$ . Sírany jsou totiž v odpadních vodách běžně přítomné a při elektrochemické oxidaci v jejich přítomnosti nevznikají škodlivé vedlejší produkty. Výhodou použití tohoto elektrolytu je také možnost generování  $SO_4^{\cdot-}$  se silným oxidačním účinkem.

Pro určení vlivu koncentrace elektrolytu na odbourávání metamitronu byly nejprve zjištěny závislosti napětí a konduktivity na koncentraci  $Na_2SO_4$  v destilované vodě. Závislosti jsou zobrazeny v grafech na obrázku 13 (A) a (B). Průchod proudu o velikosti 92 mA byl zaznamenán již při koncentraci  $3,30 \text{ mmol} \cdot l^{-1}$  a napětí 19,97 V. Proud o velikosti 200 mA byl dosažen při koncentraci elektrolytu  $8,09 \text{ mmol} \cdot l^{-1}$ , přičemž k poklesu napětí z hodnoty 19,97 V došlo až při koncentraci  $15,94 \text{ mmol} \cdot l^{-1}$ . Poté již napětí při konstantním proudu 200 mA klesalo spíše zvolna. Získaná závislost konduktivity na koncentraci  $Na_2SO_4$  byla s poměrně vysokou přesností proložena regresní přímkou.



**Obrázek 13** Závislost napětí na koncentraci elektrolytu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  při procházejícím proudu 200 mA (A), závislost konduktivity na koncentraci elektrolytu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (B). Měření probíhala při teplotě 22 °C.

Získané závislosti relativní koncentrace metamitronu na koncentraci elektrolytu a čase můžeme vidět na obrázku 14 (A). Při koncentracích 8 a 28  $\text{mmol.l}^{-1}$  je průběh odbourávání velmi podobný a dle očekávání je nižší než u vyšších koncentrací. Při zvýšení koncentrace na 50  $\text{mmol.l}^{-1}$  a více došlo ke zrychlení odbourávání metamitronu. Koncentrace 50–100  $\text{mmol.l}^{-1}$  měly na odbourávání metamitronu přibližně stejný vliv. Rozdíly jsou lépe patrné na obrázku 14 (B), kde jsou zobrazeny kinetické konstanty odbourávání. Hodnota pH se během odbourávání téměř neměnila. Po ukončení experimentů bylo pH jen mírně vyšší. Teplota v průběhu odbourávání opět rostla. Nejvyšší nárůst byl zaznamenán u roztoku s nejmenší konduktivitou. U ostatních roztoků byla změna teploty téměř shodná.



**Obrázek 14** Závislost relativní koncentrace metamitronu na koncentraci elektrolytu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a čase při procházejícím proudu 200 mA (A), závislost rychlostních konstant vypočtených pro jednotný čas 90 minut na koncentraci elektrolytu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (B)

Pro posouzení vlivu druhu použitého elektrolytu byl pro srovnání proveden experiment se záměnou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> za NaNO<sub>3</sub>. Tato sůl byla vybrána kvůli poměrně malému vlivu NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na rychlost degradace polutantů pomocí OH<sup>·</sup>, jak je popsáno v kapitole 2.1.3 Hydroxylový radikál.

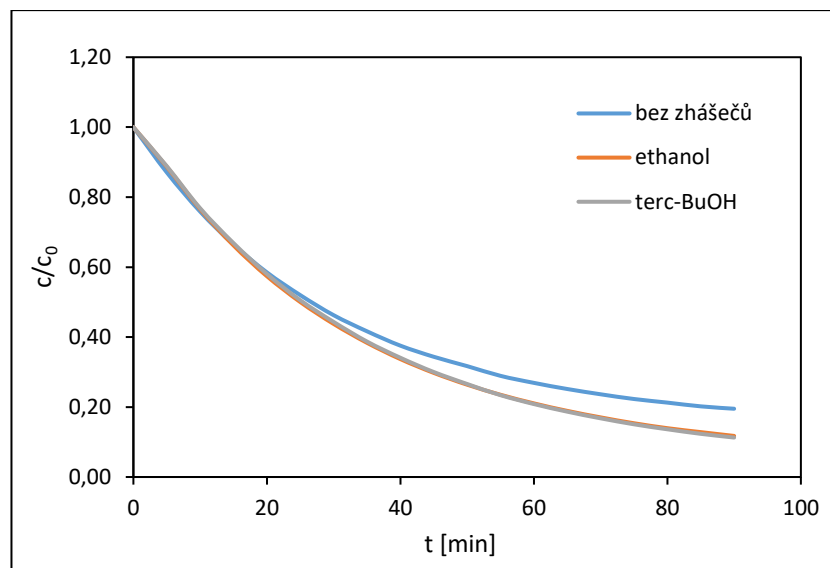
NaNO<sub>3</sub> byl dávkován postupně tak, aby bylo dosaženo konduktivity srovnatelné s roztoky o koncentraci 0,05 mol.l<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tedy 8,66 mS.cm<sup>-1</sup>. Po nadávkování 3,69 g NaNO<sub>3</sub> bylo dosaženo konečné konduktivity 8,6 mS.cm<sup>-1</sup>. Při použití NaNO<sub>3</sub> došlo k výraznému zpomalení odbourávání, jak je patrné z kinetických konstant uvedených v tabulce 3. Došlo také k výrazné změně pH roztoku během odbourávání. Rozdíl počáteční a konečné hodnoty pH činil téměř 3 jednotky, což představovalo znatelný posun pH z neutrální do alkalické oblasti.

**Tabulka 3** Kinetické konstanty odbourávání metamitronu v modelových odpadních vodách obsahujících dva různé elektrolyty (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a NaNO<sub>3</sub>) o stejné konduktivitě při použití proudu 200 mA po dobu 90 minut

	k [l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,55
NaNO <sub>3</sub>	1,09

#### 7.4 Vliv přítomných radikálů na odbourávání metamitronu

Předpoklad, že metamitron je použitou metodou odbouráván za pomoci OH<sup>·</sup> a SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, byl ověřován pomocí přísadků tzv. zhášeců volných radikálů. Nejprve byl použit ethanol ke zjištění příspěvku obou uvedených radikálů k odbourávání. Poté byl proveden druhý experiment, ve kterém byl do roztoku přidán terc-butylalkohol, který zháší přednostně OH<sup>·</sup> a jeho přídavek by tedy měl vést ke zjištění příspěvku samotného OH<sup>·</sup>. Na obrázku 15 jsou zobrazeny získané závislosti. Je patrné, že přísadky obou zhášeců měly na odbourávání metamitronu stejný vliv a došlo ke zrychlení reakce. Vliv zhášeců se také projevil na snížení konečného pH u obou experimentů o cca 2 jednotky. Teplota během odbourávání vzrostla srovnatelně s experimentem bez přísadku zhášeců.



**Obrázek 15** Závislost relativní koncentrace metamitronu na použitém zhášeci a čase při procházejícím proudu 200 mA

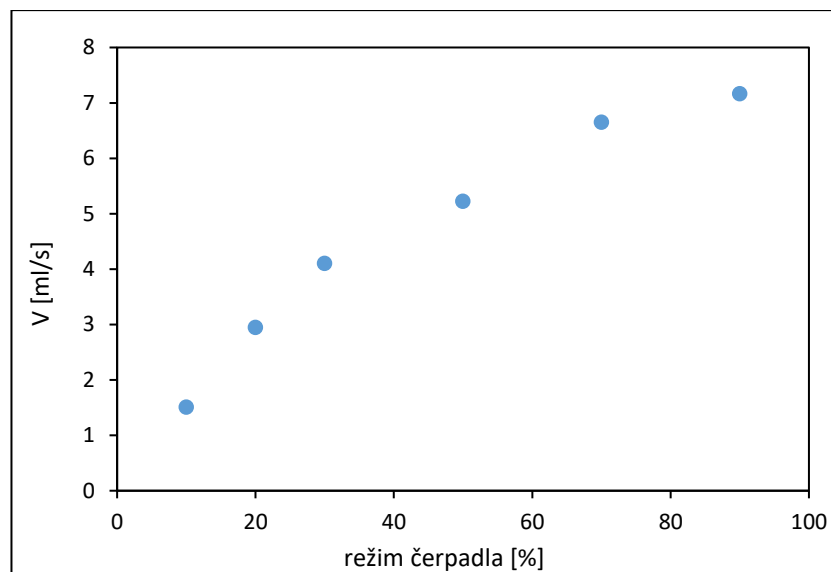
Přidavek zhášeců se také projevil změnou kinetiky odbourávání z 2. řádu na 1. řád. Vypočtené rychlostní konstanty jsou uvedeny v tabulce 4.

**Tabulka 4** Kinetické konstanty odbourávání metamitronu v modelových odpadních vodách bez použití zhášeců a s použitím zhášeců terc-butylalkoholu a ethanolu při procházejícím proudu 200 mA po dobu 90 minut

	$k_1 [s^{-1}]$	$k_2 [L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$
bez zhášeců	-	6,55
t-BuOH	$0,43 \cdot 10^{-3}$	-
ethanol	$0,43 \cdot 10^{-3}$	-

## 7.5 Závislost odbourávání metamitronu na době zdržení v elektrodě

Pro zjištění doby zdržení v elektrodě byl nejprve zjištěn objemový průtok modelového roztoku skrze elektrodu. Nastavením čerpadla do různých režimů a změřením času potřebného k naplnění okruhu hadiček s průtočnou celou o celkovém objemu 96 ml byla získána závislost objemového průtoku na režimu čerpadla. Závislost je zobrazena na obrázku 16.

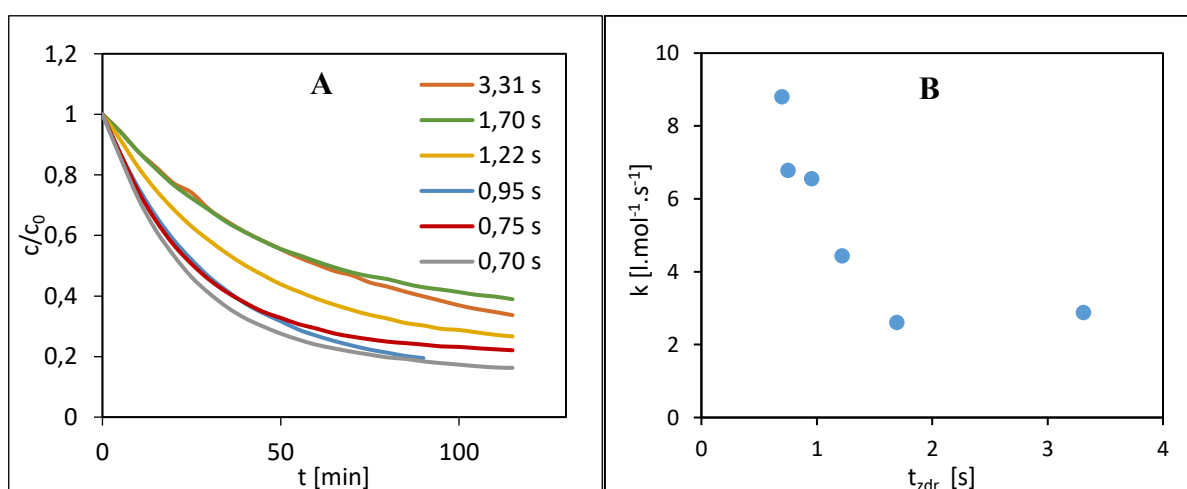


**Obrázek 16** Závislost nastavení čerpadla na objemovém průtoku

Doba zdržení roztoku v elektrodě byla vypočtena z podílu objemu roztoku zadržovaného v elektrodě, který je 5 ml, a získaného objemového průtoku, jak je uvedeno v rovnici 63.

$$t_{zdr.} = \frac{V_{el.}}{\dot{V}} \quad (63)$$

Závislost relativní koncentrace metamitronu na době zdržení v elektrodě je zobrazena na obrázku 17 (A). S delší dobou zdržení se snižovala rychlost odbourávání až do doby zdržení 1,70 s, po které již nedošlo k výrazné změně rychlosti. To je patrné i na obrázku 17 (B), kde jsou zobrazeny vypočtené rychlostní konstanty. Zde můžeme vidět, že zkrácením doby zdržení z 3,31 s na polovinu byla reakce zrychlena více než třikrát.



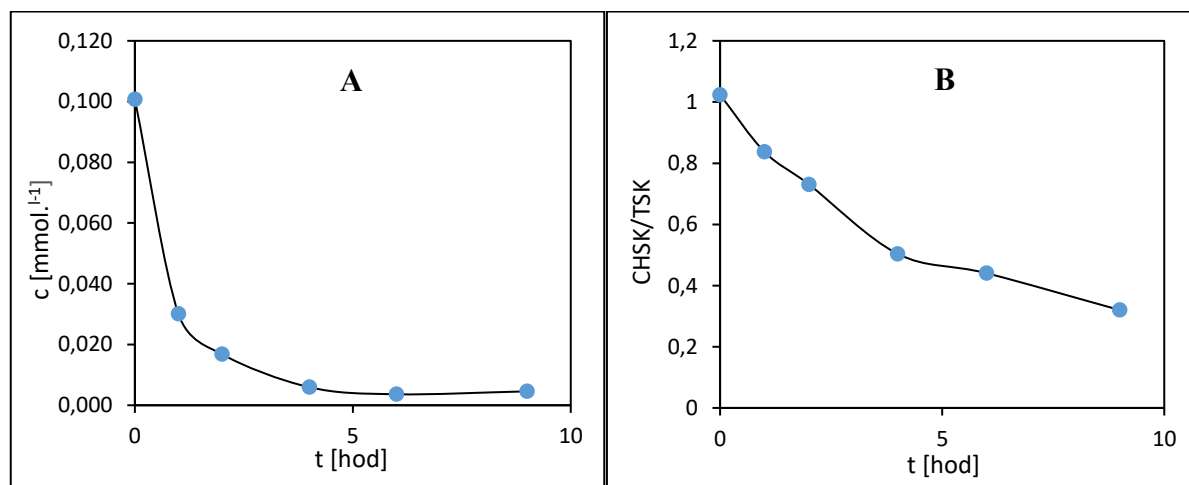
**Obrázek 17** Závislost odbourávání metamitronu na době zdržení v elektrodě a čase při procházejícím proudu 200 mA (A), závislost kinetických konstant vypočtených pro jednotný čas 90 minut na době zdržení v elektrodě (B)

Doba zdržení roztoku v elektrodě neměla vliv na konduktivitu a rozdíly počátečních a konečných hodnot teploty se také výrazně nelišily. Změny byly zaznamenány u naměřených hodnot pH. Při době zdržení 1,22–3,31 s docházelo ke zvýšení konečné hodnoty pH, a to až o více než o jednotku.

## 7.6 Odbourávání metamitronu za optimálních podmínek

Za optimální podmínky byl zvolen proud 200 mA, neutrální pH 6,6 bez nutnosti přídavku chemických činidel a konduktivita  $8,66 \text{ mS.cm}^{-1}$ , zajištěná přídavkem 3,5 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  do 500 ml modelové odpadní vody. Odbourávání metamitronu bylo zkoumáno v průběhu 9 hodin. Úbytek metamitronu byl sledován pomocí tří metod. Jako v ostatních experimentech byla použita UV/VIS spektrofotometrie. Dále bylo sledováno také CHSK a rozkladné produkty metamitronu byly analyzovány pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (LC-MS).

Relativní koncentraci metamitronu v čase můžeme vidět na obrázku 18 (A). Koncentrace zpočátku klesala velmi rychle a v šesté hodině byla koncentrace metamitronu snížena na 3,6 % původní koncentrace. Po šesté hodině odbourávání již nedocházelo k dalšímu snižování absorbance. Na obrázku 18 (B) je zobrazena závislost poměru CHSK/TSK na čase. Hodnoty CHSK klesaly až do 9. hodiny, přičemž bylo dosaženo snížení CHSK o 68 %.



**Obrázek 18** Závislost relativní koncentrace metamitronu na čase (A), závislost poměru CHSK/TSK na čase (B) při procházejícím proudu 200 mA a počátečních hodnotách  $\text{pH} = 6,16$ ,  $t = 21,8 \text{ } ^\circ\text{C}$  a  $\kappa = 8,69 \text{ mS.cm}^{-1}$

Teoretická spotřeba kyslíku (TSK) byla vypočtena s pomocí rovnice z literatury [62], která byla upravena na rovnici 63. Vzhledem k tomu, že není jisté, v jaké formě se odštěpuje dusík od molekuly metamitronu při jeho oxidaci, bylo uvažováno, že je veškerý dusík oxidován na  $\text{NO}_2$ . Takto vypočtená hodnota TSK pak nejlépe odpovídala naměřené hodnotě CHSK.

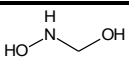
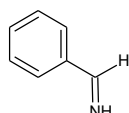
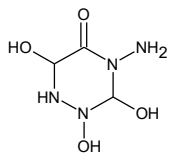
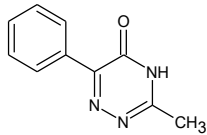
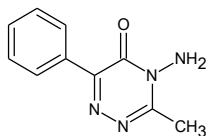
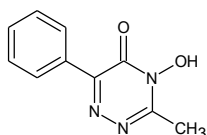


$$TSK = \frac{8 \cdot (4 \cdot a + b + 4 \cdot c - 2 \cdot d)}{M_r} \quad (63)$$

Do vzorce byl za hodnotu  $a$  dosazen počet atomů uhlíku v molekule metamitronu, za hodnotu  $b$  počet atomů vodíku, za hodnotu  $c$  počet atomů dusíku a za hodnotu  $d$  počet atomů kyslíku. Za  $M_r$  byla do vzorce dosazena relativní molekulová hmotnost metamitronu s hodnotou 202,21 g.mol<sup>-1</sup>. V roztoku o koncentraci 20 mg.l<sup>-1</sup> je TSK rovno 50,64 mg.l<sup>-1</sup>, což přibližně odpovídá změřené hodnotě CHSK 51,85 mg.l<sup>-1</sup>.

Vzhledem ke komplexnosti LC-MS analýzy, byla tato provedena na ústavu organické chemie a technologie ve spolupráci s doc. Ing. Jiřím Váňou, Ph.D. a Mgr. Gabrielou Kuchtovou, Ph.D. Získaná data byla porovnána s literaturou [20], podle které byly na základě molekulových hmotností identifikovány některé z rozkladných produktů metamitronu. Výsledky LC-MS analýzy po 1. hodině odbourávání jsou uvedeny v tabulce 5. Po 4. hodině odbourávání byly v roztoku z dříve identifikovaných látek nalezeny pouze látky s molekulovou hmotností 164,75; 104,83; a 63,75.

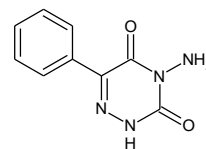
**Tabulka 5** Rozkladné produkty metamitronu analyzované s pomocí LC-MS po 1. hodině odbourávání při procházejícím proudu 200 mA a počátečních hodnotách pH= 6,16, t= 21,8 °C a  $\kappa= 8,69 \text{ mS.cm}^{-1}$

m/z	t <sub>R</sub>	Molekulární vzorec	Strukturní vzorec
63,75	3,90	CH <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	
104,83	4,25	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N	
164,75	3,57	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	
187,92	2,58	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O	
202,83 (metamitron)	4,03 (2,35)	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	
202,92	4,08	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	

205,83

3,68

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>



## 8 Diskuze

Ke sledování změn koncentrace metamitronu během oxidačního odbourávání byla vybrána rychlá, jednoduchá a levná metoda UV/VIS spektrofotometrie s použitím průtočné kyvety. Absorpční maximum metamitronu bylo nalezeno při vlnové délce 304 nm. Pro zjištění závislosti absorbance roztoku na jeho koncentraci byla připravena kalibrační řada o koncentracích 1–500  $\mu\text{mol.l}^{-1}$ . Pro kalibrační přímku byly využity pouze hodnoty 10–250  $\mu\text{mol.l}^{-1}$ . U nižších hodnot totiž již docházelo k deformaci křivek absorbance a tím také k zneřádnění měření. U koncentrace 500  $\mu\text{mol.l}^{-1}$  pak absorbance přesáhla měřitelnou mez. Získaná rovnice lineární regrese  $A = 0,011c$  byla dále využívána k výpočtům aktuální koncentrace metamitronu během odbourávání.

K odbourávání byla vzhledem k velmi dobrým výsledkům v publikaci [20] vybrána metoda elektrochemické oxidace. Pro své vynikající vlastnosti oproti jiným druhům elektrod byla k odbourávání využita porózní BDDE v průtočném uspořádání. Tato elektroda má velký povrch a díky průtoku by měl být zajištěn dostatečný kontakt mezi molekulami metamitronu a  $\text{OH}^-$ , které se kvůli krátké době života vyskytují právě jen v těsné blízkosti povrchu elektrody.

Protože samotný roztok metamitronu nemá dostatečnou konduktivitu, byl do roztoku přidán  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Tato sůl byla vybrána, protože v její přítomnosti při elektrochemické oxidaci nedochází k tvorbě škodlivých rozkladných produktů, tak jako v případě  $\text{NaCl}$ . Sírany v roztoku také mohou vést k tvorbě  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , což je, jak bylo popsáno v teoretické části této práce, také poměrně silné oxidační činidlo.

Byly sledovány vlivy změny velikosti procházejícího proudu, změny pH, změny koncentrace a typu elektrolytu, vlivy přidavku zhaščečů volných radikálů a vlivy změny doby zdržení modelové odpadní vody v elektrodě.

Vliv velikosti procházejícího proudu byl sledován pro hodnoty 20, 100, 200, 300, 400 a 500 mA. Při nižších hodnotách procházejícího proudu 20 a 100 mA bylo dle očekávání sledováno zpomalení odbourávání metamitronu. Odbourávání se při těchto hodnotách řídilo kinetikou 2. řádu, což i se zpomalením reakce odpovídá předpokládanému snížení produkce  $\text{OH}^-$  při nižších proudech. Zvýšením hodnot procházejícího proudu na 200, 300 a 400 mA bylo dosaženo cca dvojnásobného zvýšení rychlostních konstant oproti 20 a 100 mA. Kinetika odbourávání se také mírně změnila, a i přes poměrně přesné proložení závislosti  $1/c \sim t$  přímkou odpovídají tyto reakce spíše přechodné oblasti mezi 2. a 1. řádem, tedy v podstatě 1,5. řádu.

U hodnoty 500 mA byl pak opět pozorovatelný nárůst rychlosti odbourávání, což odpovídá i změně řádu reakce na pseudoprvní a předpokládanému zvýšení produkce  $\text{OH}^-$ . Vzhledem k tomu, že nad 200 mA již nedocházelo k tak výrazným změnám rychlosti odbourávání, je pravděpodobné, že nad tuto hodnotu byla rychlost limitována hlavně přenosem hmoty. Vzhledem k poměru rychlosti odbourávání a spotřeby energie byly všechny následující experimenty prováděny při průchozím proudu 200 mA.

Počáteční hodnota pH odpadní vody měla na odbourávání metamitronu také značný vliv. Je to dáno nejen zvýšenou produkcí  $\text{OH}^-$  v kyselém prostředí, ale také přítomností  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$  v alkalickém prostředí, které se přednostně vůči  $\text{OH}^-$  chovají jako zhášecí. Odbourávání při počátečním pH 3–6,4 probíhalo v podstatě srovnatelnou rychlostí, přičemž v roztoku byly pravděpodobně přítomny  $\text{OH}^-$  i  $\text{SO}_4^-$ . Při pH 9 docházelo ke značnému zpomalení reakce, protože se snížila tvorba  $\text{OH}^-$  a docházelo ke zvýšení vlivu uhličitanového systému. Dominantním oxidačním činidlem se tak nejspíše stal  $\text{SO}_4^-$ , který je ovšem selektivnější a jeho účinnost při odbourávání metamitronu je tak nižší. V silně bazickém prostředí ovšem dochází k reakci  $\text{SO}_4^-$  s  $\text{OH}^-$  a dominantním oxidačním činidlem se opět stává vznikající  $\text{OH}^-$ , což vysvětluje zvýšení kinetické konstanty při pH 11. Změna počátečního pH během odbourávání z nižších hodnot na vyšší a z vyšších hodnot na nižší byla pravděpodobně důsledkem ustalování uhličitanové rovnováhy.

Byl také studován vliv koncentrace a typu elektrolytu. Minimální možná koncentrace elektrolytu pro zajištění průchodu proudu o velikosti 200 mA byla limitována rozsahem napájecího zdroje, který je schopen poskytovat napětí do 20 V. Sledované koncentrace  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  byly 8, 28, 50, 75 a 100  $\text{mmol.l}^{-1}$ , což pokrývalo konduktivitu od 1,75 do 14,90  $\text{mS.cm}^{-1}$ . Dle očekávání vedlo zvýšení koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  v roztoku ke zrychlení odbourávání metamitronu, a to až do koncentrace 75  $\text{mmol.l}^{-1}$ . Při zvýšení koncentrace na 100  $\text{mmol.l}^{-1}$  se již rychlost odbourávání nezvyšovala a jen velmi mírně klesla. To byl nejspíše způsobeno vysokou koncentrací vznikajících  $\text{SO}_4^-$ , které spolu reagovaly za vzniku více stabilního oxidantu  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Nižší koncentrace elektrolytu samozřejmě také vedly ke zvýšení napětí, a tedy i ke zvýšení spotřeby elektrické energie, nicméně od koncentrace cca 50  $\text{mmol.l}^{-1}$  nebylo další snižování napětí již tak značné.

Jaký vliv na odbourávání metamitronu za stanovených podmínek mají konkrétně  $\text{SO}_4^-$ , bylo zjišťováno pomocí změny typu elektrolytu. Vybrán byl  $\text{NaNO}_3$ , který je znám pro své relativně inertní vlastnosti a neměl by tedy ovlivňovat rychlost odbourávání metamitronu za pomoci  $\text{OH}^-$ .

Záměna elektrolytu se v tomto případě projevila šestinásobným snížením rychlostní konstanty odbourávání. Tento efekt byl patrně způsoben absencí  $\text{SO}_4^-$  v kombinaci s posunem pH do alkalické oblasti na hodnotu 9,4, ve které nejsou  $\text{OH}^-$  tak aktivní, jak bylo popsáno při zkoumání vlivu pH.

Bylo tedy zjištěno, že typ elektrolytu vliv má, ale jak velký je příspěvek samotného  $\text{SO}_4^-$  k odbourávání bylo nutno ověřit jinou metodou. K tomu je obvykle využíváno přidavku zhášeců. V tomto případě ethanolu a terc-butylalkoholu. Dle literatury [63] lze ethanol využít ke srovnatelnému zhášení jak  $\text{OH}^-$ , tak  $\text{SO}_4^-$ . Terc-butylalkohol pak zháší pouze  $\text{OH}^-$ . Přídavek zhášeců se ale proti očekávání v obou experimentech projevil stejně, a to urychlením odbourávání a změnou řádu reakce z 2. na 1. řád. Získané kinetické konstanty 1. řádu mají u obou experimentů téměř shodnou hodnotu. Je pravděpodobné, že pokles pH během experimentů, měl na rychlost reakce větší vliv než přídavek zhášeců. Zrychlení se snížením hodnoty pH koresponduje s výsledky získanými při studiu vlivu pH. Nebylo nicméně ověřeno, zda byl  $\text{OH}^-$  při přidavku terc-butylalkoholu skutečně vychytáván přednostně. Z popsaných výsledků může být usuzováno, že v tomto případě nikoliv.

Předpoklad, že rychlost odbourávání metamitronu je omezena také přenosem hmoty, byl ověřován pomocí změny objemového průtoku, a tedy i změny doby zdržení v elektrodě. Z naměřených dat byla zjištěna klesající závislost velikosti kinetických konstant s prodlužující se dobou zdržení. Tento výsledek odpovídá představě, že radikály, které se na BDDE vytváří, mají velmi krátkou životnost a vyskytují se tak pouze v těsné blízkosti jejího povrchu. Není tedy tak důležité, jak dlouho se molekula metamitronu zdrží v meziprostoru elektrody, ale kolikrát se jí v podstatě „dotkne“, což je podporováno právě zvýšeným průtokem. Ten má za následek také větší množství rozpuštěného  $\text{CO}_2$  z atmosféry nad modelovou vodou, což vysvětluje mírné rozdíly v hodnotách pH během experimentů.

Na základě provedených kinetických experimentů byly vybrány optimální podmínky pro odbourávání metamitronu. Díky nejlepšímu poměru spotřeby elektrické energie a velikosti rychlostní konstanty byl zvolen proud  $I = 200$  mA. Obdobně byla zvolena koncentrace elektrolytu  $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 50$  mmol.l<sup>-1</sup>. Doba zdržení v elektrodě  $t_{\text{zdr.}} = 0,95$  s byla vybrána pro svou vysokou rychlostní konstantu. Při nastavení vyššího průtoku by již nedocházelo k tak značné změně rychlosti odbourávání, ale mohlo by dojít ke zrychlení opotřebením čerpadla. Hodnota pH nebyla upravována, protože pH roztoku metamitronu bez úpravy je cca 6,25, což je hodnota,

při které odbourávání probíhá srovnatelnou rychlostí, jako v kyselém prostředí. Výhodou je tak i to, že není nutné dávkovat žádná chemická činidla.

Experiment, při kterém bylo sledováno odbourávání metamitronu za vybraných optimálních podmínek, probíhal 9 hodin. Pomocí UV/VIS spektrofotometrie byl sledován úbytek koncentrace metamitronu. Již po 4 hodinách byla koncentrace metamitronu menší než 10 % původní hodnoty. Za 6 hodin elektrochemické oxidace byla snížena koncentrace metamitronu o 96,4 %, nicméně získané hodnoty absorbance se již pohybovaly na hraně detekce metamitronu. Po 9 hodinách absorbance roztoku mírně vzrostla, z čehož je usuzováno, že docházelo k tvorbě produktů rozkladu, které absorbovaly ve stejných vlnových délkách jako metamitron. Celkový obsah organických látek byl sledován s pomocí kyvetových testů určujících CHSK roztoku. Během 9 hodin se povedlo CHSK snížit z hodnoty 51,9 mg.l<sup>-1</sup> na 16,2 mg.l<sup>-1</sup>, tedy na 31,2 %. Z LC-MS analýzy je patrné, že docházelo k tvorbě značného množství rozkladných produktů metamitronu, tak jako je u oxidačního odbourávání běžné. Přítomné molekuly byly alespoň částečně identifikovány s pomocí literatury [20], se kterou jsou ve velmi dobré shodě. Po 4. hodině odbourávání v roztoku již nebyly v detekovatelném množství přítomny molekuly s vyšší molekulovou hmotností než 164,75, tedy ani metamitron.

Za 6 hodin odbourávání při použití optimální velikosti proudu 200 mA činila spotřeba elektrické energie 24 kWh.m<sup>-3</sup>, přičemž účinnost odstranění metamitronu byla 96,4 %. Pro čištění většího objemu odpadních vod by vzhledem k omezením rychlostí přenosu hmoty bylo třeba použít výrazně větší elektrodu nebo značné množství malých elektrod a spotřeba energie by tak proporcionalně vzrostla. V porovnání s fotokatalytickými metodami, které byly k odstranění metamitronu v minulosti také používány, bylo v tomto případě dosaženo většího snížení celkového organického znečištění. Tyto metody zároveň vyžadovaly, jak použití značného množství složitě připravovaných katalyzátorů, které je třeba recyklovat, tak elektrickou energii k zajištění osvětlení UV-A lampou. Výhodou použité metody elektrochemické oxidace je tedy to, že funguje bez nutnosti přídavku chemických činidel, je jednoduchá a náklady tvoří v podstatě jen elektrická energie a pořizovací cena elektrody. V případě, že se náklady na výrobu elektrody podaří snížit a jako zdroj elektrické energie budou využívány obnovitelné zdroje, dá se tato metoda považovat za účinnou a zároveň environmentálně přívětivou.

## ZÁVĚR

Metamitron spolu s dalšími stále ještě používanými triazinovými herbicidy je perzistentní organickou látkou, která byla detekována i v pitných vodách. Ačkoliv množství tohoto pesticidu ve vodách nemusí představovat přímé riziko, nejsou známy důsledky dlouhodobého užívání v kombinaci s dalšími těžko odbouratelnými látkami, které se ve vodách vyskytují. Vzhledem k výskytu v pitných vodách je patrné, že běžné metody v čistírnách odpadních vod na jeho odstranění nestačí.

Perspektivními metodami pro odbourávání perzistentních polutantů jsou pokročilé oxidační metody, využívající neselektivity a vysokého oxidačního potenciálu hydroxylového radikálu. Těchto metod existuje celá řada a pro svou jednoduchost a velmi dobré výsledky v publikované literatuře byla v experimentální části práce zvolena elektrochemická oxidace na borem dopované diamantové elektrodě.

Byla provedena série kinetických experimentů studujících vliv prostředí na rychlost odbourávání metamitronu. Hodnoceny byly změny velikosti procházejícího proudu, pH, koncentrace a typ elektrolytu a doba zdržení v elektrodě. Pomocí přísadků žhášečů byl také zkoumán vliv jednotlivých radikálů. Na základě těchto experimentů byly stanoveny optimální podmínky pro odbourávání metamitronu  $I = 200 \text{ mA}$ ,  $\text{pH} = 6,25$ ,  $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 50 \text{ mmol.l}^{-1}$  a  $t_{\text{zdr.}} = 0,95 \text{ s}$ .

Za těchto podmínek byl proveden experiment sledující účinnost procesu během 9 hodin. Odpadní voda byla během experimentu analyzována pomocí UV/VIS spektrofotometrie, CHSK testů a LC-MS. Po 6 hodinách odbourávání bylo dosaženo snížení koncentrace metamitronu z  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  na  $0,72 \text{ mg.l}^{-1}$ , tedy o 96,4 %, a snížení CHSK o 68,8 %, z čehož vyplývá, že k poměrně značnému úbytku organického znečištění v modelové odpadní vodě. Díky LC-MS analýze byly v průběhu odbourávání identifikovány některé rozkladné produkty.

Elektrochemická oxidace na borem dopované diamantové elektrodě je jednoduchá a poměrně účinná metoda odbourávání pesticidu metamitronu. Oproti jiným účinným pokročilým oxidačním procesům u ní odpadá nutnost přísadku chemických činidel a katalyzátorů, které je třeba po ošetření vody ze suspenze oddělit a regenerovat. Proces elektrochemické oxidace je nicméně poměrně energeticky náročný a pro jeho použití ve větším měřítku by bylo vhodné ho propojit s některým z obnovitelných zdrojů elektrické energie.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ČESKO. Směrnice evropského parlamentu a rady 2006/118/ES ze dne 12. prosince 2006 o ochraně podzemních vod před znečištěním a zhoršováním stavu. In: *Úřední věstník Evropské unie* [online]. 2006, L 372, číslo 19. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:372:0019:0031:cs:PDF>
- [2] STÁTNÍ ZDRAVOTNÍ ÚSTAV. Zpráva o kvalitě pitné vody v ČR za rok 2021. *Systém monitorování zdravotního stavu obyvatelstva ČR ve vztahu k životnímu prostředí* [online]. 2022. Dostupné z: [https://szu.cz/wp-content/uploads/2023/02/voda\\_2021.pdf](https://szu.cz/wp-content/uploads/2023/02/voda_2021.pdf)
- [3] MANNA, Madhumita a Sujit SEN. Advanced oxidation process: a sustainable technology for treating refractory organic compounds present in industrial wastewater. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2023, **30**(10), 25477–25505. ISSN 1614-7499. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-022-19435-0
- [4] DUŠEK, Libor. Odbourávání Metamitronu v životním prostředí. *Rostlinolékař* [online]. 2015, **5**, 31–34. ISSN 1211-3565. Dostupné z: <https://old2.profiipress.cz/archiv/rostlinolekar-52015/#page/31>
- [5] EUROPEAN COMMISSION. *EU Pesticides database, Active substances* [online]. [cit. 2023-03-25]. Dostupné z: <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/start/screen/active-substances>
- [6] CHEMICALBOOK. *Metamitron(41394-05-2)* [online]. 2017. [cit. 2023-02-14]. Dostupné z: [https://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB1399211\\_EN.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB1399211_EN.htm)
- [7] NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. Metamitron. *PubChem* [online]. National Center for Biotechnology Information. [cit. 2023-02-14]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Metamitron>
- [8] LEWIS, Kathleen A., John TZILIVAKIS, Douglas J. WARNER a Andrew GREEN. An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* [online]. 2016, **22**(4), 1050–1064. Dostupné z: doi:10.1080/10807039.2015.1133242
- [9] LUDVÍK, Jiří, Jaromír JIRKOVSKÝ, Jiří URBAN a Petr ZUMAN. Acid Hydrolysis of



- 1,6-Dihydro-4-amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-one (1,6-Dihydrometamitron). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 1999, **47**(9), 3879–3885. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf9902346
- [10] JURSIK, Miroslav, Josef SOUKUP, Josef HOLEC a Veronika VENCLOVÁ. Mechanizmy účinku herbicidů a projevy jejich působení na rostliny: Inhibitory biosyntézy aminokyselin. *Listy cukrovarnické a řepařské*. 2010, **7–8**, 250–253.
- [11] EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance metribuzin. *EFSA Journal* [online]. 2006, **4**(9), 88r. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.2903/j.efsa.2006.88r
- [12] EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance metamitron. *EFSA Journal* [online]. 2008, **6**(10), 185r. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.2903/j.efsa.2008.185r
- [13] CRINI, Grégorio a Eric LICHTFOUSE. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters* [online]. 2019, **17**(1), 145–155. ISSN 16103661. Dostupné z: doi:10.1007/s10311-018-0785-9
- [14] FANG, Hua, Tianheng XU, Duantao CAO, Longyin CHENG a Yunlong YU. Characterization and genome functional analysis of a novel metamitron-degrading strain *Rhodococcus* sp. MET via both triazinone and phenyl rings cleavage. *Scientific Reports* [online]. 2016, **6**(May), 1–11. ISSN 20452322. Dostupné z: doi:10.1038/srep32339
- [15] SCARIA, Jaimy a Puthiya V. NIDHEESH. Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes. *Current Opinion in Chemical Engineering* [online]. 2022, **36**, 100830. ISSN 2211-3398. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100830
- [16] KRYSTYNIK, Pavel. Advanced Oxidation Processes (AOPs) – Utilization of Hydroxyl Radical and Singlet Oxygen. In: *Reactive oxygen species* [online]. 2021, s. 19. ISBN 0000957720. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.98189
- [17] MIJIN, Dušan, Marina SAVIĆ, Perović SNEŽANA, Ana SMILJANIĆ, Olivera GLAVAŠKI, Mića JOVANOVIĆ a Slobodan PETROVIĆ. A study of the photocatalytic degradation of metamitron in ZnO water suspensions. *Desalination* [online]. 2009,

- [18] WANG, Da, Zhe YANG, Yinning HE, Shiwen DONG, Feilong DONG, Zhiqiao HE, Xiaohui LU, Lizhang WANG, Shuang SONG a Jun MA. Metribuzin and metamitron degradation using catalytic ozonation over tourmaline: Kinetics, degradation pathway, and toxicity. *Separation and Purification Technology* [online]. 2023, **309**, 123028. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.123028>
- [19] MESHRAM, Anjali A. a Sharad M. SONTAKKE. Rapid degradation of metamitron and highly complex mixture of pollutants using MIL-53(Al) integrated combustion synthesized TiO<sub>2</sub>. *Advanced Powder Technology* [online]. 2021, **32**(8), 3125–3135. ISSN 0921-8831. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.07.003>
- [20] YANG, Yang, Leilei CUI, Mengyao LI, Liman ZHANG a Yingwu YAO. Electrocatalytic degradation of the herbicide metamitron using lead dioxide anode: influencing parameters, intermediates, and reaction pathways. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2019, **26**(26), 27032–27042. ISSN 16147499. Dostupné z: doi:[10.1007/s11356-019-05868-7](https://doi.org/10.1007/s11356-019-05868-7)
- [21] KHAN, Javed A., Xuexiang HE, Hasan M. KHAN, Noor S. SHAH a Dionysios D. DIONYSIOU. Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup> and UV/HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>/Fe<sup>2+</sup> processes: A comparative study. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2013, **218**, 376–383. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.055>
- [22] CHEKIR, Nadia, Djilali TASSALIT, Mounir MELLAL, Ouassila BENHABILES a Naima SAHRAOUI. Fixed Bed Reactor Performance for Herbicide Degradation Under Solar Radiation. *European Journal of Engineering Science and Technology* [online]. 2020, **3**(1), 38–43. Dostupné z: doi:[10.33422/ejest.v3i1.159](https://doi.org/10.33422/ejest.v3i1.159)
- [23] PELIZZETTI, Ezio, Valter MAURINO, Claudio MINERO, Vilma CARLIN, Maria L TOSATO, Edmondo PRAMAURO a Orfeo ZERBINATI. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environmental Science & Technology* [online]. 1990, **24**(10), 1559–1565. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:[10.1021/es00080a016](https://doi.org/10.1021/es00080a016)
- [24] POLCARO, Anna M., Annalisa VACCA, Michele MASCIA a Simonetta PALMAS.

- Oxidation at boron doped diamond electrodes: an effective method to mineralise triazines. *Electrochimica Acta* [online]. 2005, **50**(9), 1841–1847. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.08.037>
- [25] DONG, Chencheng, Wenzhang FANG, Qiuying YI a Jinlong ZHANG. A comprehensive review on reactive oxygen species (ROS) in advanced oxidation processes (AOPs). *Chemosphere* [online]. 2022, **308**(July). ISSN 18791298. Dostupné z: doi:[10.1016/j.chemosphere.2022.136205](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136205)
- [26] LIN, Qiufeng a Yang DENG. Is Sulfate Radical a ROS? *Environmental Science & Technology* [online]. 2021, **55**(22), 15010–15012. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:[10.1021/acs.est.1c06651](https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06651)
- [27] VON SONNTAG, Clemens a Urs VON GUNTEN. *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications* [online]. 2015. ISBN 9781780400839. Dostupné z: doi:[10.2166/9781780400839](https://doi.org/10.2166/9781780400839)
- [28] HANSEN, Kamilla M. S., Aikaterini SPILIOTOPOULOU, Ravi K. CHHETRI, Mònica ESCOLÀ CASAS, Kai BESTER a Henrik R ANDERSEN. Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater – Ozone lifetime and required ozone dose. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2016, **290**, 507–514. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.027>
- [29] VON GUNTEN, Urs. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water research* [online]. 2003, **37**, 1443–1467. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135402004578>
- [30] CHIANG, Yen P., Yung Y. LIANG, Cheng N. CHANG a Allen C. CHAO. Differentiating ozone direct and indirect reactions on decomposition of humic substances. *Chemosphere* [online]. 2006, **65**(11), 2395–2400. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:[10.1016/j.chemosphere.2006.04.080](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.080)
- [31] LITTER, Marta I. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Environmental Photochemistry Part II* [online]. 2005, **2**(September), 325–366. Dostupné z: doi:[10.1007/b138188](https://doi.org/10.1007/b138188)
- [32] GUERRA-RODRÍGUEZ, Sonia, Encarnación RODRÍGUEZ, Devendra N. SINGH a

- Jorge RODRÍGUEZ-CHUECA. Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A review. *Water (Switzerland)* [online]. 2018, **10**(12). ISSN 20734441. Dostupné z: doi:10.3390/w10121828
- [33] DUŠEK, Libor. Čištění Odpadních Vod Chemickou Oxidací Hydroxylovými Radikály. *Chemické Listy*. 2010, **104**(9), 846–854. ISSN 00092770.
- [34] LUO, Rui, Chaohai WANG, Yiyuan YAO, Junwen QI a Jiansheng LI. Insights into the relationship of reactive oxygen species and anions in persulfate-based advanced oxidation processes for saline organic wastewater treatment. *Environmental Science: Water Research and Technology* [online]. 2022, **8**(3), 465–483. ISSN 20531419. Dostupné z: doi:10.1039/d1ew00731a
- [35] WANG, Jianlong a Shizong WANG. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2020, **401**(May). ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2020.126158
- [36] GREBEL, Janel E., Joseph J. PIGNATELLO a William A. MITCH. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters. *Environmental Science and Technology* [online]. 2010, **44**(17), 6822–6828. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es1010225
- [37] LEE, Jaesang, Urs VON GUNTEN a Jae-Hong KIM. Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks. *Environmental Science & Technology* [online]. 2020, **54**(6), 3064–3081. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.9b07082
- [38] CHENG, Xin, Hongguang GUO, Yongli ZHANG, Xiao WU a Yang LIU. Non-photochemical production of singlet oxygen via activation of persulfate by carbon nanotubes. *Water Research* [online]. 2017, **113**, 80–88. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.016
- [39] LUO, Rui, Miaoqing LI, Chaohai WANG, Ming ZHANG, Muhammad A. NASIR KHAN, Xiuyun SUN, Jinyou SHEN, Weiqing HAN, Lianjun WANG a Jiansheng LI. Singlet oxygen-dominated non-radical oxidation process for efficient degradation of bisphenol A under high salinity condition. *Water Research* [online]. 2019, **148**, 416–424. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.087

- [40] DENG, Yang a Renzun ZHAO. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports* [online]. 2015, **1**(3), 167–176. ISSN 21986592. Dostupné z: doi:10.1007/s40726-015-0015-z
- [41] BABUPONNUSAMI, Arjunan a Karuppan MUTHUKUMAR. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2014, **2**(1), 557–572. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2013.10.011
- [42] NIDHEESH, Puthiya V. a R. GANDHIMATHI. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination* [online]. 2012, **299**, 1–15. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011
- [43] BOCZKAJ, Grzegorz a André FERNANDES. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017, **320**, 608–633. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2017.03.084
- [44] STATHOULOPOULOS, Antonios, Dionissios MANTZAVINOS a Zacharias FRONTISTIS. Coupling Persulfate-Based AOPs: A Novel Approach for Piroxicam Degradation in Aqueous Matrices. *Water* [online]. 2020, **12**(6). ISSN 2073-4441. Dostupné z: doi:10.3390/w12061530
- [45] GUERRA-RODRÍGUEZ, Sonia, Ana R. L. RIBEIRO, Rui S. RIBEIRO, Encarnación RODRÍGUEZ, Adrián M. T. SILVA a Jorge RODRÍGUEZ-CHUECA. UV-A activation of peroxymonosulfate for the removal of micropollutants from secondary treated wastewater. *Science of The Total Environment* [online]. 2021, **770**, 145299. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145299
- [46] STANKOV, Vladimir, Mirjana NOVAK STANKOV, Matija CVETNIĆ, Marija SIGURNJAK BUREŠ, Šime UKIĆ, Dajana KUČIĆ GRGIĆ, Ana LONČARIĆ BOŽIĆ, Hrvoje KUŠIĆ a Tomislav BOLANČA. Environmental aspects of UV-C-based processes for the treatment of oxytetracycline in water. *Environmental Pollution* [online]. 2021, **277**, 116797. ISSN 0269-7491. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116797
- [47] KARCI, Akin, Idil ARSLAN-ALATON, Tugba OLMEZ-HANCI a Miray BEKBOLET.

- Degradation and detoxification of industrially important phenol derivatives in water by direct UV-C photolysis and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C process: A comparative study. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2013, **224**, 4–9. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.049>
- [48] XIE, Pengchao, Siyang YUE, Jiaqi DING, Ying WAN, Xuchun LI, Jun MA a Zongping WANG. Degradation of organic pollutants by Vacuum-Ultraviolet (VUV): Kinetic model and efficiency. *Water Research* [online]. 2018, **133**, 69–78. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.019>
- [49] GOMES JÚNIOR, Oswaldo, Maria G. B. SANTOS, Arlene B. S. NOSSOL, Maria C. V. M. STARLING a Alam G. TROVÓ. Decontamination and toxicity removal of an industrial effluent containing pesticides via multistage treatment: Coagulation-flocculation-settling and photo-Fenton process. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. 2021, **147**, 674–683. ISSN 0957-5820. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.12.021>
- [50] SHU, Hung-Yee a Wen-Pin HSIEH. Treatment of dye manufacturing plant effluent using an annular UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactor with multi-UV lamps. *Separation and Purification Technology* [online]. 2006, **51**(3), 379–386. ISSN 1383-5866. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.03.001>
- [51] THIRUVENKATACHARI, Ramesh, Saravanamuthu VIGNESWARAN a Il S. MOON. A review on UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation process. *Korean Journal of Chemical Engineering* [online]. 2008, **25**(1), 64–72. ISSN 02561115. Dostupné z: doi:[10.1007/s11814-008-0011-8](https://doi.org/10.1007/s11814-008-0011-8)
- [52] UMAR, Muhammad a Hamidi A. AZIZ. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. In: M Nageeb RASHED, ed. *Organic Pollutants* [online]. Rijeka: IntechOpen, 2013. Dostupné z: doi:[10.5772/53699](https://doi.org/10.5772/53699)
- [53] LEE, K. Myeong, Hye J. LEE, Jiwon SEO, Teayoung LEE, Jeyong YOON, Choonsoo KIM a Changha LEE. Electrochemical Oxidation Processes for the Treatment of Organic Pollutants in Water: Performance Evaluation Using Different Figures of Merit. *ACS ES and T Engineering* [online]. 2022, **2**(10), 1797–1824. ISSN 26900645. Dostupné z: doi:[10.1021/acsestengg.2c00228](https://doi.org/10.1021/acsestengg.2c00228)

- [54] BRILLAS, Enric, Ignasi SIRÉS a Mehmet A. OTURAN. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews* [online]. 2009, **109**(12), 6570–6631. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr900136g
- [55] MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. a Marco PANIZZA. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. *Current Opinion in Electrochemistry* [online]. 2018, **11**(1), 62–71. ISSN 24519111. Dostupné z: doi:10.1016/j.coelec.2018.07.010
- [56] DIVYAPRIYA, G. a Puthiya V. NIDHEESH. Electrochemically generated sulfate radicals by boron doped diamond and its environmental applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. 2021, **25**(3), 100921. ISSN 1359-0286. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100921
- [57] CHAPLIN, Brian P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Sciences: Processes and Impacts* [online]. 2014, **16**(6), 1182–1203. ISSN 20507895. Dostupné z: doi:10.1039/c3em00679d
- [58] MARTIN, Heidi B., Alberto ARGOITIA, Uziel LANDAU, Alfred B. ANDERSON a John C. ANGUS. Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1996, **143**(6), L133. Dostupné z: doi:10.1149/1.1836901
- [59] BMEDIC. *Reakční kinetika, termodynamika a chemická rovnováha* [online]. [cit. 2023-02-25]. Dostupné z: https://bmedic-online.cz/lekce/reakcni-kinetika-termodynamika-a-chemicka-rovnovaha/?v=928568b84963
- [60] KUČTOVÁ, Gabriela, Petr HERINK, Tomáš HERINK, Jaromíra CHÝLKOVÁ, Petr MIKULÁŠEK a Libor DUŠEK. From lab-scale to pilot-scale treatment of real wastewater from the production of rayon fiber. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. 2023, **171**(January), 834–846. ISSN 09575820. Dostupné z: doi:10.1016/j.psep.2023.01.059
- [61] FYZIKÁLNÍ ÚSTAV AV ČR, v v i, 2021. A method for growing boron doped diamond and product thereof. Původci: Marián MARTON, Marian VOJS, Pavol MICHNIAK, Miroslav BEHÚL, Vlastimil REHACEK, Alexander KROMKA, Štěpán STEHLÍK.

Česká republika. Patent EP21218421. 30.12.2021.

- [62] PITTER, Pavel. *Hydrochemie* [online]. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-322-88142-7\_6
- [63] WANG, Lingli, Xu LAN, Wenya PENG a Zhaohui WANG. Uncertainty and misinterpretation over identification, quantification and transformation of reactive species generated in catalytic oxidation processes: A review. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2021, **408**(August 2020), 124436. ISSN 18733336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.124436



## PŘÍLOHY

**Tabulka 6** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 1. a 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přídavku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $3,505 \text{ g}$ . Počáteční pH  $6,14$  bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,95 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $20 \text{ mA}$ .

$t$ [min]	$\kappa$ [ $\text{mS.cm}^{-1}$ ]	pH	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$I$ [mA]	$U$ [V]	$P$ [W]	$A$	$c_M$ [ $\text{mmol.l}^{-1}$ ]	$c/c_0$	$k_1$ [ $\text{s}^{-1}$ ] · $10^{-3}$	$k_2$ [ $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]
0	8,66	6,14	22,4	22	4,64	0,10	1,136	0,103	1,00	-	-
5	-	-	-	25	4,72	0,12	1,062	0,096	0,94	0,223	2,24
10	-	-	-	22	4,71	0,10	0,967	0,088	0,85	0,269	2,83
15	-	-	-	22	4,72	0,10	0,879	0,080	0,77	0,284	3,14
20	-	-	-	22	4,73	0,10	0,806	0,073	0,71	0,286	3,31
25	-	-	-	22	4,75	0,10	0,745	0,068	0,66	0,281	3,39
30	-	-	-	22	4,76	0,10	0,695	0,063	0,61	0,273	3,42
35	-	-	-	22	4,81	0,11	0,654	0,059	0,58	0,263	3,40
40	-	-	-	22	4,80	0,11	0,619	0,056	0,55	0,252	3,37
45	-	-	-	22	4,82	0,11	0,593	0,054	0,52	0,241	3,29
50	-	-	-	22	4,80	0,11	0,570	0,052	0,50	0,230	3,21
55	-	-	-	22	4,82	0,11	0,547	0,050	0,48	0,221	3,16
60	-	-	-	22	4,83	0,11	0,530	0,048	0,47	0,212	3,08
65	-	-	-	22	4,87	0,11	0,516	0,047	0,45	0,202	2,99
70	-	-	-	22	4,89	0,11	0,501	0,045	0,44	0,195	2,93
75	-	-	-	22	4,89	0,11	0,488	0,044	0,43	0,187	2,86
80	-	-	-	22	4,95	0,11	0,474	0,043	0,42	0,182	2,82
85	-	-	-	22	4,94	0,11	0,467	0,042	0,41	0,174	2,72
90	-	-	-	22	4,97	0,11	0,457	0,041	0,40	0,169	2,67
95	-	-	-	22	4,95	0,11	0,448	0,041	0,39	0,163	2,61
100	-	-	-	22	4,99	0,11	0,441	0,040	0,39	0,158	2,55
105	-	-	-	22	4,99	0,11	0,437	0,040	0,38	0,152	2,47
110	-	-	-	22	4,97	0,11	0,429	0,039	0,38	0,148	2,43
115	8,56	7,06	26	22	4,98	0,11	0,424	0,038	0,37	0,143	2,36

**Tabulka 7** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 1. a 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přídavku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $3,506 \text{ g}$ . Počáteční pH  $6,3$  bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,95 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $100 \text{ mA}$ .

$t$ [min]	$\kappa$ [ $\text{mS.cm}^{-1}$ ]	pH	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$I$ [mA]	$U$ [V]	$P$ [W]	$A$	$c_M$ [ $\text{mmol.l}^{-1}$ ]	$c/c_0$	$k_1$ [ $\text{s}^{-1}$ ] · $10^{-3}$	$k_2$ [ $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]
0	8,57	6,30	21,7	102	7,23	0,74	1,176	0,107	1,00	-	-
5	-	-	-	105	6,81	0,72	1,075	0,098	0,91	0,299	2,93

10	-	-	-	102	6,96	0,71	0,979	0,089	0,83	0,306	3,14
15	-	-	-	102	7,11	0,73	0,892	0,081	0,76	0,307	3,31
20	-	-	-	102	7,27	0,74	0,821	0,074	0,70	0,300	3,38
25	-	-	-	102	7,20	0,73	0,758	0,069	0,64	0,293	3,45
30	-	-	-	102	7,25	0,74	0,704	0,064	0,60	0,285	3,50
35	-	-	-	105	7,08	0,74	0,660	0,060	0,56	0,275	3,50
40	-	-	-	102	7,12	0,73	0,619	0,056	0,53	0,267	3,52
45	-	-	-	102	7,09	0,72	0,587	0,053	0,50	0,257	3,48
50	-	-	-	105	7,17	0,75	0,556	0,050	0,47	0,250	3,48
55	-	-	-	102	7,08	0,72	0,528	0,048	0,45	0,243	3,49
60	-	-	-	102	7,06	0,72	0,505	0,046	0,43	0,235	3,46
65	-	-	-	102	7,09	0,72	0,482	0,044	0,41	0,229	3,46
70	-	-	-	102	7,03	0,72	0,463	0,042	0,39	0,222	3,43
75	-	-	-	102	7,03	0,72	0,446	0,040	0,38	0,215	3,41
80	-	-	-	102	7,00	0,71	0,430	0,039	0,37	0,210	3,39
85	-	-	-	102	7,01	0,72	0,416	0,038	0,35	0,204	3,35
90	-	-	-	102	6,99	0,71	0,403	0,037	0,34	0,199	3,33
95	-	-	-	105	6,98	0,73	0,396	0,036	0,34	0,191	3,24
100	-	-	-	102	7,05	0,72	0,379	0,034	0,32	0,189	3,28
105	-	-	-	102	7,00	0,71	0,374	0,034	0,32	0,182	3,19
110	-	-	-	102	6,99	0,71	0,363	0,033	0,31	0,178	3,18
115	8,62	6,50	26	102	6,91	0,70	0,353	0,032	0,30	0,174	3,16

**Tabulka 8** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 1. a 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přidavku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $3,506 \text{ g}$ . Počáteční pH  $6,4$  bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,95 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $200 \text{ mA}$ .

$t \text{ [min]}$	$\kappa \text{ [mS.cm}^{-1}\text{]}$	pH	$T \text{ [}^\circ\text{C]}$	$I \text{ [mA]}$	$U \text{ [V]}$	$P \text{ [W]}$	$A$	$c_M \text{ [mmol.l}^{-1}\text{]}$	$c/c_0$	$k_1 \text{ [s}^{-1}\text{]} \cdot 10^{-3}$	$k_2 \text{ [l.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{]}$
0	8,63	6,40	22,7	202	9,49	1,92	1,153	0,105	1,00	-	-
5	-	-	-	202	9,62	1,94	1,004	0,091	0,87	0,461	4,73
10	-	-	-	202	9,72	1,96	0,875	0,079	0,76	0,460	5,07
15	-	-	-	202	9,61	1,94	0,766	0,070	0,66	0,454	5,37
20	-	-	-	202	9,73	1,97	0,675	0,061	0,58	0,447	5,65
25	-	-	-	202	9,81	1,98	0,600	0,054	0,52	0,436	5,88
30	-	-	-	202	9,79	1,98	0,534	0,048	0,46	0,428	6,17
35	-	-	-	202	9,82	1,98	0,480	0,044	0,42	0,417	6,38
40	-	-	-	202	9,93	2,01	0,433	0,039	0,38	0,408	6,62
45	-	-	-	202	9,70	1,96	0,396	0,036	0,34	0,396	6,76
50	-	-	-	202	9,82	1,98	0,366	0,033	0,32	0,383	6,87
55	-	-	-	202	9,67	1,95	0,333	0,030	0,29	0,376	7,12
60	-	-	-	202	9,66	1,95	0,310	0,028	0,27	0,365	7,21
65	-	-	-	202	9,65	1,95	0,290	0,026	0,25	0,354	7,29

70	-	-	-	202	9,76	1,97	0,273	0,025	0,24	0,343	7,35
75	-	-	-	202	9,74	1,97	0,257	0,023	0,22	0,333	7,40
80	-	-	-	202	9,70	1,96	0,245	0,022	0,21	0,322	7,37
85	-	-	-	202	9,89	2,00	0,233	0,021	0,20	0,314	7,40
90	8,39	6,35	26,9	202	9,58	1,94	0,225	0,020	0,20	0,303	7,30

**Tabulka 9** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 1. a 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přídavku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $3,504 \text{ g}$ . Počáteční pH  $6,16$  bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,95 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $300 \text{ mA}$ .

$t \text{ [min]}$	$\kappa \text{ [mS.cm}^{-1}\text{]}$	pH	$T \text{ [}^\circ\text{C]}$	$I \text{ [mA]}$	$U \text{ [V]}$	$P \text{ [W]}$	$A$	$c_M \text{ [mmol.l}^{-1}\text{]}$	$c/c_0$	$k_1 \text{ [s}^{-1}\text{]} \cdot 10^{-3}$	$k_2 \text{ [l.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{]}$
0	8,43	6,16	22	302	12,61	3,81	1,104	0,100	1,00	-	-
5	-	-	-	302	12,67	3,83	0,975	0,088	0,88	0,414	4,40
10	-	-	-	302	12,74	3,85	0,851	0,077	0,77	0,433	4,93
15	-	-	-	302	12,8	3,87	0,753	0,068	0,68	0,425	5,17
20	-	-	-	302	12,89	3,89	0,660	0,060	0,60	0,428	5,59
25	-	-	-	302	12,82	3,87	0,587	0,053	0,53	0,421	5,86
30	-	-	-	302	12,79	3,86	0,524	0,048	0,47	0,414	6,14
35	-	-	-	302	12,77	3,86	0,473	0,043	0,43	0,403	6,34
40	-	-	-	302	12,72	3,84	0,431	0,039	0,39	0,392	6,50
45	-	-	-	302	12,75	3,85	0,398	0,036	0,36	0,378	6,57
50	-	-	-	302	13,12	3,96	0,370	0,034	0,34	0,364	6,59
55	-	-	-	302	12,74	3,85	0,348	0,032	0,32	0,350	6,58
60	-	-	-	302	13,19	3,98	0,329	0,030	0,30	0,336	6,54
65	-	-	-	302	12,92	3,90	0,315	0,029	0,29	0,322	6,42
70	-	-	-	302	13,08	3,95	0,301	0,027	0,27	0,310	6,35
75	-	-	-	302	12,9	3,90	0,286	0,026	0,26	0,300	6,33
80	8,52	5,53	26,8	302	12,84	3,88	0,275	0,025	0,25	0,290	6,28

**Tabulka 10** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 1. a 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přídavku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $3,540 \text{ g}$ . Počáteční pH  $5,91$  bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,95 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $400 \text{ mA}$ .

$t \text{ [min]}$	$\kappa \text{ [mS.cm}^{-1}\text{]}$	pH	$T \text{ [}^\circ\text{C]}$	$I \text{ [mA]}$	$U \text{ [V]}$	$P \text{ [W]}$	$A$	$c_M \text{ [mmol.l}^{-1}\text{]}$	$c/c_0$	$k_1 \text{ [s}^{-1}\text{]} \cdot 10^{-3}$	$k_2 \text{ [l.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{]}$
0	8,68	5,91	22,7	400	14,02	5,61	1,189	0,108	1,00	-	-
5	-	-	-	402	14,31	5,75	1,008	0,091	0,85	0,551	5,55
10	-	-	-	402	14,5	5,83	0,880	0,080	0,74	0,501	5,42
15	-	-	-	402	14,24	5,72	0,776	0,070	0,65	0,474	5,48

20	-	-	-	402	14,66	5,89	0,694	0,063	0,58	0,449	5,51
25	-	-	-	402	14,76	5,93	0,624	0,057	0,53	0,429	5,59
30	-	-	-	402	14,65	5,89	0,570	0,052	0,48	0,408	5,59
35	-	-	-	402	14,38	5,78	0,523	0,047	0,44	0,391	5,61
40	-	-	-	402	14,56	5,85	0,485	0,044	0,41	0,374	5,61
45	-	-	-	402	14,86	5,97	0,452	0,041	0,38	0,358	5,59
50	-	-	-	402	15,25	6,13	0,424	0,038	0,36	0,343	5,57
55	-	-	-	402	14,85	5,97	0,398	0,036	0,33	0,331	5,58
60	-	-	-	400	15,06	6,02	0,374	0,034	0,31	0,321	5,61
65	-	-	-	402	14,96	6,01	0,354	0,032	0,30	0,310	5,60
70	-	-	-	402	15,01	6,03	0,338	0,031	0,28	0,300	5,57
75	-	-	-	402	14,89	5,99	0,318	0,029	0,27	0,293	5,64
80	-	-	-	402	15,05	6,05	0,301	0,027	0,25	0,286	5,69
85	-	-	-	400	15,04	6,02	0,286	0,026	0,24	0,279	5,74
90	-	-	-	400	14,99	6,00	0,269	0,024	0,23	0,275	5,86
95	8,49	6,66	29,3	400	15,19	6,08	0,256	0,023	0,22	0,269	5,91

**Tabulka 11** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 1. a 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přidavku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $3,520 \text{ g}$ . Počáteční pH  $5,88$  bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,95 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $500 \text{ mA}$ .

$t$ [min]	$\kappa$ [ $\text{mS.cm}^{-1}$ ]	pH	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$I$ [mA]	$U$ [V]	$P$ [W]	$A$	$c_M$ [ $\text{mmol.l}^{-1}$ ]	$c/c_0$	$k_1$ [ $\text{s}^{-1}$ ] · $10^{-3}$	$k_2$ [ $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]
0	8,57	5,88	23,2	502	17,2	8,63	0,946	0,086	1,00	-	-
5	-	-	-	502	17,24	8,65	0,834	0,076	0,88	0,419	5,20
10	-	-	-	502	17,37	8,72	0,723	0,066	0,76	0,448	5,98
15	-	-	-	502	17,18	8,62	0,641	0,058	0,68	0,433	6,17
20	-	-	-	502	17,12	8,59	0,575	0,052	0,61	0,415	6,27
25	-	-	-	502	17,28	8,67	0,516	0,047	0,55	0,403	6,46
30	-	-	-	502	17,09	8,58	0,472	0,043	0,50	0,386	6,49
35	-	-	-	502	16,94	8,50	0,433	0,039	0,46	0,372	6,58
40	-	-	-	502	17,33	8,70	0,397	0,036	0,42	0,362	6,72
45	-	-	-	502	17,2	8,63	0,362	0,033	0,38	0,355	6,95
50	-	-	-	502	17,31	8,69	0,333	0,030	0,35	0,348	7,16
55	-	-	-	502	17,32	8,69	0,306	0,028	0,32	0,342	7,39
60	-	-	-	502	17,03	8,55	0,281	0,025	0,30	0,337	7,67
65	-	-	-	502	17,07	8,57	0,259	0,023	0,27	0,333	7,95
70	-	-	-	502	17,05	8,56	0,236	0,021	0,25	0,330	8,33
75	-	-	-	502	16,96	8,51	0,217	0,020	0,23	0,328	8,72
80	-	-	-	502	16,73	8,40	0,199	0,018	0,21	0,324	9,09
85	-	-	-	502	16,71	8,39	0,182	0,017	0,19	0,323	9,60
90	8,55	6,54	29,6	502	16,7	8,38	0,167	0,015	0,18	0,321	10,07

**Tabulka 12** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přídavku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $3,549 \text{ g}$ . Počáteční pH upraveno přídavkem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na 3. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,95 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $200 \text{ mA}$ .

$t$ [min]	$\kappa$ [ $\text{mS.cm}^{-1}$ ]	pH	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$I$ [mA]	$U$ [V]	$P$ [W]	$A$	$c_M$ [ $\text{mmol.l}^{-1}$ ]	$c/c_0$	$k$ [ $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]
0	8,86	3,15	21,5	202	9,22	1,86	1,076	0,098	1,00	-
5	-	-	-	202	9,11	1,84	0,957	0,087	0,89	4,22
10	-	-	-	202	9,25	1,87	0,833	0,076	0,77	4,98
15	-	-	-	202	9,07	1,83	0,731	0,066	0,68	5,37
20	-	-	-	202	9,00	1,82	0,645	0,058	0,60	5,71
25	-	-	-	202	9,00	1,82	0,575	0,052	0,53	5,95
30	-	-	-	202	9,01	1,82	0,512	0,046	0,48	6,26
35	-	-	-	202	9,16	1,85	0,461	0,042	0,43	6,51
40	-	-	-	202	9,12	1,84	0,416	0,038	0,39	6,77
45	-	-	-	202	9,01	1,82	0,380	0,034	0,35	6,96
50	-	-	-	202	9,04	1,83	0,348	0,032	0,32	7,14
55	-	-	-	202	8,94	1,81	0,322	0,029	0,30	7,27
60	-	-	-	202	9,01	1,82	0,299	0,027	0,28	7,39
65	-	-	-	202	8,94	1,81	0,279	0,025	0,26	7,52
70	-	-	-	202	8,87	1,79	0,262	0,024	0,24	7,58
75	-	-	-	202	8,92	1,80	0,245	0,022	0,23	7,72
80	-	-	-	202	8,88	1,79	0,230	0,021	0,21	7,83
85	-	-	-	202	8,85	1,79	0,219	0,020	0,20	7,87
90	-	-	-	202	8,90	1,80	0,207	0,019	0,19	7,94
95	-	-	-	202	8,91	1,80	0,197	0,018	0,18	8,00
100	8,69	3,5	26,1	202	8,85	1,79	0,186	0,017	0,17	8,15

**Tabulka 13** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přídavku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $3,538 \text{ g}$ . Počáteční pH upraveno přídavkem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na 5. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,95 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $200 \text{ mA}$ .

$t$ [min]	$\kappa$ [ $\text{mS.cm}^{-1}$ ]	pH	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$I$ [mA]	$U$ [V]	$P$ [W]	$A$	$c_M$ [ $\text{mmol.l}^{-1}$ ]	$c/c_0$	$k$ [ $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]
0	8,7	5,12	22,7	202	8,64	1,75	1,076	0,098	1,00	-
5	-	-	-	202	8,79	1,78	0,974	0,088	0,91	3,58
10	-	-	-	202	8,64	1,75	0,855	0,078	0,80	4,40
15	-	-	-	202	8,93	1,80	0,746	0,068	0,69	5,03
20	-	-	-	202	9,04	1,83	0,653	0,059	0,61	5,54
25	-	-	-	202	8,95	1,81	0,573	0,052	0,53	5,99

30	-	-	-	202	9,04	1,83	0,510	0,046	0,47	6,32
35	-	-	-	202	8,99	1,82	0,454	0,041	0,42	6,68
40	-	-	-	202	8,96	1,81	0,408	0,037	0,38	6,98
45	-	-	-	202	8,92	1,80	0,370	0,034	0,34	7,25
50	-	-	-	202	8,96	1,81	0,335	0,030	0,31	7,54
55	-	-	-	202	9,00	1,82	0,309	0,028	0,29	7,70
60	-	-	-	202	8,94	1,81	0,286	0,026	0,27	7,86
65	-	-	-	202	9,01	1,82	0,267	0,024	0,25	7,96
70	-	-	-	202	9,07	1,83	0,251	0,023	0,23	8,03
75	-	-	-	202	8,98	1,81	0,236	0,021	0,22	8,08
80	-	-	-	202	8,91	1,80	0,224	0,020	0,21	8,13
85	-	-	-	202	8,91	1,80	0,214	0,019	0,20	8,09
90	-	-	-	202	8,92	1,80	0,207	0,019	0,19	7,98
95	8,6	6,37	26,8	202	9,00	1,82	0,198	0,018	0,18	7,96

**Tabulka 14** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přidavku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $3,529 \text{ g}$ . Počáteční pH upraveno přidavkem  $\text{NaOH}$  na 9. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,95 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $200 \text{ mA}$ .

$t [\text{min}]$	$\kappa$ [ $\text{mS.cm}^{-1}$ ]	pH	$T [^\circ\text{C}]$	$I [\text{mA}]$	$U [\text{V}]$	$P [\text{W}]$	$A$	$c_M$ [ $\text{mmol.l}^{-1}$ ]	$c/c_0$	$k$ [ $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]
0	8,79	8,91	21,7	202	9,78	1,98	1,111	0,101	1,00	-
5	-	-	-	202	9,52	1,92	1,027	0,093	0,92	2,73
10	-	-	-	202	9,62	1,94	0,919	0,083	0,83	3,46
15	-	-	-	202	9,69	1,96	0,821	0,075	0,74	3,89
20	-	-	-	202	9,58	1,94	0,735	0,067	0,66	4,23
25	-	-	-	202	9,57	1,93	0,666	0,060	0,60	4,43
30	-	-	-	202	9,58	1,94	0,607	0,055	0,55	4,57
35	-	-	-	202	9,50	1,92	0,550	0,050	0,50	4,81
40	-	-	-	202	9,56	1,93	0,503	0,046	0,45	5,00
45	-	-	-	202	9,42	1,90	0,462	0,042	0,42	5,17
50	-	-	-	202	9,44	1,91	0,431	0,039	0,39	5,22
55	-	-	-	202	9,48	1,91	0,401	0,036	0,36	5,33
60	-	-	-	202	9,43	1,90	0,379	0,034	0,34	5,33
65	-	-	-	202	9,52	1,92	0,360	0,033	0,32	5,31
70	-	-	-	202	9,52	1,92	0,342	0,031	0,31	5,31
75	-	-	-	202	9,47	1,91	0,328	0,030	0,29	5,27
80	-	-	-	202	9,51	1,92	0,315	0,029	0,28	5,23
85	-	-	-	202	9,50	1,92	0,302	0,027	0,27	5,22
90	-	-	-	202	9,49	1,92	0,293	0,027	0,26	5,14
95	-	-	-	202	9,48	1,91	0,283	0,026	0,26	5,08
100	8,62	7,64	26,5	202	9,50	1,92	0,274	0,025	0,25	5,06

**Tabulka 175** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorpance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přídavku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $3,515 \text{ g}$ . Počáteční pH upraveno přídavkem  $\text{NaOH}$  na 11. Použity BDD elektrody s porozitou 40 ppi, doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,95 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $200 \text{ mA}$ .

$t$ [min]	$\kappa$ [ $\text{mS.cm}^{-1}$ ]	pH	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$I$ [mA]	$U$ [V]	$P$ [W]	$A$	$c_M$ [ $\text{mmol.l}^{-1}$ ]	$c/c_0$	$k$ [ $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]
0	8,89	10,95	22,8	202	9,26	1,87	1,129	0,102	1,00	-
5	-	-	-	202	9,43	1,90	0,998	0,091	0,88	4,27
10	-	-	-	202	9,44	1,91	0,870	0,079	0,77	4,85
15	-	-	-	202	9,46	1,91	0,765	0,069	0,68	5,16
20	-	-	-	202	9,56	1,93	0,676	0,061	0,60	5,46
25	-	-	-	202	9,52	1,92	0,604	0,055	0,54	5,65
30	-	-	-	202	9,61	1,94	0,544	0,049	0,48	5,83
35	-	-	-	202	9,47	1,91	0,494	0,045	0,44	5,97
40	-	-	-	202	9,53	1,93	0,454	0,041	0,40	6,05
45	-	-	-	202	9,41	1,90	0,418	0,038	0,37	6,15
50	-	-	-	202	9,45	1,91	0,390	0,035	0,35	6,16
55	-	-	-	202	9,54	1,93	0,365	0,033	0,32	6,19
60	-	-	-	202	9,59	1,94	0,345	0,031	0,31	6,15
65	-	-	-	202	9,51	1,92	0,328	0,030	0,29	6,12
70	-	-	-	202	9,54	1,93	0,312	0,028	0,28	6,08
75	-	-	-	202	9,63	1,95	0,299	0,027	0,27	6,01
80	-	-	-	202	9,67	1,95	0,289	0,026	0,26	5,92
85	-	-	-	202	9,54	1,93	0,279	0,025	0,25	5,84
90	-	-	-	202	9,68	1,96	0,269	0,024	0,24	5,78
95	-	-	-	202	9,54	1,93	0,262	0,024	0,23	5,68
100	-	-	-	202	9,55	1,93	0,253	0,023	0,22	5,63
105	8,63	9,4	26,9	202	9,56	1,92	0,246	0,022	0,22	5,56

**Tabulka 16** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorpance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$ . Koncentrace elektrolytu  $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 8 \text{ mmol.l}^{-1}$ . Počáteční pH 6,2 bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou 40 ppi, doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,95 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $200 \text{ mA}$ .

$t$ [min]	$\kappa$ [ $\text{mS.cm}^{-1}$ ]	pH	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$I$ [mA]	$U$ [V]	$P$ [W]	$A$	$c_M$ [ $\text{mmol.l}^{-1}$ ]	$c/c_0$	$k$ [ $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]
0	1,75	6,2	22,7	202	18,08	3,62	1,043	0,095	1,00	-
5	-	-	-	202	18,55	3,75	0,960	0,087	0,92	3,05
10	-	-	-	202	18,39	3,71	0,875	0,079	0,84	3,39
15	-	-	-	202	18,48	3,73	0,801	0,073	0,77	3,54
20	-	-	-	202	18,59	3,76	0,736	0,067	0,71	3,67

25	-	-	-	202	18,13	3,66	0,677	0,061	0,65	3,81
30	-	-	-	202	17,85	3,61	0,627	0,057	0,60	3,90
35	-	-	-	202	17,63	3,56	0,581	0,053	0,56	4,01
40	-	-	-	202	17,78	3,59	0,539	0,049	0,52	4,12
45	-	-	-	202	17,77	3,59	0,500	0,045	0,48	4,26
50	-	-	-	202	17,76	3,59	0,465	0,042	0,45	4,37
55	-	-	-	202	17,73	3,58	0,437	0,040	0,42	4,44
60	-	-	-	202	17,66	3,57	0,409	0,037	0,39	4,54
65	-	-	-	202	17,41	3,52	0,385	0,035	0,37	4,64
70	-	-	-	202	17,23	3,48	0,362	0,033	0,35	4,74
75	-	-	-	202	17,33	3,50	0,343	0,031	0,33	4,80
80	-	-	-	202	17,84	3,60	0,323	0,029	0,31	4,91
85	-	-	-	202	17,74	3,58	0,306	0,028	0,29	4,99
90	-	-	-	202	18,13	3,66	0,290	0,026	0,28	5,09
95	-	-	-	202	17,68	3,57	0,277	0,025	0,27	5,12
100	-	-	-	202	17,22	3,48	0,263	0,024	0,25	5,21
105	-	-	-	202	17,52	3,54	0,252	0,023	0,24	5,27
110	-	-	-	202	17,16	3,47	0,240	0,022	0,23	5,36
115	1,78	6,4	28,4	202	17,08	3,45	0,229	0,021	0,22	5,43

**Tabulka 17** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorpance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$ . Koncentrace elektrolytu  $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 28 \text{ mmol.l}^{-1}$ . Počáteční pH  $6,57$  bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,95 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $200 \text{ mA}$ .

$t [\text{min}]$	$\kappa [\text{mS.cm}^{-1}]$	pH	$T [^\circ\text{C}]$	$I [\text{mA}]$	$U [\text{V}]$	$P [\text{W}]$	$A$	$c_M [\text{mmol.l}^{-1}]$	$c/c_0$	$k [\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}]$
0	5,44	6,57	21,4	202	11,88	2,38	1,076	0,098	1,00	-
5	-	-	-	202	11,08	2,24	1,006	0,091	0,93	2,38
10	-	-	-	202	11,10	2,24	0,912	0,083	0,85	3,08
15	-	-	-	202	10,91	2,20	0,825	0,075	0,77	3,47
20	-	-	-	202	10,92	2,21	0,748	0,068	0,70	3,74
25	-	-	-	202	11,05	2,23	0,683	0,062	0,63	3,93
30	-	-	-	202	10,92	2,21	0,626	0,057	0,58	4,10
35	-	-	-	202	10,99	2,22	0,575	0,052	0,53	4,25
40	-	-	-	202	10,93	2,21	0,529	0,048	0,49	4,41
45	-	-	-	202	11,08	2,24	0,494	0,045	0,46	4,47
50	-	-	-	202	10,85	2,19	0,461	0,042	0,43	4,56
55	-	-	-	202	10,75	2,17	0,432	0,039	0,40	4,63
60	-	-	-	202	10,83	2,19	0,408	0,037	0,38	4,67
65	-	-	-	202	10,97	2,22	0,388	0,035	0,36	4,65
70	-	-	-	202	11,24	2,27	0,366	0,033	0,34	4,73
75	-	-	-	202	10,83	2,19	0,352	0,032	0,33	4,69
80	-	-	-	202	10,80	2,18	0,340	0,031	0,32	4,61



85	-	-	-	202	10,82	2,19	0,324	0,029	0,30	4,65
90	-	-	-	202	10,92	2,21	0,309	0,028	0,29	4,71
95	-	-	-	202	10,93	2,21	0,301	0,027	0,28	4,63
100	-	-	-	202	11,07	2,24	0,293	0,027	0,27	4,56
105	5,4	6,7	26	202	10,83	2,19	0,282	0,026	0,26	4,57

**Tabulka 18** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$ . Koncentrace elektrolytu  $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 75 \text{ mmol.l}^{-1}$ . Počáteční pH 6,8 bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou 40 ppi, doba zdržení roztoku v elektrodě 0,95 s a nastavený protékající proud 200 mA.

$t [\text{min}]$	$\kappa [\text{mS.cm}^{-1}]$	pH	$T [^\circ\text{C}]$	$I [\text{mA}]$	$U [\text{V}]$	$P [\text{W}]$	$A$	$c_M [\text{mmol.l}^{-1}]$	$c/c_0$	$k [\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}]$
0	12,47	6,80	22,3	202	8,24	1,66	1,053	0,096	1,00	-
5	-	-	-	202	8,98	1,81	0,931	0,084	0,88	4,56
10	-	-	-	202	9,14	1,85	0,812	0,074	0,77	5,16
15	-	-	-	202	9,09	1,84	0,712	0,065	0,68	5,57
20	-	-	-	202	9,08	1,83	0,625	0,057	0,59	5,98
25	-	-	-	202	9,60	1,94	0,554	0,050	0,53	6,29
30	-	-	-	202	9,52	1,92	0,492	0,045	0,47	6,63
35	-	-	-	202	9,45	1,91	0,443	0,040	0,42	6,87
40	-	-	-	202	9,28	1,87	0,398	0,036	0,38	7,17
45	-	-	-	202	9,13	1,84	0,364	0,033	0,35	7,34
50	-	-	-	202	9,15	1,85	0,332	0,030	0,32	7,56
55	-	-	-	202	9,07	1,83	0,308	0,028	0,29	7,66
60	-	-	-	202	9,07	1,83	0,287	0,026	0,27	7,76
65	-	-	-	202	9,32	1,88	0,269	0,024	0,26	7,80
70	-	-	-	202	9,32	1,88	0,256	0,023	0,24	7,78
75	-	-	-	202	9,47	1,91	0,244	0,022	0,23	7,73
80	-	-	-	202	9,23	1,86	0,233	0,021	0,22	7,68
85	-	-	-	202	9,29	1,88	0,224	0,020	0,21	7,61
90	12,17	7,6	26,6	202	9,51	1,92	0,216	0,020	0,21	7,50

**Tabulka 19** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$ . Koncentrace elektrolytu  $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 100 \text{ mmol.l}^{-1}$ . Počáteční pH 6,61 bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou 40 ppi, doba zdržení roztoku v elektrodě 0,95 s a nastavený protékající proud 200 mA.

$t [\text{min}]$	$\kappa [\text{mS.cm}^{-1}]$	pH	$T [^\circ\text{C}]$	$I [\text{mA}]$	$U [\text{V}]$	$P [\text{W}]$	$A$	$c_M [\text{mmol.l}^{-1}]$	$c/c_0$	$k [\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}]$
0	14,89	6,61	22,7	202	8,87	1,77	1,064	0,097	1,00	-
5	-	-	-	202	8,78	1,77	0,963	0,087	0,90	3,63

10	-	-	-	202	8,79	1,78	0,842	0,076	0,79	4,55
15	-	-	-	202	8,73	1,76	0,739	0,067	0,69	5,07
20	-	-	-	202	8,76	1,77	0,658	0,060	0,62	5,33
25	-	-	-	202	8,81	1,78	0,586	0,053	0,55	5,64
30	-	-	-	202	8,71	1,76	0,525	0,048	0,49	5,91
35	-	-	-	202	8,73	1,76	0,472	0,043	0,44	6,20
40	-	-	-	202	8,68	1,75	0,422	0,038	0,40	6,57
45	-	-	-	202	8,79	1,78	0,381	0,035	0,36	6,87
50	-	-	-	202	9,25	1,87	0,353	0,032	0,33	6,96
55	-	-	-	202	8,99	1,82	0,322	0,029	0,30	7,23
60	-	-	-	202	9,05	1,83	0,297	0,027	0,28	7,42
65	-	-	-	202	9,36	1,89	0,277	0,025	0,26	7,55
70	-	-	-	202	9,34	1,89	0,263	0,024	0,25	7,53
75	-	-	-	202	9,32	1,88	0,246	0,022	0,23	7,64
80	-	-	-	202	9,07	1,83	0,232	0,021	0,22	7,75
85	-	-	-	202	9,27	1,87	0,223	0,020	0,21	7,67
90	14,99	6,81	26,4	202	9,16	1,85	0,212	0,019	0,20	7,69

**Tabulka 20** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přídavku  $\text{NaNO}_3$   $3,687 \text{ g}$  ( $c_{\text{NaNO}_3} = 87 \text{ mmol.l}^{-1}$ ). Počáteční pH  $6,46$  bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,95 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $200 \text{ mA}$ .

t [min]	$\kappa$ [mS.cm <sup>-1</sup> ]	pH	T [°C]	I [mA]	U [V]	P [W]	A	$c_M$ [mmol.l <sup>-1</sup> ]	$c/c_0$	k [l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
0	8,6	6,46	21,3	202	9,88	2,00	1,057	0,096	1,00	
5	-	-	-	202	8,93	1,80	1,049	0,095	0,99	0,27
10	-	-	-	202	8,69	1,76	1,007	0,091	0,95	0,85
15	-	-	-	202	8,61	1,74	0,962	0,087	0,91	1,15
20	-	-	-	202	8,54	1,73	0,934	0,085	0,88	1,15
25	-	-	-	202	8,50	1,72	0,903	0,082	0,85	1,18
30	-	-	-	202	8,46	1,71	0,877	0,080	0,83	1,19
35	-	-	-	202	8,46	1,71	0,853	0,077	0,81	1,19
40	-	-	-	202	8,43	1,70	0,824	0,075	0,78	1,23
45	-	-	-	202	8,49	1,71	0,807	0,073	0,76	1,20
50	-	-	-	202	8,46	1,71	0,786	0,071	0,74	1,20
55	-	-	-	202	8,38	1,69	0,766	0,070	0,73	1,20
60	-	-	-	202	8,39	1,69	0,751	0,068	0,71	1,18
65	-	-	-	202	8,44	1,70	0,741	0,067	0,70	1,14
70	-	-	-	202	8,46	1,71	0,729	0,066	0,69	1,12
75	-	-	-	202	8,37	1,69	0,716	0,065	0,68	1,10
80	-	-	-	202	8,36	1,69	0,702	0,064	0,66	1,10
85	-	-	-	202	8,34	1,68	0,690	0,063	0,65	1,09
90	-	-	-	202	8,32	1,68	0,681	0,062	0,64	1,07

95	-	-	-	202	8,32	1,68	0,683	0,062	0,65	1,00
100	-	-	-	202	8,24	1,66	0,669	0,061	0,63	1,01
105	-	-	-	202	8,32	1,68	0,660	0,060	0,62	1,00
110	-	-	-	202	8,28	1,67	0,653	0,059	0,62	0,98
115	8,58	9,4	27,1	202	8,32	1,68	0,648	0,059	0,61	0,95

**Tabulka 21** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 1. a 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu 500 ml míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přidavku  $3,506 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$  a  $3 \text{ ml } 96\% \text{ ethanolu}$ . Počáteční pH  $6,19$  bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,95 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $200 \text{ mA}$ .

$t \text{ [min]}$	$\kappa \text{ [mS.cm}^{-1}\text{]}$	pH	$T \text{ [}^\circ\text{C]}$	$I \text{ [mA]}$	$U \text{ [V]}$	$P \text{ [W]}$	$A$	$c_M \text{ [mmol.l}^{-1}\text{]}$	$c/c_0$	$k_1 \text{ [s}^{-1}\text{]} \cdot 10^{-3}$	$k_2 \text{ [l.mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{]}$
0	8,53	6,19	22,9	202	9,20	1,86	1,082	0,098	1,00	-	-
5	-	-	-	202	9,17	1,85	0,960	0,087	0,89	0,400	4,33
10	-	-	-	202	9,30	1,88	0,829	0,075	0,77	0,445	5,19
15	-	-	-	202	9,29	1,88	0,717	0,065	0,66	0,458	5,78
20	-	-	-	202	9,38	1,89	0,621	0,056	0,57	0,462	6,30
25	-	-	-	202	9,44	1,91	0,541	0,049	0,50	0,462	6,78
30	-	-	-	202	9,34	1,89	0,474	0,043	0,44	0,459	7,27
35	-	-	-	202	9,39	1,90	0,415	0,038	0,38	0,456	7,79
40	-	-	-	202	9,45	1,91	0,365	0,033	0,34	0,453	8,35
45	-	-	-	202	9,31	1,88	0,322	0,029	0,30	0,449	8,90
50	-	-	-	202	9,32	1,88	0,286	0,026	0,26	0,444	9,47
55	-	-	-	202	9,38	1,89	0,254	0,023	0,24	0,439	10,04
60	-	-	-	202	9,32	1,88	0,228	0,021	0,21	0,433	10,61
65	-	-	-	202	9,36	1,89	0,205	0,019	0,19	0,427	11,20
70	-	-	-	202	9,34	1,89	0,184	0,017	0,17	0,421	11,81
75	-	-	-	202	9,43	1,90	0,166	0,015	0,15	0,416	12,46
80	-	-	-	202	9,40	1,90	0,151	0,014	0,14	0,410	13,08
85	-	-	-	202	9,40	1,90	0,139	0,013	0,13	0,403	13,57
90	-	-	-	202	9,40	1,90	0,127	0,012	0,12	0,397	14,18
95	8,43	3,85	26,9	202	9,57	1,93	0,116	0,010	0,11	0,392	14,93

**Tabulka 22** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 1. a 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu 500 ml míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přidavku  $3,509 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$  a  $4,8 \text{ ml terc-butylalkoholu}$ . Počáteční pH  $6,43$  bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,95 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $200 \text{ mA}$ .

t [min]	$\kappa$ [mS.cm <sup>-1</sup> ]	pH	T [°C]	I [mA]	U [V]	P [W]	A	$c_M$ [mmol.l <sup>-1</sup> ]	c/c <sub>0</sub>	$k_1$ [s <sup>-1</sup> ] · 10 <sup>-3</sup>	$k_2$ [l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
0	8,44	6,43	22	202	9,83	1,97	1,060	0,096	1,00	-	-
5	-	-	-	202	9,37	1,89	0,942	0,085	0,89	0,393	4,34
10	-	-	-	202	9,46	1,91	0,815	0,074	0,77	0,439	5,23
15	-	-	-	202	9,48	1,91	0,709	0,064	0,67	0,447	5,72
20	-	-	-	202	9,49	1,92	0,615	0,056	0,58	0,453	6,26
25	-	-	-	202	9,49	1,92	0,536	0,049	0,51	0,455	6,79
30	-	-	-	202	9,54	1,93	0,470	0,043	0,44	0,452	7,26
35	-	-	-	202	9,66	1,95	0,410	0,037	0,39	0,452	7,84
40	-	-	-	202	9,51	1,92	0,361	0,033	0,34	0,448	8,38
45	-	-	-	202	9,56	1,93	0,318	0,029	0,30	0,446	8,98
50	-	-	-	202	9,69	1,96	0,282	0,026	0,27	0,442	9,57
55	-	-	-	202	9,71	1,96	0,248	0,023	0,23	0,440	10,32
60	-	-	-	202	9,73	1,97	0,221	0,020	0,21	0,435	10,96
65	-	-	-	202	9,88	2,00	0,198	0,018	0,19	0,430	11,61
70	-	-	-	202	9,76	1,97	0,178	0,016	0,17	0,425	12,28
75	-	-	-	202	9,67	1,95	0,160	0,014	0,15	0,421	13,02
80	-	-	-	202	9,85	1,99	0,145	0,013	0,14	0,415	13,71
85	-	-	-	202	9,74	1,97	0,131	0,012	0,12	0,410	14,47
90	-	-	-	202	9,82	1,98	0,120	0,011	0,11	0,404	15,15
95	8,38	4,47	26,1	202	9,76	1,97	0,110	0,010	0,10	0,398	15,82

**Tabulka 23** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci 20 mg.l<sup>-1</sup> v odpadních vodách o objemu 500 ml míchaných při 250 ot.min<sup>-1</sup> a počátečním přídavku 3,516 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Počáteční pH 6,24 bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou 40 ppi, doba zdržení roztoku v elektrodě 3,31 s a nastavený protékající proud 200 mA.

t [min]	$\kappa$ [mS.cm <sup>-1</sup> ]	pH	T [°C]	I [mA]	U [V]	P [W]	A	$c_M$ [mmol.l <sup>-1</sup> ]	c/c <sub>0</sub>	$k$ [l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
0	8,61	6,24	21,7	202	11,16	2,25	0,990	0,090	1,00	-
5	-	-	-	202	11,04	2,23	0,934	0,085	0,94	2,21
10	-	-	-	202	11,23	2,27	0,869	0,079	0,88	2,59
15	-	-	-	202	11,62	2,35	0,818	0,074	0,83	2,61
20	-	-	-	202	12,47	2,52	0,765	0,069	0,77	2,73
25	-	-	-	202	11,56	2,34	0,734	0,067	0,74	2,59
30	-	-	-	202	10,97	2,22	0,679	0,062	0,69	2,84
35	-	-	-	202	11,78	2,38	0,640	0,058	0,65	2,90
40	-	-	-	202	11,94	2,41	0,606	0,055	0,61	2,94
45	-	-	-	202	12,02	2,43	0,577	0,052	0,58	2,96
50	-	-	-	202	12,10	2,44	0,549	0,050	0,55	2,98
55	-	-	-	202	11,74	2,37	0,522	0,047	0,53	3,02
60	-	-	-	202	12,62	2,55	0,500	0,045	0,50	3,03
65	-	-	-	202	11,65	2,35	0,478	0,043	0,48	3,06

70	-	-	-	202	11,23	2,27	0,463	0,042	0,47	3,01
75	-	-	-	202	11,98	2,42	0,440	0,040	0,44	3,09
80	-	-	-	202	11,61	2,35	0,426	0,039	0,43	3,07
85	-	-	-	202	11,77	2,38	0,410	0,037	0,41	3,09
90	-	-	-	202	11,73	2,37	0,395	0,036	0,40	3,11
95	-	-	-	202	12,23	2,47	0,380	0,034	0,38	3,13
100	-	-	-	202	11,06	2,23	0,365	0,033	0,37	3,17
105	-	-	-	202	10,37	2,09	0,353	0,032	0,36	3,18
110	-	-	-	202	11,16	2,25	0,344	0,031	0,35	3,17
115	8,61	7,33	26,7	202	11,04	2,23	0,333	0,030	0,34	3,18

**Tabulka 24** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přídavku  $3,513 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ . Počáteční pH  $6,14$  bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $1,69 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $200 \text{ mA}$ .

$t [\text{min}]$	$\kappa [\text{mS.cm}^{-1}]$	pH	$T [^\circ\text{C}]$	$I [\text{mA}]$	$U [\text{V}]$	$P [\text{W}]$	$A$	$c_M [\text{mmol.l}^{-1}]$	$c/c_0$	$k [\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}]$
0	8,7	6,14	22,1	202	11,03	2,23	1,068	0,097	1,00	-
5	-	-	-	202	10,65	2,15	1,006	0,091	0,94	2,12
10	-	-	-	202	10,83	2,22	0,937	0,085	0,88	2,41
15	-	-	-	202	11,14	2,25	0,876	0,079	0,82	2,52
20	-	-	-	202	11,28	2,28	0,818	0,074	0,77	2,62
25	-	-	-	202	10,05	2,03	0,773	0,070	0,72	2,63
30	-	-	-	202	10,63	2,15	0,730	0,066	0,68	2,65
35	-	-	-	202	11,49	2,32	0,687	0,062	0,64	2,73
40	-	-	-	202	10,84	2,19	0,652	0,059	0,61	2,74
45	-	-	-	202	11,07	2,24	0,621	0,056	0,58	2,75
50	-	-	-	202	11,45	2,31	0,593	0,054	0,56	2,76
55	-	-	-	202	10,84	2,19	0,572	0,052	0,54	2,71
60	-	-	-	202	11,26	2,27	0,549	0,050	0,51	2,71
65	-	-	-	202	11,02	2,23	0,529	0,048	0,49	2,70
70	-	-	-	202	11,66	2,36	0,510	0,046	0,48	2,68
75	-	-	-	202	11,01	2,22	0,497	0,045	0,47	2,64
80	-	-	-	202	11,08	2,24	0,487	0,044	0,46	2,57
85	-	-	-	202	11,32	2,29	0,471	0,043	0,44	2,57
90	-	-	-	202	11,31	2,28	0,458	0,042	0,43	2,54
95	-	-	-	202	11,38	2,30	0,450	0,041	0,42	2,49
100	-	-	-	202	10,94	2,21	0,441	0,040	0,41	2,45
105	-	-	-	202	11,08	2,24	0,431	0,039	0,40	2,42
110	-	-	-	202	11,47	2,32	0,425	0,039	0,40	2,36
115	8,63	7,81	27	202	10,99	2,22	0,416	0,038	0,39	2,34

**Tabulka 25** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přídavku  $3,516 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ . Počáteční pH  $6,19$  bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $1,22 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $200 \text{ mA}$ .

t [min]	$\kappa$ [mS.cm <sup>-1</sup> ]	pH	T [°C]	I [mA]	U [V]	P [W]	A	$c_M$ [mmol.l <sup>-1</sup> ]	c/c <sub>0</sub>	k [l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
0	8,65	6,19	21,8	202	10,78	2,18	1,010	0,092	1,00	-
5	-	-	-	202	9,89	2,00	0,926	0,084	0,92	3,31
10	-	-	-	202	10,09	2,04	0,835	0,076	0,83	3,83
15	-	-	-	202	10,66	2,15	0,758	0,069	0,75	4,04
20	-	-	-	202	10,49	2,12	0,693	0,063	0,69	4,16
25	-	-	-	202	10,34	2,09	0,636	0,058	0,63	4,28
30	-	-	-	202	10,71	2,16	0,589	0,053	0,58	4,33
35	-	-	-	202	10,31	2,08	0,545	0,049	0,54	4,43
40	-	-	-	202	10,56	2,13	0,507	0,046	0,50	4,52
45	-	-	-	202	10,32	2,08	0,474	0,043	0,47	4,57
50	-	-	-	202	10,46	2,11	0,443	0,040	0,44	4,65
55	-	-	-	202	10,22	2,06	0,419	0,038	0,41	4,66
60	-	-	-	202	10,63	2,15	0,396	0,036	0,39	4,71
65	-	-	-	202	11,24	2,27	0,376	0,034	0,37	4,73
70	-	-	-	202	10,63	2,15	0,357	0,032	0,35	4,75
75	-	-	-	202	10,57	2,14	0,341	0,031	0,34	4,75
80	-	-	-	202	10,79	2,18	0,329	0,030	0,33	4,71
85	-	-	-	202	10,94	2,21	0,314	0,028	0,31	4,74
90	-	-	-	202	10,84	2,19	0,306	0,028	0,30	4,65
95	-	-	-	202	11,09	2,24	0,295	0,027	0,29	4,65
100	-	-	-	202	10,67	2,16	0,291	0,026	0,29	4,50
105	-	-	-	202	10,62	2,15	0,283	0,026	0,28	4,45
110	-	-	-	202	10,65	2,15	0,275	0,025	0,27	4,42
115	8,56	7,36	26,7	202	10,64	2,15	0,269	0,024	0,27	4,35

**Tabulka 26** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přídavku  $3,513 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ . Počáteční pH  $6,18$  bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,75 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $200 \text{ mA}$ .

t [min]	$\kappa$ [mS.cm <sup>-1</sup> ]	pH	T [°C]	I [mA]	U [V]	P [W]	A	$c_M$ [mmol.l <sup>-1</sup> ]	c/c <sub>0</sub>	k [l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
0	8,72	6,18	22,5	202	10,08	2,04	1,038	0,094	1,00	-
5	-	-	-	202	11,10	2,24	0,904	0,082	0,87	5,26
10	-	-	-	202	10,66	2,15	0,775	0,070	0,75	6,00
15	-	-	-	202	11,07	2,24	0,674	0,061	0,65	6,39

20	-	-	-	202	10,61	2,14	0,590	0,054	0,57	6,71
25	-	-	-	202	11,09	2,24	0,525	0,048	0,51	6,91
30	-	-	-	202	10,09	2,04	0,471	0,043	0,45	7,11
35	-	-	-	202	10,74	2,17	0,428	0,039	0,41	7,22
40	-	-	-	202	10,58	2,14	0,393	0,036	0,38	7,27
45	-	-	-	202	10,64	2,15	0,362	0,033	0,35	7,36
50	-	-	-	202	10,52	2,13	0,340	0,031	0,33	7,25
55	-	-	-	202	10,33	2,09	0,319	0,029	0,31	7,25
60	-	-	-	202	10,39	2,10	0,304	0,028	0,29	7,12
65	-	-	-	202	10,56	2,13	0,287	0,026	0,28	7,12
70	-	-	-	202	10,72	2,17	0,276	0,025	0,27	6,98
75	-	-	-	202	10,61	2,14	0,267	0,024	0,26	6,82
80	-	-	-	202	10,74	2,17	0,259	0,023	0,25	6,66
85	-	-	-	202	10,84	2,19	0,254	0,023	0,24	6,44
90	-	-	-	202	10,74	2,17	0,249	0,023	0,24	6,24
95	-	-	-	202	11,07	2,24	0,243	0,022	0,23	6,11
100	-	-	-	202	10,76	2,17	0,241	0,022	0,23	5,85
105	-	-	-	202	10,39	2,10	0,236	0,021	0,23	5,72
110	-	-	-	202	10,48	2,12	0,233	0,021	0,22	5,57
115	8,6	6,96	27,4	202	10,61	2,14	0,229	0,021	0,22	5,43

**Tabulka 27** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$  a absorbance  $A$  a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přídavku  $3,503 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ . Počáteční pH  $6,12$  bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,70 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $200 \text{ mA}$ .

t [min]	$\kappa$ [mS.cm <sup>-1</sup> ]	pH	T [°C]	I [mA]	U [V]	P [W]	A	$c_M$ [mmol.l <sup>-1</sup> ]	c/c <sub>0</sub>	k [l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
0	8,79	6,12	22,5	202	10,66	2,15	1,006	0,091	1,00	-
5	-	-	-	202	10,13	2,05	0,863	0,078	0,86	6,05
10	-	-	-	202	10,42	2,10	0,728	0,066	0,72	6,98
15	-	-	-	202	10,62	2,15	0,621	0,056	0,62	7,56
20	-	-	-	202	10,58	2,14	0,537	0,049	0,53	7,98
25	-	-	-	202	10,74	2,17	0,465	0,042	0,46	8,49
30	-	-	-	202	10,66	2,15	0,411	0,037	0,41	8,81
35	-	-	-	202	10,49	2,12	0,365	0,033	0,36	9,16
40	-	-	-	202	10,52	2,13	0,329	0,030	0,33	9,40
45	-	-	-	202	10,30	2,08	0,302	0,027	0,30	9,47
50	-	-	-	202	10,41	2,10	0,278	0,025	0,28	9,58
55	-	-	-	202	10,61	2,14	0,258	0,023	0,26	9,64
60	-	-	-	202	10,34	2,09	0,241	0,022	0,24	9,68
65	-	-	-	202	10,14	2,05	0,228	0,021	0,23	9,57
70	-	-	-	202	10,33	2,09	0,217	0,020	0,22	9,47
75	-	-	-	202	10,19	2,06	0,208	0,019	0,21	9,35

80	-	-	-	202	10,15	2,05	0,198	0,018	0,20	9,29
85	-	-	-	202	10,53	2,13	0,194	0,018	0,19	9,01
90	-	-	-	202	10,11	2,04	0,185	0,017	0,18	8,98
95	-	-	-	202	9,95	2,01	0,180	0,016	0,18	8,85
100	-	-	-	202	10,10	2,04	0,175	0,016	0,17	8,70
105	-	-	-	202	10,41	2,10	0,169	0,015	0,17	8,59
110	-	-	-	202	10,46	2,11	0,165	0,015	0,16	8,45
115	8,67	6,90	27,6	202	10,17	2,05	0,164	0,015	0,16	8,17

**Tabulka 28** Souhrn experimentálně naměřených hodnot konduktivity  $\kappa$ , pH, teploty  $T$ , protékajícího proudu  $I$ , potenciálu  $U$ , absorpance  $A$ , chemické spotřeby kyslíku CHSK a celkového organického uhlíku TOC a vypočtené hodnoty příkonu  $P$ , koncentrace metamitronu  $c_M$ , relativní koncentrace metamitronu  $c/c_0$  a kinetické konstanty reakce 2. řádu při odbourávání metamitronu o koncentraci  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  v odpadních vodách o objemu  $500 \text{ ml}$  míchaných při  $250 \text{ ot.min}^{-1}$  a počátečním přídavku  $3,503 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ . Počáteční pH  $6,16$  bez úpravy. Použity BDD elektrody s porozitou  $40 \text{ ppi}$ , doba zdržení roztoku v elektrodě  $0,95 \text{ s}$  a nastavený protékající proud  $200 \text{ mA}$ .

t [hod]	$\kappa$ [ $\text{mS.cm}^{-1}$ ]	pH	T [°C]	I [mA]	U [V]	P [W]	A	$c_M$ [ $\text{mmol.l}^{-1}$ ]	$c/c_0$	k [ $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ]	CHSK [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]
0	8,69	6,16	21,8	202	10,36	2,09	1,110	0,101	1,000	-	51,9
1	8,71	6,10	25,4	202	9,91	2,00	0,332	0,030	0,299	6,48	42,4
2	8,76	6,47	27,0	202	10,04	2,03	0,185	0,017	0,167	6,89	37,0
4	8,85	6,83	28,0	202	10,16	2,05	0,066	0,006	0,059	10,97	25,5
6	8,92	7,14	28,1	202	10,39	2,10	0,040	0,004	0,036	12,33	22,3
9	9,12	7,46	28,3	202	10,58	2,14	0,050	0,005	0,045	6,44	16,2