



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

POROVNÁNÍ KVALITY PLAZMATEM AKTIVOVANÉ VODY PŘIPRAVENÉ RŮZNÝMI PLAZMOVÝMI SYSTÉMY

COMPARISON OF PLASMA ACTIVATED WATER QUALITY PREPARED BY DIFFERENT PLASMA SYSTEMS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Denisa Staškovanová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1630/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Denisa Staškovanová**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Porovnání kvality plazmatem aktivované vody připravené různými plazmovými systémy

Zadání diplomové práce:

- Proveďte odbornou rešerši zaměřenou na interakci plazmatu s kapalinami, diagnostiku plazmatu, charakterizaci plazmatem aktivované vody a její využití.
- Připravte plazmatem aktivovanou vodu v různých plazmových systémech využívajících přímou i nepřímou interakci plazmatu v kapalině nebo s povrchem kapaliny.
- Charakterizujte plazmatem aktivovanou vodu z hlediska produkce chemicky aktivních částic (peroxid vodíku, dusičnany, dusitany) a fyzikálně chemických změn.
- Porovnejte kvalitu připravené plazmatem aktivované vody s ohledem na použitý plazmový systém a experimentální podmínky.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Denisa Staškovanová
studentka

doc. Ing. Zdenka Kozáková,
Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá generací reaktivních částic (peroxid vodíku, dusičnany, dusitany) pomocí různých plazmových systémů v destilované a kohoutkové vodě. Přípravená plazmatem aktivovaná voda se liší ve způsobu aplikace plazmatu, a to nad hladinou vody, uvnitř vody a probubláváním produktů výboje do vody. Cílem je stanovit vyprodukované množství částic v různých plazmových systémech a porovnat je mezi sebou. Práce také sleduje vliv experimentálních podmínek ozonizátoru na generované množství reaktivních částic.

KLÍČOVÁ SLOVA

Reaktivní částice, plazma, plazmatem aktivovaná voda, peroxid vodíku, dusičnany, dusitany, ozón, ozonizátor, mikrovlnný výboj, výboj v kapalině, kolorimetrie, UV-VIS spektrometrie.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with generation of reactive species (hydrogen peroxide, nitrates, nitrites) using various plasma systems in distilled and tap water. Prepared plasma activated water differs in the way the plasma is applied, namely plasma above the water surface, plasma inside water or bubbling of plasma gaseous products into water. The main goal is to determine the amount of species produced in different plasma systems and compare them with each other. The effect of ozonizer experimental conditions on the generated amount of reactive species is also monitored.

KEY WORDS

Reactive species, plasma, plasma activated water, hydrogen peroxide, nitrates, nitrites, ozone, ozonizer, microwave discharge, discharge in liquid, colorimetry, UV-VIS spectrometry.

STAŠKOVANOVÁ, Denisa. *Porovnání kvality plazmatem aktivované vody připravené různými plazmovými systémy* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-11]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/138494>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovávala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala své vedoucí diplomové práce doc. Ing. Zdence Kozákové, Ph.D. za dohled při zpracovávání této práce, ale také za veškerý věnovaný čas, ochotu a cenné rady. Touto cestou bych také chtěla poděkovat své rodině za obrovskou podporu během celého studia.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
	2.1 Plazma.....	8
	2.2 Diagnostika plazmatu.....	8
	2.3 Plazmatem aktivovaná voda (PAW)	10
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
	3.1 Použité chemikálie	22
	3.2 Použité aparatury	23
	3.3 Stanovení koncentrace reaktivních částic	26
	3.4 Průběh měření	29
	3.5 Jodometrická titrace	30
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	31
	4.1 Stanovení koncentrace ozónu jodometrickou titrací.....	31
	4.2 Stálost komplexu vygenerovaných částic s činidly.....	32
	4.3 Doba působení plazmatu.....	34
	4.4 Vliv výkonu ozonizátoru.....	38
	4.5 Vliv průtoku plynů.....	40
	4.6 Stabilita PAW	47
	4.7 Porovnání plazmových systémů	49
5	ZÁVĚR	50
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	52
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	56

1 ÚVOD

Diplomová práce se zabývá charakterizací plazmatem aktivované vody připravené v různých plazmových systémech. Použití a popisu těchto plazmových systémů se věnuje jak teoretická, tak experimentální část.

Teoretická část popisuje vznik a využití plazmatu, jeho chování a probíhající procesy v něm. Také se zde popisují jednotlivé metody využívající se v diagnostice plazmatu. Přímým i nepřímým působením plazmatu na kapalinu, resp. vodu, vzniká plazmatem aktivovaná kapalina/voda (PAL/PAW). Velká část se tedy zabývá vznikem a využitím PAW. K vytvoření plazmatem aktivované vody se využívají plazmové systémy, které fungují na principu elektrických výbojů. Různé typy výbojů vytvářejí rozdílné reaktivní složení plazmatu a PAW, díky čemuž dochází ke generaci různého množství reaktivních částic, jejichž koncentrace se stanovují v experimentální části. Také záleží na tom, zda PAW vzniká působením plazmatu na hladinu kapaliny, generací uvnitř kapaliny nebo probubláváním produktů výboje ve směsi plynů do kapaliny. Všechny tyto typy plazmových systémů jsou používány v praktické části, kdy generují plazmatem aktivovanou vodu, ve které se sledují vygenerované množství peroxidu vodíku, dusičnanů a dusitanů. K určení koncentrací těchto částic se využívají kolorimetrické metody a spektrofotometrická stanovení. Další částice vyskytující se v PAW jsou např. hydroxylové radikály nebo ozón. Sledování generace reaktivních částic v PAW se provádí zejména kvůli jejich účinkům v medicíně nebo zemědělství, kde pozitivně působí např. na zvýšení rychlosti klíčení semen a následnému růstu sazenic a rostlin, nebo v medicíně k hojení ran či dezinfekci. Účinnost PAW se prokázala i v případě úpravy vody, kde se může použít k odstranění pesticidů či farmaceutických přípravků. Připravená plazmatem aktivovaná voda neobsahuje žádné přidané chemikálie a nemá tedy nepříznivý dopad na životní prostředí. Proto dochází k velkému rozvoji výzkumu v této oblasti.

V experimentální části se tedy sledují jednotlivé koncentrace reaktivních částic (peroxidu vodíku, dusičnanů a dusitanů) vyprodukovaných v různých výše zmíněných plazmových systémech. Větší část se věnuje zejména charakterizaci PAW, resp. jejích reaktivních částic, vytvořené pomocí systému probublávání produktů výboje ve směsi plynů do vody (jako zdroj plazmatu se využívá komerční ozonizátor). V závislosti na měnících se parametrech se generují tyto částice v různém množstevním zastoupení. K těmto parametrům patří např. výkon ozonizátoru nebo různé průtoky plynů. Ve většině případů se sice používá syntetický vzduch – kyslík a dusík v poměru 1:4, ale zkoumá se také produkce částic při různých poměrech či závislosti na celkovém průtoku plynů. Dalším zkoumáním je vliv doby působení plazmatu na produkci reaktivních částic nebo celková stabilita PAW. Složení plynných produktů z výboje v ozonizátoru je charakterizováno z hlediska produkce ozónu, který se stanovuje pomocí jodometrické titrace v závislosti na výkonu ozonizátoru. V poslední části dochází k porovnání vyprodukovaných částic mezi jednotlivými systémy. Všechna měření se provádějí zvlášť pro kohoutkovou a destilovanou vodu, kde se sledují nárůsty jednotlivých koncentrací. Ze všech sledovaných částic jsou totiž dusičnany v kohoutkové vodě přítomny (cca 29 mg/l) ještě před aktivací kapaliny. V kohoutkové vodě tedy není uvedena celková koncentrace dusičnanů, ale pouze její nárůst, a to kvůli jednoduššímu porovnání s destilovanou vodou, ve které se dusičnany před aktivací nevyskytují.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Plazma

Plazmatem se označuje čtvrté skupenství hmoty. Jedná se o elektricky vodivé médium, ve kterém se hojně vyskytují kladné a záporné ionty, elektrony, excitované a neutrální atomy nebo volné radikály [1,2]. Konkrétně jde o kvazineutrální ionizovaný plyn, jehož částice vykazují kolektivní chování [3]. Plazma se využívá na různé technické aplikace zejména kvůli své elektrické vodivosti. Ta se odvíjí od toho, zda je plazma silně nebo slabě ionizované. U slabě ionizovaného plazmatu s konstantní koncentrací nabitých částic elektrická vodivost klesá s rostoucí teplotou elektronů. Naopak u silně ionizovaného plazmatu elektrická vodivost roste s teplotou elektronů (s exponentem $3/2$). Díky tomu může být plazma při vysokých teplotách vodivější než kovové vodiče. Nejčastěji se v běžné praxi lze setkat se slabě ionizovaným plazmatem, které se vyskytuje zejména ve výbojkách, resp. zdrojích světla, ale také ve spotřební elektronice jako plazmové displeje a obrazovky. Významnou oblast slabě ionizovaného (nízkoteplotního) plazmatu tvoří také plazmové procesy a technologie spojené se syntézou organických i anorganických sloučenin, polymerů či (nano)částic nebo s opracováním pevných i tekutých materiálů. Silně ionizované plazma se vyskytuje převážně ve vesmíru, kde plazma tvoří 99 % známé vesmírné hmoty [4].

Zda se plazma nachází ve formě rovnovážného plazmatu, kdy částice mají stejnou teplotu, resp. energii, nebo jako nerovnovážné plazma, kde je rozdíl v teplotě elektronů a těžkých částic (molekuly, atomy, ionty), závisí na způsobu jeho vytvoření. Vytvořené může být pomocí zahřívání, elektromagnetických vln nebo elektrického pole. Hlavním důvodem je zvýšení pohybu částic plynu, čímž dochází k častějším srážkám a jejich následné disociaci a ionizaci. Dochází ke vzniku volných nosičů náboje (elektrony, ionty). Příkladem rovnovážného plazmatu jsou nitra hvězd na Zemi pak fúzní reakce či obloukový výboj. Naopak pro technické účely se využívá nerovnovážného plazmatu, kde je možná kontrola teploty iontů a neutrálních částic a také teploty elektronů. Pro zahájení chemické reakce je nejdůležitější teplota elektronů [5].

K základním procesům probíhajících v plazmatu patří srážky mezi částicemi. Ty lze rozdělit mezi pružné a nepružné. Zásadním rozdílem mezi pružnými a nepružnými srážkami je v zachování celkové hybnosti částic i celkové kinetické energie srážející se dvojice. Konkrétně u pružných srážek se tyto parametry zachovávají a mění se pouze směr a velikost rychlosti částic, jejich vnitřní struktura zůstává zachována. V druhém případě se zachovává pouze hybnost, ale kinetická energie se může měnit, stejně jako jejich vnitřní struktura. Při nepružných srážkách elektronu nebo fotonu s neutrální částicí může dojít k excitaci, ionizaci, záchytu elektronu nebo disociaci molekuly [6].

2.2 Diagnostika plazmatu

Diagnostika plazmatu se provádí pomocí metod, jako jsou například optické metody, vysokofrekvenční (mikrovlnné) metody nebo pomocí elektrostatické (Langmuirovy) sondy. Pro detekci sloučenin a reaktivních částic v plynné fázi plazmatu se využívá také FTIR (infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací), hmotnostní spektrometrie

a LIF (laserem indukovaná fluorescence). Lze je rozdělit do dvou skupin, kdy v prvním případě se jedná o aktivní, resp. invazivní metody, kdy do plazmatu zasahujeme přímo, a v druhém případě to jsou pasivní, resp. neinvazivní metody [2].

2.2.1 Sondové metody

K nejstarší metodě diagnostiky plazmatu patří jednoduchá sonda, která se používá pouze pro nízkoteplotní plazma. Jedná se o metodu invazivní, jelikož spočívá ve vložení speciálně upravené elektrody, resp. sondy do plazmatu. Na tuto sondu se přivádí napětí a pomocí jeho změny, za stálého měření procházejícího proudu, lze získat voltampérovou charakteristiku. Je třeba dbát na velikost, tvar, typ a vlastnost materiálu, ze kterého je vyrobena, protože je v přímém kontaktu s plazmatem a všechny tyto parametry ovlivňují výslednou charakteristiku. Pomocí této metody se určí elektronová teplota, ze které je možné vypočítat koncentraci elektronů. Vzhledem ke kvazineutralitě plazmatu je tato koncentrace přibližně stejná jako koncentrace kladných iontů. Sondová metoda slouží také ke stanovení potenciálu plazmatu. Pokud je cílem měření znát velikost elektrického pole mezi dvěma místy v plazmatu, použijí se sondy dvě. Výstupem v tomto případě je tedy velikost elektrického pole mezi oběma sondami, ale lze určit i velikost nasyceného iontového proudu.

Pro vysokoteplotní plazma není možné použít výše zmiňované sondy, jelikož například při teplotách obloukových výbojů, by se jednoduše rozpustila. K tomu lze využít tzv. pulzní režim, kdy je sonda v plazmatu pouze na zlomek sekundy. Je známo několik dalších typů sond pro různé typy použití, jako třeba emisní sonda pro měření v Tokamaku, Machova sonda pro měření v magnetickém poli a Katsumatova sonda pro přímé měření potenciálu plazmatu.

2.2.2 Optické metody

Optická diagnostika plazmatu patří k neinvazivním metodám, což je jejich velkou výhodou, jelikož neovlivňují plazma a tím ani naměřená data. K hlavním optickým metodám patří optická emisní spektrometrie, jejíž hlavní funkcí je detekce a analýza záření emitovaného excitovanými částicemi v plazmatu. Využívá se například k určování vibračních a rotačních teplot pomocí naměřené intenzity emitovaného záření. Například hodnota teploty neutrálních částic, která má velký vliv na procesy probíhající v plazmatu, se získá aproximací právě této rotační teploty [7,8].

Optická emisní spektrometrie (OES)

OES se využívá nejčastěji v diagnostice nízkoteplotního plazmatu. K měření spektra je třeba zařízení, které obsahuje disperzní mřížku, soustavu zrcadel a detektor. Detektorem může být například CCD senzor nebo fotonásobič. Důležitá u tohoto měřícího zařízení je přesnost, resp. hodnota spektrálního rozlišení, ale také správná kalibrace celého systému [9].

Princip spočívá ve kvalitativním a kvantitativním určení složení analyzovaného vzorku skrz fotony, které jsou vyzařovány ionty, atomy či molekuly zkoumaného vzorku. Aby k tomuto nespojitému záření mohlo dojít, je třeba dodat energii a převést atomy prvků do excitovaného stavu. V plazmatu se tyto excitované částice vyskytují ve velké míře. Prvek, resp. molekula se následně charakterizuje spektrem složeným z různých vlnových délek. Spektrum vzniká přechody valenčních elektronů z vyšších energetických stavů do nižších. Zaznamenané

záření se nazývá emisní spektrum. Emisní spektra prvků a jednoduchých látek jsou tvořena z řady spektrálních čar, což znamená, že při příslušných vlnových délkách se zaznamenají spektrální čáry odpovídající jednotlivým přechodům. Kvalitativní informaci získáme díky poloze čar ve spektru a kvantitativní z intenzity jednotlivých čar. Ze získaného spektra lze tedy určit složení vzorku. Z intenzit vibračních a rotačních přechodů lze také stanovit i vibrační, resp. rotační teplotu plazmatu, a získat tak informaci o energii v systému [8,10].

2.2.3 Hmotnostní spektrometrie

Jedná se o separační techniku převádějící vzorek na ionizovanou plynnou fázi. Principem je převedení molekul na ionty a rozlišení těchto iontů podle poměru hmotnosti ku náboji (m/z). Pomocí této metody lze detekovat složení plazmatu [11,12]. Hmotnostní spektrometr se skládá z iontového zdroje, analyzátoru a detektoru. Pomocí iontového zdroje dochází k tvorbě iontů například dopadem elektronů nebo laserem. K rozdělení iontů podle m/z se využívá analyzátor – kvadrupólový analyzátor, analyzátor doby letu nebo iontová past. V poslední části hmotnostního spektrometru je zaznamenán dopad iontu na detektor.

K diagnostice plazmatu je možné využít například metodu PTR TOF, což je zkratka pro Proton-Transfer-Reaction Time-of-Flight. Jde o kombinaci hmotnostního spektrometru s vysokým rozlišením a iontovým zdrojem. Analyzátor doby letu (TOF) měří čas, za který jednotlivé fragmenty doletí z iontového zdroje k detektoru, na který dopadají postupně ionty od nejlehčích po nejtěžší. Jeho využití umožňuje úplnou a okamžitou detekci celých hmotnostních spekter s časovým rozlišením kratším než jedna sekunda [12,13].

2.2.4 Infračervená spektrometrie

Infračervená spektrometrie je analytická metoda využívající interakce infračerveného (IČ) záření o různé vlnové délce se vzorkem. Infračervené záření se dělí na oblast blízkou, střední a vzdálenou. Patří do skupiny nedestruktivních metod a používá se k identifikaci látek a strukturní analýze. Při průchodu IČ záření vzorkem se mění rotačně vibrační energetické stavy molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu. Při takovéto změně se absorbuje záření, které je charakteristické pro danou vazbu v molekule. Spektrometry pracují buď na principu rozkladu světla (disperzní hranol/mřížka), nebo interferenci světla (Fourierova transformace). Při měření plazmatu pomocí FTIR (infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací) lze měřit při více vlnových délkách najednou. Důležitým krokem této metody je převedení záznamu z interferogramu pomocí Fourierovy transformace na IČ spektrum vzorku [14].

2.3 Plazmatem aktivovaná voda (PAW)

Plazmatem aktivovaná voda/kapalina (PAW/PAL) vzniká přímým i nepřímým působením plazmatu na kapalinu. K ošetření vody pomocí plazmatu se nejčastěji využívají tyto typy výboje – dielektrický bariérový výboj, korónový výboj, jiskrový výboj, obloukový výboj nebo šterbinový výboj. Různé typy výbojů vytváří rozdílné reaktivní složení plazmatu a PAW. Záleží také na tom, zda je plazma generováno nad vodní hladinou nebo přímo v kapalině. Během působení plazmatu mění kapalina své fyzikální i chemické vlastnosti, jako je pH, elektrická vodivost a také získává oxidační potenciál. Úpravou vody pomocí plazmatu tedy dochází ke

snížení pH, díky vzniklým reaktivním částicím a iontům. Také dochází ke zvýšení elektrické vodivosti, a to zejména díky větší pohyblivosti H^+ iontů oproti OH^- iontům. Částice, které vznikají v plazmatem aktivované vodě, jsou odpovědné za různorodé využití v oblasti biomedicíny, biozemědělství či snižování znečištění životního prostředí. Vstup okolního vzduchu do výboje v důsledku difúze přispívá k tvorbě reaktivních forem kyslíku a dusíku v plazmatu (RONS), které se následně přenášejí do kapalné fáze [1,15].

2.3.1 Plazmové systémy pro přípravu PAW

Systémy pro interakci plazmatu s kapalinou lze obecně rozdělit do 3 skupin – generace plazmatu nad vodní hladinou, generace plazmatu uvnitř kapaliny a probublávání produktů výboje do kapaliny. Dále se jednotlivé systémy mohou lišit v elektrodových konfiguracích, napájecím napětím a frekvencích, objemu ošetřované kapaliny apod.

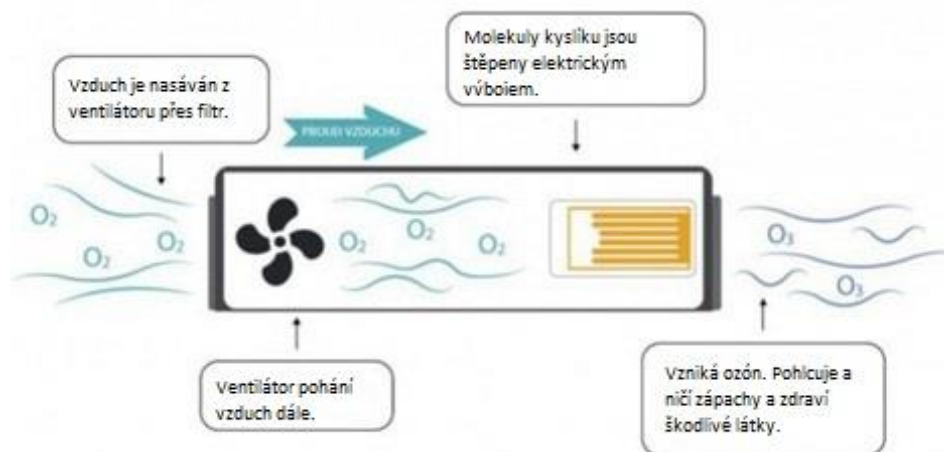
Mezi systémy generující plazma nad hladinou kapaliny patří např. mikrovlnná tryska (plasma jet) či dielektrický bariérový výboj (DBD) s tekutou elektrodou. Plazma je v těchto systémech iniciováno vysokofrekvenčním střídavým napětím. Pro generaci plazmatu přímo v kapalině, vyžadující výrazně vyšší intenzitu elektrického pole, lze použít korónové či šterbinové výboje, nebo speciální plazmovou trysku kombinující tyto dva typy výboje. K ionizaci molekul kapaliny je potřeba aplikovat dostatečně vysoké stejnosměrné či vysokofrekvenční střídavé napětí. Systémy s probubláváním produktů výboje mohou využívat libovolné generátory plazmatu, z nichž jsou plynné produkty odváděny do aktivované kapaliny. Jednoduchým řešením je využití standardního ozonizátoru pracujícího na principu dielektrického bariérového výboje.

Ozonizátor

Pro přípravu PAW může být použit systém probublávání produktů výboje ve směsi plynů do vody. Pro generaci plazmatu pak lze použít např. standardní ozonizátor, přičemž směs plynů neobsahuje pouze kyslík, jako tomu je pro generaci ozónu, ale směs dusíku a kyslíku v poměru 4:1 simulující suchý vzduch. Vedle ozónu pak ve výboji vznikají i reaktivní částice dusíku.

První zařízení ozonizátoru založeném na principu DBD výboje, sestavil W. Siemens roku 1857. Obecné schéma ozonizátoru viz Obrázek 1. Generátor ozónu se využívá jako čistička vzduchu nebo při čištění bazénů.

Ke vzniku ozónu je třeba volného atomu kyslíku, který může vzniknout například rozštěpením molekulového kyslíku pomocí velkého množství dodané energie, např. formou elektrického výboje. Samovolně ozón vzniká v přírodě při bouřce nebo UV zářením (sluneční záření). Technická výroba ozónu je nejčastěji prováděná pomocí elektrických výbojů, resp. plazmatu. Ozón je velmi nestabilní sloučenina, proto jej nelze uchovávat a je tedy třeba zařízení, ve kterém je možné ozón vyprodukovat v místě potřeby. K výrobě ozónu pomocí ozonizátoru mají nejširší uplatnění dielektrické bariérové výboje [16].



Obrázek 1- obecné schéma ozonizátoru [17]

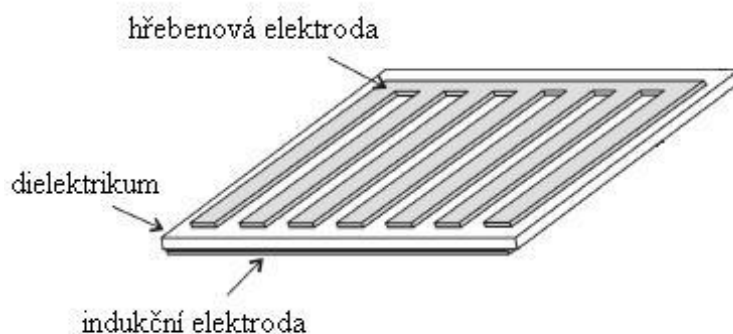
Dielektrický bariérový výboj

Dielektrický bariérový výboj se generuje mezi dvěma vodivými elektrodami pomocí střídavého nebo pulzního napětí. Elektrody jsou odděleny jednou či více dielektrickými přepážkami, ty omezují průchod nabitých částic protékajících mezielektrodovým prostorem. Dielektrickými bariérovými výboji se generuje, při atmosférickém nebo sníženém tlaku, neizotermické (teplotně nerovnovážné) plazma. To je tvořeno tzv. mikrovýboji o průměru desetin milimetru a trváním v řádu nanosekund. Na bariéře se pomocí plazmových kanálů (streamerů) vytváří náboj, který zapříčiní vytvoření vlastního elektrického pole, které vykompenzuje elektrické pole vytvořené elektrodami, čímž dojde k vyhasnutí výboje. Aby došlo ke generaci nového výboje, mění se polarita elektrod. U dielektrických bariérových výbojů je tedy nutné použití střídavého napětí. Dielektrický bariérový výboj se uplatňuje zejména při nanášení tenkých vrstev, úpravě materiálů, syntéze ozónu či generaci UV záření. Atmosférické bariérové výboje nachází také využití při polymeraci, plazmochemickém čištění a při předúpravě a změně vlastností povrchů, konkrétně jejich povrchové energie, která souvisí se změnou smáčivosti materiálů. Zvýšení smáčivosti povrchů materiálů je důležité například pro zvýšení adheze nanesených ochranných vrstev.

Existuje několik typů bariérových výbojů, podle uspořádání elektrod je lze dělit na objemové a povrchové. Na povrchu dielektrika jsou generovány povrchové výboje, které se liší konfigurací elektrod. Jde o povrchový bariérový výboj a koplanární povrchový výboj [18,19,20].

i. Povrchový bariérový výboj

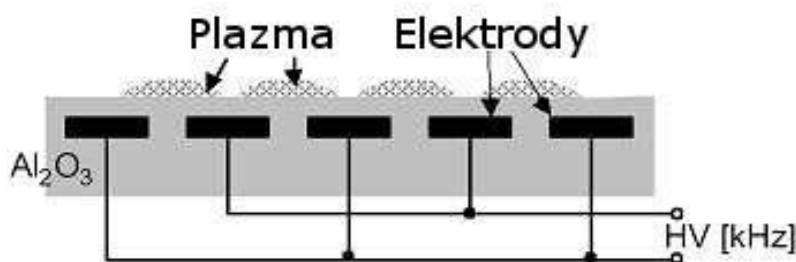
Elektrodový systém je tvořen dielektrikem, kterým je pokrytá planární elektroda, a na jehož povrchu je druhá elektroda v libovolném tvaru – hřebene, pásku či kruhu viz Obrázek 2. Dielektrikum je nejčastěji z materiálů jako je keramika (korund Al₂O₃), sklo nebo polymer [21].



Obrázek 2 - schéma povrchového bariérového výboje [22]

ii. Koplanární bariérový výboj

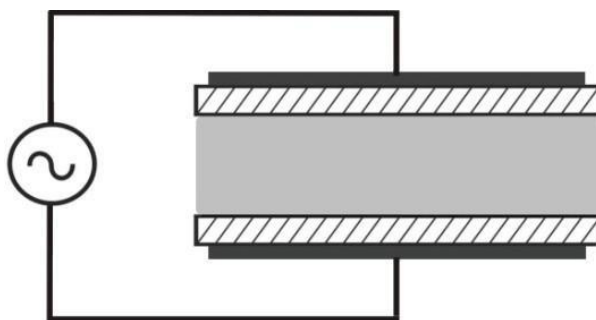
Jedná se o dvojice paralelně uspořádaných elektrod s různou polaritou uvnitř dielektrika. Mikrovýboj se tvoří na povrchu dielektrika nad dvojicí elektrod, viz Obrázek 3. Počet mikrovýbojů je úměrný vkládanému napětí. Výhodou oproti objemovému a povrchovému bariérovému výboji je zvýšená živostnost elektrod, jelikož nejsou v kontaktu s plazmatem.



Obrázek 3 - schéma koplanárního bariérového výboje [22]

iii. Objemový bariérový výboj

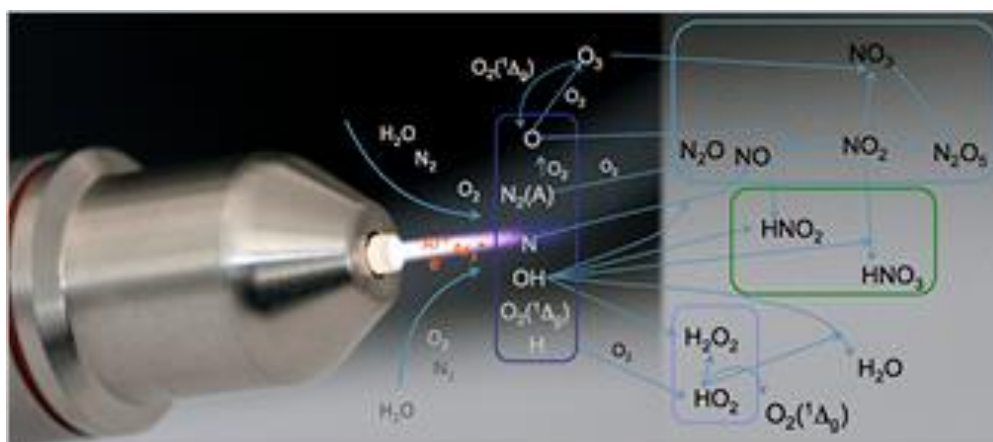
Objemový bariérový výboj vzniká mezi dvěma rovinnými elektrodami, kdy alespoň jedna z elektrod musí být pokrytá dielektrickou vrstvou (viz Obrázek 4). Při této konfiguraci se mikrovýboje tvoří v objemu mezielektrodového prostoru, který je vyplněn plynem, a dotýkají se obou elektrod. Jejich počet roste se zmenšující se vzdáleností elektrod. Objemový výboj lze generovat i při použití dvou válcových elektrod o různém průměru zasunutých do sebe a oddělených dvěma dielektrickými (skleněnými či keramickými) válci. Plazma je pak generováno mezi těmito válci, jako je tomu např. v ozonizátoru. Další modifikací objemového výboje je DBD s tekutou elektrodou, v němž plazma vzniká mezi dielektrikem a hladinou kapaliny (vody). Takovéto zařízení lze také využít pro přímou aktivaci kapalin [20].



Obrázek 4 - schéma objemového bariérového výboje [23]

Plasma jet

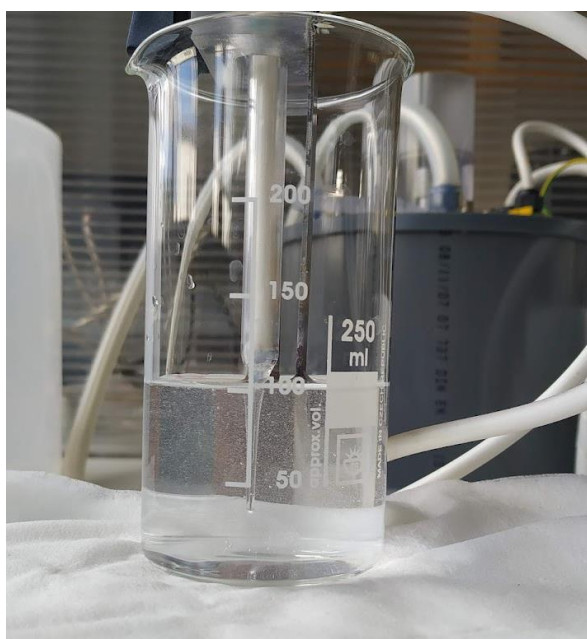
Plasma jet za atmosférického tlaku vytváří vysoce reaktivní plazma nad hladinou aktivované kapaliny při nízké teplotě plynu. Jako proudící plyn se používá atomární plyn jako například argon nebo helium. Plazma proudí z trysky ve formě viditelného paprsku. Difúze okolního vzduchu do plazmatu vede ke vzniku dalších částic viz Obrázek 5. Při interakci plazmatu s kapalinou mohou být reaktivní částice generovány uvnitř kapaliny nebo do ní transportovány, popřípadě se mohou tvořit jako následek reakčního řetězce v kapalině. Mezi tyto částice patří hydroxylové radikály, peroxid vodíku, superoxidové aniontové radikály, dusitany a dusičnany [24]. K zapálení tohoto výboje dochází pomocí jiskry. Jedná se o krátkodobý výboj v doprovodu jiskry za atmosférického tlaku. Při jiskrovém výboji nastává lavinová ionizace, která vzniká při dosažení potřebné intenzity elektrického pole mezi elektrodami. Plazma je dále udržováno aplikací vysokého napětí o vysoké frekvenci, zpravidla v radiofrekvenční (MHz) až mikrovlnné (GHz) oblasti [25]. Při interakci plazmatu mikrovlnného jetu s vodou dochází k její aktivaci díky dostatečné produkci výše zmíněných redoxních částic. Plasma jet generuje nízkoteplotní plazma, které může být aplikováno přímo na lidskou tkáň, kde ničí patogenní mikroorganismy nebo dezinfikuje rány a urychluje proces hojení. Při nahrazení léčiv (antibiotik) nízkoteplotním plazmatem se lze vyhnout problémům s rezistencí bakterií vůči těmto léčivům [26].



Obrázek 5 - tvorba částic pomocí systému plasma jet [24]

System plazmové trysky v kapalině

Ke generaci plazmatu v kapalinách se využívá plazmová tryska kombinující konfiguraci korónového a štěrbinového výboje, která pracuje za atmosférického tlaku. Tento systém využívá dvou elektrod ponořených kapalině, kdy hlavní elektrodu tvoří wolframový drát zasazený do skleněného držáku ukončeného keramickou nebo skleněnou hlavicí. Druhá (hliníková) elektroda ve formě kovového plátu je ponořena do kapaliny blízko této trysky (viz Obrázek 6). Při zvyšování napětí až do bodu zápalného napětí koróny se pomocí vysokého napětí generuje stabilní korónový výboj ve štěrbině dielektrika na konci trysky, který je doprovázen zářením na hrotu drátu. Tento výboj je samostatný a vzniká na hranách elektrod s malým poloměrem křivosti nebo štěrbinách malých rozměrů v nehomogenním elektrickém poli. Produkované plazma tvoří svítící plazmové kanálky, jejichž intenzita roste se zvyšujícím se napětím. V tomto uspořádání je možné vkládat stejnosměrné i střídavé napětí. Díky přímé ionizaci molekul vody dochází k intenzivní produkci hydroxylových radikálů a dalších redoxních částic přímo ve vodě [27,28,29].



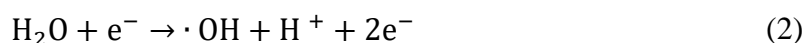
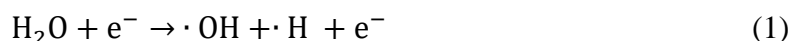
Obrázek 6 - aparatura systému plazmové trysky v kapalině [29]

2.3.2 Reaktivní částice v PAW

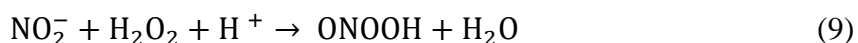
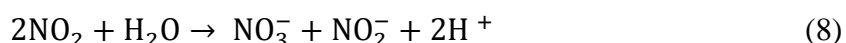
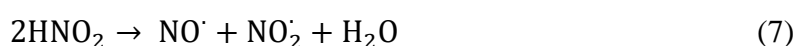
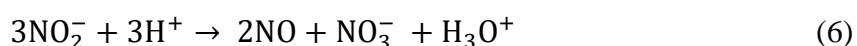
Předpokládá se, že biochemická aktivita plazmatem aktivované vody je odvozena od synergických účinků velmi reaktivních částic, zejména reaktivní formy kyslíku (ROS) a dusíku (RNS) souhrnně nazývané RONS. Ty se vytváří ve vodném roztoku nebo na rozhraní plyn – kapalina. Produkci těchto částic ovlivňuje mnoho parametrů, jako jsou různé plazmové systémy, plynné médium, konfigurace elektrod, použité napětí, průtok plynu, objem roztoku, vzdálenost mezi elektrodou a povrchem kapaliny nebo doba působení plazmatu. Například způsob, jakým přichází do styku plazma a kapalina, významně ovlivňuje chemické složení částic produkovaných v kapalině, konkrétně jde-li o interakci plynného plazmatu s kapalinou nebo přímou generaci plazmatu v kapalině. Mezi částice, které se v PAW vyskytují s dlouhou

životností, patří dusičnany (NO_3^-), dusitany (NO_2^-), peroxid vodíku (H_2O_2) a ozón (O_3). Vyskytující se částice s krátkou dobou života jsou hydroxylové radikály ($\cdot\text{OH}$), oxid dusnatý (NO), superoxid ($\cdot\text{O}_2^-$), peroxodusičnan (OONO_2^-) a peroxodusitan (ONOO^-).

Při generaci plazmatem aktivované vody vznikají reaktivní částice kyslíku s krátkou dobou života zejména díky nerovnovázně disociaci molekul vody (viz rovnice 1–2). Tyto částice reagují s dalšími částicemi za vzniku stabilnějších produktů, jako je peroxid vodíku nebo ozón (viz rovnice 3–5). Ozón rozpuštěný v kapalině není velmi stabilní. Poločas rozpadu ozónu při pokojové teplotě je 45 min.

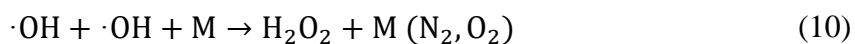


V PAW jsou obsaženy také reaktivní formy dusíku. Přítomny jsou také kyseliny – kyselina dusičná (HNO_3) a kyselina dusitá (HNO_2), které jsou ve vodě disociované, čímž vznikají vodíkové kationty (zvyšující kyselost) a dusičné, resp. dusitanové anionty. Také se zde vyskytuje kyselina peroxodusitá (ONOOH) a radikály oxidu dusičitého. Dusitanové ionty vznikají záchytem elektronů oxidem dusičitým nebo také oxidací oxidu dusnatého. Dusitany také oxidují za vzniku dusičnanů [30].



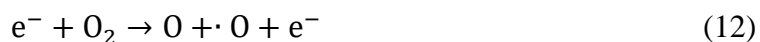
Peroxid vodíku

Jedná se o jednu z reaktivních forem kyslíku (ROS), která je široce využívána v medicíně a zemědělství. Peroxid vodíku produkovaný plazmatem je možné využít pro léčbu rakoviny a bakteriální inhibici. V zemědělství má také dobrý vliv na rozvoj a růst rostlin, snižuje virulenci patogenů a projevy příznaků onemocnění. Výhodou je jeho stabilita v PAW (v závislosti na způsobu její přípravy) a jeho poměrně snadná detekce oproti jiným druhům generovaných plazmatem. Peroxid vodíku vzniká rekombinací $\cdot\text{OH}$ radikálů (viz rovnice 3) přímo v plazmatem aktivované vodě nebo ve vzduchu v přítomnosti molekuly dusíku či kyslíku (rovnice 10).



Dusičnany a dusitany

Plazmatem generované reaktivní dusíkaté formy (RNS) – zejména dusitany, peroxodusitany a dusičnany, jsou důležité pro své antibakteriální účinky a jako alternativa anorganických hnojiv pro podporu růstu rostlin, jelikož rostliny využívají pro svou výživu dusík zejména ve formě amonných a dusičnanových iontů. RNS jsou absorbovány rostlinnými enzymy jako živina, což vede k tvorbě dusíkatých sloučenin a aminokyselin. Ve vzduchu nad povrchem vody se rozpouští oxidy dusíku NO_x , které vznikají reakcí N_2 a O_2 v plynné fázi. Následně vznikají dusitany (viz rovnice 11–15). Dusitanový aniont (NO_2^-), který je v kontaktu s oxidačními činidly, jako je peroxid vodíku nebo ozón, je snadno oxidován na dusičnanový aniont (NO_3^-), viz rovnice 16.



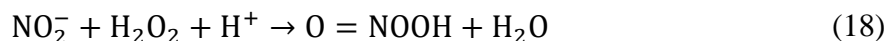
Ozón

Ozón rozpuštěný ve vodných roztocích je velmi silným antimikrobiálním oxidačním činidlem. Mezi typickými oxidanty, jako je chlór, peroxid vodíku nebo manganistan, se vyjímá nejvyšším oxidačně-redukčním potenciálem. Ozón je možné generovat v plynné fázi a následně jej transportovat do kapaliny (viz rovnice 17) nebo jej produkovat přímo v kapalině.



Peroxodusitan

Částice jako peroxodusitan (ONOO^-) a kyselina peroxodusitá (ONOOH) jsou významné pro své antibakteriální účinky. Pokud je v kyselém roztoku přítomen NO_2^- a H_2O_2 , lze kyselinu peroxodusitou generovat podle rovnice 18. Analytické stanovení peroxodusitanu je možné pomocí fluorescenční spektrometrie.



Hydroxylový radikál

Hydroxylový radikál působí jako prekurzor peroxidu vodíku v PAW. Je důležitý pro své silné oxidační vlastnosti. Hydroxylový radikál je vysoce reaktivní, a proto je jeho životnost v plynném skupenství cca 200 mikrosekund a v kapalině v řádu několika nanosekund. Tento radikál je důležitý pro tvorbu a přenos dalších reaktivních částic. Má také vysokou účinnost při bakteriální inaktivaci, i když je jeho koncentrace podstatně nižší než u ostatních částic. Generace ve vodě proběhne podle rovnic (1) a (2) ionizací molekul vody, ve vzduchu dle rovnice (19) srážkou excitovaného kyslíku (O^*) s molekulou vodní páry.



Superoxid

Superoxid ($\cdot O_2^-$) patří mezi důležité radikály vznikající v plazmatem aktivované vodě. Vzniká deprotonací hydrogenperoxydového radikálu ($\cdot OOH$), který je generován z $\cdot OH$ reagujícího s ozónem (O_3) [1,15].

2.3.3 Analýza částic v PAW

K detekci reaktivních kyslíkových i dusíkových částic se používají analytické metody jako třeba fluorescenční spektrometrie, elektronová paramagnetická rezonance, iontová chromatografie, UV-VIS spektrometrie nebo kolorimetrie (Griessovo činidlo, titanové činidlo, soupravy pro stanovení dusitanů a dusičnanů).

Elektronová paramagnetická rezonance (EPR)

Jedná se o metodu založenou na absorpci mikrovlnného záření nespárovaným elektronem, který se nachází ve vnějším magnetickém poli. Absorbované záření má za následek přechody mezi energetickými stavy, resp. různé orientace spinu nepárových elektronů. EPR je díky své vysoké citlivosti schopná detekovat i kvantifikovat přítomnost radikálů. Konkrétně v PAW lze takto stanovit přítomnost hydroxylového radikálu, superoxidu, hydrogenperoxidu či oxidu dusnatého [1,4].

Iontová chromatografie

Iontová chromatografie je typem kapalinové chromatografie, což je separační metoda využívaná ke stanovení látek ve směsi. Principem jsou rozdílné afinity iontů analytu k opačně nabitým funkčním skupinám vázaných na stacionární fázi. Stacionární fázi je zde měnič iontů, který obsahuje vhodné funkční skupiny kyselé nebo zásadité povahy. Iontově výměnná chromatografie je vhodná k analýze anorganických iontů. Konkrétně největší využití najde v oblasti životního prostředí, kde je možné analyzovat koncentraci aniontů v podzemních vodách nebo znečištění pitné vody. V plazmatem aktivované vodě je možné takto analyzovat dusičnany, dusitany a amonné ionty [1,31,32].

UV-VIS spektrometrie

Podstatou UV-VIS spektrometrie v roztokové analýze je absorpce elektromagnetického záření, v oblasti ultrafialové a viditelné oblasti, zředěnými roztoky molekul, vlivem čehož dochází k excitaci valenčních elektronů. Následně je možné stanovení koncentrace látek na základě zachycení změn barevnosti vzorku. Pomocí absorpce záření v UV-VIS oblasti v kombinaci s kolorimetrií, kdy po reakci s činidlem vznikají specifická zbarvení, lze detekovat peroxid vodíku, dusičnany, dusitany nebo amonné ionty. Patří zde metody jako je spektrofotometrie, fotometrie a kolorimetrie.

Spektrofotometrie

Pomocí spektrofotometrie lze měřit množství záření pohlceného vzorkem. Při dopadu zářivého toku na roztok vzorku dochází k absorpci tohoto záření. Prošlé záření určité vlnové délky vzorkem (λ) lze vyjádřit pomocí transmittance (T). Ta je výsledkem podílu prošlého zářivého toku (Φ) ku dopadajícímu zářivému toku (Φ_0).

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (20)$$

Absorpci záření, resp. absorbanci A , která je přímo úměrná koncentraci absorbující látky c , tloušťce květy l a molárnímu absorpčnímu koeficientu při vlnové délce ε , popisuje Lambert-Beerův zákon v rovnici (21).

$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon \quad (21)$$

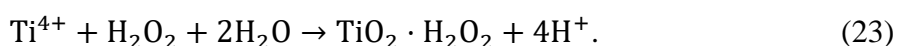
Absorbanci lze vypočítat také z transmittance T pomocí vztahu:

$$A = -\log T. \quad (22)$$

Lambert-Beerův zákon platí pouze pro zředěné roztoky a využívá se v kvantitativní analýze u většiny absorpčních metod [12,33].

Kolorimetrie

Jedná se o jednu z nejstarších a nejjednodušších metod, která je založená na porovnání intenzity zbarveného roztoku s neznámou koncentrací s roztokem o známé koncentraci. Jedná se o subjektivní metodu, která místo měřícího přístroje využívá zrak. Kolorimetricky lze například stanovit peroxid vodíku pomocí vysoce selektivního titanového činidla. To je připraveno rozpuštěním síranu titaničitého ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) ve zředěné kyselině sírové. Přítomnost peroxidu vodíku lze stanovit pomocí žlutého zbarvení vzniklého selektivní reakcí titaničitého iontu s peroxidem vodíku v kyselém prostředí. Zbarvení vzniká v důsledku tvorby komplexu kyseliny peroxotitaničité H_2TiO_4 (často uváděný jako peroxotitanylový komplex $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$). K přesnému zjištění koncentrace peroxidu vodíku v roztoku se využívá spektrofotometrického stanovení při vlnové délce 407 nm. Reakce peroxidu vodíku s titanovým činidlem:



Dalším příkladem je stanovení ozónu pomocí modře zbarveného barviva indiga. Pokud je v kyselém roztoku přítomen ozón, dochází k odbarvení roztoku [33,34]. Pro přesnou koncentraci ozónu lze opět využít spektrofotometrického stanovení při vlnové délce 610 nm. Kolorimetricky lze stanovit i dusitany a dusičnany, které se indikují zbarvením, pomocí tzv. Griessovy reakce [1,35].

2.3.4 Využití PAW

Plazmatem aktivovaná voda (PAW) má výborné vlastnosti pro využití v zemědělských a biomedicínských aplikacích. Co se týče zemědělských aplikací, tak se PAW díky své biochemické aktivitě používá ke zvýšení rychlosti klíčení semen a následnému růstu sazenic a rostlin, deaktivaci patogenních organismů a léčbě rostlin infikovaných houbami. V biomedicíně se PAW využívá k hojení ran, odstranění bakterií a virů, ve stomatologii k dezinfekci a bělení zubů nebo jako protirakovinná kúra. Takto připravená voda neobsahuje žádné chemikálie a nemá tedy nepříznivý dopad na životní prostředí [1].

Ke zvýšení klíčivosti semen příznivě působí zejména peroxid vodíku, kdežto zase dusičnany a amonné ionty jsou převládajícími zdroji dusíku pro růst rostlin. Pro rostliny je dusík základním stavebním prvkem, který tvoří podstatnou část živé hmoty (aminokyseliny, amidy, bílkoviny, chlorofyl a je součástí enzymů) a jeho obsah závisí na druhu a stáří rostliny [2]. Jedním ze zdrojů dusíku v půdě je fixace atmosférického dusíku půdními bakteriemi, které jej umí přeměnit na minerální dusík. Dále se dusík do půdy dostává prostřednictvím srážek, kdy při bouřkách vznikají oxidy dusíku, následuje jejich atmosférická oxidace na kyselinu dusičnou, což je forma, ve které se dostanou do půdy spolu se srážkami. Výskyt dusíku v půdě je taky vlivem přirozeného rozkladu organických látek nebo průmyslovými hnojivy. Přidávky umělých hnojiv ale vedou k silnému zasolení půdy, neboť se zvyšuje i podíl kationtů (Na^+ , K^+ aj.).

Aplikace v zemědělství

V zemědělství se v posledních desetiletích ekosystémy potýkají s nadbytkem dusíku, díky snaze zvýšit zemědělskou produkci pomocí hnojiv a pesticidů. To však způsobuje znečištění životního prostředí a ovlivňuje růst a vývoj plodin. Některé rostliny velké množství dusíku umí využít, jako je třeba kopřiva dvoudomá, ale naopak některým přírodním systémům jeho nadbytek škodí. Nadbytek dusíku se projevuje sytým zbarvením listů, větším vzrůstem a křehkými listy i stonky – ideální pro škůdce. V tomto případě jsou rostliny také náchylnější k houbovým nemocem a jsou méně odolné vůči mrazům. Naopak při nedostatku dusíku dochází u rostlin k nižšímu vzrůstu a snížené tvorbě chlorofylu, tudíž jsou rostliny světle zelené s postupně odumírajícími spodními listy a drobnými plody. Pro lepší růst rostlin se dodává dusík ve formě průmyslových hnojiv, ten však rostliny nedokážou celý zpracovat a přebytek může být vyplaven do potoků či řek. Ve snaze tomuto zabránit, se zkoumají a aplikují nové technologie, které využívají nízkoteplotní plazma. Při aplikaci přímého kontaktu plazmatu na rostliny může dojít k jejímu poškození, proto se pro tyto aplikace používá plazmatem aktivovaná voda. Účinek plazmatem aktivované vody může nahradit chemické přípravky, které zanechávají zbytky chemických sloučenin, čímž jsou škodlivé pro životní prostředí [36,37,38].

Použití plazmatem aktivované vody na semena (např. pšenice, čočka) při jejich klíčení je vysoce účinné díky zvýšení rychlosti tohoto procesu. Důvodem je, že reaktivní kyslíkové

částice v plazmatem aktivované vodě jsou příčinou ztenčení vnější vrstvy těchto semen, díky tomu usnadňují příjem vody a živin. Dále jsou zde přítomné reaktivní dusíkaté částice, které jsou přijímány jako živiny [38].

Aplikace studeného plazmatu hraje významnou roli v inaktivaci mikrobů. PAW se používá pro nepřímou expozici plazmatu na potravinový produkt. Při přímé aplikaci plynného plazmatu přímo na potravinu se sice získá vysoká účinnost mikrobiální inaktivace, ale současně se mohou projevit určité negativní účinky jako například ztráta barvy [2,37].

Vliv RONS na mikrobiální inaktivaci

Mnoho z reaktivních kyslíkových částic produkovaných v PAW se považují za silná antimikrobiální činidla. Například hydroxylový radikál, který primárně cílí na vnější membránu mikrobiálních buněk, ozón nebo peroxid vodíku. Při průniku ROS z PAW do mikrobiálních buněk dochází k jejich nevratnému vnitřnímu poškození.

Působením plazmatu se ve vodě vytváří reaktivní dusíkaté částice, konkrétně například oxid dusnatý a z něj odvozené další sloučeniny dusíku jako dusičnany, dusitany a peroxodusitany. Tvorba HNO_3 , HNO_2 a HNOOH v PAW snižuje pH, což má za následek mikrobiální inaktivaci. Peroxodusitanové ionty působí také jako silné oxidační činidlo, které se účastní reakcí zodpovědných za tuto mikrobiální inaktivaci. Mohou například interagovat s membránovými lipidy a zahájit peroxidaci lipidů, což vede k buněčné smrti, mají také potenciál způsobit oxidační, mutagenní a cytotoxické poškození mikrobiálních buněk. Peroxodusitany mají krátkou dobu života v PAW, která ale stačí k difúzi do buněk, a v důsledku toho k mikrobiální inaktivaci. Tvorbu těchto iontů lze detekovat změnou vodivosti.

Vliv fyzikálních parametrů na mikrobiální inaktivaci

Tvorbou reaktivních chemických látek se snižuje pH v PAW. pH prostředí má výrazný vliv na většinu mikroorganismů. Například bakterie nejsou tak odolné vůči kyselému pH jako plísňe a kvasinky, jelikož nejsou schopné přežít v pH pod 3,7 [2].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato část se zabývá charakterizací plazmatem aktivované vody zejména pomocí systému s probubláváním produktů DBD výboje v ozonizátoru do vody. Detekovanými reaktivními částicemi jsou dusitany, dusičnany a peroxid vodíku. Jako plyn se používá kyslík a dusík v poměru 1:4, který je označován jako syntetický vzduch. V průběhu jsou měněny podmínky, za kterých se plazma generuje, a je zkoumán jejich vliv na produkci analyzovaných částic. K měněným parametrům patří výkon ozonizátoru, doba působení plazmatu a průtoky používaných plynů. V celé části se studuje také vliv druhu kapaliny (kohoutková a destilovaná voda) na generaci částic. Vzhledem k povaze přístroje se určuje také množství vyprodukovaného ozónu v závislosti na použitém výkonu. Pro porovnání kvality plazmatem aktivované vody z hlediska koncentrací vygenerovaných částic se použily tři plazmové systémy. Konkrétně se jedná o již zmiňovaný ozonizátor a probublávání jeho plynných produktů výboje do kapaliny, dále systém plazmové trysky generující plazma přímo v kapalině a plasma jet, kdy vyfukované plazma působí na hladinu vody.

3.1 Použité chemikálie

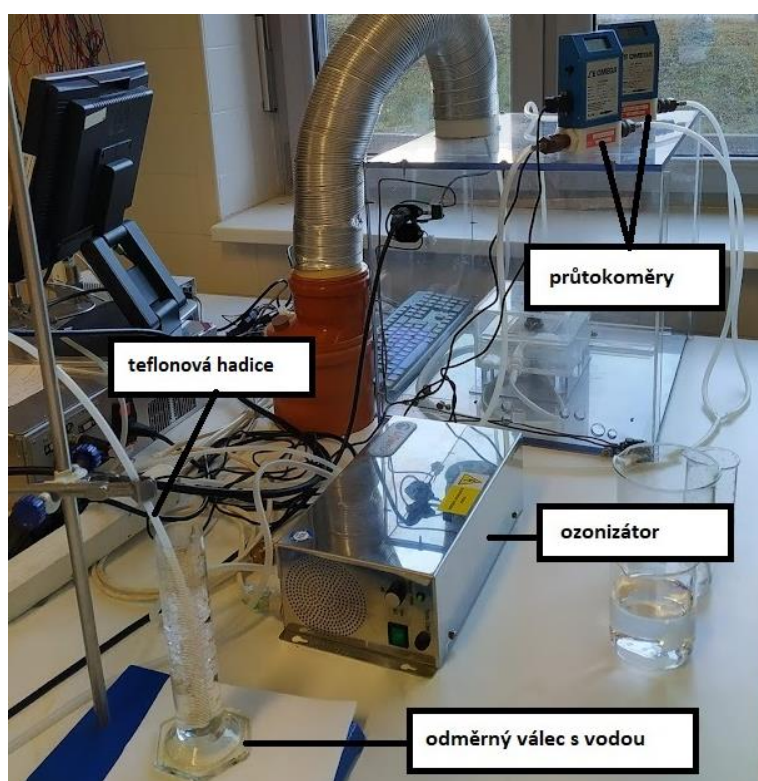
Tabulka 1 - seznam a popis použitých chemikálií

chemikálie	CAS	výrobce	M_r [g/mol]
peroxid vodíku (H_2O_2)	7722-84-1	Lach-Ner, s.r.o.	34,02
dusičnan sodný ($NaNO_3$)	7631-99-4	Lach-Ner, s.r.o.	85,01
dusitan sodný ($NaNO_2$)	7632-00-0	Lach-Ner, s.r.o.	69,00
titanové činidlo	123334-00-9	Sigma-Aldrich	159,93
činidlo pro stanovení dusičnanů	–	Supelco, Sigma- Aldrich	–
činidlo pro stanovení dusitanů	–	Merck, Sigma-Aldrich	–

3.2 Použité aparatury

3.2.1 Ozonizátor

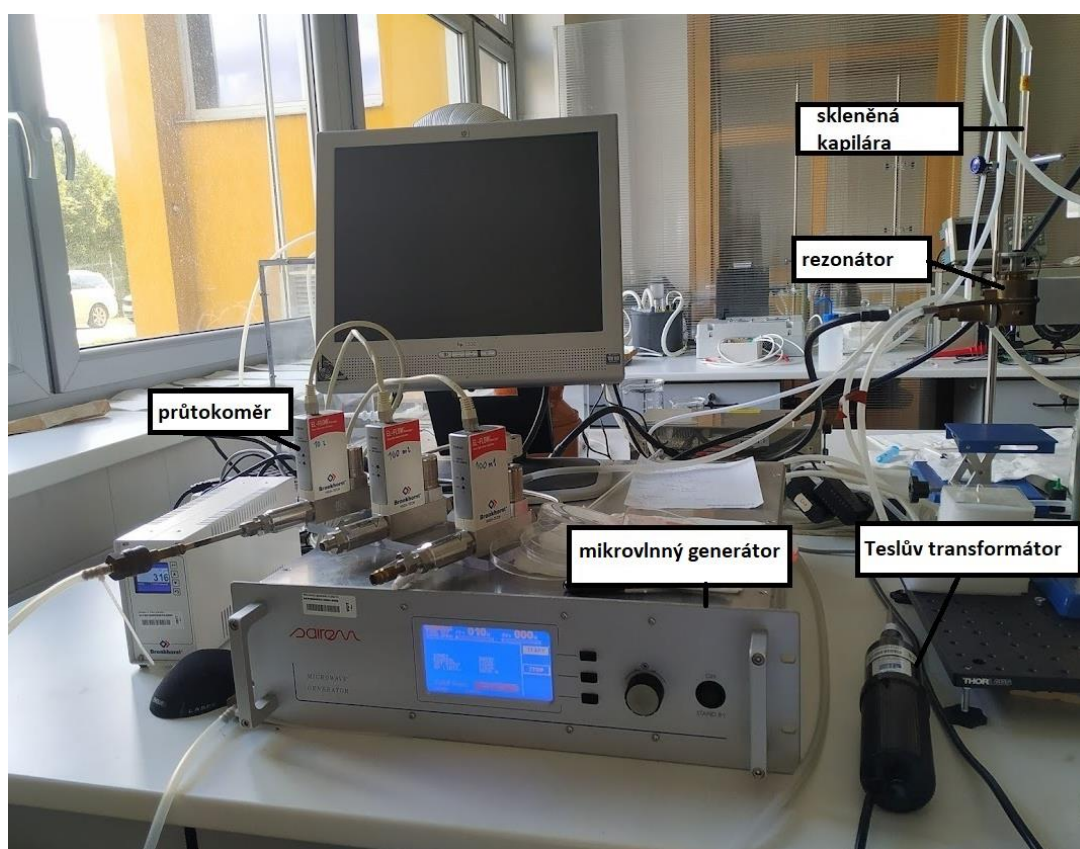
Střídavé napětí je přiváděné na ozonizátor (výrobce Lifetech, s.r.o., max výkon 30 W) za přítomnosti proudu kyslíku s dusíkem a pomocí dieletrického bariérového výboje se generuje plazma, ve kterém jsou přítomné reaktivní částice (např. ozón). Ty jsou pomocí teflonové hadice převáděné do kapaliny v odměrném válci, kde dochází k aktivaci kapaliny probubláváním (viz Obrázek 7). Průtoky kyslíku a dusíku jsou regulovány průtokoměry (zn. Omega), jejichž maximální průtoky jsou 0,1 l/min (O_2) a 2 l/min (N_2).



Obrázek 7 - aparatura ozonizátoru

3.2.2 Plasma jet

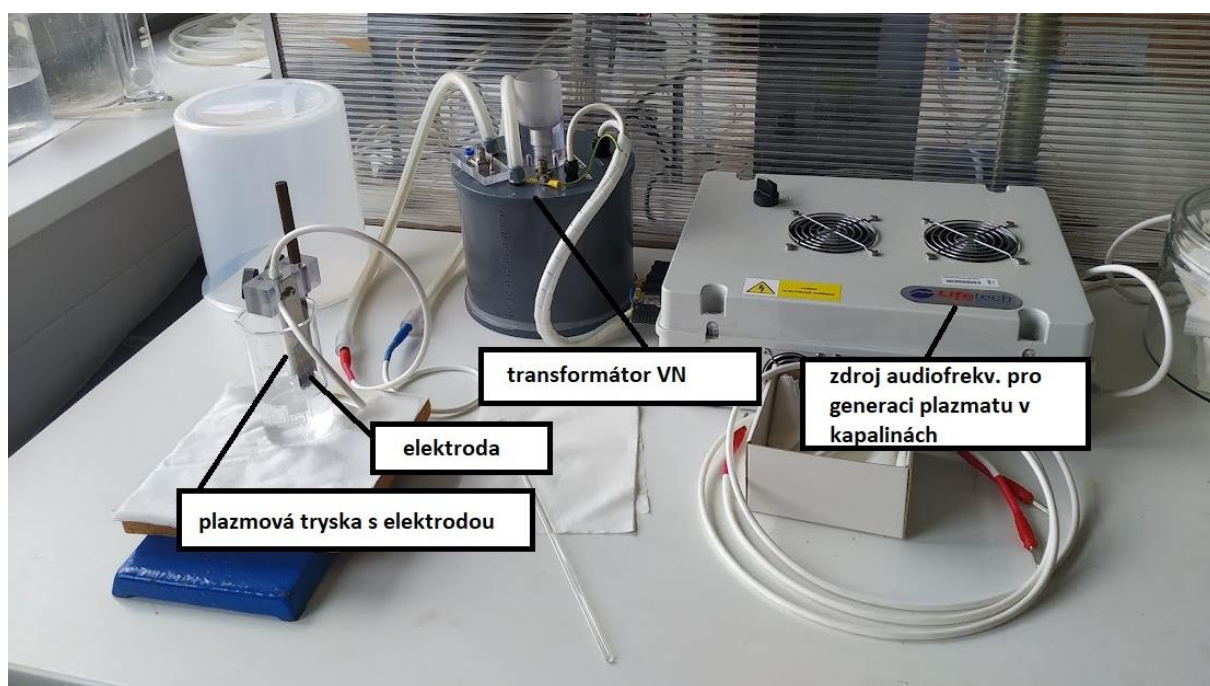
V této aparatuře (viz Obrázek 8) je nosným plynem argon, který proudí skleněnou kapilárou o vnitřním průměru 3 mm, do rezonátoru (první elektroda). Působením mikrovlnného napětí dochází k nabití první elektrody, zatímco druhá elektroda je uzemněná a nabíjí se opačným pólem. Mezi těmito elektrodami vzniká napětí, které urychluje částice proudícího plynu. Dochází ke srážkám mezi částicemi, kvůli jejich kmitavému pohybu při změnách polarit elektrod. Pomocí Teslova transformátoru dochází k primární ionizaci a následné ionizační lavině, která má za následek generaci plazmatu. To lze pozorovat díky emitovanému viditelnému záření. K tvorbě plazmatem aktivované vody se dále používá Petriho miska s vodou, na kterou je působeno plazmatem. Vzdálenost viditelného konce plazmatu od hladiny kapaliny je 12 mm.



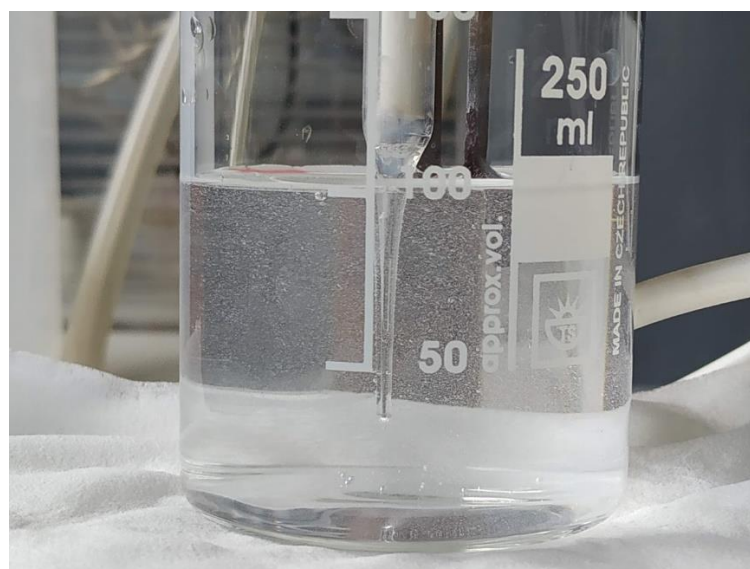
Obrázek 8 - aparatura plasma jetu

3.2.3 Systém plazmové trysky v kapalině

Aparatura pro generaci štěrbinového výboje v kapalině (viz Obrázek 9) se skládá z trysky, ve které je tenký wolframový drát zasazený do skleněného držáku ukončeného keramickou hlavicí, a protielektrody ve formě tenkého kovového plátu. Obě elektrody jsou ponořeny v kapalině. Vkládá se střídavé napětí z vysokofrekvenčního zdroje (zn. Lifetech, s.r.o., frekvence 17 kHz, výkon 40–50 W), kdy se při zvyšování napětí až do bodu zápalného napětí koróny generuje stabilní korónový výboj ve štěrbině dielektrika na konci trysky, který je doprovázen zářením na hrotu drátu (viz Obrázek 10). Reaktivní částice plazmatu se do kapaliny dostávají pomocí mikrobublin a dochází k tvorbě PAW.



Obrázek 9 - aparatura systému plazmové trysky v kapalině



Obrázek 10 - výboj na hrotu drátu ve štěrbině kapiláry

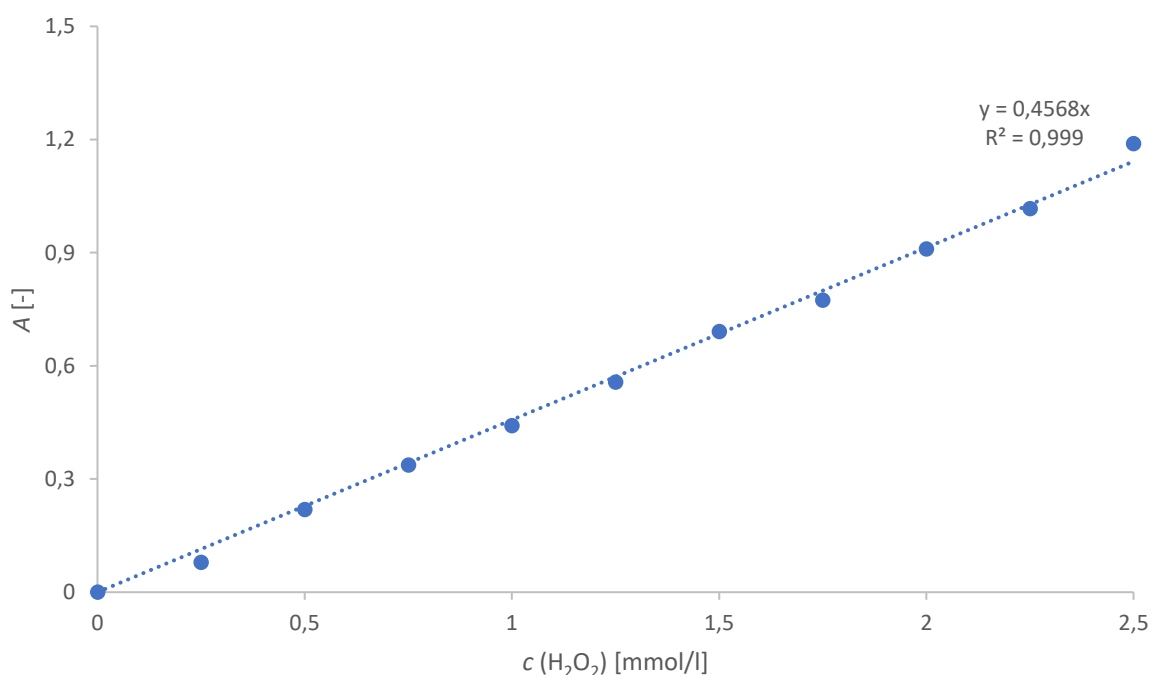
3.3 Stanovení koncentrace reaktivních částic

V plazmatem aktivované vodě se sledují koncentrace generovaných částic – peroxid vodíku, dusičnany, dusitany. Koncentrace se zjišťují pomocí reakce PAW s činidlem a následným proměřením na spektrofotometru (zn. Unicam Helios Omega) při vlnových délkách 407 nm (H_2O_2), 526 nm (NO_3^-) a 540 nm (NO_2^-). Při interakci elektromagnetického záření s roztokem v kyvetě se získávají absorbance jednotlivých roztoků, které jsou přepočítávány, za použití Lambert–Beerova zákona, na koncentraci.

3.3.1 Peroxid vodíku

Ke stanovení koncentrace peroxidu vodíku se využívá titanové činidlo. Jedná se o selektivní činidlo, které obsahuje titaničitý iont reagující v kyselém prostředí s peroxidem vodíku za vzniku žlutého zbarvení. Zbarvení vzniká vlivem komplexu kyseliny peroxotitaničité ($\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$). Titanové činidlo je složeno ze síranu titaničitého [$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$] rozpuštěného v kyselině sírové (H_2SO_4).

Ke zjištění absorbancí určitých koncentrací se využívá kalibrační přímka. Pro přípravu kalibrační křivky je třeba připravit 11 roztoků o rostoucí koncentraci (0–2,5 mmol/l) peroxidu vodíku v destilované vodě. Z každého roztoku jsou odpipetovány 2 ml a smíchány s 1 ml titanového činidla. Pomocí spektrofotometru se měří absorbance při vlnové délce 407 nm, která se vynese do grafu (viz Graf 1).



Graf 1 - závislost absorbance na koncentraci peroxidu vodíku

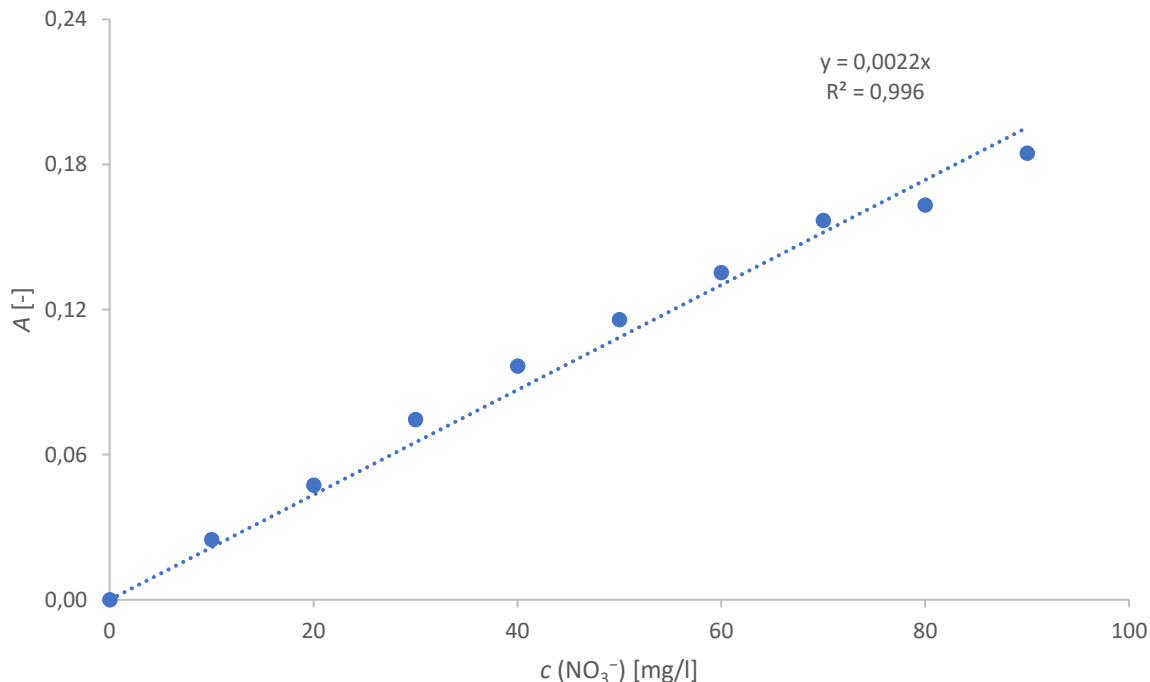
Ze zjištěné kalibrační přímky se sestaví rovnice pro přepočítání absorbance na koncentraci peroxidu vodíku (rovnice 24) v mmol/l. Následně lze přepočítat na hmotnostní koncentraci v mg/l vynásobením molekulovou hmotností peroxidu vodíku, která je 34 g/mol.

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = A/0,4568 \quad (24)$$

3.3.2 Dusičnany

Kolorimetrické stanovení dusičnanů se provádí pomocí činidla (Supelco, Sigma Aldrich), které obsahuje kyselinu boritou, kyselinu sulfanilovou a kadmiový prášek. Při reakci činidla s dusičnanovými ionty dochází ke žluto-oranžovému zbarvení, čímž se indikuje jejich přítomnost.

K sestavení kalibrační přímky (viz Graf 2) pro zjištění rovnice přepočtu absorbance na koncentraci (viz rovnice 25) se v této práci používá navážka 0,137 g dusičnanu sodného (NaNO_3), který se rozpustí v destilované vodě v odměrné baňce o objemu 1 l ($c = 100 \text{ mg NO}_3^-/\text{l}$). Zásobní roztok se dále ředí s krokem 10 mg/l. Rozmezí koncentrací je 0–90 mg NO_3^-/l . Z každého vzorku se odebere 5 ml do připravené zkumavky a smíchá se s 2 odměrkami činidla. Odměrky jsou součástí setu pro stanovení dusičnanů ve vodě. Zkumavka se protřepe a dle návodu se počká 5 min, aby došlo k reakci a zbarvení roztoku k důkazu přítomnosti dusičnanů. Následně se proměří absorbance jednotlivých vzorků při vlnové délce 526 nm.



Graf 2 - závislost absorbance na koncentraci dusičnanů

Ze zjištěné kalibrační přímky se sestaví rovnice pro přepočítání absorbance na koncentraci dusičnanů v mg/l:

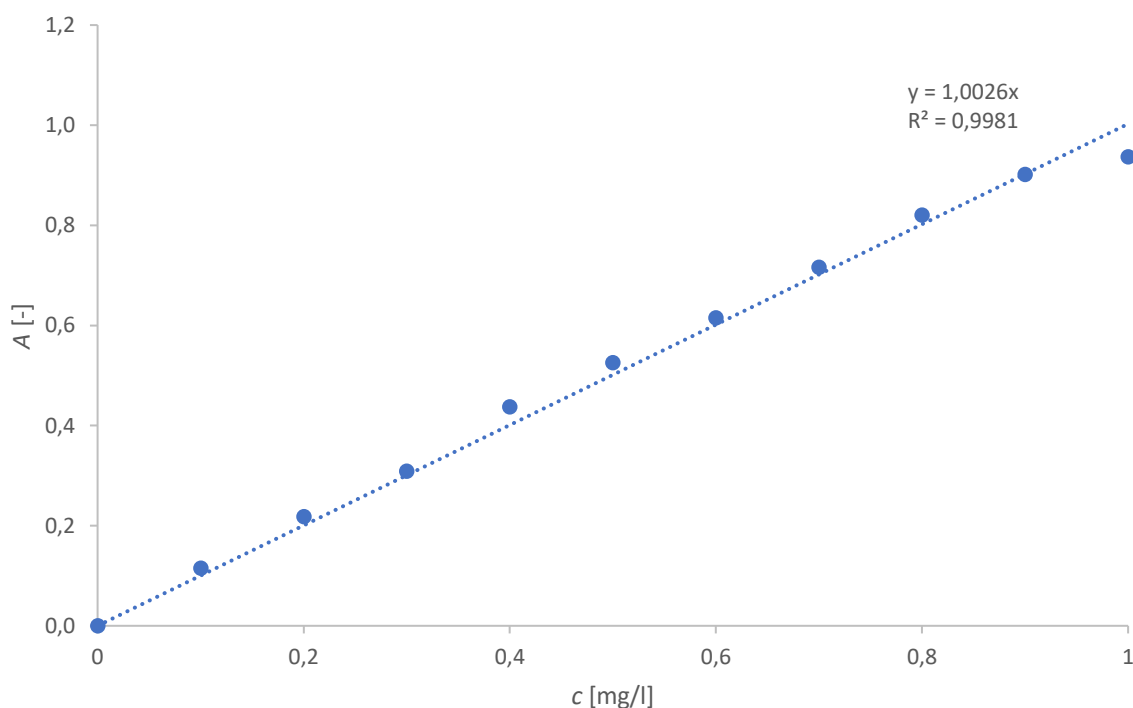
$$c(\text{NO}_3^-) = A/0,0022. \quad (25)$$

3.3.3 Dusitany

Činidlo ke stanovení dusitanů obsahuje kyselinu sulfanilovou, která reaguje s těmito ionty za vzniku diazoniové soli. Ta dále reaguje s N-(1-naftyl)ethylendiamin dihydrochloridem za vzniku červeno-fialového zbarvení.

Kalibrační roztoky se v experimentální části připravují dvoustupňově. Nejprve se naváží 0,015 g dusitanu sodného do odměrné baňky (1 l) s destilovanou vodou. V druhém kroku se tento roztok 10x naředí, z důvodu dosažení požadované koncentrace zásobního roztoku 1 mg NO_2^- /l. Ředěním se připravuje 11 kalibračních roztoků v rozmezí koncentrací 0–1 mg NO_2^- /l. Z každého roztoku se odebere 5 ml a smíchá se s 1 odměrkou činidla ve zkumavce. Vzorek ve zkumavce se protřepe a podle instrukcí v návodu k používání činidla se nechá 10 min odstát. Po 10 minutách se proměří jeho absorbance při vlnové délce 540 nm a vynese se její závislost na koncentraci (viz Graf 3). Z kalibrační přímky se získá rovnice pro přepočítání absorbance na koncentraci dusitanů v mg/l (viz rovnice 26).

$$c(\text{NO}_2^-) = A/1,0026 \quad (26)$$



Graf 3 - závislost absorbance na koncentraci dusitanů

3.4 Průběh měření

3.4.1 Ozonizátor

Při analýze generovaných částic v plazmatem aktivované vodě vytvořené probubláváním produktů výboje do kapaliny se používá ozonizátor. Měření začíná nastavením průtoků plynů (kyslík a dusík v poměru 1:4) na hodnotu 0,1 l/min (O_2) a 0,4 l/min (N_2), nachystáním odměrného válce se 100 ml kapaliny (destilovaná nebo kohoutková voda) a vložením teflonové hadice s otvory, kterými proudí ozón a další metastabilní částice z kyslíku a dusíku do připravené kapaliny v odměrném válci. Výkon ozonizátoru se nastaví na 5. pozici. Při takto připravené aparatuře se zapne ozonizátor a plynné produkty z výboje uvnitř ozonizátoru jsou unášeny do kapaliny, kde jsou probublávány po dobu 5 min. Poté se do 3 zkumavek odeberou potřebné objemy PAW dle stanovovaných částic (5 ml pro dusičnany a dusitany, 2 ml pro peroxid vodíku), které se smíchají s činidly a proměří na spektrofotometru.

3.4.2 Plasma jet

Dalším plazmovým systémem se generuje vyfukované plazma, které působí na hladinu kapaliny (destilované nebo kohoutkové vody). V prvním kroku se nastaví průtok argonu na 3 l/min a výkon mikrovlnného generátoru na 10 W. Pomocí Teslova transformátoru se ionizuje proudící plyn, který spustí ionizační lavinu a vzniká plazma ve formě tenkého viditelného paprsku cca 20 mm dlouhého. Ten působí na hladinu kapaliny (viz Obrázek 11) o objemu 10 ml v Petriho misce po dobu 5 minut. Následně se opět odebírají příslušné objemy pro analýzu stanovovaných částic.



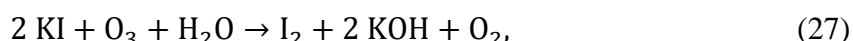
Obrázek 11 – působení plazmatu na hladinu kapaliny

3.4.3 Systém plazmové trysky v kapalině

U systému plazmové trysky generující plazma přímo v kapalině se připraví kádinka o objemu 250 ml a do ní se odměří 100 ml kapaliny (destilované nebo kohoutkové vody). Do kapaliny se vloží tryska s protielektrodou a zvyšuje se střídavé vysokofrekvenční napětí až do bodu, kdy dochází k zapálení výboje uvnitř kapaliny. Potřebný výkon je tedy 40 W pro destilovanou a 50 W pro kohoutkovou vodu. Takto dochází k výboji uvnitř kapaliny a tvorbě plazmatem aktivované vody, která se dále studuje z hlediska tvorby částic. Doba aktivace jsou 2 min.

3.5 Jodometrická titrace

Pro stanovení množství ozónu generovaného v ozonizátoru se používá jodometrická titrace. Jedná se o reakci ozónu s roztokem jodidu draselného (KI):



ve které se z jodidu draselného vyloučí jod, díky kterému se zbarví roztok do žluto-hnědé barvy. Vlastní titrací thiosíranem sodným ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) v kyselém prostředí lze stanovit množství jodu, přičemž redukci jodu na jodid indikuje odbarvení roztoku.

Plyn z výbojového prostoru ozonizátoru je přes teflonovou hadici veden do odměrného válce se 100 ml 0,2 M jodidu draselného po dobu 5 minut, přičemž při reakci ozónu s jodidem draselným dochází k vyloučení jodu (viz rovnice 27) a vzniku žlutého zbarvení. Následně se roztok přelije do titrační baňky, přidá se 10 ml 2 M kyseliny chlorovodíkové (HCl) a titruje se 0,05 M roztokem thiosíranu sodného do odbarvení roztoku. Množství vygenerovaného ozónu se určí pomocí spotřebovaného roztoku thiosíranu sodného, jelikož 1 ml titračního roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odpovídá 1,2 mg ozónu. Následně se hmotnost ozónu přepočítá na hustotu částic (n) v cm^{-3} podle vztahu:

$$n = \frac{m}{m_u M_r V}, \quad (29)$$

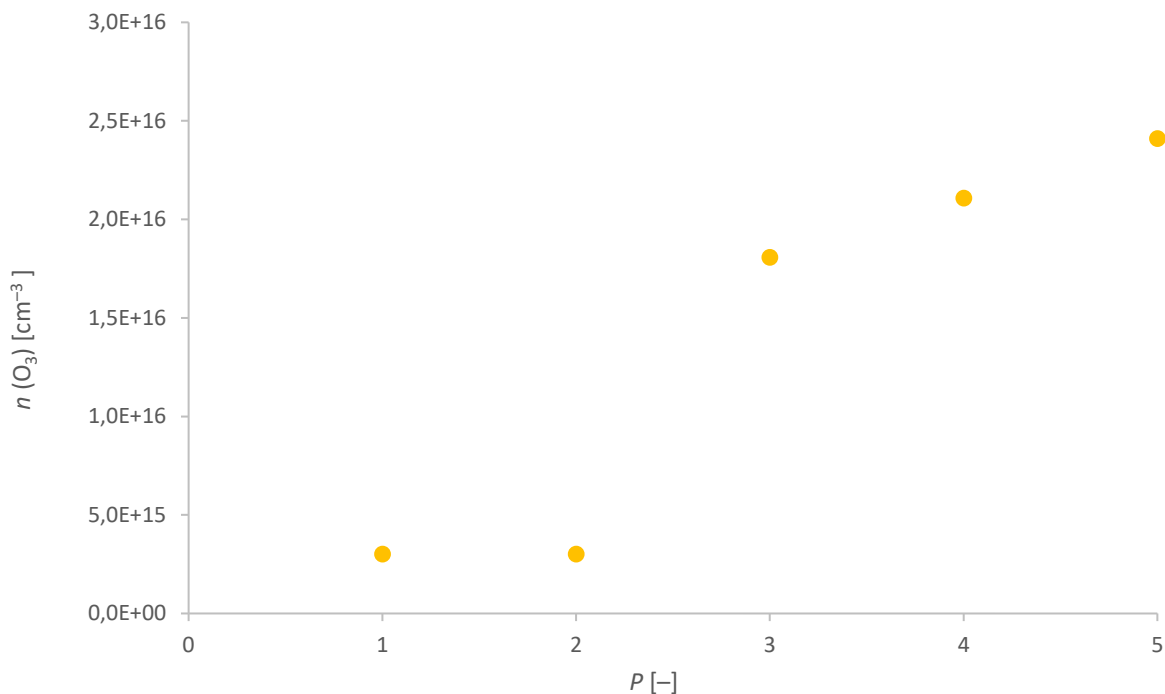
ve kterém je m přepočítaná hmotnost ozónu z titrace v mg, M_r je relativní molekulová hmotnost ozónu ($M_r = 48$), m_u je atomová hmotnostní jednotka ($m_u = 1,661 \cdot 10^{-21}$ mg) a V je objem proudícího plynu, který se zjistí pomocí nastaveného průtoku plynu Q [l/min] a jeho vynásobením časem (5 min) [40].

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Ve většině experimentů se používal ozonizátor, který bylo třeba charakterizovat z hlediska různých parametrů. Vzhledem k povaze přístroje bylo třeba provést stanovení koncentrace vygenerovaného ozónu s ohledem na nastavitelný výkon ozonizátoru pomocí jodometrické titrace. Poté se sledoval vliv doby působení plazmatu a stabilita PAW. Další měření se vztahovalo na měnící se parametry (průtoky plynů, výkon ozonizátoru). V poslední části se porovnávaly 3 plazmové systémy podle tvorby sledovaných částic (peroxid vodíku, dusičnany a dusitany).

4.1 Stanovení koncentrace ozónu jodometrickou titrací

Při stanovování množství vygenerovaného ozónu jodometrickou titrací byly nastaveny průtoky plynu na 0,1 l/min (O_2) a 0,4 l/min (N_2). Doba generace ozónu v odměrném válci se 100 ml kapaliny byla 5 min. V experimentu byl zkoumán vliv výkonu ozonizátoru na koncentraci ozónu. V grafu (Graf 4) lze vidět, že při prvních dvou pozicích se produkuje velmi malé množství a největší nárůst je mezi 2. a 3. pozicí, pak už dochází k poměrně lineárnímu vzrůstu koncentrace O_3 . Znamená to tedy, že při nejnižším nastaveném výkonu na pozici 1 a 2 patrně výboj v ozonizátoru nehořel korektně, a tudíž vznikalo minimum produktů plazmatu. Pro lepší orientaci je uvedena hmotnost ozónu, viz Tabulka 2, kde je přidána také hodnota pro maximální výkon.



Graf 4 - závislost koncentrace ozónu na pozici výkonu ozonizátoru

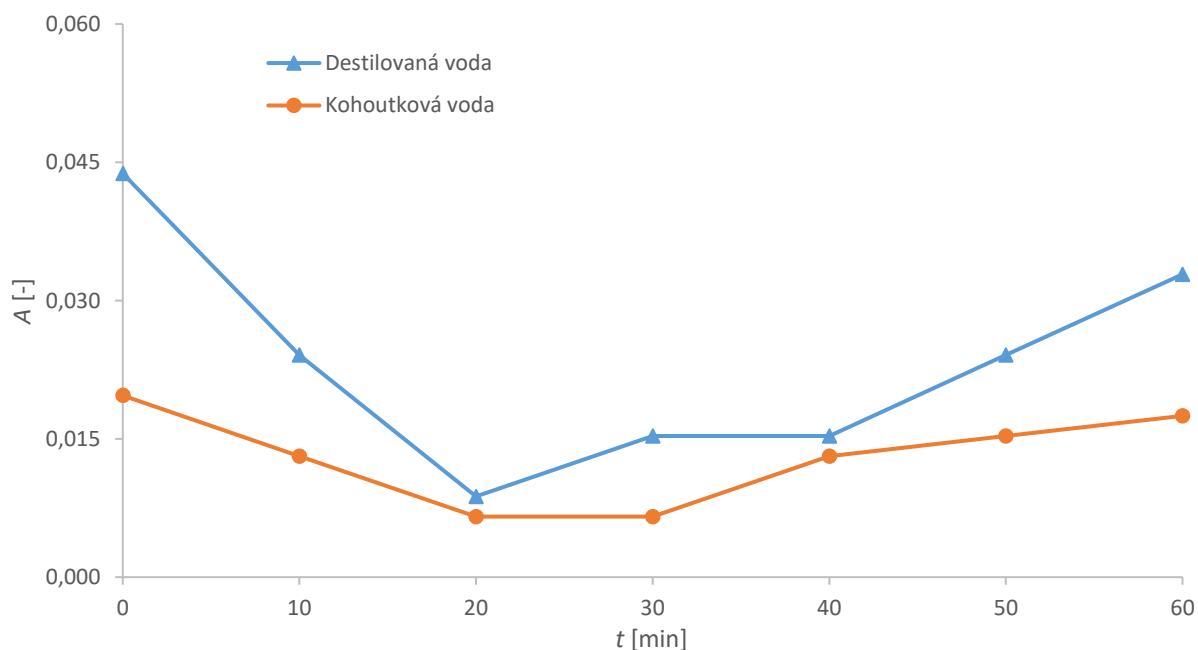
Tabulka 2 - hmotnost vyprodukovaného ozónu podle pozice výkonu

P [-]	$m(\text{O}_3)$ [mg]
1	0,06
2	0,06
3	3,6
4	4,2
5	4,8
max	7,8

4.2 Stálost komplexu vygenerovaných částic s činidly

Aby nedocházelo k odchýlkám v koncentracích částic kvůli časové prodlevě mezi smícháním vzorku s činidlem a proměřením na spektrofotometru, bylo třeba sledovat stabilitu absorbance roztoku PAW v komplexu s příslušnými činidly, a to jak v destilované vodě, tak v kohoutkové vodě. Byl tedy připraven roztok plazmatem aktivované vody pro každý druh vody, ve kterém byly sledované absorbance komplexů činidel s peroxidem vodíku, dusičnany a dusitany. Parametry byly nastaveny stejně jako je popsáno v kapitole 3.4.1. Po vypnutí ozonizátoru bylo ihned odebráno potřebné množství pro reakci s činidly. První byl proměřen peroxid vodíku, poté dusičnany a nakonec dusitany. Tyto komplexy byly měřeny každých 10 min po dobu 1 hod.

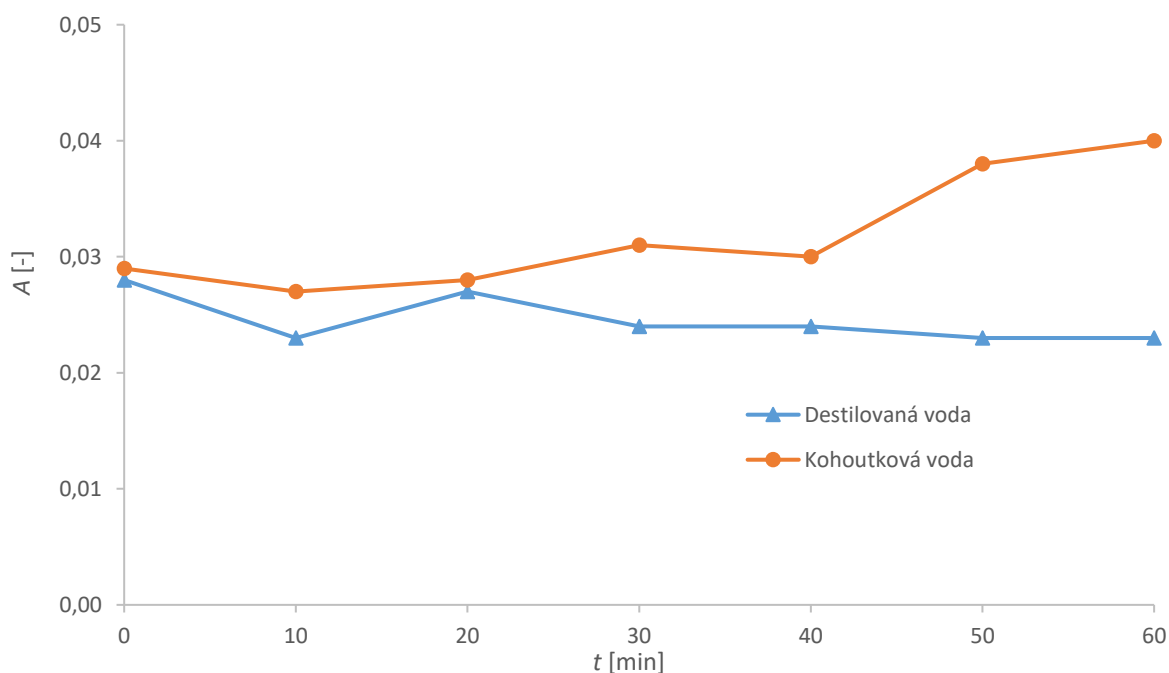
Stálost absorbance komplexu peroxidu vodíku s titanovým činidlem je zobrazena v grafu (Graf 5). V destilované vodě se generuje více peroxidu vodíku než ve vodě kohoutkové. V obou případech lze ale pozorovat, že absorbance není stabilní v celém časovém úseku. Během prvních 20 minut dochází k výraznému poklesu absorbance a následně dochází k mírnému vzrůstu, ale ani po 1 hod se absorbance nedostane zpátky na původní hodnotu. Z tohoto důvodu byly všechny vzorky s titanovým činidlem proměřeny ihned po smíchání.



Graf 5 - závislost absorbance vzorku PAW s činidlem (pro stanovení peroxidu vodíku) na čase

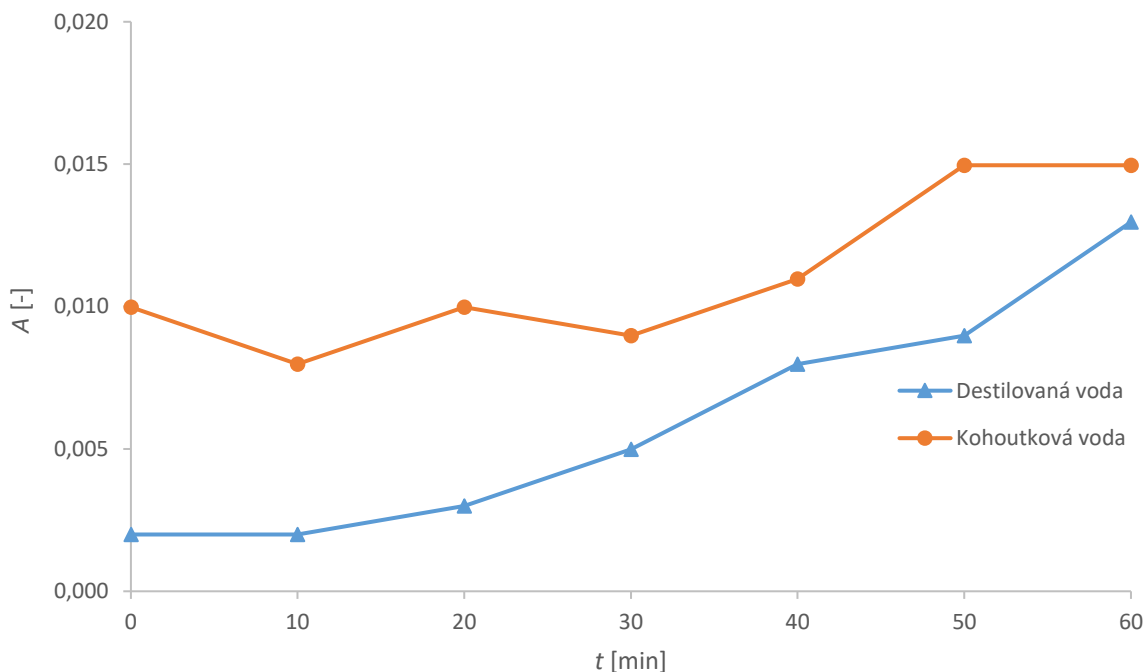
Při sledování absorpance komplexu dusičnanů s činidlem lze pozorovat opačného jevu než u peroxidu vodíku. Zde se generuje více dusičnanových iontů v kohoutkové vodě než ve vodě destilované. V grafu (Graf 6) jsou zobrazeny absorpance (resp. její přírůstky v případě kohoutkové vody) v závislosti na čase. Po aktivaci kapaliny plazmatem byl nárůst absorpance skoro stejný jako u destilované vody (rozdíl 4 %).

V grafu lze vidět, že v destilované vodě dochází k výkyvům absorpance během prvních 30 minut, poté se ustálí. U kohoutkové vody je vidět spíše nárůst absorpance zejména v rozmezí 40–60 min, který je způsoben zřejmě interakcí činidla s částicemi přítomnými ve vzorku. Což může být například peroxid vodíku nebo chlór již obsažený v kohoutkové vodě. Z tohoto důvodu byly všechny vzorky s činidlem proměřeny po 5 min od smíchání, resp. ihned po reakci činidla se vzorkem (viz kapitola 3.3.2).



Graf 6 - závislost absorpance vzorku PAW s činidlem (pro stanovení dusičnanů) na čase

Posledními studovanými částicemi jsou dusitanové ionty. Ty obsažené v kohoutkové vodě před působením plazmatu nebyly. Stejně jako dusičnany je jejich nárůst v kohoutkové vodě větší než v destilované vodě. V destilované vodě však dochází k poměrně lineárnímu zvyšování absorpance. Kdežto v kohoutkové vodě vykazuje absorpance během 10. a 30. min pokles a poté nárůst absorpance, což může být způsobeno interakcemi s dalšími reaktivními částicemi přítomnými v plazmatu aktivované vodě. V každém případě se absorpance s rostoucím časem ve výsledku zvyšuje, tudíž je třeba měřit vzorek hned po zabarvení následkem interakce s činidlem (viz kapitola 3.3.3).



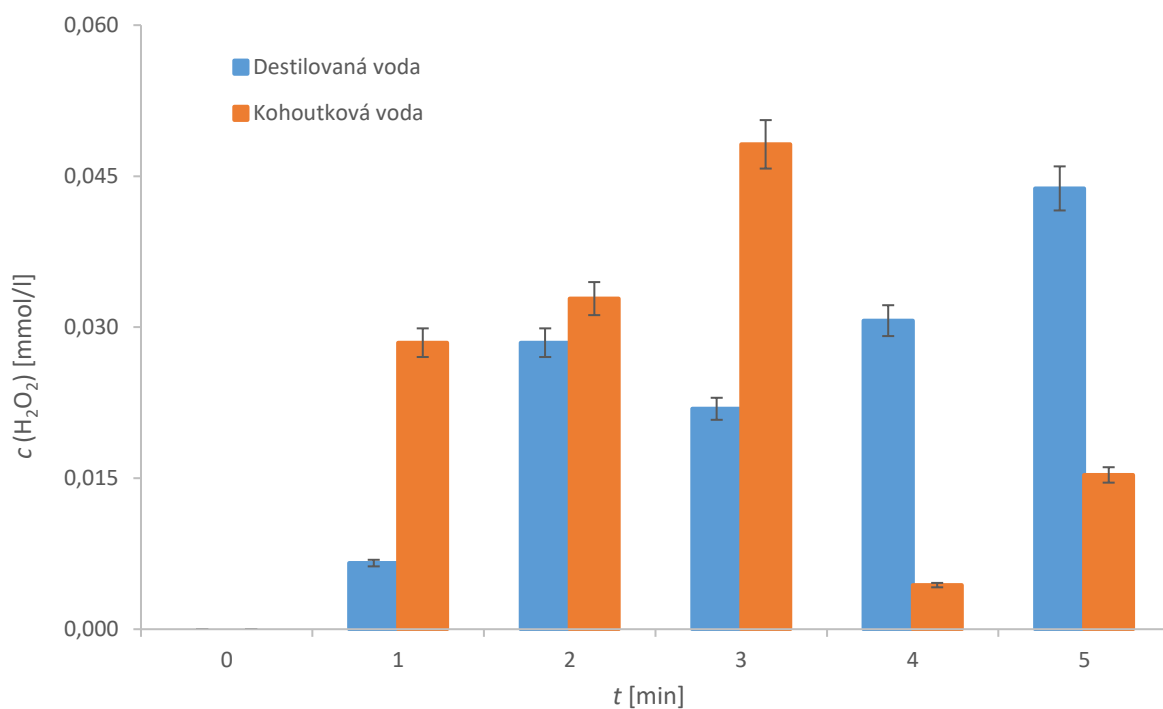
Graf 7 - závislost absorpance vzorku PAW s činidlem (pro stanovení dusitanů) na čase

4.3 Doba působení plazmatu

Z výsledků předchozího měření bylo dbáno na to, aby byly vzorky po aktivaci plazmatem a interakci s činidly okamžitě proměřeny pomocí spektrofotometru. Dalším měřením byl charakterizován vliv doby působení plazmatu nebo jeho produktů na kapalinu. Parametry byly nastaveny opět stejně jako v kapitole 3.4.1. Bylo přichystáno 5 vzorků pro oba druhy kapaliny. První vzorek destilované vody byl aktivován plazmatem po dobu 1 min, na další vzorky bylo působeno plazmatem vždy o 1 min více než na předešlý. Časový rozsah byl 1–5 min. Stejný postup byl praktikován i na kohoutkovou vodu. Cílem tohoto měření bylo najít nejvhodnější dobu na generaci největšího množství stanovovaných částic – zejména peroxidu vodíku a dusičnanů, které jsou pro využití v oblasti zemědělství důležité.

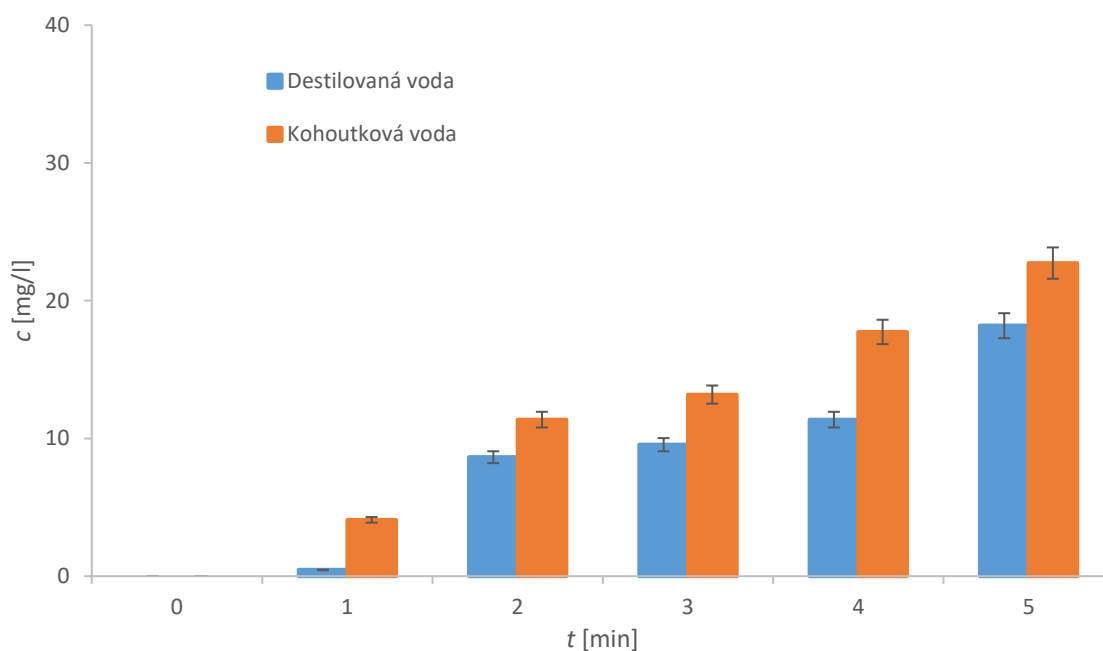
U peroxidu vodíku nedocházelo k lineárnímu nárůstu koncentrace, jak se předpokládalo. U destilované vody dochází k rapidnímu nárůstu množství vygenerovaného peroxidu vodíku v prvních 2 min. Při aktivaci kapaliny po dobu 3 min dochází k mírnému poklesu, ale při působení plazmatu po dobu 4 a 5 min lze pozorovat zase strmý nárůst koncentrace. V těchto posledních 2 min je koncentrace vyšší než u kohoutkové vody, do té doby se generuje v destilované vodě těchto částic méně. Nejvhodnější doba pro generaci H_2O_2 v destilované

vodě je tedy 5 min, kdy se generuje 0,044 mmol/l, resp. 1,50 mg/l. V kohoutkové vodě se zvyšuje koncentrace peroxidu vodíku do 3. min ($c = 0,05$ mmol/l, resp. 1,7 mg/l), v další minutě (4.) pak dojde k prudkému snížení a následnému zvýšení. Při delší době aktivace kohoutkové vody může být pokles vyprodukovaných částic peroxidu vodíku nižší, z důvodu většího množství částic v PAW, se kterými mohou reaktivní částice interagovat a tvořit další sloučeniny. Dalším důvodem může být spotřeba peroxidu vodíku jako oxidačního činidla při oxidaci dusitanů na dusičnany.



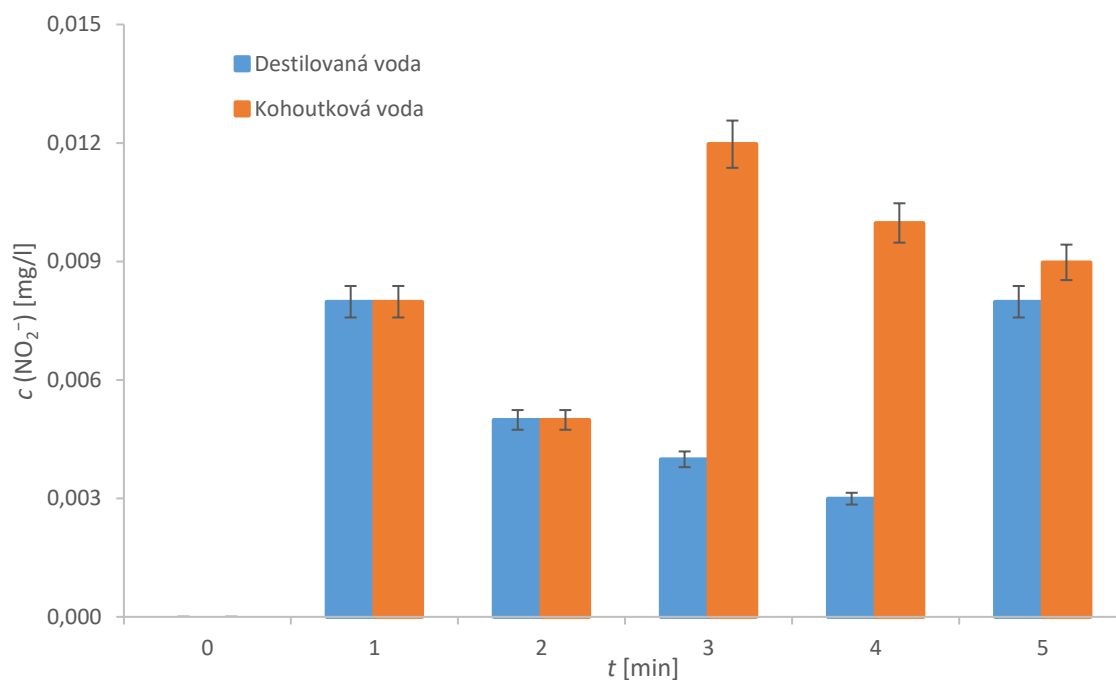
Graf 8 - závislost koncentrace peroxidu vodíku na době působení plazmatu

Vliv doby aktivace kapaliny na vyprodukované množství dusičnanů se v obou případech použité kapaliny chová stejně, s rozdílem většího přírůstku na straně kohoutkové vody. Lze pozorovat, že při delším působení plynu z výbojové komory ozonizátoru dochází k postupnému zvyšování koncentrace dusičnanových iontů. Rozdíl mezi koncentrací dusičnanů v destilované vodě a ve vodě kohoutkové je 20 % při aktivaci kapaliny po dobu 5 min. Nárůst množství dusičnanových iontů v destilované vodě je 18,2 mg/l, v kohoutkové vodě 22,7 mg/l. Jelikož byly dusičnany v kohoutkové vodě přítomny ještě před aktivací kapaliny, jejich celková koncentrace v PAW je 51,3 mg/l.



Graf 9 - závislost koncentrace dusičnanů na době působení plazmatu

V případě dusitanů se jedná o velký nárůst vygenerovaného množství těchto částic už v 1. min u obou typů vod a následnému poklesu v minutě 2. Poté se koncentrace částic liší, jelikož v destilované vodě dochází k poklesu jejich množství a následnému nárůstu v poslední minutě. V kohoutkové vodě se vyskytují různé výkyvy koncentrací, což může být způsobeno oxidací dusitanů na dusičnany nebo interakcemi s dalšími částicemi přítomnými v PAW. Nejvyšší nárůst koncentrace dusitanů (0,012 mg/l) v kohoutkové vodě nastává při působení produktů plazmatu po dobu 3 min. U destilované vody je tomu tak při aktivaci kapaliny po dobu 1 a 5 min, kdy koncentrace vzroste na hodnotu 0,008 mg/l.



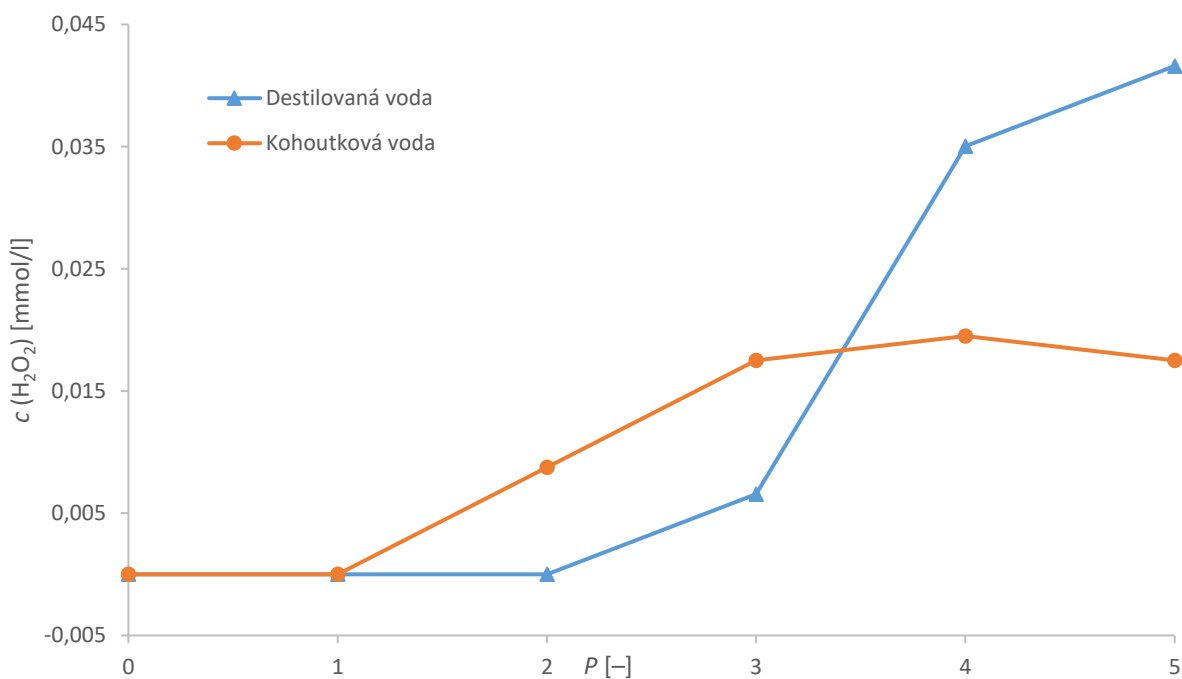
Graf 10 - závislost koncentrace dusitanů na době působení plazmatu

Změny v koncentracích dusitanů lze porovnat i s koncentracemi peroxidu vodíku (Graf 8) a dusičnanů (Graf 9) v kohoutkové vodě během 2. minuty. Což může být právě příkladem oxidace dusitanů na dusičnany za spotřeby peroxidu vodíku. Jelikož u dusičnanů dochází k vyššímu nárůstu koncentrace, kdy v případě dusitanů pozorujeme pokles koncentrace, zatímco u peroxidu vodíku místo strmého zvýšení koncentrace dochází pouze k nepatrnému nárůstu koncentrace.

4.4 Vliv výkonu ozonizátoru

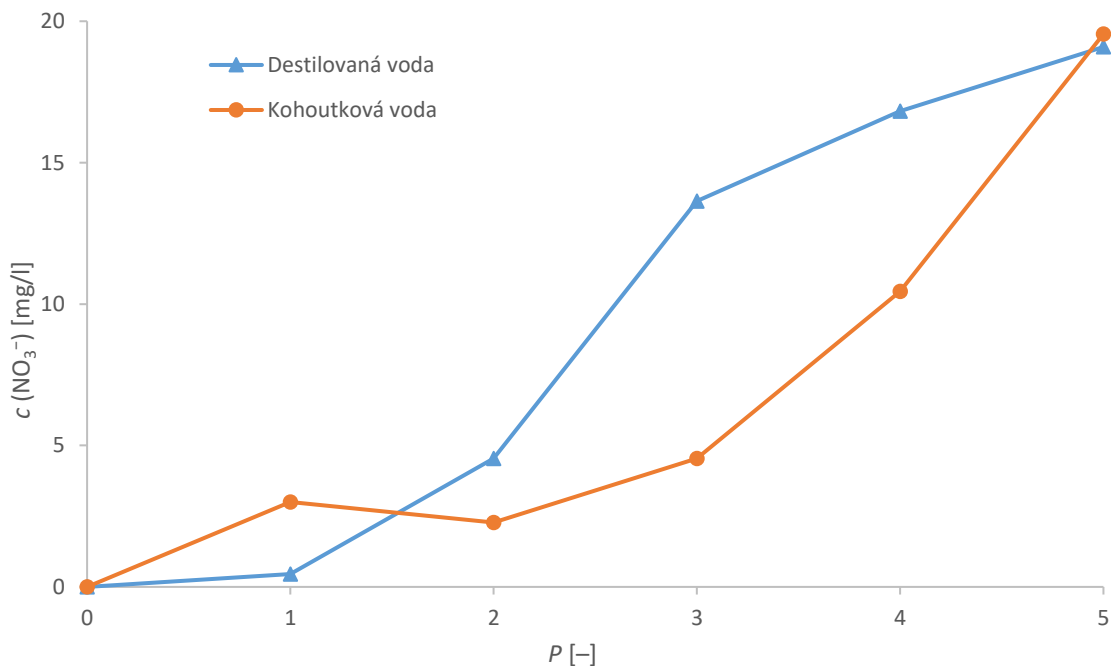
Dalším způsobem charakterizace ozonizátoru je jeho produkce plazmatem aktivované vody, resp. reaktivních částic při různém výkonu. Výkon byl nastavován na číselné stupnici ozonizátoru s nelineárním průběhem. Maximální výkon deklarovaný výrobcem činil 30 W (pozice max). Měření probíhala při nižším výkonu v pozicích 1–5. Měření je provedeno vždy pro destilovanou i kohoutkovou vodu a s nastavenými parametry viz kapitola 3.4.1.

Při postupném zvyšování výkonu dochází k větší produkci peroxidu vodíku, což odpovídá zvýšené generaci ozónu ve výboji (viz kapitola 4.1). Generace v destilované vodě vykazuje vyšší produkci oproti vodě kohoutkové. Lze také pozorovat, výkyvy mezi jednotlivými stupni výkonů, kdy v kohoutkové vodě do 3. pozice roste a následně se ustálí. Naopak ve druhém typu kapaliny není během prvních dvou stupňů výkonů pozorovaná žádná produkce peroxidu vodíku. K té dochází až u 3. pozice, což se pozorovalo i při jodometrické titraci, že největší nárůst koncentrace ozónu je právě u 3. pozice výkonu.



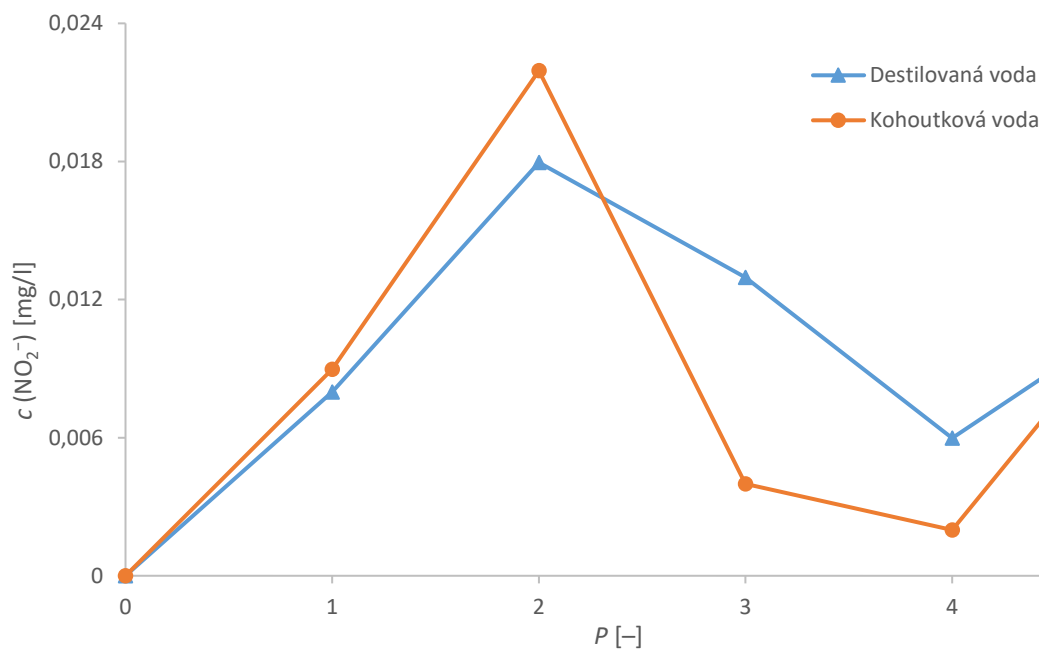
Graf 11 - závislost koncentrace peroxidu vodíku na pozici výkonu

Při nižších výkonech dochází i k tvorbě dusičnanů, jelikož se zřejmě jedná o procesy, kterým stačí nízká energie. Rychlejší nárůst dusičnanových iontů zaznamenává křivka pro destilovanou vodu s maximem koncentrace ($19,1 \pm 0,5$ mg/l) při výkonu na pozici č. 5. Hodnota koncentrace pro poslední (5.) pozici je však nejvyšší u kohoutkové vody ($19,5 \pm 1,1$ mg/l), stejně jako v předchozích měřeních. V kohoutkové vodě před aktivací plazmatem byla naměřená koncentrace dusičnanů 29,6 mg/l. V grafu je uveden pouze nárůst této původní koncentrace. Celková koncentrace dusičnanů v kohoutkové vodě je tedy $49,1 \pm 1,1$ mg/l.



Graf 12 - závislost koncentrace dusičnanů na pozici výkonu

Dusitany vykazují větší koncentrace při nižších výkonech než u vyšších. Kolem 3. pozice výkonu dochází ke snížení koncentrace, což může být zapříčiněno generací peroxidu vodíku (viz Graf 11), které slouží jako oxidační činidlo při oxidaci dusitanů na dusičnany. To lze také pozorovat, viz Graf 12, že kolem 3. pozice dochází k tvorbě většího množství dusičnanových iontů. Při nižším výkonu se tedy tvoří obě dusíkaté částice, od 3. pozice výkonu se už tvoří i peroxid vodíku, který dusitany zoxiduje na dusičnany. Proto koncentrace peroxidu vodíku nejprve stoupá, ale pak se saturuje v důsledku reakce s dusitany.



Graf 13 - závislost koncentrace dusitanů na pozici výkonu

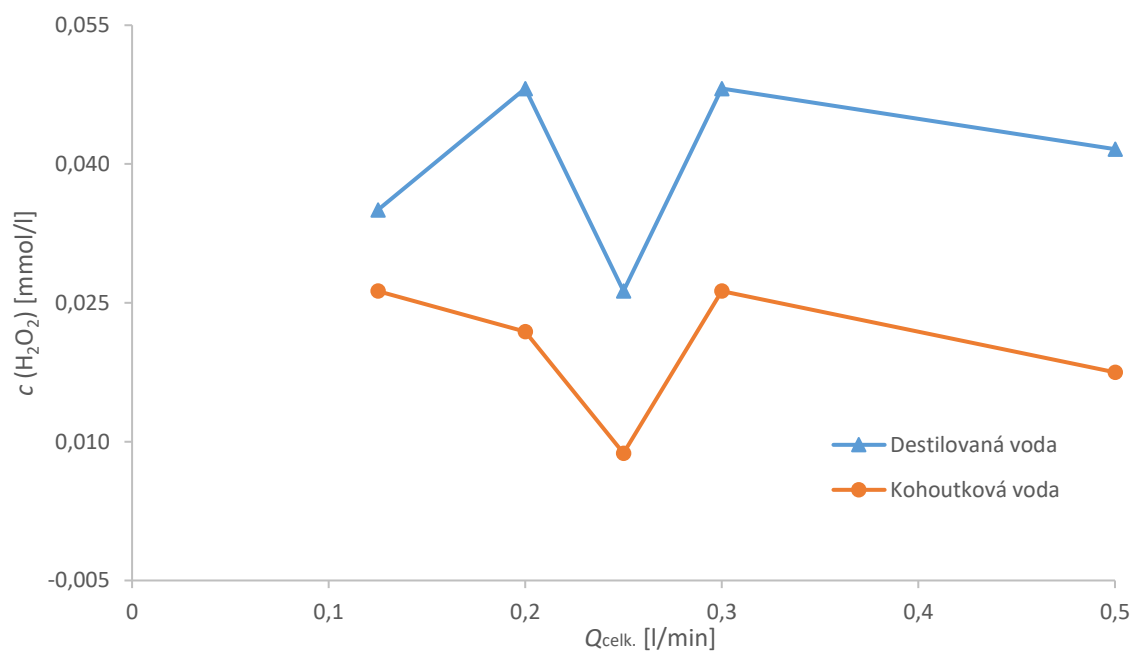
4.5 Vliv průtoku plynů

Dosud byla všechna předchozí měření prováděna za použití syntetického vzduchu (průtoky plynů – 0,1 l/min O₂ a 0,4 l/min N₂). V tomto případě se jednotlivé průtoky mění. Zkoumají se jednak různé poměry průtoku kyslíku k dusíku nebo stejné poměry s jiným celkovým průtokem. U syntetického vzduchu se jedná o poměr 1:4 (O₂:N₂). Zbylé poměry jsou popsány – viz Tabulka 3. Průběh měření je popsán v kapitole 3.4.1.

Tabulka 3 - jednotlivé průtoky plynů

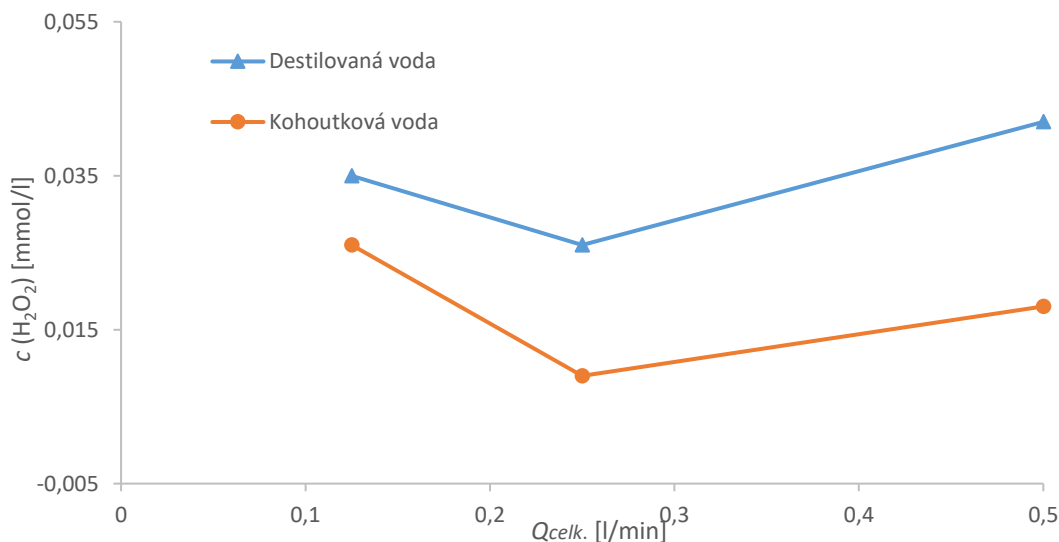
Q_{O_2} [l/min]	Q_{N_2} [l/min]	Poměr (O ₂ :N ₂)	$Q_{celk.}$ [l/min]
0,025	0,1	1:4	0,125
0,100	0,1	1:1	0,200
0,050	0,2	1:4	0,250
0,100	0,2	1:2	0,300
0,100	0,4	1:4	0,500

Při tvorbě peroxidu vodíku, v závislosti na celkovém průtoku kyslíku a dusíku, se ukazuje, že nejvyšší celkový průtok neznamena největší vygenerované množství této částice (viz Graf 14). V destilované vodě je rozdíl v koncentraci peroxidu vodíku mezi nejvyšším a nejnižším celkovým průtokem poměrně malý (o 16 % nižší při nejmenším průtoku). Kdežto rozdíl v množství vygenerovaných částic u kohoutkové vody je o cca 30 % nižší při největším průtoku. V hodnotách pro destilovanou vodu lze pozorovat, že největší koncentrace peroxidu vodíku se nachází při větších poměrech, než je 1:4. Jedná se tedy o hodnoty, kdy je kyslík zastoupen ve větším množství v poměru k dusíku (1:1, 1:2) oproti syntetickému vzduchu, čímž je produkce peroxidu vodíku vyšší. U kohoutkové vody je zase největší nárůst peroxidu vodíku při poměrech 1:2, 1:4 (s celkovým průtokem 0,125 l/min) a 1:1.



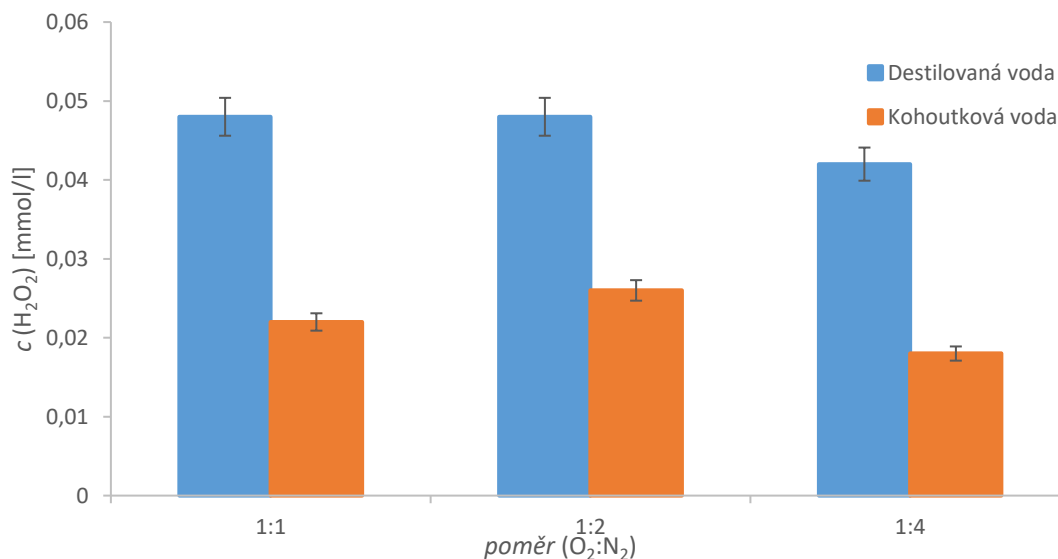
Graf 14 - závislost koncentrace peroxidu vodíku na celkovém průtoku plynů

V dalším grafu (Graf 15) se nachází porovnání pro nárůst koncentrace peroxidu vodíku při stejném poměru kyslíku k dusíku – 1:4. Z grafu lze vyčíst, že při tvorbě peroxidu vodíku v destilované vodě dochází k nejvyššímu nárůstu při největším celkovém průtoku plynů. Kdežto u kohoutkové vody je generace H_2O_2 nejvyšší při nejnižším průtoku. Což může být zapříčiněno menším množstvím reaktivních částic (zejména dusíkatých) oproti většímu průtoku, které mohou reagovat s hydroxylovými radikály, jejichž rekombinací vzniká právě peroxid vodíku.



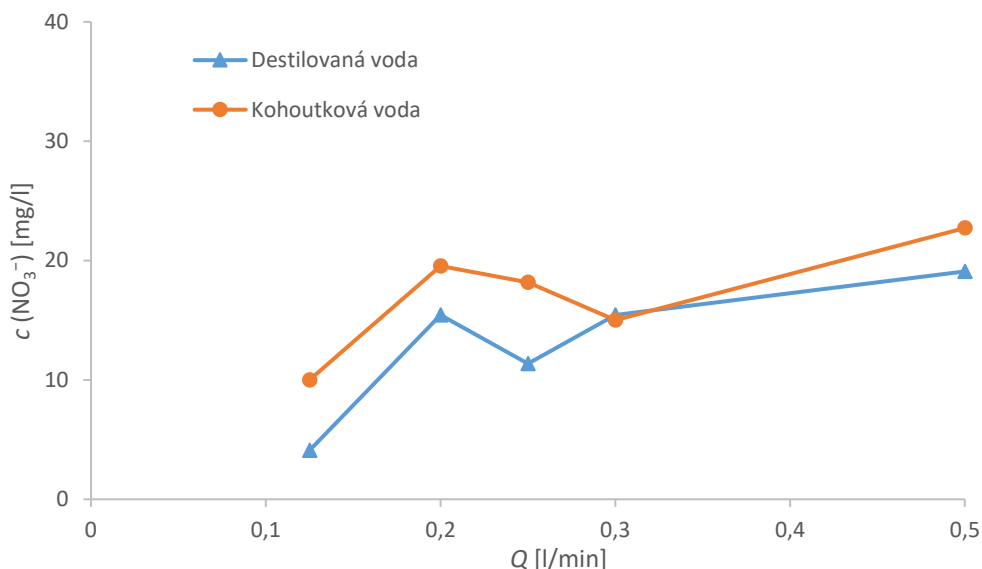
Graf 15 - závislost koncentrace peroxidu vodíku na celkovém průtoku plynů při jednotném poměru složek plynů

Při analýze plazmatem aktivované vody, která vznikla za přítomnosti kyslíku a dusíku v poměru 1:1, 1:2 a 1:4 (s celkovým průtokem 0,5 l/min), se studoval vliv množství plynu na tvorbu peroxidu vodíku. V případě destilované vody lze pozorovat, že v prvních dvou případech (poměry 1:1 a 1:2) jsou hodnoty shodné (0,048 mmol/, resp. 1,63 mg/l), ale při poměru složek 1:4 dochází k poklesu koncentrace peroxidu vodíku. Generace plazmatu ve vodě kohoutkové vykazuje větší nárůst koncentrace (0,026 mmo/l, resp. 0,88 mg/l) pouze v případě průtoků plynů 0,1 l/min (O_2) a 0,2 l/min (N_2), tedy v poměru 1:2.



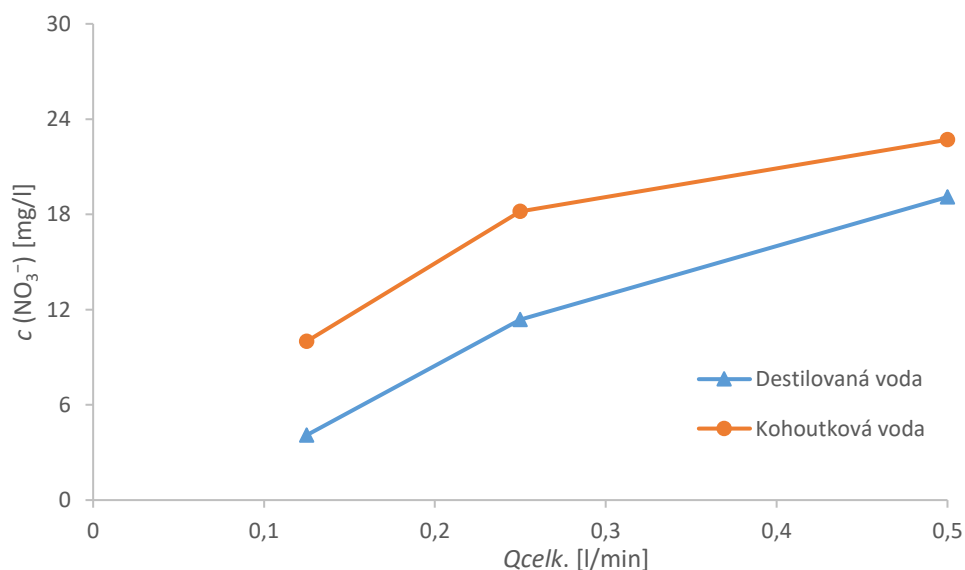
Graf 16 - závislost koncentrace peroxidu vodíku na různých poměrech složek plynů

Nejvyšší tvorbu dusičnanů lze pozorovat při největším průtoku (viz Graf 17). V destilované vodě vykazuje zvýšenou tvorbu dusičnanů také průtok 0,2 a 0,3 l/min (poměr kyslíku k dusíku 1:1 a 1:2). Generace dusičnanů v kohoutkové vodě vykazuje podobný trend jako v destilované vodě. Při nízkých průtocích (0,125 a 0,2 l/min) dochází ke zvýšení koncentrace v kohoutkové vodě a následnému poklesu. Poté se množství dusičnanů rapidně zvýší při největším průtoku plynů. Hodnoty jednotlivých poměrů kyslíku a dusíku v celkovém průtoku jsou uvedeny viz Tabulka 3.



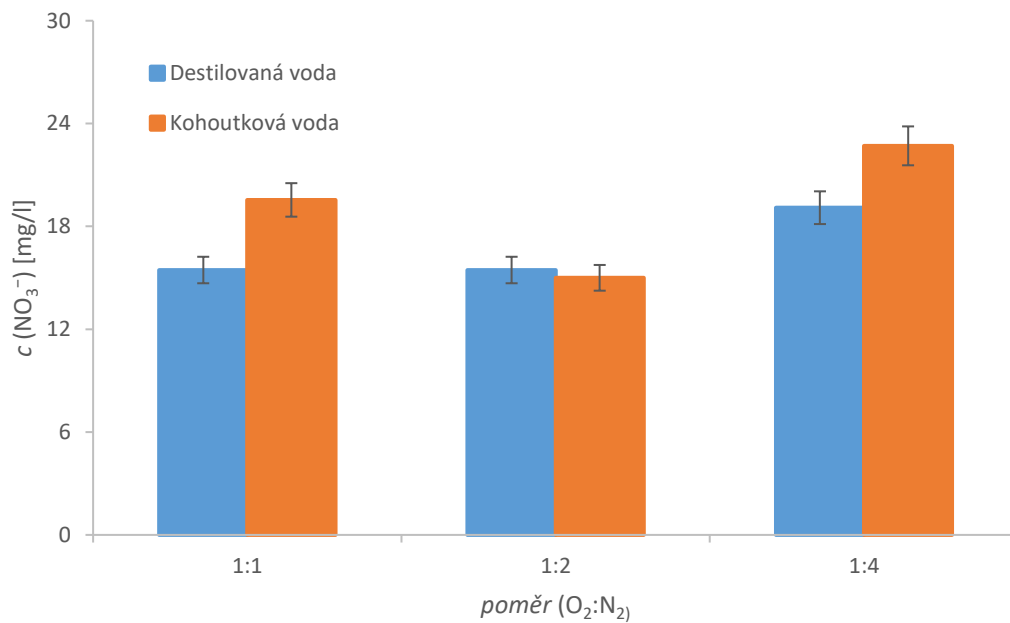
Graf 17 - závislost koncentrace dusičnanů na celkovém průtoku plynů

Při porovnávání koncentrací dusičnanů ve stejném poměru (1:4 kyslíku k dusíku), ale vzrůstajícím celkovém průtoku plynů, vykazují obě křivky rostoucí charakter. Lze tedy říct, že při vyšším celkovém průtoku se generuje více dusičnanových iontů než při průtocích nižších, viz Graf 18.



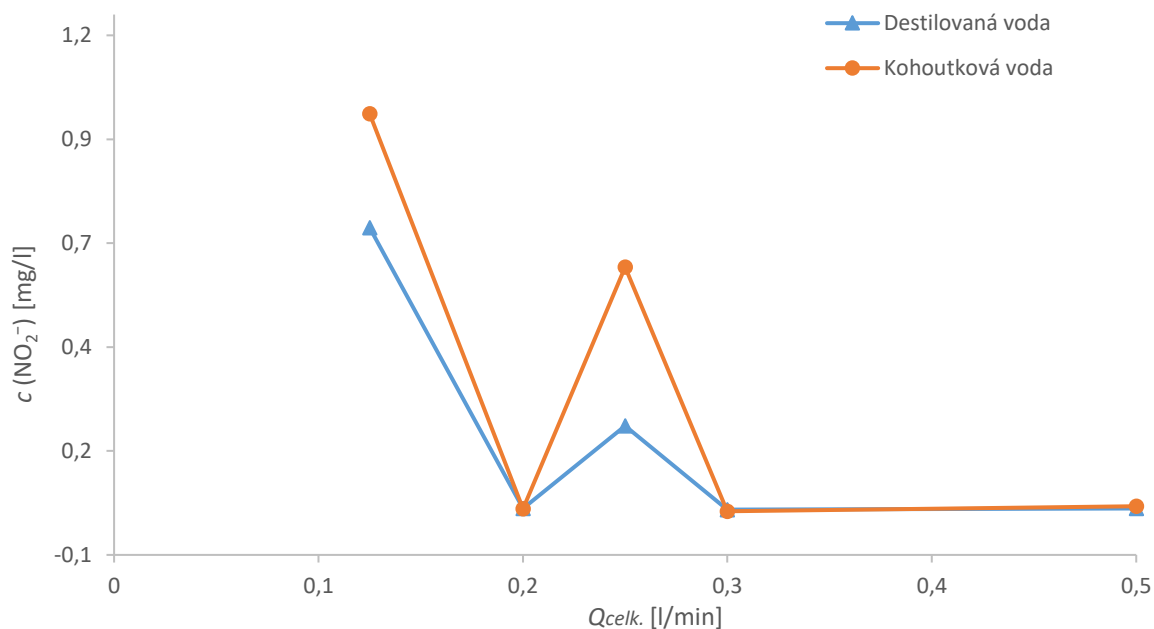
Graf 18 - závislost koncentrace dusičnanů na celkovém průtoku plynů při jednotném poměru složek plynu

V grafu (Graf 19) se porovnávají různé poměry plynů, konkrétně se jedná o zvyšující se podíl dusíkaté složky. Hodnoty koncentrací dusičnanů v destilované vodě jsou v prvních dvou případech (poměry 1:1 a 1:2) shodné, při zvýšení dusíkaté složky oproti kyslíkové (1:4) lze pozorovat zvýšení o 19 % ($c = 19,1 \text{ mg/l}$). Tvorba dusičnanů v aktivované kohoutkové vodě je nejvíce výnosná při čtyřnásobně větším zastoupení dusíku oproti kyslíku (1:4), kdy dochází k nárůstu koncentrace na hodnotu 22,7 mg/l.



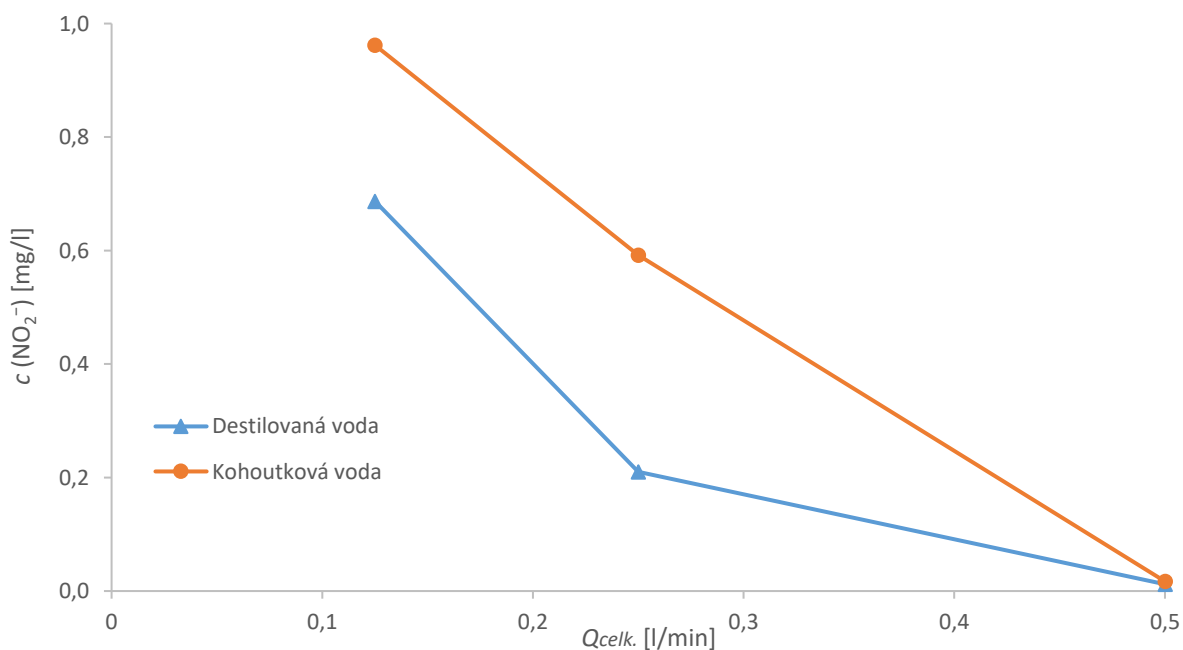
Graf 19 - závislost koncentrace dusičnanů na různých poměrech složek plynů

Vliv celkového průtoku plynů na tvorbu dusitanů lze pozorovat viz Graf 20. Na rozdíl od dusičnanů je pro tvorbu dusitanů vhodnější spíše menší průtok s větším podílem dusíkové složky, jelikož při nejmenším průtoku dochází k rapidnímu nárůstu koncentrace dusitanů. Oproti klasickému průtoku, který se používá ve většině měření (0,1 l/min O₂ a 0,4 l/min N₂), je koncentrace generovaných dusitanů při nižším průtoku o 98 % vyšší pro oba druhy kapaliny.



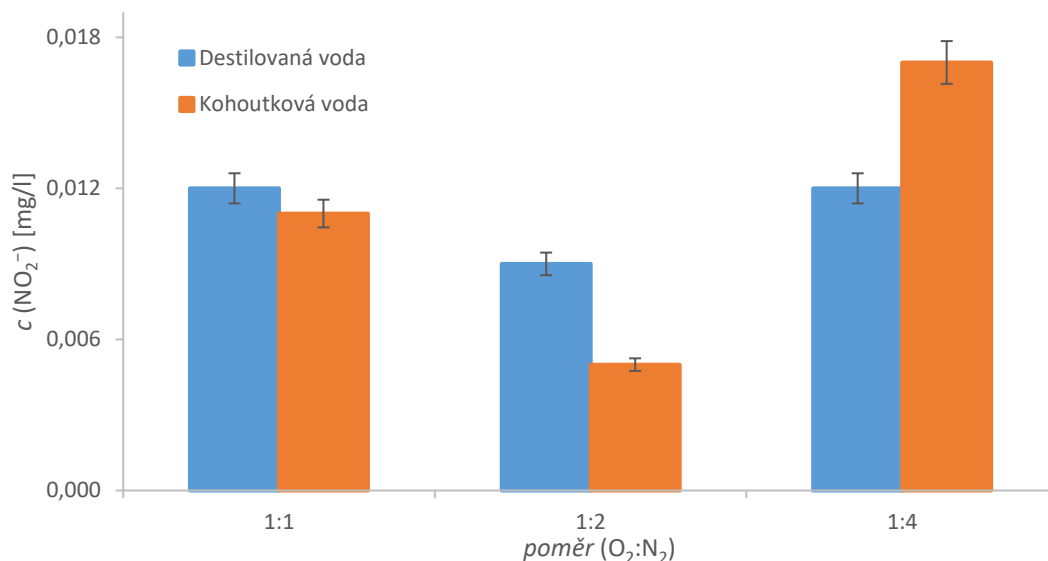
Graf 20 - závislost koncentrace dusitanů na celkovém průtoku plynů

V grafu 21 se sleduje průběh změny koncentrace generovaných dusitanů podle velikosti celkového průtoku, kdy všechny průtoky mají konstantní podíl dusíkové a kyslíkové složky. V tomto případě lze pozorovat klesající trend při zvyšování celkového průtoku. Hodnoty pro kohoutkovou vodu vykazují strmější pokles koncentrace dusitanových iontů.



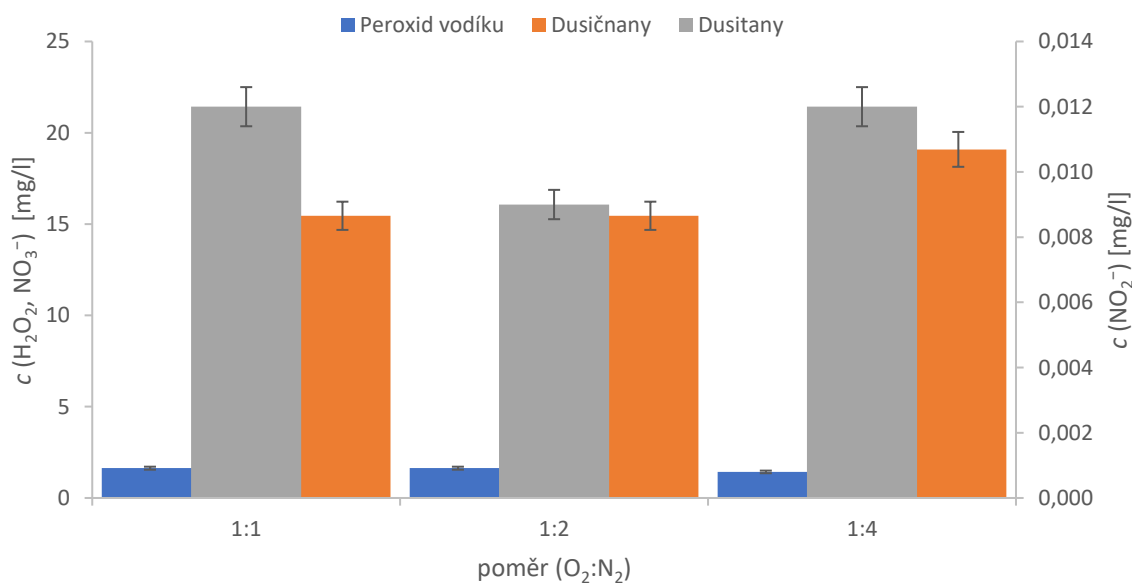
Graf 21 - závislost koncentrace dusitanů na celkovém průtoku plynů při jednotném poměru složek plynu

V posledním grafu této série měření se sleduje vliv rostoucího dusíkového podílu při nastavování průtoků plynů na tvorbu dusitanových iontů. Nejedná se o tak rapidní změny v koncentracích jako v minulém grafu (Graf 21). Při podílu složek plynů 1:1 a 1:4 se v destilované vodě produkuje stejné množství dusitanových iontů, kdežto při podílu 1:2 je tohle množství nejnižší v obou typech kapaliny. Po aktivaci kohoutkové vody pomocí ozonizátoru dojde k největšímu nárůstu koncentrace při podílu dusíkové složky 1:4, zřejmě díky většímu množství dusíkatých částic než částic obsahujících kyslík. Kvůli tomu nedochází k časté reakci dusitanů s oxidačními činidly jako jsou peroxid vodíku nebo ozón, což by zapříčinilo jeho přeměnu na dusičnany.



Graf 22 - závislost koncentrace dusitanů na různých poměrech složek plynů

V grafu (Graf 23) jsou zobrazeny jednotlivé zastoupení reaktivních částic (peroxidu vodíku, dusičnanů a dusitanů) ve vytvořené PAW z destilované vody při různém poměru průtoků plynů kyslíku a dusíku.

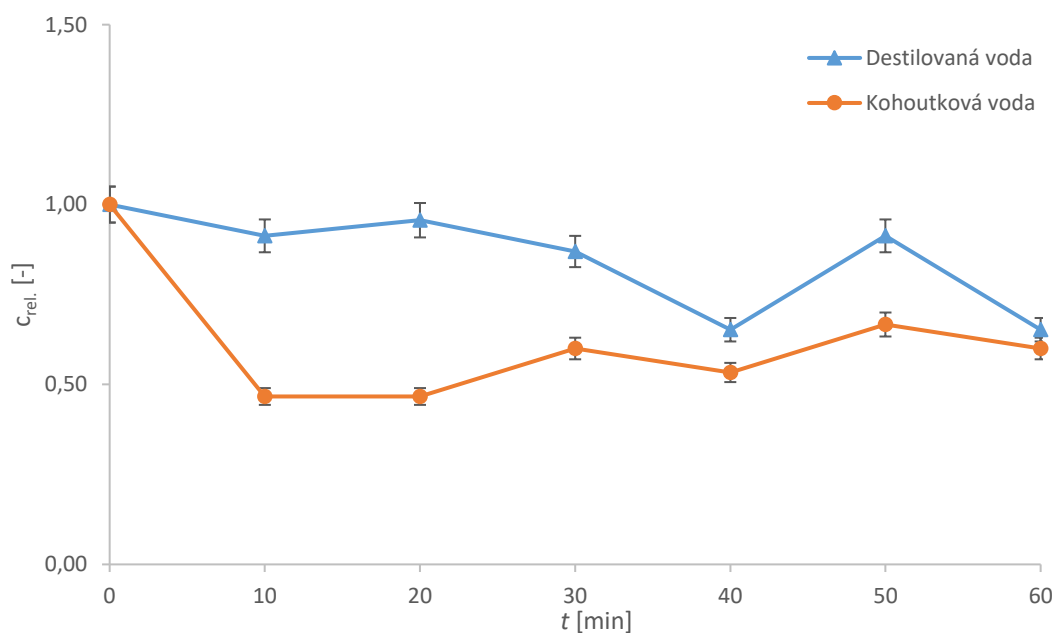


Graf 23 - závislost koncentrace reaktivních částic na různých poměrech složek plynů

4.6 Stabilita PAW

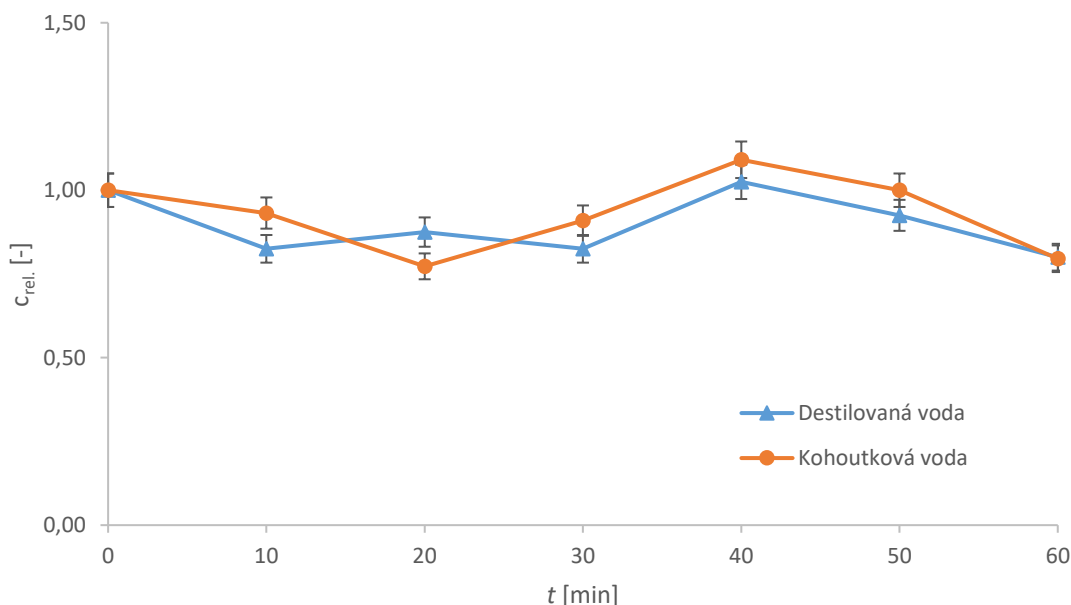
Z destilované vody byla připravena plazmatem aktivovaná voda, viz kapitola 3.4.1. Z ní se každých 10 min po dobu 1 hod odebíralo potřebné množství k reakci s činidly ke stanovení peroxidu dusíku, dusičnanů a dusitanů. Stejný postup byl použit i pro kohoutkovou vodu. Byl sledován nárůst nebo úbytek koncentrace jednotlivých částic, které byly vyneseny do grafů.

Při sledování koncentrace částic peroxidu vodíku v destilované vodě dochází během 10 min ke snížení koncentrace o 8 %, od té doby je roztok PAW stabilní s výjimkou 40. a 60. min, kdy dojde k poklesu vždy o 28 % proti koncentraci ustáleného stavu. Jako ustálený stav se hodnotí rozdíly v koncentracích do 5 %. Různé přírůstky a úbytky koncentrací jsou zapříčiněny reakcemi s ostatními částicemi vytvořenými v plazmatem aktivované vodě. V kohoutkové vodě dochází k velkému úbytku množství vyprodukovaných částic až o 53 % během prvních 10 min, kdy během dalších 10 min se hodnota koncentrace ustálí. Poté dochází ke střídání zvýšení a snížení množství částic peroxidu vodíku, které je způsobeno, stejně jako v destilované vodě, reakcemi s dalšími přítomnými částicemi. Po 1 hod od vytvoření PAW klesne koncentrace peroxidu vodíku o 35 % v destilované vodě, resp. 40 % ve vodě kohoutkové.



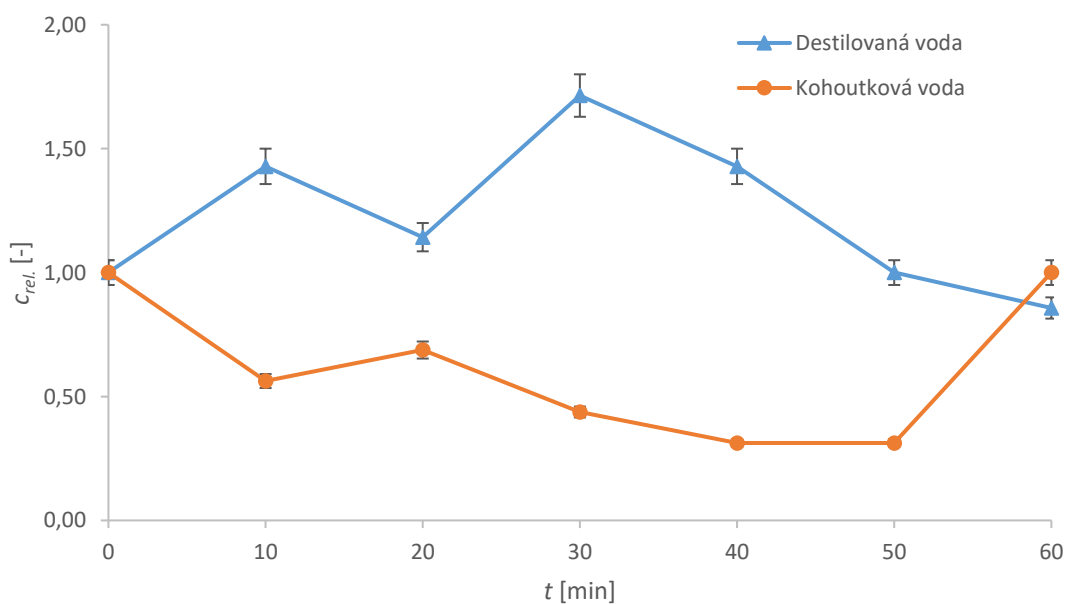
Graf 24 - stabilita peroxidu vodíku v PAW připravené probubláváním produktů výboje z ozonizátoru

Dusičnany jsou v plazmatem aktivované vodě stabilnější oproti peroxidu vodíku. V obou typech kapaliny sice dochází k výkyvům koncentrace, ale jedná se pouze o změny do 20 % z původní hodnoty. Nárůst koncentrace dusičnanových iontů v PAW ihned po vygenerování je vyšší ve vodě kohoutkové (20 mg/l) oproti destilované (18 mg/l). Po 1 hod od vytvoření plazmatem aktivované vody se koncentrace u obou druhů kapalin sníží o 20 %.



Graf 25 - stabilita dusičnanů v PAW připravené probubláváním produktů výboje z ozonizátoru

Dusitany v připravené PAW nevykazují ustálený charakter. V destilované vodě jejich koncentrace stoupá s časem od vygenerování. V 50. min se dostává na původní hodnotu (0,007 mg/l) a následuje snížení této koncentrace o 17 %. V kohoutkové vodě dochází s přibývajícím časem k rapidnímu poklesu koncentrace, ale po 60 min se množství dusitanů dostane na svou původní hodnotu (0,016 mg/l).



Graf 26 - stabilita dusitanů v PAW připravené probubláváním produktů výboje z ozonizátoru

4.7 Porovnání plazmových systémů

Porovnání tvorby reaktivních částic v různých plazmových systémech se provádělo vždy v destilované i kohoutkové vodě. Nastavení jednotlivých parametrů výboje a průběh měření je popsán v kapitole 3.4. Veškeré hodnoty koncentrací jsou zapsány viz Tabulka 4.

Tabulka 4 - koncentrace vyprodukovaných částic různými plazmovými systémy

Reaktivní částice	plasma jet		systém plazmové trysky v kapalině		ozonizátor	
	Destilovaná voda	Kohoutková voda	Destilovaná voda	Kohoutková voda	Destilovaná voda	Kohoutková voda
	c [mg/l]		c [mg/l]		c [mg/l]	
peroxid vodíku	2,5 ± 0,1	1,56 ± 0,07	9,5 ± 0,4	2,8 ± 0,1	1,43 ± 0,07	0,51 ± 0,02
dusičnany	7,3 ± 0,3	33,2 ± 1,7	1,80 ± 0,09	3,1 ± 0,1	19,1 ± 0,5	22,7 ± 1,1
dusitany	0,71 ± 0,03	0,84 ± 0,04	0,007 ± 0,0003	0,012 ± 0,0006	0,0120 ± 0,0006	0,0170 ± 0,0008

Nejvyšší vyprodukované množství peroxidu vodíku vykazuje systém plazmové trysky v kapalině jak v destilované, tak kohoutkové vodě, a to díky přímé ionizaci molekul vody a následné reakci OH radikálů na peroxid vodíku. V případě použití ozonizátoru je sice koncentrace této částice nejnižší, ale vzhledem k objemu použité kapaliny, na kterou se působilo (100 ml), lze říct, že se jedná o druhý největší nárůst koncentrace peroxidu vodíku. Při použití systému mikrovlnné plazmové trysky se totiž působilo plazmatem pouze na 10 ml kapaliny. Stejně jako v celé experimentální části se generuje více peroxidu vodíku v destilované vodě než ve vodě kohoutkové, kde patrně dochází k opětovnému rozkladu peroxidu vodíku působením přítomných dezinfekčních činidel (k dezinfekci se standardně využívá chlor ve formě oxidu chloričitého).

Z hlediska tvorby dusičnanů v PAW se jako nejvíce produktivní jeví plasma jet, ale jedná se opět o aktivaci 10x menšího objemu kapaliny než v ostatních systémech. Oproti ozonizátoru je v kohoutkové vodě koncentrace dusičnanových iontů větší o 32 %. Nejmenší množství vygenerovaných dusičnanů je v případě systému plazmové trysky v kapalině. Ve všech systémech je větší nárůst koncentrace dusičnanů v kohoutkové vodě. Větší produkce dusičnanových iontů pomocí plazmového jetu a ozonizátoru je způsobena přítomností dusíku přímo v používaném plynu (ozonizátor) nebo díky ionizaci okolního vzduchu plazmatem a následné difundaci do kapaliny (plasma jet).

Dusitany vykazují nejvyšší koncentraci v případě plazmového jetu. I vzhledem k působení plazmatu na malý objem destilované vody lze pozorovat, že koncentrace těchto iontů je nejvyšší, jelikož je téměř 100x vyšší oproti systému plazmové trysky v kapalině a téměř 60x vyšší oproti ozonizátoru. V kohoutkové vodě je tato koncentrace 70x, resp. 50x větší.

5 ZÁVĚR

V experimentální části diplomové práce se stanovovaly reaktivní částice (peroxid vodíku, dusičnany a dusitany) vytvořené v plazmatem aktivované vodě. PAW byla vytvořena pomocí 3 druhů plazmových systémů – ozonizátor, plasma jet a systém plazmové trysky pro generaci plazmatu v kapalině. Z důvodu zařazení nového přístroje – ozonizátoru do plazmochemické laboratoře, bylo třeba tento přístroj nejprve charakterizovat z hlediska různých parametrů a jejich vliv na generaci sledovaných částic. Poté se mohlo provést porovnání mezi všemi systémy. Všechna měření se prováděla vždy v destilované a kohoutkové vodě, mezi kterými se jednotlivé koncentrace vyprodukovaných částic porovnávaly.

Nejprve se začalo stanovením vyprodukovaného množství ozónu při různých výkonech, kdy se zjistilo, že při prvních dvou výkonech skoro nedochází k tvorbě ozónu. Dielektrický bariérový výboj použitý v ozonizátoru nemá v tomto případě dostatečnou energii k ionizaci kyslíku. Proto se používaly spíše výkony vyšší od pozice č. 3, od níž produkce ozónu se zvyšujícím se výkonem již lineárně narůstala. Koncentrace ozónu při nejčastěji používaném výkonu č. 5 činila $2,41 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$. V závislosti na tomto měření se dále studoval vliv použitého výkonu také na generaci peroxidu vodíku, dusičnanů a dusitanů, přičemž při nižších pozicích výkonu (1. a 2.) se generují pouze dusičnany a dusitany, kterým ke generaci stačí nižší množství energie. Při porovnání tvorby dusitanů a dusičnanů lze pozorovat, že dusitany se tvoří při nižších výkonech, a naopak při vyšších je pozorován pokles, který může být způsoben nárůstem koncentrace dusičnanů, které vznikají právě oxidací dusitanů za přítomnosti oxidačního činidla (např. peroxid vodíku, ozón).

Z důvodu zamezení možných nepřesností měření se zkoumala také stálost absorbance roztoku PAW v komplexu s činidly. Ve všech těchto měřeních bylo zjištěno, že největší pokles absorbance vzniká vždy během prvních 10 minut od reakce s činidly. Proto se měřily jednotlivé absorbance vždy bez časové prodlevy. Žádný roztok PAW není v komplexu s činidly stabilní. Při sledování stability absorbance v komplexu PAW, kdy ve všech případech, kromě dusitanů v kohoutkové vodě, dochází po 1 hod od vygenerování vždy k poklesu absorbance. U dusitanů se hodnota absorbance dostane po 1 hod na původní hodnotu. Nejmenší výkyvy v absorbancích komplexů byly pozorovány u dusičnanů.

V celé experimentální části probíhala větší tvorba dusitanů a dusičnanů v kohoutkové vodě než ve vodě destilované. Naopak tomu bylo při generaci peroxidu vodíku, který byl v kohoutkové vodě pravděpodobně zpětně rozkládán již obsaženými dezinfekčními činidly. V kohoutkové vodě byly přítomné dusičnany již před aktivací plazmatem (cca 29 mg/l) a v celé práci byly do grafu vyneseny pouze přírůstky, těchto koncentrací.

Dalším měřením byl sledován vliv průtoků plynů (dusíku a kyslíku), kde se neměnil jen celkový průtok, ale také průtoky jednotlivých složek plynu. Ve všech předchozích měřeních se používal syntetický plyn, kde jsou kyslík a dusík zastoupeny v poměru 1:4 a celkovým průtokem 0,5 l/min. Bylo pozorováno, že peroxid vodíku se v destilované vodě produkuje více při zastoupení většího podílu kyslíku než u syntetického vzduchu, resp. v poměru 1:2 nebo 1:1. Stejně tak i v kohoutkové vodě, kde je ale také pozorován nárůst koncentrace i při poměru 1:4 s celkovým nejnižším průtokem 0,125 l/min. Dusičnany vykazovaly největší produkci

při největším celkovém průtoku 0,5 l/min a poměru kyslíku k dusíku 1:4. Naopak nejvyšší koncentrace dusitanů vznikala při čtyřnásobně větším podílu dusíkové složky oproti kyslíkové (1:4), ale na rozdíl od dusičnanů při nižších celkových průtocích.

Porovnáním koncentrací stanovovaných částic v různých plazmových systémech bylo zjištěno, že pro využití v medicínských aplikacích je nejvhodnější použití systému plazmové trysky pro generaci plazmatu přímo v kapalině, jelikož dochází k největší produkci peroxidu vodíku. Naopak při použití v zemědělství je vhodnější spíše ozonizátor z důvodu generace většího množství dusičnanů, které jsou vhodné pro zvýšení růstu rostlin a také dochází k tvorbě peroxidu vodíku v plazmatem aktivované destilované vodě (1,43 mg/l) i ve vodě kohoutkové (0,51 mg/l). Peroxid vodíku zase působí při zvýšení klíčení semen. Oba tyto plazmové systémy aktivovaly kapalinu o objemu 100 ml. Plasma jet vykazoval zase velký nárůst dusitanů (0,71 mg/l, resp. 0,84 mg/l), ale i dusičnanů a peroxidu vodíku. Tyto koncentrace ale vznikaly v objemu kapaliny 10 ml. Bylo by vhodné se v dalším zkoumání těchto plazmových systémů věnovat aplikaci těchto připravených PAW a zjišťování jejich účinků na semena a rostliny, jelikož je v mnoha publikacích popisován pozitivní vliv, ale pouze při určitých parametrech výboje, resp. plazmatu.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] RENWU, Zhou, 2020. Plasma-activated water: generation, origin of reactive species and biological applications. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. [cit. 2021-5-9]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/ab81cf>.
- [2] THIRUMDAS, R., A. KOTHAKOTA, U. ANNAPURE, K SILIVERU, R. BLUNDELL, R. GATT a V., 2018. Plasma activated water (PAW): Chemistry, physico-chemical properties, applications in food and agriculture. *Trends in Food Science and Technology* [online]. 21-23 [cit. 2021-6-5]. ISSN 0924-2244. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224417305873?via%3Dihub>.
- [3] KOZÁKOVÁ, Z. *Přednáška v rámci kurzu Plazmochemie* [online]. [cit. 2021-5-3]. Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: <https://moodle-archiv.ro.vutbr.cz/mod/resource/view.php?id=236168>.
- [4] MARTIŠOVITŠ, V., *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 2006. ISBN 80-223-1983-X.
- [5] AUBRECHT, Vladimír, 2003. *Technické aplikace plazmatu: Současný stav, trendy vývoje a výuka* [online]. Brno [cit. 2022-04-08]. Dostupné z: https://www.vut.cz/vutium/spisy?action=ukazka&id=804&publikace_id=564. Teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru teoretická elektrotechnika. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav výkonové elektrotechniky.
- [6] AUBRECHT, Vladimír. *Fyzika a diagnostika plazmatu* [online]. In: . Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií [cit. 2022-04-04]. Dostupné z: https://moodle-archiv.ro.vutbr.cz/pluginfile.php/464253/mod_resource/content/1/Aubrecht-Fyzika%20a%20diagnostika%20plazmatu.pdf.
- [7] SCHMIEDT, Lukáš a Mojmír JÍLEK. *Diagnostika plazmatu* [online]. [cit. 2021-6-1]. Dostupné z: <https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/plazma/?p=2>.
- [8] CUI, Ruilin, 2020. *Diagnosis of helicon plasma by local OES*. Plasma Sources Science and Technology [online]. (vol. 29) [cit. 2022-04-09]. Dostupné z: <https://iopscience-iop-org.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1088/1361-6595/ab56dc>.
- [9] SAMOHEJL, Matěj, 2016. *Rozšíření možností optické diagnostiky spínacího oblouku*. Brno. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [10] STUŽKA, Václav, 2000. *Analytická atomová optická spektrometrie*. 2. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého. ISBN 80-244-0206-8.
- [11] Hmotnostní spektrometrie. *HPST* [online]. Praha [cit. 2021-5-5]. Dostupné z: <https://hpst.cz/analyticka-chemie/hmotnostni-spektrometrie>.

- [12] KLOUDA, Pavel, 2003. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda. ISBN 80-863-6907-2.
- [13] *Detection of Plant Volatiles after Leaf Wounding and Darkening by Proton Transfer Reaction "Time-of-Flight" Mass Spectrometry (PTR-TOF)*. PLOS ONE [online]. 26. 5. 2011 [cit. 2021-5-15]. Dostupné z: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0020419>.
- [14] Ritter, E., Puskar, L., Bartl, F. J., Aziz, E. F., Hegemann, P., & Schade, U. (2015). *Time-resolved infrared spectroscopic techniques as applied to channelrhodopsin*. *Frontiers in molecular biosciences*, 2, 38. <https://doi.org/10.3389/fmolb.2015.00038>
- [15] VLAD, Iulia Elena a Sorin Dan ANGHEL, 2017. *Time stability of water activated by different on-liquid atmospheric pressure plasmas*. *Journal of Electrostatics* [online]. [cit. 2021-6-5]. ISSN 0304-3886. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304388616302728>.
- [16] ELIASSON, B. *Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges*. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. (11), 1421-1437 [cit. 2022-02-07]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/20/11/010>.
- [17] Corona Discharge Ozone Generator, 2021. In: *Worldwide Public Relations* [online]. [cit. 2022-04-10]. Dostupné z: <https://www.openpr.com/news/2265363/robust-growth-visible-for-corona-discharge-ozone-generator>.
- [18] Brandenburg, R., Navrátil, Z., Jánský, J., Sťahel P., Trunec D., Wagner H-E., *The transition between different modes of barrier discharges at atmospheric Pressure* *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 Published: 2009.
- [19] M. Šimor, J.R., P. Vojtek, M. Černák, A. Brablec, *Atmospheric-pressure diffuse coplanar surface discharge for surface treatments*. *Applied physics letters*, 2002. 81(15).
- [20] BUDÍK, Martin, 2011. *CHARAKTERIZACE DIELEKTRICKÝCH BARIÉROVÝCH VÝBOJŮ ZA ATMOSFÉRICKÉHO TLAKU* [online]. Brno [cit. 2022-03-07]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=38339. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [21] KOLÁŘ, Bedřich. *Obloukový výboj* [online]. In: . [cit. 2022-05-07]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/95405671-Obloukovy-vyboj-1-depozice-povlaku-nno-2-atmosfericke-vyboje-3-plazmove-svarovani-a-deleni-materialu.html>.
- [22] PAVLIŇÁK, David, 2009. *Modifikace materiálů v různých formách výbojového plazmatu* [online]. Brno [cit. 2022-03-07]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/42294445-Masarykova-univerzita-v-brne.html>. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav chemie.

- [23] KOVÁČIK, Dušan, 2017. *Teplotne nerovnovážna plazma pri atmosférickom tlaku ako účinný nástroj povrchovej úpravy materiálov* [online]. Brno [cit. 2022-04-01]. Dostupné z: <http://docplayer.sk/201542461-Masarykova-univerzita-p%C5%99%C3%ADrodov%C4%9Bdeck%C3%A1-fakulta-%C3%BAstav-fyzik%C3%A1ln%C3%AD-elektroniky.html>. Habilitační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyzikální elektroniky.
- [24] REUTER, Stephan. *The kINPen—a review on physics and chemistry of the atmospheric pressure plasma jet and its applications*. Journal of Physics D: Applied Physics [online]. **2018**(23) [cit. 2022-04-07]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/aab3ad>.
- [25] REICHL, Jaroslav. *Samostatný výboj v plynu za atmosférického a za sníženého tlaku*. In: Encyklopedie fyziky [online]. [cit. 2022-04-07]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/print/283-samostatny-vyboj-v-plynu-za-atmosferickeho-a-za-snizeneho-tlaku>.
- [26] ASSADIAN, Ojan, Karen J. OUSEY, George DAESCHLEIN, Axel KRAMER, Christina PARKER, Judith TANNER a David J. LEAPER, 2018. *Effects and safety of atmospheric low-temperature plasma on bacterial reduction in chronic wounds and wound size reduction: A systematic review and meta-analysis*. International Wound Journal [online]. 16(1), 103-111 [cit. 2020-10-15]. ISSN 1742-4801. Dostupné z: doi:10.1111/iwj.12999.
- [27] BRUGGEMAN, Peter a Christophe LEYS, 2009. *Non-thermal plasmas in and in contact with liquids*. Journal of Physics D: Applied Physics. 42(5). DOI: 10.1088/0022-3727/42/5/053001. ISSN 0022-3727. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=5/a=053001?key=crossref.8fa1b687ac83d548a8f846742c94f2e7>.
- [28] JOSHI, A.A., B.R. LOCKE, P. ARCE a W.C. FINNEY, 1995. *Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution*. Journal of Hazardous Materials [online]. 41(1), 3-30 [cit. 2018-05-14]. DOI: 10.1016/0304-3894(94)00099-3. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304389494000993>.
- [29] VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. *Systém trysky pro generování plazmatu v kapalinách*. Původce vynálezu: doc. RNDr. František Krčma, Ph.D. Česká republika. Patentový spis CZ 305304 B6. Uděleno 10.06.2015.
- [30] ZHAO, Yi-Ming, Apurva PATANGE, Da-Wen SUN a Brijesh TIWARI, 2020. *Plasma-activated water: Physicochemical properties, microbial inactivation mechanisms, factors influencing antimicrobial effectiveness, and applications in the food industry*. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety [online]. **19**(6), 3951-3979 [cit. 2022-04-09]. ISSN 1541-4337. Dostupné z: doi:10.1111/1541-4337.12644.
- [31] FANALI, Salvatore. *Liquid chromatography: fundamentals and instrumentation*. Waltham: Elsevier, c2013. ISBN 978-0-12-415807-8.

- [32] *Methods for the Examination of waters and associated materials Oxidised nitrogen in waters 198*. ISBN 0117515930 and U. S. Environmental Protection Agency: Metod 353.1 Nitrate.
- [33] NĚMCOVÁ, I. ČERMÁKOVÁ, L. a RYCHLOVSKÝ, P. *Spektrometrické analytické metody*. Praha : Karolinum, 1997. ISBN 80-7184-365-2.
- [34] EISENBERG, G. M., 1943. *Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide* [online]. In: [cit. 2021-05-23]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i560117a011>.
- [35] BADER, H., 2008. *Determination of Ozone In Water By The Indigo Method: A Submitted Standard Method. The Journal of the International Ozone Association* [online]. 167-176 [cit. 2021-5-8]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/01919518208550955>.
- [36] FELKLOVÁ, Melánie, 2003. *Pěstování léčivých rostlin: (pro farmaceuty)*. Brno: Veterinární a farmaceutická univerzita. ISBN 80-7305-458-2.
- [37] VANĚK, Václav, 1997. *DUSÍK V PŮDĚ A JEHO PŘEMĚNY*. Agris [online]. [cit. 2022-04-07]. Dostupné z: <http://www.agris.cz/clanek/118806>.
- [38] DINGMENG, Guo, 2021. *Plasma-activated water production and its application in agriculture. Science of food and agriculture* [online]. (12), 4891-4899 [cit. 2022-04-12]. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jsfa.11258?saml_referrer.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

DBD – dielektrický bariérový výboj

IČ – infračervené

OES – optická emisní spektrometrie

PAL – plasma activated liquid (plazmatem aktivovaná kapalina)

PAW – plasma activated water (plazmatem aktivovaná voda)

RNS – reactive nitrogen species (reaktivní dusíkové částice)

RONS – reactive oxygen and nitrogen Species (reaktivní kyslíkové a dusíkové částice)

ROS – reactive oxygen species (reaktivní kyslíkové částice)

UV – ultraviolet (ultrafialové)

UV-VIS – ultraviolet – visible (ultrafialovo – viditelné)

A – absorbance

c – látková koncentrace

T – transmittance

ε – molární absorpční koeficient

Φ – zářivý tok

λ – vlnová délka