



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

ROZKLAD ALKALOIDŮ POMOCÍ ELEKTRICKÝCH VÝBOJŮ V KAPALINÁCH

ALKALOID DECOMPOSITION BY ELECTRIC DISCHARGES IN LIQUIDS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. LENKA JONISOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0857/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Lenka Jonisová	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Rozklad alkaloidů pomocí elektrických výbojů v kapalinách

Zadání diplomové práce:

1. Seznamte se s principy generace elektrických výbojů v kapalinách
2. Prostudujte mechanismy působení aktivních částic generovaných plazmatem na organické molekuly
3. Realizujte rozklad vybraných alkaloidů v závislosti na podmínkách výboje
4. Pokuste se interpretovat mechanismy rozkladu zvolených alkaloidů

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2015

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

Bc. Lenka Jonisová
Student(ka)

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

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

ABSTRAKT

Plazmochemické procesy sú jednou z metód, ktoré sa využívajú na čistenie odpadových vôd. Odpadové a úžitkové vody z domácností obsahujú mnoho organických látok, ktoré musia byť odstránené, aby mohla byť voda znovu použitá v domácnostiach alebo priemysle. Cieľom diplomovej práce je rozklad alkaloidov počas plazmového procesu. Teoretická časť je preto zameraná na generáciu elektrického výboja v kvapalinách a charakteristiku vybraných alkaloidov.

V práci je sledovaný rozklad kofeínu a chinínu v elektrickom výboji, ktorý je generovaný v diafragmovej konfigurácii. Experimenty boli uskutočňované vo vsádzkovom reaktore, ktorý je rozdelený do dvoch častí prostredníctvom diafragmy vyrobenej z keramického materiálu ShapalTM-M (hrúbka 3,0 mm, priemer otvoru 1,0 mm). Boli použité elektródy z nerezovej ocele s rozmerom 5×12 cm. Priemerný elektrický výkon bol nastavený na hodnotu 135 W a doba každého experimentu bola 60 minút. Roztoky kofeínu (celkový objem 4 l) boli pripravené v koncentráciách 10, 25 a 50 ppm a roztoky chinínu v koncentráciách 5, 10 a 15 ppm. Počiatočná vodivosť roztokov bola upravená pomocou chloridu sodného na tri rôzne hodnoty – 400, 750 a 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Experimentálna časť pozostáva taktiež z využitia analytických metód, ktoré boli potrebné na kvantifikáciu pozorovaných látok. Peroxid vodíka produkovaný počas elektrického výboja je stanovený kolorimetrickou metódou, ktorá je založená na tvorbe žltu sfarbeného komplexu z peroxidu vodíka a titánového činidla. Koncentrácia kofeínu bola určená UV spektrometriou pri vlnovej dĺžke 273 nm a následne bola uskutočnená analýza HPLC/MS. Degradácia chinínu bola analyzovaná pomocou UV-VIS spektrometrie a fluorescenčných meraní.

Generácia plazmy vo vodných roztokoch zapríčiňuje vznik hydroxylového radikálu, peroxidu vodíka, kyslíka, vodíka a iných reaktívnych častíc. Peroxid vodíka, ktorý vzniká v plazme, je následne spotrebovaný na degradáciu organických látok v roztoku. To je vysvetlením nameranej nižšej koncentrácie H_2O_2 v roztoku s kofeínom a chinínom ako v roztoku bez prídavku alkaloidov. Avšak rozdiel nastáva medzi rozkladom v katódovej a anódovej časti reaktora. V katódovej časti je na rozklad využité iba zanedbateľné množstvo H_2O_2 . V anódovej časti dochádza k značnej degradácii kofeínu, chinínu a zníženiu koncentrácie H_2O_2 .

KLÚČOVÉ SLOVÁ

diafragmový výboj, degradácia kofeínu, degradácia chinínu, plazmochemické procesy, stanovenie peroxidu vodíka

ABSTRACT

Plasmachemical processes are one of the methods used for wastewater treatment. Sewage and household wastewaters include a variety of organic substances that must be removed to reuse water in industry or households. The aim of this diploma thesis is the observation of alkaloids decomposition by plasma chemical process. The theoretical part is focused on plasma generation in liquids and characterization of selected alkaloids.

The decomposition of caffeine and quinine in direct current electrical discharge in liquid with diaphragm configuration is investigated in this work. The experiments were carried out in a batch reactor divided into two parts by a diaphragm made from ceramic material ShapalTM-M (thickness 3.0 mm, pin-hole diameter 1.0 mm). The stainless steel electrodes of 5×12 cm size were used. The mean electric power was set to 135 W for an operation time of 60 minutes in each experiment. Caffeine solutions (total volume of 4 L) were prepared in concentrations of 10, 25 and 50 ppm, quinine solutions in concentrations of 5, 10 and 15 ppm. The initial conductivity was adjusted by sodium chloride at three different values – 400, 750 or 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

The experimental part consisted also of using analytical methods necessary for compound quantification. Hydrogen peroxide formation during the electrical discharge was determined by colorimetric method based on generation of yellow complex with titanium(IV) sulfate reagent. The caffeine concentration was measured by UV spectrometric method at wavelength 273 nm and then HPLC/MS analysis was performed. Quinine degradation was monitored by UV-VIS spectrometry and fluorescent measurements.

The plasma generation in water solutions induces formation of hydroxyl radical, hydrogen peroxide, oxygen, hydrogen and other reactive species. Hydrogen peroxide is produced and then utilized in degradation of organic compounds and thus lower concentration of H_2O_2 was measured in solution with caffeine and quinine than in solution without alkaloids. However, the situation is different between cathode chamber and anode chamber. There is only negligible amount of H_2O_2 used on degradation in cathode chamber. In contrary, the considerable degradation of caffeine and quinine and diminished concentration of H_2O_2 was observed in anode chamber.

KEYWORDS

diaphragm discharge, caffeine degradation, quinine degradation, plasmachemical processes, hydrogen peroxide estimation

JONISOVÁ, L. *Rozklad alkaloidů pomocí elektrických výbojů v kapalinách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 54 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom iba so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

POĎAKOVANIE

Ďakujem vedúcemu mojej diplomovej práce, doc. RNDr. Františkovi Krčmovi, Ph.D., za cenné rady, pomoc pri experimentoch a pri spracovávaní tejto práce. Taktiež ďakujem Ing. Edite Klímovej za priateľskú spoluprácu, ochotu a trpezlivosť počas celej doby práce v laboratóriu. Ďalej patrí moje poďakovanie Ing. Jakubovi Mondekovi za pomoc pri fluorescenčných meraniach a Ing. Richardovi Sýkorovi za uskutočnenie chromatografickej analýzy.

Okrem odbornej spolupráce si cením morálnu podporu počas štúdia, za ktorú vďačím najmä môjmu priateľovi a rodine.

OBSAH

1	Úvod	7
2	Teoretická časť	8
2.1	Plazma.....	8
2.1.1	Generácia plazmy v plyne	9
2.1.2	Generácia plazmy v kvapaline	9
2.1.3	Diafragmový výboj	10
2.2	Čistenie odpadových vôd.....	12
2.2.1	Fyzikálno-chemické metódy dekontaminácie	13
2.2.2	Pokročilé oxidačné procesy.....	14
2.2.3	Využitie elektrických výbojov pri čistení odpadových vôd.....	15
2.3	Alkaloidy.....	17
2.3.1	Kofeín.....	18
2.3.2	Chinín.....	19
2.4	Analytické metódy	20
2.4.1	Ultrafialová a viditeľná spektrometria	20
2.4.2	Fluorescenčná spektrometria.....	21
2.4.3	Kvapalinová chromatografia v spojení s hmotnostnou spektrometriou.....	22
3	Experimentálna časť	24
3.1	Aparatúra.....	24
3.2	Použité chemikálie	26
3.3	Príprava roztokov	26
3.4	Meranie elektrických vlastností výboja	27
3.5	Postup práce experimentu	27
3.5.1	Analýza peroxidu vodíka	28
3.5.2	Degradácia kofeínu	28
3.5.3	Degradácia chinínu.....	29
4	Výsledky a diskusia	30
4.1	Voltampérové charakteristiky	30
4.2	Generácia peroxidu vodíka	31
4.2.1	Peroxid vodíka vo vodných roztokoch chloridu sodného	31
4.2.2	Generácia peroxidu vodíka v roztokoch kofeínu	33
4.2.3	Generácia peroxidu vodíka v roztokoch chinínu	34
4.3	Degradácia kofeínu	36
4.3.1	Výsledky UV-VIS spektrometrie	36
4.3.2	Výsledky analýzy HPLC-MS.....	39
4.4	Degradácia chinínu	41
4.4.1	UV-VIS spektrometria	41
4.4.2	Fluorescenčné merania.....	42
4.5	Meranie zmeny pH a elektrickej vodivosti	46
5	Záver	47
6	Zoznam použitej literatúry	49
7	Zoznam použitých skratiek a symbolov	54

1 ÚVOD

Elektrické výboje sú dôležitou súčasťou mnohých vedných a technologických odborov, čo pramení najmä v ich širokom využití a potenciálnych aplikáciách. Výskum plazmy je dnes už interdisciplinárnou tematikou, avšak jej história siaha až do 18. storočia, kedy profesor matematiky Georg Christoph Lichtenberg ako prvý zdokumentoval výskyt elektrického výboja medzi elektródou v tvare hrotu a kovovou doskou. Pri vložení napätia na elektródu sa výtrusy paprade na izolačnej medzivrstve usporiadali do tvaru trsového výboja [1]. Postupne prichádzali pokusy v snahe o vysvetlenie tohto zaujímavého, do tej doby neznámeho javu. Vznik plazmy, tzv. „žiariacej hmoty“, viedol k ďalším experimentom, vďaka ktorým sa v súčasnosti elektrické výboje a vznikajúca plazma využívajú pri riešení environmentálnych problémov, pri opracovávaní rozličných materiálov, v elektronike, v leptacích technológiách alebo aj v biomedicíne [2].

Technologicky najjednoduchšie je zapálenie výboja v plyne, preto bol výskum plazmy spočiatku orientovaný najmä na túto oblasť. Za prvú priemyselnú aplikáciu sa považuje generácia ozónu, o ktorú sa zaslúžil v roku 1857 Werner von Siemens [3, 4]. Keďže sa neustále kladie veľký dôraz na udržiavanie čistoty životného prostredia, úprava plazmochemickými procesmi sa udomácnila aj pri dekontaminácii vzduchu. Prostredníctvom elektrického výboja sa redukuje znečistenie vzduchu, čo zahŕňa znižovanie výskytu kyslých plynov (SO_x , NO_x), plynov spôsobujúcich skleníkový efekt (CH_4 , CO_2), jedovatých prechavých látok a iných nebezpečných častíc [5]. Neskôr sa zistilo, že aktívne častice vznikajúce vo výboji sa dostávajú do vody, aj keď je výboj generovaný tesne nad vodnou hladinou. Naštartovalo sa štúdium elektrických výbojov v kvapalnej fáze, ktoré iniciujú rôzne fyzikálne a chemické procesy vedúce k oxidácii organických polutantov vo vode. Podrobne bol preštudovaný rozklad organických farbív [6], fenolov [7] a ďalších mnohých zložiek farmaceutických prípravkov.

V predkladanej diplomovej práci sa zaoberám degradáciou vybraných alkaloidov v diafragmovom výboji, ktorý predstavuje jednu z možných konfigurácií pre zapálenie elektrického výboja v kvapalnom prostredí. Alkaloidy sú veľmi početnou skupinou látok, ktoré sa dostávajú do odpadových vôd stále vo väčšej miere, aj napriek tomu, že pôvodne ide o prírodné produkty. Jedným z vysvetlení ich produkcie rastlinami je obranná funkcia, z čoho vyplýva, že pre iné druhy organizmov, vrátane človeka, môžu pôsobiť toxicky [8]. Ako študované alkaloidy boli vybrané kofeín a chinín, ktoré sú známe predovšetkým ako zložka rozličných nápojov. Chinín je taktiež jednou zo zložiek v kozmetických prípravkoch [9]. Kofeín je pokladaný za najrozšírenejšiu látku v odpadových vodách z domácností, preto sa využíva aj ako marker antropologického znečistenia vôd [10].

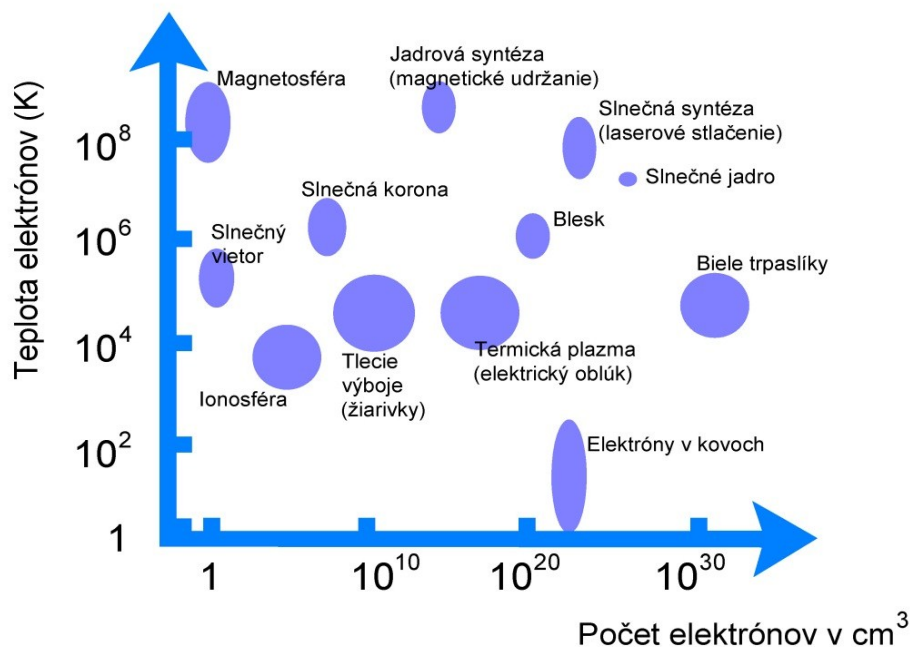
V teoretickej časti je vysvetlená generácia výboja v plynách a v kvapalinách a využitie elektrických výbojov v čistení odpadových vôd. Jedna kapitola je tiež venovaná základnej charakteristike študovaných látok. Experimentálna časť je zameraná na degradáciu kofeínu a chinínu, ktorá sa uskutočňovala v reaktore využívajúcom diafragmový výboj. Cieľom práce bolo sledovať účinnosť procesu v závislosti od počiatočnej koncentrácie sledovaných látok a počiatočnej vodivosti roztoku. Okrem koncentrácie kofeínu a chinínu bol kvantitatívne analyzovaný aj vznikajúci peroxid vodíka (H_2O_2). Keďže ide o silné oxidačné činidlo, jeho produkcia a vývoj sú podstatné pre posúdenie účinku zavedeného elektrického poľa na rozklad organických látok v roztoku. Výsledky experimentu zohrávajú úlohu pre hodnotenie účinnosti elektrických výbojov ako inovatívneho spôsobu dekontaminácie odpadových vôd.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Plazma

Plazma je charakterizovaná ako kvázineutrálny ionizovaný plyn, niekedy označovaná tiež ako 4. skupenstvo hmoty [1]. Plazma je súborom nabitých a neutrálnych častíc nachádzajúcich sa v rôznych kvantových stavoch, pričom celkový priestorový náboj je približne nulový. Navonok sa plazma správa ako elektricky neutrálne prostredie. Častice vykazujú kolektívne správanie, čo znamená, že pohyb častíc závisí okrem lokálnych podmienok aj na stave plazmy vo vzdialených oblastiach. O izotermickej plazme hovoríme v prípade, že všetky typy častíc, teda elektróny, ióny aj neutrálny plyn, majú rovnakú kinetickú energiu, a preto aj rovnakú teplotu. V neizotermickej plazme majú elektróny výrazne vyššiu teplotu ako ostatné zložky. Fyzikálne vlastnosti závisia od typu plazmy z hľadiska pomeru koncentrácie nabitých a neutrálnych častíc. Slabo ionizovaná plazma obsahuje veľmi malé množstvo nabitých častíc v porovnaní s počtom neutrálnych molekúl. Prevládajú zrážky nabitých častíc s neutrálnymi molekulami. Na druhej strane v silne ionizovanej plazme tvoria väčšinu zrážok vzájomné interakcie medzi nabitými časticami, čo je logickým prejavom vysokej koncentrácie nabitých častíc [2].

Jednou z vlastností, ktoré odlišujú plazmu od plynu, je elektrická vodivosť. Voľné nosiče náboja spôsobujú, že plazma je schopná reagovať na elektrické a magnetické polia [11, 12]. V slabo ionizovanej plazme vodivosť narastá so zvyšujúcou sa koncentráciou nabitých častíc a pri konštantnej koncentrácii vodivosť klesá so stúpajúcou teplotou elektrónov. V silne ionizovanej plazme je vplyv teploty elektrónov na vodivosť opačný, teda vodivosť narastá s teplotou elektrónov, konkrétne s exponentom $2/3$ [2].



Obr. 1: Rôzne typy a príklady plazmy v závislosti na teplote elektrónov a počte elektrónov v centimetri kubickom. (Modifikovaný obrázok [1])

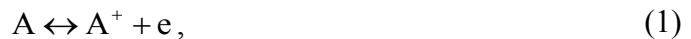
Medzi zásadné parametre plazmy sa zaraďuje stredná voľná dráha častíc, ktorá predstavuje priemernú vzdialenosť, ktorú častice prejdú medzi dvomi zrážkami. Táto hodnota sa môže po-

hybovať v rozmedzí od 10^{-15} až do 10^3 m. V prírode alebo v laboratórne vytvorenej plazme sa jednotlivé parametre zásadne líšia svojimi hodnotami, či už ide o hustotu elektrónov na centimeter kubický alebo teplotu elektrónov [1]. Na Obr. 1 sa nachádzajú konkrétne príklady výskytu plazmy usporiadané na základe spomínaných parametrov.

2.1.1 Generácia plazmy v plyne

Za bežných podmienok sú plyny tvorené neutrálnymi molekulami, vďaka čomu ich zaradujeme medzi izolanty. Na termickú ionizáciu molekúl plynu je nutné zvýšiť teplotu až na niekoľko tisíc Kelvinov, vzniknutá plazma sa potom nachádza v termodynamickovej rovnováhe. Druhým a častejšie využívaným spôsobom ionizácie molekúl plynu sú elektrické výboje, ktoré zabezpečujú vznik nerovnovážnej plazmy.

V rovnovážnom stave dochádza k dvom protichodným dejom, k tvorbe elektrónu a kladného iónu z pôvodne neutrálnej molekuly a elektrón-iónová rekombinácia, počas ktorej zaniikajú nabitú časticu. Pre jednoatómové plyny, a po zanedbaní disociácie i pre molekuly, potom platí rovnica (1):



kde A je atóm plynu, A^+ kladný ión a e elektrón.

Pre plazmu platí matematický vzťah, ktorý vychádza z metód fyzikálnej kinetiky, presnejšie z rozdeľovacej funkcie pre rýchlosť nabitých častíc v elektrickom poli. Tomuto vzťahu hovoríme Sahova rovnica a má nasledujúci tvar (2):

$$\frac{n_+ n_-}{n_0} = \frac{g_+ g_-}{g_0} \left(\frac{m_- kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\varepsilon_i}{kT} \right), \quad (2)$$

kde n_+ , n_- , n_0 je koncentrácia kladných iónov, elektrónov a neutrálnych molekúl, g_+ , g_- , g_0 sú štatistické váhy kladných iónov, elektrónov a neutrálnych molekúl, m_- hmotnosť elektrónu, \hbar redukovaná Planckova konštanta, k Boltzmannova konštanta, T termodynamická teplota a ε_i ionizačná energia pre jednonásobnú ionizáciu. Z danej rovnice je možné usúdiť, že u plynov s menšou ionizačnou energiou sa dosahuje väčší počet nabitých častíc pri rovnakej teplote [2].

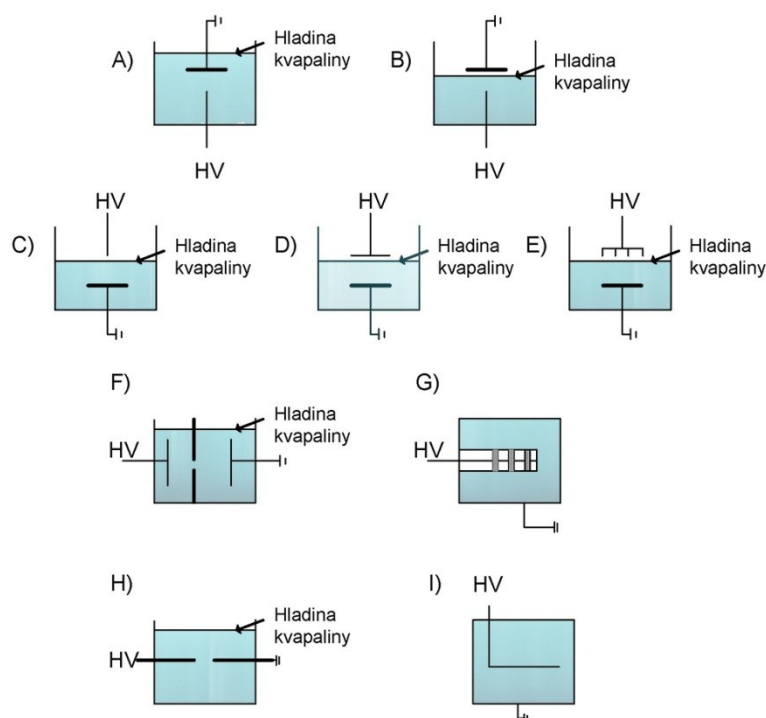
2.1.2 Generácia plazmy v kvapaline

Problematika zavádzania elektrického poľa do kvapaliny sa začala riešiť už začiatkom 20. storočia, keď bolo potrebné zabrániť vzniku výboja v oleji v transformátoroch. Väčšiu pozornosť si však táto oblasť vydobyla najmä niekoľko posledných desaťročí. Hlavným dôvodom je perspektíva v oblasti biologických, biomedicínskych, environmentálnych, chemických a elektrochemických aplikácií. V kvapalnej fáze sú možné rôzne spôsoby generácie elektrického výboja. Nevyhnutnou podmienkou pre zapálenie výboja je dostatočná intenzita elektrického poľa v systéme. Rozoznávame viacero typov výbojov generovaných v kvapaline, ktoré sa odlišujú nielen celkovým množstvom energie v systéme, ale aj spôsobom elektrického napájania. Rôznorodosť súvisí okrem iného aj s možnosťou využitia pulzného, jednosmerného (DC) i striedavého (AC) napätia s frekvenciou do 100 MHz [13].

Vysokonapäťové elektrické výboje môžu byť generované priamo vo vode alebo v plynnej fáze nad vodnou hladinou. Zapálením plazmového výboja v kvapaline dochádza k iniciácii

mnohých fyzikálnych a chemických procesov. Voda je účinkom pôsobenia elektrického poľa disociovaná za vzniku hydroxylových (OH^\bullet) a vodíkových (H^\bullet) radikálov, popri tom bola dokázaná produkcia peroxidu vodíka (H_2O_2), molekulárneho kyslíka (O_2) vrátane metastabilných molekulárnych stavov, vodíka (H_2), hydroperoxylových (HO_2^\bullet), kyslíkových (O^\bullet) a iných radikálov. Pri kontakte s kyslíkom alebo so vzduchom, napríklad v prevzdušnenej vode, vzniká ozón a NO_x . Produkty primárnych chemických reakcií, teda reaktívne substancie, nemusia vždy tvoriť stabilnejšie komponenty, ale prebytočnej energie sa môžu zbaviť aj vyžiarovaním blízkeho (UV) a vákuového ultrafialového (VUV) žiarenia. Žiarenie pod 200 nm je obratom absorbované vodou a podporuje fotoionizáciu [7].

Vlastnosti a parametre plazmy sú vo veľkej miere závislé na tvare a umiestnení elektród, ktorých bola preskúmaná už veľmi široká škála. Rôzne typy reaktorov a usporiadaní elektród sú zobrazené na Obr. 2.

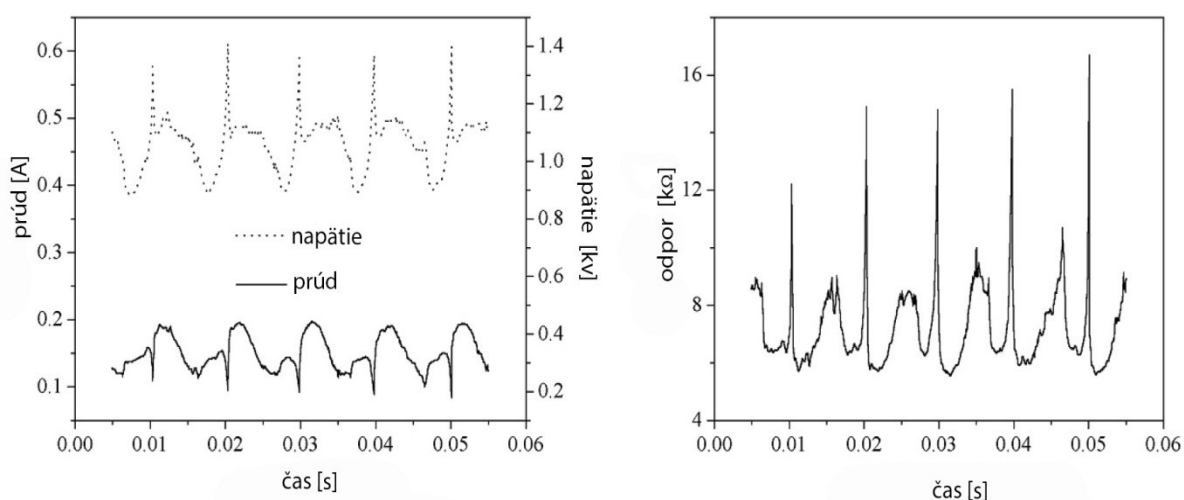


Obr. 2: Schematické znázornenie rôznych typov elektródového usporiadania: (A) korónový reaktor s elektródami hrot-rovina v kvapalnej fáze, (B) hrot-rovina, hrot v kvapalnej fáze a rovina nad hladinou oddelená vzduchovou medzerou, (C) reaktor pre tlecí výboj s elektródami hrot-rovina, (D) reaktor pre tlecí výboj s elektródami rovina-rovina, jedna je ponorená v kvapaline a druhá umiestnená nad hladinou, (E) reaktor pre tlecí výboj s elektródami mnohonásobný hrot-rovina, (F) reaktor obsahujúci diafragmu s otvorom, (G) reaktor s kruhovými elektródami, (H) typ elektród hrot-hrot, (I) reaktor pre dielektrický bariérový výboj, kde je vysokonapäťová elektróda pokrytá dielektrickým materiálom. (Modifikovaný obrázok [13])

2.1.3 Diafragmový výboj

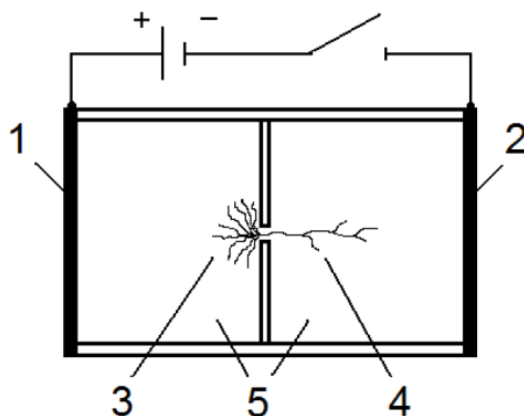
Diafragmový výboj prebieha v reaktore, ktorý obsahuje dve elektródy – anódu a katódu. Medzi elektródami je umiestnená dielektrická prepážka, tzv. diafragma s malým otvorom, ktorá oddeľuje anódový a katódový priestor. V oboch častiach reaktora sa zvyčajne nachádza rovnaký elektrolyt. Elektrický výboj v tomto usporiadaní môže byť tak, ako výboje v kvapaline vo všeobecnosti, tiež generovaný použitím DC, AC alebo pulzného napätia.

Po napojení elektród na DC zdroj napätia sa intenzita elektrického poľa akumuluje na malom otvore v diafragme. Kvapalina v okolí tohto otvoru sa zahrieva a následne sa formujú bubliny, v ktorých sa pri dostatočnej intenzite elektrického poľa iniciuje výboj [14]. Veľmi zaujímavý je fakt, že aj napriek DC napätiu je priebeh a vývoj elektrických parametrov podobný prípadom s aplikovaným pulzným elektrickým poľom. Tento jav je spôsobený krátkou dobou života vznikajúcich bubliniek, ktoré sa postupne zväčšujú, praskajú a v tom momente výboj zhasne. Do priestoru otvoru v diafragme sa následne dostane kvapalina, ktorá sa znova zahrieva a celý proces sa opakuje. Keď bublina praskne, rapidne sa zvýši odpor systému, na krátku dobu sa preruší prietok prúdu a stúpne napätie (Obr. 3). Aj napriek opísanému „pulznému“ režimu ide o kontinuálny priebeh celého deja, pretože v každom momente nejaké bubliny vznikajú, iné zväčšujú svoj objem a ďalšie praskajú. Výboj v diafragmovom usporiadaní môžeme vzhľadom k svojmu správaniu označiť ako výboj prebiehajúci v kvázi-pulznom režime [15, 16].



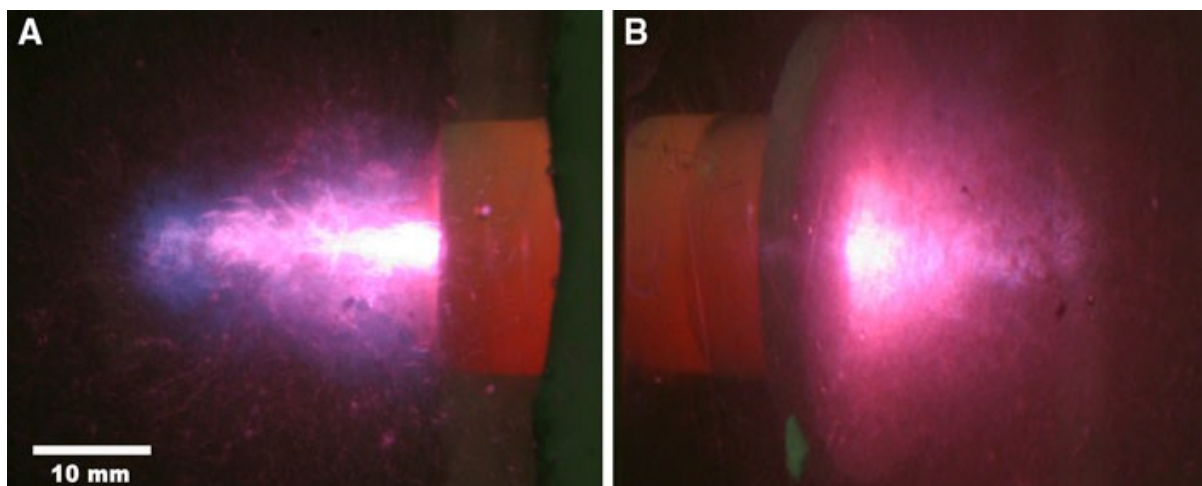
Obr. 3: Vľavo je zobrazený priebeh napätia a prúdu, vpravo odpor systému v DC diafragmovom výboji v roztoku Na_2HPO_4 s počiatočnou vodivosťou $700 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [15].

Pri zapálení výboja sa v otvore diafragmy začnú tvoriť plazmové kanáliky smerom k anóde aj katóde (Obr. 4). V tomto usporiadaní ide o analógiu medzi diafragmovým a korónovým výbojom s elektródami v konfigurácii hrot-rovina [14].



Obr. 4: Zjednodušená schéma reaktoru, v ktorom prebieha DC diafragmový výboj: 1 – anóda, 2 – katóda, 3 – negatívne „streamery“, 4 – pozitívne „streamery“, 5 – roztok elektrolytu [16].

Otvor v diafragme je podobný hrotu, ktorý vystupuje v katódovom priestore ako pozitívne nabitý. Elektróny sú zrýchľované smerom k diafragme, preto na konci kanáliku vzniká kladný priestorový náboj, ktorý ešte viac zvyšuje rýchlosť elektrónov. Táto forma plazmy sa nazýva pozitívny výboj a vyznačuje sa dlhými, málo rozvetvenými plazmovými kanálmi (Obr. 5A). Naopak, elektróny zo záporne nabitej diafragmy smerujúce k anóde vytvárajú negatívny výboj – krátke rozvetvené kanáliky sférického tvaru ako na Obr. 5B. Plazmové kanáliky, tzv. „streamery“, sa líšia nielen svojím tvarom, ale predovšetkým rýchlosťou elektrónov a disipáciou energie. Jednotlivé procesy prebiehajúce v kvapaline sú ovplyvňované vlastnosťami kvapaliny, polaritou vloženého napätia a veľkosťou elektrického poľa [17, 18].



Obr. 5: Fotografia DC diafragmového výboja v kvapaline s vodivosťou $500\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pohľad na pozitívne (A) a negatívne (B) plazmové kanály [16].

Zapálenie výboja v elektrolyte závisí na počiatkovej vodivosti roztoku. Veľmi nízka elektrická vodivosť kvapalnej fázy zapríčinená nízkou koncentráciou elektrolytu sa prejavuje malým množstvom nosičov náboja a následne nízkym prúdom, ktorý nie je postačujúci pre ohrev kvapaliny a formovanie bublín v diafragme. Pri vyššej vodivosti roztoku sa odpor systému znižuje a tento jav spôsobí nárast elektrického prúdu. Napätie klesá pomalšie a iniciácia elektrického výboja je teda pozorovaná pri nižšom napätí a vyššom prúde. Naopak, v prípade príliš veľkej vodivosti kvapaliny je len malý odpor, a preto sa kvapalina v otvore nezahrieva. Tým pádom je zapálenie elektrického výboja veľmi náročné [14, 19].

2.2 Čistenie odpadových vôd

Aby sa zo znečistených vôd odstránili kontaminanty a všetky nežiaduce organické látky, využívajú sa rôzne biologické, chemické a fyzikálne metódy dekontaminácie. Konvenčné čistenie zahŕňa mechanické odstraňovanie nečistôt, filtráciu a biologické aeróbne čistenie s aktivovaným kalom na vznose. Tieto metódy nepôsobia deštruktívne na všetky prirodzené a syntetické zlúčeniny, preto je potrebné neustále vylepšovanie čistiacich technológií [20].

2.2.1 Fyzikálno-chemické metódy dekontaminácie

Do tejto skupiny sa zaraďuje množstvo metód, napríklad [21]:

- separácia nerozpustených látok,
- neutralizácia,
- zrážanie,
- chemická oxidácia a redukcia,
- iónová výmena,
- adsorpcia,
- extrakcia,
- desorpcia,
- membránové separačné procesy,
- rozklad stabilizovaných emulzií.

Na základe zamerania diplomovej práce bude bližšie identifikovaný oxidačný proces, ktorého hlavným princípom je vytvorenie dostatočne oxidačného prostredia pomocou správne zvoleného oxidačného činidla [21]. Najčastejšie využívané oxidačné činidlá a hodnoty ich chemických potenciálov sú zaznamenané v Tab. 1. Výsledkom redoxných reakcií je zmena oxidačného stavu organickej molekuly, ktorá vedie k zmene štruktúry. Podľa rozsahu degradácie a účinku na dané špecifické látky v odpadových vodách rozoznávame niekoľko typov oxidácie [22]:

- prvotná – štrukturálna zmena východiskových látok,
- akceptovateľná – zníženie toxicity vplyvom zmeny v štruktúre,
- neakceptovateľná – štrukturálne zmeny vedúce k zvýšeniu toxicity,
- definitívna – premena organického uhlíka na anorganický CO₂.

Tab. 1: Hodnoty oxidačného potenciálu najbežnejších oxidantov [23].

Oxidačné činidlo	Relatívna sila oxidačného činidla (Cl ₂ = 1,0)	Oxidačný potenciál [V]
F ₂	2,23	3,03
OH [•]	2,06	2,80
O [•]	1,78	2,42
O ₃	1,52	2,07
H ₂ O ₂	1,31	1,78
HO ₂ [•]	1,25	1,70
MnO ₄	1,24	1,68
HBrO	1,17	1,59
ClO ₂	1,15	1,57
HClO	1,10	1,49
HIO	1,07	1,45
Cl ₂	1,00	1,36
Br ₂	0,80	1,09
I ₂	0,39	0,54

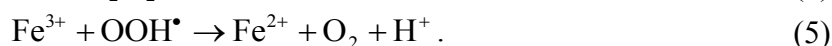
2.2.2 Pokročilé oxidačné procesy

S vývojom nových oxidačných procesov sa vytvorila samostatná skupina vysoko účinných oxidačných techník, ktoré sa označujú ako pokročilé oxidačné procesy (angl. *advanced oxidation processes* – AOP). Využívajú sa najmä pri purifikácii a dekontaminácii znečistených a odpadových vôd, ktoré obsahujú rezistentné a toxické kontaminanty. Pri bežnom procese v čistiarni odpadových vôd sú niektoré z týchto odolných znečisťujúcich látok schopné likvidovať aktivovaný kal, a preto je vhodné predupraviť tieto odpadové vody, v najlepšom prípade ihneď v priemyselnom komplexe, resp. v mieste znečistenia. Následne môže byť predupravená voda transportovaná do miesta bežných čističiek odpadových vôd [24].

Aj keď sa k AOP zaraďuje viacero metód, ktoré využívajú rôzne systémy a fungujú na základe rozličných mechanizmov, všetky majú jednu spoločnú charakteristiku, a tou je produkcia OH radikálov. Veľkou výhodou je vysoká rýchlosť radikálovej reakcie s OH[•] v porovnaní s ostatnými dekontaminačnými procesmi. Výsledkom reakcií AOP je degradácia širokého spektra organických látok vďaka neselektívnemu charakteru oxidácie. Pri čistení odpadných vôd nedochádza k produkcii odpadu, pretože kontaminanty nie sú separované, ale degradované [25].

Na druhej strane, s AOP sa spájajú aj viaceré nevýhody pri zabezpečení čistenia odpadových vôd. Okrem vysokých finančných nákladov na prevádzku alebo rizika produkcie nežiaducich produktov je potrebné k negatívnym stránkam zaradiť aj doposiaľ nedostatočný výskum dopadu na pitnú vodu [25, 26].

Najstaršou metódou spomedzi AOP je **Fentonova reakcia**, pomenovaná podľa svojho objaviteľa H. J. H. Fentona. Tzv. „Fentonovo činidlo“ vzniká reakciou železnatých iónov (Fe²⁺) s peroxidom vodíka v kyslom prostredí s pH 2-4. Reakcia (3) predstavuje vznik efektívneho oxidačného činidla v podobe OH[•] a trojmocných iónov železa, ktoré znovu reagujú s peroxidom vodíka a hydroperoxylovým radikálom a dochádza k regenerácii železnatých katiónov (reakcie (4) a (5)). Celý Fentonov proces je potom charakterizovaný nasledovnými chemickými reakciami [27]:



Priebeh a účinnosť Fentonovej reakcie závisí od pomeru Fe²⁺ ku H₂O₂, pH, teploty, použitej formy železa alebo od koncentrácie niektorých anorganických aniónov. Najčastejšie sa táto metóda oxidácie spája s odbúravaním éterov, alkoholov, fenolov, aldehydov, ketónov, amínov a farbív, čo sa využíva najmä v textilnom priemysle [27].

Ďalším spôsobom pre vytvorenie OH[•] je kombinácia **O₃ + UV žiarenie**. Dochádza k absorpcii UV žiarenia ozónom vo vode za vzniku O[•] a reakciou kyslíkového radikálu s molekulami vody sa produkuje OH[•] [24]:



V tomto systéme sa ožaruje nízkotlakovou ortuťovou výbojkou s vlnovou dĺžkou 254 nm. Veľkou výhodou ozónu je vysoký absorpčný koeficient $\varepsilon_{ozón} = 3600 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ a veľká šírka absorpčného pásu, čo sa prejavuje vysokou účinnosťou oxidácie aromatických zlúčenín, ktoré vo vode vytvárajú vnútorný optický filter [28].

Veľmi rozšírený spôsob dekontaminácie vôd je spojenie oxidačného účinku **H₂O₂ a UV žiarenia**. Z investičného hľadiska je to výhodnejší systém ako predchádzajúci, pretože namiesto ozonizačnej stanice je potrebné iba dávkovacie zariadenie na H₂O₂ [25]. Na dosiahnutie čo najvyššej účinnosti dekontaminácie je potrebný obsah H₂O₂ aspoň 0,1 % [24]. Vystavenie roztoku s obsahom H₂O₂ žiareniu pod 280 nm spôsobuje homolytické štiepenie peroxidu [29]:



Spolupôsobenie H₂O₂ a UV žiarenia preukázalo dezinfekčný účinok aj proti parazitom *Cryptosporidium* a *Giardia*, ktoré spôsobujú črevné ochorenia [26].

Základom fotokatalytickej oxidácie je systém **TiO₂/UV/O₂**. Účinné hydroxylové radikály sú v tomto prípade generované pôsobením žiarenia na oxid titaničitý anatasového typu. Po vystavení katalyzátora žiareniu o dostatočnej energii prechádzajú elektróny z valenčného do vodivostného pásu. Formujú sa dvojice vakancia-elektrón:



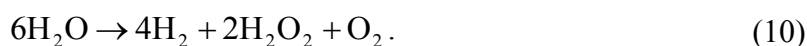
Fotogenerované elektróny redukujú kyslík na superoxidový radikál. Vakencie na povrchu katalyzátoru so silnou oxidačnou schopnosťou dávajú vznik H⁺ a OH[•] z molekuly vody. Fotokatalytická oxidácia sa vyznačuje väčšou špecifitou ako H₂O₂/UV a používa sa hlavne na odstraňovanie polárnych látok v nízkych koncentráciách [29, 30].

2.2.3 Využitie elektrických výbojov pri čistení odpadových vôd

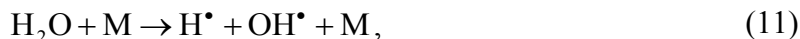
Podobne ako AOP, aj elektrické výboje súvisia s využívaním silných oxidačných činidiel, ktoré sa však v tomto prípade nepridávajú osobitne, ale sú produktmi rozkladu vody počas výboja. Vznik a prítomnosť aktívnych častíc v procese elektrického výboja je možné dokázať napríklad optickou emisnou spektroskopiou (Obr. 6).

Disociácia molekúl vody je spôsobená neelastickými zrážkami s vysokoenergetickými elektrónmi. Elektróny iniciujú rôzne procesy vrátane ionizácie, vibračnej/rotačnej excitácie a záchytu elektrónu v závislosti na veľkosti energie. Plazma v kvapaline je slabo ionizovaná, preto energia elektrónov musí byť minimálne rovná prvej ionizačnej energii pre neutrálne molekuly vody [31].

V plazme okrem primárnych reakcií elektrónov s molekulami prebieha aj množstvo sekundárnych reakcií. Z plazmových kanálov sa radikály, ktoré sú produktmi primárnych reakcií, ihneď pri styku s okolitou kvapalinou menia na iné radikály alebo stabilnejšie medziprodukty. Pre široký rozsah vodivosti roztoku a vkladanej energie bola zistená stechiometria vzniku molekulárneho kyslíka, vodíka a peroxidu vodíka z molekuly vody (10) [32]:

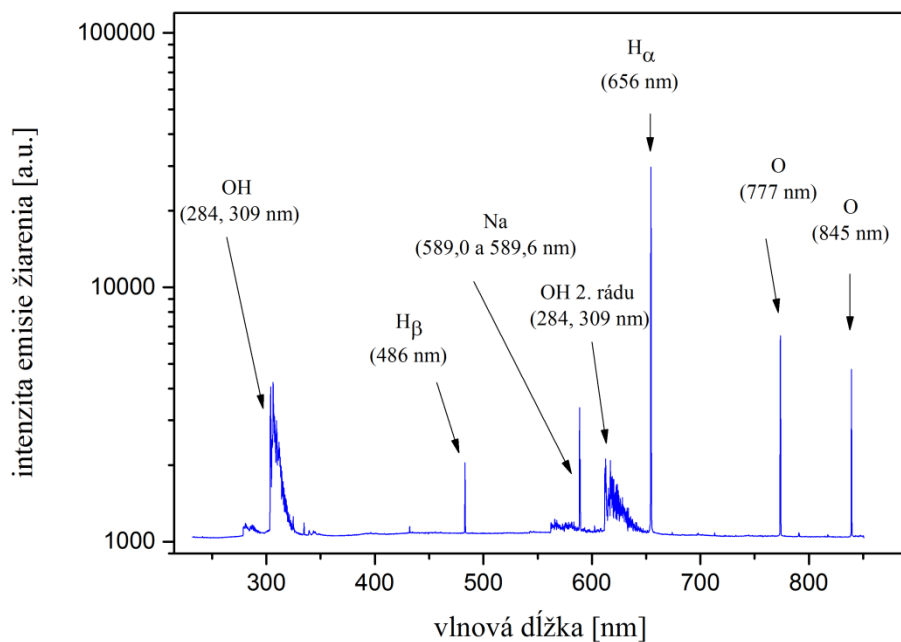


Najdôležitejšie chemické reakcie, ktoré popisujú produkciu reaktívnych častíc a molekúl, sú vyjadrené nasledovnými chemickými rovnicami:



kde M je tretia častica [33]. Táto sústava chemických reakcií vedie k rovnakým stechiometrickým koeficientom sumárnej reakcie, ako sú naznačené v rovnici (10).

Hydroxylové radikály s oxidačným potenciálom 2,80 V sú zaraďované k najefektívnejším oxidačným činidlám spomedzi všetkých existujúcich radikálov nachádzajúcich sa v plazme. V silne alkalickom roztoku sa hydroxylový radikál mení na jeho konjugovanú bázu O^\bullet . S anorganickými aniónmi reaguje O^\bullet neporovnateľne pomalšie ako OH^\bullet , zatiaľ čo v reakcii s organickými molekulami vystupuje OH^\bullet ako elektrofilné činidlo a O^\bullet ako nukleofil. OH^\bullet poskytuje elektrofilné adície a oba radikály dokážu narušiť C-H väzby, čoho výsledkom je produkcia rôznych produktov v širokej škále pH. Adičné reakcie prebiehajú zvyčajne vtedy, keď je reaktantom aromatická molekula alebo nenasýtený alifatický reťazec [33].



Obr. 6: Optické emisné spektrum diafragmového elektrického výboja v roztoku NaCl s počiatočnou vodivosťou $750 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Schopnosť degradácie organických zlúčenín v plazme bola preukázaná už vo viacerých publikáciách, v ktorých bolo hlavnou úlohou rozkladať fenoly [7, 34], trichloretylén [35], polychlorované bifenyly [36], perchloroetylén a pentachlorofenol [36, 37], acetofenón [38], organické farbivá [6, 39], anilín [40], antrachinón [41], benzén, toluén a rôzne ďalšie [42]. Ako modelová organická látka na podobné štúdie bol vybraný fenol, na ktorý bolo aplikovaných viacero matematických modelov rozkladu [34].

Z pohľadu redukcie má nezastupiteľnú úlohu vodíkový radikál H^\bullet (s redukčným potenciálom $-2,30\text{ V}$), ktorý sa v plazme formuje priamo zrážkou elektrónu s molekulou vody. Keď sa v plazme nenachádzajú žiadne organické molekuly, H^\bullet sa podieľa na produkovani stálezších medziproduktov, ako je molekulový vodík H_2 alebo iných radikálov (HO_2^\bullet). Ak sa však v blízkosti vodíkoveho radikálu vyskytujú organické a anorganické molekuly, H^\bullet zabezpečuje priebeh reakcií typu elektrónového, atómového transferu alebo adičné reakcie [30].

Nemenej dôležitým dejom, ktorý prebieha v plazme, je UV fotolýza. Keď je molekula vystavená UV žiareniu, absorbuje energiu žiarenia a dostáva sa do excitovaného stavu. Najpravdepodobnejší prechod je zo základného do singletového stavu. Molekula v excitovanom stave má veľmi krátku dobu života (v priemere len 10^{-9} - 10^{-8} s), po ktorej sa vracia do základného stavu jedným z viacerých možných mechanizmov, medzi ktoré patrí vnútorná konverzia, fluorescencia alebo fosforescencia. Excitovaná molekula sa môže rozpadnúť za vzniku nových produktov. Ďalšou možnosťou, ako zanikne excitovaný stav, je prenos elektrónu na molekulárny kyslík v základnom stave, čoho výsledkom je produkcia superoxidového radikálu [43].

Najbežnejšie využitie UV žiarenia v procese čistenia vody je v prípade procesu dezinfekcie a oxidácie, kde sa jeho účinok dopĺňa kombináciou s H_2O_2 . Pre tieto účely je najvhodnejšie UV-C žiarenie s vlnovou dĺžkou 254 nm [43]. Elektrické výboje vo vode sú intenzívnym zdrojom žiarenia v širokej škále vlnových dĺžok, od UV až po infračervené. Frakcia žiarenia od 75 do 200 nm je zvyčajne absorbovaná molekulami vody ihneď pri styku s plazmovým kanálom [44]:



To vysvetľuje fakt, že v objeme kvapaliny reaguje s organickými molekulami prevažne UV žiarenie s vlnovou dĺžkou vyššou ako 200 nm . Ak sa v roztoku organické látky nenachádzajú, OH^\bullet produkovaný v reakcii (16) sa podieľa predovšetkým na formovaní H_2O_2 [45].

2.3 Alkaloidy

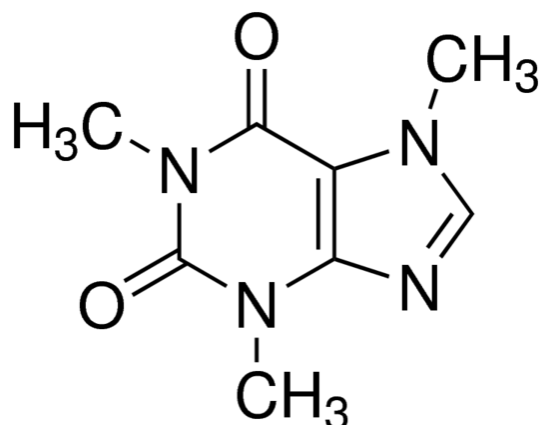
Alkaloidy sú širokou skupinou prírodných látok, ktorých názov je odvodený od slova *alkali* (zásaditý). Väčšina alkaloidov bola izolovaná z rastlín, no v súčasnej dobe sú známe aj živočíšne zdroje. Spoločným charakterovým znakom týchto látok je obsah aspoň jedného atómu dusíka v heterocyklickom kruhu. Výnimkou sú protoalkaloidy, ktorých prekurzormi sú dekarboxylačné produkty neheterocyklických aminokyselín fenylalanínu a tyrozínu. Chemická štruktúra alkaloidov je však variabilná [46].

Vo všeobecnosti ide o bezfarebné, neprchavé, kryštalické látky, ktoré sú nerozpustné vo vode a rozpustné v etanole, éteri a iných organických rozpúšťadlách. Samotné rozdelenie alkaloidov bolo odvodené od zdrojov, z ktorých boli jednotlivé alkaloidy izolované. Až neskôr sa vytvorila klasifikácia na základe chemickej štruktúry, a to na nasledovné skupiny [46]:

- fenyletylamínové,
- pyrolidínové,
- purínové,
- chinolínové,
- izochinolínové,
- fenantrénové,
- indolové.

2.3.1 Kofeín

Kofeín (**Obr. 7**) je biela kryštalická látka patriaca spolu s teobromínom a teofylínom do skupiny purínových alkaloidov, ktorá má v porovnaní s väčšinou organických látok vysokú rozpustnosť vo vode. Prirodzene sa tento alkaloid vyskytuje predovšetkým v semenách kávovníka *Coffea arabica* a *Coffea canephora*, taktiež v listoch čajovníka, kakaových bôboch alebo napríklad v plodoch rastliny *Cola acuminata* [47]. Systémový názov kofeínu je 1,3,7-trimetyl-1H-purín-2,6-dión a jeho fyzikálne a chemické vlastnosti sú zhrnuté v Tab. 2.



Obr. 7: Chemická štruktúra kofeínu [48].

Kofeín je obsiahnutý v káve a je ingredienciou v rôznych sladených a energetických nápojoch, kde sa jeho obsah pohybuje v rozmedzí približne od 40 ppm do 60 ppm [49]. Okrem toho, že kofeín je celosvetovo najrozšírenejšou drogou, dôležitú úlohu zohráva vo farmaceutickom priemysle. Jeho pôsobením sa zvyšuje účinnosť niektorých analgetík na kašeľ, prechladnutie a bolesti hlavy. Na organizmus človeka pôsobí ako stimulátor centrálnej nervovej sústavy, čo sa prejavuje potlačením únavy, zlepšenou koncentráciou a myslením. Známe sú taktiež jeho diuretické účinky. V tele človeka sa rozkladá kofeín na paraxantín, teobromín a teofylín a zvyšok je v nezmenenej podobe vylúčený z organizmu prostredníctvom moču [50].

Tab. 2: Vybrané fyzikálne a chemické vlastnosti kofeínu pri teplote 25°C a 100 kPa [51].

Používané názvy	1,3,7-trimetylxantín, trimetylxantín, metylteobromín
Molekulárny vzorec	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
Molárna hmotnosť	194,19 g·mol ⁻¹
Registračné číslo CAS	58-08-2
Hustota	1,2 g·cm ⁻³
Teplota topenia	237 °C
Rozpustnosť vo vode	2 g/100 ml
pK_a	14,0

Antropogénna činnosť je najvýznamnejším zdrojom kofeínu v životnom prostredí, a preto sa môže považovať hladina kofeínu za indikátor znečistenia životného prostredia odpadovými vodami z domácností [52]. Procesy rozkladu a odstraňovania kofeínu zo znečistených vôd sú dôležité pre zdravie vo vode žijúcich organizmov a environmentálne aspekty z dôvodu nepriaznivých vplyvov [20]. Aj keď pre človeka je kofeín relatívne bezpečný, toxický je pre

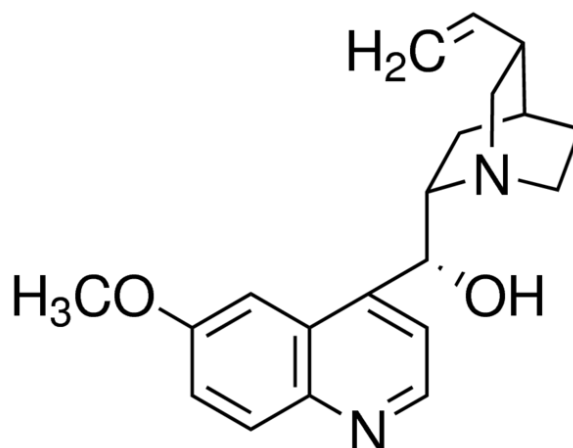
niektoré živočíchy, ako napríklad psy, kone alebo papagáje [53]. Hlavným dôvodom je ich neschopnosť metabolizovať tento alkaloid. Taktiež má oveľa významnejší vplyv na pavúky v porovnaní s inými organickými zlúčeninami [54].

Konvenčné metódy odstraňovania kofeínu zahŕňajú dekofeinizáciu, pri ktorej je kofeín extrahovaný pomocou vody a následne ďalšieho rozpúšťadla, rozpúšťadlovú extrakciu alebo extrakciu oxidom uhličitým v superkritickom stave [55]. Väčšina bežne a najčastejšie využívaných rozpúšťadiel pri eliminácii kofeínu z vody a kávových zŕn je chlorovaná, čo pri neuváženom zaobchádzaní predstavuje riziko z environmentálneho hľadiska [56].

Pri purifikácii vôd sa v značnej miere odstraňuje kofeín prostredníctvom mechanických procesov, filtrácie alebo čističky, ktorá je koncipovaná na aktivácii a stabilizácii biologického kalu. Až v práci R. Rosala *et al.* z roku 2009 je zmienka o degradácii kofeínu prostredníctvom ozonizácie [57] a v nedávne vydanéj publikácii M. Toruna *et al.* je sledovaný vplyv gama ožarovania v kombinácii s ozonizáciou ako potenciálne využiteľný typ dekontaminácie odpadovej vody [20].

2.3.2 Chinín

Chinín (Obr. 8) je bezfarebný alkaloid prevažne v práškovej forme. Prirodzeným zdrojom tohto chinolínového alkaloidu je kôra rastliny *Cinchona succirubra*. Molekula chinínu obsahuje dva dusíkové atómy, ktoré môžu byť protonizované. Disociačné konštanty pri opätovnej disociácii vodíkových iónov majú hodnoty $pK_1 = 4,3$ pre chinolínový dusík a $pK_2 = 8,3$ pre chinuklidinový dusík. S kyselinami vytvára soli [58]. Tab. 3 sumarizuje základné fyzikálne a chemické vlastnosti chinínu.



Obr. 8: Chemická štruktúra chinínu [59].

Chinín bol využívaný najmä ako liek proti malárii už pred 300 rokmi, a pre tento účel sa v zdravotníctve používa dodnes. Je účinný proti erytrocytárnym formám všetkých druhov plazmódií, v ktorých sa viaže na malarický pigment. Chinín vplýva depresívne na srdce, má ototoxické, uterotonické a antipyretické účinky. Okrem spomenutých účinkov, dôležitú úlohu zohráva pri liečbe svalových kŕčov. Po orálnom podaní sa v krvi viaže na plazmatické bielkoviny. V organizme je v prevažnej miere metabolizovaný [60].

Pre svoju horkú chuť a povzbudzujúce účinky našiel uplatnenie ako prísada do tonikových nápojov. V európskych krajinách je najvyššia povolená koncentrácia chinínu v nápojoch

75 mg·l⁻¹. Do kozmetických prípravkov (šampónov) je pridávaný chinín z dôvodu stimulácie rastu vlasov, lebo jeho pôsobením sa aktivujú gény zodpovedné za keratinizáciu [8].

Aj napriek tomu, že chinín je rozšírený vo farmaceutickom, potravinárskom aj kozmetickom priemysle, mnoho ľudí trpí precitlivosťou na túto látku. Príznakmi je kontaktná dermatitída alebo v prípade orálneho užitia podráždenie žalúdočnej sliznice. Pri vysokých koncentráciách v krvnej plazme vzniká ochorenie cinchonizmus, ktoré sa prejavuje bolesťami hlavy, rozmazaným videním a poruchami centrálnej nervovej sústavy [60].

Tab. 3: Vybrané fyzikálne a chemické vlastnosti chinínu pri teplote 25°C a tlaku 100 kPa [58].

Používané názvy	6-metoxycinchonidín
Molekulárny vzorec	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂
Molová hmotnosť	324,42 g·mol ⁻¹
Registračné číslo CAS	130-95-0
Hustota	0,33 g·cm ⁻³
Teplota topenia	177 °C
Rozpustnosť vo vode	0,052 g/100 ml
pK_b	4,87

Chinín ako typická fluorescenčná látka absorbuje v prostredí zriedenej kyseliny sírovej žiarenie s vlnovou dĺžkou 250 a 350 nm. Pri návrate do základného stavu dochádza k emisii žiarenia s maximom pri vlnovej dĺžke 450-460 nm [61]. Fluorescencia chinínu je do určitej miery zhášaná chloridovými a bromidovými iónmi [62].

2.4 Analytické metódy

Na kvantitatívnu analýzu boli pri riešení diplomovej práce použité prevažne spektrometrické metódy. Ich podstatou je meranie a vyhodnocovanie spektier elektromagnetického žiarenia, ktoré je vzorkou emitované alebo absorbované. Ako spektrum sa označuje závislosť veličiny, ktorá predstavuje mieru intenzity žiarenia, na vlnovej dĺžke žiarenia. Spôsob interakcie žiarenia a hmoty závisí na štruktúre hmoty, preto je dôležité zohľadniť usporiadanie atómov a molekúl [63].

2.4.1 Ultrafialová a viditeľná spektrometria

Molekulová absorpčná spektrometria v UV a viditeľnej oblasti sa zaoberá elektrónovými spektrami zriedených roztokov molekúl, ktoré absorbujú žiarenie v rozsahu vlnových dĺžok 200 až 800 nm.

Za normálnych podmienok sa molekula látky nachádza v základnom elektrónovom stave o energii E_0 , takže elektróny nie sú excitované. Celková energia molekuly je daná súčtom elektrónovej, vibračnej a rotačnej energie, pričom všetky druhy energie nadobúdajú len určité diskkrétne hodnoty, ktoré odpovedajú riešeniu Schrödingerovej rovnice. Pri pohltení určitého množstva fotónov zodpovedajúceho rozdielu energií medzi E_0 a E_1 molekula prechádza do excitovaného stavu E_1 . Absorbovaná energia ΔE má potom hodnotu:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c_0}{\lambda}, \quad (17)$$

kde h je Planckova konštanta, ν je frekvencia žiarenia, λ je vlnová dĺžka žiarenia a c_0 je rýchlosť svetla vo vákuu [64].

Absorpcia UV a viditeľného žiarenia molekulami sa riadi Lambert-Beerovým (LB) zákonom. LB zákon sa využíva v situácii, keď monochromatický žiarivý tok Φ_0 dopadá na kyvetu s roztokom vzorky a po prechode cez kyvetu je tento žiarivý tok znížený o určité množstvo. Pre platnosť zákona je podstatné, aby nedochádzalo k fluorescencii alebo rozptylu žiarenia na koloidných časticiach, ale absorbovaná energia musí byť uvoľnená kolíznymi deaktiváciami. Rozdiel dopadajúceho Φ_0 a prejdeného Φ žiarivého toku sa potom pripisuje absorpcii. Transmitanciou T sa označuje relatívna časť prejdeného žiarenia, ktorá je často uvádzaná v percentách:

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{\Phi}{\Phi_0} \cdot 100(\%). \quad (18)$$

Absorbancia predstavuje záporný dekadický logaritmus transmitancie:

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi_0}{\Phi}. \quad (19)$$

Meranie absorbancie je výhodné z toho dôvodu, že absorbancia je pri rovnakej hrúbke kyvety – rovnakej absorbujúcej vrstve, priamoúmerná koncentracii:

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l, \quad (20)$$

kde ε_λ je molárny absorpčný koeficient pri určitej vlnovej dĺžke v jednotkách $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, c je látková koncentrácia v $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a l je hrúbka absorbujúcej vrstvy v cm [63].

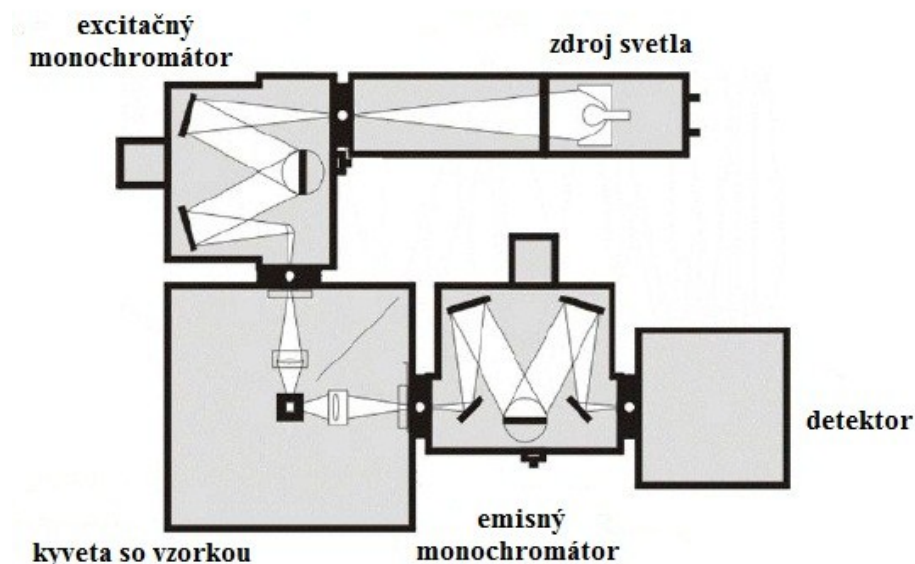
2.4.2 Fluorescenčná spektrometria

Absorpcia UV a viditeľného žiarenia spôsobuje excitáciu zo základnej hladiny na niektorú z vibračných hladín excitovaného singletového stavu S_1 . Takto excitovaná molekula prechádza nežiarivým prechodom na základnú vibračnú hladinu excitovaného stavu. Následne môže dochádzať k vyžiareniu nadbytočnej energie emisiou fotónu – žiarivý prechod na základnú hladinu S_0 . Doba dosvitu, ktorá uplynie od ukončenia ožarovania do vyhasnutia luminiscencie, je v prípade fluorescencie krátka (10^{-8} - 10^{-5} s) a pri fosforescencii dlhá ($>10^{-2}$ s) [64].

Keďže molekula stráca časť energie dodanej fotónom budiaceho žiarenia kolíznymi zrážkami, emitované fluorescenčné žiarenie má väčšiu vlnovú dĺžku ako excitačné žiarenie. Intenzita fluorescencie môže byť znižovaná v prítomnosti látok, ktoré sa označujú ako zhášadlá. Takouto typickou látkou je napríklad kyslík. Pri vyššej koncentrácii fluoreskujúcej látky v roztoku môže dochádzať aj ku koncentračnému zhášaniu, čo spôsobujú rôzne medzimolekulové interakcie. Tento jav sa nazýva efekt vnútorného filtra [62].

Laboratórne sa fluorescenčné žiarenie meria fluorimetrom, resp. spektrofluorimetrom, ktorého schéma je na Obr. 9. Z intenzívneho excitačného zdroja je vysielané žiarenie, z ktorého sa primárnym (excitačným) filtrom alebo monochromátorom izoluje žiarenie určitej vlnovej dĺžky. Excitačné žiarenie dopadá na vzorku v kyvete, molekuly sa excitujú a následne vyža-

rujú fluorescenciu. Časť fluorescenčného žiarenia prechádza sekundárnym (fluorescenčným) filtrom alebo monochromátorom na fotoelektrický detektor. Dopadajúce žiarenie v ňom vyvoláva elektrický signál, ktorý sa zosiluje a následne meria. Výsledkom je zmerané emisné spektrum, ktoré predstavuje závislosť intenzity fluorescencie na vlnovej dĺžke pri konštantnej vlnovej dĺžke budiaceho zdroja [63].



Obr. 9: Schéma spektrofluorimetru. (Modifikovaný obrázok [65])

Spektrá zmerané priamo spektrofluorimetrom bez ďalších úprav sa nazývajú nekorigované. Dôvodom je najmä rozdielna citlivosť detektora na žiarenie s rôznou vlnovou dĺžkou. Odchýlky v excitačných spektrách spôsobuje zase rozdielne vyžarovanie excitačného zdroja pri rôznych vlnových dĺžkach. Spektrá sú teda značne skreslené charakteristikami daného prístroja a pre presnejšie priebehy spektier je potrebné hodnoty v spektre upraviť pre každú vlnovú dĺžku osobitne. Po tejto úprave vzniká korigované spektrum nezávislé na prístroji, na ktorom bolo meranie uskutočnené [62].

2.4.3 Kvapalinová chromatografia v spojení s hmotnostnou spektrometriou

Spojenie vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC) s hmotnostnou spektrometriou (MS) umožňuje využívať výhody separačnej a spektrálnej metódy. V prvej fáze dochádza k separácii zmesi látok, ktorá je založená na interakciách zložiek zmesi so stacionárnou aj mobilnou fázou. Dôležitý je čas, ktorý strávi zložka v jednej alebo druhej fáze, a ten závisí na afinity látky k obom týmto fázam. Pri nízkej afinity zložky k stacionárnej fáze vychádza táto zložka z kolóny v kratšom čase v porovnaní s látkou, ktorá má k stacionárnej fáze vysokú afinitu. V druhej fáze procesu sa získavajú informácie o štruktúre jednotlivých komponentov hmotnostnou spektrometriou. Princípom MS je separácia ionizovaných zložiek vzorky vzhľadom na hodnotu podielu m/z , kde m je hmotnosť a z náboj daného fragmentu. Veľkú dôležitosť teda nadobúda prevedenie vzorky do plynného stavu a ionizácia molekúl vo vzorke za vzniku molekulových, aduktových a fragmentovaných iónov [63, 66].

Spojenie HPLC/MS je technicky náročné v porovnaní napríklad s GC/MS. Hlavným problémom, ktorý treba pri kombinácii HPLC/MS riešiť, je fakt, že v kvapalinovej chromatografii

sa pracuje za atmosférického tlaku, pričom v MS za vysokého vákua. Vytvorených bolo viacero typov spojení [66]:

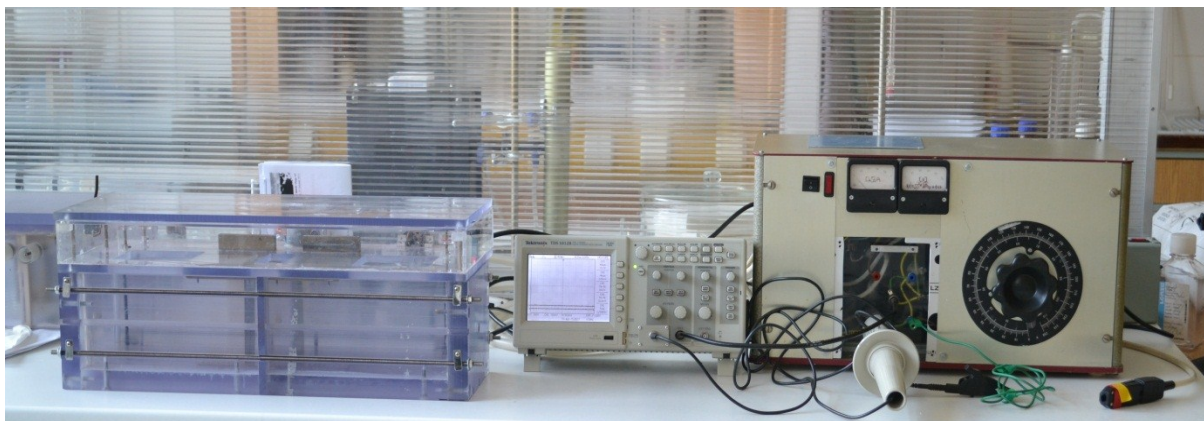
- spojenie s priamym vstupom eluátu,
- spojenie s nekonečným pásom,
- particle beam,
- termosprej,
- prietoková sonda pre ionizáciu nárazom urýchlených atómov,
- ionizácia za atmosférického tlaku.

Priamy vstup eluátu môže byť zabezpečený cez delič toku mobilnej fázy, z ktorej sa následne do hmotnostného spektrometru dostáva iba určitá časť. Priame spojenie bez deliča toku je použiteľné najmä pre kapilárne kolóny. Spojenie s nekonečným pásom využíva rozprášenie eluátu na polyimidový pás, odkiaľ je následne mobilná fáza odparená a zložky, ktoré majú byť analyzované, sú posúvané pásom a môžu byť ionizované. Podstatou techniky particle beam je rozprášenie eluátu prostredníctvom prúdu hélia. Ionizácia za atmosférického tlaku zahŕňa techniku elektrospreja a iónového spreja. Táto metóda spojenia je veľmi výhodná z viacerých dôvodov. Jedným z nich je umožnenie rýchlosti prietoku až 2 ml za minútu. Okrem toho si obe zmienené techniky zachovávajú vysokú citlivosť [66].

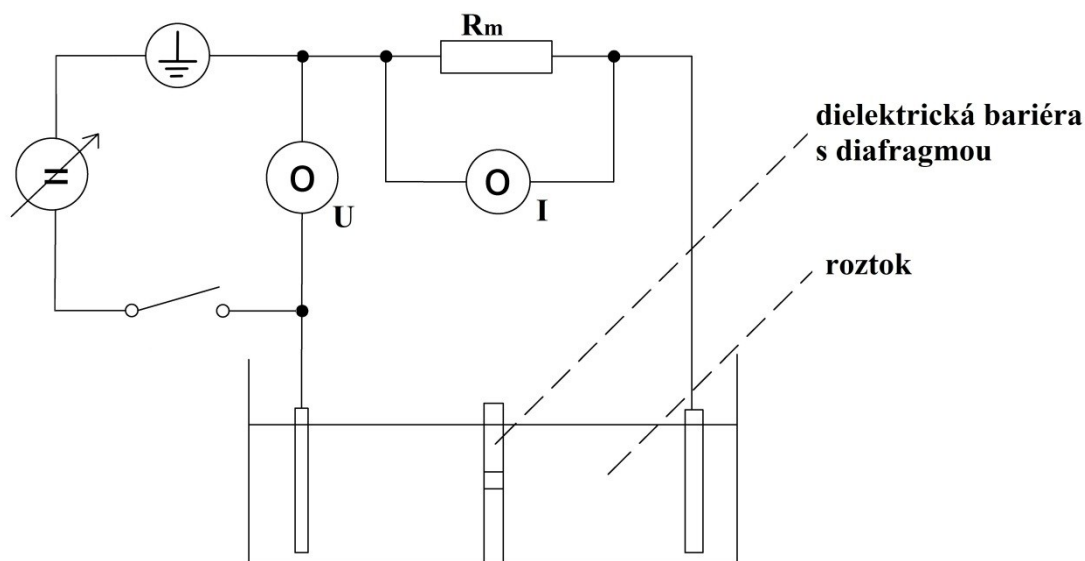
3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Aparatúra

Aparatúra na realizáciu experimentu pozostávala zo vsádzkového reaktora, zdroja jednosmerného prúdu, vysokonapäťovej sondy a osciloskopu. Usporiadanie a zapojenie jednotlivých komponentov je naznačené na Obr. 10, schematicky na Obr. 11.



Obr. 10: Aparatúra na generáciu plazmy v kvapaline pozostáva (zľava) z výbojového reaktora, dvojkanálového osciloskopu, zdroja jednosmerného napätia a vysokonapäťovej sondy.



Obr. 11: Schematické znázornenie elektrického zapojenia aparatúry. V dolnej časti sa nachádza reaktor, do ktorého sú nainštalované elektródy, a tie sú potom zapojené na zdroj napätia.

Výbojový reaktor

Plazmový reaktor, v ktorom boli merania uskutočňované, bol zostrojený na Fakulte chemickej VUT v Brne. Steny reaktora a priečka s kruhovým otvorom sú vyrobené z polykarbonátovej dosky, ktorej hrúbka je 26 mm. Do kruhového otvoru stredovej priečky sa nalepením pomocou silikónu pripája diafragma. Priečka rozdeľuje celý priestor na dva rovnako veľké priečky s objemom 2 l, celkový objem reaktora je teda 4 l.

Do oboch častí sa na začiatku experimentu vkladajú nerezové nádoby s ľadom a studenou vodou. Aby bola zabezpečená stála teplota a nedochádzalo k výraznému zahrievaniu roztoku, chladiaca zmes je v pravidelných intervaloch dopĺňovaná.

V reaktore je zavedené miešadlo, ktoré má za úlohu docieľiť homogenitu, čo sa týka teploty aj zloženia roztoku. Vzorky boli odoberané prostredníctvom mikropipety vždy z katódovej aj anódovej časti. Pred každým odberom bol elektrický obvod prerušený. Bezpečnostný spínač zaradený do obvodu je umiestnený tak, že pri otvorení vrchnej časti reaktora sa konektor odpojí a v systéme netečie elektrický prúd.

Diafragma

Na sledovanie rozkladu alkaloidov bola použitá diafragma z keramického materiálu ShapalTM-M. Diafragma bola hrubá 3,0 mm a priemer otvoru bol 1,0 mm.

ShapalTM-M je kombinácia dvoch keramik – aluminium-nitrid a bór-nitrid. Daný materiál sa vyznačuje vysokou čistotou, pevnosťou a tepelnou vodivosťou. Využíva sa v širokom spektre aplikácií, najmä vo vákuovej a jadrovej technológii, kde je dôležitá nulová porozita. Vďaka dielektrickej konštante s hodnotou 7,3 nachádza uplatnenie taktiež ako súčasť elektronicky izolačných komponentov. Hustota keramiky ShapalTM-M je $2,95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [67].

Elektródy

Veľkosť elektród, ktoré boli umiestnené na oboch stranách reaktora v rovnakej vzdialenosti od diafragmy, bola 12×5 cm. Celá plocha elektród nebola ponorená v roztoku, preto aktívnej ploche prislúcha iba časť o veľkosti približne 8×5 cm. Pri degradácii alkaloidov boli používané elektródy z leštenej nehrdzavejúcej ocele.

V diplomovej práci Ing. Edity Vyhnánkovej bola časť experimentov venovaná problematike vplyvu materiálu elektród na elektrický výboj. Prvkové zloženie elektródového materiálu bolo zistené metódou SEM-EDS. V práci sa uvádza, že medzi najviac zastúpené prvky v použitej nehrdzavejúcej oceli patria: Fe (69,7 %), Cr (17,7 %), Ni (10,4 %), Mn (1,3 %), Cu (0,3 %), Mo (0,3 %), Si (0,2 %), V (0,1 %). Na základe tejto analýzy sa ukázalo, že nehrdzavejúca oceľ tiež elektrochemicky degraduje a uvoľňuje sa železo, a tak v celkovej kinetike chemických procesov iniciovaných výbojom hrá úlohu i Fentonova reakcia (3) [68].

Zdroj napätia a osciloskop

Pri meraniach bol použitý zdroj vysokého napätia, ktorý generuje konštantné jednosmerné napätie maximálne do veľkosti 5 kV a prúdy do 500 mA. Jedná sa o nekomerčné zariadenie skonštruované v minulosti vedúcim mojej práce.

Dvojkanálový osciloskop Tektronix TDS 1012B (100 MHz, 1 GS/s) bol využívaný na zaznamenávanie časových priebehov napätia a prúdu. Pre meranie prúdu sa zaznamenávalo napätie na známom odpore s hodnotou $5,13 \Omega$. Aby sa znížilo vstupné napätie na osciloskope, bola použitá vysokonapäťová sonda Tektronix P6015A s deliacim pomerom 1:1000.

3.2 Použité chemikálie

Všetky chemikálie, ktoré boli pri práci použité, sú uvedené v Tab. 4.

Tab. 4: Zoznam a základná charakteristika používaných chemikálií

Názov	Sumárny vzorec	M_r	Registračné číslo CAS	Číslo šarže	Výrobca/dodávateľ
destilovaná voda	H ₂ O	18,02			interný zdroj FCH
chlorid sodný	NaCl	58,44	7647-14-5	PP/2014/06893	Lach-Ner, s.r.o.
titánové činidlo	TiOSO ₄ ·(H ₂ SO ₄) _x	159,93	123334-00-9	BCBH8130V	Fluka
kyselina sírová	H ₂ SO ₄	98,08	7664-93-9	PP/2013/12240	Lach-Ner, s.r.o.
kofeín	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194,19	58-08-2	1908150306FE	Penta s.r.o.
chinín	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂	324,43	130-95-0	80232040025	Sigma-Aldrich
peroxid vodíka 30%	H ₂ O ₂	34,02	7722-84-1	PP/2010/00676	Lach-Ner, s.r.o.

3.3 Príprava roztokov

Roztoky NaCl

Roztoky NaCl vo vode boli pripravené v troch rôznych vodivostiach – 400, 750 a 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Približná hmotnosť soli NaCl bola vypočítaná a presná hodnota vodivosti roztoku následne upravená na základe merania konduktometrom. Roztok o danej vodivosti bol pripravený miešaním soli v destilovanej vode vo veľkej kadičke s objemom 4 l. Keďže proces degradácie bol uskutočňovaný v reaktore s objemom 4 l, nový roztok bol pripravovaný pred každým meraním.

Zásobný roztok kofeínu

Potrebné množstvo kofeínu (500 mg) bolo navážené, analyticky prenesené do 100 ml odmernej banky a doplnené vodou. Výsledný roztok s koncentráciou 5000 ppm bol uchovávaný v chlade a použitý na prípravu ako kalibračných roztokov, tak i roztokov s nižšou koncentráciou, v ktorých bola sledovaná degradácia kofeínu.

Zásobný roztok chinínu

Zásobný roztok chinínu mal nižšiu koncentráciu ako v prípade kofeínu, a to z dôvodu slabšej rozpustnosti chinínu vo vode (Tab. 3). Do odmernej banky s destilovanou vodou bolo vmiešaných 20 mg chinínu a po rozpustení bola pridaná destilovaná voda do výsledného objemu 100 ml. Rýchlejšie rozpustenie chinínu bolo zabezpečené ultrazvukovým kúpeľom a súčasným zahrievaním roztoku. Takto pripravené roztoky boli skladované v tme za laboratórnej teploty, pričom v týchto podmienkach je stálosť roztokov minimálne tri mesiace [69].

Roztoky s nižšou koncentráciou boli potom pripravené odpipetovaním príslušného množstva zásobného roztoku a doplnené roztokom NaCl s danou vodivosťou.

Kalibračné roztoky peroxidu vodíka

Koncentračná rada bola tvorená 9 roztokmi s obsahom peroxidu vodíka v rozmedzí od 0 do $4 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Zásobný roztok s koncentráciou $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ bol pripravený odpipetovaním $511 \mu\text{l}$ 30 % peroxidu vodíka do 50 ml banky, ktorá bola následne doplnená destilovanou vodou po rysku. Všetky kalibračné roztoky sa pripravili zmiešaním adekvátneho množstva zásobného roztoku s destilovanou vodou do objemu 10 ml. Z takto pripravených roztokov boli odoberaté 2 ml a pridané do skúmavky s 1 ml titánového činidla. Ako referenčný roztok bol použitý roztok 1 ml titánového činidla s 2 ml destilovanej vody.

3.4 Meranie elektrických vlastností výboja

Pre jednotlivé vodivosti roztoku NaCl boli namerané voltampérové (VA) charakteristiky, ktoré predstavujú závislosť prúdu od napätia. Na základe vynesenia tejto závislosti do grafu je možné určiť zápalné napätie výboja.

V aparátúre zostavenej podľa Obr. 10 bolo postupne pre roztoky NaCl s vodivosťou 400, 750 a $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ zvyšované napätie po približne 100 V. Pre každú z týchto hodnôt počiatočného napätia sa zaznamenala aktuálna hodnota napätia nameraná na osciloskope na oboch kanáloch. Prvý kanál (CH1) zobrazoval priamo hodnoty napätia, na druhom kanáli (CH2) osciloskopu boli snímané hodnoty napätia (U) na známom odpore (R) s hodnotou $5,13 \Omega$. Prúd (I) bol vypočítaný na základe Ohmovho zákona, ktorý má nasledujúci tvar:

$$I = \frac{U}{R}. \quad (21)$$

Zo známej priemernej hodnoty (cez časový úsek 500 ms) napätia U a prúdu I potom môžeme určiť priemerný výkon P na základe nasledujúceho vzťahu:

$$P = U \cdot I. \quad (22)$$

3.5 Postup práce experimentu

Počas experimentu boli obe časti reaktora v aparátúre (Obr. 10) naplnené daným roztokom, do každej časti bol pridaný objem roztoku 1,8 l. V reaktore boli už pred naliatím roztoku nainštalované elektródy. Následne bola reakčná nádoba napojená na zdroj napätia a priložením poklopu bol elektrický obvod uzatvorený. Výkon dodávaný do systému bol nastavený pri každom meraní na hodnotu približne 135 W. Vzorky na stanovenie H_2O_2 boli odoberané pre roztok NaCl v čase $t = 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50$ a 60 minút, pre roztoky kofeínu a chinínu v čase $t = 0, 30$ a 60 minút. Odber vzoriek o objeme 2 ml bol pre kvantitatívnu analýzu H_2O_2 vykonaný vždy z oboch častí reaktora. Z dôvodu bezpečnosti bol elektrický obvod pred každým odberom vzorky prerušený otvorením vrchnej časti reaktora a po odobratí bolo meranie znovu spustené. Odoberané množstvo je zanedbateľné oproti celkovému objemu reaktora.

3.5.1 Analýza peroxidu vodíka

Metóda analýzy H₂O₂ je založená na fotometrickom stanovení intenzity zafarbenia roztoku s obsahom H₂O₂ po pridaní titánového činidla. Reakcia, ktorá prebieha v roztoku, je sumárne zobrazená v nasledujúcej rovnici [70]:



Titanylový ión v silne kyslom prostredí selektívne reaguje s molekulami H₂O₂. Koncentrácia H₂O₂ obsiahnutého vo vzorke je priamo úmerná absorpcii vzniknutého žltého komplexu v roztoku pri vlnovej dĺžke 407 nm. Kalibračná krivka bola taktiež experimentálne určená a má priamkový tvar.

Odobraté vzorky z reaktora boli pred meraním absorpcie zmiešané s titánovým činidlom v pomere 2:1. Samotné meranie sa uskutočnilo na spektrofotometri Helios Omega UV-VIS s nastavením fixnej vlnovej dĺžky 407 nm, integračného času 1 s a šírky štrbiny 2,0 nm. Na meranie bola použitá kveta s absorpčnou dĺžkou 10 mm. Keďže vzniknutý komplex je stály po dobu minimálne niekoľko hodín, vzorky boli premerané vždy až po skončení experimentu.

3.5.2 Degradácia kofeínu

Roztoky kofeínu sa vyznačujú schopnosťou absorbovať UV žiarenie, pričom maximálna absorpcia je pri vlnovej dĺžke 273 nm, preto je metódou UV-VIS spektrofotometrie možné kvantifikovať kofeín v roztoku. Pre túto analýzu boli odoberané vzorky z oboch častí výbojového reaktora, každá s objemom 3 ml. Meranie bolo vykonané v skenovacom režime v rozmedzí vlnových dĺžok 200-450 nm.

Okrem toho boli vzorky s obsahom kofeínu analyzované tandemovou metódou, ktorá využíva spojenie vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie a hmotnostnej spektrometrie (HPLC/MS). Na HPLC/MS boli analyzované vzorky z 0., 30. a 60. minúty experimentu, pričom bola vybratá už iba jedna hodnota vodivosti roztoku – 400 μS·cm⁻¹.

Aparatúra a nastavenia pri analýze HPLC/MS

- prístroje:
kvapalinový chromatograf Agilent 1100 Series (Agilent Technologies, USA)
hmotnostný spektrometer Agilent 6320 Series Ion Trap LC/MS (Agilent Technologies, USA)
generátor dusíka Peak Scientific N418LA (Peak Scientific, USA)
- kolóna Kinetex C18, 150×3,00 mm, veľkosť častíc 2,6 μm (Phenomenex, USA)
- podmienky analýzy:
A: H₂O, B: MeOH
prietok: 0,2 ml
teplota kolóny: 20 °C
gradient: štart 90 % A, v priebehu 20 minút lineárny gradient na 90 % B
post time: 15 minút
- hmotnostný spektrometer
mód: pozitívny
target mass: 200
tlak rozprašovacieho plynu: 20,0 psi
prietok a teplota sušiacieho plynu: 10,0 l·min⁻¹, 350 °C.

3.5.3 Degradácia chinínu

Experiment prebiehal rovnako ako s roztokom kofeínu. Rovnaké podmienky umožňujú dodatočne porovnať efektivitu diafragmového výboja pre rozklad týchto dvoch látok. Množstvo chinínu bolo analyzované okrem UV-VIS spektrometrie aj fluorescenčnou spektrometriou, keďže chinín je typická fluorescenčná látka.

Rovnako ako v prípade kofeínu, aj pri meraní chinínu bol nastavený skenovací mód a rozpätie vlnových dĺžok 200-400 nm. V spektre chinínu sa vyskytuje viacero pík, v tejto diplomovej práci sme si na kvantifikáciu vybrali sledovanie intenzity maxima píku v oblasti 235 nm.

Aby sme vylúčili vplyv fluorescencie a fosforescencie, spektrum bolo zmerané rýchlosťou skenu $3800 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, ale aj $50 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. Keďže takto namerané spektrá boli úplne identické a neobjavili sa v nich žiadne zmeny, ako rýchlosť skenu bola ponechaná $3800 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Kvantifikácia na základe merania intenzity fluorescencie chinínu je považovaná za presnejšiu a najmä selektívnejšiu analýzu ako UV-VIS. Odobraté vzorky z výbojového reaktora o objeme 4 ml boli pred meraním fluorescencie doplnené na výsledný objem 5 ml zriedenou kyselinou sírovou tak, aby výsledná koncentrácia H_2SO_4 bola 1 mM. Na analýzu bol použitý spektrofluorimeter Fluorolog HORIBA Jobin Yvon. Excitačné žiarenie bolo nastavené na vlnovú dĺžku 350 nm a štrbina na veľkosť 1 nm. Emisné spektrum bolo merané v rozmedzí vlnových dĺžok 365-550 nm, pričom emisné maximum chinínu sa nachádza pri 450 nm. Emisná štrbina mala rovnakú veľkosť ako excitačná – 1 nm.

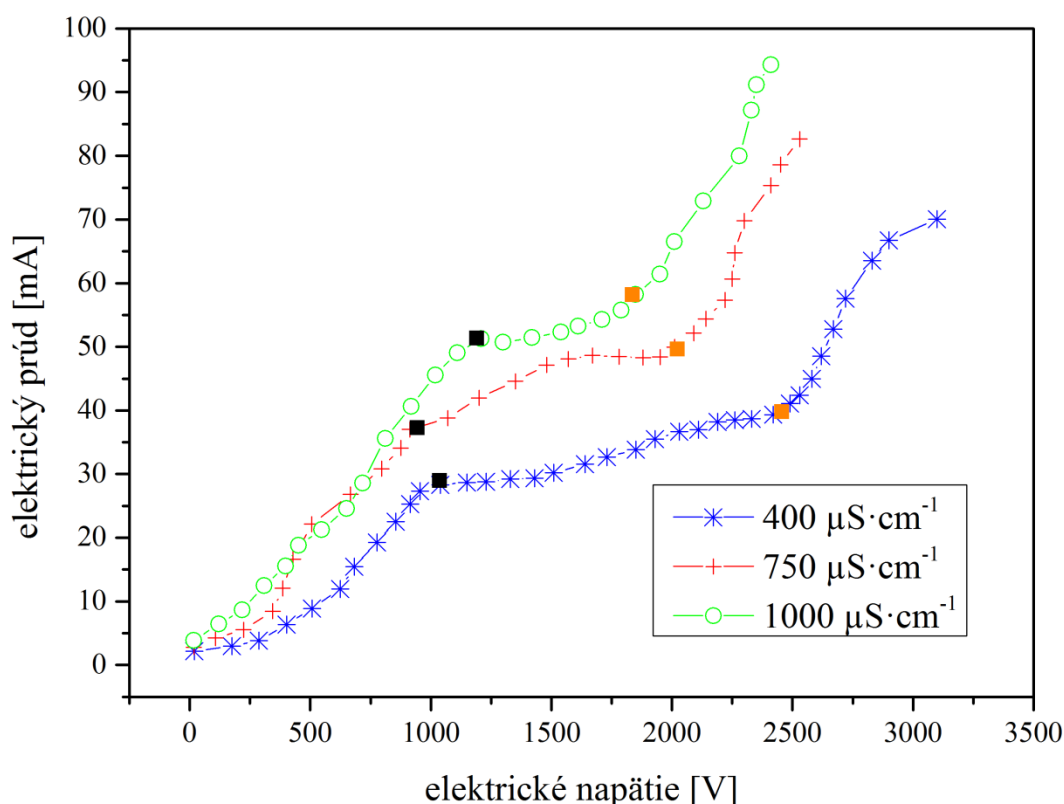
4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

V priebehu experimentálnej práce v laboratóriu som sa venovala optimalizácii podmienok pre elektrický výboj v kvapaline za účelom degradácie kofeínu a chinínu. Vzorky odoberané počas 60 minútového výbojového experimentu boli podrobené analýze, avšak na daných analytických prístrojoch boli merané vždy až po skončení celého experimentu. Z toho dôvodu treba brať do úvahy, že vzorky boli odpipetované v intervale 10 min, a preto neboli analyzované v rovnakej dobe od ich odobratia z reakčnej zmesi.

Namerané dáta a výsledky boli spracovávané v programe OriginPro 9.0 a Microsoft Excel 2010. Väčšina výsledkov je predložená vo forme grafov a tabuliek a následne diskutovaná.

4.1 Voltampérové charakteristiky

Pred vykonaním samotnej degradácie alkaloidov v elektrickom výboji boli namerané VA charakteristiky pre roztoky NaCl v destilovanej vode, aby bolo možné optimalizovať podmienky výboja pre ostatné experimentálne merania, pretože doterajšie experimenty boli realizované s diafragmou o hrúbke iba 1 mm. Zaznamenané hodnoty boli vynesené do grafu ako závislosti stredného elektrického prúdu od stredného vkladanejho napätia (Obr. 12).



Obr. 12: VA charakteristiky roztoku NaCl s vodivosťou 400, 750 a 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Čierne body označujú fázu, kedy sa začali v roztoku tvoriť bublinky, oranžové body zapálenie výboja.

Na Obr. 12 je možné vidieť na všetkých troch krivkách dva výrazné zlomy. Po prvý zlom, označený čiernym bodom, dochádza v roztoku iba k elektrolýze, po ďalšom zvýšení napätia sa už začínajú tvoriť v oblasti diafragmy malé bublinky. V tejto fáze generácie výboja dochádza iba k nepatrnému zvyšovaniu hodnoty prúdu s napätím. Pri následnom náraste vstupného napätia nastáva v určitom bode, ktorý je v grafoch vyznačený oranžovou farbou, k zapáleniu elektrického výboja. Tento jav sa prejavuje výrazným zvukovým efektom – pras-

kaním a vyžiarením UV žiarenia [71]. Spočiatku nastáva proces zapálenia výboja v plyne vo vnútri bublinky iba nepravidelne a vo veľkých časových intervaloch. So zvyšujúcim sa celkovým elektrickým výkonom v systéme sa dosiahne pravidelnejší výboj v elektrolyte.

Na základe rovnice (22) boli určené hodnoty elektrického výkonu, ktorý je potrebný pre zapálenie výboja v roztokoch pri troch použitých vodivostiach (Tab. 5). Z výsledkov vyplýva, že pri danej konfigurácii sa generuje výboj pri elektrickom výkone nad 100 W. Podmienky výboja boli upravené s prihliadnutím na získané hodnoty. Na sledovanie degradácie alkaloidov je však výhodné dosahovať aspoň približne stabilné horenie výboja, preto sme určili ako smerodajný ukazovateľ pre nastavenie podmienok stredný výkon 135 W, ktorý bol dodržiavaný pri všetkých nasledujúcich experimentoch. Namerané hodnoty zápalného napätia, a teda aj prislúchajúceho výkonu, sú veľmi vysoké v porovnaní s inými experimentálnymi výsledkami, ktoré súvisia s diafragmovým výbojom [15]. Treba však podotknúť, že v diafragme s hrúbkou 3,0 mm sa výboj správa inak ako pri použití tenších diafragiem (do 1 mm). Dôvodom tohto správania je fakt, že otvor v diafragme pôsobí už vo väčšej miere ako kapilára, nielen ako dvojrozmerný útvar.

Tab. 5: Namerané hodnoty zápalného napätia pre 3 rôzne vodivosti roztoku NaCl a vypočítané hodnoty elektrického výkonu, ktorý je potrebné vložiť do systému na zapálenie výboja.

Elektrická vodivosť	Zápalné napätie [V]	Výkon pri zapálení výboja [W]
400 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	2530	107
750 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	2010	101
1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1850	108

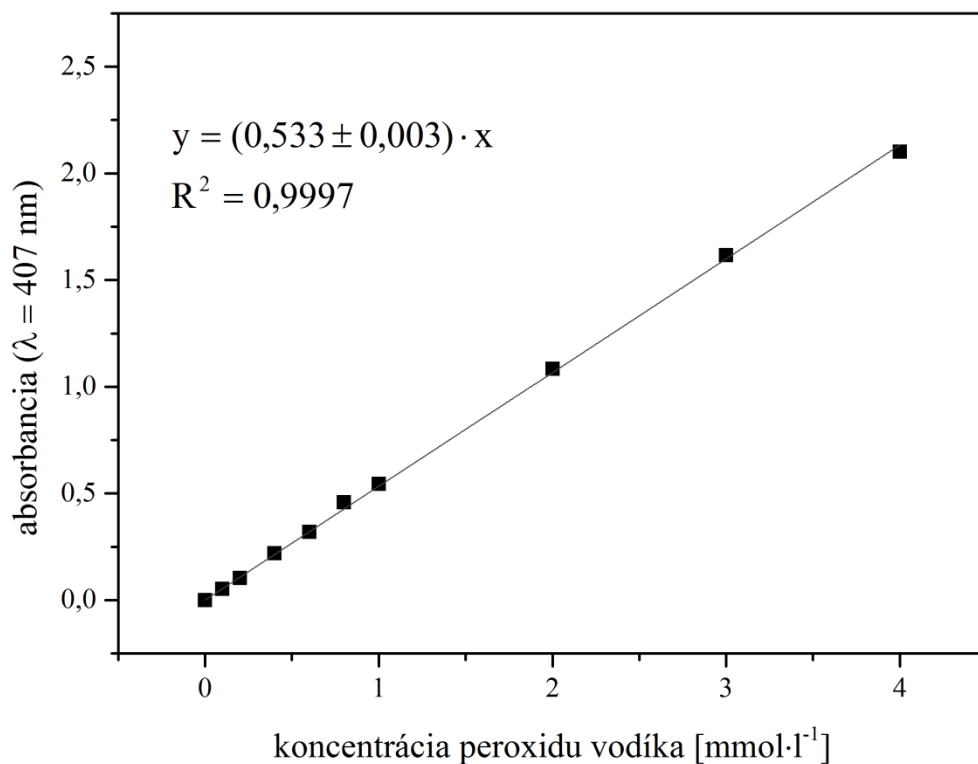
4.2 Generácia peroxidu vodíka

Pre určenie množstva H_2O_2 , ktorý bol produkovaný pri výboji, bola využitá kolorimetrická metóda. Podstatou je reakcia titánového činidla s molekulami H_2O_2 za vzniku žltého sfarbeného komplexu, ktorého absorpčné maximum sa nachádza pri vlnovej dĺžke 407 nm. Kalibračná krivka je zobrazená na Obr. 13, kde je naznačená aj rovnica priamky vrátane štandardnej odchýlky a korelačný koeficient.

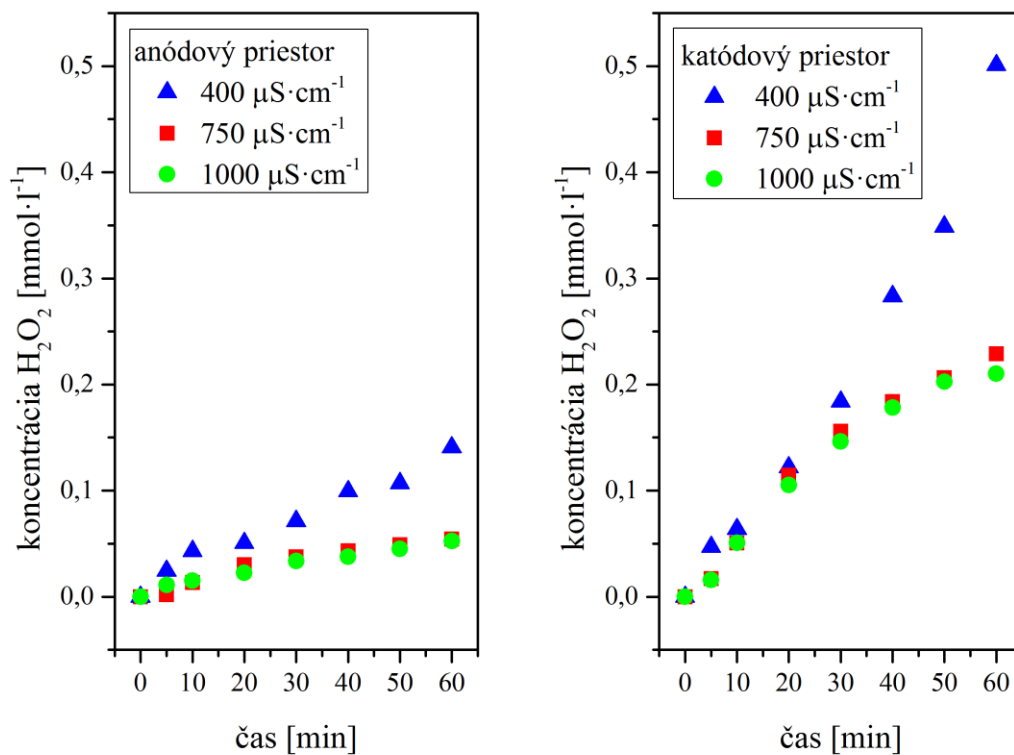
4.2.1 Peroxid vodíka vo vodných roztokoch chloridu sodného

Ako už bolo spomenuté, generácia H_2O_2 v priebehu elektrického výboja je jedným z ukazovateľov účinnosti v procese oxidácie. Na priebeh výboja vplyva okrem iného aj počiatočná vodivosť roztoku, čo dokazujú aj grafy na Obr. 14. V anódovej časti je po 60 minútach koncentrácia H_2O_2 nižšia ako v katódovej časti, čo platí pre všetky skúmané hodnoty vodivosti. Vo všetkých prípadoch, ktoré sú vyznačené v grafe, má koncentrácia H_2O_2 stúpajúcu tendenciu.

Výrazne vyššie množstvo H_2O_2 bolo vyprodukované v roztoku NaCl s vodivosťou 400 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a to v oboch častiach reaktora. Medzi vodivosťami 750 a 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ sa už koncentrácia sledovaného oxidačného činidla menila len minimálne a v časovej závislosti vykazovala exponenciálny priebeh. Rozdiel medzi katódovou a anódovou komorou je spôsobený najmä rozdielnym vývojom plazmových kanálov, ktoré sú vo vzájomnom vzťahu s energiou elektrónov (Obr. 4) [18].



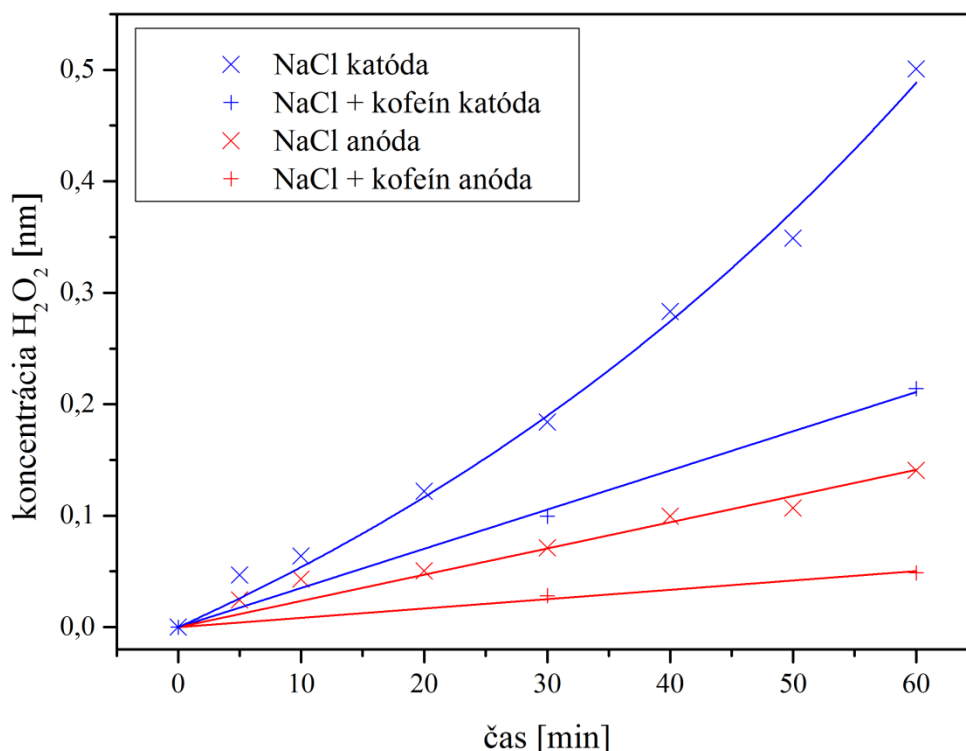
Obr. 13: Závislosť absorbancie roztoku meranej pri vlnovej dĺžke 407 nm na koncentrácii H_2O_2 .



Obr. 14: Vplyv počiatkovej vodivosti roztoku NaCl na koncentráciu H_2O_2 v elektrickom výboji, ktorý prebiehal 60 minút. V ľavom grafe je zobrazený priebeh v anódovej časti a v pravom grafe generácia H_2O_2 v katódovej časti reaktora.

4.2.2 Generácia peroxidu vodíka v roztokoch kofeínu

Keďže za degradáciu organických látok sú zodpovedné reaktívne častice generované priamo v plazme, logicky musí dochádzať počas priebehu experimentu aj k ich zániku vplyvom reakcie s organickými látkami prítomnými v roztoku. Tento jav je možné dokázať porovnaním koncentrácie sledovaného H_2O_2 vo vodnom roztoku NaCl a v roztoku, ktorý okrem NaCl obsahuje určité množstvo organickej látky. V nasledujúcom grafe (Obr. 15) je porovnaná koncentrácia H_2O_2 v roztoku NaCl s vodivosťou $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bez kofeínu a s pridaním 25 ppm kofeínu.



Obr. 15: Porovnanie generácie H_2O_2 v roztoku NaCl bez kofeínu a s kofeínom v koncentrácii 25 ppm. Vodivosť oboch roztokov bola $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Na základe tohto porovnania je preukázateľné, že v roztoku s prídavkom kofeínu nie je koncentrácia H_2O_2 tak vysoká, ako v roztoku bez kofeínu. Eliminácia vzniku H_2O_2 je spôsobená spotrebou reaktívnych častíc na oxidáciu kofeínu. Nielen molekuly H_2O_2 , ale aj radikály OH^\bullet , ktoré sú prekursorom pre tvorbu H_2O_2 , sa zúčastňujú na procese oxidácie. Pri poklese koncentrácie OH^\bullet je rýchlosť reakcie (13), pri ktorej sa formuje H_2O_2 , nižšia a celkové množstvo peroxidu v roztoku narastá len veľmi pomaly. Keď sa v roztoku nachádza iba rozpustený chlorid sodný, H_2O_2 ani OH^\bullet nie sú spotrebované na oxidáciu organických látok, a to vedie k ich vyššej koncentrácii.

Z meraní koncentrácie H_2O_2 v polovici procesu (v 30. minúte) a po jeho skončení (v 60. minúte) bola zostrojená tabuľka so získanými hodnotami. Vo všetkých prípadoch je koncentrácia H_2O_2 v katódovej komore minimálne 2krát vyššia ako v anódovej. Aj napriek tomu, že je tu k dispozícii väčšie množstvo reaktívnych častíc a silných oxidačných činidiel, vývoj plazmy v katódovej časti reaktora nezabezpečuje oxidáciu v takom rozsahu, ako je to v anódovej komore.

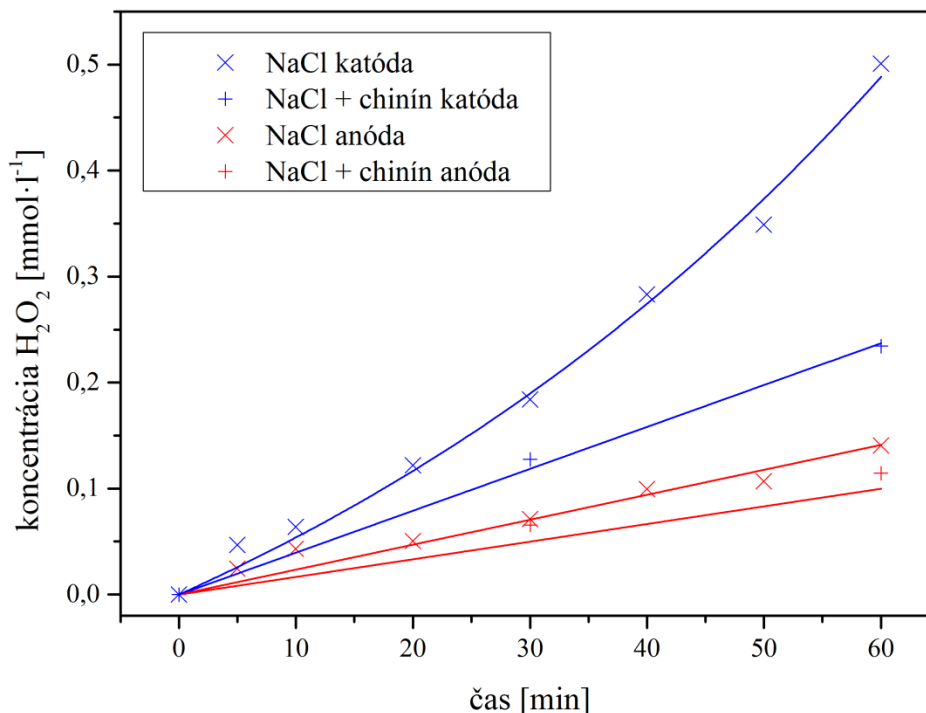
Tab. 6: Prehľad vypočítaných hodnôt koncentrácie H_2O_2 na základe nameranej absorbancie pre roztoky kofeínu. Koncentrácia H_2O_2 je vypočítaná vždy pre anódovú a katódovú časť výbojového reaktora.

El. vodivosť [$\mu S \cdot cm^{-1}$]	Koncentrácia kofeínu [ppm]	Čas [min]	Koncentrácia H_2O_2 [$mmol \cdot l^{-1}$]	
			Anódová časť	Katódová časť
400	10	30	0,041	0,101
		60	0,066	0,212
	25	30	0,028	0,099
		60	0,049	0,214
	50	30	0,034	0,092
		60	0,047	0,205
750	10	30	0,026	0,077
		60	0,030	0,107
	25	30	0,038	0,092
		60	0,053	0,144
	50	30	0,101	0,321
		60	0,150	0,467
1000	10	30	0,090	0,242
		60	0,137	0,403
	25	30	0,096	0,203
		60	0,111	0,323
	50	30	0,060	0,159
		60	0,086	0,291

4.2.3 Generácia peroxidu vodíka v roztokoch chinínu

Sledovanie koncentrácie H_2O_2 počas degradácie chinínu malo rovnaký priebeh ako v prípade roztokov s kofeínom. Výsledky vynesené v grafe na Obr. 16 predstavujú rozdiel v koncentrácii peroxidu vodíka pre roztok s vodivosťou $400 \mu S \cdot cm^{-1}$ bez chinínu a roztok NaCl s prídavkom chinínu v počiatočnej koncentrácii 15 ppm. Zásadné rozdiely sú evidentné nielen medzi týmito dvomi roztokmi, ale aj v závislosti na časti reaktora, z ktorej boli dané vzorky odobraté. Pre obe reaktorové komory platí, že v roztoku s chinínom je nameraná nižšia koncentrácia H_2O_2 . Tento jav je jasným ukazovateľom, že H_2O_2 a OH^\bullet sa spotrebovávajú v roztoku na degradáciu pridanej organickej látky. Podľa týchto výsledkov je možné predpokladať, že vo výbojovom reaktore s konfiguráciou využívajúcou diafragmu teda dochádza aj k degradácii chinínu.

Hodnoty koncentrácie H_2O_2 pre všetky ostatné roztoky chinínu sú zaznamenané v Tab. 7. Ako je možné vidieť v tejto tabuľke, znovu platí takmer pre všetky roztoky, že koncentrácia peroxidu v katódovej časti je 2krát vyššia ako v anódovej. Výnimkou je v tomto prípade iba roztok s počiatočnou hodnotou elektrickej vodivosti $400 \mu S \cdot cm^{-1}$ a koncentrácie chinínu 5 ppm. Pre tento roztok boli vo vzorkách namerané hodnoty koncentrácie chinínu pre anódovú časť 0,051 a pre katódovú 0,064 $mmol \cdot l^{-1}$. Namerané koncentrácie H_2O_2 v roztokoch chinínu majú porovnateľné hodnoty s roztokmi kofeínu, ako bolo diskutované v predchádzajúcej kapitole.



Obr. 16: Porovnanie generácie H_2O_2 v roztoku NaCl bez chinínu a s chinínom v koncentrácii 15 ppm. Vodivosť oboch roztokov bola $400 \mu S \cdot cm^{-1}$.

Tab. 7: Prehľad vypočítaných hodnôt koncentrácie H_2O_2 na základe nameranej absorbancie pre roztoky kofeínu. Koncentrácia H_2O_2 je vypočítaná vždy pre anódovú a katódovú časť výbojového reaktora.

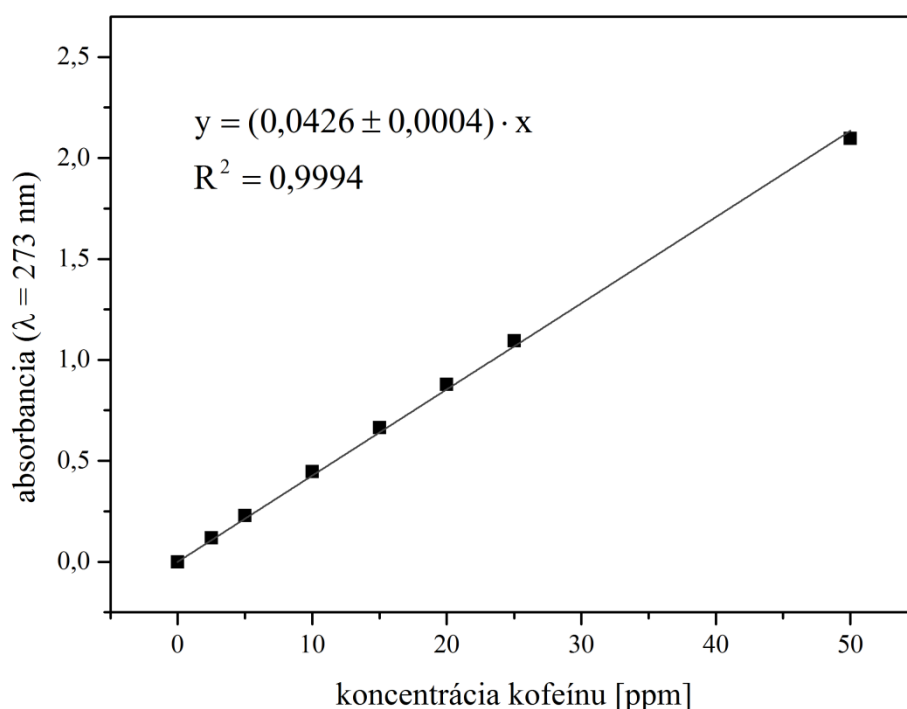
El. vodivosť [$\mu S \cdot cm^{-1}$]	Koncentrácia chinínu [ppm]	Čas [min]	Koncentrácia H_2O_2 [mmol·l ⁻¹]	
			Anódová časť	Katódová časť
400	5	30	0,051	0,064
		60	0,103	0,214
	10	30	0,077	0,146
		60	0,086	0,223
	15	30	0,066	0,128
		60	0,114	0,235
750	5	30	0,053	0,146
		60	0,075	0,295
	10	30	0,060	0,116
		60	0,079	0,270
	15	30	0,053	0,107
		60	0,083	0,242
1000	5	30	0,066	0,131
		60	0,073	0,233
	10	30	0,081	0,161
		60	0,086	0,276
	15	30	0,056	0,133
		60	0,084	0,253

4.3 Degradácia kofeínu

4.3.1 Výsledky UV-VIS spektrometrie

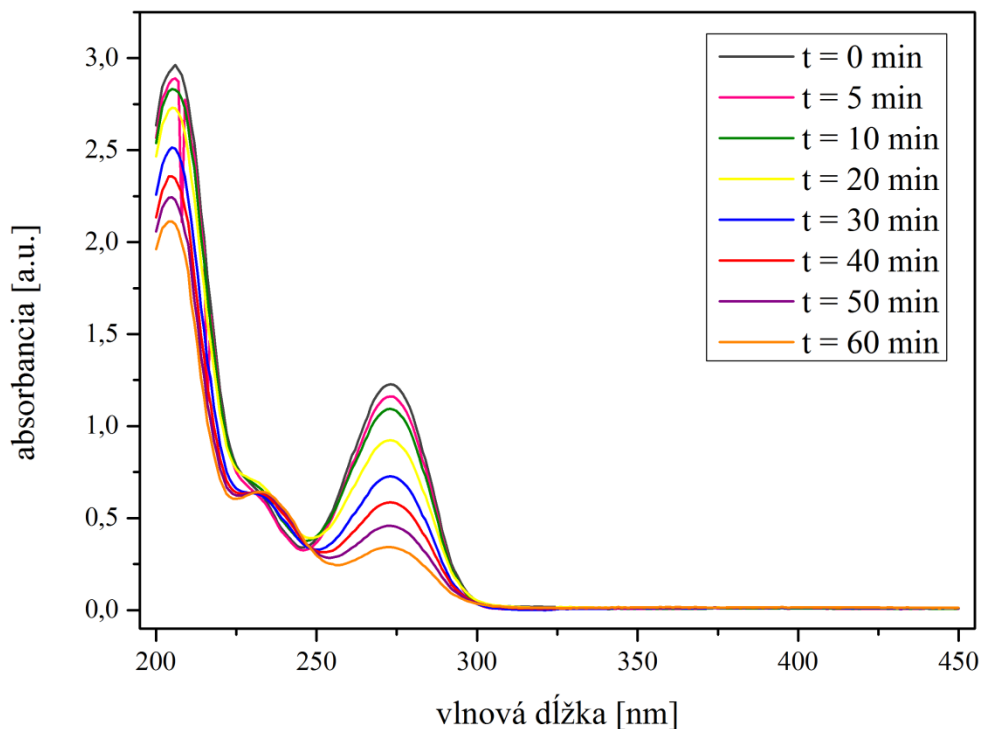
Efektivita degradácie kofeínu bola sledovaná v závislosti na počiatkovej vodivosti roztoku a taktiež na počiatkovej koncentrácii kofeínu. V uskutočnených experimentoch sme koncentráciu kofeínu v roztoku vyjadrovali v jednotkách ppm, a to predovšetkým z toho dôvodu, že v súvislosti s kofeínom je vyjadrenie v ppm používané najfrekventovanejšie. Za najvyššiu koncentráciu kofeínu, ktorú sme rozkladali, bola určená hodnota 50 ppm. Pre jednoduchšiu predstavu, 50 ppm zodpovedá priemernej hodnote koncentrácie kofeínu v energetických nápojoch [49].

Absorpčné maximum kofeínu sa nachádza pri 273 nm, preto kalibračná krivka je grafickým znázornením závislosti absorpcie pri tejto vlnovej dĺžke na koncentrácii v roztoku (Obr. 17). V grafe je zobrazená aj rovnica kalibračnej krivky a korelačný koeficient.

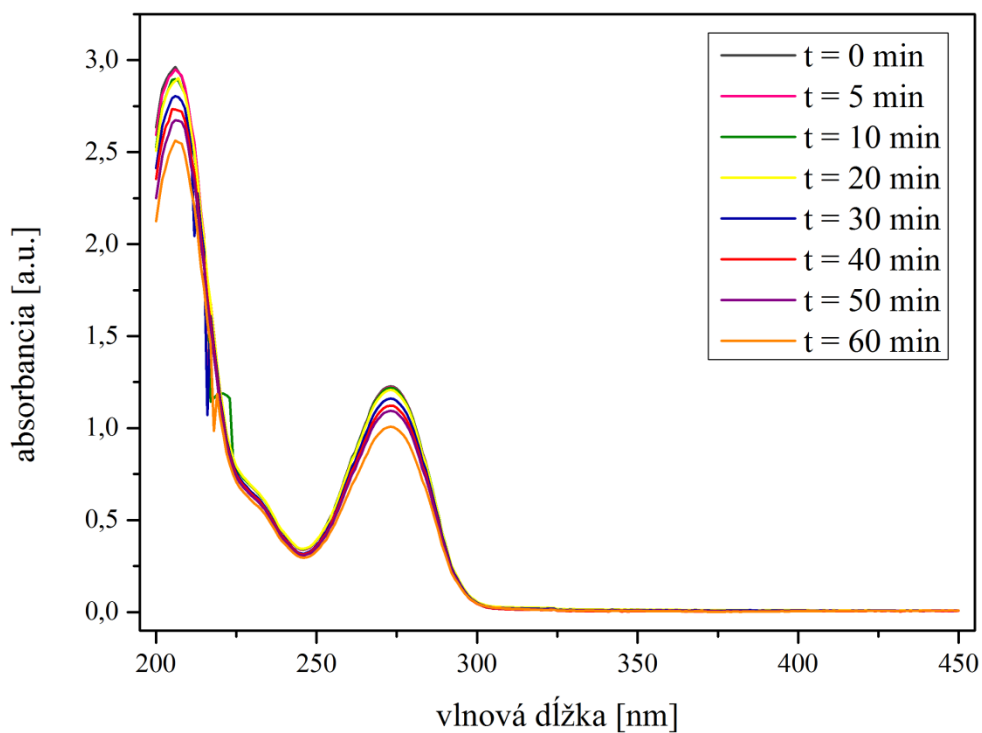


Obr. 17: Kalibračná krivka pre meranie koncentrácie kofeínu v roztoku na základe absorpcie pri vlnovej dĺžke 273 nm.

V priebehu diafragmového výboja s trvaním 60 minút dochádzalo k znižovaniu koncentrácie kofeínu v roztoku. UV-VIS spektrá roztokov kofeínu odobratých počas výboja z anódovej časti, v ktorej prebieha negatívny výboj, sú zaznamenané na Obr. 18. Tento graf predstavuje korigované UV-VIS spektrá, v ktorých na osi y je vyjadrená absorpcia ako rozdiel absorpcie roztoku kofeínu v NaCl a absorpcie roztoku NaCl bez pridaného kofeínu. Tým sme zminimalizovali vplyv absorpcie pozadia a môžeme posudzovať množstvo degradovaného kofeínu. Oxidácia kofeínu prebieha najmä v oblasti anódy, na druhej strane, v katódovej časti sa množstvo kofeínu v roztoku ani po 60 minútach takmer vôbec nemení (Obr. 19). Chemické a fyzikálne procesy prebiehajúce v katódovej a anódovej časti výbojového reaktora sú natoľko rozdielne, že ovplyvňujú aj proces degradácie. V anódovej časti sa znížila koncentrácia kofeínu pri počiatkovej hodnote 25 ppm až približne o 73 %, pričom v katódovej časti bola na konci experimentu koncentrácia znížená iba o 15 %.

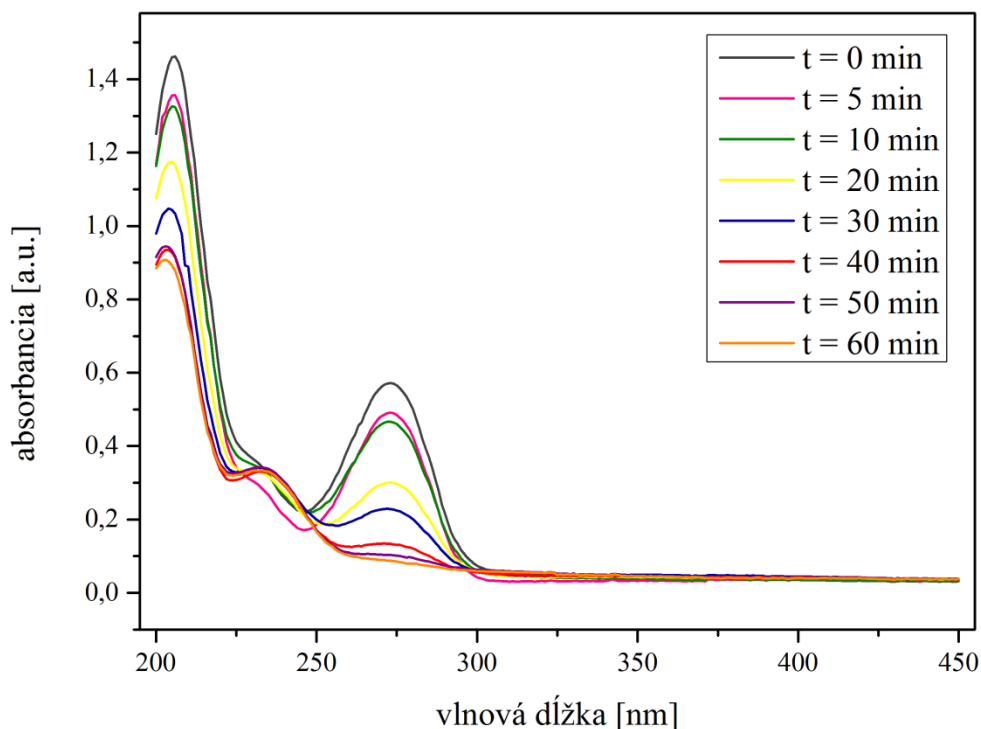


Obr. 18: UV-VIS spektrá roztokov kofeínu z anódovej komory. Podstatný je pokles maxima píku v oblasti vlnovej dĺžky 273 nm. Počiatočná koncentrácia kofeínu bola 25 ppm a roztok mal vodivosť $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.



Obr. 19: UV-VIS spektrá roztokov kofeínu odobratých z katódovej komory. Pík prislúchajúci vlnovej dĺžke 273 nm sa ani po 60 min výboja významne neznižil. Počiatočná koncentrácia kofeínu bola 25 ppm a vodivosť roztoku dosahovala hodnotu $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Postupný rozklad kofeínu na základe absorpčného spektra pre počiatočnú koncentráciu kofeínu 10 ppm je naznačený na Obr. 20. Posudzujúc podľa grafu, 60 minút je dostatočne dlhý čas práve na rozloženie kofeínu o koncentracii 10 ppm. Pri vyšších počiatočných koncentráciách kofeínu je degradovaná iba určitá časť a nedochádza k úplnej oxidácii. Pri koncentrácii 10 ppm úplne zmizol pík pri 273 nm, avšak narastá absorbancia v oblasti 233 nm, čo značí prítomnosť degradačných produktov absorbujúcich žiarenie s touto vlnovou dĺžkou. Kvalitatívna analýza a identifikácia degradačných produktov bude predmetom ďalšieho štúdia a nie je, až na príklad uvedený v časti 4.3.2, obsiahnutá v predkladanej diplomovej práci.



Obr. 20: UV-VIS spektrá roztokov kofeínu z anódovej časti, ktoré boli odoberané v priebehu výboja v roztoku NaCl s počiatočnou vodivosťou $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a koncentráciou kofeínu 10 ppm.

Degradácia kofeínu bola sledovaná v roztoku s počiatočnou vodivosťou 400, 750 a $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a v troch rôznych počiatočných koncentráciách kofeínu. Dosiadnutý stupeň rozkladu kofeínu určený na základe UV-VIS bol prepočítaný na percentuálny podiel degradovaného kofeínu a taktiež na hmotnostné jednotky. Výsledky sú zobrazené v Tab. 8.

Čo sa týka percentuálneho vyjadrenia, za najefektívnejšiu môžeme považovať degradáciu kofeínu v anódovej časti reaktora pri vodivosti roztoku $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a pri počiatočnej koncentrácii kofeínu 10 ppm. Rozložených bolo 92,3 % kofeínu, čo zodpovedá hmotnosti 16,6 mg. Po hodinovom výboji však bol dosiahnutý najrapídnejší pokles hmotnosti kofeínu v roztoku, ktorý mal na začiatku merania vodivosť $750 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a koncentráciu kofeínu 50 ppm. V tomto roztoku bolo degradovaných 36,2 g kofeínu v anódovej časti a v katódovej časti sa rozložilo 16,3 mg.

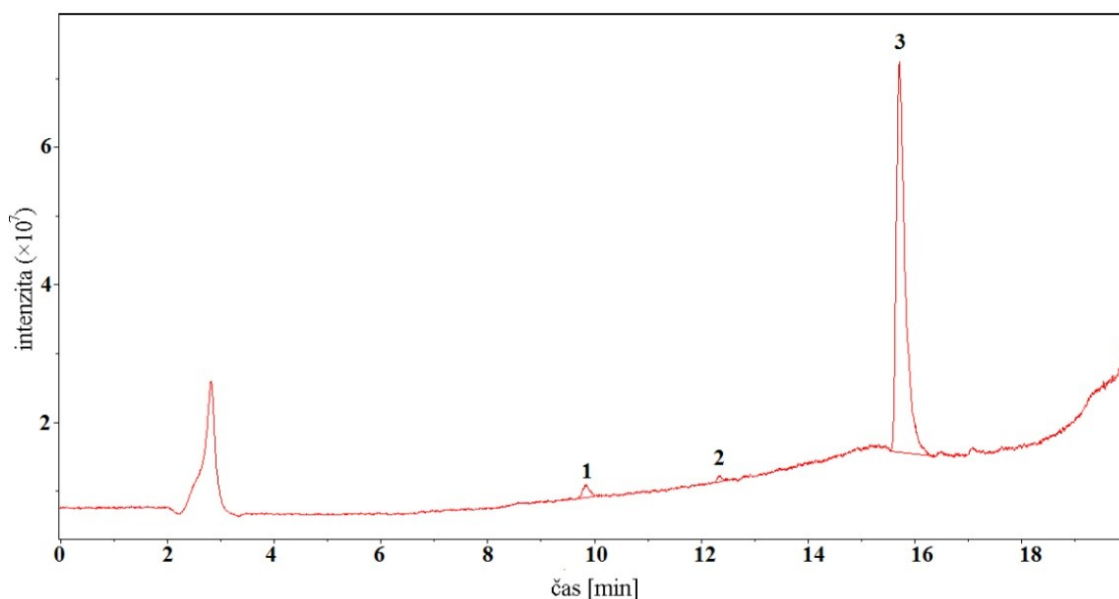
Tab. 8: Prehľad výsledkov degradácie kofeínu vo všetkých testovaných roztokoch. Množstvo kofeínu, ktoré bolo degradované, je uvedené v jednotkách % aj v hmotnostných jednotkách mg.

Počiatočné hodnoty pre anódovú aj katódovú časť (t = 0 min)			Degradované množstvo kofeínu (t = 60 min)			
Elektrická vodivosť [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	$c_{\text{kofeín}}$ [ppm]	$m_{\text{kofeín}}$ [mg]	Anóda [mg]	Anóda [%]	Katóda [mg]	Katóda [%]
400	10	18,1	16,6	92,3	4,5	24,8
	25	45,1	33,0	73,3	6,9	15,3
	50	90,1	27,4	30,4	6,2	6,9
750	10	17,8	13,5	75,1	1,8	10,1
	25	45,0	24,5	54,4	4,4	9,8
	50	90,0	36,2	40,2	16,3	18,1
1000	10	17,9	9,5	52,8	2,1	11,4
	25	45,0	29,9	66,5	5,1	11,4
	50	89,9	38,4	42,7	5,0	5,6

4.3.2 Výsledky analýzy HPLC-MS

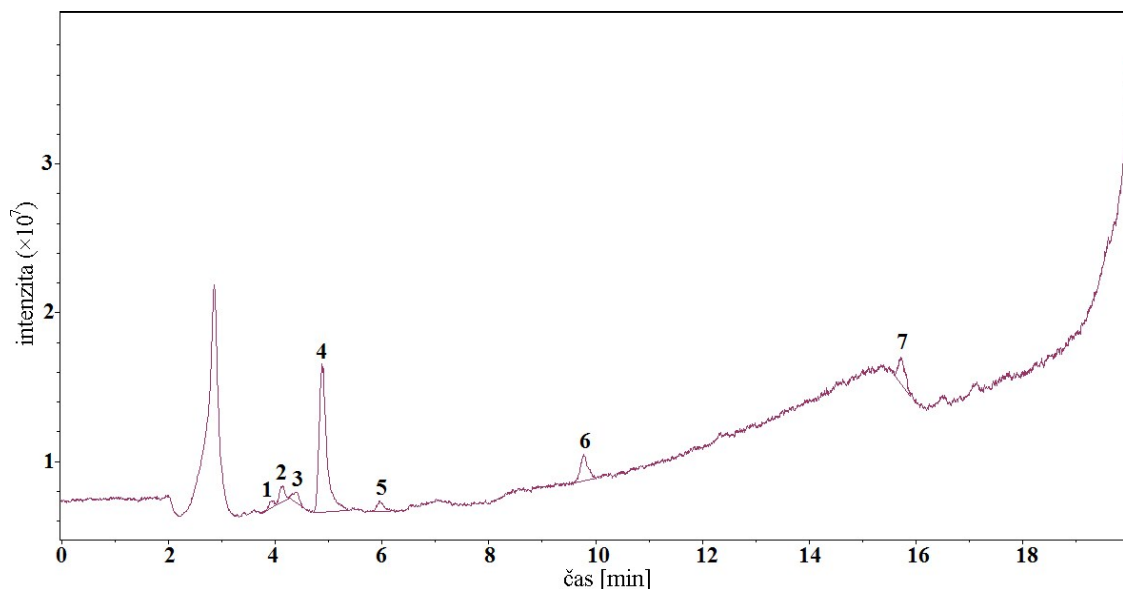
Výsledky kvapalinovej chromatografie potvrdili namerané výsledky a predpoklady z meraní UV-VIS. Ako ukážkové chromatogramy v predkladanej práci sú použité výsledky pre roztok s počiatočnou koncentráciou kofeínu 10 ppm a vodivosťou $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Na Obr. 21 je chromatogram nameraný pre roztok na začiatku experimentu, teda pred zavedením elektrického poľa do roztoku v reaktore. Retenčný čas kofeínu je 15,7 min a v tejto oblasti je jasne viditeľný výrazný pík. Okrem tohto píku sa v chromatograme vyskytli ešte ďalšie dva píky, ktorých intenzita je omnoho nižšia a predstavujú s najväčšou pravdepodobnosťou prítomnosť nečistôt v kofeíne.

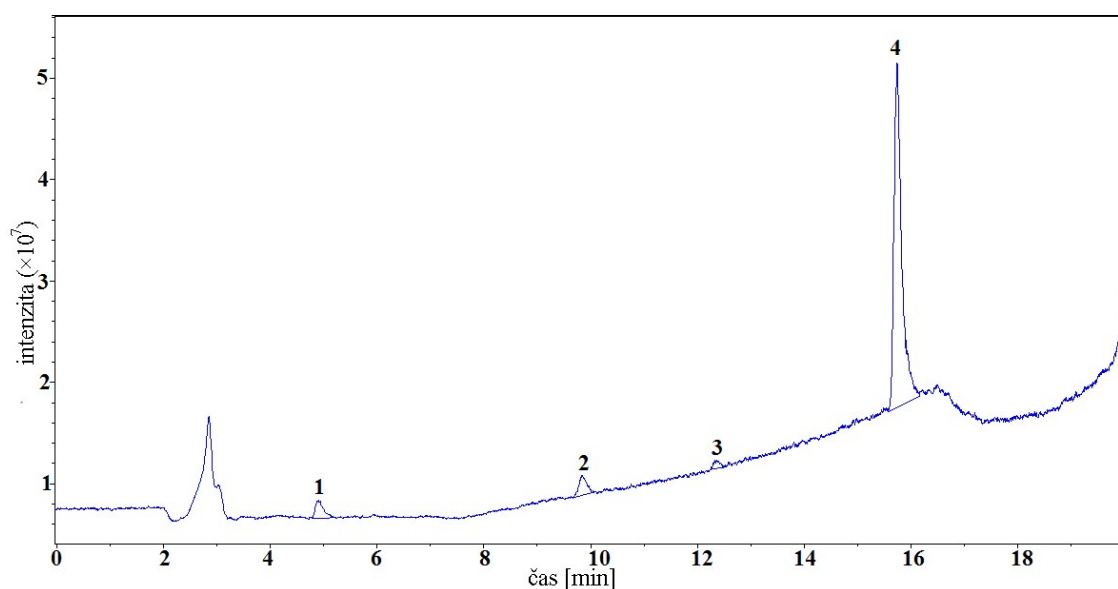


Obr. 21: Chromatogram pre vzorku odobratú v čase $t = 0 \text{ min}$ z roztoku s koncentráciou kofeínu 10 ppm pri vodivosti $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pík označený číslom 3 prislúcha kofeínu, píky s označením 1 a 2 predstavujú pravdepodobne prímеси v roztoku.

Na konci experimentu je v anódovom priestore degradované takmer celé množstvo kofeínu, čo je zjavné v chromatograme na Obr. 22. Pík pre retenčný čas 15,7 min je rapídne znížený v porovnaní s Obr. 21. To znamená, že kofeín je rozložený na viacero degradačných produktov, ktoré sú v grafe označené číslami od 1 do 6. Pre roztok z katódovej časti reaktora bol po 60 minútach nameraný chromatogram, ktorý je uvedený na Obr. 23. V tomto prípade je v roztoku pík 4 pre kofeín mierne znížený, avšak stále dosť výrazný. Logicky preto vzniká menšie množstvo produktov, ktoré predstavujú píky 1-3.



Obr. 22: Chromatogram pre vzorku odobratú z anódovej časti v čase $t = 60$ min z roztoku s koncentráciou kofeínu na začiatku experimentu 10 ppm pri vodivosti $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pík, ktorý predstavuje kofeín, je označený číslom 7, píky 1-6 prislúchajú degradačným produktom.



Obr. 23: Chromatogram pre vzorku odobratú z katódovej časti v čase $t = 60$ min z roztoku s koncentráciou kofeínu na začiatku experimentu 10 ppm pri vodivosti $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pík, ktorý predstavuje kofeín, je označený číslom 4, píky 1-3 prislúchajú degradačným produktom.

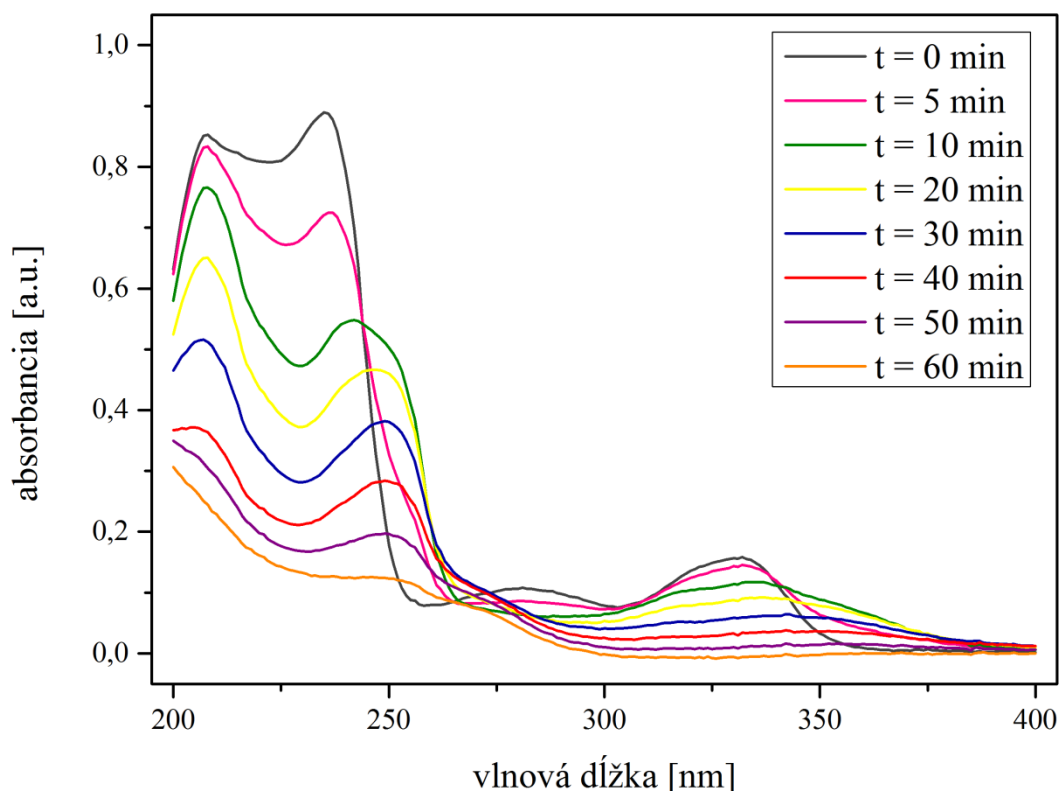
4.4 Degradácia chinínu

4.4.1 UV-VIS spektrometria

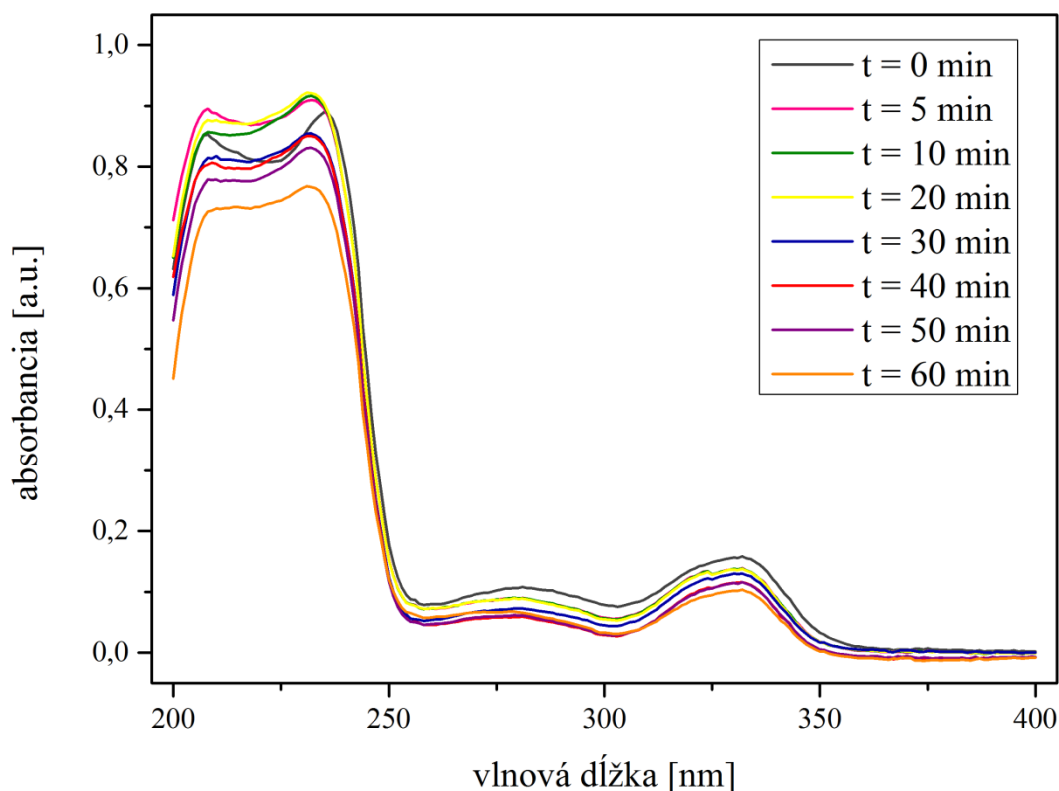
Interpretácia výsledkov z merania UV-VIS spektier roztokov chinínu je náročnejšia ako pri analýze kofeínu. Hlavným dôvodom tejto skutočnosti je fakt, že v spektre sa nenachádza maximum iba pri jednej vlnovej dĺžke, ale viaceré píky prislúchajúcej absorpcii žiarenia s danou vlnovou dĺžkou.

Limitácia výpovednej hodnoty UV-VIS analýzy v prípade sledovania degradácie chinínu je sčasti spôsobená aj vznikom degradačných produktov. Práve tieto produkty v niektorých prípadoch absorbujú žiarenie v podobných vlnových dĺžkach ako chinín, a tým posúvajú maximá píkov. Kvantifikácia chinínu vo vzorkách by bola v tomto prípade nepresná, no aj napriek tomu je na základe spektier možné dokázať, že určité množstvo chinínu sa počas výboja rozkladá.

Chinín bol degradovaný, rovnako ako kofeín, prevažne v anódovej časti reaktora. V oblasti katódy boli zaznamenané iba veľmi malé zmeny v jednotlivých UV-VIS spektrách v závislosti od času pôsobenia výboja. Ako príklad je uvedené spektrum z anódovej (Obr. 24) a katódovej (Obr. 25) časti pre roztok s počiatočnou vodivosťou $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a koncentráciou chinínu 10 ppm.



Obr. 24: UV-VIS spektrá roztoku chinínu v rôznych časoch opracovania roztoku plazmou. Počiatočná vodivosť roztoku bola $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a koncentrácia chinínu 10 ppm v čase. Analyzované vzorky boli odobraté z anódového priestoru reaktora.



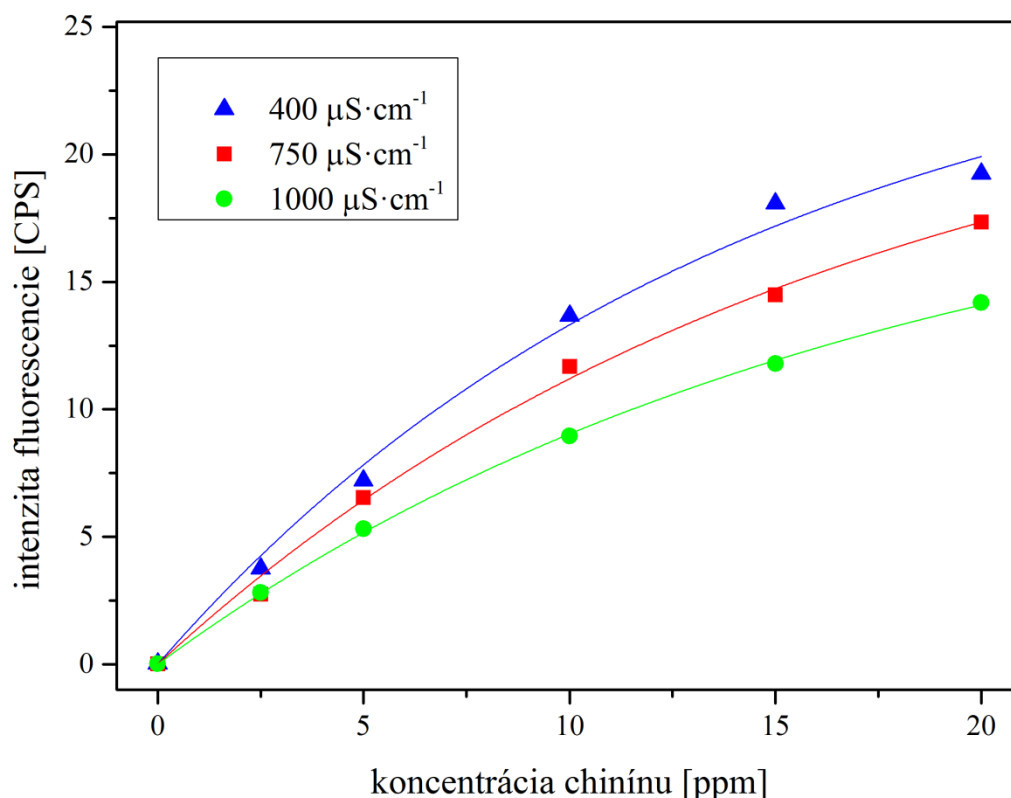
Obr. 25: UV-VIS spektrá roztoku chinínu v rôznych časoch opracovania roztoku plazmou. Vstupná hodnota vodivosti bola $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a koncentrácia chinínu 10 ppm. Analyzované vzorky boli odobraté z katódového priestoru reaktora.

4.4.2 Fluorescenčné merania

Na základe UV-VIS spektrometrie nebolo možné spoľahlivo určiť efektivitu elektrického výboja na rozklad chinínu, preto bola dodatočne uskutočnená analýza na základe merania intenzity fluorescencie.

Ako už bolo spomenuté v teoretickej časti práce, aby dochádzalo k zapáleniu elektrického výboja v kvapalnom prostredí, roztok musí obsahovať voľné nosiče nábojov. Najčastejší a z ekonomických dôvodov najvýhodnejší spôsob na zabezpečenie dostatočne vysokej elektrickej vodivosti roztoku je pridávanie NaCl. Chloridové ióny ale pôsobia ako zhášač fluorescencie a vodivosť roztoku preto ovplyvňuje intenzitu fluorescencie. V roztoku s vodivosťou $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ je pridané najväčšie množstvo soli, preto je fluorescencia najviac zhášaná a dosahuje najnižšie hodnoty. Naopak, pri vodivosti $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ fluorescencia dosahovala najvyššiu intenzitu. Kalibračné závislosti pre chinín boli namerané pre všetky tri používané vodivosti a koncentrácia chinínu vo vzorkách bola následne počítaná osobitne pre každú hodnotu vodivosti na základe prislúchajúcej rovnice kalibračnej krivky. Namerané kalibračné závislosti sú zobrazené na Obr. 26 a rovnice pre jednotlivé krivky s prislúchajúcimi hodnotami a odchýlkami sú zosumarizované v Tab. 9.

Intenzita fluorescencie je uvedená v jednotkách CPS, čo je skratka pre *counts per second*. Táto výsledná intenzita predstavuje korigované spektrum, ktoré je vytvárané priamo v počítači vyhodnocovacím softvérom. Korigované spektrum označené ako T1c/R1c je nezávislé na intenzite vyžarovania zdroja. Hodnoty z prístroja boli upravené znížením o 6 rádov pre prehľadnejšiu manipuláciu so získanými dátami pri výpočtoch.



Obr. 26: Kalibračné krivky závislosti korigovanej hodnoty fluorescencie na koncentrácii chinínu. Kalibračné závislosti boli namerané pre roztoky s vodivosťou 400, 750 a 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, pričom vodivosť bola zabezpečená prítomnosťou soli NaCl.

Okrem toho, že na priebeh kalibračných kriviek na Obr. 26 má zásadný vplyv prítomnosť chloridových iónov, dochádza aj k samozhášaniu fluorescencie vplyvom vyšších koncentrácií chinínu. V malých koncentráciách je priebeh lineárny, pri vyšších sa odkláňa. Výsledkom toho je závislosť podľa funkcie *BoxLucas1* s rovnicou $y = a \cdot (1 - \exp(-b \cdot x))$.

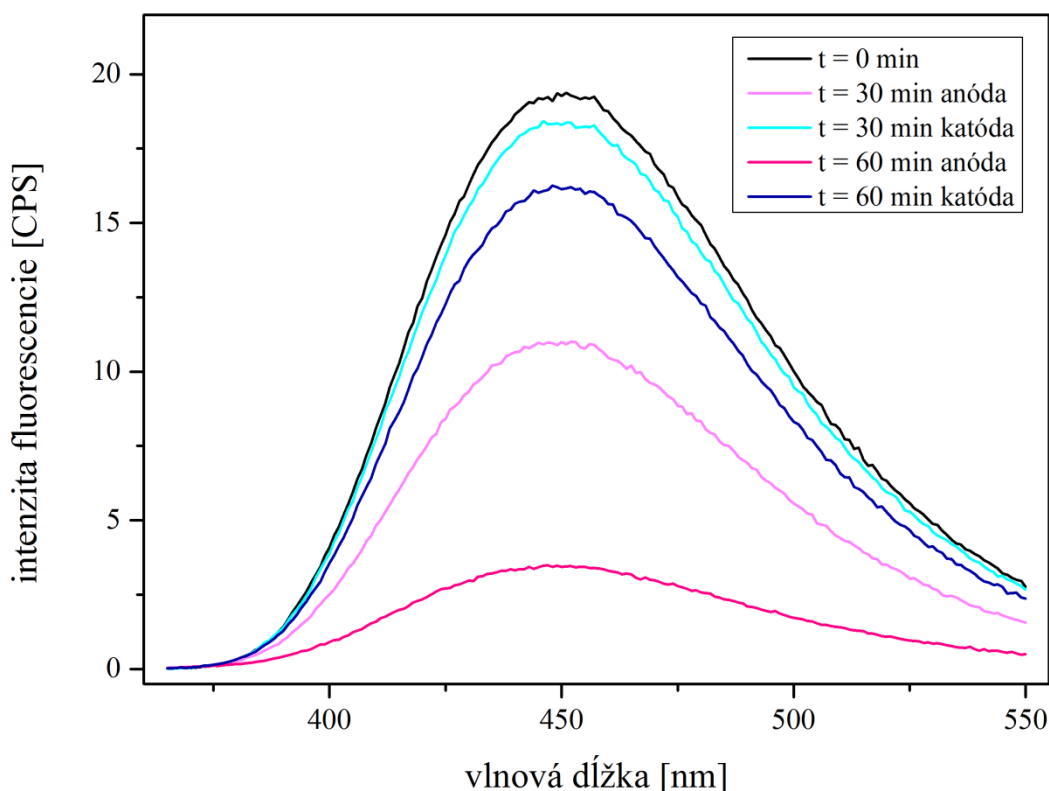
Tab. 9: Rovnice kalibračných kriviek s parametrami a štandardnými odchýlkami pre jednotlivé hodnoty elektrickej vodivosti.

El. vodivosť [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Rovnica krivky a korelačný koeficient R^2	Parameter <i>a</i>		Parameter <i>b</i>	
		Hodnota	Štandardná odchýlka	Hodnota	Štandardná odchýlka
400	$y = a \cdot (1 - \exp(-b \cdot x))$ $R^2 = 0,9920$	26	3	0,070	0,013
750	$y = a \cdot (1 - \exp(-b \cdot x))$ $R^2 = 0,9957$	25	2	0,060	0,009
1000	$y = a \cdot (1 - \exp(-b \cdot x))$ $R^2 = 0,9995$	20,5	0,7	0,058	0,003

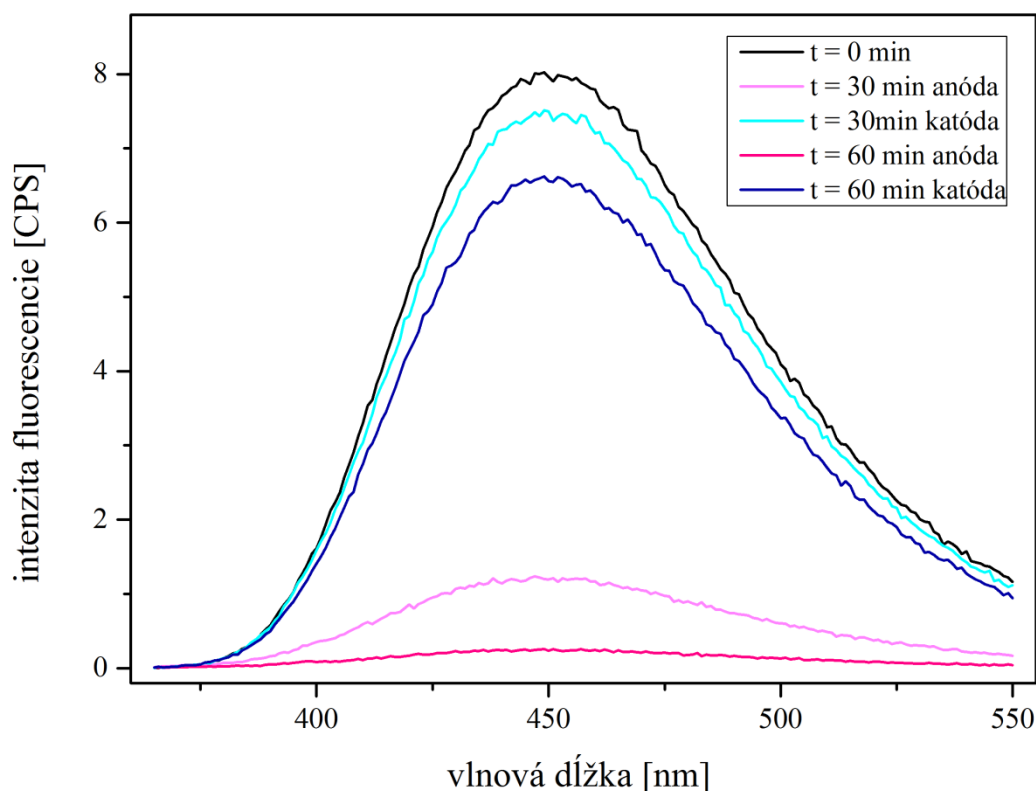
Keďže vzorky boli počas plazmového výboja na túto analýzu odoberané v 0., 30. a 60. minúte, bolo možné presne kvantifikovať, koľko chinínu bolo degradovaného v polovici a na konci plazmového procesu. Na základe fluorescenčných meraní sme dokázali, že degradácia chinínu je efektívnejšia v anódovom priestore reaktora, ako bolo možné zistiť aj z výsledkov UV-VIS meraní. Ako ukážkové fluorescenčné spektrum pre ilustráciu degradácie je použité spektrum z priebehu výboja v oboch častiach reaktora pre roztok s počiatočnou vodivosťou $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a s koncentráciou chinínu 15 ppm (Obr. 27) a 5 ppm (Obr. 28).

Na základe Obr. 28 môžeme usúdiť, že v roztoku, ktorý sa nachádza v anódovej časti, sme schopní degradovať množstvo chinínu zodpovedajúce koncentrácii 5 ppm. Za 1 hodinu sa teda od chinínu takmer úplne vyčistil roztok s objemom 1,8 l. V katódovej komore sa chinín taktiež rozkladal, ale proces oxidácie prebiehal omnoho menšou rýchlosťou.

Výsledky degradácie chinínu z ostatných experimentov sú zhrnuté v Tab. 10, kde je rozložené množstvo chinínu vypočítané z rovníc kalibračných kriviek a vyjadrené v % aj v mg. Vo všetkých prípadoch je degradácia účinnejšia v anódovej časti ako v katódovej. Zaujímavým zistením je fakt, že na degradáciu chinínu nemá vplyv elektrická vodivosť roztoku, pretože vo všetkých prípadoch sú výsledky približne rovnaké. Aj napriek tomu, že koncentrácia H_2O_2 bola výrazne vyššia v roztoku s vodivosťou $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, degradácia chinínu v anódovej komore prebiehala s najvyššou účinnosťou 94-97 % v roztoku s vodivosťou $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Na základe daných úvah je zrejmé, že okrem molekúl H_2O_2 sa na degradácii chinínu podieľajú aj iné oxidačné činidlá a reaktívne častice, ktoré vznikajú v plazmových kanáloch.



Obr. 27: Intenzita fluorescencie vzoriek odoberatých v priebehu výboja v roztoku chinínu s koncentráciou 15 ppm v čase $t = 0$ min a vodivosťou $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.



Obr. 28: Intenzita fluorescence vzoriek odobratých v priebehu výboja v roztoku chinínu s koncentráciou 5 ppm v čase $t = 0$ min a vodivosťou $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Tab. 10: Prehľad výsledkov degradácie chinínu vo všetkých testovaných roztokoch. Množstvo chinínu, ktoré bolo degradované, je uvedené v jednotkách % aj v hmotnostných jednotkách mg.

Počiatočné hodnoty pre anódovú aj katódovú časť ($t = 0$ min)			Degradované množstvo chinínu ($t = 60$ min)			
Elektrická vodivosť [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	$c_{\text{chinín}}$ [ppm]	$m_{\text{chinín}}$ [mg]	Anóda [mg]	Anóda [%]	Katóda [mg]	Katóda [%]
400	5	9,4	9,2	97,8	1,9	20,2
	10	18,4	15,6	84,7	4,0	21,7
	15	28,1	24,4	86,8	3,1	11,0
750	5	8,0	7,9	98,5	1,6	20,0
	10	18,0	17,5	97,2	3,2	17,8
	15	28,3	24,8	87,6	1,4	4,9
1000	5	10,1	9,8	97,0	1,7	16,8
	10	18,9	18,3	96,8	2,6	13,8
	15	28,7	27,0	94,1	3,4	11,8

4.5 Meranie zmeny pH a elektrickej vodivosti

Hodnoty pH roztokov boli merané vždy na začiatku a na konci experimentu. Pred zavedením elektrického napätia na elektródy ponorené v kvapaline mali pripravené roztoky pH v rozmedzí od 5,5 do 7,5. Fyzikálne a chemické procesy prebiehajúce v plazme spôsobili zmenu pH v oboch častiach reaktora. V anódovej časti, teda v negatívnom výboji, pH hodnota roztoku klesala k hodnotám v rozmedzí 3,2-3,4. V roztoku v katódovej časti, kde sa vytvárajú pozitívne streamery, pH dosiahlo hodnotu 10,5-10,7. Dôvodom týchto zmien je elektrolýza vodného roztoku, generácia rôznych reaktívnych častíc a ich priťahovanie elektródami. Podrobné štúdium priebehu pH počas diafragmového výboja vo vodných roztokoch už bolo uskutočnené v iných prácach [15].

Elektrická vodivosť bola na začiatku experimentu upravená na presnú hodnotu, 400, 750 alebo $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. V priebehu plazmatického procesu sa táto hodnota vždy zvýšila v oboch častiach reaktora. Aj táto zmena súvisí s generáciou rôznych reaktívnych častíc, ktoré môžu byť nosičmi nábojov. Výraznejšie zvýšenie hodnoty elektrickej vodivosti bolo docielené v anódovej komore, vždy v rozmedzí o $200\text{-}350 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. V katódovej časti reaktora mali roztoky na konci experimentu zvýšenú vodivosť o $80\text{-}200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Tieto zmeny a hodnoty taktiež dobre zodpovedajú zmenám popísaných v literatúre [72].

5 ZÁVER

Diplomová práca sa zaoberá riešením problematiky dekompozície vybraných alkaloidov pomocou plazmy generovanej priamo v roztoku v diafragmovej konfigurácii pomocou jedno-smerného vysokého napätia.

Teoretická časť diplomovej práce je venovaná generácii plazmy v kvapalnom prostredí a pôsobeniu aktívnych častíc generovaných v plazme na organické molekuly. Aj napriek tomu, že plazmochemický proces nepatrí v súčasnosti medzi rozšírené spôsoby čistenia odpadových vôd, má v tejto oblasti veľký potenciál. Dôvodom sú fyzikálne a chemické procesy, ktoré prebiehajú v plazme, či už ide o produkciu množstva oxidačných činidiel, radikálov a aktívnych častíc, alebo vyžarovanie UV. V plazmochemickom procese sa vďaka tomu dokážu synergicky spojiť pozitíva viacerých purifikačných a dekontaminačných metód.

Experimentálna časť bola zameraná na degradáciu kofeínu a chinínu v elektrickom výboji, ktorý bol generovaný v reaktore s diafragmovou konfiguráciou. V prvej fáze boli namerané VA charakteristiky pre vodné roztoky NaCl s vodivosťou 400, 750 a 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, ktoré predstavujú závislosť elektrického prúdu na vkladanom napätí, lebo doterajšie experimenty boli realizované s tenšou diafragmou, a tak bolo nutné stanoviť oblasť zapálenia aj stabilného horenia výboja. V roztokoch o všetkých troch vodivostiach bolo pozorované zapálenie elektrického výboja pri hodnote elektrického výkonu v systéme nad 100 W. Vlastné experimenty boli realizované pri strednom výkone 135 W, lebo v tomto prípade sa už výboj správa pomerne konštantne. Počas celého procesu však nastávajú situácie, kedy je aj podľa zvukových efektov a intenzity UV žiarenia sprevádzajúce elektrický výboj zrejme, že výboj je v určitých chvíľach menej alebo viac intenzívny. Tieto zmeny sú v úrovni jednotiek milisekúnd, a tak nemajú žiadny podstatný vplyv na získané výsledky.

Generácia peroxidu vodíka bola v roztoku s vodivosťou 400 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ až približne dvojnásobná oproti roztokom s vyššími vodivosťami. Po pridaní kofeínu a chinínu do roztoku NaCl bola nameraná nižšia koncentrácia H_2O_2 v anódovej časti približne o polovicu. V katódovej časti pokles koncentrácie nebol až tak výrazný. Tento rozdiel je v dobrej zhode s účinnosťou rozkladu alkaloidov, ako je popísané v nasledujúcich odsekoch.

Na základe výsledkov experimentov môžeme usúdiť, že kofeín aj chinín je možné odbúravať prostredníctvom plazmochemického procesu. Úbytok kofeínu do 92 % bol dosiahnutý počas 60 minút v anódovej časti reaktora pri počiatočnej koncentrácii 10 ppm a pri najnižšej skúmanej vodivosti. V ostatných prípadoch sa pohybovalo degradované množstvo kofeínu v rozmedzí od 30 do 70 %. V katódovej časti reaktora bol úbytok kofeínu iba v priemere 10-15 %. Účinnosť elektrického výboja na rozklad kofeínu bola potvrdená aj porovnaním chromatogramov z 0. a 60. minúty experimentu. V chromatogramoch je vidieť, že počas výbojového procesu vznikalo viacero degradačných produktov. Ich identifikácia je jednou z viacerých oblastí, ktorou by sme sa mohli zaoberať v pokračovaní tohto výskumu.

V druhej časti experimentálnej práce som svoju pozornosť venovala degradácii chinínu. Keďže sa začína vo väčšej miere táto látka využívať v kozmetickom priemysle, je viac ako isté, že aj jej výskyt v odpadových vodách bude narastať. Vzhľadom k tomu je veľmi pozitívnym výsledkom, že v anódovej komore reaktora sa po hodine odbúrало 85-98 % chinínu v podstate nezávisle na počiatočnej koncentrácii. Rovnako nemala na množstvo degradovaného chinínu takmer žiadny vplyv ani počiatočná vodivosť roztoku, čo považujem taktiež za kladné zistenie, keďže v odpadových vodách sa nachádza množstvo látok, ktoré elektrickú vodivosť môžu zvyšovať. Tak ako u kofeínu, aj v prípade chinínu bola účinnosť rozkladu v katódovej oblasti podstatne nižšia (priemerne 10-20 %). Fluorescenčné merania boli ov-

plyvnené zhášacou schopnosťou chloridových iónov. Snaha zredukovať tento vplyv na výsledok kvantifikácie chinínu viedla k nameraniu a následným výpočtom podľa individuálnej kalibračnej závislosti pre každú hodnotu vodivosti. Bolo by preto vhodné zreprodukovat' celý experiment s použitím inej látky na úpravu elektrickej vodivosti roztoku. V našom prípade to nebolo možné, lebo by sa tým krokom zmenili aj ostatné parametre experimentu.

Počas výboja boli pozorované aj zmeny pH a vodivosti použitých roztokov. Namerané hodnoty sú v dobrej zhode s nedávno publikovanými dátami.

Eliminácia rôznych nežiaducich a nebezpečných kontaminantov v životnom prostredí je nesmierne dôležitá. Aj napriek tomu, že bola dokázaná značná eliminácia kofeínu a chinínu po hodinovej úprave roztoku v diafragmovom výboji, nie je možné tento výsledok zovšeobecniť pre celú skupinu alkaloidov. Do ďalšej práce je potrebné zohľadniť variabilitu alkaloidov, najmä čo sa týka ich chemickej štruktúry. Predložená diplomová práca je v tomto smere pilotným experimentom.

6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] Aubrecht, V.: *Technické aplikace plazmatu*. 1. vyd. Brno: VUT, 2004. 25 s. ISBN 80-214-2517-2.
- [2] Martišoviš, V.: *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006. 189 s. ISBN 80-223-1983-x.
- [3] W. Siemens. *Poggendorff 's Annalen der Physik und Chemie*, 1857. vol. 102, no. 66.
- [4] Kogelschatz, U.: Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2003. vol. 23, no. 1, pp. 1-46. DOI: 10.1023/A:1022470901385.
- [5] Penetrante, B. M., Schulteis, S. E.: *Non-thermal plasma techniques for pollution control: part b*. Series G: Ecological Sciences, Vol. 34, Part B. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1993. DOI: 10.1007/978-3-642-78476-7.
- [6] Sugiarto, A. T., Ito, S., Ohshima, H., Sato, M., Skalny, J. D.: Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water. *Journal of Electrostatics*, 2003, vol. 58, issues 1-2, pp. 135-145. DOI: 10.1016/S0304-3886(02)00203-6.
- [7] Sunka, P., Babický, V., Clupek, et al.: Generation of chemically active species by electrical discharges in water. *Plasma Sources Science and Technology*, 1999, vol. 8, issue 2, pp. 258-265. DOI: 10.1088/0963-0252/8/2/006.
- [8] Fattorusso, E., Tagliatela-Scafati, O. (ed.): *Modern Alkaloids: Structure, Isolation, Synthesis and Biology*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, 665 p. ISBN 978-3-527-31521-5.
- [9] Chinín. [cit. 25. 3. 2015]. Dostupné z: <http://www.chinin.sk/>.
- [10] Buerge, I. J., Poignier, T., Müller, M. D., Buser, H. R.: Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters. *Environmental Science* [online], 2003, vol. 37, issue 4, p. 691-700 [cit. 28. 3. 2015]. DOI: 10.1021/es020125z.
- [11] Nicholson, D. R.: *Introduction to plasma theory*. New York: Wiley, c1983, xii, 292 p. ISBN 04-710-9045-X.
- [12] Kulhánek, P.: *Úvod do teorie plazmatu* [online]. Vyd. 1. Praha: AGA, 2011, 375 s. [cit. 10. 3. 2015]. ISBN 978-809-0458-222.
- [13] Locke, B. R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M. R. a Chang, J. S.: Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. *Industrial* [online]. 2006, vol. 45, issue 3, pp. 882-905 [cit. 2015-03-16]. DOI: 10.1021/ie050981u.
- [14] Krcma, F., Stara, Z., Prochazkova, J.: Diaphragm discharge in liquids: Fundamentals and applications. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2010, s. 012010 [cit. 17. 3. 2015]. ISSN 1742-6596. DOI: 10.1088/1742-6596/207/1/012010.
- [15] Stará, Z.: *Study of chemical processes in electrical discharges in liquids*. Brno, 2006, 84 s. Disertační práce. VUT v Brně. Vedoucí práce F. Krčma. Dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/doktgrant/ruzne/2006-Stara.pdf>.
- [16] Lukes, P., Clupek, M., Babický, V. et al.: High Power DC Diaphragm Discharge Excited in a Vapor Bubble for the Treatment of Water. *Plasma Chemistry and Plasma*

- Processing* [online]. 2013, vol. 33, issue 1, pp. 83-95 [cit. 25. 3. 2015]. DOI: 10.1007/s11090-012-9432-6.
- [17] Stará, Z.: *Studium chemických procesů v elektrických výbojích v kapalinách*. Brno, 2005, 34 s. Pojednání k dizertační práci na FCH VUT v Brně, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí dizertační práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [18] Kuzhekin, I. P.: Corona Electrodeless Discharge in Water. In *Proceedings of 9th International Symposium on High Voltage Engineering*. Graz, Austria, August 1995. ISBN: 8073-1-8073-3.
- [19] Shih, K.-Y., Locke, B. R.: Optical and Electrical Diagnostics of the Effects of Conductivity on Liquid Phase Electrical Discharge. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2011, vol. 39, issue 3, p. 883-892. DOI: 10.1109/TPS.2010.2098052.
- [20] Torun, M., Abbasova, D., Şolpan, D., Güven, O.: Caffeine degradation in water by gamma irradiation, ozonation and ozonation/gamma irradiation. *Nukleonika* [online]. 2014, vol. 59, issue 1, [cit. 2015-03-18]. DOI: 10.2478/nuka-2014-0004.
- [21] Frankovská, J., Slaninka, I., Kordík, J.: Atlas sanačných metod environmentálních zátěží. Štátní geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 2010, 360 s. ISBN: 978-80-89343-39-3. Dostupné z: <http://envirozataze.enviroportal.sk/Atlas-sanacnych-metod>.
- [22] Rice, R.: Ozone reference guide: an overview of ozone fundamentals and municipal and industrial ozone applications. EPRI Community Environmental Center, Report CR-106435. St. Louis. 1996.
- [23] Wang, L. K., Wang, M. H. S. (Eds.): *Handbook of Industrial Waste Treatment*; Marcel Dekker, Inc.: NY, USA, 1992; 392 p.
- [24] Dušek L.: Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické Listy*, 2010, vol. 104, pp. 846-854.
- [25] Beneš., J.: Pokročilé oxidační procesy - AOP. In: *Sborník konference Pitná voda 2008: 9. pokračování konferencí Pitná voda z údolních nádrží: 2.6.-5.6. 2008 v Táboře*. České Budějovice: W, 2008. ISBN 978-80-254-2034-8.
- [26] Malley, J. P.: Advanced Oxidation Process Basics and Emerging Applications in Water Treatment. *IUVA News*, 2008, vol. 10, no. 2., p. 15-19. Dostupné z: http://www.iuva.org/sites/default/files/member/news/IUVA_news/Vol10/Issue2/IUVA_news_vol10_issue2_article2.pdf.
- [27] Učebný text VŠCHT: Fentonova reakce. [cit. 5. 4. 2015]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/tvp/download/Laborator_oboru_Fentonova_reakce.pdf
- [28] Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M.: Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 1993, vol. 93, no. 2, pp. 671-698. DOI: 10.1021/cr00018a003.
- [29] Mašín, P., Žebrák, R., Klusoň, P., Šolcová, O.: Praktická aplikace fotochemických a fotokatalytických procesů při dekontaminaci vod. Príspevok z konferencie *Symposium Odpadové fórum 2015*. Hustopeče u Brna 18.-20. 3. 2015. Dostupné z: <http://invenio.nusl.cz/record/181125/files/content.csg.pdf>.
- [30] Andreozzi, R.: Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*. 1999, vol. 53, issue 1, p. 51-59. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9.

- [31] Joshi, R. P., Thagard, S. M.: Streamer-Like Electrical Discharges in Water. Part II. Environmental Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2013, vol. 33, issue 1, p. 17-49. DOI: 10.1007/s11090-013-9436-x.
- [32] Kirkpatrick, M. J., Locke, B. R.: Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide Formation in Aqueous Phase Pulsed Corona Electrical Discharge. *Industrial*. 2005, vol. 44, issue 12, p. 4243-4248. DOI: 10.1021/ie048807d.
- [33] Sahni, M., Locke, B. R.: Quantification of Hydroxyl Radicals Produced in Aqueous Phase Pulsed Electrical Discharge Reactors. *Industrial*. 2006, vol. 45, issue 17, p. 5819-5825. DOI: 10.1021/ie0601504
- [34] Sharma, A. K., Locke, B. R., Arce, P., Finney, W. C.: A Preliminary Study of Pulsed Streamer Corona Discharge for the Degradation of Phenol in Aqueous Solutions. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*. 1993, vol. 10, issue 2, p. 209-219. DOI: 10.1089/hwm.1993.10.209.
- [35] Josephson, G., Sharma, A.: Glow Discharge Plasma for Destruction of Organic Contaminants: Laboratory and Scale-up Studies. Presented at *the Fourth International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation*, Orlando, FL, 1997.
- [36] Sahni, M.; Finney, W. C.; Locke, B. R.: Degradation of Aqueous Phase Polychlorinated Biphenyls (PCB) Using Pulsed Corona Discharges. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 2005, vol. 8, no. 1, pp. 105-111.
- [37] Brisset, J. L.: Removal of pentachlorophenol from water by AC corona discharge treatment in air. *Journal of trace and microprobe techniques*, 1998, vol. 16, no. 3, p. 363-370.
- [38] Wen, Y. Z.; Jiang, X. Z.: Pulsed Corona Discharge-Induced Reactions of Acetophenone in Water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2001, vol. 21, p. 345-354. ISSN 02724324. DOI: 10.1023/A:1011070309096.
- [39] Goheen, S. C.; Durham, D. E.; McCulloch, M.; Heath, W. O.: The Degradation of Organic Dyes by Corona Discharge. In: *Proceedings of the Second International Symposium Chemical Oxidation: Technology for the Nineties*. 1992., p. 356-367.
- [40] Tezuka, M.; Iwasaki, M.: Plasma-induced degradation of aniline in aqueous solution. *Thin Solid Films*. 2001, vol. 386, issue 2, p. 204-207. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)00804-5.
- [41] Bozic, A. L., Koprivanac, N., Sunka, P. et al.: Organic synthetic dye degradation by modified pinhole discharge. *Czechoslovak Journal of Physics*. 2004, vol. 54, S3, C958-C963. DOI: 10.1007/BF03166514.
- [42] Manolache, S., Shamamian, V., Denes, F.: Dense Medium Plasma-Enhanced Decontamination of Water of Aromatic Compounds. *Journal of Environmental Engineering*. 2004, vol. 130, no. 1, pp. 17-25. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:1(17).
- [43] Sato, M.: The Formation of Gas Bubbles Synchronised with AC Potential. *Physical Journal D: Appl. Phys.* 1980, vol. 13, no. 1. DOI: 10.1088/0022-3727/13/1/001.

- [44] Sun, Y. H., Zhou, Y. X., Jin, M. J. et al.: New Prototype of Underwater Sound Source Based on the Pulsed Corona Discharge. *Journal of Electrostatistics*. 2005, vol. 63, issues 6-10, p. 969-975. DOI: 10.1016/j.elstat.2005.03.070.
- [45] Sato, M.: Cloudy Bubble Formation in a Strong Nonuniform Electric Field. *Journal of Electrostatistics*. 1980, vol. 8, issues 2-3, p. 285-287. DOI: 10.1016/0304-3886(80)90013-3.
- [46] Saxena, P. B.: *Chemistry of alkaloids*. New Delhi: Discovery Pub. House, 2007. ISBN 81-835-6316-3.
- [47] Cesaro, A., Russo, E., Crescenzi, V.: Thermodynamics of caffeine aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1976, vol. 80, issue 3, p. 335-339 [cit. 18. 3. 2015]. DOI: 10.1021/j100544a026.
- [48] Caffeine, picture of chemical structure [cit. 3. 1. 2015]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/c0750?lang=en®ion=CZ>
- [49] Amos-Tautua, W., Martin, B., Diepreye, E. R. E.: Ultra-violet Spectrophotometric Determination of Caffeine in Soft and Energy Drinks Available in Yenagoa, Nigeria. *Advance Journal of Food Science and Technology*. 2014, vol. 6, issue 2, p. 155-158.
- [50] Wanyika, H. N. et al.: Determination of caffeine content of tea and instant coffee brands found in the Kenyan market. *African Journal of Food Science*. 2010, vol. 4, no. 6, pp. 353 - 358. Dostupné z: <http://www.academicjournals.org/ajfs>
- [51] About the caffeine molecule [cit. 18. 3. 2015]. Dostupné z: <http://www.scienceofcooking.com/caffeine.htm>
- [52] Seiler, R. L., Zaugg, S. D. et al.: Caffeine and Pharmaceuticals as Indicators of Waste Water Contamination in Wells. *Ground Water* [online]. 1999, vol. 37, issue 3, p. 405-410 [cit. 18. 3. 2015]. DOI: 10.1111/j.1745-6584.1999.tb01118.x.
- [53] Helmenstine, A. M.: *Caffeine chemistry* [cit. 16. 3. 2015]. Dostupné z: <http://chemistry.about.com/od/moleculescompounds/a/caffeine.htm>.
- [54] Noever, D. A., Cronise, R. J., Relwani, R. A.: Using spider-web patterns to determine toxicity. *NASA Tech Briefs*. 1995, vol. 19, no. 4, p. 82. ISSN: 0145-319X
- [55] Gokulakrishnan, S., Chandraraj, K., Gummadi, S. N.: Microbial and enzymatic methods for the removal of caffeine. *Enzyme and Microbial Technology* [online]. 2005, vol. 37, issue 2, p. 225-232 [cit. 2015-03-18]. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2005.03.004.
- [56] Udayasankar, K., et al.: Studies on the extraction of caffeine from coffee beans. *Journal of Food Science and Technology*, 1983, vol. 20, no. 2, p. 64-67.
- [57] Rosal, R., Rodríguez, A., et al.: Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation. *Chemosphere*. 2009, vol. 74, issue 6, p. 825-831. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.10.010.
- [58] Compound Summary for CID 3034034: Quinine. [cit. 3. 1. 2015]. Dostupné z: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3034034?from=summary#section=Top>
- [59] Quinine, picture of chemical structure [cit. 3. 1. 2015]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/22620?lang=en®ion=CZ>
- [60] Fendrich, Z.: Malárie a její léčba. *Klin Farmakol Farm*. 2005, vol. 19, s. 89–94.

- [61] O'Reilly, J. E.: Fluorescence Experiments with Quinine. *Journal of Chemical Education*. 1975, vol. 52, no. 9, p. 610. DOI: 10.1021/ed052p610.
- [62] Jan Fährnich: *Fluorimetrie*. Ústav analytické chemie VŠCHT Praha. [cit. 20. 3. 2015]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/FLUORO.pdf>
- [63] Němcová, I., Čermáková, L., Rychlovský, P.: *Spektrometrické analytické metody I*, Praha, Karolinum 2004.
- [64] Klouda, P.: *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [65] Steady state spectrofluorimeter. [cit. 3. 4. 2015]. Dostupné z: <http://www.pti-nj.com/products/fluorometers/steady-state-fluorometer/QuantaMaster40/QuantaMaster40-Hardware.html>
- [66] Holcapek, M., Jandera, P. Spojení kapalinové chromatografie a hmotnostní spektrometrie (HPLC/MS). *Chemické listy*, 1998, vol. 92, no.4, p. 278-286.
- [67] ShapalTM-M. [cit. 3. 4. 2015]. Dostupné z: <https://www.goodfellow.com/corporate/news/UK/Mar-2010/UK.htm>
- [68] Vyhnánková, E. *Elektrické výboje ve vodných a organických roztocích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 65 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D
- [69] Brunovská, V. Štúdium elektrochemického chovania chinínu a cinchonidínu na bórom dopvanej diamantovej elektróde. Praha, 2013. Bakalárska práca.
- [70] Eisenberg G. M.: Colorimetric determination of hydrogen peroxide *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 1943, vol. 15, no.5, p. 327-328. DOI: 10.1021/i560117a011.
- [71] Kozáková, Z., Krčma, F., Vašíček et al.: Generation of dc pin-hole discharges in liquids: comparison of discharge breakdown in diaphragm and capillary configuration. *The European Physical Journal D*. 2015, vol. 100, issue 4, DOI: 10.1140/epjd/e2015-50331-6.
- [72] Lukeš, P. *Water treatment by pulsed streamer corona discharge*: Ph.D. thesis. Prague: Institute of Plasma Physics, AS CR, 2001. 117 s. ISBN 80-902-7246-0.

7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

A	atóm alebo molekula
A	absorbancia
A^+	kladne nabitý ión
AC	striedavé napätie
AOP	pokročilé oxidačné procesy (angl. advanced oxidation processes)
c	koncentrácia
c_0	rýchlosť svetla vo vákuu
DC	jednosmerné napätie
e	elektrón
E_0, E_1	energia základnej a excitovanej energetickej hladiny
ΔE	rozdiel energií energetických hladín
ε	molárny absorpčný koeficient
ε_i	ionizačná energia pre jednonásobnú ionizáciu
g_+, g_-, g_0	štatistické váhy kladne nabitých iónov, elektrónov a neutrálnych molekúl
h	Planckova konštanta
\hbar	redukovaná Planckova konštanta
HPLC/MS	spojenie vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou
I	elektrický prúd
k	Boltzmannova konštanta
l	hrúbka absorbujúcej vrstvy
LB	Lambert-Beerov zákon
λ	vlnová dĺžka
m	hmotnosť
m.	hmotnosť elektrónu
n_+, n_-, n_0	koncentrácie kladne nabitých iónov, elektrónov a neutrálnych molekúl
P	výkon
pK ₁ , pK ₂	disociačné konštanty
R	elektrický odpor
S ₀ , S ₁	označenie elektrónových hladín
SEM-EDS	skenovacia elektrónová mikroskopia so spektroskopiou disperznej energie
t	čas
T	termodynamická teplota
T	transmitancia
U	elektrické napätie
UV	ultrafialové (žiarenie)
VA	voltampérová (charakteristika)
VUV	vákuové ultrafialové (žiarenie)
ν	frekvencia
z	náboj iónu
Φ	žiarivý tok po prechode vzorkou
Φ_0	žiarivý tok dopadajúci na kyvetu