



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**GENERACE PEROXIDU VODÍKU MIKROVLNNOU
PLAZMOVOU TRYSKOU**

HYDROGEN PEROXIDE GENERATION BY THE MICROWAVE PLASMA JET

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Denisa Staškovanová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1499/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Denisa Staškovanová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Generace peroxidu vodíku mikrovlnnou plazmovou tryskou

Zadání bakalářské práce:

- Seznamte se s problematikou elektrických výbojů generovaných v plynech, kapalinách a nad hladinou kapalin.
- Proved'te odbornou rešerši zaměřenou na tvorbu chemicky aktivních částic v plazmatu a jejich identifikaci.
- Stanovte koncentraci peroxidu vodíku produkovaného interakcí mikrovlnného výboje s vodou, resp. vodnými roztoky.
- Prostudujte vliv experimentálních podmínek na výslednou koncentraci peroxidu vodíku.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2020:

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

Denisa Staškovanová
student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá generací peroxidu vodíku mikrovlnnou plazmovou tryskou v destilované a kohoutkové vodě. Cílem bylo charakterizovat množství vygenerovaného H_2O_2 v závislosti na různých experimentálních podmínkách a zjištění jeho stálosti. K určení, zda se peroxid vodíku ve vzorku vyskytuje, se používalo titanové činidlo. Metodou získání informace o koncentraci peroxidu vodíku byla spektrofotometrie. V závěru jsou formulovány zejména rozdíly koncentrace peroxidu vodíku podle změny experimentálních podmínek, jeho stálosti v plazmatem aktivované vodě a stálosti v komplexu s titanovým činidlem. Také jsou popsány rozdíly mezi generací v destilované a kohoutkové vodě.

KLÍČOVÁ SLOVA

Generace peroxidu vodíku, plazmová tryska, titanové činidlo, destilovaná (kohoutková) voda, plazmatem aktivovaná voda

ABSTRACT

This Bachelor thesis deals with the generation of hydrogen peroxide by the microwave plasma jet in distilled and tap water. The main goal was to characterize the amount of generated H₂O₂ depending on various experimental conditions and to determine its stability. A titanium reagent was used to determine if hydrogen peroxide was present in the sample. The method for determination of hydrogen peroxide concentration was spectrophotometry. In conclusion, differences in the concentration of hydrogen peroxide are formulated according to the change in experimental conditions, its stability in plasma activated water and stability in complex with the titanium reagent. Differences between the generation in distilled and tap water are also described.

KEY WORDS

Generation of hydrogen peroxide, plasma jet, titanium reagent, distilled (tap) water, plasma activated water

STAŠKOVANOVÁ, Denisa. *Generace peroxidu vodíku mikrovlnnou plazmovou tryskou* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123804>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce: doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala své vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Zdence Kozákové, Ph.D., za ochotu, trpělivost, cenné rady a dohled při zpracování bakalářské práce a zejména za věnovaný čas, jak v laboratoři, tak mimo ni.

Také bych chtěla poděkovat za podporu svým rodičům a nejbližším, kteří mi byli oporou během celého studia.

OBSAH

1	ÚVOD.....	8
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2.1	<i>Plazma.....</i>	<i>9</i>
2.2	<i>Elektrické výboje.....</i>	<i>11</i>
2.3	<i>Tvorba chemicky aktivních částic.....</i>	<i>15</i>
2.4	<i>Využití plazmatu.....</i>	<i>16</i>
2.5	<i>Diagnostika plazmatu.....</i>	<i>16</i>
2.6	<i>Stanovení částic v plazmatem aktivované vodě.....</i>	<i>17</i>
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	18
3.1	<i>Použitá aparatura a generace plazmatu.....</i>	<i>18</i>
3.2	<i>Stanovení koncentrace peroxidu vodíku.....</i>	<i>19</i>
3.3	<i>Kalibrační křivky.....</i>	<i>19</i>
3.4	<i>Průběh měření.....</i>	<i>21</i>
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	22
4.1	<i>Stálost H_2O_2 v komplexu s titanovým činidlem.....</i>	<i>22</i>
4.2	<i>Koncentrace H_2O_2 v závislosti na parametrech ovlivňujících generaci.....</i>	<i>24</i>
4.3	<i>Stálost peroxidu vodíku v plazmatem aktivované vodě.....</i>	<i>28</i>
5	ZÁVĚR.....	29
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	30
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	33

1 ÚVOD

Teoretická část bakalářské práce se zabývá vznikem, výskytem a využitím plazmatu, jelikož i když to nevnímáme, tak je v běžném životě kolem nás. Zmínka je i o elektrických výbojích jak v plynech, kapalinách tak generovaných nad hladinou kapalin. Jsou zde popsány chemické děje v plazmatu, vznik chemicky aktivních částic a jejich stanovení. Tyto částice vznikají díky srážkám, ke kterým dochází v plazmatu, a následných chemických reakcích jejichž vlivem dochází ke vzniku různých látek, např. peroxidu vodíku. K určení přítomnosti peroxidu vodíku se využívají kolorimetrické metody, které jsou založeny na reakci peroxidu vodíku s titanovým činidlem za vzniku žlutého zbarvení. U takto vzniklého komplexu se měří absorbance za vlnové délky 407 nm, z čehož se stanovuje koncentrace peroxidu vodíku.

V samotném experimentu se jedná o charakterizaci generace peroxidu vodíku mikrovlnnou plazmovou tryskou. Jde o mikrovlnnou plazmovou trysku, díky vkládanému mikrovlnnému napětí. Proto se zde zkouší různé experimentální podmínky a zkoumá se jejich vliv na množství vygenerovaného peroxidu vodíku. V tomto případě se používají vždy dva vzorky vody – destilovaná a kohoutková. Takže nejenže se pozoruje vliv experimentálních podmínek, ale také rozdíly mezi generací peroxidu vodíku v destilované a kohoutkové vodě. S nějakými rozdíly se počítá, jelikož kohoutková voda obsahuje více látek oproti destilované vodě, se kterými by plazma mohlo reagovat. Kromě podmínek, které ovlivňují generované plazma, a tím i množství vyprodukovaného peroxidu vodíku, se zjišťují i rozdíly mezi objemy vzorků vody, na které se plazmatem působí.

Důležitou součástí je zjištění, jestli takto vygenerovaný peroxid vodíku je stálý po smíchání s titanovým činidlem, a to zejména kvůli správnosti měření a zachování stejných podmínek pro všechna další měření. I v tomto případě se detailně stanovuje, jestli jsou nějaké rozdíly v destilované a kohoutkové vodě. Charakterizuje se také jeho stálost v plazmatem aktivované vodě, protože zejména pro využití např. v biomedicíně zemědělství je důležité, jestli takto vygenerovaný peroxid vodíku ve zkoumaném roztoku vůbec zůstane a jak se mění jeho koncentrace s časem po skončení působení plazmatu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Plazma




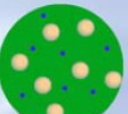
2.1.1 Definice

Plazma je kvazineutrální ionizovaný plyn, jehož částice vykazují kolektivní chování. Pojem „kvazineutrální“ znamená, že počet záporně a kladně nabitých částic je stejný v celkovém objemu [1]. Přestože plazma obsahuje nabitě částice, navenek se chová neutrálně [2]. „Kolektivní chování“ u částic se projevuje společnou reakcí na vnější podněty, jako například elektrické či magnetické pole. Plazma se dá také popsat jako elektricky vodivý plyn, jehož atomy jsou disociovány na kladné ionty a záporné elektrony. Plazma ovšem může obsahovat kromě nabitých částic, také částice neutrální [1]. Kvůli přirozenému výskytu při vysokých teplotách jej můžeme nazvat jako čtvrté skupenství hmoty.

2.1.2 Plazma jako 4. skupenství hmoty

Jednotlivá skupenství se od sebe liší silou vazeb mezi částicemi. Nejsilněji drží částice látky pohromadě v pevném skupenství, pak v kapalném a skoro vůbec v plynném [3].

Aby došlo ke změně skupenství, je nutné dodat teplo, které látku ohřeje na teplotu vyšší, než jsou její vazebné energie. Například u vody (viz Obrázek 1), která se nachází v pevné formě, se její krystalické struktury rozbíjí při teplotách 0 °C až 100 °C a voda přechází do kapalného skupenství. Při zvýšení teploty nad 100 °C se naruší mezimolekulární vazby a voda přechází do plynné fáze s volnými molekulami H₂O. K disociaci molekul dochází po dalším zvyšování teploty až na úroveň molekulární vazebné energie, kdy se molekuly rozpadají na volné atomy vodíku a kyslíku. Poslední čtvrté skupenství vzniká po dalším zahřátí. Vyskytují se zde i neutrální částice, jejichž počet je dán množstvím dodané energie. Při nižší energii bude podíl neutrálních částic větší. Se zvyšující se teplotou (energií) budou neutrální částice ubývat a v tzv. vysokoteplotním plazmatu s obrovskou energií budou v podstatě všechny částice ionizované [2].

Pevná látka	Kapalina	Plyn	Plazma
Příklad	Příklad	Příklad	Příklad
Led H ₂ O	Voda H ₂ O	Pára H ₂ O	Ionizovaný plyn H ⁺ + H ⁺ + 2e ⁻
Studený T < 0 °C	Teplá 0 °C < T < 100 °C	Horký T > 100 °C	T > 10 000 °C
			
Molekuly jsou fixovány v mřížce	Molekuly se mohou volně pohybovat	Molekuly se mohou volně pohybovat, větší vzdálenosti	Ionty a elektrony se mohou nezávisle pohybovat, větší vzdálenosti

Obrázek 1: Změny skupenství vody s rostoucí teplotou [2]

2.1.3 Výskyt a vznik plazmatu

Většina hmoty ve vesmíru (asi 99 %) je ve stavu plazmatu, jelikož se vyskytuje například v nitrech hvězd, meziplanetárním a mezihvězdném prostoru či v mlhovině. Původ v plazmatu má vlastně většina světla kolem nás. Například denní světlo, které pochází od plazmatem tvořeného Slunce nebo zářící hvězdy na noční obloze. Dále je přítomno také v osvětlovací technice jako vodivý plyn v zářivkách či neonových reklamách. Plazma lze přirozeně pozorovat při polární záři, úderu blesku nebo v laboratořích jako elektrické výboje [1, 2].

Pro umělou generaci plazmatu jsou nejčastěji využívány dva následující způsoby. Prvním z nich je termická ionizace, ve které jde o ohřátí plynu na vysokou teplotu (až několik tisíc Kelvinů). Druhým a častějším způsobem je využití elektrických výbojů (viz kapitola 2.2). Z plynného prostředí je možné plazma vytvořit pomocí zahřívání, elektromagnetických vln nebo elektrického pole. Dodáváním energie dochází k stále rychlejšímu pohybu atomů a molekul v plynu. Kvůli častějším srážkám dochází k disociaci molekul a ionizaci atomů, čímž vznikají volné nosiče náboje – lehké elektrony a těžší ionty [2, 3].

2.1.4 Rozdělení plazmatu

Podle stupně ionizace

Slabě ionizované plazma – převládá zde koncentrace neutrálních molekul, koncentrace nabitých částic je v porovnání s ní velmi malá (1–10 %). U nabitých částic dochází zejména ke srážkám s neutrálními molekulami.

Silně ionizované plazma – neutrální molekuly plynu mají zanedbatelnou koncentraci, tudíž převládá koncentrace nabitých částic. Zde tedy dochází k vzájemným srážkám mezi těmito částicemi. Mezičásticový charakter silového působení je dán Coulombovými silami, které mají daleký dosah.

Podle teploty

Vysokoteplotní – nachází se uvnitř hvězd nebo také v experimentech s řízenou termonukleární syntézou. Teploty (a s tím spojené energie jednotlivých částic) dosahují vysokých a navzájem srovnatelných hodnot, cca 10^7 K.

Nízkoteplotní – plazma používané v plazmových technologiích a výbojích. Mezi zařízení patří například osvětlovací zářivky a výbojky, které se využívají k reklamním účelům, dále elektrický oblouk využívaný ke svařování kovových materiálů. Teploty (energie) částic jsou celkově nižší a liší se podle velikosti částice. Menší částice jsou snáze urychlovány, a tudíž dosahují vyšší hodnoty kinetické energie [4, 5].

Izotermické – energie těžkých částic (ionty, neutrální molekuly) je srovnatelná s energií lehkých elektronů, teplota se pohybuje řádově okolo 10^5 K.

Neizotermické – tzv. studené plazma, ve kterém je energie těžkých částic výrazně nižší, než elektronů a jejich výsledná teplota je pouze kolem stovek K.

Podle tlaku

Nízkotlaké – zde mají elektrony podstatně vyšší teplotu, než je teplota iontů a molekul. Tyto lehké elektrony jsou elektrickým polem také více urychlovány a při srážce s těžšími částicemi

jim předají jen malou část své energie. Elektrony při těchto srážkách excitují molekuly, což způsobí disociaci a tvorbu radikálů. Využívá se zejména při výrobě mikroelektroniky.

Při atmosférickém tlaku – dochází k častým srážkám elektronů s těžkými částicemi, tudíž se jejich teploty rychle vyrovnávají. Ke vzniku plazmatu za atmosférického tlaku je nezbytnou podmínkou silné elektrické pole. Nejčastějším zdrojem jsou korónové a bariérové výboje [6].

2.2 Elektrické výboje

Plazma iniciované formou elektrického výboje lze generovat v plynu, kapalině, resp. nad hladinou kapaliny.

2.2.1 Elektrické výboje generované v plynech

Při průchodu elektrického proudu plynem, vzniká jev známý jako elektrický výboj. Aby plyn vedl elektrický proud, je nutné jej nejprve ionizovat, což je možné provést například pomocí plamene, elektrického pole, rentgenového či radioaktivního záření. Tyto takzvané ionizátory dodávají energii elektronům, v molekulách plynu, potřebnou k jejich uvolnění. Po odtržení elektronu z molekuly zůstává kladný iont. Pokud se tedy zvyšuje teplota plynu, roste kinetická energie jeho částic, u kterých dochází ke vzájemným srážkám, čímž se plyn ionizuje. To například znamená, že volné elektrony se spojují s neutrálními molekulami a vznikají záporné ionty, to však závisí na vysoké elektronegativitě molekuly plynu. U méně elektronegativních plynů spíše dochází po srážce k vyrazení dalšího elektronu a vzniku nových kladných iontů. Jestliže se ionizovaný plyn nachází v elektrickém poli mezi dvěma elektrodami, dochází ke vzniku elektrického proudu. Jde o pohyb kladných iontů k záporně nabitě katodě a záporných iontů a elektronů ke kladně nabitě anodě. V plazmatu se nacházejí částice jako jsou neutrální atomy a molekuly, elektrony, ionty (kationty a anionty), excitované atomy a radikály.

Opakem ionizace je rekombinace. O tu se jedná v případě, že se kladné ionty a elektrony spojují v neutrální molekuly plynu. Ionizace a rekombinace vždy probíhají současně, pak tedy závisí na tom, který děj v plynu převládá. Při ionizaci elektrická vodivost roste, u rekombinace počet iontů klesá, tudíž se elektrická vodivost zmenšuje [4, 7].

Podle podmínek vzniku a udržení výbojové dráhy se výboje dělí na samostatné a nesamostatné. U nesamostatných výbojů je potřeba k jejich udržení zdroj nosičů náboje (např. žhavené vlákno, zdroj ionizujícího záření) a zdroj napětí. Bez ionizátoru ionty díky převládající rekombinaci zaniknou, tudíž se jedná o nesamostatný výboj. Při přesáhnutí takzvaného zápalného napětí vzniklé ionty získají dostatek energie, aby mohly samy ionizovat další neutrální molekuly. Výboj tedy nepotřebuje ke svému udržení ionizátor, pouze zdroj napětí, tehdy jde o výboj samostatný. Výboj lze obvykle pozorovat díky jeho světelným, někdy i tepelným projevům [8, 9].

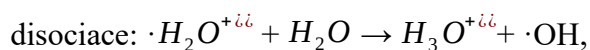
2.2.2 Elektrické výboje generované v kapalinách

Výboje generované ve vodě jsou dynamické a krátkodobé a je potřeba silného elektrického pole. Plazma je generováno ve formě výbojových kanálků (streamerů). Ve výbojovém kanálku může intenzita elektrického pole přesáhnout až 1 MV/cm. Kapaliny mají obecně větší hustotu než plyn, tudíž se zde nachází i více částic, což vede k vyšší frekvenci srážek.

Elektronová hustota ve výbojích v kapalině dosahuje až 10^{24} – 10^{26} $1/m^3$. Dipólový moment molekul vody usměrňuje pohyb nabitých částic ve směru elektrického pole, čímž dochází ke generaci elektronových tlakových vln, které způsobují nehomogenitu hustoty v blízkosti elektrod [6, 10, 11].

Takto generované plazma zahrnuje kombinaci fyzikálních i chemických jevů. Patří mezi ně například UV záření, rázové vlny či tvorba chemicky aktivních částic. Mezi nejdůležitější částice patří: kyslíkové radikály, hydroxylové radikály, ozón nebo peroxid vodíku, jelikož zvyšují oxidační vlastnosti vody. Radikály díky své krátké době života (vysoký oxidační potenciál) rychle reagují s dalšími molekulami za vzniku oxidů dusíku, dusičnanů či dusitanů [12, 13, 14].

Tvorbu $\cdot\text{OH}$ a $\cdot\text{H}$ radikálů elektrickým výbojem v kapalině lze popsat následujícími reakcemi:



(3)

kdy e^{-i} představuje elektron s vysokou kinetickou energií. Radikály pak mohou reagovat buď navzájem a tím vytvářet molekuly H_2 a H_2O_2 , difundovat od sebe a být „volné“ pro další reakce v roztoku anebo znovu vytvářet vodu [12, 15].

2.2.2.1 Teorie zapálení výboje v kapalině

Elektronová teorie – elektrony urychlené elektrickým polem naráží do neutrálních molekul vody a ty ionizují. Tato teorie platí především pro výboje generované krátkodobými vysokonapěťovými pulzy, v nichž je do systému nárazově dodávána velká energie umožňující přímou ionizaci molekul vody.

Tepelná (bublinová) teorie – nejprve dojde k ohřevu kapaliny a tvorbě bublin. Prvotní zapálení výboje se uskuteční v plynné fázi, konkrétně v bublinách kapaliny. Po dosažení dostatečné energie se ionizují molekuly vody. Tato teorie se naopak uplatní u výbojů generovaných pomocí stejnosměrného napětí, resp. dlouhodobých pulzů vyššího napětí [10].

2.2.3 Elektrické výboje generované nad hladinou kapalin

Plazma v kapalině je vytvářeno přímo v kapalině nebo v přechodné plynné fázi vznikající ve vodě s malými částmi rozpuštěných plynů, jako je dusík a kyslík. Nachází se zde ionizující plazma, které disociuje molekuly vody a produkuje radikály. V okolním plazmatu radikály rekombinují a produkují neutrální molekuly. Ve srovnání s výboji v plynné fázi lze očekávat rozdílné reakční rychlosti a účinnosti reakce. Plazma v přítomnosti kapalně fáze je generováno za atmosférického nebo vyššího tlaku.

Plazma generované nad hladinou kapalin je produkované například plazmovou tryskou. Plazma je tedy aktivně vytvořeno v plynné fázi, protože použité napětí a elektrické pole jsou příliš malé na to, aby udržovalo nebo generovalo plazma v kapalině. Chemické částice se tvoří v plynné fázi za atmosférického tlaku a jsou dále transportovány do rozhraní plazma-kapalina, pronikají skrz tohle rozhraní, kde poté reagují v kapalině.

Různé chemické reakce vyskytující se při interakci plazmatu s kapalinou probíhají jak v plynné fázi, tak v kapalně, ale i na jejich rozhraní současně s transportními procesy. Například reakce peroxidu vodíku rekombinací hydroxylových radikálů vzniká v kapalně i plynné fázi. Na rozhraní těchto fází je reakce možná, pouze pokud následuje inkorporace peroxidu vodíku do vody.

Významná část energie rozptýleného plazmatu v prostředí plyn/kapalina je přeměněna na UV záření. Fotony ultrafialového záření jsou absorbovány kapalinou, kde mohou vyvolat fotochemické reakce například s dusičnany a dusitany. Dále vzniká také ozón, který je důležitým zdrojem reaktivity ve výbojích v plynné fázi, která obsahuje O₂ nebo vzduch [11].

2.2.4 Typy výbojů

Charakter výboje závisí na složení plynu, zda je atomární nebo molekulový. U jednoatomových plynů nedochází při srážkách ke ztrátě energie, částice ji využijí pouze ke své vlastní ionizaci. Dále také záleží na tvaru a vzdálenosti elektrod a vlastností zdroje napětí. Důležitý je také elektrický proud, kterým se do výboje neustále doplňuje energie, která se projevuje ve formě světla a tepla. Podle aplikovaného napětí se mohou výboje v plazmochemické praxi rozdělovat na stejnosměrné nebo střídavé. Při nízkých frekvencích se charakter výboje nemění, periodicky se mění jen polarita elektrod. Při zvyšování frekvence se mění vlastnosti, proto se dále dělí například na vysokofrekvenční nebo mikrovlnné.

Doutnavý výboj

Tento typ výboje hoří za nižšího tlaku a proudu v rozmezí 0,1–100 mA. Při dostatečně malém proudu, kvůli zabránění zahřívání elektrod, je jej možno udržet i při atmosférickém tlaku. Jinak by totiž přešel do obloukového výboje. Generace plazmatu spočívá v pohybu částic z jedné elektrody ke druhé. Elektrony z katody se šíří k anodě, po cestě se sráží s neutrálními molekulami a vzniká tzv. kladný sloupec, ve kterém lze pozorovat záření. Barva emitujícího světla závisí na zvoleném plynu. Doutnavé výboje hoří ve skleněných výbojkách a využívají se v osvětlovací technice.

Korónový výboj

Vzniká při atmosférickém tlaku v nehomogenním elektrickém poli. V homogenním poli koróna není stabilní a lehce přechází do formy doutnavého nebo obloukového výboje. Nehomogenní pole je vytvořeno malým poloměrem křivosti jedné z elektrod, která v praxi má nejčastěji tvar jehly nebo tenkého drátu. Kolem této elektrody tvoří plazma korónového výboje tenkou vrstvu, která se díky emitovanému světlu dá pozorovat. V jejím okolí je totiž silné elektrické pole, ve kterém vznikají elektronové laviny. Koróna vznikne při určitém počátečním napětí, pokud je napětí mezi elektrodami nižší, vznikne tzv. temný výboj, který je nesamostatný. Při zvyšování napětí mezi elektrodami se svítící vrstva zvětšuje, jakmile však dosáhne k elektrodě s velkým poloměrem křivosti, vzniká jiný druh výboje. Jelikož koróna nepotřebuje ke svému udržení ionizační činidlo, je samostatným výbojem. Od ostatních samostatných výbojů se odlišuje tím, že nepotřebuje stabilizační odpor. Korónový výboj se využívá například při čištění plynů a kapalin nebo při povrchových úpravách pevných materiálů.

Jiskrový výboj

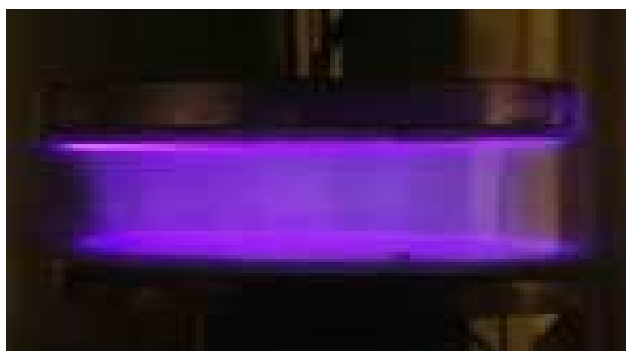
Patří k nejstarším uměle vyvolaným elektrickým výbojům v atmosférickém vzduchu, dnes ale nemá velké využití. Vzniká z korónového výboje při překročení průrazného napětí na elektrodách. Opticky se jiskra podobá elektrickému oblouku, který trvá krátkou dobu. Tvoří ji několik výbojových kanálů s poměrně malým průřezem, které vyzařují intenzivní světlo. Při tomto výboji nevzniká pouze jedna jiskra, ale sled dílčích jisker následujících za sebou v krátkých časových intervalech. I přes krátké trvání tohoto výboje se řadí k samostatným výbojům. Přírodní formou je blesk.

Obloukový výboj

Jde o samostatný výboj generující izotermické plazma. Oblouky mohou být s uhlíkovými nebo kovovými elektrodami. Obloukový výboj se vyznačuje vysokým proudem, protékajícím výbojovou dráhou, vysokou teplotou obloukového plazmatu a intenzivním vyzařováním. Mezi nejstarší způsob technického využití vysoké teploty plazmatu elektrického oblouku, patří obloukové svařování. Teplo tohoto výboje lze využít k ohřevu, například jako tavicí pece k výrobě jakostních ocelí, tavení mědi, mosazi, hliníku a různých slitin. Alternativou obloukového výboje je tzv. klouzavý obloukový výboj, kdy je přes prostor oblouku mezi elektrodami profukován pracovní plyn, který plazmový kanál vynáší mimo elektrody. Tím těžké částice ztrácí energii, plyn se ochlazuje a plazma se stává neizotermické. Tento výboj pak lze využít jak pro rozkladné, tak pro speciální syntetické reakce.

Bariérový výboj

Vytvoření bariérového výboje je vždy pomocí dvou elektrod, které jsou odděleny alespoň jednou dielektrickou vrstvou. Dielektrikum je nevodivá látka schopná se polarizovat, například sklo nebo keramika. Používá se střídavého napětí za atmosférického nebo sníženého tlaku. Podle rozestavení elektrod se dělí na objemový (viz Obrázek 2), kdy jsou elektrody proti sobě, a povrchový, jehož elektrody jsou v rovině. Objemový bariérový výboj se nejčastěji používá pro generaci ozónu, který je důležitou součástí při čištění a úpravě vody. Druhý typ výboje se využívá při úpravě plochých materiálů (papír, textil, fólie) nebo v obrazovkách [10].



Obrázek 2 - Objemový bariérový výboj [16]

Vysokofrekvenční výboj

Vysokofrekvenční výboje jsou generovány střídavým napětím se širokou škálou frekvencí (od audiofrekvencí řádově kHz, přes rádiové frekvence v MHz, až po mikrovlny v GHz). Budící napětí vysokofrekvenčního výboje je relativně nízké, a to především kvůli kmitavému pohybu

nosičů náboje ve výbojové dráze. Na rozdíl od nízkofrekvenčního výboje nejsou jednotlivé části výboje rozlišený, vytvoří se ustálený stav, který je stejný v celé periodě. Vnější vzhled je díky tomu homogenní, kdy lze pozorovat pouze na elektrodách malé náznaky temných prostorů. Procesy na elektrodách nemají vliv na vlastnosti výbojů, což patří k typickým znakům těchto výbojů. Mezi faktory ovlivňující tyto výboje patří tlak a složení plynu, velikost reaktoru (vzdálenost elektrod) a dodávaná energie (frekvence) [2, 4, 10].

2.3 Tvorba chemicky aktivních částic

2.3.1 Částice generované výboji v plynném prostředí

V plazmatu dochází k mnoha srážkám, díky kterým dochází k chemickým reakcím, a tím i vzniku různých reaktivních i stabilních látek. Tyto reakce probíhají zejména s dusíkem a kyslíkem, což vyplývá ze složení vzduchu. Souhrnně mohou být tyto částice nazývané reaktivní kyslíkové částice (ROS – Reactive Oxygen Species) nebo reaktivní dusíkové částice (RNS – Reactive Nitrogen Species). Mezi nejčastější reaktivní kyslíkové částice patří například hydroxylový radikál ($\cdot\text{OH}$), hydroxylový aniont (OH^-), peroxidový radikál ($\text{HO}_2\cdot$).

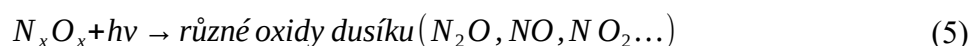
Dále také

peroxid vodíku (H_2O_2) nebo ozón (O_3), který je silným oxidačním činidlem generovaným elektrickým výbojem v plynu obsahující kyslík. K reaktivním dusíkovým částicím se řadí atomární dusík (N), excitovaný atomární dusík (N^*), oxid dusnatý (NO) a další oxidy dusíku (N_xO_x).

2.3.2 Chemické děje v plazmatu

V plazmatu dochází k mnoha chemickým dějům, které generují částice. Níže jmenované patří k nejčastějším [17].

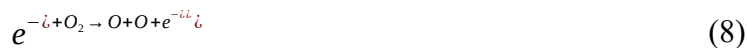
Fotodisociace – při generaci ultrafialového záření



Ionizace – srážka rychlého elektronu s neutrální molekulou



Disociace – bez záchyty elektronu, štěpení na menší molekuly nebo radikály



Excitace – srážka elektronu s neutrální molekulou, kdy dojde k odevzdání části energie a vzniku radikálů nebo excitovaných molekul

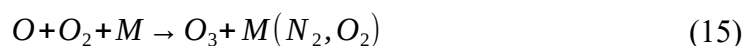


Rekombinace – při srážce kladného iontu s elektronem nejčastěji dochází k rekombinaci a disociaci iontu

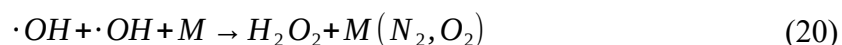
$$e^{-\dot{\zeta} + N_2^{+\dot{\zeta}} - N + N_2 \dot{\zeta}} \quad (13)$$

$$e^{-\dot{\zeta} + H_2O^{+\dot{\zeta}} - \cdot OH + H \dot{\zeta}} \quad (14)$$

Generace ozónu



Generace ROS – v přítomnosti vody



2.4 Využití plazmatu

Plazma se zkoumá zejména kvůli jeho unikátním vlastnostem, protože se může využívat v mnoha oblastech. Například jako budoucí zdroj bezpečné a čisté energie, v biomedicíně pro léčbu rakovinotvorných nádorů, při sterilizaci a dezinfekci. V medicíně se mohou sterilizovat třeba umělohmotné hadičky pro dialýzu, kdy je výhoda současného nanášení antikoagulační vrstvy na vnitřní stěnu, která zabraňuje srážení krve při průchodu hadičkou.

Dále se využívá ke zlepšování vlastností povrchu různých materiálů. V tomto případě je možné buď povrch upravit, aby byl schopen snadné vazby s jinými látkami, nebo pomocí vhodného pracovního plynu pokrývat povrch novými vrstvami například pro zajištění lepší přilnavosti barviva. Plazma také umožňuje konečné čištění kovových materiálů od organických látek bez použití ekologicky nebezpečných chemikálií. Plazmatem se zpracovávají i technické textilie, které se využívají u ochranných oděvů či v automobilech. Účelem je získání větší odolnosti například proti vodě nebo olejům.

Plazmatem aktivovaná voda, připravena interakcí elektrického výboje s vodou, najde své využití zase v zemědělství – postřiky, odstranění hnilobných procesů v kořenovém systému, hnojivo pro rostliny – zvyšování podílu dusíkatých látek. Nebo také při čištění vod, kdy dochází k likvidaci nežádoucích mikroorganismů (bakterií), a ze stejného důvodu také v medicíně (hojení ran, sterilizace) [2, 13, 18].

2.5 Diagnostika plazmatu

Diagnostika plazmatu je soubor experimentálních metod využívaných k určování parametrů plazmatu. Mezi nejdůležitější parametry patří například koncentrace nabitých částic, střední kinetická energie částic (teplota), chemické složení plazmatu nebo intenzita elektrického a magnetického pole. Metody mohou být invazivní nebo neinvazivní, podle zásahu do plazmatu. K invazivním metodám patří například sondová měření. Konkrétně elektrostatická (Langmuirova) sonda, která je přímo vložena do plazmatu, kde kvůli jejím malým rozměrům je možné měřit parametry plazmatu přímo v místě, kde se sonda nachází [4, 19].

Ke druhému typu metod, které nezasahují do plazmatu, a tudíž ho neovlivňují, patří například spektrální metody. Mezi často využívané metody patří optická emisní spektrometrie, která zkoumá excitovaný stav atomů a molekul. Při excitaci, způsobené

přívodem tepla nebo v elektrických výbojích, totiž látka emituje záření. Vlnová délka tohoto záření je charakteristická pro danou částici. Spektrometricky pak lze například určit koncentraci jednotlivých částic. Tato metoda nemá vliv na zkoumaný vzorek ani na generované plazma [19, 20].

2.6 Stanovení částic v plazmatem aktivované vodě

Při studiu plazmatem aktivované vody se využívá různých typů analytických metod s různou selektivitou, citlivostí a přesností. Například kolorimetrické metody, které využívají spektrofotometrická stanovení, jsou založeny na reakci konkrétního druhu částice se specifickým kolorimetrickým činidlem za vzniku barevného komplexu, jehož intenzita absorpce závisí na koncentraci látky v roztoku. Příkladem je stanovení ozónu rozpuštěného v roztoku pomocí modře zbarveného indikátoru indiga, kdy v kyselých roztocích ozón odbarvuje modré barvivo. Poté se měří absorbance roztoku za určité vlnové délky, konkrétně její lineární pokles s rostoucí koncentrací ozónu [11, 21]. Dalším typem kolorimetrické metody je stanovení dusitanů a dusičnanů Griessovou reakcí. Ta je založená na diazotaci kyseliny sulfanilové dusitanem v kyselém prostředí a následné kopulaci vzniklé diazoniové soli s 1- naftylaminem za vzniku azobarviva červeného zbarvení [22]. Patří zde také stanovení peroxidu vodíku (viz podkapitola 3.2).

Kolorimetrická měření využívající měření absorbance/transmitance se v ředěných roztocích řídí Lambert-Beerovým zákonem. Ten linearizuje vztah mezi absorbancí a koncentrací podle rovnice:

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

kde A je absorbance roztoku, c značí látkovou koncentraci, l je tloušťka kyvety a ε je molární absorpční koeficient.

Mezi přesné měřicí a selektivní techniky kapalných látek patří také iontová, plynová nebo kapalinová chromatografie. Ke zkoumání látek s nepárovými elektrony, respektive radikály se nejčastěji využívá elektronové paramagnetické rezonance, známé též jako elektronová spinová rezonance. Tato metoda poskytuje jak kvalitativní, tak kvantitativní údaje [11, 21].

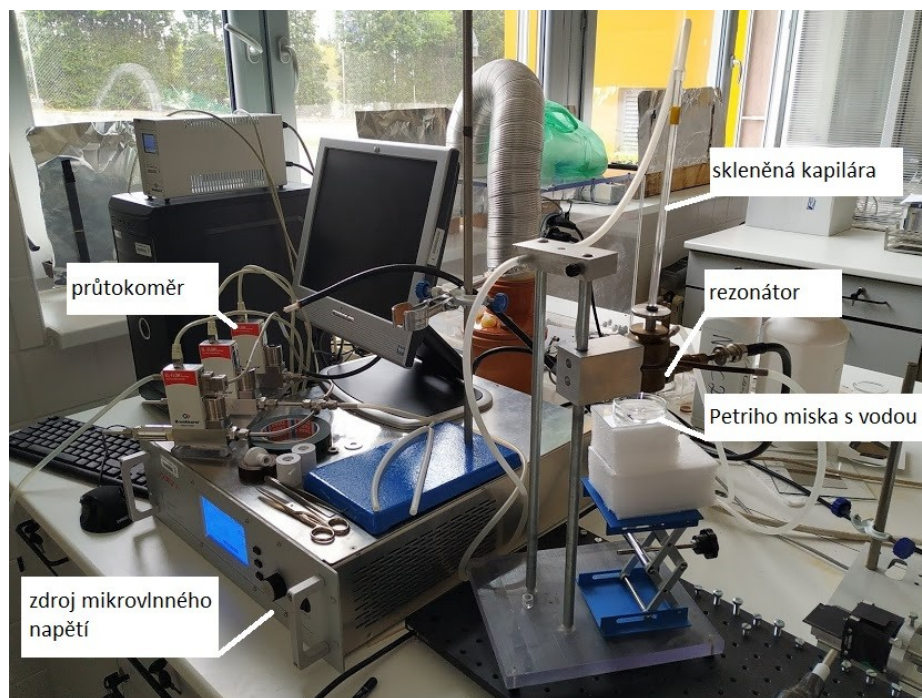
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato část se zabývá generací peroxidu vodíku v roztoku vody za pomoci plazmové trysky. Plazmová tryska za využití mikrovlnného napětí je postavena proti hladině kapaliny, kdy plazma interaguje s vodní hladinou a vznikají reaktivní částice, které přestupují do kapaliny a reagují s dalšími částicemi. Z takto vznikajících částic je zkoumán peroxid vodíku. Generace peroxidu vodíku mikrovlnnou plazmovou tryskou je stanovována v destilované a kohoutkové vodě za přítomnosti argonu. Nejprve je zjišťována koncentrace H_2O_2 v závislosti na době působení plazmatu, poté se mění parametry jako objem vody, výkon a průtok plynu. Sledována je i jeho stabilita v plazmatem aktivované vodě (PAW) s krátkodobým a dlouhodobým odstupem od přípravy.

3.1 Použitá aparatura a generace plazmatu

Systém plazmové trysky (viz Obrázek 3) se skládá ze zdroje mikrovlnného napětí pracujícího v rozmezí 2,5–3 GHz, průtokoměru na regulaci proudícího plynu (argon, 1–5 l/min), skleněné kapiláry (vnitřní průměr 3 mm), rezonátoru a Petriho misky s používanou vodou (destilovaná nebo kohoutková) o objemu 5 ml.

Mikrovlnné záření dopadá na první elektrodu (rezonátor), zatímco druhá (protielektroda), která je uzemněná, se nabije opačným pólem. Vzniká napětí, které urychluje částice proudícího plynu kapilárou, které oscilují tam a zpět a sráží se. Po zapálení vnějším zdrojem dochází k výboji a generaci neizotermního plazmatu. Plazma se dá pozorovat díky emitovanému záření ve viditelné oblasti spektra, kterým se částice zbavují své energie. Průměrná vzdálenost konce viditelné části od hladiny kapaliny je 12 mm.



Obrázek 3 - Použitá aparatura

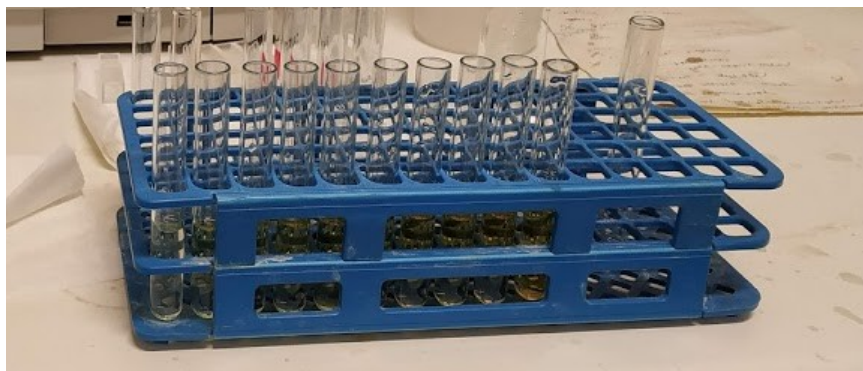
3.2 Stanovení koncentrace peroxidu vodíku

Ke stanovení H_2O_2 se používá titanové činidlo. Jde o síran titaničitý $[Ti(SO_4)_2]$, který je rozpuštěný ve zředěné kyselině sírové (H_2SO_4). Jde o velmi selektivní činidlo obsahující titaničitý iont, který v silně kyselém prostředí reaguje s peroxidem vodíku. Při reakci dochází ke vzniku žlutého zbarvení (viz Obrázek 4), které je způsobeno komplexem kyseliny peroxotitaničité ($TiO_2 \cdot H_2O_2$).

Tuto reakci lze popsat rovnicí:



Stanovení je pak možné podle intenzity absorpce komplexu při vlnové délce 407 nm, která je přímo úměrná koncentraci peroxidu vodíku v komplexu [12].

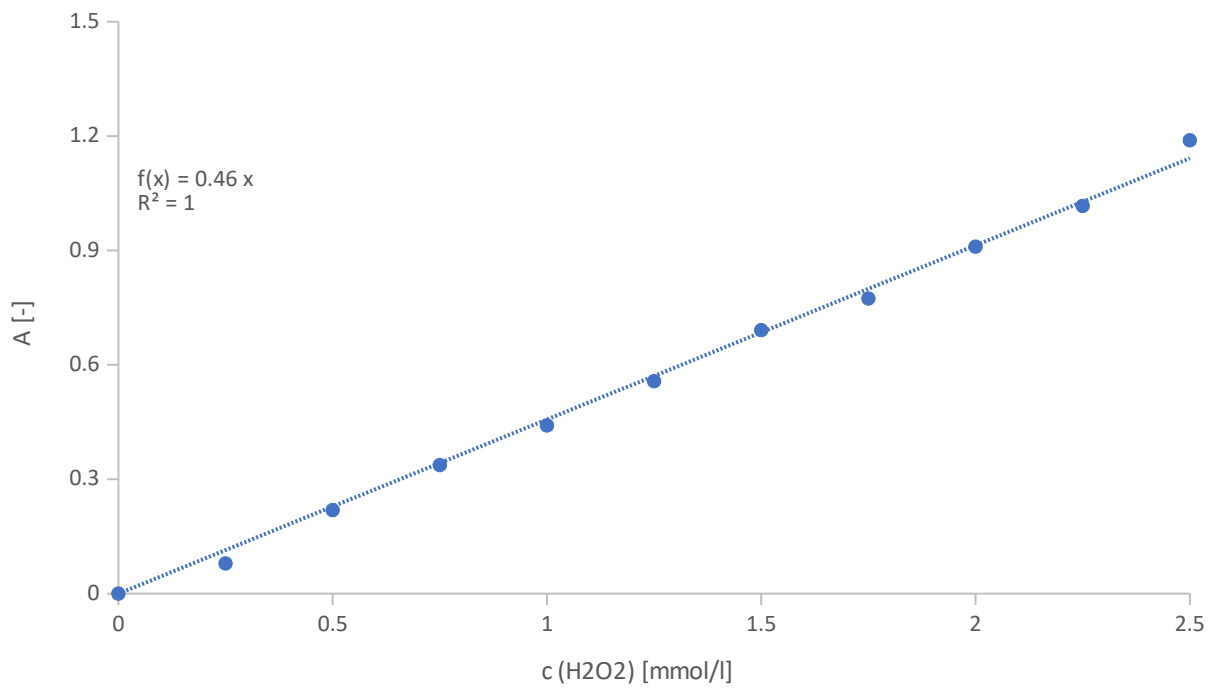


Obrázek 4 - Žluté zbarvení komplexů seřazené podle rostoucí koncentrace peroxidu vodíku

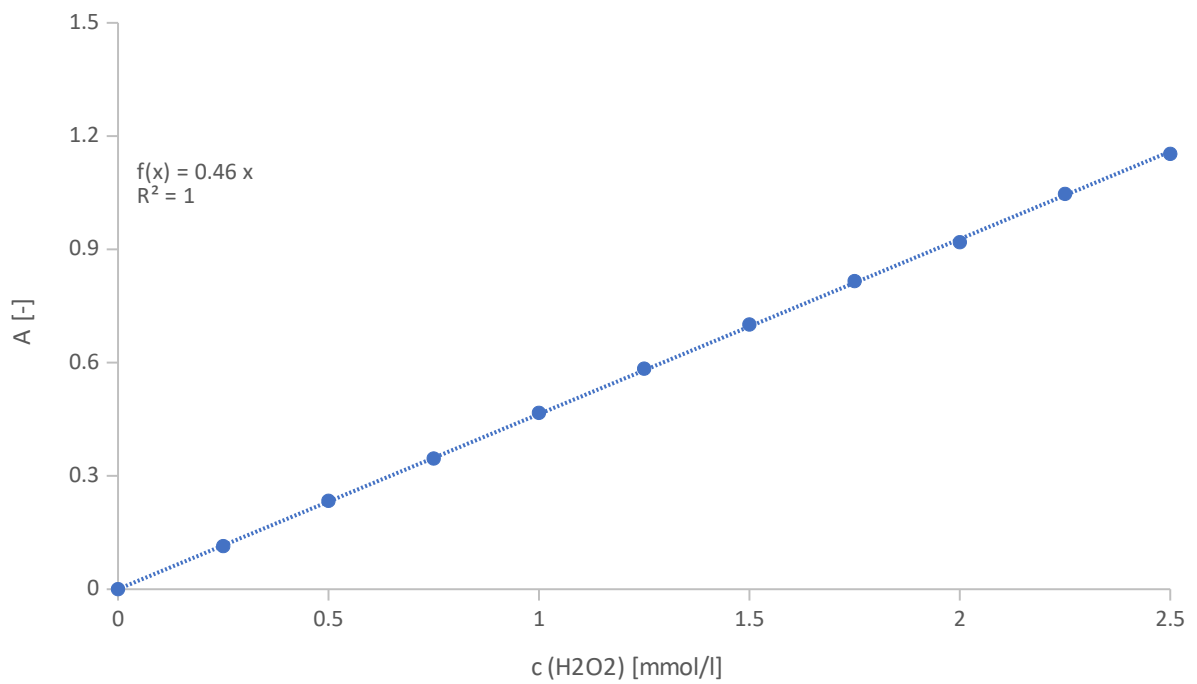
Ke zjišťování koncentrace peroxidu vodíku se používá kvantitativní analytická metoda UV – Vis spektrometrie (spektrofotometr Unicam Helios Omega). Principem je interakce elektromagnetického záření s roztokem v kyvetě, kdy část záření je vzorkem absorbována a zbylá část je detekována přístrojem. Výsledná absorbance je tedy množství pohlceného záření vzorkem, který se připraví smícháním 1 ml činidla s 2 ml zkoumaného roztoku [23].

3.3 Kalibrační křivky

Byla připravená koncentrační řada roztoků peroxidu vodíku v destilované (kohoutkové) vodě v rozmezí 0–2,5 mmol/l. K dispozici byl 30% H_2O_2 o hustotě 1,11 kg/l a molární hmotnosti 34,02 g/mol, který se ředil destilovanou vodou. Roztoky peroxidu vodíku o různé koncentraci byly smíchány s činidlem v poměru 2 ml ku 1 ml činidla. Následně byla proměřena absorbance vzniklého žlutého zbarvení. Do grafu se vynesla závislost absorbance na koncentraci peroxidu vodíku v roztoku (viz Obrázek 5 a Obrázek 6).



Obrázek 5 – Kalibrační křivka pro destilovanou vodu



Obrázek 6 - Kalibrační křivka pro kohoutkovou vodu

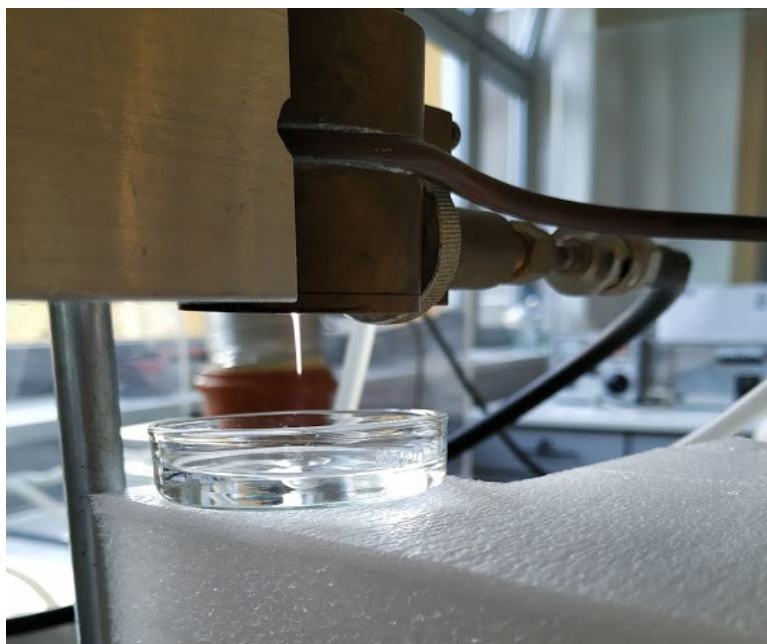
3.4 Průběh měření

Nejprve došlo k zapálení mikrovlnného výboje a nastavení experimentálních podmínek (výkon, průtok plynu). Samotné měření probíhalo tak, že se odměřila destilovaná (kohoutková) voda do Petriho misky, která se vložila pod mikrovlnnou trysku (viz Obrázek 7). Tam na ni po určitou dobu působilo generované plazma. Poté se ze vzorku odebralo injekční stříkačkou 2 ml, které se vstříkly do zkumavky s připraveným titanovým činidlem. Titanové činidlo bylo do zkumavky odpipetováno v množství 1 ml. Po smíchání bylo výsledkem žluté zbarvení, které dokazovalo přítomnost peroxidu vodíku. Obsah vzorku se přelil do kyvety a vložil do spektrofotometru, ze kterého se odečetla absorbance při vlnové délce 407 nm. Z naměřené absorbance se pomocí rovnice kalibrační křivky (pro destilovanou vodu viz Obrázek 5 a pro kohoutkovou vodu Obrázek 6) vypočítala výsledná koncentrace peroxidu vodíku ve vzorku.

Rovnice přepočtu absorbance na koncentraci:

$$c(H_2O_2) = A/0,46, \quad (23)$$

kdy A je naměřená absorbance při vlnové délce 407 nm a c je koncentrace peroxidu vodíku ve vzorku.



Obrázek 7 - Působení plazmatu z mikrovlnné trysky na hladinu kapaliny

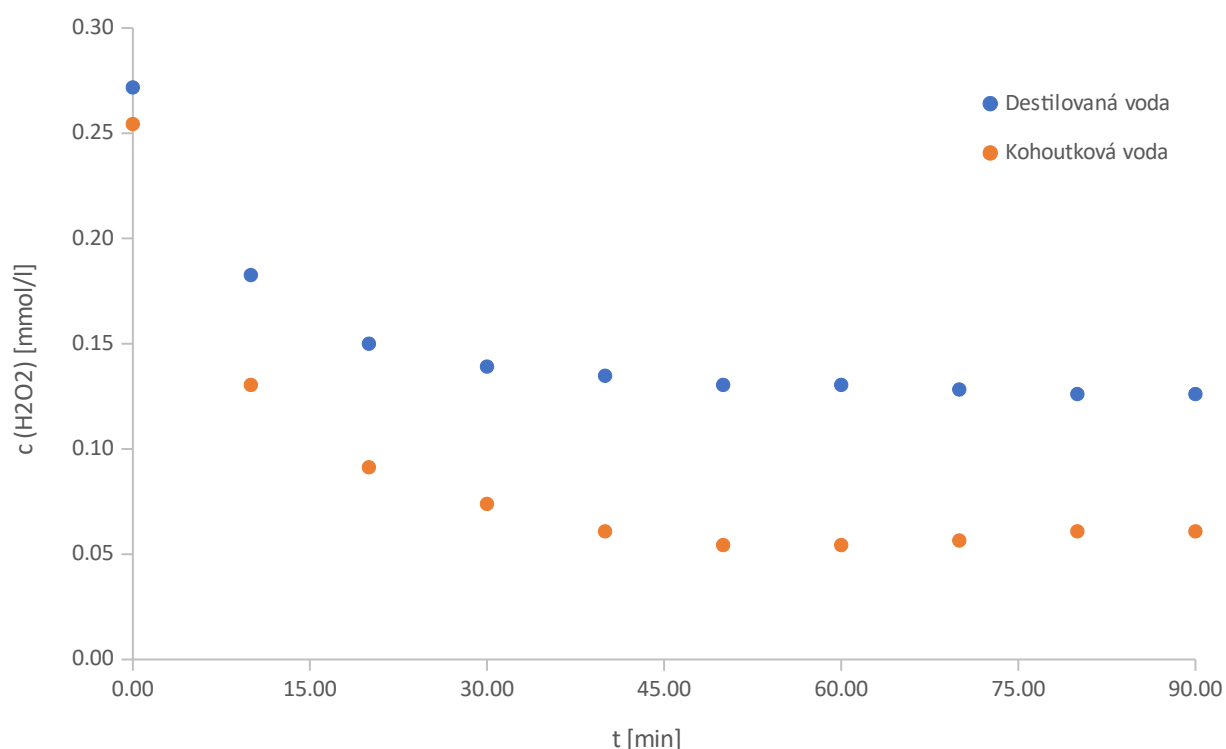
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Kvůli zachování stejných podmínek pro všechny vzorky, bylo nutné nejdřív zjistit stabilitu komplexu s titanovým činidlem pro destilovanou, resp. kohoutkovou vodu. Poté se mohly měnit experimentální podmínky, jako doba působení plazmatu, výkon, průtok plynného média, a najít tak nejvhodnější podmínky pro experiment. Jako poslední byla stanovována stálost plazmatem aktivované vody.

4.1 Stálost H_2O_2 v komplexu s titanovým činidlem

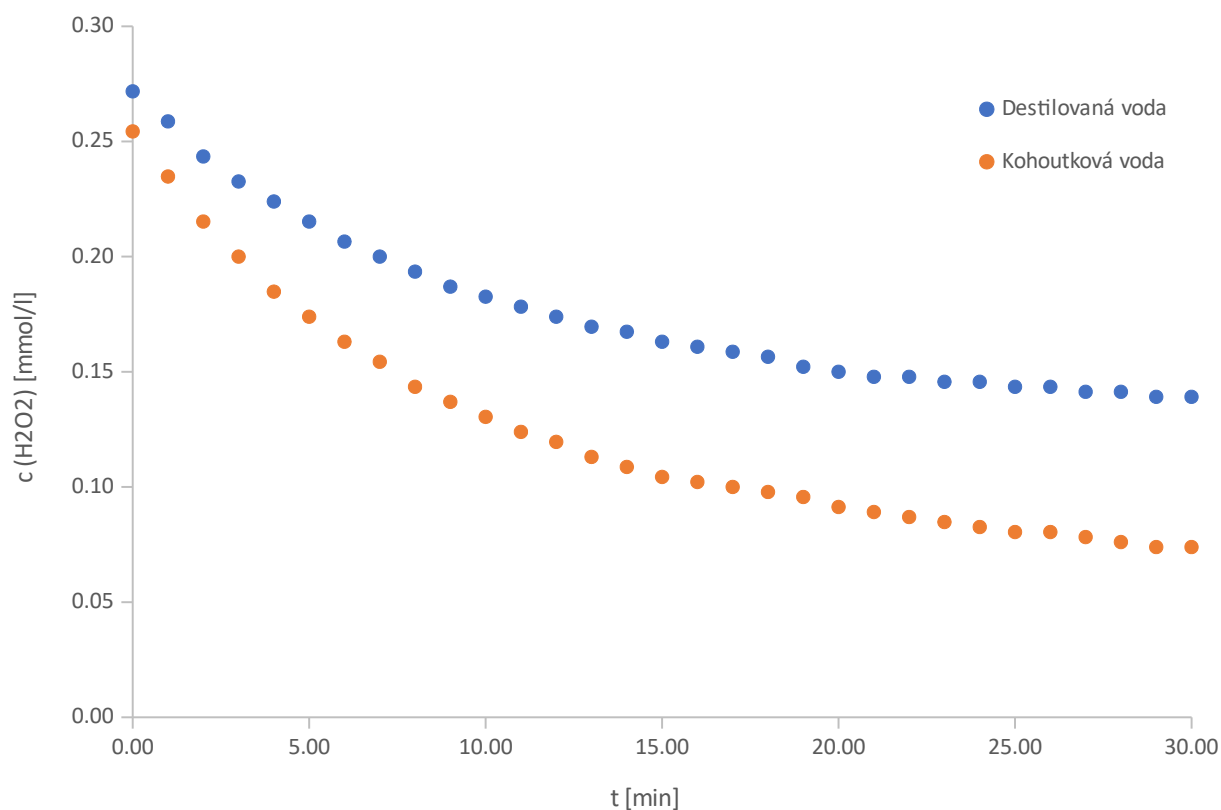
Zde se zjišťovalo, jak stabilní je vlastní komplex vzniklý reakcí titanového činidla s peroxidem vodíku, tj. zda-li záleží na době mezi smícháním vzorku s činidlem a jeho proměřením na spektrofotometru. Podle literatury (Eisenberg, 1943, [24]) je udávána stabilita činidla se vzorky v destilované vodě až 6 hodin.

Byly připraveny dva vzorky, jeden pro destilovanou a druhý pro kohoutkovou vodu. Na 5 ml vody v Petriho misce se působilo plazmatem po dobu 5 minut (výkon 15 W, průtok 3 l/min]. Po 5 minutách byly ze vzorku odebrány 2 ml, které se vstříkly do zkumavky a smíchaly s titanovým činidlem. Vzorky se měřily na spektrofotometru ihned po smíchání a pak každých 10 minut v průběhu 90 minut. Ze změřené absorbance se provedl přepočít na koncentraci peroxidu vodíku a vynesla se závislost koncentrace H_2O_2 na čase.



Obrázek 8 - Graf závislosti koncentrace peroxidu vodíku na čase po smíchání vzorku s činidlem

V grafu (Obrázek 8) jsou srovnané koncentrace H_2O_2 v destilované a kohoutkové vodě. Jelikož ze začátku dochází k velkému poklesu koncentrace, bylo nutné charakterizovat tento úbytek s menšími časovými rozestupy. Provedlo se tedy další měření o dvou vzorcích, kdy se každý vzorek měřil postupně po 1 minutě, dokud nebyly rozdíly koncentrací minimální (viz Obrázek 9).



Obrázek 9 - Graf závislosti koncentrace peroxidu vodíku na čase po smíchání vzorku s činidlem

V grafu je podrobně vidět, že klesání koncentrace H_2O_2 v destilované vodě je nejprudší během prvních 10 minut, pak se relativně ustálí. Kdežto u kohoutkové vody koncentrace peroxidu vodíku exponenciálně klesá až do 15 minut od smíchání. A ani potom není koncentrace tak ustálená, jako je tomu u destilované vody. Na základě těchto výsledků byly v dalších experimentech proměřovány absorbance vzorků ihned po smíchání s činidlem.

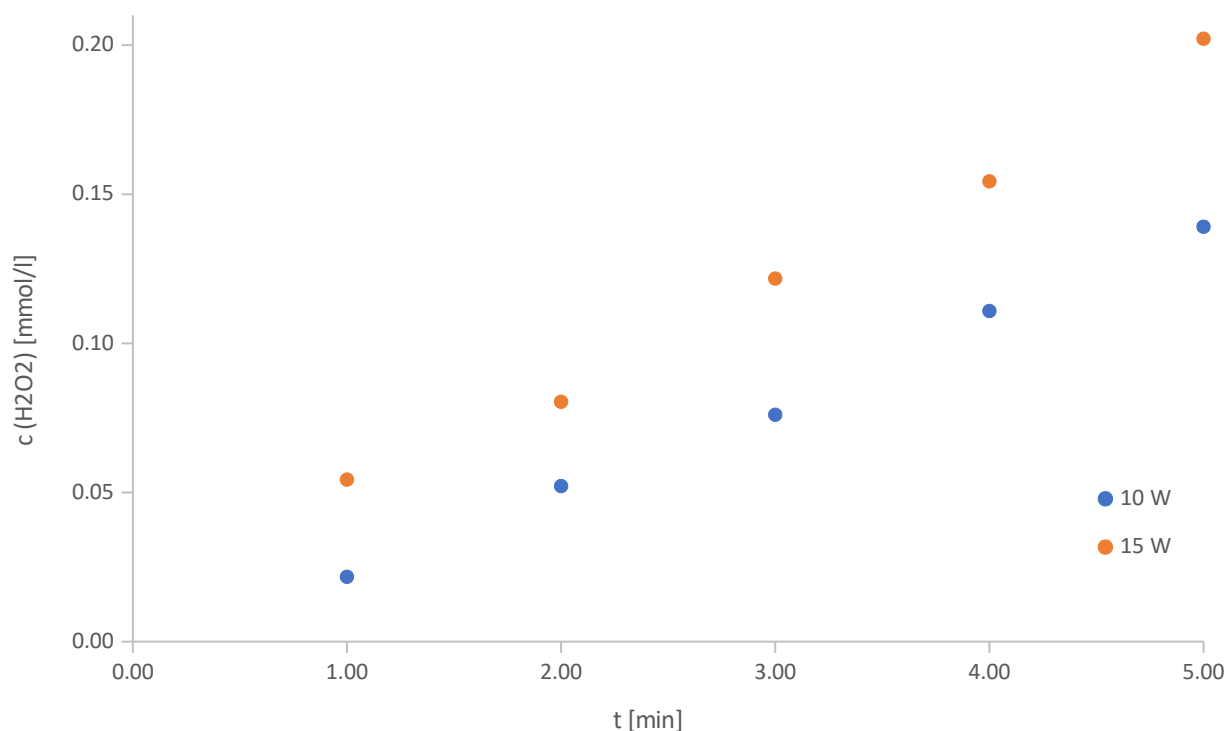
4.2 Koncentrace H_2O_2 v závislosti na parametrech ovlivňujících generaci

V další části se zkoumal vliv experimentálních podmínek na generaci peroxidu vodíku, jako například doba působení plazmatu na vzorek vody, výkon, průtok plynného média nebo objem vody, na kterou se plazmatem působí.

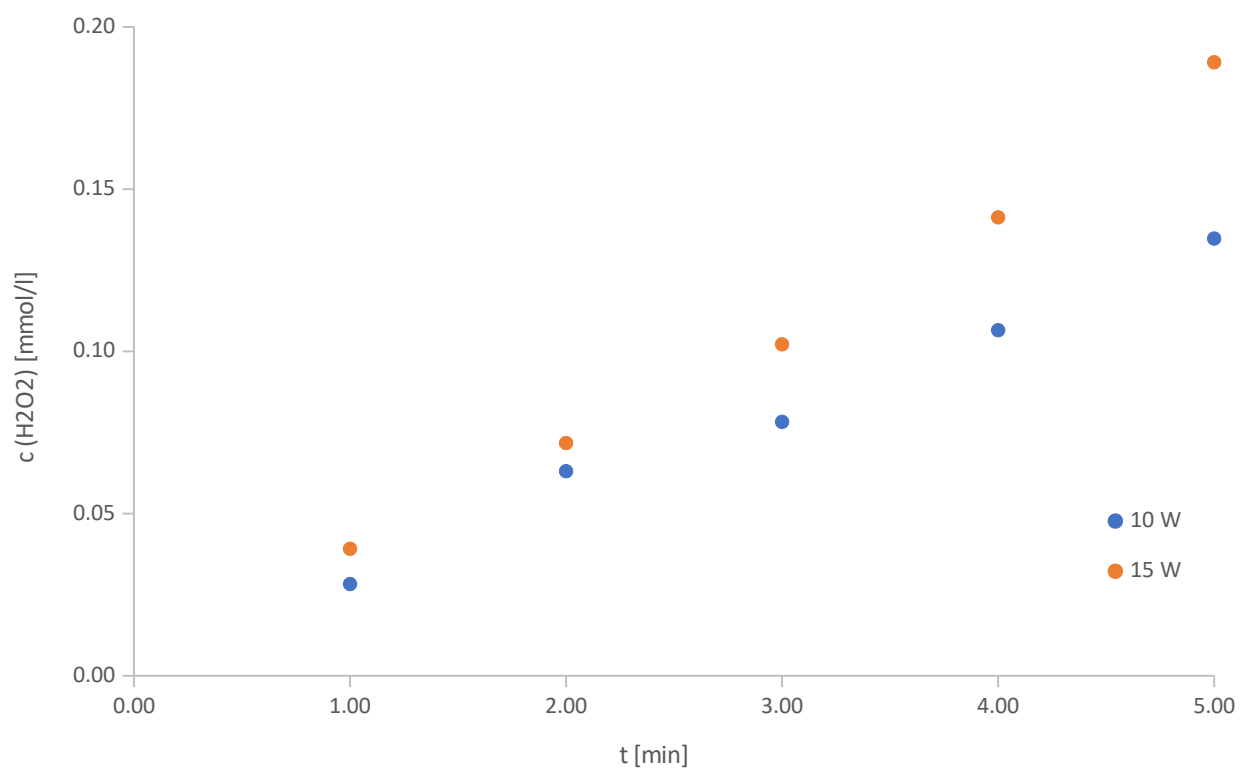
4.2.1 Vliv výkonu a doba působení plazmatu

Ke zjištění, jakou dobu je nutné nechat působit plazma na hladinu vody, aby koncentrace peroxidu vodíku v roztoku byla dobře měřitelná, se provedlo měření, ve kterém se generovalo plazma postupně od 1 minuty až po 5 minut při dvou výkonech (10 a 15 W) a průtoku argonu 3 l/min. Závislost koncentrace H_2O_2 na čase působení plazmatu je zobrazeno v grafech pro destilovanou vodu (Obrázek 10) a kohoutkovou vodu (Obrázek 11).

U destilované vody při větším výkonu se vyprodukuje asi o 35 % více peroxidu vodíku než u menšího výkonu. Lze také pozorovat lineární stoupaní koncentrace H_2O_2 s rostoucím časem působení plazmatu na vzorek destilované vody, jak při 10 W, tak při 15 W. Kdežto u kohoutkové vody je rozdíl vyprodukovaného peroxidu vodíku při větším výkonu pouze o 25 %. Při krátkém časovém působení plazmatu na kohoutkovou vodu (1–2 min) jsou rozdíly koncentrací H_2O_2 při různých výkonech patrné, s rostoucím časem se tyto rozdíly zvětšují. Při nižším výkonu je množství vyprodukovaného peroxidu vodíku v destilované a kohoutkové vodě srovnatelné (cca 0,14 mmol/l), při vyšším výkonu je produkce vyšší v destilované vodě (0,21 oproti 0,19 mmol/l v kohoutkové vodě).



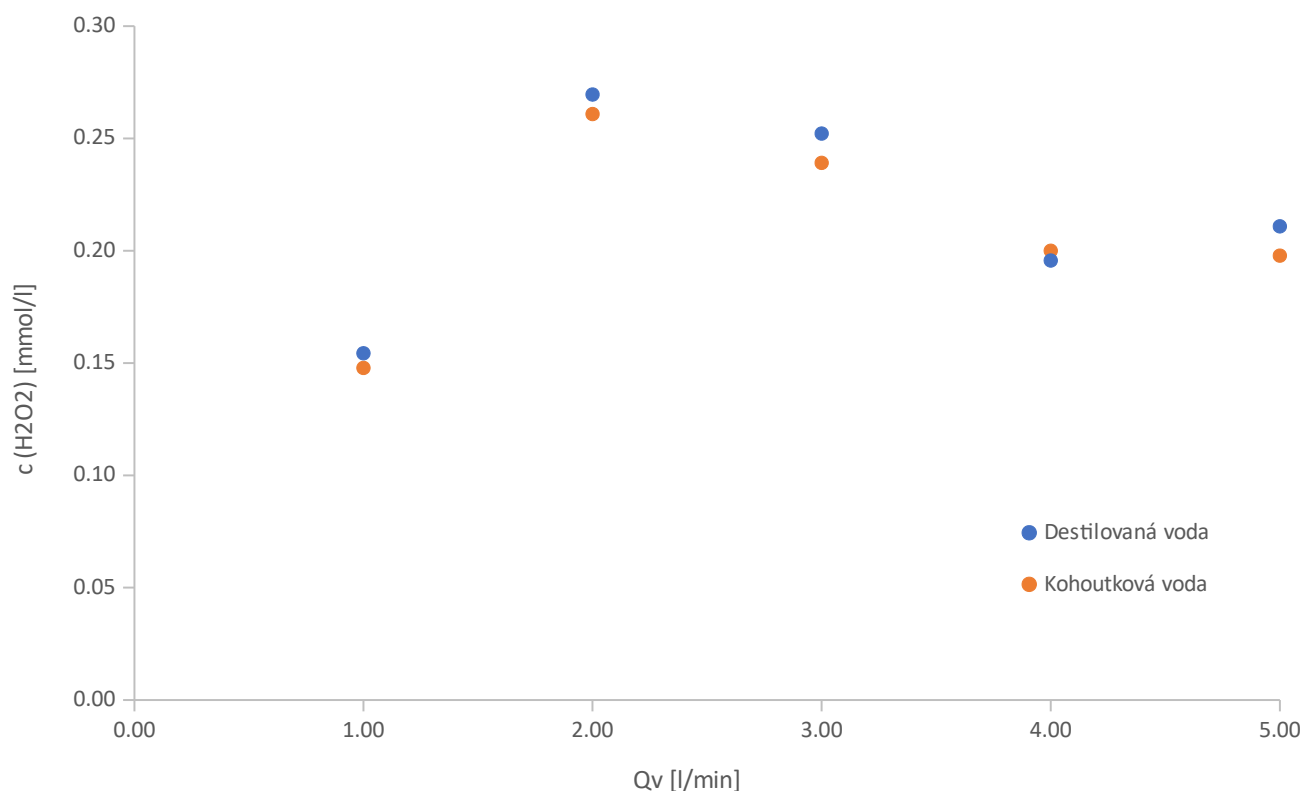
Obrázek 10 - Graf závislosti koncentrace peroxidu vodíku na čase působení plazmatu u destilované vody



Obrázek 11 - Graf závislosti koncentrace peroxidu vodíku na čase působení plazmatu u kohoutkové vody

4.2.2 Vliv průtoku argonu

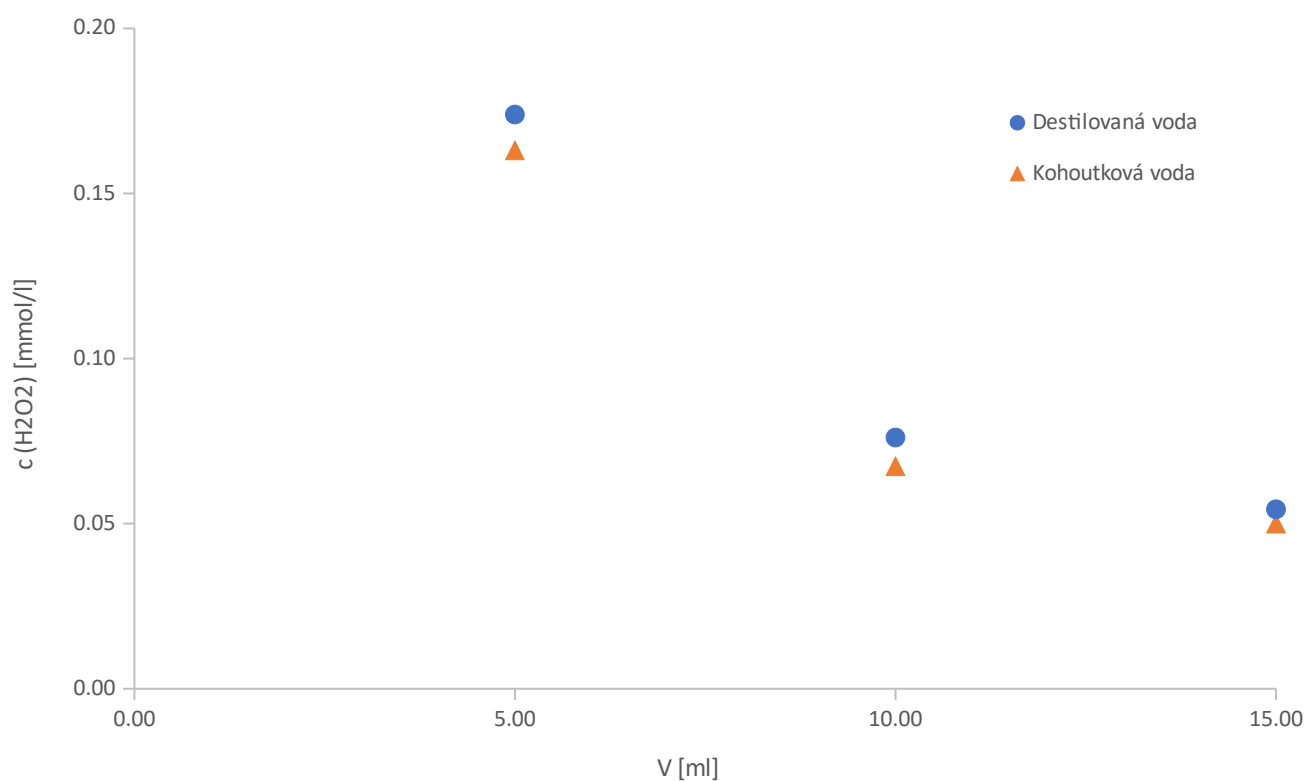
Dalším měněným parametrem byl průtok pracovního plynu. Bylo připraveno 5 vzorků pro každou vodu, které byly vystaveny plazmatu po dobu 5 minut (15 W), ale každý s jiným průtokem (1–5 l/min). Hodnoty koncentrací H_2O_2 u destilované a kohoutkové vody se příliš neliší. Už při předchozích měření si ale lze všimnout, že u kohoutkové vody se peroxidu vodíku vyprodukuje vždy o trochu méně než u vody destilované. Z vynesných hodnot v grafu viz Obrázek 12 neplatí, že s rostoucím průtokem roste i množství vygenerovaného peroxidu vodíku. Při nejmenším průtoku sice byla naměřena nejmenší koncentrace, ale u vyšších průtoků, jako jsou 4 l/min a 5 l/min, byly koncentrace také nízké. To zejména z důvodu, že při těchto vyšších průtocích už nešel kontinuální proud plazmatu. Příliš velký průtok jednak vede k tomu, že se částice pracovního plynu nestihnou ionizovat nebo následně zreagovat, a dále se vytváří zpětné proudy a víry při kolizi s (vodním) povrchem, které snižují transport částic z plynné fáze do kapaliny. Malý průtok zase znamená menší množství ionizovaných částic, a tudíž i výsledných produktů. Z toho vyplývá, že nejvhodnější průtoky pro měření jsou v rozmezí 2–3 l/min.



Obrázek 12 - Graf závislosti koncentrace peroxidu vodíku na průtoku argonu

4.2.3 Objem vody v Petriho misce

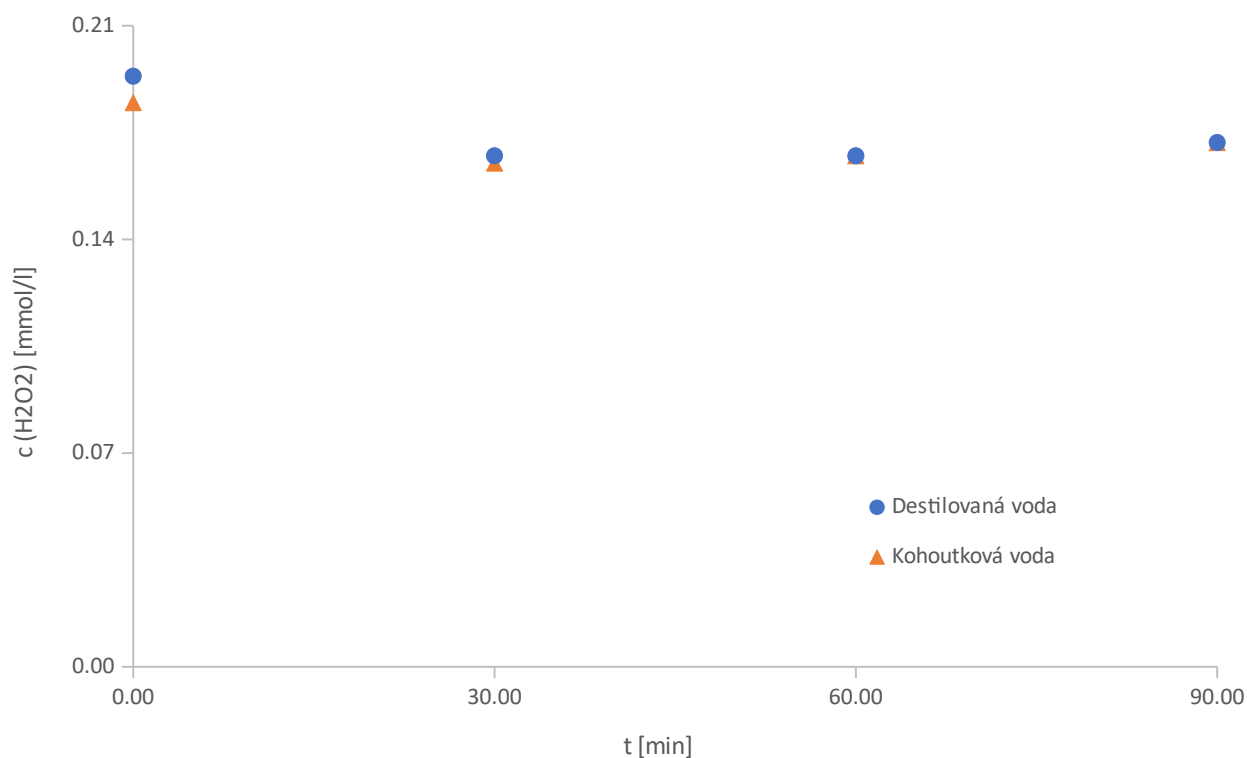
V odměrném válci se odměřilo 5 ml, 10 ml a 15 ml destilované (kohoutkové) vody. V Petriho misce o stejném průměru se tyto objemy vody postupně vložily pod plazmovou trysku po dobu 5 minut při výkonu 15 W a průtoku argonu 3 l/min. Bylo zjišťováno, jaký vliv má různé množství kapaliny při zachování stejné interakční plochy na generaci peroxidu vodíku, z čehož byla v grafu vynesena závislost koncentrace H_2O_2 na objemu (viz Obrázek 13). Jak se předpokládalo, tak v nejmenším objemu se tvořilo nejvíce částic, proto se ve všech měření používá pro generaci H_2O_2 vzorek vody o objemu 5 ml. V úbytku koncentrace je velký rozdíl mezi 5 ml a 10 ml, kdežto při generaci peroxidu vodíku v 10 ml a 15 ml je rozdíl vygenerovaných částic skoro o polovinu menší než v prvním případě.



Obrázek 13 - Graf závislosti koncentrace peroxidu vodíku na objemu vody

4.3 Stálost peroxidu vodíku v plazmatem aktivované vodě

Experiment byl proveden se 4 vzorky o 5 ml pro každý druh vody. Za stejných podmínek jako v předchozím měření se na vzorek působilo plazmatem a byla stanovována stálost peroxidu vodíku po 30, 60 a 90 minutách. Plazmatem aktivovaná voda se nechala vždy odstát určitou dobu, poté se smíchala s titanovým činidlem a ihned se proměřila na spektrofotometru. Jak lze vidět v grafu (Obrázek 14), množství vygenerovaného peroxidu vodíku se příliš neliší jako u stálosti v komplexu (viz Obrázek 8). Peroxid vodíku se tedy rozkládá během prvních 30 minut po vygenerování (pokles o cca 10 % nezávisle na typu vody), pak je jeho koncentrace stabilní. V PAW tedy dochází po skončení působení plazmatu k dodatečným oxidačním reakcím, na nichž se H_2O_2 podílí, ale ve sledované době (90 minut) nedojde k jeho úplnému vyčerpání, a PAW si tedy částečně uchovává své oxidační schopnosti.



Obrázek 14 - Graf závislosti koncentrace peroxidu vodíku v plazmatem aktivované vodě na čase po skončení působení plazmatu

5 ZÁVĚR

V této bakalářské práci se charakterizovaly podmínky pro generaci peroxidu vodíku mikrovlnnou plazmovou tryskou a jeho stálost v roztoku. Experiment se prováděl pomocí generace plazmatu v plynném prostředí pomocí mikrovlnné plazmové trysky, která byla těsně nad hladinou vody, ve které se vlivem působení plazmatu tvořil zkoumaný peroxid vodíku.

Po působení plazmatu na vzorek vody se nejprve opticky určovala přítomnost peroxidu vodíku pomocí žlutého zbarvení, které vzniklo při reakci peroxidu vodíku s titanovým činidlem. Díky tomu bylo možné stanovit, že je potřeba působit plazmatem cca 1–5 min na objem 5 ml vody, aby se měřitelné množství peroxidu vodíku vygenerovalo.

Poté se zjišťovala jeho stálost v komplexu s přidaným titanovým činidlem, načež se zjistilo, že jeho koncentrace v komplexu prudce klesá. V destilované i kohoutkové vodě se tohle klesání ustálí během 40 minut. S tím rozdílem, že peroxid vodíku v destilované vodě během této doby klesne o polovinu počáteční koncentrace, kdežto v kohoutkové vodě klesne až o 3/4 počáteční koncentrace. V průběhu každého měření se v kohoutkové vodě vygeneruje v průměru cca o 6–7 % méně peroxidu vodíku než v destilované. Rozdíl může být v tom, že v kohoutkové vodě jsou přítomny přírodní minerály (ionty) a zbytky oxidačních činidel přidaných do kohoutkové vody za účelem jejího přečištění, kterých je destilovaná voda zbavena. Tudíž se tam nachází více sloučenin, které můžou s plazmatem reagovat.

Podmínky, za kterých se generovalo plazma, se stanovily měřením při různých výkonech, průtocích pracovního plynu a různého času působení plazmatu. Proto pro všechny experimentální části se měřilo při 15 W, průtoku argonu 3 l/min, působení plazmatu 5 min. Zjistilo se, že při stejné interakční ploše, ale různých objemech se generují rozdílné koncentrace peroxidu vodíku. Největší pokles koncentrace byl, když se přešlo z 5 ml na 10 ml vody, proto se experiment prováděl s 5 ml vody.

V poslední části se stanovovala stálost peroxidu vodíku v plazmatem aktivované vodě. Kde se zjistilo, že koncentrace peroxidu vodíku je stabilní po 30 minutách po vygenerování. Do budoucna by bylo vhodné také prozkoumat jaký vliv má plocha, na kterou se působí plazmatem a jak dlouho, řádově ve dnech, zůstane peroxid vodíku ve vzorku po skončení působení plazmatu.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] CHEN, F., 1984. *Úvod do fyziky plazmatu*. 3. vyd. Praha: Academia, 332 s.
- [2] AUBRECHT, V., *Fyzika a diagnostika plazmatu* [online]. [cit. 2020-01-18]. Dostupné z: https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/464253/mod_resource/content/1/Aubrecht-Fyzika%20a%20diagnostika%20plazmatu.pdf.
- [3] BITTENCOURT, J. A., c2004. *Fundamentals of plasma physics*. 3rd ed. New York: Springer. ISBN 03-872-0975-1.
- [4] MARTIŠOVITŠ, V., *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 2006. ISBN 80-223-1983-X.
- [5] *Plazmochemické reakce* [online], [cit. 2019-10-06]. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/77987/prif_m/plasmochemie.pdf.
- [6] ŠUNKA, P., *Impulsní elektrické výboje ve vodě a jejich využití v ekologii a medicíně aneb kam až sahá čtvrté skupenství hmoty* [online]. [cit. 2019-11-05]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/122997-Impulsni-elektricke-vyboje-ve-vode-a-jejich-vyuziti-v-ekologii-a-medicine-aneb-kam-az-saha-ctvrte-skupenstvi-hmoty-pavel-sunka.html>.
- [7] REICHL, J., VŠETIČKA, M.: *Nesamostatný a samostatný výboj v plynu*. Fyzika: MEF [online], [cit. 2019-11-06]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/282-nesamostatny-a-samostatny-vyboj-v-plynu>.
- [8] *Plazmové metody: Elektrické výboje v plynech* [online]. [cit. 2019-10-03]. Dostupné z: http://fyzika.fs.cvut.cz/subjects/pm/lectures/pm_prednaska3.pdf.
- [9] *Samostatný výboj v plynu*. Realisticky [online]. [cit. 2020-03-03]. Dostupné z: <http://www.realisticky.cz/ucebnice/02%20Fyzika%20S%C5%A0/04%20Elekt%C5%99ina%20a%20magnetismus/04%20Veden%C3%AD%20proudu%20v%20kapalin%C3%A1ch%20a%20plynech/06%20Samostatn%C3%BD%20v%C3%BDboj%20plynu.pdf>.
- [10] KOZÁKOVÁ, Z. *Přednáška v rámci kurzu Plazmochemie* [online]. [cit. 2020-06-03]. Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: <https://moodle-archiv.ro.vutbr.cz/mod/resource/view.php?id=236167>.

[11] BRUGGEMAN, P. J., KUSHNER, M. J., LOCKE, B. R., et al., 2016. *Plasma–liquid interactions: a review and roadmap*. Plasma Sources Science and Technology [online]. 25(5) [cit. 2020-02-01]. DOI: 10.1088/0963-0252/25/5/053002. ISSN 1361-6595. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0963-0252/25/5/053002>.

[12] *Generace peroxidu vodíku diafragmovým výbojem ve vodných roztocích* [online], [cit. 2019-10-06]. Dostupné z: <https://moodle-archiv.ro.vutbr.cz/mod/resource/view.php?id=211082>.

[13] LEMONOVÁ, H., 2018. *Příprava a charakterizace plazmatem aktivované vody* [online]. Brno [cit. 2019-11-15]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=171918. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.

[14] *Využití elektrických výbojů v ekologii a medicíně*. Enviweb [online]. [cit. 2019-11-23]. Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/68148>

[15] LUKEŠ, P., 2001. *Water treatment by pulsed streamer corona discharge: Ph.D. Thesis* [online]. Prague: Institute of Plasma Physics, AS CR [cit. 2019-11-20]. ISBN 80-902-7246-0.

[16] *Nízkoteplotná plazma*, 2012. In: Observatory [online]. [cit. 2020-03-03]. Dostupné z: <https://www.observatory.cz/news/nizkoteplotna-plazma-i--co-je-to.html>.

[17] *Aldebaran Bulletin: Nízkoteplotná plazma-Chémia plazmy* [online], 2013. [cit. 2020-03-04]. ISSN 1214-1674. Dostupné z: https://www.aldebaran.cz/bulletin/2013_15_pla.php.

[18] *Česká věda zblízka: Fyzika plazmatu*. Týden [online]. [cit. 2020-03-02]. Dostupné z: http://www.ipp.cas.cz/miranda2/export/sitesavcr/ufp/ufp-v-mediich/Media/4_80-83_VEDA.pdf.

[19] KOZÁKOVÁ, Z. *Přednáška v rámci kurzu Plazmochemie* [online]. [2020-03-03]. Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: <https://moodle-archiv.ro.vutbr.cz/mod/resource/view.php?id=236168>.

[20] STUŽKA, V. *Analytická atomová optická spektrometrie*. Vydání 2. Olomouc, 2000. 81 stran. ISBN 80-244-0206-8.

[21] BADER, H. *Determination of Ozone In Water By The Indigo Method: A Submitted Standard Method. Ozone: Science & Engineering* [online]. 1982, vol. 4 [cit. 2020-03-03].

[22] HALÁMEK, E., KOBLIHA, Z., PITSCHMANN, V., 2007. *Analýza bojových chemických látek*. Vyškov: Univerzita obrany. ISBN 978-80-7231-258-0.

[23] PERTILE, E., ČABLÍK, V., PITSCHMANN, V., 2006. *Instrumentální metody analýzy*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava. ISBN 80-248-1049-2.

[24] EISENBERG, G. M., 1943. *Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide* [online]. In: [cit. 2020-05-23]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i560117a011>.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ROS – Reactive Oxygen Species (reaktivní kyslíkové částice)

RNS – Reactive Nitrogen Species (reaktivní dusíkové částice)

UV – Ultraviolet (ultrafialové)

PAW – Plasma Activated Water (plazmatem aktivovaná voda)

UV – Vis – Ultraviolet – Visible (ultrafialovo – viditelné)

h – Planckova konstanta

ν – (řecké písmeno ν), frekvence vlny

A – absorbance

ϵ – molární absorpční koeficient

c – látková koncentrace