



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

PLAZMATEM AKTIVOVANÁ VODA PŘIPRAVENÁ ELEKTRICKÝM VÝBOJEM V KAPALINĚ

PLASMA ACTIVATED WATER PREPARED BY ELECTRICAL DISCHARGE IN LIQUIDS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Aneta Možíšová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1476/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Aneta Možíšová**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Plazmatem aktivovaná voda připravená elektrickým výbojem v kapalině

Zadání diplomové práce:

- Seznamte se s problematikou elektrických výbojů generovaných ve vodě a vodných roztocích.
- Analyzujte fyzikální a chemické změny vody a vybraných vodných roztoků po interakci s plazmatem generovaným přímo v kapalině.
- Prostudujte vliv experimentálního nastavení výboje a složení roztoků na výslednou kvalitu plazmatem aktivované vody.
- Prověřte časovou stálost kvality ošetřené vody a vybraných roztoků.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

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

Bc. Aneta Možíšová
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

Cílem diplomové práce je generace aktivních částic v plazmatem aktivované vodě (PAW) pomocí nízkoteplotního plazmatického výboje. V práci se zaměřuji na stanovení peroxidu vodíku, dusitanů a dusičnanů jako aktivních částic. Praktická část je zaměřena na konkrétní případ použití plazmatického výboje ve vybraných elektrolytech, rozpuštěných ve vodném roztoku. Zde byly pro jednotlivé experimenty vybrány tři fosforečnany, lišící se počtem kyselých vodíků, a pro srovnání chlorid sodný a kohoutková voda. Fosforečnany byly vybrány díky jejich stabilnímu držení pH během plazmatického výboje v roztoku, aby bylo možné sledovat vliv pH.

Experimenty byly zaměřeny na prozkoumání stability aktivních částic v PAW, za jakých podmínek je nejvyšší produkce těchto částic a jaký vliv na výsledek má hodnota pH. Bylo zjištěno, že peroxid vodíku se nejvíce generuje v zásaditém prostředí, ale lepší stabilitu vykazuje v neutrálním. Koncentrace vygenerovaných dusitanů není vysoká, ale vykazuje stabilitu, a to bez ohledu na polaritu hlavní elektrody použité pro generaci PAW. Dusitany se nejvíce generovaly v zásaditém prostředí a dusičnany v prostředí kyselém. Jedním ze závěrů je také to, že dusičnany nejsou příliš stabilní částicí v PAW. Díky aktivaci a oxidačním schopnostem plazmatem aktivované vody lze tuto metodu využít v medicíně nebo zemědělství.

KLÍČOVÁ SLOVA

Plazmatem aktivovaná voda, stanovení dusičnanů, dusitanů a peroxidu vodíku, nízkoteplotní plazmatický výboj v roztocích

ABSTRACT

The aim of the diploma thesis is generation of active particles in plasma activated water (PAW) using a low-temperature plasma discharge. In this work I focus on the determination of hydrogen peroxide, nitrites and nitrates as active particles. The practical part is focused on a specific case of use of a plasma discharge in selected electrolytes dissolved in an aqueous solution. Here, three phosphates, differing in the number of acidic hydrogens, were selected for each experiment, and sodium chloride and tap water were compared for comparison. Phosphates were selected for their stable pH during plasma discharge in solution to monitor the effect of pH.

The experiments were focused on investigating the stability of active particles in PAW, under which conditions is the highest production rate of these particles and what effect the pH value has on the result. It was found that hydrogen peroxide is generated the most in an alkaline environment but shows better stability in neutral. The concentration of generated nitrites is not high, but it shows stability, regardless of the polarity of the main electrode used for PAW generation. Nitrites were generated the most in alkaline environment and nitrates in acidic environment. One of the conclusions is that nitrates are not a very stable particle in PAW. Thanks to the activation and oxidation properties of plasma activated water, this method can be used in medicine or agriculture.

KEYWORDS

Plasma activated water, determination of nitrates, nitrites and hydrogen peroxide, low temperature plasma discharge in solutions

MOŽÍŠOVÁ, Aneta. *Plazmatem aktivovaná voda připravená elektrickým výbojem v kapalině*. Brno, 2020. 58 s. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123763>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana Fakulty chemické VUT.

V Brně dne 25. května 2020

.....

PODĚKOVÁNÍ

V první řadě bych ráda poděkovala vedoucí mé diplomové práce, paní doc. Ing. Zdence Kozákové, Ph.D. za poskytnutý čas, trpělivost, ochotu a odborné rady, které mi předala.

Ráda bych ocenila významnou podporu svých rodičů, bratra a blízké rodiny, která mi poskytuje celé studium skvělé zázemí a důležitou oporu.

OBSAH

1	ÚVOD.....	9
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	10
2.1	Plazmatem aktivovaná voda.....	10
2.1.1	Příprava.....	10
2.1.2	Produkované částice a jejich ovlivnění.....	11
2.1.3	Stabilita částic.....	12
2.1.4	Vliv PAW na živé organismy.....	12
2.1.5	Využití.....	13
2.2	Druhy elektrických výbojů.....	14
2.2.1	Jiskrový výboj.....	14
2.2.2	Korónový výboj.....	15
2.2.3	Obloukový výboj.....	15
2.2.4	Doutnavý výboj.....	16
2.2.5	Výboje vhodné pro přípravu PAW.....	16
2.3	Generace elektrického výboje v kapalinách.....	17
2.3.1	Mechanismus zapálení elektrického výboje v kapalinách.....	17
2.3.2	Procesy probíhající při výboji v kapalině.....	18
2.4	Fyzikální a chemické změny vody po interakci s elektrickým výbojem.....	18
2.4.1	Fyzikální změny.....	18
2.4.2	Chemické změny.....	18
2.5	Diagnostika produktů po interakci roztoku s elektrickým výbojem.....	19
2.5.1	Spektrometrické metody stanovení.....	19
2.5.2	Kolorimetrické stanovení peroxidu vodíku.....	20
2.5.3	Kolorimetrické stanovení oxidů dusíku.....	20
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	21
3.1	Použitá aparatura a přístroje.....	21
3.2	Použité chemikálie.....	22
3.3	Příprava roztoků.....	22
3.3.1	Stanovení kalibračních přímek dusitanů a dusičnanů.....	23
3.3.2	Příprava roztoků pro analýzu dusitanů, dusičnanů a peroxidu vodíku.....	23

3.4	Postup měření experimentu.....	24
3.4.1	Stanovení kalibračních přímek dusitanů a dusičnanů.....	24
3.4.2	Sestrojení kalibračních přímek	26
3.4.3	Postup měření pro analýzu dusitanů, dusičnanů a peroxidu vodíku.....	27
4	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	29
4.1	Časový plán měření vzorků.....	30
4.2	Stanovení vzorků v čase přípravy	30
4.2.1	Peroxid vodíku	30
4.2.2	Stanovení dusičnanů a dusitanů	32
4.3	Krátkodobá stálost částic v PAW.....	35
4.3.1	Ověření stability blanku pro stanovení dusičnanů a dusitanů.....	36
4.3.2	Peroxid vodíku	37
4.3.3	Dusitany	38
4.3.4	Dusičnany	40
4.4	Dlouhodobá stálost částic v PAW.....	41
4.4.1	Peroxid vodíku	41
4.4.2	Dusitany	43
4.4.3	Dusičnany	45
4.5	Vliv pH na přípravu a stálost částic v PAW	46
4.5.1	Peroxid vodíku	46
4.5.2	Dusitany	48
4.5.3	Dusičnany	49
4.6	Stabilita činidel pro stanovení dusitanů dusičnanů	51
5	ZÁVĚR.....	52
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	54
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	58

1 ÚVOD

Hlavním cílem diplomové práce je prozkoumání aplikace nízkoteplotního plazmatu využitého při přípravě plazmatem aktivované vody (PAW) a jejím následném použití. Jedná se v posledních několika letech o prudce rozvíjející se oblast vědy a zkoumání.

Elektrické výboje se řadí do oblasti pokročilých oxidačních procesů (AOP). Tyto procesy generují částice s vysokým oxidačním potenciálem. Jedná se o neselektivní oxidaci zprostředkovanou částicemi s oxidačním potenciálem (hydroxylovými radikály). Důležitou vlastností těchto procesů je to, že průběh experimentu je rychlý díky radikálovým reakcím, které patří mezi extrémně rychlé oxidační reakce. Hydroxylové radikály reagují s jakoukoliv sloučeninou schopnou oxidace, přičemž následuje sled oxidačních degradačních reakcí [1].

V kapalině vystavené účinkům elektrického výboje se díky přítomnosti volných radikálů generují aktivní částice. Mezi nejčastěji produkované aktivní částice patří hydroxylové, vodíkové a kyslíkové radikály, které jsou vysoce reaktivní a interagují tak s jinými sloučeninami, obsaženými v kapalině. Může tak docházet k produkci peroxidu vodíku, oxidů dusíku nebo ozonu, které zvyšují oxidační schopnosti kapaliny a tím pádem se roztok označuje jako PAW [2][3].

Mezi hlavní cíle diplomové práce patří seznámit se s problematikou elektrických výbojů, generovaných ve vodě a vodných roztocích. Dalším je analyzovat fyzikální a chemické změny vody a vybraných vodných roztoků po interakci s plazmatem generovaným přímo v kapalině. Prostudovat vliv experimentálního nastavení výboje a složení roztoků na výslednou kvalitu PAW. A na závěr prověřit časovou stálost kvality ošetřené vody a vybraných produktů.

V práci se zabývám zkoumáním aktivních částic produkovaných při plazmatickém výboji, kam patří peroxid vodíku, dusičnany a dusitany. Nízkoteplotního plazmatického výboje, se kterým jsem při experimentech pracovala, by se dalo využít k medicínským účelům nebo v zemědělství. Peroxid vodíku, který se vyznačuje svými sterilizačními účinky, podporuje svoji přítomností v plazmatem aktivované vodě její oxidační schopnosti a bylo by možné ji použít například na útlum plísní rostlin. Aplikace dusičnanů a dusitanů v PAW by byla vhodná jako přirozená forma hnojiva v oblasti zemědělství.

V experimentální části používám jako elektrolyt tři různé druhy fosforečnanů, lišících se počtem kyselých vodíků – tím pádem se každý pohybuje v jiném rozmezí pH stupnice. Fosforečnany mají dobrý potenciál a byly vybrány díky tomu, že jsou schopné držet stabilní pH po celou dobu experimentu. Takovéto látky odborně označujeme termínem pufr. Pro porovnání provádím experiment i s chloridem sodným, u kterého má na pH značný vliv jeho iontová síla, a kohoutkovou vodou.

2 TEORETICKÁ ČÁST

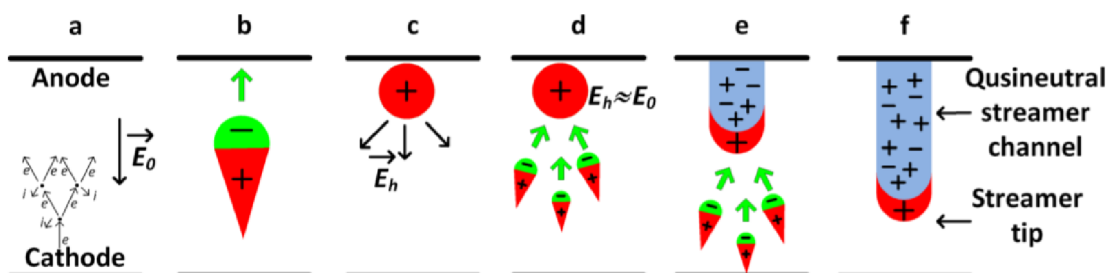
2.1 Plazmatem aktivovaná voda

Plasma Activated Water (PAW) – jedná se o vodný roztok aktivovaný netermálním elektrickým výbojem (nízkoteplotní plazmatický výboj). Kapalina je v tomto případě vystavena účinkům volných radikálů a dochází tak ke generaci aktivních částic. Mezi nejčastěji generované aktivní částice patří hydroxylové, vodíkové a kyslíkové radikály, které se vyznačují svou krátkodobou životností. Takto vzniklé aktivní částice mají vysokou reaktivitu a mohou interagovat s jinými sloučeninami, obsaženými v kapalině. Tímto způsobem může být ve vodném prostředí produkován peroxid vodíku, oxidy dusíku nebo například ozon [2][3].

V literatuře se často v poslední době vyskytuje označení kapalina aktivovaná plazmatem (PAL). Ta na sebe upoutala pozornost zejména aplikací v plazmatické medicíně nebo plazmovém zemědělství, díky svému potenciálu vyvolat oxidační stres buňky. Jedná se o nerovnováhu mezi tvorbou reaktivního kyslíku nebo volných radikálů, která vzniká jako vedlejší produkt okysličování a látkové výměny, a schopností organismu rychle odbourávat a detoxikovat reaktivní meziprodukty. PAL je označení pro kapalinu, která obsahuje reaktivní částice, většinou reaktivní částice kyslíku a dusíku, označované zkratkou RONS. Tyto aktivní částice jsou generované interakcí aktivního dosvitu plazmatu s kapalinou. Dále bylo zjištěno, že PAW má antimikrobiální a antibakteriální účinky, díky synergickému efektu mezi RONS a pH roztoku [4][5].

2.1.1 Příprava

Plazmatem aktivovaná voda se nejčastěji připravuje ošetřením roztoku pomocí plazmatického výboje. Tento výboj se v kapalině generuje formou elektrického výboje a to tak, že se plazma vytváří pod hladinou vodného roztoku. Pro vytvoření elektrického výboje je zapotřebí dostatečně silného elektrického pole, díky kterému dochází k urychlování volných elektronů v blízkosti místa výboje. Takto urychlené volné elektrony se v tomto případě srážejí s okolními molekulami a dochází k jejich ionizaci. Dochází tak k řetězové reakci a produkci dalších volných elektronů, které jsou zodpovědné za vznik laviny elektronů. To vede k průrazu vody a dochází ke vzniku plazmových kanálků na Obr. 1. Ty jsou odborně označovány termínem streamery [6].



Obr. 1: Ilustrace streamerového kanálku mezi dvěma rovinnými elektrodami [7]

V oblasti silného elektrického pole často dochází k zahřívání kapaliny, následně dochází k vytváření bublin a poté až k zapálení elektrického výboje. Vznikající streamerový výboj se ve vodném roztoku šíří právě skrze vznikající bubliny. Plazma je možné v kapalinách generovat s užitím různých elektrodových konfigurací i způsobů elektrického napájení. Mezi nejčastěji používanou konfigurací elektrod patří hrot-rovina, případně koaxiální konfigurace. Další konfigurací je pin-hole, kde je elektrodový prostor oddělen dielektrickou přepážkou tvořenou z vhodného materiálu, v níž je malý otvor [6].

Elektrické výboje generované v kapalinách jsou zpravidla napájeny pulzně, a to jak stejnosměrně, tak střídavě, až po oblast mikrovln. Samotné elektrické výboje jsou detailněji popsány v kapitole 2.2.

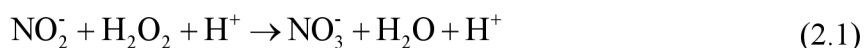
2.1.2 Produkované částice a jejich ovlivnění

Mezi primární částice generované v PAW patří hydroxylové, vodíkové a kyslíkové radikály nebo také sloučeniny oxidů dusíku. Na složení PAW bude mít vliv přítomnost elektrolytů, rozpuštěných ve vodném prostředí. Roli bude hrát i množství elektrolytu rozpuštěného v roztoku. Dalším faktorem může být stáří elektrod, a tedy vliv iontů nebo částic z nich uvolněných. Detailnější rozbor fyzikálních a chemických faktorů ovlivňujících prostředí kapaliny je popsán v kapitole 2.4.

Bylo dokázáno, že v případě mikrovlnného výboje s povrchovou vlnou se jedná o bezelektrodový výboj a významnou výhodou je, že se zamezí kontaminaci kapaliny s nanočásticemi pocházejícími z rozprašování elektrody [8].

Z experimentu se prokázalo, že nejvlivnějšími radikály pro skladování jsou dusitany. Jejich vývoj je silně závislý na koncentraci peroxidu vodíku. Výsledky také ukázaly, že na rekombinaci peroxidu vodíku by mohlo mít kladný vliv použití mědi, která mezitím zpomaluje produkci dusitanů. Tímto způsobem lze dusitany uchovat déle. Znamená to tedy, že měď může měnit chemickou kinetiku systému [4].

Dynamika stárnutí PAW závisí na koncentraci peroxidu vodíku, v každém případě se koncentrace stabilizuje po jednom týdnu. Nejcitlivějším radikálem jsou dusitany, zejména díky své nízké koncentraci v roztoku. Na počátku experimentu, v případě vysoké koncentrace peroxidu vodíku, radikály dusitanů rekombinují v rámci první hodiny, při výrazně nižších koncentracích peroxidu vodíku se rekombinace dusitanů zpomaluje. Při velmi nízké počáteční koncentraci peroxidu vodíku molekuly dusitanů mohou přežít více než jeden měsíc. Znamená to, že hlavní rekombinační cestou dusitanů je následující proces (2.1).



Experiment potvrdil, že tato reakce je účinná v kyselém prostředí ($\text{pH} < 6$), konstantní rychlost byla potvrzena pro podmínky s pH mezi 4 a 6 při laboratorní teplotě ($25\text{ }^\circ\text{C}$). V případě

peroxidu vodíku a dusičnanů můžeme pozorovat prudký pokles koncentrací v první hodině uchování [4][9][10].

Další důležitou charakteristikou PAW je pH, které koreluje s koncentrací dusitanů a dusičnanů, konkrétně při vyšších hodnotách pH je získána nižší koncentrace dusičnanů. Nicméně, během první hodiny uchování dochází k prudkému poklesu koncentrací. To svědčí o vlivu první fáze rekombinace peroxidu vodíku díky pH (zejména se zde projevuje vliv koncentrace vodíkových kationtů) [4].

2.1.3 Stabilita částic

Životnost reaktivních částic v PAL se poměrně liší a kolísá řádově ode dnů do měsíců. Na stabilitu aktivních částic v kapalině může mít vliv i použitý zdroj energie. Životnost PAL může být definována časem retence (udržením aktivity), případně životností RONS v PAW. Stabilní RONS s dlouhou dobou života produkované v PAL, v prostředí plazmatického výboje, byly identifikovány jako peroxid vodíku, dusičnany nebo dusitany [4].

Koncentrace reaktivních částic a jejich životnost je závislá na pH upravené vody. Za kyselých podmínek – při pH okolo 3,3 je koncentrace nižší pro dusitany a peroxid vodíku a vyšší pro dusičnany. Ve stejnou dobu, v čase po ošetření za kyselých podmínek, byla koncentrace dusitanů a peroxidu vodíku nižší a koncentrace dusičnanů vzrostla, zatímco při vyšších pH se koncentrace neměnila [11].

Díky přivádění příměsí plynů (například argonu, dusíku nebo kyslíku) do výboje a vzdálenosti ošetření, lze vyladit jak hustotu elektronů, tak oxid dusíku nebo oxid dusičitý na povrchu interakce plazmatu s vodou. Bylo zjištěno, že stárnutí PAW závisí na absolutní koncentraci radikálů, nejvíce na koncentraci peroxidu vodíku, který má vliv na veškeré rekombinace dusitanů. Pokud je koncentrace peroxidu vodíku a dusičnanů vyšší, dojde k prudkému poklesu obou koncentrací během první hodiny. Když je počáteční koncentrace peroxidu vodíku nižší než 5 mg/l, radikály peroxidu vodíku úplně zmizí během jednoho týdne, zatímco dusitany mohou přežít déle než jeden měsíc [4].

2.1.4 Vliv PAW na živé organismy

Důležitou roli pro živé organismy představují oxidační reakce. Na druhé straně nežádoucí roli pro živé buňky představuje oxidační stres. Ten je způsoben relativní převahou volných radikálů nebo reaktivních metabolitů nad antioxidanty. Vede tedy k nadprůměrné koncentraci kyslíkových radikálů, které nejsou dostatečně rychle likvidovány antioxidačním systémem. Volné radikály patří mezi chemické sloučeniny obsahující jeden nebo více nepárových elektronů ve valenční slupce, díky tomu velmi dobře reagují s mastnými kyselinami, lipidy, aminokyselinami, DNA, proteiny, enzymy a jinými součástmi živé hmoty [12].

Výsledky oxidačně redukčního potenciálu byly přičítány právě oxidačnímu stresu, indukovanému reaktivními kyslíky v PAW. Lze tedy plazmatem aktivovanou vodu považovat za dezinfekční přípravek. Obecně lze říct, že reaktivní kyslíkové částice (ROS), jako například

atomární kyslík, hydroxylové radikály nebo singletový kyslík jsou klíčovými inaktivačními činidly [13].

U kyslíkových radikálů převládá afinita zejména k nenasyceným mastným kyselinám, které jsou hlavní součástí buněčných membrán. Díky navázání kyslíkového radikálu na nenasycenou mastnou kyselinu buněčné membrány dojde k předání elektronu mezi radikálem a mastnou kyselinou, ta se stává radikálem a celý děj předávání elektronů pokračuje řetězově mezi jednotlivými chemickými strukturami membrány až do doby, kdy dojde k jejímu úplnému rozrušení a tím k zániku buňky [14].

PAW má významný dopad pro využití na sterilizaci zařízení a povrchů. Byla prokázána inaktivace adherentních, planktonických buněk, grampozitivních i gramnegativních bakterií a také kvasinek. Účinkem PAW byly mikroorganismy usmrceny, aniž by byly vystaveny plazmatickému oblaku. Účinnost jakékoli dezinfekční metody závisí na řadě faktorů. První uvedu abiotické faktory – jako je teplota, tvrdost vody a přítomnost organické půdy. Do další skupiny patří biotické faktory – mikrobiální rezistence na smrtící látky a fyziologický stav mikroorganismů. Inaktivace byla účinnější pro bakterie než pro kvasinky [15].

PAW by se také dala využít jako růstová podpora, která by měla za úkol podpořit klíčivost semen a stimulaci růstu rostlin. Výzkumy ukazují, že díky PAW lze prodloužit životnost rostlin a snížit tak mikrobiální počty u bakterií a plísní během skladování. Hlavními látkami zodpovědnými za oxidační procesy ve vodném roztoku jsou hydroxylové radikály, ozon a peroxid vodíku [4][16].

2.1.5 Využití

Bylo provedeno několik studií, kde se využívalo PAL pro biologické aplikace, konkrétně v plazmatické medicíně, kdy bylo ošetřeno malé množství kapaliny rámcově o objemu typických kultivačních destiček. U větších ošetřených objemů (10 až 60 ml), v závislosti na použitém zdroji, byly získány rozdílné hodnoty koncentrace [4].

Studené plazma je nově vznikající netermická dezinfekce a technologie úpravy povrchu, která je šetrná k životnímu prostředí. Plazmové ošetření vody, označované jako plazmatem aktivovaná voda (PAW), vytváří kyselé prostředí, které vede ke změnám redoxního potenciálu, vodivosti a tvorbě reaktivního kyslíku (ROS) a dusíku (RONS). Výsledkem je, že PAW má jiné chemické složení než voda a může sloužit jako alternativní metoda pro mikrobiální dezinfekci [17].

Dusičnany v PAW absorbované kořeny působí jako stimulatory růstu rostlin. Aktivní částice PAW přispívají ke zlepšení klíčení semen. PAW má schopnost inhibovat hormony odpovědné za dormanci semen (inhibice klíčení). Role PAW při zlepšování zemědělských postupů je například podpora klíčení semen a růstu rostlin. Vypadá, že PAW má synergický účinek na dezinfekci potravin, zatímco může podpořit růst semen. Hlavní příčinou by mohlo být zvýšení dusičnanových a dusitanových iontů v PAW pro růst rostlin. Namáčení semen v PAW slouží nejen antibakteriálně, ale také zvyšuje klíčivost semen a růst rostlin. PAW by mohla být

potenciálně použita ke zvýšení výnosu plodiny a použita proti klimatickým podmínkám suchého prostředí [17].

V posledních letech mnoho vědců použilo studené plazma pro aplikace v potravinářství: mikrobiální dezinfekci, enzymatickou inaktivaci, zlepšování kvality vaření odrůd rýže, modifikaci škrobu a pro zvýšení klíčivosti semen [18].

Některé ze studií se zaměřily na využití PAW pro bakteriální inaktivace a účinné řízení růstu bakterií. Výhodou PAW je to, že se dá snadno nahradit tradičními dezinfekčními roztoky používané pro dezinfekci [17].

Změna vlastností vody díky působení netermálního plazmatu a jeho využití může ovlivnit proces růstu rostlin a zvýšení kvality zemědělských produktů [19].

2.2 Druhy elektrických výbojů

Elektrické výboje dělíme na samostatné a nesamostatné. Nesamostatné jsou ty, při nichž je generace nabitých částic v roztoku závislá na vnějším působení primárního ionizačního činidla. Zde je ionizačním činidlem myšleno například ultrafialové nebo rentgenové záření nebo proud elektronů ze žhavené katody. Pokud přestaneme těmito ionizačními činidly působit na opracovávaný roztok, výboj okamžitě ustává. Mezi samostatné výboje patří ty, při kterých není nutné působení ionizačního činidla pro udržení výboje. Dále je můžeme dělit podle elektrodové konfigurace, typu zdroje nebo charakteru šíření plazmových kanálů.

Udržení elektrického výboje a délka plazmového sloupce je závislá na absorpci energie elektronů z elektromagnetického pole, které je určeno srážkovou frekvencí jednotlivých elektronů [20]. Využívá se u střídavých (vysokofrekvenčních, radiofrekvenčních, mikrovlnných) zdrojů, kde je důležitý poměr srážkové frekvence elektronů a frekvence zdroje.

2.2.1 Jiskrový výboj

Tento výboj je krátkodobý, samostatný, který vzniká při vysokém napětí mezi dvěma vodiči za atmosférického tlaku a je doprovázen zvukovými a světelnými efekty. Jiskra má podobu jasně svítících rozvětřujících se kanálků, ve kterých dochází k ionizaci při teplotě až třicet tisíc stupňů Kelvin. Nejznámějším jiskrovým výbojem je blesk na Obr. 2, kterým se vyrovnává napětí mezi dvěma mraky nebo mezi mrakem a zemí. Pro tento výboj je charakteristický proud krátkého trvání [21][22].



Obr. 2: Příklad jiskrového výboje [23]

2.2.2 Korónový výboj

Jedná se o stabilní samostatný trsovitý výboj, který vzniká v silně nehomogenním elektrickém poli okolo drátů, hran a hrotů s vysokým potenciálem a malým poloměrem křivosti, kde je gradient elektrického pole nejintenzivnější. Vzniká za atmosférického tlaku a může způsobovat ztráty na vedení vysokého napětí, rušit rozhlas nebo televizi [21][22].

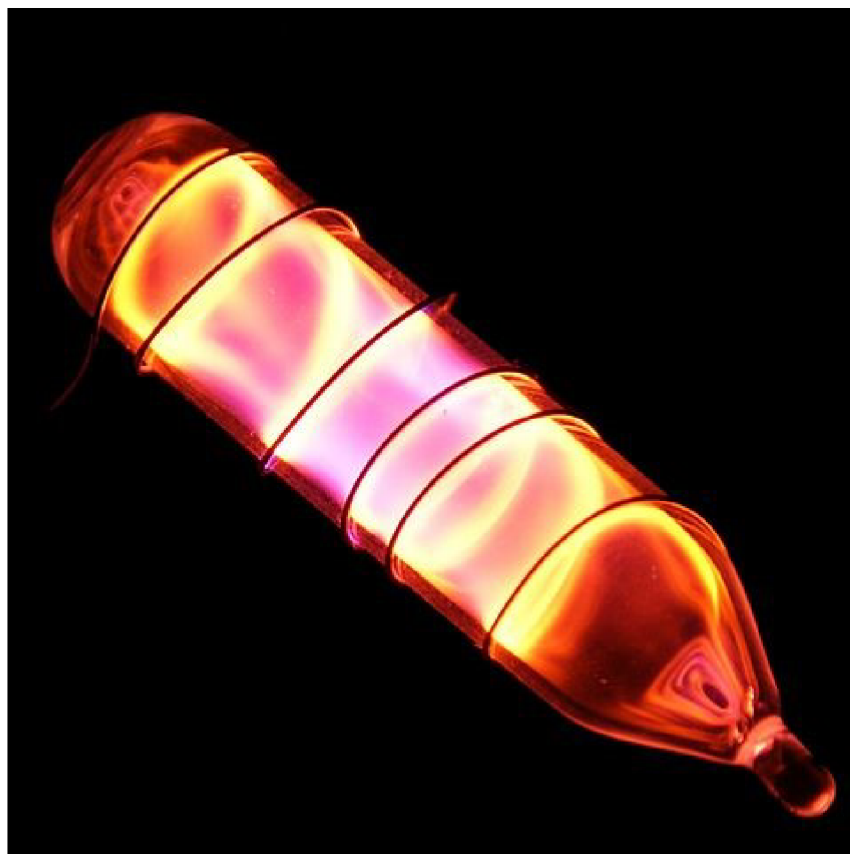
Světélkující korónový výboj může být doprovázen slabšími zvukovými jevy. Ionizace probíhá v blízkém okolí elektrody a toto místo je označováno termínem aktivní místo. Ionizační procesy probíhají v malém objemu (tzv. koronálním objemu). Ve větší vzdálenosti od centra korony má výboj charakter temné oblasti a projevuje se pouze prskáním a syčením. Proud vedou kladné a záporné ionty. Korona může být katodová (záporná) nebo anodová (kladná). Celkový proud korunou bývá malý a je určen odporem temné oblasti. Pro formu výboje jsou charakteristické krátkodobě svítící rozvětvené kanálky. Záporné napětí korony závisí na špičatosti ostří. Korona se vytváří při stejnosměrném napětí na elektrodách, ale může hořet i při vysokofrekvenčním výboji. Ve vzduchu dochází k rozkladu plynů a generaci ozonu. Koronového výboje se používá k ovlivnění plazmochemických reakcí, rozkladu oxidu siřičitého a sírového, bifenylů a k čištění vody [24].

2.2.3 Obloukový výboj

Jedná se o samostatný výboj mezi elektrodami, charakteristický vysokými proudy a teplotami (tisíce stupňů Kelvin) rozžhavených uhlíkových elektrod. Probíhá nejčastěji za atmosférického tlaku a používá se při obloukovém sváření kovů, na tavení a podobně [21][22].

2.2.4 Doutnavý výboj

Doutnavý výboj je samostatný výboj s viditelnou složkou, který lze pozorovat ve výbojkách za snížení tlaku (okolo 100 Pa). Probíhá při malých prouděch (řádově miliampéry), teplota výbojky i elektrod je nízká. Tento výboj v xenonových, sodíkových, rtuťových výbojkách a v zářivkách je úsporným zdrojem světla. Světlo výbojek je při daném příkonu asi pětikrát intenzivnější než světlo klasických žárovek. Ve rtuťových parách v křemenných trubicích je doutnavý výboj zdrojem UV záření. Pro tento výboj je typické modré katodové doutnavé světlo a růžový anodový sloupec [21][22]. Příklad doutnavého výboje je na Obr. 3.



Obr. 3: Příklad doutnavého výboje [25]

2.2.5 Výboje vhodné pro přípravu PAW

Mezi výboje, které lze generovat i přímo v kapalině pro přípravu PAW patří jiskrové, korónové (konfigurace hrotu, drátu či koaxiální) a štěrbinové výboje.

Pro přípravu PAW se nejčastěji využívají výboje, které nemusí být nutně generované přímo v kapalině, postačí interakce s povrchem kapaliny. Patří sem například trysky, spreje nebo dielektrické bariérové výboje. Na druhou stranu výboje, za sníženého tlaku, by nebyly příliš vhodné pro přípravu PAW pro svou konstrukční náročnost díky využití vakuového systému vývěv.

2.3 Generace elektrického výboje v kapalinách

2.3.1 Mechanismus zapálení elektrického výboje v kapalinách

Příčinu zapálení elektrického výboje ve vodném roztoku objasňují dva obecné typy teorií. Prvním typem teorie je teorie elektronová, která popisuje šíření plazmatu díky elektronovým lavinám, které vznikají vložení vodného roztoku do elektrického pole a následné přímé ionizaci molekul vody. Druhou teorií je teorie tepelná – někdy označována také jako teorie bublinová. Ta popisuje způsob zapálení výboje, ke kterému dochází přímo v bublinách vznikajících vypařováním kapaliny [26].

Kapalina má v porovnání s plynem zřetelně vyšší hustotu. Tím je v první řadě ovlivněna mobilita částic v kapalině. Přenos energie je ve vysoké míře ovlivněn hustotou kapaliny. Polarita vody a vodných roztoků usměrňuje pohyb nabitých částic působením dipólového momentu molekul vody. Hlavním rozdílem pro zapálení výboje v plynu je intenzita vloženého elektrického pole, protože plyny jsou za obvyklých podmínek nevodivé a jsou tvořeny elektricky neutrálními molekulami. Za normálního tlaku a teploty jsou velmi dobrými izolanty a jejich elektrická vodivost je zanedbatelná. Je tedy třeba elektrony plynu ionizovat a vložit dostatečně silné elektrické pole [27].

Aby došlo k zapálení plazmatu v kapalině a generaci aktivních částic využívá se zařízení podobné trysce. Plazmatická tryska za atmosférického tlaku sestává z trubice (nejčastěji vyrobené z keramiky nebo křemenného skla), která je dutá a její vnější a vnitřní průměr se pohybuje v rozmezí 1,5 až 1 mm. Může být také tvořena měděným drátem o průměru 100 μm , který je vložený do kapiláry a slouží tedy jako kovová elektroda. Hlavní elektroda je připojena k vysokému napětí napájení, které poskytuje sinusový tvar vlny s maximálním napětím okolo 12 kV. Tento systém je dále složen z druhé elektrody (protielektrody), která je upevněná na keramické válcové tyči nebo volně umístěná kdekoliv v kapalině. Plazmatická tryska i její protielektróda se při experimentu ponořují do vodného roztoku, aby byl obvod uzavřený. Vložení elektrického proudu do trysky vznikají v roztoku mikrobublinky, následně dochází ke generaci elektrického výboje a vzniku plazmatu uvnitř mikrobublinek. Ty se poté šíří v kapalině ve formě plazmových kanálků, tzv. streamerů [4][28].

Ve srovnání s mikrovlnným výbojem s povrchovou vlnou je plazmový paprsek snadněji zapálen v molekulárních plynech, jako je dusík nebo kyslík a následně na vzduchu. Pro rozsáhlé aplikace by z ekonomického hlediska tento systém mohl mít výhodu při použití vzduchu nebo směsí podobných vzduchu místo nákladnějších vzácných plynů [4]. Na druhou stranu nevýhodou použití molekulárních plynů je jejich výrazně vyšší teplota oproti jednoatomárním plynům, a to díky přenosu energie skrz excitace do vyšších vibračních a rotačních stavů. Tato konfigurace plazmového jetu založená na mikrovlnném plazmatu se spíše používá pro generaci plazmatu nad povrchem kapaliny a generované plazma poté sekundárně reaguje s kapalinou, resp. v ní generuje aktivní částice, které jsou trochu jiné než ty generované přímo ve vzduchu, ale v podstatě podobné těm, které se generují přímým zapálením plazmatu v kapalině (vliv na PAW).

2.3.2 Procesy probíhající při výboji v kapalině

Obecně je dělíme na fyzikální – UV záření, rázové vlny, vliv silného elektrického pole a chemické – produkce aktivních částic s krátkou (radikály) a dlouhou (peroxid vodíku) dobou životnosti. Popis jednotlivých fyzikálních a chemických procesů je více popsán v kapitole 2.4.

Pokročilé oxidační procesy patří mezi radikálové chemické reakce, přičemž například Fentonovu reakci využíváme od konce 19. století. První průmyslová aplikace byla použita v 50. letech 20. století pro oxidaci fenolu a jeho derivátů v průmyslové odpadní vodě [29]. Od 80. let 20. století představují AOP alternativu v oblasti sanací kontaminovaných odpadních vod [1].

AOP vedou ke generaci nejsilnějšího oxidačního činidla (hydroxylových radikálů). Jedná se o velice rychlé oxidační procesy, protože hydroxylové radikály patří mezi extrémně rychlé oxidační reakce. Tyto radikály reagují s jakoukoliv sloučeninou schopnou oxidace, kdy následuje sled oxidačních degradačních reakcí. Ve většině případů AOP potřebují elektrickou energii (UV záření). Účinnost a vhodnost metody AOP je závislá na mnoha faktorech, mezi nejvýznamnější patří kvalita vody, možnost tvorby nežádoucích vedlejších produktů nebo přítomnost pohlcovačů hydroxylových radikálů [1].

2.4 Fyzikální a chemické změny vody po interakci s elektrickým výbojem

Na PAW můžou mít vliv různé fyzikální změny roztoku, které při výboji můžeme měnit a zkoumat. Je tedy podstatné stanovit její fyzikálně chemické vlastnosti – například vodivost, hodnotu pH nebo koncentraci peroxidu vodíku. Důležitým hlediskem zkoumání této práce je také zjištění vhodných skladovacích podmínek PAW, a tedy časový vliv odstupu proměření aktivních částic v PAW. Je důležité zjistit po jakou dobu skladování může mít PAW pozitivní účinky jako přirozené hnojivo nebo roztok pro sterilizaci.

2.4.1 Fyzikální změny

Plazmatický výboj vznikající v kapalně fázi je schopen vyzařovat světlo v široké oblasti vlnových délek i do ultrafialové oblasti. UV záření je schopné svými účinky degradovat proteiny a enzymy, zabraňuje množení bakterií a využívá se pro odstranění škodlivých mikroorganismů z vod [30].

Obecně zde může docházet k fyzikálním změnám vlastností roztoků – změna teploty, pH, vodivosti, většinou dle podmínek – výkon a polarita zdroje, obsah látek v roztoku [6]. Všeobecně platí, že s vyšší vodivostí nebo výkonem vkládaným do roztoku roste intenzita světla emitovaného výbojem nebo intenzita rázových vln šířících se prostředím kapalně fáze.

2.4.2 Chemické změny

Elektrické výboje v kapalně fázi (nejčastěji ve vodných roztocích) produkují velké množství chemicky aktivních molekul, radikálů nebo iontů. Tyto částice jsou v roztoku generovány pomocí excitace, ionizace nebo disociací molekul vody během průchodu plazmových kanálků

(s vysokou energií) roztokem elektrolytu. Radikály jsou známé svojí velmi krátkou dobou životnosti, zatímco ionty, neutrální molekuly a látky s vysokým oxidačním potenciálem mají životnost daleko delší. Iniciace řetězové reakce elektrického výboje začíná disociací a ionizací molekul vody, vyvolané dopadem laviny elektronů o vysoké energii [31][32].

Radikály mohou reagovat vzájemně za vzniku stabilních molekul nebo interagují s dalšími molekulami v roztoku. Obecně lze chemické reakce ve vodném roztoku během elektrického výboje shrnout do dvou souběžně probíhajících rovnic, které definují vznik hlavních produktů, peroxidu vodíku a hydroxylového radikálu. Jelikož koncentrace vody zůstává přibližně konstantní, lze tyto reakce zapsat rovnicemi nultého řádu. Při řešení mé bakalářské práce bylo zjištěno, že koncentrace hydroxylových radikálů a peroxidu vodíku narůstá lineárně s časem [31][33][34].

Důležitým dějem zde může být i elektrolýza. Jedná se o děj, při kterém dochází průchodem elektrického proudu roztokem k rozkladu daného elektrolytu. Na elektrodách dochází k oxidačním a redukčním reakcím. Ty mají za následek vznik vodíku u katody a kyslíku u anody. Kyslík je při elektrických výbojích v kapalinách prekurzorem pro tvorbu ozonu, který má široké využití v průmyslových procesech čištění vody [35][36].

Elektrické výboje se v dnešní době využívají pro ošetření a dezinfekci vody. Působením výbojů ve vodě se na vzduchu nebo v přítomnosti čistého kyslíku vytváří ozon, který se používá jako prostředek pro oxidaci anorganických kontaminantů, přítomných v pitné i užitkové vodě. Na odstranění bakterií se však nepodílí jen UV světlo produkované výbojem, ale také koncentrace peroxidu vodíku, který se při výboji tvoří. Hydroxylové radikály generované stejnosměrným diafragmovým výbojem se také využívají na rozklad organických barviv [29][37][38].

2.5 Diagnostika produktů po interakci roztoku s elektrickým výbojem

Pro vyhodnocení naměřených dat a stanovení koncentrace aktivních částic v jednotlivých vzorcích byla vybrána spektrofotometrická metoda jako vhodná a rychlá pro stanovení. Byla sledována koncentrace chemicky aktivních částic vznikajících při plazmatickém výboji vkládaném do roztoku. Výhodou této metody jsou nízké náklady na stanovení a nepatrné množství vzorků. Jedná se o neinvazivní metodu a relativně jednoduchou aplikaci s přístrojem pro stanovení.

2.5.1 Spektrometrické metody stanovení

Analýza experimentálního měření je v podstatě kombinace kolorimetrie s absorpční spektrometrií v roztoku. Principem je reakce bezbarvého vzorku s činidlem, které může být bezbarvé nebo barevné, vedoucí ke vzniku barevného produktu, stanovitelného spektrometrem. Na každou sloučeninu se používá jiné činidlo s jiným výsledným barevným produktem, a tudíž jinou vlnovou délkou maximální absorpce. Princip stanovení je však pro všechny sloučeniny stejný. Absorbance produktu je pak úměrná koncentraci stanovované sloučeniny.

Absorpční spektrometrie patří mezi nejzákladnější analytické metody. Řadíme ji do metod optických. Touto metodou se dá stanovit obsáhlá řada chemických látek obsažených ve vzorcích. Principiálně se jedná o to, že látky jsou schopné pohlcovat elektromagnetické záření o určité vlnové délce. Zdrojem záření samozřejmě musí být dopadající paprsek, který předá svoji energii (část záření se absorbuje) a energie je poté následně emitována a zachycena na vhodně zvoleném detektoru [39].

Pohlčením energie dochází k excitaci částic (atomů nebo molekul), ve většině případů ze základního energetického stavu do vyššího. Funkčními látkami zodpovědnými za absorpci jsou chromofory. Pokud látky absorbují v ultrafialové oblasti spektra, jsou bezbarvé. Pokud ve viditelné oblasti, jsou barevné, ale lidské oko vnímá pouze barvu doplňkovou [39].

Molekulová absorpční spektrometrie v oblasti UV-VIS je založena na interakcích elektromagnetického záření s molekulami analyzovaných látek v roztocích. Platí zde Bouguer-Lambert-Beerův zákon, který říká, že záření musí být monochromatické, absorbující prostředí nesmí podléhat žádným změnám a zkoumané vzorky musí být velmi zředěné [39].

2.5.2 Kolorimetrické stanovení peroxidu vodíku

Kolorimetrie je analytická, konkrétně optická, fyzikálně chemická metoda. Princip této metody spočívá ve srovnání intenzity zbarveného roztoku o neznámé koncentraci, na základě měření světelné pohltivosti, s roztokem stejné látky, jejíž koncentraci známe. Výhodou této metody je jednoznačně jednoduchost a časová nenáročnost. Předpokladem kolorimetrického stanovení je barevnost určované látky. Barevné látky se stanovují přímo v roztoku. Pokud látka není barevná, je nutné ji převést vhodnou reakcí na barevnou sloučeninu [40].

Typický příklad kolorimetrického stanovení je detekce peroxidu vodíku při jeho generování elektrickým výbojem v kapalině. Na výsledné stanovení se používá vysoce selektivní titanové činidlo, které je složeno ze síranu titaničitého, rozpuštěného ve zředěné kyselině sírové. Obsahuje mimo jiné i titaničitý iont, který v silně kyselém prostředí selektivně reaguje s peroxidem vodíku za vzniku žlutého zbarvení roztoku. Toto zbarvení je způsobeno tvorbou komplexu kyseliny peroxotitaničité. Absorpční maximum komplexu je 407 nm. Intenzita absorpce komplexu je přímo úměrná koncentraci peroxidu vodíku v komplexu [32].

2.5.3 Kolorimetrické stanovení oxidu dusíku

Griessova metoda patří mezi nepřímá kolorimetrická stanovení oxidu dusnatého a jeho metabolitů. Principem této metody je spektrofotometrické stanovení koncentrace dusitanů po diazotaci sulfanilamidu a kopulaci s N-(1-naftyl)ethylendiaminem s detekcí v oblasti 540 nm. Griessova reakce probíhá dvoukrokově. V prvním kroku vzniká reakcí se sulfanylovou kyselinou diazoniová sůl, která následně reaguje s N-(1-naftyl)ethylendiaminem za tvorby barevného produktu, který je poté stanoven spektrofotometricky při vlnové délce 543 nm. Je přijatelnou metodou pro detekci dusitanů v nízkých koncentracích [41]. Principiálně komerční činidla, která jsem při diplomové práci používala, by měla být založena právě na Griessově reakci.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

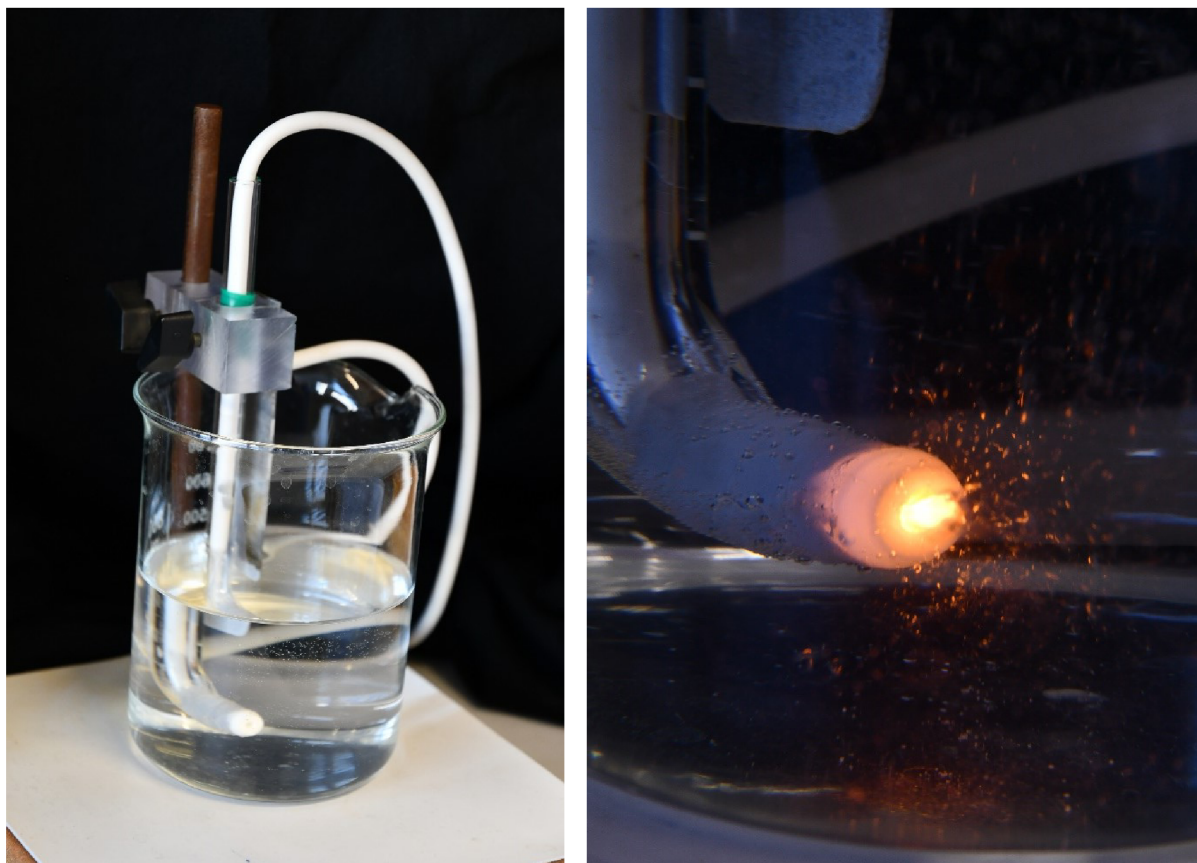
Hlavním cílem experimentální části diplomové práce byla analýza aktivních částic, generovaných při použití štěrbinového výboje v elektricky vodivém roztoku, který způsobil vznik plazmatického výboje. Aktivními částicemi, kterými jsem se v práci zabývala, byly dusičnany, dusitaný a peroxid vodíku. Látky jsem analyzovala v roztocích fosforečnanů a pro porovnání jsem používala chlorid sodný a kohoutkovou vodu.

Prvním úkolem v úvodu měření bylo sestrojení koncentračních řad dusičnanů a dusitanů pro kolorimetrické stanovení komerčními činidly. Tím byla získána data pro sestrojení kalibračních přímk. Druhým cílem bylo získání maximálních vlnových délek absorpce pro výsledný produkt stanovovaných látek s příslušným činidlem. Z těchto dat bylo poté vycházeno při dalších měřeních. Data pro peroxid vodíku, se kterým jsem pracovala i v bakalářské práci, jsem znovu neurčovala a vycházela z dat naměřených tam [34].

3.1 Použitá aparatura a přístroje

Aparatura, kterou jsem při experimentálních měřeních na diplomové práci používala, se skládala z následujících přístrojů. Jako zdroj energie, potřebný pro zapálení plazmatického výboje, byl používán zdroj vysokého stejnosměrného napětí, vyrobený v laboratoři plazmových procesů FCH VUT. Pro kontrolu vkládaného výkonu byl používán osciloskop Tektronix TDS 1012B. Dále se aparatura skládala z plazmového reaktoru složeného ze soustavy elektrod. Využívala jsem i klasické laboratorní vybavení – sadu zkumavek, plastovou injekční stříkačku na odběr vzorků opracovávaných výbojem, kádinky, skleněnou tyčinku a lodičku na navažování látek.

Soustava elektrod byla tvořena hlavní elektrodou, kterou tvoří wolframový drát. Ten je zabudován v keramické trysce se štěrbinovým ukončením (pin-hole). Druhou elektrodou byla hliníková plochá protielektroda. Aparatura je zobrazená na Obr. 4. Pro přípravu zásobních roztoků a navážení potřebného množství látek byly používány laboratorní váhy Scaltec SBC 41. Na měření vodivosti, která má vliv na iontovou sílu roztoku, a tedy produkci aktivních částic, byl používán konduktometr GRYF 107LP. Při experimentech byla dále hlídána hodnota pH roztoku pomocí pH metru WTW inoLab a pro analýzu zbarvených vzorků bylo využíváno světelné spektrofotometrie na spektrofotometru Unicam Helios Omega.



Obr. 4: Použitá aparatura na zapálení výboje (vlevo) a detail konce trysky se zapáleným výbojem (vpravo)

3.2 Použité chemikálie

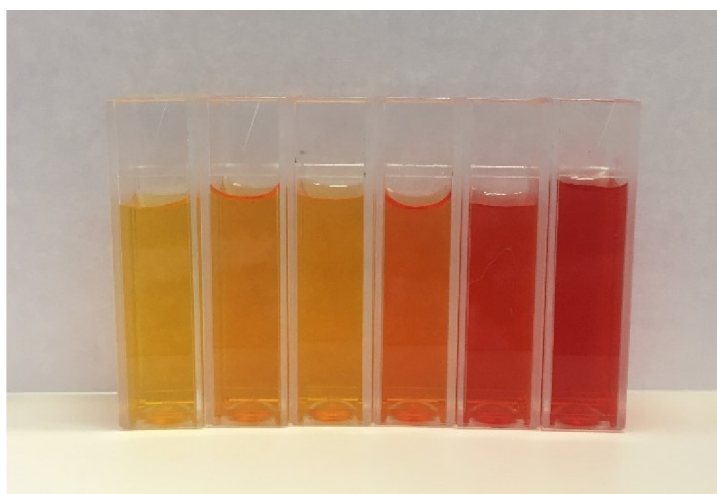
- | | |
|--|--------------------------|
| • Dusičnan sodný | Lach:ner, CAS 7631-99-4 |
| • Dusitan sodný | Lach:ner, CAS 7632-00-0 |
| • Dusičnan draselný | Lach:ner, CAS 7757-79-1 |
| • Dihydrát dihydrogenfosforečnan sodný | Lach:ner, CAS 13472-35-0 |
| • Dihydrát hydrogenfosforečnan sodný | Penta, CAS 10028-24-7 |
| • Dodekahydrát fosforečnan sodný | Lach:ner, CAS 10101-89-0 |
| • Chlorid sodný | Lach:ner, CAS 7647-14-5 |

3.3 Příprava roztoků

Pro experimentální měření byly vybrány modelové roztoky elektrolytů (fosforečnany a chlorid sodný v destilované vodě) a kohoutková voda. Fosforečnany se lišily obsahem kyselého vodíku, na základě toho se každý pohyboval v jiném rozmezí pH. Fosforečnany byly vybrány především díky jejich vlastnosti pufru, která zajistila stabilní pH během plazmového ošetření roztoku.

3.3.1 Stanovení kalibračních přímek dusitanů a dusičnanů

Zásobní roztoky byly připravovány rozpuštěním předem vypočítaného množství navážky elektrolytu v rozpouštědle – jeden litr destilované vody. V Tab. 1 jsem uvedla navážky látek pro přípravu koncentračních řad. Navážka v případě dusičnanů byla vypočítána tak, aby zásobní roztok obsahoval koncentraci dusičnanů 100 mg/l, v případě dusitanů 3,2 mg/l. Poté už docházelo pouze k ředění zásobního roztoku. Koncentrační řada dusičnanů byla 12,5; 25; 37,5; 50; 75 a 100 mg/l a po smíchání s činidlem je uvedena na Obr. 5. Koncentrační řada dusitanů byla 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,4; 0,8; 1,6 a 3,2 mg/l. V případě dusičnanů byla primární koncentrační řada připravena z dusičnanu sodného a pro porovnání a kontrolu i z dusičnanu draselného.



Obr. 5: Koncentrační řada dusičnanů po smíchání s činidlem

Tab. 1: Navážky jednotlivých látek pro přípravu koncentračních řad

Látka	Navážka [g]
NaNO ₃	0,136
NaNO ₂	0,031
KNO ₃	0,167

3.3.2 Příprava roztoků pro analýzu dusitanů, dusičnanů a peroxidu vodíku v PAW

Navážka elektrolytů pro stanovení dusičnanů, dusitanů a peroxidu vodíku ve fosforečnanech a chloridu sodném byla počítána tak, aby se vodivost roztoku pohybovala okolo 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Jedná se o vodivost blízkou vodivosti kohoutkové vody viz Tab. 2. Navážky elektrolytů byly počítány pro konkrétní vodivosti a reálné vodivosti byly následně proměřeny konduktometrem. Do Tab. 2 jsem uvedla množství navážek a hodnot pro jednotlivé látky. Zásobní roztok byl

připraven rozpuštěním daného množství elektrolytu v rozpouštědle – jeden litr destilované vody, až na případ kohoutkové vody (tap).

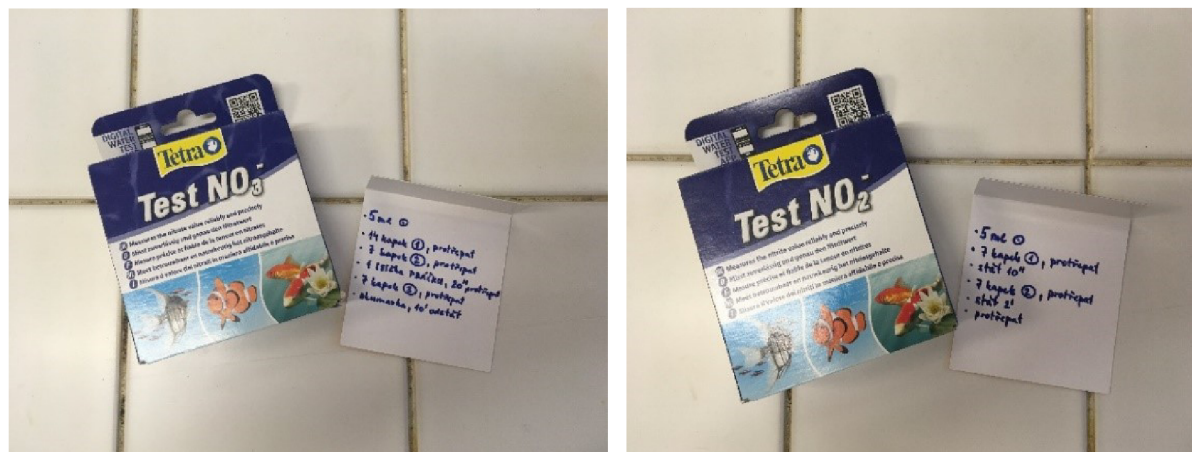
Tab. 2: Přehled hodnot zásobních roztoků

Elektrolyt	Navážka [g]	Molární hmotnost [g/mol]	Počáteční vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Počáteční pH
NaCl	0,231	58,44	460	7,8
Tap	/	18,02	380	7,2
Na₃PO₄	0,411	380,12	470	11,4
Na₂HPO₄	0,403	177,99	400	8,9
NaH₂PO₄	0,702	156,01	340	5,2

3.4 Postup měření experimentu

3.4.1 Stanovení kalibračních přímek dusitanů a dusičnanů

V úvodu experimentálního měření byl připraven zásobní roztok. Byla sestrojena koncentrační řada a z každého vzorku bylo odebráno 5 ml, do kterého byly přidány činidla pro spektrofotometrickou analýzu dusičnanů a dusitanů. Činidlo bylo přidáváno každé zvlášť do jiného vzorku. Na Obr. 6 jsou uvedeny jednotlivé sady činidla od značky Tetra pro spektrální analýzu vzorků. V případě stanovení dusičnanů i dusitanů je dán přesný postup, kolik činidla se pro jednotlivá stanovení mají do vzorku přidat.



Obr. 6: Sada činidel pro analýzu dusičnanů a dusitanů

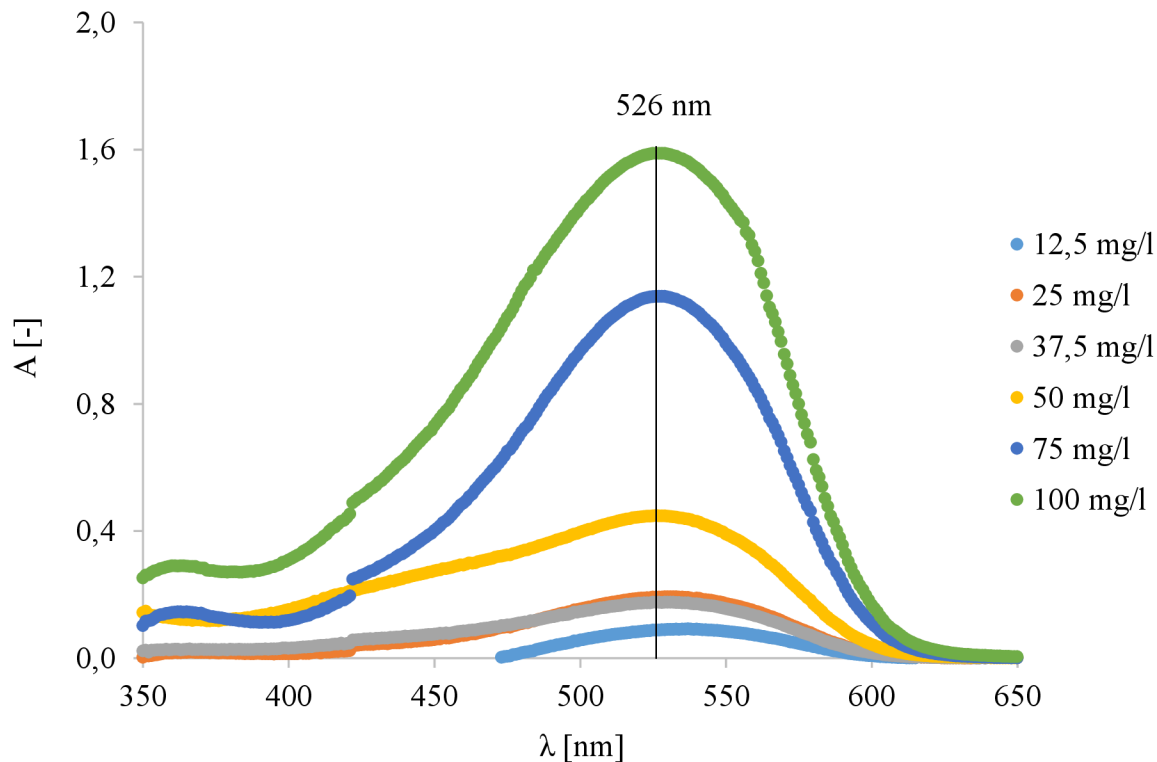
V případě dusitanů je postup následující:

- Odběr 5 ml vzorku
- Přidání sedmi kapek činidla 1, následně protřepat
- Nechat deset vteřin odstát
- Přidat sedm kapek činidla 2, následně protřepat
- Po dvou minutách analyzovat ve spektrofotometru

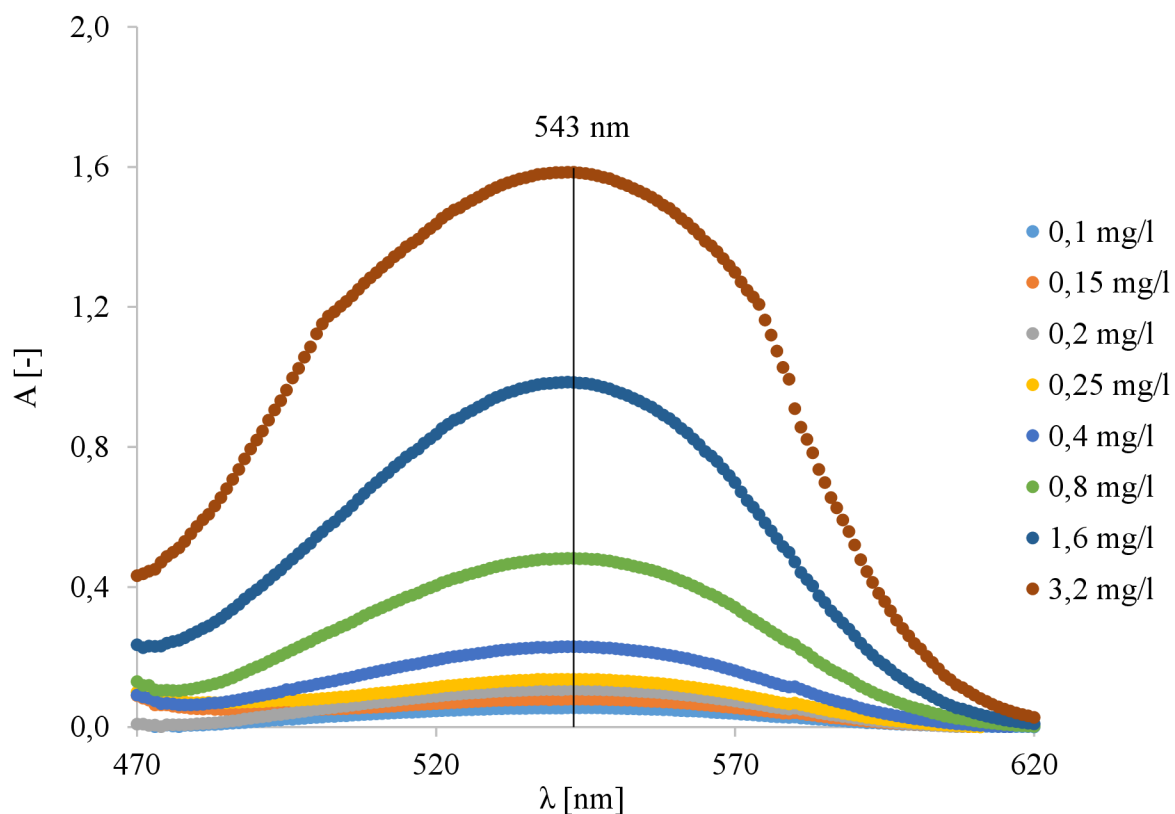
V případě dusičnanů je postup následující:

- Odběr 5 ml vzorku
- Přidání čtrnácti kapek činidla 1, následně protřepat
- Přidání sedmi kapek činidla 2, následně protřepat
- Přidat jednu lžičku prášku, následně dvacet vteřin třepat
- Přidat sedm kapek činidla 3, následně protřepat
- Po deseti minutách analyzovat ve spektrofotometru

Vzorky byly na spektrofotometru analyzovány v širokém rozsahu absorpčního spektra 350-650 nm. Měření bylo stanovováno na blank – 5 ml destilované vody s přidavkem činidel pro stanovení dusičnanů a dusitanů. Naměřená data byla uložena na flashdisk a zpracována do Obr. 7 pro dusičnany a Obr. 8 pro dusitany. Z grafů byla následně určena maximální vlnová délka pro absorpci vzorku s příslušným činidlem.



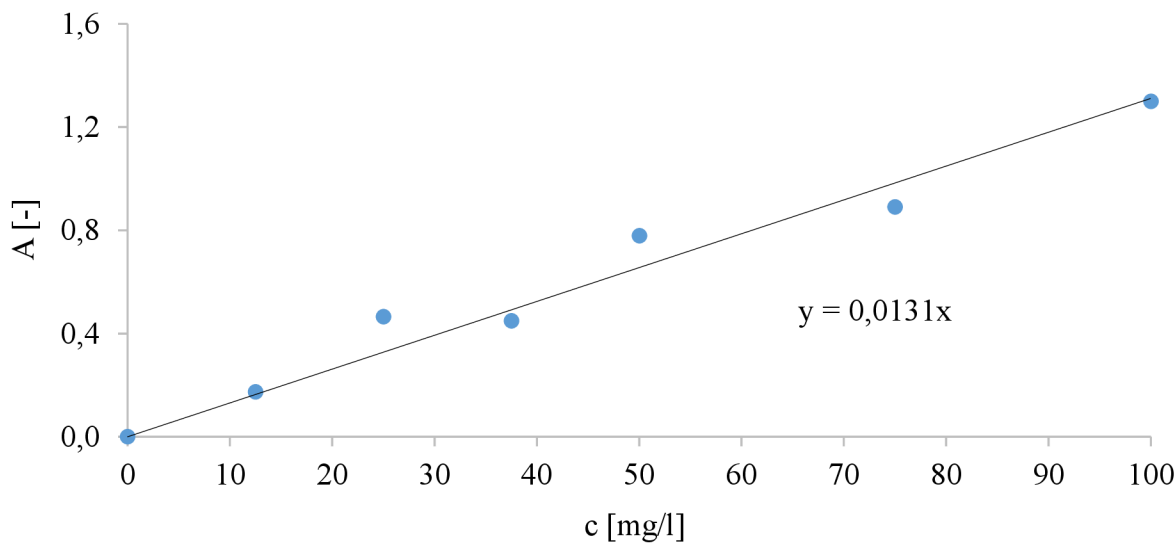
Obr. 7: Závislost absorpance vzorku s činidlem na vlnové délce pro stanovení dusičnanů



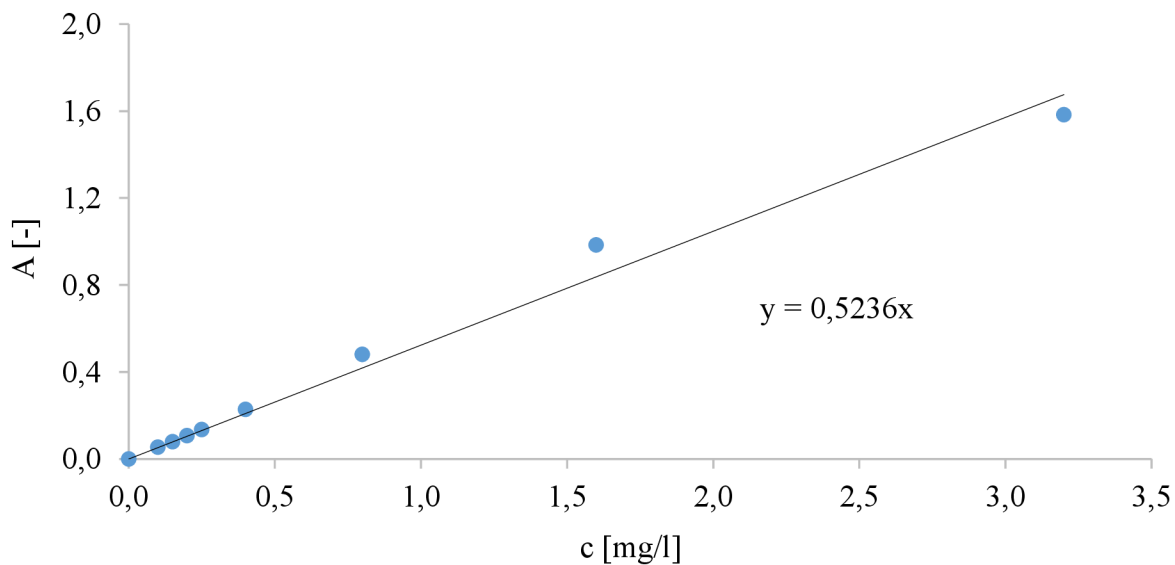
Obr. 8: Závislost absorbance vzorku s činidlem na vlnové délce pro stanovení dusitanů

3.4.2 Sestrojení kalibračních přímk

Z grafů na Obr. 7 a Obr. 8 uvedených v předchozí kapitole byla určena absorpční maxima, která jsou pro přehled uvedena i v Tab. 3. Hodnota pro dusičnany byla stanovena na 526 nm a pro dusitany na 543 nm. Hodnota pro peroxid vodíku byla převzata z mé bakalářské práce a činila 407 nm [34]. Při těchto vlnových délkách byly sestaveny kalibrační přímky. Na Obr. 9 je uvedena pro dusičnany a na Obr. 10 pro dusitany.



Obr. 9: Kalibrační přímka pro dusičnany



Obr. 10: Kalibrační přímka pro dusitaný

3.4.3 Postup měření pro analýzu dusitanů, dusičnanů a peroxidu vodíku v PAW

Na začátku experimentálního měření byl připraven zásobní roztok elektrolytu v destilované vodě, případně kohoutkové vodě. Před aplikací plazmatického výboje byla proměřena počáteční vodivost a pH. Ze zásobního roztoku bylo do kádinky o objemu 600 ml nebo 800 ml odlito 500 ml. Do kádinky byla ponořena keramická plazmatická tryska tak, aby byl ponořen její konec. Měření bylo vždy prováděno pro kladnou i zápornou polaritu zapojení elektrod. Po zapnutí zdroje se v roztoku generoval plazmatický výboj a v daných časových intervalech po jedné minutě byly odebírány vzorky – 2 ml pro stanovení peroxidu vodíku a 5 ml pro stanovení dusičnanů, respektive dusitanů. Vzorek peroxidu vodíku byl nechán ve zkumavce reagovat s 1 ml titanového činidla, složeného ze síranu titaničitého, rozpuštěného ve zředěné kyselině sírové [34]. Celkový čas výboje byl pět minut, na konci experimentu byla opět proměřena

vodivost a pH. V případě dusičnanů a dusitanů se po odběru vzorků přidávala činidla uvedená na Obr. 6 podle daného postupu míchání. Sada připravených vzorků byla poté analyzována ve spektrofotometru, kde se měřila jejich absorbance. Naměřené hodnoty absorbance byly použity k výpočtu koncentrace, kde využíváme přepočítání přes rovnici regrese jednotlivých vzorků. Přehled hodnot rovnic regrese pro jednotlivé látky je uveden v Tab. 3. Hodnota pro peroxid vodíku byla převzata z mé bakalářské práce [34].

Tab. 3: Přehled hodnot rovnic regrese jednotlivých látek a vlnové délky pro maximální absorpci

Sloučenina	Rovnice regrese	Vlnová délka pro maximální absorpci [nm]
Peroxid vodíku	$A = 0,46c(H_2O_2)$	407
Dusičnany	$A = 0,013c(NO_3^-)$	526
Dusitany	$A = 0,52c(NO_2^-)$	543

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

Na experimentální měření jsem používala elektrodovou konfiguraci pin-hole, kam bylo přiváděno stejnosměrné napětí po dobu pěti minut. Při svých měřeních jsem nesledovala vliv vodivosti roztoku nebo vkládaného výkonu ze zdroje a tyto parametry jsem při experimentech neměnila. Výjimkou bylo použití záporné polarizace při sledování krátkodobé stálosti částic v plazmatu aktivované vodě. Více v kapitole 4.3. Vodivost roztoku se při přípravě pohybovala okolo 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, protože se jedná o vodivost blízkou vodivosti kohoutkové vody. Do roztoků bylo vkládáno 60 W ze zdroje vysokého stejnosměrného napětí. Do Tab. 4 byly uvedeny počáteční hodnoty pH jednotlivých roztoků a do Tab. 5 pro porovnání konečné hodnoty po aktivaci roztoků v plazmatu. Z Tab. 4 a Tab. 5 vyplývá, že se fosforečnany opravdu chovají jako pufry a drží stabilní hodnotu pH po celou dobu opracovávání roztoku ve výboji.

Tab. 4: Počáteční hodnoty pH jednotlivých roztoků

	NaCl	Tap	Na₃PO₄	Na₂HPO₄	NaH₂PO₄
Počáteční pH	7,8	7,2	11,4	8,9	5,2

Tab. 5: Konečné hodnoty pH jednotlivých roztoků po aktivaci v plazmatu

	NaCl	Tap	Na₃PO₄	Na₂HPO₄	NaH₂PO₄
Kladná polarita	7,1	7,7	10,7	8,8	5,7
Záporná polarita	7,4	7,5	10,8	8,7	5,6

4.1 Časový plán měření vzorků

Důležité hledisko, kterým jsem se v práci zabývala, byl časový odstup, a tedy stabilita zkoumaných částic ve vzorcích plazmatem aktivované vody. Pro měření dlouhodobé stálosti byl vytvořen časový plán uvedený v Tab. 6. Vzorky byly proměřovány ihned po aktivaci roztoku v plazmatu, po sedmi, čtrnácti a dvaceti osmi dnech uchování v temnu při laboratorní teplotě.

Tab. 6: Časový plán měření

Látka	NaCl	Tap	Na ₃ PO ₄	Na ₂ HPO ₄	NaH ₂ PO ₄
Příprava	25. 10.	1. 11.	8. 11.	15. 11.	22. 11.
7. den	1. 11.	8. 11.	15. 11.	22. 11.	29. 11.
14. den	8. 11.	15. 11.	22. 11.	29. 11.	6. 12.
28. den	22. 11.	29. 11.	6. 12.	13. 12.	20. 12.

4.2 Stanovení vzorků v čase přípravy

Jednotlivé roztoky byly opracovávány výbojem po dobu pěti minut, kdy každou minutu byl výboj zastaven a odebrán vzorek pro stanovení peroxidu vodíku, dusičnanů a dusitanů v čase přípravy. Měření bylo prováděno pro obě polaritu.

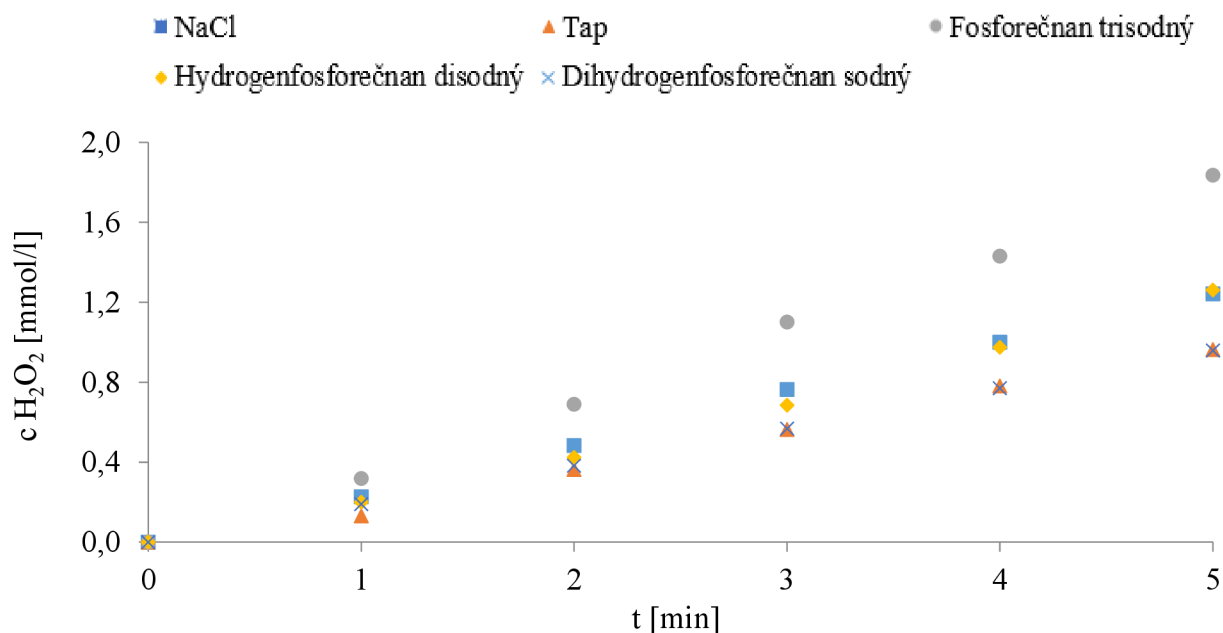
4.2.1 Peroxid vodíku

Naměřená data byla zpracována do grafu na Obr. 11 pro kladnou polaritu zapojení elektrod. Na Obr. 12 je graf pro zápornou polaritu.

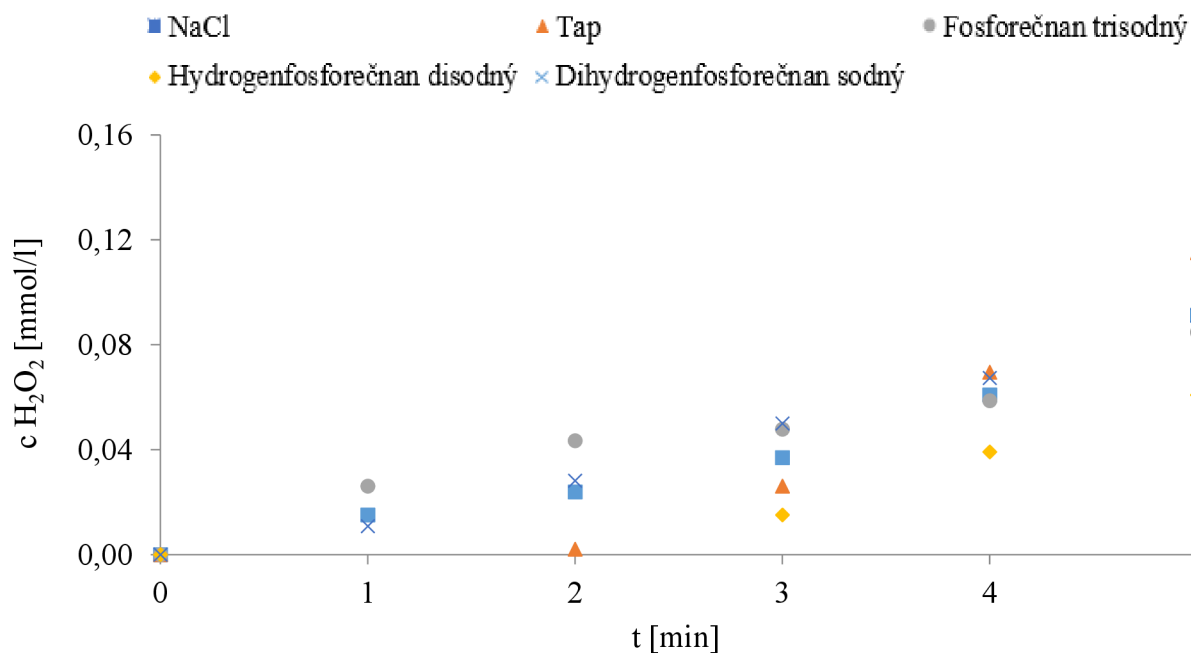
Z grafů je patrné, že koncentrace peroxidu vodíku lineárně roste s časem působení plazmatického výboje. V záporné polaritě bylo vyzorováno, že se roztok více zahřívá oproti polaritě kladné. Podíl vložené energie je v kladné i záporné polaritě stejný, ale rozdílné je rozložení do dalších procesů. V případě kladné polaritu se energie více spotřebovává na aktivaci chemických reakcí, vedoucích například ke vzniku peroxidu vodíku. Díky tomu se v kladné polaritě generuje více aktivních částic na rozdíl od záporné polaritu. Konečná koncentrace (brána hodnota v páté minutě opracování roztoku výbojem) vygenerovaného peroxidu vodíku v jednotlivých roztocích pro obě polaritu je uvedena v Tab. 7. V případě záporné polaritu se více projeví ohřev kapaliny a jsou zde produkovány silnější rázové vlny než v polaritě kladné.

Jelikož jsem do roztoků vkládala stejný výkon ze zdroje a neměnila ani počáteční vodivost, bude mít důležitý vliv na produkci aktivních částic hodnota pH. Z Tab. 7 vyplývá, že v případě

kladné polarity se v zásaditém prostředí generuje více peroxidu vodíku než v kyselém. Z toho by se dalo usoudit, že v kyselém prostředí se peroxid vodíku rychleji rozkládá a je ho v tomto prostředí méně. Chlorid sodný má pH blízké neutrální oblasti, a tedy blízké hodnotě pH hydrogenfosforečnanu disodného. V těchto roztocích se generuje přibližně stejná koncentrace peroxidu vodíku. Vzhledem k celkově nízké produkci peroxidu vodíku podle Tab. 7 v záporné polaritě nelze z porovnání vyvodit dostatečně relevantní závěry.



Obr. 11: Koncentrace peroxidu vodíku během působení výboje – kladná polarita



Obr. 12: Koncentrace peroxidu vodíku během působení výboje – záporná polarita

Tab. 7: Koncentrace peroxidu vodíku v jednotlivých roztocích po pěti minutové aktivaci roztoku v plazmatu

Elektrolyt (pH)	Koncentrace H ₂ O ₂ [mmol/l]	
	Kladná polarita	Záporná polarita
NaCl (7,8)	1,24	0,09
Tap (7,2)	0,96	0,12
Na₃PO₄ (11,4)	1,84	0,09
Na₂HPO₄ (8,9)	1,26	0,06
NaH₂PO₄ (5,2)	0,96	0,09

4.2.2 Stanovení dusičnanů a dusitanů

Naměřená experimentální data pro dusičnany jsou uvedena v Tab. 8 pro kladnou polaritu zapojení elektrod a v Tab. 9 pro zápornou polaritu. Pro dusitany jsou data uvedena v Tab. 10 pro kladnou polaritu a v Tab. 11 pro zápornou polaritu zapojení elektrod.

Rozdíl mezi base line a vzorkem v nulté minutě je, že base line byla tvořena 5 ml destilované vody a vzorek v nulté minutě 5 ml zásobního roztoku. Poté bylo do obou vzorků přidáno už pouze činidlo pro spektrofotometrickou analýzu, tudíž vzorek v nulté minutě nebyl nijak opracováván plazmatickým výbojem, a proto ho lze brát jako slepý vzorek pro určení koncentrace aktivních částic bez opracování výbojem.

Podívejme se na rozdíl fosforečnanů a kohoutkové vody s chloridem sodným v případě nultého vzorku. V roztocích fosforečnanů se v nultém vzorku nenacházejí dusičnany ani dusitany. V roztoku kohoutkové vody je výrazné zastoupení dusičnanů, které se v kohoutkové vodě vyskytují běžně. Na druhou stranu se v kohoutkové vodě podle naměřených dat nevyskytují dusitany. To může odpovídat realitě, protože se jedná o látku ve vysoké koncentraci škodlivou pro organismus. V České republice je stanovena limitní hodnota pro výskyt dusičnanů v pitné vodě na 50 mg/l. Pro dusitany je tato hodnota stanovena na 0,5 mg/l¹.

¹ Limitní hodnoty byly převzaty z vyhlášky č. 252/2004 Sb., která stanovuje hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.

Absolutní hodnota kohoutkové vody (tap) detekuje množství dusičnanů pro potenciální hnojení rostlin, případně jejich zdraví škodlivý limit. Přírůstek dusičnanů reflektuje efektivitu výboje v tomto prostředí a tato hodnota je relevantnější porovnatelná s ostatními roztoky, kde na začátku byla nulová koncentrace dusičnanů.

Na koncentraci dusitanů má vliv koncentrace peroxidu vodíku, díky kterému dochází snáze k rekombinaci této částice. Z následujících tabulek vyplývá, že v kyselém prostředí je koncentrace dusitanů nižší než v případě dusičnanů. To potvrzují i výsledky v Tab. 7, kdy se peroxid vodíku v kyselém prostředí rychleji rozkládá a je ho v tomto prostředí méně než v zásaditém. Peroxid vodíku totiž svým rozkladem oxiduje dusitany na dusičnany, a proto je jejich koncentrace v kyselém prostředí vyšší. V obou polaritách a pro všechny vybrané elektrolyty se dusitany chovají jako nejcitlivější částice, zejména díky své nízké koncentraci v roztocích. Během působení výboje nedochází k výrazné změně jejich koncentrace. Nízká koncentrace dusičnanů a dusitanů může být dána například vložení nedostatečného výkonu ze zdroje, a tudíž nedokonalého zapálení výboje v roztoku a menší generaci aktivních částic. Tento dopad na generaci aktivních částic byl vyzkoušen při opracování roztoku fosforečnanu trisodného pro stanovení dusičnanů v kladné polaritě.

Tab. 8: Koncentrace dusičnanů během působení výboje – kladná polarita

Čas [min]	Koncentrace dusičnanů [mg/l]					
	NaCl (7,8)	Tap (absolutní hodnota)	Tap (přírůstek dusičnanů)	Na ₃ PO ₄ (11,4)	Na ₂ HPO ₄ (8,9)	NaH ₂ PO ₄ (5,2)
0	0,00	7,15	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,62	20,54	13,39	0,00	0,00	0,54
2	0,92	21,31	14,16	0,00	0,00	0,08
3	0,92	31,46	24,31	0,31	2,38	0,46
4	0,54	22,85	15,70	0,00	0,31	0,00
5	1,08	31,15	24,00	0,00	0,31	0,54

Tab. 9: Koncentrace dusičnanů během působení výboje – záporná polarita

Čas [min]	Koncentrace dusičnanů [mg/l]					
	NaCl (7,8)	Tap (absolutní hodnota)	Tap (přírůstek dusičnanů)	Na ₃ PO ₄ (11,4)	Na ₂ HPO ₄ (8,9)	NaH ₂ PO ₄ (5,2)
0	0,00	7,15	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,62	10,31	3,16	0,92	0,31	0,38
2	0,69	16,31	9,16	0,23	0,00	0,00
3	0,92	16,08	8,93	0,23	0,00	0,00
4	0,85	11,15	4,00	0,08	0,00	0,92
5	1,31	22,85	15,70	0,00	0,00	0,23

Tab. 10: Koncentrace dusitanů během působení výboje – kladná polarita

Čas [min]	Koncentrace dusitanů [mg/l]				
	NaCl (7,8)	Tap (7,2)	Na ₃ PO ₄ (11,4)	Na ₂ HPO ₄ (8,9)	NaH ₂ PO ₄ (5,2)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,01	0,01	0,03	0,00	0,01
2	0,01	0,06	0,02	0,01	0,01
3	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02
4	0,03	0,03	0,03	0,01	0,03
5	0,03	0,02	0,05	0,02	0,03

Tab. 11: Koncentrace dusitanů během působení výboje – záporná polarita

Čas [min]	Koncentrace dusitanů [mg/l]				
	NaCl (7,8)	Tap (7,2)	Na ₃ PO ₄ (11,4)	Na ₂ HPO ₄ (8,9)	NaH ₂ PO ₄ (5,2)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,01	0,04	0,02	0,02	0,00
3	0,01	0,06	0,05	0,03	0,02
4	0,02	0,12	0,04	0,03	0,00
5	0,02	0,13	0,05	0,03	0,01

4.3 Krátkodobá stálost částic v PAW

Důležitým aspektem, kterým jsem se v diplomové práci zabývala, bylo sledování stálosti vybraných částic v plazmatem aktivované vodě s časovým odstupem. Byly provedeny experimenty pro interpretaci krátkodobé stálosti částic v PAW s odstupem minut, maximálně hodin. Experimenty byly prováděny pro všechny vybrané elektrolyty a v obou polaritách. Výkon ze zdroje vysokého stejnosměrného napětí vložený do roztoků byl pro kladnou polaritu 60 W a pro zápornou polaritu 130 W. Při zapojení hlavní elektrody k záporné polaritě zdroje se výboj negeneroval stabilně, tudíž bylo zapotřebí zvýšení dodávaného výkonu. Roztok se pak v této polaritě více zahříval, přičemž při dlouhodobějším překročení teploty roztoku nad 30 °C mohlo docházet k termickému rozkladu peroxidu vodíku.

Sledovala jsem krátkodobou stálost peroxidu vodíku, dusičnanů a dusitanů během jedné hodiny od opracování roztoku ve výboji. Experiment byl prováděn s 500 ml zásobního roztoku, který byl opracováván ve výboji po dobu pěti minut. Zásobní roztok byl připraven poloviční navázkou uvedenou v Tab. 2, aby nedocházelo ke změně vodivosti roztoku. Během generace elektrického výboje v roztoku byl výboj každou minutu zastaven a roztok tyčinkou promíchán pro simulaci odběrů vzorků. Ihned po opracování byl odebrán první vzorek pro stanovení peroxidu vodíku, dusičnanů a dusitanů v čase nula a proměřen na spektrofotometru při daných vlnových délkách. Odběry z opracovaného vzorku byly prováděny každých deset minut a na spektrofotometru analyzovány.

4.3.1 Ověření stability blanku pro stanovení dusičnanů a dusitanů

Vzhledem k časté změně vlnové délky na spektrofotometru při proměřování vzorků, s ohledem na stanovované částice, bylo nutné opakovaně proměřovat blank pro jednotlivé vlnové délky. V rámci práce byl tudíž proveden experiment na ověření stability blanku pro stanovení dusičnanů a dusitanů. V experimentech pro stanovení těchto látek je používán blank tvořený 5 ml destilované vody s přidáním činidel pro spektrofotometrickou analýzu a podle postupu uvedeného v kapitole 3.4. 1. Ale protože je celkový čas proměření jedné sady vzorků pro získání krátkodobé stálosti jedna hodina a postup míchání činidel uvádí, že pro stanovení dusičnanů je nutné odstát vzorku po smíchání s činidlem deset minut, pro dusitany dvě minuty, bylo provedeno toto ověření, jestli je možné použít jeden blank na proměření celé jedny sady krátkodobé stálosti. Experiment byl proveden po dobu čtyřiceti minut, kdy každých pět minut byl vzorek na spektrofotometru opakovaně proměřen. Blank byla destilovaná voda. Z Tab. 12 lze usoudit, že hodnota naměřené absorbance se s časovým odstupem příliš nemění, a tudíž je stabilita blanku pro proměření krátkodobé stálosti dostačující. Při proměřování dusičnanů byl vzorek proměřen ihned po smíchání s činidlem (bez odstopu deseti minut podle návodu) a hodnota absorbance byla v obou případech stejná.

Tab. 12: Stabilita činidla pro stanovení dusičnanů a dusitanů

Čas [min]	Absorbance	
	Dusičnany	Dusitany
0	0,131	0,021
5	0,131	0,024
10	0,131	0,025
15	0,131	0,026
20	0,132	0,026
25	0,132	0,027
30	0,132	0,027
35	0,132	0,027
40	0,132	0,027

4.3.2 Peroxid vodíku

Do Tab. 13 byly uvedeny naměřené hodnoty krátkodobé stálosti peroxidu vodíku v PAW pro kladnou polaritu, do Tab. 14 pro zápornou polaritu. Z Tab. 13 a Tab. 14 lze vyzpozorovat, že hodnota koncentrace ihned po opracování roztoku ve výboji (čas nula), pro roztok fosforečnanu trisodného a hydrogenfosforečnanu disodného, je velmi podobná. Z tabulek také vyplývá, že v záporné polaritě je nižší koncentrace peroxidu vodíku. Pokud se podíváme na krátkodobou stálost, lze si všimnout, že peroxid vodíku je velmi stabilní v roztoku chloridu sodného, kohoutkové vody a hydrogenfosforečnanu disodném, kdy se hodnota koncentrace příliš nevychyluje. pH všech třech elektrolytů je neutrální. Z toho lze vyvodit závěr, že peroxid vodíku je nejvíce stabilní v neutrálním prostředí. Z tabulek lze také vyvodit, že v zásaditém prostředí se peroxidu vodíku generuje více, ale není příliš stabilní.

Tab. 13: Krátkodobá stálost peroxidu vodíku v PAW – kladná polarita

Stárnutí PAW [min]	Koncentrace H ₂ O ₂ [mmol/l]				
	NaCl (7,8)	Tap (7,2)	Na ₃ PO ₄ (11,4)	Na ₂ HPO ₄ (8,9)	NaH ₂ PO ₄ (5,2)
0	0,81	0,27	0,95	0,97	0,61
10	0,76	0,25	0,87	0,95	0,81
20	0,75	0,25	0,82	0,96	0,75
30	0,73	0,29	0,73	0,96	0,63
40	0,72	0,26	0,67	0,95	0,83
50	0,73	0,25	0,63	0,94	0,67
60	0,74	0,32	0,58	1,01	0,66

Tab. 14: Krátkodobá stálost peroxidu vodíku v PAW – záporná polarita

Stárnutí PAW [min]	Koncentrace H ₂ O ₂ [mmol/l]				
	NaCl (7,8)	Tap (7,2)	Na ₃ PO ₄ (11,4)	Na ₂ HPO ₄ (8,9)	NaH ₂ PO ₄ (5,2)
0	0,08	0,11	0,19	0,21	0,37
10	0,08	0,11	0,02	0,30	0,22
20	0,07	0,11	0,06	0,23	0,39
30	0,08	0,11	0,00	0,25	0,66
40	0,07	0,10	0,02	0,21	0,30
50	0,07	0,11	0,03	0,22	0,20
60	0,06	0,10	0,04	0,19	0,65

4.3.3 Dusitany

Do Tab. 15 byly uvedeny naměřené hodnoty krátkodobé stálosti dusitanů v PAW pro kladnou polaritu, do Tab. 16 pro zápornou polaritu. Z Tab. 15 vyplývá, že v roztoku hydrogenfosforečnanu disodného se generovala nulová koncentrace dusitanů. Téhož výsledku bylo dosaženo podle naměřených dat v Tab. 16 pro zápornou polaritu roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného. Z toho vyplývá, že pro krátkodobé uchování PAW není vhodné (bráno pouze pro fosforečnany) kyselé a neutrální prostředí. Z naměřených dat uvedených v tabulkách, lze také vyvodit, že koncentrace vygenerovaných dusitanů není vysoká, ale při krátkodobém uchování vykazuje stabilitu, a to bez ohledu na polaritě hlavní elektrody použité pro generaci PAW.

Tab. 15: Krátkodobá stálost dusitanů v PAW – kladná polarita

Stárnutí PAW [min]	Koncentrace dusitanů [mg/l]				
	NaCl (7,8)	Tap (7,2)	Na₃PO₄ (11,4)	Na₂HPO₄ (8,9)	NaH₂PO₄ (5,2)
0	0,03	0,06	0,04	0,00	0,02
10	0,03	0,06	0,02	0,00	0,01
20	0,03	0,06	0,03	0,00	0,01
30	0,02	0,06	0,04	0,00	0,01
40	0,02	0,06	0,04	0,00	0,01
50	0,01	0,06	0,04	0,00	0,00
60	0,01	0,08	0,03	0,00	0,00

Tab. 16: Krátkodobá stálost dusitanů v PAW – záporná polarita

Stárnutí PAW [min]	Koncentrace dusitanů [mg/l]				
	NaCl	Tap	Na₃PO₄	Na₂HPO₄	NaH₂PO₄
0	0,12	0,10	0,09	0,09	0,00
10	0,10	0,14	0,08	0,08	0,00
20	0,07	0,14	0,08	0,08	0,00
30	0,07	0,08	0,08	0,07	0,00
40	0,07	0,10	0,08	0,07	0,00
50	0,04	0,08	0,07	0,08	0,00
60	0,03	0,09	0,07	0,07	0,00

4.3.4 Dusičnany

Do Tab. 17 byly uvedeny naměřené hodnoty krátkodobé stálosti dusičnanů v PAW pro kladnou polaritu, do Tab. 18 pro zápornou polaritu. Z Tab. 17 vyplývá, že v roztoku fosforečnanu trisodného (pH 11,4) se generovala nulová koncentrace dusičnanů, nízká koncentrace byla naměřena i pro zápornou polaritu. Tudíž z toho lze vyvodit závěr, že se v tomto prostředí dusičnany špatně generují. To by mohlo vypovídat, že v zásaditém prostředí nedochází k oxidaci dusitanů na dusičnany díky peroxidu vodíku, tak jako v kyselém prostředí. To by potvrzovala i vyšší koncentrace dusičnanů v kyselém prostředí. Detailnější popis přeměny dusitanů na dusičnany je uvedený v kapitole 2.1.2. Pokud se podíváme na krátkodobou stálost, lze si všimnout, že dusičnany nejsou příliš stabilní částicí v PAW v první hodině uchování.

Tab. 17: Krátkodobá stálost dusičnanů v PAW – kladná polarita

Stárnutí PAW [min]	Koncentrace dusičnanů [mg/l]				
	NaCl (7,8)	Tap (7,2)	Na₃PO₄ (11,4)	Na₂HPO₄ (8,9)	NaH₂PO₄ (5,2)
0	1,38	42,38	0,00	0,38	1,38
10	1,46	16,77	0,00	0,38	0,46
20	1,31	37,38	0,00	0,38	2,54
30	0,23	34,31	0,00	2,31	1,77
40	0,31	24,46	0,00	1,23	0,92
50	1,23	49,92	0,00	0,92	0,92
60	1,69	31,92	0,00	1,31	0,92

Tab. 18: Krátkodobá stálost dusičnanů v PAW – záporná polarita

Stárnutí PAW [min]	Koncentrace dusičnanů [mg/l]				
	NaCl (7,8)	Tap (7,2)	Na₃PO₄ (11,4)	Na₂HPO₄ (8,9)	NaH₂PO₄ (5,2)
0	2,46	20,85	0,31	2,00	0,00
10	2,31	14,62	0,00	1,92	0,08
20	1,69	15,54	0,00	1,31	0,08
30	2,31	38,08	0,00	0,92	0,23
40	1,38	14,92	0,00	1,08	0,54
50	1,46	24,00	0,00	1,54	0,15
60	0,92	17,31	0,00	1,62	0,15

4.4 Dlouhodobá stálost částic v PAW

Podle časového rozvržení uvedeného v Tab. 6 byla generována PAW z jednotlivých elektrolytů. Pro porovnání s krátkodobou stálostí částic v PAW byla sledována i ta dlouhodobá v řádech týdnů.

Do opracovávaných roztoků jsem vkládala stejný výkon ze zdroje napětí a neměnila ani jejich počáteční vodivost. V experimentech jsem se zaměřila na sledování stálosti částic v PAW a vlivu pH na produkci aktivních částic. Počáteční hodnoty pH vybraných elektrolytů jsou uvedené v Tab. 4 a konečné hodnoty pH po opracování roztoku v plazmatickém výboji jsou uvedené v Tab. 5. Všechny roztoky elektrolytů opracované plazmatickým výbojem byly proměřovány ihned po pětiminutovém opracování ve výboji (čas nula), po týdnu, po dvou týdnech a po čtyřech týdnech uchování v temnu při laboratorní teplotě.

4.4.1 Peroxid vodíku

Podívejme se na dlouhodobou stálost peroxidu vodíku v PAW. Roztok chloridu sodného s časovým odstupem od generace plazmatického výboje, obsahoval při každém dalším proměření nižší koncentraci peroxidu vodíku v obou polaritách. Procentuální úbytek koncentrace peroxidu vodíku po čtyřech týdnech uchování byl pro jednotlivé elektrolyty uveden do Tab. 19. Z toho lze usoudit, že se ve většině vybraných elektrolytů peroxid vodíku

během jednoho měsíce uchování zcela rozloží. Minimální pokles byl zaznamenán v záporné polaritě roztoku hydrogenfosforečnanu disodného.

Tab. 19: Procentuální úbytek peroxidu vodíku v PAW po čtyřech týdnech uchování

Elektrolyt (pH)	Úbytek koncentrace H ₂ O ₂ [%]	
	PAW připravená výbojem v kladné polaritě	PAW připravená výbojem v záporné polaritě
NaCl (7,8)	24	100
Tap (7,2)	100	100
Na₃PO₄ (11,4)	100	100
Na₂HPO₄ (8,9)	52	4
NaH₂PO₄ (5,2)	92	71

Z naměřených dat uvedených v Tab. 20 pro kladnou a v Tab. 21 pro zápornou polaritu bylo zjištěno, že koncentrace peroxidu vodíku v roztoku chloridu sodného, hydrogenfosforečnanu disodného a dihydrogenfosforečnanu sodného každý týden klesala, ale i ve čtvrtém týdnu uchování došlo k naměření nenulové koncentrace peroxidu vodíku v těchto elektrolytech. Podívejme se na dlouhodobou stálost peroxidu vodíku v PAW. Hodnoty v tabulkách ukazují v jednotlivých týdnech pokles koncentrace peroxidu vodíku v roztocích. Roztok chloridu sodného, hydrogenfosforečnanu disodného a dihydrogenfosforečnanu sodného vykazují pomalejší rozklad (daný jinou kinetikou) než kohoutková voda a fosforečnan trisodný. Jako v krátkodobé stálosti i zde platí, že v zásaditém pH se generuje více peroxidu vodíku, ale není v tomto prostředí příliš stabilní.

Tab. 20: Dlouhodobá stálost peroxidu vodíku v PAW – kladná polarita

Stárnutí PAW [týden]	Koncentrace H ₂ O ₂ [mmol/l]				
	NaCl (7,8)	Tap (7,2)	Na ₃ PO ₄ (11,4)	Na ₂ HPO ₄ (8,9)	NaH ₂ PO ₄ (5,2)
0.	1,24	0,96	1,84	1,26	0,96
1.	1,19	0,22	0,33	1,02	0,52
2.	1,13	0,02	0,02	0,94	0,29
4.	0,94	0,00	0,00	0,61	0,08

Tab. 21: Dlouhodobá stálost peroxidu vodíku v PAW – záporná polarita

Stárnutí PAW [týden]	Koncentrace H ₂ O ₂ [mmol/l]				
	NaCl (7,8)	Tap (7,2)	Na ₃ PO ₄ (11,4)	Na ₂ HPO ₄ (8,9)	NaH ₂ PO ₄ (5,2)
0.	0,09	0,12	0,09	0,06	0,09
1.	0,07	0,02	0,03	0,06	0,05
2.	0,04	0,00	0,00	0,03	0,05
4.	0,00	0,00	0,00	0,06	0,03

4.4.2 Dusitaný

V případě dlouhodobé stálosti dusitanů není trend koncentrace tak zřejmý jako v případě peroxidu vodíku. Naměřená data dlouhodobé stálosti dusitanů byla uvedena do Tab. 22 pro kladnou polaritu a do Tab. 23 pro zápornou. Pokles koncentrace dusitanů mohl být důsledkem oxidace dusitanů na dusičnany díky peroxidu vodíku. Pro roztok dihydrogenfosforečnanu sodného platí, že v kladné polaritě se po celou dobu experimentu negenerovala žádná koncentrace dusitanů. Nulová koncentrace byla naměřena i v záporné polaritě téhož roztoku v krátkodobé stálosti. Tudíž z toho lze vyvodit, že kyselé prostředí není vhodné pro stálost dusitanů. To je způsobeno tím, že kyselé prostředí podporuje rozklad peroxidu vodíku, který oxiduje dusitaný na dusičnany. Hodnoty v tabulkách ukazují, že v záporné polaritě dochází

k nepatrně vyšší produkci dusitanů. Pěkně to vyplývá například z roztoku kohoutkové vody. To by mohlo být dáno tím, že v záporné polaritě není generováno tolik peroxidu vodíku, takže dusitany nemá na dusičnany co oxidovat. Měření také potvrzuje, že dusitany jsou nejcitlivější zkoumanou částicí, zejména díky nízké koncentraci v roztocích. Jako v krátkodobé stálosti částic v kapitole 4.3.3 lze podotknout, že ani v dlouhodobé stálosti není koncentrace vygenerovaných dusitanů vysoká, ale vykazuje stabilitu, a to bez ohledu na polaritě hlavní elektrody použité pro generaci PAW.

Tab. 22: Dlouhodobá stálost dusitanů v PAW – kladná polarita

Stárnutí PAW [týden]	Koncentrace dusitanů [mg/l]				
	NaCl (7,8)	Tap (7,2)	Na₃PO₄ (11,4)	Na₂HPO₄ (8,9)	NaH₂PO₄ (5,2)
0.	0,03	0,02	0,05	0,02	0,00
1.	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00
2.	0,00	0,05	0,05	0,00	0,00
4.	0,02	0,02	0,06	0,03	0,00

Tab. 23: Dlouhodobá stálost dusitanů v PAW – záporná polarita

Stárnutí PAW [týden]	Koncentrace dusitanů [mg/l]				
	NaCl (7,8)	Tap (7,2)	Na₃PO₄ (11,4)	Na₂HPO₄ (8,9)	NaH₂PO₄ (5,2)
0.	0,04	0,14	0,05	0,03	0,01
1.	0,02	0,05	0,02	0,04	0,00
2.	0,00	0,07	0,07	0,02	0,04
4.	0,03	0,06	0,06	0,05	0,04

4.4.3 Dusičnany

Při zkoumání stability dusičnanů bylo dosaženo těchto výsledků. Naměřená data dlouhodobé stálosti dusičnanů byla uvedena do Tab. 24 pro kladnou polaritu a do Tab. 25 pro zápornou. Je zajímavé, že v prvním týdnu uchování došlo v záporné polaritě ve všech elektrolytech, až na roztok kohoutkové vody, k nárůstu koncentrace dusičnanů. Kladná polarita naopak vykazovala pokles. V záporné polaritě by platilo tvrzení, kdy se v prvním týdnu uchování snížila koncentrace dusitanů, které se oxidovaly na dusičnany. Nejvyšší koncentrace dusičnanů byla naměřena v kohoutkové vodě, kde se vyskytují běžně. Jako v krátkodobé stálosti částic v kapitole 4.3.4 lze podotknout, že dusičnany nejsou příliš stabilní částicí v PAW. Hodnota koncentrace dusičnanů v roztoku kohoutkové vody v prvním týdnu uchování se blíží výchozí hodnotě v kohoutkové vodě před opracováním elektrickým výbojem (7,15 mg/l).

Tab. 24: Dlouhodobá stálost dusičnanů v PAW – kladná polarita

Stárnutí PAW [týden]	Koncentrace dusičnanů [mg/l]				
	NaCl (7,8)	Tap (7,2)	Na₃PO₄ (11,4)	Na₂HPO₄ (8,9)	NaH₂PO₄ (5,2)
0.	1,08	31,15	0,05	0,02	0,00
1.	0,77	7,85	0,02	0,01	0,00
2.	0,00	9,31	0,05	0,00	0,00
4.	0,00	7,85	0,06	0,03	0,00

Tab. 25: Dlouhodobá stálost dusičnanů v PAW – záporná polarita

Stárnutí PAW [týden]	Koncentrace dusičnanů [mg/l]				
	NaCl (7,8)	Tap (7,2)	Na ₃ PO ₄ (11,4)	Na ₂ HPO ₄ (8,9)	NaH ₂ PO ₄ (5,2)
0.	1,31	22,85	0,00	0,15	0,00
1.	1,62	6,15	1,38	0,23	1,00
2.	1,23	14,31	0,46	0,69	0,23
4.	0,31	8,92	0,00	1,15	0,00

4.5 Vliv pH na přípravu a stálost částic v PAW²

4.5.1 Peroxid vodíku

Podívejme se, jaký dopad má hodnota pH na produkci aktivních částic. Hodnoty v tabulkách odpovídají proměření v páte minutě působení elektrického výboje (příprava), po týdnu, po dvou týdnech a po čtyřech týdnech uchování v temnu při laboratorní teplotě. Z Tab. 26 vyplývá, že více se peroxid vodíku generuje v kladné polaritě než v záporné. Vliv pH na produkci peroxidu vodíku při přípravě jednotlivých elektrolytů je více rozebrán v kapitole 4.2.1, proto ho zde opomenou. Po uchování jednotlivých fosforečnanů v temnu po dobu čtyř týdnů a sledování koncentrace peroxidu vodíku lze z Tab. 26 vypočítat, že hydrogenfosforečnan disodný nejčastěji obsahoval nejvyšší koncentraci peroxidu vodíku. Jeho hodnota pH je blízká neutrálnímu prostředí. K jinému výsledku došlo pouze v záporné polaritě při proměřování po dvou týdnech uchování, kdy byla naměřena vyšší koncentrace peroxidu vodíku v roztoku dihydrogenfosforečnanu sodném.

Do Tab. 27 jsem porovnála koncentraci peroxidu vodíku ve třech elektrolytech – chloridu sodném, kohoutkové vody a hydrogenfosforečnanu sodném. Tyto elektrolyty mají pH blízké neutrálnímu prostředí. Z výsledků lze usoudit, že nejvíce peroxidu vodíku se nacházelo v roztoku chloridu sodného. K jinému výsledku došlo pouze v záporné polaritě ve čtvrtém týdnu uchování, kde byla vyšší koncentrace naměřena v roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného.

² Zelená pole v tabulkách této kapitoly znamenají maximální koncentraci.

Tab. 26: Koncentrace peroxidu vodíku v jednotlivých fosforečnanech podle hodnoty pH

	Koncentrace H ₂ O ₂ [mmol/l]					
	NaH ₂ PO ₄		Na ₂ HPO ₄		Na ₃ PO ₄	
pH	5,2		8,9		11,4	
Polarita	Kladná	Záporná	Kladná	Záporná	Kladná	Záporná
Příprava	0,959	0,091	1,261	0,061	1,835	0,085
7. den	0,515	0,054	1,022	0,059	0,330	0,033
14. den	0,293	0,052	0,943	0,026	0,024	0,000
28. den	0,080	0,026	0,609	0,059	0,000	0,000

Tab. 27: Koncentrace peroxidu vodíku pro elektrolyty s pH blízkým neutrální oblasti

	Koncentrace H ₂ O ₂ [mmol/l]					
	Tap		NaCl		Na ₂ HPO ₄	
pH	7,2		7,8		8,9	
Polarita	Kladná	Záporná	Kladná	Záporná	Kladná	Záporná
Příprava	0,963	0,115	1,241	0,091	1,261	0,061
7. den	0,217	0,024	1,191	0,067	1,022	0,059
14. den	0,015	0,000	1,126	0,037	0,943	0,026
28. den	0,000	0,000	0,943	0,000	0,609	0,059

Lze vyvodit závěr, že ihned po aktivaci roztoků v plazmatickém výboji se nejvíce peroxidu vodíku generuje v zásaditém prostředí – roztok fosforečnanu trisodného viz Tab. 7, ale z naměřených dat v této kapitole vyplývá, že s měsíčním uchováním roztoků v temnu při laboratorní teplotě se více peroxidu vodíku nachází v neutrálním prostředí.

4.5.2 Dusitany

Po uchování jednotlivých fosforečnanů v temnu po dobu čtyř týdnů a sledování koncentrace dusitanů lze z Tab. 28 vypozorovat, že roztok fosforečnanu trisodného nejčastěji obsahoval nejvyšší koncentraci dusitanů. Jeho hodnota pH se nachází v zásadité oblasti. K jinému výsledku došlo pouze v záporné polaritě při proměřování po týdnu uchování, kdy byla naměřena vyšší koncentrace dusitanů v roztoku hydrogenfosforečnanu disodném.

Do Tab. 29 jsem porovнала koncentraci dusitanů ve třech elektrolytech – chloridu sodném, kohoutkové vody a hydrogenfosforečnanu sodném. Tyto elektrolyty mají pH blízké neutrální oblasti. Z výsledků lze usoudit, že nejvíce dusitanů se v záporné polaritě nacházelo v roztoku kohoutkové vody. Jelikož byla v kohoutkové vodě podle Tab. 11, před opracováním roztoku ve výboji, naměřena nulová koncentrace dusitanů, musely se tedy při tomto proměření dusitany generovat pomocí plazmatického výboje, ne díky tomu, že se v kohoutkové vodě běžně vyskytují. Kladná polarita v tomto případě vyšla nejednoznačně. Lze tedy vyvodit závěr, že nejvíce dusitanů se generuje v zásaditém prostředí. Mohlo by to být dáno tím, že hodnota pH je 11,4 a tudíž by se zde dusitany nemusely tak rychle oxidovat na dusičnany, protože to lépe probíhá v kyselém prostředí při $\text{pH} < 6$ viz kapitola 2.1.2.

Tab. 28: Koncentrace dusitanů v jednotlivých fosforečnanech podle hodnoty pH

	Koncentrace dusitanů [mg/l]					
	NaH₂PO₄		Na₂HPO₄		Na₃PO₄	
pH	5,2		8,9		11,4	
Polarita	Kladná	Záporná	Kladná	Záporná	Kladná	Záporná
Příprava	0,027	0,008	0,018	0,031	0,053	0,053
7. den	0,000	0,000	0,006	0,041	0,022	0,024
14. den	0,000	0,043	0,000	0,016	0,049	0,069
28. den	0,000	0,037	0,029	0,051	0,063	0,061

Tab. 29: Koncentrace dusitanů pro elektrolyty s pH blízkým neutrální oblasti

	Koncentrace dusitanů [mg/l]					
	Tap		NaCl		Na ₂ HPO ₄	
pH	7,2		7,8		8,9	
Polarita	Kladná	Záporná	Kladná	Záporná	Kladná	Záporná
Příprava	0,017	0,135	0,027	0,020	0,018	0,031
7. den	0,006	0,047	0,018	0,018	0,006	0,041
14. den	0,049	0,075	0,004	0,000	0,000	0,016
28. den	0,024	0,063	0,018	0,027	0,029	0,051

4.5.3 Dusičnany

Po uchování jednotlivých fosforečnanů v temnu po dobu čtyř týdnů a sledování koncentrace dusičnanů lze z Tab. 30 vyzorovat, že roztok hydrogenfosforečnanu disodného nejčastěji obsahoval nejvyšší koncentraci dusičnanů. Jeho hodnota pH se nachází v neutrálním prostředí. K jinému výsledku došlo pouze při proměřování po týdnu uchování v obou polaritách.

Do Tab. 31 jsem porovnála koncentraci dusičnanů ve třech elektrolytech – chloridu sodném, kohoutkové vody a hydrogenfosforečnanu sodném. Tyto elektrolyty mají pH blízké neutrální oblasti. Z výsledků lze usoudit, že nejvíce dusičnanů se nacházelo v záporné polaritě v roztoku chloridu sodného. V kladné polaritě to byl roztok dihydrogenfosforečnanu sodného. V tomto případě jsem při porovnání opomenula kohoutkovou vodu, která obsahuje řádově vyšší koncentraci dusičnanů, které se v kohoutkové vodě vyskytují běžně i bez opracování roztoku v elektrickém výboji a porovnála pouze chlorid sodný a hydrogenfosforečnan disodný.

Z Tab. 31 to vypadá, že koncentrace dusičnanů v kohoutkové vodě se vrací k původní hodnotě (7,15 mg/l) před opracováním roztoku pomocí výboje. Z naměřených hodnot lze vyvodit závěr, že ihned po aktivaci roztoků v plazmatickém výboji se nejvíce dusičnanů generuje v kyselém roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného. S měsíčním uchováním roztoků v temnu při laboratorní teplotě se nejvíce dusičnanů nachází v neutrálním prostředí. Tento výsledek souvisí s obsahem dusitanů, kdy v prvním a druhém týdnu uchování došlo v roztoku hydrogenfosforečnanu disodného k poklesu koncentrace dusitanů, které se díky peroxidu vodíku oxidovaly na dusičnany. Ve čtvrtém týdnu došlo k nárůstu dusitanů a poklesu dusičnanů.

Tab. 30: Koncentrace dusičnanů v jednotlivých fosforečnanech podle hodnoty pH

	Koncentrace dusičnanů [mg/l]					
	NaH₂PO₄		Na₂HPO₄		Na₃PO₄	
pH	5,2		8,9		11,4	
Polarita	Kladná	Záporná	Kladná	Záporná	Kladná	Záporná
Příprava	0,538	0,231	0,308	0,000	0,000	0,000
7. den	0,727	1,182	0,545	0,273	0,182	1,636
14. den	0,000	0,273	1,455	0,818	0,818	0,545
28. den	0,000	0,000	0,182	1,364	0,000	0,000

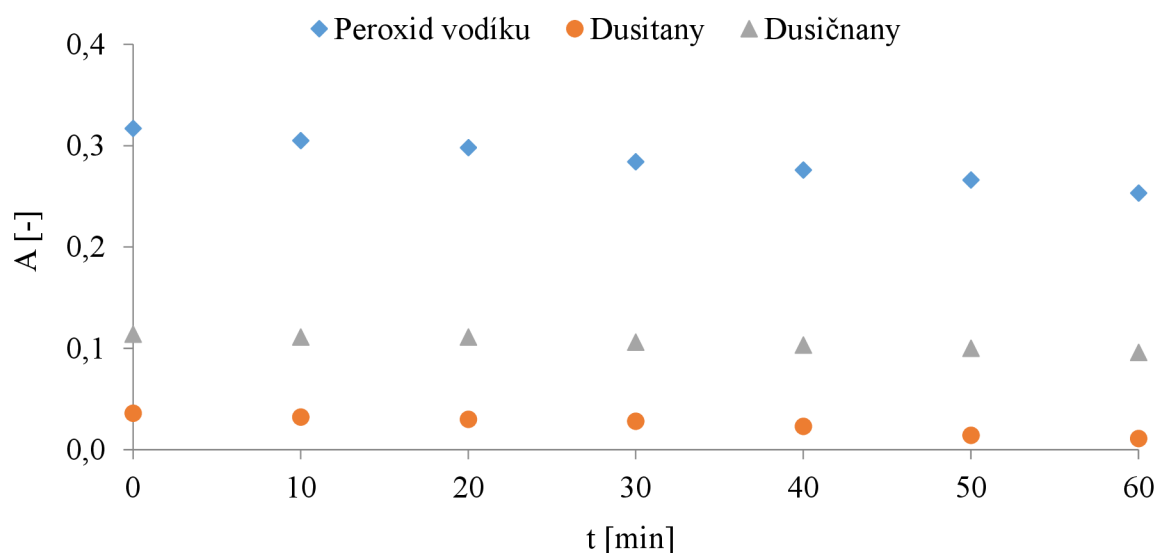
Tab. 31: Koncentrace dusičnanů pro elektrolyty s pH blízkým neutrální oblasti

	Koncentrace dusičnanů [mg/l]					
	Tap		NaCl		Na₂HPO₄	
pH	7,2		7,8		8,9	
Polarita	Kladná	Záporná	Kladná	Záporná	Kladná	Záporná
Příprava	31,154	22,846	1,077	1,308	0,308	0,000
7. den	9,273	7,273	0,909	1,909	0,545	0,273
14. den	11,000	16,909	0,000	1,455	1,455	0,818
28. den	9,273	10,545	0,000	0,364	0,182	1,364

4.6 Stabilita činidel pro stanovení dusitanů dusičnanů

K ověření stability činidel pro stanovení dusitanů a dusičnanů byl proveden experiment s 500 ml kohoutkové vody. Samotný experiment byl prováděn tak, že zásobní roztok byl opracováván plazmatickým výbojem po celkovou dobu pěti minut a každou minutu byl elektrický výboj zastaven a roztok tyčinkou promíchán pro simulaci odběrů vzorků. Pokus byl prováděn pouze v kladné polaritě. Vzorky byly po opracování smíchány s činidly a proměřovány při jednotlivých vlnových délkách v čase – 0; 10; 20; 30; 40; 50 a 60 minut po smíchání. Naměřená data byla zpracována do Obr. 13.

Z grafu lze vyvodit, že absorbance vzorků s činidly klesala s časovým odstupem. Nejistota měření je minimálně 5 %, ale může být až 15 %. Procentuální pokles peroxidu vodíku po šedesáti minutách od smíchání činí 20 %, dusitanů 70 % a dusičnanů 15 %. U peroxidu vodíku je pokles absorbance vyšší než maximum nejistoty měření. Může to být dáno přítomností oxidačních činidel v původním médiu, kdy je nutné si na proměření těchto vzorků dát pozor a proměřovat je, co nejdříve po smíchání. U dusitanů byl zaznamenán více jak dvoutřetinový pokles, z toho lze usoudit, že zde obzvláště platí rychlé proměření po smíchání (i díky rychlé oxidaci). Respektive do dvaceti minut od smíchání (zde je pokles zhruba 15 %). U dusičnanů není pokles tak znatelný (v rámci experimentální chyby), absorbance komplexu vykazuje vysokou stabilitu, takže můžeme považovat komplex za stabilní i po jedné hodině po smíchání. Problém stálosti komplexu s činidlem bude hlavně u kohoutkové vody, kde jsou přítomna oxidační činidla kvůli dezinfekci (běžně se používá probublávání oxidem chloričitým). Na druhou stranu v destilované vodě toto odpadá, takže by stabilita komplexu měla být vyšší.



Obr. 13: Stabilita činidel používaných pro stanovení dusičnanů a dusitanů (absorbance vzorku po smíchání s činidlem měřená ihned a s časovým odstupem)

5 ZÁVĚR

Diplomová práce byla zaměřena na prozkoumání vlivu nízkoteplotního plazmatického výboje na produkci aktivních částic v plazmatem aktivované vodě. Teoretická část popisuje základní poznatky o plazmatem aktivované vodě, a jakým způsobem dochází ke generaci elektrického výboje v kapalině. Dále jsou popsány vybrané druhy elektrických výbojů, a které jsou vhodné pro použití na přípravu plazmatem aktivované vody.

Pro výzkum v experimentální části bylo vybráno pět elektrolytů (tři fosforečnany, chlorid sodný a kohoutková voda), které byly, až na kohoutkovou vodu, rozpuštěny ve vodném roztoku. V nich poté docházelo k zapálení plazmatického výboje a sledování produkce aktivních částic v plazmatem aktivované vodě. Experimenty byly zaměřeny na bližší prozkoumání peroxidu vodíku, dusičnanů a dusitanů jako aktivních částic. Praktická část je zaměřena na sledování generace aktivních částic během opracování roztoku v elektrickém výboji až po sledování krátkodobé a dlouhodobé stability těchto částic. Do experimentální části byly vybrány tři fosforečnany jako hlavní používaný elektrolyt, kdy se každý pohybuje v jiném rozmezí pH, aby bylo možné sledovat vliv pH. V experimentální části byla ověřena také stabilita blanků a komerčních činidel pro stanovení dusičnanů a dusitanů.

Při měřeních v diplomové práci jsem došla k následujícím závěrům. Koncentrace peroxidu vodíku během působení elektrického výboje na roztok lineárně s časem narůstá. S časovým odstupem měření a sledováním dlouhodobé stálosti částic, lze vidět pravidelný pokles koncentrace této aktivní částice ve vzorcích. V záporné polaritě se generuje nižší koncentrace peroxidu vodíku než v polaritě kladné. Peroxid vodíku má důležitý vliv na rekombinaci dusitanů a bylo vyzorováno, že v kyselém prostředí se rychleji rozkládá. Také bylo zjištěno, že se ve většině vybraných elektrolytů během jednoho měsíce uchování zcela rozložil. Peroxid vodíku se, po aktivaci roztoku ve výboji, nejvíce generoval v zásaditém prostředí. Při sledování krátkodobé stálosti částic v PAW byl peroxid vodíku nejstálejší v neutrálním prostředí. To lze také potvrdit tím, že se peroxid vodíku nejméně rozkládal v roztoku hydrogenfosforečnanu disodném při zkoumání procentuálního úbytku peroxidu vodíku v PAW v dlouhodobé stálosti částic. Tudíž je pro jeho dlouhodobé uchování neutrální prostředí nejvhodnější.

V porovnání s peroxidem vodíku nebylo u dusitanů a dusičnanů tak zřejmé odvození některých závěrů. To může být dáno tím, že dusitany jsou nejcitlivější částicemi, díky své nízké koncentraci v roztocích nebo že snadno v kyselém prostředí oxidují, za přítomnosti peroxidu vodíku, na dusičnany. Během aktivace roztoků ve výboji bylo zjištěno, že v kyselém prostředí je koncentrace dusitanů nižší než dusičnanů. To je dáno tím, že v kyselém prostředí dusitany snáze oxidují na dusičnany. Při sledování krátkodobé i dlouhodobé stálosti dusitanů jsem došla k závěru, že jsou v kladné i záporné polaritě velmi stabilní, ale kyselé prostředí není příliš vhodné pro jejich generaci ani stabilitu. Dusitany se tedy lépe generují v zásaditém prostředí. Naměřená data v záporné polaritě vykazovala vyšší koncentraci dusitanů než v kladné. U dusičnanů bylo zjištěno, že nejsou příliš stabilní částicemi v PAW. Nejlépe se dusičnany generují v kyselém prostředí a při dlouhodobějším uchování je pro dusičnany nejvhodnější neutrální prostředí.

Praktickým využitím plazmatem aktivované vody je směřováno do medicíny. Vysoký oxidační potenciál plazmatem aktivované vody díky peroxidu vodíku, který se vyznačuje sterilizačními účinky, by v praxi bylo možné využít právě v medicíně na sterilizaci nebo při zalévání rostlin na útlum jejich plísní. Přítomnost dusičnanů a dusitanů v plazmatem aktivované vodě by bylo možné využít na podporu růstu plodin v zemědělství. Časová stálost aktivních částic byla sledována, protože při praktickém využití bylo počítáno s opracováním většího množství kapaliny mimo místo použití a následným transportem na dané místo, kde by se kapalina aplikovala na plodiny. Dalším předmětem a budoucím vývojem práce by bylo vhodné se zaměřit na sledování účinku při použití plazmatem aktivované vody na plodinách.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BENES, J. *Pokročilé oxidační procesy – AOP: Sborník konference "Pitná voda 2008"*, s. 135–140. W&ET Team. České Budějovice 2008. ISBN 978-80-254-2034-8.
- [2] JOSHI, A.A., B.R. LOCKE, P. ARCE a W.C FINNEY. *Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution*. Journal of Hazardous Materials. 1995, 41(1), s. 3–30. DOI: 10.1016/0304-3894(94)00099-3. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304389494000993>.
- [3] TARABOVA, B., Z. MACHALA, E. DOLEZALOVA a P. LUKES. *Formation of RONS in cold air plasma activated water and their effects on cell membranes of Escherichia coli*. International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry. 2016. ISBN 978-80-210-8318-9.
- [4] KUTASI, K., D. POPOVIC, N. KRSTULOVIC a S. MILOSEVIC. *Tuning the composition of plasma-activated water by a surface-wave microwave discharge and a kHz plasma jet*. Plasma Sources Science and Technology 28, 2019, 095010. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab3c2f>.
- [5] ONDRUS, J. *Oxidační stres a antioxidanty*. Atletický trénink [online]. 2007 [cit. 2020-05-10]. Dostupné také z: <https://web.archive.org/web/20090724084059/http://atletickytrenink.cz/Regenerace/anti-oxidanty.php>.
- [6] KOZAKOVA, Z. *Study of chemical processes in electrical discharges in liquids*. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. 2006. Vedoucí disertační práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [7] SHASHURIN, A. a M. KEIDAR. *Experimental approaches for studying non-equilibrium atmospheric plasma jets*. Physics of Plasmas 22, 122002, 2015. DOI: 10.1063/1.4933365.
- [8] MACHALA, Z., B. TARABOVA, K. HENSEL, E. SPETLIKOVA, L. SIKUROVA a P. LUKES. *Formation of ROS and RNS in Water Electro-Sprayed through Transient Spark Discharge in Air and their Bactericidal Effects*. Plasma processes and polymers. Volume 10, Issue 7, 2013, s. 649–659. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1002/ppap.201200113>.
- [9] BRISSET, J.-L. a E. HNATIUC. *Peroxynitrite: A Re-examination of the Chemical Properties of Non-thermal Discharges Burning in Air Over Aqueous Solutions*. Plasma Chemistry and Plasma Processing. Volume 32, s. 655–674. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-012-9384-x>.
- [10] LOBACHEV, V. L. a E. S. RUDAKOV. *The chemistry of peroxyxynitrite. Reaction mechanisms and kinetics*. Russian Chemical Reviews. 75(5) 375, 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1070/RC2006v075n05ABEH001212>.
- [11] LUKES, P., E. DOLEZALOVA, I. SISROVA a M. CLUPEK. *Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H₂O₂ and HNO₂*. Plasma Sources Science and Technology 23(1) 015019, February 2014. DOI: 10.1088/0963-0252/23/1/015019.

- [12] NOHEL, P., R. ROKYTA, V. HOLECEK a R. VLASAK. *Oxidační stres, jeho stanovení, nemoci jím způsobené a jeho snižování antioxidanty*. Vesmír [online]. 2011. [cit. 2020-03-26]. Dostupné také z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2011/cislo-6/oxidacni-stres.html>.
- [13] ZHANG, Q., Y. LIANG, H. FENG, R. MA, Y. TIAN, J. ZHANG a J. FANG. *A study of oxidative stress induced by non-thermal plasma-activated water for bacterial damage*. Appl. Phys. Lett. 102. 2013. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1063/1.4807133>.
- [14] LUKES, P., J. BRISSET a B. R. LOCKE. *Biological Effects of Electrical Discharge Plasma in Water and in Gas – Liquid Environments*. Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids. Chapter 6, s. 36–43, 2012. DOI: 10.1002/9783527649525.ch8.
- [15] KAMGANG-YOUBI, G., J. M. HERRY, T. MEYLHEUC, J. L. BRISSET, M. N. BELLON-FONTAINE, A. DOUBLA a M. NAITALI. *Microbial inactivation using plasma-activated water obtained by gliding electric discharges*. Letters in Applied Microbiology. Volume 48, Issue 1, 2009, s. 13–18. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1111/j.1472-765X.2008.02476.x>.
- [16] XU, Y., Y. TIAN, R. MA, Q. LIU a J. ZHANG. *Effect of plasma activated water on the postharvest quality of button mushrooms, Agaricus bisporus*. Food Chemistry. Volume 197, Part A, 2016, s. 436–444. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.144>.
- [17] THIRUMDAS, R., A. KOTHAKOTA, U. S. ANNAPURE, K. SILIVERU, R. BLUNDELL, R. GATT a V. P. VALDRAMIDIS. *Plasma activated water (PAW): Chemistry, physico-chemical properties, applications in food and agriculture*. Trends in Food Science & Technology. Volume 77, s. 21–31, 2018. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.05.007>.
- [18] THIRUMDAS, R., CH. SARANGAPANI a U. S. ANNAPURE. *Cold Plasma: A novel Non-Thermal Technology for Food Processing*. Food Biophysics. Volume 10, s. 1–11, 2015. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1007/s11483-014-9382-z>.
- [19] PARK, D. P., K. DAVIS, S. GILANI, CH. A. ALONZO, D. DOBRYNIN, G. FRIEDMAN, A. FRIDMAN, A. RABINOVICH a G. FRIDMAN. *Reactive nitrogen species produced in water by non-equilibrium plasma increase plant growth rate and nutritional yield*. Current Applied Physics. Volume 13, s. 19–29, 2013. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.12.019>.
- [20] KUTASI, K., P. S. A DE SA a V. GUERRA. *O₂ dissociation in Ar – O₂ surface-wave microwave discharges*. Journal of Physics D: Applied Physics. Svazek 45, číslo 19, 2012. DOI: 10.1088/0022-3727/45/19/195205.
- [21] BRABEC, P. a F. BARTUNEK. *Samostatný výboj v plynu za normálního a sníženého tlaku*. Fyzika 007 [online]. [cit. 2020-03-26]. Dostupné také z: <http://www.fyzika007.cz/elektrina-a-magnetismus/elektricky-proud-v-kapalinach-a-plynech/samostatny-vyboj-v-plynu-za-normalniho-a-snizeneho-tlaku>.
- [22] AFTANAS, M. *Elektrický proud v plynech*. Plazma [online]. [cit. 2020-03-26]. Dostupné také z: <https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/plazma/?p=3>.

- [23] Třesky blesky. *Matfyz* [online]. Praha, Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova [cit. 2020-03-26]. Dostupné také z: <https://www.matfyz.cz/clanky/1347-tresky-blesky>.
- [24] KUBES, P. *Impulsní silnoproudé výboje a jejich diagnostika*. Studijní text pro doktorské studium. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta elektrotechnická. 2004. Dostupné také z: <https://www.aldebaran.cz/studium/vyboje.pdf>.
- [25] Doutnavý výboj. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001. [cit. 2020-03-26]. Dostupné také z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Doutnav%C3%BD_v%C3%BDboj.
- [26] SHARBAUGH, A., J. DEVINS a S. RZAD. *Progress in the Field of Electric Breakdown in Dielectric Liquids*. IEEE Transactions on Electrical Insulation. Volume EI-13, s. 249-276, issue 4, 1978. DOI: 10.1109/TEI.1978.298076.
- [27] KRALOVA, M. *Elektrický proud v plynech*. Techmania Science Center [online]. [cit. 2020-04-04]. Dostupné také z: <https://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/fyzika/elektricky-proud/elektricky-proud-v-plynech>.
- [28] KRCMA, F. *Systém trysky pro generování plazmatu v kapalinách*. Vysoké učení technické v Brně. Česká republika. Patentový spis CZ 305304 B6. Uděleno 10. 6. 2015.
- [29] MALLEY, J.P., Jr. *Advanced Oxidation Process Basics and Emerging Applications in Water Treatment*. World Congress on Ozone and UV Technologies. USA. 2008. Dostupné také z: https://iuvanews.com/stories/pdf/archives/100202Malley_article.pdf.
- [30] MOISAN, M., J. BARBEAU, M. CREVIER, J. PELLETIER, N. PHILIP a B. SAOUDI. *Plasma sterilization. Methods and mechanisms*. Pure and Applied Chemistry [online]. [cit. 2020-03-26]. Volume 74, Issue 3, s. 349–358, 2002 IUPAC. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac200274030349>.
- [31] SUN, B., M. SATO a J. SID CLEMENTS. *Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water*. Journal of Electrostatics. Volume 39, Issue 3, s. 189–202, 1997. DOI: 10.1016/S0304-3886(97)00002-8.
- [32] Návodů na laboratorní cvičení z plazmochemie: *Generace peroxidu vodíku diagramovým výbojem ve vodných roztocích*. [online]. [cit. 2020-03-26]. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická: Ústav spotřební chemie. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/elearning/mod/resource/view.php?id=222914>.
- [33] DE LEVIE, R. *The electrolysis of water*. Journal of Electroanalytical Chemistry 476, číslo 1, s. 92–93, 1999. DOI: 10.1016/S0022-0728(99)00365-4.
- [34] MOZISOVA, A. *Studium chemických procesů iniciovaných elektrickým výbojem v kapalinách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 33 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.
- [35] DRIMAL, J. *Ozon*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Přednáška v rámci předmětu plazmochemické procesy a technologie. 2012.
- [36] DRIMAL, J. *Ozon v moderních technologiích úpravy pitné vody*. Rozšířený záznam přednášky přednesené na konzultačním dnu: Problematika ozonu ve vodě. SZÚ, Praha 1999. [online] [cit. 2020-03-26]. Dostupné také z: <http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/ozon2.pdf>.

- [37] STARA, Z., F. KRCMA, M. NEJEZCHLEB a D. SKALNY. *Organic dye decomposition by DC diaphragm discharge in water: Effect of solution properties on dye removal*. Desalination. Volume 239, Issues 1–3, s. 283–294, 2009. DOI: 10.1016/j.desal.2008.03.025.
- [38] LUKES, P., M. CLUPEK, V. BABICKY a T. VYKOUK. *Bacterial inactivation by pulsed corona discharge in water*. 16th IEEE International Pulsed Power Conference. 2007. DOI: 10.1109/PPPS.2007.4651849.
- [39] SOMMER, L. *Základy analytické chemie II*. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1742-0.
- [40] DZIK, P. Přednáška v rámci kurzu: *Koloristika a kolorimetrie*. Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2012.
Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/elearning/course/enrol.php?id=137596>.
- [41] KUPKOVA, Z. a L. BENES. *Chemické vlastnosti, biologické účinky a metody detekce biologického oxidu dusnatého*. Chemické Listy. Roč. 98, č. 3, s. 116–122, 2004. ISSN: 0009-2770; 1213-7103.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AOP – Pokročilé oxidační procesy

PAW – Plazmatem aktivovaná voda

TAP – Kohoutková voda

ROS – Reactive Oxygen Species – reaktivní kyslíkové částice

PAL – Plazmatem aktivovaná kapalina

RONs – Reaktivní částice kyslíku a dusíku