

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2019

Bc. Aneta Lokajová



# 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

# ANALÝZA PRODUKTŮ ELEKTRICKÉHO VÝBOJE VE SMĚSÍCH VODY A ETANOLU

PRODUCT ANALYSIS OF ELECTRICAL DISCHARGE IN MIXTURES OF WATER AND ETHANOL

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Aneta Lokajová

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

BRNO 2019

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1366/2018  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Bc. Aneta Lokajová**  
Studijní program: Spotřební chemie  
Studijní obor: Spotřební chemie  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**  
Akademický rok: 2018/19

### Název diplomové práce:

Analýza produktů elektrického výboje ve směsích vody a etanolu

### Zadání diplomové práce:

- Seznamte se s problematikou elektrických výbojů generovaných v kapalinách.
- Proveďte literární rešerši zaměřenou na metody stanovení produktů elektrického výboje v kapalinách.
- Metodou PTR–TOF stanovte produkty vzniklé generací elektrického výboje ve směsi vody a etanolu.
- Prostudujte vliv experimentálního nastavení výboje a složení směsi na výsledné produkty.

### Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019

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

-----  
Bc. Aneta Lokajová  
student(ka)

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

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Práce je zaměřena na elektrické výboje v kapalině, konkrétně na roztoky etanolu. V teoretické části je nastíněna definice plazmatu, důležité parametry, druhy a generování plazmatu a využití plazmových technologií v současnosti. Hlavní pozornost je věnována výbojům v kapalném prostředí. Elektrickým výbojem v kapalném prostředí dochází k fyzikálním procesům (rázovým vlnám, UV záření a působení elektrického proudu), stejně jako k chemickým (tvorba radikálů a iontů). Obu typů procesů se využívá v mnoha odvětvích – v medicínském prostředí (sterilizace nástrojů, ničení patogenních útvarů v těle), ve spotřebním průmyslu (povrchové úpravy, úpravy textilií a netkaných látek, čištění povrchů) nebo v ochraně životního prostředí (čištění pitné vody, rozklady organických látek).

Cílem práce byla analýza produktů v roztoku etanolu. Byly proměřeny různé vzorky a byla sledována koncentrace vybraných složek v průběhu měření – etanol, aceton a acetaldehyd. Na sběr dat byla použita metoda PTR-TOF-MS. Tato metoda je vhodná díky rychlé odezvě a okamžitému měření, pro naše potřeby poskytuje dostatečně přesné výsledky. Pro lepší a přesnější stanovení je do budoucna vhodné použít kombinaci s nějakou chromatografickou metodou – např. plynovou chromatografií.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Elektrické výboje v kapalinách, ethanol, korónový výboj, PTR-ToF-MS

## **ABSTRACT**

The thesis is focused on electrical discharge in liquid solutions, in particular in ethanol solutions. In the theoretical section, the plasma is defined along with its important parameters, types of plasma generation and usage of plasma technologies. Main part is focused on the discharges in water solutions. Electric discharges in liquid solutions enable physical processes (shock waves, UV radiation, electric current) as well as chemical ones (generation of radicals and ions). Both types of the processes are used in many fields – medicine (tool sterilization, destruction of pathogens), consumer technologies (surface adjustment, processing of the textiles, surface clearing) of environmental protection (clearing water, decomposition of organic compounds).

Goal of the thesis was to analyze discharge products on ethanol solution. Multiple samples were measured and concentration of selected products was monitored during the measurement – ethanol, acetone and acetaldehyde. PTR-TOF-MS method was used to collect and analyze the data. This method is well used thanks to quick response and immediate measurement. It produces the results accurate enough for our purpose. It would be more efficient to use this method in combination with another analytical method in the future research, e.g. gas chromatography.

## **KEY WORDS**

Discharge in organic liquids, ethanol, corona discharge, PTR-ToF-MS

LOKAJOVÁ, Aneta. *Analýza produktů elektrického výboje ve směsích vody a etanolu*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113572>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Zdenka Kozáková.

## 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 FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ

*Chci velmi poděkovat vedoucí své diplomové práce, paní doc. Ing. Zdence Kozákové, Ph.D., za odbornou i lidskou pomoc, podporu a nezlomnou ochotu a trpělivost. Děkuji také konzultantovi Ing. Stanislavu Chudjákovi za pomoc se zpracováním dat. Velké díky patří mé rodině za podporu během celého studia a Myšákovi, Bolcimu, Ondrovi, Zuzce a Honzovi za podporu v jakémkoliv směru.*

# OBSAH

1	ÚVOD	5
2	TEORETICKÁ ČÁST	6
2.1	Plazma	6
2.1.1	Druhy plazmatu	7
2.1.2	Mobilita částic v plazmatu	8
2.1.3	Generace plazmatu	9
2.1.4	Elektrické výboje v plynech	11
2.1.5	Výskyt a využití plazmatu	12
2.2	Elektrické výboje v kapalinách	14
2.2.1	Konfigurace elektrod	14
2.2.2	Procesy při výbojích ve vodě	15
2.2.3	Současný stav výzkumu	16
2.2.4	Analytické metody	17
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
3.1	Experimentální aparatura	20
3.2	Postup měření	22
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	23
4.1	Pozadí	23
4.2	EtOH	24
4.3	Roztok 4% EtOH, výboj 5 s	26
4.4	Roztok 4% EtOH, výboj 30 s	28
4.5	Roztok 20% EtOH, výboj 30s	30
4.6	Shrnutí	32
5	ZÁVĚR	35
6	LITERATURA	36
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	40

# 1 ÚVOD

Plazma je definováno jako kvazineutrální ionizovaný plyn. V současném světě nachází uplatnění v mnoha oborech lidského života, od medicíny přes strojírenství až po zkoumání procesů na počátku Vesmíru. Mezi nejznámější aplikace patří čištění povrchů plazmových výbojem a jejich úprava. Povrchy kovových i polymerních materiálů poté vykazují odlišné chování, co se týče hydrofobity vůči vodě, čehož se využívá v různých aplikacích. Pomocí plazmových úprav se povrchy materiálů pokrývají vrstvami určené látky. Další aplikací je např. výroba nanočástic (nanotrubek). Velkou kapitolou využívání plazmatu je jeho užití v medicínské praxi. Jedná se např. degradaci organických látek a mikroorganismů, čehož se využívá při sterilizaci nástrojů. Tvorba rázových vln při plazmovém výboji v kapalinách slouží k cílenému ničení útvarů v lidském těle, ať už se jedná o nádorové buňky nebo o žlučové či ledvinové kameny.

Obloukových výbojů a jejich vysoké teploty se využívá při svařování kovů. Plazma nachází také uplatnění při spalování nebezpečných materiálů nebo chemickém zpracování vzduchu.

K analýze plazmatu a jeho produktů slouží různé analytické metody. Nejčastěji jsou využívány spektrální metody, případně kombinace s metodami kolorimetrickými. Chromatografie (plynová či kapalinová) v tandemovém zapojení s hmotnostní spektrometrií slouží k velmi přesnému stanovení jednotlivých sloučenin a jejich molekulových hmotností.



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Plazma

Podmínkou existence plazmatu je přítomnost volně se pohybujících nabitých částic a velké množství těchto částic. Plazma je definováno jako kvazineutrální ionizovaný plyn, jehož částice vykazují kolektivní chování. Vzniká dodáváním energie příslušné látky až na takovou hodnotu, kdy je dodávaná energie vyšší než vazebné energie jednotlivých skupenství. Energii lze dodat více způsoby (ionizačními procesy) - elektromagnetickými vlnami, elektrickým polem nebo zahříváním. [1]

K ionizaci kosmickým zářením dochází ve vrstvě naší atmosféry (60-500 km), kde se pak nachází vrstva ionizovaných částic. Zdrojem energie je Slunce. Také zde může docházet k fotoionizaci, kdy zdrojem energie je foton. Dalším způsobem je ionizace v elektrickém poli. Přiblížením elektrického pole k plynu jsou elektrony urychleny a po dosažení dostatečné kinetické energie mohou srážkovými procesy vyvolat ionizační lavinu. V plynu tak vzniká elektrický výboj. Při termoionizaci se zvyšuje teplota až nad úroveň hladiny ionizační energie. K tlakové ionizaci dochází v nitrech hvězd. [1]

Dodáním energie se částice rozpadnou za vzniku nabitých částic – párů elektronů/aniontů a kladných iontů. Vzniká ionizovaný plyn. Působením elektrického pole dojde k polarizaci plynu, rozvrstvení částic okolo elektrod a vzniku prostorového náboje. Prostorový náboj částic odstiňuje vnější elektrické pole. [1] Při svém pohybu vytváří nabitě částice elektrická pole a ta ovlivňují chování ostatních nabitých částic. Na jednu zkoumanou částici tak působí celý systém. Říkáme, že systém vykazuje *kolektivní chování*. To může být buď statické (Debyovo stínění) nebo dynamické (plazmové oscilace). [4]

Abychom mohli formulovat kvazineutralitu plazmatu, je třeba nejdříve zadefinovat rozměry plazmatu. Důležitými veličinami jsou *lineární rozměr plazmatu* a *Debyova délka*, potažmo již zmíněné Debyovo stínění. Jedním ze základních rysů plazmatu je jeho schopnost odstínit vložené elektrické potenciály. Debyova délka je vzdálenost, ve které tento potenciál poklesne na  $\frac{1}{e}$  původní hodnoty. Pro tento typický parametr plazmatu platí vztah

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_+ T_-}{e^2 n_0 T_+ + T_-}}, \quad (2.1)$$

kde  $T_+$  a  $T_-$  jsou teploty kladných a záporných částic v plazmatu. [1], [6]

Další veličinou definující plazma je lineární rozměr a vztah s Debyovou délkou:

$$L \gg \lambda_D \quad (2.2)$$

Je-li alespoň v jednom směru rozměr ionizovaného plynu větší než je Debyova délka, jedná se o plazma. S Debyovou délkou se pojí další veličina a tou je plazmatický parametr:

$$N_D = \frac{4\pi}{3} \lambda_D^3 n_e \quad (2.3)$$

Hodnota  $N_D$  udává počet nabitých částic, které se nachází uvnitř koule o poloměru  $\lambda_D$ , v Debyově kouli. Pokud  $N_D \geq 1$  mluvíme o ideálním nebo Debyově plazmatu. Potenciální energie vzájemné interakce částic je zanedbatelná vzhledem k jejich kinetické energii tepelného pohybu (analogie k ideálnímu plynu). Je-li  $N_D < 1$  používáme termín neideální plazma. [1], [5]

V plazmatu se nachází tři druhy částic – neutrální molekuly ( $N_N$ ), kladně nabitě částice ( $N^+$ ) a záporně nabitě částice (elektrony,  $N^-$ ). V blízkém okolí částic se sice nachází nerovnoměrný počet záporně a kladně nabitých částic, v celém objemu plazmatu je ale celkový náboj nulový. [2] Platí *podmínka kvazineutality*:

$$n_- = n_+ = n_0 \quad (2.4)$$

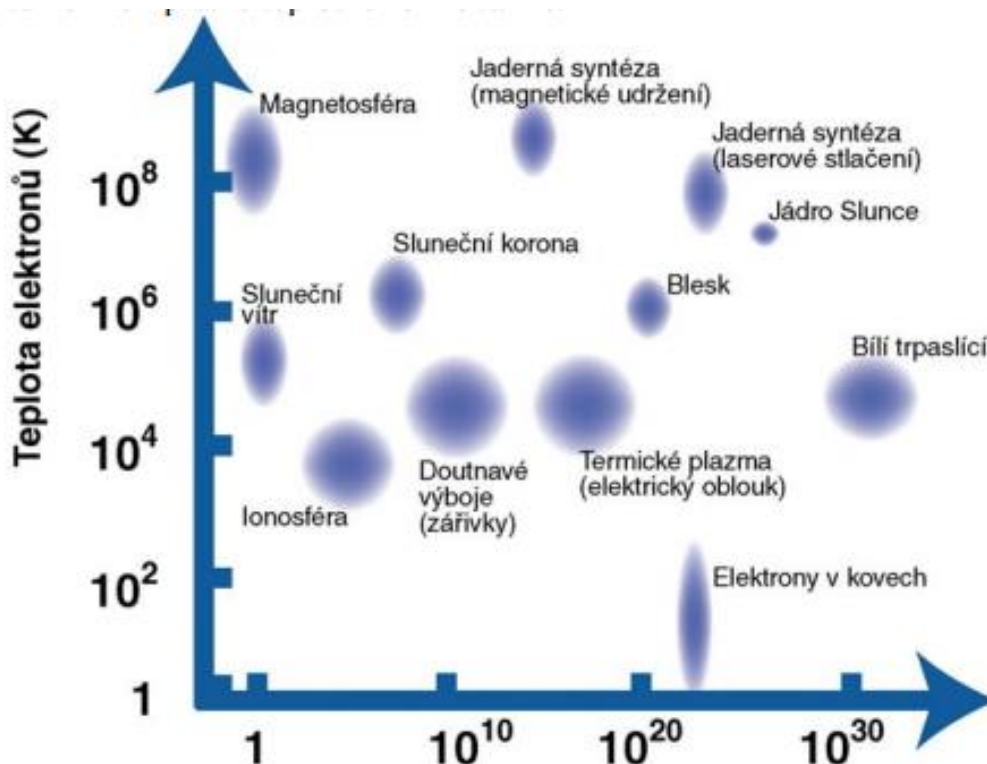
### 2.1.1 Druhy plazmatu

Plazma lze rozdělit podle několika různých kritérií:

1. Podle stavu rovnováhy: plazma rovnovážné (izotermické) a nerovnovážné (neizotermické).
2. Podle stupně ionizace a teploty částic: vysoko- a nízkoteplotní, silně a slabě ionizované.
3. Podle tlaku: plazma atmosférické a nízkotlaké.

Díky různým rychlostem částic má každý typ jinou teplotu (elektrony, kladné ionty, neutrální částice). V důsledku srážek a předávání energie však může dojít k termalizaci – vyrovnání teplot. Čím hustší plazma je, tím snáze k termalizaci dojde (v řidším plazmatu je počet srážek nižší). Existuje i další dělení, např. plazma klasické a kvantové, ideální a neideální, srážkové a bezsrážkové. [4]

Důležitou veličinou popisující vlastnosti plazmatu je teplota a koncentrace elektronů. Teplotu vyjadřujeme v jednotkách eV ( $1 \text{ eV} = 11\,600 \text{ K}$ ). [1] Podle koncentrace elektronů dělíme plazma na silně ionizované (koncentrace nabitých částic v celém objemu převládá nad neutrálními) a slabě ionizované (koncentrace nabitých částic je v porovnání s neutrálními zanedbatelná). Schéma různých druhů plazmatu v závislosti na teplotě elektronů je znázorněno na Obrázek 1.



Obrázek 1. Druhy plazmatu podle koncentrace a teploty elektronů, převzato z [7]

### 2.1.2 Mobilita částic v plazmatu

Interakci mezi částicemi v plazmatu můžeme rozdělit do tří kategorií:

1. *Pružné srážky*, kdy dochází jen k výměně kinetické energie. Probíhají mezi neutrální částicí a buď kladným iontem, nebo elektronem.
2. U *nepružné srážky* se kinetická energie mění na jinou formu energie a zvyšuje se energie dané částice – excitací, ionizací nebo dvojitou ionizací.
3. *Superelastické srážky*, kde částice získá dodatečnou energii z energie vnitřní.

Dalším typem srážek v plazmatu jsou Coulombovské srážky, kdy spolu vlivem elektrického pole interagují nabitě částice. Nejde přímo o srážku, dochází jen ke změně trajektorie, limitujícím faktorem je Debyovo stínění. Se zvyšující se teplotou plazmatu množství těchto interakcí klesá.

Základní typy srážek v plazmatu jsou stručně uvedeny v Tabulka 1:

Tabulka 1. Příklady srážek v plazmatu pro elektron a neutrální částici

srážka	schéma srážky
pružná srážka	$e + A \rightarrow e + A$
excitace	$e + A \rightarrow e + A^*$
ionizace	$e + A \rightarrow e + e + A^*$
disociace	$e + A \rightarrow e + A + B$

Při srážkách zavádíme hodnotu účinného průřezu  $\sigma_c$ , která určuje, s jakou pravděpodobností se dvě částice potkají. Hodnota závisí na teplotě elektronů, elektrickém poli a vzdálenosti částic. U srážek iontů a neutrálních částic je hodnota vyšší a může dojít i k výměně náboje. [8]

### 2.1.3 Generace plazmatu

Můžeme rozlišit dva způsoby, jak plazma vzniká – termoionizací (zahřáním plynu na několik tisíc K), čímž vzniká rovnovážné plazma. Druhý (častější) způsob je založený na elektrických výbojích, kdy vzniká nerovnovážné plazma.

Chování systému, který zanedbává vícenásobnou ionizaci a neuvažuje elektronovou excitaci atomů při vzájemných srážkách, **Sahova rovnice**:

$$\frac{n^2}{n_0} = \frac{g_+ g_-}{g_0} \left( \frac{m_e kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right), \quad (2.5)$$

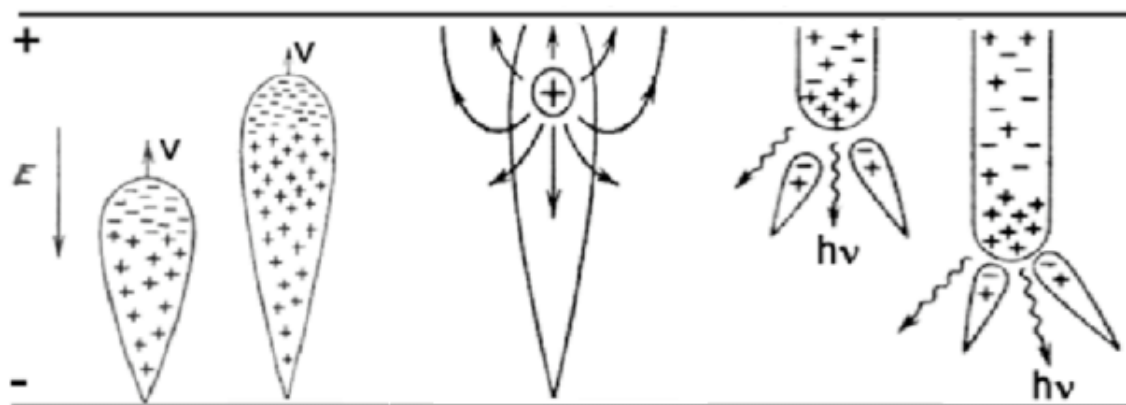
kde  $n_0$  symbolizuje splnění podmínky kvazineutrality,  $n$  je koncentrace nabitých částic,  $g_+$  a  $g_-$  jsou parametry plazmatu a  $\epsilon_i$  je imaginární část permitivity plazmatu.

Z rovnice je vidět, že rozhodujícím faktorem určujícím relativní koncentraci nabitých částic je poměr  $\frac{\epsilon_i}{kT}$ . Proto u plynů s menší ionizační energií dosahujeme vyšší koncentrace nabitých částic při stejné teplotě. V Sahově rovnici můžeme zavést *stupeň ionizace*, který nám určuje pravděpodobnost ionizovaného stavu a rozdělení silně/slabě ionizované plazma. [4]

Elektrický proud, který prochází plazmatem, se přivádí pomocí elektrod, na které je přiváděno napětí. Výboj mezi elektrodami vzniká při překročení zápalného napětí, které je ovlivněno složením plynu a jeho tlakem. Klíčovou roli hrají primární elektrony (elektrony vzniklé vnějšími vlivy, kosmickým zářením, radioaktivním zářením materiálů výbojky, aj.), které v elektrickém poli získávají energii. Je-li energie dostatečná, elektron může ionizovat molekuly plynu, čímž vzniká další volný elektron. Proces se opakuje (dokud nedojde k záchytu nebo k rekombinaci elektronu) a počet volných elektronů se při srážkách postupně zdvojnásobuje – vzniká *elektronová lavina*. Díky tomu vzniká mezi elektrodami ionizovaný plyn, což se navenek projeví nárůstem vodivosti. [1], [2]

Kromě primárních elektronů emitovaných z katody UV zářením dochází i k potenciálové emisi. Potenciálová emise (nebo též Augerova emise) je specifický typ emise z kovových povrchů, která nastává po dopadu kladných iontů, při které jsou produkovány tzv. Augerovy elektrony. V slabém elektrickém poli nezískají elektrony dostatečnou energii k ionizaci a proud mezi elektrodami přenáší jen primární elektrony z UV záření. Zesílujeme-li elektrické pole, proud začne narůstat (díky lavinové ionizaci plynu). Pokud však UV záření vypneme, lavinová ionizace se neudrží a hustota primárních elektronů i proud klesne na nulu. Tento typ výboje nazýváme *nesamostatný* nebo též *Townsendův výboj*. [1], [4]

Při generaci výboje při atmosférickém tlaku nebo velké vzdálenosti elektrod dochází k šíření plazmatu ve formě streamerů. Po vložení krátkodobého (méně než  $1 \mu\text{s}$ ) vysokého napětí vzniká lavina z elektronů emitovaných na katodě. Má tvar rotačního kužele s osou kolmou na katodu a pohybuje se rychlostí odpovídající driftové rychlosti elektronů. Pohyblivost elektronů je řádově vyšší než pohyblivost kladných iontů, proto na čele laviny je koncentrován záporný náboj, zatímco kladné ionty zůstávají rovnoměrně rozložené v místech vzniku. V případě, kdy má lavina dostatečný prostor (velké vzdálenosti elektrod), se ještě před dopadem na anodu začne uplatňovat prostorový náboj nabitých částic v lavině. Zesiluje se elektrické pole v oblasti čela laviny. Po příchodu k anodě na ní zaniknou elektrony, pole po zbylém kladném prostorovém náboji se připočítá k původnímu poli elektrod a naruší se homogenita původního pole od rovinných elektrod. V silném elektrickém poli se prudce zvýší ionizace plynu. Díky vysoké koncentraci elektronů v původní lavině se v jejím čele vytvořily excitované atomy a ionty, které při deexcitaci emitují fotony s vysokou energií. Dochází k fotoionizaci a vznikají sekundární laviny. Ty se šíří směrem ke kladnému prostorovému náboji zbylém po primární lavině. Elektrony sekundárních lavin kompenzují kladný prostorový náboj a vytváří plazma. Schéma vzniku lavin je zobrazeno na Obrázek 2. [4], [9]



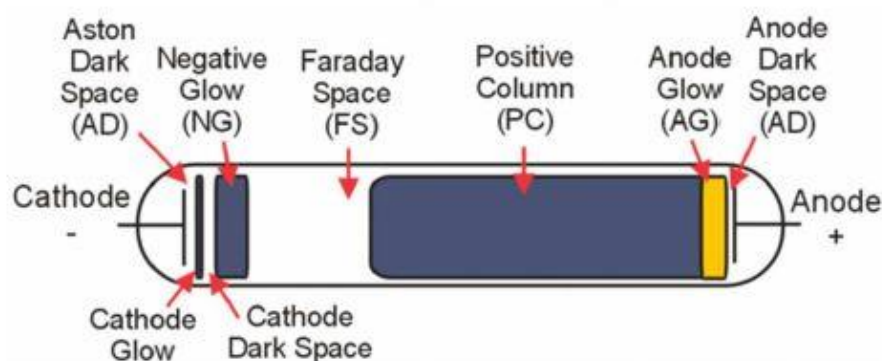
Obrázek 2. Schéma vzniku streamerů, převzato a upraveno z [10]

Plazma se šíří směrem ke katodě po původní dráze primárního streamer. Přiblíží-li se čelo streameru ke katodě, vzniká v prostoru mezi nimi silné elektrické pole. Elektrony vytržené z katody a vzniklé fotoionizací se rozmnožují s obrovskou rychlostí a vytváří se zárodek kanálu, který míří velmi rychle k anodě. Vzniká zpětná vlna. Za jejím čelem se tvoří vysoce vodivé plazma. Analogicky jako u předchozího procesu dochází k nárůstu pole mezi zpětnou vlnou a anodou, intenzivní ionizaci a po dosažení anody dojde k prudkému nárůstu proudu. Proud vyvolá ionizaci, plyn v kanálu se prudce zahřeje a expanduje, což v plazmatu vyvolá rázovou vlnu. Navenek lze tento jev registrovat jako silný záblesk doprovázený ostrým zvukem. Vznikne jiskra. [1]

## 2.1.4 Elektrické výboje v plynech

V laboratoři plazma generujeme elektrickými výboji v plynné fázi. Výboje lze generovat stejnosměrným nebo střídavým napětím. V závislosti na narůstající intenzitě napětí a proudové hustotě rozlišujeme několik typů výbojů [8].

Překročením zápalného napětí dochází k *Townsendově temnému výboji* a tvoří se ionizované částice. Výboj nemá světelný efekt, slyšíme jen zvukové projevy – syčení, šumění, prskání. Jedná se o nesamostatný výboj; je třeba ionizační činidlo, které dodává elektrický proud. Přerušením proudu výboj zaniká. Zvýšením napětí přechází nesamostatný výboj na *normální doutnavý výboj*. Mezi katodou a anodou se nachází zářící a temná místa, jejichž rozložení je znázorněno na Obrázek 3. [1], [8]



Obrázek 3. Schéma katodového výboje, převzato z [8]

Mechanismem udržení doutnavého výboje je potenciálová emise s lavinovou ionizací v oblasti katodového temného prostoru. Pohybem magnetu lze měnit polohu anodu tak, že je možné potlačit kladný sloupec a zůstane jen záporné světlo. Délky ostatních částí jsou dány složením a tlakem plynu. Záporné světlo je nezbytné pro udržení výboje a plazmatu. Podmínka kvazineutality (rovnice (2.4)) platí pouze v oblasti kladného sloupce. Plazma v obloukovém výboji je neizotermní ( $T_e = 10^4 - 5 \cdot 10^4$  K,  $T_N = 300 - 500$  K). Dalším zvýšením napětí se začne katoda zahřívat a dochází k *abnormálnímu výboji*. Potenciálová emise je nahrazena termoemisí nebo autoemisí a katoda se účinkem dopadajících iontů odprašuje. Když ještě zvýšíme napětí, dostaneme se do oblasti *obloukového výboje*. V obloukovém výboji je zvýšená proudová hustota (5 – 200 mA). Jedná se o izotermní plazma, teplota elektronů, kladně nabitých částic a neutrálních částic je přibližně stejná ( $10^4 - 5 \cdot 10^4$  K). Výboj může hořet v rozmezích tlaků od vakua až po řádově MPa, není totiž známá žádná další forma výboje, do které by obloukový výboj přecházel [1]. Oblouk se skládá z katodového spádu, kladného sloupce a anodového potenciálového spádu. Zvyšováním tlaku dochází ke zkracování kladného sloupce (délka oblouku). Jeho délka také závisí na vzdálenosti elektrod a napětí; přiblížíme-li elektrody k sobě, kladný sloupec se zkracuje, až zůstane jen katodový a anodový spád. Mechanismus termoemise převládá u těžkovitých kovů (wolfram, molybden, uhlík), u lehkotavitelných kovů (železo, měď) nastává častěji autoemise. Z katody se začne intenzivně odpařovat materiál a kov se ochlazuje. Volné elektrony v kovu překonávají výstupní práci kovu působením silného

vnějšího elektrického pole od prostorového náboje plazmatu. Plazma se těsně při povrchu koncentruje do malé oblasti, kterou lze vizuálně pozorovat jako zářící plošku – katodovou skvrnu. [1]

Kromě uvedených existují ještě i speciální druhy výbojů. *Korónový výboj* hoří jen v nehomogenním elektrickém poli (hroty, ostré hrany, dráty). Podle polaritý elektrod rozlišujeme pozitivní korónu (dlouhé streamery) nebo negativní korónu (kratší plazmové kanály sférického tvaru) [1]. Výboj může hořet v koaxiální konfiguraci, kdy je elektroda pokryta porézní keramikou a dochází potom ke vzniku mikrovýbojů v pórech. Uplatňuje se např. při povrchových úpravách pevných materiálů [9]. *Klouzavý výboj* obsahuje rovnovážné i nerovnovážné plazma a využívá se ve speciálních syntézách (prekurzory vzniku života na zemi). *Bariérový výboj* dělíme na povrchový (koplanární) a objemový (DBD). Využívá se k povrchovým úpravám materiálů (papír, polymery, textil), rozkladům polutantů (ozonizace vody, rozklad VOC – těkavých organických látek) nebo sterilizaci [2]. *S jiskrovými výboji* se setkáváme při bouřce ve formě blesků, dnes nemají příliš velké využití. Pro nanášení nevodivých povlaků se využívá plazmového stříkání pomocí plazmatronu [1], [8].

### 2.1.5 Výskyt a využití plazmatu

Na Zemi se plazma běžně nevyskytuje, potkáme se s ním převážně jen v laboratořích, přirozeně při bouřkách v blescích. Ve vesmíru je však 99 % hmoty tvořeno právě plazmatem. V blízkosti Země se plazma nachází v ionosféře, magnetosféře a ve Van Allenových radiačních pásích (polární záře [4]), kde se vyskytuje převážně v silně ionizované formě. [2]

Plazma je využíváno v mnoha technologických aplikacích, které lze rozdělit do několika celků: aplikace výbojů, plazmochemie, plazmové technologie, řízená termojaderná syntéza. [3]

Mezi nejstarší využití plazmatu patří využívání schopnosti vyzařovat světlo. Obloukový výboj mezi grafitovými elektrodami sloužil např. k osvětlení filmové scény nebo při promítání filmů. Později se začaly používat vysokotlaké výbojky a halogenové žárovky. Na běžné aplikace se dnes využívají rtuťové výbojky nebo vysokotlaké sodíkové výbojky. Nízkotlaké výbojky se používají hlavně na reklamní účely, barva pak závisí na druhu plynu ve výbojce. V posledních letech se i pro vnitřní osvětlení využívají výbojky s parami rtuti pokryté z vnitřní strany vrstvou luminoforu – zářivky. Běžnou součástí domácností jsou dnes plazmové obrazovky. Kopírovací zařízení a elektrické odlučovače prachu fungují na principu korónového výboje. [1], [3]

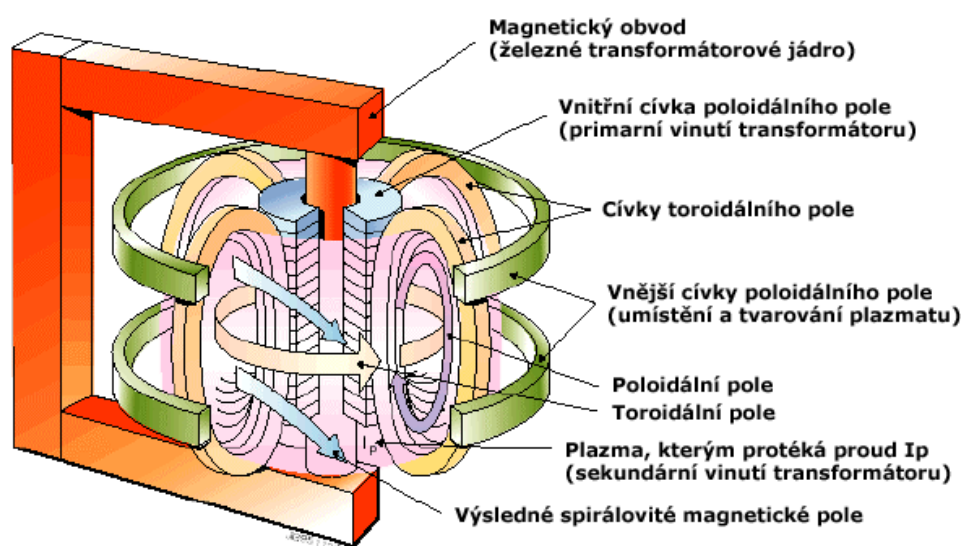
Plazmatu jako zdroje tepla se využívá při energeticky náročných syntézách, které by za běžně dostupných podmínek neprobíhaly. Takovým příkladem je i výroba ozónu. Ten vzniká v přítomnosti kyslíkových radikálů podle reakce (2.1:



Kyslíkové radikály vznikají disociací z molekuly kyslíku při teplotách řádově tisíce Kelvinů. V takové teplotě se ale vznikající molekuly ozónu ihned rozpadají, takže výtěžek je nulový. Při použití plazmatu tichého výboje jsou molekuly kyslíku excitovány prostřednictvím elektronové excitace, přičemž teplota těžkých částic se pohybuje okolo 300 K. Molekuly ozónu při této nízké teplotě zůstávají stabilní a s proudícím kyslíkem odcházejí ven z ozonizátoru. Vysoké teploty plazmatu při obloukové výboji se využívá při svařování kovů. [3],[7]

Při výrobě mikroelektroniky se uplatňuje plazmová depozice různých typů vrstev pomocí vakuového, katodového nebo reaktivního naprašování. Některé vrstvy jsou nanášeny chemickou depozicí z plynné fáze. Na tvarování vrstev v mikroelektronice se využívá plazmové leptání. Ochranné vrstvy ve strojírenství se nanáší pomocí plazmatronu, napařování aktivovaným plazmatem či katodového nebo reaktivního naprašování [1]. Plazmové technologie nachází uplatnění také v oblasti textilního a papírenského průmyslu (úprava nasákavosti textilií, likvidace škodlivin) [12].

Aplikací vysokoteplotního plazmatu je řízená termojaderná fúze. Cílem takových experimentů je napodobení reakcí probíhajících uvnitř Slunce a získání ekologicky čistého zdroje energie ze syntézy lehkých prvků (deuteria a tritia). Problém udržení nabitých částic v plazmatu je jeho lokalizace silným magnetickým polem v toroidálních magnetických nádobách (tokamaky, stellarátory). Spojením magnetických a elektrických polí vzniká výsledné magnetické pole ve tvaru šroubovice, čímž je možné udržet nabitě částice plazmatu uvnitř prstence. Schéma tokamaku je znázorněno na Obrázek 2. Technologicky jednodušší tokamaky jsou využívány v mnoha výzkumných programech zejména v Evropě (Cadarache ve Francii, tokamak JET v Culhamu). V České republice se nachází dva tokamaky – Compass D (na Ústavu fyziky plazmatu Akademie věd České republiky) a Golem (pro výukové účely, Fakultě jaderné a fyzikálně inženýrské na ČVUT v Praze). V roce 2025 by měl být zprovozněn tokamak ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor). [4]



Obrázek 4. Schéma tokamaku, převzato z [11]



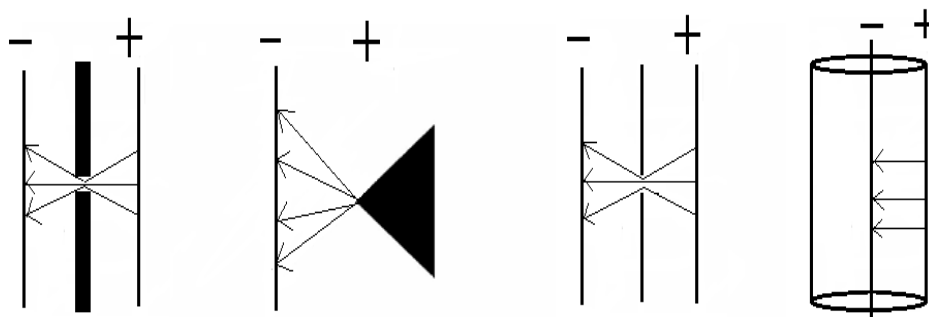
## 2.2 Elektrické výboje v kapalinách

Výboje v kapalinách jsou výrazně ovlivněny vlastnostmi vodných prostředí – hustotou, polaritou a vlivem iontů. Výboj se vytváří se buď přímo v kapalině nebo v přechodné fázi (kapalina-plyn). Přechodná fáze je tvořena kapalinou s nízkým obsahem rozpuštěných plynů (dusík a kyslík), v důsledku čehož jsou reaktivní částice vzniklé ve vodě odlišné od generovaných v plynném plazmatu. [9] Mechanismus šíření závisí na přítomných iontech, chemickém složení kapalně a plynné fáze a fyzikálních parametrech výboje. [8],[12]

Voda má oproti vzduchu asi o tři řády vyšší hustotu a o čtyři řády vyšší počet částic. Počet částic ovlivňuje srážkovou frekvenci, která je ve vodných prostředích vyšší. Nosiče náboje však vykazují nižší pohyblivost právě v důsledku vyšší hustoty. Molekuly vody vykazují výrazný dipólový moment (jsou polární), ochotně se tedy natáčí ve směru aplikovaného elektrického pole. Díky tomu dochází ke vzniku elektronových tlakových vln. Důsledkem je nehomogenní rozložení elektronové hustoty v blízkosti elektrod a vznik elektrické dvojvrstvy. [1],[8]

### 2.2.1 Konfigurace elektrod

Výboj může být generován buď přímo v kapalině, nebo nad její hladinou. Existuje několik konfigurací, jak lze generovat plazmový výboj. Při konfiguraci „rovina-rovina“ musí přiváděné napětí dosahovat řádově MV, z toho důvodu se tato konfigurace spíše nepoužívá. Konfigurace „hrot-rovina“ nebo „hrot-šterbina“ umožňuje přivádět napětí v řádech kV. Šterbinu lze ještě rozlišit na diafragmu nebo kapiláru v závislosti na poměru tloušťky přepážky a průměru otvoru. Poslední možnou konfigurací je koaxiální konfigurace. Všechny zmíněné typy jsou znázorněny na Obrázek 5. [14]

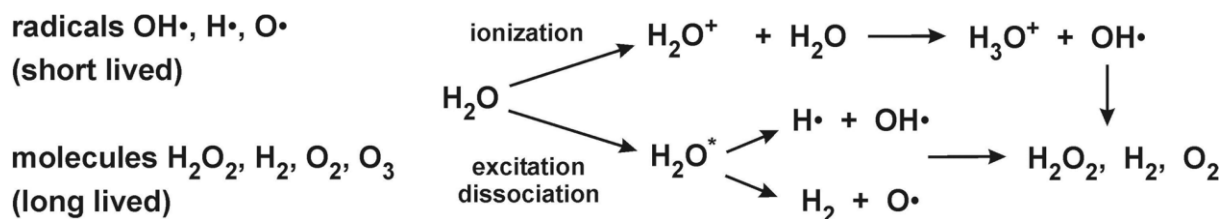


Obrázek 5: Možnosti uspořádání elektrod, zleva: 1 – kapilára, 2 – hrot-rovina, 3 – diafragma, 4 – koaxiální konfigurace (drát-válec), převzato z [15]

Je-li použita pro tvorbu výboje jehla, vzniká nehomogenní elektrické pole (jedna z elektrod má velmi malý poloměr křivosti). Díky malému poloměru je možné zapálit výboj již při nižších hodnotách vloženého napětí. Vzniká korónový výboj a vytváří se elektronové laviny [1]. Elektroda použitá v experimentální části produkuje korónový výboj – jedná se o wolframový drátek zasunutý ve skleněném obalu s keramickou krytkou. Dochází ke kombinaci korónového a šterbinového výboje, protože drát je kratší než krytka – viz Obrázek 11.

## 2.2.2 Procesy při výbojích ve vodě

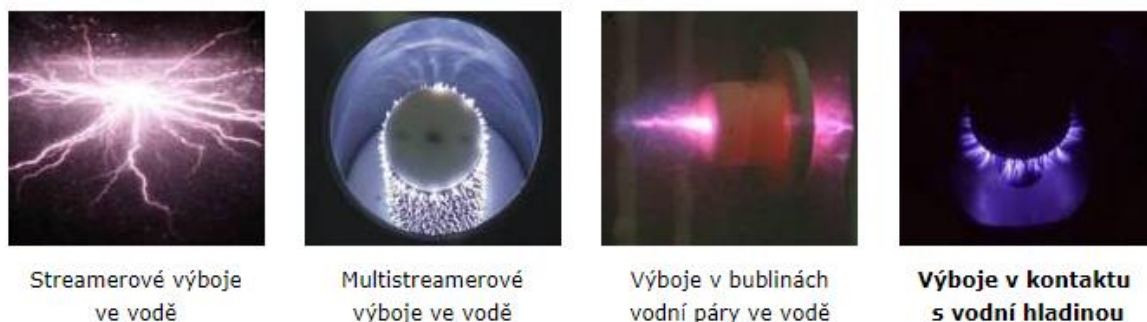
Interakcí plazmatu s vodou dochází vlivem srážek k ionizaci a disociaci molekul vody a tvorbě chemicky reaktivních částic s krátkou (např.  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{O}\cdot$  radikálů,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) i dlouhou dobou života (ionty). Dojde-li ke kontaktu výboje v plynné fázi s kapalinou, dochází k interakci s plazmatem na rozhraní plynné a kapalně fáze a vznikají a přenášejí se částice z plynu do vody (např.  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{OH}\cdot$ ). Určujícím procesem chemické aktivity výboje je oxidace hydroxylovými radikály. [12] Schéma procesů probíhajících při výboji v kapalině je znázorněno na Obrázek 6:



Obrázek 6. Chemické procesy při výboji v kapalině, převzato z [8]

Kromě chemických procesů nastávají při výbojích v kapalinách i fyzikální. Vzniká UV záření, rázové vlny a silné elektrické pole. Tyto procesy lze využít při plazmochemickém rozkladu organických látek (sterilizace nástrojů) a zneškodnění mikroorganismů ve vodě. V účinnosti degradace organických látek hraje velkou roli peroxid vodíku a v některých případech redukční procesy iniciované vodíkem, vodíkovými a peroxylovými radikály. [16]

Tvorba výboje v kapalině probíhá ve třech fázích: při nízkém napětí probíhá elektrolýza a tvoří se bubliny odpařeného roztoku; po dosažení napětí dojde k tvorbě občasného výboje a v poslední fázi se výboj stabilizuje [17]. Jsou popsány dvě teorie zapálení výboje v plazmatu – elektronová teorie (Townsendova teorie růstu lavin elektronů v plynech) a tepelná teorie (bublinová). V elektronové teorii je elektrické pole vloženo na jehlu nebo drát. Volné elektrony srážkami ionizují okolní molekuly. Tvoří se elektronové laviny a dochází k průrazu vody a tvorbě plazmových kanálů (streamerů). Tepelná teorie je založena na zahřívání kapaliny. Kapalina se odpařuje a ve vznikajících bublinách se šíří výboj, podobně jako v plynné fázi [8], [13]. Možné výboje ve vodním prostředí jsou znázorněny na Obrázek 7.



Obrázek 7. Výboje ve vodě, převzato z [12]

Reaktivní částice vzniklé při výboji (především hydroxylové radikály) reagují s organickými látkami za vzniku bezpečných anorganických meziproductů [18] Mezi možnostmi, jak využít plazmový výboj a s ním spojené procesy, se řadí např. fotokatalytické reakce, fotolýza a reakce využívající ozon. Při fotokatalytických reakcích se využívá oxid titaničitý, který zvyšuje oxidační účinek kyslíku. Ozářením oxid produkuje elektrony, které redukují rozpuštěné ionty kovů. Kyslík se mění na superoxidový radikál. Na povrch katalyzátoru se adsorbují molekuly vody nebo hydroxylové ionty a produkují se hydroxylové radikály. Přítomnosti peroxidu vodíku se využívá při rozpuštěných organických polutantech ve vodě. Je-li koncentrace peroxidu vyšší než 0,1%, použitím UV záření dochází ke štěpení vazeb a vzniká hydroxylový radikál. Ozon a hydroxylové radikály se nejčastěji uplatňují při čištění vod. [20]

### 2.2.3 Současný stav výzkumu

V poslední době se intenzivně hledá náhrada za fosilní paliva. Jednou z cest by mohlo být využití vodíku jako paliva. Speciálně vytvořený reaktor dosáhl produkce velkých množství vodíku i při malých rozměrech pomocí mikrovlnných výbojů v alkoholech. Množství vyprodukovaného vodíku se lišilo v závislosti na koncentraci alkoholu a použitém výboji. Malé rozměry reaktoru a velká kapacita se jeví jako vhodná náhrada klasických fosilních paliv, což by šlo nejlépe využít při automobilovém a lodním provozu. [21]

Výboje ve vodě patří mezi pokročilé oxidační procesy, které jsou jednou z metod odstraňování nebezpečných látek z kontaminované vody. Jedná se o čištění už od malých chemických či mikrobiálních nečistot. Výbojem lze rozložit látky jako fenoly, barviva nebo polychromované bifenyly. Mikrobiální znečištění po použití plazmových výbojů klesá až pět řádů. [1], [20] Kromě chemických reakcí se využívá i fyzikálních procesů vzniklých ve výboji. V dekontaminačních procesech se uplatňuje hlavně UV záření, jehož výhodou je absence vedlejších produktů. Na mikroorganismy může mít UV záření dvojitý efekt. Přímou kolizí s bakteriemi způsobuje mutaci jejich DNA. Bakterie se tak dále nereprodukuje a přestává být aktivní. Druhý způsob spočívá v dodání dostatečné energie k ionizaci a disociaci, čímž se tvoří nabitě částice. Na vnějším povrchu bakterií dochází k akumulaci náboje. Působením elektrostatické síly dojde nakonec k protržení buněčné membrány [22]. Procesů čištění biologického znečištění využívá sterilizace nástrojů a lékařských pomůcek. Plazmové spalování se používá pro likvidaci nebezpečného toxického odpadu

Studuje se i využití plazmového záření elektrických výbojů pro medicínské účely. Ve výzkumu byl použit pulzní výboj. Ve vodném roztoku se vytvořily dlouhotrvající sloučeniny s oxidačními i redukčními vlastnostmi – dusičnany, peroxydusičnany a peroxydusitany. Cytotoxický efekt plazmatu byl pozorován narušením struktury cytoplazmatické a jaderné membrány, intracelulárního obsahu a zvýšením tekutosti cytoplazmatické membrány díky poškození DNA a akumulaci oxidačních produktů bílkovin. Vystavením plazmatu došlo ke změně sekundární a terciární struktury bílkovin červených krvinek a narušení aktivity celé buňky. [23]

Rázových vln využívá neinvazivní léčebná metoda litotrypsy, kdy se drtí ledvinové kameny. Generátor vybudí rázovou vlnu ve vodě mimo tělo pacienta a poté se přenáší do těla na povrch ledvinového kamene. Skrz průchod vodou ztrácí málo energie, má tedy dostatečnou sílu k rozdrčení kamene na prach opakovaným výbojem. Ten je pak z těla přirozeně vyloučen. Tento postup léčby se využívá i pro léčbu žlučnickových kamenů a likvidaci nádorového onemocnění. Problémem zatím zůstává vyřešení rozhraní mezi zdravou a nemocnou tkání. Rázových vln se využívá i ve stavebním průmyslu pro drcení betonových bloků. [12]

Byl také zkoumán vliv výbojů na bakterii *E.coli*. Výsledky ukázaly, že hlavní vliv na inaktivaci organismu mělo elektrické pole, pozorování elektronovým mikroskopem zase ukázalo, že plazma a izolované elektrické pole mělo vliv na poškození buněčné stěny. Poškození plazmatem bylo na buněčné stěně víceméně náhodné, na rozdíl od poškození elektrickým polem, které se soustředilo hlavně na koncích tyčinkovité bakterie. [24], [28]

Jednou z novějších metod uplatnění plazmatu je plazmatem aktivovaná voda (PAW). Výbojem se ve vodě vytvoří kyselé prostředí, které vede ke změně vodivosti, redoxního potenciálu a vzniku reaktivních kyslíkových a dusíkatých látek. PAW díky odlišnému složení může sloužit jako mikrobiální dezinfekce pro čištění medicínského vybavení [26] nebo v zemědělství jako podpůrný prostředek pro růst rostlin. Bylo zjištěno, že máčením semínek v PAW vede nejen k antibakteriálním účinkům, ale podporuje klíčení a růst rostlin [27].

#### 2.2.4 Analytické metody

Mezi nejčastější metody analýzy plazmových výbojů patří spektrální metody: *OES – optická emisní spektroskopie* a *AES [28] – atomová emisní spektroskopie [29]*. Metody detekují emisní spektra zahřátých látek a nezasahují tak přímo do systému. Umožňují tak neinvazivní analýzu celého systému. Kromě spektrálních metod se využívají také metody fotometrické, především k detekci nitritů, fosfátů a kyanidů. Gravimetrickou analýzou lze určit spalné zbytky nebo ropné produkty. Na detekci chloridů a rozpuštěného kyslíku se používá titračních metod. Využívá se také nefelometrických stanovení založených na rozptylu světla a infračervené spektroskopie. [29]

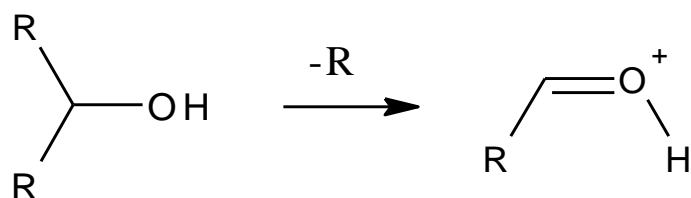
*UV-VIS spektroskopie* umožňuje určit různé ionty nacházející se v roztoku. Vznikající peroxid vodíku lze stanovit reakcí s titanovým činidlem (ionty  $Ti^{4+}$ ) a vznikem žlutého komplexu, jehož barva úměrně charakterizuje množství vzniklého peroxidu. Železnaté ionty reagují s 1,10-fenanthrolinem za vzniku oranžovočerveného komplexu. Reakcí železitých iontů s thiokynatany vzniká komplex podobné barvy. [18]

Při komplexních vzorcích je možno pro identifikaci jednotlivých sloučenin *kapalinovou chromatografií*. HPLC s UV-VI a fluorescenčním detektorem byla použita na stanovení fenolu, hydrochinonu, resorcinolu a katecholu. Měření bylo založeno na porovnání retenčních časů a UV spekter se standardy. [18]

Pro určení chloridů v roztoku bylo použito *vodivostních metod*. [18]

Často využívanou metodou je *hmotnostní spektrometrie*. Při analýze pomocí hmotnostní spektrometrie (MS) vznikají ze vzorku v plynné podobě fragmenty a ty jsou dále separovány a analyzovány podle poměru  $\frac{m}{z}$ . Fragmentace probíhá na základě chemické reaktivity, metodu tudíž nelze zcela považovat za spektrální [31], [32]. Uplatnění nachází především v analýze organických látek, plynů a tuhých organických látek. Hmotnostní spektrometrie pracuje při velmi nízkých tlacích ( $10^{-3} - 10^{-5}$  Pa). Podle iontového zdroje rozlišujeme tvrdé (elektronová ionizace) a měkké (chemická ionizace, ionizace polem, Fast Atom Bombardement – FAB, Secondary Ion Mass Spectrometry – SIMS) ionizační techniky. Při tvrdých ionizačních technikách dochází k rozsáhlé fragmentaci primárního iontu, u měkkých technik je pravděpodobnost fragmentace nižší. Při použití tvrdé ionizační techniky k analýze alkoholů má nejvyšší intenzitu ve spektru pík odpovídající fragmentovanému iontu. [32]

Fragmentace molekuly úzce souvisí s přítomností určité funkční skupiny. Elektron se z molekuly odštěpí nejpravděpodobněji z volného elektronového páru, který má vyšší energii než  $\sigma$ -vazby, a ty zase vyšší energii než  $\pi$ -vazby. U alkoholu je fragmentace určena skupinami vázanými na heteroatomu. [32] Základní fragmentace alkoholu je uvedena na Obrázek 8:



Obrázek 8. Základní fragmentace alkoholu, převzato z [31]

Mezi nejčastěji používané analyzátory patří kvadrupólový analyzátor, od 90. let došlo k výraznému posunu ve výzkumu a užití analyzátoru doby letu (TOF) [34]. Výhodou je vysoká rychlost a citlivost. [MS for Biomedical Appl.] Spojení GC/MS umožňuje velmi dobře analyzovat plynné vzorky – v prvním kroku se chromatograficky rozliší směs sloučenin, v druhém kroku spektrometr vyhodnotí hmotnostní spektrum pro každý rozlišený iont. Nejběžnějším využitím je stanovení těžkých organických látek (zejména v odpadních vodách) [24], [34] či stopové analýze v komplexních vzorcích [35]. [18]

*Hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací* (PTR-MS) je technologie určena ke sledování VOC na úrovni ppt (parts per trilion). Ionizační technikou může být elektronová nebo chemická ionizace. Při elektronové ionizaci dochází k velké fragmentaci, a pokud není jako první krok použita např. chromatografická separační metoda, spektrum může být velmi komplikované [35]. Při metodě PTR-MS dochází k chemické ionizaci neutrální molekuly reakčním iontem  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Ten vzniká chemickou ionizací vodní páry podle rovnic (2.7 a (2.7:



Chemickou ionizací se zabraňuje přílišné fragmentaci. Reakční plyn vzhledem k hodnotám protonové afinity (PA) nereaguje s běžnými plyny ve vzduchu (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>). S analytem reaguje, pokud jeho PA přesáhne PA vody. Vzniklý iont má molekulovou hmotnost o 1 vyšší, viz (2.9):

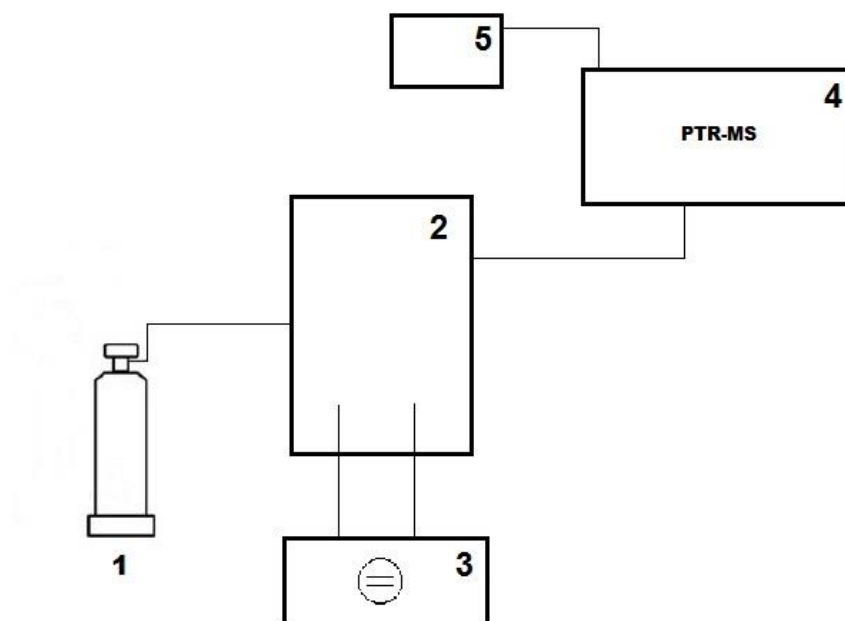


Metoda PTR-MS sbírá celé hmotnostní spektrum a díky své citlivosti je stejně jako MS vhodná pro stopové analýzy. V kombinaci s TOF poskytuje informace o molekulové hmotnosti. V tandemovém zapojení s GC byla použita na stanovení VOC z jídla (nevhodným uchováváním jídla dochází k jeho degradaci – přezrávání ovoce, kažení masa – a uvolňování specifických organických látek), sloučenin C5 a C6 z trav (uvolnění těkavých látek při kontaktu s predátory) [36] nebo složení lidského dechu (při onemocnění Crohnovou chorobou nebo cystickou fibrózou dochází k uvolnění těkavých organických látek) [37]. Dále se využívá při kontrolách znečištění vzduchu různými typy emisí – cigaretový a automobilový kouř, antropogenní vlivy, zvířata. Výhodou proti GC-MS je rychlost – zatímco měření GC-MS trvá zhruba 20-30 min, měření s GC-PTR-MS je prakticky okamžité. [35]

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Experimentální aparatura

Cílem bylo stanovení plynných produktů elektrického výboje vybranou metodou in situ hmotnostní spektrometrie. Elektrický výboj byl generován ve vodě, plynné produkty byly analyzovány metodou PTR-ToF-MS. Pro získání dat byl použit přístroj Ionicon PTR-TOF-MS 1000, který odebíral vzorky okamžitě v reálném čase. Schematické sestavení celé aparatury je znázorněno na Obrázek 9. Specifikace hmotnostního spektrometru jsou uvedeny v Tabulka 2.

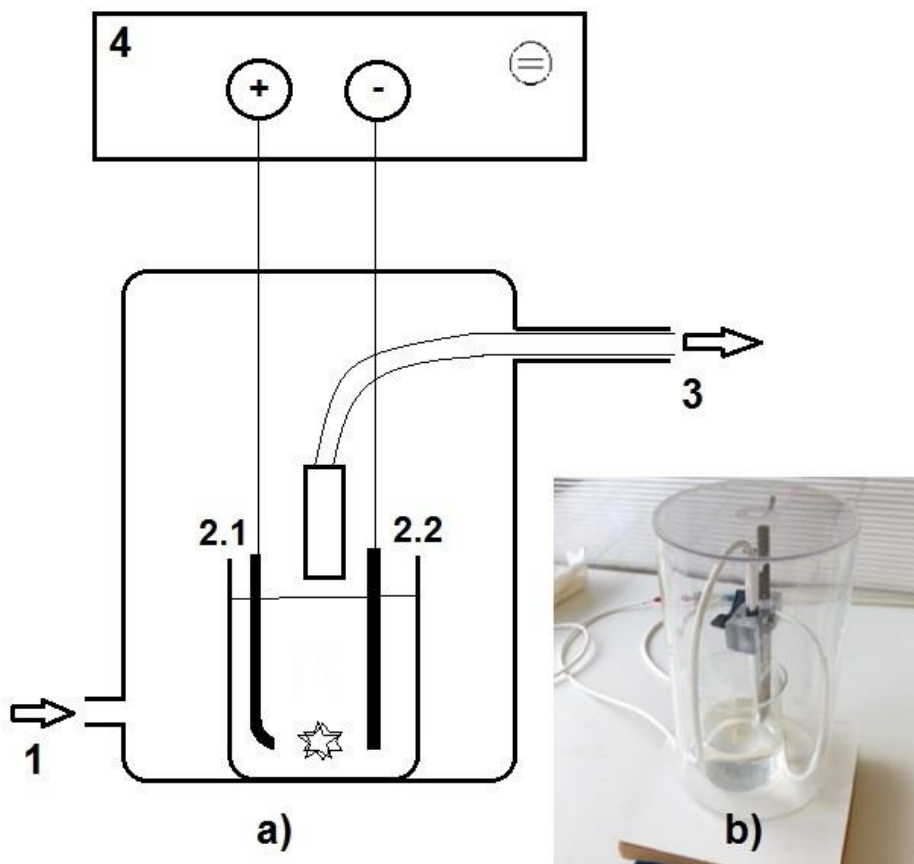


Obrázek 9. Schéma měřicí aparatury. 1 – zásobní láhev s dusíkem, 2 – reaktor, 3 – zdroj stejnosměrného napětí, 4 – PTR-TOF-MS, 5 – počítač

Tabulka 2. Specifikace přístroje Ionicon PTR-TOF-MS 1000.

typ ionizace	$H_3O^+$ ionty
rozlišení FWHM	$> 1500 \text{ m}/\Delta m$ ; pro $m/z > 60$
citlivost	$> 40 \text{ cps/ppb}$
limit detekce	$< 10 \text{ ppt}$
lineární rozsah	10 ppt – 20 ppm
doba odezvy	$< 100 \text{ ms}$
proud iontového zdroje	5 A
rozsah hmotností	1-10 000 amu

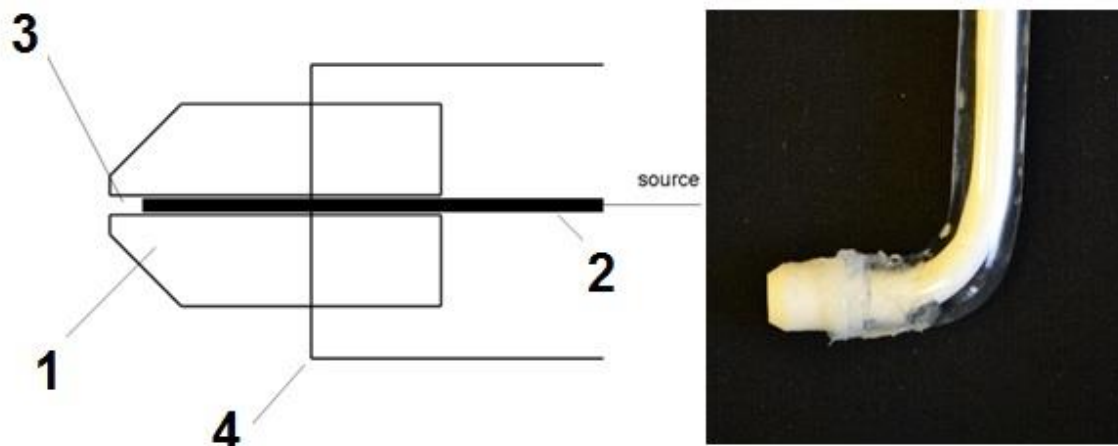
Reaktor byl sestaven z následujících částí: kádinka s roztokem, elektrody zapojené do zdroje stejnosměrného napětí, zdroj inertní atmosféry a vývod plyných produktů. Hlavní wolframová elektroda byla připojena na kladný pól zdroje, platinová plochá protielektróda na záporný pól zdroje. Před vstupem do spektrometru byly vzorky ředěny inertní atmosférou dusíku. Vývod produktů byl napojen přímo na vstup do spektrometru. Celá soustava byla přiklopena krytem. Měření probíhalo při laboratorní teplotě a atmosférickém tlaku. Schematické znázornění reaktoru i fotografie reaktoru je na Obrázek 10. Podrobné znázornění hlavní elektrody je na Obrázek 11.



Obrázek 10. Schéma a) a fotografie b) reaktoru.

a) 1 – přívod atmosféry  $N_2$ , 2.1 – hlavní wolframová elektroda, 2.2 – platinová protielektróda, 3 – výstup plyných produktů s přímým napojením do PTR-TOF-MS, 4 – zdroj napětí.





Obrázek 11. Hlavní wolframová elektroda. 1 – keramická část, 2 – wolframový drát, 3 – prostor vyplněný roztokem, 4 – skleněný držák. [31]

### 3.2 Postup měření

Byly připraveny roztoky 4% a 20% etanolu. K měření byl též připraven „blank“ (voda) a čistý etanol. Do kádinky s roztokem byly ponořeny elektrody zapojené do stejnosměrného zdroje napětí. Reaktor byl přiklopen krytem. Celý prostor se nejdříve nechal nasytit atmosférou dusíku, teprve potom bylo započato měření a byl spuštěn výboj. Data byla zpracována a analyzována pomocí software PTR-MS Viewer a programu OriginLab 6.1 a 2018.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

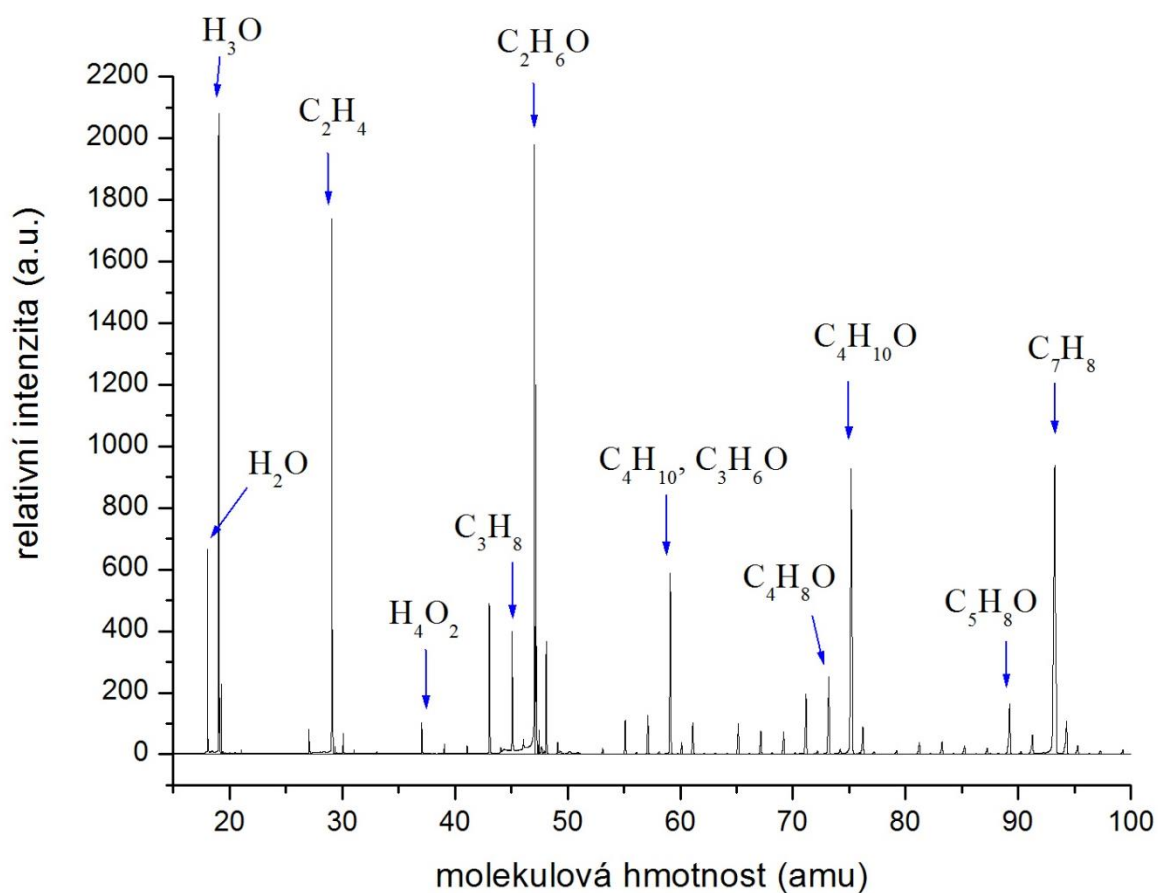
První měření bylo uskutečněno s čistou vodou jako pozadím. Roztok se vlivem výboje výrazně zahříval; dosáhl teploty varu dříve, než bylo měření dokončeno. Při následném měření byl roztok umístěn do ledové lázně. Chlazení bylo však natolik intenzivní, že inhibovalo pohyblivost iontů v roztoku a nebyly obdrženy věrohodné výsledky. Do dalšího měření bylo přidáno několik zrnek (3-4) NaCl pro zvýšení vodivosti, což se ukázalo jako dostačující.

### 4.1 Pozadí

V čisté vodě (s přidavkem NaCl) byl generován elektrický výboj po dobu 5s. Měření probíhalo 360 s v rozmezí 0-550 amu. Spektrum však vykazovalo měřitelné píky pouze v rozmezí 15-100 amu, pro znázornění do grafu byl tedy upraven rozsah osy  $x$ . V naměřeném spektru bylo pomocí programu PTR-MS Viewer detekováno 11 významných píků, jejichž interpretace se nachází v Tabulka 3. Graf se zvýrazněnými píky je na Obrázek 12.

Tabulka 3. Významné píky ve spektru pozadí.

molekulová hmotnost	sumární vzorec	možná sloučenina
18	H <sub>2</sub> O	voda
19	H <sub>3</sub> O	reakční plyn
29	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	ethen, ethylový radikál CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> *+
37	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O dimer
45	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	propan
47	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	ethanol
59	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	butan/isobutan, aceton
73	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	butan-2-on
75	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	butanol, kyselina propanová
89	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	pentenal, cyklopentanon, methylbutenal
93	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	toluen



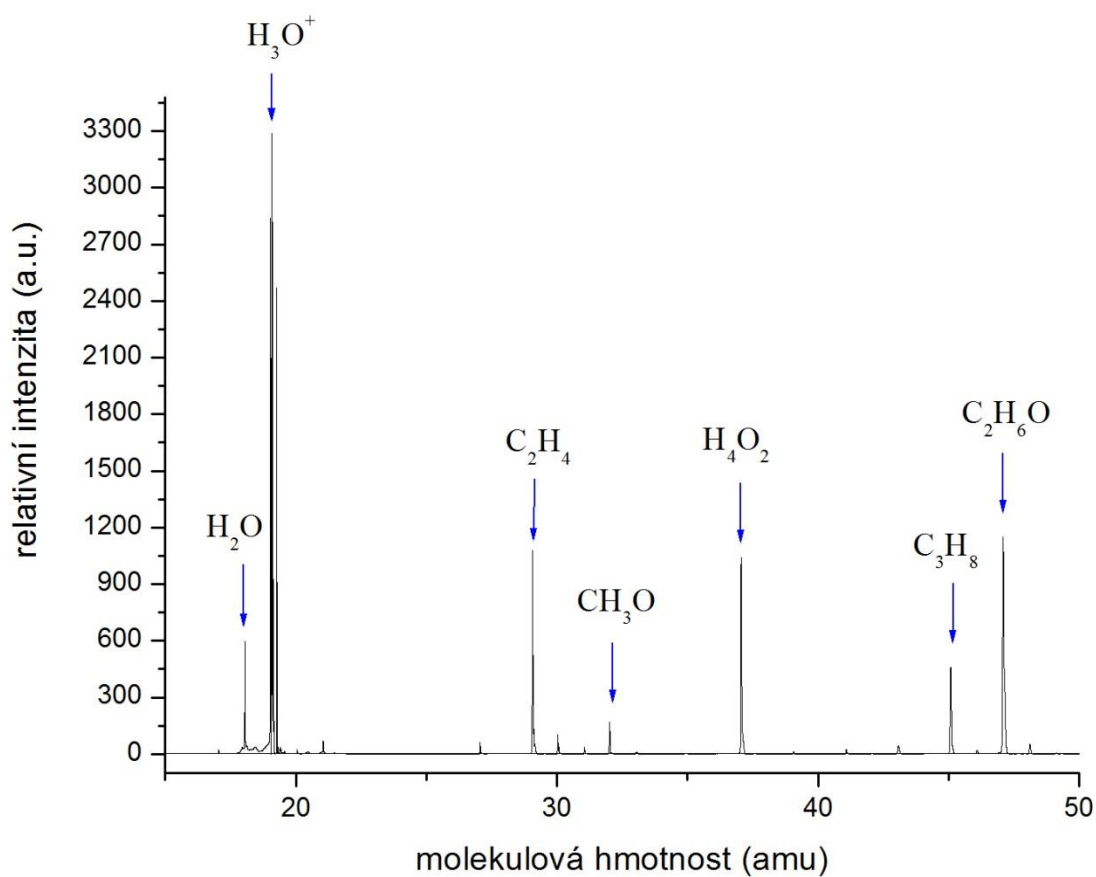
Obrázek 12. Spektrum pozadí s významnými píky (čistá voda s výbojem)

## 4.2 EtOH

Ve spektrech při měřeních s výbojem byl očekáván i výskyt nerozloženého etanolu. Bylo provedeno měření, kdy se reaktor nechal nasytit parami a poté bylo změřeno spektrum čistého etanolu. Měření opět probíhalo po dobu 360 s, měřitelné píky se nachází v rozmezí 15-50 amu, graf byl pro názornost upraven. Bylo nalezeno 7 významných píků, které jsou zaznačeny v tabulce i grafu.

Tabulka 4. Významné píky ve spektru EtOH.

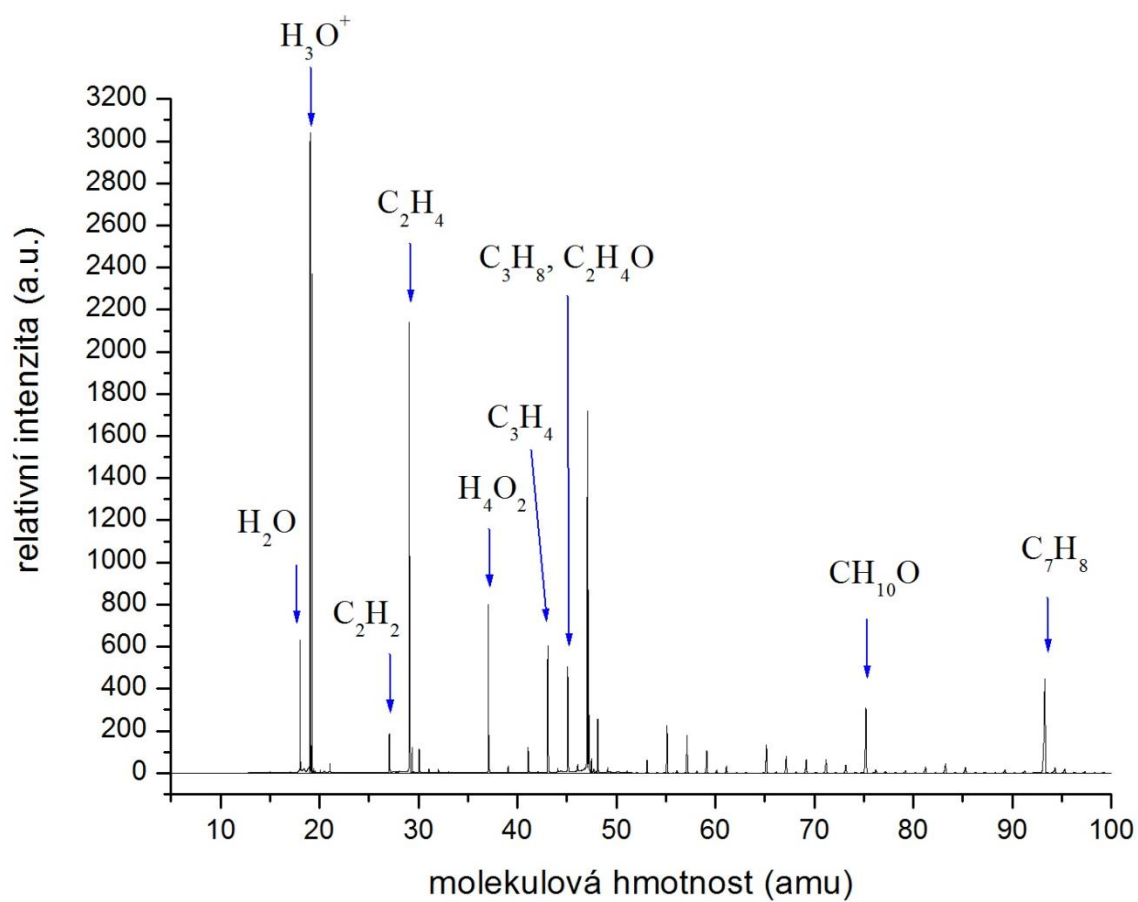
molekulová hmotnost	sumární vzorec	možná sloučenina
18	H <sub>2</sub> O	voda
19	H <sub>3</sub> O	reakční plyn
29	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	ethen, ethylový radikál CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <sup>*+</sup>
32	CH <sub>3</sub> O	methoxyradikál
37	H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O dimer
45	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	propan
47	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	ethanol



Obrázek 13. Spektrum EtOH s významnými píky.

### 4.3 Roztok 4% EtOH, výboj 5 s

Vzorek 4% etanolu byl podroben pětisekundovému výboji. Měření probíhalo 360 s, spektrum bylo upraveno na rozsah 15-100 amu. Bylo identifikováno 8 významných píků.



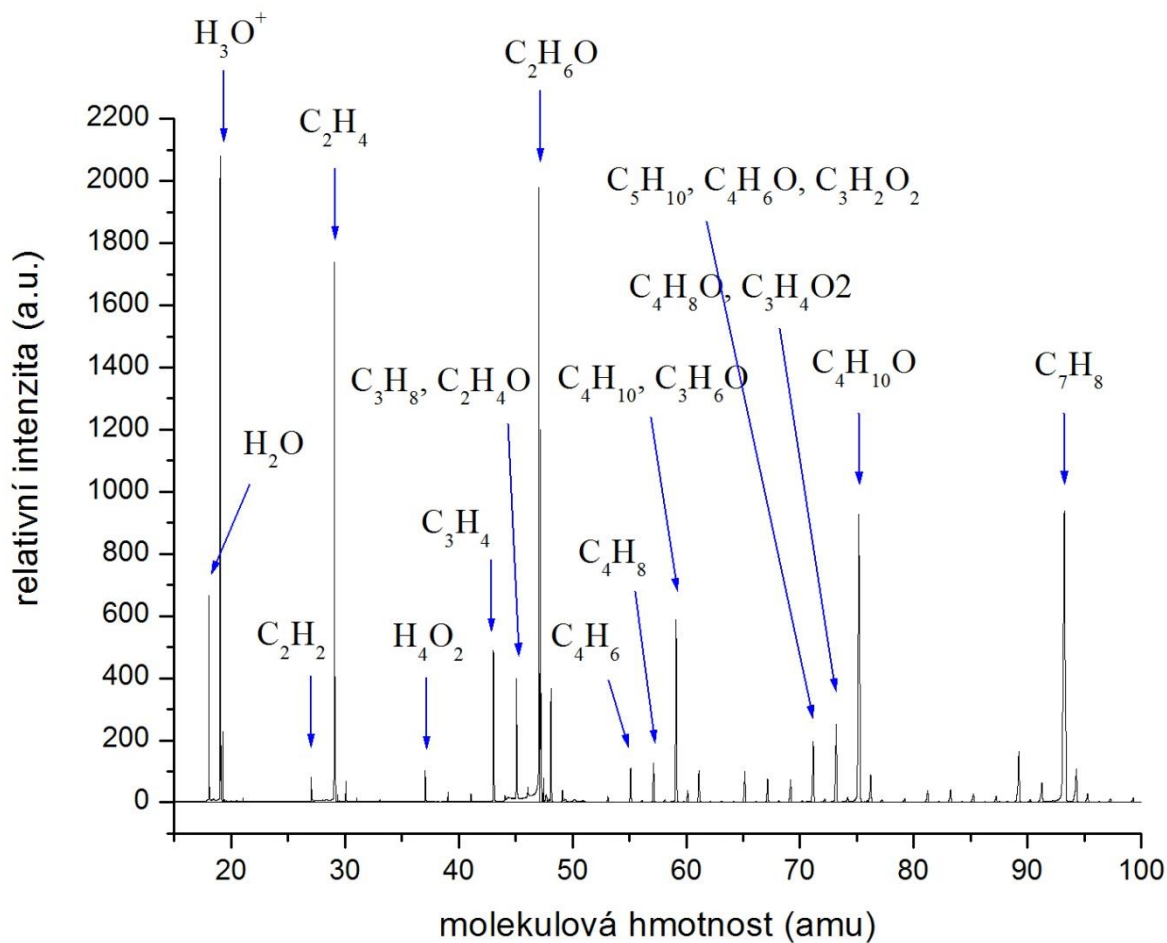
Obrázek 14. Spektrum s významnými píky, 4% EtOH, 5s výboj

Tabulka 5. Významné píky ve spektru 4% EtOH, 5s výboj

molekulová hmotnost	sumární vzorec	možná sloučenina
18	H <sub>2</sub> O	voda
19	H <sub>3</sub> O	reakční plyn
27	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	ethyn
29	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	ethen, ethylový radikál CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <sup>*+</sup>
37	H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O dimer
43	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	propen
45	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	propan, acetaldehyd
75	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	butanol, kyselina propanová
93	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	toluen

#### 4.4 Roztok 4% EtOH, výboj 30 s

Čtyřprocentní roztok etanolu byl podroben 30s výboji za stejných podmínek jako předchozí měření. Graf byl upraven na rozsah 10-100 amu, bylo v něm identifikováno 15 významných píků.



Obrázek 15. Spektrum s významnými píky, 4% EtOH, 30s výboj

Tabulka 6. Významné píky, 4% EtOH s 30s výbojem

molekulová hmotnost	sumární vzorec	možná sloučenina
18	H <sub>2</sub> O	voda
19	H <sub>3</sub> O	reakční plyn
27	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	ethyn
29	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	ethen, ethylový radikál CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <sup>*+</sup>
37	H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O dimer
43	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	propen
45	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	propan, acetaldehyd
47	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	ethanol
55	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	butadien
57	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	buten
59	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	butan/isobutan, aceton
71	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	penten, butenal, methylvinylketon, methakrolein, vinylether, dimethylketen
73	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O, C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	butanon, butanal, butenol, propenová kyselina, propandial
75	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	butanol, kyselina propanová
93	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	toluen

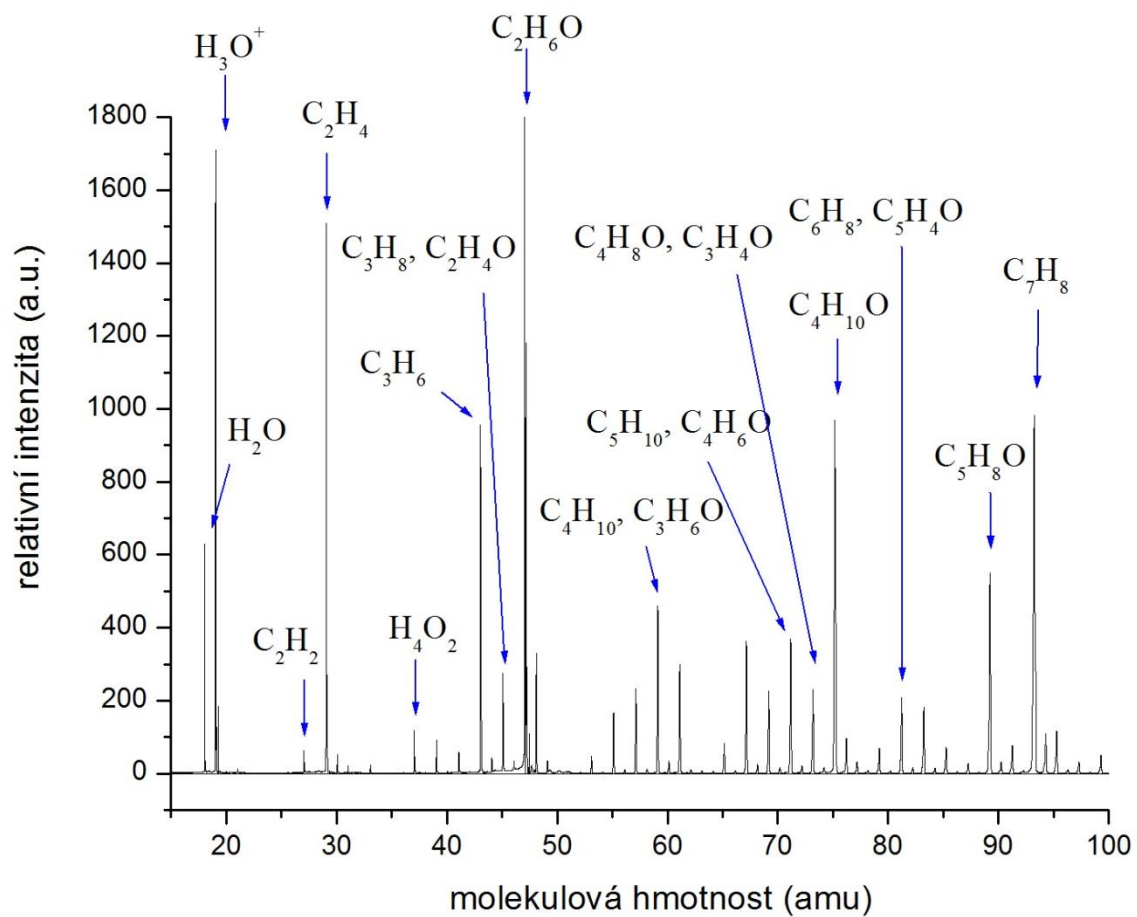


#### 4.5 Roztok 20% EtOH, výboj 30 s

Roztok 20% etanolu byl podroben výboji po dobu 30 s. Spektrum bylo upraveno na rozsah 15-100 amu. Bylo identifikováno 17 významných píků.

Tabulka 7. Významné píky, 20% EtOH, 30s výboj

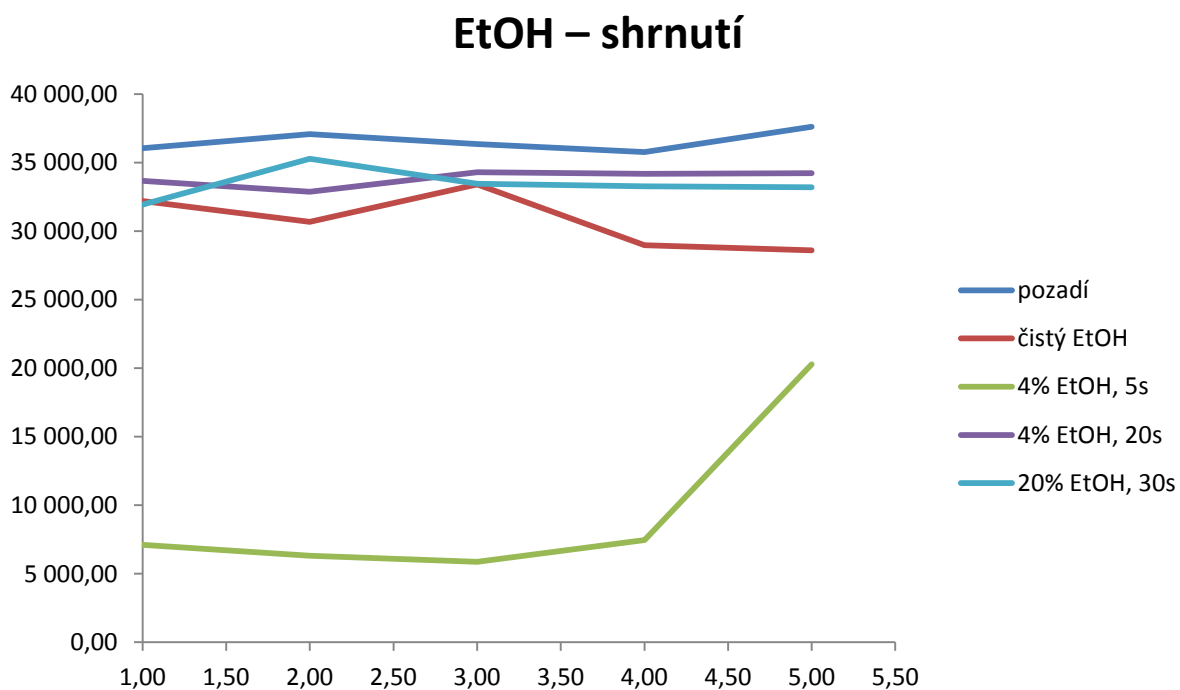
molekulová hmotnost	sumární vzorec	možná sloučenina
18	H <sub>2</sub> O	voda
19	H <sub>3</sub> O	reakční plyn
27	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	ethyn
29	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	ethen, ethylový radikál CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <sup>*+</sup>
37	H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O dimer
43	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	propen
45	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	propan, acetaldehyd
47	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	ethanol
59	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	butan/isobutan, aceton
71	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	penten, butenal, methylvinylketon, methakrolein, vinylether, dimethylketen
73	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O, C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	butanon, butanal, butenol, propenová kyselina, propandial
75	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	butanol, kyselina propanová
81	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O	cyklohexadien, cyklopentadienon
89	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	pentenal, cyklopentanon, methylbutenal
93	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	toluen



Obrázek 16. Spektrum 20% EtOH, 30s výboj

## 4.6 Shrnutí

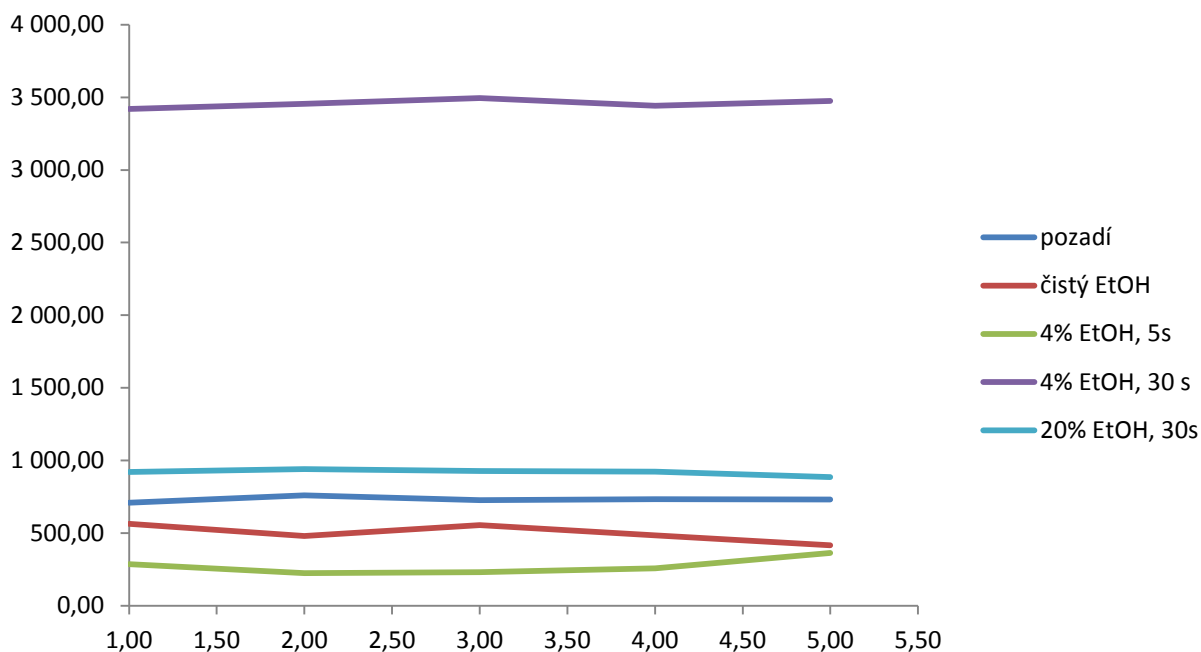
U vybraných produktů výboje byla do grafu zaznačena celková koncentrace během všech měření. Etanol vykazoval ve všech roztocích shodnou relativní intenzitu, s jedinou výjimkou u 4% roztoku EtOH. Lze to vysvětlit právě sníženou koncentrací a krátkou dobou trvání výboje. Lze říct, že u etanolu závisí na délce výboje, protože u méně koncentrovaného roztoku s déle trvajícím výbojem byla intenzita také vysoká.



Obrázek 17. Změny koncentrace EtOH ve vzorcích.

Dalším vybraným produktem byl aceton. Nejnižší koncentrace v průběhu měření byla u 4% roztoku EtOH při 5s výboji, nejvíce acetonu naopak vznikalo ve 4% roztoku při 30s výboji. U 20% roztoku koncentrace opět poklesla. U acetonu lze tedy tvrdit, že koncentrace produktu závisí na koncentraci použitého roztoku, použijeme-li totiž koncentrovanější roztok (i když s delším výbojem), intenzita poklesne. Znárodnění závislosti je na grafu v Obrázku 18.

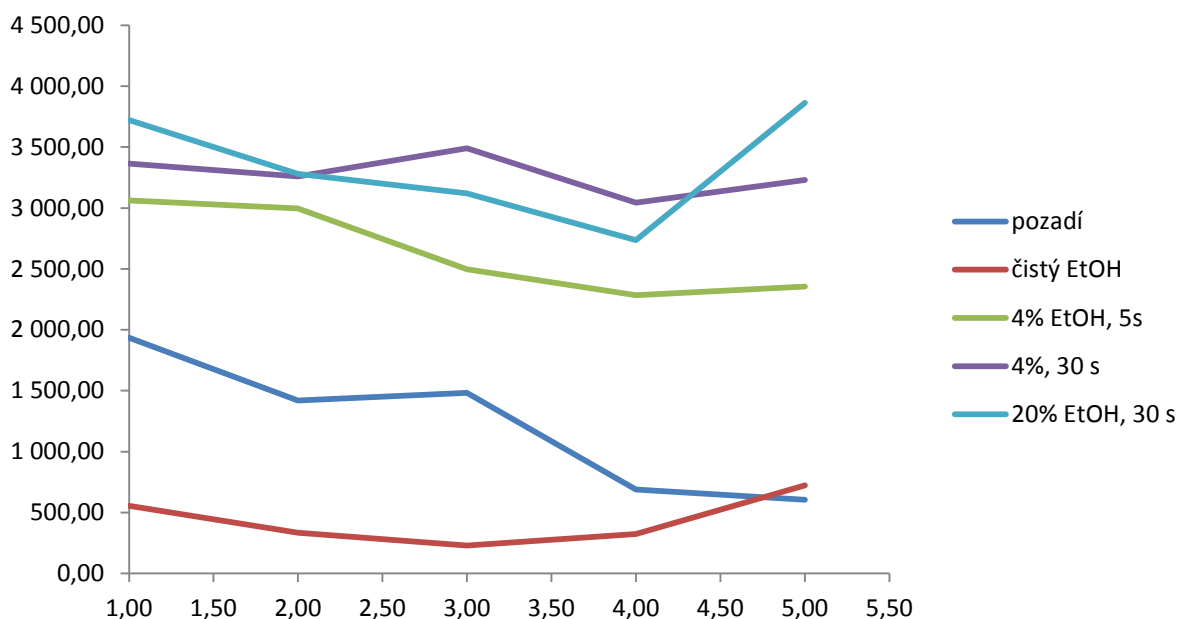
### aceton – shrnutí



Obrázek 18. Změny koncentrace acetonu ve vzorcích.

Posledním vybraným produktem byl acetaldehyd. Nejnižší koncentraci tato látka vykazovala v roztoku čistého EtOH, kde nepůsobil žádný výboj. Nejvyšší naopak v roztocích 4% a 20% etanolu při 30s výboji, kde byly intenzity řádově stejné. Můžeme říct, že u acetaldehydu záleží jak na délce výboje, tak na koncentraci použitého roztoku. Vyšší důležitost má pravděpodobně délka výboje, protože intenzita látky při 30s výboji je o něco vyšší při 5s, jak lze vidět v grafu.

### acetaldehyd – shrnutí



Obrázek 19. Změny koncentrace acetaldehydu ve vzorcích.

## 5 ZÁVĚR

Byly připraveny roztoky s různou koncentrací etanolu a korónovým výbojem v nich byl generován elektrický výboj. Plynné produkty tohoto výboje byly analyzovány pomocí metody PTR-TOF-MS. Ve všech naměřených spektrech byly významné píky u hodnot 18, 19. Jedná se o vodu a o reakční plyn  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Významné píky byly také u hodnoty 37, kde jde o dimer molekuly vody. Všechna spektra také vykazovala intenzivní pík u hodnoty 43, který byl identifikován jako propen. Pík s hodnotou 93 byl identifikován jako toluen.

Byly také sledovány závislosti jednotlivých složek, konkrétně etanolu, acetonu a acetaldehydu. U etanolu lze z výsledků vyčíst, že jeho koncentrace mezi plynnými produkty závisí spíše na délce výboje, než na koncentraci roztoku, ve kterém je výboj generován. Aceton vykazoval nejvyšší koncentraci při 30s výboji ve 4% roztoku, při 20% roztoku koncentrace poklesla. Tvorba této látky je pravděpodobně závislá na koncentraci použitého roztoku. Acetaldehyd vykazoval nejvyšší koncentraci u vzorků při 30s výboji, jak 4% etanolu, tak 20% etanolu. Zde tedy záleží na obou faktorech, vyšší prioritu má ale pravděpodobně délka výboje.

Závěrem je třeba říct, že metoda PTR-TOF-MS je sice velmi přesná a dává okamžité výsledky, nelze se však na tyto výsledky zcela 100% spolehnout. Do budoucna by bylo vhodné použít spojení s další analytickou metodou – nejlépe plynovou chromatografií. Také je doporučeno prozkoumat více závislostí daných vzorků, především vliv různých druhů alkoholu (např. propanolu nebo butanolu), variabilnější dobu výboje a různé zapojení elektrod (kladná a záporná polarita).

## 6 LITERATURA

- [1] MARTIŠOVITŠ. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 2006. ISBN 80-223-1983-X.
- [2] AUBRECHT, Vladimír. *Fyzika a diagnostika plazmatu* [online]. Brno: VUTIUM, 1974 [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: [https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/363506/mod\\_resource/content/1/Aubrecht-Fyzika%20a%20diagnostika%20plazmatu.pdf](https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/363506/mod_resource/content/1/Aubrecht-Fyzika%20a%20diagnostika%20plazmatu.pdf)
- [3] CHEN, Francis F. *Úvod do fyziky plazmatu*. Praha: Academia, 1984.
- [4] KULHÁNEK. *Úvod do teorie plazmatu* [online]. Praha: AGA, 2011 [cit. 2019-05-05]. ISBN 978-80904582-2-2. Dostupné z: <https://www.aldebaran.cz/studium/tpla.pdf>
- [5] LIMPOUCH, Jiří. Úvod do fyziky plazmatu. In: *ČVUT Praha - Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská: Katedra fyzikální elektroniky* [online]. Praha, 2018 [cit. 2019-05-10]. Dostupné z: [http://www-troja.fjfi.cvut.cz/limpouch/plazma/01\\_uvod.pdf](http://www-troja.fjfi.cvut.cz/limpouch/plazma/01_uvod.pdf)
- [6] Debyova délka. In: *Aldebaran* [online]. Praha, 2000 [cit. 2019-05-10]. Dostupné z: <https://www.aldebaran.cz/glossary/print.php?id=80>
- [7] *Technické aplikace plazmatu: Současný stav, trendy vývoje a výuka* [online]. Brno, 2003 [cit. 2019-05-12]. Dostupné z: <http://www.vutium.vutbr.cz/tituly/pdf/ukazka/80-214-2517-2.pdf>. Teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení.
- [8] Typy elektrických výbojů. In: *Moodle.vutbr.cz* [online]. Brno [cit. 2019-05-17]. Dostupné z: <https://moodle.vutbr.cz/mod/resource/view.php?id=166345>
- [9] Elektrické výboje v kapalinách. *Akademický bulletin* [online]. Praha: Odbor informačních technologií SSČ AV ČR, 2006 [cit. 2019-05-13]. Dostupné z: <http://abicko.avcr.cz/archiv/2006/10/05/elektricke-vyboje-v-kapalinach.html>
- [10] CHIROKOV, A., A. GUTSOL a A. FRIDMAN. Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges. *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2005, **77**(2), 487-495 [cit. 2019-05-12]. DOI: 10.1351/pac200577020487. ISSN 1365-3075. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/pac.2005.77.issue-2/pac200577020487/pac200577020487.xml>
- [11] BŘEZINA, Antonín. *Tokamak Compass D - Simulace magnetického pole* [online]. Ostrava, 2011 [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: [https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/87173/BRE166\\_FEI\\_N2649\\_3907T001\\_2011.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/87173/BRE166_FEI_N2649_3907T001_2011.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Diplomová. VŠB - Technická univerzita Ostrava.
- [12] Elektrické výboje v kapalinách a na rozhraní plyn/kapalina. *Institute of plasma physics* [online]. Praha [cit. 2019-05-17]. Dostupné z: <http://www.ipp.cas.cz/index.html>

- [13] PARVULESCU, Vasile I., Monica MAGUREANU a Petr LUKES, ed. *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2012 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.1002/9783527649525. ISBN 9783527649525. Dostupné z: [https://books.google.cz/books?id=hZG\\_9E1EOQC&lpg=PR13&ots=6jbQS2zQqp&dq=plasma%20chemistry%20and%20catalysis%20in%20gases%20and%20liquids&lr&hl=cs&pg=PA185#v=onepage&q&f=false](https://books.google.cz/books?id=hZG_9E1EOQC&lpg=PR13&ots=6jbQS2zQqp&dq=plasma%20chemistry%20and%20catalysis%20in%20gases%20and%20liquids&lr&hl=cs&pg=PA185#v=onepage&q&f=false)
- [14] STARÁ, Z. *Study of chemical processes in electrical discharges in liquids*. Brno, 2006. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [15] SHARMA, A.K., B.R. LOCKE, P. ARCE a W.C. FINNEY. A Preliminary Study of Pulsed Streamer Corona Discharge for the Degradation of Phenol in Aqueous Solutions. *Hazardous Waste and Hazardous Materials* [online]. 1993, **10**(2), 209-219 [cit. 2019-05-20]. DOI: 10.1089/hwm.1993.10.209. ISSN 0882-5696. Dostupné z: <http://www.liebertpub.com/doi/10.1089/hwm.1993.10.209>
- [16] BRUGGEMAN, Peter a Christophe LEYS. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2009, **42**(5) [cit. 2019-05-15]. DOI: 10.1088/0022-3727/42/5/053001. ISSN 0022-3727. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=5/a=053001?key=crossref.8fa1b687ac83d548a8f846742c94f2e7>
- [17] KOLB, J F, R P JOSHI, S XIAO a K H SCHOENBACH. Streamers in water and other dielectric liquids. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2008, **41**(23) [cit. 2019-05-15]. DOI: 10.1088/0022-3727/41/23/234007. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/41/i=23/a=234007?key=crossref.0d5d6f61fcb51f4b1f134d3e189a5190>
- [18] LUKEŠ, Petr. *Water treatment by pulsed streamer corona discharge: Ph.D. Thesis*. Prague: Institute of Plasma Physics, AS CR, 2001. ISBN 80-902-7246-0.
- [19] DUŠEK, L. *Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály*. Chemické listy [online]. 2010, 104, 9 [cit. 2018-05-17]. Dostupné z: [http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/2010\\_09\\_846-854.pdf](http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf)
- [20] ANDREOZZI, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* [online]. **53**(1), 51-59 [cit. 2019-05-16]. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9. ISSN 09205861. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586199001029>
- [21] SUN, Bing, Xiaotong ZHAO, Yanbin XIN a Xiaomei ZHU. Large capacity hydrogen production by microwave discharge plasma in liquid fuels ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2017, **42**(38), 24047-24054 [cit. 2019-05-16]. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.052. ISSN 03603199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319917332767>



- [22] YANG, Yong, Young L. CHO a Alexander FRIDMAN. *Plasma discharge in liquid: water treatment and applications* [online]. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2012 [cit. 2019-05-17]. ISBN 978-1-4398-6623-8. Dostupné z: [https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=HglEDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=liquid+water+discharge+plasma&ots=M4NpIJJWla&sig=P5XTutzyzbZgFq6pi7JkCN7t\\_vc&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=true](https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=HglEDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=liquid+water+discharge+plasma&ots=M4NpIJJWla&sig=P5XTutzyzbZgFq6pi7JkCN7t_vc&redir_esc=y#v=onepage&q&f=true)
- [23] PISKAREV, I a I IVANOVA. Electric discharge redox technology for biomedical investigation. *Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics* [online]. Moskva, 2008 [cit. 2019-05-17]. Dostupné z: [https://2018.febscongress.org/abstract\\_preview.aspx?idAbstractEnc=4424170093100092096094424170](https://2018.febscongress.org/abstract_preview.aspx?idAbstractEnc=4424170093100092096094424170)
- [24] ESTIFAE, P., X. SU, S. K. YANNAM, S. ROGERS a S. Mededovic THAGARD. Mechanism of E. coli Inactivation by Direct-in-liquid Electrical Discharge Plasma in Low Conductivity Solutions. *Scientific Reports* [online]. 2019, **9**(1) [cit. 2019-05-16]. DOI: 10.1038/s41598-019-38838-7. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41598-019-38838-7> DESIDERIO, Dominic M. *Mass spectrometry: Clinical and Biomedical Applications*. New York: Springer Science Business Media, 1994. Modern analytical chemistry. ISBN 978-1-4899-1750-8.
- [25] BAERDEMAEKER, F De, M ŠIMEK a C LEYS. Efficiency of hydrogen peroxide production by ac capillary discharge in water solution. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2007, **40**(9), 2801-2809 [cit. 2019-05-16]. DOI: 10.1088/0022-3727/40/9/021. ISSN 0022-3727. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/40/i=9/a=021?key=crossref.bcbe18e5e46a97a15637eaadd895bfca>
- [26] THIRUMDAS, Rohit, Anjinelyulu KOTHAKOTA, Uday ANNAPURE, Kaliramesh SILIVERU, Renald BLUNDELL, Ruben GATT a Vasilis P. VALDRAMIDIS. Plasma activated water (PAW): Chemistry, physico-chemical properties, applications in food and agriculture. *Trends in Food Science & Technology* [online]. **77**, 21-31 [cit. 2019-05-16]. DOI: 10.1016/j.tifs.2018.05.007. ISSN 09242244. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924224417305873>
- [27] BĂLAN, Gheorghe G, Irina ROȘCA, Elena-Laura URȘU, et al. Plasma-activated water: a new and effective alternative for duodenoscope reprocessing. *Infection and Drug Resistance* [online]. **11**, 727-733 [cit. 2019-05-16]. DOI: 10.2147/IDR.S159243. ISSN 1178-6973. Dostupné z: <https://www.dovepress.com/plasma-activated-water-a-new-and-effective-alternative-for-duodenoscop-peer-reviewed-article-IDR>
- [28] RAMAZANOV, A N, D K KOSTRIN a A A LISENKOV. Determination of the composition of liquids using spectral analysis of the electric discharge radiation. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. **929**(1) [cit. 2019-05-16]. DOI: 10.1088/1742-

6596/929/1/012062. ISSN 1742-6588. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1742-6596/929/i=1/a=012062?key=crossref.299dbe4727cf62387486a1e0cec65a1c>

- [29] HSIEH, Kevin C., Huihui WANG a Bruce R. LOCKE. Analysis of Electrical Discharge Plasma in a Gas-Liquid Flow Reactor Using Optical Emission Spectroscopy and the Formation of Hydrogen Peroxide. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2016, **13**(9), 908-917 [cit. 2019-05-17]. DOI: 10.1002/ppap.201500204. ISSN 16128850. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ppap.201500204>
- [30] Local Electric Discharge in Liquid as a Source of Atomization and Excitation or Atomic Emission Spectroscopy (EMIS2). *Avantes* [online]. Oude Apeldoornseweg [cit. 2019-05-17]. Dostupné z: <https://www.avantes.com/solutions/plasma/item/931-emis-2>
- [31] BÖHM, Stanislav a Svatava VOLTROVÁ. *Strukturní analýza organických sloučenin*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-708-0235-9.
- [32] ČÁSLAVSKÝ a a kol. *Analýza organických látek*. Český Těšín: 2 THETA ASE s.r.o, 2014.
- [33] MILATA, Viktor a Peter SEGLA. *Spektrálne metódy v chémii*. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2004. Edícia vysokoškolských učebníc. ISBN 80-227-2049-6.
- [34] WOLLNIK, Hermann. History of mass measurements in time-of-flight mass analyzers. *International Journal of Mass Spectrometry* [online]. 2013, **349-350**(2), 38-46 [cit. 2019-05-15]. DOI: 10.1016/j.ijms.2013.04.023. ISSN 13873806. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387380613001504>
- [35] Developement of PTR-TOF. In: *PTR-TOF Community wiki* [online]. Innsbruck, 2012 [cit. 2019-05-13]. Dostupné z: <https://sites.google.com/site/ptrtof/project-definition/information>
- [36] *Mass spectrometry handbook*. Hoboken: Wiley, 2012. Wiley series on pharmaceutical science and biotechnology: practices, applications and methods: practices, applications and methods: practices, applications and methods. ISBN 978-0--470-53673-5.
- [37] SOVOVÁ, Kristýna. *Hmotnostní spektrometrie v proudové trubici s vybranými ionty, SIFT-MS* [online]. Praha, 2013 [cit. 2019-05-17]. Dostupné z: [https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/58937/IPRT\\_2009\\_2\\_11310\\_0\\_298137\\_0\\_83187.pdf?sequence=4&isAllowed=y](https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/58937/IPRT_2009_2_11310_0_298137_0_83187.pdf?sequence=4&isAllowed=y). Autoreferát disertační práce. Univerzita Karlova v Praze. Vedoucí práce Prof. Patrik Španěl.
- [38] KRČMA, F., Z. KOZÁKOVÁ, V. MAZÁNKOVÁ, J. HORÁK, B. OBRADOVIC, A. NIKIFOROV a T. BELMONTE. Characterization of novel pin-hole based plasma source for generation of discharge in liquids supplied by DC non-pulsing voltage. *Plasma Sources Science and Technology*. 2018, **27**(6).

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ITER	International Thermonuclear Experimental Reactor, dosud největší navržený tokamak
E. coli	Escherichia coli, bakterie
ÚFP AV ČR	Ústav fyziky plazmatu Akademie věd České republiky
GC/MS	Gas Chromatography/Mass Spectrometry, spojení plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií
MS	Mass Spectrometry, hmotnostní spektrometrie
PTR-MS	Proton transfer reaction Mass Spectrometry, Hmotnostní spektrometrie s protonovou ionizací
TOF (MS-TOF)	Time of Flight, Analyzátor doby letu (Hmotnostní spektrometrie s analyzátozem doby letu)
VOC	volatile organic compounds, těkavé organické látky
NaCl	chlorid sodný
PAW	Plasma activated water, plazmatem aktivovaná voda