



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

STUDIUM DEKONTAMINAČNÍCH ÚČINKŮ PLAZMATU A PLAZMATEM AKTIVOVANÉ VODY

STUDY OF DECONTAMINATION EFFECTS OF PLASMA AND PLASMA ACTIVATED WATER

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Kateřina Kovaříková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1875/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Kateřina Kovaříková**
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Studium dekontaminačních účinků plazmatu a plazmatem aktivované vody

Zadání diplomové práce:

- Provedte odbornou rešerši zaměřenou na využití plazmatu v dekontaminačních procesech.
- Připravte a charakterizujte modelové vzorky organických barviv.
- Ošetřete modelové vzorky přímým působením plazmatu nebo plazmatem aktivované vody.
- Vyhodnoťte míru dekontaminace vzorků a porovnejte účinnost jednotlivých systémů.

Termín odevzdání diplomové práce: 8.5.2023:

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

Bc. Kateřina Kovaříková
studentka

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Teoretická část práce se zabývá využitím plazmatu v dekontaminačních procesech. Experimentální část práce se zaměřuje na přípravu a charakterizaci modelových vzorků organických barviv vhodnými analytickými metodami. Modelové vzorky byly ošetřeny přímým působením plazmatu nebo plazmatem aktivované vody. Pro oba způsoby ošetření bylo použito dvou odlišných zdrojů plazmatu - dielektrický bariérový výboj v ozonizátoru s následným probubláváním jeho plynných produktů do roztoku a mikrovlnný plazmový jet působící na hladinu kapaliny. Cílem práce bylo vyhodnocení míry dekontaminace vzorků a porovnání účinnosti jednotlivých systémů.

KLÍČOVÁ SLOVA: Dekontaminační proces, mikrovlnný výboj, ozonizátor, plazmatem aktivovaná voda, Direct Red 79, Acid Blue 74, plazma v kapalinách, dusičnany, dusitany, peroxid vodíku

ABSTRACT

The theoretical part of this Diploma's thesis describes the use of plasma in decontamination processes. The experimental part of the thesis focuses on the preparation and characterization of model samples of organic dyes by appropriate analytical methods. The model samples were treated by direct exposure to plasma or plasma activated water. For both treatments, two different plasma sources were used - a dielectric barrier discharge in an ozonizer with subsequent bubbling of its gaseous products into the solution, and a microwave plasma jet applied to the liquid surface. The aim of the work was to evaluate the decontamination rate of the samples and to compare the performance of the different systems.

KEY WORDS: Decontamination process, microwave discharge, ozonizer, plasma activated water, Direct Red 79, Acid Blue 74, plasma diagnostics, plasma in liquids, nitrates, nitrites, hydrogen peroxide

KOVAŘÍKOVÁ, Kateřina. *Studium dekontaminačních účinků plazmatu a plazmatem aktivované vody*. Brno, 2023. 58 s. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/147868>. 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 tuto diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem úplně a správně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studentky

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucí mé diplomové práce doc. Ing. Zdence Kozákové Ph.D. za ochotu, pohotovost a dohled při měření i zpracování této práce. Děkuji i svým rodičům za neustávající podporu během celého studia.

OBSAH

1	ÚVOD.....	8
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	10
2.1	Dekontaminační procesy.....	10
2.2	Charakterizace plazmatu.....	12
2.3	Interakce plazmatu s povrchy.....	13
2.3.1	Interakce plazmatu s vodou.....	13
2.4	Plazmatem aktivovaná voda.....	14
2.4.1	Plazmové systémy pro přípravu PAW.....	15
2.5	Analytické metody pro charakterizaci roztoků po interakci s plazmatem.....	20
2.5.1	UV-VIS spektrofotometrie.....	20
2.5.2	Kolorimetrické stanovení peroxidu vodíku.....	23
2.5.3	Kolorimetrické stanovení oxidů dusíku.....	23
2.6	Využití plazmatu a plazmatem aktivované vody v dekontaminačních procesech.....	24
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	28
3.1	Použité chemikálie.....	29
3.2	Použité aparatury.....	29
3.2.1	Ozonizátor.....	29
3.2.2	Plazmový jet.....	30
3.3	Analytické metody stanovení.....	32
3.3.1	Roztoky modelových barviv.....	32
3.3.2	Charakterizace PAW.....	34
3.4	Průběh měření.....	36
3.4.1	Ozonizátor.....	36
3.4.2	Plazmový jet.....	37
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	38
4.1	Ošetření plazmatem ozonizátoru.....	38
4.1.1	Přímé ošetření roztoků barviv.....	38
4.1.2	Nepřímé ošetření roztoků barviv.....	44
4.2	Ošetření plazmatem plazmového jetu.....	47
4.2.1	Přímé ošetření roztoků barviv.....	47
4.2.2	Nepřímé ošetření roztoků barviv.....	48
4.3	Charakterizace PAW a roztoků po aplikaci plazmatu.....	50
5	ZÁVĚR.....	52
6	POUŽITÉ REFERENCE.....	53
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	58
8	PŘÍLOHY	

- 8.1 Grafy analýzy řádu reakce pro barvivo Indigo karmín
- 8.2 Grafy analýzy řádu reakce pro barvivo Saturnová červeně

1 ÚVOD

Diplomová práce se zabývá využitím nízkoteplotního plazmatu v dekontaminačních procesech. Využití plazmatu pro dekontaminační procesy spadá do současného trendu najít účinnou, bezodpadovou a energeticky co nejméně náročnou metodu. Pomocí plazmatu je možné inaktivovat mikrobiální patogeny, jako například bakterie, plísně i viry. Má tedy využití v široké řadě aplikací od zemědělství až po lékařství. V současné době se lékařské nástroje sterilizují autoklávováním, ošetřením gama nebo UV zářením či použitím plynů. Každá ze zmíněných metod má řadu výhod i nevýhod. Při autoklávování je nutné využití vysoké teploty (kolem 121 °C), které by mohlo sterilizovaný materiál poškodit. Ošetření gama zářením může vyvolat změny vlastností materiálů a jedná se o relativně pomalý proces. V případě sterilizace pomocí UV záření může dojít k poškození materiálů a účinnost procesu dekontaminace není dostatečně vysoká. Plyny využívané ke sterilizaci mohou být karcinogenní a hořlavé. Plazmová technologie je slibnou novou metodou, která umožňuje rychlé ošetření při nízkých teplotách a bez vzniku jakýchkoli souvisejících chemických reziduí. Je účinná i proti bakteriálním sporám a prionům, což jsou patogeny, které vykazují vysokou míru odolnosti vůči chemickému i fyzikálnímu ošetření.

Teoretická část práce se zabývá vznikem a využitím plazmatu, jeho interakcí s povrchy a procesy, které v něm probíhají. V práci je definována plazmatem aktivovaná voda (PAW). Jsou popsány systémy její výroby a využití v různých oblastech lidského působení. Systémy pro výrobu PAW jsou založeny na principu elektrických výbojů a jednotlivé typy se od sebe mohou výrazně odlišovat principem svého působení, typem a koncentrací aktivních částic, které produkují. PAW nachází využití v široké škále oblastí, například v medicíně při hojení ran a dezinfekci. Oproti běžně používaným dekontaminačním přípravkům má tu výhodu, že neobsahuje žádné škodlivé chemikálie a je šetrná k životnímu prostředí i citlivým biologickým materiálům. Může být použita při dekontaminačních procesech i v zemědělství či úpravě vod, kde slouží především k odstranění farmaceutických přípravků či pesticidů z odpadních vod. V práci jsou také popsány analytické metody, pomocí kterých lze stanovit koncentrace aktivních látek v plazmatu či PAW, jedná se především o kolorimetrické metody a spektrofotometrické stanovení.

V experimentální části práce jsou stanovovány koncentrace a typy aktivních částic vyskytující se v plazmatu a PAW (oxidy dusíku a peroxid vodíku). Koncentrace i typy aktivních částic závisí na použitém typu výboje a na nastavení generátoru plazmatu.

K parametrům, které je možné na generátoru měnit, patří výkon, doba působení plazmatu na vzorek a v případě ozonizátoru také průtok kyslíku a dusíku. Velká část práce byla věnována zkoumání vlivu nastavení pracovních plynů (i v různých poměrech) na koncentraci aktivních částic. V poslední části došlo k porovnání dvou plazmových systému z hlediska efektivity při dekontaminaci organických barviv z vodných roztoků. Všechna měření byla provedena v destilované vodě. Byla charakterizována PAW z hlediska fyzikálních vlastností a stability. Na závěr byly porovnány koncentrace dusičnanů v PAW oproti limitům, které jsou stanoveny pro pitnou vodu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Dekontaminační procesy

Dekontaminace je obecný termín pro ošetřující proces, který umožňuje bezpečné používání zařízení, instrumentů nebo povrchů, a to zejména ve zdravotnickém, potravinářském, farmaceutickém a vojenském průmyslu. Dekontaminační procesy zahrnují široké spektrum metod, od čištění pomocí mýdla až po sterilizaci či dezinfekci. Pod pojmem sterilizace rozumíme aplikaci fyzikálních či chemických metod za účelem likvidace nebo eliminace veškeré mikrobiální formy života, včetně vysoce odolných bakteriálních endospor. Méně účinnou, ale bezpečnější metodou je dezinfekce. Jejím cílem je eliminace patogenních mikroorganismů z neživých objektů [1].

Dekontaminace neslouží pouze k odstraňování biologických kontaminantů, nýbrž je také používána pro popis postupů vedoucích k detoxikaci a deaktivaci nebezpečných chemických látek. S dekontaminací se tedy setkáme všude tam, kde je reálné riziko vzniku či přítomnosti nadlimitního množství nebezpečného nebo potenciálně nebezpečného kontaminantu, který by měl negativní vliv zdraví na člověka, či na živé organismy obecně [2].

Vědecky podložené aplikace dekontaminačních látek a postupů jsou známé zhruba 150 let. Empirické praktikování se však objevilo mnohem dříve. Prvním evidovaným důkazem je založení Magistrátu zdravotnictví v Benátkách v roce 1438, jehož hlavní funkcí bylo provádět fumigaci nákladu, který byl přivážen do přístavu. Vznik této instituce je považován za základní kámen prevence a aktivní ochrany proti infekčním onemocněním, parazitům a dalšímu znečištění. K prvnímu usmrcení mikroorganismu za použití chemické látky došlo v roce 1676 objevitelem mikroskopu A. van Leeuwenhoekem (mikroorganismy nazýval animalkuly a usmrcoval je vinným octem). Přelom v této oblasti však nastal až v 18. století objevením chloru a chlornanů, které velmi rychle našly uplatnění při dezinfikování márníc, kanálů a především při ošetření pitné vody. V roce 1810 došlo k objevení sterilizace potravin teplem – konzervace a krátce poté Louis Pasteur popsal sterilizační účinky přehřáté vodní páry, což vedlo k vynálezu parního autoklávu. Následoval objev antimikrobiálního účinku UV záření a v roce 1881 Robert Koch sepsal první ucelenou publikaci popisující dekontaminační proces „On Disinfection,“ ve které se zabýval schopností 70 chemikálií ničit spory antraxu [2, 3].

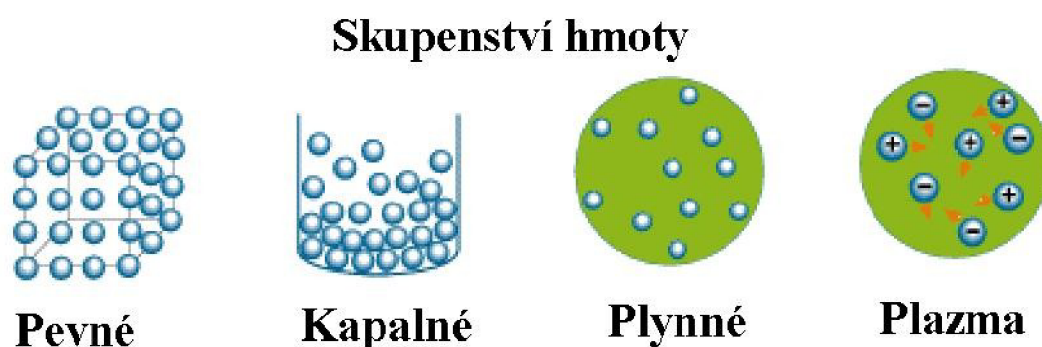
V současnosti je navržena a v praxi využívána celá řada dekontaminačních technik. Dekontaminace může být prováděna několika různými způsoby, podle povahy znečišťující látky, prostředí a s ohledem na velikost plochy, kterou je nutno očistit.

Obecně mohou být dekontaminační metody rozděleny podle principu na mechanické, chemické, fyzikální a fyzikálně-chemické. V této práci se zaměřím pouze na velmi rozšířené chemické dekontaminační metody. Ty lze aplikovat mokrou cestou (vodný roztok ClO_2 , CH_3COOOH , H_2O_2 , NaOCl , kapalně detergenty, alkoholy, jodoform, Fentonovo činidlo a mnoho dalších), nebo za využití plynné fáze (oxid chloričitý, ethylenoxid, propylenoxid, formaldehyd, peroxid vodíku, methylenbromid, ozon a další). Samotná aplikace těchto metod sebou nese určitá rizika, která spočívají především v nebezpečnosti samotného dekontaminačního činidla (například jeho toxicita či karcinogenita), avšak také v možném vzniku toxických reziduí, které zatěžují životní prostředí. Je tedy nutné pokračovat ve vývoji nových dekontaminačních technologií a účinných látek, které by se svými vlastnostmi co možná nejvíce přiblížily tzv. „ideálnímu dekontaminačnímu činidlu [4].“ Mezi charakteristiky tohoto činidla patří vysoký stupeň účinnosti na širokou škálu kontaminantů, rychlý a dlouhotrvající účinek, opakovatelnost jeho použití, cenová dostupnost, odolnost vůči organickým látkám, netoxicita vůči živým organismům a životnímu prostředí, snadná a bezpečná manipulace a nenáročná skladování [2].

V současné době dochází k nástupu plazmochemických technologií, které jsou vysoce účinné při likvidaci mikrobiálních i toxických látek. Jejich velkou výhodou je, že neprodukují významné množství škodlivých vedlejších produktů a některé postupy (viz popis aplikací nízkoteplotního plazmatu v kapitole 2.4.1) lze aplikovat i na teplotně citlivé materiály a živé tkáně. Tudiž se tato práce zaměřuje zejména na aplikaci nízkoteplotního plazmatu pro dekontaminaci roztoků modelových sloučenin (v tomto případě organických barviv). Účinnost plazmového rozkladu závisí na druhu látky, koncentraci pracovního plynu a velkou roli hraje také výběr a nastavení režimu výboje [5].

2.2 Charakterizace plazmatu

Plazma je v první řadě ionizovaný plyn. Pokud dojde k dostatečnému zahřátí pevné látky, tepelný pohyb atomů rozbije strukturu krystalové mřížky a obvykle dojde k vytvoření kapaliny. Když se kapalina zahřeje natolik, že se atomy vypaří z povrchu rychleji, než znovu zkondenzují, vzniká plyn. Pokud je plyn dostatečně zahříván natolik, že dochází ke kolizím atomů a následnému vyražení jejich elektronů, dochází ke vzniku plazmatu: takzvanému čtvrtému skupenství hmoty [6].



Obrázek 1: Čtyři skupenství hmoty [7]

Aby mohl být ionizovaný plyn považovaný za plazma, musí splňovat dvě základní podmínky, Podmínku kvazineutality a kolektivního chování. Kvazineutralitou lze rozumět přibližně stejné zastoupení kladně a záporně nabitých částic v celém jeho objemu, aby plazma navenek vykazovalo neutrální chování. Kolektivní chování lze vysvětlit jako pohyby částic v určitém místě, které ovlivní stav plazmatu v jiné, i mnohem vzdálenější oblasti. Tento jev je způsoben nabitými částicemi (ionty a elektrony, viz Obrázek 1) které kolem sebe vytvářejí elektrické pole. Tato skutečnost plazma odlišuje od plynů, u kterých je ovlivňováno pouze nejbližší okolí. Od plynů se plazma kvůli nabitým částicím významně odlišuje také svou viskozitou či tepelnou vodivostí [8, 9].

2.3 Interakce plazmatu s povrchy

Neohrazené plazma je homogenní, a proto se v něm nevyskytují gradienty fyzikálních veličin. V laboratoři je však plazma ohraničené stěnami skleněné výbojky nebo povrchem kovové aparatury. Je tedy nutné zabývat se otázkou, jaký vliv mají povrchy či materiály na plazma. Důležitým faktorem při popisu plazmatu v blízkosti povrchů je přítomnost elektrického proudu. V zásadě rozlišujeme dva případy, zda na povrch teče či neteče elektrický proud.

Zkusme uvažovat nekonečné plazma, které je rozděleno nekonečnou rovinou z izolantu na dva poloprostory. Na začátku začnou nabitě částice plazmatu (elektrony a ionty) dopadat svým tepelným pohybem na izolovaný povrch. Při každém dopadu se na izolovaném povrchu vytvoří povrchový náboj, který dále generuje elektrické pole směřující kolmo na povrch stěny, která není nabitá, nevytváří tedy v plazmatu elektrické pole a nabitě částice se pohybují chaotickým tepelným pohybem [10].

Ošetřením plazmatem je možné ovlivnit smáčivost, mechanické a chemické vlastnosti různých povrchů. V případě, že bude do plazmatu vložena málo odolná látka, může docházet k uvolňování částic do plazmatu, a tím i k pozměnění chemického složení látky [10, 11].

2.3.1 Interakce plazmatu s vodou

Interakce plazmatu s vodou se stává velmi důležitým a diskutovaným tématem na poli vědy zabývající se plazmatem a plazmovými technologiemi. Nerovnovážné plazma v kontaktu s kapalnou fází je nepostradatelné v mnoha aplikacích od ochrany životního prostředí přes péči o zdraví až po materiálové vědy. Počátek experimentování zaměřeného na interakci plazmatu a kapaliny se datuje na dobu před více než 70 lety, největší rozvoj ale zaznamenalo až v posledních zhruba 30 letech.

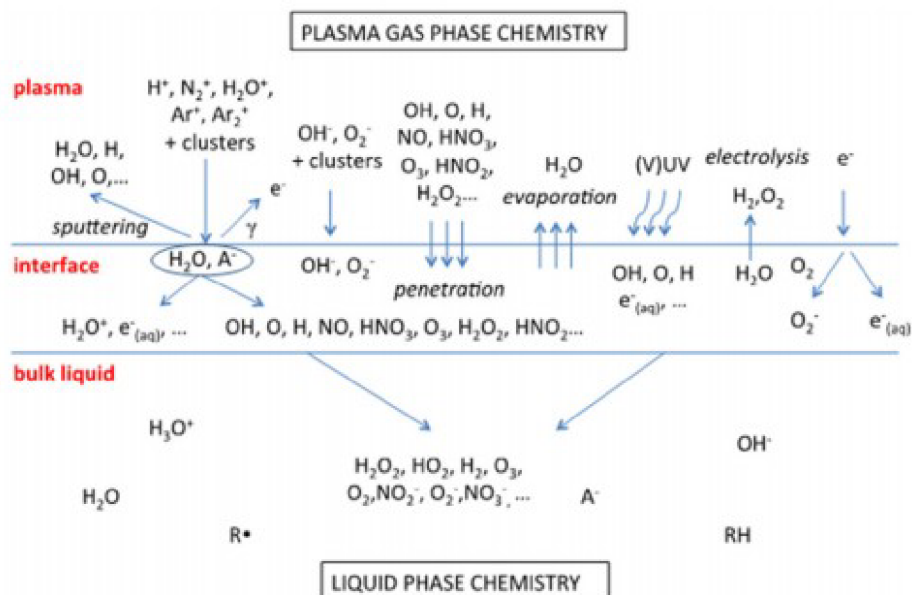
Při interakci plazmatu s vodou dochází k modifikaci chemických i fyzikálních vlastností plazmatu nebo vody, zejména pH a vodivosti. Voda kvůli vzniklým reaktivním částicím snižuje své pH a díky větší pohyblivosti H^+ iontů oproti OH^- iontům dochází ke zvýšení její elektrické vodivosti. Současně se také zvyšuje její redoxní potenciál, což způsobují zejména chemicky aktivní částice vznikající při interakci plazmatu s vodou. Takovouto vodu pak nazýváme plazmatem aktivovaná voda (PAW).

Plazma lze také vhodnou elektrodovou konfigurací generovat přímo ve vodě. Tím dochází ke zvýšené produkci OH radikálů přímou ionizací molekul vody, které mají jeden z nejvyšších oxidačních potenciálů. Tudíž jsou schopné neselektivně reagovat s kontaminanty rozpuštěnými ve vodě a efektivně je rozkládat. Takovéto plazmové systémy lze tedy využít jak k přímému působení na roztoky kontaminantů, tak k produkci plazmatem aktivované vody se zvýšenou produkcí peroxidu vodíku, který vzniká reakcí OH radikálů [12].

2.4 Plazmatem aktivovaná voda

Plazmatem aktivovaná voda/kapalina (PAW/PAL) je formou nepřímé aplikace plazmatu. Ošetření vody plazmatem se obvykle provádí aplikací nízkoteplotního plazmatu na vodní povrch za atmosférického tlaku nebo přímo ve vodném prostředí. Při tomto experimentu mohou být využity různé zdroje plazmatu, jako je například korónový výboj, dielektrický bariérový výboj nebo plazmový jet [13].

Působením plazmatu ve vodě se zvýší oxidační schopnosti a podíl dusíkatých látek. K nejvíce zastoupeným částicím v plazmatem aktivované vodě patří hydroxylové, vodíkové a kyslíkové radikály. Tyto částice mají velmi krátkou životnost, mohou však reagovat s dalšími molekulami za vzniku H_2O_2 , NO_x , O_3 , HNO_2 , HNO_3 , $ONOOH$. K charakterizaci PAW nejčastěji slouží kolorimetrické stanovení peroxidu vodíku, dusitanů a dusičnanů.



Obrázek 2: Chemické mechanismy probíhající mezi plazmatem a kapalinou [12]

Na *Obrázku 2* je možné vidět, že v chemických procesech probíhajících mezi plazmatem a kapalinou je zapojeno velké množství aktivních částic. Za aktivní částice jsou považovány celé atomy či molekuly nebo jejich fragmenty, které mají vysoký oxidační potenciál nebo vyšší energii. Aktivní částice procházejí mezi kapalinou a plazmatem v obou směrech, což zaručuje zvýšení reaktivity kapaliny.

V plynné fázi nad hladinou vody dochází vlivem ionizujícího plazmatu k disociaci vody a následné rekombinaci radikálů za vzniku molekul s dlouhou životností. Mezi konečné stabilní produkty patří například peroxid vodíku, molekuly kyslíku, vodíku a dusíku. Dále se vyskytují neutrální molekuly jako ozon.

Ve vodě jsou taktéž obsaženy ionty vzniklé disociací vody, ionty, radikály i neutrální molekuly jako je ozon, peroxid vodíku či kyslík. Ve vodné fázi jsou navíc obsaženy zvýšené koncentrace $\bullet\text{NO}$, $\text{O}\bullet$, $\bullet\text{OH}$ a $\bullet\text{HO}_2$ [12].

Díky zvýšeným oxidačním schopnostem se PAW využívá jako neagresivní sterilizační médium v biomedicině k dezinfekci kůže, ran či lékařských nástrojů. Zajímavým předmětem studia je také díky svému potenciálu při hojení ran. V praxi je využívána k dezinfekci užitkové vody. Působí také jako inhibitor růstu plísní na rostlinách a díky přítomnosti dusitanů a dusičnanů je využívána jako alternativa hnojiva [14].

Velmi diskutovaným tématem je doba životnosti PAW, která se v různých případech výrazně liší. Pohybuje se v řádu dní až měsíců, v závislosti na použitém zdroji plazmatu. Významnou roli hraje také teplota skladování PAW, doba její přípravy a pH vody, na níž bylo plazmatem působeno. Jako RONS (reaktivní kyslíkové a dusíkové částice) s nejdelší dobou životnosti byly určeny H_2O_2 , NO_3^- a NO_2^- částice [15].

2.4.1 Plazmové systémy pro přípravu PAW

Plazmatem aktivovaná voda může být připravena pomocí několika různých systémů, princip aktivace však zůstává stejný. Aktivní částice jsou generovány ve vodě poté, co byla vystavena působení nízkoteplotního plazmatu. Mezi nejčastěji používané zdroje plazmatu patří plazmový jet, dielektrický bariérový výboj, mikrovlnná tryska a štěrbinový výboj. Různé typy výbojů vytvářejí různé reaktivní složení plazmatu [13, 15].

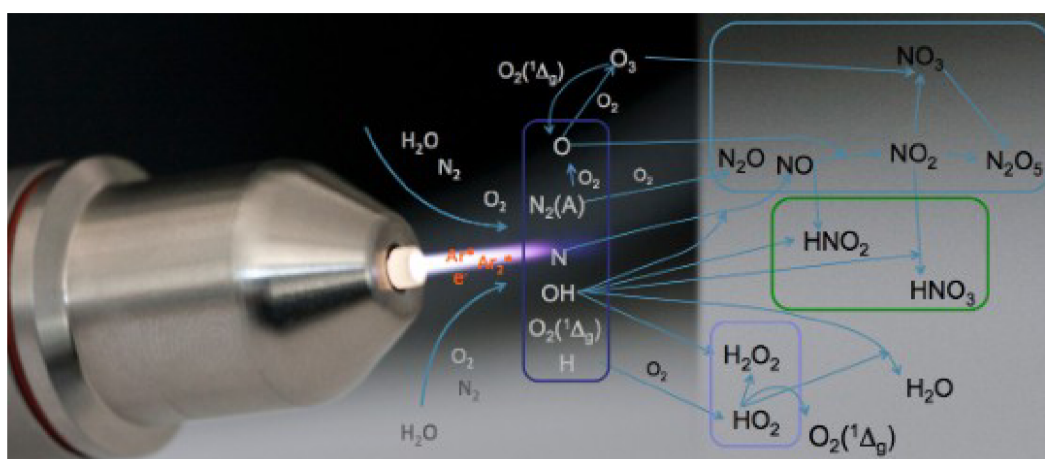
Systémy pro přípravu PAW je možné rozdělit podle způsobu působení do tří kategorií: generace plazmatu nad vodní hladinou, generace plazmatu přímo v kapalině a probublávání reaktivních produktů výboje do kapaliny [16].

2.4.1.1 Plazmový jet

Plazmový jet neboli plazmová tryska je jedním z nejdůležitějších plazmových zařízení využívaných v oblasti biomedicíny a dekontaminačních procesů. Pro generování plazmatu pomocí plazmové jetu lze použít různé konstrukce trysek a napájecího zdroje s různými elektrickými parametry. Jako nosné plyny jsou nejčastěji používány argon či helium. Generace heliového plazmatu je díky přirozeným vlastnostem helia velmi snadná a plazma lze generovat pomocí slabého elektrického pole. Jeho nevýhodou jsou však vyšší pořizovací náklady. V případě argonového plazmatu může docházet k vytváření proudnic ve sloupci plazmatu, které způsobují mikrovýboje na povrchu opracovávané látky. V jejich důsledku může dojít k odchýlení povrchové teploty od teploty studeného plazmatu a poškození povrchu, což je zejména u klinických aplikací nepřijatelné. Tento problém lze vyřešit několika způsoby, nejpoužívanějším je využití mikrovlnné frekvence jako zdroje generování nízkoteplotního argonového plazmatu [17].

Mezi hlavní výhody plazmového jetu patří nízká teplota nosného plynu (nižší než 40 °C), je proto velmi vhodný pro ošetření citlivých látek, anorganických i organických povrchů a biologických systémů. Plazma vzniká za atmosférického tlaku ve formě viditelného paprsku. Do plazmatu difundují částice z okolního vzduchu a dochází ke vzniku dalších částic (viz Obrázek 3) [18].

Jak bylo již zmíněno, při interakci plazmatu mikrovlnného jetu s vodou dochází díky vzniku redoxních částic k její aktivaci [13].



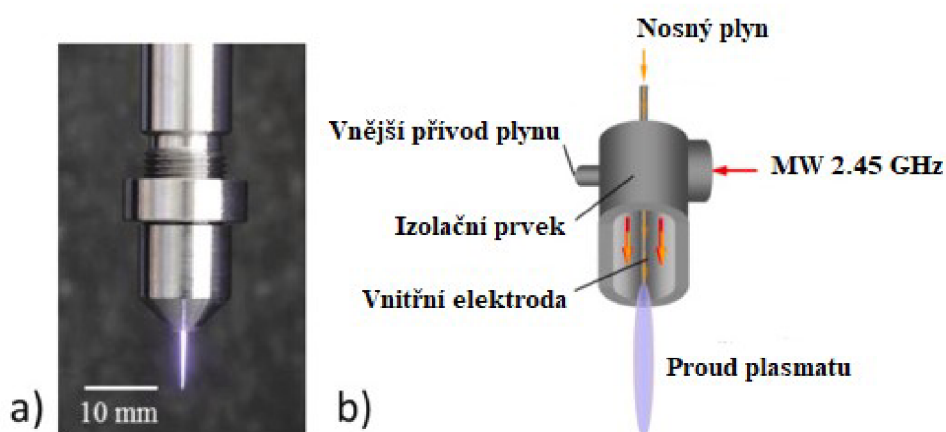
Obrázek 3: Chemické procesy iniciované plazmatem ve vzduchu za atmosférického tlaku [18]

Mikrovlnná tryska

Plazma vytvořené za atmosférického tlaku pomocí mikrovlnné trysky působí přímo na hladinu kapaliny [19]. Systém, které můžete vidět na Obrázek 4, se skládá z mikrovlnného zdroje (s obvyklou frekvencí 2,45 GHz), rezonátoru a vnitřní kapiláry, do které je ze zásobníku přiváděn neutrální plyn (například argon) [20].

Jelikož je mikrovlnné plazma buzené mikrovlnami (MW), které mají vyšší budící frekvenci, vzniklé plazma obsahuje vyšší koncentrace reaktivních částic. V případě mikrovlnného výboje může docházet k buzení plazmatu pomocí povrchové vlny, která se šíří podél hranice plazma-kapilára nebo plazma-vzduch, a může tak docházet k přímé interakci plazmatu s povrchem. Vzhledem k této skutečnosti jsou v MW výboji přítomny radikály ve vysoké hustotě a zároveň je zachována pokojová teplota výboje [21].

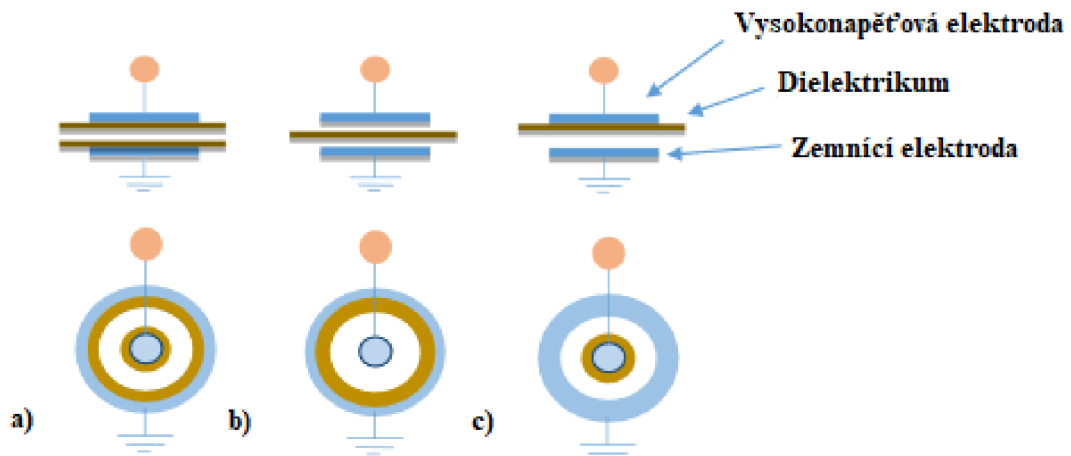
Tento systém je poměrně nenáročný na náklady a podobně jako plazmový jet nebo DBD (viz kapitola 2.4.1.2) má řadu využití v biomedicině, při zpracování materiálu i v elektromagnetických aplikacích. Oproti předešlým systémům má však jednu výhodu a tou je možnost deformace nebo prodloužení paprsku plazmatu. Toho je možné dosáhnout například pomocí dvojice kovových elektrodových desek zatížených stejnosměrným napětím, umístěných kolem plazmového paprsku, jako to udělal profesor Liu a jeho tým z Pekingského Technologického Institutu [22]. Tento druh deformace plazmového paprsku vede k velkým rozdílům v emitovaném spektru záření a otevírá zcela odlišné možnosti použití. Bylo zkoumáno i mnoho dalších mikrovlnných generátorů plazmatu, ale u žádného dalšího typu nebyl tento fenomén nalezen [23].



Obrázek 4: Fotografie a schéma MW trysky [24]

2.4.1.2 Dielektrický bariérový výboj

Další velmi rozšířenou metodou pro generování nízkoteplotního plazmatu za atmosférického tlaku je dielektrický bariérový výboj (DBD). Plazmový výboj je vytvářen mezi dvěma paralelními elektrodami, přičemž alespoň jedna z elektrod je obalena dielektrikem, tj. polarizovatelným materiálem. DBD představuje mnoho výhod, zejména pokud jde o jednoduchou konstrukci, provozní náklady a bezpečnost.



Obrázek 5: Schéma objemového dielektrického bariérového výboje a) dielektrikum na obou elektrodách, b) dielektrikum ve výbojové mezeře, c) dielektrikum na jedné elektrodě [25]

Typické schéma přístroje můžete vidět na Obrázek 5. Díky jednoduchosti tohoto typu reaktoru je snadno rozšiřitelný pro velkoobjemové výroby. Za atmosférického tlaku je výboj blokován bariérovou vrstvou, která může být tvořena oxidem hlinitým, sklem, křemenným sklem, keramickými materiály nebo polymerní vrstvou. Tato vrstva pokrývá jednu nebo obě elektrody, případně může být zavěšena mezi elektrodami, a lze se díky ní vyhnout vzniku jiskrového nebo obloukového výboje. Účinnost DBD výrazně závisí na zvolených parametrech, jako je tlak a průtok pracovního plynu, frekvence, výkon a časové působení výboje. Je důležité rozlišit objemový DBD od povrchového DBD. V případě povrchového výboje jsou elektrody umístěny asymetricky a odděleny dielektrikem. Chybí tedy objemová vzduchová mezera, v tomto důsledku dochází k výboji na povrchu bariéry [25, 26].

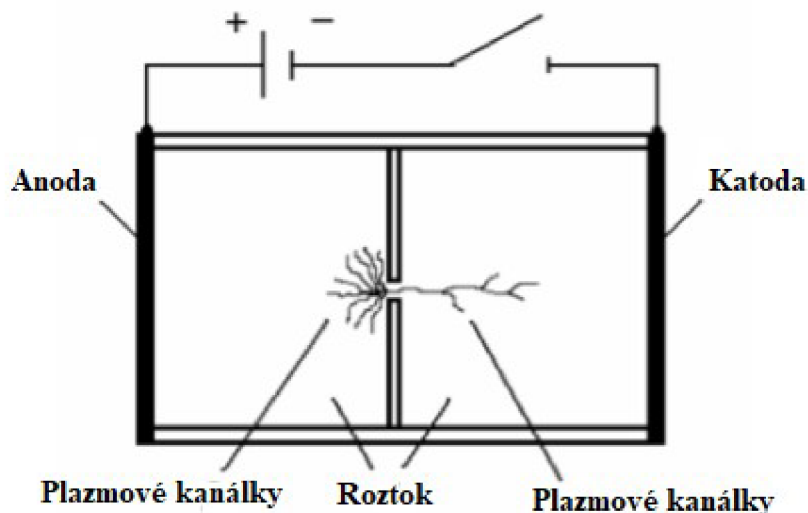
Při ošetření DBD je možné místo vzácných plynů (např. argonu či helia) použít okolní vzduch, což umožní aplikaci nízkoteplotního plazmatu ve velkém měřítku a sníží náklady na provoz. Plazma generované pomocí DBD je používáno pro povrchové úpravy (včetně textilií a polymerů), syntézu ozonu, destrukci znečišťujících látek (včetně těkavých organických sloučenin), výrobu vodíku ze zemního plynu, inaktivaci bakterií a kvasinek a mnoho dalších aplikací. Generací dielektrického bariérového výboje v objemové konfiguraci s kapalnou elektrodou (tj. nad hladinou vody) vzniká plazmatem aktivovaná voda [25].

2.4.1.3 Štěrbínový výboj

Dalším výbojem generovaným přímo v kapalinách, který lze mimo jiné využít k výrobě PAW, je štěrbinový výboj. Pro vznik tohoto typu výboje je obvykle nutná přítomnost velmi silného elektrického pole. Elektrodové prostory jsou od sebe odděleny nevodivou bariérou s malým otvorem. Kapalina obklopující elektrody musí být částečně vodivá (obvykle se jedná o vodný roztok NaCl s vodivostí v rozmezí 100–15 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$), aby bylo zajištěno přehřátí kapaliny v místě otvoru. Toho dosáhneme zvýšením hustoty procházejícího proudu. K iniciaci výboje dojde uvnitř mikrobublinek v oblasti otvoru. Přechodný výboj vytváří akustické a rázové vlny, které jsou pozorovány v okamžiku kavitace bublin. Výboje v kapalně fázi jsou obvykle napájeny pulzním vysokým napětím jak ve stejnosměrném, tak ve střídavém proudovém režimu. Produkce aktivních částic je závislá na vodivosti roztoku, polaritě výboje a použitém výkonu [27].

Diafragmový výboj

Jedná se o výboj, k jehož vzniku dochází v malém otvoru v dielektrické membráně umístěné mezi dvěma elektrodami. K jeho generaci se zpravidla používá stejnosměrné pulsní i nepulsní vysoké napětí (řádově v kV), ale lze použít i střídavé zdroje. Plazmový reaktor se skládá ze dvou komor – v případě stejnosměrného zdroje záporné s katodou a kladné s anodou, viz Obrázek 6. Plošné elektrody jsou vyrobeny z nerezové oceli nebo titanu, pokryté platinou. Jako dielektrická membrána mohou být použity různé materiály, například PET, PTFE, PES nebo POM-C. Z důvodu možného přehřívání reaktoru bývají při některých experimentech v obou jeho částech instalovány boxy s ledem [28].



Obrázek 6: Schéma stejnosměrného diafragmového výboje [29]

2.5 Analytické metody pro charakterizaci roztoků po interakci s plazmatem

Pro charakterizaci roztoků, které interagovaly s plazmatem, je možné použít několik metod. Pro stanovení koncentrace modelových barviv je vhodné použít UV-VIS spektrofotometrii. Dlouhodobé produkty výboje (H_2O_2 , NO_x ...) je možné stanovit pomocí kolorimetrických metod kombinujících reakci specifického činidla se vzorkem s metodou UV-VIS spektrofotometrie.

2.5.1 UV-VIS spektrofotometrie

Jedná se o optickou metodu, pomocí které je možné stanovit absorbanci v ultrafialové a viditelné části spektra. Používá se převážně ke stanovení látek ve vodných roztocích. Zdroj světla vyzáří paprsek, který dopadá na vzorek v kyvetě. Část záření je absorbována roztokem a následně detekována přístrojem. Jelikož je látka v roztoku schopna pohlcovat záření pouze o určité vlnové délce, můžeme tímto způsobem určit charakter látky. Absorpce v UV-VIS je spojena s přechodem elektronu ze základního do excitovaného stavu. Absorpční přechod je charakterizován vlnovou délkou λ_{max} , která odpovídá maximu pásu a intenzitou pásu [30].

Molekulární absorpční spektrofotometrie je chemická disciplína, která se zabývá vznikem a vlastnostmi spekter, interakcemi mezi roztokem a elektromagnetickým zářením v rozmezí vlnových délek 200 až 800 nm. Musí být zachována platnost Bouguerova-Lambertova-Beerova zákona (viz rovnice 1) v UV-VIS oblasti, což v praxi znamená, že koncentrace použitých roztoků musí být nižší než 10^{-2} mol/dm³, emitované záření musí být monochromatické, prostředí nesmí podléhat změnám a v roztoku může být přítomna pouze jedna absorbující složka.

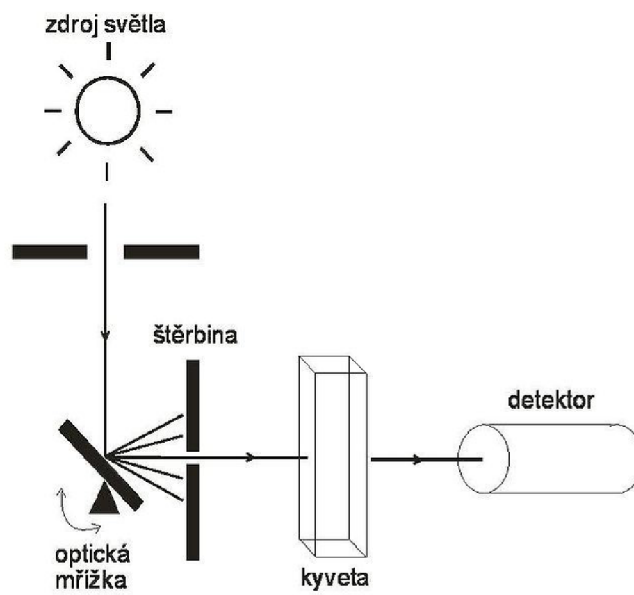
$$A = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (1)$$

kde I představuje intenzitu záření dopadajícího na detektor, I_0 intenzitu záření vystupujícího ze zdroje, ε je molární absorpční koeficient [dm³/mol·cm], c molární koncentrace [mol/dm³] a l délka kyvety v cm.

Fotografie a schéma spektrometru jsou znázorněny na Obrázek 7 a Obrázek 8. Zdrojem světla u tohoto typu přístroje je systém wolframových a deuteriových lamp. Detektorem je silikonová fotodioda, na které probíhalo měření intenzity světla neabsorbované vzorkem. Při analýze přístroj porovnával intenzitu záření vysílaného zdrojem se zářením, které dopadalo na detektor. Množství záření, které bylo absorbováno látkou, je úměrné koncentraci částic v daném roztoku (viz rovnice 1). Tato metoda je v práci použita jednak pro stanovení koncentrace zředěných roztoků modelových barviv po interakci s plazmatem, resp. plazmatem aktivovanou vodou, a dále pro kolorimetrické stanovení dlouhodobých částic v plazmatem aktivované vodě (viz kapitoly 2.5.2 a 2.5.3) [32, 33].



Obrázek 7: Spektrometr v plazmochemické laboratoři na Fakultě chemické VUT

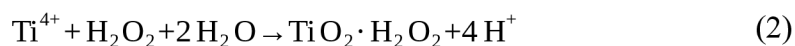


Obrázek 8: Schéma spektrometru

2.5.2 Kolorimetrické stanovení peroxidu vodíku

Kolorimetrie je optická metoda založená na porovnávání intenzity barevného roztoku o neznámé koncentraci s roztokem těže látky známé koncentrace. Kolorimetrické metody se dělí na vizuální a fyzikální. Při vizuální kolorimetrii je zrakem posuzována světelná rovnost. V případě fyzikálních metod je kolorimetrem měřeno množství světla, které při dané vlnové délce vzorkem prochází [34].

Elektrickým výbojem v nebo nad kapalinou dochází ke generaci peroxidu vodíku, jehož detekci je možné provést kolorimetricky v kombinaci se spektrofotometrií. Ke stanovení se používá titanové činidlo, které se skládá ze síranu titaničitého rozpuštěného ve zředěné kyselině sírové a je velice selektivní. V kyselém prostředí reaguje titaničitý iont s peroxidem vodíku za vzniku žlutě zbarveného komplexu H_2TiO_4 podle následující reakce.

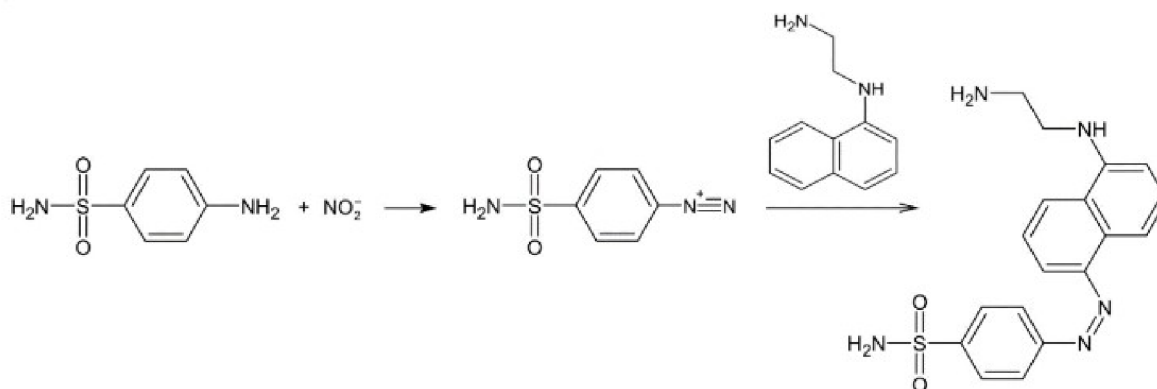


Stabilita vzniklého komplexu dovoluje pozdější analýzu a jeho absorpční maximum nastává při vlnové délce 407 nm [31].

2.5.3 Kolorimetrické stanovení oxidů dusíku

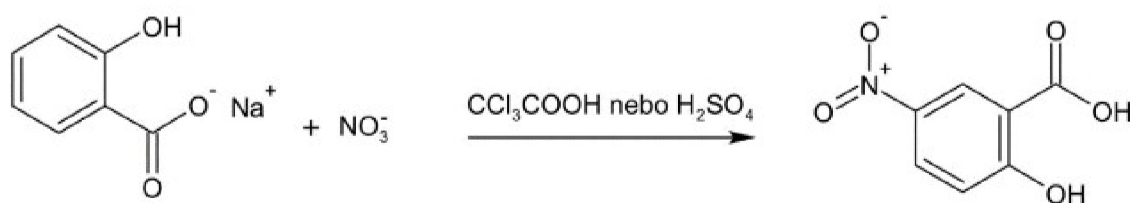
Oxidy dusíku lze stanovit Griessovou metodou, která patří mezi nepřímá stanovení. Metoda je založena na spektrofotometrickém stanovení koncentrace dusitanů s příslušným (Griessovým) činidlem. V biologických vzorcích musí docházet k redukci dusičnanů zpět na dusitany, aby bylo možné stanovit celkovou hladinu oxidačních produktů NO [35].

Reakce pro důkaz dusitanových iontů zahrnuje diazotaci kyseliny sulfanilové. Jejím produktem je diazoniová sůl, která následně reaguje s N-(1-naftyl)-ethylendiamindihydrochloridem v prostředí kyseliny octové. Vzniká azo produkt purpurové barvy. Průběh reakce je znázorněn na Obrázek 9 [36].



Obrázek 9: Stanovení dusitanů Griessovou metodou

Stanovení dusičnanů je založeno na reakci se salicylanem sodným v prostředí kyseliny sírové nebo kyseliny trichloroctové, jak můžete vidět na Obrázek 10. Produktem reakce jsou soli kyseliny nitrosalicylové žlutého zbarvení [37].



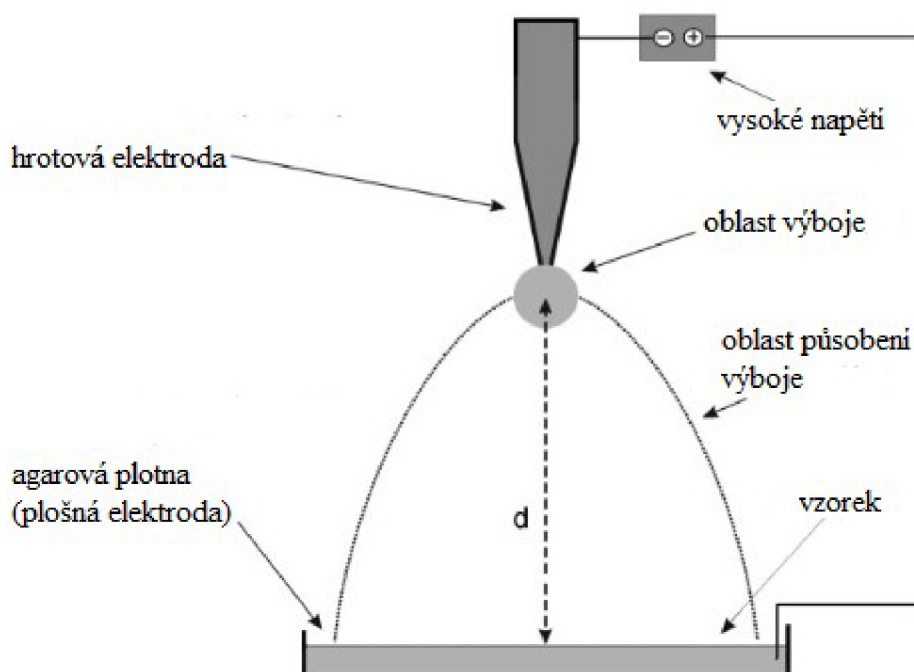
Obrázek 10: Stanovení dusičnanů

Vznikající charakteristické barevné produkty jsou dále spektrofotometricky stanovovány při absorpčních maximech, v případě dusitanů se jedná o 543 nm, dusičnany jsou stanovovány při vlnové délce 526 nm. Při maximální vlnové délce je intenzita absorpce přímo úměrná koncentraci dusitanů a dusičnanů v roztoku [35].

2.6 Využití plazmatu a plazmatem aktivované vody v dekontaminačních procesech

Využití nízkoteplotního plazmatu jako jedné z možných metod dekontaminace nebo sterilizace je v posledních letech intenzivně studováno. Účinky plazmatu na biologické vzorky závisí na zdroji plazmatu, složení atmosféry, jejím tlaku a také na povaze biologického vzorku. Studie jsou zaměřeny hlavně na bakterie, ale byly popsány i aplikace na houby a hmyz. Mechanismus mikrobicidního účinku plazmatu je zprostředkován reaktivními částicemi (ionty, radikály a molekulami generovanými ve vzduchu, především z kyslíku a dusíku) a v menší míře také UV zářením. Existují již také komerční systémy, které využívají radikály generované pomocí radiofrekvence z peroxidu vodíku, resp. kyseliny peroctoové [38, 39].

K vytváření plazmatu pro dekontaminační účely se ve většině případů používá střídavý proud o rádiových nebo mikrovlnných frekvencích. Jednou z nejjednodušších metod je použití korónového výboje hořícího za atmosférického tlaku ve vzduchu. Schéma aparatury takového výboje můžete vidět na Obrázek 11. Na rozdíl od jiných výbojů nevyžaduje konstrukci složité aparatury a provozní náklady jsou zanedbatelné. Na druhou stranu jeho hlavní nevýhodou je působení pouze na omezené ploše s nerovnoměrným ošetřením [40].



Obrázek 11: Schéma aparatury pro generaci nízkoteplotního plazmatu pomocí korónového výboje [38]

Nízkoteplotní plazma lze použít k dezinfekci zemědělských produktů a zdravotnických prostředků s relativně malým dopadem na jejich strukturální integritu. Některé mikroorganismy (MO), jako jsou bakterie, viry a plísně, působí jako patogeny a způsobují onemocnění. Existuje hierarchie odolnosti MO vůči dezinfekci/sterilizaci a některé z nich jsou velmi odolné vůči dezinfekčním prostředkům. Ačkoli některé bakterie mohou v určitém prostředí vytvářet biofilmy, nebrání to jejich úspěšné inaktivaci po ošetření plazmatem. Navíc zvyšující se výskyt patogenů rezistentních vůči lékům (zejména pak bakterií rezistentních vůči antibiotikům) představuje podle Světové zdravotnické organizace (WHO) vážný problém pro veřejné zdraví. V důsledku toho je nutné vyvinout nové metody, jak tyto multirezistentní bakterie eliminovat. Ošetření plazmatem je velmi slibnou metodou, protože mechanismus baktericidního účinku se pravděpodobně neliší mezi multirezistentními a normálními bakteriemi a existuje již celá řada studií, která se problematikou zabývá [41].

Výzkum docenta Vladimíra Scholze a jeho týmu z VŠCHT naznačuje, že plazma může být účinné i při inaktivaci plísní. Ke snížení životaschopnosti buněk plísně je však v porovnání s bakteriemi nutné delší ošetření plazmatem [42]. Soušková a kol. uvádějí, že citlivost hub vůči ošetření plazmatem se výrazně liší mezi jednotlivými druhy, přestože mezi bakteriemi (včetně *Escherichia coli* a *Staphylococcus epidermidis*) nejsou výrazné rozdíly v citlivosti vůči plazmatu generovaného korónovým výbojem [43]. Největší odolnost vůči plazmatické aktivaci vykazoval *Aspergillus*, pravděpodobně v důsledku přítomnosti spor. Zdá se tedy, že odolnost hub vůči plazmatickému ošetření souvisí s tvorbou spor [41].

Barviva a pigmenty, jako je Indigo karmín nebo Saturnová červeň, se používají v různých odvětvích, včetně potravinářského, farmaceutického a textilního průmyslu. Používané množství se stále zvyšuje, což vede ke kontaminaci životního prostředí a způsobuje vážné škody na zdraví lidí a vodních organismů. Vzhledem ke své chemické stabilitě jsou tyto sloučeniny žáruvzdorné a odolné vůči fyzikálně-chemickým a biologickým dekontaminačním metodám [44]. Využití pokročilých oxidačních technologií (zejména aplikací nízkoteplotního plazmatu) je atraktivním přístupem k čištění odpadních vod. Během plazmového výboje na rozhraní plynu a kapaliny dochází ke tvorbě aktivních částic (jako např. peroxidu vodíku, ozonu a hydroxylových radikálů) schopných degradovat nebezpečné látky ve vodě a také UV záření, jehož fyzikální účinky zlepšují odstraňování znečišťujících látek. V důsledku toho se během procesu mění charakteristiky kapaliny, jako je pH, vodivost a oxidačně-redukční potenciál (ORP) [45].

Nízkoteplotní plazma je zkoušeno jako účinný prostředek k dekontaminaci formou přímého působení, ale již méně jako nepřímý prostředek ve formě plazmatem aktivované vody. Tato práce se tedy zaměřuje na porovnání dekontaminačního účinku jak přímého působení dvou nízkoteplotních plazmových systémů, tak nepřímého působení plazmatem aktivované vody připravené pomocí stejných plazmových systémů. Účinek plazmových systémů používaných pro dekontaminaci mikroorganismů a přípravu PAW je stanovován a porovnáván na vybraných modelových barvivech.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato část se zabývá posouzením efektivity dekontaminačních procesů, při kterých bylo použito nízkoteplotní plazma. Jako modelové vzorky byly připraveny a charakterizovány roztoky dvou organických barviv o různých koncentracích (25, 50 a 100 mg/l). Jednalo se o barviva Saturnová červeň L4B (Direct Red 79, CAS 1937-34-4) a Indigo karmín (Acid Blue 74, CAS 860-22-0). Modelové vzorky byly ošetřeny přímým působením plazmatu nebo nepřímo pomocí plazmatem aktivované vody vyrobené pomocí dvou plazmových systémů, které byly mezi sebou porovnávány. Prvním systémem byl ozonizátor s přívodem směsi plynů obsahující kyslík a dusík v různých poměrech, jehož plynné produkty byly probublávány do kapaliny v odměrném válci. Druhým systémem byl mikrovlnný plazmový jet, kdy generované plazma působilo na hladinu kapaliny umístěné v Petriho misce. V průběhu experimentů byly měněny různé parametry, jako například koncentrace roztoků barviv, doba působení plazmatu na kapalinu či poměr nosných plynů (pouze v případě ozonizátoru) a bylo sledováno, jak jednotlivé parametry ovlivňují míru dekontaminace. Koncentrace barviv byla stanovována pomocí UV-VIS spektrometrie.

Ve stejných systémech byla připravena i plazmatem aktivovaná voda působením plazmatu na vzorek destilované vody. Ta byla následně charakterizována měřením fyzikálně-chemických parametrů, přičemž detekovanými aktivními částicemi byly dusitany, dusičnany a peroxid vodíku. Konečná koncentrace iontů v roztoku byla stanovena pomocí UV-VIS spektrometrie. U obou systémů byla sledována změna vodivosti a pH. Teplota byla u všech experimentů konstantní.

3.1 Použité chemikálie

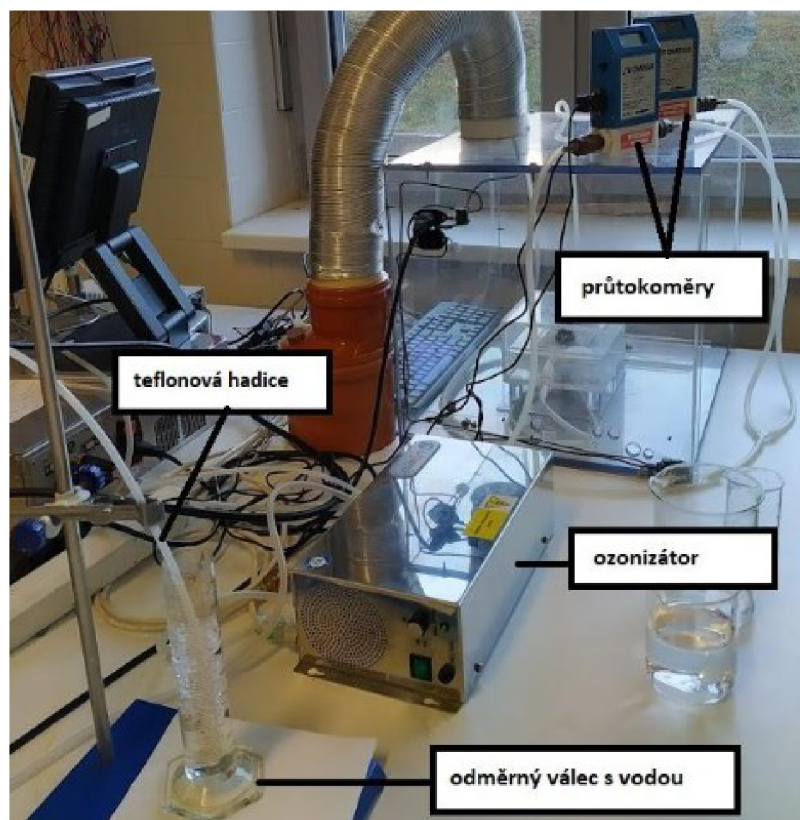
Tabulka 1: Seznam a popis použitých chemikálií

chemikálie	CAS	výrobce	M_r [g/mol]
Saturnová červeň L4B (C. I. Direct Red 79)	1937-34-4	Synthesia a.s.	960,94
Indigo karmín (C. I. Acid Blue 74)	860-22-0	Acros Organics	466,36
Dusičnan sodný (NaNO_3)	7631-99-4	Lach-Ner, s.r.o.	85,01
Dusitan sodný (NaNO_2)	7632-00-0	Lach-Ner, s.r.o.	69,00
Titanové činidlo	123334-00-9	Sigma-Aldrich	159,93
Činidlo pro stanovení dusičnanů	-	Tetra	-
Činidlo pro stanovení dusitanů	-	Tetra	-

3.2 Použité aparatury

3.2.1 Ozonizátor

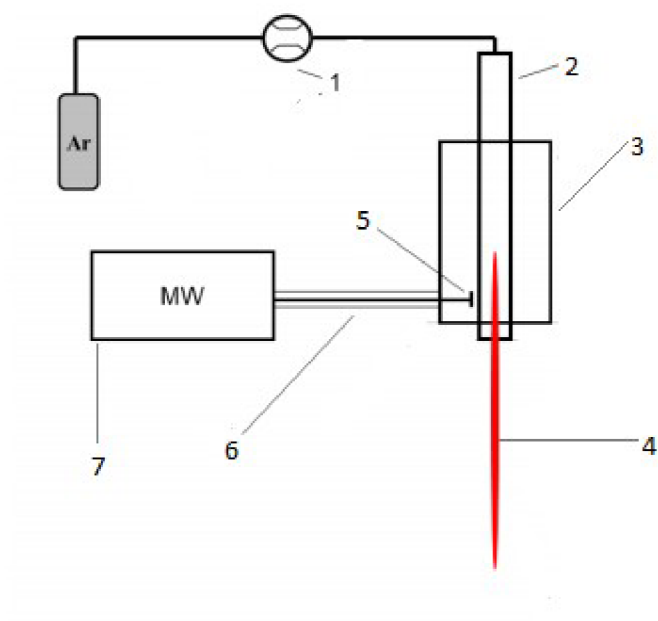
Na ozonizátor (výrobce Lifetech s.r.o., maximální výkon 36 W) je přiváděno střídavé vysokofrekvenční napětí. Pomocí dielektrického bariérového výboje dochází za přítomnosti proudu kyslíku a dusíku ke generaci plazmatu. Při výboji vznikají reaktivní částice s vyšším oxidačním potenciálem (např. ozon či oxidy dusíku), které jsou následně skrz teflonovou hadici převáděny do odměrného válce s kapalinou, kde probubláváním reaktivních částic do kapaliny dochází k její aktivaci. Průtoky kyslíku a dusíku mohou být regulovány pomocí hmotnostních průtokoměrů (výrobce Omega), maximální průtok kyslíku je 0,1 l/min a dusíku 2 l/min. Aparaturu ozonizátoru můžete vidět na Obrázek 12.



Obrázek 12: Popis aparatury ozonizátoru [46]

3.2.2 Plazmový jet

V této aparatuře slouží jako zdroj plazmatu mikrovlnný výboj generovaný komerčním mikrovlnným zdrojem Sairem GMS 200W. Všechna měření byla prováděna při relativně nízkém výkonu 12 W a frekvenci 2,45 GHz. Na napájecí zdroj byl pomocí mikrovlnného koaxiálního kabelu připojen surfatronový rezonátor. Výboj byl generován v křemenné kapiláře o venkovním průměru 8 mm a vnitřním 3 mm. Celková délka kapiláry byla 15 cm. Proud plazmatu se nacházel zhruba 1,8 cm od hladiny opracovávané vody (vzdálenost se měnila v řádech desetin centimetrů v závislosti na průtoku argonu). Uvnitř kapiláry proudil pracovní plyn (argon) o čistotě 99,99 %, jehož průtok (1,5 až 3,5 l/min) byl zajišťován regulátorem hmotnostního průtoku Omega FMA-A2408. Použitý argon byl skladován v kovové nádobě s redukčním ventilem při laboratorní teplotě. Experimentální uspořádání aparatury plazmového jetu je možné vidět na *Obrázek 13*. Aktivní částice působily na hladinu kapaliny v Petriho misce, umístěné pod proudem plazmatu. Detail kontaktu proudu plazmatu s hladinou roztoku barviva Saturnová červeň L4B je vidět na *Obrázek 14*.



Obrázek 13: Schéma experimentu: 1- regulátor hmotnostního průtoku; 2- křemenná kapilára; 3- surfatronový rezonátor; 4- proud plazmatu; 5- mikrovlnná anténa; 6- mikrovlnný koaxiální kabel; 7- mikrovlnný zdroj [47]



Obrázek 14: Působení proudu plazmatu mikrovlnného výboje na roztok barviva Saturnová červeň LAB

3.3 Analytické metody stanovení

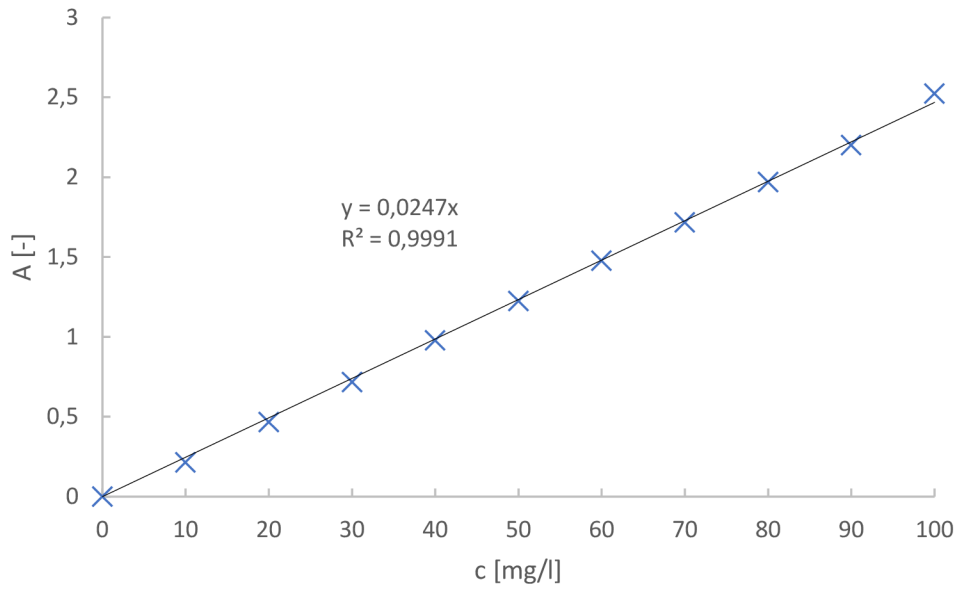
3.3.1 Roztoky modelových barviv

Roztoky barviv byly charakterizovány pomocí UV-VIS spektrometrie. Nejprve byl připraven roztok barviva o dané koncentraci, převeden do kyvety, vložen do spektrometru a ozařován monochromatickým světlem. Světelné záření bylo pohlcováno molekulami měřeného analytu. Z Tabulka 2 je možné vyčíst, že roztok s barvivem Saturnová červeň nejvíce absorbuje při vlnové délce 509 nm a roztok s barvivem Indigo karmín při 610 nm. Měření probíhalo na spektrometru Unicam Helios Omega, který měří s přesností na 1 nm v rozsahu vlnových délek 190 až 1100 nm.

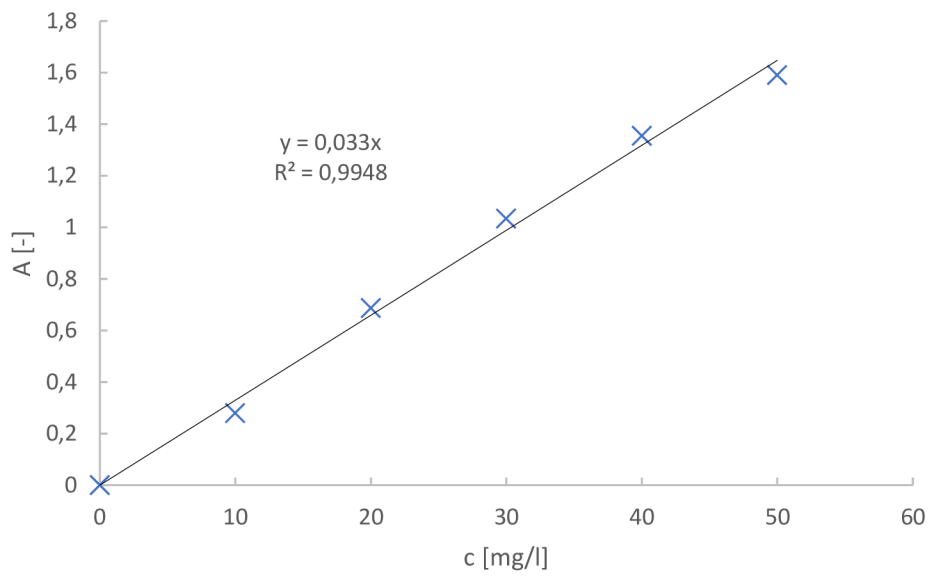
Tabulka 2: Hodnoty vlnových délek maximálních absorbancí roztoků barviv

roztok barviva	vlnová délka [nm]
Saturnová červeň	509
Indigo karmín	610

Byla připravena koncentrační řada roztoků pro každé barvivo v rozpětí koncentrací od 0 do 100 mg/l a jejich absorbance byly proměřeny při příslušných vlnových délkách. Na základě absorbance při dané vlnové délce byly sestrojeny kalibrační přímky pro přepočet koncentrace barviva ve vzorcích ošetřovaných plazmatem, resp. PAW. Pro přepočet byla využita rovnice regrese z příložených grafů, které je možné vidět na Obrázek 15 a Obrázek 16. Data a grafy byly zpracovány v programu Microsoft Excel.



Obrázek 15: Závislost absorbance vzorku barviva Saturnová červeň na koncentraci



Obrázek 16: Závislost absorbance vzorku barviva Indigo karmín na koncentraci

3.3.2 Charakterizace PAW

Jako plazmový systém pro výrobu PAW byl použit jak ozonizátor, tak plazmový jet. V případě použití ozonizátoru byl odměrný válec naplněn 150 ml destilované vody a umístěn do aparatury ozonizátoru. Měněnými faktory byly průtoky plynů (kyslíku a dusíku v poměrech 1:1, 1:2 a 1:4) a doba působení plazmatu (5 a 10 minut). V případě použití plazmového jetu bylo do Petriho misky nalito 15 ml destilované vody a na vzorek bylo působeno plazmatem. Měněným parametrem byla doba působení plazmatu na vzorek (5 a 10 minut). Po ukončení experimentu bylo změřeno pH a vodivost PAW.

Měněnými aktivními částicemi v plazmatem aktivované vodě byly H_2O_2 , NO_3^- a NO_2^- . Roztok byl nejprve smíchán ve zkumavce s příslušným činidlem, převeden do kyvety, vložen do spektrofotometru a ozařován monochromatickým světlem. Světelné záření bylo pohlcováno molekulami měřeného analytu. Z Tabulka 3 je možné vyčíst, že produkty reakce dusičnanů s činidlem nejvíce absorbují při vlnové délce 526 nm, produkty dusitanů při 543 nm a produkty peroxidu vodíku při 407 nm.

Tabulka 3: Hodnoty vlnových délek maximálních absorbcí aktivních částic po smíchání s příslušným činidlem a rovnice pro výpočet koncentrace z kalibrační křivky

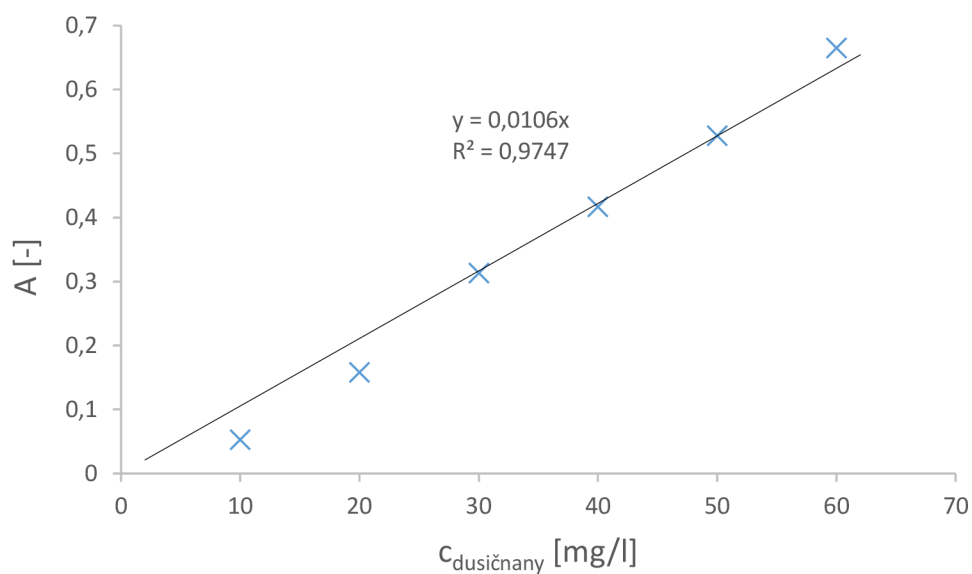
aktivní částice	vlnová délka [nm]	rovnice pro výpočet koncentrace z kalibrační křivky
NO_3^-	526	$c_{(\text{NO}_3^-)} = 94,34 * A$
NO_2^-	543	$c_{(\text{NO}_2^-)} = 1,23 * A$
H_2O_2	407	$c_{(\text{H}_2\text{O}_2)} = 2,18 * A$

Činidla na důkaz dusitanových a dusičnanových aniontů od firmy Tetra je možné vidět na Obrázek 17, fungují na podobném principu jako Griessovo činidlo. Tyto vzorky se po smíchání s činidlem zbarvily žlutě až oranžově podle koncentrace sledovaných aktivních částic. Obecně platí, čím tmavší a sytější zbarvení, tím vyšší koncentrace částic. Pro stanovení peroxidu vodíku bylo použito vysoce selektivní titanové činidlo, které je složeno ze síranu titaničitého $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ rozpuštěného ve zředěné kyselině sírové. Tento roztok se po smíchání s činidlem zbarvil žlutě.

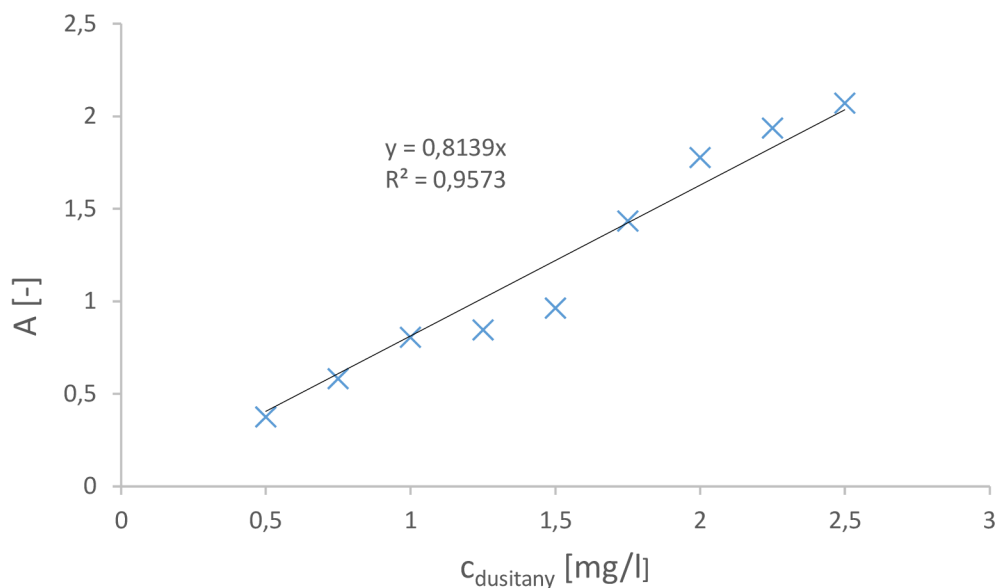


Obrázek 17: Používaná činidla na důkaz dusitanových a dusičnanových iontů v roztoku

Pomocí UV-VIS spektrofotometrie byla změřena absorbance barevných vzorků a metodou kalibrační křivky následně zjištěna koncentrace. Grafy a rovnice regrese pro dusičnany a dusitany můžete vidět na Obrázek 18 a Obrázek 19. Rovnice regrese pro přepočet absorbance peroxidu vodíku na koncentraci má tvar $y = 0,4596x$ [48]. Z regresních rovnic byly následně vyjádřeny rovnice pro výpočet koncentrace dusičnanů, dusitanů a peroxidu vodíku (Tabulka 3).



Obrázek 18: Závislost absorbance vzorku s činidlem na koncentraci pro dusičnany



Obrázek 19: Závislost absorbance vzorku s činidlem na koncentraci pro dusitany

3.4 Průběh měření

3.4.1 Ozonizátor

Při posuzování míry dekontaminace roztoku aktivovaného probubláváním produktů výboje do kapaliny byl použit ozonizátor. Před začátkem měření došlo k nastavení průtoků plynů a nalití 150 ml kapaliny do odměrného válce. Do kapaliny byla vložena teflonová trubice s otvorem na konci, skrz kterou do kapaliny proudily aktivní částice kyslíku a dusíku, jako například ozon nebo oxidy či ionty dusíku.

Jako plyny byly používány kyslík a dusík, buď v poměru 1:4, tento poměr je označován jako syntetický vzduch, nebo v poměrech 1:2 a 1:1. Při zachování poměru 1:4 byly snižovány průtoky obou plynů (z počátečního průtoku O_2 100 ml/min, N_2 400 ml/min postupně až na průtok O_2 25 ml/min, N_2 100 ml/min), poměrově stejně tomu bylo i případě poměrů 1:2 a 1:1. Dalším typem experimentů za použití systému ozonizátoru bylo nepřímé ošetření pomocí PAW, která byla připravena probubláváním aktivních částic do destilované vody a následně byla smíchána se stejným množstvím roztoku barviva. Měněnými parametry byly doba přípravy PAW (5 a 10 minut) a koncentrace barviva (25, 50 a 100 mg/l). PAW byla s roztokem barviva smíchána ihned nebo až po uplynutí stanovené doby (1, 2 a 3 minuty).

Smícháváno bylo 75 ml PAW a 75 ml roztoku vzorku, aby konečný objem byl 150 ml, jako při přímém ošetření. Výkon přístroje byl při všech experimentech nastaven na pozici 4 (32 W).

Takto ošetřené vzorky barviv byly poté převedeny do kyvety a proměřeny na spektrofotometru při stanovené vlnové délce.

3.4.2 Plazmový jet

Druhým zkoumaným systémem byl plazmový jet. V tomto případě působilo generované plazma přímo na hladinu kapaliny. Před začátkem experimentu byl nastaven průtok nosného plynu (argon) na 5 l/min a výkonu mikrovlnného generátoru na 12 W. Proud plynu byl iniciován jiskrovým výbojem a vznikl viditelný paprsek plazmatu (Obrázek 14), který působil na hladinu kapaliny umístěnou v Petriho misce.

Stejně jako v předešlém případě byl roztok barviva ošetřen buď přímo (tzn. v Petriho misce byl umístěn roztok barviva), nebo pomocí PAW (v Petriho misce byla destilovaná voda, která byla po aktivaci s roztokem barviva smíchávána v poměru 1:1). Při přímém ošetření byl zkoumán vliv doby působení plazmatu na míru dekontaminace. V případě nepřímého ošetření patřila mezi měněné parametry doba výroby PAW (5 a 10 minut) a čas odstátí před smícháním s roztokem barviva (0, 5 a 10 minut). Objem opracovávaného roztoku byl pevně stanoven na 15 ml. Následně byly vzorky barviv opět převáděny do kyvety a spektrofotometricky proměřovány.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

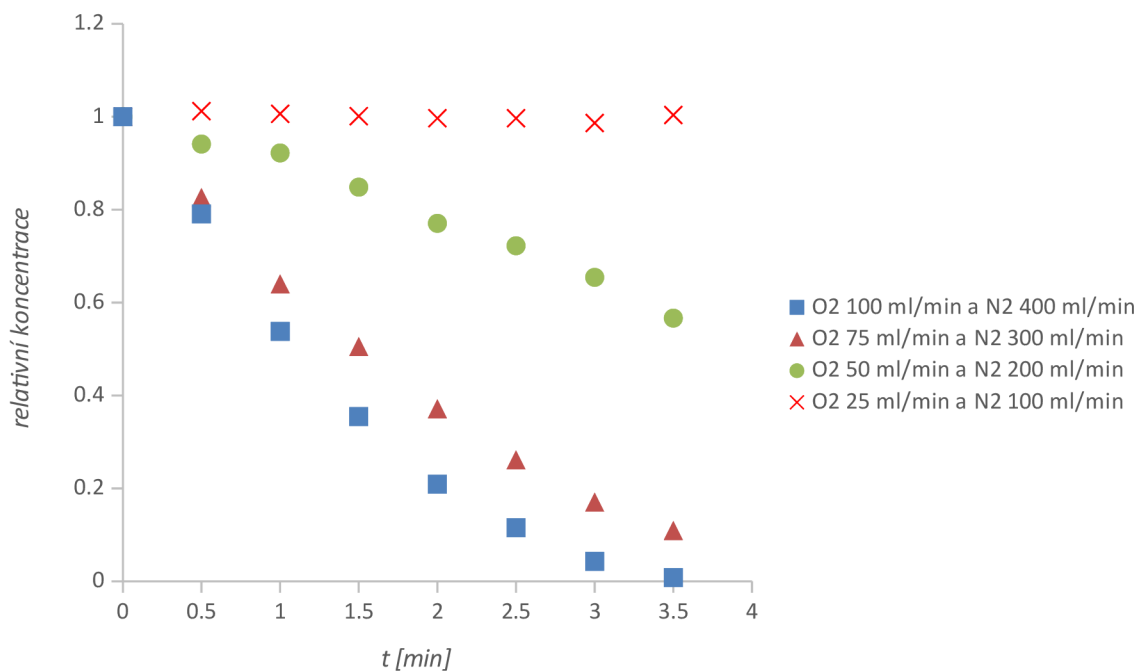
Jako generátor plazmatu při první sérii experimentů byl použit ozonizátor. Výkon přístroje byl při všech měřeních nastaven na polohu 4, tedy 32 W. Byl sledován vliv různých nastavení průtoků plynů, kyslíku a dusíku na odbourání organických barviv. Dále byl také sledován vliv doby působení plazmatu na vzorky a byla provedena charakterizace PAW z hlediska přítomnosti aktivních částic (H_2O_2 , NO_3^- a NO_2^-). Druhá série experimentů byla provedena za pomoci plazmového jetu, který pracoval při výkonu 12 W. Byl sledován vliv doby působení plazmatu na vzorek. Při obou sériích měření bylo také sledováno pH a vodivost. Na závěr byly mezi sebou oba systémy porovnány z hlediska účinnosti.

4.1 Ošetření plazmatem ozonizátoru

Ozonizátor je typ generátoru plazmatu, na kterém lze nastavovat průtoky pracovních plynů kyslíku a dusíku. Je také možné měnit poměry průtoků plynů a zkoumat, které nastavení je nejvhodnější pro dekontaminaci organických barviv Indigo karmín a Saturnová červeň z vodného roztoku.

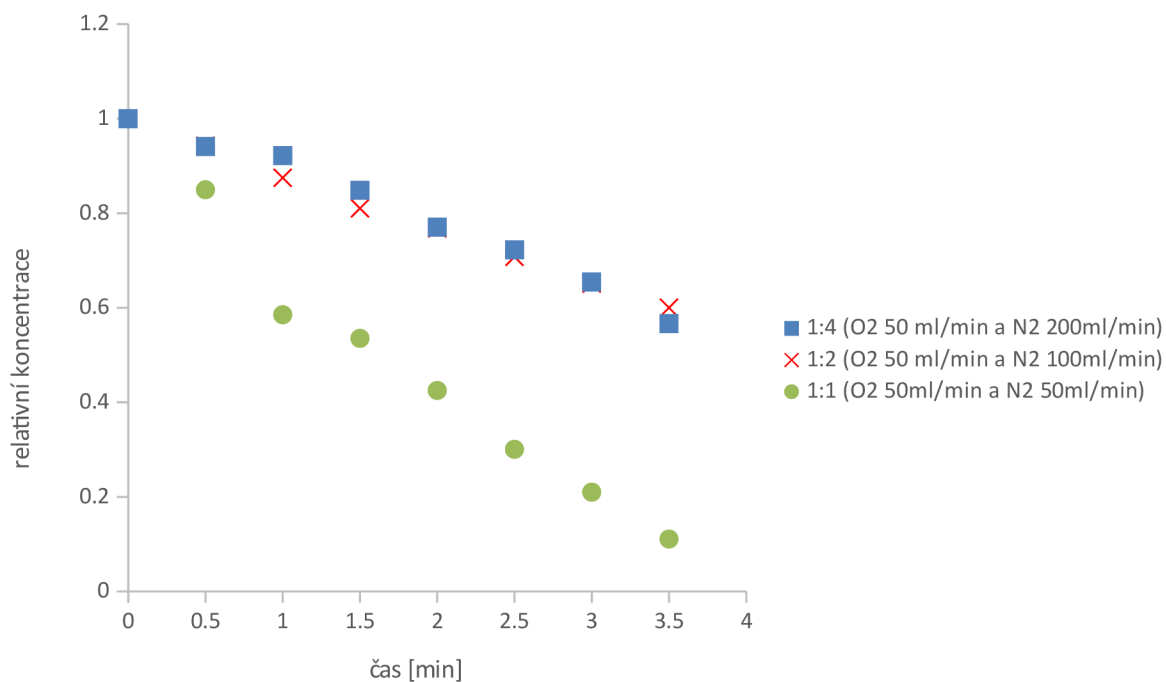
4.1.1 Přímé ošetření roztoků barviv

Při první sérii měření byly průtoky dusíky a kyslíku na ozonizátoru postupně snižovány tak, aby byl vždy zachován poměr kyslíku ku dusíku 1:4. Počáteční průtok byl nastaven na O_2 100 ml/min a N_2 400 ml/min. Nejnížší průtoky nabývaly hodnot O_2 25 ml/min a N_2 100 ml/min. Jak můžete vidět na Obrázek 20, k nejefektivnějšímu odbourání barviva Indigo karmín došlo při nejvyšším průtoku. Hodnota koncentrace barviva ve vzorku se za 3,5 minuty snížila ze 49,7 mg/l na 0,39 mg/l, tj. pod 1 %. Při nejnižším průtoku plynů došlo již pouze k nepatrnému odbourání. Koncentrace barviva byla po 3,5 minutách 47,6 mg/l (96 %), došlo tedy k odbourání necelých 5 %.



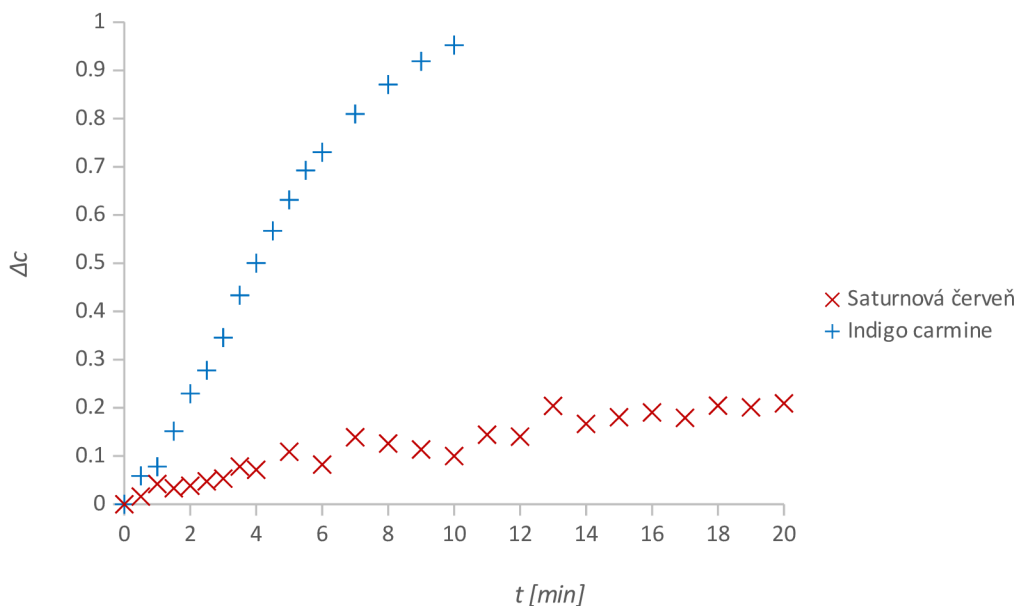
Obrázek 20: Závislost relativní koncentrace roztoku barviva Indigo karmin na čase při zachování poměru průtoku kyslík:dusík 1:4

Na Obrázek 21 můžete vidět závislost relativní koncentrace roztoku barviva Indigo karmin na čase při změnách poměrů průtoků. Byly zvoleny nižší hodnoty průtoků než v předešlém experimentu. Průtok kyslíku byl konstantně nastaven na 50 ml/min a průtok dusíku byl postupně snižován z počátečních 200 ml/min (poměr kyslík:dusík 1:4) až na 50 ml/min (poměr kyslík:dusík 1:1). Z grafu je patrné, že k nejefektivnějšímu odbourání došlo při nastavení v poměru 1:1. Ve zbylých poměrech byl úbytek koncentrace barviva Indigo karmin téměř totožný.



Obrázek 21: Závislost relativní koncentrace roztoku barviva Indigo karmín na čase při různém poměru průtoku kyslík:dusík

Dále byla porovnávána míra koncentračního úbytku obou organických barviv v závislosti na čase. Prezentovaná data na *Obrázek 22* byla naměřena při průtoku O₂ 50 ml/min a N₂ 200 ml/min (poměr 1:4). V případě modrého barviva Indigo karmín se koncentrační úbytek rychle zvyšoval až do času 10 minut od začátku experimentu. Po této době nebylo již v roztoku barvivo detekováno. Barvivo Saturnová červeň bylo odbouráváno pozvolně, s mírně se zvyšující tendencí, po celou dobu experimentu, který trval 20 minut. V případě průtoků s nastavením O₂ 100 ml/min a N₂ 400 ml/min i O₂ 75 ml/min a N₂ 300 ml/min závislosti probíhaly obdobně. Změna nastala při snížení průtoků na hodnoty O₂ 25 ml/min a N₂ 100 ml/min, kdy došlo pouze k nepatrnému koncentračnímu úbytku, a to pouze v první minutě experimentu.



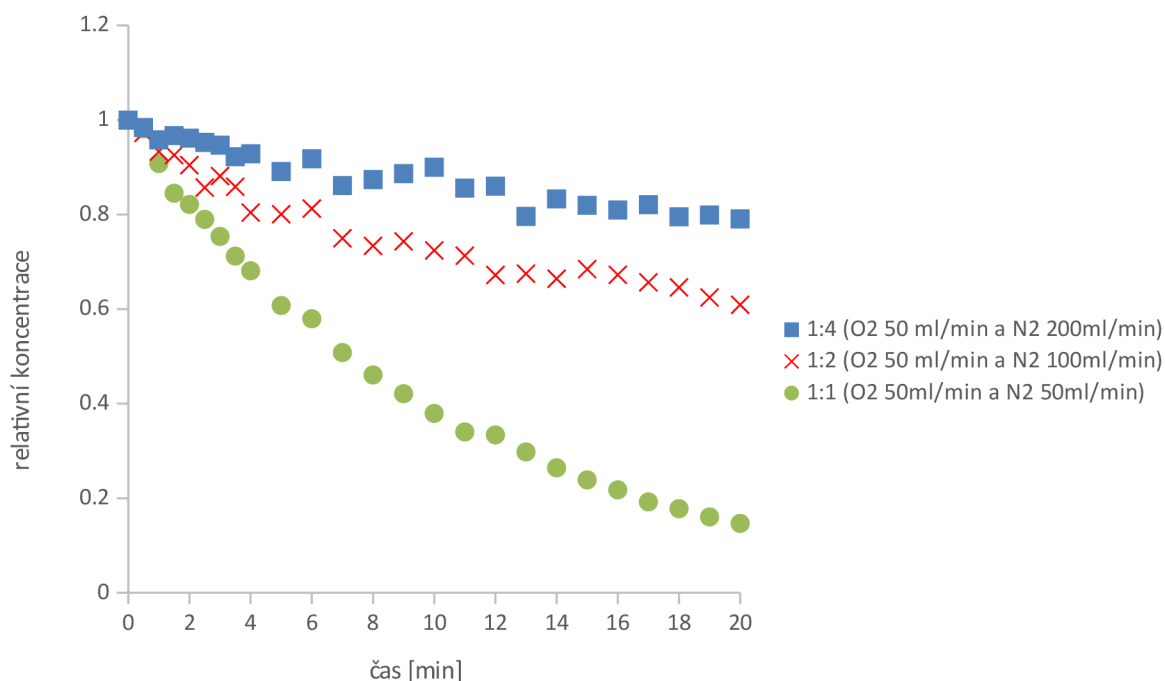
Obrázek 22: Závislost koncentračního úbytku roztoků barviv na čase

Konkrétní hodnoty koncentračních úbytků (Δc) obou barviv je možné vidět v Tabulka 4. Při nastavení nejvyššího průtoku O_2 100 ml/min a N_2 400 ml/min došlo po 3,5 minutách k odbourání 99,2 % barviva Indigo karmín. Po stejné době a při stejném nastavení průtoku došlo k odbourání pouze 18,7 % barviva Saturnová červeň. Ani po 20 minutách nebyla dosažena taková účinnost jako u barviva Indigo karmín, neboť odbourání dosáhlo 62,8 %. Při snižujících se průtocích klesaly i koncentrační úbytky barviv.

Tabulka 4: Hodnoty koncentračních úbytků barviv v při různých průtocích

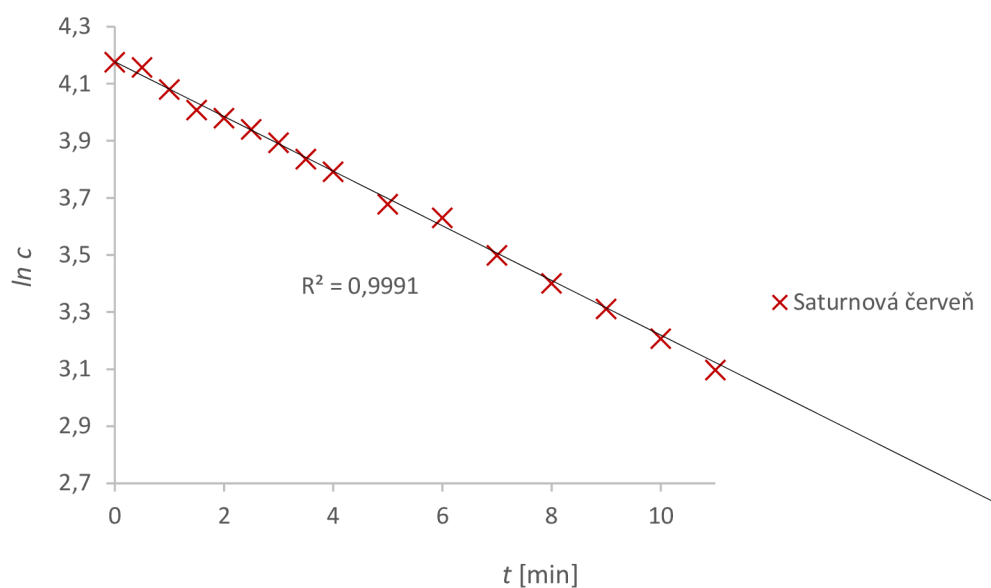
průtok	Δc Indigo karmín	Δc Saturnová červeň	
	po 3,5 min	po 3,5 min	po 20 min
O_2 100 ml/min a N_2 400 ml/min	0,992	0,187	0,628
O_2 75 ml/min a N_2 300 ml/min	0,890	0,148	0,473
O_2 50 ml/min a N_2 200 ml/min	0,433	0,078	0,209

Jak vyplývá z předešlých experimentů, barvivo Saturová červeň se při působení plazmatu z ozonizátoru odbourává výrazně méně než Indigo karmín. Na Obrázek 23 je možné vidět porovnání poklesu relativní koncentrace v čase pro různé poměry průtoků plynů. K účelu odbourání se ukázal jako nejefektivnější poměr 1:1 při průtoku plynů O₂ 50 ml/min a N₂ 50 ml/min. Během 20-ti minut koncentrace klesla z 67,0 mg/ml na 16,5 mg/ml, koncentrace se tedy snížila téměř o tři čtvrtiny oproti své původní hodnotě. Experiment byl proveden také s vyššími hodnotami průtoků, přičemž jejich poměry zůstaly zachovány. V tomto případě došlo k vyššímu procentuálnímu odbourání barviv v roztoku. Poměr 1:1 O₂ 100 ml/min a N₂ 100 ml/min byl také vyhodnocen jako nejefektivnější. Počáteční hodnota koncentrace 66,2 mg/l se již během 10-ti minut snížila na 2,5 mg/l. Došlo tedy k více než 96% odbourání.



Obrázek 23: Závislost relativní koncentrace roztoku barviva Saturnová červeň na čase při různém poměru průtoků kyslík:dusík

Vzhledem k odlišné účinnosti odbourání obou barviv byla provedena analýza pro stanovení řádu reakce pomocí integrální metody. Jak je možné vidět na Obrázek 24, závislost přirozeného logaritmu koncentrace barviva Saturnová červeň na čase je pro průtok v poměru 1:1 O₂ 50 ml/min a N₂ 50 ml/min lineární. R koeficient se výrazně blíží 1, tudíž reakce probíhá kinetikou 1. řádu. To znamená, že molekula barviva reaguje s reaktivní formou kyslíku (pravděpodobně ozónem), jejíž koncentrace se v průběhu reakce výrazně nemění. Stejně tak tomu bylo v případě poměru 1:1 i po zvýšení průtoků plynů na O₂ 100 ml/min a N₂ 100 ml/min. Poměry 1:2 a 1:4 při nižších i vyšších nastaveních průtoků vykazovaly linearitu v závislosti převrácené koncentrace barviva v roztoku na čase. Tudíž reakce probíhají kinetikou 2. řádu. V tomto případě je degradace barviva závislá i na koncentraci reaktivní složky produkované plazmatem, které je při vyšším podílu dusíku v plynné směsi méně. Z tohto lze usoudit, že se na rozkladu barviva budou podílet spíše čistě kyslíkaté produkty výboje (ozón) než dusíkaté (oxidy dusíku).



Obrázek 24: Závislost přirozeného logaritmu koncentrace barviva Saturnová červeň na čase pro průtok O₂ 50 ml/min a N₂ 50 ml/min

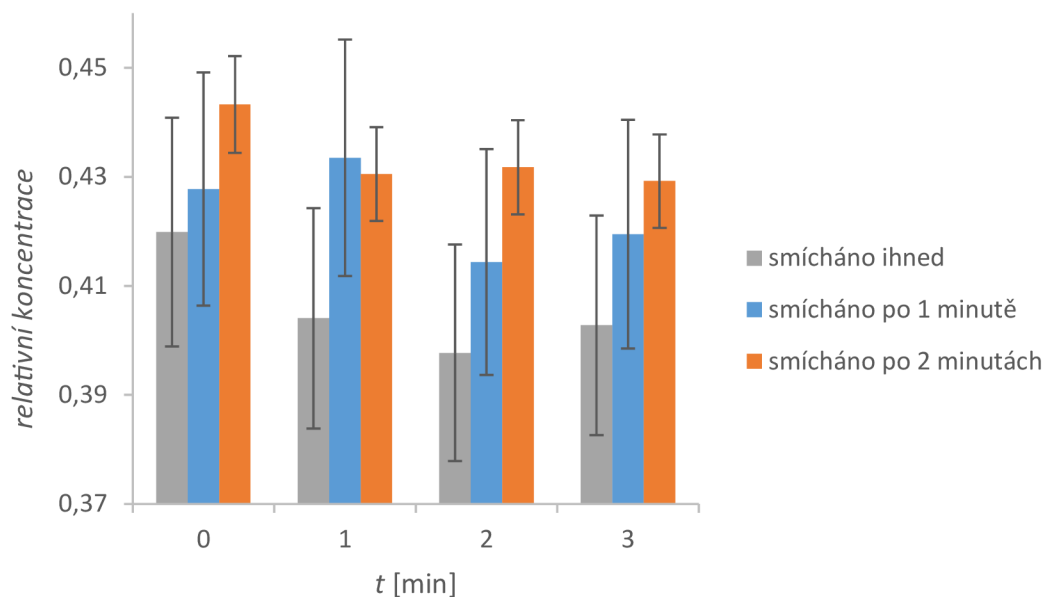
Reakce barviva Indigo karmín probíhají při nastavení poměrů plynů 1:1, 1:2 i 1:4 kinetikou prvního řádu. A to při nižším i vyšším nastavení průtoků plynů. Barvivo Indigo karmín je více citlivé na změnu pH než Saturnová červeň, proto u něj dochází k intenzivnějšímu odbarvení bez ohledu na poměr kyslíku a dusíku v plynné směsi, neboť během experimentu pH roztoku ve všech případech klesá (viz kapitola 4.3). Celkový přehled řádů reakcí pro obě barviva je možné vidět v Tabulka 5. Kompletní grafické znázornění analýzy řádu reakce je možné vidět v příloze práce.

Tabulka 5: Řády reakcí pro barviva Indigo karmín a Saturnová červeň při různém nastavení průtoků plynů

poměry plynů O ₂ :N ₂	Řád reakce	
	Indigo karmín	Saturnová červeň
1:1	1.	1.
1:2	1.	2.
1:4	1.	2.

4.1.2 Nepřímé ošetření roztoků barviv

V další sérii experimentů byly roztoky ošetřovány plazmatem nepřímo. Plazma tedy nepůsobilo na vzorek barviva, ale nejprve byla vyrobena plazmatem aktivovaná voda, která byla se vzorkem smíchávána. PAW byla vyráběna ze 150 ml destilované vody, na kterou bylo působeno plazmatem z ozonizátoru. Bylo zjišťováno, zda na míru odbourání barviva má vliv doba, která uběhne od výroby PAW a smíchání se vzorkem barviva. Na Obrázek 26 je možné vidět záznam experimentu, kdy byla PAW smíchána se vzorkem barviva ihned po vyrobení, dále kdy byla PAW ponechána 1 minutu k odstátí a 2 minuty k odstátí. V průběhu experimentu byly měněny průtoky a poměry průtoků plynů na ozonizátoru tak, aby bylo zjištěno, při kterém nastavení dochází k nejefektivnějšímu odbourávání barviva. Pro účely dekontaminace barviva Indigo karmín se ukázalo jako nejefektivnější nastavení plynů v poměru 1:1 O₂ 100ml/min a N₂ 100 ml/min, koncentrace vzorku barviva se po aplikaci takto vyrobené plazmatem aktivované vody snížila zhruba o 5 až 10 % . PAW byla vyráběna 5 minut a počáteční roztok barviva měl koncentraci 50 mg/l. Vzorky byly proměřovány po dobu 3 minut a k nejvyššímu odbourání barviva došlo v případě, kdy byla PAW se vzorkem barviva smíchána ihned. V experimentu, kdy byla PAW vyráběna 10 minut při nastavení průtoků plynů v poměru 1:1 O₂ 100ml/min a N₂ 100 ml/min, ale nedošlo k významnému snížení koncentrace barviva.



Obrázek 25: Závislost relativní koncentrace barviva Indigo karmín na čase a době uplynulé mezi výrobou PAW a smíchání se vzorkem barviva pro nastavení průtoků plynů v poměru 1:1, doba výroby 5 minut

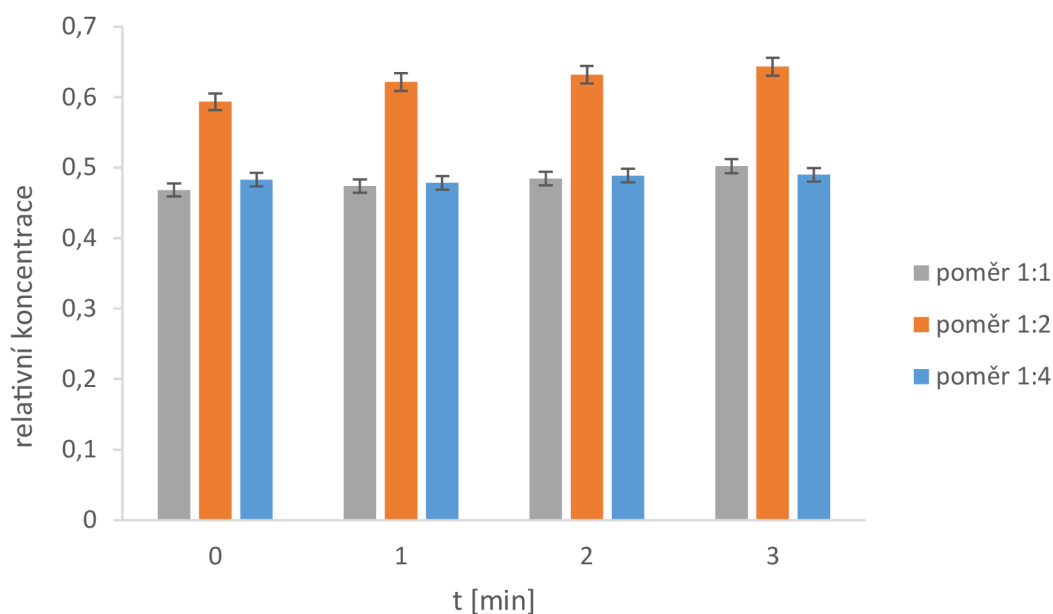
Zkoumána byla také míra odbourání barviva v závislosti na jeho počáteční koncentraci. Bylo zjištěno, že při vysoké počáteční koncentraci (100 mg/l) byl výsledný dekontaminační efekt výrazně nižší, zatímco u 25 a 50 mg/l byl výsledek srovnatelný.

V Tabulka 6 je možné vidět hodnoty koncentrace barviva Saturnová červeň a Indigo karmín v závislosti na čase. 150 ml roztoku barviva o koncentraci 50 mg/ml bylo smícháno se 150 ml PAW, která byla vyráběna v ozonizátoru po dobu 5 minut při průtoku plynů v poměru 1:1 O₂ 100ml/min a N₂ 100 ml/min. Byly proměřeny vzorky, které byly smíchány s PAW ihned, po 1 a po 2 minutách. K nejefektivnějšímu odbourání došlo v případě, kdy byla PAW s roztokem smíchána ihned po vyrobení. Bylo zjištěno, že k účelům dekontaminace barviva Saturnová červeň z roztoku je nejvýhodnější nastavení průtoků plynů v poměru 1:1 O₂ 100ml/min a N₂ 100 ml/min. Nastavení v poměrech 1:1 a 1:4 vykazují spolehlivé výsledky pouze v případě, že je PAW s roztokem barviva smícháno ihned.

Tabulka 6: Změny koncentrací obou barviv po smíchání s PAW s průtokem kyslík:dusík 1:1

<i>t</i> [min]	Saturnová červeň	Indigo karmín
	<i>c</i> [mg/l]	<i>c</i> [mg/l]
před smícháním	53,0	47,8
po smíchání	24,8	20,1
1	25,1	19,3
2	25,7	19,0
3	26,6	19,3

Na Obrázek 26 je zobrazena závislost míry odbourání roztoku barviva Saturnová červeň na čase interakce s PAW vyrobené při různém nastavení průtoků plynů. Poměr 1:1 v legendě grafu představuje nastavení průtoků plynů O₂ 100ml/min a N₂ 100 ml/min, poměr 1:2 O₂ 100ml/min a N₂ 200 ml/min a poměr 1:4 O₂ 100ml/min a N₂ 400 ml/min. Z grafu vyplývá, že pro dekontaminaci barviva Saturnová červeň z roztoku je nejvýhodnější nastavení plynů v poměru 1:2. Zbylé poměry 1:1 a 1:4 jsou zhruba stejně efektivní. Nelze tedy říct, že vyšší průtok plynů se rovná vyšší efektivitě procesu. Naopak snížením průtoku dusíku ze 400 ml/min na 200 ml/min je možné zvýšit efektivitu procesu odbourávání zhruba o 31,5 % a ušetřit náklady na provoz ozonizátoru.



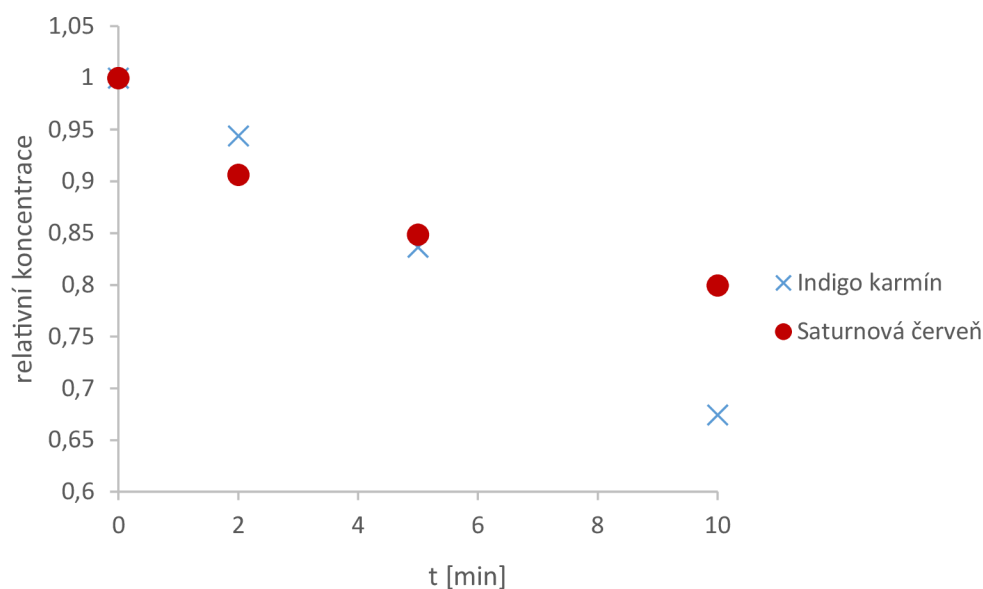
Obrázek 26: Závislost míry odbourání roztoku barviva Saturnová červeň na čase při různém nastavení průtoku plynů kyslík:dusík

4.2 Ošetření plazmatem plazmového jetu

Plazmový jet je nízkovýkonový generátor plazmatu se stálým nastavením průtoku pracovního plynu, argonu. Průtok argonu byl při všech experimentech 5 l/min, výkon mikrovlnného výboje 12 W (frekvence 2,45 GHz).

4.2.1 Přímé ošetření roztoků barviv

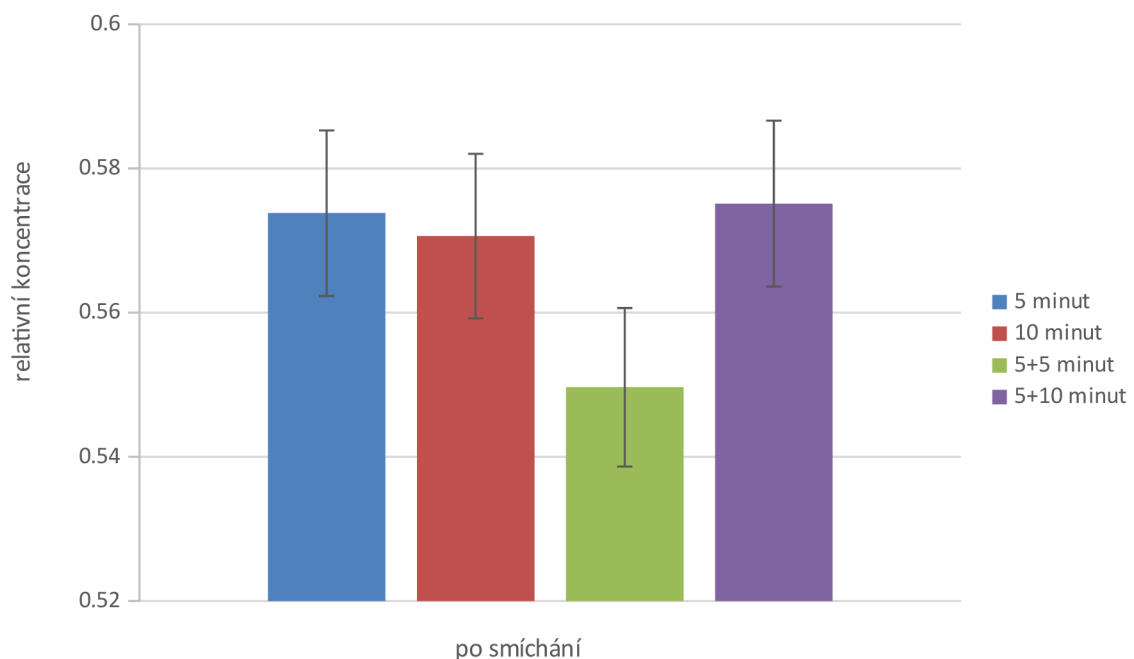
Při přímém ošetření roztoku barviva působil plamen plazmové trysky přímo na hladinu roztoku barviva (15 ml) umístěného v Petriho misce, jak je možné vidět na Obrázek 14. Byly vyrobeny vodné roztoky obou barviv o koncentraci 50 mg/l, které byly podrobeny působení plazmatu plazmové trysky po dobu 10 minut. Na Obrázek 27 je porovnání závislosti relativní koncentrace roztoků obou barviv na čase. Do páté minuty probíhalo odbourávání přibližně ve stejné míře. Po desáté minutě barvivo Indigo karmín snížilo svou koncentraci z 50 mg/l na 32,2 mg/l, zatímco roztok barviva Saturnová červeň klesl pouze na 41,4 mg/ml. I pro tento plazmový systém byla provedena analýza řádu reakce integrální metodou. Bylo zjištěno, že reakce odbourávání barviva Indigo karmín z vodného roztoku probíhá kinetikou 1. řádu, zatímco reakce odbourávání barviva Saturnová červeň z vodného roztoku je 2. řádu.



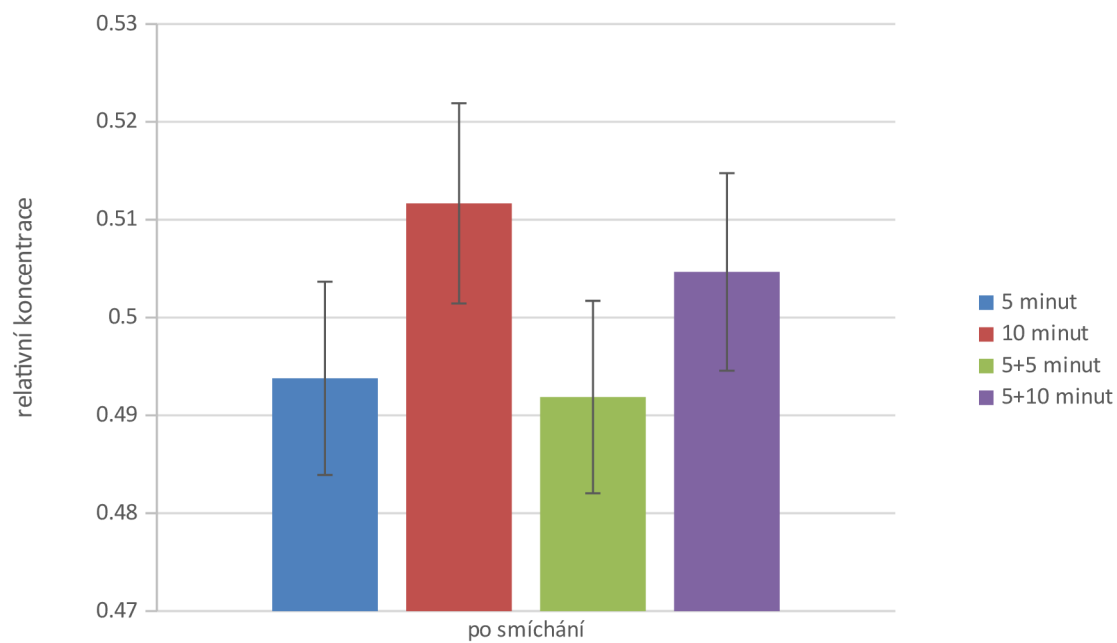
Obrázek 27: Porovnání závislosti relativní koncentrace na čase působení plazmového jetu pro barviva Indigo karmín a Saturnová červeň

4.2.2 Nepřímé ošetření roztoků barviv

Nepřímá metoda ošetření plazmatem spočívá ve vytvoření PAW, která je s roztokem barviva následně smíchána. Při nepřímém ošetření roztoku barviva pomocí plazmového jetu byl objem roztoku barviva stabilně stanoven na 15 ml. Měněnými parametry byla doba výroby PAW (5 a 10 minut) a doba odstátí PAW před smícháním s roztokem barviva (5 a 10 minut). Na Obrázek 28 a Obrázek 29 jsou znázorněny závislosti koncentrace obou barviv na parametrech výroby PAW. Poznámka v legendě „5 minut“ znamená, že doba výroby PAW byla 5 minut. Poznámka „5+5 minut“ znamená, že doba výroby PAW byla 5 minut a PAW byla následně ponechána 5 minut k odstátí. Pro barvivo Indigo karmín se jako nejvýhodnější nastavení pro dekontaminaci ukázalo právě 5 minut výroby PAW + 5 minut odstátí. U barviva Saturnová červeň je také nejvýhodnější doba výroby 5 minut, ale již příliš nezáleží na tom, zda bude s roztokem smíchána ihned či ponechána k odstátí.



Obrázek 28: Relativní koncentrace roztoku barviva Indigo karmín po smíchání s PAW



Obrázek 29: Relativní koncentrace roztoku barviva Saturnová červeně po smíchání s PAW

4.3 Charakterizace PAW a roztoků po aplikaci plazmatu

Za využití ozonizátoru byla provedena charakterizace PAW z hlediska pH a vodivosti. Fyzikální veličiny byly měřeny v destilované vodě před i po opracování plazmatem s nastavením různých poměrů pracovních plynů a doby opracování. Z Tabulka 7 vyplývá, že čím déle je na vodu působeno plazmatem, tím více klesá její pH. Změna poměru plynů má na hodnotu pH pouze nepatrný vliv. Působením plazmatu na vodný roztok dochází ke generaci aktivních částic, jako například H_2O_2 , NO_x , které výrazně zvyšují vodivost kapaliny. Vodivost kapaliny po 10 minutách působení plazmatu stoupla více než dvojnásobně oproti opracování po dobu 5 minut. Uvolňující se ozon převádí molekuly dusíku na dusičnanové ionty, které stojí za výrazným zvýšením vodivosti kapaliny.

Tabulka 7: Hodnoty fyzikálních veličin vzorku barviva opracovaného plazmatem ozonizátoru

typ kapaliny; čas opracování	pH	vodivost [μS]
destilovaná voda; před opracováním	7,76	2,5
poměr plynů 1:4; 5 minut	4,65	73,4
1:2; 5 minut	4,51	71,6
1:1; 5 minut	4,26	69,5
1:1; 10 minut	4,01	145,5
1:4; 10 minut	3,92	174,8

V dalším experimentu došlo k porovnání fyzikálních vlastností a koncentrace aktivních částic PAW vyrobené pomocí dvou různých generátorů plazmatu. V Tabulka 8 je možné vidět naměřené hodnoty PAW, která byla vyrobena pomocí ozonizátoru. V Tabulka 9 jsou zaznamenány hodnoty PAW vyrobené pomocí plazmového jetu. Pokud porovnáme PAW, která byla vyrobena pomocí ozonizátoru s nastavením poměrů plynů 1:4 (toto nastavení se nejvíce blíží poměrům kyslíku a dusíku v okolním vzduchu) s PAW vyrobenou pomocí plazmového jetu, největší rozdíly jsou ve vodivosti. Vodivost PAW, která byla 5 minut opracována plazmatem ozonizátoru, je téměř čtyři krát vyšší než PAW vyrobená pomocí plazmového jetu. Po 10 minutách dokonce 4,6 krát vyšší. Výrazně vyšší je také koncentrace dusičnanů v PAW generované pomocí ozonizátoru. Je to způsobené tím, že v případě tohoto typu generátoru jsou aktivní částice vyfukovány přímo do objemu kapaliny, zatímco v případě plazmového jetu se mohou odrazit od hladiny roztoku či Petriho misky do okolí.

Limit pro koncentraci dusičnanů v pitné vodě je legislativně stanoven na 50 mg/l. V kohoutkové vodě se jejich koncentrace běžně pohybuje okolo 25–35 mg/l. PAW ošetřená plazmatem ozonizátou po 10 minutách překračuje tyto limity a její konzumace může být škodlivá, zejména pro kojence. Peroxid vodíku ani dusitany nebyly v opracovaných roztocích detekovány.

Tabulka 8: Charakterizace PAW vyrobené pomocí ozonizátoru

Poměr plynů O₂:N₂	Doba přípravy [min]	Vodivost [μS]	pH	c_{dusičnany} [mg/l]
1:4	5	84,5	3,58	36,0
	10	191,4	3,20	74,8
1:2	5	87,1	3,49	28,9
1:1	5	78,1	3,54	29,6
Destilovaná voda bez opracování		3,3	6,01	6,1

Tabulka 9: Charakterizace PAW vyrobené pomocí plazmového jetu

Doba přípravy [min]	Vodivost [μS]	pH	c_{dusičnany} [mg/l]
5	22,8	4,11	25,7
10	41,5	4,07	39,7
Destilovaná voda bez opracování		3,3	6,01

5 ZÁVĚR

Hlavním cílem mé diplomové práce bylo porovnat dva plazmové systémy z hlediska jejich účinnost pro dekontaminaci organických barviv z vodného roztoku. Vzorky byly ošetřovány plazmatem přímou i nepřímou metodou, tj. pomocí plazmatem aktivované vody. Míra odbourání organických barviv z roztoků i koncentrace sledovaných aktivních částic byla stanovena pomocí UV-VIS spektrometrie. Koncentrace dusitanových a dusičnanových iontů byla stanovována nepřímou metodou, kdy ionty reagovaly s činidlem za vzniku žlutooranžového zbarvení. Koncentrace peroxidu vodíku byla stanovována kolorimetricky pomocí titanového činidla za vzniku žlutého zbarvení.

Při využití aparatury plazmového jetu působilo plazma přímo na hladinu vzorku z průměrné vzdálenosti 1,8 cm. V případě využití aparatury ozonizátoru jako generátoru plazmatu byly aktivní částice vyfukovány přímo do objemu vzorku umístěného v odměrném válci. U obou metod byla také zkoumána míra dekontaminace při nepřímém ošetření plazmatem, tj. pomocí PAW, která byla následně se vzorky barviv smíchávána. Bylo zjištěno, že aplikace plazmatu na vzorek přímo je z hlediska dekontaminace několikanásobně účinnější, než ošetření nepřímou metodou. Došlo k porovnání obou generátorů plazmatů a vhodnější pro dekontaminace je ozonizátor. V případě plazmového jetu se mohou aktivní částice z plazmatu odrážet od hladiny roztoku či od stěn Petriho misky, zatímco při ošetření ozonizátorem prostupují přímo do objemu kapaliny, a dekontaminace je tudíž účinnější. V experimentální části byl sledován vliv nastavení parametrů výboje na míru dekontaminace vzorků. Bylo zjištěno, že nejvhodnějším nastavením průtoků plynů na ozonizátoru je nastavení v poměru 1:1 při průtoků plynů O_2 100ml/min a N_2 100 ml/min. U nepřímé metody dochází k nejúčinnějšímu odbourání organických barviv, pokud je doba výroby PAW 5 minut a následně je PAW ponechána 5 minut k odstátí před smíchání se vzorkem barviva. Míra dekontaminace závisí na druhu barviva, přičemž u každého běží jiným řádem. V případě červeného barviva závisí i na podmínkách, kdy v přebytku kyslíku (poměr kyslíku a dusíku 1:1) běží rozklad stejně jako u modrého barviva 1. řádem, při jiném průtoku (1:2 nebo 1:4) 2. řádem.

Díky sterilizačním a proliferačním účinkům aktivních částic má plazma léčivé účinky. Nevyužívá se pouze k hojení ran, ale má také potenciál usmrtit choroboplodné zárodky a podpořit růst nových buněk. Je dále studováno jako slibný nástroj při dekontaminaci široké škály vzorků, mohlo by také představovat zvrát v léčbě rakoviny. Díky své netoxicitě

a šetrnosti k biologickým vzorkům je jeho aplikace možná i tam, kde běžné dekontaminační procesy zatím selhávají. Při dekontaminaci modelových vzorků záleží jak na typu použitého zařízení, tak na způsobu aplikace (přímé/nepřímé) a rovněž na druhu cílené látky.

6 POUŽITÉ REFERENCE

- [1] RUTALA, W., WEBER, D. Disinfection, Sterilization, and Control of Hospital Waste. *Mandell, Douglas, and Bennett's Principles and Practice of Infectious Diseases*. Elsevier, 2015, 2015, 3294-3309.e4. ISBN 9781455748013. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-4557-4801-3.00301-5
- [2] ŠVRČEK, J., KAČER, P., KUZMA, M., MARHOUL, A., PÁNEK, L., ČERVENÝ, L. Dekontaminační technologie využívající páry peroxidu vodíku. *Chemické listy*. 2010, (104), 1-3.
- [3] BLOCK, S. 9780812113648. 4. vydání. Philadelphia: Lea & Febiger, 1991. ISBN 9780812113648.
- [4] RUTALA, W., WEBER, D. *Disinfection of Endoscopes: Review of New Chemical Sterilants Used for High-Level Disinfection*. 1999, 20(01), 69-76. ISSN 0899-823X. Dostupné z: doi:10.1086/501544
- [5] ČECH, J., PROKEŠ, L., a ŠTAHEL, P. *PLAZMOVÉ TECHNOLOGIE A DEKONTAMINACE NEBEZPEČNÝCH LÁTEK: sborník příspěvků*. Milín: Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, 2018. ISBN 978-80-270-4852-6.
- [6] GOLDSTON, R., RUTHERFORD, P. *Introduction to plasma physics*. 1997. London: Institute of Physics Publishing. ISBN 0-7503-0183-X.
- [7] WEINZETTL, V.: *Plazma a plazmová koule*. Sborník textů přednášek letního semináře v Nových Hradech FYZIKA, 14.-19.8.2005, AV ČR. 22s.
- [8] MARTISOVIC, V.: *Základy fyziky plazmy*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006. 192 s.
- [9] *Aldebaran Bulletin* [online]. 2013, 11(5) [cit. 2022-11-11]. ISSN 1214-1674.
- [10] BRUGGEMAN, P., KUSHNER, M., LOCKE, B. et al., 2016. Beneficial effect of gaseous nitric oxide on the healing of skin wounds. *Plasma Sources Science and Technology*. 25(5), 210-219. DOI: 10.1088/0963-0252/25/5/053002. ISSN 1361-6595. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1089860305000340>
- [11] PAUL ALLAIN, J., RUZIC, J. Fundamentals of Plasma-Material Interactions in Magnetic Fusion Devices. *Plasma Science and Technology - Basic Fundamentals and Modern Applications*. IntechOpen, 2019, 2019-2-27. ISBN 978-1-78985-239-4. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.77157
- [12] BRONOLD, F., RASEK, X., FEHSKE, H. Electron microphysics at plasma–solid interfaces. *Journal of Applied Physics*. IntechOpen, 2020, 2019-2-27, 128(18). ISBN 978-1-78985-239-4. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/5.0027406

- [13] NDIFFO YEMELI, G., ŠVUBOVÁ, R., KOSTOLANI, D., KYZEK, S., MACHALA, Z. The effect of water activated by nonthermal air plasma on the growth of farm plants: Case of maize and barley. *Plasma Processes and Polymers*. IntechOpen, 2021, 2019-2-27, **18**(1). ISBN 978-1-78985-239-4. ISSN 1612-8850. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.202000205
- [14] ZHOU, R., ZHOU, R., WANG, P. et al. Plasma-activated water: generation, origin of reactive species and biological applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2020, **53**(30). DOI: 10.1088/1361-6463/ab81cf. ISSN 0022-3727. Dostupné také z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/ab81cf>
- [15] KUTASI, K., POPOVIĆ, D., KRSTULOVIĆ, N., MILOŠEVIĆ, S. Tuning the composition of plasma-activated water by a surface-wave microwave discharge and a kHz plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology*. 2019, **28**(9). ISSN 1361-6595. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6595/ab3c2f
- [16] ELIASSON, B. Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. (11), 1421-1437 [cit. 2022-02-07]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/20/11/010>.
- [17] SEYFI, P., KESHAVARZI, M., ZAHEDI, S., KHADEMI, Z., GHOMI, H. Low-temperature argon plasma jet with cascading electrode technique for biological applications. *Scientific Reports*. 2022, **12**(1). ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-022-21664-9
- [18] REUTER, S., VON WOEDTKE, T., WELTMANN, K., KHADEMI, A., GHOMI, H. The kINPen—a review on physics and chemistry of the atmospheric pressure plasma jet and its applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2018, **51**(23). ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6463/aab3ad
- [19] CONRADS, H., SCHMIDT, M., POLAK, M. Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology*. 2000, **9**(4), 441-454. ISSN 0963-0252. Dostupné z: doi:10.1088/0963-0252/9/4/301
- [20] VAN GESSEL, A., VAN GROOTEL, F., BRUGGEMAN, P. Atomic oxygen TALIF measurements in an atmospheric-pressure microwave plasma jet with in situ xenon calibration. *Plasma Sources Science and Technology*. 2013, **22**(5), 441-454. ISSN 0963-0252. Dostupné z: doi:10.1088/0963-0252/22/5/055010
- [21] NARIMISA, M., KRČMA, F., ONYSHCHENKO, Y., KOZÁKOVÁ, Z., MORENT, R., DE GEYTER, N. Atmospheric Pressure Microwave Plasma Jet for Organic Thin Film Deposition. *Polymers*. 2020, **12**(2), 2494-2495. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12020354
- [22] LIU, L., ZHANG, Y., OUYANG, J. Behavior of Atmospheric Pressure Plasma Jet in External Electric Field. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2014, **42**(10), 2494-2495. ISSN 0093-3813. Dostupné z: doi:10.1109/TPS.2014.2315299
- [23] YU, Y., HUANG, K., WU, L. Influence of a nearby conductor on shape and length of a microwave plasma jet. *Physical Review E*. 2020, **102**(3), 2494-2495. ISSN 2470-0045. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevE.102.031201

- [24] LEHMANN, A., PIETAG, F. Human health risk evaluation of a microwave-driven atmospheric plasma jet as medical device. *Clinical Plasma Medicine*. 2017, **7-8(2)**, 16-23. ISSN 22128166. Dostupné z: doi:10.1016/j.cpme.2017.06.001
- [25] FEIZOLLAHI, E., MISRA, N., ROOPESH, M. Factors influencing the antimicrobial efficacy of Dielectric Barrier Discharge (DBD) Atmospheric Cold Plasma (ACP) in food processing applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2021, **61(4)**, 666-689. ISSN 1040-8398. Dostupné z: doi:10.1080/10408398.2020.1743967
- [26] EHLBECK, J., SCHNABEL, U., POLAK, M. Low temperature atmospheric pressure plasma sources for microbial decontamination. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2011, **44(1)**. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/44/1/013002
- [27] KRČMA, F., HORÁK, J., DOSTÁL, L., OBRADOVIĆ, B. 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**. ISSN 1361-6595. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6595/aac521
- [28] STARÁ, Z., KRČMA, F. The study of H₂O₂ generation by DC diaphragm discharge in liquids. *Czechoslovak Journal of Physics*. 2004, **54(S3)**, C1050-C1055. ISSN 0011-4626. Dostupné z: doi:10.1007/BF03166529
- [29] KOZÁKOVÁ, Z. Study of chemical processes in electrical discharges in liquids: Studium chemických procesů v elektrických výbojích v kapalinách : short version of Ph.D. Thesis. [V Brně: Vysoké učení technické], c2006. ISBN isbn80-214-3224-1
- [30] MAZANCOVÁ, H, 2012. Analytické hodnocení léčiv s využitím spektrálních metod. Hradec Králové. Diplomová práce. Univerzita Karlova
- [31] EISENBERG, G. Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*[online]. 1943,15(5), 327-328 [cit. 18. 1. 2023]. DOI: 10.1021/i560117a011. ISSN 0096-4484. Dostupné z:<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i560117a011>
- [32] AMLER, E et al. *Praktické úlohy z biofyziky I*. [1. vyd.]. Praha: Ústav biofyziky 2. lékařské fakulty UK, 2006. 101 s.
- [33] CHEN, F., a CHANG, J. *Lecture Notes on Principles of Plasma Processing*[online]. Boston, MA: Springer US, 2003 [cit. 18. 1. 2023]. DOI:10.1007/978-1-4615-0181-7. ISBN 978-0-306-47497-2.
- [34] DZIK, P. Přednáška v rámci kurzu Koloristika a kolorimetrie. Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2012. Dostupné z:<https://www.vutbr.cz/elearning/course/enrol.php?id=1375996>
- [35] KUPKOVÁ, Z., BENEŠ, L. Chemical properties, biological effects and methods of detection of nitric oxide. *Chemické Listy*, 2004, **98**: 116–122

- [36] NĚMCOVÁ, I., RYCHLOVSKÝ, P., ČERMÁKOVÁ, L. Spektrometrické analytické metody. Praha: Karolinum, 1998. ISBN isbn80-7184-365-2
- [37] HOFMANN, P. *Jednotné metody chemického rozboru vod*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965.
- [38] SCHOLTZ, V., JULÁK, J., KŘÍHA, V. The Microbicidal Effect of Low-Temperature Plasma Generated by Corona Discharge: Comparison of Various Microorganisms on an Agar Surface or in Aqueous Suspension. *Plasma Processes and Polymers*. 2010, 7(3-4), 237-243. ISSN 16128850. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.200900072
- [39] YASOOB A., MURBAT, H., KHALEEL, K. The influence of cold atmospheric pressure plasma on TSH and thyroid hormones in male rats: Comparison of Various Microorganisms on an Agar Surface or in Aqueous Suspension. *Plasma Processes and Polymers*. 2010, 2020, 7(3-4), 020015-. ISSN 16128850. Dostupné z: doi:10.1063/5.0000125
- [40] SIGMOND, R., KURDELOVA, S., KURDEL, M. The influence of cold atmospheric pressure plasma on TSH and thyroid hormones in male rats: Comparison of Various Microorganisms on an Agar Surface or in Aqueous Suspension. *Czechoslovak Journal of Physics*. 2010, 2020, 49(3), 405-420. ISSN 00114626. Dostupné z: doi:10.1023/A:1022861403580
- [41] SAKUDO, A., YAGYU, Y., ONODERA, T. Disinfection and Sterilization Using Plasma Technology: Fundamentals and Future Perspectives for Biological Applications. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2019, 20(20), 5216. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms20205216
- [42] SCHOLTZ, V., PAZLAROVA, J., SOUSKOVA, H., KHUN, J., JULAK, J. Nonthermal plasma — A tool for decontamination and disinfection. *Biotechnology Advances*. 2015, 33(6), 1108-1119. ISSN 07349750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2015.01.002
- [43] SOUŠKOVÁ, H., SCHOLTZ, V., JULÁK, J., SAVICKÁ, D. The Fungal Spores Survival Under the Low-Temperature Plasma. *Plasma for Bio-Decontamination, Medicine and Food Security*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, 2012-12-23, 57-66. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology. ISBN 978-94-007-2851-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-007-2852-3_5
- [44] CREMA, A., PIAZZA BORGES, L., MICKE, G., DEBACHER, N. Degradation of indigo carmine in water induced by non-thermal plasma, ozone and hydrogen peroxide: A comparative study and by-product identification. *Chemosphere*. 2020, 244. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125502

[45] GUO, H., JIANG, N., WANG, H., LU, N., SHANG, K. Pulsed discharge plasma assisted with graphene-WO₃ nanocomposites for synergistic degradation of antibiotic enrofloxacin in water. *Chemical Engineering Journal*. 2019, **372**, 226-240. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2019.04.119

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

[47] KRCMA, F., TSONEV, I., TRUCHLA, D. et al., 2018. Microwave micro torch generated in argon based mixtures for biomedical applications. *Journal of physic D: Applied Physics*. Article reference: JPhysD-117004.

[48] *Generace peroxidu vodíku diafragmovým výbojem ve vodných roztocích* [online]. [cit. 2023-04-06]. Dostupné z: <https://vutbr.sharepoint.com/sites/PAW/Sdilene%20dokumenty/Forms/AllItems.aspx?ct=1680792706564&or=OWA%2DNT&cid=7ba2e3e2%2D5d0b%2Da4c1%2Db75b%2D6331c6ab32d3&ga=1&id=%2Fsites%2FPAW%2FSdilene%20dokumenty%2FPAW%20%2D%20literatura%2F10%2Dperoxid%5F17%2Epdf&parent=%2Fsites%2FPAW%2FSdilene%20dokumenty%2FPAW%20%2D%20literatura>

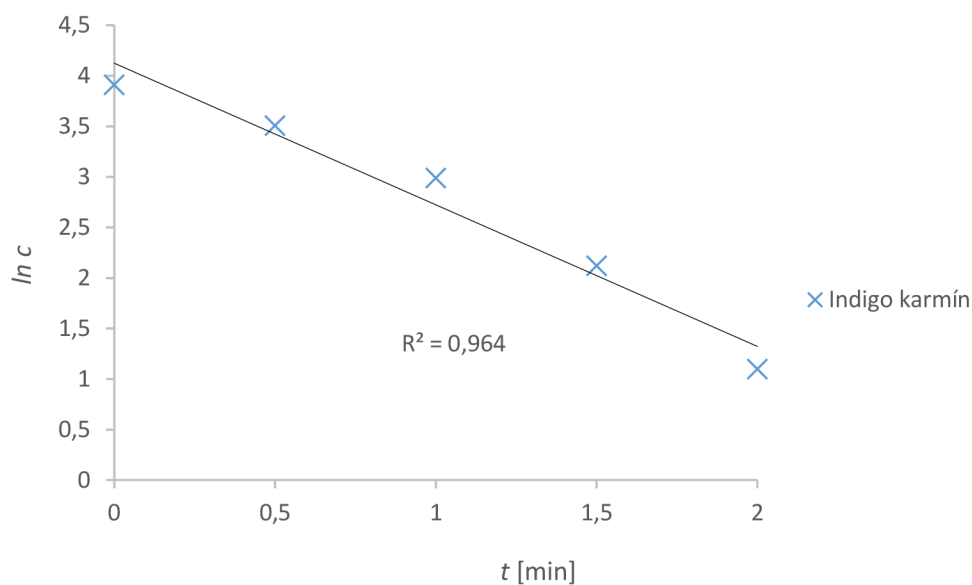
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

<i>A</i>	Absorbance
<i>c</i>	Molární koncentrace vzorku
Δc	koncentrační úbytek
DBD	Dielectric barrier discharge (dielektrický bariérový výboj)
ε	Molární extinkční koeficient
<i>I</i>	intenzita prošlého záření
<i>I₀</i>	záření vnikající do prostředí
<i>l</i>	Optická dráha
MW	Microwave (mikrovlna)
NO _x	Oxidu dusíku (dusitany, dusičnany)
ORP	oxidačně-redukční potenciál
PAL	Plasma activated liquid (plazmatem aktivovaná kapalina)
PAW	Plasma activated water (plazmatem aktivovaná voda)
PET	Polyethylentereftalát
PES	Polyester
POM-C	Polyoxymethylen-copolymer
PTFE	Polytetrafluorethylen
UV	Ultraviolet (ultrafialové)
UV-VIS	Ultraviolet-visible spectrometry (ultrafialovo-viditelná spektrometrie)
VŠCHT	Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
WHO	World Health Organization (Světová zdravotnická organizace)

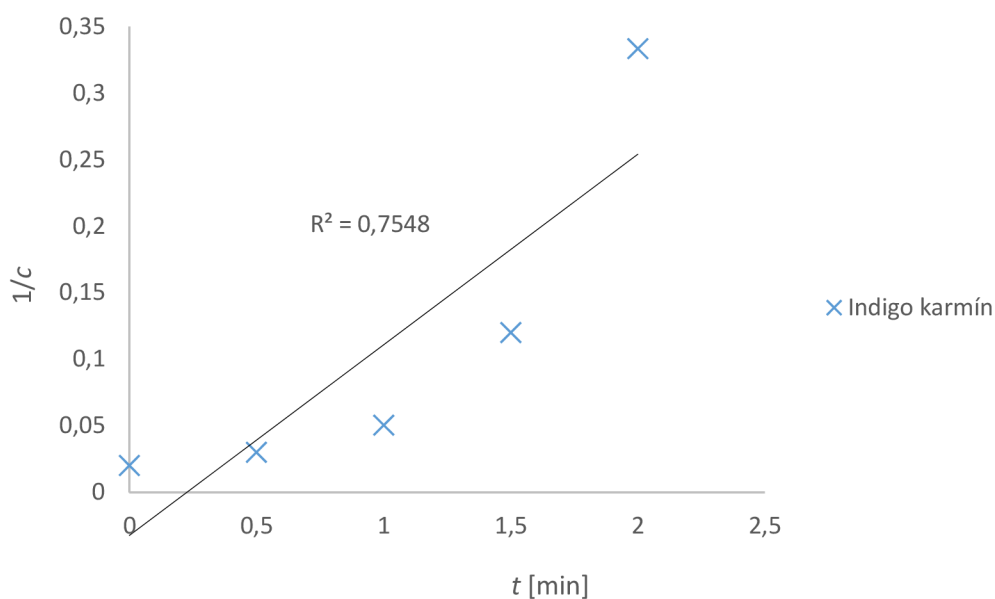
8 PŘÍLOHY

V příloze se nacházejí grafická znázornění analýzy pro stanovení řádu reakce pomocí integrální metody pro barviva Indigo karmín a Saturnová červeň.

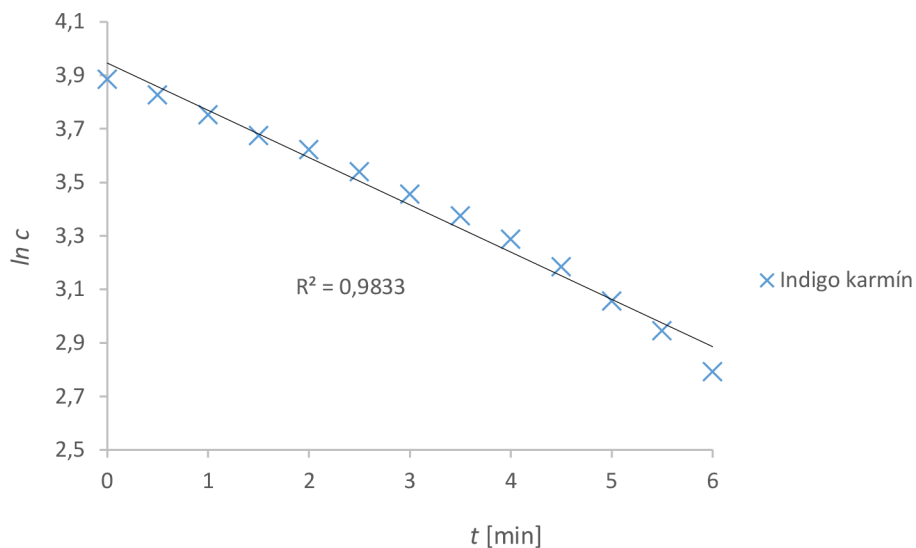
8.1 Grafy analýzy řádu reakce pro barvivo Indigo karmín



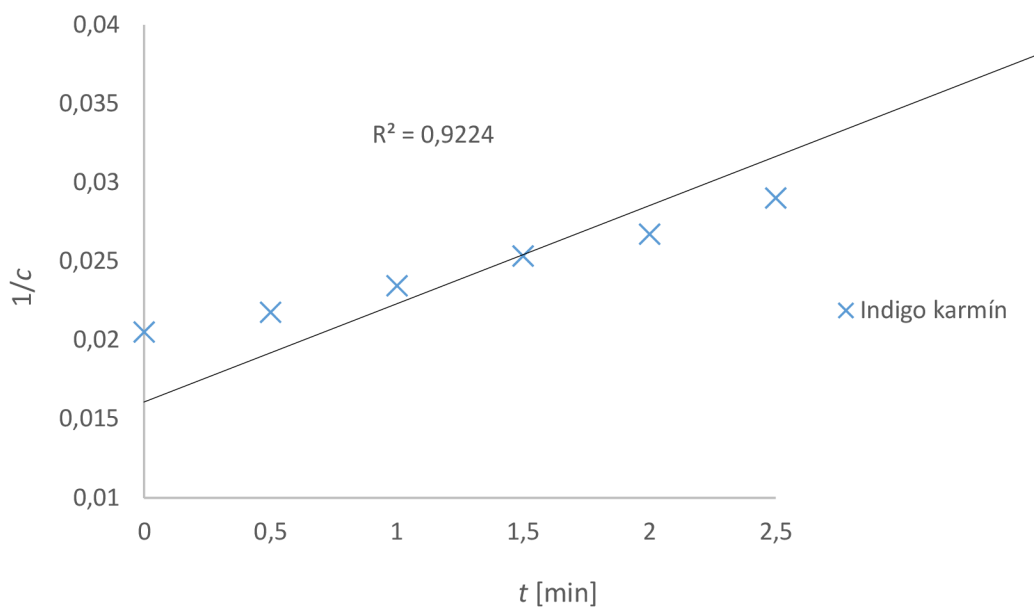
Obrázek 30: Závislost přirozeného logaritmu koncentrace barviva Indigo karmín na čase pro průtok O_2 100 ml/min a N_2 100 ml/min



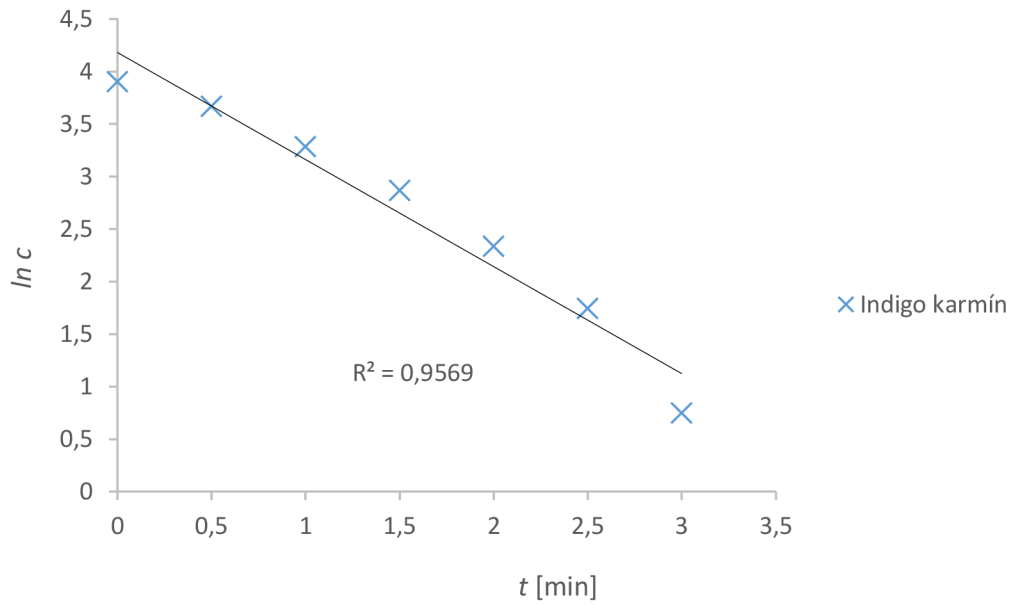
Obrázek 31: Závislost převrácené koncentrace barviva Indigo karmín na čase pro průtok O_2 100 ml/min a N_2 100 ml/min



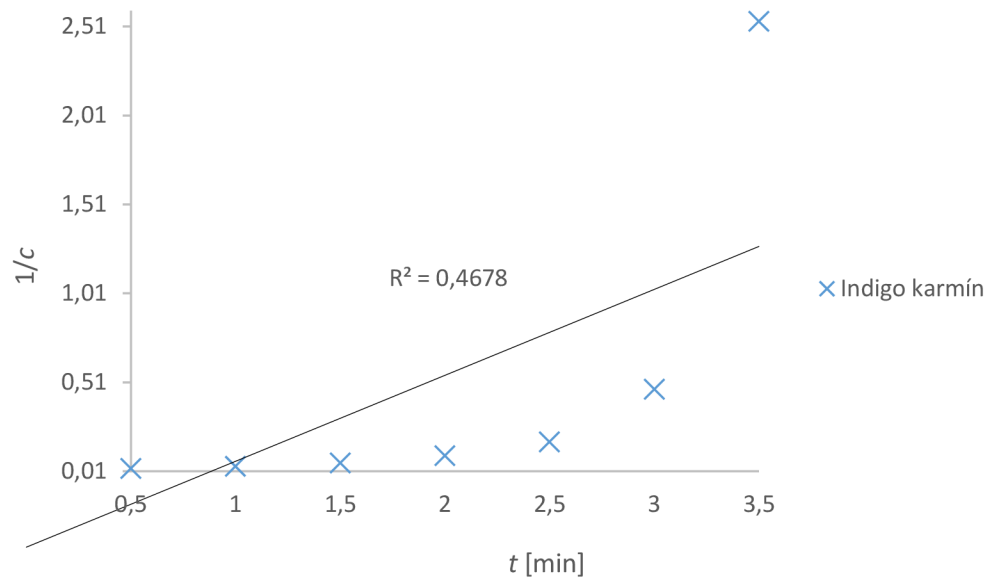
Obrázek 32: Závislost přirozeného logaritmu koncentrace barviva Indigo karmín na čase pro průtok O_2 50 ml/min a N_2 100 ml/min



Obrázek 33: Závislost převrácené koncentrace barviva Indigo karmín na čase pro průtok O_2 50 ml/min a N_2 100 ml/min

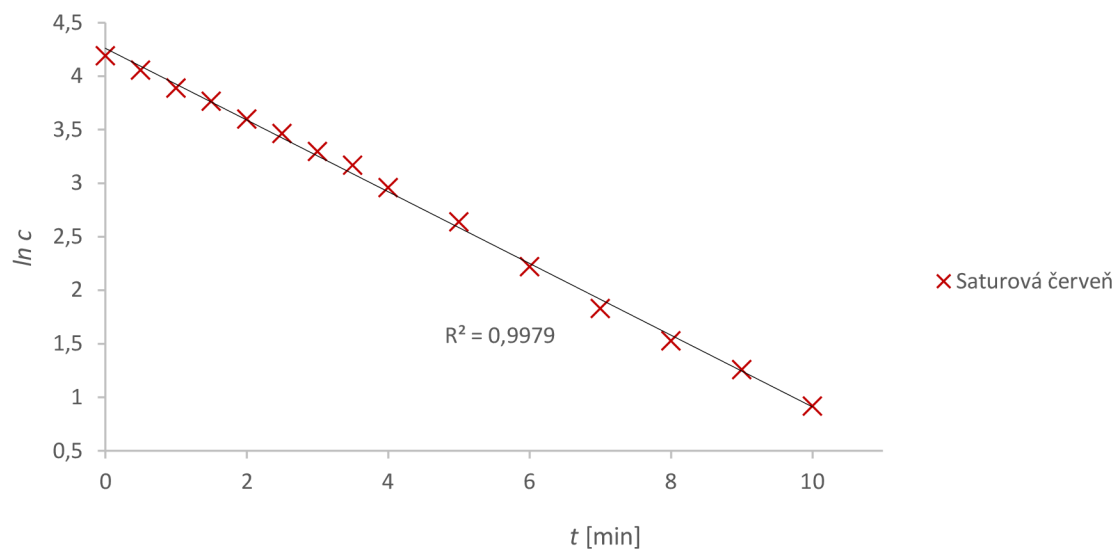


Obrázek 34: Závislost přirozeného logaritmu koncentrace barviva Indigo karmín na čase pro průtok O_2 100 ml/min a N_2 400 ml/min

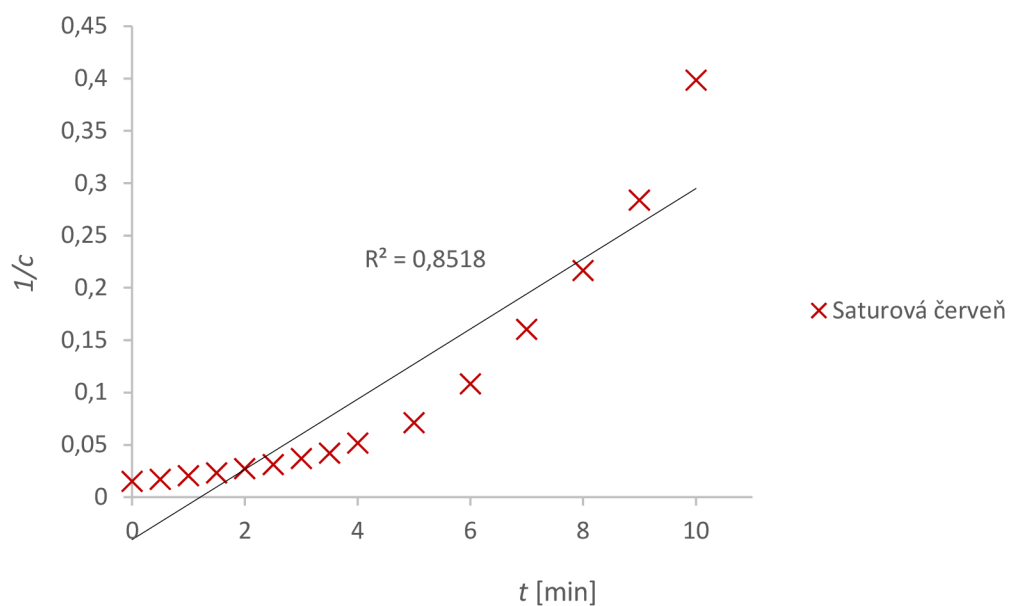


Obrázek 35: Závislost převrácené koncentrace barviva Indigo karmín na čase pro průtok O_2 100 ml/min a N_2 400 ml/min

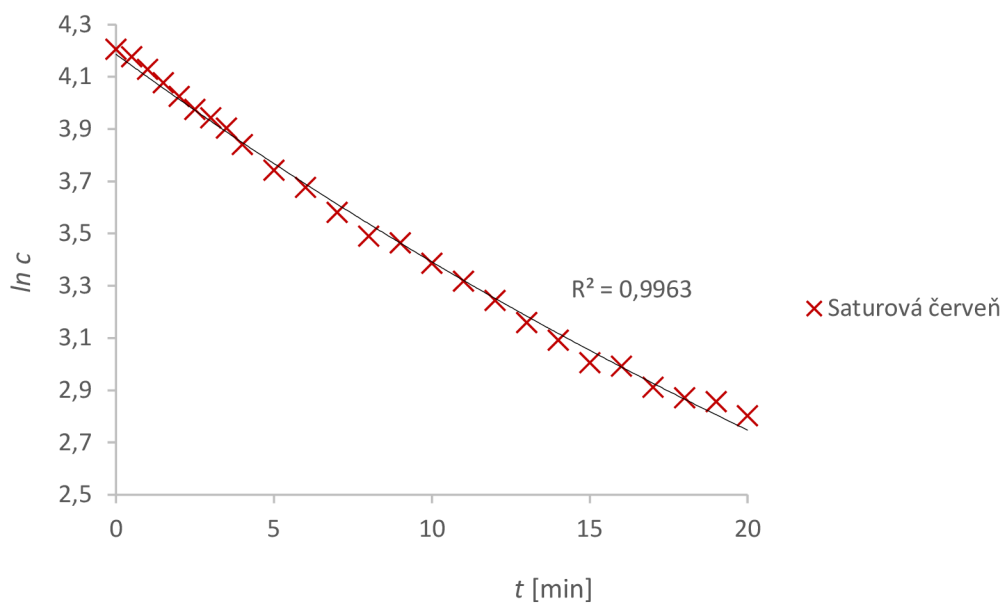
8.2 Grafy analýzy řádu reakce pro barvivo Saturnová červeň



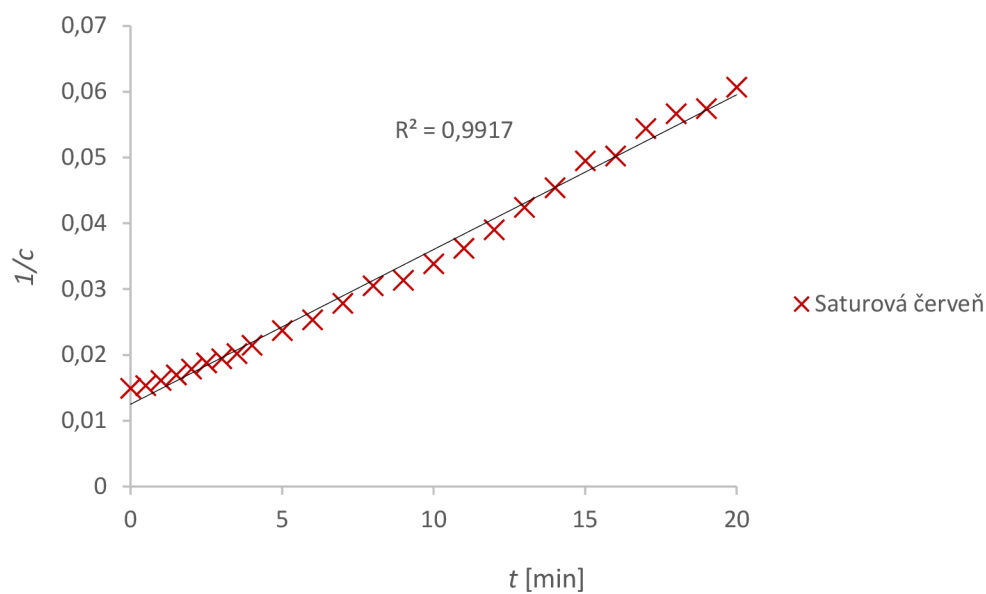
Obrázek 36: Závislost přirozeného logaritmu koncentrace barviva Saturnová červeň na čase pro průtok O_2 100 ml/min a N_2 100 ml/min



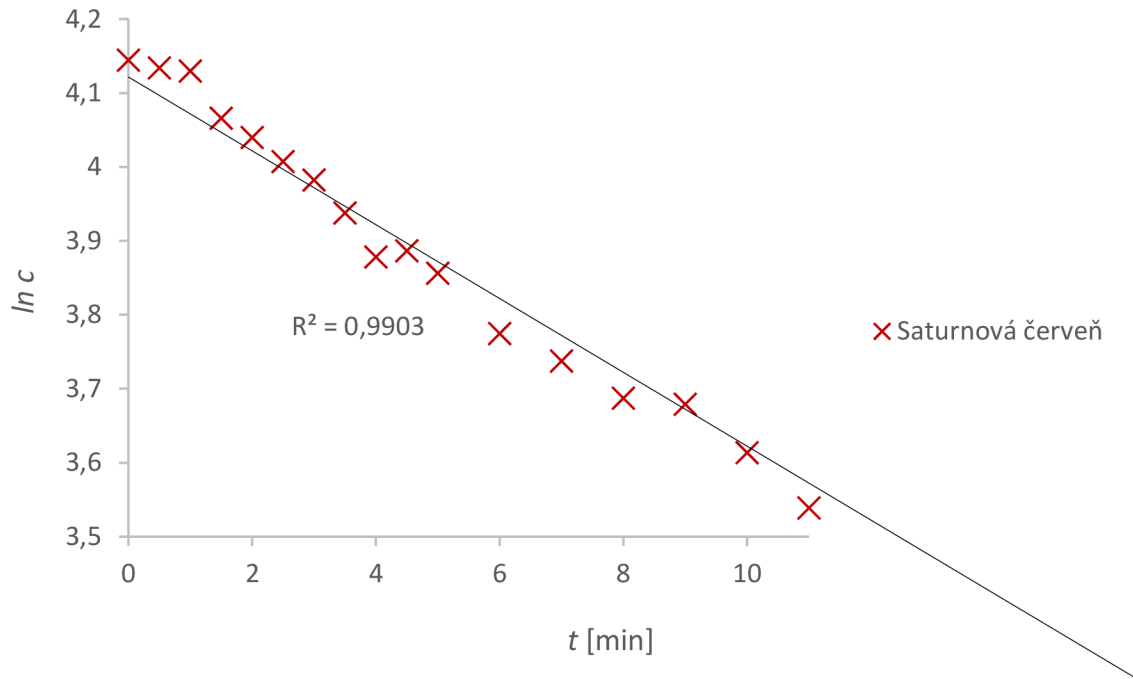
Obrázek 37: Závislost převrácené koncentrace barviva Saturnová červeň na čase pro průtok O_2 100 ml/min a N_2 100 ml/min



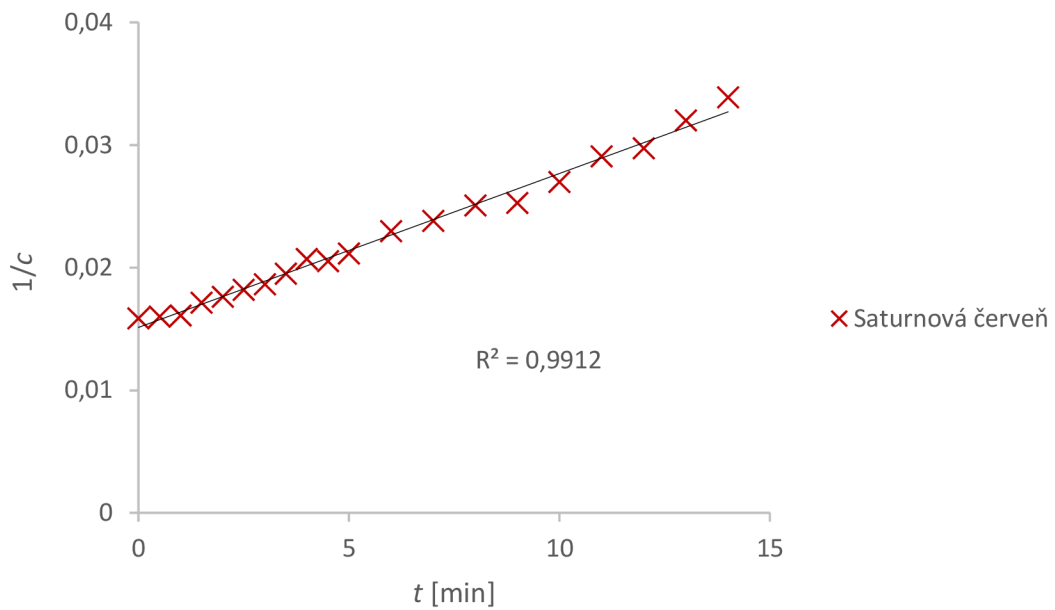
Obrázek 38: Závislost přirozeného logaritmu koncentrace barviva Saturnová červeň na čase pro průtok O_2 100 ml/min a N_2 200 ml/min



Obrázek 39: Závislost převrácené koncentrace barviva Saturnová červeň na čase pro průtok O_2 100 ml/min a N_2 200 ml/min



Obrázek 40: Závislost přirozeného logaritmu koncentrace barviva Saturnová červeň na čase pro průtok O_2 100 ml/min a N_2 400 ml/min



Obrázek 41: Závislost převrácené koncentrace barviva Saturnová červeň na čase pro průtok O_2 100 ml/min a N_2 400 ml/min