



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

DIAGNOSTIKA PLAZMATU PRO TERAPEUTICKÉ APLIKACE

PLASMA DIAGNOSTICS FOR THE THERAPEUTIC APPLICATIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Lukáš Kletzander

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1932/2023 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Lukáš Kletzander**
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **prof. RNDr. František Krčma, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Diagnostika plazmatu pro terapeutické aplikace

Zadání bakalářské práce:

1. Seznamte se s aplikacemi plazmových systémů v terapeutických aplikacích
2. Nastudujte základy diagnostiky plazmatu pomocí optické emisní spektrometrie
3. Naučte se ovládat všechna potřebná experimentální zařízení
4. Proveďte prostorově rozlišenou charakterizaci plazmatu generovaného v argonu za různých podmínek

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2024:

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

Lukáš Kletzander
student

prof. RNDr. František Krčma,
Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Plazma, tedy ionizovaný plyn, je často označované jako čtvrté skupenství hmoty. Nalézá množství využití od svařování až po plazmové displeje. Potenciální možné využití nízkoteplotního plazmatu je také v medicíně. Reaktivní částice generované plazmovými výboji jsou využitelné například při sterilizaci či podpoře hojení ran. Pro aplikaci plazmatu v medicíně je důležitá jeho detailní charakterizace, což bylo úkolem této práce.

Předmětem této práce byla charakterizace tří nových experimentálních aplikátorů generující mikrovlnné plazma při frekvenci 2,45 GHz v argonu. Rozlišujícím faktorem tří verzí aplikátoru byly úhly, pod kterými argon proudí do aplikátoru, a to 0, 15 a 30 stupňů. Tento úhel ovlivňoval prostorovou distribuci reaktivních částic a také celkovou délku a stabilitu výboje.

Reaktivní částice, které zahrnovaly oxid dusnatý, kyslíkový radikál a hydroxylový radikál, byly analyzovány pomocí optické emisní spektroskopie. Prostorová diagnostika byla provedena podél osy výboje při různém průtoku argonu a při různých výkonech. Dále byly pořízeny fotografie výbojů v závislosti na průtoku argonu a dodávaném výkonu. Z těchto fotografií byly vyhodnoceny délky výbojů.

Bylo zjištěno, že intenzity spektrálních přechodů reaktivních částic jsou závislé na výše zmíněných parametrech, tedy hmotnostním průtoku argonu a dodávaném výkonu. Intenzita emisního spektra částic, která reflektuje jejich koncentraci, se obecně zvyšovala se zvyšujícím se výkonem. S rostoucím průtokem plynu intenzita následně klesala. Se zvyšujícím se průtokem plynu se rovněž zkracovala aktivní oblast výboje.

Délka výbojů byla rovněž závislá na výkonu a průtoku plynu. Jednotlivé verze aplikátorů v tomto ohledu vykazovaly rozdíly. Obecně bylo viditelné maximum délky výboje a následný pokles délky se zvyšujícím se průtokem plynu. Právě strmost tohoto poklesu byla u tří verzí aplikátoru různá. Průměrná délka výbojů se u jednotlivých verzí také lišila.

KLÍČOVÁ SLOVA

mikrovlnný výboj, nízkoteplotní plazma, plazma za atmosférického tlaku, optická emisní spektrometrie, reaktivní částice, terapeutické využití plazmatu

ABSTRACT

Plasma, an ionized gas, is often regarded as the fourth state of matter. It has many useful applications, from arc welding to plasma displays. An emerging application of low-temperature plasma is in medicine, too. Reactive species generated in plasma discharges are the source of its usefulness in sterilization and supporting wound healing. The detailed characterization of plasma is a key point before its real application in medicine. Thus, this is the main goal of this thesis.

The subject of this thesis was the characterization of three new experimental applicators generating microwave plasma at 2,45 GHz in argon. The angle of argon flow into the applicator was the differentiating factor, the three versions have had angles of 0, 15 and 30 degrees. This angle affected the spatial distribution of the generated reactive species, as well as the discharge length and its stability.

The reactive species, which included nitric oxide, oxygen radical and hydroxyl radical, were analyzed using optical emission spectroscopy. The diagnostic was done along the discharge axis for different mass flows of argon and at different power. In addition, photos of the discharges at selected powers and argon flows were taken. The lengths of the discharges were measured from the images.

It was found out that the intensity of spectral transitions of the reactive species is dependent on the aforementioned parameters – mass flow of argon and supplied power. The intensity of these particles' radiation related to their concentrations generally increased as more power was supplied to the applicator. The intensity subsequently decreased with increasing gas flow. The active region of the discharge also decreased as gas flow was increased.

The length of the discharges was also dependent on supplied power and gas flow. The three versions of the applicators have shown differences – a maximum and a subsequent decrease in length with increasing gas flow were observed, the rate of the decrease being different for the three versions. The average length of the discharge was also different for the three applicators.

KEYWORDS

microwave discharge, low-temperature plasma, atmospheric pressure plasma, optical emission spectroscopy, reactive species, therapeutic applications of plasma

KLETZANDER, Lukáš. *Diagnostika plazmatu pro terapeutické aplikace*. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/156595>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce František Krčma.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovával samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Tato bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně. Ke komerčním účelům může být použita pouze se souhlasem vedoucího bakalářské práce.

.....

podpis studenta

Poděkování:

Rád bych vyjádřil své upřímné poděkování všem, kteří mi pomohli při psaní této bakalářské práce. Děkuji především mému vedoucímu, prof. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. za trpělivost, za cenné rady, za čas, který mi věnoval, a za vše, co mě naučil. Poděkování patří také mým nejbližším a mé rodině. Za jejich podporu během psaní této práce jsem velmi vděčný.

Obsah

ABSTRAKT	3
ABSTRACT	4
1 ÚVOD	8
2 TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1 Plazma jakožto skupenství hmoty	9
2.2 Klasifikace plazmatu	9
2.3 Generace plazmatu	10
2.4 Druhy plazmových výbojů	10
2.4.1 Dielektrický bariérový výboj (DBD)	11
2.4.2 Plazmová tryska	12
2.5 Diagnostika plazmatu	13
2.5.1 Optický emisní spektrometr	14
2.6 Složení plazmatu	15
2.6.1 Reaktivní částice kyslíku	16
2.6.2 Reaktivní částice dusíku	16
2.7 Terapeutické aplikace plazmatu	17
2.7.1 Účinky studeného plazmatu za atmosférického tlaku na mikroorganismy ..	17
2.7.2 Účinky studeného plazmatu za atmosférického tlaku na hojení ran	17
2.7.3 Plazmatem aktivovaná voda	18
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
3.1 Experimentální aplikátor	20
3.2 Optická emisní spektroskopie	21
3.3 Vizuální pozorování výboje	22
3.4 Postup měření	22
4 VÝSLEDKY	26
4.1 Optická emisní spektroskopie	26
4.1.1 Prostorová diagnostika aplikátoru s úhlem výdechů argonu 0°	26
4.1.2 Prostorová diagnostika aplikátoru s úhlem výdechů argonu 15°	32
4.1.3 Prostorová diagnostika aplikátoru s úhlem výdechů argonu 30°	34
4.2 Vizuální pozorování výboje	37
4.2.1 Vizuální pozorování výboje aplikátoru s úhlem výdechů argonu 0°	37
4.2.2 Vizuální pozorování výboje aplikátoru s úhlem výdechů argonu 15°	38

4.2.3	Vizuální pozorování výboje aplikátoru s úhlem výdechů argonu 30°	40
5	ZÁVĚR.....	42
6	LITERATURA.....	43
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	50

1 ÚVOD

Plazma bývá označováno jako čtvrté skupenství hmoty. Jedná se o ionizovaný plyn a nejhojněji zastoupené skupenství ve vesmíru. Plazma nabývá různých forem, mezi které patří například blesk, obloukový výboj pro svařování kovových materiálů, zářivky a výbojky či plazmové displeje. Parametry všech těchto plazmových výbojů se přitom významně liší [1, 2].

Účelem diagnostiky je poskytnout kvalitativní a kvantitativní informace o daném plazmatu. Mezi zkoumané parametry se řadí například koncentrace částic a jejich kinetická energie, také označovaná jako teplota částic. Invazivní diagnostické metody (jako například Langmuirova sonda) zahrnují přímou interakci s plazmatem, neinvazivní metody (metody spektroskopické) fungují na principu pozorování výboje, nikoli na interakci s ním. Korpuskulární diagnostika rovněž slouží ke zkoumání částicového složení plazmatu, funguje na principu extrakce částic plazmatu a jejich následné analýze, například v hmotnostním spektrometru [1, 2].

Nízkoteplotní plazma se v poslední době těší velkému zájmu v oblasti medicíny a terapie. Velkou výhodou ve využití plazmatu například pro sterilizaci povrchů či nástrojů je fakt, že pro efektivní hubení mikroorganismů není potřeba vysokých teplot nebo často toxických chemických látek. Toto je obrovskou výhodou při sterilizaci materiálů, které jsou teplotně citlivé. Reaktivní částice generované plazmatem mají rovněž pozitivní dopad na hojení ran. Při použití na živé tkáně se plazmatem dá cíleně působit na konkrétní místo, a to bez významného dopadu na okolní tkáň. V posledních letech se také zkoumají účinky nepřímé aplikace plazmatu – ošetření média plazmatem, které může být následně použito například v medicínských aplikacích, nebo také například v zemědělství [2-4].

Středobodem výše zmíněného využití plazmatu jsou právě reaktivní částice – radikály, ionty a elektromagnetické záření. Jejich koncentraci v plazmatu jsme schopni výrazně ovlivnit a upravit pro konkrétní aplikaci. Právě z tohoto důvodu je kladen velmi velký důraz na diagnostiku plazmatu [1, 2].

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Plazma jakožto skupenství hmoty

Plazma, které bývá označováno jako čtvrté skupenství hmoty, je ve své podstatě ionizovaný plyn. Avšak i tato definice má své hranice, protože každý plyn je vždy v malém stupni ionizován. Proto se definují další pojmy – kvazineutralita a kolektivní chování, které musí ionizovaný plyn splňovat, aby mohl být nazýván plazmatem [1, 5].

Kvazineutralita plazmatu

V prostředí ionizovaného plynu se vyskytují nabitě částice, které se mohou nezávisle na sobě pohybovat. Pokud se na plazma podíváme jako na makroskopický celek, celkový náboj plazmatu je neutrální. Debyeova sféra je pak oblast, ve které je tato neutralita porušena v důsledku fluktuace nábojů. Poloměrem velikosti této sféry je Debyeův poloměr λ_D , který je však v porovnání s rozměry celého plazmového výboje výrazně menší. Právě díky tomuto se plazma z makroskopického hlediska jeví jako neutrální [1, 5].

Kolektivní chování

Každá částice kolem sebe vytváří pole, které působí na ostatní částice. V případě částic neutrálních má toto pole velmi krátký dosah, tudíž se předpokládá, že na sebe neutrální částice nijak nepůsobí. Při pohybu náboje prostorem, a tedy při pohybu nabitě částice prostorem, však dochází ke vzniku elektromagnetického pole, jehož dosah je již výrazně větší. Velikost této síly pak klesá se zvětšující se vzdáleností dle vztahu $1/r^2$. Avšak s rostoucí vzdáleností průměrný počet částic v dané vzdálenosti roste proporcionálně s r^2 . Z tohoto vyplývá, že změna náboje má i na relativně velké vzdálenosti nezanedbatelné účinky a všechny částice jsou tak stejně významné. Jinak řečeno, na námi zvolený náboj působí celý systém – všechny částice systému, které tudíž vykazují kolektivní chování [1, 5].

Samotné kolektivní chování plazmatu má své důsledky, mezi které patří například Debyeovo stínění. Vložíme-li statický náboj do plazmatu, vznikne elektrické pole s daným elektrickým potenciálem. Částice opačně nabitě budou v tomto poli k náboji přitahovány, částice nabitě stejně budou odpuzovány. Opačně nabitě částice tak vytvoří vrstvu, která se snaží námi vložený náboj neutralizovat. V důsledku tepelného pohybu však nemohou setrvat u vloženého náboje příliš dlouho a jeho neutralizace tak nikdy není kompletní. Potenciál takového pole bude kvůli tomuto stínění dramaticky klesat se vzdáleností od vloženého náboje – pro $r < \lambda_D$ bude potenciál částicemi plazmatu téměř neovlivněn, pro $r > \lambda_D$ potenciál exponenciálně klesá. Částice v plazmatu se tedy chovají tak, aby odstínilly vliv externě vloženého náboje [1, 5].

2.2 Klasifikace plazmatu

Plazma můžeme rozdělit podle dvou hlavních kritérií, jimiž jsou stupeň ionizace a teplota. Z hlediska ionizace se plazma rozděluje na slabě ionizované, kdy je koncentrace nabitých částic v porovnání s koncentrací neutrálních částic téměř zanedbatelná. V takovém plazmatu budou převládat srážky částic nabitých s neutrálními, případně dvou neutrálních. Silně ionizované plazma je poté takové, ve kterém je koncentrace neutrálních částic zanedbatelná oproti koncentraci nabitých částic. Tu naopak převládají vzájemné srážky nabitých částic.

Toto rozdělení má však dalekosáhlejší význam než jen odlišovací konvenci. Při srážkách nabitých částic s neutrálními molekulami je jejich vzájemné působení dáno polarizačními silami mezi nimi. Potenciál těchto sil klesá s rostoucí vzdáleností částic se čtvrtou mocninou. Naopak působení částic v silně ionizovaném plazmatu je dáno Coulombovými silami, které mají výrazně delší dosah – jejich potenciální energie klesá se zvětšující se vzdáleností lineárně. Důsledkem toho se liší jak vlastnosti, tak i teorie, které tyto dva druhy plazmatu popisují [1].

Dělení plazmatu podle teploty na vysokoteplotní a nízkoteplotní souvisí především se střední kinetickou energií částic a oproti dělení dle ionizace se jedná čistě o konvenci. Z fyzikálního hlediska totiž neexistuje objektivní hranice mezi plazmatem vysokoteplotním a nízkoteplotním. Plazma považujeme za vysokoteplotní, pokud je střední kinetická energie částic vyšší, než 100 eV, což odpovídá teplotě převyšující 1 MK. Obecně dále platí, že vysokoteplotní plazma je zároveň silně ionizované. Nízkoteplotní plazma se dále dělí na izotermické, kde mají všechny částice, nabitě či neutrální, stejnou teplotu, a to v řádech okolo 10^4 – 10^5 K. Druhým typem nízkoteplotního plazmatu je neizotermické plazma, ve kterém teplota elektronů silně převyšuje teplotu těžkých částic – neutrálních atomů a molekul či jejich iontů. Energie elektronů může i u neizotermického plazmatu dosahovat řádu 10^5 K, avšak makroskopická teplota je dána čistě energií těžkých částic, která se pohybuje okolo teploty pokojové. Pro ilustraci jednotlivých druhů jsou uvedeny příklady – vysokoteplotní plazma nalézáme v jádrech hvězd či při jaderné fúzi, nízkoteplotní izotermické plazma v obloukovém výboji při svařování kovů. Příkladem nízkoteplotního neizotermického plazmatu jsou zářivky, výbojky, či různé výboje za atmosférického tlaku, jako jsou dielektrický bariérový výboj (DBD – dielectric barrier discharge), či plazmová tryska za atmosférického tlaku (APPJ – atmospheric pressure plasma jet) [1].

2.3 Generace plazmatu

Proces generace plazmatu obecně zahrnuje dodání energie neutrálnímu plynu, díky čemuž dojde ke tvorbě nosičů náboje. Energie plynu může být dodána více způsoby, například zvýšením teploty, což vede k vyšším kinetickým energiím částic, vyšším energiím a frekvencím kolizí, a tedy k intenzivnější ionizaci [1, 6].

Z hlediska atmosférického nízkoteplotního plazmatu je nejvýznamnějším a v praxi nejčastějším způsobem generace plazmatu aplikace elektrického pole na neutrální plyn. V každý moment existuje i v neutrálním plynu určité množství volných elektronů a iontů, které mohou vznikat například jako důsledek interakce kosmického záření s plynem. Aplikací elektrického pole jsou tyto nosiče náboje (díky velmi nízké hmotnosti především elektrony) urychlovány a jejich následné kolize s převažujícími neutrálními atomy či molekulami pak dávají vznik další nabitých částic. Při dostatečně velkém vložení elektrického potenciálu nabírá tento efekt lavinových proporcí a vzniká ionizovaný plyn. Tvorba nosičů náboje je na druhé straně plazmového výboje balancovaná jejich rekombinací, čímž vzniká stabilní plazmový výboj [1, 6].

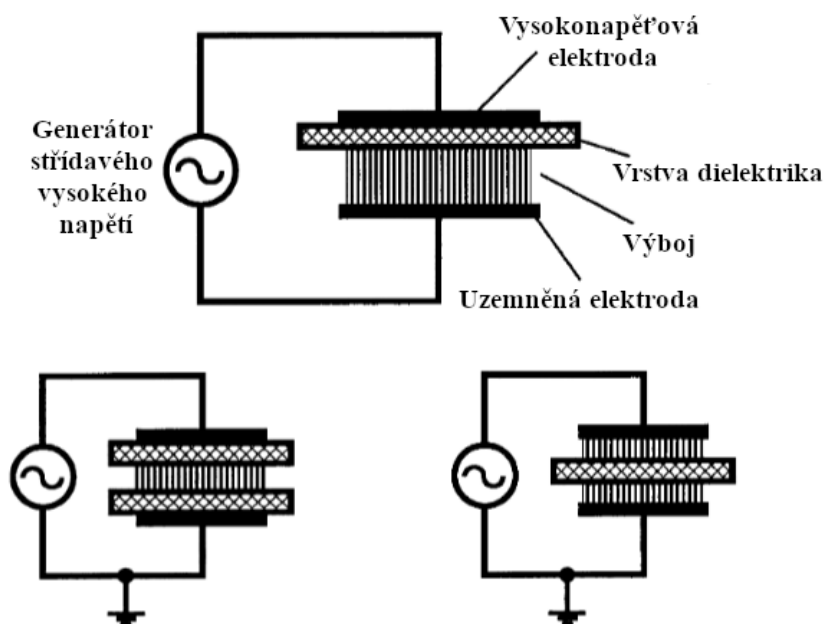
2.4 Druhy plazmových výbojů

Vlastnosti plazmového výboje závisí ve velké míře na tvaru, umístění a velikosti elektrod či zdrojů magnetického pole. Jelikož je nejčastějším zdrojem plazmatu elektrické pole,

rozlišujeme výboje do několika kategorií podle budícího proudu na stejnosměrné, střídavé a vysokofrekvenční. Z hlediska nízkoteplotního plazmatu, kterému se tato práce věnuje, jsou nejvýznamnější výboje typu DBD a APPJ [6, 7].

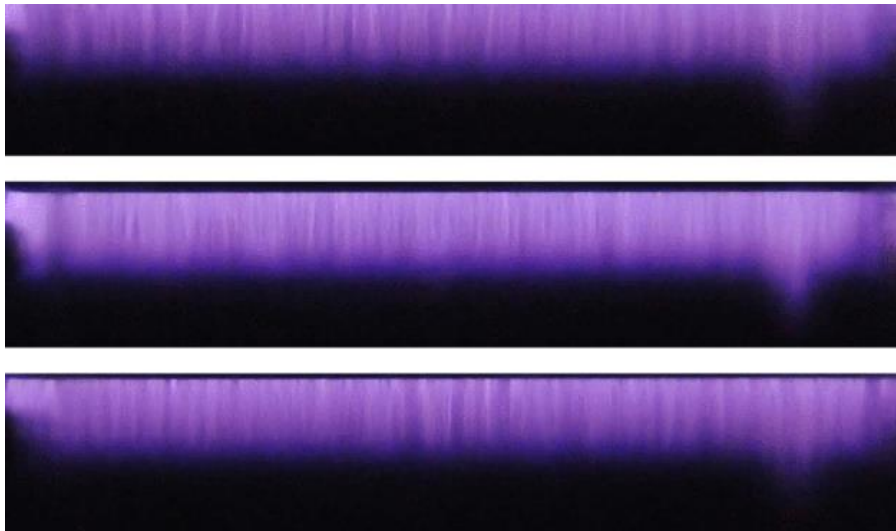
2.4.1 Dielektrický bariérový výboj (DBD)

Dielektrický bariérový výboj, historicky nazývaný tichý výboj, vzniká mezi dvěma planárními elektrodami, mezi kterými se nachází vrstva dielektrika. Schéma běžných uspořádání je uvedeno na Obrázku 1. Mezera mezi elektrodami, kterou vyplňuje pracovní plyn, bývá velmi malá, v řádech milimetrů. Vložení napětí v řádech desítek kV o frekvenci 50 Hz-1 MHz vzniká plazma ve formě miniaturních filamentů (také nazývaných streamerů, viz Obrázek 2) s dobou života 10-100 ns a průměrem okolo 100 μm . Tato krátká životnost výboje má za důsledek pouze velmi omezené ohřívání plynu, kdy je většina energie spotřebována pro excitaci či ionizaci atomů či molekul, což vede k iniciaci chemických reakcí či emisi elektromagnetického záření. Toto je důvod, proč je DBD hojně používán v plazmochemických aplikacích [6-8].



Obrázek 1: Běžné konfigurace dielektrického bariérového výboje [9]

DBD byl již v roce 1857 použit pro generaci ozonu ze vzduchu a pro tento účel se používá dodnes, například jako součást ošetřování vody. Mimo terapeutické aplikace, které budou zmíněny dále v textu, se používá v plazmových displejích, pro povrchové úpravy materiálů a pro produkci methanolu ze směsi kyslíku a methanu. V posledních letech byla vyvinuta verze FE-DBD (Floating electrode-DBD), kdy protielektroda není uzemněná, tudíž se může jednat například o lidskou kůži či orgán. Tento druh výboje je mobilní a nalézá velké množství uplatnění v terapeutických aplikacích [6, 9-13].



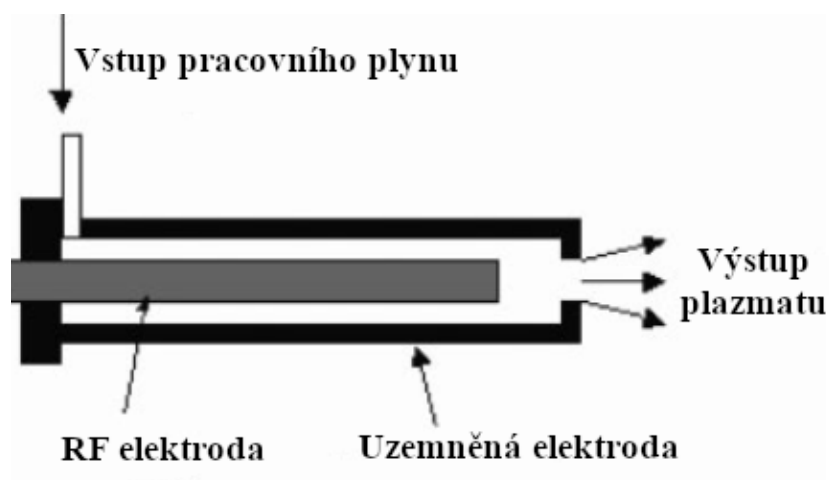
Obrázek 2: Dielektrické bariérové výboje s viditelnými streamery [14]

2.4.2 Plazmová tryska

Termín plazmová tryska obecně označuje takovou konfiguraci plazmového výboje, která pracuje v otevřeném systému (výboj není uzavřen mezi dvěma elektrodami). Expanzi plazmatu do volného prostoru velmi často zajišťuje tok pracovního nebo nosného plynu. Klasifikace může být provedena například podle budícího napětí na stejnosměrné, střídavé, radiofrekvenční (RF) či mikrovlnné (MW), z nichž posledním dvěma je v posledních letech věnována největší pozornost [15, 16].

Radiofrekvenční tryska

RF plazmových trysek již bylo vyvinuto velké množství, většina z nich s odlišnou konstrukcí. Příklad konstrukce RF plazmové trysky viz Obrázek 3. Zařízení sestává z duté vnější uzemněné elektrody, uvnitř které se nachází tyčovitá centrální RF elektroda, na kterou je vkládáno napětí o frekvenci 13,56 MHz. Elektronky v mezielektrodovém prostoru jsou urychlovány a neelastickými kolizemi dochází ke vzniku plazmového výboje, který je vyfukován výstupním otvorem [16, 17].



Obrázek 3: Schéma konfigurace RF plazmové trysky pracující za atmosférického tlaku [17]

Mikrovlnná tryska

Tyto plazmové trysky jsou konstrukčně obdobné k RF tryskám, avšak budící napětí používá mikrovlnnou frekvenci v řádech GHz, což odpovídá vlnové délce srovnatelné s rozměry generátoru (centimetry). Mezi výhody mikrovlnného buzení patří vyšší disociace molekulárních plynů a fakt, že se lépe odstiňují – ve svém okolí nezpůsobují elektromagnetické rušení. Plazmových trysek s mikrovlnným buzením rozlišujeme vícero druhů v závislosti na jejich konstrukci, jako například plazma v rezonanční dutině, pochodňový výboj a výboje buzené povrchovou vlnou. Právě výboje s povrchovou vlnou se v poslední době ukazují jako velmi flexibilní v rozsahu pracovních podmínek jako tlaku (stovky Pa až násobky atmosfér) či frekvenci budícího pole (1 MHz až 40 GHz). Velmi rozmanitá je i oblast jejich možného použití. Nalézají uplatnění jako zdroje nabitých částic, zdroje světla, při depozici tenkých filmů, povrchových úpravách materiálů, analytické chemii i dalších aplikacích [6, 7, 18].

Na jedné straně plazmového výboje jsou v budiči (např. surfatronu) excitovány vlny, které jsou propagovány podél výboje na rozhraní plazma-dielektrikum, které jej obklopuje (odtud povrchová vlna). Energie této vlny je postupně předávána částicím, dochází k jejich excitaci a ionizaci a vzniká plazma. [6, 7, 18].

2.5 Diagnostika plazmatu

Cílem diagnostiky plazmatu je detekce, identifikace a kvantifikace částic, ze kterých se plazma skládá, a charakterizace vlastností plazmatu, mezi které patří například střední kinetická energie nabitých částic, také označovaná jako jejich teplota, a koncentrace těchto částic [1, 19].

Jedna z prvních diagnostických metod je Langmuirova (elektrostatická) sonda, kterou se dají měřit parametry jako teplota elektronů a hustota nabitých částic. Jedná se o kovovou elektrodu, která je vložena do plazmového výboje a která je zapojena do elektrického obvodu, přes který lze měnit a měřit její potenciál. V praxi se může jednat například o kovový drát s průměrem 0,1–1 mm. Pro uzavření takového obvodu je však potřeba druhé elektrody, která slouží jako elektroda referenční. Nejčastěji je referenční elektroda ve formě druhé sondy, která je v blízkosti sondy první – toto uspořádání se nazývá dvojité sonda. Tato metoda je velmi jednoduchá na praktické provedení, ale teorie potřebná ke správnému vyhodnocení naměřených dat je velmi složitá. Tato metoda se řadí mezi invazivní, protože přímo zasahuje do plazmového výboje, což je potřeba brát na vědomí při vyhodnocování takto naměřených dat. Narušení plazmového výboje sondou lze minimalizovat použitím tenčího drátu, tím ale také zároveň klesne proud, který jím poteče [1, 5, 19, 20].

Korpuskulární diagnostika slouží k určení částicového složení plazmatu. K tomuto účelu se sice používá i diagnostika spektroskopická, která je navíc experimentálně výrazně jednodušší, na druhou stranu korpuskulární diagnostika umožňuje kvantifikaci částic, které není možné detekovat spektroskopicky, převážně neutrálních částic. Metoda využívá extrakce částic plazmatu a jejich následnou analýzu v hmotnostním spektrometru. Před vstupem částic do iontového zdroje se většinou nachází dvojice kovových mřížek, které mohou sloužit k odfiltrování nabitých částic, pokud chceme analyzovat pouze neutrální částice [1, 19].

Velmi významnou skupinou diagnostických metod jsou metody optické, jež mohou být souhrnně označovány jako spektroskopie plazmatu. Specificky se pak jedná o metody, které využívají faktu, že plazmový výboj emituje elektromagnetické záření. Nejčastěji je toto záření detekováno a kvantifikováno ve viditelné oblasti s přesahem do ultrafialové a blízké infračervené oblasti spektra – metoda optické emisní spektrometrie. Ze spektroskopického hlediska je signifikantní emise v oblastech vakuového ultrafialového záření (VUV), ultrafialového (UV) a viditelného záření (VIS), méně významné pak v oblasti infračervené (IR). [19-21].

Při absorpci elektromagnetického záření atomem či molekulou může dojít k excitaci elektronu na vyšší energetickou hladinu, případně až k ionizaci. V případě nízkoteplotního plazmatu za atmosférického tlaku, kterému se tato práce věnuje, dochází k excitaci spíše v důsledku kolize částic, konkrétně pak v důsledku nepružných srážek, nejčastěji s volnými elektrony. Srážky v plazmatu jsou vždy spojeny s výměnou energie, pružné s výměnou kinetické energie, nepružné pak s přeměnou kinetické energie na jinou formu a změnou vnitřní energie částic. Zpětný přechod elektronu na nižší energetickou hladinu je spojen s emisí fotonu, tedy elektromagnetického záření, jehož vlnová délka je charakteristická pro daný přechod [1, 19-21].

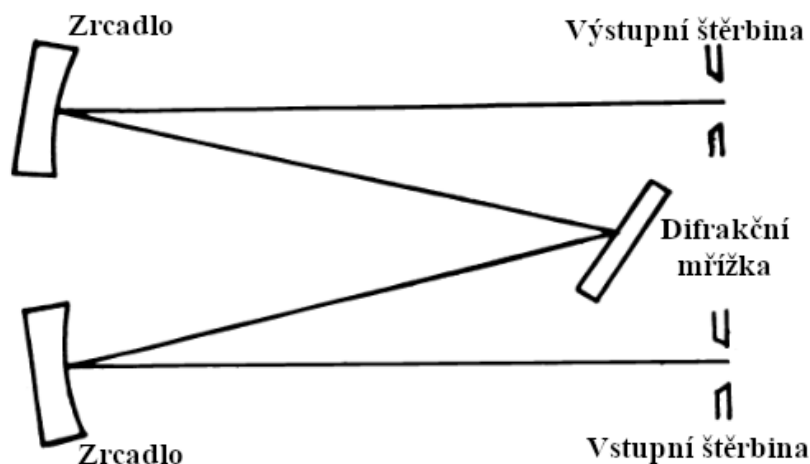
Atomová spektra sestávají z úzkých čar, kde každá z nich odpovídá přechodu mezi energetickými hladinami v atomu. Atomová emisní (a k ní komplementární absorpční) spektra jsou pro jednotlivé prvky známé a tabelované, čehož se využívá pro jejich důkaz a stanovení. Emisní spektra molekul jsou však kvůli rotačním a vibračním energetickým stavům výrazně komplikovanější. V důsledku těchto stavů jsou molekulová emisní spektra tvořena pásy. Jejich interpretace bývá složitější, avšak může poskytnout i další informace o plazmatu, například určení vibrační (také nazývané excitační) teploty a rotační teploty, která bývá blízká teplotě neutrálního plynu [21-23].

2.5.1 Optický emisní spektrometr

Hlavními komponenty optického emisního spektrometru jsou detektor a monochromátor či polychromátor, který se skládá ze vstupní štěrbin, disperzního prvku a případně výstupní štěrbin. Emitované záření je zrcadlem fokusováno na vstupní štěrbinu spektrometru (případně na vstup optického kabelu, který záření vede ke štěrbině). Vstupní štěrbina a její šířka ovlivňují citlivost spektrometru a jeho maximální rozlišení [24, 25].

Záření poté vstupuje do monochromátoru, kde je disperzním prvkem rozloženo na jednotlivé vlnové délky. Jako disperzní prvky se dříve používaly optické hranoly, v dnešní době se však téměř výhradně používají difrakční mřížky. Ty mají oproti optickým hranolům nespočet výhod – jejich výroba je jednodušší a levnější, jejich disperze je téměř lineární pro dané rozmezí vlnových délek. Jedinou nevýhodou může být vznik spekter vyšších řádů, které mohou zasahovat do měřeného rozsahu. Tento jev se však dá minimalizovat použitím filtrů. Parametrem, kterým se odlišují jednotlivé mřížky, je počet vrypů na jednotku délky, který se běžně pohybuje v řádech stovek až tisíců vrypů na milimetr. Konkrétní uspořádání daného monochromátoru se může lišit – může obsahovat konkávní zrcadla, která zaměřují paprsek

záření před i po disperzi. Příkladem uspořádání se dvěma zrcadly je monochromátor Czerny-Turner, jehož schéma je na Obrázku 4 [24-26].



Obrázek 4: Schéma monochromátoru Czerny-Turner [26]

Pokud se nesnímá pouze jedna vlnová délka, ale celé spektrum, jako tomu je u optické emisní spektrometrie, je vhodnější použít polychromátor, který záření pouze rozloží na jednotlivé složky, které jsou detekovány zároveň. V závislosti na použití buďto monochromátoru, nebo polychromátoru, se bude lišit i volba detektoru [24, 25].

Pokud se ve spektrometru nachází monochromátor, je nejjednodušším detektorem fotonásobič, který využívá fotoelektrického jevu. Foton dopadá na fotokatodu, ze které je vyražen elektron. Ten je urychlován elektrickým polem k další elektrodě, tzv. dynodě, ze které následně vyrazí větší množství elektronů. Ty jsou opět urychlovány k další dynodě. Tento cyklus se opakuje, než se dosáhne dostatečného počtu elektronů, které na konci dopadají na anodu, kde je detekována změna napětí, která je interpretována jako signál. Pro polychromátor je však vhodnější detektor typu CCD (Charge-coupled device). Jedná se o soustavu kondenzátorů, nejčastěji dvourozměrnou, která rovněž využívá fotoelektrického jevu pro převod intenzity záření na změny napětí. Díky dvourozměrnému uspořádání jsme schopni snímat celá spektra najednou [24, 25].

2.6 Složení plazmatu

Plazma, jakožto ionizovaný plyn, je složeno z nabitých částic, atomů a molekul v základních a excitovaných stavech, volných radikálů a fotonů. Pod pojmem reaktivní částice se rozumí ionty, neutrální částice a radikály. Obsah těchto částic v plazmatu závisí na podmínkách, při kterých je plazma generováno – pracovní plyn, příměsi, kontakt s okolním vzduchem, výkon zdroje, vzdálenost od zdroje a další. V případě argonového plazmatu vznikají při mísení okolního vzduchu do plazmového výboje, nebo v celém objemu výboje, pokud je další plyn přidáván jako příměs. Velmi významnou skupinou reaktivních částic jsou reaktivní částice kyslíku a reaktivní částice dusíku (ROS – reactive oxygen species a RNS – reactive nitrogen species, dohromady také RONS – reactive oxygen and nitrogen species). Tyto částice se přirozeně účastní buněčného metabolismu v organismu. V nižších koncentracích mohou být součástí například imunitní odpovědi (ochrana před patogeny), signálních drah a udržování

redoxní homeostázy. Při vyšších koncentracích však způsobují oxidativní stres, který může vést k poškození biomolekul, jako jsou lipidy, proteiny a DNA [27-29].

2.6.1 Reaktivní částice kyslíku

Jedná se o volné radikály i látky neradikálové povahy obsahující kyslík. Mezi částice radikálové povahy řadíme například superoxidový radikál ($O_2^{\cdot-}$), hydroxylový radikál (OH^{\cdot}) a atomární kyslík (O). Částice neradikálové povahy jsou například ozon (O_3), singletový kyslík (1O_2) a peroxid vodíku (H_2O_2) [27-30].

Hydroxylový radikál

Hydroxylový radikál je neutrální forma hydroxidového aniontu. Jedná se o velmi reaktivní volný radikál, který velmi silně reaguje s biomolekulami a může způsobit jejich poškození. Má vysoký redoxní potenciál (2,8 V) a velmi krátkou dobu života (10^{-9} s). Přítomnost vzdušné vlhkosti či vody při generaci plazmatu je zásadní pro vznik hydroxylového radikálu. Mezi významné chemické reakce, kterých se účastní, patří abstrahování vodíkových atomů a elektrofilní adice, které jsou neselektivní [27, 28].

Superoxidový radikál

Superoxidový radikál je v praxi aniontem s nepárovým elektronem vázaným v antivazebném orbitalu. Vzniká reakcí atomárního kyslíku s vysokoenergetickým elektronem. Jeho iontový charakter zpřičňuje jeho nižší reaktivitu v porovnání s hydroxylovým radikálem. Díky jeho delší životnosti (5 s) může sloužit jako intermediát v chemických reakcích, při kterých vznikají další reaktivní částice, konkrétně například peroxid vodíku a peroxodusitan ($ONOO^{\cdot-}$), který vykazuje velmi silné antibakteriální účinky [27, 29, 31].

Ozon

Tříatomová molekula kyslíku vzniká v plazmatu reakcí molekulového kyslíku s kyslíkem atomárním. Kromě pracovního plynu plazmatu bývá nejvíce zastoupenou neutrální molekulou v plazmových výbojích. Ozon má rovněž vysoký redoxní potenciál (2,07 V). V důsledku jeho struktury je však velmi nestabilní a může rychle disociovat zpět na molekulový a atomární kyslík [27, 32].

2.6.2 Reaktivní částice dusíku

Mezi reaktivní částice dusíku patří celá řada látek. Velké množství z nich je odvozené od oxidu dusnatého (NO), který v plazmatu vzniká reakcí mezi excitovanými stavy dusíku a kyslíku, popřípadě atomárním kyslíkem a dalšími reaktivními částicemi kyslíku. Lze tedy říct, že vznik (i zánik) reaktivních částic dusíku je silně závislý na reaktivních částicích kyslíku [27, 32].

Oxid dusnatý

Oxid dusnatý je molekula, která ve své struktuře obsahuje jeden nepárový elektron, jedná se tedy o radikál. V plazmatu generovaném za atmosférického tlaku vzniká především reakcí molekuly dusíku s atomárním kyslíkem. Oxid dusnatý je díky svému nepárovému elektronu vysoce reaktivní. Velmi často podstupuje reakce s kyslíkem, ozonem a superoxidovým

radikálem. Jeho reakcí s těmito částicemi vznikají další reaktivní částice dusíku. Obsah oxidu dusnatého ve výboji je silně ovlivněn příměsí vzduchu v pracovním plynu, případně charakterem toku a mísení se okolního vzduchu do plazmového výboje. Velký vliv má zároveň vlhkost vzduchu. S vyšší relativní vlhkostí vzduchu dochází k reakci oxidu dusnatého a hydroxylového radikálu za vzniku kyseliny dusité [27, 29, 32].

2.7 Terapeutické aplikace plazmatu

V současné době již bylo vytvořeno velké množství studií zabývajících se biomedicínskými aplikacemi plazmatu. Mezi ně patří mimo jiné sterilizace povrchů, nástrojů a živých tkání, podpora hojení při přímém ošetření povrchových poranění kůže, chronických ran a v poslední době také možné použití určitých druhů plazmových výbojů pro léčbu vybraných druhů rakoviny [33-35].

2.7.1 Účinky studeného plazmatu za atmosférického tlaku na mikroorganismy

Studené plazma má prokázané mikrobicidní účinky, které jsou dnes využívány pro sterilizaci nástrojů, povrchů a ran. V kontrastu s klasickými metodami sterilizace povrchů a ran, kdy jsou využívány vysoké teploty nebo sloučeniny jako ethylenoxid, ozon či chlor, lze plazma použít na sterilizaci až už teplotně citlivých materiálů, chemicky reaktivních povrchů či tkání *in vivo*. Především pak v posledním případě se použití plazmatu jeví jako velmi výhodné. V závislosti na druhu použitého výboje je plazma schopno efektivně pronikat do velmi malých ran, a v nich účinně hubit či inaktivovat mikroorganismy. Předpokládaný mechanismus účinku na mikroorganismy je dvojího charakteru – fyzikálně-chemického, kdy se uplatňuje synergistický efekt reaktivních částic (RONS, elektronů) a emitovaných UV fotonů, a následně biologického charakteru, kdy se poškozené molekuly jako lipidy, proteiny a DNA nemohou dále účastnit biochemických pochodů v buňkách. Tyto účinky plazma vykazuje jak pro mikroorganismy samotné, tak i pro biofilmy, což otevírá širokou oblast použití, například v zubní medicíně [36-38].

2.7.2 Účinky studeného plazmatu za atmosférického tlaku na hojení ran

Reaktivní částice dusíku a kyslíku a emitované UV záření mají pozitivní vliv na hojení kožních ran. Tento efekt je samozřejmě spojen s jejich mikrobicidními účinky, avšak nejedná se pouze o něj. RONS jsou součástí přirozených biologických pochodů při hojení ran, jsou produkovány buněčnými enzymatickými procesy – například superoxidový radikál vzniká v mitochondriích v elektron-transportním řetězci, vznik oxidu dusnatého, důležité signální molekuly, je katalyzován enzymem NO-syntázou. Tyto částice jsou ve velkých množstvích generovány v plazmatu a lehce přestupují z plynné fáze do tkání. Předpoklad je takový, že takto generované molekuly budou v hojení ran zastupovat stejnou funkci, jako ty, které jsou produkovány endogenně. Bylo také ukázáno, že mikrobicidní účinek plazmatu koreluje se snížením pH, což dále přispívá při snížení bakteriálního zatížení a lepšího léčení rány [39-41].

Mezi konkrétní příklady použití plazmové terapie patří například ošetření atopického ekzému. Při ošetřování levé paže pacienta (pravá paže sloužila jako kontrola) dielektrickým bariérovým výbojem po 30 dní (1 minuta za den) došlo ke snížení zarudnutí a svědění,

jak bezprostředně po aplikaci, tak z dlouhodobého hlediska. Bakteriální zátěž *Staphylococcus aureus* se na ošetřené paži snížila desetinásobně [42].

Příklad použití plazmové terapie na hojení chronických ran jsou bércové vředy. Klasické léčebné postupy jsou časově i finančně nákladné, a ne vždy účinné. Aplikací plazmové trysky na žilní bércový vřed – 2krát týdně 1 min/cm² vedlo k redukci povrchu rány na třetinu po dvou týdnech a k úplnému zahojení po 4 týdnech. Po prvním týdnu bylo také pozorováno snížení množství exsudátu. Mikrobiologický rozbor rány před ošetřením potvrdil přítomnost *Staphylococcus aureus*. Stejný rozbor rány po 2 týdnech ošetřování byl negativní. Pacient nehlásil jakékoliv významné vedlejší účinky léčby [32, 42, 43].

2.7.3 Plazmatem aktivovaná voda

Plazmatem aktivovaná voda (PAW – Plasma activated water) je označení pro vodu, která byla ošetřena plazmovým výbojem. Toto ošetření může být provedeno různými způsoby. Plazmový výboj může být generován nad povrchem kapaliny, v praxi se pro tento typ ošetření používá dielektrický bariérový výboj (DBD), nebo plazmová tryska. Dále může být plyn prošlý plazmatem probubláván kapalinou, či může být výboj generován přímo v kapalině. Cílem takového ošetření kapaliny je produkce reaktivních částic, mezi které patří RONS, s relativně dlouhou dobou života [44, 45].

Takto ošetřené kapaliny (kromě vody i také například pufrovaný fyziologický roztok) vykazují znatelné pozitivní účinky například v oblasti agronomie. Při zalévání semen a rostlin PAW bylo zjištěno zlepšení klíčivosti semen, avšak velmi významným objevem v této oblasti jsou účinky na samotný růst rostlin. U rostlin jahodníku, ředkve a špenátu byl pozorován markantně vyšší vzrůst (1,5 až 3,7násobky oproti kontrole, odlišnosti dle publikace) a velikost listů (až o 10 cm), avšak tyto výsledky zdaleka nejsou limitovány na tyto konkrétní rostliny. Navrhovaný mechanismus účinku je tvorba RNS v ošetřeném roztoku, z nichž dusitany a dusičnany sloužily jako hnojivo. Z většiny dosavadních publikací na toto téma je zřejmé, že toto téma má v budoucnosti zemědělství a pěstování plodin velký potenciál [46-50].

Plazmatem aktivovaná voda má podobné účinky na mikroorganismy jako plazma samotné. Je efektivní pro inaktivaci celé řady mikroorganismů. Nejvyšší účinnost inaktivace mikroorganismů byla pozorována u bakterií, na plísň má PAW menší efekt. Velkou výhodou použití PAW pro dezinfekci oproti klasickým dezinfekčním činidlům je absence nutnosti pro uchování velmi často toxických chemikálií. Oproti nim má také téměř nulový dopad na životní prostředí. Existuje obecný konsensus, že za antimikrobiální vlastnosti PAW mohou synergistické efekty nižšího pH, vysokého oxidačně-redukčního potenciálu, které jsou důsledkem přítomnosti RONS, a v neposlední řadě také samotná přítomnost těchto částic. Je však nutno dodat, že přesné mechanismy účinku jsou předmětem zkoumání [45, 51-53].

Potenciálním polem pro využití PAW je zubní medicína. V oblasti ústní dezinfekce by mohla nahradit antibakteriální ústní vody obsahující nejčastěji chlorhexidin, který může vyvolávat řadu vedlejších účinků. Dále bylo navrženo použití plazmatem aktivovaného fyziologického roztoku pro bělení zubů [45, 54, 55].

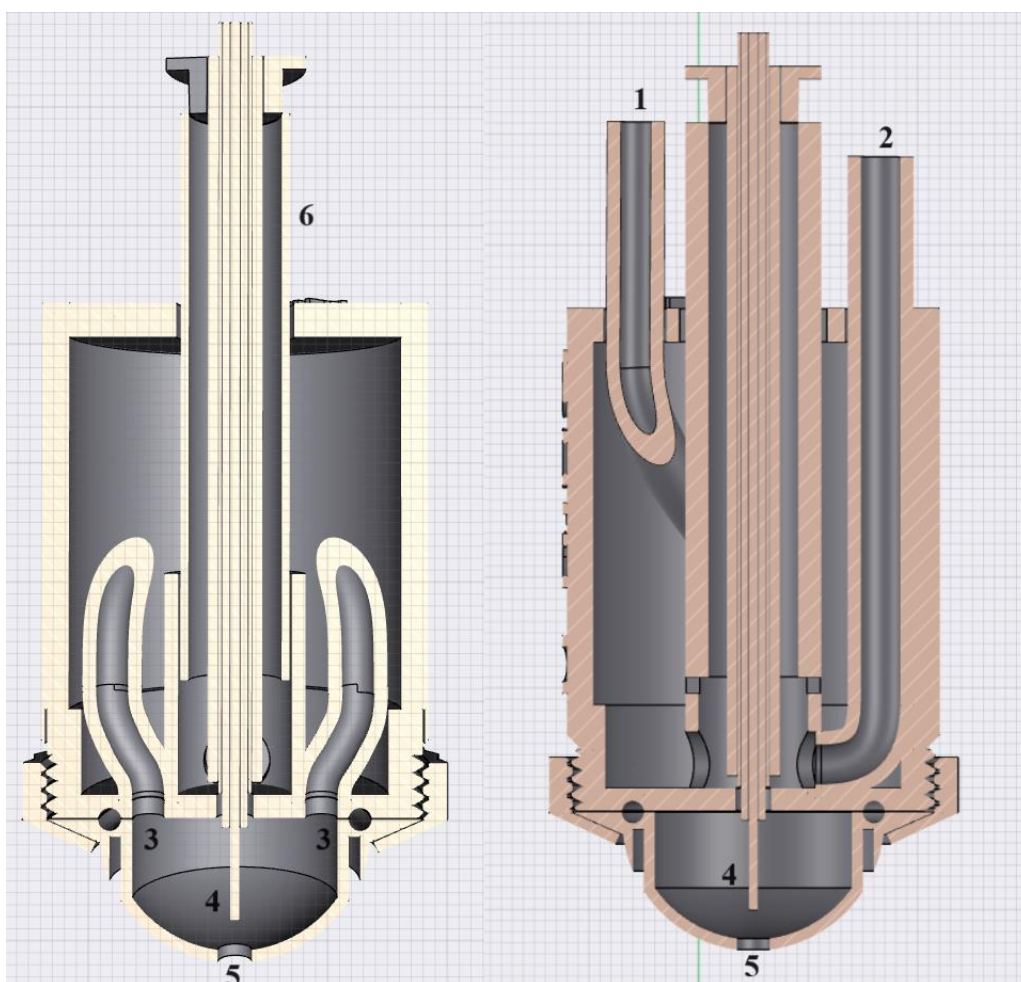
Mimo tyto dva případy vykazuje PAW velmi podobné účinky jako samotné plazma, úzce pak také kopíruje i využití. Hlavním rozdílem je pak způsob aplikace a s tím související aspekty, jako jsou transport a uchovávání. Ty se samozřejmě budou lišit pro přímé ošetření plazmovou tryskou, nebo nepřímé roztokem, který byl aktivován plazmatem [45].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

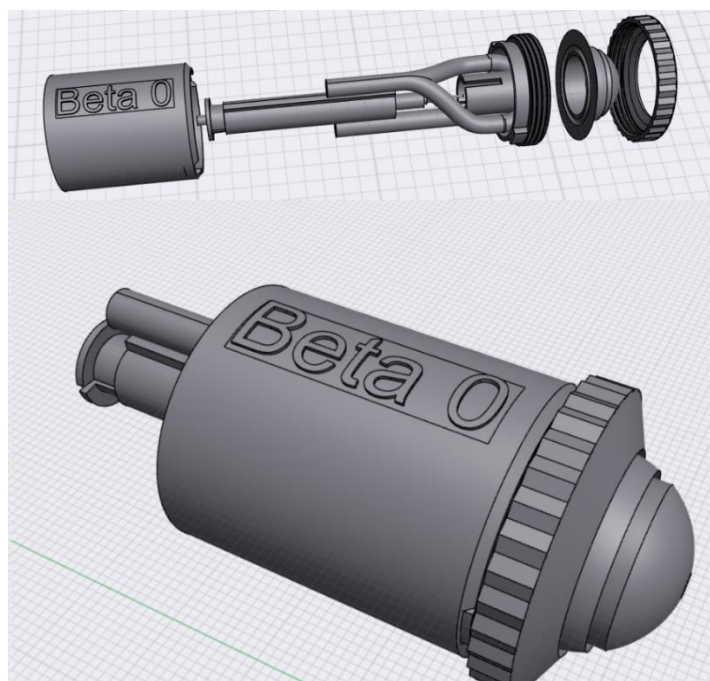
Cílem této práce je provést prostorově rozlišenou charakteristiku nově vyvíjeného mikrovlnného plazmového výboje. Provedená diagnostika je rozdělena do dvou částí – diagnostika pomocí optické emisní spektroskopie, jejímž úkolem bylo zjistit rozložení aktivních částic po délce výboje, a diagnostika fotografická, která měla za úkol změřit délku a průměrný tvar výboje v závislosti na různých parametrech.

3.1 Experimentální aplikátor

Experimentální aplikátor, který je předmětem této práce, je vyobrazen na Obrázku 5 a Obrázku 6. Je vyroben pomocí 3D tisku z polymléčné kyseliny, je vyvíjen ve spolupráci s Lékařskou univerzitou v Sofii a vychází z užitého vzoru [56]. Měření byla provedena se třemi verzemi aplikátoru, které se liší úhlem, pod kterým argon vstupuje do pracovního prostoru okolo koaxiálního kabelu – 0° , 15° a 30° .



Obrázek 5: Řez aplikátorem. 1 – přívod pracovního plynu; 2 – přívod chladicího vzduchu; 3 – výstup argonu; 4 – vysokonapěťový hrot koaxiálního kabelu; 5 – výfuk plazmového výboje; 6 – držák koaxiálního kabelu [56]



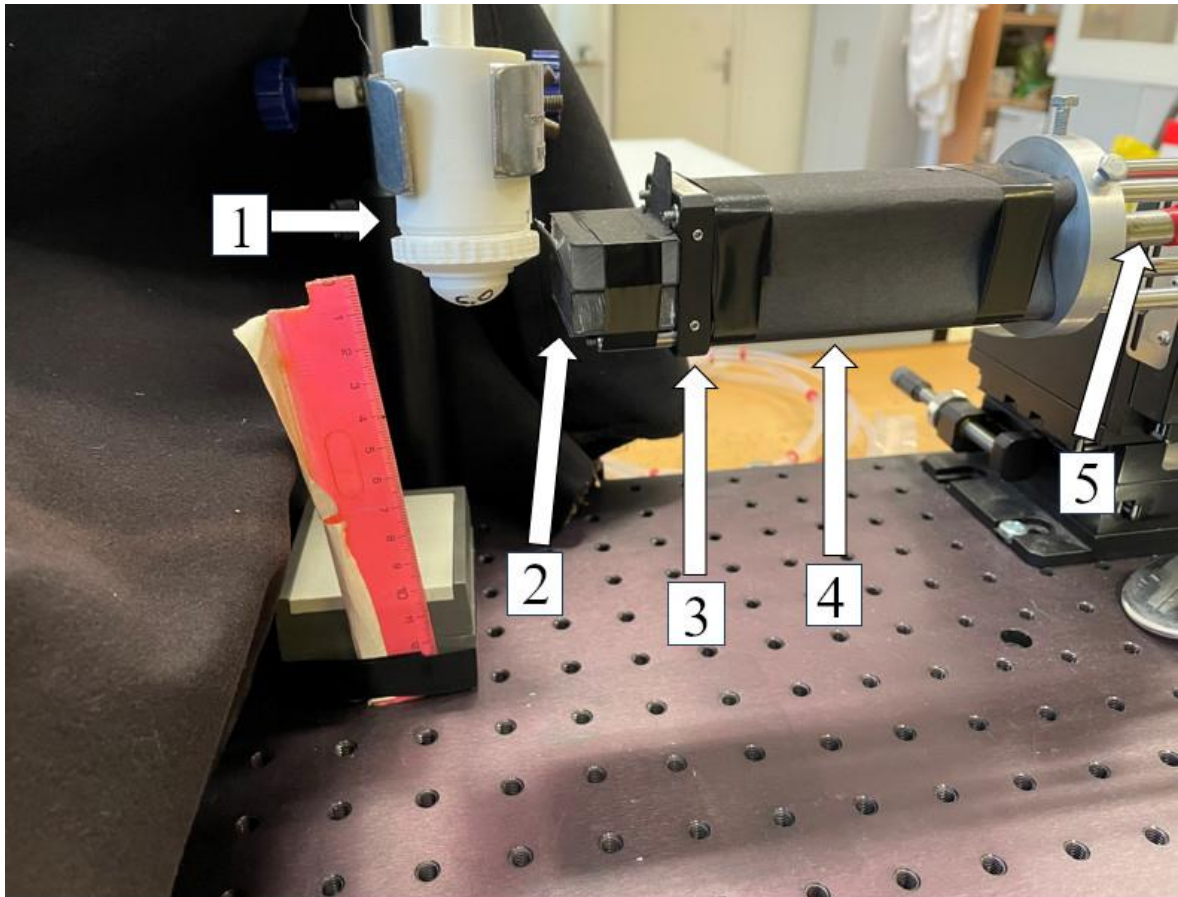
Obrázek 6: Vizualizace aplikátoru [56]

Pro generaci plazmového výboje byl použit mikrovlnný zdroj Sairem GMS 200 W (Francie) pracující při frekvenci 2,45 GHz a výkonech v rozmezí od 5 do 10 W. Pracovním plynem byl argon o čistotě 99,996 % (Linde, SRN), jehož průtok byl řízen regulátorem hmotnostního průtoku Bronkhorst FG-201CV (Nizozemsko), a to v rozmezí od 0 do 10 standardních litrů za minutu (Slm). Za účelem chlazení byl do aplikátoru současně přiváděn stlačený vzduch. Ten je oddělen od pracovního prostoru a nedocházelo tak k jeho mísení s argonem. Samotný výboj byl zapalován Teslovým transformátorem.

3.2 Optická emisní spektroskopie

Optická emisní spektroskopie byla provedena pomocí optického spektrometru Horiba Jobin Yvon TRIAX 550 (Japonsko). CCD detektor (rozměry 1025×256 pixelů, velikost pixelu $26 \times 26 \mu\text{m}^2$) byl chlazen kapalným dusíkem. Disperzním prvkem byly dvě difrakční mřížky. Pro měření spekter hydroxylových radikálů a oxidů dusíku byla použita holografická mřížka o specifikaci 3600 gr/mm pro rozmezí vlnových délek 150-450 nm. Pro měření spekter molekulového dusíku, argonu a kyslíku byla použita rytá mřížka 1200 gr/mm s maximální odrazivostí při 550 nm. Při měření spekter argonu a kyslíku byl dále použit žlutý filtr za účelem eliminace spekter druhého řádu. Kalibrace spektrometru probíhala v rámci vyhodnocování na záření černého tělesa.

Emitované záření bylo fokusováno křemennou čočkou (průměr 25 mm, ohnisková vzdálenost 100 mm), v jejímž ohnisku byl vstup optického kabelu, který byl připojen ke spektrometru. Před čočkou byl umístěn nástavec, který spolehlivě selektoval úzký řez výbojem kolmo na osu výboje (0,5 mm). Optický kabel s čočkou byly umístěny na optické lavici s trojrozměrným posuvem. Prostor mezi čočkou a vstupem optického kabelu byl obalen antireflexním neprůsvitným materiálem za účelem eliminace rušení okolním zářením. Fotografie experimentálního uspořádání je na Obrázku 7.



Obrázek 7: Experimentální uspořádání; 1 – experimentální aplikátor; 2 – nástavec pro selektování výřezu; 3 – křemenná čočka; 4 – obal z neprůsvitného antireflexního materiálu; 5 – optický kabel

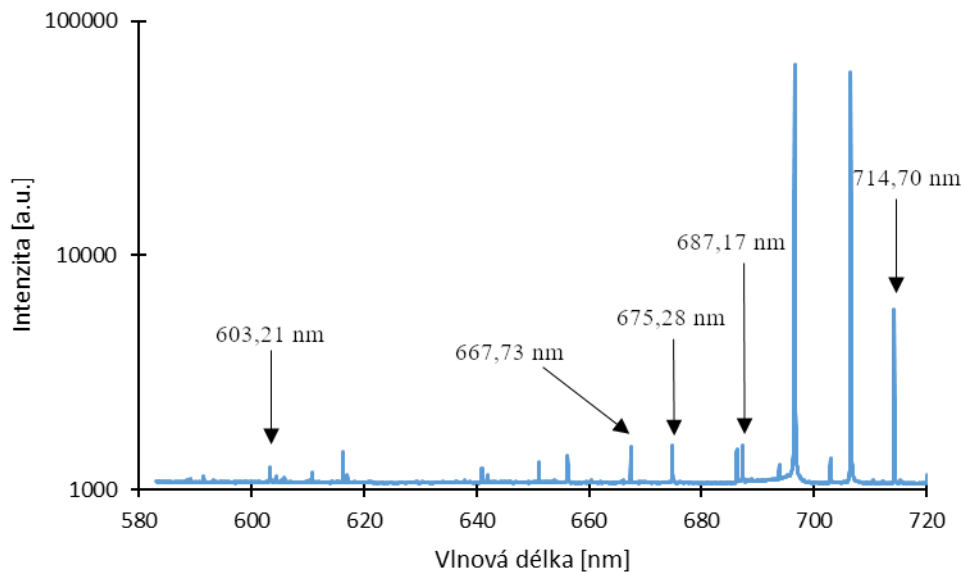
3.3 Vizuální pozorování výboje

Plazmové výboje všech tří verzí aplikátorů byly pozorovány v závislosti na průtoku pracovního plynu a na výkonu, měřena byla délka výboje. Fotografie byly pořízeny fotoaparátem Nikon D7500 (Japonsko) s objektivem Nikon AF-S Micro NIKKOR 85 mm 1:3,5 G. Expoziční doba byla 1/20 sekundy, clonové číslo f/14 a citlivost snímáče ISO 100. Vyhodnocení délky výboje probíhalo v programech GraphGrabber a Microsoft Excel.

3.4 Postup měření

Spektroskopické měření bylo provedeno po délce výboje za různých průtoků pracovního plynu a různých výkonů. Výchozím bodem bylo ústí aplikátoru, poloha čočky a optického kabelu se poté měnila posuvem o 0,75 mm. Byla naměřena spektra Ar, N₂, NO, O a OH. Vyhodnocování probíhalo pomocí programů OriginPro 6.1 a Microsoft Excel, ve kterém byly použity zhotovené programy pro výpočty integrálních intenzit, elektronových, rotačních a vibračních teplot.

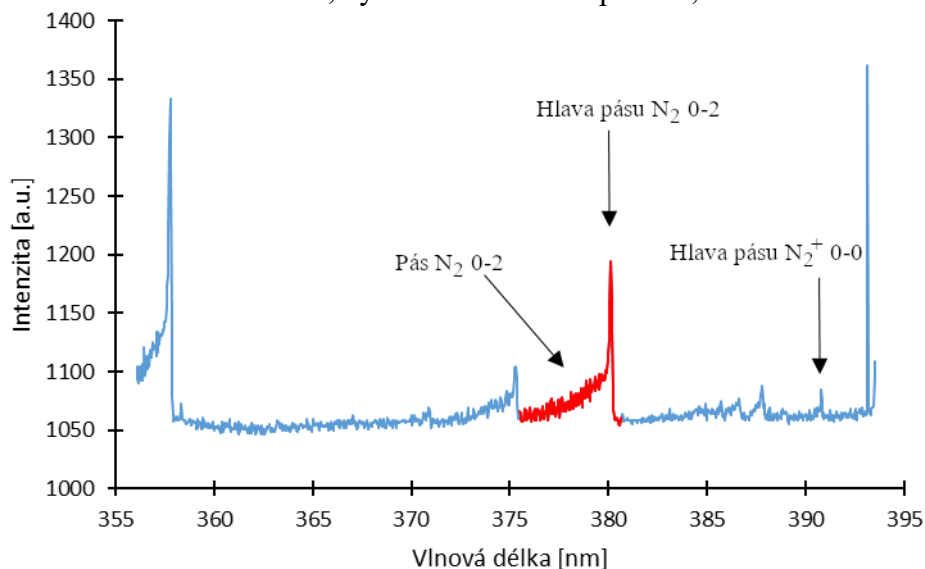
Spektra argonu byla snímána v rozmezí 595-720 nm (Obrázek 8). Teplota elektronů byla vypočtena Boltzmannovou grafickou metodou z vybraných čar (603,21 nm; 667,73 nm; 675,28 nm; 687,17 nm a 714,70 nm). Integrální intenzita argonu byla vypočtena z čáry při 772 nm, která byla snímána spolu se spektry kyslíku.



Obrázek 8: Emisní atomové spektrum argonu

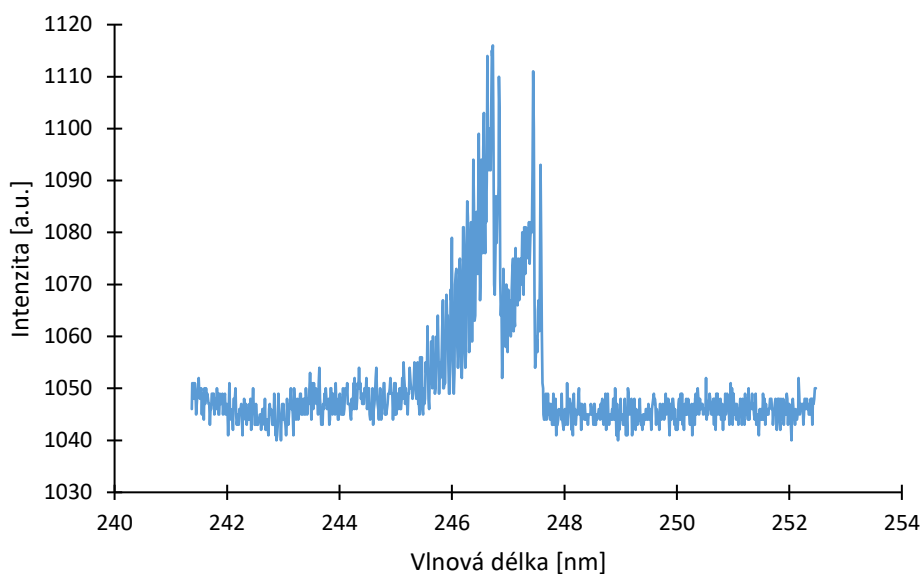
Spektra molekulového dusíku byla snímána v rozmezí 356-393 nm (Obrázek 9). Ve spektrech byly identifikovány dva spektrální systémy:

- Druhý pozitivní systém ($N_2 (C^3\Pi_u) \rightarrow N_2 (B^3\Pi_g)$) v rozsahu vlnových délek 360-381 nm pro výpočet vibrační teploty a rotační teploty, která byla vypočtena z pásu 0-2, a intenzity dusíku, která byla vypočtena z hlavy pásu při 380,1 nm
- První negativní systém ($N_2^+ (B^2\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+ (X^2\Sigma_u^+)$), pás 0-0. Hlava pásu, ze které byla počítána intenzita dusíkového iontu, byla identifikována při 391,4 nm.



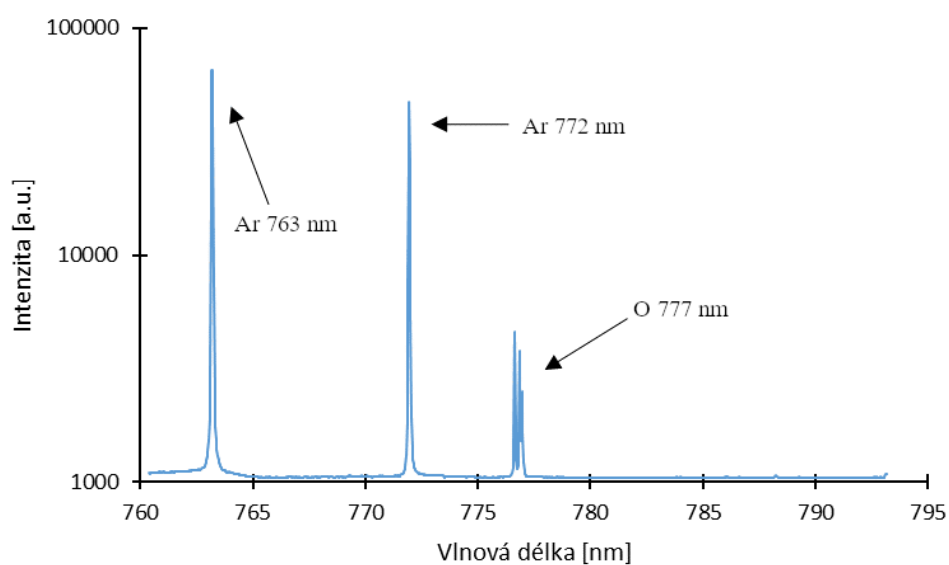
Obrázek 9: Emisní molekulové spektrum N_2 a N_2^+

Emisní spektrum spektrálního systému NO-gama bylo snímáno v rozsahu vlnových délek od 241 nm do 252 nm (Obrázek 10). Integrální intenzita byla vypočtena z pásu 0-2, rozsah vlnových délek 244,5 nm až 248 nm.



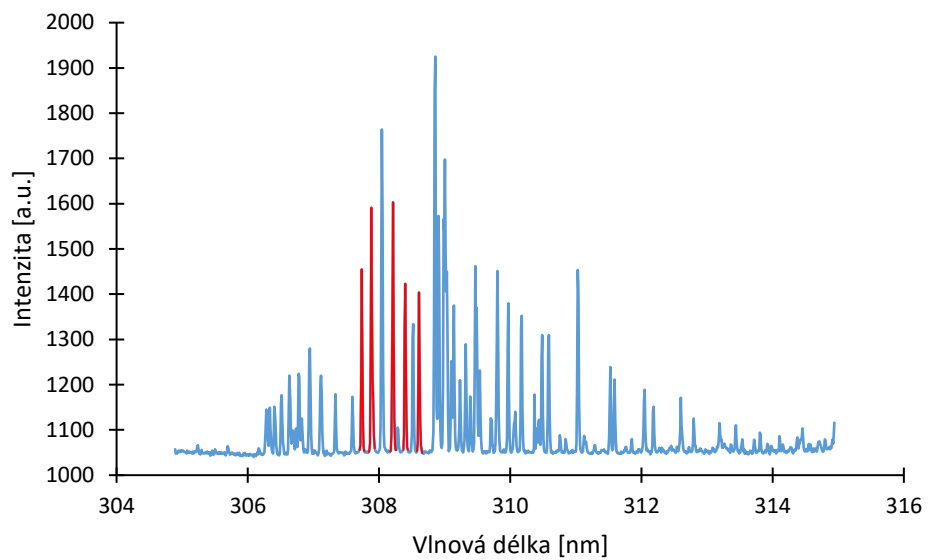
Obrázek 10: Emisní molekulové spektrum systému NO-gama, pás 0-2

Emisní spektrum kyslíku bylo snímáno v rozsahu vlnových délek 760 nm až 793 nm (Obrázek 11). Integrální intenzita byla vypočtena z čar rozlišeného tripletu při 777 nm, konkrétně z nejintenzivnější čáry tripletu při 777,19 nm.



Obrázek 11: Emisní atomové spektrum kyslíku. Při 772 nm je zřejmá emisní čára argonu, při 777 nm je patrný rozlišený triplet kyslíku.

Spektrum hydroxylového radikálu bylo snímáno v rozmezí vlnových délek 305-315 nm (Obrázek 12). Pás 0-0 systému OH ($A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$) (306,0-318,0 nm) byl použit pro výpočet integrální intenzity a rotační teploty.



Obrázek 12: Emisní molekulové spektrum hydroxylového radikálu. Červeně vyznačené jsou čáry, ze kterých byla Boltzmannovou metodou pyrometrické přímky počítána rotační teplota.

4 VÝSLEDKY

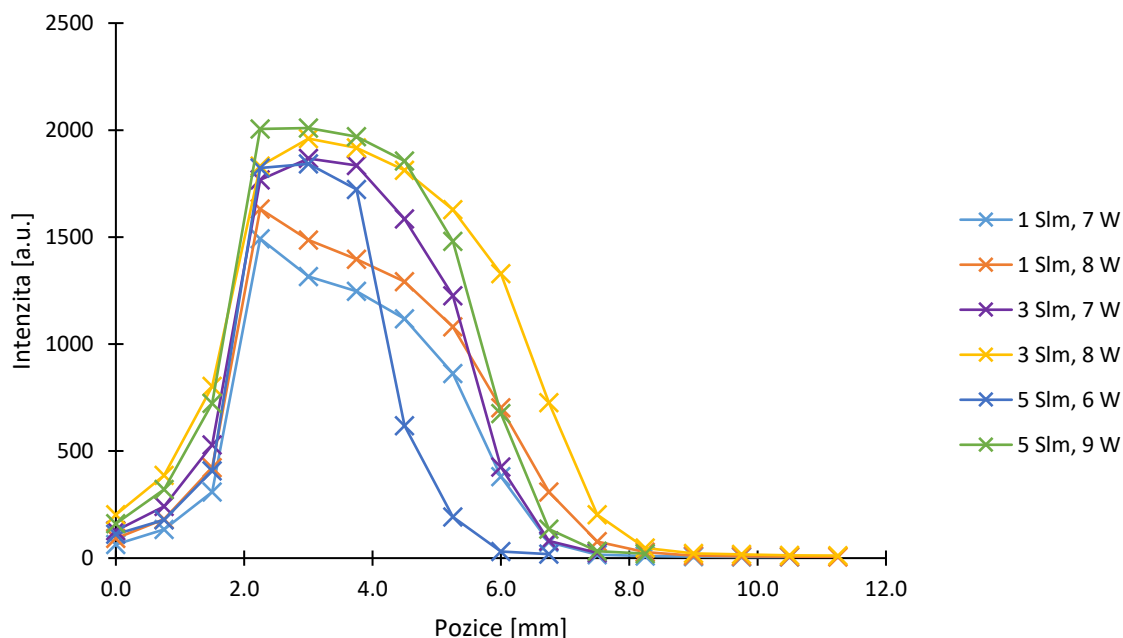
4.1 Optická emisní spektroskopie

Rozdělení částic a parametry plazmatu byly měřeny podél osy výboje. Měřenými parametry byly především intenzity reaktivních částic, kterými jsou hydroxylový radikál (OH), atomární kyslík (O) a oxid dusnatý (NO). Zároveň s nimi byly měřeny intenzity argonu, molekulového dusíku a molekulárního iontu dusíku, které však mají pouze ilustrativní charakter. Měřené parametry plazmatu byly elektronová excitační teplota a rotační (excitační) teplota. Všechny tyto parametry byly měřeny pro výkon v rozmezí 6-9 W a pro průtoky argonu 1-5 Slm (pod 1 Slm nebyl žádný výboj stabilní). Výchozí pozice (0 mm) byla přímo u výfuku plazmatu z aplikátoru. Konec vysokonapěťového vodiče koaxiálního kabelu byl umístěn uprostřed tohoto výfuku.

4.1.1 Prostorová diagnostika aplikátoru s úhlem výdechů argonu 0°

Argon

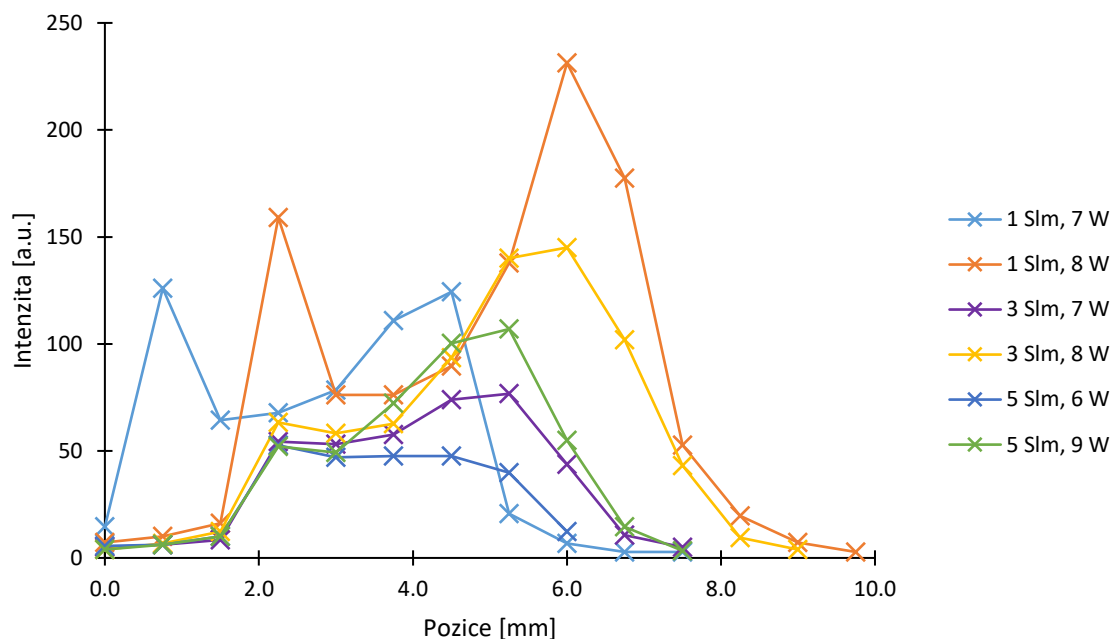
Pro výpočet integrální intenzity argonu byla použita čára při 772 nm, která byla snímána současně se spektry kyslíku. Průběh této závislosti je vyobrazen na Obrázku 13. Z grafu je viditelný významný nárůst intenzity ve vzdálenosti 2,25 mm od výstupu aplikátoru a následný pokles. Maximum intenzity se zvyšovalo spolu s výkonem a průtokem argonu.



Obrázek 13: Graf průběhu integrální intenzity spektrální čáry argonu při 772 nm v závislosti na vzdálenosti od konce vodiče

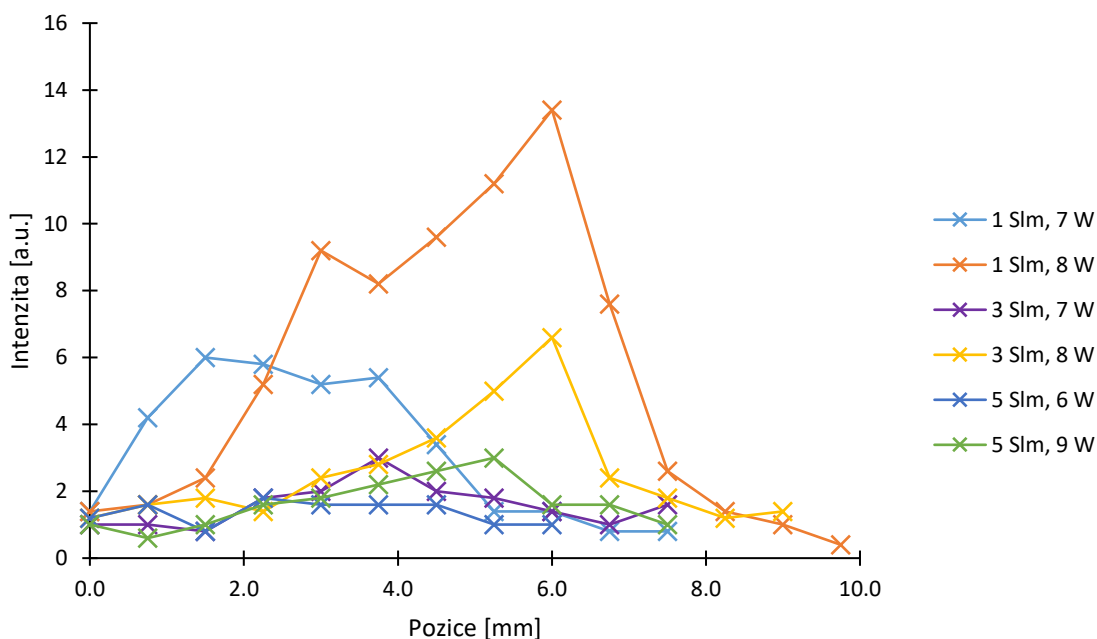
Dusík

Intenzita molekuly dusíku byla vypočtena z hlavy pásu 0-2 druhého pozitivního systému dusíku, která se nacházela u 380,1 nm. Závislost je vyobrazena na Obrázku 14. Je viditelný postupný nárůst intenzity s maximem u konce aktivní části výboje. Druhý bod křivky 1 Slm, 7W a čtvrtý bod křivky 1 Slm, 8 W je chybný, a to pravděpodobně v důsledku velmi nízké intenzity, díky čemuž je hodnota zkreslená.



Obrázek 14: Graf průběhu integrální intenzity pásu 0-2 molekuly dusíku v závislosti na vzdálenosti od konce aplikátoru

Integrální intenzita dusíkového iontu byla vypočtena z hlavy pásu 0-0 prvního negativního systému při vlnové délce 391,4 nm. Její průběh podél osy je zobrazen na Obrázku 15. Intenzita přechodů je velmi nízká, je tedy velmi obtížné z těchto výsledků vyvozovat závěry.

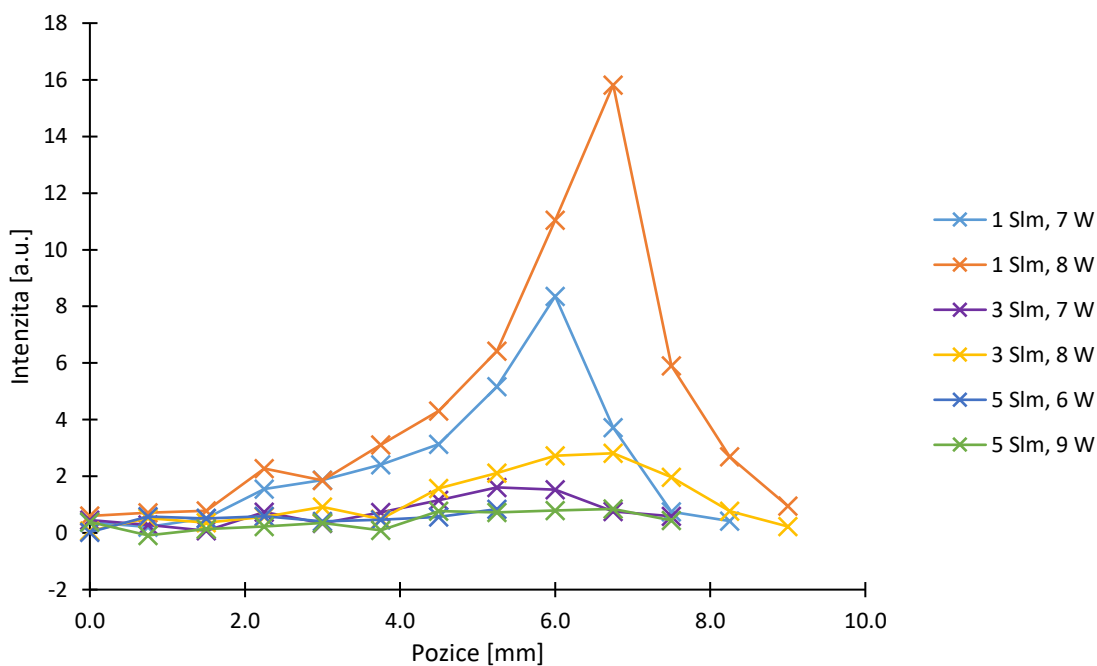


Obrázek 15: Graf průběhu integrální intenzity pásu 0-0 molekulového iontu dusíku v závislosti na vzdálenosti od konce aplikátoru

Všechny výše uvedené parametry – intenzita spektrálních přechodů argonu, molekulárního dusíku a dusíkového iontu mají pouze ilustrativní charakter. Protože hlavní význam tkví v reaktivních částicích, jsou pro další verze aplikátoru uvedeny pouze výsledky pro hydroxylový radikál, oxid dusnatý, atomární kyslík a rotační teplotu.

Oxid dusnatý

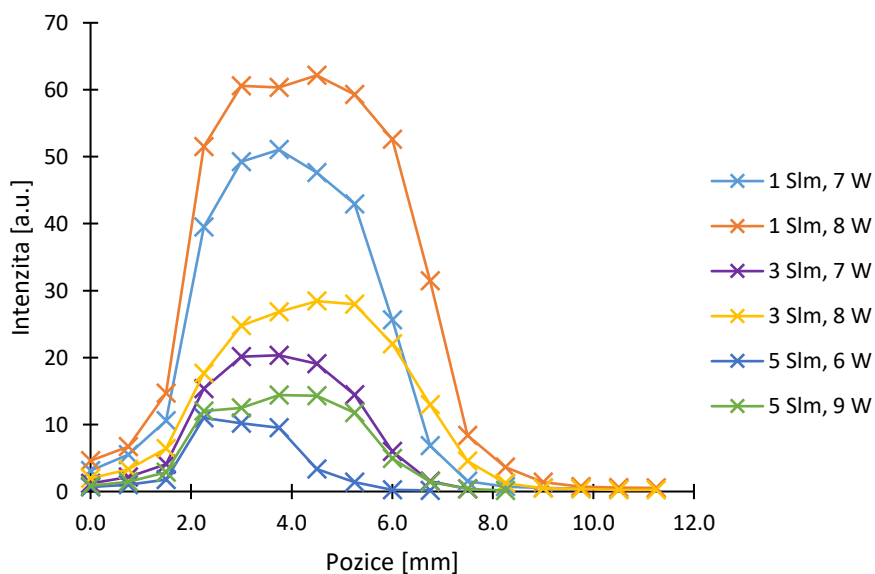
Intenzita emise oxidu dusnatého byla vyhodnocena ze systému gama při 244,5-247,5 nm. Molekuly oxidu dusnatého vznikají ve výboji reakcí molekuly dusíku s atomárním kyslíkem, které do plazmatu musely nejprve difundovat z okolního vzduchu a poté ve výboji disociovat. Ze závislosti na Obrázku 16 je vidět, že při vyšším průtoku je intenzita nízká a relativně konstantní. Významný nárůst intenzity je pouze u nejnižšího průtoku – 1 Slm, a to jak pro nižší výkon 7 W, tak především pro vyšší výkon 8 W.



Obrázek 16: Graf průběhu integrální intenzity molekuly oxidu dusnatého v závislosti na vzdálenosti od konce aplikátoru

Kyslík

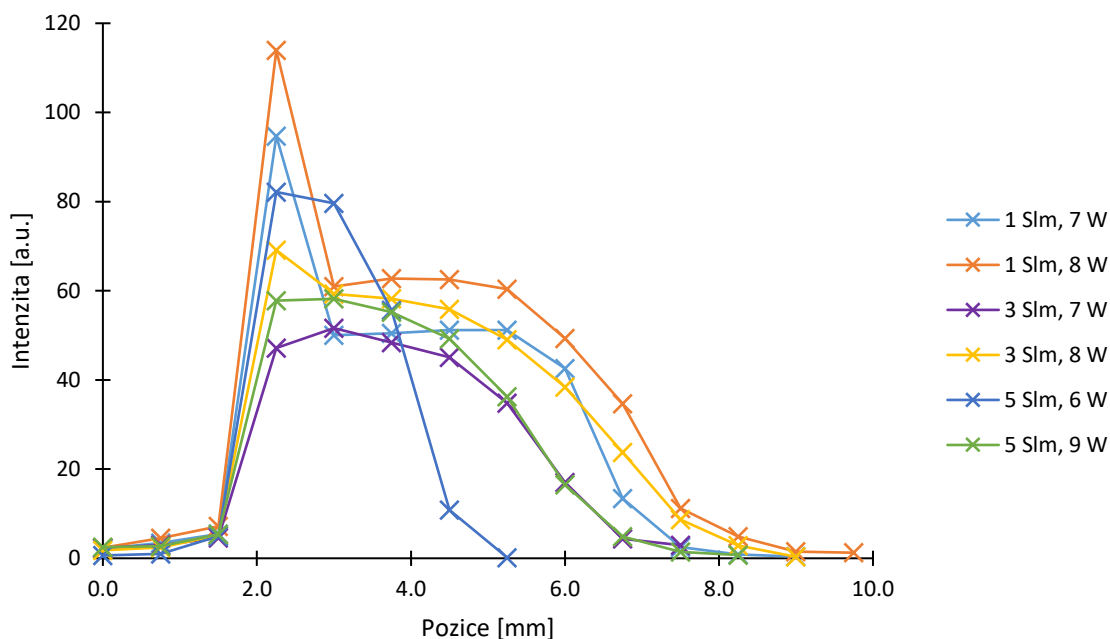
Průběh integrální intenzity první spektrální čáry (777,19 nm) rozlišeného tripletu kyslíku při 777 nm je uveden na Obrázku 17. Intenzita vykazuje pro všechny kombinace výkonu a průtoku strmý nárůst ve vzdálenosti 2,25 cm, který je opět nejvýraznější pro průtok 1 Slm a výkon 8 W a o trochu nižší pro výkon 7 W. Všechny kombinace také mají interval vzdáleností, ve kterém je intenzita relativně homogenní. Zároveň se tento interval zkracuje, což odpovídá tomu, jak se zkracuje aktivní oblast výboje.



Obrázek 17: Graf průběhu integrální intenzity atomárního kyslíku (první spektrální čáry rozlišeného tripletu při 777,19 nm) v závislosti na vzdálenosti od konce aplikátoru

Hydroxylový radikál

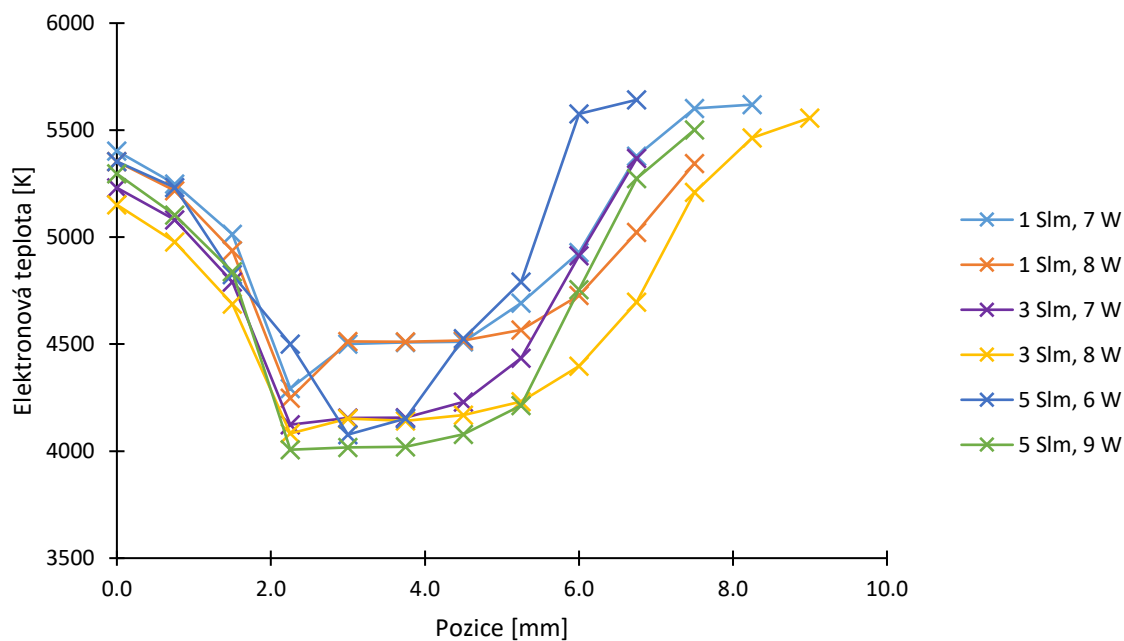
Průběh intenzity hydroxylového radikálu byl vyhodnocen z pásu 0-0 v rozmezí 306,0-318,0 nm a je zobrazen na Obrázku 18. Ve vzdálenosti 2,25 cm je opět vidět strmý růst k maximu, který je opět nejvýraznější u průtoku 1 Slm a výkonu 8 W a 7 W. Po poklesu z tohoto maxima je intenzita určitou vzdálenost konstantní. Mísení se vzduchem se zvyšující se vzdáleností od počátku výboje zvyšuje, stejně tak však klesá energie a s tím i poměr disociovaných molekul vody. Důsledkem toho je právě výše zmíněná oblast konstantní intenzity, která ke konci výboje klesá mírněji než např. atomární kyslík.



Obrázek 18: Graf průběhu integrální intenzity hydroxylového radikálu v závislosti na vzdálenosti od konce aplikátoru

Elektronová teplota

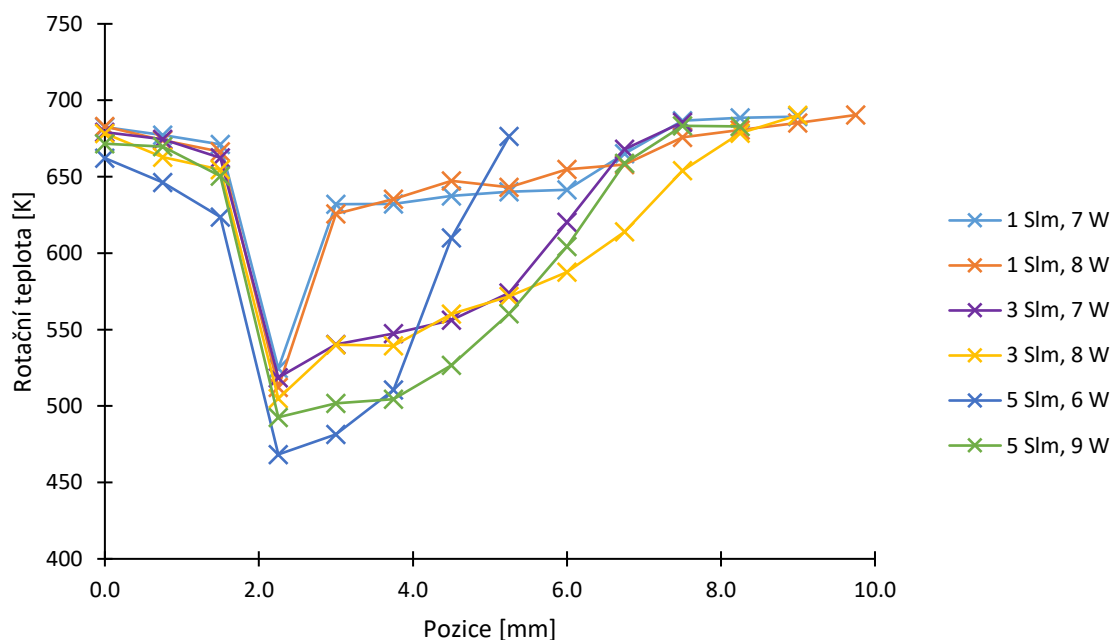
Teplota elektronů byla vypočtena Boltzmannovou grafickou metodou z vybraných emisních čar argonu (603,21 nm; 667,73 nm; 675,28 nm; 687,17 nm a 714,70 nm). Průběh závislosti na vzdálenosti od počátku je uveden na Obrázku 19. Je patrné, že teploty byly napříč různými průtoky argonu i výkony relativně stejné a pohybovaly se v rozmezí 4000-5500 K. Tento parametr je opět pouze ilustrativní a u dalších verzí aplikátoru není uveden.



Obrázek 19: Graf průběhu elektronové teploty v závislosti na vzdálenosti od konce aplikátoru

Rotační teplota

Rotační teplota byla vypočtena z intenzit rotačních čar pásu 0-0 spektra OH. Průběh této závislosti je uveden na Obrázku 20. Vzhledem k metodě výpočtu rotační teploty je její výsledná hodnota zhruba dvojnásobná oproti skutečnosti.



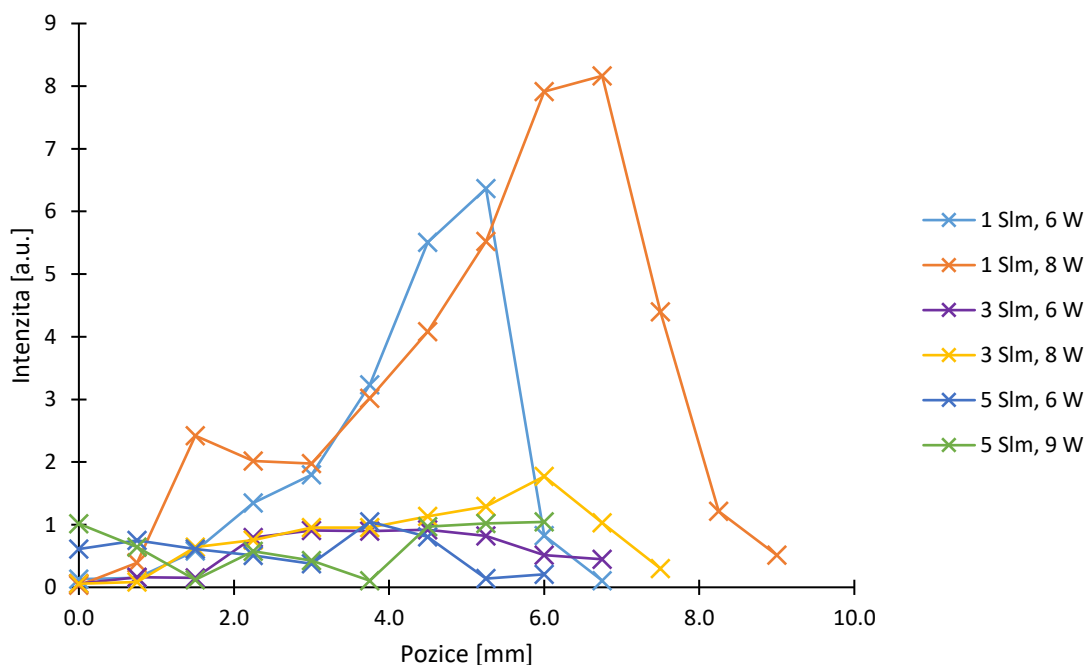
Obrázek 20: Graf průběhu rotační teploty vypočtené z intenzit OH v závislosti na vzdálenosti od konce aplikátoru

4.1.2 Prostorová diagnostika aplikátoru s úhlem výdechů argonu 15°

Druhá verze aplikátoru měla přívod argonu do prostoru u konce vodiče pod úhlem 15°, oproti první verzi, kdy byl tento přívod přímý (v ose s vodičem). Toto mělo zásadní vliv na proudění plynu, mísení se s okolním vzduchem, a tedy i na intenzitu reaktivních částic a délku výboje. Spektra byla snímána a vyhodnocována stejným způsobem, jako u aplikátoru s úhlem 0°.

Oxid dusnatý

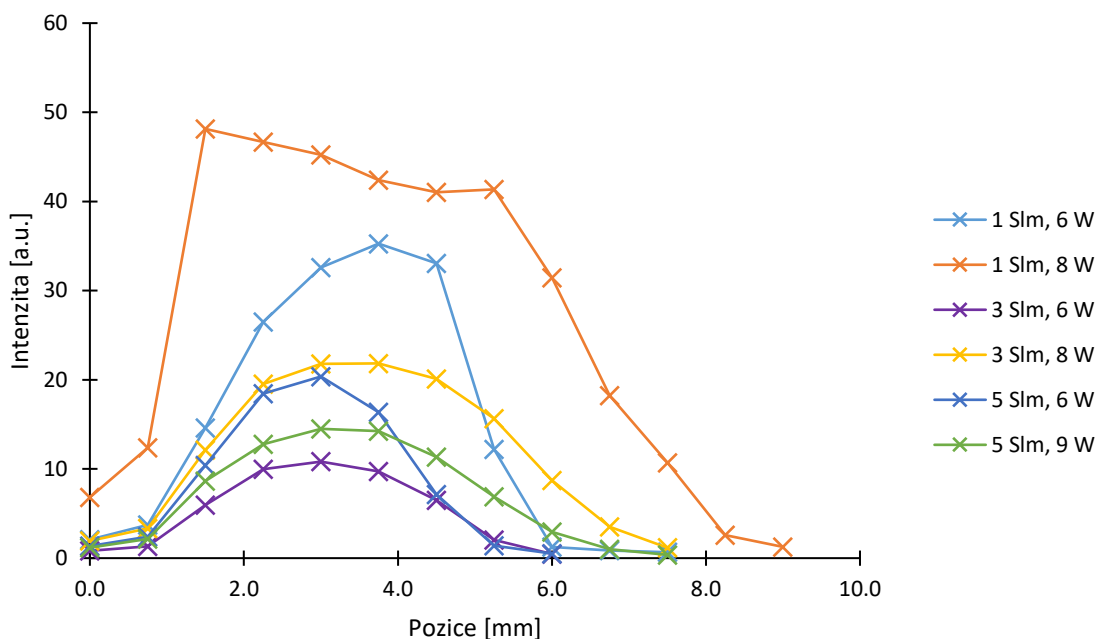
Průběh závislosti integrální intenzity oxidu dusnatého na vzdálenosti od výfuku plazmatu (Obrázek 21) je u aplikátoru s úhlem 15° podobný, jako u předchozí verze. Stejně jako u úhlu 0° je při 1 Slm pozorovatelné výrazné maximum. Liší se však ve vzdálenosti, ve které je tohoto maxima dosaženo při výkonu 6 W a 8 W. Intenzity u všech výkonů pro průtoky 3 Slm a 5 Slm jsou svým průběhem víceméně shodné s aplikátorem o úhlu 0°. Je také nutno poukázat na nižší intenzity maxim u verze s úhlem 15°.



Obrázek 21: Graf průběhu integrální intenzity molekuly oxidu dusnatého v závislosti na vzdálenosti od konce aplikátoru

Kyslík

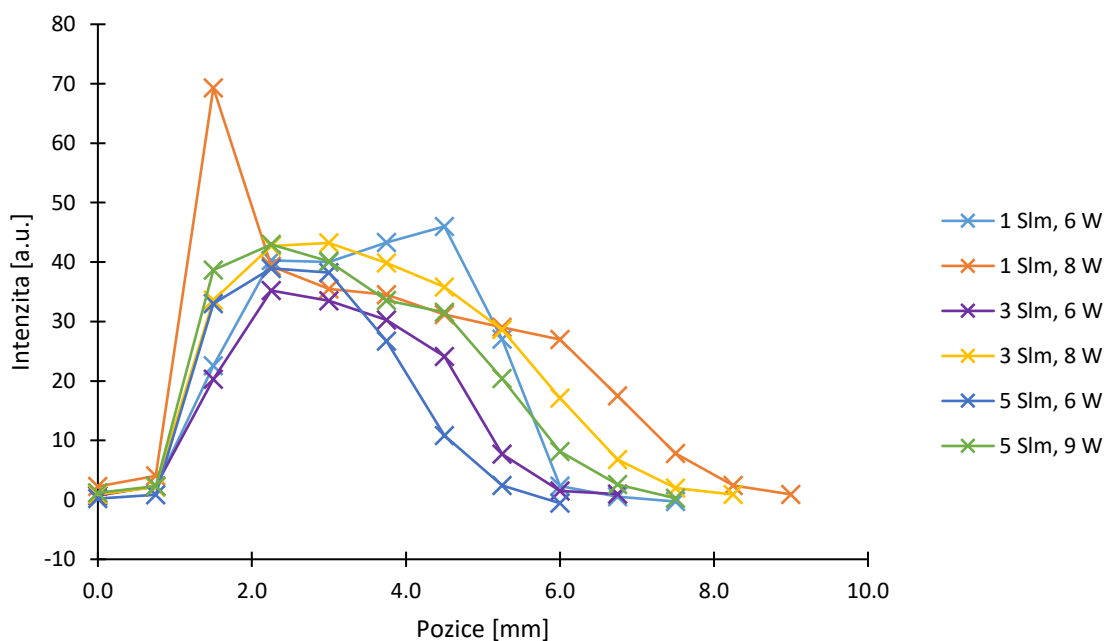
Průběhy intenzit atomárního kyslíku (Obrázek 22) zde velmi podobně kopírují verzi aplikátoru s úhlem 0°. Jediným výrazným rozdílem je strmější nárůst intenzity pro průtok 1 Slm a výkon 8 W. Tato řada má taktéž výrazně vyšší intenzitu přímo v ústí výfuku (pozice 0 mm).



Obrázek 22: Graf průběhu integrální intenzity atomárního kyslíku (první spektrální čáry rozlišeného tripletu při 777,19 nm) v závislosti na vzdálenosti od konce aplikátoru

Hydroxylový radikál

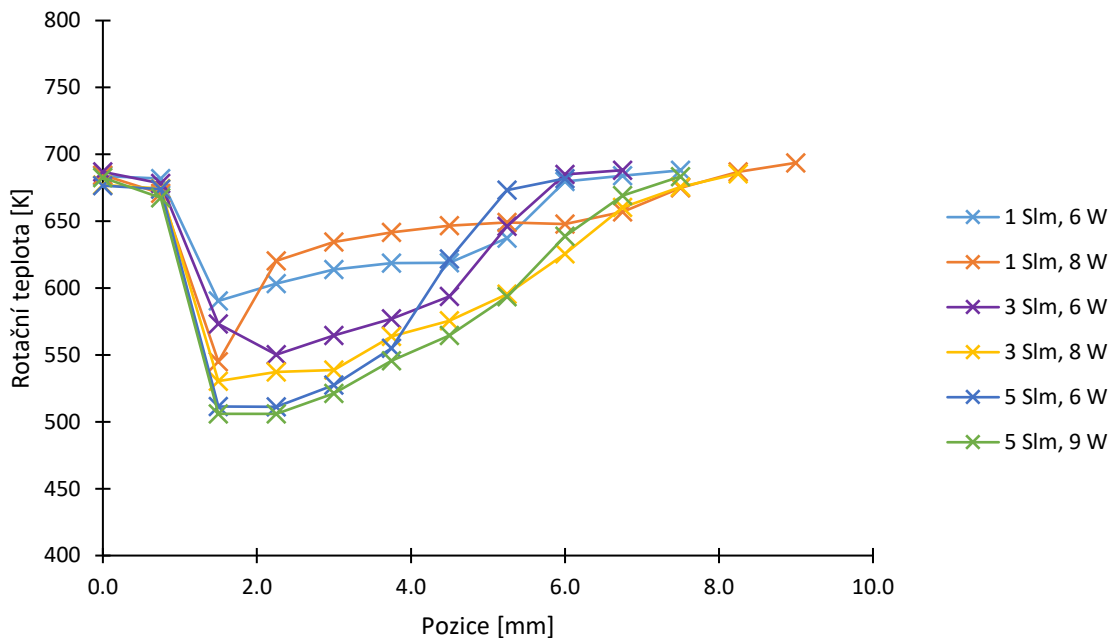
Průběh intenzit hydroxylového radikálu (Obrázek 23) zde opět do jisté míry kopíruje průběh u aplikátoru s úhlem 0° . Velký rozdíl je však viditelný hned na počátku – výrazného maxima zde bylo dosaženo pouze u průtoku 1 Slm a výkonu 8 W. Toto je zajímavé jak v porovnání s ostatními kombinacemi v rámci aplikátoru 15° , tak v porovnání s aplikátorem 0° .



Obrázek 23: Graf průběhu integrální intenzity hydroxylového radikálu v závislosti na vzdálenosti od konce aplikátoru

Rotační teplota

Rotační teplota a její průběh je téměř shodný s průběhem u aplikátoru 0° . Jediný výraznější rozdíl je v absolutním minimu, které u 15° dosahuje hodnoty okolo 500 K, kdežto u aplikátoru 0° bylo minimum okolo 450 K. Průběh je zobrazen na Obrázku 24.



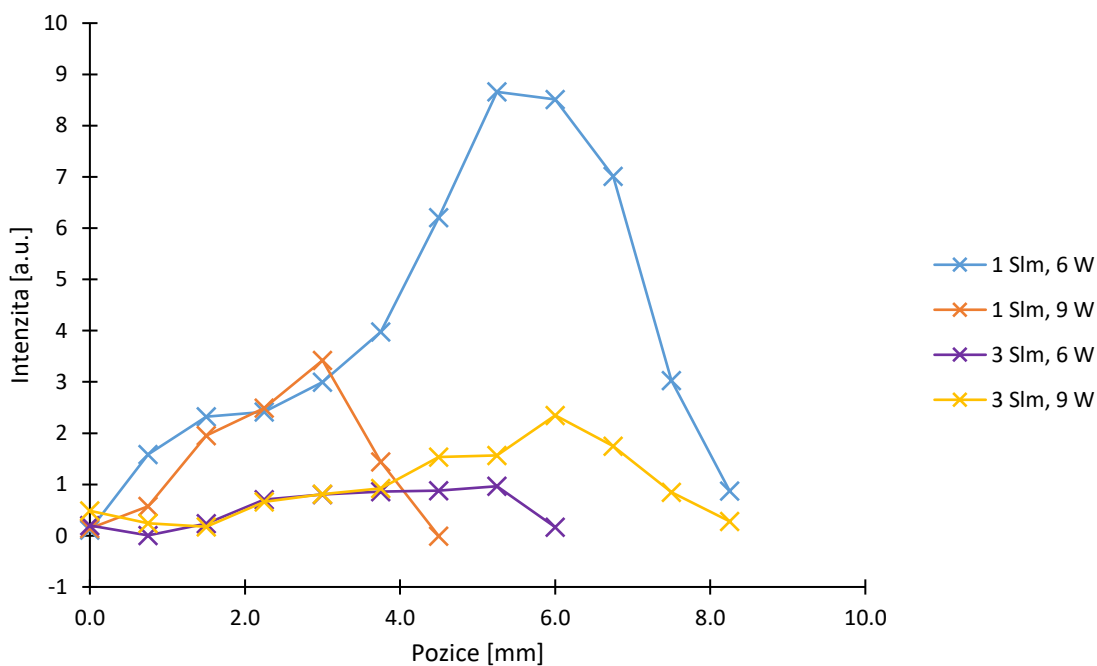
Obrázek 24: Graf průběhu rotační teploty vypočtené z intenzit OH v závislosti na vzdálenosti od konce aplikátoru

4.1.3 Prostorová diagnostika aplikátoru s úhlem výdechů argonu 30°

Třetí verze aplikátoru měla přívody argonu do prostoru vodiče pod úhlem 30° . Toto mělo zásadní dopad na chování výboje – nejvyšší průtok pro všechny výkony (6 W a 9 W), při kterém byl výboj stabilní, byl 3 Slm. Výboj byl také výrazně kratší (viz vizuální pozorování výboje níže).

Oxid dusnatý

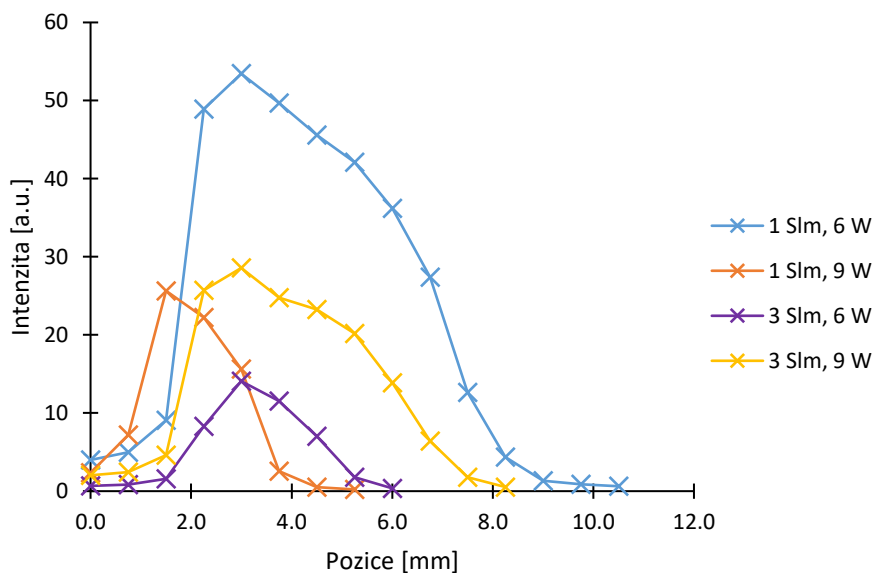
Průběh závislosti integrální intenzity oxidu dusnatého je uveden na Obrázku 25. Oxid dusnatý dosahuje při průtoku 1 Slm výrazně vyššího maxima, než ostatní kombinace průtoků a výkonů. Oba výkony při průtoku 3 Slm vykazují podobně konstantní průběh, jako u verzí s úhly 0° a 15° . Poloha maxima průtoku 1 Slm a výkonů 6 W a 9 W se také výrazně liší, což opět odpovídá délce aktivní částí výboje.



Obrázek 25: Graf průběhu integrální intenzity molekuly oxidu dusnatého v závislosti na vzdálenosti od konce aplikátoru

Kyslík

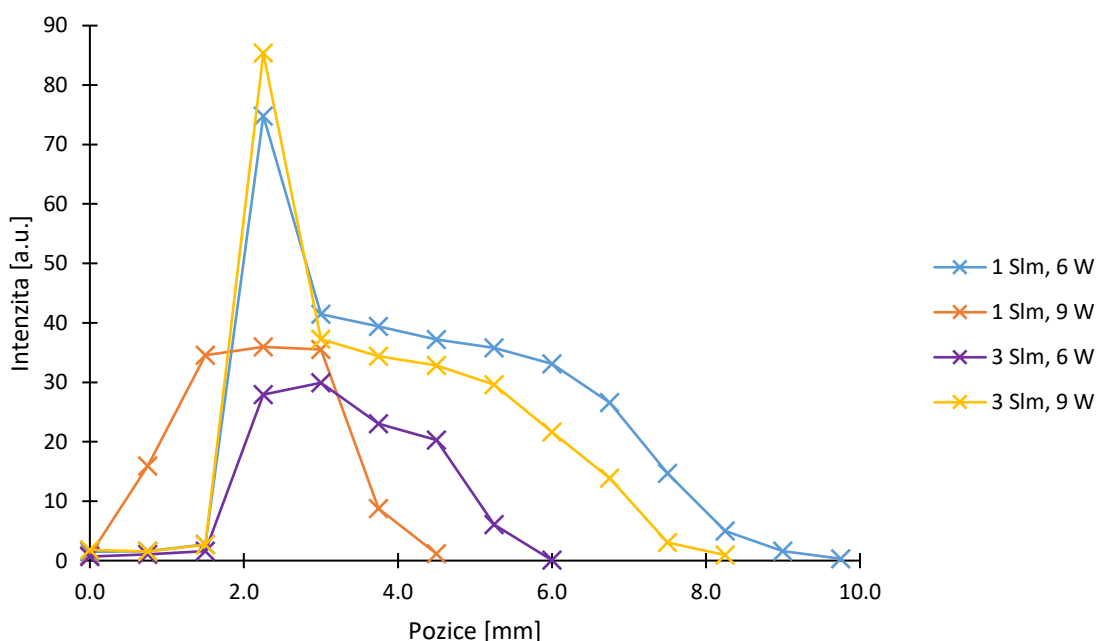
Průběhy intenzit atomárního kyslíku pro aplikátor 30° (Obrázek 26) profilem opět kopírují předchozí verze aplikátorů. Výjimkou je však průtok 1 Slm a výkon 9 W, který dosahuje maxima velmi brzy a celkový průběh je výrazně kratší, což odpovídá i délce výboje za těchto podmínek.



Obrázek 26: Graf průběhu integrální intenzity atomárního kyslíku (první spektrální čáry rozlišeného tripletu při 777,19 nm) v závislosti na vzdálenosti od konce aplikátoru

Hydroxylový radikál

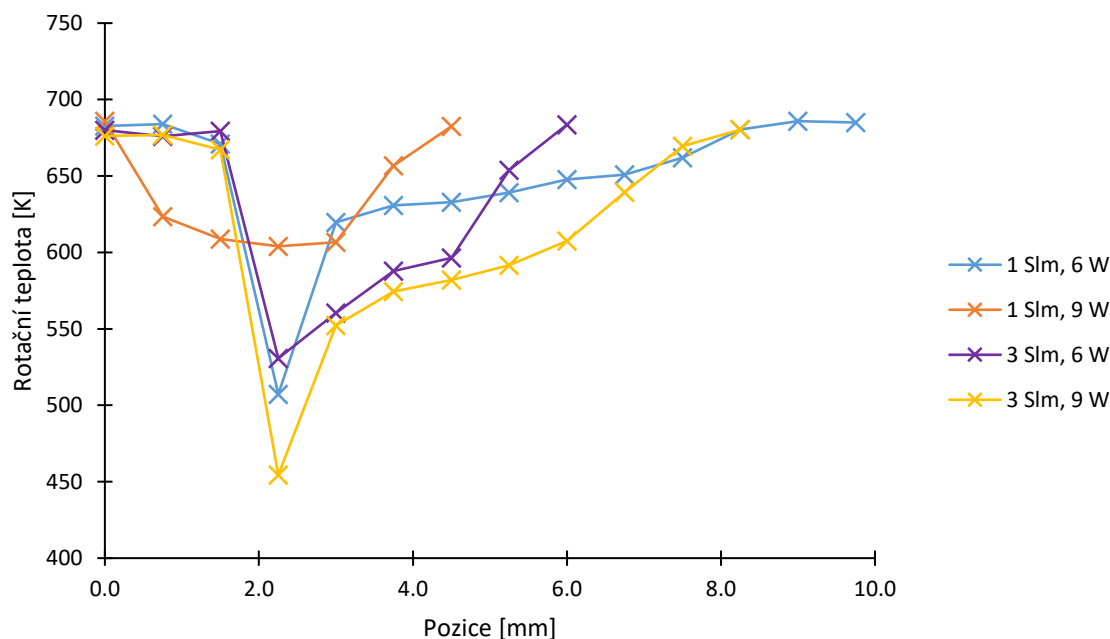
Závislost intenzity hydroxylového radikálu na vzdálenosti se u 30° verze aplikátoru liší od předchozích verzí hned především v tom, které kombinace průtoku a výkonu mají podobný průběh. U předchozích aplikátorů dosahují nejvýraznějšího maxima výkony 6 W a 8 W při průtoku 1 Slm, zde je však maximum patrné u průtoku 1 Slm o výkonu 6 W a průtoku 3 Slm o výkonu 9 W. Průtok 1 Slm o výkonu 9 W nedosahuje výraznějšího maxima, jeho průběh je plošší. Průběhy závislostí jsou uvedeny na Obrázku 27.



Obrázek 27: Graf průběhu integrální intenzity hydroxylového radikálu v závislosti na vzdálenosti od konce aplikátoru

Rotační teplota

Průběh závislosti rotační teploty na vzdálenosti od výfuku plazmatu (Obrázek 28) je výrazně odlišný od předchozích iterací aplikátoru opět u průtoku 1 Slm a výkonu 9 W. Ostatní kombinace průtoku a výkonu jsou velmi podobné s průběhy u aplikátorů 0° a 15°. Je zde dosaženo minima okolo 450 K při průtoku 3 Slm a výkonu 9 W, což je shodné s minimem u aplikátoru 0°. Při průtoku 1 Slm a výkonu 6 W bylo minimum okolo 500 K, což odpovídá minimu u aplikátoru 15°.



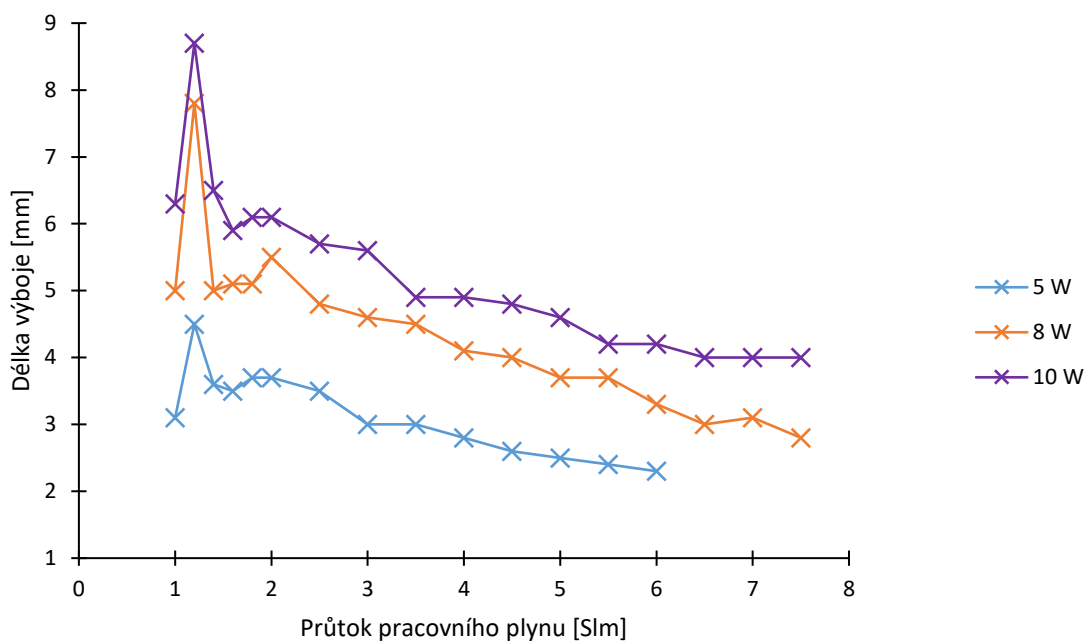
Obrázek 28: Graf průběhu rotační teploty vypočtené z intenzit OH v závislosti na vzdálenosti od konce aplikátoru

4.2 Vizuální pozorování výboje

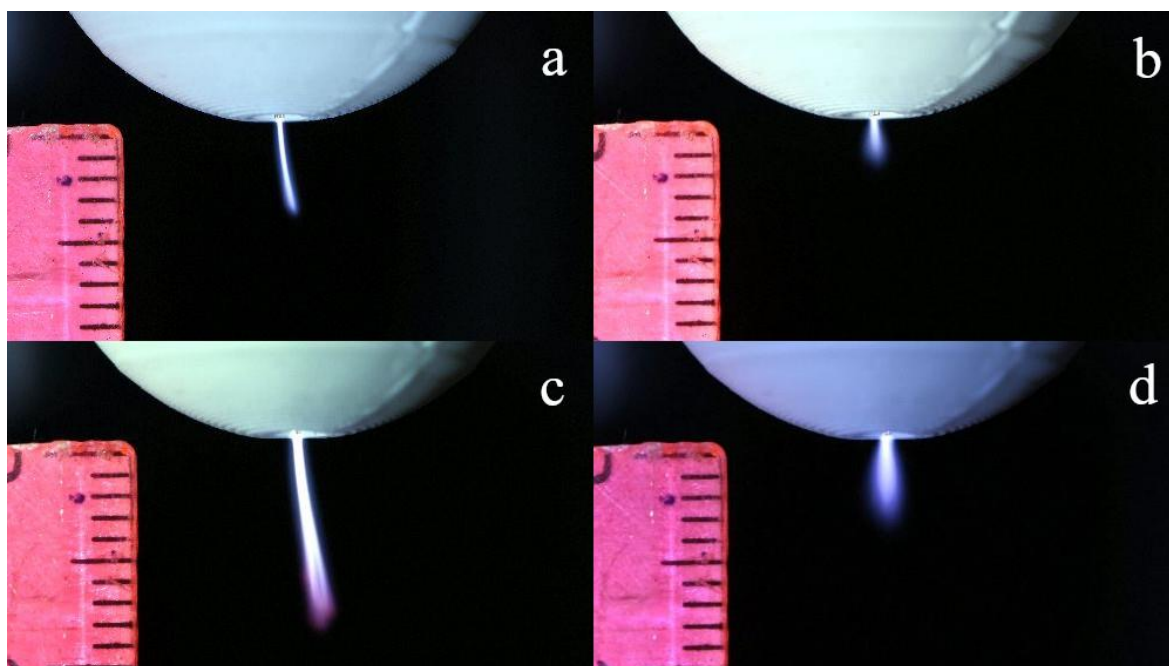
Byly pořízeny fotografie plazmových výbojů pro všechny tři aplikátory. Z fotografií byly vyhodnoceny délky výboje pro určité výkony v závislosti na průtoku argonu v rozmezí od 1 Slm do 7,5 Slm. Všechny výboje byly při průtoku pod 1 Slm nestabilní. Jako počáteční bod výboje byl brán střed výfuku aplikátoru, uprostřed kterého byl konec koaxiálního kabelu.

4.2.1 Vizuální pozorování výboje aplikátoru s úhlem výdechů argonu 0°

Pro aplikátor s úhlem 0° byly použity výkony 5, 8 a 10 W. Výboj o výkonu 5 W bylo možné měřit pouze do maximálního průtoku 6 Slm, při vyšším průtoku již nebyl výboj stabilní. Pro výkony 8 W a 10 W byly změřeny průtoky v celém rozsahu od 1 Slm do 7,5 Slm. Závislost délky výboje na průtoku pracovního plynu je vyobrazena na Obrázku 29. U všech tří výkonů je výrazné maximum při průtoku 1,2 Slm. Výboj se poté se zvyšujícím průtokem zkracoval. Zároveň je dobře vidět, že s větším výkonem byl výboj delší. Na Obrázku 30 jsou fotografie tohoto aplikátoru, které zobrazují nejdelší výboj pro výkony 5 W (a) a 10 W (c) a dále nejkratší výboj pro výkon 5 W (b) a výkon 10 W (d).



Obrázek 29: Graf závislosti délky výboje na průtoku argonu pro aplikátor 0°

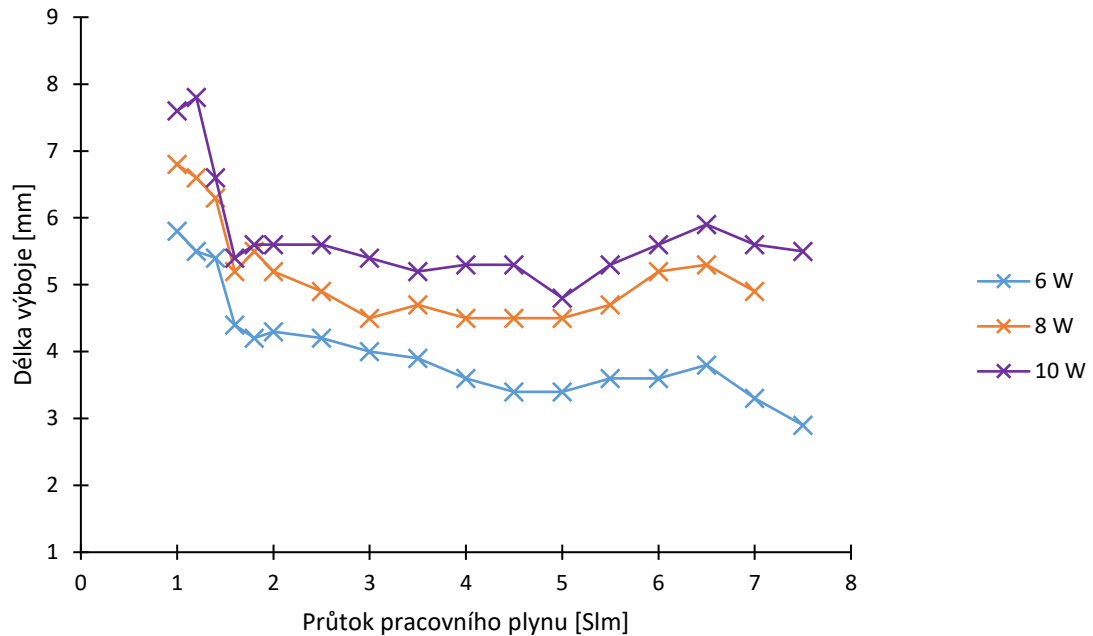


Obrázek 30: Fotografie výbojů aplikátoru s úhlem 0°; a – 1,2 Slm, 5 W; b – 6,0 Slm, 5 W; c – 1,2 Slm, 10 W; d – 7,5 Slm, 10 W

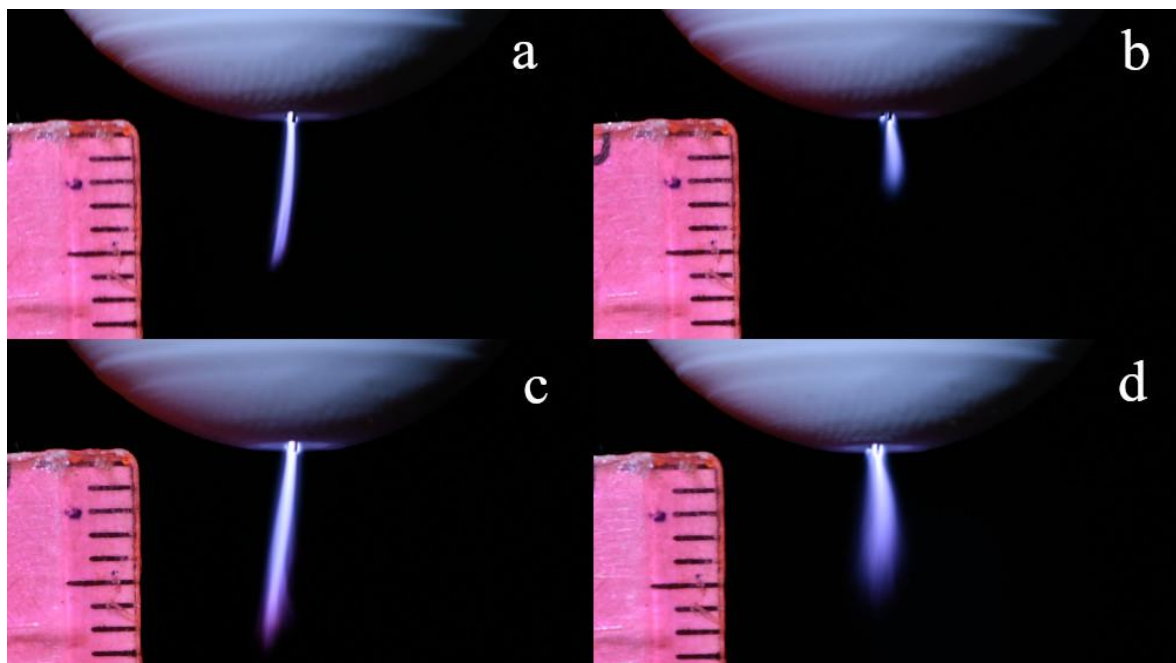
4.2.2 Vizuální pozorování výboje aplikátoru s úhlem výdechů argonu 15°

Pro aplikátor s úhlem 15° byly použity výkony 6, 8 a 10 W. Výboje byly stabilní v rozmezí průtoku 1 Slm až 7,5 Slm, s výjimkou výboje o výkonu 8 W, který byl stabilní pouze do maximálního průtoku 7 Slm. Průběh závislosti délky výboje na průtoku je uveden na Obrázku 31. Všechny výboje dosahují maxima délky při nejnižších průtocích argonu, poté se délka rychle zkracuje, než je dosaženo oblasti relativně konstantní délky. Je pozorovatelný mírný nárůst délky výboje u vysokých průtoků. Tato závislost se do jisté míry shoduje

se závislostí aplikátoru s úhlem 0° . Opět je zřejmé, že za vyššího výkonu se dosahuje delšího výboje. Na Obrázku 32 jsou zobrazeny fotografie výbojů aplikátoru s úhlem 15° , které opět vyobrazují mezní případy – nejdelší výboj s výkonem 6 W (a) a 10 W (c) a výboje o nejvyšším průtoku (7,5 Slm) pro výkon 6 W (b) a 10 W (d).



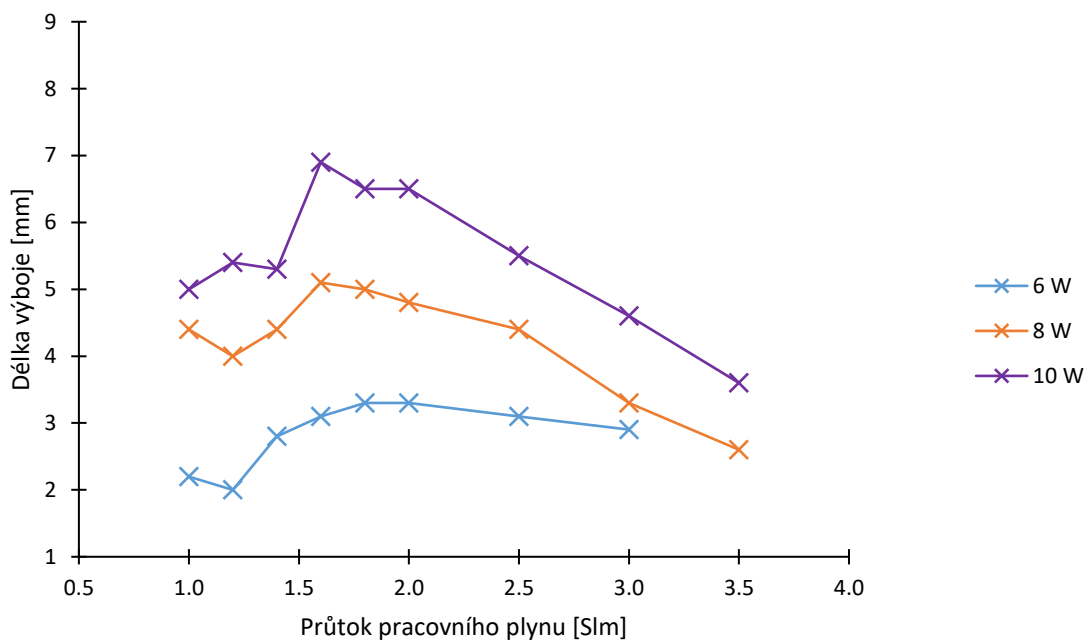
Obrázek 31: Graf závislosti délky výboje na průtoku argonu pro aplikátor 15°



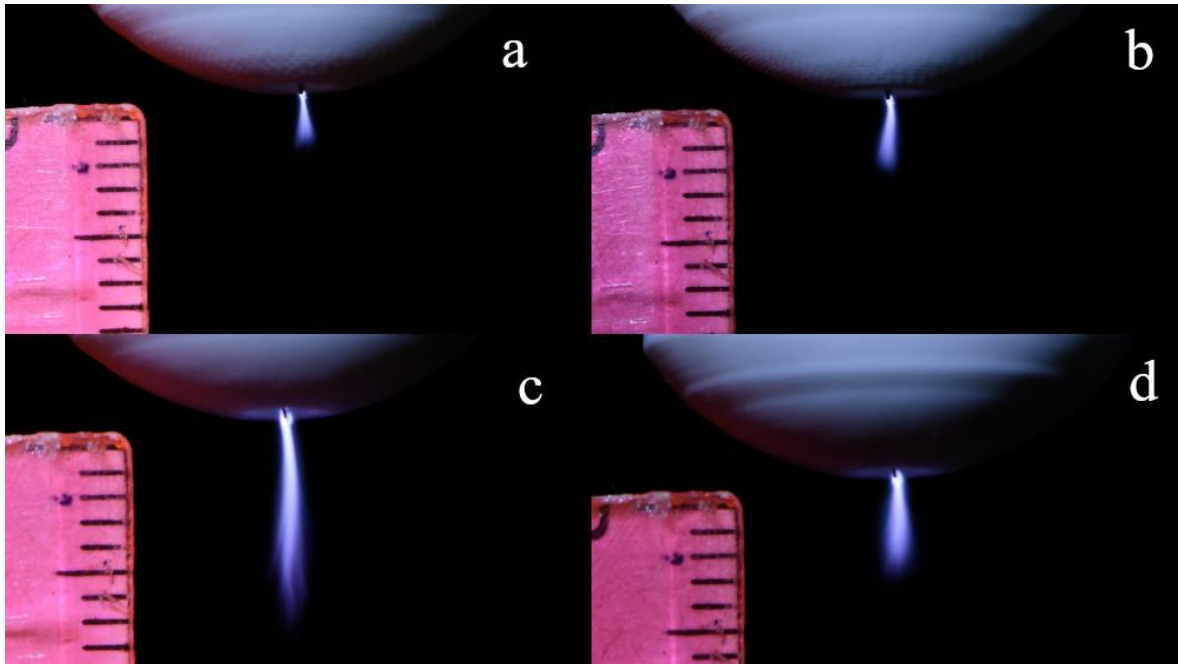
Obrázek 32: Fotografie výbojů aplikátoru s úhlem 15° ; a – 1 Slm, 6 W; b – 7,5 Slm, 6 W; c – 1,2 Slm, 10 W; d – 7,5 Slm, 10 W

4.2.3 Vizuální pozorování výboje aplikátoru s úhlem výdechů argonu 30°

Pro aplikátor s úhlem 30° byly rovněž použity výkony 6, 8 a 10 W. Výrazně se však lišily maximální průtoky argonu, od kterých výboj zhasínal. Při výkonu 6 W byl maximální průtok se stabilním výbojem 3 Slm, u výkonů 8 a 10 W to bylo 3,5 Slm. Závislost délky výboje na průtoku je uvedena na Obrázku 33. Rozdíly v délce výboje mezi jednotlivými výkony jsou zde větší než u předchozích aplikátorů. Maximální délky bylo také dosaženo za vyšších průtoků. U výkonu 10 W následoval strmý pokles délky, naopak u výkonu 6 W byl tento pokles velmi mírný. Na Obrázku 34 jsou fotografie nejnižšího (a) a nejvyššího (b) průtoku pro výkon 6 W a fotografie maximální (c) a minimální (d) délky výboje o výkonu 10 W.



Obrázek 33: Graf závislosti délky výboje na průtoku argonu pro aplikátor 30°



Obrázek 34: Fotografie výbojů aplikátoru s úhlem 30° ; a – 1 Slm, 6 W; b – 3 Slm, 6 W; c – 1,6 Slm, 10 W; d – 3,5 Slm, 10 W

5 ZÁVĚR

Tato práce se zabývala plazmatem a jeho diagnostikou pro terapeutické aplikace. Pomocí optické emisní spektroskopie byla provedena prostorová diagnostika podél osy plazmového výboje. Byly měřeny parametry plazmatu jako rotační teplota, vibrační excitační a elektronová excitační teplota. Dále byly měřeny intenzity částic – argonu, molekuly dusíku a molekulového iontu dusíku, a především intenzity reaktivních částic – hydroxylového radikálu, oxidu dusnatého a kyslíkového radikálu. Diagnostika byla provedena v závislosti na výkonu a na průtoku pracovního plynu, jímž byl argon. Pro generaci plazmového výboje byly použity tři nově vyvíjené experimentální aplikátory, které se lišily úhlem, pod kterým byl přiváděn argon do pracovního prostoru okolo koaxiálního kabelu. Tyto úhly byly 0° , 15° a 30° . Dále byly plazmové výboje pozorovány vizuálně. Z fotografií byly vyhodnoceny délky výbojů v závislosti na výkonu a průtoku argonu.

Závislost délky plazmového výboje na průtoku pracovního plynu při určitém výkonu se pro jednotlivé verze aplikátorů lišila. U aplikátoru s úhlem 0° se délka zkracovala se zvyšujícím se průtokem, u aplikátoru s úhlem 15° byla délka výrazně konstantnější. U aplikátoru s úhlem 30° dosahovala délka maxima, se zvyšujícím se výkonem pak dále klesala, přičemž strmost tohoto klesání závisela na konkrétním výkonu. Obecně pak lze říct, že se výboj s vyšším výkonem prodlužoval.

Ze spektroskopické diagnostiky lze vyvodit následující závěry – intenzita spektrálních přechodů reaktivních částic se obecně snižovala se zvyšujícím se průtokem argonu. V rámci stejného průtoku argonu se intenzita přechodů zvyšovala spolu s výkonem. Se zvyšujícím se průtokem se také zkracovala aktivní zóna výboje. Vypočtené rotační teploty byly kvůli metodě výpočtu zhruba dvojnásobné oproti skutečnosti. Výsledky ukazují, že plazmový výboj je vysoce reaktivní (obsahuje velké množství reaktivních částic), a zároveň se jeho povitová teplota pohybuje okolo teploty okolního prostředí. Právě tyto dva parametry jsou klíčovými pro potenciální uplatnění plazmového výboje například pro ošetření povrchových poranění kůže.

Do budoucna jsou připravovány další verze aplikátoru. Mezi hlavní cíle patří vylepšení tvaru aplikátoru, aby se lépe držel v ruce a manipulace s ním byla snadnější. Dále se pracuje na optimalizaci výstupní trysky. V optimálním případě by se plazmový výboj zapaloval sám bez dodatečného zdroje při primární ionizaci (zapálení výboje). Dosud se výboj zapaloval Teslovým transformátorem, který však z hlediska bezpečnosti není vhodným řešením. Nově vyvinutý aplikátor poté bude testován na mikroorganismech – cílem je omezení rozmnožování mikroorganismů, či úplná sterilizace. Budou také provedeny testy aplikace plazmatu pro zlepšení hojení ran. Aby bylo dosaženo optimálních výsledků, je potřeba v diagnostice plazmatu pokračovat i nadále.

6 LITERATURA

- [1] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. 1. vydanie. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 2006. ISBN 80-223-1983-X.
- [2] SAMUKAWA, Seiji, Masaru HORI, Shahid RAUF et al. The 2012 Plasma Roadmap. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2012, **45**(25) [cit. 2024-04-19]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/45/25/253001
- [3] FRIDMAN, Gregory, Gary FRIEDMAN, Alexander GUTSOL, Anatoly SHEKHTER, Victor VASILETS a Alexander FRIDMAN. Applied Plasma Medicine. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2008, **5**(6), 503-533 [cit. 2024-04-19]. ISSN 1612-8850. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.200700154
- [4] ATTRI, Pankaj, Kenji ISHIKAWA, Takamasa OKUMURA, Kazunori KOGA a Masaharu SHIRATANI. Plasma Agriculture from Laboratory to Farm: A Review. *Processes* [online]. 2020, **8**(8) [cit. 2024-04-19]. ISSN 2227-9717. Dostupné z: doi:10.3390/pr8081002
- [5] AUBRECHT, V. *Fyzika a diagnostika plazmatu* [online]. Fakulta elektrotechniky a komunikačných technológií VUT v Brně, 2007 [cit. 2024-04-01].
- [6] CONRADS, H a M SCHMIDT. 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
- [7] BOGAERTS, Annemie, Erik NEYTS, Renaat GIJBELS a Joost VAN DER MULLEN. Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2002, **57**(4), 609-658. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/S0584-8547(01)00406-2
- [8] SCHUTZE, A., J.Y. JEONG, S.E. BABAYAN, JAEYOUNG PARK, G.S. SELWYN a R.F. HICKS. The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. *IEEE Transactions on Plasma Science* [online]. 1998, **26**(6), 1685-1694 [cit. 2024-04-05]. ISSN 00933813. Dostupné z: doi:10.1109/27.747887
- [9] KOGELSCHATZ, U., B. ELIASSON a W. EGLI. From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges. *Pure and Applied Chemistry* [online]. 1999, **71**(10), 1819-1828 [cit. 2024-04-05]. ISSN 1365-3075. Dostupné z: doi:10.1351/pac199971101819
- [10] ELIASSON, B, M HIRTH a U KOGELSCHATZ. Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 1987,

20(11), 1421-1437 [cit. 2024-04-05]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/20/11/010

- [11] SIEMENS, W. Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrahten. *Annalen der Physik* [online]. 1857, **178**(9), 66-122 [cit. 2024-04-05]. ISSN 0003-3804. Dostupné z: doi:10.1002/andp.18571780905
- [12] GOOSSENS, O., E. DEKEMPENEER, D. VANGENEUGDEN, R. VAN DE LEEST a C. LEYS. Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition, cleaning and activation. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2001, **142-144**, 474-481 [cit. 2024-04-05]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/S0257-8972(01)01140-9
- [13] HOFFMANN, Clotilde, Carlos BERGANZA a John ZHANG. Cold Atmospheric Plasma: methods of production and application in dentistry and oncology. *Medical Gas Research*. 2013, **3**(1). ISSN 2045-9912. Dostupné z: doi:10.1186/2045-9912-3-21
- [14] PANG, Lei, Kun HE a Dong DI. Effect of Pulse Polarity on Nanosecond Surface Dielectric Barrier Discharge. *IEEE Transactions on Plasma Science* [online]. 2014, **42**(10), 2340-2341 [cit. 2024-04-16]. ISSN 0093-3813. Dostupné z: doi:10.1109/TPS.2014.2320278
- [15] WINTER, J, R BRANDENBURG a K-D WELTMANN. Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. 2015, **24**(6) [cit. 2024-04-05]. ISSN 0963-0252. Dostupné z: doi:10.1088/0963-0252/24/6/064001
- [16] LAROUSSE, Mounir a Tamer AKAN. Arc-Free Atmospheric Pressure Cold Plasma Jets: A Review. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2007, **4**(9), 777-788 [cit. 2024-04-05]. ISSN 1612-8850. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.200700066
- [17] LEE, Bong-ju, Yukihiro KUSANO, Nobuko KATO, Kazuo NAITO, Takao HORIUCHI a Hideomi HIDEOMI KOINUMA. Oxygen Plasma Treatment of Rubber Surface by the Atmospheric Pressure Cold Plasma Torch. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 1997, **36**(5) [cit. 2024-04-05]. ISSN 0021-4922. Dostupné z: doi:10.1143/JJAP.36.2888
- [18] FERREIRA, Carlos a Michel MOISAN, ed. *Microwave Discharges: Fundamentals and Applications* [online]. Springer New York, 2013 [cit. 2024-04-16]. ISBN 978-1-4899-1130-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4899-1130-8
- [19] TANARRO, Isabel, Víctor HERRERO, Esther CARRASCO a Miguel JIMÉNEZ-REDONDO. Cold plasma chemistry and diagnostics. *Vacuum* [online]. 2011, **85**(12), 1120-1124 [cit. 2024-02-16]. ISSN 0042207X. Dostupné z: doi:10.1016/j.vacuum.2010.12.027

- [20] LIEBERMANN, Michael a Allan LICHTENBERG. *PRINCIPLES OF PLASMA DISCHARGES AND MATERIALS PROCESSING*. Second edition. Wiley, 2005. ISBN 0-471-72001-1.
- [21] FANTZ, U. Basics of plasma spectroscopy. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. 2006, **15**(4), 137-147 [cit. 2024-02-16]. ISSN 0963-0252. Dostupné z: doi:10.1088/0963-0252/15/4/S01
- [22] HERMAN, Irving P. Optical Emission Spectroscopy. In: *Optical Diagnostics for Thin Film Processing*. Elsevier, 1996, s. 157-213. ISBN 9780123420701. Dostupné z: doi:10.1016/B978-012342070-1/50007-3
- [23] BALL, David W. *The Basics of Spectroscopy*. SPIE Press, 2001. ISBN 081944104X.
- [24] GÜNLER, Helmut a Alex WILLIAMS. *Handbook of Analytical Techniques*. Weinheim: Wiley, 2001. ISBN 9783527301652.
- [25] ELDOR, Paul, Jerry MELILLO, Roger KNOWLES a Henry BLACKBURN. *Nitrogen Isotope Techniques*. Elsevier, 2012. ISBN 0080924077.
- [26] MURTY, M. V. Theory and Principles of Monochromators, Spectrometers and Spectrographs. *Optical Engineering* [online]. 1974, **13**(1) [cit. 2024-04-09]. ISSN 0091-3286. Dostupné z: doi:10.1117/12.7971672
- [27] DHARINI, M., S. JASPIN a R. MAHENDRAN. Cold plasma reactive species: Generation, properties, and interaction with food biomolecules. *Food Chemistry* [online]. 2023, **405** [cit. 2024-03-15]. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2022.134746
- [28] PHANIENDRA, Alugoju, Dinesh JESTADI a Latha PERIYASAMY. Free Radicals: Properties, Sources, Targets, and Their Implication in Various Diseases. *Indian Journal of Clinical Biochemistry* [online]. 2015, **30**(1), 11-26 [cit. 2024-03-15]. ISSN 0970-1915. Dostupné z: doi:10.1007/s12291-014-0446-0
- [29] VALKO, Marian, Dieter LEIBFRITZ, Jan MONCOL, Mark CRONIN, Milan MAZUR a Joshua TELSNER. *Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease* [online]. 2007, **39**(1), 44-84 [cit. 2024-03-15]. ISSN 13572725. Dostupné z: doi:10.1016/j.biocel.2006.07.001
- [30] GRAVES, David B. The emerging role of reactive oxygen and nitrogen species in redox biology and some implications for plasma applications to medicine and biology. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2012, **45**(26) [cit. 2024-03-15]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/45/26/263001

- [31] CHOE, Eunok a David MIN. Chemistry and Reactions of Reactive Oxygen Species in Foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [online]. 2006, **46**(1), 1-22 [cit. 2024-03-15]. ISSN 1040-8398. Dostupné z: doi:10.1080/10408390500455474
- [32] LIU, Dawei, Yanzhe ZHANG, Maoyuan XU, Hongxiang CHEN, Xinpei LU a Kostya OSTRIKOV. Cold atmospheric pressure plasmas in dermatology: Sources, reactive agents, and therapeutic effects. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2020, **17**(4) [cit. 2024-03-21]. ISSN 1612-8850. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.201900218
- [33] GAN, Lu, Song ZHANG, Devesh POORUN, Dawei LIU, Xinpei LU, Mengwen HE, Xiaoru DUAN a Hongxiang CHEN. Medical applications of nonthermal atmospheric pressure plasma in dermatology. *JDDG: Journal der Deutschen Dermatologischen Gesellschaft* [online]. 2018, **16**(1), 7-13 [cit. 2024-02-09]. ISSN 1610-0379. Dostupné z: doi:10.1111/ddg.13373
- [34] KAJIYAMA, Hiroaki, Fumi UTSUMI, Kae NAKAMURA, Hiromasa TANAKA, Masaaki MIZUNO, Shinya TOYOKUNI, Masaru HORI a Fumitaka KIKKAWA. Possible therapeutic option of aqueous plasma for refractory ovarian cancer. *Clinical Plasma Medicine* [online]. 2016, **4**(1), 14-18 [cit. 2024-02-09]. ISSN 22128166. Dostupné z: doi:10.1016/j.cpme.2015.12.002
- [35] METELMANN, Hans-Robert, Christian SEEBAUER, Vandana MILLER et al. Clinical experience with cold plasma in the treatment of locally advanced head and neck cancer. *Clinical Plasma Medicine* [online]. 2018, **9**, 6-13 [cit. 2024-03-23]. ISSN 22128166. Dostupné z: doi:10.1016/j.cpme.2017.09.001
- [36] HEINLIN, Julia, Gregor MORFILL, Michael LANDTHALER, Wilhelm STOLZ, Georg ISBARY, Julia ZIMMERMANN, Tetsuji SHIMIZU a Sigrid KARRER. Plasma medicine: possible applications in dermatology. *JDDG: Journal der Deutschen Dermatologischen Gesellschaft* [online]. 2010, **8**(12), 968-976 [cit. 2024-02-10]. ISSN 1610-0379. Dostupné z: doi:10.1111/j.1610-0387.2010.07495.x
- [37] KONG, M, G KROESEN, G MORFILL, T NOSENKO, T SHIMIZU, J VAN DIJK a J ZIMMERMANN. Plasma medicine: an introductory review. *New Journal of Physics* [online]. 2009, **11**(11) [cit. 2024-02-10]. ISSN 1367-2630. Dostupné z: doi:10.1088/1367-2630/11/11/115012
- [38] HEE LEE, Mi, Bong JOO PARK, Soo CHANG JIN et al. Removal and sterilization of biofilms and planktonic bacteria by microwave-induced argon plasma at atmospheric pressure. *New Journal of Physics* [online]. 2009, **11**(11) [cit. 2024-02-10]. ISSN 1367-2630. Dostupné z: doi:10.1088/1367-2630/11/11/115022
- [39] DUBEY, Sunil, Shraddha PARAB, Amit ALEXANDER, Mukta AGRAWAL, Vaishnav ACHALLA, Udit PAL, Murali PANDEY a Prashant KESHARWANI. Cold atmospheric plasma therapy in wound healing. *Process Biochemistry* [online]. 2022,

112, 112-123 [cit. 2024-03-23]. ISSN 13595113. Dostupné z: doi:10.1016/j.procbio.2021.11.017

- [40] GRAVES, David B. Mechanisms of Plasma Medicine: Coupling Plasma Physics, Biochemistry, and Biology. *IEEE Transactions on Radiation and Plasma Medical Sciences* [online]. 2017, **1**(4), 281-292 [cit. 2024-03-23]. ISSN 2469-7311. Dostupné z: doi:10.1109/TRPMS.2017.2710880
- [41] EMING, Sabine, Paul MARTIN a Marjana TOMIC-CANIC. Wound repair and regeneration: Mechanisms, signaling, and translation. *Science Translational Medicine* [online]. 2014, **6**(265) [cit. 2024-03-23]. ISSN 1946-6234. Dostupné z: doi:10.1126/scitranslmed.3009337
- [42] EMMERT, Steffen, Franziska BREHMER, Holger HÄNßLE et al. Atmospheric pressure plasma in dermatology: Ulcer treatment and much more. *Clinical Plasma Medicine* [online]. 2013, **1**(1), 24-29 [cit. 2024-03-23]. ISSN 22128166. Dostupné z: doi:10.1016/j.cpme.2012.11.002
- [43] SAMSAVAR, Shirin, Hamidreza MAHMOUDI, Mohammad KHANI, Maryam DANESHPAZHOOH a Babak SHOKRI. Treatment of Chronic Venous Ulcer with Cold Atmospheric Plasma Jet. *Case Reports in Dermatology* [online]. 2022, **14**(3), 344-349 [cit. 2024-03-23]. ISSN 1662-6567. Dostupné z: doi:10.1159/000527018
- [44] BRUGGEMAN, P, M KUSHNER, B LOCKE et al. Plasma–liquid interactions: a review and roadmap. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. 2016, **25**(5) [cit. 2024-03-31]. ISSN 1361-6595. Dostupné z: doi:10.1088/0963-0252/25/5/053002
- [45] ZHOU, Renwu, Rusen ZHOU, Peiyu WANG et al. Plasma-activated water: generation, origin of reactive species and biological applications. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2020, **53**(30) [cit. 2024-03-31]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6463/ab81cf
- [46] THIRUMDAS, Rohit, Anjinelyulu KOTHAKOTA, Uday ANNAPURE, Kaliramesh SILIVERU, Renald BLUNDELL, Ruben GATT a Vasilis VALDRAMIDIS. *Plasma activated water (PAW): Chemistry, physico-chemical properties, applications in food and agriculture* [online]. 2018, **77**, 21-31 [cit. 2024-03-31]. ISSN 09242244. Dostupné z: doi:10.1016/j.tifs.2018.05.007
- [47] JUDÉE, F., S. SIMON, C. BAILLY a T. DUFOUR. Plasma-activation of tap water using DBD for agronomy applications: Identification and quantification of long lifetime chemical species and production/consumption mechanisms. *Water Research* [online]. 2018, **133**, 47-59 [cit. 2024-03-31]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2017.12.035
- [48] TAKAHATA, Junichiro, Koichi TAKAKI, Naoya SATTA, Katsuyuki TAKAHASHI, Takuya FUJIO a Yuji SASAKI. Improvement of growth rate of plants

- by bubble discharge in water. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 2014, **54**(1) [cit. 2024-03-31]. ISSN 0021-4922. Dostupné z: doi:10.7567/JJAP.54.01AG07
- [49] TAKAKI, K, J TAKAHATA, S WATANABE, N SATTA, O YAMADA, T FUJIO a Y SASAKI. Improvements in plant growth rate using underwater discharge. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2013, **418** [cit. 2024-03-31]. ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/418/1/012140
- [50] SARINONT, T, T AMANO, S KITAZAKI, K KOGA, G UCHIDA, M SHIRATANI a N HAYASHI. Growth enhancement effects of radish sprouts: atmospheric pressure plasma irradiation vs. heat shock. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2014, **518** [cit. 2024-03-31]. ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/518/1/012017
- [51] NAÏTALI, Murielle, Georges KAMGANG-YOUBI, Jean-Marie HERRY, Marie-Noëlle BELLON-FONTAINE a Jean-Louis BRISSET. Combined Effects of Long-Living Chemical Species during Microbial Inactivation Using Atmospheric Plasma-Treated Water. *Applied and Environmental Microbiology* [online]. 2010, **76**(22), 7662-7664 [cit. 2024-03-31]. ISSN 0099-2240. Dostupné z: doi:10.1128/AEM.01615-10
- [52] SOUŠKOVÁ, H., V. SCHOLTZ, J. JULÁK, L. KOMMOVÁ, D. SAVICKÁ a J. PAZLAROVÁ. The survival of micromycetes and yeasts under the low-temperature plasma generated in electrical discharge. *Folia Microbiologica* [online]. 2011, **56**(1), 77-79 [cit. 2024-03-31]. ISSN 0015-5632. Dostupné z: doi:10.1007/s12223-011-0005-5
- [53] SHAINSKY, Natalie, Danil DOBRYNIN, Utku ERCAN et al. Retraction: Plasma Acid. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2012, **9**(6) [cit. 2024-03-31]. ISSN 1612-8850. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.201100084
- [54] LI, Yinglong, Jie PAN, Guopin YE, Qian ZHANG, Jing WANG, Jue ZHANG a Jing FANG. In vitro studies of the antimicrobial effect of non-thermal plasma-activated water as a novel mouthwash. *European Journal of Oral Sciences* [online]. 2017, **125**(6), 463-470 [cit. 2024-03-31]. ISSN 0909-8836. Dostupné z: doi:10.1111/eos.12374
- [55] CHENG, Yun-Chien, Chia-Hua WU, Chih-Tung LIU, Chia-Yung LIN, Hsuan-Ping CHIANG, Tsung-Wen CHEN, Chao-Yu CHEN a Jong-Shinn WU. Tooth bleaching by using a helium-based low-temperature atmospheric pressure plasma jet with saline solution. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2017, **14**(11) [cit. 2024-03-31]. ISSN 16128850. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.201600235

- [56] BOGDANOV, Todor a Evgenia BENOVA. *DEVICE FOR CREATING LOW-TEMPERATURE PLASMA TORCH*. Vynálezci Todor BOGDANOV a Evgenia BENOVA. Bulharsko. 4602 U1. Přihlášeno 13.11.2023. Uděleno 14.12.2023.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

DBD	dielektrický bariérový výboj (dielectric barrier discharge)
APPJ	plazmová tryska za atmosférického tlaku (atmospheric pressure plasma jet)
FE-DBD	dielektrický bariérový výboj s plovoucí elektrodou (floating electrode dielectric barrier discharge)
RF	radiofrekvenční (radio frequency)
MW	mikrovlnný (microwave)
VUV	vakuové ultrafialové záření (vacuum ultraviolet)
UV	ultrafialové záření (ultraviolet)
VIS	viditelné záření (visible)
IR	infračervené záření (infrared)
CCD	snímač s vázanými náboji (charge-coupled device)
ROS	reaktivní částice kyslíku (reactive oxygen species)
RNS	reaktivní částice dusíku (reactive nitrogen species)
RONs	reaktivní částice kyslíku a dusíku (reactive oxygen and nitrogen species)
SLM	standardní litry za minutu (standard litre per minute)
PAW	plazmatem aktivovaná voda (plasma-activated water)