



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 AKTIVNÍCH ČÁSTIC GENEROVANÝCH
PLAZMATEM MIKROVLNNÉHO VÝBOJE V INTERAKCI S
KAPALINAMI**

DIAGNOSTICS OF ACTIVE PARTICLES GENERATED BY THE INTERACTION OF PLASMA MICROWAVE
DISCHARGE WITH LIQUIDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Kateřina Kovaříková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1517/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Kateřina Kovaříková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Diagnostika aktivních částic generovaných plazmatem mikrovlnného výboje v interakci s kapalinami

Zadání bakalářské práce:

- Seznamte se s problematikou elektrických výbojů generovaných v plynech a nad hladinou kapalin.
- Proveďte odbornou rešerši zaměřenou na tvorbu chemicky aktivních částic v plazmatu a v kapalinách po interakci s plazmatem a jejich identifikaci.
- Identifikujte aktivní částice produkované interakcí plazmatu mikrovlnného výboje s povrchem vody, resp. vodného roztoku.
- Prostudujte vliv experimentálních podmínek na tvorbu aktivních částic.

Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2020:

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

Kateřina Kovaříková
student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se v první části zabývá problematikou elektrických výbojů generovaných v plynech a nad hladinou kapalin. Zaměřuje se na tvorbu aktivních částic v plazmatu a jejich následné analyzování vhodnými analytickými metodami. Druhá část se zabývá identifikací aktivních částic v plazmatu mikrovlnného výboje v plynu a při interakci s povrchem vodného roztoku. Cílem práce bylo prostudování vlivu experimentálních podmínek na tvorbu aktivních částic, konkrétně dusičnanových a dusitanových iontů.

ABSTRACT

The first part of this Bachelor's thesis describes problems of electric discharges in gas and on a surface of water solutions. It focuses on the generation of the active particles that are generated during the discharge and their subsequent analysis by appropriate analytical methods. The second part focuses on identification of the active particles that are generated during the microwave discharge in gas phase and during the interaction with water solution surface. The aim is to determine the influence of experimental conditions on the information of the active particles, specifically the nitrates and nitrite ions.

KLÍČOVÁ SLOVA: Mikrovlnný výboj, diagnostika plazmatu, plazma v kapalinách, dusičnany, dusitany

KEY WORDS: microwave discharge, plasma diagnostics, plasma in liquids, nitrates, nitrites

KOVAŘÍKOVÁ, Kateřina. *Diagnostika aktivních částic generovaných plazmatem mikrovlnného výboje v interakci s kapalinami* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-07-31]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123767>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Zdenka Kozáková.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem úplně a správně citovala. Bakalářská 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 bakalářské práce doc. Ing. Zdence Kozákové Ph.D. za ochotu, pohotovost a dohled při měření i zpracování této práce. Děkuji i svým rodičům a kamarádce Pavlíně za podporu při vzniku této práce.

OBSAH

1	ÚVOD.....	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Co je to plazma?	8
2.2	Generace plazmatu	9
2.2.1	Townsendova teorie.....	9
2.3	Výboje v plynech.....	10
2.3.1	Doutnavý výboj	10
2.3.2	Obloukový výboj	11
2.3.3	Koróna	11
2.3.4	Jiskrový výboj	11
2.3.5	Vysokofrekvenční výboje.....	12
2.4	Fyzikální a chemické procesy	12
2.4.1	Pohyby v elektrickém poli.....	12
2.4.2	Ionizace molekul	13
2.5	Interakce plazmatu s povrchy	14
2.5.1	Interakce plazmatu s vodou	15
2.5.2	Plazmatem aktivovaná voda (PAW).....	16
2.6	Interakce plazmatu s tkáněmi	16
2.7	Aplikace plazmatu v biomedicíně	16
2.8	Analytické metody pro rozbor aktivních částic výboje v interakci s kapalinou.....	17
2.8.1	Optická emisní spektrometrie (OES).....	17
2.8.2	UV-VIS spektrometrie.....	18
2.8.3	Kolorimetrické stanovení peroxidu vodíku	20
2.8.4	Kolorimetrické stanovení oxidů dusíku.....	20
3	Experimentální část	21
3.1	Aparatura	21
3.1.1	Mikrovlnný výboj.....	21
3.2	Chemikálie.....	22
3.3	Analytické metody stanovení	23
3.3.1	Spektrometr	23
3.4	Pracovní postup	25
4	Výsledky a diskuze	27
4.1	Časová závislost	27
4.2	Průtoková závislost.....	28
4.3	Vývoj v čase	30
4.3.1	Stabilita vzorku smíchaného s činidlem ihned po opracování.....	30
4.3.2	Stabilita vzorku smíchaného s činidlem po stanovené době od opracování.....	32
4.4	Dlouhodobá závislost	33
5	Závěr.....	36

6	Použité reference	37
7	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	40

1 ÚVOD

Jak je všeobecně známo, plazma je čtvrté skupenství hmoty, které se vyznačuje vysokou energií molekul a jejich částí. Ve vesmíru se vyskytuje v různých formách, tvoří například hvězdy, slunečný vítr či mlhoviny. V přírodě se s ním můžeme setkat pouze krátkodobě ve formě blesku či polární záře.

Plazma generované mikrovlnným výbojem vyvolává v kapalinách procesy, které vedou k disociaci a ionizaci molekul vody, čímž dochází ke vzniku vysoce reaktivních radikálů, iontů a molekul. Tyto částice dále reagují s molekulami dusíku, hydroxylovými radikály, radikály oxidů dusíku a radikály kyslíku z okolního vzduchu.

Cílem mé bakalářské práce je diagnostika aktivních částic generovaných plazmatem mikrovlnného výboje v kapalinách, respektive při interakci s vodní hladinou. Hlavním předmětem zájmu bude sledování koncentrací dusičnanových a dusitanových iontů v roztocích destilované a kohoutkové vody v závislosti na experimentálních podmínkách. Dusitanové ionty v pitné vodě mohou představovat riziko, obzvláště pro malé děti do věku 6 měsíců, protože jsou toxické. Při otravě ztrácí hemoglobin schopnost transportu kyslíku a hrozí udušení. Dusičnany jsou nebezpečné z toho důvodu, že se v trávicím traktu (či ve vodě vlivem mikroorganismů) redukují na dusitany. S rozmachem zemědělství a využívání dusíkatých hnojiv se dusičnany ve vodě vyskytují již zcela běžně. Limitní koncentrace dusičnanů pro pitnou vodu je 50 mg/l a koncentrace dusitanů 0,5 mg/l.

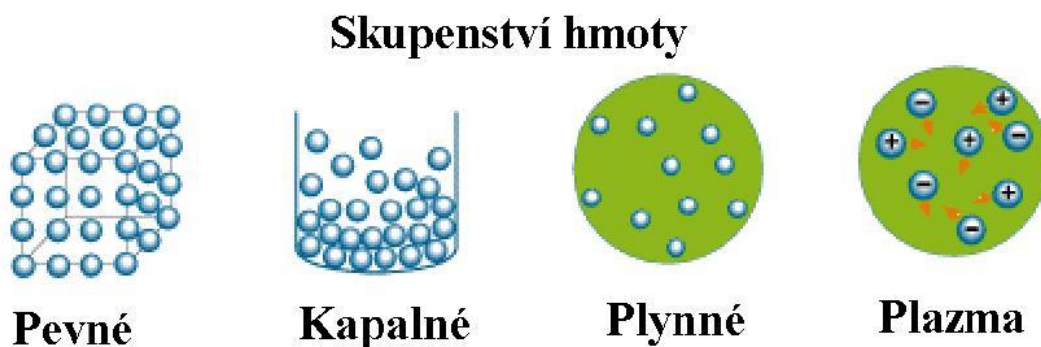
Teoretická část se zabývá generací plazmatu, výboji v plynech a fyzikálními a chemickými procesy, které probíhají v plazmatu. Důležitou částí je popis interakce plazmatu s různými povrchy, například s vodní hladinou, pevnými povrchy či tkáněmi. Dále jsou rozebrány analytické metody vhodné pro rozbor aktivních částic výboje v interakci s kapalinou.

Praktická část zkoumá vliv experimentálních podmínek na koncentraci aktivních částic ve vodném roztoku. Sledovanými parametry jsou doba působení plazmatu mikrovlnného výboje na vzorek, průtok plynu a vývoj koncentrace částic v čase po ukončení působení plazmatu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Co je to plazma?

Pokud se plyn dostatečně zahřeje a jeho atomy do sebe začnou narážet, dojde k odtržení elektronů z obalu a vzniku plazmatu. Hranice mezi velmi slabě ionizovaným plynem a plazmatem je tak tenká, že jde do značné míry o otázku názvosloví [1].



Obr. 1: Čtyři skupenství hmoty [2]

Ionizovaný plyn považovaný za plazma musí splňovat podmínku kolektivního chování a kvazineutrality. Kolektivním chováním rozumíme pohyby částic v určitém místě, které ovlivní stav plazmatu v jiné, i mnohem vzdálenější, oblasti. Je to způsobeno nabitými částicemi (ionty a elektrony, viz Obr. 1), které kolem sebe vytvářejí elektrické pole. Jejich pohybem vzniká pole elektromagnetické, které působí i na vzdálenější částice. Na rozdíl od plynů, u kterých je ovlivňováno pouze nejbližší okolí. Od plynů se plazma kvůli nabitým částicím výrazně odlišuje také svou viskozitou či tepelnou vodivostí. Proto se plazma často označuje jako čtvrté skupenství hmoty. Kvazineutralitou rozumíme přibližnou rovnost zastoupení kladně a záporně nabitých částic v celém jeho objemu, aby plazma navenek vykazovalo neutrální chování [3,4].

2.2 Generace plazmatu

Plazma se v přírodě vyskytuje pouze krátkodobě jako polární záře, blesky či oheň. Po dobu experimentu je tedy nutné ho v laboratoři vytvořit, podobné je to i s technickým využitím. Rozlišujeme dva způsoby generace plazmatu. První z nich spočívá v ohřátí plynu na několik tisíc K. Při zvyšování teploty plynu narůstá kinetická energie molekul a při vzájemných srážkách může dojít k jejich ionizaci. Současně se vytváří dvojice elektron-kladný ion a vzniká ionizovaný plyn. Takto vytvořené plazma se nachází ve stavu termodynamické rovnováhy, existuje tedy i proces, při kterém nabitě částice zanikají, nazývá se elektron-iontová rekombinace. Pokud se omezíme na jednoatomové plyny, můžeme proces ionizace popsat jednoduchou reakcí prvního řádu, viz rovnice 1.1.



kde A označuje atom plynu, A^+ kladně nabitou částici a e^- volný elektron. Podobných reakcí probíhá v plynu současně mnoho, lze předpokládat, že jsou na sobě nezávislé.

Druhý způsob generace plazmatu je založen na využití elektrických výbojů, v praxi se s ním setkáváme častěji. Takto vzniklé plazma je nerovnovážné, to znamená, že jeho vlastnosti nelze popsat pomocí termodynamiky. Lze definovat pouze metodami fyzikální kinetiky, konkrétně rozdělovací funkcí pro rychlost nabitých částic v elektrickém poli, jejíž tvar je třeba odvodit z kinetické rovnice [5].

2.2.1 Townsendova teorie

První teorie, která se zabývá plynnými elektrickými výboji, je Townsendova teorie. Každý elektron během pohybu k anodě ionizuje neutrální částice plynu, dojde ke vzniku dalšího elektronu, který je zároveň s původním elektronem urychlen elektrickým polem. Oba elektrony nárazem znovu ionizují neutrální molekuly za vzniku dalších elektronů. Z počátečního elektronu tedy vzniká celá lavina, v níž počet elektronů exponenciálně narůstá [3].

2.3 Výboje v plynech

Podle střední energie částic můžeme plazma rozdělit na vysokoteplotní a nízkoteplotní. Za vysokoteplotní považujeme plazma v případě, že střední energie nabitých částic přesahuje hodnotu 100 eV, což by v praxi odpovídalo teplotě zhruba 10^7 K. Takové plazma je vlivem vysoké teploty a energie téměř 100% ionizované. Nachází se v jádře Slunce a hvězd, kde probíhá termionukleární syntéza. Na druhou stranu plazma ve výbojích a v plazmatických technologiích je považováno za nízkoteplotní [5]. V nízkoteplotním plazmatu dochází k ionizaci pouze 1 až 10 % molekul. Díky tomu má nízkoteplotní plazma řadu výhod při použití na úpravu veškerých pevných a kapalných materiálů:

- Nezvyšuje teplotu opracovávaného materiálu, ani neznečišťuje povrch chemicky agresivními látkami
- Finančně je velmi výhodné
- Při jeho aplikaci nevznikají nežádoucí vedlejší produkty
- Umožňuje lokální opravu velkých objektů, které není možné umístit do uzavřeného prostoru

Nízkoteplotní plazma může být generováno různými elektrickými výboji v plynech, například korónou, dielektrickým bariérovým výbojem (DBD) nebo plazmovým jetem [6].

Pokud prochází elektrický proud plynem, vzniká jev nazývaný elektrický výboj (EV). Podmínkou vzniku výboje je existence volných elektronů a iontů, které slouží jako nosiče náboje, a elektrická energie dodávaná do plynu. Výboje můžeme dělit na základě délky jeho trvání, typu buzení nebo přítomnosti ionizačního činidla. Pokud je nutná přítomnost ionizátoru, hovoříme o nesamostatném elektrickém výboji. Takový výboj zanikne, jakmile přestane ionizátor působit. Na druhou stranu samostatný elektrický výboj existuje díky vlastní ionizaci [7].

2.3.1 Doutnavý výboj

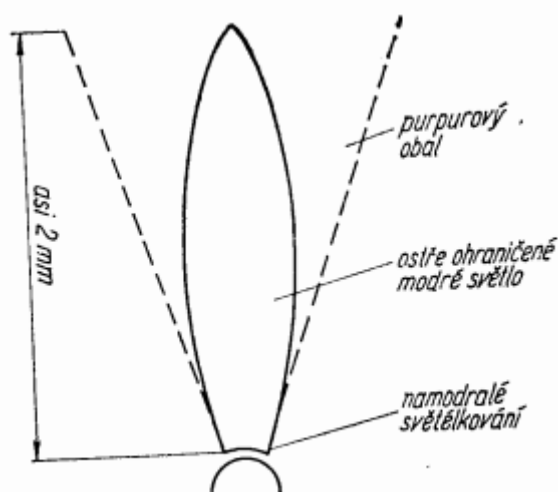
Doutnavý výboj patří mezi samostatné výboje, obsahuje viditelnou složku, kterou lze pozorovat ve výbojových trubicích za snížených tlaků. Probíhá při malých proudech (řádově miliampéry) a nízkých teplotách výbojky i elektrod. Je úsporným zdrojem světla, proto se využívá v řadě výbojek (xenonová, sodíková, rtuťová...) a v zářivkách. Světlo výbojek je při určitém příkonu zhruba 5krát intenzivnější než světlo klasických žárovek. Doutnavý výboj může být také zdrojem UV záření [7].

2.3.2 Obloukový výboj

Jedná se o samostatný výboj v plynu, který vzniká při atmosférickém nebo zvýšeném tlaku. Je charakteristický velkým proudem protékajícím výbojovou drahou (tzv. plazmovým kanálem). S velkým proudem pak souvisí vysoká teplota plazmatu (v řádu tisíců kelvinů) a intenzivní vyzařování oblouku. Využívá se při tavení, obloukovém sváření kovů a nově také v nanotechnologiích, například při produkci nanočástic a uhlíkových nanotrubelek [3, 7].

2.3.3 Koróna

Koróna vzniká za atmosférického tlaku v nehomogenním elektrickém poli v okolí elektrod s malým poloměrem křivosti povrchu. Může se jednat o hroty, dráty či úzké štěrby [3]. Způsobuje ztráty na vedení vysokého napětí, zároveň ruší rozhlas i televizi [7]. Koróna je znázorněna na Obr. 2.



Obr. 2: Schématické znázornění koróny [8]

2.3.4 Jiskrový výboj

Jiskrový výboj patří mezi samostatné krátkodobé výboje. K jeho vzniku dochází při vysokém napětí mezi dvěma vodiči za atmosférického tlaku. Bývá doprovázen světelnými či zvukovými efekty. Vnější vzhledem se podobá krátce trvajícím elektrickým obloukům. Jiskra je tvořena výbojovými kanály malého průřezu, které vyzařují velmi intenzivní světlo a dochází v nich k ionizaci při teplotě až 30 000 K. K nejznámějším jiskrovým výbojům patří blesk [3, 7].

2.3.5 Vysokofrekvenční výboje

Při použití vysokofrekvenčního zdroje vysokého napětí nejsou jednotlivé části výboje rozlišeny. Používají se frekvence od řádu kHz (audiofrekvenční) přes široké spektrum MHz (radiofrekvenční) až po desítky GHz (mikrovlnné zdroje). Po celou dobu trvání periody napětí je vytvořen stacionární stav, jako například u stejnosměrného doutnavého výboje. Charakteristické pro vysokofrekvenční výboje je skutečnost, že procesy probíhající na elektrodách nemají žádný vliv na vlastnosti výboje. Zvláštními typy vf výbojů jsou bezelektrodové a jednopólové (pochodňové) výboje.

V této práci byl zkoumán mikrovlnný plazmový jet/tryska, tj. jednopólový výboj generovaný vysokým napětím o frekvenci v oblasti mikrovln (GHz) [3].

2.4 Fyzikální a chemické procesy

Elektrické výboje v plynech a kapalinách vyvolávají vznik chemických a fyzikálních procesů. Chemickými procesy rozumíme například tvorbu aktivních radikálů (vodíkových, kyslíkových a hydroxylových). Může docházet i ke vzniku molekul, zejména peroxidu vodíku, ozonu a některých oxidů dusíku, které se vyznačují delší životností [9].

Mezi fyzikální procesy lze zařadit UV záření, působení elektrického pole či rázové vlny, které se však objevují pouze v hustém prostředí (především tedy u výbojů v kapalinách) [10].

2.4.1 Pohyby v elektrickém poli

Působením homogenního elektrického pole je částice urychlována, dokud nenarazí na molekulu plynu. Při srážce odevzdá část své energie a současně změni směr pohybu. Tento děj se opakuje, dokud nenastane ustálený stav, kdy je celková ztráta energie během srážek vykompenzována prací elektrického pole. Výsledkem je situace, kdy je střední rychlost částice V (driftová rychlost) konstantní v čase a je úměrná intenzitě elektrického pole E . Tento experimentálně ověřený poznatek lze popsat vztahem:

$$V = \mu E. \quad (2.2)$$

Koeficient μ nazýváme *pohyblivost nabitě částice*. Při působení slabých elektrických polí bývá obvykle konstantní, při silnějších polích s rostoucí intenzitou pole klesá [5].

2.4.2 Ionizace molekul

Ionizace je v plazmatu zásadním procesem, protože umožňuje vznik nových kladně i záporně nabitých iontů z neutrálních molekul [11]. Nejjednodušším typem je ionizace elektronem, která je znázorněna na Obr. 3. Zahrnuje ionizaci neutrálních atomů, radikálů nebo molekul, avšak elektron může molekulu nejen ionizovat, ale také excitovat nebo i disociovat [12].



Obr. 3: Ionizace molekuly elektronem [11]

Tyto procesy jsou nejdůležitější v nízkoteplotních (tzv. studených) výbojích, kde mají elektrony vysokou energii, zatímco těžší částice (ionty a molekuly) výrazně nižší, a tudíž je i výsledná teplota těchto výbojů poměrně nízká [11].

Dalším typem ionizace je ionizace molekulou. Pokud má molekula dostatečnou kinetickou energii, může ionizovat jinou molekulu. Proces ionizace je mnohem pravděpodobnější, je-li jedna molekula v excitovaném stavu, jedná se pak o Penningovu ionizaci, která probíhá podle rovnice 1.3.



kde je X^* excitovaná molekula.

Ionizace je dále možná pozitivním iontem či fotonem. Některé molekuly vzduchu mohou být ionizovány i při pokojové teplotě, což je způsobeno kosmickým zářením, radiací a termickou ionizací. Obsazení energetických hladin v molekule má pravděpodobnostní charakter (Fermi - Diracovo rozdělení) a je závislé na teplotě. S rostoucí teplotou dochází ke zvýšení podílu termicky ionizovaných molekul [12].

2.5 Interakce plazmatu s povrchy

Neohraničené 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.

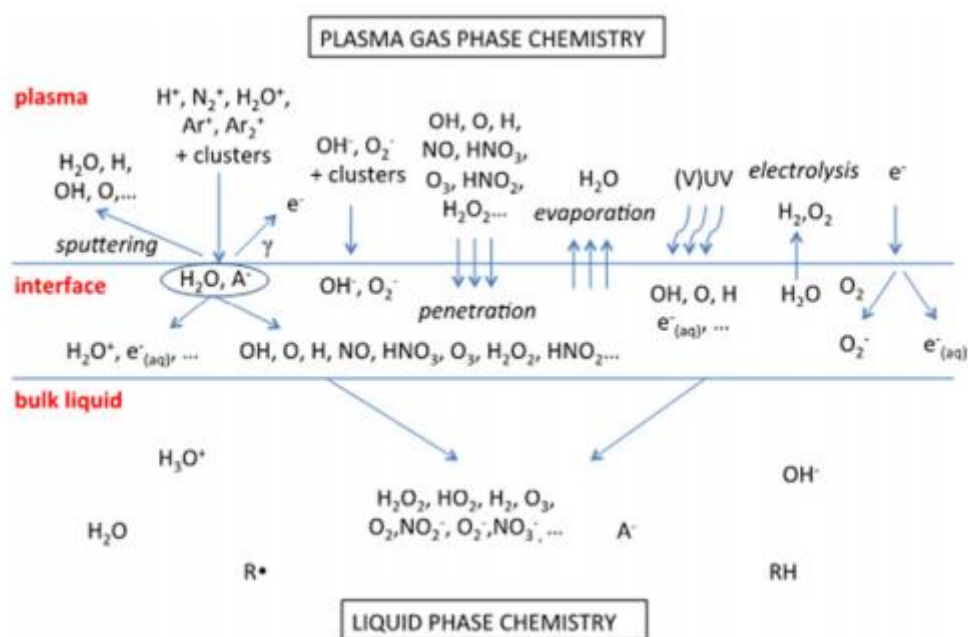
Zkusme uvažovat nekonečné plazma, které je rozděleno nekonečnou rovinou z izolantu na dva poloprostory. Na začátku začnou nabitě částice plazmatu (elektrony a ionty) dopadat svým tepelným pohybem na izolovaný povrch. Při každém dopadu se na izolovaném povrchu vytvoří povrchový náboj, který dále generuje elektrické pole směřující kolmo na povrch stěny, která není nabitá, nevytváří tedy v plazmatu elektrické pole a nabitě částice se pohybují chaotickým tepelným pohybem [5].

Ošetřením plazmatem je možné ovlivnit smáčivost, mechanické a chemické vlastnosti různých povrchů [13]. 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 [14].

2.5.1 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.



Obr. 4: Chemické mechanismy probíhající mezi plazmatem a kapalinou [15]

Na Obr. 4 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 $\bullet\text{HO}_2$ [15].

2.5.2 Plazmatem aktivovaná voda (PAW)

Působením plazmatu se vodě 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 . Díky zvýšeným oxidačním schopnostem se PAW využívá jako sterilizační médium v biomedicíně k dezinfekci kůže, ran či lékařských nástrojů. V praxi je využívána k dezinfekci užitkové vody. Působí také jako inhibitor růstu plísní na rostlinách a je využívána jako biohnojivo [16].

2.6 Interakce plazmatu s tkáněmi

V současné medicíně je možné ošetření tkáně tzv. fulgurací, což je elektrochirurgická metoda, při které je vytvářen vysokofrekvenční výboj mezi tkání a pracovní elektrodou. Nízkoteplotní plazma vytvářené za atmosférického tlaku je prozatím využíváno spíše empiricky a pochopení mechanismů interakce plazmatu s tkání závisí, jestli budou tyto metody v budoucnu ještě šetrnější k ošetřovaným tkáním.

V praxi jsou již využívány argonové jednotky, které jsou kvůli hoření výboje v argonové atmosféře chudé na kyslík. Poškození tkáně je tak snižováno působením vysoce reaktivních částic, také je výrazně redukováno množství kouře, které při výkonu vzniká. To je důležité kvůli stavu operační techniky i zdraví pacientů i operátorů [13].

2.7 Aplikace plazmatu v biomedicíně

Posledních pár desítek let dochází ke vzniku nového odvětví na pomezí lékařství a fyziky, plazmové medicíny. Zásadní a perspektivně se rozvíjející oblastí plazmové medicíny je zástava krvácení při klasických i endoskopických operacích [13].

Plazmové technologie se využívají také k přípravě umělých kloubních hlavíc a jamek. Na styčný povrch jsou plazmaticky nanášeny speciální tvrdé vrstvy zajišťující životnost umělého kloubu. V současné době dochází k vývoji nových technologií, které zajistí lepší srůst umělého kloubu s kostní tkání. Na kovové implantáty jsou nanášeny keramické materiály, které kombinují biokompatibilitu keramické vrstvy s vysokou pevností kovu.

Plazma se v medicíně taktéž používá pro sterilizační účely. Například při sterilizaci umělohmotných hadiček, používaných při dialýze během procesu jejich výroby a balení. Velkou výhodou plazmové sterilizace je možnost zároveň nanášet antikoagulační vrstvu na vnitřní stěnu hadiček, která zabraňuje srážení krve protékající hadičkou. Eliminuje se tak riziko vzniku krevních sraženin a pacientům stačí menší dávky léku proti srážení krve. Hlavní výhodou plazmové sterilizace je možnost sterilizovat látky, které nemohou být vystaveny vysokým teplotám. Doposud byla taková sterilizace prováděna na chemické bázi či gama paprsky. Při použití plazmatu je využíváno ultrafialové světlo generované přímo plazmatem či efekt reaktivních plynů. Jednou z nejmodernějších aplikací plazmatu pro sterilizaci jsou enzymatické biosenzory, které jsou využívány pro neustálé monitorování hladiny cukru v krvi pacientů, kteří trpí diabetem. Biosenzory jsou implantovány pod kůži, je tedy třeba je nejprve sterilizovat. Jsou ale velmi citlivé a běžné sterilizační metody by je mohly poškodit [15].

2.8 Analytické metody pro rozbor aktivních částic výboje v interakci s kapalinou

2.8.1 Optická emisní spektrometrie (OES)

Optická emisní spektrometrie umožňuje provádět kvantitativní i kvalitativní analýzu vzorku pomocí fotonů, které jsou emitovány jeho částicemi. Aby vzorek emitoval záření, musí být jeho molekulám dodána energie, čímž dojde k jejich převedení do excitovaného stavu. V případě elektrického výboje je zdrojem energie a následně emitovaného záření přímo samotné generované plazma.

Touto metodou je možné částečně stanovit složení plazmatu a zároveň získat informace o jeho teplotě a rozdělení energií. Výhodou OES je její jednoduchost, univerzálnost (vysokotlaké i nízkotlaké plazma, bez ohledu na teplotu) a také skutečnost, že analýzou není vlastní plazma nijak ovlivněno [17, 18].

Emisní spektrum vykazuje čárový charakter, což znamená, že při daných vlnových délkách lze zaznamenávat spektrální čáry odpovídající určitým přechodům. Počet čar ve spektru se zvyšuje s počtem elektronů na neúplně obsazených hladinách. Poloha čar ve spektru charakterizuje prvky přítomné ve vzorku (tedy kvalitu), zatímco intenzita jednotlivých čar odpovídá koncentraci prvku (kvantitě). Stanovit složení plazmatu pomocí molekulárních spekter je však obtížné, protože se jednotlivé pásy nacházejí v širokém rozmezí vlnových

délek a mohou se navzájem překrývat. Nevýhodou OES může být vysoká pořizovací cena spektrometru [17, 19].

2.8.2 UV-VIS spektrometrie

Jedná se o optickou metodu, pomocí které je možné stanovit absorpční vlnovou délku 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 [20].

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 1.4) 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.

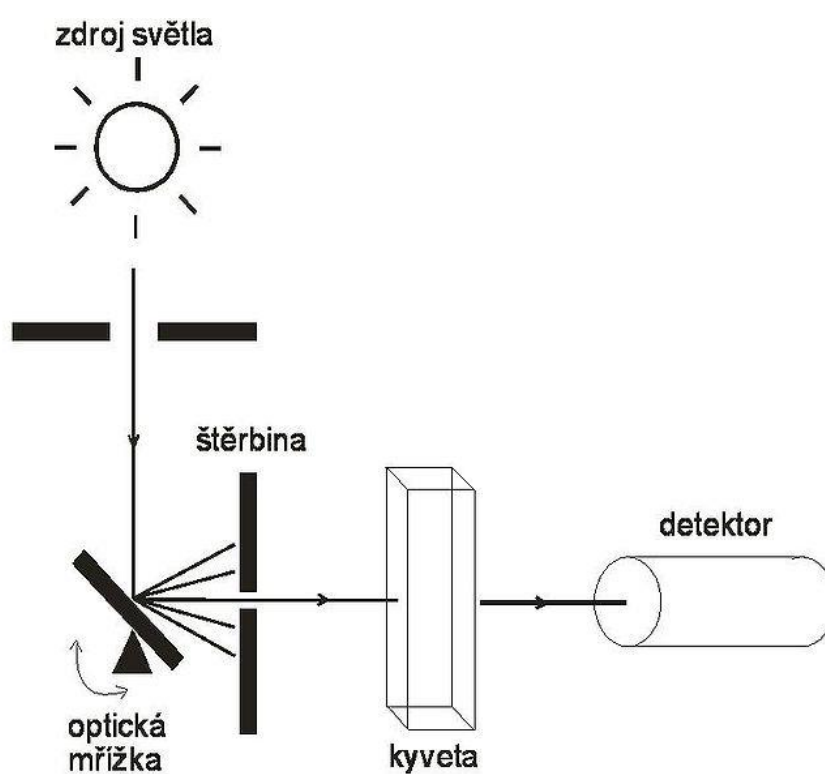
$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (2.4)$$

kde ε je molární absorpční koeficient [dm³/mol·cm], c molární koncentrace [mol/dm³] a l délka kyvety v cm.

Fotografie a schéma spektrometru je znázorněny na Obr. 5 a 6. 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 [21, 22].



Obr. 5: Spektrometr v laboratoři plazmochemie na Fakultě chemické VUT

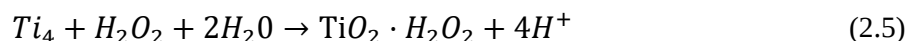


Obr. 6: Schéma spektrometru [23]

2.8.3 Kolorimetrické stanovení peroxidu vodíku

Kolorimetrie je optická metoda založená na porovnávání intenzity barevného roztoku o neznámé koncentraci s roztokem téže 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 [24].

Elektrickým výbojem v kapalině dochází ke generaci peroxidu vodíku, jehož detekci je možné provést kolorimetricky. 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 [20].

2.8.4 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. Reakcí vznikají charakteristické barevné produkty, které jsou dále stanoveny při absorpčním maximu 540 nm. Při maximální vlnové délce je intenzita absorpce přímo úměrná koncentraci dusitanů a dusičnanů v roztoku [25].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

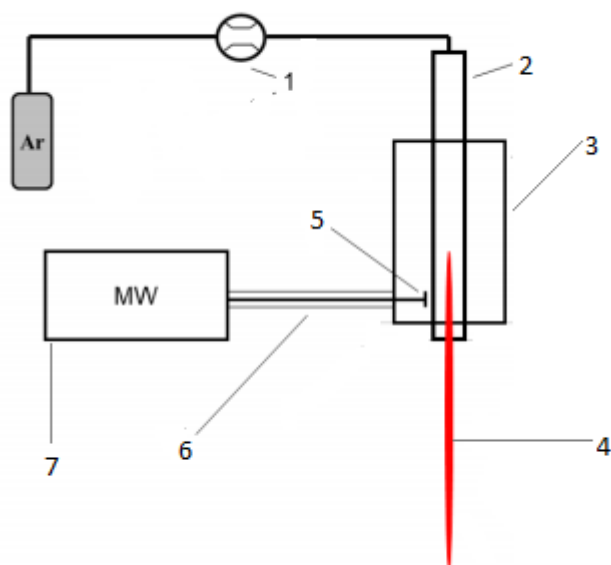
Tato část se zabývá identifikací aktivních částic v plazmatu mikrovlnného výboje při interakci s hladinou kapaliny. Vlivem působení plazmatu na molekuly vody dochází k jejich ionizaci a tvorbě aktivních částic. Konkrétně tato práce se zabývá stanovením koncentrace dusitanových a dusičnanových iontů v plazmatem opracované vodě. Dále byl prostudován vliv řady experimentálních podmínek na tvorbu aktivních částic a to vždy v kohoutkové i destilované vodě. Konečná koncentrace iontů v roztoku byla stanovena kolorimetrickou metodou s využitím UV-VIS spektrometrie.

3.1 Aparatura

3.1.1 Mikrovlnný výboj

Jako zdroj plazmatu sloužil mikrovlnný výboj generovaný komerčním mikrovlnným zdrojem Sairem GMS 200W, všechna měření byla prováděna při relativně nízkém výkonu 15 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 4 mm a vnitřním 2,5 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 je možné vidět na Obr. 7.



Obr. 7: 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 [26]

3.2 Chemikálie

Použitou chemikálií pro stanovení kalibrační přímky dusičnanů byl dusičnan sodný (Lach:ner, CAS 7631-99-4), který byl rozpouštěn v destilované vodě v takovém množství, aby vznikly roztoky o známé koncentraci dusičnanů vhodné pro metodu kalibrační přímky. Konkrétně se jednalo o koncentrace 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 a 100 mg NO_3^-/l . Pro stanovení kalibrační přímky dusitanů byl použit dusitan sodný, následný postup byl stejný jako u dusičnanů, pouze použitý rozsah koncentrací byl nižší (0,5 – 2,5 mg NO_2^-/l).

3.3 Analytické metody stanovení

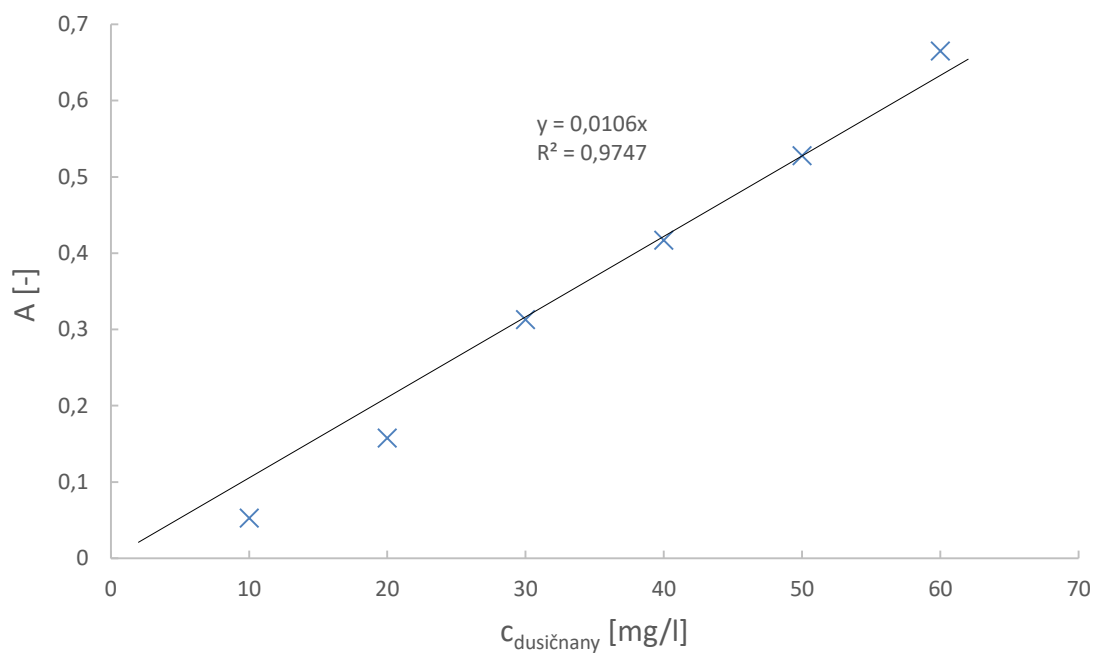
3.3.1 Spektrometr

Aktivní částice v plazmatem opracované vodě byly diagnostikovány pomocí kolorimetrické metody s využitím UV-VIS spektrometrie. Roztok byl nejprve ve zkumavce smíchán s činidly, poté byl převeden do kyvety, vložen do spektrometru a ozařován monochromatickým světlem. Světelné záření bylo pohlcováno molekulami měřeného analytu. Z tabulky 1 je možné vyčíst, že produkty reakce dusičnanů s činidlem nejvíce absorbují při vlnové délce 526 nm a produkty dusitanů při 543 nm. Měření probíhalo na spektrometru Unicam Helios Omega, který měří s přesností na 1 nm v rozsahu vlnových délek 190 až 1100 nm (Obr. 5).

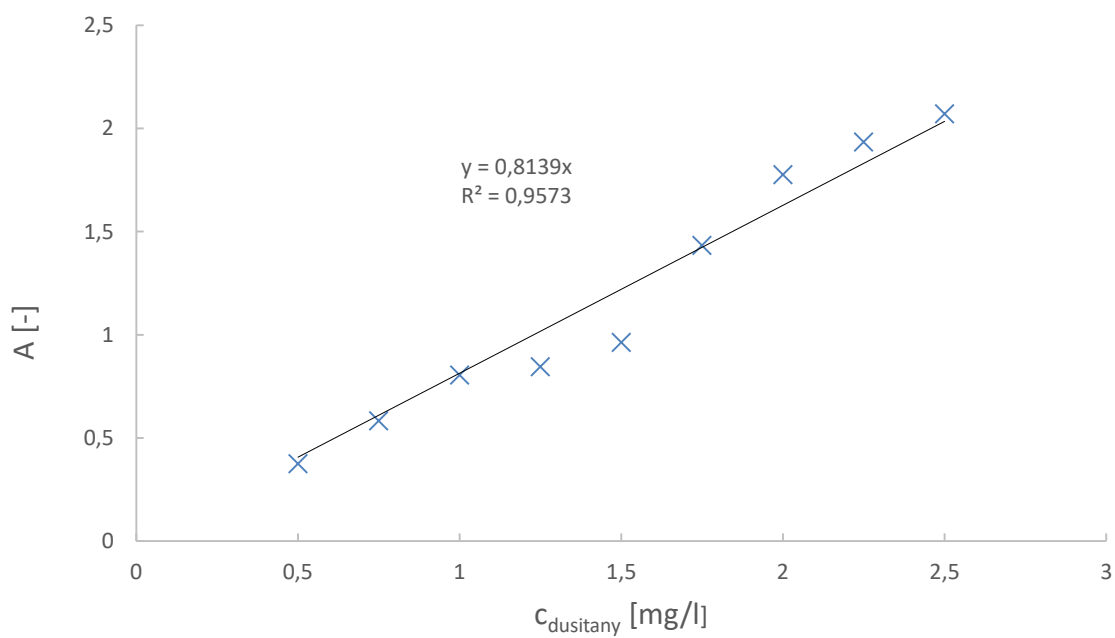
Tabulka 1: Hodnoty vlnových délek maximálních absorbancí vzorku s činidlem

vzorek s činidlem	vlnová délka [nm]
NO_3^-	526
NO_2^-	543

Naměřené hodnoty absorbance byly následně použity pro výpočet koncentrace daného iontu ve vzorku, byla využita rovnice regrese z příložených grafů, které je možné vidět na Obr. 8 a 9. Data byla zpracována v programu Microsoft Excel.



Obr. 8: Závislost absorbance vzorku s čínidlem na koncentraci pro dusičnany



Obr. 9: Závislost absorbance vzorku s čínidlem na koncentraci pro dusitany

3.4 Pracovní postup

Do Petriho misky bylo nalito 10 ml vzorku vody odměřeného odměrným válcem. Petriho miska byla umístěna pod plazmovou trysku a po určený čas byla ponechána k opracování plazmatem. Po skončení daného časového úseku byl objem 5 ml převeden do zkumavky, kde byl smíchán s činidlem na důkaz dusičnanových či dusitanových aniontů. Činidla od firmy Tetra, které je možné vidět na Obr. 10, fungují na podobném principu jako Griessovo činidlo. 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. Na Obr. 11 jsou viditelné barevné změny vzorku dusitanů po smíchání s činidlem. Pomocí UV-VIS spektrometrie byla změřena absorbance barevných vzorků a metodou kalibrační křivky následně zjištěna koncentrace. Ze závislosti absorbance na koncentraci byl sestaven přepočtní vztah, jehož tvar pro dusičnany je vyjádřen rovnicí:

$$c_{NO_3^-} = 94,3 \cdot A \quad [mg/l] \quad (3.6)$$

Přepočtní vztah pro dusitany je vyjádřen rovnicí:

$$c_{NO_2^-} = 1,23 \cdot A \quad [mg/l] \quad (3.7)$$

Kalibrační přímky, ze kterých tyto výpočty vyplývají, jsou na obrázcích 8 a 9. Výsledky byly zpracovány v podobě grafů v programu Microsoft Excel. Byly diskutovány proměřované závislosti na koncentraci vzorků.



Obr. 10: Používaná činidla na důkaz dusitanových a dusičnanových iontů v roztoku

Na obrázku 11 je možné vidět opracované vzorky kohoutkové vody smíchané s činidly na důkaz dusitanů. Ve zkumavce vpravo je blank, tedy pouze destilovaná voda smíchaná s činidlem. Ve druhé zkumavce zprava je vzorek opracované vody smíchané s činidlem po deseti minutách od opracování. Nejsytěji zbarvený vzorek obsahuje opracovanou kohoutkovou vodu, která byla smíchána s činidlem po dvaceti minutách. Poslední zkumavka obsahuje vzorek smíchaný po 30 minutách od opracování. Na pohled je zřejmé, že nejvyšší koncentraci dusitanů vykazuje vzorek, který byl smíchán po dvaceti minutách od opracování.

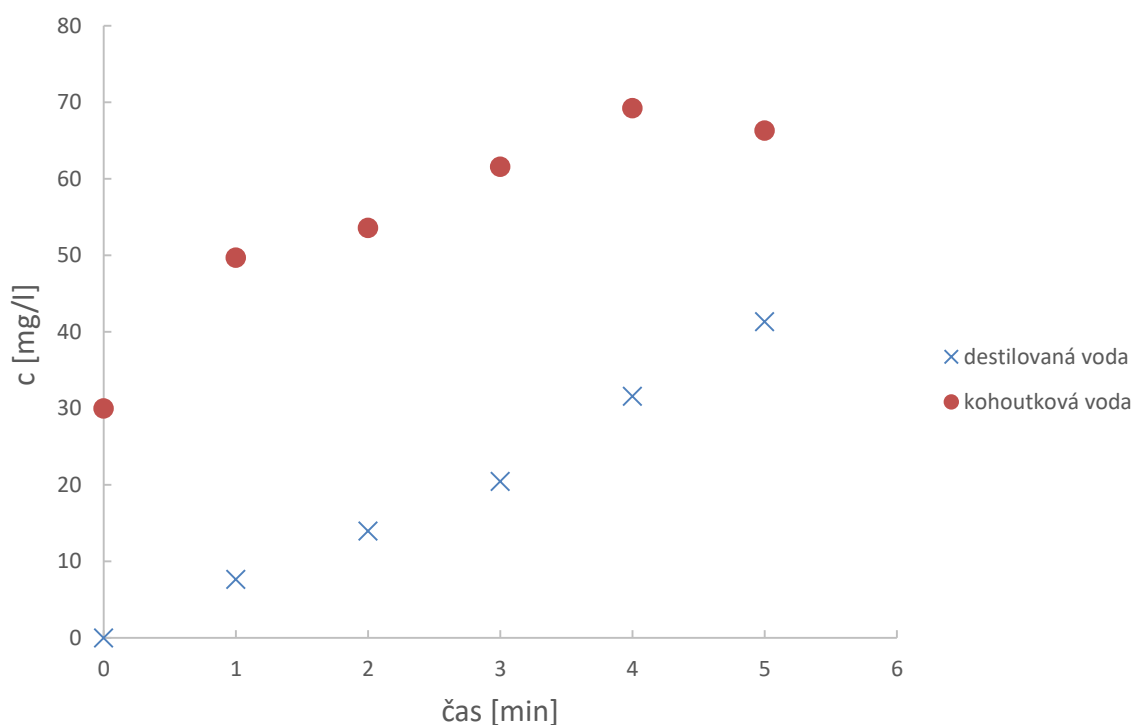


Obr. 11: Ukázka opracovaných vzorků smíchaných s činidly na důkaz dusitanů před proměřením pomocí UV-VIS spektrometrie

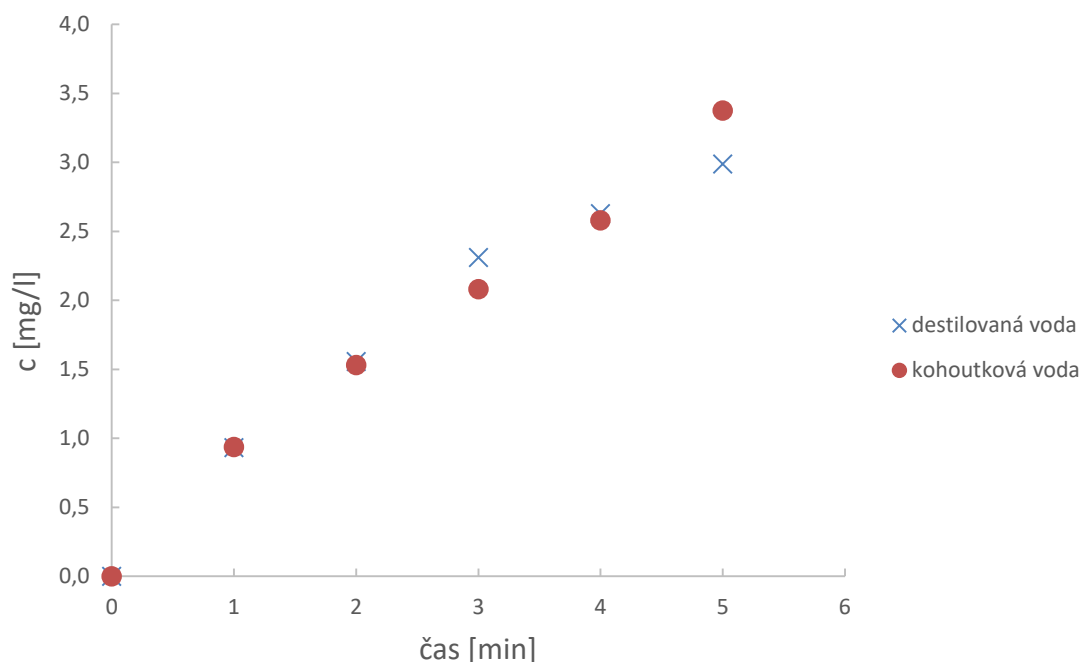
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Časová závislost

Při analýze generovaných aktivních částic byla pozorována změna absorbance v závislosti na čase, po který byl vzorek opracováván plazmatem. Průtok plynu byl zvolen 5 ml/min a výkon mikrovlnného výboje 15 W. Absorbance byla stanovována po 1, 2, 3, 4 a 5 minutách. Na Obr. 12 a 13 je možné porovnat koncentrace dusitanů a dusičnanů v závislosti na čase opracování. Koncentrace dusičnanů v kohoutkové vodě je výrazně vyšší než ve vodě destilované, což je dáno tím, že je určité množství dusičnanů v kohoutkové vodě přítomno (zhruba 30 mg/l). Nicméně i vlastní přírůstek (20 mg/l po 1 minutě) je vyšší než u vody destilované. Koncentrace dusitanů narůstá s časem opracování stejně v kohoutkové i destilované vodě.



Obr. 12: Závislost koncentrace dusičnanů na době opracování plazmatem



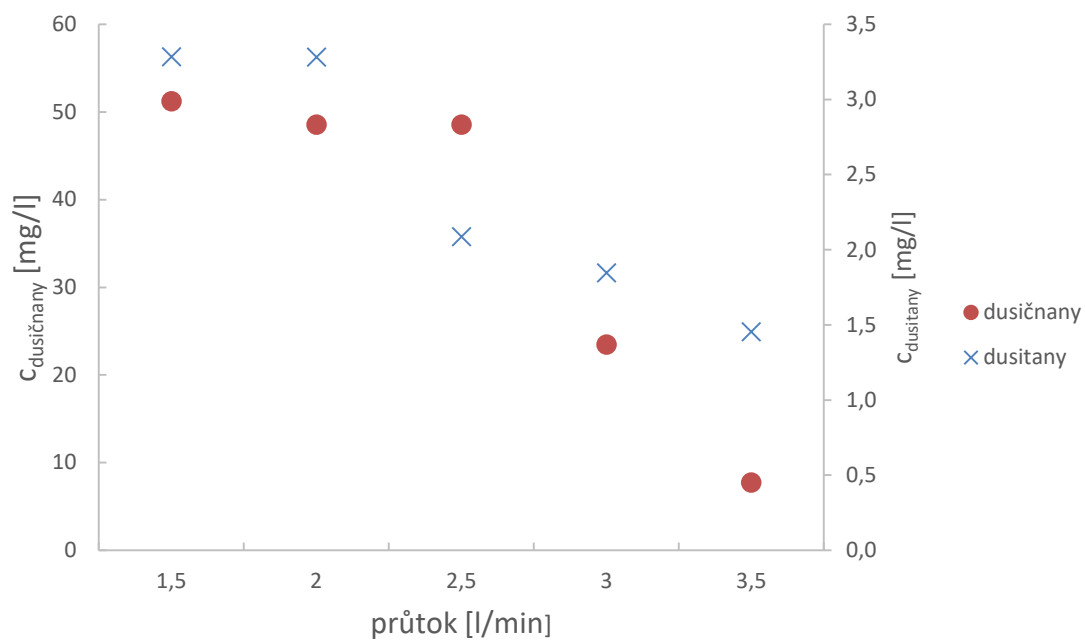
Obr. 13: Závislost koncentrace dusitanů na době opracování plazmatem

4.2 Průtoková závislost

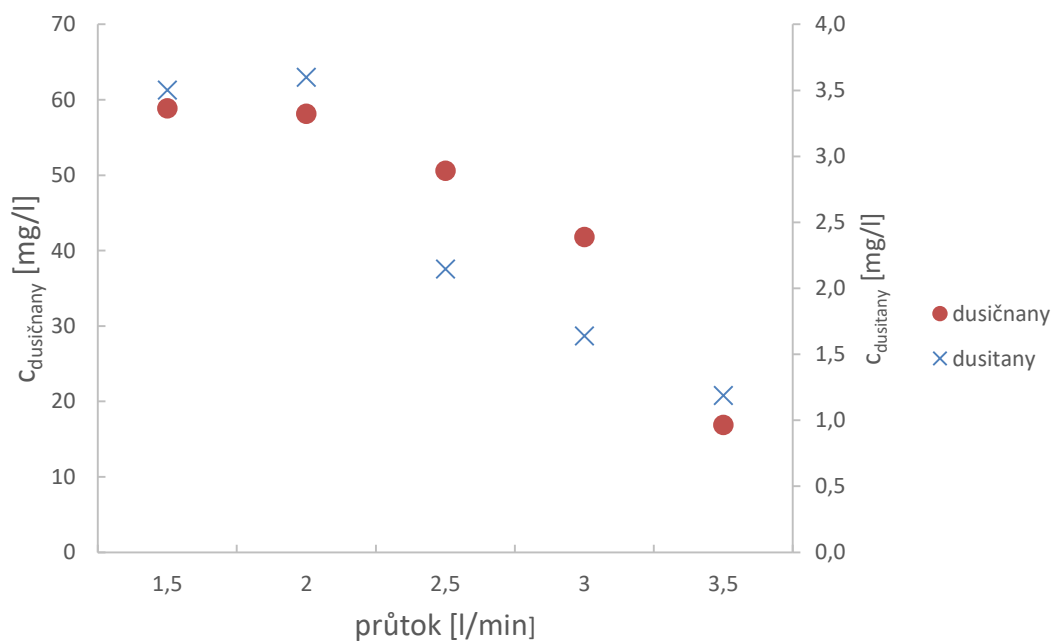
V tomto experimentu byl sledován vliv průtoku plynu na koncentraci sledovaných aktivních částic v roztoku. Doba opracování vzorku plazmatem byla 3 minuty a sledované hodnoty průtoků byly 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5 a 5 l/min.

Z Obr. 14 je možné vyčíst, že koncentrace dusičnanových i dusitanových iontů v destilované vodě se zvyšujícím se průtokem vykazuje klesající charakter. To je dáno tím, že při vyšším průtoku plynu se aktivní částice neabsorbují do vody, ale odrazí se od její hladiny či od stěny skleněné Petriho misky.

Z Obr. 15 je patrné, že koncentrace dusičnanových i dusitanových iontů v kohoutkové vodě se zvyšujícím se průtokem nosného plynu klesá. Obdobně jako v destilované vodě, pohybujeme se pouze ve vyšších koncentracích.



Obr. 14: Závislost koncentrace dusičnanových iontů generovaných v destilované vodě v závislosti na průtoku argonu



Obr. 15: Závislost koncentrace dusitanových iontů generovaných v kohoutkové vodě v závislosti na průtoku argonu

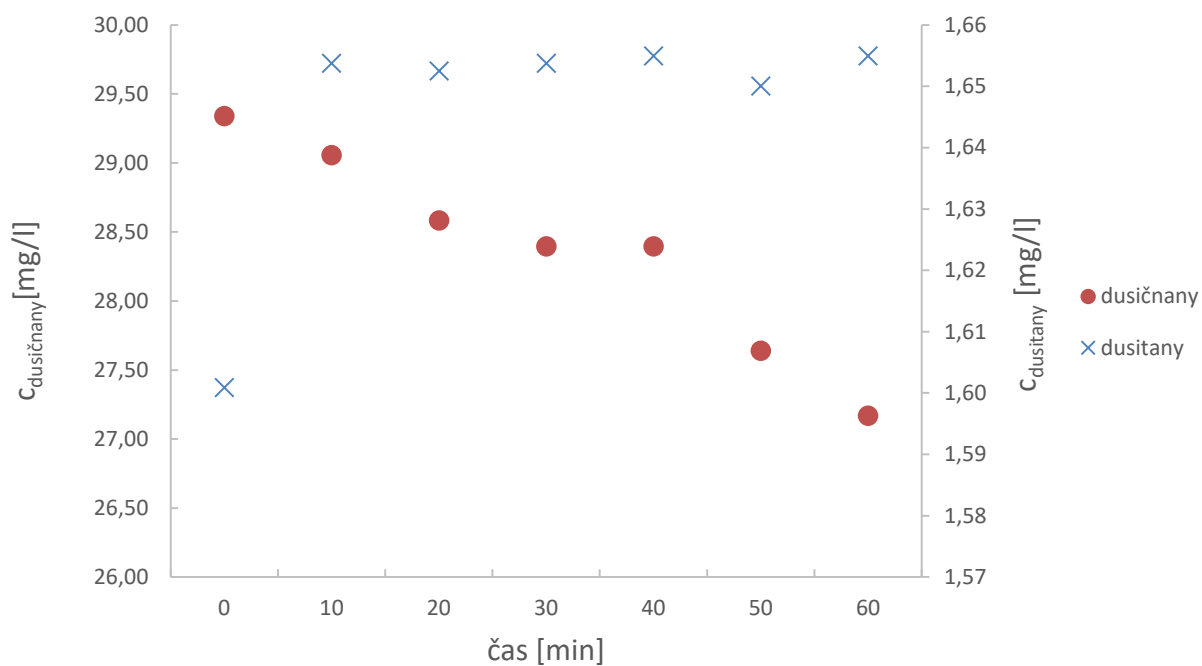
4.3 Vývoj v čase

Dalším zkoumaným kritériem byl vývoj koncentrace sledovaných částic v roztoku v čase. Byly provedeny dva způsoby měření. V prvním způsobu byl roztok s činidlem smíchán ihned po opracování a byly sledovány změny v průběhu jedné hodiny. Byl tedy připraven pouze jeden vzorek. Tento způsob je více popsán v podkapitole 4.3.1. Ve druhém způsobu byly sledovány změny koncentrace roztoků také po dobu jedné hodiny, ovšem s tím rozdílem, že opracovaný vzorek byl s činidlem smíchán až po stanovené době a následně neprodleně proměřen. Bylo tedy nutné připravit celkem 7 roztoků, které byly smíchány s činidlem v čase 0, 10, 20, 30, 40, 50 a 60 minut. Více o tomto způsobu měření v podkapitole 4.3.2.

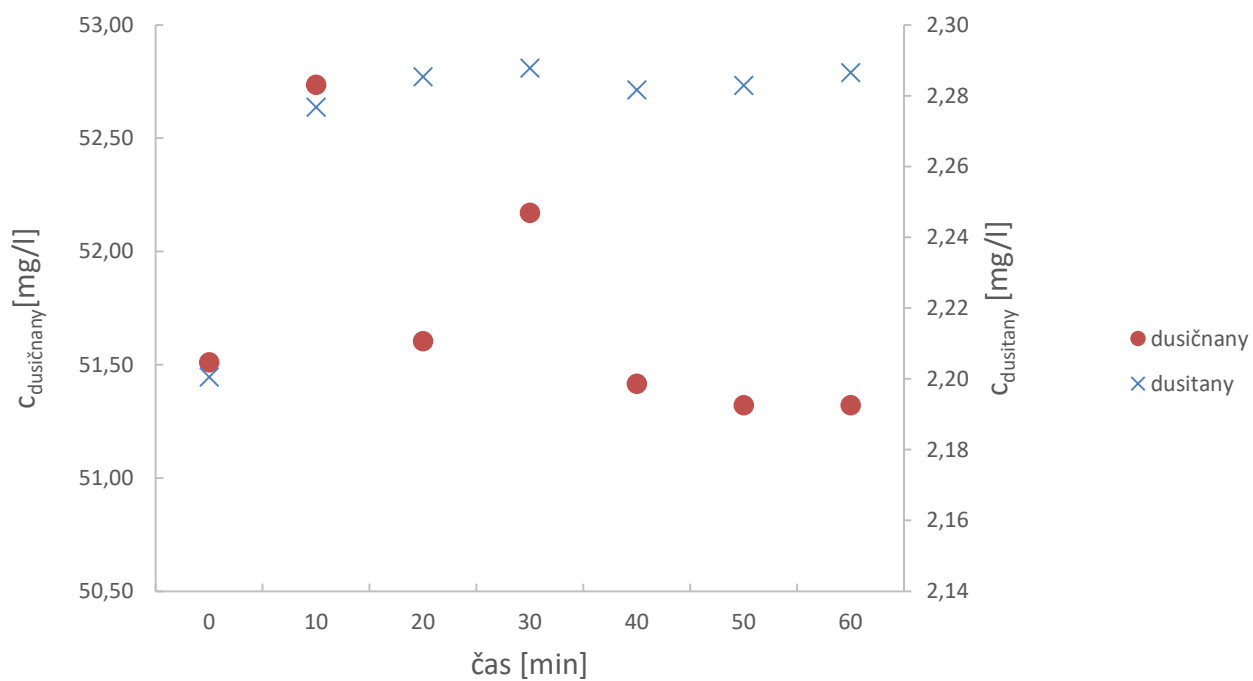
4.3.1 Stabilita vzorku smíchaného s činidlem ihned po opracování

Určení stability vzorku po opracování je velice důležité vzhledem k reprodukovatelnosti všech naměřených závislostí. Vzorek byl opracován plazmatem, smíchán s činidly a po dobu jedné hodiny v intervalu 10 minut spektrometricky proměřován.

Bylo zjištěno, že všechny vzorky vykazují vyhovující stabilitu. Nepřesnosti, které mohly vzniknout aktivitou částic během doby opracování a proměření jsou v řádu desetin koncentračních jednotek. Pouze v případě koncentrace dusičnanů v kohoutkové vodě byl rozdíl až 1,1 mg/l (2 %), což je dáno oxidačně-redukční aktivitou sledovaných iontů. Stabilita vzorků je graficky znázorněna na Obr. 16 a 17.



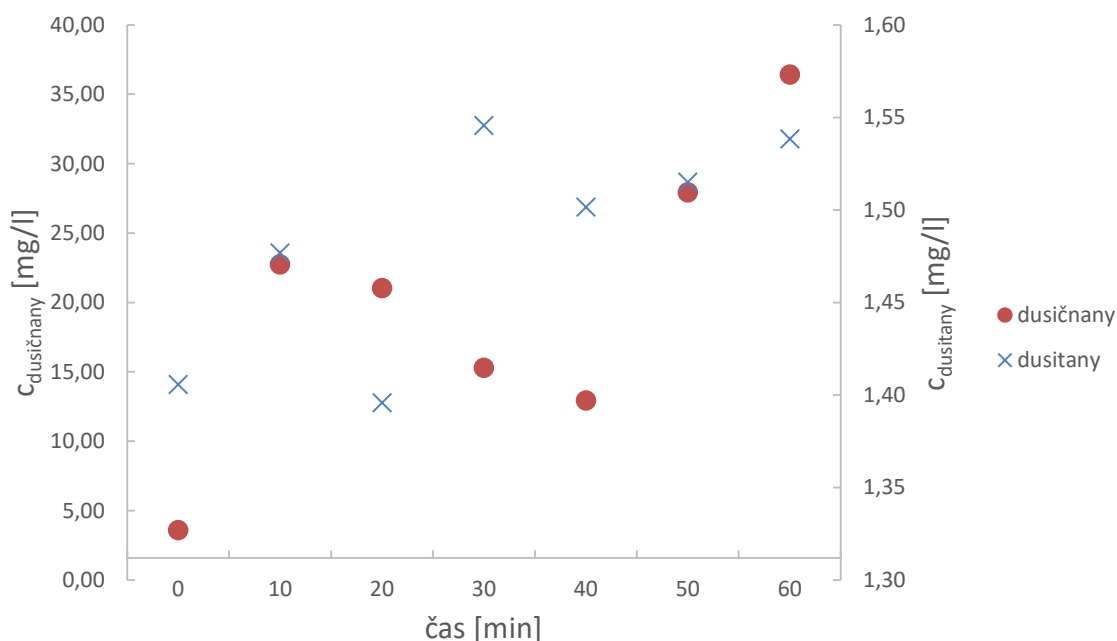
Obr. 16: Závislost koncentrace aktivních částic na čase v destilované vodě



Obr. 17: Závislost koncentrace aktivních částic na čase v kohoutkové vodě

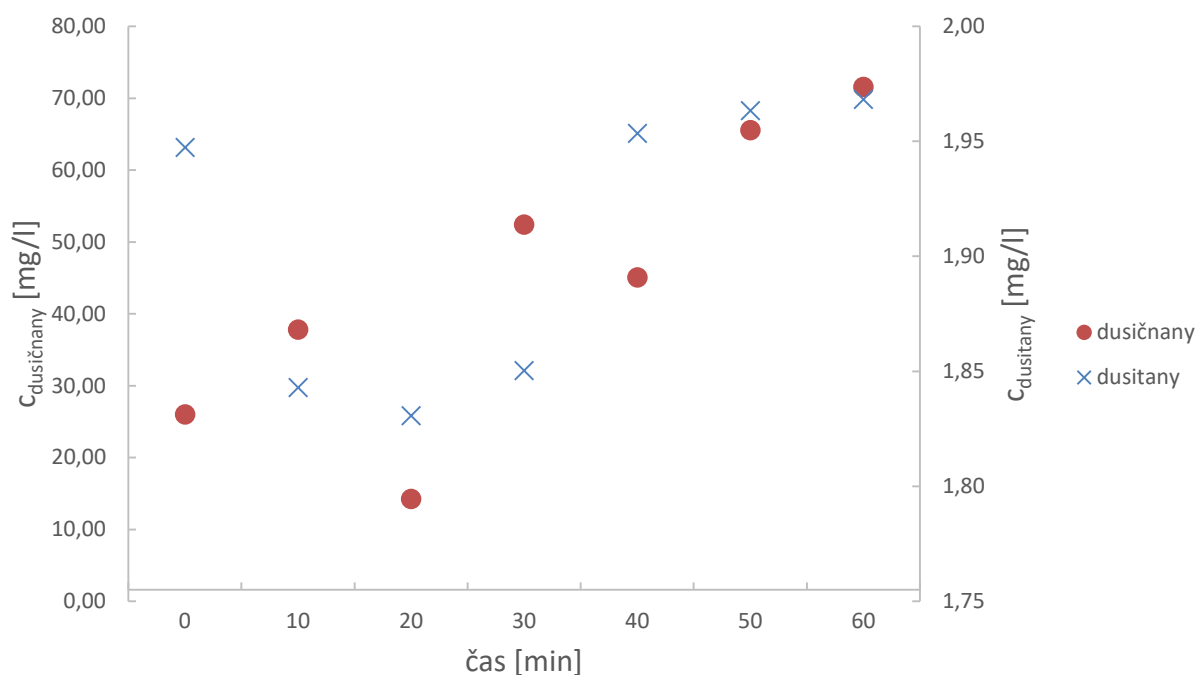
4.3.2 Stabilita vzorku smíchaného s činidlem po stanovené době od opracování

U další série měření byly vzorky vody opracovány a s činidly smíchány až po uplynutí stanovené doby. Konkrétní časové úseky, které byly sledovány, byly 10, 20, 30, 40, 50 a 60 minut. Na Obr. 18 je možné pozorovat vývoj koncentrací aktivních částic v roztoku opracované destilované vody s činidlem. Oproti vývoji koncentrace v destilované vodě po okamžitém smíchání roztoku s činidlem vykazuje tento způsob méně stabilní charakter. Koncentrace dusičnanů mezi časovým úsekem 10 a 40 minut mírně klesá, při dalších dvou měřeních vykazuje růstový charakter. V případě dusitanů se koncentrace mění v mnohem menším procentním rozsahu (do 10 %) a nevykazují viditelně růstovou či klesající tendenci.



Obr. 18: Závislost koncentrace aktivních částic na čase v destilované vodě

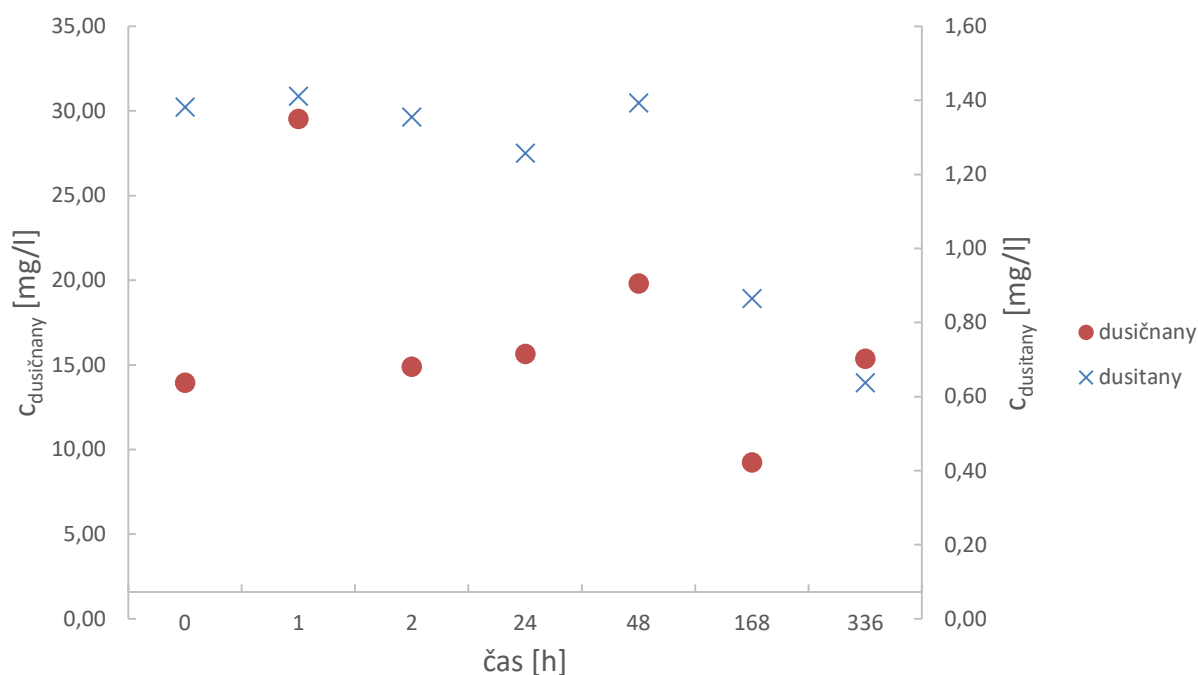
Na Obr. 19 je možné vidět vývoj koncentrací aktivních částic v kohoutkové vodě. Oproti vodě destilované obsahuje vyšší koncentrace aktivních částic a to jak dusičnanů, tak dusitanů. Koncentrace obou iontů se v průběhu času zvyšuje. V případě dusičnanů v řádu desítek procent, dusitany svou koncentraci mění pouze nepatrně, řádově do 5 %.



Obr. 19: Závislost koncentrace aktivních částic na čase v kohoutkové vodě

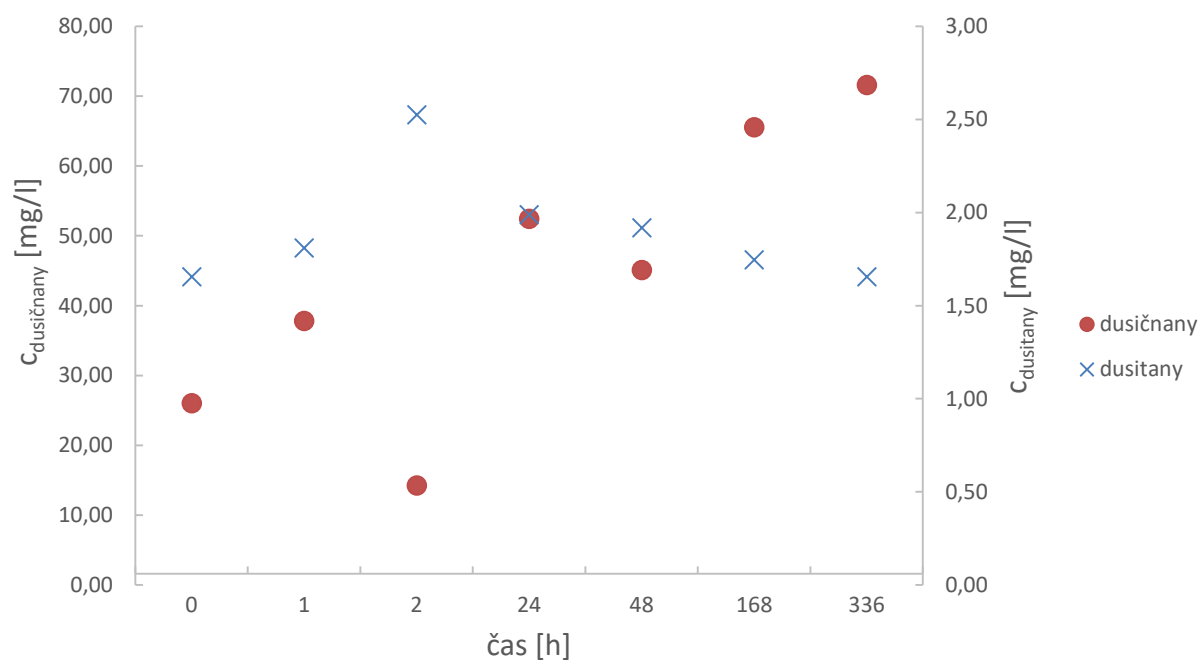
4.4 Dlouhodobá závislost

Posledním sledovaným aspektem byla závislost koncentrace aktivních částic na čase v průběhu dvou týdnů. Byla provedena série měření a to po 1 a 2 hodinách, 1 a 2 dnech a 1 a 2 týdnech od opracování. Měření byla prováděna v destilované i kohoutkové vodě pro dusičnany i dusitany. Doba opracování byla 3 minuty, průtok plynu byl zvolen 5 l/min a výkon mikrovlnného výboje byl nastaven na 15 W. Z Obr. 20 je patrné, že v destilované vodě se koncentrace aktivních částic v delším časovém úseku mění pouze v nízkém procentním rozsahu. Největší koncentrační změny u dusičnanů nastaly v průběhu prvních dvou hodin od začátku měření. Koncentrace dusitanů s časem mírně klesá.



Obr. 20: Dlouhodobá závislost koncentrace aktivních částic na čase v destilované vodě

V kohoutkové vodě proběhly koncentrační změny ve vyšším procentním rozsahu a to zejména u dusičnanů. Podobně jako u destilované vody se největší koncentrační změny udály v průběhu prvních dvou hodin od opracování. Tato závislost je znázorněna na Obr. 21. Koncentrace dusičnanů v kohoutkové vodě má s odstupem času rostoucí tendenci, zatímco v destilované vodě je jejich koncentrace poměrně stabilní. Koncentrace dusitanů v destilované i kohoutkové vodě je víceméně stabilní s mírným poklesem po delší době. Pravděpodobně dochází k oxidaci na dusičnany, jejichž koncentrace se zvyšuje.



Obr. 21: Dlouhodobá závislost koncentrace aktivních částic na čase v kohoutkové vodě

5 ZÁVĚR

Hlavním cílem mé bakalářské práce bylo prostudovat vliv experimentálních podmínek na produkci dusičnanových a dusitanových iontů vzniklých působením plazmatu mikrovlnného výboje na vodu. Koncentrace sledovaných iontů byla stanovena nepřímou metodou, kdy ionty reagovaly s činidlem za vzniku žlutooranžového zbarvení. Následně byly stanoveny pomocí UV-VIS spektroskopie.

Plazma bylo aplikováno pomocí plazmového jetu a působilo na vzorek vody z průměrné vzdálenosti 1,8 cm. Vzdálenost se mohla měnit v řádu desetin centimetru vlivem průtoku nosného plynu. V experimentální části byly sledovány koncentrace dusičnanových a dusitanových iontů v plazmatem opracované destilované i kohoutkové vodě. Bylo zjištěno, že dusičnanové ionty se v roztocích vyskytují v několikanásobně vyšších koncentracích než ionty dusitanové. V kohoutkové vodě jsou koncentrace aktivních částic minimálně dvojnásobně vyšší než ve vodě destilované. Zkoumané ionty nevykazují při experimentálních podmínkách stabilní rostoucí či klesající charakter, na což má vliv i oxidačně-redukční aktivita iontů. Aktivní částice se mohou buď dostat do vodného roztoku, kde jsou následně detekovány, ale mohou se také odrazit od vodní hladiny či od stěny Petriho misky do okolí. Vyšší průtok nosného plynu tedy nutně neznamená vyšší koncentraci aktivních částic v roztoku.

Díky sterilizačním a proliferačním účinnům aktivních částic má plazma léčivé účinky a využívá se při hojení ran. Plazma má potenciál usmrtit choroboplodné zárodky a zároveň podpořit růst nových buněk, je dále studováno i jako možný nástroj při léčbě rakoviny.

6 POUŽITÉ REFERENCE

- [1] GOLDSTON, R a P.H. RUTHERFORD. *Introduction to plasma physics*. 1997. London: Institute of Physics Publishing. ISBN 0-7503-0183-X.
- [2] WEINZETTL, V: *Plazma a plazmová koule*. Sborník textů přednášek letního semináře v Nových Hradech FYZIKA, 14.-19.8.2005, AV ČR. 22s.
- [3] AUBRECHT V., *Fyzika a diagnostika plazmatu*. Skriptum Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Brno
- [4] Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem: sborník přednášek z kurzu 15. – 17. 6. 1994 v Komorní Lhotce. Český Těšín: 2 THETA, 1994, s. 1–18
- [5] MARTISOVIC, V.: *Základy fyziky plazmy*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006. 192 s.
- [6] AGA a ŠTEFÁNIKOVA HVĚZDÁRNA V PRAZE. *Aldebaran bulletin* [online]. [cit. 2019-04-21]. Dostupné z: https://www.aldebaran.cz/bulletin/2012_22_pla.php
- [7] SCHMIEDT, L.: Diagnostika plazmatu [online]. [cit. 10. 4. 2011]. Dostupný na [www: http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=3](http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=3)
- [8] AUBRECHT, Vladimír. *Fyzika a diagnostika plazmatu* [online]. [cit. 20.4.2019]. Dostupný na WWW:https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/464253/mod_resource/content/1/AubrechtFyzika%20a%20diagnostika%20plazmatu.pdf
- [9] SUN, B., M. SATO a J. S. CLEMENTS. Use of a pulsed high-voltage discharge for removal of organic compounds in aqueous solution. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1999, 32(15), 1908-1915. DOI: 10.1088/0022-3727/32/15/319. ISSN 0022-3727. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/32/i=15/a=319?key=crossref.2ea716324c5dad8c5f79c0da47d7c313>
- [10] CLEMENTS, J. S., M. SATO a R. H. DAVIS. Preliminary Investigation of Prebreakdown Phenomena and Chemical Reactions Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water. *IEEE Transactions on Industry Applications*. 1987, IA-23(2), 224-235. DOI: 10.1109/TIA.1987.4504897. ISSN 0093-9994. Dostupné také z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/4504897/>

- [11] FRIDMAN, Alexander A. a Lawrence A. KENNEDY Plasma physics and engineering. New York: Taylor & Francis, 2004. ISBN 1560328487.
- [12] *Fyzika plazmatu* [online]. Fyzikální sekce Matematicko-fyzikální fakulty UK, 2014 [cit. 2020-04-30]. Dostupné z: <https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/plazma/?p=1#t1>
- [13] *Aldebaran Bulletin* [online]. 2013, 11(5) [cit. 2020-05-08]. ISSN 1214-1674.
- [14] MARTISOVITS, V. *Základy fyziky plazmy*. Bratislava: Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Univerzita Komenského, 2004.
- [15] BRUGGEMAN, P J, M J KUSHNER, B R LOCKE, 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>
- [16] 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*. 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>
- [17] KRČMA, František: Optická emisní spektroskopie; Návod pro praktikum z plazmochemie. [online]. [cit. 17. 3. 2020]. Dostupné z: <http://moodle.vutbr.cz>
- [18] SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie II*. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1742-0. Skripta. Vysoké učení technické v Brně
- [19] OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE. In: *INCHEBIO* [online]. Univerzita Pardubice [cit. 2020-03-18]. Dostupné z: <https://dokumenty.upce.cz/FCHT/kbbv-vk/instrumentalni-met-anal/opticka-emisni-spektrometrie.pdf>
- [20] EISENBERG, George. Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* [online]. 1943, 15(5), 327-328 [cit. 21. 5. 2019]. DOI: 10.1021/i560117a011. ISSN 0096-4484. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i560117a011>

- [21] AMLER, Evžen et al. *Praktické úlohy z biofyziky I.* [1. vyd.]. Praha: Ústav biofyziky 2. lékařské fakulty UK, 2006. 101 s.
- [22] CHEN, Francis F. a Jane P. CHANG. *Lecture Notes on Principles of Plasma Processing* [online]. Boston, MA: Springer US, 2003 [cit. 18. 3. 2020]. DOI:10.1007/978-1-4615-0181-7. ISBN 978-0-306-47497-2.
- [23] VEJRAŽKA, Martin. *Spectrophotometer* [online]. In: . [cit. 2020-06-22]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spektrofotometr.jpg>
- [24] 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>
- [25] KUPKOVÁ, Z. a L. BENEŠ. Chemical properties, biological effects and methods of detection of nitric oxide. *Chemické Listy*, 2004, 98: 116–122
- [26] KRCMA, Frantisek, Ivan TSONEV, Darina TRUCHLA, et al., 2018. Microwave micro torch generated in argon based mixtures for biomedical applications. *Journal of physic D: Applied Physics*. Article reference: JPhysD-117004.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

DBD	Dielectric barrier discharge (dielektrický bariérový výboj)
EV	Elektrický výboj
UV	Ultraviolet
μ	Pohyblivost nabité částice
V	Driftová rychlost
E	Intenzita elektrického pole
PAW	Plasma activated water (plasmatem aktivovaná voda)
OES	Optická emisní spektroskopie
UV-VIS	Ultraviolet-visible spectroscopy (ultrafialovo-viditelná spektroskopie)
A	Absorbance
ε	Molární extinkční koeficient
l	Optická dráha
c	Molární koncentrace vzorku