

Tretman vode atmosferskim plazmenim mlazom i primjene

Drinovac, Ana-Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:258730>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Ana-Marija Drinovac

TRETMAN VODE ATMOSFERSKIM
PLAZMENIM MLAZOM I PRIMJENE

Diplomski rad

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA I KEMIJA; SMJER NASTAVNIČKI

Ana-Marija Drinovac

Diplomski rad

**Tretman vode atmosferskim plazmenim
mlazom i primjene**

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Slobodan Milošević

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____
2. _____
3. _____
4. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2022.

Ovaj rad napravljen je na Institutu za fiziku u Zagrebu, odsjek „Centar za napredne laserske tehnike - Grupa za plazmena i laserska primijenjena istraživanja“, u sklopu projekta AVACS (KK.05.1.1.02.0004) „Prilagodba povrtnih kultura novim agrometeorološkim uvjetima u Slavoniji“ sufinanciranim od Europske unije iz Europskog fonda za regionalni razvoj.

Hvala mentoru, dr. sc. Slobodanu Milošević na podršci, savjetima i razumijevanju tijekom izrade ovog rada.

Hvala doc. dr. sc. Maji Planinić na savjetima i pomoći tijekom izrade metodičkog dijela rada.

Hvala mojim roditeljima na podršci i razumijevanju tijekom cijelog studija.

Sažetak

U ovom radu istraživano je starenje plazmom tretirane vode. Plazmeni mlaz generiran je izvorom izmjeničnog visokog napona od 12 kV, frekvencije 28 kHz. Dušikov plin propuhuje se kroz kapilaru u kojoj je smještena bakrena elektroda spojena na visoki napon. Plazma se stvara pri atmosferskom tlaku te je pogodna za primjenu „na licu mjesta“. Prilikom tretmana vode atmosferskim plazmenim mlazom dolazi do stvaranja nitritnih i nitratnih iona, vodikovog peroksida i smanjenja vrijednosti pH u vodi. U ovom istraživanju određene su masene koncentracije nitritnih, nitratnih iona, vodikova peroksida te pH vrijednost u plazmom tretiranoj vodi, za destiliranu vodu i uz prisustvo magnezija. U plazmom tretiranom destiliranoj vodi nitriti nestanu već za nekoliko sati dok se uz dodatak magnezija zadrže i nekoliko tjedana. Pokazano je da magnezij piljevina u vodi i otopine naočestica magnezija povećaju vrijednost pH, onemogućuju odvijanje reakcije: $\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ i time stabiliziraju koncentracije nitritnih iona u plazmom tretiranoj vodi.

Ključne riječi: atmosferski plazmeni mlaz, plazmom tretirana voda (PTV), starenje PTV, primjena PTV

Atmospheric pressure plasma jet treatment of water and application

Abstract

In this paper ageing of plasma treated water is investigated. Atmospheric pressure plasma jet is generated with sinusoidal voltage waveform of 12 kV, with frequency of 28 kHz. Nitrogen gas is supplied to the glass capillary with copper electrode inserted within, powered with high voltage. Plasma jet is generated in ambient air which makes it suitable for “in situ” treatments. Treatment of water with atmospheric pressure plasma jet results in generation of nitrite, nitrate ions and hydrogen peroxide in water and decreasing pH value of water. In this study, mass concentration of nitrite, nitrate ions, hydrogen peroxide and value of pH are determined for plasma treated distilled water and with magnesium. In plasma treated distilled water nitrites go to zero in few hours. With adding magnesium in plasma treated distilled water nitrites are present in water even after few months. It is shown that magnesium sawdust in water and solutions of magnesium nanoparticles can increase pH value, disable reaction: $\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ and therefore stabilize concentration of nitrite ions in plasma treated water.

Keywords: atmospheric pressure jet, plasma activated water (PAW), PAW ageing, application of paw

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Plazma	2
2.1. Porijeklo imena i svojstva	2
2.2. Stupanj ionizacije	4
2.3. Prirodna i umjetno stvorena plazma	5
2.4. Podjela plazme prema temperaturi	6
2.5. Procesi u plazmi	7
3. Hladna atmosferska plazma	9
4. Plazmom tretirana voda	13
4.1. Primjena plazmom tretirane vode	15
4.1.1. Antimikrobni učinak plazmom tretirane vode	16
4.1.2. Primjena plazmom tretirane vode u poljoprivredi	17
5. Eksperimentalne metode	19
5.1. Stvaranje atmosferskog plazmenog mlaza	19
5.2. Priprema plazmom tretirane vode	20
5.3. Određivanje kemijskog sastava uzoraka	21
5.4. Priprema standardnih otopina za kalibraciju nitrit/nitrat trakica	24
6. Rezultati i rasprava	28
6.1. Optička emisijska spektroskopija	28
6.2. Kalibracija nitrit/nitrat trakica	29
6.3. Tretman	33
6.4. Starenje	36
7. Metodički dio rada: Emisijski i apsorpcijski spektar	40
7.1. Teorijski uvod	40
7.2. Istraživački usmjerena nastava fizike	41

<i>7.3. Odgojno obrazovni ishodi</i>	42
<i>7.4. Međupredmetni ishodi</i>	42
<i>7.5. Nastavna priprema</i>	43
<i>7.5.1. Uvodni dio sata</i>	43
<i>7.5.2. Središnji dio sata</i>	46
<i>7.5.3. Završni dio sata</i>	49
8. Zaključak	53
Literatura	54

1. Uvod

Plazma je stanje ioniziranog plina koje se sastoji od elektrona, iona, pobuđenih i neutralnih molekula i atoma, fotona. Najzastupljenije je stanje u Svemiru. Plazma se učinkovito stvara u laboratoriju i ima široku primjenu, posebice hladna atmosferska plazma. U atmosferskom plazmenom mlazu stvaraju se reaktivne kemijske vrste, elektroni, ioni, radikali, fotoni, dušikove i kisikove reaktivne vrste, a temperatura mlaza je približno sobne temperature pa je pogodna za tretiranje različitih materijala i tkiva. [1-10]

Kontaktom atmosferskog plazmenog mlaza i vode stvara se plazmom tretirana voda (PTV). Tijekom kontakta u vodi dolazi do otapanja reaktivnih kisikovih i dušikovih radikala pri čemu nastaju nitritni, nitratni ioni, vodikov peroksid, hidroksilni radikali u tekućoj fazi. Stvaranjem nabrojanih kemijskih vrsta u vodi tretiranoj plazmom, mijenjaju se kemijska i fizikalna svojstva vode. Otapanjem dušikovih oksida u vodi povećava se koncentracija vodikovih iona (H^+) u vodi i time se smanjuje pH vrijednost vode. [11-15]

U posljednje desetljeće plazmom tretirana voda predmet je istraživanja u području medicine i agronomije zbog izazivanja oksidativnog stresa stanica. Osim izazivanja oksidativnog stresa, PTV ima antimikrobni i antibakterijski učinak te može poboljšati klijanje sjemena i rast biljaka. [16-19]

Cilj ovog rada bio je određivanje masene koncentracije nitritnih, nitratnih iona, vodikovog peroksida i vrijednosti pH tijekom i nakon tretmana sedam različitih uzoraka (praćenje starenja PTV) tretiranim atmosferskim plazmenim mlazom. Dva uzorka sadržavaju 40 mL destilirane vode. Ostali uzorci sadrže destiliranu vodu i magnezij u raznim oblicima, magnezij pločice, piljevina magnezija i nanočestice magnezija. Istraživan je utjecaj magnezija na dobivene masene koncentracije nitritnih, nitratnih iona, vodikovog peroksida i vrijednosti pH uzoraka tijekom i nakon tretmana. Pretpostavka je da će magnezij utjecati na starenje, odnosno povisiti pH vrijednost uzoraka i samim tim stabilizirati vrijednosti koncentracija nitritnih, nitratnih iona i vodikovog peroksida.

2. Plazma

2.1. Porijeklo imena i svojstva

Riječ *plasma* potječe iz grčkog jezika. Prevodi se kao ukalupljena tvar ili želatinozna tvar. Prvi ju je spomenuo J. A. Purkinje, sredinom 19. stoljeća, da bi opisao krvnu plazmu, tekućinu koja preostaje nakon što se iz krvi uklone krvne stanice. 1928. godine I. Langmuir koristi riječ plazma, u fizikalnom smislu, da bi opisao stanje ioniziranog plina. [1] Takvo stanje usporedio je s krvnom plazmom te plazmu opisao kao tekućinu u kojoj se uronjeni elektroni i ioni gibaju velikim brzinama, pri čemu je ukupni naboj veoma malen. [2]

Plazma je stanje ioniziranog plina, poznato još kao četvrto stanje tvari. Sastoji se od pozitivnih i negativnih iona, elektrona, pobuđenih i neutralnih atoma i molekula, slobodnih radikala, UV fotona. [3] Slobodni električni naboji čine plazmu električni vodljivom, ponekad vodljivosti veće od bakra i zlata. [4] Plamen nastao izgaranjem svijeće, tipični primjer plina koji je veoma malo ioniziran, može provoditi električnu struju. Ionizirani plin se uobičajeno smatra plazmom ako je kvazineutralan. To znači da postoje lokalni naboji i mikroskopska električna polja unutar plazme, ali je makroskopski plazma električni neutralna. Broj negativnih naboja jednak je broju pozitivnih naboja. Makroskopska neutralnost plazme nastaje zbog Debyeovog učinka zasjenjenja. Neutralnost se očituje na udaljenostima većima od Debyeve duljine, λ_D . [5, 6]

$$\lambda_D = \left(\frac{k_B T_e \epsilon_0}{n_e q_e^2} \right)^{1/2}$$

k_B – Boltzmannova konstanta

T_e – temperatura elektrona

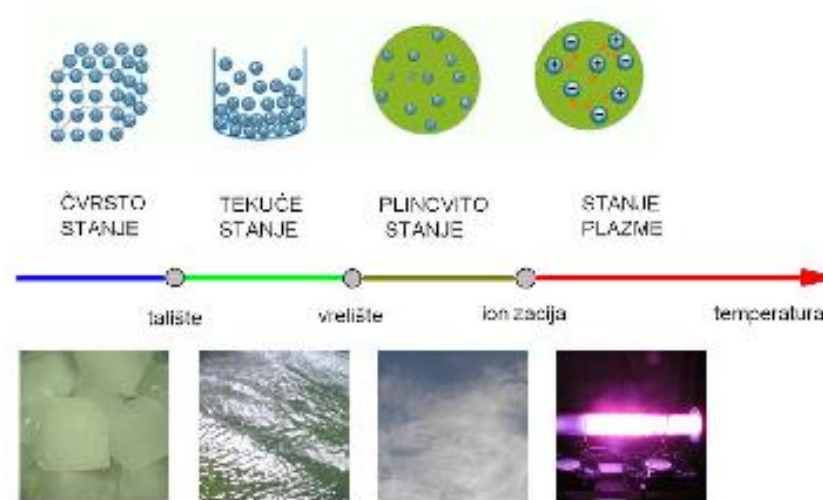
ϵ_0 – dielektrična permitivnost vakuumu

n_e – gustoća elektrona

q_e – naboj elektrona

Dovođenjem energije tijelu (npr. zagrijavanjem) mogući su prijelazi između agregacijskih stanja. Ako se čvrsto tijelo zagrije do određene temperature, one na kojoj će termalna energija nadjačati međudjelovanja susjednih čestica, čvrsto tijelo prelazi u tekuće.

Daljnijim zagrijavanjem tekućina će prijeći u plinovito stanje kada čestice tekućine brže ispravaju nego što se rekondenziraju. Zagrijavanjem plina kinetička energija molekula plina raste. Ako kinetička energija postane veća od energije veza atoma u molekulama, dolazi do disocijacije molekule (nastaju atomi). Daljnijim sudarima između atoma doći se do ionizacije kada energija postane veća od energije vezanja vanjskih elektrona u atomu. [5,7] Ilustracija agregatnih stanja prikazana je na **slici 2.1**. Ionizirani plin ima jedinstvena svojstva. U većini tvari, koja se nalaze u čvrstom, tekućem i plinovitom agregacijskom stanju, gibanja sastavnih čestica određena su međudjelovanjima susjednih čestica. Naboji unutar plazme stvaraju električna i magnetska polja oko sebe. Elektromagnetska međudjelovanja su dugodosežna, što znači da naboji unutar plazme neće djelovati samo sa prvim susjedima kao u ostalim agregacijskim stanjima. [7]



Slika 2.1. Ilustracija agregacijskih stanja [8]

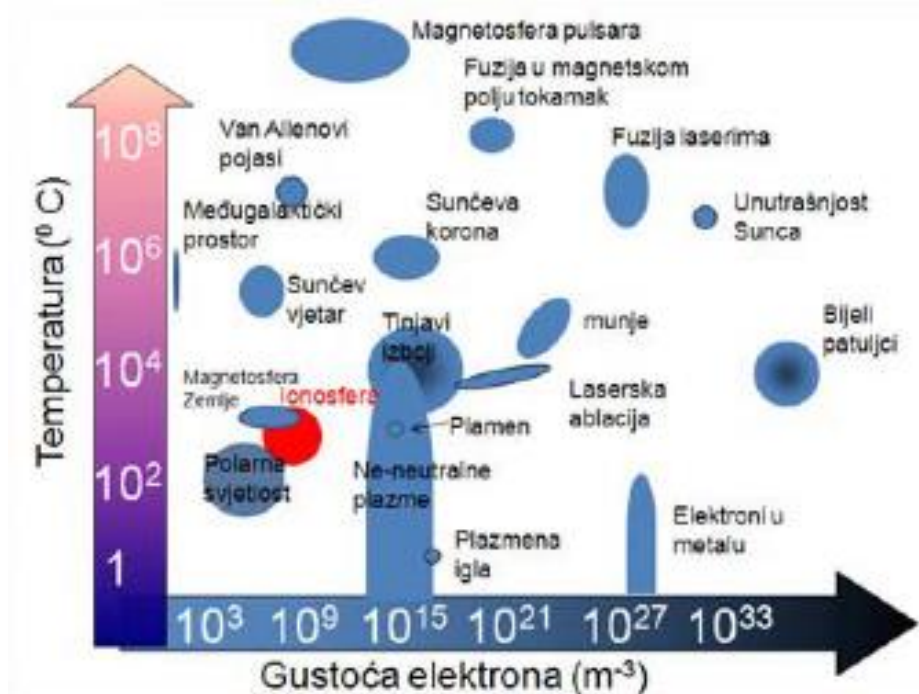
Plazmu je moguće karakterizirati pomoću tri osnovna parametra:

1. gustoća čestica, n [m^{-3}]
2. temperatura pojedinih čestica u plazmi, T [eV^1]
3. stacionarno magnetsko polje, B [T]

Plazma obuhvaća velik raspon osnovnih parametara. Na **slici 2.2**, prikazani su tipovi plazme podjeljeni prema rasponima elektronske gustoće i temperature. Sa slike je vidljivo da je elektronska gustoća najmanja u međugalaktičkom prostoru (10^3 m^{-3}), a najveća u bijelim patuljcima (više od 10^{33} m^{-3}). Raspon temperature plazme je od sobne do

¹ temperatura plazme je većinom izražena u elektronvoltima; $1 \text{ eV} \approx 11\,600 \text{ K}$ [1]

temperature zvijezda (više od 10^8 °C). Srednji slobodni put čestica plazme, odnosno prosječna udaljenost koji čestica prijeđe između dva uzastopna sudara, može biti od nekoliko desetaka milijuna kilometara do nekoliko mikrometara. [5]



Slika 2.2. Različite vrste plazmi s obzirom na gustoću elektrona i temperaturu [8]

2.2. Stupanj ionizacije

Već je spomenuto da ionizacijom plina nastaje stanje plazme. Da bi nastala plazma ne trebaju sve čestice plina biti ionizirane. O postotku ionizacije čestica govori stupanj ionizacije. Stupanj ionizacije može se izračunati prema izrazu:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n}$$

α – stupanj ionizacije

n_i – gustoća ioniziranih čestica

n_n – gustoća neutralnih čestica

Plazma čiji je stupanj ionizacije jedan naziva se potpuno ionizirana plazma. Ovaj tip plazme uobičajen je za termonuklearne sustave (npr. tokamak, stelaratore). Ako je stupanj ionizacije manji od jedan, takva plazma naziva se slabo ionizirana plazma. Većina laboratorijski dobivenih plazmi je slabo ionizirana. Ionosfera je još jedan primjer slabo ionizirane plazme čiji stupanj ionizacije iznosi $2 \cdot 10^{-3}$. [4]

2.3. Prirodna i umjetno stvorena plazma

Plazma može nastati prirodnim i umjetnim djelovanjem. 99 % vidljive tvari u Svemiru nalazi se u stanju plazme. [9] Zvijezde, dijelovi maglica, međuplanetarni i međuzvijezdani plinovi su u stanju plazme. [10] Uvjeti tlaka i temperature na Zemlji pogodni su za čvrsto, tekuće i plinovito stanje pa je pojava plazme veoma rijetka. [5] U Zemljinoj atmosferi najpoznatija pojava prirodno nastale plazme je munja. Na visini od približno 100 km iznad Zemljine površine neutralne čestice bivaju ionizirane Sunčevim zračenjem. Nastaje stanje plazme koje se naziva ionosfera. Idući još dalje od Zemljine površine, Zemljino magnetsko polje interagira s nabijenim Sunčevim česticama. Te čestice su zarobljene u Zemljinoj atmosferi, ioniziraju se i pobuđuju, nastaje stanje plazme. Pobuđeni atomi i molekule tijekom vraćanja u osnovno stanje zrače svjetlost. Zračenje zarobljenih čestica može se vidjeti na polovima Zemlje i naziva se polarna svjetlost. Polarna svjetlost jedna je od ljepših prirodno nastalih plazmi na Zemlji. [2] Primjeri prirodno nastale plazme prikazani su na **slici 2.3**.



Slika 2.3. Primjeri prirodno nastalih plazmi (s lijeva na desno): Sunce [20], munja [21], polarna svjetlost [22]

Plazma se učinkovito stvara u laboratoriju i industriji te omogućuje razne primjene, uključujući termonuklearnu sintezu, elektroniku, lasere, kemijsku industriju. Plazma TV, neonske žaruljice, elektrolučno zavarivanje, električni izboji samo su neki primjeri umjetno dobivenih plazmi. Većina komponenata kompjutera i mobitela stvoreni su pomoću plazmene tehnologije. Široka primjena plazme moguća je zbog svojih svojstava. Temperatura pojedinih ili čak svih sastavnih čestica plazme značajno nadmašuje

temperature onih uobičajeno korištenih kemijskih tehnologija. Visoka koncentracija i energija sastavnih čestica plazme i prisutnost kemijskih aktivnih vrsta (elektroni, slobodni radikali, pobuđene molekule) mogu potaknuti reakcije koje je nemoguće ostvariti uobičajenim kemijskim mehanizmima. [4,10]

U laboratoriju plazmu je moguće dobiti klasičnim zagrijavanjem (zagrijavanjem izgaranjem), djelovanjem električnog polja ili elektromagnetskog zračenja na plin. Klasično zagrijavanje nije efikasno i ne koristi se jer sama posuda u kojoj se zagrijava plin ne podržava temperaturu pri kojoj je moguća ionizacija, isparava i sama postaje plazma. [7] Na primjer da bi se ionizirala vodena para potrebno ju je zagrijati do temperature oko 12 000 ° C. [8]

2.4. Podjela plazme prema temperaturi

Kao i u plinu, temperatura plazme određena je srednjom kinetičkom energijom sastavnih čestica plazme (elektrona i teških čestica²). Temperatura sastavnih čestica plazme može biti različita. U procesu stvaranja plazme (npr. uz pomoć električne energije) električno polje prenosi energiju na elektrone. Elektroni, zbog svoje male mase, tijekom sudara prenose samo dio energije na teške čestice. Temperaturna razlika između elektrona i teških čestica proporcionalna je kvadratu omjera primjenjenog električnog polja i tlaka. U slučaju malog iznosa navedenog omjera može doći do lokalne termodinamičke ravnoteže (*engl. local thermodynamic equilibrium, LTE*).

S obzirom na termodinamičku ravnotežu, plazma se dijeli na termalnu i netermalnu plazmu. Ako su elektroni u termodinamičkoj ravnoteži s teškim česticama nastaje termalna plazma. Elektroni i teške čestice u termalnoj plazmi imaju približno jednaku temperaturu, $T_i \approx T_e \approx T \approx 2 \cdot 10^4$ K. U netermalnoj plazmi nije uspostavljena termodinamička ravnoteža između elektrona i teških čestica. Elektroni zbog svoje malene mase imaju puno višu temperaturu od teških čestica, $T_e \approx 10^5$ K; $T_i \approx T \approx 300$ K. Najčešće korišteni tip plazme u tehnologiji i industriji je netermalna plazma. [10,23]

T_e – temperatura elektrona

T_i – temperatura iona (teških čestica)

T – temperatura plazme

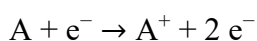
² ioni i neutralne čestice

2.5. Procesi u plazmi

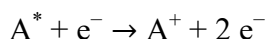
Sve čestice u plazmi djeluju sudarno i Coulombovim silama. Dva su tipa sudara nabijenih čestica u plazmi: sudari s drugim nabijenim česticama i sudari s neutralnim česticama. U slaboioniziranoj plazmi dominiraju sudari nabijenih čestica s neutralnim česticama, a u visokoioniziranoj plazmi sudari nabijenih čestica s drugim nabijenim česticama (uslijed Coulombove sile).

Osnovni proces u plazmi je ionizacija, odnosno proces stvaranja elektrona i pozitivnih iona iz neutralnih atoma. Postoji pet osnovnih tipova ionizacije koje se događaju u plazmi:

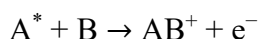
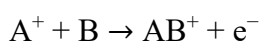
1. Direktna ionizacija elektronskim sudarom je ionizacija neutralne čestice elektronom čija je energija dovoljna da se ionizacija dogodi tijekom jednog sudara.



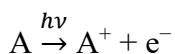
2. Stepenasta ionizacija elektronskim sudarom je ionizacija pobuđene čestice. Ovaj tip ionizacije odvija se u više koraka. Neutralni atom se pobuđuje sudarom s elektronom, te se daljnim sudarima s elektronima izbije elektron iz pobuđene čestice.



3. Ionizacija sudarima s teškim česticama dogodi se tijekom sudara iona i neutralne čestice, neutralne čestice i pobuđene čestice pri čemu nastaju ionizirana molekula i elektron.



4. Fotoionizacijski proces dogodi se tijekom sudara neutralne čestice s fotonom pri čemu nastaje pozitivni ion i elektron.

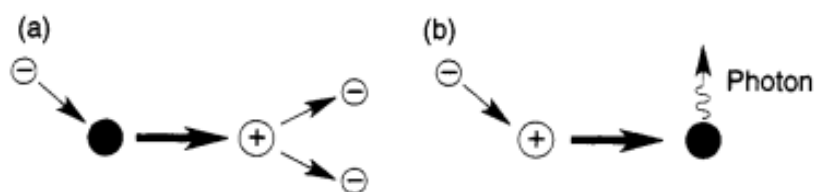


5. Površinska ionizacija je otpuštanje elektrona s površina čvrstih tijela zbog ionskih, elektronskih ili fotonskih sudara ili pak zbog grijanja te tvari [4,24]

Osim procesa ionizacije važno je spomenuti još neke procese. Disocijativno vezanje dogodi se kada slobodni elektron disocira molekulu i veže se na jedan dio pri čemu nastaje negativni ion i slobodni atom, $AB + e^- \rightarrow A^- + B$. Ovaj proces tipičan je za molekule velikog elektronskog afiniteta (npr. O₂, Cl₂, O, F, Cl). Sudarima elektrona i neutralnih čestica može doći do pobuđenja čestica (ako energija nije dovoljna za ionizaciju) ili do disocijacije (energija je dovoljna da se pokida veza između atoma u

molekuli) pri čemu nastaju neutralni atomi. U specifičnim uvjetima (niskotemperaturne i visokotlačne plazme) dolazi do nastajanja kompleksnih iona. [10]

Osim procesa ionizacije, može doći i do suprotnog procesa, rekombinacije iona u neutralne atome. Rekombinacija tri tijela je proces u kojemu se dva elektrona i ion spajaju pri čemu nastaje atom i slobodni elektron, $A^+ + 2 e^- \rightarrow A + e^-$. Radijativna rekombinacija je proces u kojemu se elektron i ion spajaju u neutralni atom pri čemu se emitira foton. [7]



Slika 2.4. Proces u plazmi: a) direktna ionizacija elektronskim sudarom b) radijativna rekombinacija [7]

Svi osnovni procesi u plazmi mogu biti podijeljeni na elastične ili neelastične. Elastični sudari su procesi u kojima se unutarnja energija sudarnih čestica ne mijenja. Kinetička energija sustava ostaje očuvana. U elastičnom sudaru događa se raspršenje sudarnih čestica bez promjene energije. Neelastični sudari su procesi u kojima dolazi do prijenosa kinetičke energije sudarnih čestica u unutarnju. U neelastičnim sudarima može doći do promjene kemijskog sastava ili pobuđivanja sudarnih čestica. Svi navedeni procesi, ionizacija, pobuđivanje, disocijacija spadaju u neelastične sudare. [24]

3. Hladna atmosferska plazma

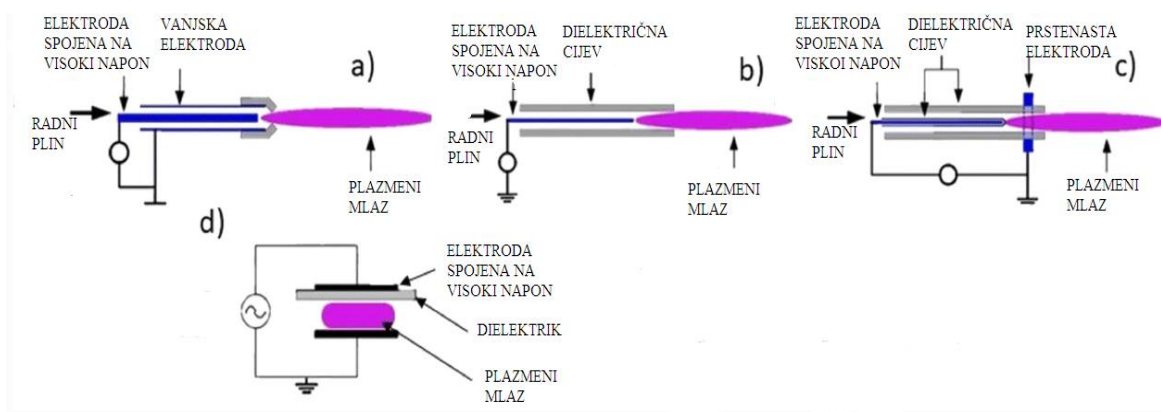
U netermalnoj plazmi elektroni imaju puno višu temperaturu od teških čestica. Temperatura plazme karakterizirana je temperaturom teških čestica. [5] Netermalna plazma se zbog toga naziva hladna plazma. Hladna atmosferska plazma (HAP) je slabo ionizirani plin stvoren električnim izbojem u okolnom zraku. [16] Temperatura hladne atmosferske plazme je ispod 60 °C. [25] Za razliku od niskotlačnih plazmi, HAP ne zahtjeva upotrebu vakuumske komore pa je stoga jeftinija i može se lako integrirati u postojeće sustave proizvodnje. [26] Upravo stvaranje plazmenog mlaza u okolnom zraku, a ne u zatvorenim prazninama ili vakuumskim komorama čini hladnu atmosfersku plazmu pogodnom za izravno tretiranje materijala, bez ograničenja njihovih površina. Sobna temperatura HAP čini pogodnom za biološke tretmane. [27]

Najčešće korištena metoda stvaranja i održavanja hladnih plazmi je primjena električnog polja na neutralni plin (električni izboj). Bilo koji volumen neutralnog plina uvijek sadrži nekoliko slobodnih elektrona i iona koji su stvoreni interakcijom kozmičkih zraka ili radioaktivnog zračenja sa česticama plina. Ovi naboji bivaju ubrzani električnim poljem, prenose energiju na druge čestice unutar plina te neke od njih tijekom sudara ioniziraju. Stabilno stanje plazme postiže se kada dođe do ravnoteže stvaranja iona i procesa rekombinacije iona u neutralne čestice.

Stvaranje hladne atmosferske plazme može biti izazvano raznim izbojima, koronalnim, plazmenim mlazom, dielektrik pregradnim izbojem. Najčešće su korišteni plazmeni mlazovi koji su stvoreni i održavani pulsirajućom istosmjernom strujom (puls traje u rasponu od nanosekunde do mikrosekunde, frekvencije ponavljanja od nekoliko Hz do kHz), izmjeničnom strujom (napona nekoliko kV, a frekvencije 5-80 kHz), radiofrekventno, mikrovalno. [5,17,26,28,29]

Konfiguracija elektroda kojima se stvara atmosferski plazmeni mlaz može biti različita. Najznačajnije su dielektrik slobodna elektroda (*engl. dielectric-free electrode*), dielektrik pregradni izboj (*engl. dielectric barrier discharge; DBD*), konfiguracija nalik na DBD (*engl. DBD-like*), jednoelektrodna plazma (*engl. single electrode; SE*). Dielektrik slobodna elektroda, DFE konfiguracija sastoji se od unutarnje elektrode spojene na radiofrekventni izvor energije i vanjske uzemljene elektrode. DBD plazma sastoji se od

dvije paralelno postavljene elektrode, od kojih je jedna spojena na visoki napon, a druga prevučena dielektrikom. Ova konfiguracija pogoduje stvaranju jakog električnog polja koje dovodi do ionizacije radnog plina između elektroda. [16] DBD-nalik reaktor sastoji se od dvije elektrode. Jedna elektroda spojena je na visoki napon i nalazi se u kontaktu s radnim plinom. Druga elektroda, uzemljena prstenasta, odvojena je dielektrikom od radnog plina. Jednoelektrodna plazma poznata je još kao i plazmena igla (*engl. plasma needle*). Jednoelektrodna konfiguracija sastoji se od elektrode spojene na visoki napon. Elektroda se nalazi unutar nekog dielektrika te se kroz njega propuhuje radni plin. [26,30] Za većinu nabrojanih mlazova kao radni plin koristi se helij, argon, dušik, zrak ili različite smjese nabrojanih plinova. [28] Na **slici 3.1.** shematski su prikazane navedene konfiguracije elektroda.



Slika 3.1. Shematski prikaz konfiguracija elektroda atmosferskog plazmenog mlaza: a) DFE b) SE c) DBD-nalik d) DBD [23]

Hladna atmosferska plazma stvara reaktivnu, ali hladnu okolinu i omogućuje razne mogućnosti primjene za tretmane različitih površina, materijala osjetljivih na temperaturu, pa čak i tkiva. Energija izvora prenosi se na elektrone i ione koji dalje sudarima prenose tu energiju na neutralne atome i molekule, stvarajući pri tome aktivne kemijske vrste. U hladnom atmosferskom mlazu nastaju reaktivne kisikove vrste (*engl. reactive oxygen species, ROS*) i dušikove reaktivne vrste (*engl. reactive nitrogen species, RNS*) uslijed reakcije čestica plazme i molekula dušika, kisika i vodene pare prisutnih u okolnom zraku. [11,12,17,31]. Jednadžbe kemijskih reakcija nastajanja kisikovih i dušikovih reaktivnih vrsta prikazane su u **tablici 3.1.**

<i>Najznačajnije kemijske vrste prisutne u plazmenom mlazu</i>	<i>Jednadžbe kemijskih reakcija</i>
<p style="text-align: center;">REAKTIVNE KISIKOVE VRSTE</p>	$\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3$ $\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O} + \text{e}^-$ $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}$ $\text{M}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H} + \text{M}$ $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2\text{O}^*$ $\text{H}_2\text{O}^* \xrightarrow{h\nu} \text{H}^+ + \text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{H} + \text{OH}$
<p style="text-align: center;">REAKTIVNE DUŠIKOVE VRSTE</p>	$\text{e}^- + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{N} + \text{e}^-$ $\text{e}^- + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^* + \text{e}^-$ $\text{e}^- + \text{N}_2^* \rightarrow 2 \text{N} + \text{e}^-$ $\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{NO}$ $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2$ $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$ $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ $\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$ $\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}$ $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}$ $\text{N} + 3 \text{H} \rightarrow \text{NH}_3$ $\text{N}_2^* + 3\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ $\text{NO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HNO}_2$ $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$ $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$

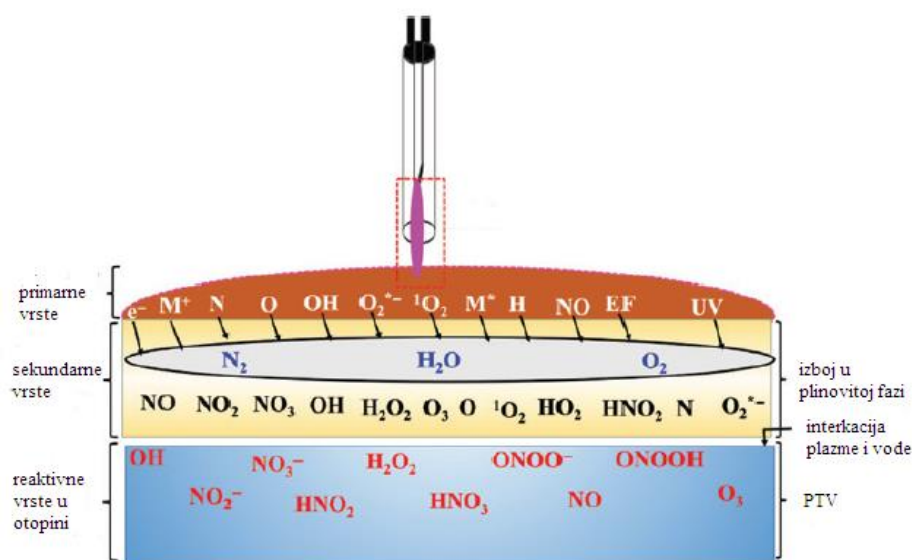
Tablica 3.1. Prikaz jednadžbi kemijskih reakcija nastajanja reaktivnih kisikovih i dušikovih vrsta u atmosferskom plazmenom mlazu [3,15,36]

U zadnja dva desetljeća raste primjena hladnih atmosferskih plazmi. Tehnologija bazirana na hladnom atmosferskom mlazu ima sve brojnije primjene u industriji, medicini, tehnologiji, prehrambenoj industriji npr. za tretman zubnog tkiva, sterilizaciju površina, modifikaciju površina, procesiranje i pakiranje hrane, inaktivaciju mikroorganizama, biofilmova, tretman tumora. [32] Mogućnost raznih konfiguracija uređaja i elektroda za stvaranje hladne atmosferske plazme povećava njenu primjenu u tretmanima različitih biomaterijala i površina svih veličina. Način rada hladne atmosferske plazme povezan je sa sinergijskim odnosom biološki aktivnih sastavnih čestica plazme, kao što su UV fotoni i reaktivne kemijske vrste. [23]

Efikasnost atmosferskih hladnih plazmi u inaktivaciji bakterija usmjeruje istraživanje u terapijske svrhe, zacjeljivanje i čišćenje rana te tretmane tumora. Tijekom ovih istraživanja prepoznata je važnost plazmom aktiviranih kemijskih vrsta u tekućoj fazi što pokreće istraživanje plazmom tretiranih tekućina. [13]

4. Plazmom tretirana voda

Hladni plazmeni mlaz u kontaktu s vodom uzrokuje razne kemijske reakcije u vodi. Otopina koja nastaje interakcijom plazme i vode naziva se plazmom tretirana voda (PTV). Ovisno o energiji mlaza, kemijskog sastava okoline i radnog plina, primjenjenog napona, nastaju primarne i sekundarne kemijske vrste. [14] Primarne vrste su kratkoživuće i nastaju u samom plazmenom mlazu. Najvažnije su atomni kisik (O), superoksidni ion (O_2^-), ozon (O_3), hidroksilni radikal ($\cdot OH$), atomni dušik (N), atomni dušik u pobuđenom stanju (N^*). Reakcijom primarnih vrsta (u plazmenom mlazu, ali i interakciji plazmenog mlaza i vodene površine) nastaju dugoživuće sekundarne vrste, vodikov peroksid (H_2O_2), peroksinitrit ($ONOO^-$), dušikov(II) oksid (NO), dušikov(IV) oksid (NO_2). Tijekom interakcije plazmenog mlaza i vode dolazi do otapanja sekundarnih kemijskih vrsta u vodi, odnosno otapanja reaktivnih kisikovih i dušikovih vrsta. [3,17,31]. Uočen je antibakterijski učinak PTV tijekom tretmana, ali i nekoliko dana nakon tretmana. Zbog ovog produženog biološkog učinka, PTV se u literaturi često naziva *plazmom aktivirana voda* (engl. *plasma activated water*). [14] Na **slici 4.1.** shematski je prikazano stvaranje reaktivnih kemijskih vrsta u PTV.

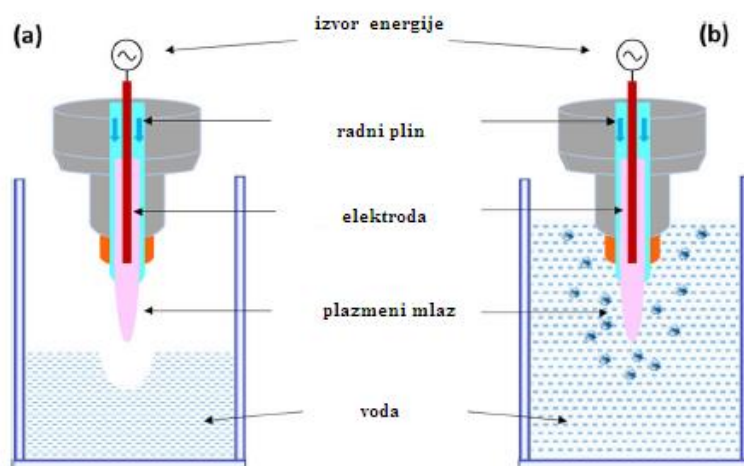


Slika 4.1. Shematski prikaz stvaranja reaktivnih kemijskih vrsta u PTV [17]

Različite metode stvaranja PTV-a i tip upotrebljenog radnog plina (Ar, He, N_2 , O_2) dovode do stvaranja različitih koncentracija reaktivnih vrsta. Više koncentracije nitrata i nitrita stvaraju PTV pogodnom za primjenu u poljoprivredi, a više koncentracije reaktivnih

kisikovih vrsta stvaraju PTV pogodnom za primjenu u terapijske svrhe, inaktivaciju bakterija i virusa, stomatologiji, tretmana tumora. Istraživanja pokazuju da koncentracija stvorenih reaktivnih vrsta ovisi o brojnim parametrima, primjenjenom naponu, konfiguraciji elektroda, volumenu vode, duljini plazmenog mlaza. [12,15] Ovisno o položaju plazmenog mlaza i vode, PTV može biti stvoren na tri načina:

- 1) indirektno: stvaranje mlaza iznad vode (shematski prikaz pod a) **na slici 4.2.**)
- 2) direktno: stvaranje mlaza unutar vode (shematski prikaz pod b) **na slici 4.2.**)
- 3) multifazni mlaz: stvaranje mlaza unutar mikro mjehurića koji se nalaze u vodi (otopljeni plinovi, nečistoće) [28,33,34]



Slika 4.2. Shematski prikaz stvaranja PTV: a) indirektno b) direktno [15]

Voda mijenja svoja kemijska i fizikalna svojstva tijekom kontakta s plazmom. Istraživanja su pokazala prolaznost novih svojstava. Nakon tretmana, pH PTV-a raste, koncentracije reaktivnih dušikovih vrsta padaju. Istraživanja pokazuju da je moguće kontrolirati starenje skladištenjem uzoraka na niske temperature ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Da bi se otkrila uloga kemijskih vrsta u interakciji PTV-a i bioloških sustava važno je ostvariti mogućnost dobivanja različitih koncentracija kemijskih vrsta jednim izvorom i kontrolirati starenje PTV-a. [12] Starenje PTV-a prati se kroz koncentracije reaktivnih dušikovih vrsta ili bioloških aktivnih vrsta, koje ovise o početnom sastavu i temperaturi skladištenja. [18] Starost u ranoj fazi ovisi o koncentraciji vodikovog peroksida koja određuje koncentraciju nitritnih iona. Ako je prisutna velika koncentracija vodikovog peroksida, koncentracija nitritnog iona pada na nulu unutar nekoliko sati. Istraženo je da bakrovi ioni mogu kontrolirati starenje PTV-a. Ioni bakra kontroliraju pad koncentracije nitritnih iona

reakcijom Fenton tipa (vodikov peroksid reagirati će s ionima bakra što će dovesti do stabilizacije koncentracije nitrita). [19]

Plazmom tretirana voda karakterizirana je kemijskim i fizikalnim svojstvima. Otapanjem kemijskih vrsta u vodi ponajprije dolazi do promjene kemijskog sastava vode (nastaje otopina koja sadrži brojne ione i molekule). Otopljene kemijske vrste dovode do fizikalnih promjena vode. Najznačajne fizikalne promjene vode su vrijednost pH, oksidacijsko-redukcijski potencijal i vodljivost.

Reakcije plazmenog mlaza i vode uzrokuju acidifikaciju, odnosno smanjanje vrijednosti pH vode. pH je mjera prisutnosti vodikovih iona (H^+) u otopini. Računa se kao negativan logaritam koncentracije vodikovih iona: $pH = -\log [H^+]$. Kisele otopine su otopine čija je vrijednost pH manja od 7, a bazične čija je vrijednost pH veća od 7. Destilirana voda je neutralna i njezin pH iznosi 7. Kiselost PTV-a povećava se uslijed nastajanja kiselina. Tijekom otapanja dušikovih oksida u vodi nastaju dušikasta, peroksidušikasta i dušična kiselina. Nabrojane kiseline glavni su uzrok povećanja kiselosti PTV-a.

Oksidacijsko-redukcijski potencijal je mjera sposobnosti otopine da oksidira ili reducira neku tvar. Ovisi o koncentraciji oksidansa/reducensa i njihovoj jakosti. Od reaktivnih kisikovih vrsta glavnu ulogu ima vodikov peroksid i to kao oksidans ($E^\circ = 1,77 \text{ V}$)³ i reducens ($E^\circ = -0,7 \text{ V}$). Zapažen je porast oksidacijsko-redukcijskog potencijala vode nakon tretmana plazmenim mlazom.

Vodljivost je sposobnost PTV-a da provodi električnu struju. Prisutnost iona u vodi utječe na električnu vodljivost vode. Otapanjem reaktivnih kisikovih i dušikovih vrsta nastaju ioni te se zbog toga povećava vodljivost vode. Na povećanje vodljivosti vode najviše utječu ioni H^+ , NO_2^- , NO_3^- . Što je veća koncentracija nastalih iona, to će biti i veća vodljivost PTV-a. [3,25]

4.1. Primjena plazmom tretirane vode

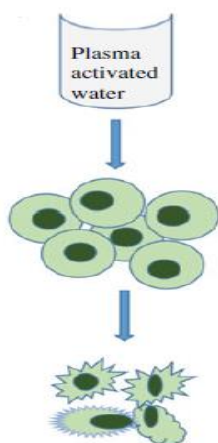
U posljednje desetljeće plazmom tretirana voda nalazi primjenu u medicini i poljoprivredi. Aktivne kemijske vrste (ROS i RNS) nastale pri interakciji plazme i vode imaju antimikrobni i antibakterijski učinak. Osim toga, PTV može poboljšati klijanje

³ E° - standardni elektrodni potencijal

sjemena, rast biljaka i povećati toleranciju na stres. PTV se razmatra kao zamjena za uobičajeno korištene pesticide zbog manje štetnosti na okoliš. [19]

4.1.1. Antimikrobni učinak plazmom tretirane vode

Reaktivne kisikove i dušikove vrste u PTV dovode do inaktivacije mikroorganizama. Stvaranje ovih kemijskih vrsta pokreće sinergijski učinak visokog oksidacijsko-redukcijskog potencijala i niske vrijednosti pH za koje je dokazano da imaju antimikrobni učinak. [17] Među nastalim reaktivnim kisikovim vrstama, H_2O_2 , $\cdot OH$, O_3 smatraju se kao mogući antimikrobni agensi. Hidroksilni radikal primarno napada vanjsku membranu stanice mikroorganizma, interagira s lipidnim membranama. U procesu peroksidacije hidroksilni radikal reagira s nezasićenim masnim kiselinama pri čemu nastaje spoj malondialdehid (MDA). Malondialdehid oštećuje DNA i uzrokuje smrt stanice mikroorganizama. Vodikov peroksid i hidroksilni radikal imaju najveći potencijal da reagiraju s lipidnim slojem što dovodi do oštećenja stanične membrane. Transport reaktivnih kisikovih vrsta u stanicu uzokuje unutarnja oštećenja (npr. oštećenje DNA, denaturaciju proteina). Među reaktivnim dušikovim vrstama, najznačajni antimikrobni agens je peroksinitritni ion ($ONOO^-$). Taj ion može uzrokovati lipidnu peroksidaciju koja dovodi do smrti stanice ili može oksidirati biološke makromolekule (npr. proteine). Ostale dušikove vrste dovode do smanjenja pH vrijednosti vode (kiselost ima antimikrobni učinak). Bacterije ne mogu preživjeti u uvjetima velike kiselosti, vrijednosti pH ispod 3,7. [25] Na **slici 4.3.** prikazano je oštećenje stanica mikroorganizama uslijed djelovanja PTV.



Slika 4.3. Oštećenje stanica mikroorganizama djelovanjem plazmom tretirane vode [17]

4.1.2. Primjena plazmom tretirane vode u poljoprivredi

Fiksacija dušika proces je u kojem se molekularni dušik pretvara u dušikove spojeve (amonijak, nitriti, nitrati) i jedan je od osnovnih procesa bitnih za rast biljaka. Anorganski spojevi na bazi dušika potrebni su za sintezu važnih bioloških spojeva, proteina i nukleinskih kiselina. Prirodna fiksacija dušika pokazala se nedovoljnom za sve većom potrebom proizvodnje hrane.

1903. godine ostvaren je prvi industrijski proces fiksacije dušika, Birkeland-Eyde (B-E) proces. U B-E procesu zrak se propušta kroz električni luk (termalnu plazmu) pri čemu se stvaraju dušikovi oksidi, NO i NO₂. Nastali plin, NO₂ uvodi se u vodu pri čemu nastaje dušična kiselina, HNO₃. B-E proces postupno je zamijenjen Haber-Boschovim (H-B) procesom zbog manje „potrošnje“ energije te brže, lakše i veće fiksacije dušika. U H-B procesu stvara se amonijak (NH₃) reakcijom vodika (H₂) i atmosferskog dušika (N₂) uz prisutnost metalnog katalizatora (željeza) pod visokim tlakom i temperaturom ($t = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p = 300\text{ atm}$). Nastali amonijak se oksidira u Ostwaldovu procesu stvarajući pri tome dušikove okside, NO i NO₂. Dalje se NO₂ uvodi se u vodu pri čemu nastaje dušična kiselina, HNO₃. 80 % ukupne enegije korištene u kemijskoj industriji otpada na H-B proces. U procesu nastajanja vodika (potrebnog za sintezu amonijaka) iz metana otpušta se više od 200 milijuna tona ugljikovog dioksida (CO₂) godišnje. Ova količina otpuštenog ugljikovog dioksida čini 75 % ukupne količine proizvedenih stakleničkih plinova. Zbog navedenih negativnih učinaka, istražuju se nove metode fiksacije dušika, odnosno stvaranja umjetnih gnojiva. Plazmom tretirana voda moguća je zamjena za proces H-B. Na lokalnoj razini, stvaranje PTV-a ekološki je prihvatljivije i ekonomičnije od H-B.

Fiksacija dušika plazmom kreće s disocijacijom molekula dušika. Sudarima molekula dušika i elektrona dolazi do disocijacije ($e^{-} + N_2 \rightarrow 2 N + e^{-}$) ili pobuđivanja molekula dušika ($e^{-} + N_2 \rightarrow N_2^{*} + e^{-}$). Oksidacijom atomnog dušika nastati će dušikovi oksidi, NO, NO₂, NO₃. U interakciji plazme i vode doći će do otapanja dušikovih oksida u vodi i nastajanja nitritnih i nitratnih iona. [35,36]

Stvorene reaktivne kemijske vrste u PTV-u imaju pozitivan učinak na klijanje sjemena. Tri su osnovna procesa kojima PTV poboljšava klijanje. U prvom procesu reaktivne kisikove vrste (posebice H₂O₂) mogu istančati ili uzrokovati pucanje opne sjemena što poboljšava asimilaciju vode i nutrijenata potrebnih za klijanje. U drugom

procesu reaktivne dušikove vrste služe kao nutrijenti. Nitrati se u sjemenu reduciraju (enzimom nitrat reduktazom) u nitrite, nitriti se reduciraju (enzimom nitrit reduktazom) u amonijeve ione. Amonijevi ioni sudjeluju u stvaranju aminokiselina. Istraživanja pokazuju da H_2O_2 smanjuje aktivnost hormona (treći proces) i time uzrokuje mirovanje sjemena⁴. PTV može poboljšati i rast biljaka. Nitrat (NO_3^-) se apsorbira preko korijena biljke, reducira do amonijevih iona koji dalje sudjeluju u stvaranju nutrijenata bitnih za rast biljaka. Vodikov peroksid (u određenim količinama) ima ulogu signalne molekule koja može povećati otpornost biljke na oksidativni stres. [37]

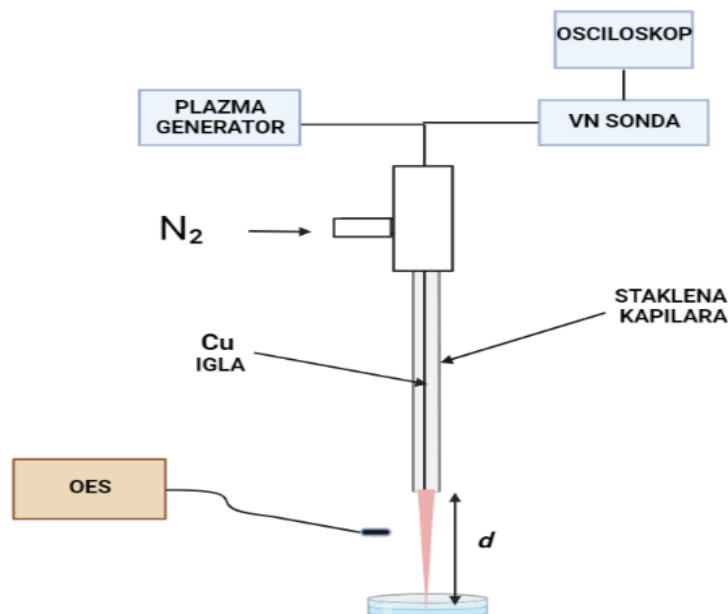
⁴ odgođeno klijanje

5. Eksperimentalne metode

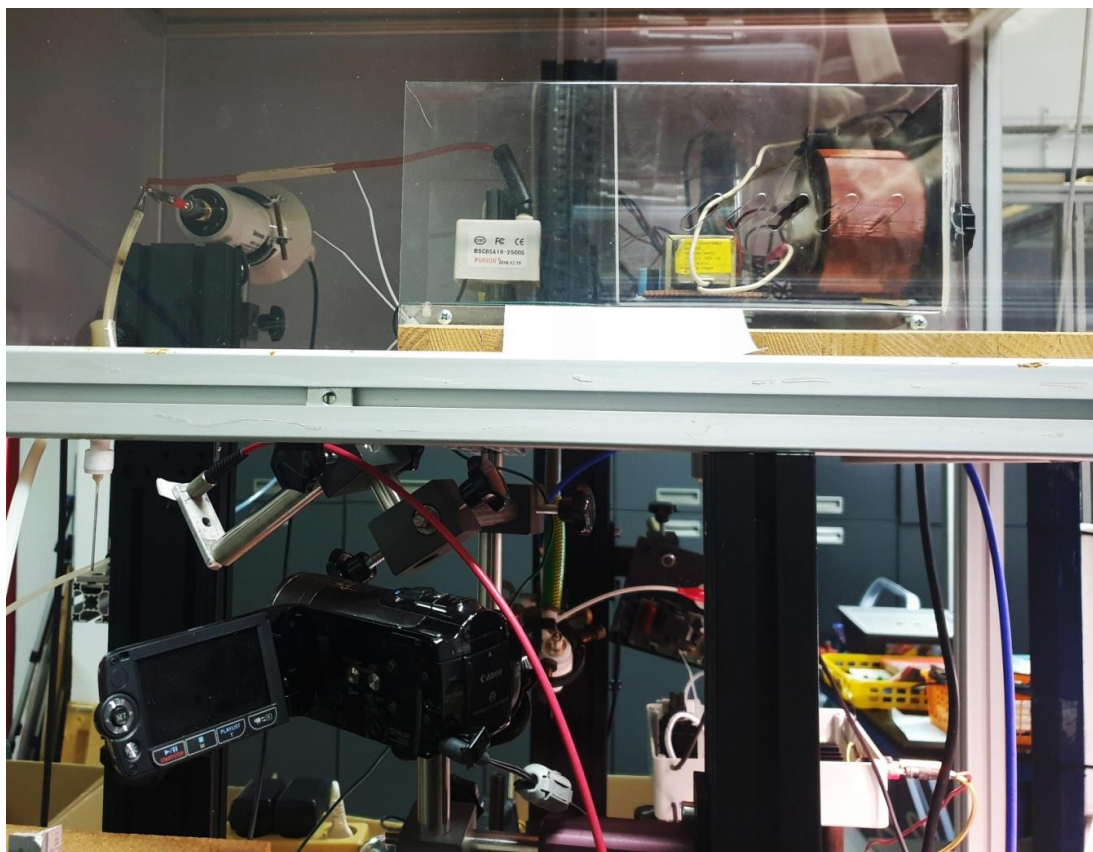
Shema eksperimentalnog postava prikazana je na slici 5.1., a fotografija eksperimentalnog postava unutar digestora prikazana je na slici 5.2.

5.1. Stvaranje atmosferskog plazmenog mlaza

Jednoelektrodna plazmena igla sastoji se od bakrene žice promjera 100 μm umetnute u staklenu kapilaru vanjskog promjera 1,5 mm i unutarnjeg promjera 1 mm. [19] Bakrena žica spojena je na izvor visokog izmjeničnog napona. Da bi se dobili visoki napon i visoka frekvencija korišten je plazma generatora *PVM500*. U generatoru se istosmjerna struja pretvara u izmjeničnu struju visoke frekvencije. Dalje se, unutar generatora, napon visoke frekvencije šalje na primarnu zavojnicu, a na sekundarnoj se dobiva visoki napon. Za mjerenje napona korištena je visokonaponska (VN) sonda *TETRONIX P6015A*. Iznosi napona i frekvencije očitani su na osciloskopu *HAMEG HM1008*. Da bi se odredila udaljenost plazmenog mlaza od kraja kapilare do površine vode, tretman je fotografiran fotoaparatom *CANON HF 200 Legria*. Kao radni plin korišten je dušik (99,996 % čistoće [19]), protoka 1 L min^{-1} . Protok dušika reguliran je pomoću masenog regulatora protoka *Cole-Parmer*[®].



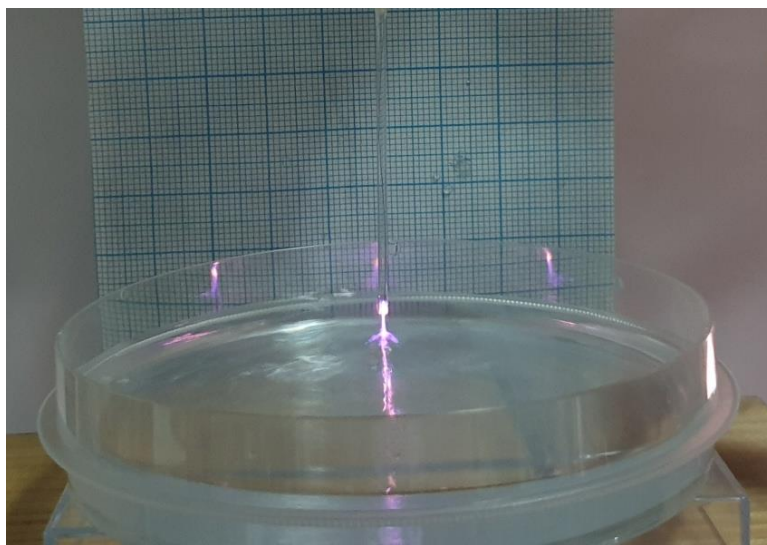
Slika 5.1. Shematski prikaz eksperimentalnog postava



Slika 5.2. Fotografija eksperimentalnog postava unutar digestora

5.2. Priprema plazmom tretirane vode

Fotografija tretmana vode atmosferskim plazmenim mlazom prikazana je na slici 5.3.



Slika 5.3. Fotografija tretmana vode atmosferskim plazmenim mlazom

Plazmeni mlaz stvaran je iznad uzorka u Petrijevoj zdjelici. Udaljenost između kraja kapilare i površine svakog uzorka (d) iznosi 5 mm. Sedam uzoraka, volumena 40 mL, tretirano je atmosferskim plazmenim mlazom. Sastav uzoraka opisan je u **tablici 5.1**. Svaki uzorak tretiran je plazmom 30 minuta. Tijekom svakog tretmana napon je iznosio 12 kV, a frekvencija 28 kHz. Staklena kapilara je zamijenjena (uslijed mehaničkog oštećenja) nakon četvrtog tretmana. Dimenzije nove kapilare jednake su dimenzijama prethodno korištene kapilare.

<i>Oznaka</i>	<i>Opis sastava</i>
PTV 1	dH ₂ O ⁵
PTV 2	dH ₂ O + 5 pločica Mg ⁶ ukupne mase, $m = 2,151$ g
PTV 3	dH ₂ O + 5 pločica Mg ukupne mase, $m = 2,151$ g, s poklopcem
PTV 4	dH ₂ O + Mg piljevina mase, $m = 400$ g
PTV 5	dH ₂ O (nova kapilara)
PTV 6	40 mL otopine nanočestica Mg masene koncentracije, $\gamma = 23,2$ mg L ⁻¹
PTV 7	20 mL dH ₂ O + 20 mL otopine nanočestice Mg; masena koncentracija: $\gamma = 11,6$ mg L ⁻¹

Tablica 5.1. Opis sastava uzoraka, volumena 40 mL

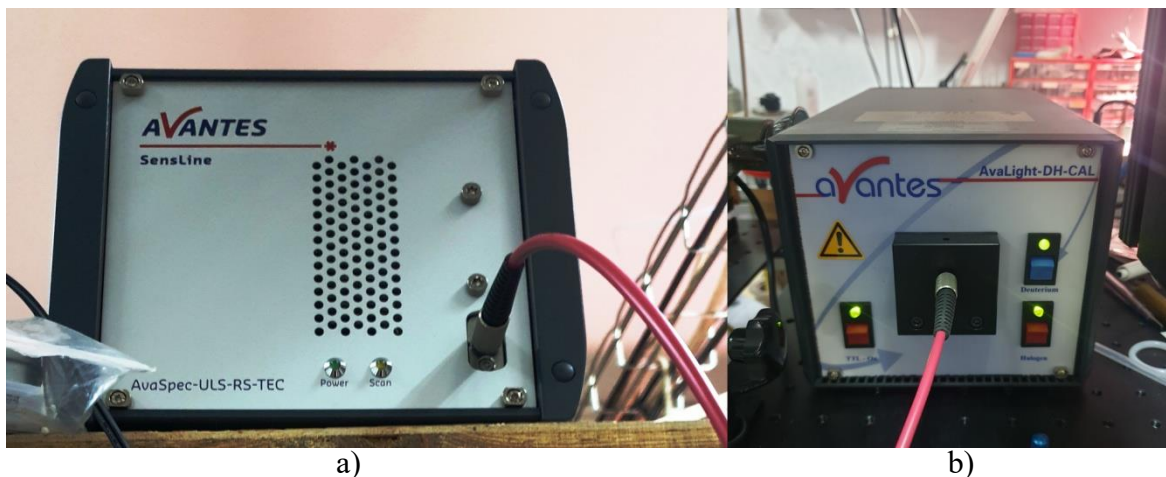
5.3. Određivanje kemijskog sastava uzoraka

Kemijske vrste prisutne u plazmenom mlazu identificirane su spektrometrom *AVANTES AvaSpec 3648*. Za prijenos svjetlosti emitirane iz plazmenog mlaza do spektrometra korišteno je optičko vlakno. Osjetljivost spektrometra, odnosno stvarni i detektirani signal nije isti za sve valne duljine pa je stoga bilo potrebno napraviti kalibraciju spektrometra. Kao kalibracijska lampa koristila se deuterij-halogen lampa

⁵ destilirana voda

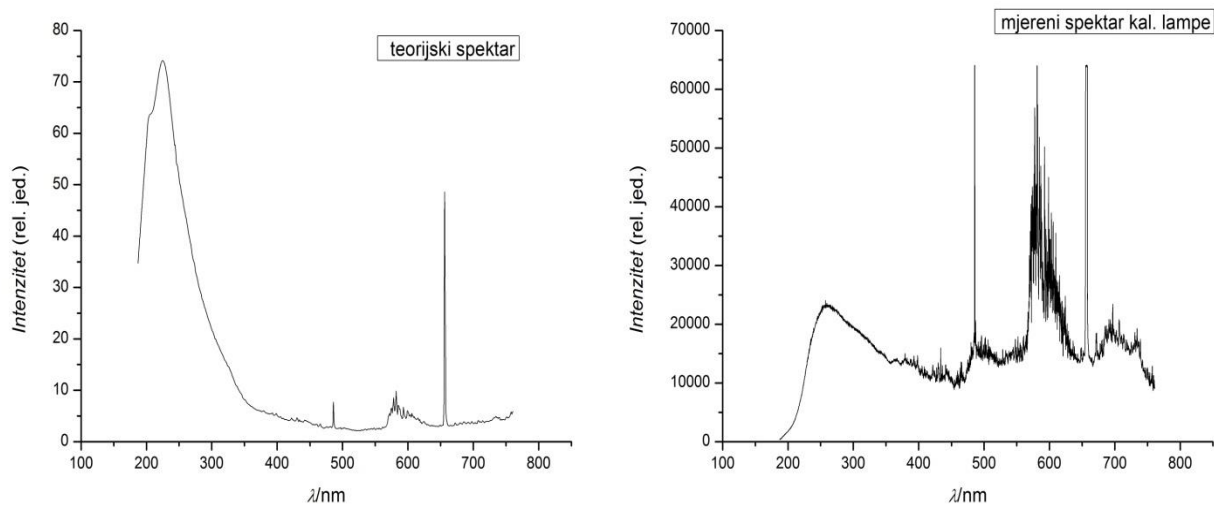
⁶ magnezij

AVANTES *AvaLight-DH-CAL*. Spektrometar i kalibracijska lampa prikazane su na **slici 5.4**.



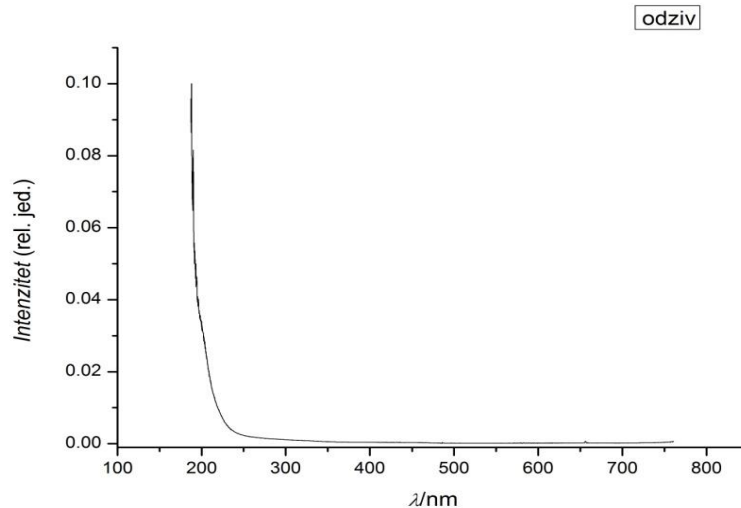
Slika 5.4. AVANTES a) spektrometar b) kalibracijska lampa

Teorijski spektar (spektar kalibracijske lampe dan od stane proizvođača) uspoređen je sa snimljenim spektrom kalibracijske lampe. Spektri su prikazani su na **slici 5.5**.



Slika 5.5. Teorijski i mjereni spektar kalibracijske lampe *AvaLight-DH-CAL*

Iz omjera snimljenog i teorijskog spektra dobivena je funkcija odziva za spektrometar (**slika 5.6**). Sa slike se vidi da osjetljivost spektrometra pada na valnim duljinama oko 300 nm.



Slika 5.6. Odzivna funkcija spektrometra *AVANTES AvaSpec 3648*

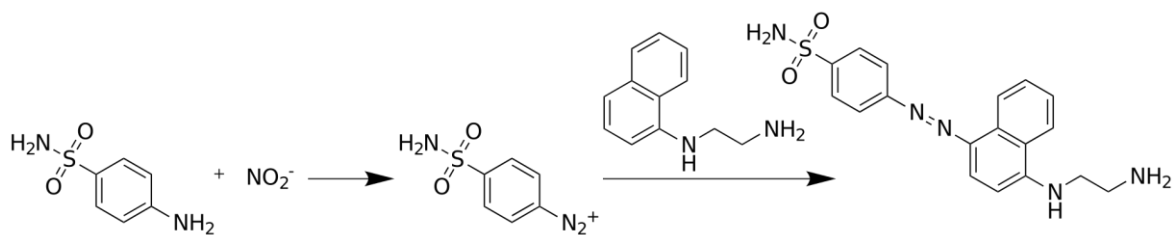
Određene su masene koncentracije nitritnih, nitratnih iona, vodikovog peroksida i vrijednost pH uzoraka tijekom i nakon tretmana. Vrijednosti koncentracija i pH određene su kolorimetrijskom metodom, pomoću QUANTOFIX[®] testnih trakica. Rapon mjerenja trakica je [10-500] mg L⁻¹ za nitratne ione, [1-80] mg L⁻¹ za nitritne ione (Nitrite/Nitrate 500), [0,5-25] mg L⁻¹ i [1-100] mg L⁻¹ za vodikov peroksid (Peroxide 25 i Peroxide 100), i [2-9] za pH. Trakica se uroni u uzorak 1-2 sekundu. Ako su prisutne mjerene kemijske vrste, reaktivni dio trakice mijenja svoju boju ovisno o koncentraciji određivane tvari. Prednost trakica je određivanje koncentracija tijekom i nakon tretmana bez gubitka uzorka (bez promjene volumena uzorka). Trakice su analizirane reflektivnim fotometrom, QUANTOFIX[®] Relax uređajem (Macherey-Nagel, GmbH) koji omogućuje brzu i kvantitativnu analizu visoke preciznosti. Na **slici 5.7.** prikazana je fotografija analize testne trakice nitrit/nitrat QUANTOFIX[®] Relax uređajem.



Slika 5.7. Fotografija analize nitrit/nitrat testne trakice QUANTOFIX® Relax uređajem

5.4. Priprema standardnih otopina za kalibraciju nitrit/nitrat trakica

Reagens u testnom dijelu trakice za nitrite je sulfanilamid (tzv. Griessov reagens) koji u reakciji s nitritnim ionima daje produkt ružičaste boje. Ova reakcija naziva se Griessova reakcija. Jednadžba kemijske reakcije prikazana je na slici 5.8. Nitratni ion određen je modificiranom Griessovom reakcijom. Reakcija je modificirana na način da je uz Griessov reagens prisutan i reagens koji će reducirati nitratne ione u nitritne. Nitritni ioni će dalje u Griessovoj reakciji dati produkt ružičaste boje. Prisutnost nitritnih iona u otopini uzrokovati će pogrešku u mjerenju nitratnih iona pa je stoga bilo potrebno napraviti kalibraciju za nitrit/nitrat trakice. [38,39]



Slika 5.8. Griessova reakcija [39]

Pripremljene su standardne otopine⁷ natrijevog nitrita (NaNO_2) i amonijevog nitrata (NH_4NO_3). Koncentracije standardnih otopina prikazane su u **tablici 5.2**. Soli su sušene u sušioniku neposredno prije mjerenja mase. Obje soli su higroskopne, što znači da upijaju vlagu iz zraka. Upijanjem vlage povećava se masa soli zbog prisutnih molekula vode pa je stoga potrebno osušiti soli da bi se izmjerila njihova stvarna masa. Natrijev nitrit isušivan je 40 minuta na 120 °C, a amonijev nitrat 60 minuta na 150 °C.

$\gamma(\text{NO}_2^-)/\text{mg L}^{-1}$	$\gamma(\text{NO}_3^-)/\text{mg L}^{-1}$
40,0	
20,0	500,0
10,0	250,0
5,0	125,0
2,5	62,5
1,3	31,3
0,6	

Tablica 5.2. Masene koncentracije standardnih otopina nitritnih i nitratnih iona

Izračunate su mase soli natrijevog nitrita i amonijevog nitrata koje treba izvagati da bi se pripremila početna standardna otopina. Koncentracije standardnih otopina nitritnih i nitratnih iona izabrane su prema rasponu mjerenja trakica.

⁷ otopine poznatih koncentracija

Jednadžba kemijske reakcije disocijacije amonijevog nitrata u vodi:



Izabrana je vrijednost masene koncentracije (γ) početne standardne otopine od 500 mg L⁻¹. Volumen otopine iznosio je 0,25 L. Izračunata je masa (m) nitratnih iona u otopini, zatim maseni udio (w) nitrata u soli amonijevog nitrata. Preko mase i masenog udjela nitrata izračunata je masa soli amonijevog nitrata koju je potrebno izvagati. U izrazu za maseni udio M_r predstavlja relativnu molekulsku masu spoja, a N broj iona (kojemu se određuje maseni udio) u spoju. Postupak određivanja mase amonijevog nitrata:

$$\gamma(\text{NO}_3^-) = 500 \text{ mg L}^{-1}$$

$$V(\text{otopine}) = 0,25 \text{ L}$$

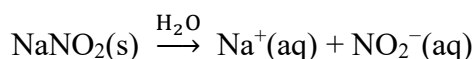
$$m(\text{NO}_3^-) = ?$$

$$m(\text{NO}_3^-) = \gamma(\text{NO}_3^-) \cdot V(\text{otopine}) = 125 \text{ mg}$$

$$w(\text{NO}_3^-) = \frac{M_r(\text{NO}_3^-) N(\text{NO}_3^-)}{M_r(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = 77,46\%$$

$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{m(\text{NO}_3^-)}{w(\text{NO}_3^-)} = 161,4 \text{ mg}$$

Jednadžba kemijske reakcije disocijacije natrijeva nitrita u vodi:



Postupak izračuna mase ponovljen je za određivanje mase natrijevog nitrita potrebne za dobivanje standardne otopine masene koncentracije 80 mg L⁻¹. Postupak određivanja mase natrijevog nitrata:

$$\gamma(\text{NO}_2^-) = 80 \text{ mg L}^{-1}$$

$$V(\text{otopine}) = 0,25 \text{ L}$$

$$m(\text{NO}_2^-) = ?$$

$$m(\text{NO}_2^-) = \gamma(\text{NO}_2^-) \cdot V(\text{otopine}) = 20 \text{ mg}$$

$$w(\text{NO}_2^-) = \frac{M_r(\text{NO}_2^-) N(\text{NO}_2^-)}{M_r(\text{NaNO}_2)} = 66,68 \%$$

$$m(\text{NaNO}_2) = \frac{m(\text{NO}_2^-)}{w(\text{NO}_2^-)} = 29,99 \text{ mg}$$

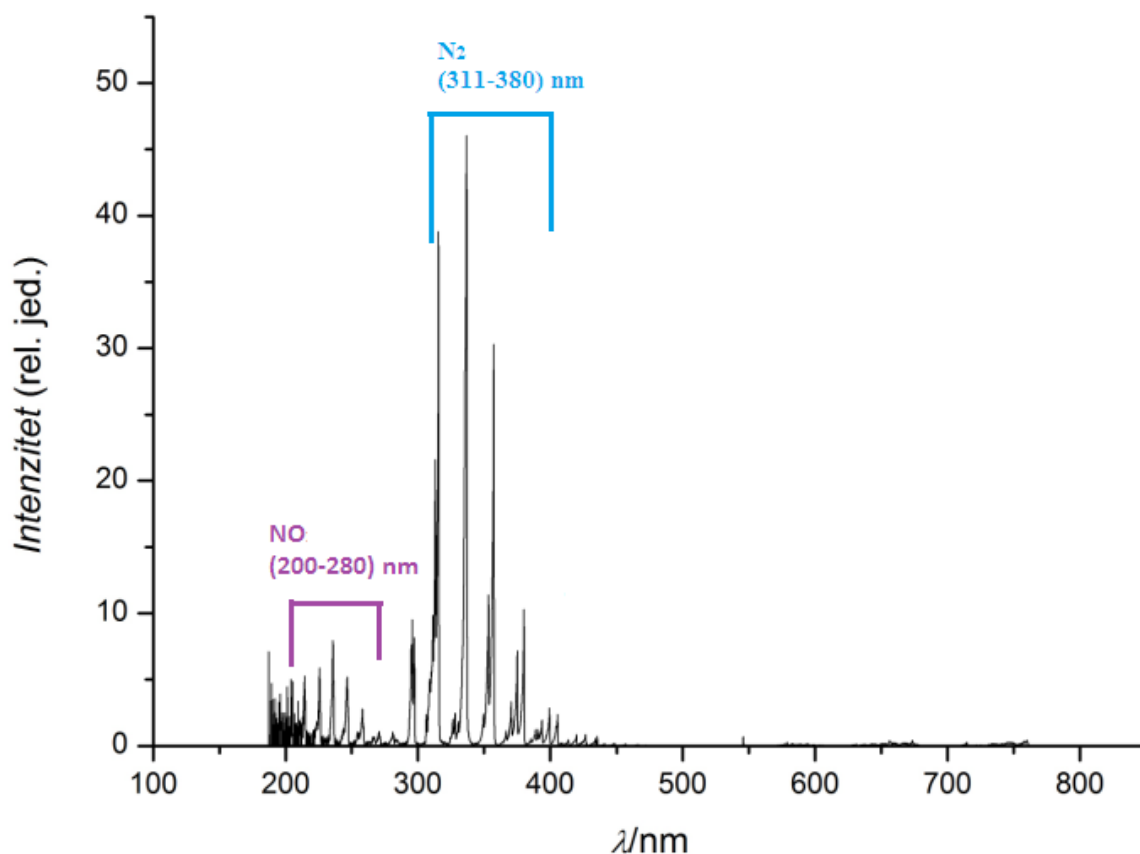
Mase soli odvagane su pomoću analitičke vage. Nakon odvage, pripravljeno je 250 mL početne standardne otopine u odmjerne tikvici. Standardne otopine manjih koncentracija dobivene su razrijeđivanjem prvotnih otopina. Mikropipetom je uzet volumen početne standardne otopine od 1,5 mL, te volumen destilirane vode od 1,5 mL. Na taj način dobivene su standardne otopine 50 % manje koncentracije od koncentracija početnih otopina. Postupak je ponovljen za dobivanje ostalih standardnih otopina.

Nakon pripreme standardnih otopina izmjerene su koncentracije nitrita i nitrata pomoću testnih trakica, a potom su snimljeni apsorpcijski spektri standardnih otopina UV-VIS spektrofotometrom.

6. Rezultati i rasprava

6.1. Optička emisijska spektroskopija

Optički emisijski spektar dušikove plazme (korigiran odzivnom funkcijom) prikazan je na **slici 6.1**. Emisijski pikovi i linije većinski se pojavljuju u područjima ultraljubičastog zračenja i to: UVA⁸ u području (400-315) nm, UVB⁹ u području (315-280) nm, UVC¹⁰ u području (280-100) nm. Pikovi u UVC području od 280 nm do 200 nm potječu od emisije dušikovog(II) oksida (NO). U UVB području emisija potječe od molekula dušika u rasponu (380-311) nm. [36] Najveći intenzitet zračenja vidljivi su za emisiju N₂ molekula, zatim NO.



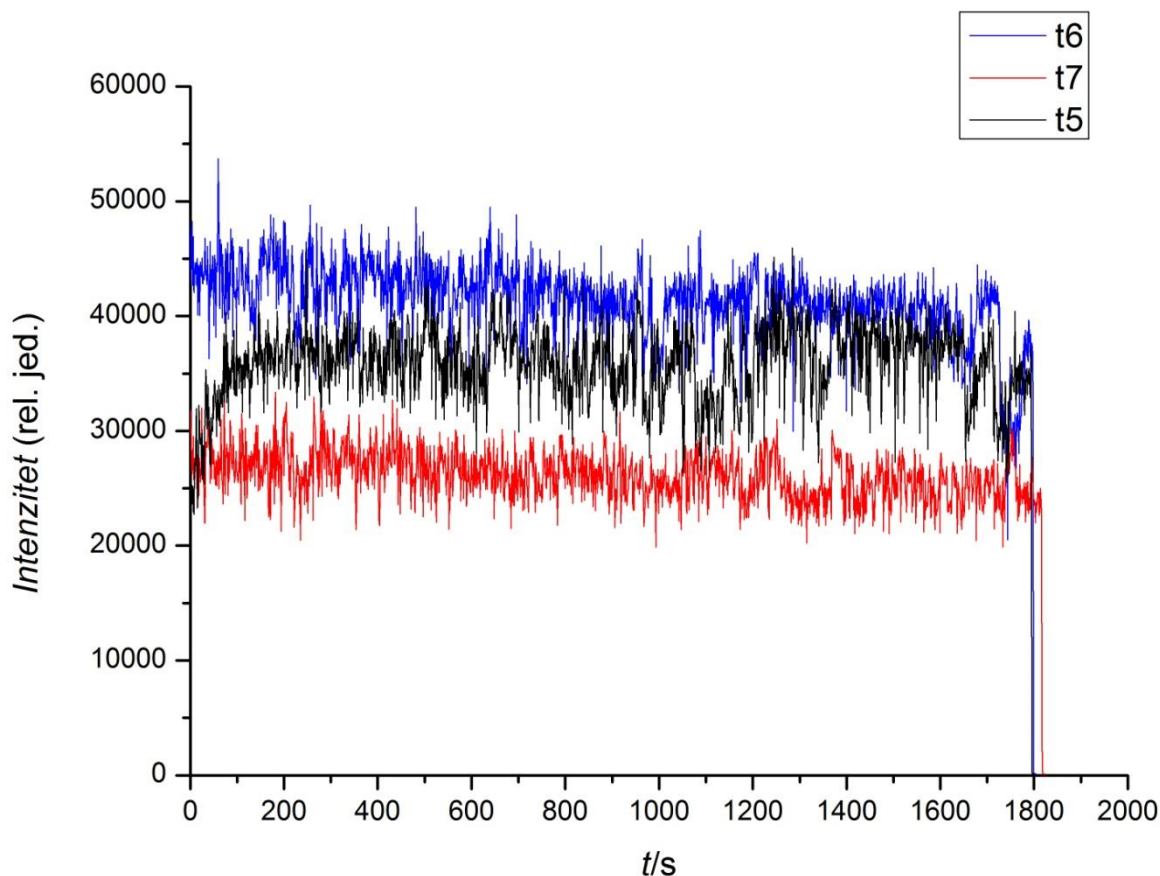
Slika 6.1. Emisijski spektar dušikove plazme

⁸ blisko ultraljubičasto područje

⁹ srednje ultraljubičasto područje

¹⁰ daleko ultraljubičasto područje

Optičkom emisijskom spektroskopijom (OES) praćen je tretman u vremenu. Na **slici 6.2.** prikazano je praćenje (*engl. monitoring*) tretmana u vremenu za tri uzorka, PTV 5, PTV 6 i PTV 7. Sa **slike 6.2.** može se vidjeti da su tretmani bili stabilni u vremenu, odnosno nije zabilježena velika promjena emisijskog intenziteta u vremenu. Tijekom paljenja plazmenog mlaza praćen je OES signal za optimizaciju frekvencije visokog napona.

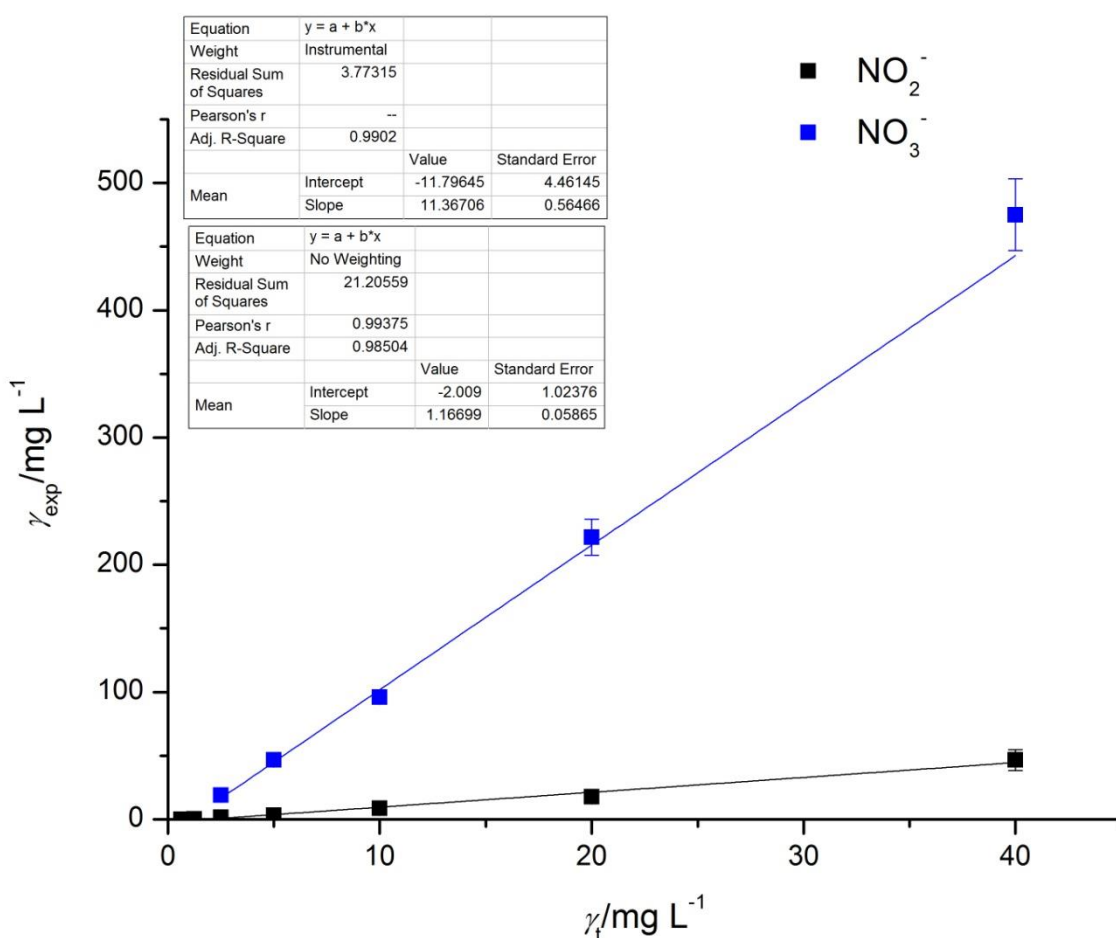


Slika 6.2. Ovisnost emisijskog intenziteta u vremenu

6.2. Kalibracija nitrit/nitrat trakica

Testnim trakicama izmjerene su masene koncentracije nitrinih iona u standardnim otopinama natrijeva nitrita. Odnos teorijske, odnosno koncentracije priređenih standardnih otopina (γ_t) i eksperimentalno određene masene koncentracije nitrita (γ_{exp}) prikazan je na **slici 6.3.** (crni pravac). U standardnoj otopini nitritnih iona testnim trakicama očitane su i

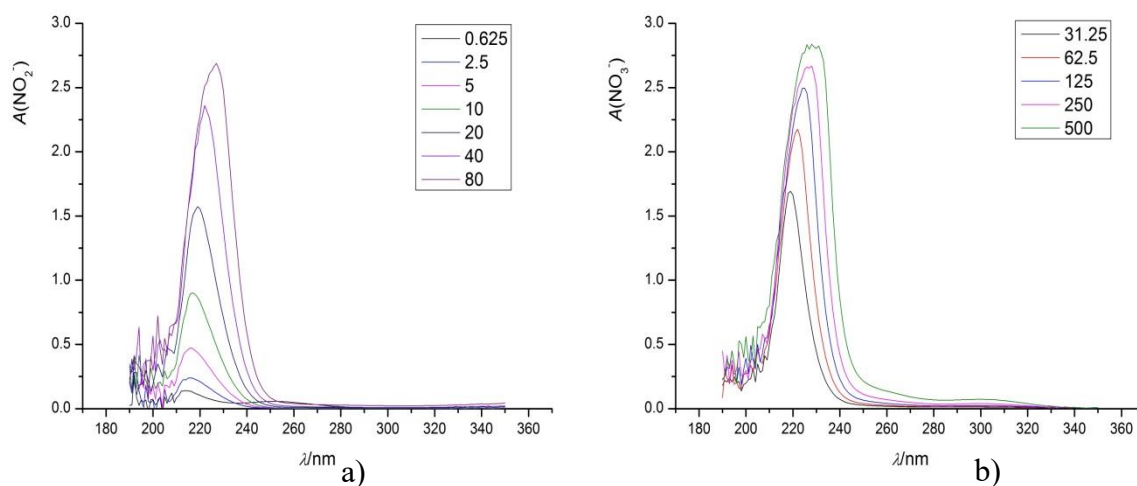
vrijednosti nitrata. Kalibracijska krivulja nitrata dobivena je tako da su na apsicu nanese teorijske vrijednosti nitrita, a na ordinatu očitane vrijednosti nitrata za odgovarajuće teorijske vrijednosti nitrita (plavi pravac). Pomoću ovog kalibracijskog grafa korigirane su vrijednosti nitrata tijekom i nakon tretmana. Kada se u tretiranim uzorcima izmjere koncentracije nitrita iz kalibracijskog pravca (sa slike 6.3.) očitaju se koncentracije nitrata. Koncentracije očitane s kalibracijskog pravca oduzmu se od očitanih vrijednosti koncentracija nitrata u tretiranim uzorcima i na taj se način dobiju stvarne koncentracije nitrata u uzorcima.



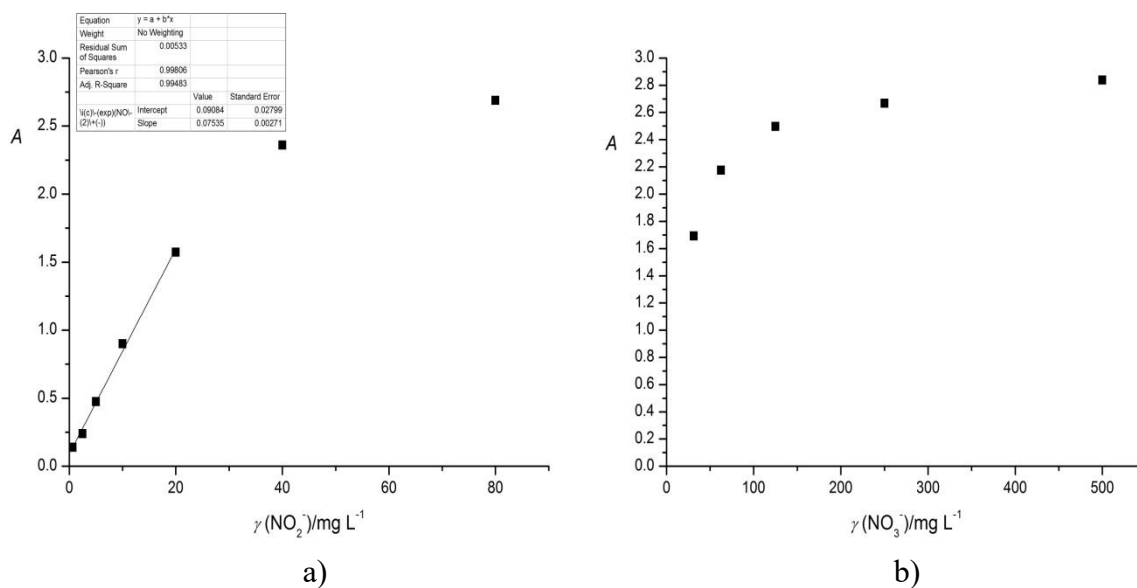
Slika 6.3. Kalibracijska krivulja za nitritne (NO_2^-) i nitratne (NO_3^-) ione

Snimljeni su apsorpcijski spektri otopina nitritnih i nitratnih iona UV-VIS spektrofotometrom. Spektri su prikazani na slici 6.4. Sa slike je vidljivo da je maksimum apsorbanije (A) za nitritne ione pri 217 nm. Maksimum je pomaknut na više valne duljine uslijed povećanja koncentracije nitritnih iona (koncentracije više od 20 mg L^{-1}).

Maksimum apsorbancije za nitratne ione nije pri jednakim valnim duljinama zbog visoke koncentracije.



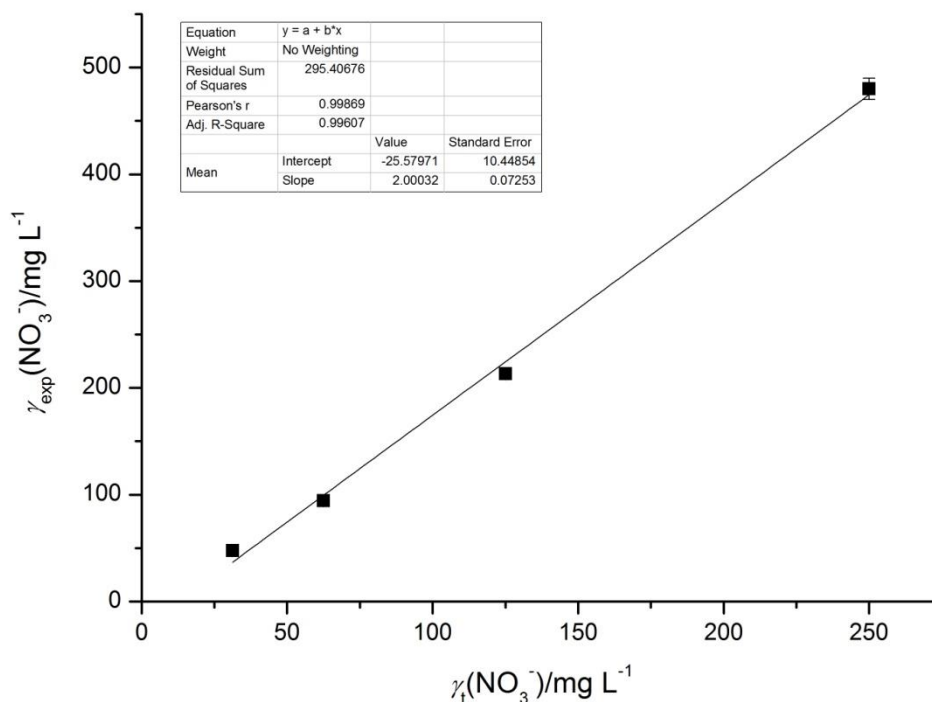
Slika 6.4. Ovisnost apsorbancije o valnoj duljini za različite koncentracije a) nitritnih iona
b) nitratnih iona



Slika 6.5. Ovisnost maksimuma apsorbancije o masenoj koncentraciji a) nitritnih iona (pri 217 nm)
b) nitratnih iona

Na **slici 6.5.** prikazana je ovisnost apsorbancije o masenoj koncentraciji nitrita i nitrata. Za nitrite je vidljiva linearna ovisnost maksimuma apsorbancije (pri 217 nm) i masene koncentracije do 20 mg L^{-1} . Za nitrata nije uočena linearna ovisnost maksimuma apsorbancije i masene koncentracije. Linearna ovisnost spomenutih veličina vrijedi samo pri manjim koncentracijama (Beer-Lambertov zakon). [40] Sa **slike 6.4.** moglo se uočiti da

neće biti linearne ovisnosti za otopinu nitratnih iona jer maksimum apsorbancije otopina različite koncentracije nije pri istoj valnoj duljini, nego se pomiče prema većim valnim duljinama.

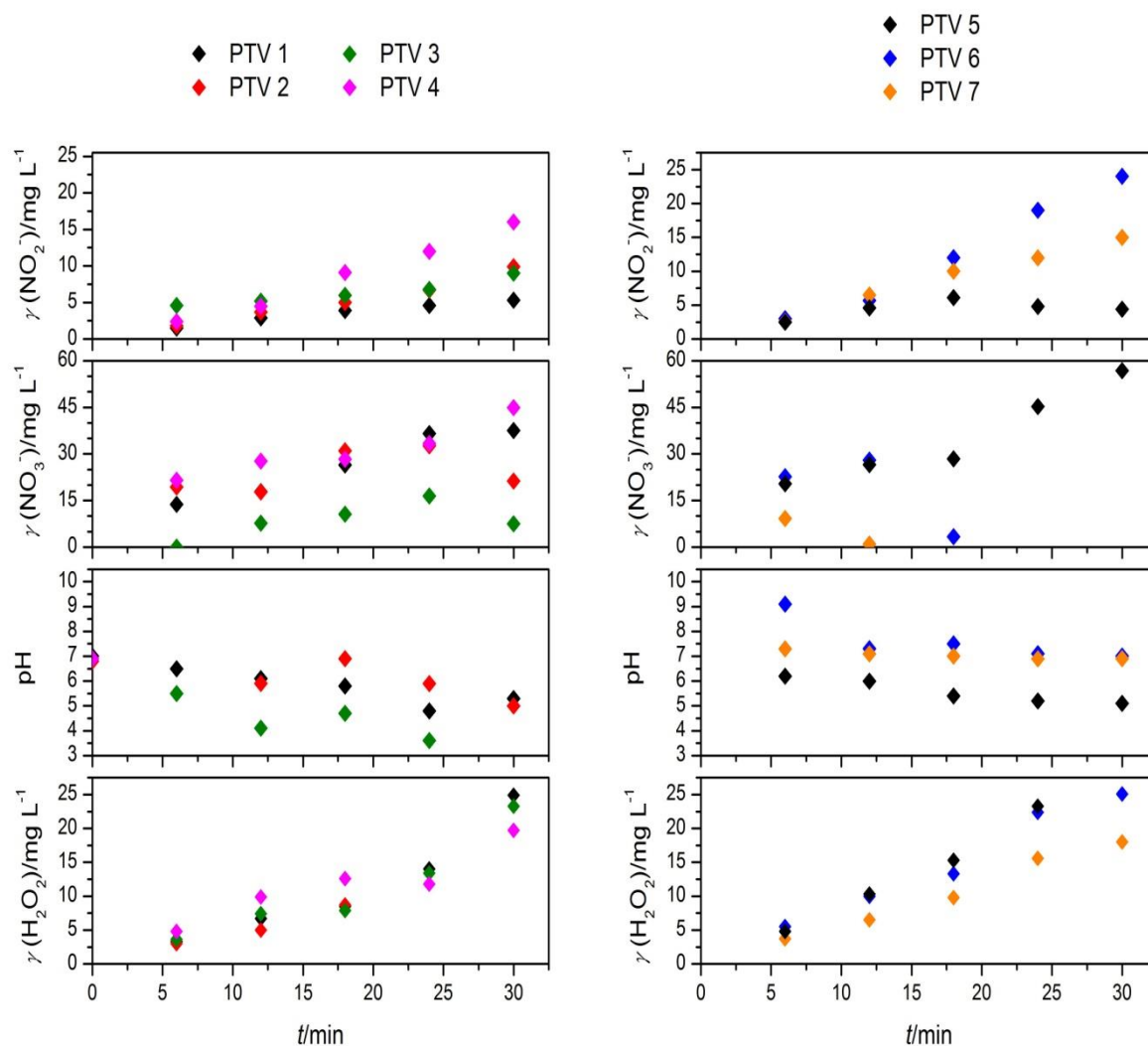


Slika 6.6. Odnos eksperimentalno određene i teorijske koncentracije nitrata

Eksperimentalno su određene i koncentracije standardnih otopina nitratnih iona (slika 6.6.). Koncentracije standardnih otopina nanesene su na apscisu, a na ordinatu su nanesene eksperimentalno određene (testnim trakicama) vrijednosti koncentracija nitratnih iona. Sa slike se može vidjeti da postoji pogreška tijekom određivanja nitratnih iona testnim trakicama. Relativne pogreške su veće za veće koncentracije nitrata. Za koncentracije nitrata od 250 mg L⁻¹ i 125 mg L⁻¹ izračunate su relativne pogreške od 48 % i 41 %. Za koncentracije od 62,5 mg L⁻¹ i 31,3 mg L⁻¹ relativna pogreška je približno 34 %.

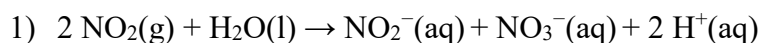
6.3. Tretman

Tijekom tretmana mjerenja su provedena svakih 6 minuta (5 mjerenja). Koncentracije određivanih kemijskih vrsta u ovisnosti o vremenu tijekom tretmana prikazane su na **slici 6.7**.

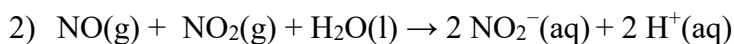


Slika 6.7. Ovisnost masene koncentracije nitrita, nitrata, vodikovog peroksida i vrijednosti pH u vremenu tijekom tretmana

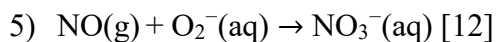
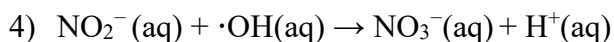
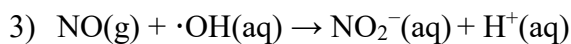
Tijekom otapanja dušikovih oksida (NO i NO_2), nastalih u plazmenom mlazu, u vodi nastaju nitritni i nitratni ioni (*JKR¹¹ 1,2*).



¹¹ jednađba kemijske reakcije



Nitritni i nitratni ioni, osim otapanjem dušikovih oksida, mogu nastati i reakcijom hidroksilnih radikala, otopljenih u vodi, s dušikovim oksidima (*JKR 3,4*). Nitratni ioni mogu nastati reakcijom dušikovog(II) oksida i superoksidnog iona (O_2^-) (*JKR 5*). [12,39]

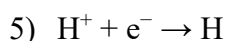
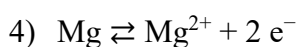


Sa **slike 6.7.** vidljivo je da koncentracija nitrita tijekom tretmana raste u svim uzorcima, osim PTV 5 (uzorak destilirane vode; nova kapilara). U PTV 5 uočen je porast koncentracije (do $6,6 \text{ mg L}^{-1}$) tijekom prvih 18 minuta tretmana, a nakon toga pada (do $4,4 \text{ mg L}^{-1}$). Najmanji porast koncentracije uočen je u PTV 1 (uzorak destilirane vode) do $5,3 \text{ mg L}^{-1}$, a najveći u PTV 6 (uzorak otopine nanočestica magnezija) do 24 mg L^{-1} . U uzorcima PTV 4 (destilirana voda i magnezij piljevina) i PTV 7 (50 % otopina nanočestica magnezija) koncentracija doseže redom 15 mg L^{-1} i 16 mg L^{-1} .

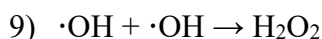
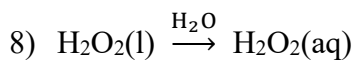
Koncentracija nitrata raste tijekom tretmana raste za uzorke PTV 1, PTV 4 i PTV 5. U uzorcima PTV 2 i PTV 3 (uzorci destilirane vode s magnezij pločicama bez i sa poklopca) koncentracija nitrata raste do 24 minute tretmana, a u 30 minuti izmjeren je pad koncentracije. U uzorcima PTV 6 i PTV 7 (uzorci otopine nanočestica magnezija) dobivene su negativne vrijednosti nakon 12 minuta tretmana zbog pogreške u kalibraciji. U uzoku PTV 5 (destilirana voda) dobivena je najveća koncentracija nitrata (oko 60 mg L^{-1}).

Tijekom tretmana vrijednost pH pada ispod 7 za uzorke destilirane vode i destilirane vode s pločicama magnezija (PTV 1, PTV 2, PTV 3 i PTV 5). Najveći pad očitao je za uzorak destilirane vode i magnezij pločica (PTV 3), pada od 7 do 3,6. Za uzorak PTV 6 (uzorak otopine nanočestica magnezija) vrijednost se mijenja od početnog 9,4 do 7,0. Za uzorak PTV 7 (uzorak 50 % otopine nanočestica magnezija) od 7,3 do 6,9, uočen najstabilniji pH (najmanje promjene vrijednosti). Za uzorak PTV 4 (uzorak destilirane vode i magnezij piljevine) izmjeren je samo pH prije tretmana (6,9). Tijekom tretmana nije izmjeren pH jer su vrijednosti bile više od 9 (iznad raspona mjerenja trakica). Usljed nastanka nitritnih i nitratnih iona (*JKR 1-4*) nastaju i vodikovi ioni (H^+). Povećanjem koncentracije vodikovih iona, vrijednost pH otopine se smanjuje, odnosno povećava se kiselost otopine.

Sa **slike 6.7.** vidljivo je da prisutnost magnezija u vodi značajno utječe na vrijednosti pH. U uzorcima s nanočesticama magnezija pH vrijednost ostaje tijekom tretmana približno 7, a za PTV 4 (uzorak s magnezij piljevinom) raste čak iznad 9. Magnezij će se oksidirati u vodi i nastati će magnezijevi ioni (Mg^{2+}) (*JKR 4*). Elektroni otpušteni tijekom oksidacije magnezija reduciraju vodikove ione (H^+) do atomnog vodika (*JKR 5*). Magnezij je jaki reducens i može reducirati vodikove ione jer ima standardni potencijal manji od nule, $E^\circ = -2,37$ V. Nastali atomni vodik može dalje reagirati s atomnim dušikom ili pobuđenom molekulom dušika pri čemu nastaje amonijak (*JKR 6 i 7*). [36]



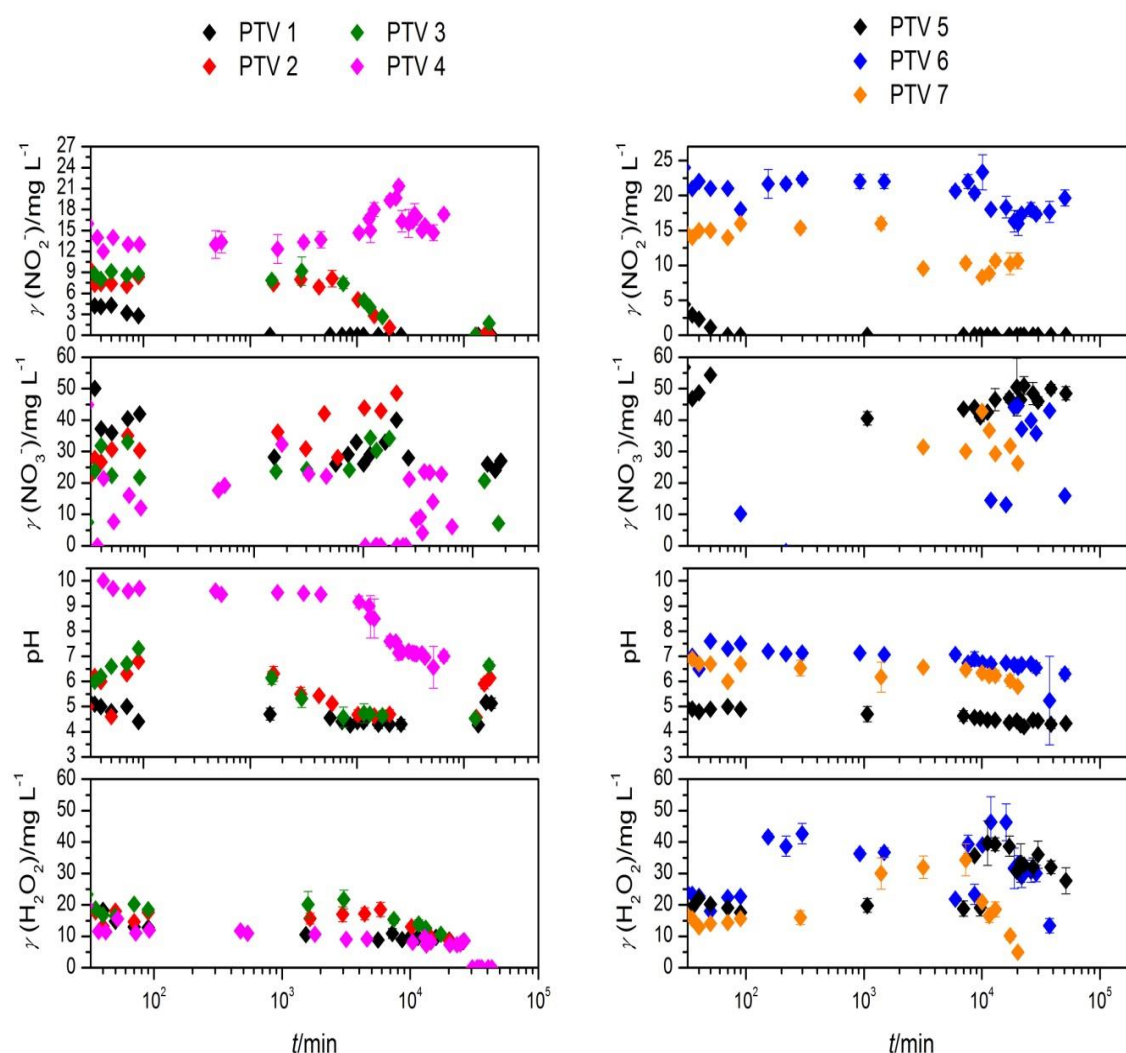
Tijekom tretmana dolazi do otapanja vodikovog peroksida, nastalog u plazmenom mlazu, u vodi (*JKR 8*). Osim otapanjem, vodikov peroksid može nastati direktno u vodi reakcijom hidroksilnih radikala otopljenih u vodi. (*JKR 9*). [18]



Koncentracija vodikovog peroksida svih uzoraka raste u vremenu. Najveći porast uočen je u uzorcima destilirane vode, PTV 1 (do $24,9 \text{ mg L}^{-1}$) i PTV 5 ($> 25 \text{ mg L}^{-1}$; iznad raspona trakica) te u uzoraku otopine nanočestica magnezija PTV 6 ($> 25 \text{ mg L}^{-1}$; iznad raspona trakica).

6.4. Starenje

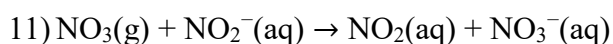
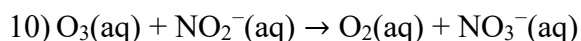
Uzorci su nakon tretmana skladišteni u staklenim posudama volumena 50 mL (zaklopljeni plastičnim čepom), u mraku pri sobnoj temperaturi. Mjerenja su provedena 5, 10, 20, 40, 60 minuta nakon tretmana te danima nakon tretmana. Neposredno nakon tretmana iz uzoraka s magnezij pločicama (PTV 2 i PTV 3) uklonjene su magnezij pločice, a uzorak s magnezij piljevinom (PTV 4) je filtriran. Koncentracije određivanih kemijskih vrsta u ovisnosti o vremenu nakon tretmana (starenje plazmom tretirane vode) prikazane su na slici 6.8.



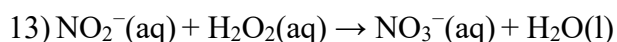
Slika 6.8. Ovisnost masene koncentracije nitrita, nitrata, vodikovog peroksida i vrijednosti pH u vremenu nakon tretmana

U uzorcima destilirane vode (PTV 1 i PTV 5) uočen je najbrži pad koncentracije nitrita. U uzorku PTV 5 koncentracija nitrita pada na nulu 20 minuta nakon tretmana. U PTV 1 nitriti padaju na nulu nakon 3 dana, dok u PTV 2 i PTV 3 (uzorci destilirane vode s pločicama magnezija) padaju na nulu nakon 35 dana. Nitriti su prisutni i nakon 2 mjeseca u uzorcima destilirane vode s magnezij piljevinom (PTV 4) i uzorcima otopina nanočestica magnezija (PTV 6 i PTV 7).

Pad koncentracije nitrita može se objasniti reakcijama u kojima sudjeluje. Reakcije zbog kojih dolazi do smanjenja nitrita:



U kiselom mediju (uz prisutnost H^+ iona) vodikov peroksid može reagirati s nitritnim ionom pri čemu nastaje nitratni ion:



Reakcija 13 smatra se glavnim uzrokom smanjivanja koncentracije nitritnih iona i vodikovog peroksida. Brzina smanjenja koncentracije nitrita ovisi o koncentraciji vodikovog peroksida u uzorku. Što je veća koncentracija vodikovog peroksida i manji pH to će nitriti brže iščeznuti. Ova reakcija odvija se samo u kiselim uvjetima pa pH otopine predstavlja glavni faktor koji utječe na starenje i stabilnost PTV-a, odnosno utječe na stabilnost nitrita i vodikovog peroksida. [12,14,19]

Sa **slike 6.8.** vidljivo je da se za uzorke destilirane vode (PTV 1 i PTV 5) te uzorke destilirane vode i pločica magnezija (PTV 2 i PTV 3) koncentracija nitrita i vodikovog peroksida smanjuje, a koncentracija nitrata raste. Ove promjene koncentracija u skladu su s *reakcijom 13* (koncentracije reaktanata se smanjuju, a koncentracije produkata rastu). U uzorcima destilirane vode i magnezij piljevine (PTV 4) i uzoraka otopine nanočestica magnezija (PTV 6 i PTV 7) koncentracija nitrita i peroksida je veća, a koncentracija nitrata manja u odnosu na ostale uzorke. *Reakcija 13* ne odvija se u prethodno navedenim uzorcima zbog toga što su vrijednosti pH uzoraka veće od 7 (*JKR 13* se odvija samo u kiselim uvjetima) pa ne dolazi do pada nitrita. Magnezij pločice u vodi sporije reduciraju vodikove ione za razliku od magnezij piljevine i nanočestica magnezija. Razlog tome je

puno veća površina nanočestica i piljevine magnezija. Povećanjem površine reaktanta povećava se i brzina kemijske reakcije.

Vrijednosti pH u uzorcima destilirane vode i magnezij piljevine (PTV 4) i uzoraka otopine nanočestica magnezija (PTV 6 i PTV 7) tjedan dana nakon tretmana postaju poprilično stabilne, oko 7. U uzorcima destilirane vode i magnezij pločica (PTV 2 i PTV 3) pH se mijenja, neposredno nakon tretmana još raste, zatim pada, a nakon tjedana dana ponovno raste do približno 6,5. Vrijednosti pH padaju nakon tretmana u uzorcima destilirane vode (PTV 1 i PTV 5) i poprimaju vrijednosti približno (redom) 5 i 4,5.

U **tablici 6.1.** dan je pregled raspona vrijednosti masenih koncentracija nitritnih, nitratnih iona, vodikovog peroksida i vrijednosti pH za sve uzorke tijekom starenja.

Uzorci	$\gamma(\text{NO}_2^-)/\text{mg L}^{-1}$	$\gamma(\text{NO}_3^-)/\text{mg L}^{-1}$	$\gamma(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{mg L}^{-1}$	pH
dH ₂ O	0 (nakon par sati)	40-50	15-20	4-5
dH ₂ O + pločice magnezija	6-10 0 (nakon mjesec dana)	20-30	10-15	4,5-6
dH ₂ O + Mg piljevina i otopina nanočestica Mg	15-22	10-20	10-15 40 (za otopinu nanočestica, PTV 6)	~7

Tablica 6.1. Rasponi masene koncentracije nitritnih, nitratnih iona, vodikovog peroksida i pH vrijednosti uzoraka tijekom starenja plazmom tretirane vode

Izmjerene su masene koncentracije kemijskih vrsta i pH vrijednosti u uzorcima PTV 1, PTV 2, PTV 3 osam mjeseci nakon tretmana i u uzorcima PTV 4, PTV 5, PTV 6, PTV 7 šest mjeseci nakon tretmana. Vrijednosti masenih koncentracija nitritnih, nitratnih iona i pH vrijednosti prikazane su u **tablici 6.2**.

<i>Uzorci</i>	$\gamma(\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-)/\text{mg L}^{-1}$	pH
PTV 1	0/19	5,2
PTV 2	0/29	6,7
PTV 3	0/12	6,7
PTV 4	15/11	7,4
PTV 5	0/40	5,4
PTV 6	15/33	7,3
PTV 7	7,8/35	6,9

Tablica 6.2. Masene koncentracije nitritnih, nitratnih iona i pH vrijednosti uzoraka 8 mjeseci nakon tretmana (za PTV 1, PTV 2, PTV 3) i 6 mjeseci nakon tretmana (za PTV 4, PTV 5, PTV 6, PTV 7)

Koncentracija vodikovog peroksida u svim uzorcima pada na nulu nakon nekoliko mjeseci. *Reakcija 13* uzrok je pada koncentracije vodikovog peroksida i nitrita na nulu u uzorcima destilirane vode (PTV 1 i PTV 5) te destilirane vode i magnezij pločica (PTV 2 i PTV 3). Magnezij piljevina ili nanočestice magnezija mogu zaustaviti pad koncentracije nitrita redukcijom H^+ iona (*JKR 4 i 5*) čime se povećava pH otopine i onemogućuje odvijanje *reakcije 13*. Stoga su u uzorcima PTV 4, PTV 6 i PTV 7 nitriti očuvani, a vodikov peroksid iščezava. Razlog iščezavanja vodikovog peroksida može biti njegov raspad s vremenom. Vodikov peroksid se raspada na vodu i kisik. Nestabilnost vodikova peroksida povećava se u lužnatim uvjetima ($\text{pH} > 7$). Prema tome, vrijednosti pH iznad 7 razlog su raspada vodikovog peroksida u uzorcima PTV 4, PTV 6 i PTV 7. [41] Nitrati su očuvani u svim uzorcima.

7. Metodički dio rada: Emisijski i apsorpcijski spektar

7.1. Teorijski uvod

Atomski spektar može biti linijski ili kontinuirani. Kontinuirani spektar sadrži sve valne duljine svjetlosti. U tom spektru uočavaju se boje svjetlosti koje postupno prelaze jedna u drugu. Zračenjem čvrstog tijela, tekućine ili plina velike gustoće i temperature nastaje kontinuirani spektar. U linijskom spektru uočavaju se izdvojene spektralne linije s određenim valnim duljinama svjetlosti.

Linijski ili diskretni spektar, ovisno o tome hoće li plin emitirati ili apsorbirati svjetlost, može biti emisijski i apsorpcijski. Emisijski spektar sadrži niz svijetlih linija određenih valnih duljina između kojih su tamna područja. Pobuđivanjem plina koji se sastoji od atoma određenog kemijskog elementa, atomi prelaze u pobuđena stanja. Zatim atomi prelaze u niža energijska stanja i pri tome emitiraju fotone određenih valnih duljina. Razlaganjem svjetlosti po valnim duljinama (pomoću spektrometra) nastaje emisijski linijski spektar. Apsorpcijski spektar sadrži niz tamnih linija na određenim valnim duljinama na svijetloj podlozi. Prolaskom bijele svjetlosti kroz plin koji se sastoji od atoma određenog kemijskog elementa, atomi apsorbiraju fotone svjetlosti određenih valnih duljina. Razlaganjem svjetlosti po valnim duljinama (pomoću spektrometra) nastaje apsorpcijski linijski spektar. Za isti kemijski element položaj svijetlih linija u emisijskom spektru podudara se s položajem tamnih linija u apsorpcijskom spektru.

Spektar atoma istog kemijskog elementa odraz je rasporeda energijskih razina atoma te se sastoji od spektralnih linija karakterističnih za kemijski element. Frekvencije spektralnih linija su poput „otiska prsta“ pojedinog kemijskog elementa. Analiziranjem spektra nepoznatog izvora može se zaključiti koji se kemijski elementi nalaze u njemu. To je osnova spektralne analize, kojom se određuje kemijski sastav analiziranjem emisijskih ili apsorpcijskih spektara nepoznate tvari. Pomoću spektralne analize moguće je odrediti i kemijski sastav astronomskih objekata (npr. našeg Sunca).

Spektrometar je optički instrument koji omogućuje analizu svjetlosti. Svjetlo od izvora prolazi kroz usku pukotinu do kolimacijske leće koja stvara paralelni snop svjetlosti. Taj snop svjetlosti prolazi kroz prizmu ili optičku rešetku, koja rastavlja svjetlost na valne duljine, do detektora.

Prijelazom iz pobuđenog stanja u niža energijska stanja atom će emitirati foton. Energija fotona biti će jednaka razlici vrijednosti energija početnog i konačnog stanja atoma. Prilikom apsorpcije atom prelazi iz osnovnog stanja u viša stanja. Valne duljine svijetlih i tamnih linija direktan su odraz razlike energije atomskih stanja. Energija fotona proporcionalna je frekvenciji fotona, odnosno razlici energija atomskih stanja. [42-44]

7.2. Istraživački usmjerena nastava fizike

Istraživački usmjerena nastava fizike smatra se ključnom za izgradnju prirodoslovne pismenosti kod učenika. Prirodoslovna pismenost je jedna od osnovnih pismenosti učenika čijom izgradnjom učenici stječu sadržajno znanje, sposobnost znanstvenog zaključivanja i evaluiranja znanosti i njenih rezultata. Istraživački usmjerena nastava fizike (*engl. inquiry-based teaching/learning*) je vrsta nastave, koja kroz dobro strukturirana i vođena učenička istraživanja nastoji izgraditi učeničko razumijevanje fizikalnih sadržaja i njihovo znanstveno zaključivanje.

Fizika je istraživačka disciplina, pa se u istraživački usmjerenoj nastavi naglašava proces istraživanja i formiranja znanja te razvoj sposobnosti razmišljanja i zaključivanja. Znanstvenim zaključivanjem (koje uključuje npr. kontrolu varijabli, korelacijsko zaključivanje) potiče se razvoj formalnog mišljenja, koje se neće razviti ako nije izravno poticano. Formalno mišljenje uključuje mentalne operacije koje omogućuju logičko rješavanje apstraktnih i hipotetičkih problema.

Uvodni dio sata započinje uvodnim problemom. Uvodnim problemom se želi uvesti učenike u tematiku sata, pobuditi interes i prikupljaju učeničke relevantne postojeće ideje. Nastavnik u ovom dijelu ne traži točne odgovore od učenika, nego prihvaća različite odgovore i uočava kakva iskustva i znanja učenici imaju. Nakon uvodnog problema, važno je demonstrirati novu pojavu o kojoj će biti riječ. Učenicima je potrebno dati dovoljno vremena da prouče novu pojavu i samostalno je opišu. Nakon toga se uvodi naziv nove pojave i piše naslov na ploči.

Središnji dio sata započinje istraživačkim pitanjem. Istraživački pitanjem naglašava se što će se istraživati. Nakon toga, učenici iznose svoje pretpostavke i predlažu pokus kojim bi se mogle testirati pretpostavke. Istraživački pokus učenici mogu raditi u grupama ili nastavnik izvodi pokus frontalno. Važno je da učenici samostalno opisuju opažanja pokusa, skiciraju ga i izvedu svoje zaključke. Učenici potom iznose svoje zaključke i diskutiraju. Na kraju se konstruira matematički model.

Završni dio uključuje primjenu konstruiranog modela u numeričkim zadacima, konceptualnim zadacima. Može se izvesti i aplikacijski pokus, u kojemu će učenici trebati samostalno opisati i obrazložiti svoja opažanja pomoću modela konstruiranog u središnjem dijelu sata. U ovom dijelu sata poželjno je vratiti se na uvodni problem. [45]

7.3. Odgojno obrazovni ishodi

FIZ SŠ A.4.4.

FIZ SŠ D.4.4

Analizira modele atoma i energetske spektre. [46]

Razrada ishoda

- Analizira emisijske spektre
- Analizira apsorpcijske spektre
- Razlikuje linijski i kontinuirani spektar
- Povezuje linijski i kontinuirani spektar s izvorima svjetlosti
- Opisuje spektralne analize za određivanje kemijskog sastava tvari
- Opisuje ulogu spektralne analize u istraživanju Svemira

7.4. Međupredmetni ishodi

- uku A.3.2. Primjena strategija učenja i rješavanje problema [47]
- uku A.3.4. Kritičko mišljenje [47]
- uku B.3.2. Praćenje [47]
- uku D.3.2. Suradnja s drugima [47]
- osr B.3.2. Razvija komunikacijske kompetencije i uvažavajuće odnose s drugima [48]
- osr B.3.4. Suradnički uči i radi u timu [48]

7.5. Nastavna priprema

Sat bih organizirala kao istraživački usmjerenu nastavu. Koristila bih interaktivne nastavne metode razredne rasprave, video pokus, simulacije, kooperativno rješavanje zadataka u skupinama, izvođenje aplikacijskog pokusa. Ova priprema predviđena je za dva školska sata.

7.5.1. Uvodni dio sata

Uvodni problem: Na slici 7.1. prikazan je vatromet. *Koje sve boje vatrometa uočavate? Što mislite kako nastaju različite boje vatrometa?*

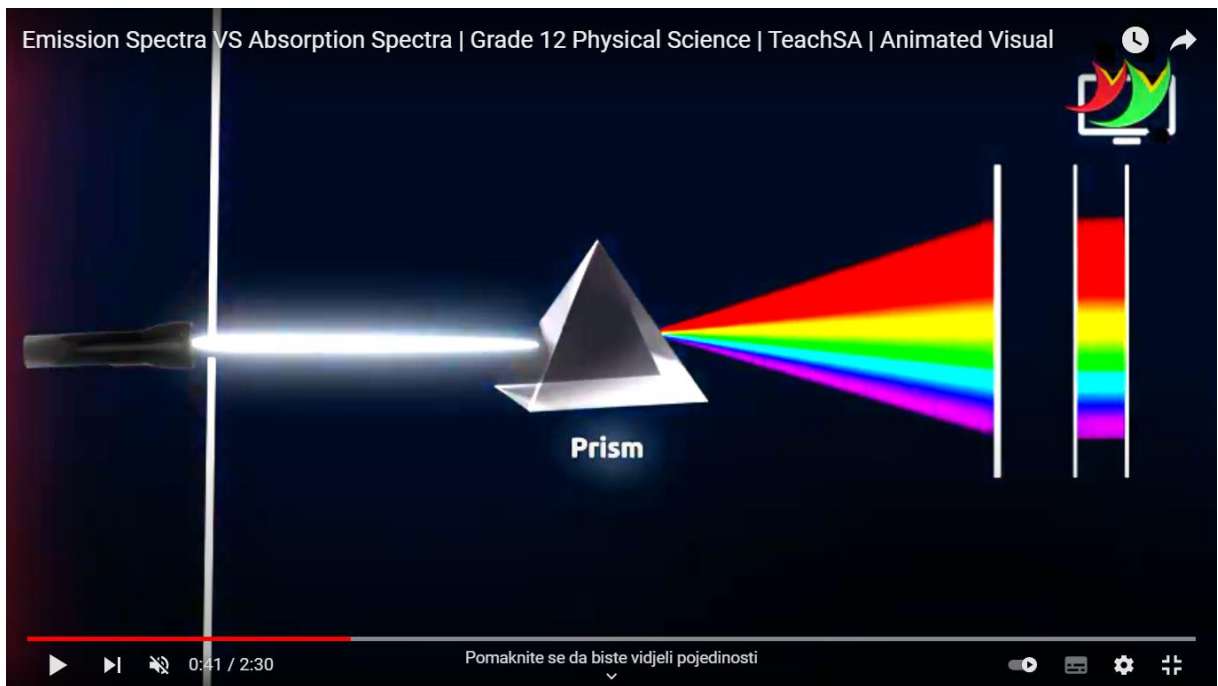
Uvodnim problemom pokušala bih motivirati učenike i pobuditi interes za novu temu.



Slika 7.1. Boje vatrometa [49]

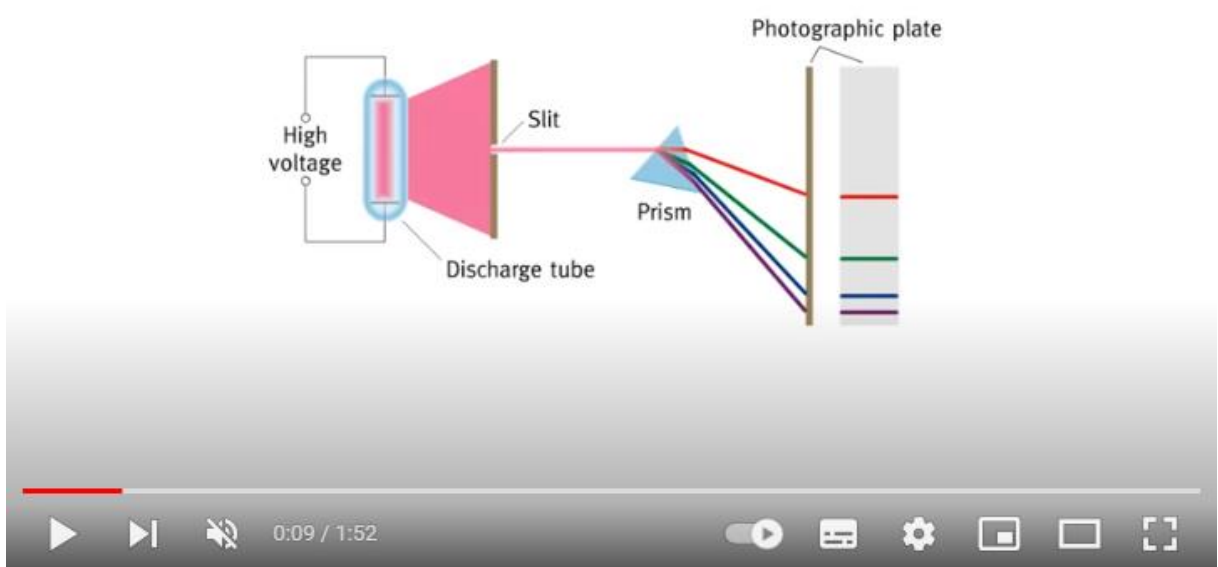
Opservacijski pokus: Za ovaj pokus koristila bih video pokuse [50,51]. Prije pokretanja video pokusa potrebno je učenicima opisati pokus. Izvor svjetlosti usmjeri se na usku pukotinu. Svjetlost prolaskom kroz pukotinu pada na prizmu. *Za što nam služi prizma?* Raspravom dolazimo do odgovora da nam prizma služi za razlaganje svjetlosti po valnim duljinama. Razložena svjetlost pada na zaslon (detektor). Uređaj koji se sastoji od pukotine, prizme ili optičke rešetke i detektora naziva se *spektrometar*. Opservacijski pokus sastoji se od tri dijela. Učenici nakon svakog dijela pokusa samostalno opisuju opažanja.

U prvom dijelu pokusa [50] (0:30-0:45) kao izvor svjetlosti koristi se bijela svjetlost. Na slici 7.2. prikazan je kontinuirani spektar dobiven u prvom dijelu video pokusa. Nastali spektar nazvat ćemo *spektar 1*.



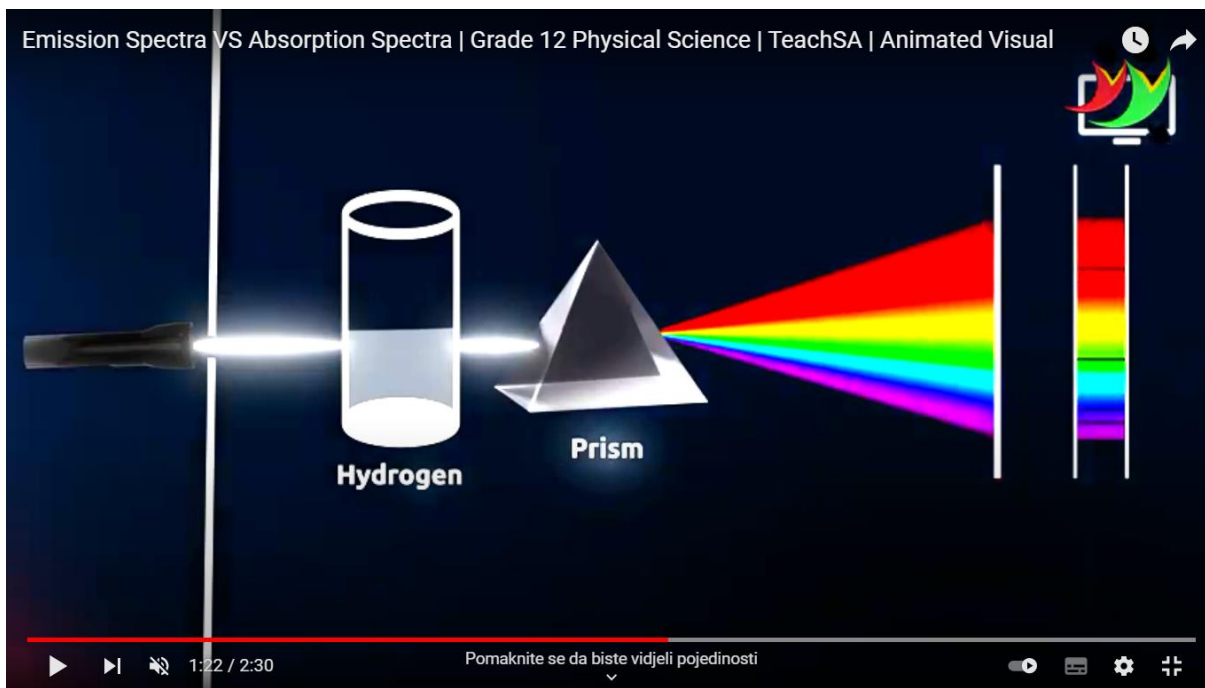
Slika 7.2 Prikaz video pokusa za dobivanje kontinuiranog spektra [50]

U drugom pokusu [51] (0:00-0:10) izvor zračenja je vodikova lampa. U lampi se nalazi plin koji se sastoji od vodikovih atoma. Vodikove atome pobudit ćemo električnim izbijanjem kroz plin. Na **slici 7.3.** prikazan je drugi dio pokusa, dobivanje emisijskog spektra vodika. Nastali spektar nazvat ćemo *spektar 2*.



Slika 7.3. Prikaz video pokusa za dobivanje emisijskog spektra vodika [51]

U trećem dijelu pokusa [50] (1:10-1:26) bijela svjetlost obasjava ohlađeni vodikov plin. Na **slici 7.4.** prikazan je drugi dio pokusa, dobivanje apsorpcijskog spektra vodika. Nastali spektar nazvat ćemo *spektar 3*.



Slika 7.4. Prikaz video pokusa za dobivanje apsorpcijskog spektra vodika [50]

Na koji način se razlikuju spektri 1 i 2? Na spektru 1 vidi se svjetlost svih valnih duljina, a na spektru 2 vide se samo određene svijetle linije (svjetlost određene valne duljine). Između svijetlih linija nalazi se tamno područje.

Na koji način se razlikuju spektri 1 i 3? Na spektru 1 vidi se svjetlost svih valnih duljina, a na spektru 3 vide se određene tamne linije (pri određenim valnim duljinama). Između tamnih linija nalazi se svijetlo područje (čini se kao da nedostaju neke linije iz spektra 1).

Koje su sličnosti i razlike spektara 2 i 3? Spektar 2 ima svijetle linije na mjestima gdje spektar 3 ima tamne linije.

Što mislite kakvi bi bili spektri drugih kemijskih elemenata? Koje bi bile sličnosti s spektrima vodika, a koje razlike? Ovim pitanjem želim prikupiti mišljenje učenika, ne tražim točan odgovor.

Ovim uvodnim pitanjima pokušavam prikupiti njihovo mišljenje o prikazanim spektrima. Nakon rasprave bih imenovala uočene spektre, a potom zapisala naslov na ploči.

Spektar 1 naziva se kontinuirani spektar. Kontinuirani spektar može se dobiti kada na spektrometar upada npr. monokromatska svjetlost, svjetlost užarenih krutih tijela.

Spektar 2 naziva se emisijski spektar. Pobuđivanjem plina koji se sastoji od vodikovih atoma, vodikovi atomi prelaze iz osnovnog stanja u viša energijska stanja. Potom svaki pobuđeni atom prelazi u niže energijsko stanje i pri tome emitira foton određene valne duljine. Razlaganjem svjetlosti po valnim duljinama na zaslonu se može uočiti emisijski spektar.

Spektar 3 naziva se apsorpcijski spektar. Prolaskom bijele svjetlosti kroz plin koji se sastoji od vodikovih atoma, vodikovi atomi apsorbiraju svjetlost određenih valnih duljina. Uslijed apsorpcije fotona, u spektru vidimo tamne linije. Razlaganjem svjetlosti po valnim duljinama na zaslonu se može uočiti apsorpcijski spektar.

7.5.2. Središnji dio sata

Istraživačko pitanje: Zašto atomi proizvode linijske spektre?

Istraživačko pitanje istražili bismo PhET simulacijom: Neonska svjetla i druge lampe sa pražnjenjem u plinu. [52] Istraživanje bih provela frontalno.

Na simulaciji je prikazana izbojna cijev spojena na izvor napona. Izabrat ćemo početni napon od 5 V, a potom ćemo postupno povećavati njegove vrijednosti dok ne dođe do pobuđenja atoma. Na simulaciji se odabere 1 atom vodika.

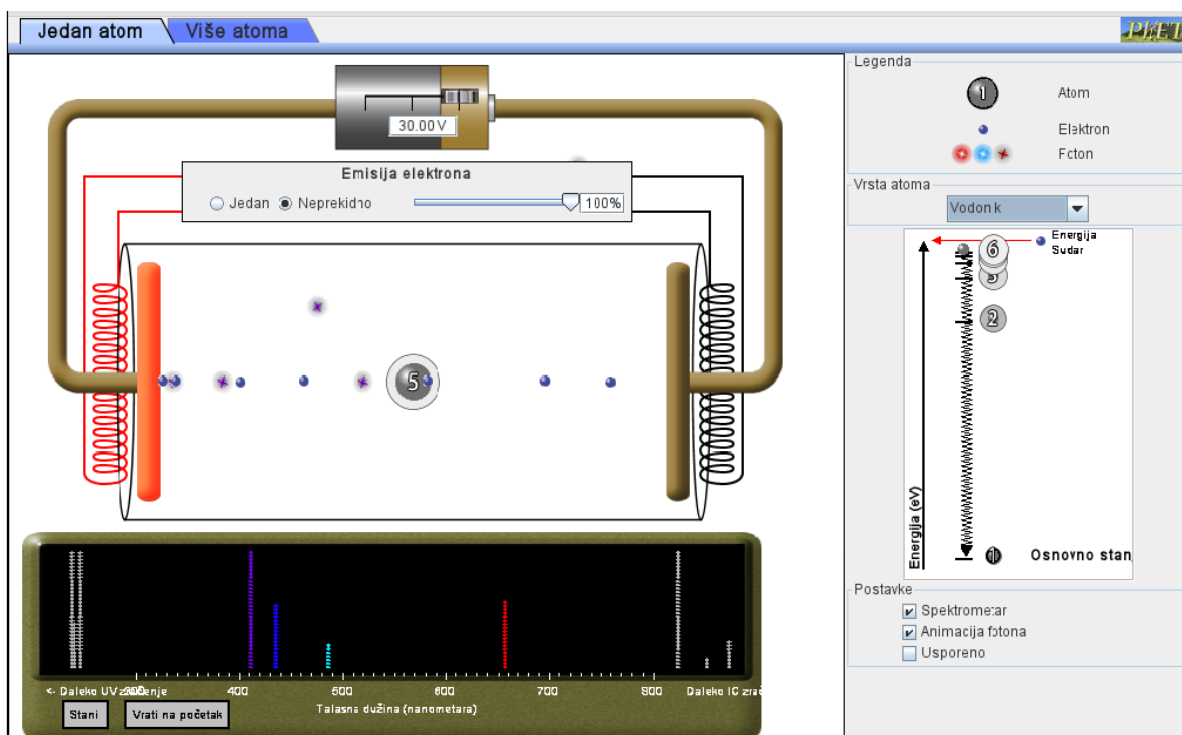
Što mislite na koji ćemo način pobuditi atom vodika u simulaciji? Učenici iznose svoje pretpostavke. Pokrenemo simulaciju, odnosno pošaljemo nekoliko elektrona na atom vodika. *Što možete opaziti?* Učenici opažaju da se atom vodika ne pobuđuje.

Što mislite zašto se atom vodika nije pobudio? Učenici daju svoje pretpostavke. *Prisjetite se Bohrova modela atoma. Kakve su vrijednosti energija atoma u Bohrovom modelu atoma? Kada atom prelazi u pobuđeno stanje? Vrijednosti energija atoma su kvantizirane. Potrebno je atomu prenijeti dovoljno energije da bi se pobudio pa je stoga potrebno povećati iznos napona (odnosno energiju elektrona). Postupno povećavamo napon dok se ne postigne pobuđenje atoma. Učenici opažaju pri kojem iznosu napona dolazi do pobuđenja. Kako bismo atom pobudili u još viša stanja? Potrebno je povećati iznos napona. (slika 7.5.).*

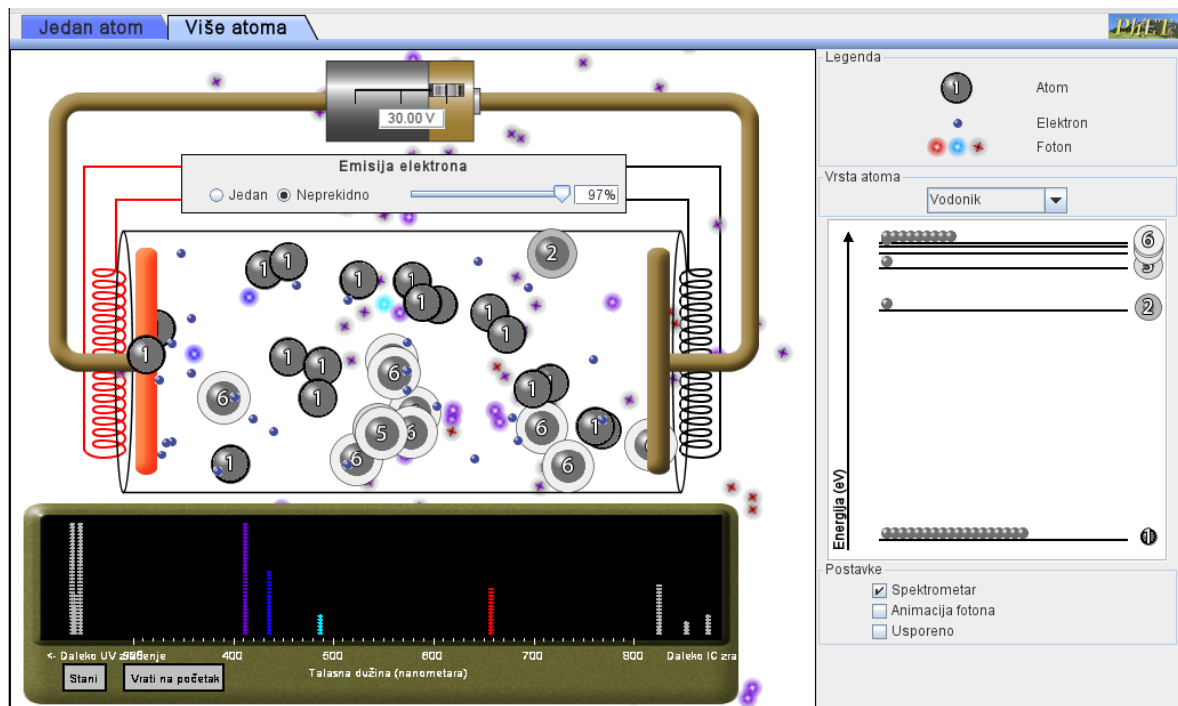
Na koji smo način pobudili atome vodika u ovoj simulaciji? Atomi vodika pobuđeni su sudarima s elektronima. Što opazate nakon pobuđenja atoma? Učenici opazaju da se atom vraća u niža stanja i pri tome zrači foton.

Imaju li svi emitirani fotoni jednaku energiju? O čemu ovisi energija fotona? Energija emitiranih fotona: $E_f = E_m - E_n$, pri čemu je E_m energija višeg stanja atoma, a E_n energija nižeg stanja atoma. Energije emitiranih fotona nisu jednake.

Odaberemo više atoma vodika i uključimo spektrometar u simulaciji da bismo mogli promatrati emisijski spektar (slika 7.6.). O čemu ovisi položaj emisijskih linija u spektru? Ovisi o energiji fotona, odnosno ovisi o razlici vrijednosti energija početnog i konačnog stanja atoma. Što uočavate na spektru? Uočavaju se emisijske linije. U kojim se sve područjima valne duljine nalaze emisijske linije? Nalaze se u područjima vidljivog dijela spektra, UV i IR. Za koja je područja valne duljine energija fotona najveća, a za koje najmanja? Energija i valna duljina fotona su obrnuto proporcionalne ($E_f = \frac{hc}{\lambda}$) pa je najveća za UV područje, a najmanja za IR.



Slika 7.5. Prikaz simulacije PhET: Izbojna lampa s jednim vodikovim atomom i prikaz dobivanja emisijskog spektra vodika [52]



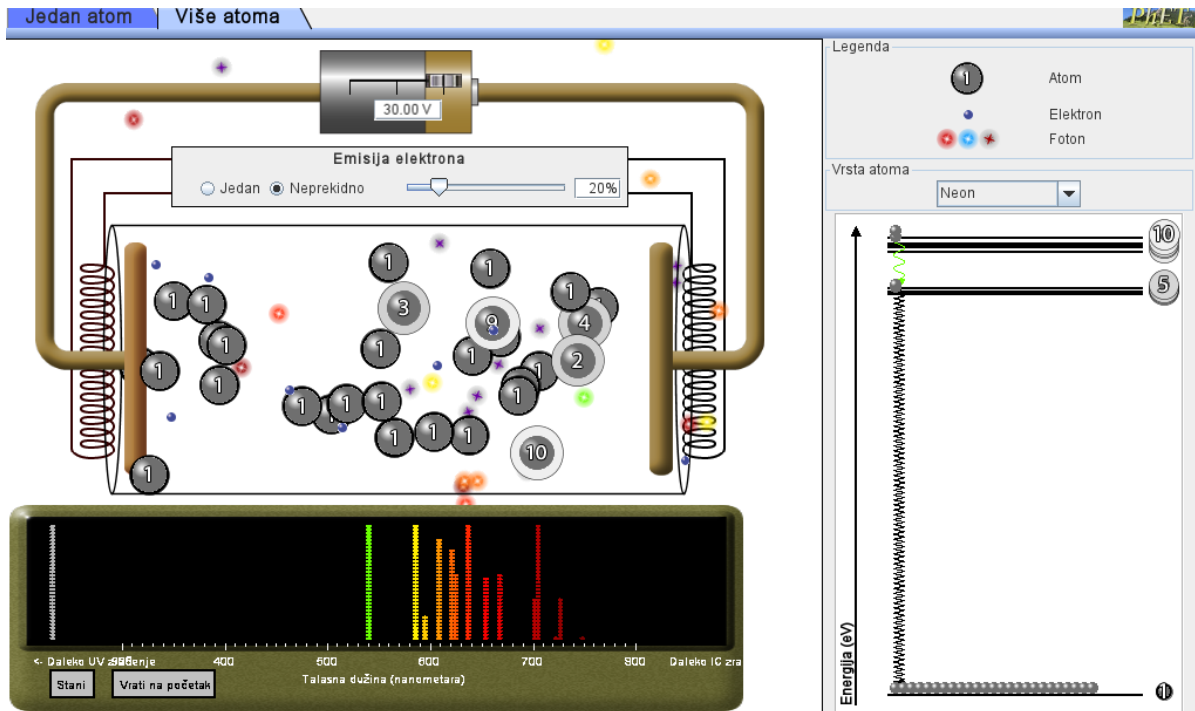
Slika 7.6. Prikaz simulacije PhET: Izbojna lampa s više vodikovih atoma i prikaz dobivanja emisijskog spektra vodika [52]

Raspravom dolazimo do zaključka: Atomi proizvode linijske spektre zbog diskretnih (kvantiziranih) energijskih razina atoma.

Što mislite imaju li svi kemijski elementi isti emisijski spektar? Učenici iznose svoje mišljenje.

U simulaciji odaberemo više atoma neona, iznos napona od 30 V, kontinuiranu emisiju elektrona i uključimo spektrometar. (slika 7.7.).

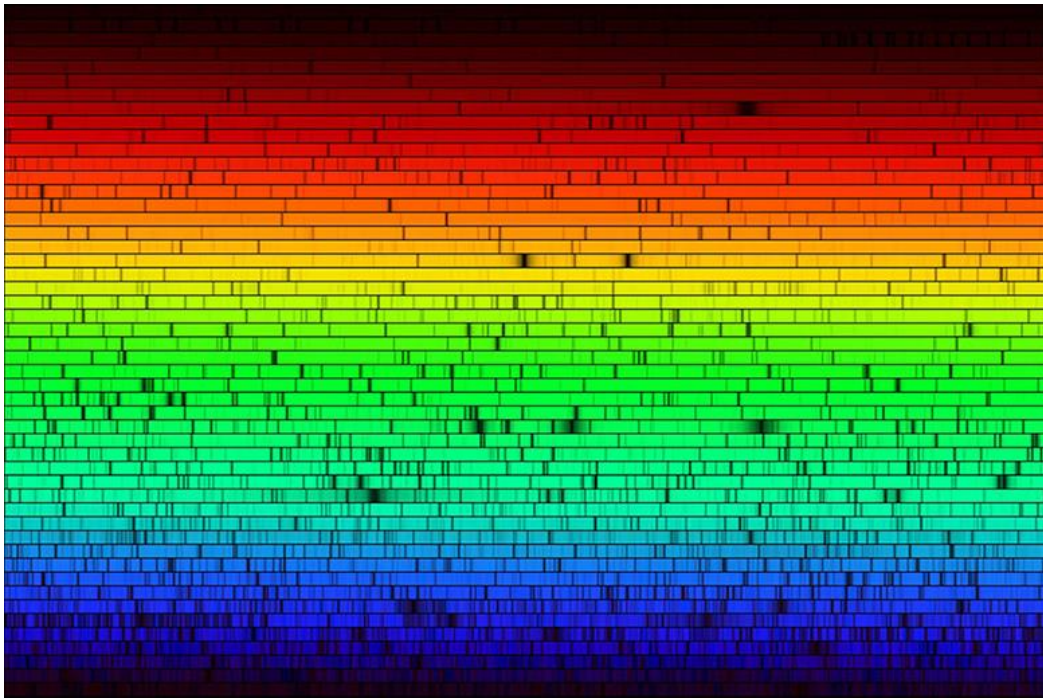
Što uočavate? Jesu li položaji linija emisijskog spektra vodika i neona jednaki? Učenici uočavaju da se linije emisijskog spektra neona ne nalaze na istoj valnoj duljini kao linije emisijskog spektra vodika. *Što možete zaključiti prema tome? Jesu li spektri različitih atoma isti?* Učenici donose zaključak da se spektri različitih atoma razlikuju. Nakon završetka ove simulacije potrebno je naglasiti da svaki kemijski element ima karakterističan emisijski (apsorpcijski) spektar.



Slika 7.7. Prikaz simulacije Phet: Izbojna lampa s više atoma neona i prikaz dobivanja emisijskog spektra neona [52]

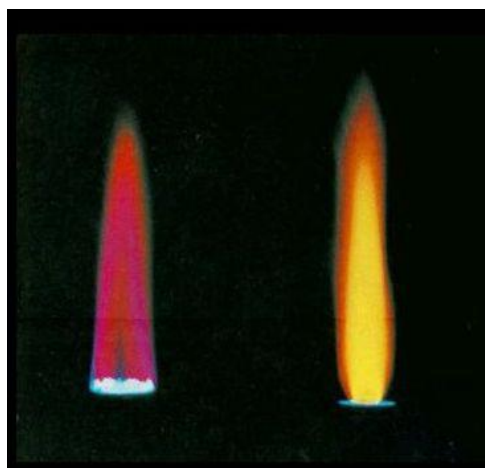
7.5.3. Završni dio sata

Znanost koja se bavi promatranjem i analizom emisijskih i apsorpcijskih spektara naziva se spektroskopija. *Koja je moguća primjena emisijske i apsorpcijske spektroskopije? Imaju li svi kemijski elementi isti emisijski (apsorpcijski) spektar? Svaki kemijski element ima njemu specifičan emisijski (apsorpcijski) spektar. Prema tome bi se iz spektra neke nepoznate tvari mogao saznati kemijski sastav te tvari. Postupak analize spektra i određivanja kemijskog sastava nepoznate tvari naziva se spektralna analiza. Što mislite kako bi se spektralna analiza mogla primijeniti u astronomiji i astrofizici? Na slici 7.8. prikazan je spektar Sunca. Koja je vrsta spektra prikazana na slici 7.8.? Sa slike se vidi da se radi o apsorpcijskom spektru. Ovaj dio zadala bih za domaću zadaću, da učenici samostalno razmisle i istraže o određivanju kemijskog sastava Sunca spektralnom analizom.*



Slika 7.8. Prikaz apsorpcijskog spektra Sunca [53]

Aplikacijski pokus: Ovaj pokus zamišljen je kao frontalni pokus. Za pokus su potrebni: plinski plamenik te otopine litijeve i natrijeve soli u bocama s raspršivačem. Upali se plamenik potom se pomoću boce rasprši otopina litijeve soli na plamenu. Ponovi se postupak s otopinom natrijeve soli. Na **slici 7.9.** prikazano je bojenje plamena otopinom litijeve i natrijeve soli.



a)

b)

Slika 7.9. Prikaz bojenja plamena a) litijevom soli b) natrijevom soli [54]

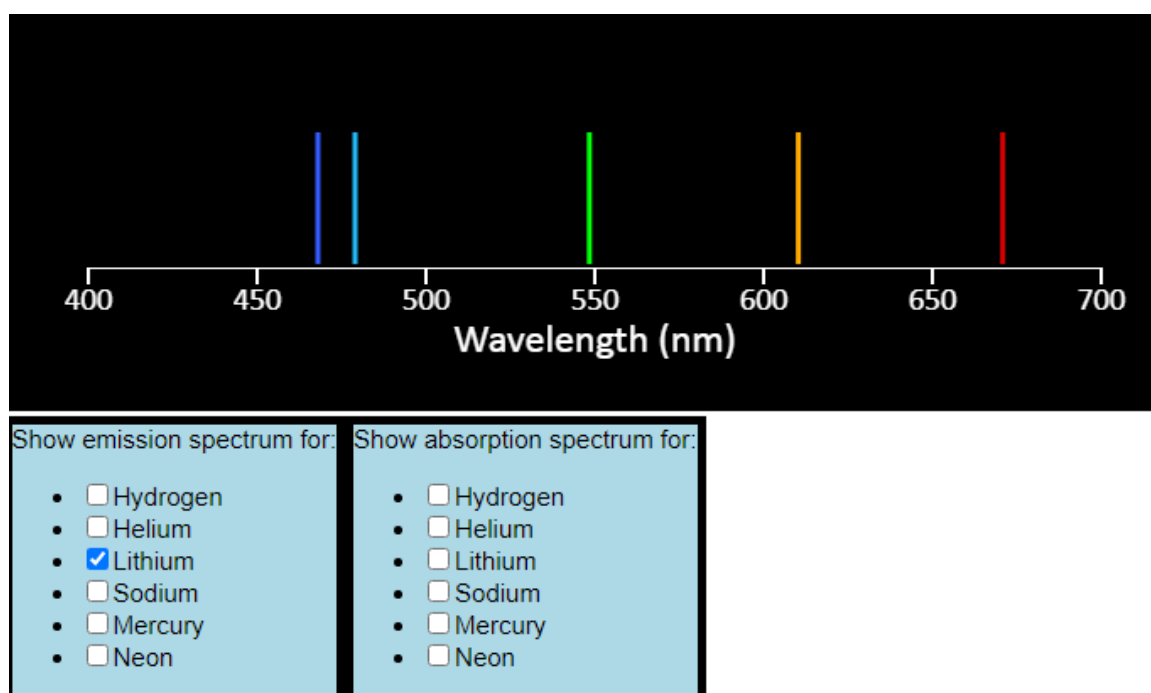
Što opažate prilikom raspršivanja otopina soli litija i natrija na plamenu? Učenici uočavaju da se plamen oboji u crvenu boju tijekom raspršivanja otopine litijeve soli na plamenu i da se plamen oboji u žutu boju tijekom raspršivanja otopine natrijeve soli na plamenu.

Na koji su način pobuđeni atomi natrija i kalija u aplikacijskom pokusu? Atomi su pobuđeni termički.

Na simulaciji [55] učenici (podijeljeni u male skupine) odaberu emisijske spektre litija i natrija. Emisijski spektar litija prikazan je na **slici 7.10.**, a emisijski spektar natrija na **slici 7.11.**

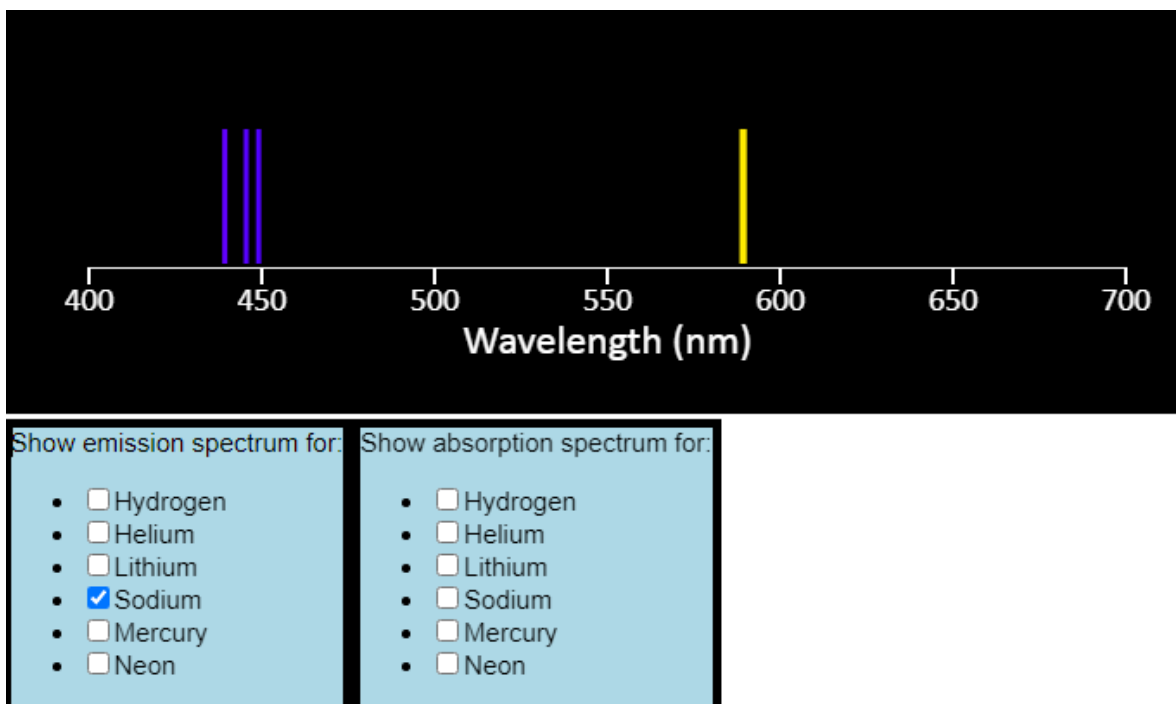
Kako biste povezali opaženu boju otopina litijeve i natrijeve soli s njihovim emisijskim spektrima?

Učenici bi trebali doći do zaključka da litijev spekar sadrži liniju pri valnoj duljini crvene svjetlosti te da je intenzitet te linije jači nego intenzitet ostalih linija jer otopina litijeve soli oboji plamen u crveno.



Slika 7.10. Prikaz emisijskog spektra litija [55]

Učenici bi trebali doći do zaključka da natrijev spekar sadrži liniju pri valnoj duljini žute svjetlosti te da je intenzitet te linije jači nego intenzitet ostalih linija jer otopina natrijeve soli oboji plamen u žuto.



Slika 7.11. Prikaz emisijskog spektra natrija [55]

Vratimo se na uvodni problem. *Kako biste objasnili različite boje vatrometa?* Svaki kemijski element ima karakterističan emisijski spektar. Iz aplikacijskog pokusa vidimo da određeni kemijski elementi boje plamen u određenu boju. Prema tome, možemo zaključiti da vatromet sadrži određene kemijske elemente koji se pri eksploziji termički pobuđuju te vraćanjem u niža energijska stanja emitiraju fotone različitih valnih duljina (različite boje).

8. Zaključak

Tijekom starenja PTV-a u uzorcima destilirane vode masene koncentracije nitratnih iona iznose (40-50) mg L⁻¹, vodikovog peroksida (15-20) mg L⁻¹, pH (4-5), a nitritni ioni iščezavaju nakon nekoliko sati. U uzorcima s pločicama magnezija masene koncentracije nitratnih iona iznose (20-30) mg L⁻¹, vodikovog peroksida (10-15) mg L⁻¹, pH (4,5-6), a koncentracije nitritnih iona (6-10) mg L⁻¹. Nakon mjesec dana nitritni ioni iščezavaju u uzorcima s pločicama magnezija. U uzorcima s piljevinom magnezija i otopinama nanočestica magnezija masene koncentracije nitratnih iona iznose (10-20) mg L⁻¹, vodikovog peroksida (10-15) mg L⁻¹, pH (~7), a koncentracije nitritnih iona (15-22) mg L⁻¹. Koncentracija vodikovog peroksida za uzorak otopine nanočestica (PTV 6) doseže čak i 40 mg L⁻¹ nakon tretmana. Nitritni ioni ostaju prisutni u uzorcima s piljevinom magnezija i otopinama nanočestica magnezija i 6 mjeseci nakon tretmana, otprilike 15 mg L⁻¹ i nešto manje za 50 % otopinu nanočestica magnezija, 7,8 mg L⁻¹. Nakon nekoliko mjeseci (6-8) vodikov peroksid iščezava, a nitratni ioni ostaju očuvani u svim uzorcima.

Praćenjem uzoraka nakon tretmana pokazano je da magnezij piljevina u destiliranoj vodi i otopine nanočestica magnezija mogu stabilizirati plazmom tretiranu vodu. Dodavanje magnezija u vodu uzrokuje povećanje vrijednosti pH uzoraka i time onemogućuje odvijanje reakcije: $\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, koja je glavni uzrok smanjivanja koncentracije nitritnih iona i vodikovog peroksida. U uzorcima destilirane vode te destilirane vode i magnezij pločica vrijednosti pH su ispod 7 što pogoduje odvijanju iznad navedene reakcije. Zbog toga u tim uzorcima iščezavaju nitritni ioni i vodikov peroksid.

Dobivene su negativne vrijednosti nitratnih iona tijekom korekcije. Veće pogreške javljaju se pri većim koncentracijama nitrata pa je stoga bilo potrebno razrijediti standardne otopine da bi se dobila manja odstupanja. Točnija korekcija dobila bi se kada bi se za koncentraciju početne standardne otopine odabrale barem upola manje vrijednosti od maksimuma raspona mjerenja testnih trakica.

Literatura

- [1] Bellan, P. M. Fundamentals of plasma physics. 1st ed.: Cambridge University Press, 2006.
- [2] Yong, Y.; Cho, Y. I.; Fridman, A. Plasma discharge in water: water treatment and application. CRC Press, 2012.
- [3] Thirumdas, R.; Kothakota, A.; Annapure, U.; Siliveru, K.; Blundell, R.; Gatt, R.; Valdramidis, V. P. Plasma activated water (PAW): Chemistry, physico-chemical properties, application in food and agriculture. // Trends in Food Science & Technology. Vol. 77, (2018.), str. 21–31.
- [4] Fridman, A. Plasma Chemistry. Cambridge University Press, New York, 2008.
- [5] Vlad, I. E.; Anghel, S. D. Time stability of water activated by different on-liquid atmospheric pressure plasmas. // Journal of Electrostatics. Vol. 87, (2017.), str. 284-292.
- [6] Bittencourt, J. A. Fundamentals of Plasma Physics. Springer, New York, 2004.
- [7] Goldston, R. J.; Rutherford, P. H. Introduction to plasma physics. Institute of Physics Publishing, London, 1995.
- [8] Milošević, S. Plazma, svjetlost i spektroskopija, (2008.),
http://eskola.hfd.hr/susreti/Plazma_svjetlost_spektroskopija.pdf, 1.2.2022.
- [9] Hoffmann, C.; Berganza, C.; Zhang, J.; Cold Atmospheric Plasma: methods of production and application in dentistry and oncology. // Medical Gas Research. Vol. 3, 21 (2013.)
- [10] Kregar, Z. Spektroskopska karakterizacija hladne plazme. Diplomski rad, Zagreb : Prirodoslovno-matematički fakultet, 2008.
- [11] Šimečková, J.; Krčma, F.; Klofáč, D.; Dostál, L.; Kozáková, Z. Influence of plasma-activated water on physical-chemical soil properties. // Water. Vol. 12, (2020.), 2357.

- [12] Tabares, F.L.; Junkar, I. Cold Plasma Systems and Their Application in Surface Treatments for Medicine. // *Molecules*. Vol. 26, (2021.), 1903.
- [13] Gierczik, K.; Vukušić, T.; Kovács, L.; i sur. // Plasma-activated water to improve the stress tolerance of barley. // *Plasma Processes and Polymers*. Vol. 11, (2020.), 1900123.
- [14] Lukes, P.; Dolezalova, E.; Sirova, I.; Cupek, M. Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H₂O₂ and HNO₂. // *Plasma Sources Sci. Technol.* Vol. 23, 1 (2014.), 015019.
- [15] Mai-Prochnow, A.; Zhou, R.; Zhang, T. i sur. Interactions of plasma-activated water with biofilms: inactivation, dispersal effects and mechanisms of action. // *npj Biofilms Microbiomes*. Vol 7, 11 (2021.)
- [16] Judée, V.; Simon, S.; Bailly, C.; Dufour, T. Plasma-activation of tap water using DBD for agronomy application: Identification and quantification of long lifetime chemical species and production/consumption mechanisms. // *Water Research*. Vol. 133, (2018.), str. 47-59.
- [17] Kaushik, N.; Ghimire, B.; i sur. Biological and medical applications of plasma-activated media, water and solutions. // *Biological Chemistry*. Vol. 400, 1 (2019.), str. 39-62.
- [18] Kutasi, K.; Popović, D.; Krstulović, N.; Milošević, S. Tuning the composition of plasma-activated water by surface-wave microwave discharge and a kHz plasma jet. // *Plasma Sources Sci. Technol.* Vol. 28 (2019.), 095010
- [19] Kutasi, K.; Krstulović, N.; Jurov, A.; Salamon, K.; Popović, D.; Milošević, S. Controlling the composition of plasma-activated water by Cu ions. // *Plasma Sources Sci. Technol.* Vol. 30, (2021.), 045015.
- [20] Plasma, Universe Today, <https://www.universetoday.com/84361/plasma/>, 19.2.2022.

- [21] Plasma (physics), Wikipedia, [https://en.wikipedia.org/wiki/Plasma_\(physics\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Plasma_(physics)), 19.2.2022.
- [22] Plasma, CK 12, <https://www.ck12.org/chemistry/plasma/lesson/Plasma-MS-PS/>, 19.2.2022.
- [23] Šimončicová, J.; Kryštofová, S.; Medvecká, V. i sur. Technical applications of plasma treatments: current state and perspectives. // *Applied Microbiol Biotechnol.* Vol. 103, (2019.), str. 5117–5129.
- [24] Fridman, A.; Kennedy, L. A. *Plasma physics and engineering.* CRC Press, 2004.
- [25] Zainab, T.; Al-Sharify i sur. Investigative study on the interaction and application of plasma activated water (PAW). // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* Vol. 870 (2020.), 012042
- [26] Zaplotnik, R.; Kregar, Z.; Bišćan, M.; Vesel, A.; Cvelbar, U.; Mozetić, M.; Milošević, S. Multiple vs. single harmonics AC-driven atmospheric plasma jet. // *Eur. Phys. Lett.* Vol. 106, (2014.), 25001.
- [27] Lu, X.P.; Jiang, Z.H. i sur. A single electrode room-temperature plasma jet device for biomedical application. // *Appl. Phys. Lett.* Vol. 92, (2008.), 151504
- [28] Grgić, T. Primjena plinskog plazma pražnjenja u proizvodnji PAW vode. Završni rad. Zagreb, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2018.
- [29] Zhou, R. i sur. Plasma-activated water: Generation, origin of reactive species and biological applications. // *J. Phys. D: Applied Physics.* Vol. 53, (2020.), 303001
- [30] Zaplotnik, R.; Bišćan, M.; Kregar, Z.; Cvelbar U.; Mozetić M.; Milošević, S. Influence of sample surface on single electrode atmospheric plasma jet parameters. // *Spectrochimica Acta B* 103, (2015) 124

- [31] Jin, Y. S.; Cho, C.; Kim, D.; Sohn, C. H.; Ha, C.-S.; Han, S.-T. Mass production of plasma activated water by an atmospheric pressure plasma. // Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 59, (2020.), SHHF05
- [32] Sikić, D. Primjena hladnog atmosferskog plazmenog mlaza u dezinfekciji. Završni rad. Zagreb, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2018.
- [33] Pauč, N.; Gherardi, M.; Shiratani, M. Plasma agriculture: a rapidly emerging field. // Plasma processes and polymers. Vol. 15, 2 (2017.), 1700174
- [34] Wang, Q.; Salvi, D. Evaluation of plasma-activated water (PAW) as a novel disinfectant: effectiveness on Escherichia coli and Listeria innocua, physicochemical properties, and storage stability. // LWT - Food Science and Technology, 111847
- [35] Rouwenhorst, K. H. R.; Jardali, F.; Bogaerts, A.; Lefferts, L. From the Birkeland-Eyde process towards energy-efficient plasma-based NO_x synthesis: a techno-economic analysis. // Energy Environmental. Science. Vol.14, (2021.),str. 2520-2534.
- [36] Lamichhane, P.; Paneru, R.; Nguyen, L. N.; Lim, J. S.; Bhartiya, P.; Adhikari, B. C.; Mumtaz, S.; Ha Choi, E. Plasma-assisted nitrogen fixation in water with various metals. // Reactive Chemical Engineering. Vol. 5,(2020.), str. 2053.
- [37] Guo, D. i sur. Plasma-activated water production and its application in agriculture. // Journal of the Science of Food and Agriculture. 101(12), str. 4891-4899.
- [38] Semi-quantitative test strips QUANTOFIX Nitrate/Nitrite, Macherey-Nagel, <https://www.mn-net.com/de/halbquantitative-teststaebchen-quantofix-nitrat/nitrit-91313>, 26.2.2022.
- [39] Griess test, Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Griess_test, 26.2.2022.
- [40] Beer-Lambert law, Life Science, NTHU, <http://life.nthu.edu.tw/~labcyjw/BioPhyChem/Spectroscopy/beerslaw.htm>, 3.3.2022.

- [41] Hydrogen peroxide decomposition, Wikipedia,
https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_peroxide#Decomposition, 3.3.2022.
- [42] Spektroskopija,
https://www.phy.uniri.hr/files/nastava/stranice_kolegija/fizicki_praktikum_IV_ECTS_6/8%20Spektroskopija.pdf, 5.3.2022.
- [43] Paar, V.; Hrlec, A.; Vadjla Rešetar, K.; Sambolek, M. Fizika oko nas 4: udžbenik fizike u četvrtom razredu gimnazije, Školska knjiga, Zagreb, 2021.
- [44] Labor, J. Fizika: udžbenik za 4. razred gimnazije, ALFA, Zagreb, 2019.
- [45] Planinić, M. Skripta iz metodike nastave fizike, metodika.phy.hr/claroline/
- [46] Odluka o donošenju kurikuluma za nastavni predmet Fizike za osnovne škole i gimnazije u Republici Hrvatskoj, Narodne novine,
https://skolazazivot.hr/wpcontent/uploads/2020/06/FIZ_kurikulum.pdf , 5.3.2022.
- [47] Odluka o donošenju kurikuluma za međupredmetnu temu Učiti kako učiti za osnovne i srednje škole u Republici Hrvatskoj, Narodne novine,
https://narodnenovine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_01_7_154.html , 5.3.2022.
- [48] Odluka o donošenju kurikuluma za međupredmetnu temu Osobni i socijalni razvoj za osnovne i srednje škole u Republici Hrvatskoj, Narodne novine,
https://narodnenovine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_01_7_153.html , 5.3.2022.
- [49] O čemu ovisi boja vatrometa? Školski portal, <https://www.skolskiportal.hr/sadrzaj/iz-skolskog-svijeta/o-cemu-ovisi-boja-vatrometa/>, 7.3.2022.
- [50] Emission spectra vs absorption spectra, YouTube
https://www.youtube.com/watch?v=e3f_hu65dfU, 7.3.2022.
- [51] Line spectra animation, YouTube,
<https://www.youtube.com/watch?v=JqKXCiXGz1U>, 8.3.2022.

- [52] Neonska svjetla i druge lampe s pražnjenjem u gasu, PhET Simulation, <https://phet.colorado.edu/sims/cheerj/discharge-lamps/latest/discharge-lamps.html?simulation=discharge-lamps&locale=bs>, 8.3.2022.
- [53] Primjena atomske spektroskopije u astronomiji i astrofizici, Edutorij, <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/f8d552c1-03ca-47a1-943a-61ea3e2d1bd0/primjena-atomske-spektroskopije-u-astronomiji-i-astrofizici.html> , 7.3.2022.
- [54] Light emission mini-lab Pt 1: Flame test Wrap up, <https://slideplayer.com/slide/14014620/>, 7.3.2022.
- [55] AstroSims, Spectroscopy Demonstrator, <https://foothillastrosims.github.io/Spectroscopy-Demonstrator/>, 7.3.2022.