

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**AKTĪVO FARMACEITISKO VIELU DEGRADĀCIJA AR  
MAIŅSPRIEGUMA AUKSTĀS PLAZMAS AVOTIEM**

MAGISTRA DARBS

Autors: Igors Sušinskis  
Studenta apliecības Nr.: IS17129  
Darba vadītājs: asoc. profesors Dr. chem. Pēteris Mekšs

RĪGA  
2019

## ANOTĀCIJA

Aktīvo farmaceitisko vielu degradācija ar maiņsprieguma aukstās plazmas avotiem.

Zinātniskais vadītājs: Dr. ķīm., asoc. prof. Pēteris Mekšs, maģistra darbs, 69 lappuses, 28 tabulas, 37 attēli, 61 literatūras avoti, 12 pielikumi. Latviešu valodā.

Darba gaitā ir apskatīti dažādu savienojumu degradācijas veidi, izmantojot brīvo radikāļu iegūšanu ar fizikālas iedarbības metodēm. Uzmanība pievērsta dažādiem elektriskās izlādes veidiem, to īpašībām un raksturlielumiem. Salīdzināti tādi izlādes veidi, kā barjerizlāde, koronizlāde, strīmera un dažādu temperatūru izlādes. Aprakstīta augstsprieguma avotu uzbūve un to darbības principi.

Eksperimentālajā daļā aprakstīta un izvērtēta dažādu modeļsavienojumu degradācija, izmantojot augstas plazmas avotus: maiņstrāvas koronizlādi un dielektrisko barjerizlādi. Degradācijas produktu analīzei un identificēšanai tika lietota augsti efektīvā šķidrums hromatogrāfija un gāzu hromatogrāfija ar masas selektīviem detektoriem.

Konstruēts reaktora prototips, kurā var degradēt ūdeni piesārņojošas farmaceitiskas vielas gan šķidrā, gan suspendētā veidā. Vielu degradēšana notiek aerosola veidā, kura iegūšanai izmanti divi ultraskaņas ģeneratori.

Atslēgas vārdi: koronizlāde, reaktors, ultraskaņa, barjerizlāde, augstspriegums, impulsu pārveidotāji, DBD, HPLC/MS, Tausends, ESI, ZVS.

## ABSTRACT

Degradation of active pharmaceutical substances by alternating current-generated cold plasma discharges. Supervisors: *Dr.chem.*, asoc. prof. Pēteris Mekšs. Master Thesis consists of 69 pages, 28 tables, 37 pictures, 61 literature references, 12 appendices. In Latvian.

Different types of physical methods for free radical productions are observed. Main scope of work is different types of electric discharge, properties and use for degradation of pharmaceutical compounds. Comparison of different discharge types, like barrier discharge, corona discharge, thermal and non-thermal discharge were carried out.

Degradation studies with non-thermal plasma sources were investigated for model substances. Two discharge types were used for plasma production: alternate current corona discharge and dielectric barrier discharge. High-performance liquid chromatography with mass analyzer and gas chromatography with mass analyzer were used for degradation products identification and analysis.

A prototype of a reactor was created and tested with the most abundant pharmaceutical water pollutants. Degradation process is possible for dissolved compounds as well as for suspensions. Degradation is performed in aerosol state, produced by two ultrasonic transducers.

Corona discharge, Reactor, Water pollution, Barrier discharge, alternating current, switching power supply, Ultrasonic transducer, HV, HF, DBD, HPLC/MS, ESI, Half-Bridge, Mosfet, Self-oscilating Mosfet driver, Mazili, Townsend, ZVS.

## SATURS

<b>APZĪMĒJUMU SARAKSTS</b> .....	6
<b>IEVADS</b> .....	9
<b>1. LITERATŪRAS APSKATS</b> .....	10
<b>1.1. No industriālām ražotnēm nākošā ūdens un gaisa attīrīšana</b> .....	10
1.1.1. Ūdens ozonēšana .....	10
1.1.2. Elektroķīmiska oksidēšana .....	11
1.1.3. Ultraskaņa.....	11
1.1.4. Oksidēšana superkritiskā ūdens vidē, apstarošana ar augstas enerģijas daļiņām no radiācijas avotiem .....	12
1.1.5. Koronizlādes, barjerizlāde, citi izlādes veidi .....	13
1.1.6. Izpētīto metožu salīdzinājums .....	15
<b>1.2. Izlādes veidi, iegūšanas veidi, atšķirības</b> .....	16
1.2.1. Zemas temperatūras un augstas temperatūras izlādes .....	16
1.2.2. Izlādes režīma atkarībā no strāvas stipruma .....	16
1.2.3. Koronizlāde.....	18
1.2.4. DBD .....	21
1.2.5. Strīmeris.....	22
<b>1.3. Izlādes veidu izvēle modeļsavienojumu degradācijai</b> .....	23
1.3.1. AC koronizlāde .....	23
1.3.2. DBD .....	24
<b>1.4. Modeļsavienojumu izvēle</b> .....	24
1.4.1. Modeļsavienojumu apraksts .....	24
<b>1.5. Analīžu metodes izvēle</b> .....	24
1.5.1. GH/MS .....	24
1.5.2. AEŠH/MS.....	25
<b>1.6. Vielas degradācija ūdens fāzē</b> .....	25
1.6.1. Ūdens fāzes izmantošana elektroda vietā.....	26
1.6.2. Lielāka un pulsējoša potenciāla izmantošana .....	26
<b>2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA</b> .....	27
<b>2.1. Izmantotās iekārtas, trauki un reaģenti</b> .....	27
2.1.1. Izmantotās iekārtas un trauki .....	27
2.1.2. Izmantotās standartvielas un reaģenti .....	28
<b>2.2. Augstsprieguma avoti</b> .....	29
2.2.1. Uz ZVS principa pamatiem veidots augstsprieguma avots .....	29
2.2.2. Augstsprieguma avots ar neatkarīgu frekvences regulēšanu .....	31
2.2.3. Pārveidotāja vadības bloka apraksts .....	31

2.2.4. Augstsprieguma transformatora parametri un konstrukcija .....	32
2.2.5. Pārveidotāja pārbaude .....	34
2.3. Modeļsavienojumu degradācija .....	35
2.3.1. DIPEA degradācija ar koronizlādi .....	35
2.3.2. DIPEA degradācija ar DBD .....	36
2.3.3. Propan-1-ola, propan-2-ola un pentāna degradācija ar koronizlādi .....	36
2.3.4. Propan-1-ola, propan-2-ola, pentāna degradācija ar DBD .....	36
2.3.5. Pentāna degradācija ar DBD inertā atmosfērā .....	37
2.3.6. Propan-2-ola degradācija ar DBD inertā atmosfērā .....	37
2.3.7. Pentāna degradācija ar DBD .....	37
2.3.8. AEŠH/MS analīzes metode .....	38
2.3.9. Šķīdumu pagatavošana AEŠH/MS analīzei .....	39
2.3.10. GH/MS analīzes metode .....	39
2.3.11. Analizējamā un salīdzināšanas šķīduma pagatavošana GC/MS analīzei .....	41
2.4. Reaktoru konstrukcija .....	41
2.4.1. Aerosola iegūšana ūdens fāzes degradācijai .....	41
2.4.2. Dielektriskā barjera materiāla izvēle, elektrodu materiāla izvēle .....	42
2.4.3. Strāvas ierobežošana .....	43
2.4.4. Reaktora konstrukcija .....	44
2.4.5. Reaktora pieslēgums pie augstsprieguma avota un mērierīcēm .....	45
2.5. Reaktorā degradējamās vielas un to analīze .....	46
2.5.1. Ar reaktoru degradējamās AFV .....	46
2.5.2. Vielas degradācija reaktorā .....	47
2.5.3. Reaktorā iegūta šķīduma analīze AEŠH/UV sistēmā .....	48
2.5.4. Šķīdumu pagatavošana AEŠH/UV sistēmā .....	48
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS .....	49
3.1. Vizuālie novērojumi, DIPEA joslas laukuma izmaiņas, degradācijas produktu izpēte ar AEŠH/MS metodi. ....	49
3.1.1. Vizuālie novērojumi .....	49
3.1.2. DIPEA joslas laukuma izmaiņas .....	49
3.1.3. DIPEA degradācijas produktu izpēte .....	49
3.2. Vizuālie novērojumi propān-1-ola, propān-2-ola un pentāna joslu laukuma izmaiņas, degradācijas produktu izpēte ar GH/MS metodi .....	51
3.2.1. Vizuālie novērojumi .....	51
3.2.2. Propān-1-ola, propān-2-ola un pentāna joslu laukuma izmaiņas .....	51
3.2.3. Propān-1-ola degradācijas produktu izpēte .....	51
3.2.4. Propān-2-ola degradācijas produktu izpēte .....	53
3.2.5. Pentāna degradācijas produktu izpēte .....	54
3.2.6. Modeļsavienojumu degradācija inertā vidē .....	57

<b>3.3. Reaktora darbība, degradējamās vielas, to analīze</b> .....	59
<b>3.3.1. Vizuāli novērojumi</b> .....	59
<b>3.3.2. Reaktorā iegūtā šķīduma analīze AEŠH/UV sistēmā</b> .....	60
<b>3.3.3. Degradējamās vielas koncentrācija atkarībā no laika</b> .....	61
<b>3.3.4. Reaktoram pievadītais enerģijas daudzums</b> .....	64
<b>3.4. Rezultātu apkopojums</b> .....	66
<b>3.4.1. DBD un koronizlādes efektivitāte</b> .....	66
<b>3.4.2. DBD un koronizlādes iegūto produktu īpašības.</b> .....	66
<b>3.4.3. Reaktorā veiktā vielu degradācija</b> .....	68
<b>4. SECINĀJUMI</b> .....	69
<b>LITERATŪRAS SARAKSTS</b> .....	70
<b>PATEICĪBAS</b> .....	75
<b>PIELIKUMI</b> .....	76
<b>Pielikums 1.</b> .....	76
<b>Pielikums 2.</b> .....	77
<b>Pielikums 3.</b> .....	78
<b>Pielikums 4.</b> .....	79
<b>Pielikums 5.</b> .....	80
<b>Pielikums 6.</b> .....	81
<b>Pielikums 7.</b> .....	82
<b>Pielikums 8.</b> .....	83
<b>Pielikums 9.</b> .....	84
<b>Pielikums 10.</b> .....	85
<b>Pielikums 12.</b> .....	87

## APZĪMĒJUMU SARAKSTS

AC	- maiņstrāvas avots;
AEŠH	- augsti efektīvā šķidrums hromatogrāfija;
AEŠH/MS	- augsti efektīvā šķidrums hromatogrāfija ar masas selektīvo detektoru;
AEŠH/UV	- augsti efektīvā šķidrums hromatogrāfija ar ultravioletā starojuma absorbcijas detektoru;
AFV	- aktīvā farmaceutiska viela;
As	- joslas asimetrijas faktors;
AU	- gaismas absorbcijas vienības,
BAC C12	- benzalkonija hlorīds ar 12 oglekļa atomiem sānu virknē;
Ch.	- kanāls;
CPS	- impulsi sekundē;
DAD	- fotodiožu matricas detektors;
DBD	- barjerizlāde;
DC	- līdzstrāvas avots;
DI	- drošības intervāls;
DIPEA	- diizopropiletilamīns;
EDS	- elektrodzinējspēks;
ES-	- elektroizsmidzināšanas jonizācija negatīvo jonu skenējumā;
ES+	- elektroizsmidzināšanas jonizācija pozitīvo jonu skenējumā;
ESI	- elektroizsmidzināšanas jonizācija;
eV	- elektronvolts;
FID	- liesmas jonizācijas detektors (flame ionization detektor)
g	- brīvās krišanas paātrinājums;
GH	- gāzu hromatogrāfija;
GH/MS	- gāzu hromatogrāfija ar masas selektīvo detektoru;
GRD	- slīdoša izlāde;
HEPA	- augstas efektivitātes gaisa filtrs;
HF	- augsta frekvence;
HFSS	- heptafluorsviestskābe;
HILIC	- hidrofilo mijiedarbības hromatogrāfija;
HV	- augsts spriegums;
IGBT	- bipolārais tranzistors ar izolētu aizvaru;
Ip	- jonizācijas potenciāls;

LC kontūrs	- svārstības kontūrs, ar paralēli saslēgto induktivitāti un kapacitāti;
LogP	- sadalīšanas koeficients ūdens/n-oktanols
m/s	- metrs sekundē;
m/z	- daļiņas masas attiecība pret lādiņu;
Maks.	- maksimāli;
min	- minūte;
Min.	- minimāli;
MOSFET	- lauktranzistors ar izolētu aizvaru (MOP lauktranzistors);
MRM	- vairāku reakciju monitorings;
mw	- molekulārās vienības;
NIST	- Nacionālais standartu un tehnoloģijas institūts;
nr.	- numurs;
PCD	- pulsējoša koronizlāde;
piem.	- piemēram;
p-ta	- punkta;
PTFE	- politetrafluoretilēns;
RC ķēde	- pretestības un kapacitātes virknes saslēgums;
RF	- radiofrekvence;
RRT	- relatīvais aiztures laiks;
RSN	- relatīvā standartnovirze;
RT	- aiztures laiks;
S/N	- attiecība signāls/troksnis;
Ser. No.	- sērijas numurs;
SI	- spektra sakritības faktors ar NIST datubāzi;
SIR	- viena jona reakcija;
sk.	- skatīt;
SN	- standartnovirze;
TEA	- trietilamīns;
tilp.	- tilpums;
u.c.	- un citi;
u.t.t.	- un tā tālāk;
UV	- ultravioletais starojums;
v/v	- attiecība tilpums pret tilpumu;
Vid.	- vidējais;
ZVS	- pārslēgšana sprieguma nulles punktā ( <i>zero voltage switching</i> );

$\eta$  - lietderības koeficients.

Saīsinājumi uz principiālām elektriskām shēmām

Br - taisngriezis;

C - kapacitāte;

D - diode;

IC - integrāla shēma;

L - induktivitāte;

R - pretestība;

S - slēdzis;

T - tranzistors;

Tr - transformators;

VD - sprieguma slāpēšanas diode.

## IEVADS

Viena no mūsdienu cilvēces aktuālākajām problēmām ir apkārtējās vides piesārņojums. Īpaši bīstams piesārņojuma avots ir ķīmiskā rūpniecība, tajā skaitā farmaceitiskā ražošana. Tikai pēdējos gados ir novērots straujš antibiotiku daudzuma pieaugums ūdenī. Neņemot vērā negatīvās sekas uz cilvēku un dzīvnieku organismu, antibiotikas izraisa patogēno baktēriju rezistences attīstību [1]. Citi savienojumi ir ķīmiski inerti un nesadalās apkārtējā vidē, tiem ir bieži sastopams bioakumulācijas efekts [2].

Pastāv liels metožu klāsts ūdens attīrīšanai no industriālām ražotnēm. Metodes stipri atšķiras, atkarībā no ražošanas sfēras. Farmaceutiskā nozarē attīrīšanas metode var mainīties ne tikai no sintezējamā preparāta klases, bet arī no konkrētās vielas, ar kuru ir piesārņoti notekūdeņi. Viena no perspektīvākām mūsdienu metodēm ir bioloģiskā attīrīšana ar aerobām un anaerobām baktērijām. Tomēr bieži sastopamas situācijas, kad baktērijas nespēj noārdīt nepieciešamo savienojumu, vai toksisks savienojums izraisa biomasas bojāeju [3]. Viens no veidiem problēmu atrisināšanai ir savienojumu degradācija līdz bioloģiskai attīrīšanai. Ķīmiskajā noārdīšanā bieži izmanto agresīvu vidi, kura ir kaitīga baktērijām. No pārējām metodēm lieto ozonēšanu, paātrināto elektronu avotus, ultravioletu starojumu u.c.

Viens no degradācijas veidiem ir iedarbība ar koronizlādi. Koronizlādes procesā notiek brīvo radikāļu un jonu veidošanās [4]. To augsto reaģētspēju iespējams izmantot bīstamo vielu noārdīšanai [4]. Līdzīgi procesi ir sastopami arī barjerizlādes gaitā.

Darbā mērķis ir izpētīt iespēju degradēt farmaceitiskajā ražošanā izmantoto modeļvielu ar koronizlādi vai barjerizlādi. Izmantojot piemērotāko augstas plazmas avotu, izveidot darbspējīgu reaktora modeli.

Darba uzdevumi:

izpētīt dažādus paņēmienus, kā degradēt videi bīstamas vielas;

izpētīt dažādus elektriskas izlādes veidus, kā arī citus jonizācijas avotus un to iespēju videi bīstamo vielu degradācijai;

izvērtēt, vai maiņstrāva nav efektīvāks enerģijas avots koronizlādē, nekā līdzstrāva;

veikt kontroleksperimentus ar vielu noārdīšanu gāzes fāzē;

izpētīt iespēju izmantot barjerizlādi AFV degradācijai šķidrā fāzē bez vielas pārejas tvaika fāzē;

ierobežojot barjerizlādes enerģiju, novērst slāpekļa jonizāciju;

izveidot reaktora modeli;

pierādīt reaktora darba spēju, degradējot dabā visbiežāk nonākošās farmaceitiskās vielas.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. No industriālām ražotnēm nākošā ūdens un gaisa attīrīšana

Mūsdienās notekūdeņu bioloģiskās attīrīšanas metodēs izmanto filamentas sēnes, raugus un baktērijas. Komplicētu ūdens paraugu attīrīšanai lieto dažādu sugu kompozīcijas [5]. Tomēr ir vielas, kas netiek sadalītas ar baktērijām, inhibējot to attīstību vai izraisot bakteriālās plēves bojāeju [6]. Vielām ar zemu biopieejamību ir apgrūtināta attīrīšana. Neskatoties uz spēju sadalīties, viela neuzsūcas mikroorganismos [7]. Lai palielinātu to biopieejamību, plaši lieto virsmas aktīvās vielas, neskatoties uz toksicitāti un iespējamo baktērijas membrānas bojājumu.

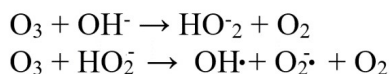
Gaisa attīrīšanai lieto HEPA filtrus un dažādus absorbentus. Tehnoloģijai piemīt augsta efektivitāte, taču izmantoto filtru un absorbentu iznīcināšana ir sarežģīts process: izmanto speciālas krāsni vai agresīvus reaģentus [8].

Literatūrā ir sastopamas sekojošas bīstamo vielu degradācijas metodes: apstarošana ar  $\beta$ -starojumu, ultravioleto gaismu, koronizlāde vai oksidēšana ar ozonu. Visās augstāk minētajās metodēs reakcijas norisinās pēc brīvo radikāļu mehānisma.

### 1.1.1. Ūdens ozonēšana

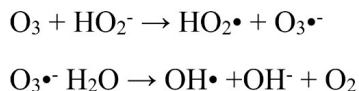
Degradējamās vielas un ozona reakcijas procesā veidojas vielas ar paaugstinātu biopieejamību, līdz ar to šo metodi plaši lieto kombinācijā ar bioloģiskām ūdens attīrīšanas metodēm [9].

Ozonēšanas procesā iespējama tieša reakcija ar ozonu (elektrofilais uzbrukums), vai netieša reakcija ar  $\cdot\text{OH}$  radikāļiem (radikāļu uzbrukums) ūdens klātbūtnē (sk. 1.1.1. att.).



#### 1.1.1. att. Hidroksilradikāļa veidošanās no ozona

Praksē norisinās abi procesi un ozonēšanu lieto pirms un pēc bioloģiskas attīrīšanas, lai atbrīvotos no nedegradētām vielām.  $\cdot\text{OH}$  radikāļu veidošanās notiek ar ozonāta radikāļa palīdzību (sk. 1.1.2. att.).



#### 1.1.2. att. Hidroksilradikāļa veidošanās no ozonāta radikāļa

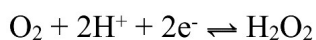
### 1.1.2. Elektroķīmiska oksidēšana

Attīrīšana ar elektroķīmisko oksidēšanu notiek ar elektrona pārnesi no organiskas vielas ar tālāku deprotonēta katjona radikāļa veidošanos (sk. 1.1.3. att.).



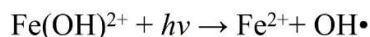
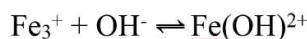
#### 1.1.3. att. Organiskās vielas oksidēšanās process uz anoda

Neskatoties uz procesa vienkāršo mehānismu, metodei ir trūkumi. Oksidēšanās produkti un reakcijas blakusprodukti noslāņojas uz anoda un samazina procesa efektivitāti. Otrais elektroķīmiskās oksidēšanas veids ir Fentona reaģenta elektroģenerēšana. Ūdeņraža pārskābes sintēze notiek ūdenī ar izšķīdinātā skābekļa oksidēšanu. Ūdeņraža pārskābe sadalās dzelzs jonu klātbūtnē, bet katra OH• radikāļa veidošanās patērē vienu Fe<sup>2+</sup> jonu (sk. 1.1.4. att.) [11].



#### 1.1.4. att. Fentona reaģenta elektroģenerēšanas reakcija

Ar ultravioletu apstarošanu Fentona reaģenta oksidēšanas spēja strauji pieaug (sk. 1.1.5. att.).

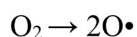


#### 1.1.5. att. Fentona reaģenta elektroģenerēšanas reakcija

Abu procesu kopums ir pazīstams kā foto Fentona reakcija. Reakcijas procesos ir palielināts OH• radikāļu iznākums, notiek savstarpēja pārvērtība starp Fe<sup>2+</sup> un Fe<sup>3+</sup>. Rezultātā Fe<sup>2+</sup> jonu daudzums nav limitējošais faktors un OH• radikāļu sintēze ir ierobežota tikai ar gaisa un ūdeņraža pārskābes daudzumu [11].

### 1.1.3. Ultraskaņa

Ultraskaņas iedarbības rezultātā ūdens vidē ir novērota hidroksilradikāļu veidošanās. Lietoto frekvenču diapazons ir no 15 kHz līdz 1 MHz. Novērotā efekta pamatā ir elektrohidrauliskā kavitācija. Periodiskas spiediena izmaiņas ultraskaņas viļņos izraisa burbuļa augšanu un plīšanu. Nestabila gāzes burbuļa ātra plīšana izraisa adiabātisko gāzes fāzes uzkaršēšanu. Beigu stadijā spiediens sasniedz 10 MPa, bet temperatūra 1000 K. Tādos apstākļos, ar gaisu piesātinātā ūdenī, notiek ūdens un skābekļa molekulu sašķelšana, ar H• un OH• radikāļu, un atomārā skābekļa veidošanos (sk. 1.1.6. att.) [12,13].

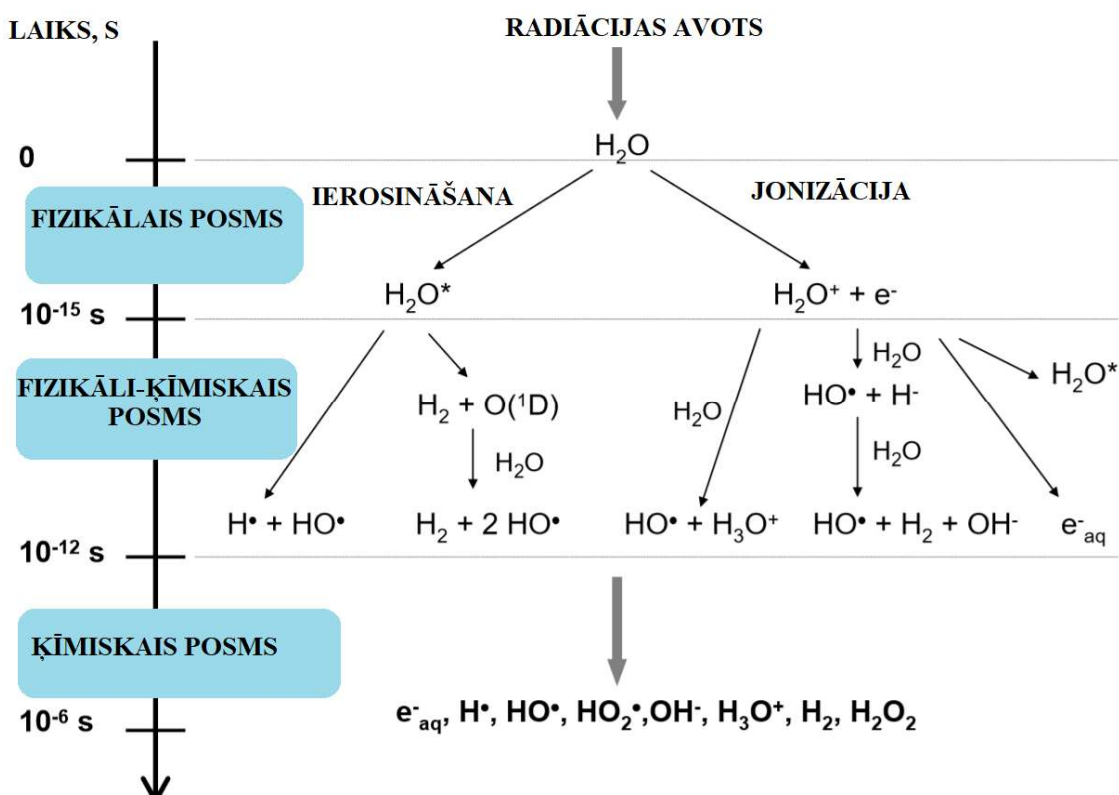


#### 1.1.6. att. H• un OH• radikāļu veidošanās no ūdens ultraskaņas iedarbībā

Metodes trūkumi – sarežģīta mērogošana un ultraskaņas avota degradācija ar laiku (pjezokeramiska starotāja gadījumā).

#### 1.1.4. Oksidēšana superkritiskā ūdens vidē, apstarošana ar augstas enerģijas daļiņām no radiācijas avotiem

Citas literatūrā sastopamas metodes ir oksidēšana ar ūdenī izšķīdināto skābekli paaugstinātā spiedienā un temperatūrā, tā sauktā oksidēšana superkritiskā ūdens vidē [14,15] un apstarošana ar augstas enerģijas radiācijas avotiem ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – radiācija, rentgena starojums). Šajā procesā no ūdens veidojas  $e^-_{aq}$ ,  $OH^\bullet$ ,  $H^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2$ . Process notiek divos virzienos: jonizācija un ierosināšana (sk. 1.1.7. att.) [16].



#### 1.1.7.att. Radikāļu veidošanās ūdenī, iedarbojoties ar augstas enerģijas radiācijas avotiem

Ir zināms, ka radikāļu iznākums un veids ir atkarīgi no radiācijas veida, enerģijas un pH vides (sk. tabulā 1.1.1.) [16].

1.1.1. tabula

Radikāļu iznākums, atkarībā no starojuma veida un enerģijas

Radiācijas veids	$OH^\bullet$ , $\mu\text{mol/J}$	$H^\bullet$ , $\mu\text{mol/J}$	$H_2$ , $\mu\text{mol/J}$	$H_2O_2$ , $\mu\text{mol/J}$	$HO_2^\bullet$ , $\mu\text{mol/J}$
Paātrināti elektroni (0,1-10 MeV) pH = 3-11	0,28	0,06	0,047	0,073	0,0027

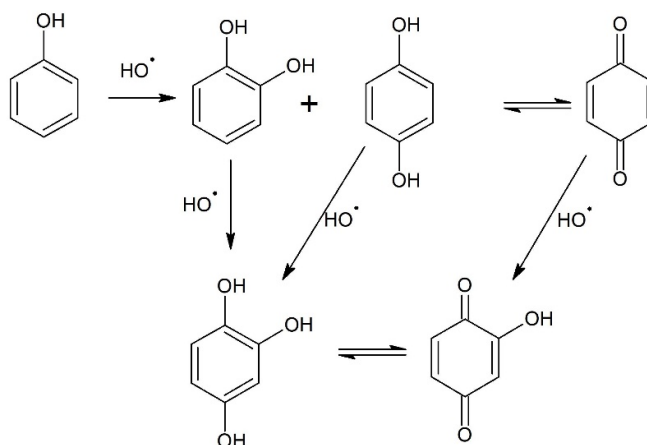
Radiācijas veids	OH•, μmol/J	H•, μmol/J	H <sub>2</sub> , μmol/J	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , μmol/J	HO <sub>2</sub> •, μmol/J
Paātrināti elektroni (0,1-10 MeV) pH = 0,5	0,301	0,378	0,041	0,081	0,0008
α – daļiņas 5,3 MeV pH = 0,5	0,052	0,062	0,163	0,150	0,011

Metodei ir daudz trūkumu – personāla aizsardzība un apmācība, likumdošanas apsvērumi un iekārtas lielas izmaksas (daļiņu paātrinātāja gadījumā).

### 1.1.5. Koronizlādes, barjerizlāde, citi izlādes veidi

Visās iepriekš minētās metodēs reakcijas norisinās pēc brīvo radikāļu mehānisma. Praktiski visās metodēs radikāļu rašanās ir saistīta ar augstas enerģijas iedarbību uz paraugu vai palīgvielām. Koronizlādes process ir identisks un tajā notiek ozona un slāpekļa oksīdu veidošanās, kā arī iespējamās brīvo radikāļu reakcijas, izraisītas ar elektroniem koronizlādē. Ņemot vērā, ka brīvo radikāļu dzīves laiks ir nīcīgs, koronizlādes tieša mijiedarbība ar vielu ir teorētiski daudz izdevīgāks process nekā, piemēram, ozona sintēze un tai sekojoša ozona reakcija ar vielu.

Literatūrā ir aprakstītas dažādas metodes ne tikai vielu noārdīšanai, bet arī sintēzei koronizlādē [17]. Atšķirībā no augšminētajām metodēm, ir iespējama vielas noārdīšana gan ūdens vidē, gan tvaika fāzē. Ir dati par sekojošu farmaceitisko vielu degradāciju: diklofenaks, ibuprofēns, amoksicillīns, pentoksifilīns, atrazīns, paracetamols u.c. Ir pārbaudīta sekojošo krāsvielu sadalīšana: rodamīna B, metilenzilā, indigokarmīna u.c. Fenols ir grūti noārdāma viela, taču tā sabrukšana ir izpētīta un rezultātā ir identificēti reakcijas produkti (sk. 1.1.8. att.). Dažādu publikāciju autori prognozēja fenola degradācijas iespējamību ar cikla atvēršanu [18, 19].



1.1.8.att. Fenola reakcija ar HO• radikāliem koroinzlādē

Ir iespējama dažādu vielu degradācija tvaika fāzē. Literatūrā ir apskatīta metode metanola tvaiku noārdīšanai ar elektrisko izlādi. Metanols tiek plaši lietots rūpniecībā un kā automašīnu degvielas piedeva. Degvielas nepilnīgas sadegšanas procesā ir iespējama apkārtējās vides piesārņošana. Viens no izplūdes gāzu attīrīšanas veidiem ir katalizatora lietošana. Kā katalizatoru bieži lieto platīnu, palādiju vai rodiju. Ir pieejami dati par eksperimentiem, kur izmanto lētākus katalizatorus. Mūsdienās visperspektīvākas vielas šajā jomā ir dažādi oksīdi - supervadītāji. Tomēr, joprojām izmantoto katalizatoru materiāls ir dārgs. Ir bieži sastopama katalizatora saindēšana ar degvielas komponentiem (piemēram, sēru) [20]. Publikācijas autori apraksta iespēju ne tikai sadalīt metanolu ar elektrisko izlādi, bet arī lietot degradācijas produktus kā degvielas avotu. Starp reakcijas produktiem ir sastopami: ūdeņradis, metāns, oglekļa monoksīds un nepiesātinātie ogļūdeņraži ar diviem oglekļa atomiem molekulā. Izreaģējušā metanola daudzums sasniedz 81,7 %. Izpētītā metodē lieto unikālus asmeņveida elektrodus, un maiņstrāvu līdzstrāvas vietā. Rezultātā izlādes process ir līdzīgs koroinzlādei un ir iegūta tā saucama “slīdošā izlāde” [21].

Līdzīgu rezultātu citas publikācijas autori sasnieguši ar koroinzlādes procesu. Autori izmantoja gan maiņstrāvas, gan līdzstrāvas avotus. Spriegums eksperimenta laikā bija relatīvi zems (0,8 kV), bet frekvence maiņstrāvas gadījumā bija 2 kHz [22].

Metanola noārdīšanai lieto arī barjerizlādi. Šajā procesā izreaģējušā metanola daudzums stipri atšķiras, atkarībā no dielektriskās virsmas materiāla. Autori papildus izpētījuši kombinēto metodi - uz dielektriskas virsmas tika uznesti dažādu katalizatoru veidi (Cu – Mn). Ar dažādiem katalizatoriem ir iespējams palielināt metodes selektivitāti un paaugstināt CO vai CO<sub>2</sub> saturu produktu maisījumā [23].

Viens no plazmas ģenerēšanas veidiem, kas nav saistīts ar tiešo elektrības pievadi, ir mikroviļņu izmantošana. Sastopamas publikācijas, kur HF ģenerēšanai lieto magnetronu, kas pievienots ar viļņu vadu pie reaktora. Reaktors ir veidots no kvarca stikla, un tajā novietota rezonatora kamera. Autori apraksta reakcijas produktu veida atkarību no pievadītas enerģijas (800 W - 1400 W), pie frekvences 2,45 GHz [24].

Salīdzinot augstāk minētos izlādes veidus, ir iespējams tos iedalīt pēc lietošanas sfēras (sk. tabulā 1.1.2.) [21].

### 1.1.2. tabula

#### Dažādu izlādes veidu salīdzinājums

Plazmas veids	DBD	Koronizlāde	Mikroviļņu plazma	GRD
Reaktora izmērs: diametrs, cm	0,99	0,60	2,9	4,5
garums, cm	19,7	0,60	-	8,0
Jaudas patēriņš, W*st./mL	6,4	0,014	0,002	0,013
CH <sub>3</sub> OH koncentrācija, %	1,0	20	3,3	30,0

### 1.1.2. tabulas turpinājums

Plazmas veids	DBD	Koronizlāde	Mikroviļņu plazma	GRD
Plazmas temperatūra, K	<400	<400	873	326
Izreaģējoša CH <sub>3</sub> OH daudzums, %	80	74	99,8	79,2
H <sub>2</sub> iznākums, %	-	-	85	38,8
H <sub>2</sub> ģenerēšanas ātrums, mL/min	0,8	15,7	-	22,4
CO <sub>2</sub> daudzums, pret H <sub>2</sub> , L/L (v/v).	zīmes	0,33	zīmes	zīmes

Apkopojot tabulas datus, redzams, ka GRD procesā ūdeņraža ģenerēšanas ātrums no metanola ir daudz lielāks. Koronizlādes un DBD procesā ūdeņraža ģenerēšana notiek līdzīgi. Iespējams, ka abos gadījumos izlādes procesi ir līdzīgi. Vislielākais ūdeņraža saturs metanola degradācijas produktos ir iegūts mikroviļņu plazmas reaktorā. Mikroviļņu plazmai ir lielāka temperatūra nekā citos aprakstītajos izlādes veidos. Rezonatora temperatūra var sasniegt 1500 K, tāpēc to nevar klasificēt kā zemas temperatūras plazmas avotu.

### 1.1.6. Izpētīto metožu salīdzinājums

Izvērtējot literatūrā pieejamo informāciju par visām augstākminētām metodēm, ir izveidota to salīdzināšanas tabula (sk. tabulā 1.1.3.).

### 1.1.3. tabula

#### Izpētīto metožu salīdzinājums

Metodes nosaukums	Metodes priekšrocības un trūkumi
Ozonēšana	Ozons ir viegli degradējams, bet toksisks un lielos daudzumos sprādzienbīstams.
Elektroķīmiskā oksidēšana	Iespējama tikai ūdens vidē, notiek elektrodu piesārņošana. Dažreiz nepieciešams katalizators.
Ultraskaņa	Problēmas ar metodes mērogošanu, startāžu degradācija ar laiku.
Oksidēšana superkritiskā ūdens vidē	Iespējama tikai ūdens vidē, sarežģīts tehnoloģiskais process, ierobežotas oksidēšanas īpašības.
Apstarošana ar augstas enerģijas radiācijas avotiem	Likumdošanas apsvērumi, iespējama piesārņošana ar radioaktīviem materiāliem, nepieciešams augsti kvalificēts personāls
Citi izlādes veidi	Metodes stiprā puse un trūkums vienlaicīgi – atkarība no izlādes tipa, elektrodu formas, pievadītā sprieguma īpašībām. Problemātiska mērogošana.

## 1.2. Izlādes veidi, iegūšanas veidi, atšķirības

### 1.2.1. Zemas temperatūras un augstas temperatūras izlādes

Elektriskās izlādes procesiem piemīt dažāda daba, forma, UV starojuma ģenerēšana, plazmas ģenerēšana u.c. Izlādes procesus gāzes fāzē un šķidrums, atkarībā no pievadītās enerģijas, elektronu enerģijas un daudzuma, var sadalīt divās pamatkategorijās: zemas temperatūras un augstas temperatūras izlādes. Var minēt sekojošus augstas temperatūras izlādes piemērus: zibens, lokizlāde metināšanas iekārtās, dažādas HF izlādes. Plazma, kas tika ģenerēta ar zemas temperatūras izlādi, sastopama svētā Elma ugunīs, neona lampās un koronizlādē. Abu veidu izlādēm ir raksturīgi dažādi parametri (sk. tabulā 1.2.1.).

1.2.1. tabula

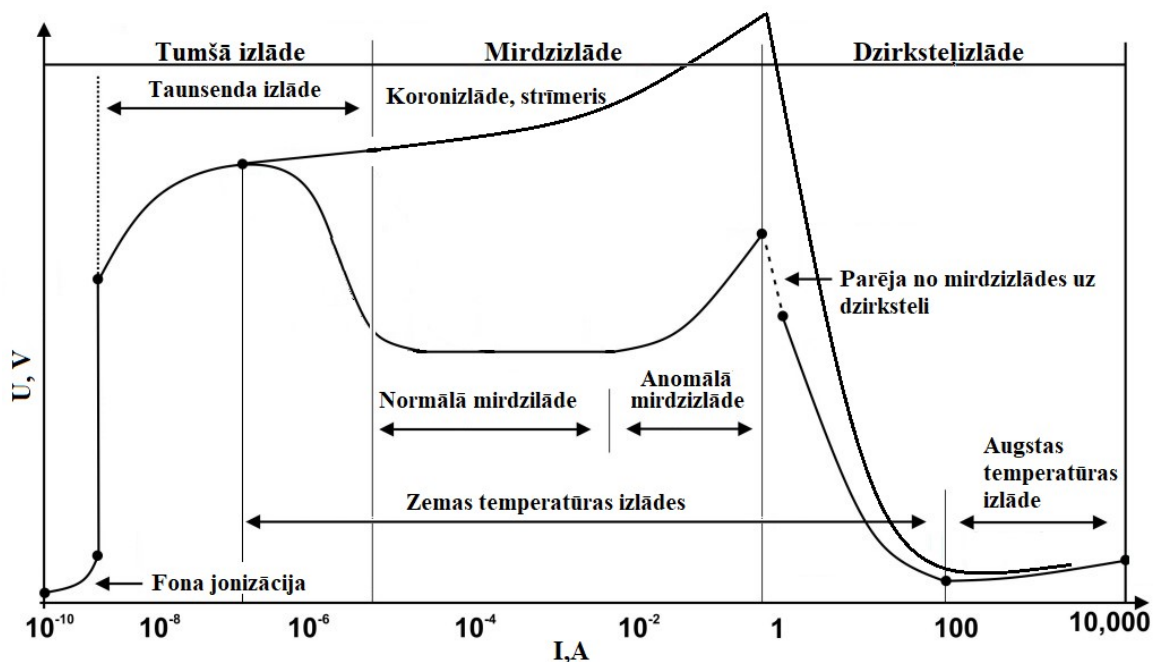
**Zemas temperatūras un augstas temperatūras izlādes parametru salīdzinājums**

	Jonizācijas pakāpe	Elektronu blīvums, e	Elektronu enerģijas, eV
Augstas temperatūras plazma	$10^{-2}$	$1 \times 10^{17} - 5 \times 10^{17}$	2,2
Zemas temperatūras plazma	$10^{-6}$	$10^{13}$	10

No tabulas ir redzams, ka augstas temperatūras izlādei ir raksturīgs lielāks elektronu blīvums un lielāka jonizācijas pakāpe, bet elektronu enerģija ir lielāka zemas temperatūras plazmai. Zemas temperatūras plazma neatrodas termodinamiskā līdzsvarā. Plazmas jonu un elektronu temperatūras ir atšķirīgas, un daļiņu ātrumi nepakļaujas Maksvela – Bolcmaņa sadalījumam. Abos gadījumos reakcijas procesi atšķiras ar reakcijas vides temperatūru un dažādu elektronu ātrumu [25]. Zemas temperatūras izlāde patērē mazāku enerģiju un viegli producējas gāzes fāzē. Izlādes ģenerēšanai tvaika fāzē nepieciešamais elektriskā lauka gradients ir apmēram 1 kV/mm, bet šķīdumam līdz pat 100 KV/mm [26]. Augšminēto iemeslu dēļ, izlāde bieži tiek ģenerēta gāzu fāzē, virs ūdens virsmas. Ir aprakstītas dažādas formas elektrodi, kas atrodas nelielā attālumā no ūdens virsmas, un dažreiz pats ūdens tiek izmantots kā elektrods [25].

### 1.2.2. Izlādes režīma atkarībā no strāvas stipruma

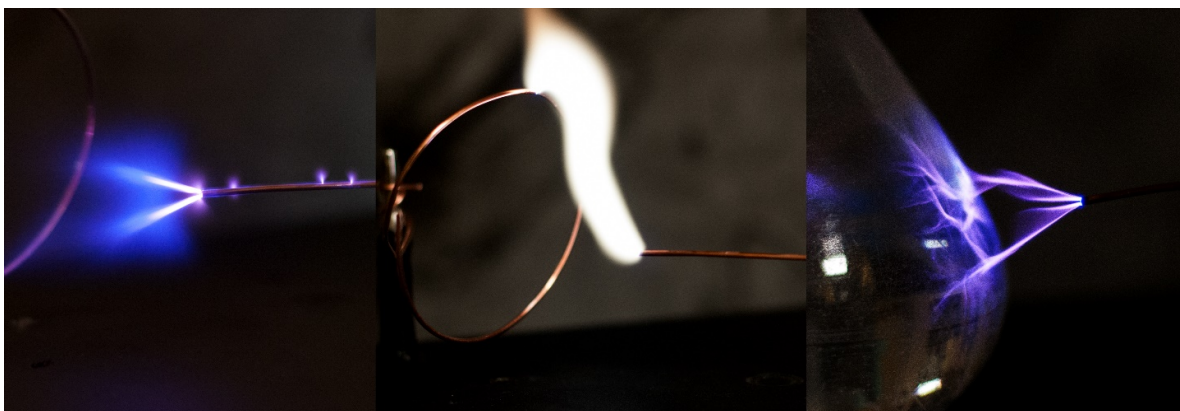
Dažādi elektriskās izlādes veidi ir spējīgi pāriet viens otrā, atkarībā no apkārtējās vides parametriem. Viens no svarīgākajiem parametriem ir strāvas stiprums. Tā izmaiņas, pie citiem konstantiem parametriem, var ietekmēt izlādes veidu. Ne visi izlādes veidi var eksistēt visos strāvas diapazonos. Otrs svarīgs parametrs izlādes kontrolei - spriegums (sk. 1.2.1. att.).



1.2.1.att. Izlādes režīmu atkarība no strāvas stipruma (aptuvenas vērtības)

Taunsenda izlādē, plazmas veidošana ir atkarīga no ārējiem jonizācijas avotiem, piemēram, dabas radiācijas līmeņa. Tāda veida izlāde ir nestabila, bet strāva ir niecīga. Sekundārās elektronu emisijas rezultātā, pie zema spiediena, Taunsenda izlāde var pāriet stabilākā izlādes veidā. Tai ir raksturīga lielāka strāva, pie relatīvi zema sprieguma. Tādā veidā izlāde ir raksturīga ar fotonu ģenerēšanu redzamajā diapazonā un saucas par mirdzizlādi. Lielākā spiedienā (piem. atmosfēras spiedienā) gaisa dielektriskās īpašības pieaug un nepieciešams lielāks spriegums, lai izraisītu sekundāro elektronu emisiju. Tāda veida izlāde tiek saukta par koronizlādi. Raksturīga atšķirība starp mirdzilādi un koronizlādi – papildus elektronu rašanās fotojonizācijas procesā. Fotojonizācijas process ir vairāk raksturīgs koronizlādei. Fotoni tika izstaroti ar plazmas ierosinātiem radikāļiem. Lielākā sprieguma gradientā Taunsenda izlāde var pārvērsties strīmerī [27,28].

Ja anoda jonizācijas reģions paplašinās līdz katodam, tad veidojas slēgta ķēde, un lokizlāde – kā rezultāts. Lai novērstu lokizlādes rašanās, izmanto DBD, vai strāvas ierobežojumu [28]. Dažādu izlādes veidu izskats ir parādīts 1.2.2. att.



1.2.2.att. Dažādi izlādes veidi, no kreisās uz labo pusi: koronizlāde, lokizlāde, DBD

No 1.2.1. att. seko, ka koronizlādes jaudu var palielināt tikai līdz noteiktai robežai. Šis faktors būtiski ierobežo vielas degradācijas ātrumu.

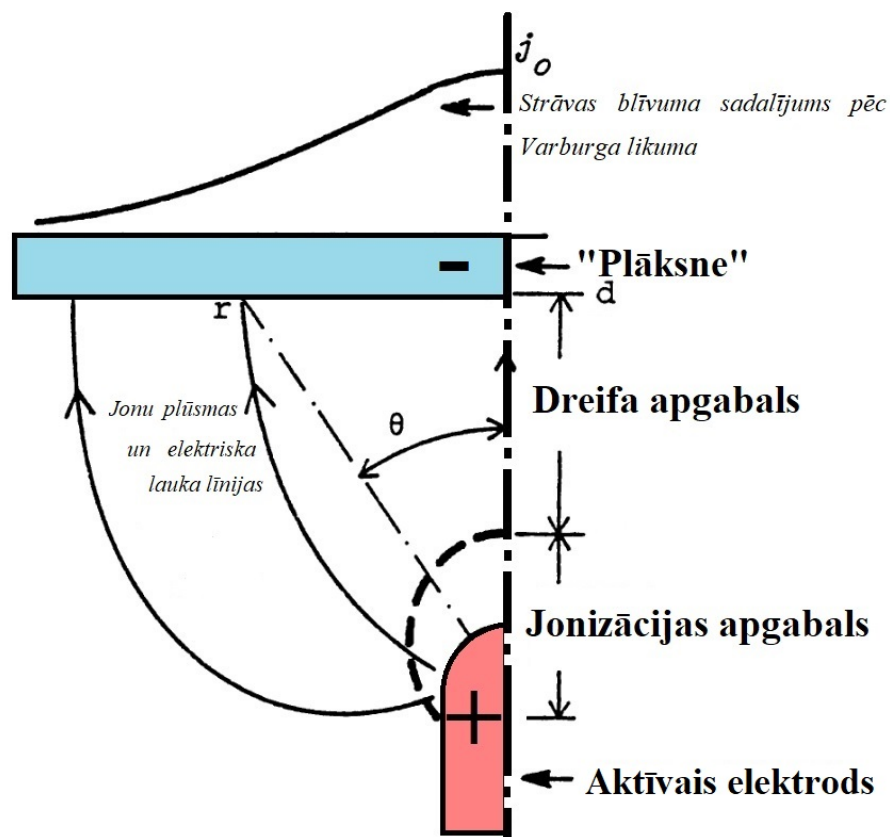
### 1.2.3. Koronizlāde

Koronizlādes iegūšanai parasti lieto divus dažādus elektrodus: aktīvs elektrods - mazs un ass (adatas formā), lai sasniegtu lielāku elektriskā lauka blīvumu. Otrs – pasīvs, visbiežāk plāna virsma, ar lielu laukumu un mazu lauka blīvumu. Koronizlādi raksturo mazs strāvas stiprums un nepārtraukta jonu plūsma. Jonu polaritāte ir atkarīga no polaritātes uz aktīvā elektroda, pozitīvie joni tiek ģenerēti uz pozitīvi lādēta elektroda, bet negatīvie joni ģenerēti uz negatīvi lādēta elektroda [29].

Katodu telpā elektroni veidojas elektroda termoemisijas dēļ. Nelielā attālumā no elektroda (šīnī apgabalā elektriskā lauka stiprums vairs nav pietiekams, lai veicinātu jonizāciju), elektroni saistās ar neitrālām molekulām un veido negatīvus jonus. Izlādes forma ir vienmērīga un lielāka nekā izlādes izmērs anodu telpā [30,31].

Anodu telpā elektroni tiek pievilkti pie aktīvā elektroda, bet joni - pretēji, tiek atvairīti no aktīvā elektroda. Fotojonizācija nodrošina papildus jonizāciju. Spīdošā zona ir mazāka nekā katodu telpā. Kopumā negatīvā koronizlāde raksturīga ar mazāku lādiņa nesēju blīvumu pie elektroda, bet ar lielāku elektronu enerģiju jonizācijas reģionā. Novērojama arī strīmeru veidošanās [32].

Abos gadījumos pie plakanā (pasīvā) elektroda elektriskā lauka gradients ir minimāls. Pasīvā elektroda tuvumā, dreifa apgabalā, joni un elektroni lēni pārvietojas un spējīgi reaģēt ar neitrālām molekulām. Tomēr to enerģija ir pārāk zema, lai veicinātu jonizāciju, bet blīvums nepietiekams, lai reaģētu ar jonizētām daļiņām. Bieži dreifa apgabalu salīdzina ar lielo, nelineāro pretestību. Tipiskais pozitīvas koronizlādes attēlojums ir parādīts 1.2.3. att [33-35].



**1.2.3.att. Raksturīgs pozitīvas koroinzlādes attēlojums**

Dotajā gadījumā, viens elektrods ir adatveida un otrs ir plāksne. Gan pozitīvai, gan negatīvai koroinzlādei strāvas blīvums pakļaujas Varburga likumam:

$$j = j_0 \times \cos^5 \theta \tag{1.2.1}$$

Kur:

- $j$  – strāvas blīvums telpas p-tā;
- $j_0$  – strāvas blīvums virs elektroda;
- $\theta$  – leņķis starp aktīvā elektroda virsotni un telpas p-tu.

No tā seko:

$$j(\theta) = j_0 \times \cos^5 \theta \tag{1.2.2}$$

Kur:

- $j(\theta)$  – strāvas blīvuma sadalījums;
- $j_0$  – strāvas blīvums virs elektroda;
- $\theta$  – leņķis starp aktīva elektroda virsotni un telpas p-tu.

Pieņemot, ka  $\text{tg } \theta = r/d$ , lieto atkarību:

$$j_0 \sim I / (2 \times d^2) \tag{1.2.3}$$

Kur:

- $j_0$  – strāvas blīvums virs elektroda;
- $I$  – kopējā koronizlādes strāva;
- $d$  – attālums starp elektrodiem.

Joni pārvietojas pa elektriskā lauka līnijām, bet lauka blīvums atkarīgs no leņķa pie elektroda, no tā seko, ka  $j(\theta)$  vērtība pie  $\theta = 65^\circ$  strauji tuvojas nullei. Ar strāvas palielināšanu, kopējais lauks paliek viendabīgs, sakarā ar lādiņa lauku iedarbību telpā [29]. Summējot augšminēto, koronizlādes strāva  $I$  pie noteikta sprieguma  $U_0$  nevar pārsniegt piesātinājuma robežu:

$$I_{sat} \sim 2 \times \mu \epsilon_0 \times U_0^2 / d \quad (1.2.4)$$

Kur:

- $I_{sat}$  – piesātinājuma strāva;
- $\mu$  – jonu kustīgums;
- $\epsilon_0$  – dielektriskā caurlaidība;
- $U_0^2$  – spriegums pie noteiktiem parametriem;
- $d$  – attālums starp elektrodiem.

Joniem gaisā pie atmosfēras spiediena [29]:

$$I_{sat} \sim 4U_0^2 / d \quad (1.2.5)$$

Kur:

- $I_{sat}$  – piesātinājuma strāva,  $\mu A$ ;
- $d$  – attālums starp elektrodiem, mm.
- $U_0^2$  – spriegums pie noteiktiem parametriem,  $kV^2$ .

Gadījumos, kad strāva pārsniedz  $I_{sat}$ , koronizlāde var pāriet strīmerī, vai vadītspēja realizējas ar elektroniem.

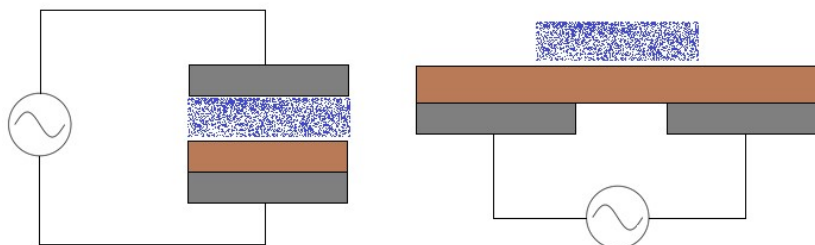
Koronizlādes svarīga īpašība – spēja ģenerēt jonu vēju. Elektriskā lauka enerģija pāriet jonu kinētiskajā enerģijā. Teorētiski, gāzes fāzē, jonu kinētiskā enerģija tiek pārnesta uz neitrālām molekulām. Apmēram puse no izlādes jaudas pāriet uz molekulu un atomu ierosināšanu, kā arī jonu vēja ģenerēšanu [29]. Zināms, ka plūsmas ātrums centrālajā apgabalā sasniedz vairākus m/s, un lineāri pieaug ar sprieguma palielināšanu. Jonu vēja ātrums ir lielāks pozitīvā koronizlādē, bet negatīvajā koronizlādē ir homogēnāks [36,37]. Jonu vēja dēļ reakcijas tvaiku fāzē notiek efektīvāk, jo nav nepieciešama maisīšana.

Informācija par maiņstrāvas koronizlādēm ir samērā ierobežota. Sastopama informācija par iespējamo lielāku maiņstrāvas stiprumu koronizlādes procesā. Izlādes procesā dažādi elektroni netiek piesaistīti un izraisa neitrālu molekulu ierosināšanu. Tādējādi disociācija notiek tālāk no elektroda. Citos avotos apraksta maiņstrāvas koronizlādes lietošanu pētāmās vielas tiešai jonizācijai MS analīzē [29,38,39].

Koronizlādes trūkums – izlādes procesā, pēc vielas jonizācijas, strāva tiek patērēta jonu kustībai starp elektrodiem elektriskā laukā. Dažādos literatūras avotos sastopama informācija par pulsējošas koronizlādes vai strīmera lietošanu, minētā trūkuma novēršanai.

#### 1.2.4. DBD

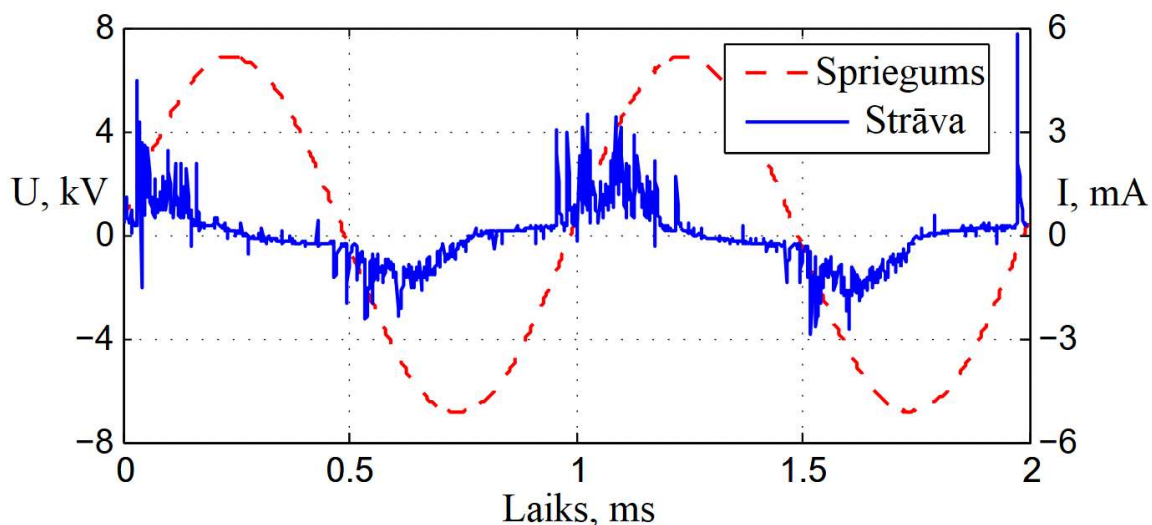
DBD parasti notiek starp diviem elektrodiem. Vismaz viens ir pārklāts ar dielektrisko slāni. Ar dielektrisko slāni ir iespējams ierobežot lādiņu transportu izlādē (ierobežot strāvu ķēdē), un sasniegt praktiski viendabīgu izlādes formu, visā elektroda platumā. DBD dalās divās grupās: tilpuma DBD un virsmas DBD (sk. 1.2.4. att.).



1.2.4.att. Tilpuma DBD (pa kreisi), virsmas DBD (pa labi)

Dielektriska slāņa trūkums uz elektroda virsmas izraisa plazmas ātro transformāciju lokizlādē. DBD procesā lādiņš, pārnesams ar plazmu, tiek transportēts uz dielektrisko slāni, ekranējot elektrisko lauku gāzes fāzē. Ekranēšanas process pasargā izlādi no pārejas augstas temperatūras formā. DBD veidošanai parasti izmanto maiņstrāvas avotu. Maiņstrāvas frekvence mainas plašā apgabalā, no 50 Hz līdz 50 KHz. Atsevišķos gadījumos tika lietoti enerģijas avoti līdz pat RF diapazonam [40-45]. DBD daba ir stipri atšķirīga no koronizlādes: viena AC pusperioda laikā plazma veidojas un sabrūk vismaz vienu reizi, bet biežāk vairākas reizes.

Ja tilpumizlādes laikā plazma veidojas tikai vienu reizi, tai piemīt homogēna struktūra visos virzienos starp paralēliem elektrodiem. Pretēji, ja viena pusperioda laikā, izlādes veidojas vairākas reizes, tad plazma sastāv no liela tievu kanālu daudzuma. Katra kanāla dzīves laiks ir īss (dažādas nanosekundes) [46]. Tādā veidā, noteiktā laika posmā notiek mikroizlādes veidošanās. To iespējams detektēt pēc strāvas impulsiem ar raksturīgu 8 adatveida formu (sk. 1.2.5. att.).



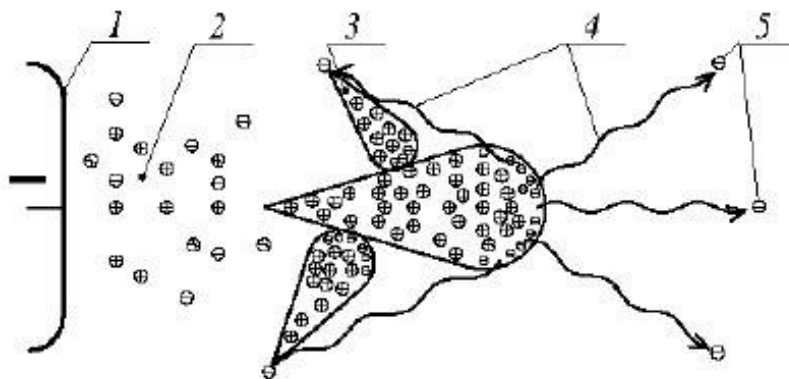
1.2.5.att. DBD veidošanās 1 KHz frekvencē, katrs strāvas impulss atbilst mikroizlādes veidošanās procesam

DBD izlādes veidu ietekmē vairāki faktori: spiediens, gāzu sastāvs, elektrodu ģeometrija, izmantotā dielektriķa īpašības, pieliktā sprieguma frekvence, impulsa forma u.c. parametri [27].

DBD elektronu enerģija atrodas robežās no 1 līdz 10 eV, elektronu blīvums  $10^{14}$  -  $10^{15}$  e/cm<sup>3</sup> [47]. Augšminētie parametri atrodas starp augstas un zemas temperatūras plazmas elektronu enerģijām un elektronu blīvumiem.

### 1.2.5. Strīmeris

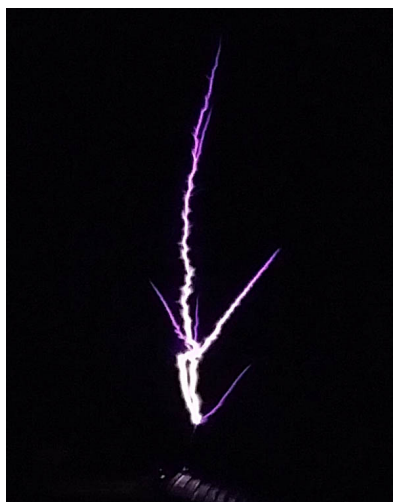
Apmēram pirms 70 gadiem, tika izvirzīta teorija par izlādes attīstības veidu, sauktu par strīmeri. Pie atmosfēras spiediena un augsta sprieguma, elektronu lavīna attīstās ļoti ātri (dažu nanosekunžu laikā), lai izraisītu sekundāro elektronu emisiju. Strīmera veidošanas mehānisms aplūkots 1.2.6. att



1.2.6.att. Strīmera veidošana: 1 - katods; 2 – strīmera kanāls; 3 - lavīnas; 4 - fotonu kustības virziens; 5 - ar fotojonizāciju radīti elektroni

Brīvie elektroni iniciē elektronu lavīnu. Elektronu lavīna akumulē elektronus savā priekšā un rezultātā notiek lavīnas polarizācija. Elektronu akumulācijas dēļ lokālais elektriskais lauks ir stiprāks par pielikto elektrisko lauku. Svarīgi, ka lokālais elektriskais lauks jonizē apkārtējās neitrālās molekulas un izraisa strīmera augšanu. Elektronu ātrums strīmera priekšējā daļā ir niecīgs. Rezultātā, rekombinācija starp elektroniem un pozitīvi lādētiem joniem nenotiek. Rekombinācijas laikā notiek fotonu izstarošana, kas izraisa neitrālo molekulu jonizāciju un sekundārās lavīnas formēšanu.

Elektroni no sekundārām lavīnām tiek iesūksti primārās lavīnas telpā un veido strīmeri. Ir sastopami dati, ka brīvo radikāļu veidošanās PCD un strīmerī ir izdevīgāka par koronizlādi. Īsā impulsa laikā notiek gāzes jonizācija, bet enerģija netiek patērēta jonu pārnesei starp elektrodiem [28,48]. Aprakstītās jonizācijas trūkumi – sarežģīta iekārta strīmera parametru analīzei (jauca, izlādes laiks, u.c.). Strīmeris vizuāli ir parādīts 1.2.6. att.



*1.2.6.att. HF, HV strīmeris, garums 25 cm, 265 KHz*

### **1.3. Izlādes veidu izvēle modeļsavienojumu degradācijai**

Apkopojot augšminēto informāciju, redzams, ka lielāka praktiska interese ir zemās plazmas avotiem. Tāda veida procesos enerģijas patēriņš ir relatīvi mazs, salīdzinot ar augstās temperatūras plazmas avotiem. Tālākos pētījumos par zemās temperatūras plazmas avotiem tika izvēlētas koronizlāde un DBD izlāde.

#### **1.3.1. AC koronizlāde**

Literatūrā ir plaši aprakstītas DC koronizlādes pielietošanas iespējas un tās trūkumi (maza jonizācijas pakāpe salīdzinot ar strīmeri vai pulsējošo izlādi). Attiecība uz AC koronizlādi informācijas pieejamība ir relatīvi maza. Atsevišķos avotos ir sastopama informācija par

jonizācijas procesiem AC koronizlādē, kas ļauj izvirzīt teoriju, par iespējamību izmantot to vielu degradācijai.

### **1.3.2. DBD**

DBD izlāde ir efektīvs zemās temperatūras plazmas avots. Tai piemīt augsts elektronu blīvums un augsts elektronu ātrums. Kopumā, tādā veidā brīvu radikāļu ģenerēšana ir ļoti produktīva. Šo iemeslu dēļ DBD plazmas avots ir izvēlēts tālākiem eksperimentiem.

## **1.4. Modeļsavienojumu izvēle**

Eksperimentiem tika izvēlētas četras vielas ar samērā vienkāršu struktūru un raksturīgām funkcionālām grupām.

### **1.4.1. Modeļsavienojumu apraksts**

Eksperimentiem tika izvēlēti:

propān-1-ols, propān-2-ols – divi izomēri, kas satur skābekli;

DIPEA – amīnu klases savienojums ar zemu reaģētspēju;

n-pentāns – plaši sastopams alifātisks savienojums.

Līdzīgas klases vielas (spirti) tiek bieži izmantoti farmācijas jomā:

- kā šķīdinātāji – aktīvās vielas attīrīšanai;
- kā degviela vai to piedeva (spirti un alifātiskie savienojumi);
- kā tīrīšanas vai antibakteriālie līdzekļi.

AFV vielu degradācijai izvēlētie savienojumi ir aprakstīti sadaļā “2.4.5. Ar reaktoru degradējamas AFV”.

## **1.5. Analīžu metodes izvēle**

Zemās temperatūras plazmas reakcijās notiek nepārtraukta brīvu radikāļu ģenerēšana. Brīvu radikāļu reakcijas rezultātā vienmēr veidojas dažādi produkti. Lai izpētītu reakcijas produktus, metodei ir jābūt selektīvai un spējīgai identificēt degradācijas produktus. Lai novērtētu degradācijas procesa efektivitāti, ir nepieciešams kvantitatīvi kontrolēt degradētā savienojuma daudzumu, kas piedalās reakcijā.

### **1.5.1. GH/MS**

No pieejamajām analītiskām metodēm, GH/MS nodrošina pietiekamu selektivitāti un spēju identificēt degradācijas produktus, salīdzinot vielas MS spektru ar datubāzē esošo

savienojumu spektriem. GH/MS metode ir izvēlēta propan-1-ola, propan-2-ola un pentāna degradācijas produktu analīzei. Visas augstāk minētās vielas ir viegli gaistošas un tām piemīt zema viršanas temperatūra (mazāk par 100 °C). Degradācijas produktu molmasas būs mazākas vai līdzīgas atbilstošam modeļsavienojumam. Iegūtiem savienojumiem ir sagaidāma zema viršanas temperatūra. No dažādiem parauga ievadīšanas veidiem GH/MS sistēmā tvaiku fāzes analīze ir vispiemērotākā, jo DBD un koronizlādes reakcijas notiek gaisā un daļēji uz šķīduma virsmas. Visi modeļsavienojumi ir viegli degošas vielas, līdz ar to degradācijas produktiem piemīt līdzīgas īpašības. Tas nodrošina tālāku iespēju vienkāršot metodi un veikt analīzi ar GC/FID iekārtu, kas būtiski samazinātu ekspluatācijas izmaksas un iekārtas pieejamību. Tādā veidā savienojumu analīzei ir iespējams lietot kapilāro kolonnu ar polietilēnglikola (PEG) pārklājumu, piemēram, *INNOWAX*. PEG kolonnas lieto vidēji polāriem vai polāriem savienojumiem [49]. Teorētiski, veicot analīzi pentānam, būtu jāizvēlas citu kolonnas veidu, bet, ņemot vērā, ka plazmas reakcijas notiek OH• brīvā radikāļa klātbūtnē un degradācijas produktu polaritāte pieaug, *INNOWAX* kolonna ir izmantojama arī pentāna degradācijas pētījumiem.

### 1.5.2. AEŠH/MS

DIPEA ir viegli gaistošs savienojums, satur slāpekļa atomu, līdz ar to pastāv iespēja izmantot ne tikai GH, bet arī AEŠH metodes. Slāpekli saturošiem savienojumiem piemīt spēja viegli jonizēties ESI+ režīmā. AEŠH/MS metode ir viena no vispiemērotākām analīzes metodēm DIPEA un tā degradācijas produktu analīzei. AEŠH analītiskas kolonnas un eluentu izvēle ir pamatota ar vielas polaritāti. Izvēloties apstākļus DIPEA analīzei AEŠH sistēmā, iespējams izmantot HILIC režīmu vai apgrieztās fāzes hromatogrāfiju ar jonu pāru hromatogrāfiju [50]. Apgrieztās fāzes hromatogrāfija ar jonu pāru reaģentiem DIPEA analīzēm ir “method of choice” un agrāk minēta darbā [51].

Degradācijas procesā savienojumi var atrasties gan šķīdumā, gan gāzes fāzē. Slāpekli saturošiem savienojumiem piemīt bāziskas īpašības. Reakcijas produktu ekstrahēšanai no gāzes fāzes reakcijas traukā tika pievienots skābes šķīdums. Starp iespējamiem gaistošiem slāpekli saturošiem reakcijas produktiem un skābi notiek reakcija ar mazgaistoša sāļa veidošanos. Iegūtais šķīdums satur gan gāzes fāzes reakcijas produktus, gan reakcijas produktus no ūdens fāzes. Protonu donoru klātbūtne uzlabo jonizāciju ESI+ režīmā, tādējādi paaugstinot metodes jutību.

### 1.6. Vielas degradācija ūdens fāzē

Literatūrā sastopamos avotos vielas degradācija ar aukstas plazmas avotiem ūdens fāzē ir aprakstīta kā sarežģīts process, salīdzinājumā ar degradāciju tvaikā fāzē. Galvenie minētie

traucējošie faktori ir ūdens elektroizolācijas īpašības, piesārņotā ūdens elektrovadītspēja, liela siltuma kapacitāte. Problēmu atrisināšanai ir iespējami divi risinājumi [11]:

- a) piesārņotā ūdens izmantošana elektroda vietā;
- b) daudz lielāka, pulsējoša potenciāla izmantošana.

#### **1.6.1. Ūdens fāzes izmantošana elektroda vietā**

Ja koronizlāde notiek ūdenī, tiek degradētas šķidrā fāzē esošās vielas. Kontakta virsma ir samērā maza, tādēļ izlādes izplatīšanās ūdenī nenotiek. Ja ūdens elektrovadītspēja ir zema, tad izlāde nenotiek. Eksistē metodes modifikācijas, taču tās galvenokārt ir saistītas ar ūdens aktīvu (intensīvu) maisīšanu izlādes vietā un tās laukuma palielināšanu (keramisko bumbiņu mitrināšana un virsmas izlāde, ūdens pilienu veidošana u.c. ).

#### **1.6.2. Lielāka un pulsējoša potenciāla izmantošana**

Izmantojot lielu elektriska lauka gradientu ir iespējams veikt izlādi ūdenī [4, 19, 26]. Procesu veikšanai traucē zema elektrovadītspējā ūdenī. Augstsprieguma impulsu veidošanas iekārtu konstrukcijas visbiežāk ir sarežģītas un ar zemu efektivitāti (piem. Marksā ģenerators). Iekārtu aizsargāšana no elektromagnētiskā lauka ir sarežģīts process. Radītais elektromagnētiskais lauks ir bīstams elektriskajām ierīcēm, tajā skaitā aparatūrai, sirds stimulatoriem u.c.

## 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 2.1. Izmantotās iekārtas, trauki un reaģenti

#### 2.1.1. Izmantotās iekārtas un trauki

AEŠH hromatogrāfiskā sistēma (eksperimenti) – *Waters 2695 model*; Ser. Nr. E05SM4167M;

Detektors (eksperimenti) – *Micromass Quattro micro API* Ser. Nr. QAA1150;

AEŠH hromatogrāfiskā sistēma (reaktora darbības pētījumi) – *Waters e2695 model*;  
Ser. Nr. G18SM4210A;

DAD (reaktora darbības pētījumi) – *waters 2998 model*; Ser. Nr. G18998842A;

GC/MS – *GH Shimadzu GC-2010 Plus* Ser. Nr. O21005100026CZ, ar MS detektoru *GCMS-QP2010 Ultra* Ser. Nr. O20525170435 US;

Nepārtrauktās barošanas bloks – *APC 7500* Ser. Nr. 99941245;

IS termometrs – *UNI-T UT300C*, - 20 – 400 °C, Ser. Nr. C173967048 ( $\pm 2 \%$ ,  $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ );

Analītiskie svāri – *Sartorius ME235S OCE*; Ser. Nr. 21410307 ( $\pm 0,01 \text{ mg}$ );

pH metrs – *SevenCompact*, Ser. Nr. B148486414 ( $\pm 0,01$ );

Multimetrs – *Mastech MS8268*, Ser. Nr. 07120006112 (sk. tabulā 2.1.1.).

2.1.1. tabula

**Multimetra mērīšanas diapazoni un precizitātes**

Mērīšanas režīms	Mērīšanas diapazona maksimālā vērtība	Precizitāte
Līdzspriegums	400mV/4V/40V/400V	+/- 0,7%
	1000V	+/- 0,8%
Maiņspriegums	400mV	+/- 3%
	4V/40V/400V	+/- 0,8%
	750V	+/- 1,0%
Līdzstrāva	400μA/4000μA/40mA/400mA	+/- 1,2%
	10A	+/- 2,0%
Maiņstrāva	400μA/4000μA/40mA/400mA	+/- 1,5%
	10A	+/- 3,0%
Pretestība	400Ω/4kΩ/40kΩ/400kΩ/4MΩ	+/- 1,2%
	40MΩ	+/- 2,0%
Kapacitāte	4nF	+/- 5,0%
	40nF/400nF/4μF/40μF/200μF	+/- 3,0%
Frekvence	9,999Hz~199,9kHz	+/- 2,0%
Darba cikls	5%~95%	+/- 2,0%

Laboratorijas barošanas bloks – DC, 1 – 24 V  $\pm$  0,1 V, 5A  $\pm$  0,01 A;

Oscilogrāfs – *Rigol DS1054Z*, 4 Ch., 50 MHz joslas platums, 1 GSa/s; Ser. No. DS1ZA194921358, sprieguma dalītāji 1:1, 1:10;

Ampērmetrs – *HUA 85L1*, AC, 0 – 20 mA, 2,5 precizitātes klase, Ser. No. GB/T7676-98;

Voltmetrs – *DH-50*, AC, 0 – 500 V, 2,5 precizitātes klase, Ser. No. GV/T31-12, ar sprieguma dalītāju 1:100, paplašināts līdz 50 kV;

Ultraskaņas vanna – *Cole-Parmer* 8893-26;

Kolonnas – *Waters X-Terra MS-C18*, 150 x 3,0 mm, daļiņu izmērs, 3.5 μm, Kat.Nr. 186000422, Ser. No. 021183821312103, *Waters X-select HSS C-18*, 4,6 x 150 mm, 3,5 μm, Kat.Nr. 186004768, Ser. No. 01243811713404;

Maisītājs – *Velp Vortex* Ser. No. 66163;

Centrifūga – *Labnet Spectrafuge 24 D* Ser. No. D609745;

Automātiskā pipete – 100 – 1000 μL *Brand, Transferpette*, Ser. No. 08C7073;

Automātiskā pipete – 10 – 100 μL *Thermo, Finnpiquette*, Ser. No. CJ08726;

Pipetes – 1,0 mL, (± 0,006 mL), A klases;

Mērkolbas – 100 mL, (± 0,1 mL), A klases;

Mērkolbas – 20 mL, (± 0,04 mL), A klases;

Datorprogrammas – *Masslynx 4.0, Empower 3, Symyx Draw, GCMSsolution Ver. 2.6, ChemSketch, LTSpice XVII, Splan 7.0, Ultra Sigma 00.01.06.01., Microsoft Word 365, Microsoft Excel 365, расчёт импульсных трансформаторов 2.6.0.0., ElectroDroid v 4.8.1.* (for Android).

### 2.1.2. Izmantotās standartvielas un reaģenti

Ūdens hromatogrāfijai – *Millipore Milli-Q Gradient A10* ( $R \geq 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ; TOC: 1 ppb);

Metanols – *Biochem*, Kat.Nr. 213012500, HPLC grade, Ser. Nr. 3312/13, 31.08.2018.

HFSS – *Across Organics* Kat.Nr. AC172801000, 99,0 %, Ser. Nr. A0351973, 31.08.2019.

TFA – *Sigma Aldrich*, Kat.Nr.302031-100G,  $\geq 99,0 \%$ , Ser. Nr. STBH6629, 01.2022.

Nātrija digidrogēnfosfāts – *Acros Organics*, Kat.Nr.125806, 99,0 %, Ser. Nr. STBF7198V, 05.2019.

N,N-Diizopropiletilamīns – *Sigma Aldrich*, Kat.Nr.448170010, 98,0 %, Ser. Nr. A0372829, 04.2021.

Trietilamīns – *Sigma Aldrich*, Ser. Nr. STBF9163V, 99,7 %, 31.10.2018;

Pentāns – *Across Organics* Kat.Nr. AC383900025,  $\geq 99 \%$ , Ser. Nr. 1674383, 31.08.2017;

Propanols-2 – *Chempur*, Ser. Nr. 16/07/01,  $>99,8 \%$ , 21.10.2021;

Propān-1-ols – *Sigma Aldrich*, Kat.Nr. 279544-1L, 99,7 %, Ser. Nr. STBG1875V, 05.2020;

Kofeīns – *CRS*, Kat.Nr. C0100000, 99,9 %, Ser. Nr. 4, 12.2019;

Ibuprofēns – *CRS*, Kat.Nr. I0020000, , 99,9 %, Ser. Nr. 5.0, 12.2019;  
Paracetamols – *CRS*, Kat.Nr. P0300000, 99,9 %, Ser. Nr. 1, 12.2019;  
BAC C12 – *Sigma Aldrich*, Kat.Nr. 13380-10F-F-1L,  $\geq 99,0$  %, Ser. Nr. 0000001888, 01.2021;  
Metāndienons – *Sigma Aldrich*, Kat.Nr. 55609,  $\geq 98,0$  %, Ser. Nr. 56564544, 01.2021;

## **2.2. Augstsprieguma avoti**

Kā zināms, koronizlāde un DBD procesi notiek tikai pietiekamā augstā spriegumā. Mūsdienās viens no plaši izmantotiem AC augstsprieguma avotiem ir impulsu pārveidotāji. Tiem piemīt mazs svars un spēja regulēt izejas strāvas un sprieguma parametrus. Tomēr tādi risinājumi ir tehniski sarežģīti, jo projektēšanas kļūdas bieži izraisa dārgo un moderno pusvadītāju elementu bojājumus.

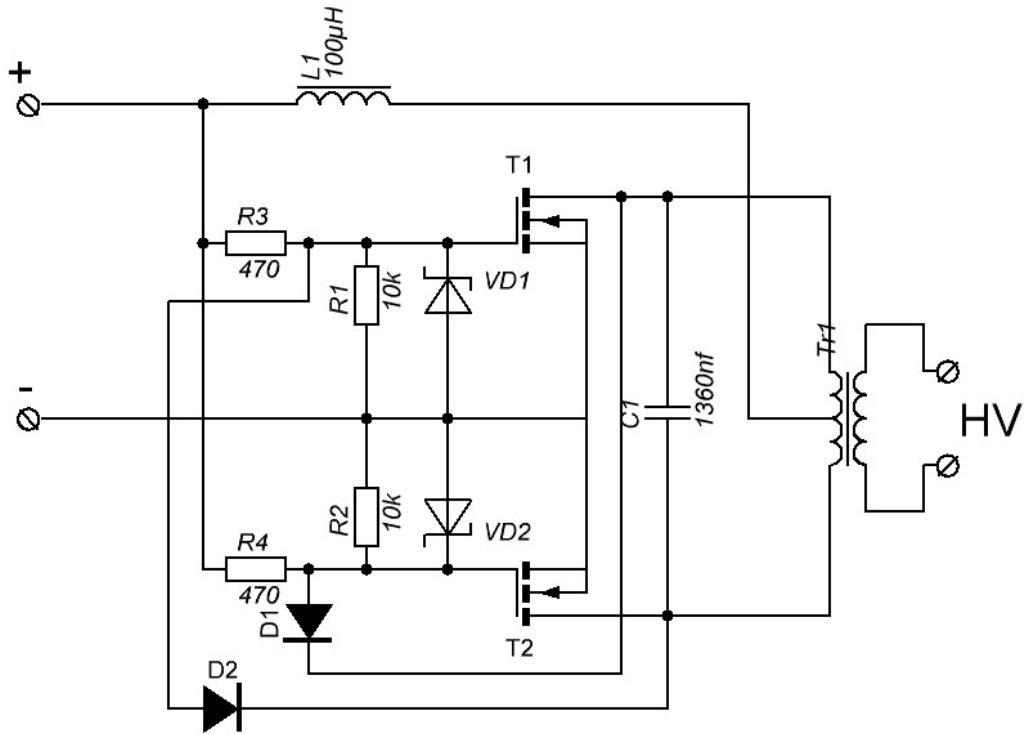
### **2.2.1. Uz ZVS principa pamatiem veidots augstsprieguma avots**

AC augstsprieguma iegūšanai tika lietoti divi pārveidotāji. Darba autora konstruēti pārveidotāji, saskaņā ar literatūrā aprakstītiem principiem un tehniskiem risinājumiem.

Pirmais pārveidotājs konstruktīvi sastāv no augstsprieguma impulsa transformatora un frekvences ģeneratora. Pārveidotāja barošanai tika izmantots laboratorijas barošanas bloks.

Augstsprieguma impulsa transformators izpildīts uz divām  $\Pi$  – veida ferīta serdēm, ar  $75 \text{ mm}^2$  šķērsriezuma laukumu. Zemsprieguma primārais tinums sastāv no 3+3 vijumiem. Augstsprieguma sekundārais tinums ir rūpnieciski ražots, sastāv apmēram no 1500 vijumiem, ar 0,08 mm diametra vadu un izolēts ar epoksīdu sveķiem.

Augstsprieguma transformatora primārais tinums ir savienots ar ZVS draiveri (*Mazilli driver*) (sk. 2.2.1. att.).



2.2.1. att. Augstsprieguma avota shēma

Viens no sekundārā tinuma vadiem ir savienots ar shēmas mīnusu, lai atvieglotu zemējumu.

2.2.1. att. redzams, ka kondensators C1 un transformatora Tr1 primārais tinums veido paralēlo LC kontūru. Kontūra rezonanses frekvence ir vienāda ar:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (2.2.1)$$

Kur:

- $f_0$  – rezonanses frekvence, Hz;
- $L$  – kontūra spoles induktivitāte, H;
- $C$  – kontūra kondensatora kapacitāte, F.

Transformatora Tr1 sekundārais tinums ir induktīvi saistīts caur ferīta serdi ar primāro tinumu.

Pārveidotāja frekvence ir atkarīga no pieslēgtās slodzes. Rezultātā tas:

- a) negatīvi ietekme eksperimenta precizitāti;
- b) sekundārā tinuma rezonanses frekvences (kas sastāv no tinuma induktivitātes un parazitāras kapacitātes) sakritība ar kontūra frekvenci, var bojāt augstsprieguma transformatoru.

Otrais konstrukcijas trūkums – pārveidotājam ir nepieciešams lielas jaudas barošanas bloks, kas palielina konstrukcijas izmaksas.

## 2.2.2. Augstsprieguma avots ar neatkarīgu frekvences regulēšanu

Ņemot vērā augstāk minētā augstsprieguma avota trūkumus, tika izveidota jauna pārveidotāja konstrukcija, kurai izvirzīti sekojoši parametri (sk. tabulā 2.1.1.):

2.2.1. tabula

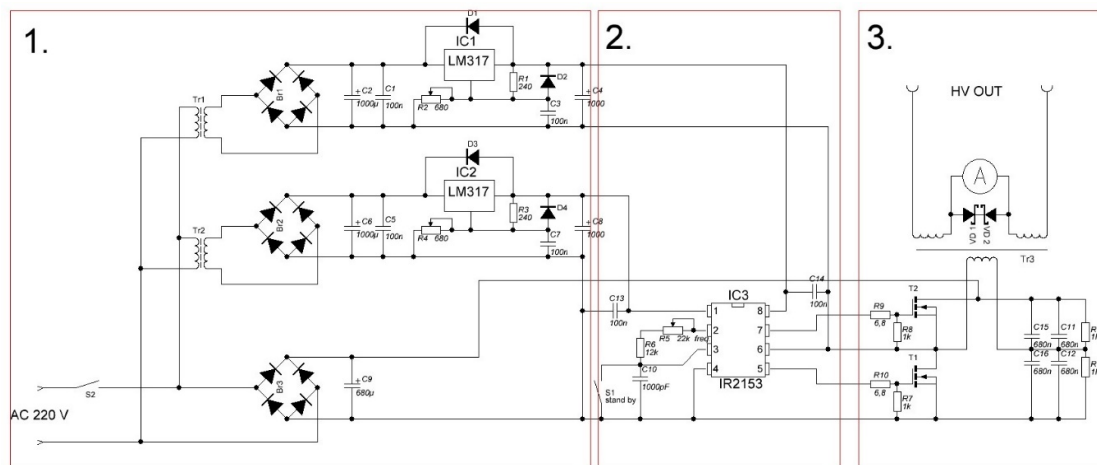
Pārveidotājam izvirzītie parametri

Ieejas spriegums	Min. jauda, W	Ieejas/izejas izolācija	Darbības frekvence, KHz	Min. $\eta$ , %
220 V, 50 Hz	500	Obligāta	15 – 60	70

Izvirzītiem mērķiem atbilst pustilta topoloģija [52]. Pārveidotāja principiāla shēma ir parādīta

2.2.2. att. Konstruktīvi iekārta sastāv no trim pamatblokiem:

- Bloks nr.1 satur trīs DC sprieguma avotus. Pirmais nodrošina ar 310 V spriegumu pārveidotāja MOSFET tranzistorus. Pārējie divi ir stabilizētie DC sprieguma avoti, kas ar enerģiju nodrošina vadības mikroskāmu. Sprieguma stabilizatori IC1, IC2 izveidoti uz lineāra stabilizētāja LM317 bāzes.
- Bloks nr. 2 sastāv no specializētās mikroskāmas IC3, kas veido vadības signālu pārveidotāja MOSFET tranzistoriem. Bloks nr. 3. sastāv no pārveidotāja T1 un T2 MOSFET tranzistoriem, augstsprieguma transformatora un kondensatoru sprieguma dalītāja.

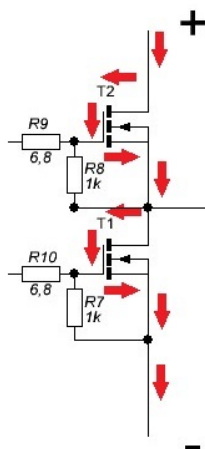


2.2.2. att. Augstsprieguma avota shēma, būvēta pēc pustilta tehnoloģijas

## 2.2.3. Pārveidotāja vadības bloka apraksts

Vadības mikroskāma IR2153 sastāv no frekvences ģeneratora, augšējā un apakšējā tranzistora vadības sistēmas - izejas nr. 5 un nr. 7 veido taisnstūra signālus, kas nobīdīti pēc fāzes par 180 grādiem. Mikroskāma nodrošina mirušo laika posmu starp impulsiem, lai tranzistori T1, T2 neatveras vienlaicīgi. Pretējā gadījumā ir iespējama situācija, kad viens no tranzistoriem jau

atveras, bet otrais neaizveras. Tādā gadījumā ķēdē notiek īssavienojums un strāva ir ierobežota tikai ar vadu un tranzistoru iekšējo pretestību (sk. att. 2.2.3.).



### 2.2.3. att. Strāvas virziens pārveidotājā abu tranzistoru vienlaicīgas atvēršanas gadījumā

Mikroshēmas ģenerācijas frekvence ir atkarīga no ķēdes kapacitātes  $C_T$  un pretestības  $R_5$ ,  $R_6$  vērtības [53].

$$f = \frac{1}{1,4 \times (R_T + 75 \Omega) \times C_T} \quad (2.2.2)$$

Kur:

$f$  – ģenerēšanas frekvence, Hz;

$R_T$  – rezistora pretestība,  $\Omega$ ,

$C_T$  – kondensatora kapacitāte, F.

Izvēlēts ģenerators frekvences diapazons 21 – 59 KHz.

Aprēķināšanas piemērs ģenerators frekvencei (kapacitāte 1 nF, pretestība 23000  $\Omega$ ).

$$f = \frac{1}{1,4 \times (23000 \Omega + 75 \Omega) \times 0,000000001 F} = 30955 \text{ Hz}$$

Mikroshēmas pieslēgšanas veids pie sprieguma avota atšķiras no ražotāja rekomendētas shēmas.

Tāds pieslēgšanas veids nodrošina ierīces stabilitāti pie paaugstinātas slodzes.

### 2.2.4. Augstsprieguma transformatora parametri un konstrukcija

Maiņstrāvas transformatora darbības pamatā ir elektromagnētiskās indukcijas un pašindukcijas parādība. Ja transformatorā vienu tinumu ar vijumu skaitu  $N_1$  pieslēdz maiņstrāvas avotam (primārais tinums), tad EDS inducējas visos transformatora tinumos (gan primārajā, gan sekundārajos). Transformācijas koeficients  $k$  – skaitlis, kas rāda, cik reižu transformators pazemina vai paaugstina spriegumu.

$$k = \frac{U_1}{U_2} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{I_2}{I_1} \quad (2.2.3)$$

Kur:

- $k$  – transformācijas koeficients, reizes;
- $U_1$  – spriegums primārajā tinumā, V;
- $U_2$  – spriegums sekundārajā tinumā, V;
- $N_1$  – vijumu skaits primārajā tinumā;
- $N_2$  – vijumu skaits sekundārajā tinumā;
- $I_2$  – strāvas stiprums sekundārajā tinumā, A;
- $I_1$  – strāvas stiprums primārajā tinumā, A.

Lai atrastu spriegumu primārajā transformatora tinumā, jāatrod sprieguma amplitūdas vērtību, kas uzlādē kondensatoru C9 (sk. 2.2.2. att.).

Vidējais aritmētiskais spriegums visos laika momentos periodā T [54].

$$U_{vid} = \frac{1}{2} \int_0^T |u(t)| dt \quad (2.2.4)$$

Kur:

- $U_{vid}$  – vidējais aritmētiskais spriegums, V;
- $T$  – laika periods, s;
- $u$  – spriegums noteiktā laika momentā, V.

Barošanas tīkla spriegums (220 V) ir vidējais kvadrātiskais spriegums – ikvadrātsakne no visiem vidējā aritmētiskā sprieguma kvadrātiem visos laika momentos periodā T. Ņemot vērā AC sprieguma sinusoīdas formu [54]:

$$U_{rms} = \sqrt{\frac{1}{2\pi} \int_0^\pi U_{amp} \sin^2(2\pi ft) dt} = \frac{U_{amp}}{\sqrt{2}} \quad (2.2.5)$$

Kur:

- $U_{rms}$  – vidējā kvadrātiskā sprieguma vērtība, V;
- $U_{amp}$  – sprieguma amplitūdas vērtība, V;
- $f$  – AC sprieguma frekvence, Hz.

Tad sprieguma vērtība uz transformatora primārā tinuma ir puse no sprieguma amplitūdas vērtības, kondensatora dalītāja C11,C15/C12,C16 dēļ.

$$U_{tr} = \frac{U_{rms} \times \sqrt{2}}{2} \quad (2.2.6)$$

Kur:

- $U_{tr}$  – sprieguma vērtība uz transformatora primārajā tinumā, V;
- $U_{rms}$  – vidējā kvadrātiskā sprieguma vērtība barošanas tīklā, V;

Viens no galvenajiem transformatora parametriem ir vijumu skaits uz vienu voltu. Ja vijumu daudzums ir pārāk mazs, tad transformatora serde strādā nevēlamā magnētiskā piesātinājuma režīmā [52].

Vijumu skaits uz primārā tinuma [55]:

$$N_1 = \frac{0,25 \times 10^4 \times U_1}{f_p \times B_{max} \times S_c} \quad (2.2.7)$$

Kur:

- $N_1$  – vijumu skaits primārajā tinumā, V;
- $U_1$  – spriegums primārajā tinumā (vienāds ar  $U_{tr}$ ), V;
- $f_p$  – pārveidotāja frekvence, Hz;
- $B_{max}$  – ferīta serdes maksimālā indukcija, T;
- $S_c$  – ferīta serdes šķērsriezuma laukums,  $cm^2$ ;

Aprēķinātas vērtības noteiktai transformatora konstrukcijai.

Tad sprieguma vērtība uz transformatora primārā tinuma ir puse no sprieguma amplitūdas vērtības, kondensatora dalītāja C11,C15/C12,C16 dēļ.

$$U_{tr} = \frac{220 V \times \sqrt{2}}{2} = 156 V$$

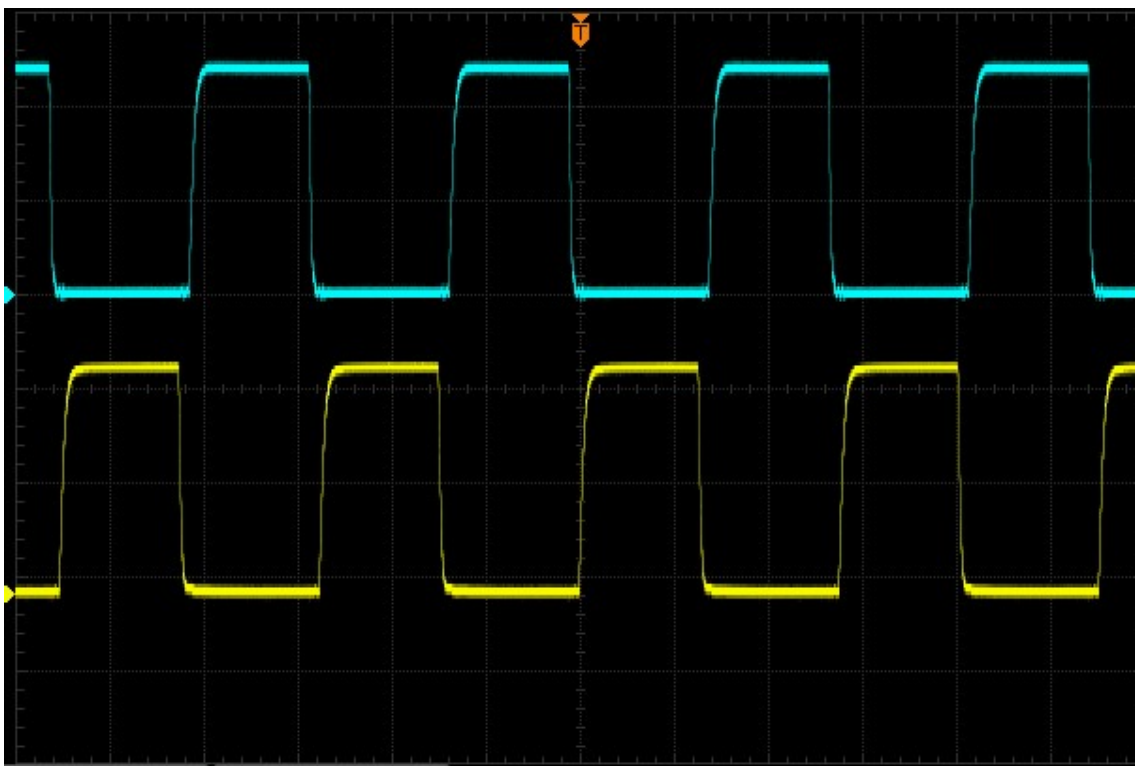
Vijumu skaits primārajā tinumā (frekvence = 30 KHz):

$$N_1 = \frac{0,25 \times 10^4 \times 156 V}{30000 Hz \times 0,25 T \times 2,6 cm^2} = 20,0$$

Lai pārbaudītu iegūto vērtību, visi lielumi tika ievadīti specializētā programmā “*расчёт импульсных трансформаторов 2.6.0.0.*”. Iegūtā vērtība ir salīdzināma (starpība ir mazākā par 5 %) ar iegūto augstāk (sk. 1. pielikumu). Starpība ir izskaidrojama ar to, ka abos gadījumos formulas ir aptuvenas un neietver absolūti visus faktorus.

### 2.2.5. Pārveidotāja pārbaude

Pirmajā slēgumā spriegums ir padots tikai pirmajā blokā (sk. att. 2.2.2.). Ar mainīgam pretestībām R1, R2 IC3 mikroshēmai ir uzstādīts 12 V spriegums. Tālāk ar oscilogrāfu ir pārbaudīta signāla forma T1, T2 MOSFET tranzistoru aizvaros (sk. att. 2.2.4.). Ar zilo krāsu attēlotais signāls - sprieguma forma T1 tranzistora aizvarā; dzeltenā krāsa ir sprieguma forma tranzistora T2 aizvarā.



2.2.4. att. Signāla forma uz T1, T2 MOSFET tranzistoru aizvāriem (x ass – laiks, y ass – spriegums)

Taisnstūra formas signāli ir nobīdīti fāzē, kas nodrošina:

- tranzistora T1 atvēršanu un aizvēršanu;
- mirušā laika formēšanu;
- tranzistora T2 atvēršanu un aizvēršanu.

Signālu parametri, mirušā laika oscilogramma, ir parādīti 2. un 3. pielikumā. Pārveidotāja iekšējā uzbūve un ārējais izskats ir parādīti 4. pielikumā.

## 2.3. Modeļsavienojumu degradācija

### 2.3.1. DIPEA degradācija ar koronizlādi

*Agilent GC* tvaiku fāzes hromatogrāfiskā pudelīte ar tilpumu 20 mL uzlikta uz nerūsējoša tērauda pamatnes. Hromatogrāfiskajā pudelītē pārnes 20  $\mu\text{L}$  DIPEA, 100  $\mu\text{L}$  ūdens, aizver ar silikona/PTFE blīvi (septu). Pagatavo divus paraugus. Katras pudelītes septā ievada medicīniskas vienreizējās šļirces adatu. Adatas augšējā daļa ir pārspiesta, lai izvairītos no maisījuma migrēšanas apkartējā vidē termiskās izplešanās dēļ. Šļirces adata kalpo kā aktīvs elektrods. Viela daļēji atrodas ūdens slānī un kapacitatīvi saistīta ar metālisko plāksni kā pasīvo elektrodu (sk. 1.2.3. Koronizlāde). Pievadītā augstsprieguma parametri: spriegums 15 kV, frekvence 13 KHz, strāva 24  $\mu\text{A}$ . Paraugs tika degradēts 15 min. Reakcija notiek tvaika fāzē. Pēc eksperimenta paraugu atdzesēja, pievienoja 9,9 mL 1 % skudrskābes šķīduma. Skābe tika pievienota, lai

veicinātu jonizāciju ESI+ masas selektīvā detektorā un lai pārvērstu gaistošus slāpekli saturošus savienojumus par sāļiem [56]. Paraugu intensīvi kratīja 30 sek.

### **2.3.2. DIPEA degradācija ar DBD**

*Agilent GC* tvaiku fāzes hromatogrāfisko pudelīti ar tilpumu 20 mL uzlika uz nerūsējoša tērauda pamatnes. Hromatogrāfiskajā pudelītē pārnesa 20 µL DIPEA, 100 µL ūdens, aizvēra ar silikona/PTFE septu. Pagatavo divus paraugus. Caur septu ievada vara stiepli. Elektrods ir vara stieple, bet kā otrais elektrods kalpo metāliskā plāksne aiz stikla slāņa (kalpo kā dielektriķis). Izlāde notiek starp vara stiepli un šķidrums plēvi pudelītes apakšējā daļā. Tālāk notiek šķidrums plēves iztvaikošana, bet izlāde notiek starp stiklu un vara stiepli. Sākotnējais reakcijas process notiek uz šķidrās un gāzes slāņu robežvirsmas, bet tālākais - tvaika fāzē. Pievadītā augstsprieguma parametri: spriegums 24 kV, frekvence 15 KHz, strāva 4 mA. Paraugi tika degradēti 5 sek. Pēc eksperimenta paraugu atdzesēja, pievienoja 9,9 mL 1 % skudrskābes šķīduma. Paraugi intensīvi kratīja 30 sek. Tādā pašā veidā pagatavo salīdzināšanas paraugu, kad spriegumu pie elektrodiem nepievada.

### **2.3.3. Propan-1-ola, propan-2-ola un pentāna degradācija ar koronizlādi**

*Agilent GC* tvaiku fāzes hromatogrāfisko pudelīti ar tilpumu 20 mL uzlika uz nerūsējoša tērauda pamatnes. Hromatogrāfiskajā pudelītē pārnesa 20 µL degradējamas vielas (propan-1-ola, propan-2-ola vai pentāna), 100 µL ūdens un aizvēra ar silikona/PTFE septu. Pagatavo divus paraugus. Katras pudelītes septā ievada medicīniskās vienreizējās šļirces adatu. Adatas augšējā daļa ir pārspiesta, lai izvairītos no maisījuma nokļuves apkartējā vidē termiskās izplešanās dēļ. Šļirces adatu kalpo kā aktīvs elektrods. Viela daļēji atrodas ūdens slānī un kapacitatīvi saistīta ar metālisko plāksni kā pasīvo elektrodu (sk. 1.2.3. Koronizlāde). Pievadītā augstsprieguma parametri: spriegums 15 kV, frekvence 13 KHz, strāva 24 µA. Paraugi tika degradēti 15 min. Reakcija notiek tvaika fāzē. Pēc eksperimenta paraugu atdzesēja. Tādā pašā veidā pagatavo salīdzināšanas paraugu, kad spriegumu elektrodiem nepievada.

### **2.3.4. Propan-1-ola, propan-2-ola, pentāna degradācija ar DBD**

*Agilent GC* tvaiku fāzes hromatogrāfisko pudelīti ar tilpumu 20 mL uzlika uz nerūsējoša tērauda pamatnes. Hromatogrāfiskajā pudelītē pārnesa 20 µL degradējamas vielas (propan-1-ola, propan-2-ola vai pentāna), 100 µL ūdens un aizvēra ar silikona/PTFE septu. Pagatavo divus paraugus. Caur septu ievada vara stiepli. Kā elektrods kalpo vara stieple, bet kā otrs elektrods kalpo metāliska plāksne aiz stikla slāņa (kalpo kā dielektriķis). Izlāde notiek starp vara stiepli un šķidrums plēvi pudelītes apakšējā daļā. Tālāk notiek šķidrums slānīša iztvaikošana un izlāde

starp stiklu un vara stiepli. Sākotnējais reakcijas process notiek uz šķidrās un gāzes slāņa virsmas, bet tālākais - tvaika fāzē. Pievadītā augstsprieguma parametri: spriegums 24 kV, frekvence 15 KHz, strāva 4 mA. Paraugs tika degradēts 5 sek. Pēc eksperimenta paraugu atdzesēja. Tādā pašā veidā pagatavo salīdzināšanas paraugu, kad spriegumu elektrodiem nepievada.

### **2.3.5. Pentāna degradācija ar DBD inertā atmosfērā**

*Agilent GC* tvaiku fāzes hromatogrāfisko pudelīti ar tilpumu 20 mL novietoja lamināra skapī, uzlika uz nerūsējoša tērauda pamatnes. Pudelītē ievada argonu pievadošu cauruli, izpūš ar argonu. Hromatogrāfiskajā pudelītē zem argona plūsmas pārnesa 20 µL pentāna, 100 µL ūdens un aizvēra ar silikona/PTFE septu. Caur septu ievada vara stiepli. Kā elektrods kalpo vara stieple, bet kā otrais elektrods kalpo metāliska plāksne aiz stikla slāņa (kalpo kā dielektriķis). Izlāde notiek starp vara stiepli un šķidrums plēvi pudelītes apakšējā daļā. Tālāk seko šķidrums plēves iztvaikošana un izlāde notiek starp stiklu un vara stiepli. Sākotnējais reakcijas process notiek uz šķidrās un gāzes slāņa virsmas, bet tālākais - tvaika fāzē. Pievadītā augstsprieguma parametri: spriegums 24 kV, frekvence 15 KHz, strāva 4 mA. Paraugs tika degradēts 5 sek. Pēc eksperimenta paraugu atdzesēja. Tādā pašā veidā pagatavo salīdzināšanas paraugu, bet spriegumu pie elektrodiem nepievada.

### **2.3.6. Propan-2-ola degradācija ar DBD inertā atmosferā**

*Agilent GC* tvaiku fāzes hromatogrāfisko pudelīte, ar tilpumu 20 mL, novieto lamināra skapī, uzlika uz nerūsējoša tērauda pamatnes. Pudelītē ievada argona pievadošu cauruli, izpūš ar argonu. Hromatogrāfiskajā pudelītē, zem argona plūsmas, pārnesa 20 µL propan-2-ola, 100 µL ūdens un aizvēra ar silikona/PTFE septu. Caur septu ievada vara stiepli. Kā elektrods kalpo vara stieple, bet kā otrais elektrods kalpo metāliska plāksne, aiz stikla slāņa (kalpo kā dielektriķis). Izlāde notiek starp vara stiepli un šķidrums plēvi pudelītes apakšējā daļā. Tālāk notiek šķidrums plēves iztvaikošanās, un izlāde notiek starp stiklu un vara stiepli. Sākotnējais reakcijas process notiek uz šķidrās un gāzes slāņa virsmas, bet tālākais - tvaika fāzē. Pievadītā augstsprieguma parametri: spriegums 24 kV, frekvence 15 KHz, strāva 4 mA. Paraugs tika degradēts 5 sek. Pēc eksperimenta paraugu atdzesēja. Tādā pašā veidā pagatavo salīdzināšanas paraugu, bet spriegumu pie elektrodiem nepievada.

### **2.3.7. Pentāna degradācija ar DBD**

*Agilent GC* tvaiku fāzes hromatogrāfisko pudelīti ar tilpumu 20 mL uzlika uz nerūsējoša tērauda pamatnes. Hromatogrāfiskajā pudelītē pārnesa 20 µL pentāna, 100 µL ūdens un aizvēra

ar silikona/PTFE septu. Pagatavo divus paraugus. Caur septu ievada vara stiepli. Kā elektrods kalpo vara stieple, bet otrs elektrods ir metāliska plāksne aiz stikla slāņa kā dielektriķa. Izlāde notiek starp vara stiepli un šķidrums plēvi pudelītes apakšējā daļā. Tālāk notiek šķidrums plēves iztvaikošana un izlāde starp stiklu un vara stiepli. Sākotnējais reakcijas process notiek uz šķidrās un gāzes slāņu robežvirsmas, bet tālākais - tvaika fāzē. Pievadītā augstsprieguma parametri: spriegums 24 kV, frekvence 15 KHz, strāva 4 mA. Paraugi tika degradēti 5 sek. Pēc eksperimenta paraugu atdzesēja. Tādā pat veidā pagatavo salīdzināšanas paraugu kad spriegumu pie elektrodiem nepievada.

### 2.3.8. AEŠH/MS analīzes metode

N,N-Diizopropiletilamīna degradācijas produktu analīzei tiek izmantota AEŠH sistēma *Waters 2695* ar MS/MS detektoru *Micromass Quattro micro API*. Detektēšana notiek pozitīvo jonu skenēšana diapazonā, izmantojot ESI jonizācijas avotu. AEŠH/MS metode nodrošina vislielāko jutību un spēju identificēt polārus slāpekli saturošus savienojumus [57]. Izmantotie izstrādātie apstākļi ir aprakstīti 2.3.1. tabulā.

2.3.1. tabula

AEŠH/MS analīzes apstākļi

<b>Kolonna:</b>	<i>Waters X-Terra MS-C18</i> , 150 x 3,0 mm, daļiņu diametrs 3,5 μm;			
<b>Kolonnas temperatūra:</b>	25 °C;			
<b>Paraugu temperatūra:</b>	10 °C;			
<b>Kustīgā fāze A:</b>	0,1 % HFSS šķīdums ūdenī;			
<b>Kustīgā fāze B:</b>	0,1 % HFSS šķīdums metanolā;			
<b>Izmantots gradients:</b>	Laiks, (min)	Plūsma, (mL/min)	Kustīgā fāze A, %	Kustīgā fāze B, %
	0	0,20	90	10
	7	0,20	65	35
	12	0,20	40	60
	18	0,20	25	75
	19	0,20	90	10
	25	0,20	90	10
<b>Ievadītā parauga tilpums:</b>	20 μL;			
<b>Blīvju mazgāšanas šķīdums:</b>	50 % acetnitrils ūdenī;			
<b>Adatas mazgāšanas šķīdums:</b>	50 % acetnitrils ūdenī;			
<b>Detektēšanas režīms:</b>	Skenēšana, m/z 70 – 400 diapazonā			
<b>Jonu avotu temperatūra:</b>	110 °C;			
<b>Izsmidzinātāja temperatūra:</b>	220 °C;			
<b>Izsmidzinošās gāzes plūsma:</b>	550 L/st. (slāpeklis);			
<b>Konusa gāzes plūsma:</b>	20 L/st. (slāpeklis);			
<b>Spriegums uz kapilāra:</b>	3,00 kV;			

### 2.3.9. Šķīdumu pagatavošana AEŠH/MS analīzei

**Kustīgā fāze A:** 1,0 mL koncentrētas HFSS pārnes 1000 mL mērkolbā. Atšķaida ar ūdeni līdz mērzīmei, samaisa.

**Kustīgā fāze B:** 1,0 mL koncentrētas HFSS pārnes 1000 mL mērkolbā. Atšķaida ar metanolu līdz mērzīmei, samaisa.

**1 % skudrskābes šķīdums.** 10 mL koncentrētas skudrskābes pārnes 1000 mL mērkolbā. Atšķaida ar ūdeni līdz mērzīmei, samaisa.

**Analizējamā un salīdzināšanas šķīduma pagatavošana.** No hromatogrāfiskās pudelītes 1,0 mL šķīduma pārnes 20 mL mērkolbā. Atšķaida ar ūdeni līdz mērzīmei, samaisa. 1,0 mL iegūtā šķīduma pārnes 100 mL mērkolbā, atšķaida ar kustīgo fāzi A līdz mērzīmei, samaisa.

AEŠH/MS sistēmā ievada paraugus sekojošā kārtībā:

*kustīgā fāze A,*

*salīdzināšanas šķīdums,*

*šķīdums pēc degradācijas ar koronizlādi,*

*šķīdums pēc degradācijas ar DBD.*

Salīdzina hromatogrammas, aprēķina DIPEA joslas laukuma izmaiņas, uzņem MS spektru degradācijas produktiem.

### 2.3.10. GH/MS analīzes metode

Propān-1-ola, propān-2-ola un pentāna degradācijas produktu analīzei tiek izmantots gāzu hromatogrāfs *Shimadzu GC-2010 Plus*, ar MS detektoru *GCMS-QP2010 Ultra*. Sistēma ir aprīkota ar tvaika fāzes parauga automātisko sagatavošanas un ievadīšanas ierīci *Shimadzu HS-20* un oglekļa slazdu. Analīžu apstākļi un iekārtas iestatījumi ir apkopoti 2.3.2. – 2.3.5. tabulās. 2.3.2. Analīzēm izmantotās kolonnas tips – HP - INNOWAX 190191N – 213, garums 30 m, diametrs 0.320 mm, plēves biezums 0,50 μm.

2.3.2. tabula

#### GH sistēmas iestatījumi

Parauga ievadīšanas režīms	ar plūsmas dalītāju
Nesējgāzēs plūsmas kontrole	lineārais ātrums
Spiediens	13,6 kPa
Summārais plūsmas ātrums	7,5 mL/min
Kolonnas plūsmas ātrums	1,50 mL/min
Plūsmas lineārais ātrums	44,2 cm/min
Tīrīšanas plūsma (Purge)	3,0 mL/min
Plūsmas dalītājs	1:2
Augsta spiediena parauga ievadīšana	Atslēgta
Plūsmas dalītāja gaidīšanas laiks	Atslēgts
Nesējgāzes ekonomija	Atslēgta

2.3.3. tabula

**GH temperatūras gradienta programma**

Gradienta slīpums, °C /min	Temperatūra, °C	laiks, min
-	40,0	10,00
10,00	240,0	5,00

2.3.4. tabula

**Tvaiku fāzes ievadišanas ierīces iestatījumi**

Krāsns temperatūra	80,0 °C
Parauga līnijas temperatūra	160,0 °C
Pārneses līnijas temperatūra	170,0 °C
Kratīšanas stiprums	1
Daudzkārtējās injekcijas skaitlis	1
Saspiešanas gāzes spiediens	70,0 kPa
Līdzsvarošanas laiks	30,00 min
Saspiešanas laiks	0,50 min
Spiediena līdzsvarošanas laiks	0,10 min
Šļircs laiks	0,50 min
Šļircs uzpildes līdzsvarošanas laiks	0,10 min
Parauga ievadišanas laiks	0,50 min
Adatas mazgāšanas laiks	5,00 min
GH darbības laiks	45,00 min
GH iekārtas pārbaude	Ieslēgts
Paplašināts GH iekārtas pārbaudes laiks	45,00 min
Analīzes režīms	Nepārtrauks
Adatas pārbaude	Ieslēgta

2.3.5. tabula

**MS detektora iestatījumi**

Jonu avota temperatūra	200,00 °C
Jonu ceļa temperatūra	240,00 °C
Šķīdinātāja noraidījuma laiks	1,00 min
Jonizācijas režīms	Elektronu triecienu
Detektora pastiprināšanas režīms	Nerobežots
Detektora pastiprināšana	1,00 kV
sliekšņvērtība	0
Detektēšanas sākuma laiks	1,00 min
Detektēšanas beigu laiks	35,00 min
Detektēšanas režīms	Skenēšana
Skenēšanas ātrums	185 AU/sec
Skenēšanas diapazons	m/z 20,0 – 200,0

### **2.3.11. Analizējamā un salīdzināšanas šķīduma pagatavošana GC/MS analīzei**

Hromatogrāfisko pudelīti ievieto tvaiku fāzes ievadišanas ierīcē, veic injekciju atbilstoši aprakstītiem parametriem.

GH/MS sistēmā ievada paraugus sekojošā kārtībā:

*salīdzināšanas šķīdums,*

*šķīdums pēc degradācijas ar koronizlādi,*

*šķīdums pēc degradācijas ar DBD.*

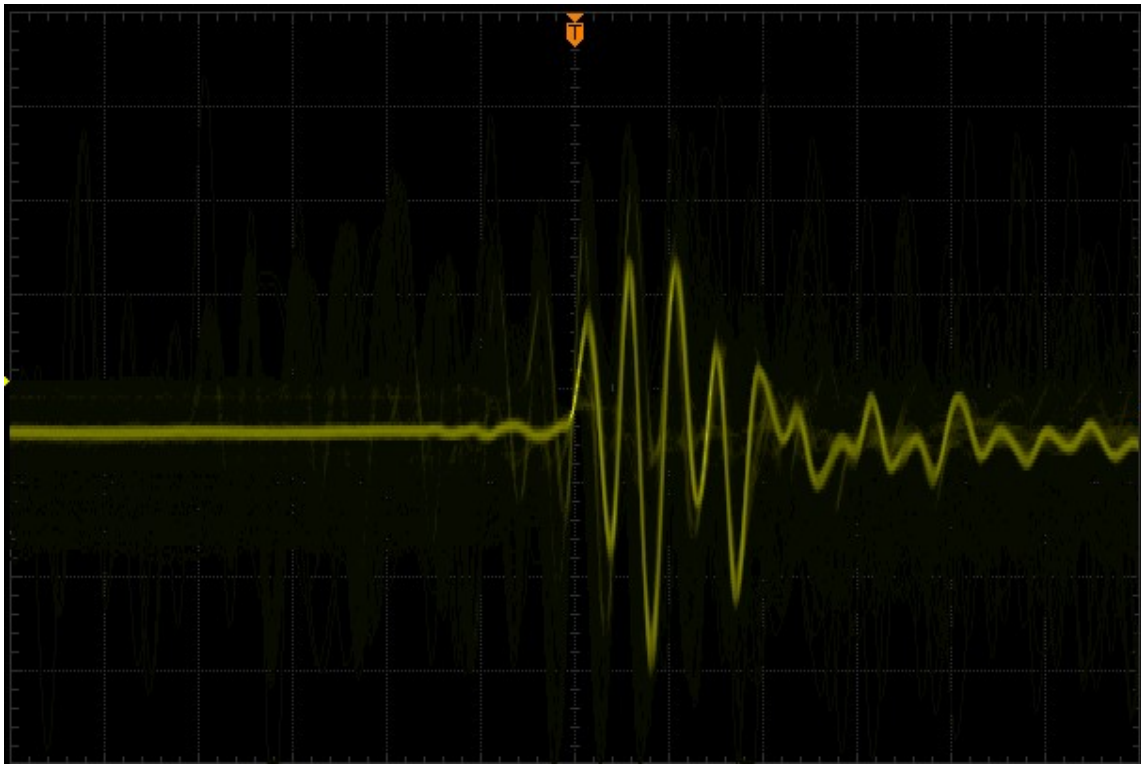
Salīdzina hromatogrammas, aprēķina modeļsavienojuma joslas laukuma izmaiņas, uzņem MS spektru degradācijas produktiem.

## **2.4. Reaktoru konstrukcija**

Eksperimenti un uzdevumi laboratorijas pētījumos būtiski atšķiras no praktiski izmantojamām konstrukcijām. Konstrukcijai ir jābūt spējīgai darboties vairāku faktoru ietekmes gadījumā. Degradācijas objekts ir sarežģītāks: piesārņots ne tikai ar pētāmo vielu, bet arī ar citu vielu maisījumu. Praksē, ilgstoši darbinot reaktoru, tajā esošie materiālie ātri nolietosies, tāpēc jāizvērtē iekārtas izmaksas – izturīgāka konstrukcija būs daudz dārgāka.

### **2.4.1. Aerosola iegūšana ūdens fāzes degradācijai**

Reaktora uzbūves pamatā tika izmantots ultraskaņas ģenerators. Augstas frekvences akustiskie viļņi izraisa ūdens kavitāciju un pārvērš to par aerosolu, kurš saskaras ar DBD izveidoto auksto plazmu. Tika lietots rūpnieciska ražojuma ultraskaņas ģenerators. Ražotājs dokumentācijā nenorāda frekvenci, taču aerosola pilienu diametrs ir atkarīgs no ultraskaņas ģeneratora frekvences. Lai izmērītu ģenerēšanas frekvenci, kopā ar ultraskaņas ģeneratoru ūdens traukā tika ievietota bārija titanāta plāksnīte. Titanāta plāksnītei piemīt pjezoelektriskais efekts. Rezultātā norisinās akustisko viļņu pārvēršanās elektriskajā signālā. Iegūta signāla oscilogramma ir parādīta att. 2.4.1.



2.4.1. att. Signāls iegūts no bārija titanāta plāksnītes (x ass – laiks,  $\mu\text{s}$ , y ass – spriegums, mV, signāls ir piesārņots ar skaņas atstarojumiem no trauka sienām)

Iegūta signāla frekvence ir 1,6 MHz. Aerosola daļiņu diametrus ir iespējams aprēķināt, izmantojot formulu [58, 59]:

$$d_p = 0,34 \times \left( \frac{8 \times \pi \times \sigma}{\rho \times f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.2.6)$$

kur:

- $d_p$  – aerosola daļiņu diametri, m;
- $\sigma$  – šķīduma virsmas spraigums, mN/m;
- $\rho$  – pārveidotāja frekvence, Hz;
- $f$  – ferīta serdes maksimālā indukcija, T;
- $S_c$  – ferīta serdes šķērsriezuma laukums,  $\text{cm}^2$ .

Formula ir empīriskā un tuvināta:

$$d_p = 0,34 \times \left( \frac{8 \times 3,14 \times 0,0728 \text{ mN/m}}{998 \text{ kg/m}^3 \times 1600000 \text{ Hz}^2} \right)^{\frac{1}{3}} = 3,04 \times 10^{-6} \text{ m}$$

#### 2.4.2. Dielektriskā barjera materiāla izvēle, elektrodu materiāla izvēle

Dati, kas agrāk iegūti kursa darba izstrādes gaitā, parādīja, ka DBD dielektriskajam slānim jābūt karstumizturīgai neorganiskai vielai ar augstu kušanas temperatūru. Viens no izmantotiem materiāliem, stikls, zaudēja izolācijas īpašības pie paaugstinātas temperatūras. No

komerciāli pieejamiem materiāliem DBD dielektriskajam slānim ir iespējams izmantot tīra alumīnija oksīda (korunda) keramiku, berilija oksīda keramiku un kvarca stiklu. Visi trīs materiāli ir pietiekami izturīgi, paaugstinātā temperatūrā tiem nepiemīt jonu vadāmība. Dielektriskā slāņa materiālu fizikālās īpašības ir apkopotas 2.4.1. tabulā [60].

2.4.1. tabula

Dielektriskā slāņa iespējamie materiāli

Materiāls	SiO <sub>2</sub>	BeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Kušanas temperatūra, °C	1400	2530	2044
Blīvums	2,20 g/cm <sup>3</sup>	3,01	4,00
Dielektriskā caurlaidība	3,8	6,5	9,5
Dielektrisko zaudējumu tangenss	1•10 <sup>-5</sup>	6•10 <sup>-4</sup>	3•10 <sup>-4</sup>
Siltumvadītspēja, W/°C•cm	0,01	3	0,3
Termiska paplašinājuma koeficients, 1/10 <sup>-6</sup> •°C	0,6	8	8

No 2.4.1. tabulas seko, ka berilija keramika ir visefektīvākā augstas kušanas temperatūras dēļ, taču materiālam ir dažādi trūkumi:

- ūdens tvaiku klātbūtnē, temperatūrās no 1000 °C līdz 1800 °C tā gaistamība ir paaugstināta;
- savienojums ir stipri toksisks;
- materiālam ir dārgāks nekā alumīnija oksīda keramika un kvarca stikls.

Kvarca stikls ir plaši pieejams tirgū, bet tā izturība ir zemāka par alumīnija oksīda un berilija oksīda keramiku. Zemas siltumvadītspējas dēļ dielektriķim ir iespējama lokāla pārkaršana. Turklāt pie paaugstinātām enerģijām un lielākām temperatūrām notiek pakāpeniska degradācija un lokālo defektu (mazu caurumu) veidošanās. Kvarca stikla termiskās izplešanās koeficients ir zemāks nekā alumīnija oksīda un berilija keramikai. Strauji atdzesējot dielektrisko slāni ( piem., reakcijas maisījuma kontakts ar uzkarseto virsmu), nenotiek materiāla sabrukšana.

Reaktora elektrodi atrodas kontaktā ar gaisa skābekli, ūdeni, dažādiem ķīmiskiem savienojumiem paaugstinātā temperatūrā. No pieejamiem materiāliem pietiekami izturīgi ir nihroms (X20H80 tipa sakausējums) un nerūsējošajais tērauds (AISI 316).

### 2.4.3. Strāvas ierobežošana

Veicot eksperimentus, novērots strāvas stipruma pieaugums, palielinoties DBD dielektriskā slāņa temperatūrai. Caur reaktoru plūstošās strāvas ierobežošana ir iespējama, lietojot pretestību virknes saslēgumā ar reaktoru. Tāda veida risinājumam ir trūkumi – uz

pretestības izdalās daudz siltuma, pie paaugstinātiem spriegumiem pretestības elementa dzesēšana ir apgrūtināta (nepieciešama elektroizolācija no radiatora), pretestības nomināls tuvojas dažiem MΩ.

Iepriekš minēto iemeslu dēļ, daudz izdevīgāk ir izmantot kapacitātes reaktīvo pretestību maiņstrāvas tīklā.

$$Z_c = \frac{j}{2 \times \pi \times f \times C} \quad (2.4.1)$$

kur:

$Z_c$  – kapacitātes impedances, Ω;

$f$  – strāvas frekvence, Hz;

$C$  – kapacitāte, F.

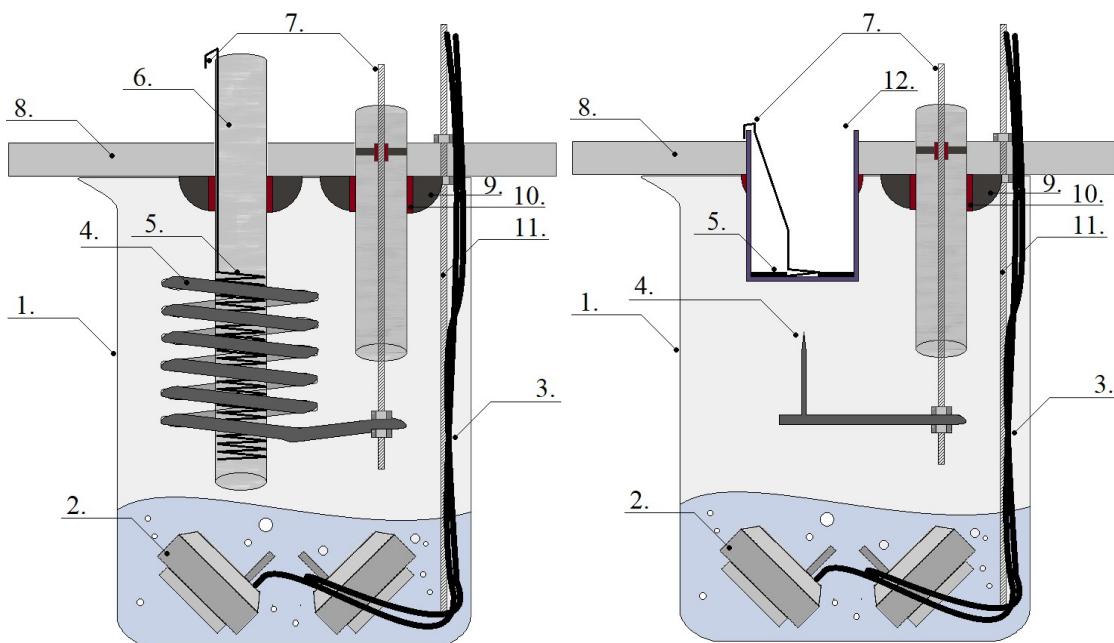
Tādā veidā ierobežojot strāvu, ir iespējams vienkāršā veidā regulēt jaudu, kura tiek pievadīta reaktoram. Abos strāvas ierobežošanas veidos ir iespējams izmantot mazāk izturīgo dielektrisko slāni. Atkarībā no strāvas ierobežošanas elementa vērtības, ķēdē tika mainīta ne tikai strāva, bet notika arī sprieguma kritums uz ierobežošanas elementa. Samazinot izlādes laikā pievadīto spriegumu, ir iespējams samazināt jonizācijas enerģiju un izvēlēties tādu darba režīmu, kurā var izvairīties no slāpekļa jonizācijas un nitrosavienojumu veidošanās.

#### 2.4.4. Reaktora konstrukcija

Eksperimentu laikā tika konstruēti vairāk par pieciem reaktoru veidiem. Konstruēšanas stadijā dažiem no tiem tika konstatēti būtiski trūkumi. Turpmākiem eksperimentiem tika lietotas divas veiksmīgākās reaktora konstrukcijas. Reaktori konstruktīvi sastāv no:

- ārējā un iekšējā elektroda (veidoti no nihroma/nerūsējoša tērauda sakausējuma); starp elektrodiem notiek aukstas plazmas ģenerēšana;
- izolatoriem no kvarca stikla, no kuriem garākais kalpo arī kā DBD dielektriķis (otrajā reaktora versijā kvarcā stikla vietā tika izmantots alumīnija keramikas DBD dielektriķis);
- strāvas pievadīšanas elementiem, reaktora mehāniskie elementiem, kas veidoti no nerūsējošā tērauda;
- ultraskaņas ģeneratoriem, izvietotiem 45° grādu leņķī pret reakcijas maisījuma virsmu;
- borosilikāta stikla glāzes, kas kalpo par reaktora trauku;
- keramikas izolatora (konstrukcijas pamatelements);
- blīvēšanas un izolācijas elementiem, epoksīdu sveķiem, karstumizturīga silikona.

Reaktora shematiskais attēls ir parādīts att. 2.4.2.



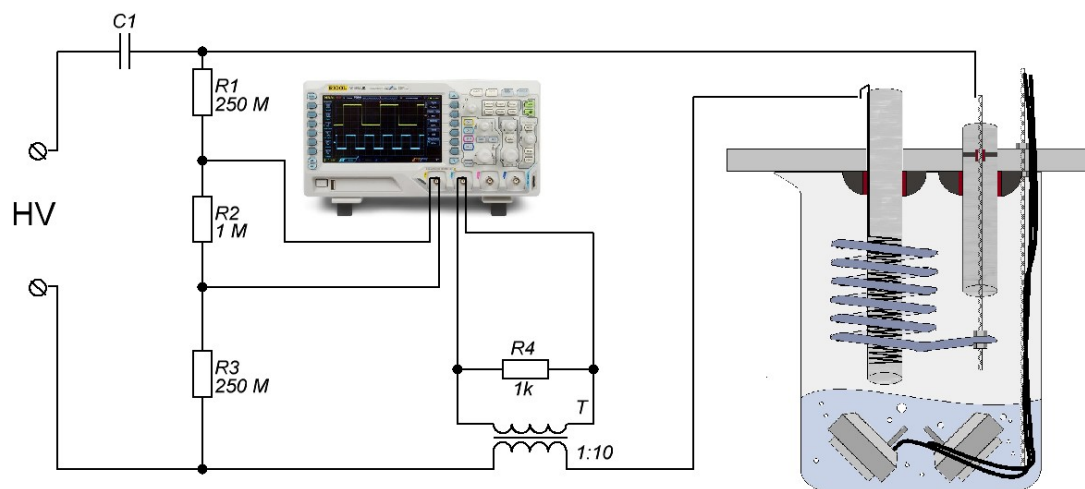
2.4.2. att. Reaktora shematisks attēls(1. versija – pa kreisi, 2. versija - pa labi)

Korpusā 1 ir novietoti ultraskaņas ģeneratori 2, pieslēgti pie strāvas ar vadiem 3. Starp ārējo elektrodu 4 un iekšējo elektrodu 5, atdalītiem ar kvarca stikla dielektriķi 6 (otrā reaktorā versijā - alumīnija oksīda keramika), notiek DBD plazmas ģenerēšana. Plazma iedarbojas uz degradējamo vielu saturošu ģenerētu aerosolu. Vienlaicīgi notiek aerosola “kondensācija” uz reaktora elementiem un tālākā notece uz pamatšķīdumu. Augstsprieguma avots ir pieslēgts pie elektrodu kontaktiem 7. Konstrukcijas elementi piestiprināti pie keramiskas plāksnes 8, ar epoksīda sveķa elementiem 9, kas ir pārklāti ar termiski izturīgu silikonu 10. Papildus elementu stiprināšanai izmantota skrūve 11. Konstrukcija nodrošina vieglu reaktora apkopi un tā elementu apskatu. Attēlā nav parādīti papildus elementi (temperatūras devējs, ventilators aerosola maisīšanai).

#### 2.4.5. Reaktora pieslēgums pie augstsprieguma avota un mērierīcēm

**Dažādu iemeslu dēļ**, ķēdes parametru noteikšana ar parasto voltmetru un ampērmēru rada lielu kļūdu. Sprieguma mainas forma ir atšķirīga no tīras sinusoīdas, tāpēc mērījumiem ir nepieciešams speciāls ( “*True RMS*”) voltmetrs. Strāva tiek patērēta ar īsiem impulsiem (sk. 1.2.3. DBD), tādēļ parastie ampērmētri to reģistrē ļoti aptuveni. Pie paaugstinātas frekvences mērījumiem kļūda pieaug (nespecializētām iekārtām).

Augstāk minēto faktoru dēļ mērījumi tika veikti izmantojot oscilogrāfu. Datu apstrādei tika izmantoti divi neatkarīgi kanāli. Oscilogrāfu un reaktora pieslēguma shēma pie augstsprieguma avota ir parādīta att. 2.4.3.



2.4.3. att. Reaktora saslēguma shēma

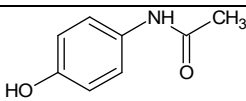
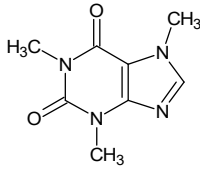
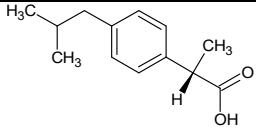
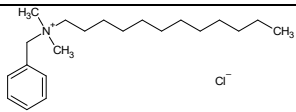
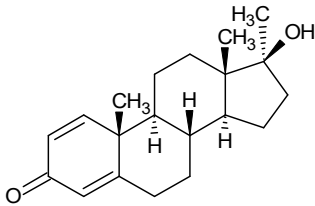
Kapacitāte C1 rada reaktīvo pretestību un samazina strāvas stiprumu ķēdē, vērtība tiek piemeklēta eksperimentāli, pārbaudot DBD dielektriska slāņa temperatūru. Pretestības R1, R2 (katrs sastāv no 25 gab. 10 MΩ precizitātes rezistoriem virknes slēgumā), R3 un oscilogrāfa iekšējās pretestības (1 MΩ), veido sprieguma dalītāju ar dalīšanas koeficientu 1:1000. Strāvas mērīšanai tiek izmantots strāvas transformators T ar transformācijas koeficientu 1:10, kā slodze tika izmantota R4 pretestība. Pie aprakstītiem parametriem strāva 1 mA lielumā izraisa 0,1 V EDS uz oscilogrāfa iejas. Oscilogrāfā tika ievadīti nepieciešamie pārrēķināšanas koeficienti un formulas, lai iegūtu vidējās sprieguma un strāvas reālās vērtības un nevajadzētu pēc tam pārrēķināt to no atsevišķiem impulsa lielumiem.

## 2.5. Reaktorā degradējamās vielas un to analīze

### 2.5.1. Ar reaktoru degradējamās AFV

Degradācijai reaktorā izvēlētas farmācijā plaši izmantotas vielas. Izvēlētie savienojumi ir bieži sastopami kā apkārtējās vides piesārņotāji. To raksturojums sniegts 2.5.1. tabulā.

## Ar reaktoru degradējamās AFV

Savienojuma triviāls nosaukums	Vielas nosaukums	Vielas struktūrformula	Īss vielas raksturojums
Paracetamols	<i>N</i> -(4-hidroksifenil)acetamīds		Pretsāpju līdzeklis
Kofeīns	1,3,7-trimetil-1 <i>H</i> -purīn-2,6(3 <i>H</i> ,7 <i>H</i> )-dions		Stimulators
Ibuprofēns	( <i>RS</i> )-2-(4-izobutilfenil)-propionskābe		Pretsāpju līdzeklis
BAC C12	<i>N</i> -dodekan- <i>N</i> -benzil- <i>N,N</i> -dimetilamonija hlorīds		Antiseptiskais līdzeklis
Metāndienons	(8 <i>R</i> ,9 <i>S</i> ,10 <i>R</i> ,13 <i>S</i> ,14 <i>S</i> ,17 <i>S</i> )-17-hidroksi-10,13,17-trimetil-7,8,9,11,12,14,15,16-oktahidro-6 <i>H</i> -ciklopenta[ <i>a</i> ]fenantren-3-one		Anaboliskais steroīds ar izteiktu anabolisko un androgēnu efektu

Paracetamols, ibuprofēns ir plaši lietoti nenarkotiskie pret sāpju līdzekļi. Abi ir populāri bezrecepšu medikamenti, līdz ar to ir bieži sastopami ne tikai rūpnieciskos notekūdeņos. BAC C12 ir antiseptiskais līdzeklis, ko izmanto dezinfekcijai, dažādās kosmētiskās un ārstniecībās formās konservanta veidā. Vielai piemīt pretvīrusu aktivitāte un virsmas aktīvās īpašības.

Kofeīns ir stimulators, sastopams dabas izcelsmes produktos un dzērienos, taču viela iedarbojas toksiski uz putniem un dzīvniekiem.

Metāndienons – anaboliskais steroīds ar izteiktu anabolisko un androgēnu aktivitāti, plaši lietots dopings. Viens no izplatītākajiem un vecākajiem šīs klases preparātiem tirgū. Lieto orāli, satur alkilgrupu 17- pozīcijā, tādēļ ir hepatoksisks.

### 2.5.2. Vielas degradācija reaktorā

Uz analītiskiem svāriem nosver 40 mg paracetamola, 40 mg ibuprofēna, 40 mg kofeīna, 40 mg BAC C12, 20 mg metāndienona, pārnes 10 mL mērkolbā, pievieno 200 µL acetonitrila, 400 µL metanola, 100 µL ūdens, izšķīdina, atšķaida ar ūdeni līdz mērziņam (novērojama opalescence), samaisa. Iegūto šķīdumu pārnes 250 mL mērkolbā, atšķaida ar ūdeni līdz

mērzīmei, samaisa. Iegūto šķīdumu pārnes reaktorā, ieslēdz ultraskaņas ģeneratorus, aerosola maisītāju, augstsprieguma avotu. Fiksē laiku, periodiski uzņemot 500 µL analizējamā parauga.

### 2.5.3. Reaktorā iegūta šķīduma analīze AEŠH/UV sistēmā

Degradācijas produktu analīzei tiek izmantota AEŠH sistēma *Waters 2695* ar DAD detektoru *Waters 2998*. Eluēšana notika gradienta režīmā. Izmantotie izstrādāti apstākļi ir aprakstīti 2.5.2 tabulā.

2.5.2. tabula

#### AEŠH/UV analīzes apstākļi

<b>Kolonna:</b>	Waters X-select HSS C-18, 4,6 x 150 mm, daļiņu izmērs 3,5 µm			
<b>Kolonnas temperatūra:</b>	35 °C;			
<b>Paraugu temperatūra:</b>	15 °C;			
<b>Kustīgā fāze A:</b>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ar TFA maisījums;			
<b>Kustīgā fāze B:</b>	Acetonitrīls			
<b>Izmantots gradients:</b>	Laiks, (min)	Plūsma, (mL/min)	Kustīgā fāze A, %	Kustīgā fāze B, %
	0	1,0	95	5
	3	0,20	95	5
	15	0,20	20	20
	20	0,20	20	20
	21	0,20	95	5
	30	0,20	95	5
<b>Ievadītā parauga tilpums:</b>	10 µL;			
<b>Blīvju mazgāšanas šķīdums:</b>	10 % MeOH;			
<b>Adatas mazgāšanas šķīdums:</b>	10 % MeOH;			
<b>Spektra uzņemšanas diapazons;</b>	205 – 400 nm			

### 2.5.4. Šķīdumu pagatavošana AEŠH/UV sistēmā

**Kustīgā fāze A:** Uz tehniskiem svariem nosver 1,5 g bezūdens NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1000 mL mērkolbā. Atšķaida ar ūdeni līdz mērzīmei, izšķīdina. 1,0 mL koncentrētas TFA pārnes iegūtajā šķīdumā, samaisa.

**Adatas un blīvju mazgāšanas šķīdumus:** Samaisa kopā 100 mL metanola un 900 mL ūdens.

**Šķīdums parauga atšķaidīšanai:** Samaisa kopā 60 mL metanola un 40 mL acetonitrila.

**Reaktorā iegūtā maisījuma analīzē.** No reaktora maisījuma paņem 500 µL šķīduma, pievieno 100 µL šķīduma parauga atšķaidīšanai, samaisa. Paraugu iztur, kamēr šķīdums kļūst dzidrs (no 5 s līdz 20 s). Pievieno 500 µL ūdens. Iegūto šķīdumu ievieto hromatogrāfiskā pudelītē ar ieliktni un analizē.

### 3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

#### 3.1. Vizuālie novērojumi, DIPEA joslas laukuma izmaiņas, degradācijas produktu izpēte ar AEŠH/MS metodi.

##### 3.1.1. Vizuālie novērojumi

Izlāde hromatogrāfiskajā pudelītē ir novērota gan koronizlādes, gan DBD procesā. DBD procesā notiek tvaika fāzes (DIPEA ar gaisu un ūdens tvaikiem) uzliesmošana un hromatogrāfiskās pudelītes sadalīšanās gabalos. DIPEA degšanas laikā notika spiediena lēciens, taču, visticamāk, stikla sienas sabrukšanu iniciē siltums, kuru izdala DBD. Koronizlādes garums DIPEA tvaikos ir novērojami lielāks par koronizlādes garumu gaisā.

Samazinot attālumu starp aktīvo un pasīvo elektrodu, ir novērota koronizlādes formas maiņa uz DBD vai lokizlāde. Koronizlādei pārejot citā izlādes formā, novērota strāvas stipruma palielināšanās. Dažreiz strāvas stipruma palielināšanās un izlādes formas maiņa tika novērota pie konstanta attāluma starp elektrodiem. Teorētiski slēgtā traukā jonizētas gāzes molekulu skaits pieaug, bet pretestība starp elektrodiem samazinās.

Lokizlāde ir pamanāma arī DBD procesā. Stiklā attīstās jonu vadāmība, trauka sienas uzkaršanās dēļ.

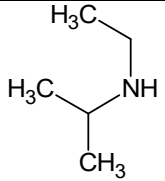
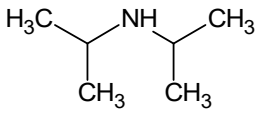
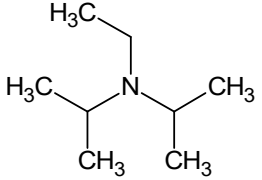
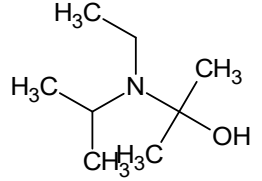
##### 3.1.2. DIPEA joslas laukuma izmaiņas

DIPEA josla tika novērota gan salīdzināšanas paraugā, gan ar koronizlādi nodegradētā paraugā. Pēc eksperimenta DIPEA daudzums samazinājās par 24 % attiecībā pret salīdzināšanas paraugu.

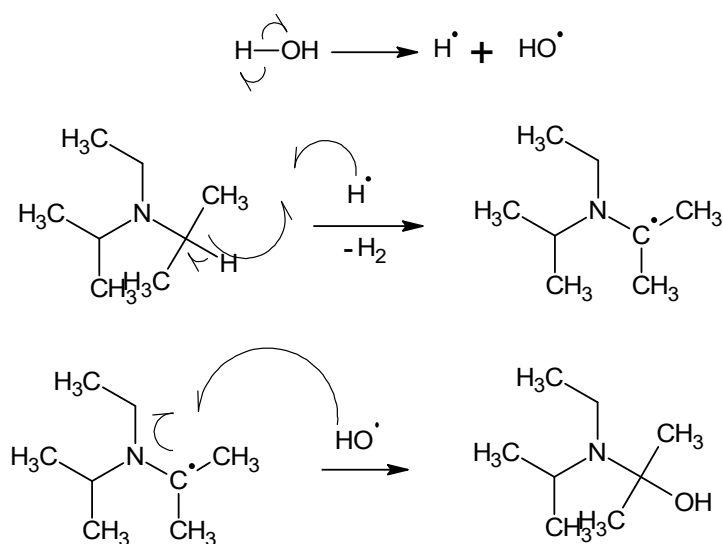
##### 3.1.3. DIPEA degradācijas produktu izpēte

Ar koronizlādi degradētā paraugā ir atrastas četras pilnīgi atdalītas joslas (sk. 5., 6. pielikumu). Vielas identificēšanai katrai no joslām ir uzņemts masu spektrs (sk. 7. pielikumu). Izvērtējot iegūto informāciju, 3.1.1. tabulā ir parādītas iespējamās degradācijas produktu struktūrformulas, kā arī joslu izdalīšanas laiki.

## Koronizlādes procesā iegūtie DIPEA degradācijas produkti

Joslas Nr.	RT, min	RRT	m/z	Vielas struktūrformula	Vielas nosaukums
1.	8,7	0,73	88,0		N-etilpropān-2-amīns
2.	10,7	0,89	102,0		N-(propān-2-il)propan-2-amīns
3.	12,0	-	130,1		DIPEA
4.	13,6	1,13	146,6		2-[Etil(propān-2-il)amino]propan-2-ols

Balstoties uz informāciju, ka reakcijas koronizlādē notiek pēc brīvo radikāļu reakcijas mehānisma, izvirzīts iespējamais mehānisms par komponenta Nr. 4. veidošanos (sk. 3.1.1. att.).



3.1.1. att. Iespējamā 2-[etil(propān-2-il)amino]propan-2-ola veidošanās shēma

### 3.2. Vizuālie novērojumi propān-1-ola, propān-2-ola un pentāna joslu laukuma izmaiņas, degradācijas produktu izpēte ar GH/MS metodi

#### 3.2.1. Vizuālie novērojumi

Izlāde hromatogrāfiskajā pudelītē ir novērota gan koronizlādes, gan DBD procesā. Koronizlādes garums vizuāli nedaudz mazāks par koronizlādes garumu gaisā, un dažreiz īsāks par koronizlādes garumu DIPEA tvaikos. DBD un koronizlādes procesā uzliesmošanas vai degšanas pazīmes nav novērotas. DBD procesā novēro šķīduma agregātstāvokļa pāreju no šķidrās fāzes tvaiku fāzē.

#### 3.2.2. Propān-1-ola, propān-2-ola un pentāna joslu laukuma izmaiņas

Modeļsavienojumu pamatjoslas laukuma izmaiņas ir apkopotas 3.2.1 tabulā.

3.2.1. tabula

**Modeļsavienojumu pamatjoslas laukuma izmaiņas**

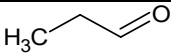
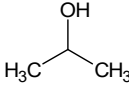
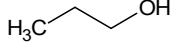
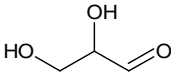
Modeļsavienojums	Joslas laukuma izmaiņa, %	
	Degradācija ar koronizlādi	Degradācija ar DBD
Propān-1-ols	2,14	12,1
Propān-2-ols	2,38	35,6
Pentāns	4,53	99,9

No 3.2.1 tabulas izriet, ka modeļsavienojumu degradācija ar koronizlādi nav tik efektīva salīdzinājumā ar degradāciju ar DBD. Iegūtais rezultāts ļauj secināt par līdzību AC un DC koronizlādes procesos un parāda zemu efektivitāti jonu kustības dēļ. DBD procesā izlādēm piemīt īss dzīves laiks un ir novērojama lielāka brīvo radikālu koncentrācija, līdz ar to arī augstāka modeļsavienojumu degradācijas pakāpe. Veicot pentāna degradāciju ar DBD izlādi, tās pamatjoslas laukuma izmaiņa sasniedz 100 %. Tas liecina par pilno modeļsavienojumu sadalīšanu. Konstatēts, ka abu izlāžu gadījumā pentāna sadalīšanas pakāpe ir augstākā par atbilstošiem propanoliem.

#### 3.2.3. Propān-1-ola degradācijas produktu izpēte

Lai identificētu joslas, kas radās ar koronizlādi degradētā paraugā, tika izmantota GH/MS NIST datu bāze. 3.2.2. Tabulā ir apkopota informācija par propān-1-ola degradācijas produktiem, kas iegūti ar koronizlādi. Tabulā ir minētas joslas ar pietekami izteiktu signālu (S/N > 11).

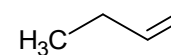
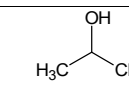
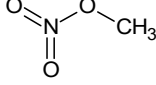
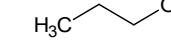
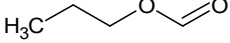
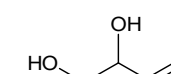
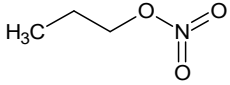
## Koronizlādes procesā iegūtie propān-1-ola degradācijas produkti

Joslas RT, min	RRT	SI, %	Vielas nosaukums	Vielas struktūrformula	Piezīmes
2,12	0,45	95	Propānāls		Degradācijas pamatprodukts
2,53	0,54	97	Propān-2-ols		Vielā atrasta salīdzināšanas paraugā
4,72	-	-	Propān-1-ols		Modeļsavienojums
5,40	1,15	84	2,3-Dihidroksipropanāls		Sakritības faktors iz zems, viela atrasta salīdzināšanas paraugā

Propān-1-ola degradācijas procesā (ar koronizlādi) veidojas viens produkts – propanāls. Iespējams izvirzīt domu, ka degradācija ar AC koronizlādi ir pakāpeniska un ļauj to izmantot arī kā sintezēs paņēmieni.

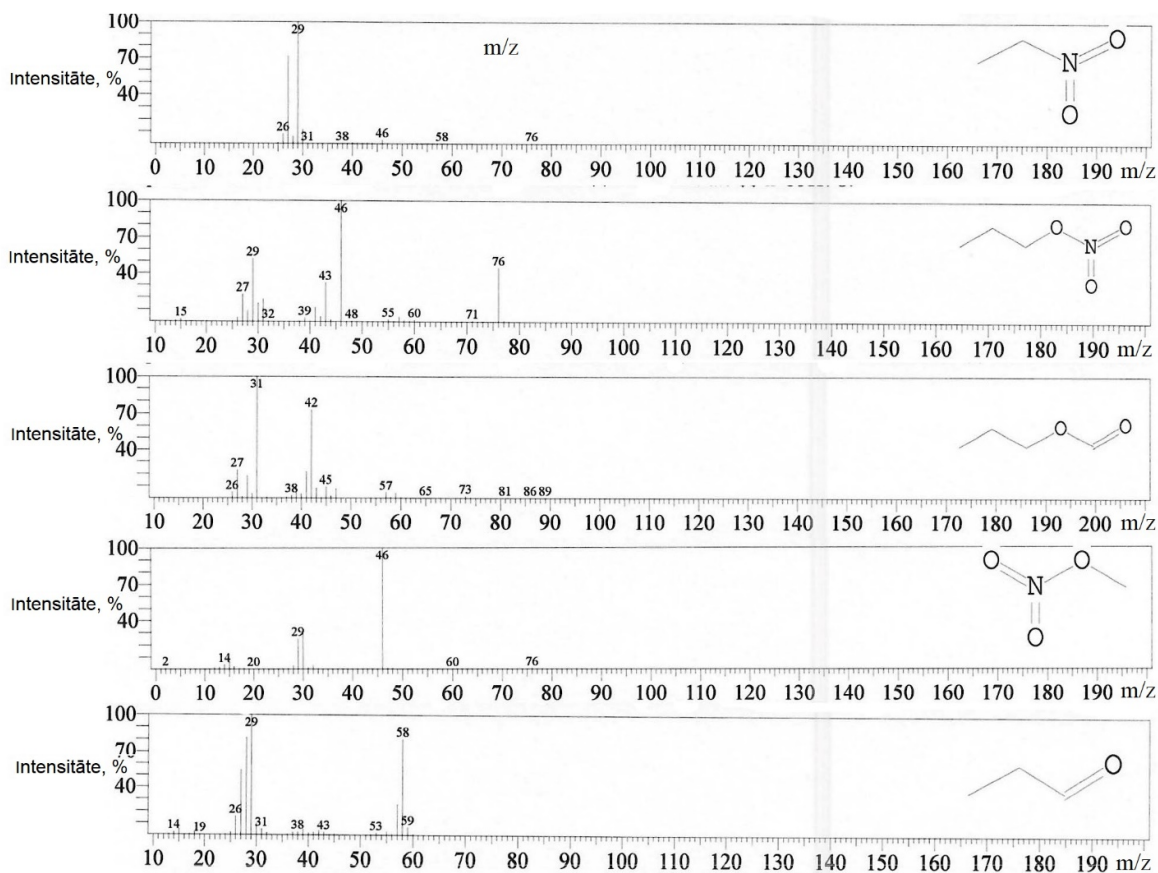
3.2.3. Tabulā ir aprakstīti propān-1-ola degradācijas produkti, kas tika iegūti DBD procesā.

## DBD procesā iegūtie propān-1-ola degradācijas produkti

Joslas RT, min	RRT	SI, %	Vielas nosaukums	Vielas struktūrformula	Piezīmes
2,12	0,45	95	Propānāls		Degradācijas pamatprodukts
2,53	0,54	97	Propān-2-ols		Vielā atrasta salīdzināšanas paraugā
2,90	0,62	92	Metilnitrāts		-
4,71	-	-	Propān-1-ols		Modeļsavienojums
4,85	1,03	94	N-propilformāts		-
5,40	1,15	84	2,3-Dihidroksipropanāls		Sakritības faktors ir zems, viela atrasta salīdzināšanas paraugā
5,37	1,14	91	N-propil nitrāts		-

Joslas RT, min	RRT	SI, %	Vielas nosaukums	Vielas struktūrformula	Piezīmes
7,92	1,68	94	Nitroetāns	<chem>CC(=O)N</chem>	-

DBD procesā degradācija notiek straujāk. Ir atrasts brīvo radikāļu reakcijas pievienošanas produkts. Dažādi produkti (RRT = 2,90, RRT = 5,37, RRT = 7,92) satur nitrogrupu. Tas liecina, ka procesā piedalās  $\bullet\text{NO}_2$  radikāļi, kas veidojas reakcijā starp gaisa slāpekli un skābekli.  $\text{N}_2$  molekulas jonizācijas potenciāls ir samērā augsts ( $I_p = 15,58$  eV) un salīdzināms ar argona jonizācijas potenciālu ( $I_p = 15,76$  eV) [61]. No tā seko: reakcijā piedalās elektroni ar enerģiju vairāk par 15 eV, vai notiek maisījuma stipra karsēšana (dažādi tūkstoši kelvini). Dažu iegūto savienojumu spektri ir parādīti 3.2.1. att.

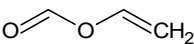
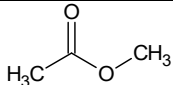
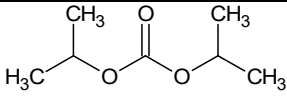
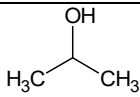
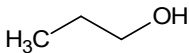


3.2.1. att. Propānāla, metilnitrāta, n-propilformāta, n-propil nitrāta un nitroetāna iegūtie MS spektri

### 3.2.4. Propān-2-ola degradācijas produktu izpēte

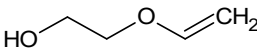
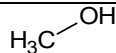
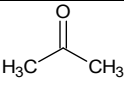
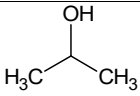
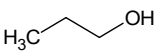
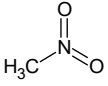
3.2.4. tabulā ir apkopota informācija par propān-2-ola degradācijas produktiem, kas iegūti ar koronizlādi. Tabulā ir minētas joslas ar pietiekami izteiktu signālu ( $S/N > 11$ ).

## Koronizlādes procesā iegūtie propān-2-ola degradācijas produkti

Joslas RT, min	RRT	SI, %	Vielas nosaukums	Vielas struktūrformula	Piezīmes
1,32	0,46	88	Etenil formāts		-
1,89	0,66	81	Metil acetāts		-
2,70	0,95	73	Dipropān-2-ilkarbonāts		Vielā atrasta salīdzināšanas paraugā
2,85	-	-	Propān-2-ols		Modeļsavienojums
3,98	1,40	97	Propān-1-ols		Vielā atrasta salīdzināšanas paraugā

3.2.5. tabulā ir aprakstīti propān-2-ola degradācijas produkti, kas iegūti DBD procesā.



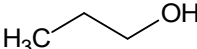
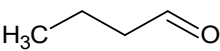
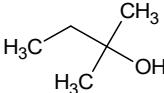
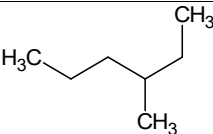
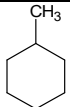
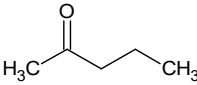
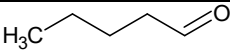
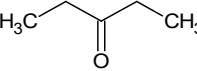
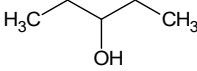
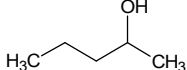
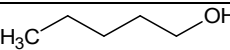
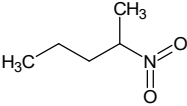
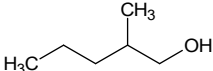
## DBD procesā iegūtie propān-2-ola degradācijas produkti

Joslas RT, min	RRT	SI, %	Vielas nosaukums	Vielas struktūrformula	Piezīmes
1,32	0,46	87	2-(Eteniloksi)etān-1-ol		-
1,48	0,52	86	Metanols		-
2,22	0,78	95	Propān-2-ons		Degradācijas pamatprodukts
2,85	-	-	Propān-2-ols		Modeļsavienojums
3,98	1,40	92	Propān-1-ols		Vielā atrasta salīdzināšanas paraugā
4,18	1,47	93	Nitrometāns		-

## 3.2.5. Pentāna degradācijas produktu izpēte

3.2.6. Tabulā ir apkopota informācija par pentāna degradēšanas produktiem, kas iegūti ar koronizlādi. Tabulā ir minētas joslas ar pietiekami izteiktu signālu (S/N > 11).

## Koronizlādes procesā iegūtie pentāna degradācijas produkti

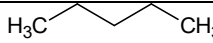
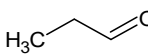
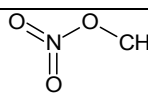
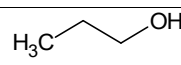
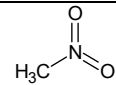
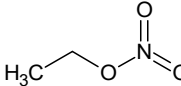
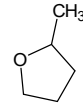
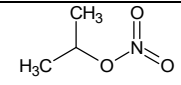
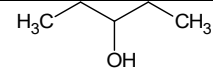
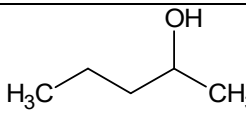
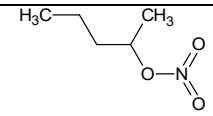
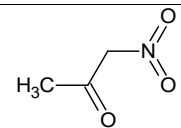
Joslas RT, min	RRT	SI, %	Vielas nosaukums	Vielas struktūrformula	Piezīmes
1,81	-	-	Pentāns		Modeļsavienojums
2,67	1,48	94	Ciklopentāns		Vielā atrasta salīdzināšanas paraugā
3,83	2,12	96	Propān-1-ols		-
4,03	2,23	95	Butānāls		-
6,45	3,56	97	2-Metilbutān-2-ols		-
6,92	3,82	94	3-Metilheksāns		Vielā atrasta salīdzināšanas paraugā
8,48	4,69	94	Metilcikloheksāns		Vielā atrasta salīdzināšanas paraugā
8,77	4,85	97	Pentān-2-ons		-
9,08	5,02	96	Pentanāls		-
9,35	5,17	97	Pentān-3-ons		-
10,57	5,84	95	Pentān-3-ols		-
10,68	5,90	96	Pentān-2-ols		-
14,12	7,80	94	Pentān-1-ols		-
17,05	9,42	92	2-Nitropentāns		Degradācijas pamatprodukts
18,08	9,99	89	2-Metilpentān-1-ols		-

Pentāna degradācijas procesā ir atrasti vairāki produkti. Veicot degradāciju ar koronizlādi, tikai modeļsavienojuma pentāna gadījumā ir konstatēts slāpekli saturošs savienojums (RRT = 9,42).

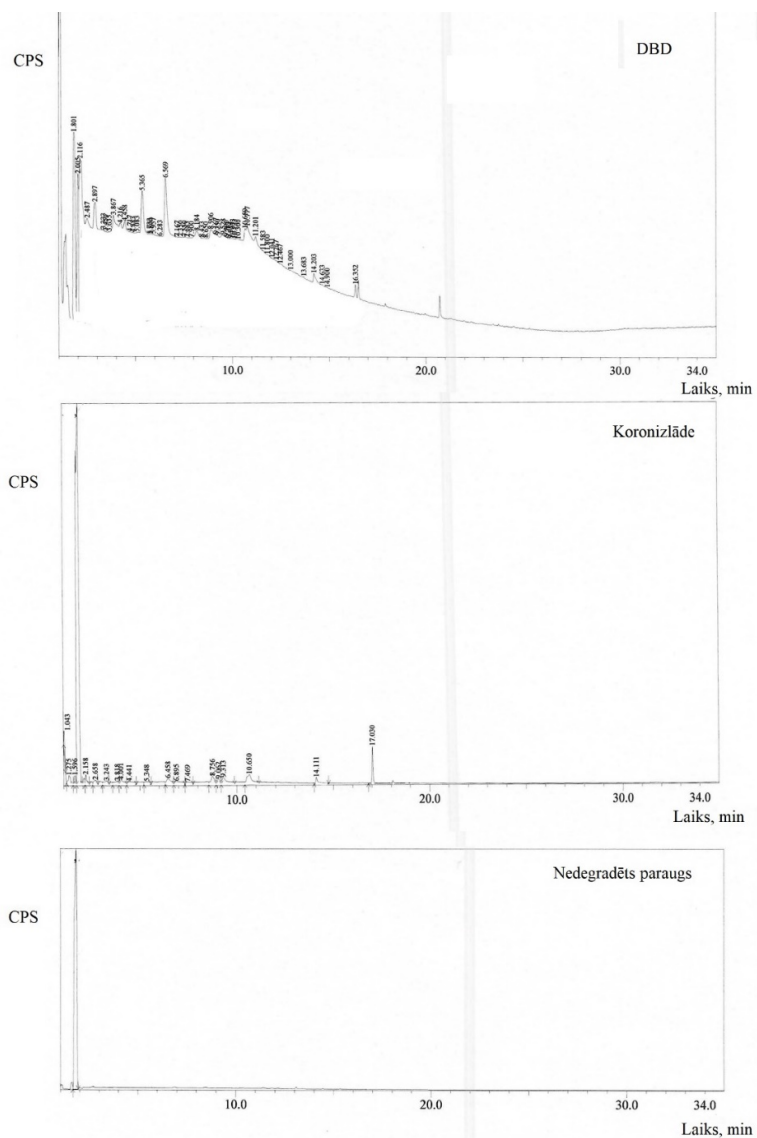
3.2.7. tabulā ir parādīti pentāna degradācijas produkti, kas iegūti DBD procesā.

3.2.7. tabula

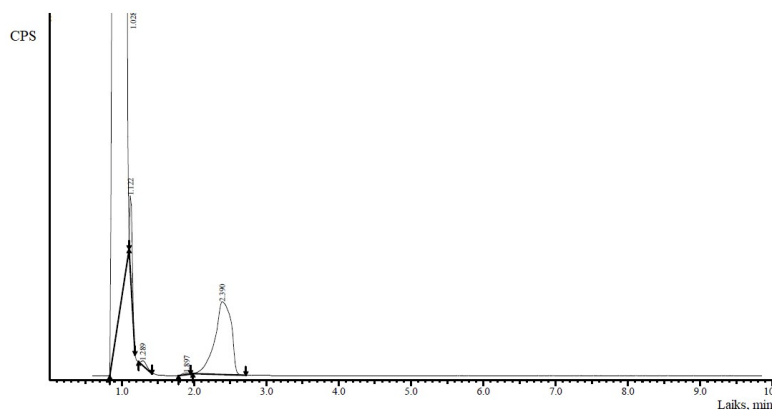
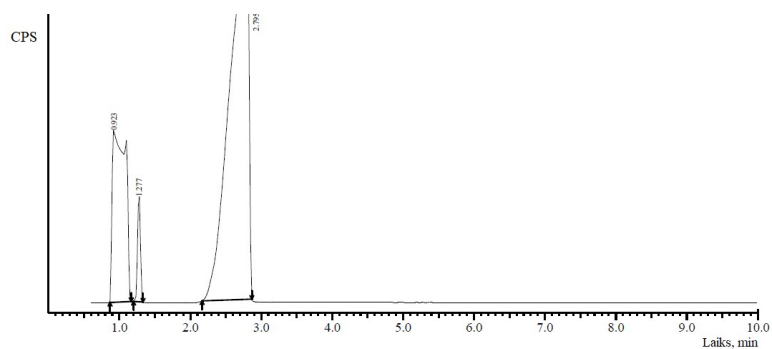
**DBD procesā iegūtie pentāna degradācijas produkti**

Joslas RT, min	RRT	SI, %	Vielas nosaukums	Vielas struktūrformula	Piezīmes
1,81	-	-	Pentāns		Modeļsavienojums
2,15	1,19	94	Propanāls		Viens degradācijas pamatproduktiem
2,88	1,59	94	Metilnitrāts		Viens no degradācijas pamatproduktiem
3,88	2,14	88	Propān-1-ols		-
4,23	2,33	91	Nitrometans		-
5,35	2,96	96	Etilnitrāts		Viens no degradācijas pamatproduktiem
6,58	3,64	94	2-Metiloksolans		Viens no degradācijas pamatproduktiem
8,17	4,51	91	Propan-2-il nitrāts		-
10,68	5,90	96	Pentān-3-ols		-
10,80	5,97	94	Pentān-2-ols		-
16,50	9,12	91	Pentān-2-il nitrāts		-
20,73	11,45	88	1-Nitropropān-2-ons		-

DBD pentāna degradācijas procesā veidojas vairāki produkti, pārsvarā: propanāls, metilnitrāts, metilnitrāts un 2-metiloksolans.

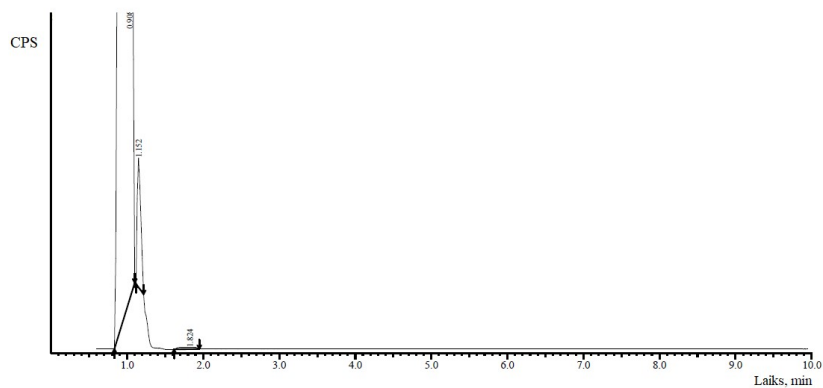


modeļsavienojumu (propan-2-ola un pentāna) degradācija tika veikta argona atmosfērā. Propān-2-ola degradēšanas laikā ir novērota modeļsavienojuma joslas izmēra izmaiņas (sk. 3.2.3. att.).



**3.2.3. att. Propān-2-ola hromatogrammas pirms (augšā) un pēc (apakšā) degradācijas argona atmosfērā**

Hromatogramma pentānam, pēc degradācijas argona atmosfērā parādīta 3.2.4. att..



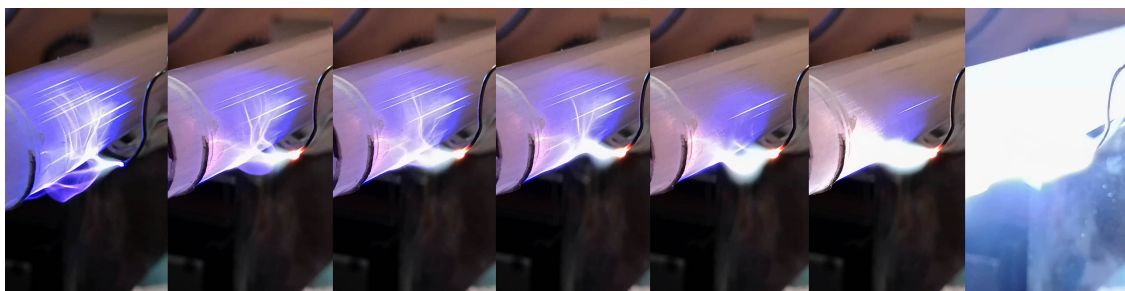
**3.2.4. att. Pentāna hromatogramma pēc degradācijas argonā atmosfērā**

Pentāna joslas (RT = 1,82 min) signāls ir niecīgs, notiek praktiski pilnīga pentāna degradācija.

### 3.3. Reaktora darbība, degradējamās vielas, to analīze

#### 3.3.1. Vizuāli novērojumi

Abu reaktoru konstrukcijās ir novērojama DBD izlādes veidošanās (sk. 9. - 10. pielikumu). Keramiskā dielektriķa izmantošanas gadījumā izlāde ir blīvāka un intensīvāka. Ultraskaņas iedarbības dēļ veidojas stabils aerosols, bet maisīšana uzlabo tā saskarsmi ar izlādi. Ir novērota aerosola agregācija uz dielektriķa slāņa un tā atkārtota iztvaikošana. Pēc dažām minūtēm notiek degradējamā šķīduma krāsas izmaiņa (ar laiku šķīdums paliek dzeltenīgs). Pirmā reaktora versija bija bojāta pēc ilgstošā darbības laika. Kvarca stikla dielektriķī izveidojās caurums lokālas pārkarsēšanas dēļ. Tika veikts eksperiments, lai pārbaudītu kvarca stikla izturību. Eksperimenta laikā novērota daudz ātrāka dielektriķa bojāšanās nekā reaktorā darbības laikā. No tā seko, ka aerosola daļiņas ir spējīgas atdzesēt gan elektrodus, gan dielektrisko slāni. Pakāpeniska dielektriķa uzkaršanās un bojāšana ir parādīta 3.3.1. att. Ir novērojama izlādes formas izmaiņa (no DBD uz lokizlāde) un strāvās pieaugums elektriskā ķēdē.



3.3.1. att. Dielektriķa bojāšana lokālas pārkarsēšanas dēļ

Temperatūra lokizlāde ir daudz lielākā par DBD, un siltuma daudzums kas izdalās uz DBD dielektriskā slāņa pieaugs daudzkārt. Bojātais dielektriskais slānis ir parādīts 3.3.2. att.

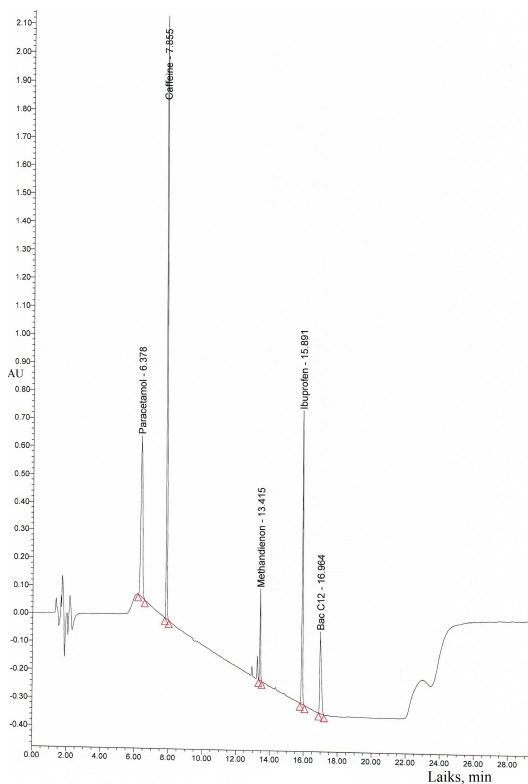


3.3.2. att. Caurumi dielektriskā slānī, izveidojušies lokālas pārkarsēšanas dēļ

Tālākiem eksperimentiem izvēlējamies otru reaktora versiju. Degradācijas procesā strāva atradās 17,5 mA robežās, bija novērojamas nelielas strāvas svārstības.

### 3.3.2. Reaktorā iegūtā šķīduma analīze AEŠH/UV sistēmā

Reaktorā darbības laikā iegūtie šķīdumi tika analizēti AEŠH/UV sistēmā. Raksturīga iegūtā hromatogramma ir parādīta 3.3.3. att.



### 3.3.3. att. Reaktorā iegūtā šķīduma hromatogramma (AEŠH/UV)

Iegūtai hromatogrammai tika pārbaudīti joslu parametri: teorētisko šķīvju skaits, joslu simetrija, S/N attiecība, kā arī joslu homogenitāte. Iegūtie rezultāti ir apkopoti 3.3.1 tabulā.

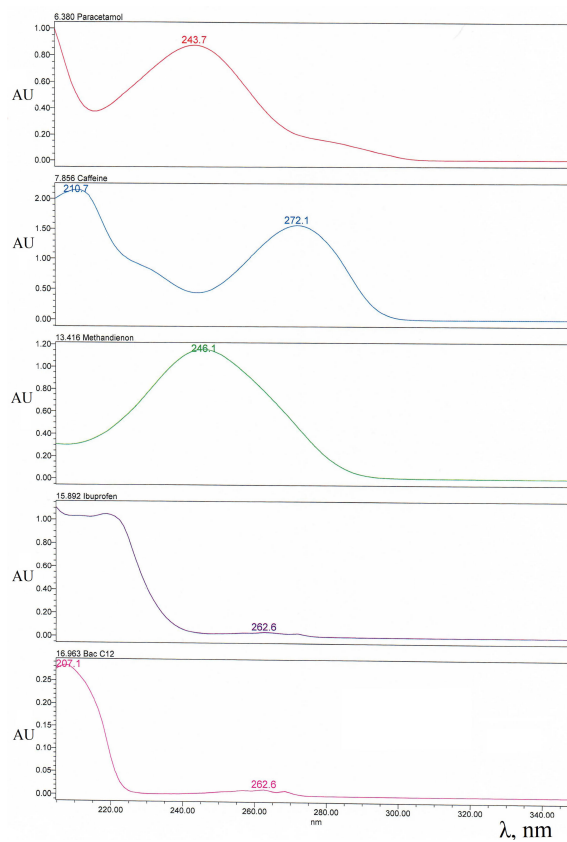
3.3.1. tabula

Iegūto joslu raksturojums

Vielā	Joslas RT, min	As	Teorētisko šķīvju skaits*	Joslas homogenitāte	S/N pie 0,08 mg/mL (nedeģradēts šķīdums)	Teorētiskais LOQ, mg/mL
Paracetamols	6,41	1,0	14300	Homogēna	533	0,002
Kofeīns	7,85	1,1	122000	„	2055	0,0004
Metāndienons	13,41	1,2	345000	„	294	0,003
Ibuprofens	15,82	1,1	44910	„	988	0,0008
BAC C12	17,02	1,3	129000	„	259	0,003

\*-Vērtībai ir informatīva nozīme, jo hromatogramma iegūta gradienta režīmā

Joslu iegūtie spektri ir parādīti 3.3.4. att.



3.3.4. att. Iegūto joslu UV absorbcijas spektri

### 3.3.3. Degradējamās vielas koncentrācija atkarībā no laika

Reaktorā degradējamā šķīduma analīzes dati tika apstrādāti un apkopoti 3.3.2. tabulā.

3.3.2. tabula

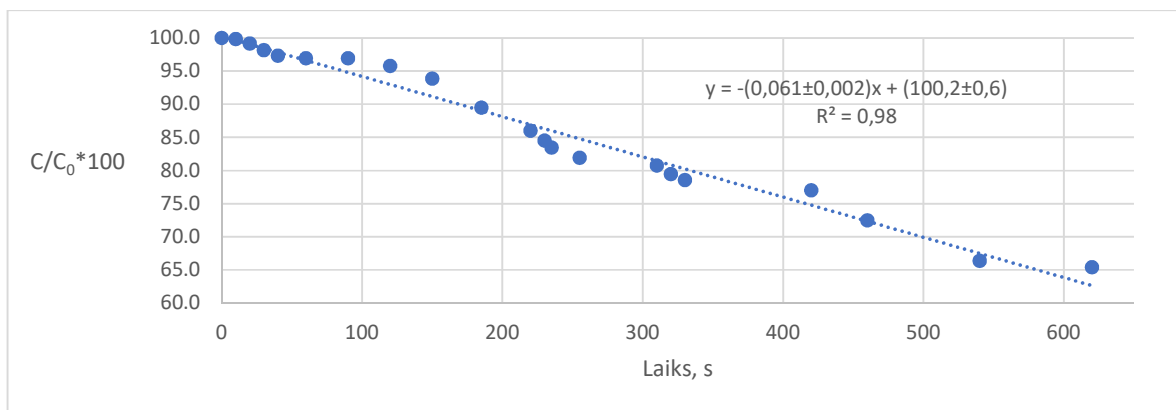
**Vielas koncentrācija reaktorā, atkarība no laika**

Laiks, s	Paracetamols		Kofeīns		Metāndienons		Ibuprofēns		BAC C12	
	Joslas laukums, mV*s	Vielas daudzums reaktorā, %	Joslas laukums, mV*s	Vielas daudzums reaktorā, %	Joslas laukums, mV*s	Vielas daudzums reaktorā, %	Joslas laukums, mV*s	Vielas daudzums reaktorā, %	Joslas laukums, mV*s	Vielas daudzums reaktorā, %
0	2059932	100,0	4549760	100,0	428048	100,0	1728957	100,0	828761	100,0
10	2056494	99,8	4532315	99,6	426548	99,6	1704992	98,6	827149	99,8
20	2042590	99,2	4531805	99,6	422476	98,7	1661127	96,1	825762	99,6
30	2021913	98,2	4531288	99,6	420460	98,2	1635901	94,6	820461	99,0
40	2004849	97,3	4512571	99,2	408685	95,5	1563521	90,4	819485	98,9
60	1996866	96,9	4499125	98,9	404325	94,5	1554963	89,9	815952	98,5
90	1996669	96,9	4495283	98,8	403082	94,2	1544697	89,3	801107	96,7
120	1972880	95,8	4472801	98,3	402037	93,9	1508660	87,3	799508	96,5
150	1933545	93,9	4430842	97,4	395958	92,5	1443103	83,5	785727	94,8
185	1843435	89,5	4429745	97,4	375911	87,8	1324646	76,6	751679	90,7
220	1771868	86,0	4426970	97,3	369502	86,3	1295940	75,0	746122	90,0
230	1741147	84,5	4409558	96,9	359529	84,0	1161704	67,2	727904	87,8

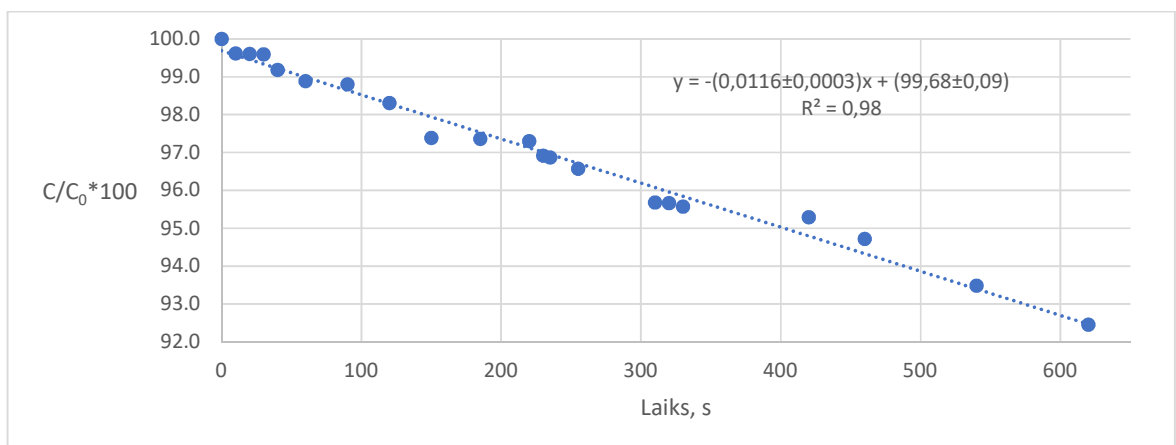
### 3.3.2. tabulas turpinājums

Laiks, s	Paracetamols		Kofeīns		Metāndienons		Ibuprofēns		BAC C12	
	Joslas laukums, mV*s	Vielas daudzums reaktorā, %	Joslas laukums, mV*s	Vielas daudzums reaktorā, %	Joslas laukums, mV*s	Vielas daudzums reaktorā, %	Joslas laukums, mV*s	Vielas daudzums reaktorā, %	Joslas laukums, mV*s	Vielas daudzums reaktorā, %
235	1719401	83,5	4407352	96,9	356968	83,4	1107288	64,0	719888	86,9
235	1719401	83,5	4407352	96,9	356968	83,4	1107288	64,0	719888	86,9
255	1687797	81,9	4393799	96,6	353595	82,6	1071113	62,0	711182	85,8
310	1663642	80,8	4353277	95,7	351324	82,1	1053608	60,9	699068	84,4
320	1637031	79,5	4352544	95,7	349036	81,5	1040680	60,2	695745	84,0
330	1618589	78,6	4348303	95,6	340142	79,5	1033296	59,8	686882	82,9
420	1586785	77,0	4335562	95,3	333802	78,0	950800	55,0	652926	78,8
460	1493463	72,5	4309528	94,7	323247	75,5	808504	46,8	648887	78,3
540	1367718	66,4	4253319	93,5	304586	71,2	657174	38,0	595714	71,9
620	1347780	65,4	4206503	92,5	297271	69,4	476823	27,6	578276	69,8

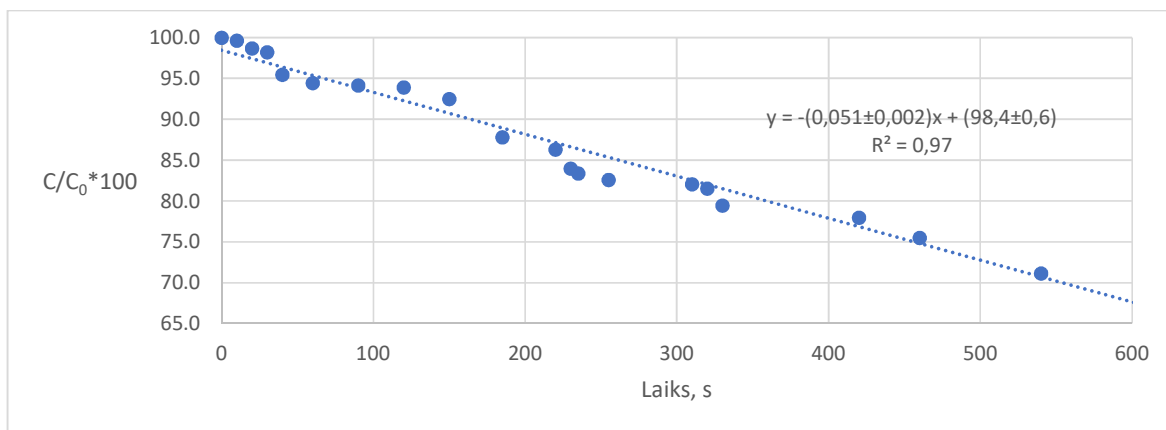
Izpētot iegūtās vērtības visiem degraģējamiem savienojumiem, tika konstruētas līknes, kuras ir parādītas 3.3.5. – 3.3.9. att.



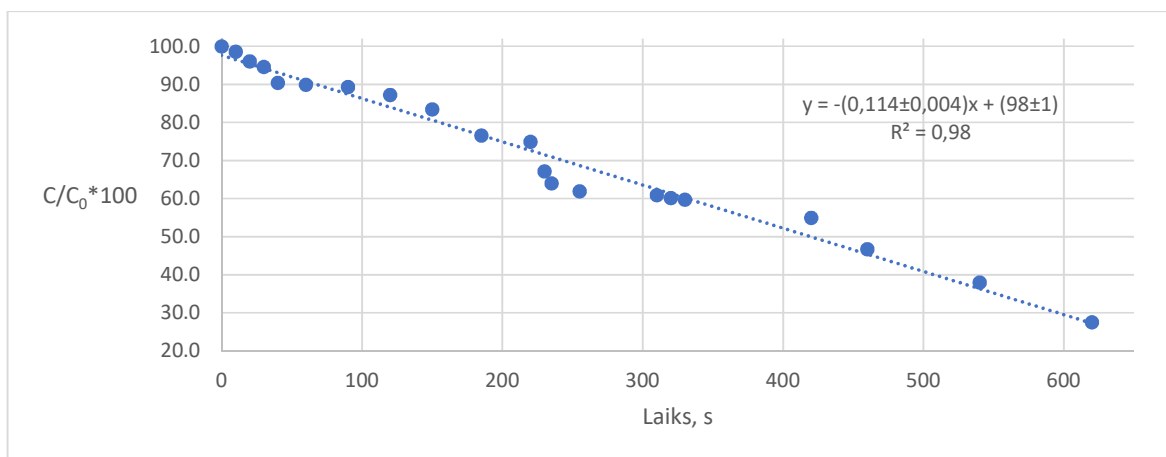
3.3.5. att. Paracetamola koncentrācija atkarība no degraģācijas laika



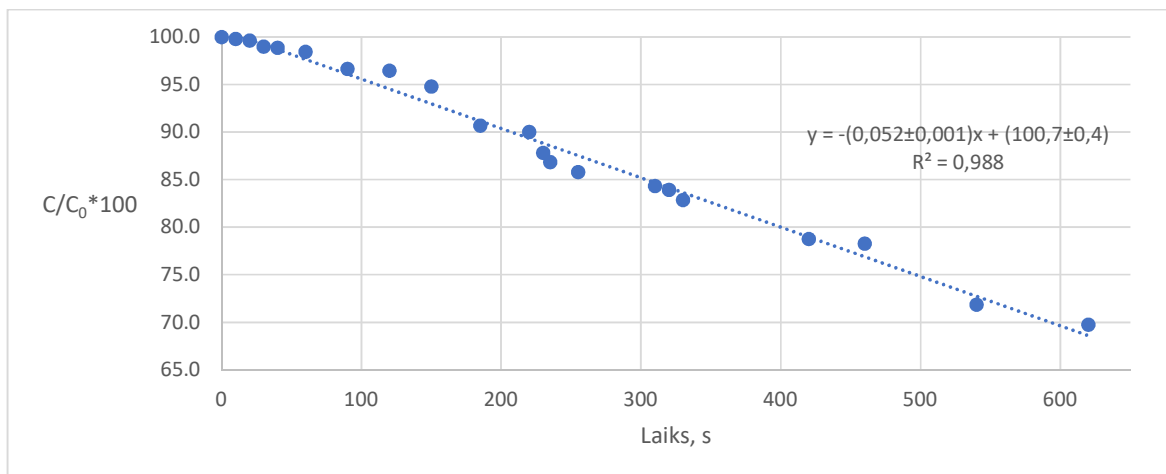
3.3.6. att. Kofeīna koncentrācija atkarība no degraģācijas laika



3.3.7. att. Metandienona koncentrācija atkarība no degradācijas laika



3.3.8. att. Ibuprofēna koncentrācija atkarība no degradācijas laikā



3.3.9. att. BAC C12 koncentrācija atkarība no degradācijas laikā

Novērojama degradētās vielas daudzuma lineāra atkarība no reaktora darbības laika. Iegūtie līknes vienādojumi parāda nultās pakāpes reakcijas tipu. Ir trīs faktori, kuri raksturo reakcijas kinētiku. Pirmais - ierobežots šķīduma kontakts ar DBD izlādi. Otrais, pats svarīgākais – ultraskaņas ģeneratora ierobežota spēja ražot aerosolu (eksperimentāli noteikta vērtība  $(0,1 \pm$

0,03) mL/s vienam ultraskaņas ģeneratoram). Trešais – brīvo radikāļu daudzums ir proporcionāli atkarīgs no pievadītās enerģijas. Pie konstanta sprieguma un strāvas lieluma, iegūtais brīvo radikāļu daudzums ir atkarīgs no izlādes laika.

Degradācijas pakāpe ibuprofēnam sasniedz 72,4 % pēc 620 sekundēm. Viszemākā degradācijas pakāpe ir novērojama kofeīnam (7,5 %). Paracetamolam, metāndienonam, un BAC C12 degradācijas pakāpes ir līdzīgas un atrodas 30,2 % – 34,6 % robežās.

### 3.3.4. Reaktoram pievadītais enerģijas daudzums

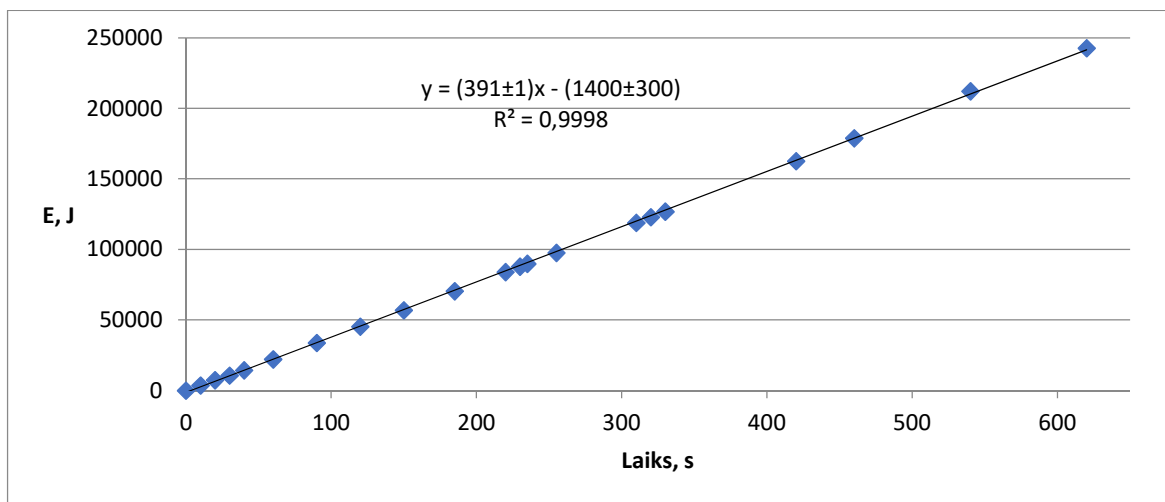
Katra parauga ņemšanas laika posmā tika fiksēti elektriskas ķēdes parametri. Iegūtie dati ir apkopoti 3.3.3. tabulā.

3.3.3. tabula

Reaktora darbības parametri

Laiks, s	Spriegums uz dalītāja, kV	Vid. strāva ķēdē, mA	Pievadītā jauda, VA	Pievadītā enerģija (summa katrā posmā), J
0	22,0	16,5	363	0
10	22,0	16,5	363	3630
20	22,1	17,0	376	7387
30	19,9	16,5	328	10671
40	22,0	17,0	374	14411
60	22,1	17,5	387	22146
90	22,1	17,5	387	33748
120	22,1	17,5	387	45351
150	22,1	17,5	387	56953
185	22,1	17,5	387	70489
220	22,1	17,5	387	84026
230	22,1	17,5	387	87893
235	22,4	18,0	403	89909
255	22,2	17,5	389	97679
310	21,5	18,0	387	118964
320	22,0	18,0	396	122924
330	22,0	18,0	396	126884
420	22,1	18,0	398	162686
460	22,0	18,5	407	178966
540	21,9	19,0	416	212254
620	21,8	17,5	382	242774

No iegūtiem datiem tika konstruēta likne, kas ir parādīta 3.3.10. att.



### 3.3.10. att. Pievadītās enerģijas vērtības atkarība no laika

Veicot iegūto datu analīzi, ir novērojama pievadītās enerģijas lineāra atkarība no eksperimenta laika. Novērojamas nelielas (0,5 kV) sprieguma un strāvas (2 mA) fluktuācijas. Augstsprieguma barošanas avots nav stabilizēts, un barošanas tīkla ilgtermiņa (0,1 s, skaitļots *ElectroDroid* programmatūrā)) sprieguma svārstības (“2.2.2. att. Augstsprieguma avota shēma, būvēta pēc pustilta tehnoloģijas, C9 kapacitātes ietekme”) izraisa attiecīgās izejas HV svārstības. Strāvas svārstības ir proporcionāli atkarīgas no reaktorā pievadītā sprieguma. Vizuāli novērojot strāvas lielumus eksperimentā laikā (ārpus tiem, kas ir norādīti tabulā), strāvas stiprums ir atkarīgs ne tikai no pievadītā sprieguma lieluma, bet arī no aerosola blīvuma izlādes zonā, DBD dielektriskā slāņa piesārņošanas, izlādes formas, dielektriķa temperatūras. Teorētiski strāvas stiprums eksperimenta laikā var būt atkarīgs arī no dielektriķa polarizācijas zonu izvietojuma, kuru daudzums var svārstīties no simta līdz simtiem tūkstošu. Augstāk minēto parametru iedarbības-laika ietekme uz strāvas lielumu ir parādīta 3.3.4. tabulā. Šie parametri ietekmē strāvas stipruma izmaiņu ilgumu.

### 3.3.4. tabula

#### Strāvu ietekmējošie faktori

Ietekmējošais faktors	Iedarbības laiks	Komentāri
Aerosola blīvuma izlādes zona	No 0,5 s – 1 s līdz ilgāks > 10 min	Zinot ka ultraskaņas ģenerators izsmidzināšanas efektivitāte ir atkarīga no šķīduma līmeņa reaktorā, var secināt, ka šķīduma līmenis reaktorā ir atkarīgs no aerosola daudzuma gaisā un šķīduma temperatūras. Ultraskaņas ģenerators darbības laikā uz šķīduma virsmas veidojas viļņi, īslaicīgi mainot šķīdumā līmeni virs ultraskaņas ģenerators. Šo iemeslu dēļ ir iespējamas aerosola un jonu daudzuma svārstības izlādes zonā, kas ietekmē strāvas stiprumu ķēdē.
Sprieguma lielums barošanas tīklā	≥ 0,1 s	Neprognozējamas barošanas tīkla sprieguma izmaiņas ietekmē pievadītu pie elektrodiem enerģiju, mainot izlādes enerģiju un tās īpašības.
DBD dielektriskā slāņa piesārņošana	Lēnas	Dielektriskā slāņa vai elektrodu piesārņojums var samazināt gan strāvu, gan izlādes efektivitāti.

### 3.3.4. tabulas turpinājums

Dielektriķa temperatūras	No lēnam ( $\geq 10$ s), līdz ātram (1 s – 3 s)	Darba laikā notiek DBD dielektriskā slāņa uzkaršana. Temperatūras izmaiņas ietekmē dielektriskā materiāla fizikālās īpašības. Ir iespējams šķīduma pilienu kontakts ar dielektrisko slāni, un pretēji dielektriskā slāņa strauja atdzišana.
Polarizācijas zonas izvietojums	Ļoti ātri (līdz $10^{-9}$ s)	Polarizācijas zonas nepārtraukti pārvietojas, to izvietojums ir atkarīgs no izlādes vietas un potenciāla uz dielektriķa virsmas noteiktā laika momentā. Dažās vietās, piemēram, stipri piesārņota dielektriskā slāņa apgabalā, izlādes var neveidoties.

## 3.4. Rezultātu apkopojums

### 3.4.1. DBD un koronizlādes efektivitāte

Modeļsavienojumu degradācija ar koronizlādi nav tik efektīvā, salīdzinājumā ar degradāciju ar DBD. DBD enerģijas patēriņš daudz lielāks par koronizlādes enerģiju. DBD jaudu ierobežo kapacitātes strāva. Savukārt, tā ir atkarīga no dielektriskā slāņa biezuma, dielektriskās caurlaidības un enerģijas avota frekvences.

$$C = \frac{\varepsilon \times \varepsilon_0 \times S}{d} \quad (3.3.1)$$

kur:

- $C$  – kapacitāte, F;
- $\varepsilon_0$  – elektriskā konstante,  $8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m;
- $\varepsilon$  – dielektriskā slāņa dielektriskā caurlaidība, F/m;
- $d$  – attālums starp elektrodiem (viendabīgā dielektriskā slāņa gadījumā), m.

Koronizlādes strāva ir ierobežota konstruktīvi un tās palielināšana ir apgrūtināta (sk. vienādojumu (1.2.5)). Visos gadījumos, izņemot DIPEA degradāciju, kur tika novērots anormāls koronizlādes lielums (pielikums 8), koronizlādē iegūtā plazmā sadalījās ne vairāk par 5 % no pamatvielas. Pretēji DBD procesā pamatviela sadalījās pilnīgi (līdz 99,9 %).

### 3.4.2. DBD un koronizlādes iegūto produktu īpašības.

No atrastiem degradācijas produktiem, tālākiem pētījumiem tika izvēlētas vielas ar sakritības faktoru  $\geq 92$  % (pēc MS datu bāzes datiem). Vielām ar mazāku sakritības faktoru (vai vielām ar dažādu joslu skaitu starp bibliotēkas salīdzināšanas un iegūto spektru) pastāv nepareizas identificēšanas iespēja. Lai izvērtētu degradācijas produktu polaritāti ar datorprogrammas *ChemSketch* palīdzību tika atrastas LogP vērtības. LogP rādītājs ir tieši saistīts ar vielas polaritāti un ir atkarīgs no vielas funkcionālu grupu kopējas polaritātes. Aprēķinātas vērtības ir parādītas 3.4.1. tabulā, 3.4.2. tabulā.

## Aprēķinātas LogP vērtības degradācijas produktiem (GH/MS analīze)

Modeļsavienojums	Vielā	LogP	Augstas plazmas avots
Propān-1-ols	<b>Propān-1-ols</b>	<b>0,3 ± 0,2</b>	-
	Propanāls	0,4 ± 0,2	Koronizlāde
	Propanāls	0,4 ± 0,2	DBD
	Metilnitrāts	0,6 ± 0,3	DBD
	N-propilformāts	0,8 ± 0,3	DBD
	Nitroetāns	0,3 ± 0,2	DBD
Propan-2-ols	<b>Propan-2-ols</b>	<b>0,2 ± 0,2</b>	-
	Propan-2-ons	-0,2 ± 0,2	DBD
	Nitrometāns	-0,2 ± 0,2	DBD
Pentāns	<b>Pentāns</b>	<b>3,4 ± 0,2</b>	-
	Propān-1-ols	0,3 ± 0,2	Koronizlāde
	Butanāls	0,9 ± 0,2	Koronizlāde
	2-Metilbutan-2-ols	1,0 ± 0,2	Koronizlāde
	Pentān-2-ons	0,9 ± 0,2	Koronizlāde
	Pentanāls	1,4 ± 0,2	Koronizlāde
	Pentān-3-ons	0,9 ± 0,2	Koronizlāde
	Pentān-3-ols	1,2 ± 0,2	Koronizlāde
	Pentān-2-ols	1,2 ± 0,2	Koronizlāde
	Pentān-1-ols	1,4 ± 0,2	Koronizlāde
	2-Nitropentāns	1,8 ± 0,2	Koronizlāde
	Propanāls	0,4 ± 0,2	DBD
	Metilnitrāts	0,6 ± 0,3	DBD
	Nitrometāns	-0,2 ± 0,2	DBD
	Etilnitrāts	1,1 ± 0,3	DBD
	2-Metiloksolāns	0,8 ± 0,2	DBD
	Pentān-3-ols	1,2 ± 0,2	DBD
	Pentān-2-ols	1,2 ± 0,2	DBD

## Aprēķinātas LogP vērtības degradācijas produktiem (LC/MS analīze)

Modeļsavienojums	Vielā	LogP	Augstas plazmas avots
DIPEA	<b>DIPEA</b>	<b>2,4 ± 0,2</b>	-
	N-etilpropan-2-amīns	1,0 ± 0,2	Koronizlāde
	N-(propān-2-il)propān-2-amīns	1,3 ± 0,2	Koronizlāde
	2-[Etil(propān-2-il)amino]propān-2-ols	1,4 ± 0,3	Koronizlāde

Lielākā daļa no iegūtiem degradācijas produktiem (gan DBD, gan koronizlādē) ir polārāki par modeļsavienojumiem vai iekļaujas aprēķinātā drošības intervālā. Oksidācijas pakāpe parasti paaugstinās. Pentāna degradācijas produkti ir polārāki par modeļsavienojumu. Tādā veidā savienojumu biodegradācija ir daudz vienkāršāka lielākās biopieejamības dēļ. Polārākiem

savienojumiem ir novērojama zemāka bioakumulācija un vieglāka izvadīšana no cilvēku organisma.

Koronizlādes procesā iegūtais savienojumu skaits ir mazāks nekā DBD. Produktiem piemīt mazāka polaritāte. DBD procesā ir novērota nitrosavienojumu veidošanās, kas norāda uz  $\bullet\text{NO}_2$  brīvā radikāļa klātbūtni. Kopumā koronizlādes process ļauj iegūt vienkāršāku produktu maisījumu, bet DBD procesā maisījums ir sarežģītāks. Balstoties uz eksperimentāliem datiem, var secināt, ka AC koronizlādes procesa teorētiska pielietošana joma – dažādu savienojumu sintēze, vai “mīksta” savienojumu jonizācija dažādās instrumentālajās metodēs (piem. masspektrometrijā). Ar DBD izlādi degradējamā savienojuma sadalīšana norisinās pilnīgāk un ātrāk lielākas pievadītās enerģijas dēļ.

### **3.4.3. Reaktorā veiktā vielu degradācija**

Reaktora un augstsprieguma pārveidotāja konstrukcija nodrošina lineāru pievadītās enerģijas atkarību no laika. Degradētās vielas daudzums ir lineāri atkarīgs no reaktora darbības laikā. Praktiski visiem konstruēšanas materiāliem ir konstatēti trūkumi – kvarca stikls ir nepietekami termiski izturīgs, alumīnija oksīda keramika ir jutīga pret straujām temperatūras izmaiņām. Maza izmēra plaisas, kas ir praktiski nepamanāmas ar aci, ietekmē izlādes formu un strāvas stiprumu ķēdē.

Katra izvēlētā savienojuma koncentrācija samazinājās pēc degradācijas reaktorā un koncentrācijas izmaiņas sasniedza no 7,5 %, līdz 72,4 %. Eksperimenta laikā ir pierādīts, ka iekārta ir spējīga degradēt emulsijas un dažādu klašu savienojumus. Reaktora konstrukcija ļauj pārvietot to dažādos traukos, kad nav iespējams pārvietot degradējamo šķīdumu (visi reaktora elementi tiek montēti uz keramiskās plāksnes nevis uz trauka sienām).

#### 4. SECINĀJUMI

1. Salīdzinot literatūrā aprakstītās metodes bīstamo ķīmisko vielu noārdīšanai, izriet, ka lielākā fizikāli ķīmisko metožu daļa balstās uz paaugstinātas enerģijas pievadīšanu reakcijas maisījumam, kurā pārvērtības notiek pēc brīvo radikāļu mehānisma.
2. Noskaidrots, ka dažādi plazmas veidi ir spējīgi noārdīt bīstamas ķīmiskās vielas. Reakcijas produktu sastāvs ir atkarīgs ne tikai no izlādes veida, bet arī no izlādes apstākļiem.
3. Vienam no degradācijas produktiem ir piedāvāts iespējama veidošanās reakcijas mehānisms, kas, iespējams, norisinās pēc brīvo radikāļu mehānisma.
4. Lielākā daļa iegūto degradācijas produktu ir polārāki par degradētiem modeļsavienojumiem.
5. Izstrādātās metodes galvenās problēmas – iespējama tvaika fāzes uzliesmošana, kā arī koronizādes pāreja lokizlādē vai DBD, kam ir nepieciešams cits dielektriķa tips, iespējams -  $Al_2O_3$  keramika.
6. Reaktora konstrukcija ļauj degradēt gan ūdenī izšķīdinātas vielas, gan suspensijas ar mazu neizšķīdušo daļiņu diametru ( $\leq 1 \mu m$ ). Degradācijas pakāpe propān-1-olam ir 12,1 %, propān-2-olam 35,6 %, pentānam 99,9 %.
7. Ultraskaņas ģeneratori ir spējīgi pārvērst par aerosolu ne tikai šķīdumu, bet arī emulsijas, līdz ar to ir iespējama emulsijas degradācija. Reaktorā degradētas dažādas ūdenī bieži atrodamas farmaceitiskas vielas. Procesa iznākums atkarīgs no vielas uzbūves.
8. Degradējamā vielas koncentrācija ir lineāri atkarīga no degradācijas laika.
9. Reaktoru konstrukciju ir iespējams uzlabot, atdalot DBD dielektrisko slāni no lielākiem šķīduma pilieniem.

## LITERATŪRAS SARAKSTS

- 1) Joakim Larsson D. G. Antibiotics in the environment. *Ups. J. Med. Sci.* **2014**, 119 (2), 108–112.
- 2) Puckowski A., Mioduszewska K., Lukaszewicz P., Borecka M., Caban M., Maszkowska J., Stepnowski P. Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment: A review. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2016**, 127, 232 – 255.
- 3) Chandrakanth G., Antía P.G., Ganapati D. Y., ., Raquel I., Virendra K. R., Kumudini V. M. Pharmaceutical Industry Wastewater: Review of the Technologies for Water Treatment and Reuse. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53 (29), 11571–11592.
- 4) Joshi A.A., Locke B.R., Arce P., Finney W.C. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **1995**, 41 (1), 3-30.
- 5) Rozitis Dz., Strade E. COD reduction ability of microorganisms isolated from highly loaded pharmaceutical wastewater pre-treatment process. *J. Mater. Environ. Sci.* **2015**, 6 (2), 507- 512.
- 6) Gerginova M., Zlateva P., Peneva N., Alexieva Z. Influence of phenolic substrates utilised by yeast *Trichosporon cutaneum* on the degradation kinetics. *Biotechnol Biotechnol Equip.* **2014**, 28(1), 33–37.
- 7) Gourlay-France C., Tusseau-Vuillemin M.H. Bioavailability of contaminants. In: *Encyclopedia of Aquatic Ecotoxicology*. Springer: France, 2013, p.p.181-190 ISBN 9789400750401.
- 8) Kumar Sharma R., Bandichhor R. *Hazardous Reagent Substitution: A Pharmaceutical Perspective*. Royal Society of Chemistry: London, 2017. ISBN: 978-1-78262-050-1.
- 9) Di Iaconi C. Biological treatment and ozone oxidation: Integration or coupling? *Bioresource Technology* **2012**, 106, 63-68.
- 10) Gunten U. Review Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research* **2002**, 37, 1443–1467.
- 11) Lukeš P. Water treatment by pulsed streamer corona discharge. Ph.D. Thesis. Institute of Chemical Technology, Prague, 2001.
- 12) Nagata Y., Nakagawa M., Okuno H., Mizukoshi Y., Yim B., Maeda Y. Sonochemical degradation of chlorophenols in water. *Ultrason. Sonochem.* **2000**, 7 (3), 115-120.
- 13) Adewuyi Y.G. Sonochemistry: environmental science and engineering applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40 (22), 4681 - 4715.
- 14) Joglekar H.S., Samant S.D., Joshi J.B. Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols. *Water Res.* **1991**, 25 (2), 135 – 145.

- 15) Thornton T.D., Savage P.E. Phenol oxidation pathways in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31 (11), 2451-2456.
- 16) Le Caer S. Review Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H<sub>2</sub> Production under Ionizing Radiation. *Water* **2011**, 3, 235-253.
- 17) Xu G., Tian. Y., Chen L., Fu H. Carbon Dioxide Reforming of Methane Using DC Corona Discharge Plasma Reaction. *J. Phys. Chem. A.* **2004**, 108, 1687 - 1693.
- 18) Banaschik R., Lukes P., Jablonowski H., Hammer M.U., Klaus-Dieter Weltmann K.D., F. Kolb J. Potential of pulsed corona discharges generated in water for the degradation of persistent pharmaceutical residues. *Water Research* **2015**, 84, 127-135.
- 19) Lukes P., Clupek M., Sunka P., Peterka F., Sano T., Negishi N., Matsuzawa S. Takeuchi K. Degradation of phenol by underwater pulsed corona discharge in combination with TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Res. Chem. Intermed.* **2005**, 31, 285–294.
- 20) Sung Kim J., Hong Choi J., Young Lee W. Treatment of exhaust gases from a methanol fueled vehicle over perovskite oxide catalysts. *Korean J. of Chem.* **1992**, 9(1), 45-48.
- 21) Yi-jun L., Wen-juan Y., Shuang-hui H., Bao-wei W. Hydrogen production by methanol decomposition using gliding arc gas discharge. *J. Fuel. Chem. Technol.*, **2012**, 40(6), 698 - 706.
- 22) Li H., Zou J., Zhang Y., Liu C. Novel Plasma Methanol Decomposition to Hydrogen Using Corona Discharges. *Chemistry Letters* **2004**, 33, 744-745.
- 23) Rico V.J., Hueso J.L. Cotrino J., Gonzalez-Elipe R.A. Evaluation of different dielectric barrier discharge plasma configurations as an alternative technology for green c1 chemistry in the carbon dioxide reforming of Methane and the direct decomposition of methanol. *J. Phys. Chem. A.* **2010**, 114, 4009 - 4016.
- 24) Wang Y. F., You Y. S., Tsai C. H., Wang L. C. Production of hydrogen by plasma-reforming of methanol. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35 (18), 9637–9640.
- 25) Sahni M. Analysis of Chemical Reactions in Pulsed Streamer Discharges: An experimental study. Ph.D. Dissertation, Department of Chemical Engineering, Florida State University, Florida, 2006.
- 26) Veldhuizen E.M. *Electrical discharges for environmental purposes: fundamentals and applications*. Nova Science Publishers: Huntington, N.Y, 2000.
- 27) Alan R., Hoskinson A.R. *Measurements and Simulations of Surface Dielectric Barrier Discharges Used as Plasma Actuators*. University of Wisconsin-Madison, Madison, Wisconsin. NASA/CR—2012-217628.
- 28) Van de Beek F.G.A. Physics of dielectric-barrier discharge in gas. A numerical study. Master of science thesis, Faculty of Aerospace Engineering, Delft University of Technology, Delft, 2017.

- 29) Goldman M., Goldman A. Sigmond R. S. The corona discharge, its properties and specific uses. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, 57 (9), 1353 – 1362.
- 30) Morrow R. Theory of negative corona in oxygen. *Phys. Rev. A.* **1985**, 32, 1799–1809.
- 31) Bian X., Meng X., Wang L., Macalpine J.M.K., Guan Z., Hui J. Negative corona inception voltages in rod-plane gaps at various air pressures and humidities. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **2011**, 18(2), 613-619.
- 32) Morrow R., The theory of positive glow corona. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1997**, 30, 3099 - 3114.
- 33) Atten P., Adamiak K., Atrazhev V. Electric corona discharge simulation in the hyperbolic point - ground plane configuration. Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Cancun, Mexico, 2002, pp. 109 - 112.
- 34) Pontiga F., Soria C., Castellanos A., Skalny J.D. Physico-chemical modeling of negative corona in oxygen: the effect of boundaries. Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Cancun, Mexico, 2002, pp. 797–800.
- 35) Adamiak K., Atten P. Simulation of corona discharge in point–plane configuration. *Journal of Electrostatics*, **2004**, 61, 85 – 98.
- 36) Zhang Y., Liu L., Chen Y., Ouyang J. Characteristics of ionic wind in needle-to-ring corona discharge. *J. Electrostat.* **2015**, 74, 15 – 20.
- 37) Moreau E., Touchard G. Enhancing the mechanical efficiency of electric wind in corona discharges, *J. Electrostat.* **2008**, 66 (1), 39 - 44.
- 38) Usmanov D.T., Chen L.C., Yu Z., Yamabe S., Sakaki S., Hiraoka K. Atmospheric pressure chemical ionization of explosives using alternating current corona discharge ion source. *Journal of mass spectrometry* **2014**, 50(4), 651 – 661.
- 39) Harper D.J., Charipar A.N., Mulligan C.C., Zhang X., Cooks R.G., Ouyang Z. Low-Temperature Plasma Probe for Ambient Desorption Ionization. *Anal. Chem.* **2008**, 80, 9097 – 9104.
- 40) Golubovskii Y.B., Maiorov V.A., Behnke J.F., Tepper J., Lindmayer M. Study of the homogeneous glow-like discharge in nitrogen at atmospheric pressure. *J. Phys. D.* **2004**, 37, 1346–1356.
- 41) Nersisyan G., Morrow T., Graham W.G. Measurements of helium metastable density in an atmospheric pressure glow discharge. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 1487 - 1489.
- 42) Okazaki S., Kogoma M., Uehara M., Kimura Y. Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen, and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source. *J. Phys.D.* **1993**, 26, 889 - 892. NASA/CR—2012-217628183.

- 43) Shi J.J., Kong M.G. Radio-frequency dielectric-barrier glow discharges in atmospheric argon. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 111502.
- 44) Fang Z., Qiu Y., Zhang C., Kuffel E. Factors influencing the existence of the homogeneous dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure. *J. Phys. D.* **2007**, *40*, 1401–1407.
- 45) Nersisyan G., Morrow T., Graham W.G. Measurements of helium metastable density in an atmospheric pressure glow discharge. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1487-1489.
- 46) Janis Ikaunieks, Liga Mezmale, Aivars Zandeckis, Jelena Pubule, Andra Blumberga, Ivars Veidenbergs. Non-thermal Plasma for VOC Treatment in Flue Gases. *Scientific Journal of Riga Technical University*, **2011**, *6*, 31-37.
- 47) Xu X. Dielectric barrier discharge - properties and applications. *Thin solid films* **2001**, 390 (1-2), 237-242.
- 48) Hoeben, W. F. L. M. *Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water* Eindhoven: Technische Universiteit, 2000.
- 49) Dang N.A., A. K., Vickers A. K. A new peg gc column with improved inertness reliability and column lifetime; Competitive Comparison, *Agilent Technologies*, 2016, 5991-6683EN.
- 50) Hmelnickis J. “Slāpekli saturošu savienojumu hidrofīlās mijiedarbības likumsakarības šķidrums hromatogrāfijā HILIC režīmā”. Ph.D. Thesis. Latvijas universitāte, Rīga, 2010.
- 51) Susinskis I., Mekss P., Hmelnickis J. Method development for the determination of 1,1-dimethylhydrazine by the high-performance liquid chromatography-mass spectrometry technique. *Eur J Mass Spectrom.*, **2018**, *24* (4), 352-359.
- 52) Савелов А. А. Расчёт импульсных источников питания устройств авионики; Г.В. Токарёва, МГТУ ГА, Москва, 2015; с 4 - 10.
- 53) International Rectifier Data Sheet No. PD-6.062A. IR2153 *Self-oscillating Half-Bridge driver*.
- 54) <http://tel-spb.ru/ac.html> (skatīts 29.09.2018.)
- 55) <http://rel-radio.ru/?p=35540> (skatīts 02.10.2018.)
- 56) Liigand J., Laaniste A., Kruve A. pH Effects on Electrospray Ionization Efficiency. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, **2017**, *28* (3), 461-469.
- 57) Kiontke A., Oliveira-Birkmeier A., Opitz A., Birkemeyer C. Electrospray Ionization Efficiency Is Dependent on Different Molecular Descriptors with Respect to Solvent pH and Instrumental Configuration. *PLoS One*, **2016**, *11*(12), 1-2.
- 58) A. Dalmoro, A. Barba, M. d’Amore. Analysis of Size Correlations for Microdroplets Produced by Ultrasonic Atomization. *The Scientific World Journal*, **2013**, *4*.
- 59) J. C. Simon, O. A. Sapozhnikov, V. A. Khokhlova, L. A. Crum, and M. R. Bailey. Ultrasonic atomization of liquids in drop-chain acoustic fountains. *J Fluid Mech*, **2015**, *766*, 129 – 146.

60) Ф. Сечи, М. Бужатти. *Мощные твердотельные СВЧ-усилители*. Техносфера: Москва, 2015; стр. 150.

61) Dundas D., Rost J. M. Molecular effects in the ionization of  $N_2$ ,  $O_2$ , and  $F_2$  by intense laser fields. *PhysRevA*, **2005**, *71*, 2-8.

## **PATEICĪBAS**

Latvijas Organiskās sintēzes institūta zinātniskai asistentei – Oļesjai Koledai,

AS “Grindeks” vecākajam ķīmiķim – analītiķim K. Kokumam,

AS “Grindeks” vecākai ķīmiķei J. Sušinskai,

SIA “Ritec “ speciālistam M. Piskunovam.

Flyback.org.ru sabiedrībai.

# PIELIKUMI

## Pielikums 1.

Расчет импульсного трансформатора двухтактного преобразователя

Показать схемы выпрямления    О программе...    Помощь

Схема преобразователя  
 Пуш-пул     Полумостовая     Мостовая

Исходные данные

Магнитная проницаемость, эффективная	2000	Индукция мин. ном. макс.	0,205; 0,228; 0,251
Индукция, максимальная, Т	0.25		
Коэффициент заполнения окна	0.25	0,117 (расчет)	
Плотность тока, А/мм2	5		
Частота преобразования, кГц	30		
Коэффициент заполнения импульса, макс.	0.45	<input checked="" type="radio"/> TL494 и т.п.	
Мертвое время (dead time), минимум, мкс	1,667	<input type="radio"/> Другие	
Сопротивление канала Rds(on), Ом	0.27	<input checked="" type="radio"/> Rds(on)	
Напряжение насыщения Unас., В	0,540	<input type="radio"/> Unас.	
Напряжение питания (мин., ном., макс.),	198    220    242	<input type="radio"/> Постоянное <input checked="" type="radio"/> Сетевое	

Вторичные обмотки

Стабилизация выходных напряжений     Есть     Нет

Номинальное напряжение, В	3000				
Номинальный ток, А	0.1				
Минимальный ток, А	0.1				
Падение на диодах, В	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

Диаметр провода (желаемый)	1	0.63	2...	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
Однополярное, со средней точкой:	<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>			
Выпрямление: Двухполярное, со средней точкой:	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>			
Мостовое	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>			

Магнитопровод

E, EI (Ш)     ETD, ER  
 R (Кольцо)     Другой тип

Размеры магнитопровода

d	A	B
20	105	85
Hs	ho	L
55	40	13

Материал  
 N87     N27

Результаты расчета

Площадь сечения магнитопровода	260,00 мм2
Площадь окна магнитопровода	2600,00 мм2
Мощность потерь в магнитопроводе	12,81 Вт
Ожидаемый перегрев магнитопровода	< 25 градусов
Габаритная мощность трансформатора	8642,8 Вт
Потребляемая нагрузкой мощность	300,4 Вт
Индуктивность первичной обмотки	1,048 мГн
Ток намагничивания первичной обмотки	1,177 А
Амплитуда тока первичной обмотки	3,496 А
Ток потребления	1,044 А
КПД без учета потерь в обмотках	95,94 %
Число витков первичной обмотки	21 (21,09)
Диаметр провода первичной обмотки	0,63 x 2
Диаметр провода по скин-эффекту	0,762 мм

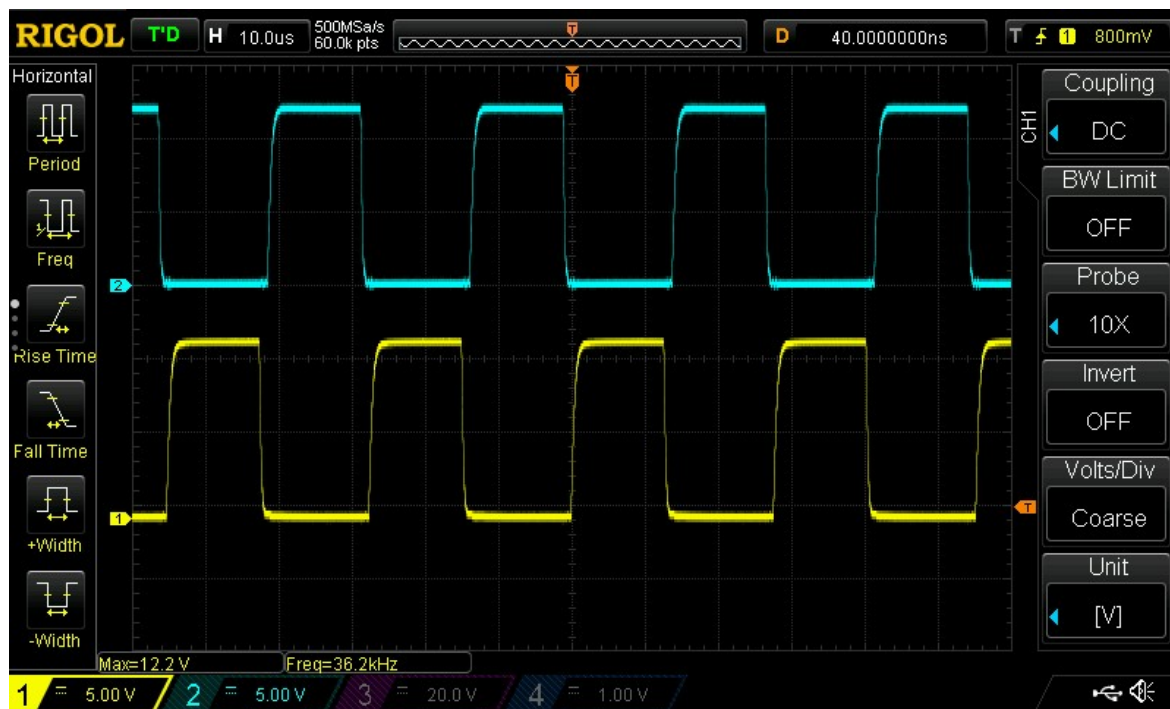
Вторичные обмотки

	Число витков	Диаметр мм x число жил	Напр. мин, В	Напр. ном, В	Напр. макс, В	Индуктивность дросселя, мкГн
1	469 + 469(468,32)	0,63 x 1	2702,8	3004,4	3305,9	50082,55
2						
3						
4						
5						

Сохранить    Загрузить    Сохранить как текст    **Рассчитать!**    Выход

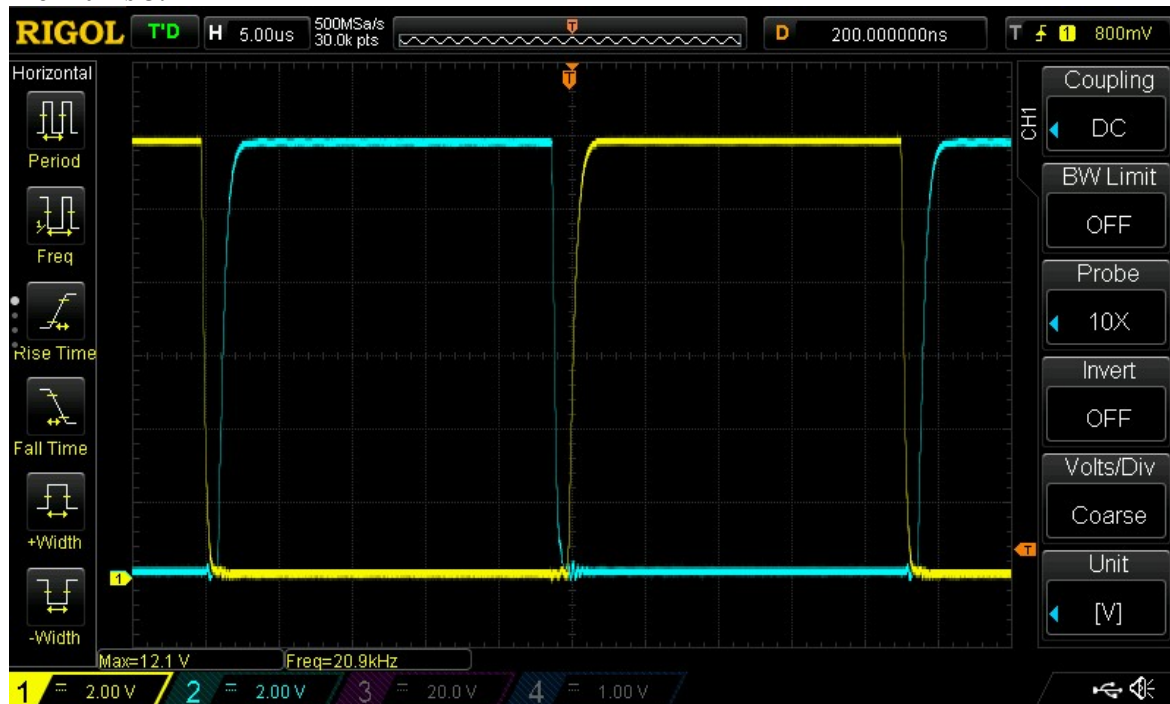
1. att. Augstsprieguma transformatora aprēķini “расчёт импульсных трансформаторов 2.6.0.0.” programmā

## Pielikums 2.



2. att. Signāla forma uz T1, T2 MOSFET tranzistoru aizvāriem (x ass – laiks, y ass – spriegums), signāla amplitūda 12,2 V, frekvence 36,2 KHz, sprieguma dalītāis 1:10, DC filtrs – atslēgts

Pielikums 3.



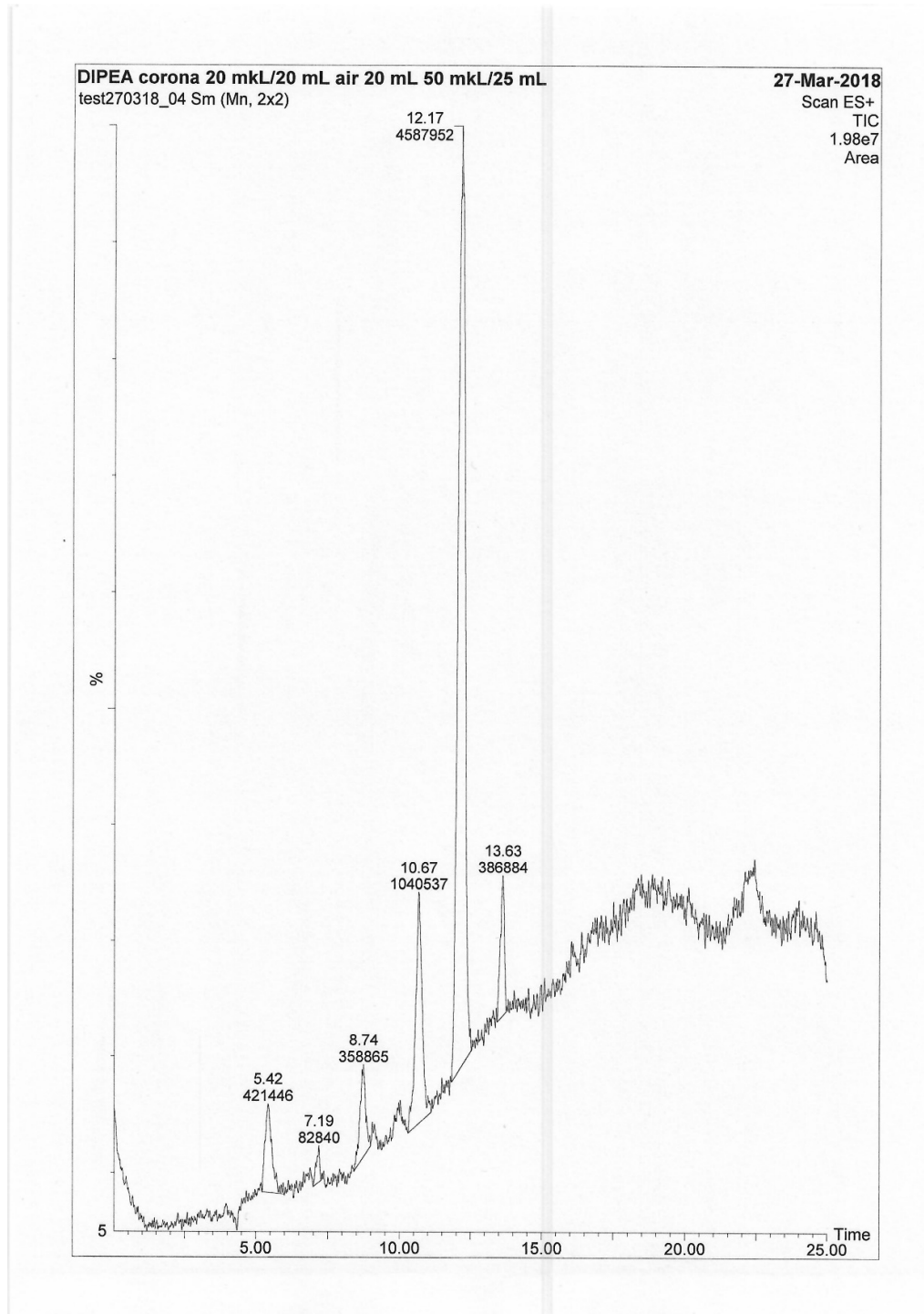
3. att. Signāla forma uz T1, T2 MOSFET tranzistoru aizvāriem (x ass – laiks, y ass – spriegums), signāla amplitūda 12,1 V, frekvence 20,9 KHz, sprieguma dalītāis 1:10, DC filtrs – atslēgts. Starp vadības impulsiem iespējams pamanīt mirušo laiku, kā arī trokšņus Millera efekta dēļ.

#### Pielikums 4.



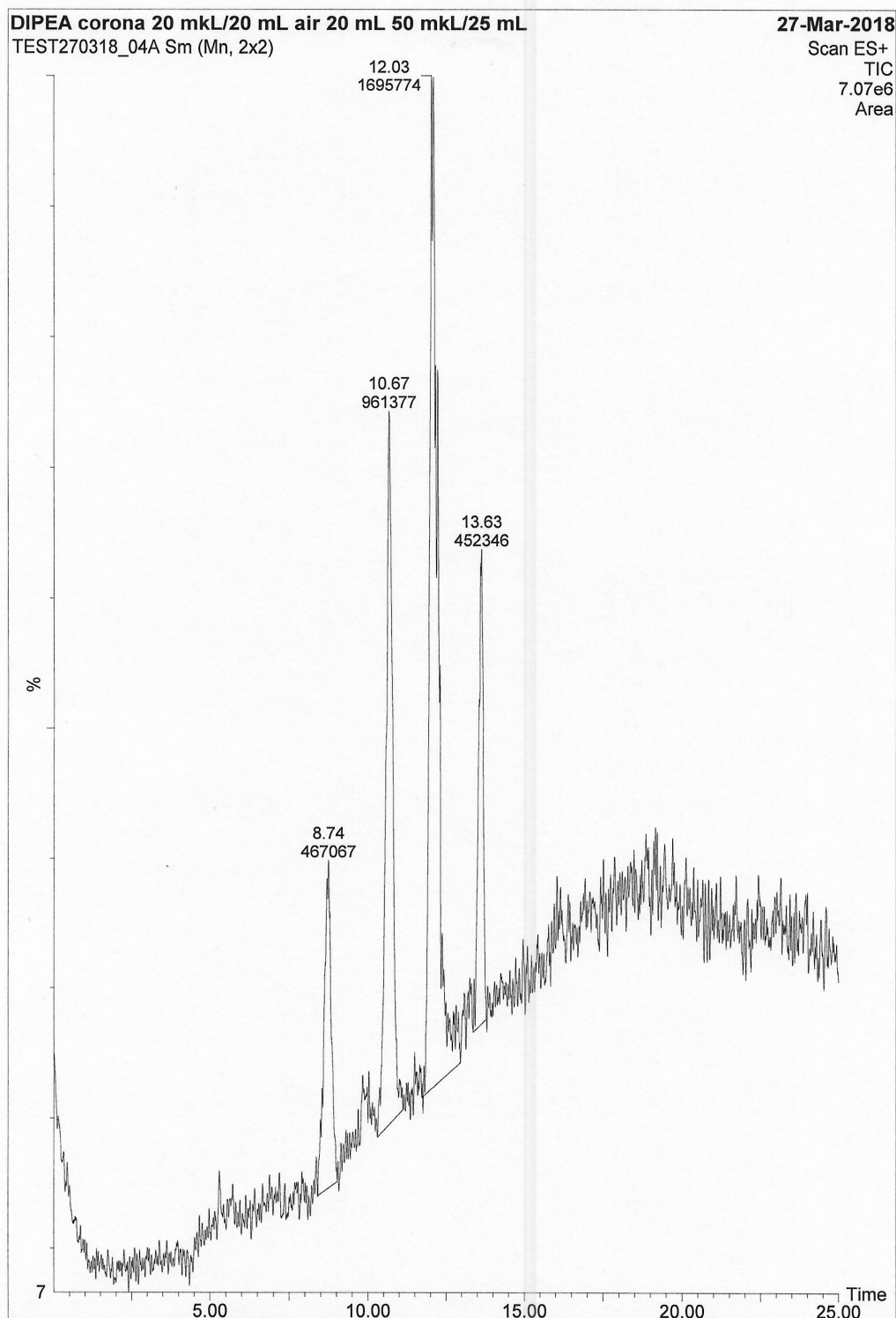
4. att. Pārveidotāja DC sprieguma avoti (bloks Nr. 1. 2.2.2. att.) (zīmējums no augšas), pārveidotāja ārējais izskats (redzamas MOSFET tranzistoru un tilta taisngrieziša radiatori, frekvences regulators, tikla slēdzis).

**Pielikums 5.**



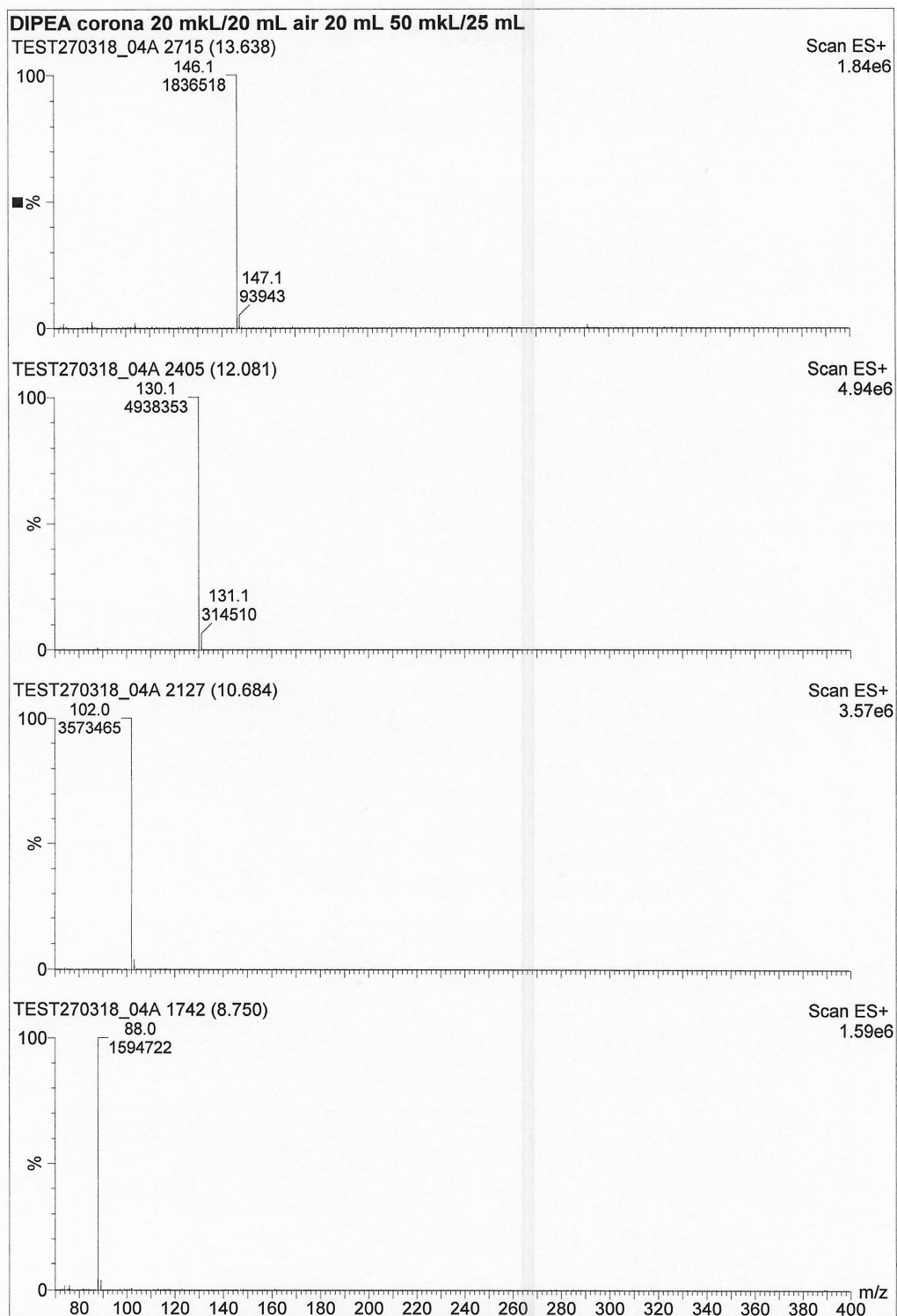
**5. att. Hromatogramma ar DIPEA degradācijas produktiem**

**Pielikums 6.**



**6. att. Matemātiski apstrādāta (tukša parauga signāla nivelēšana) hromatogramma ar DIPEA degradācijas produktiem**

**Pielikums 7.**



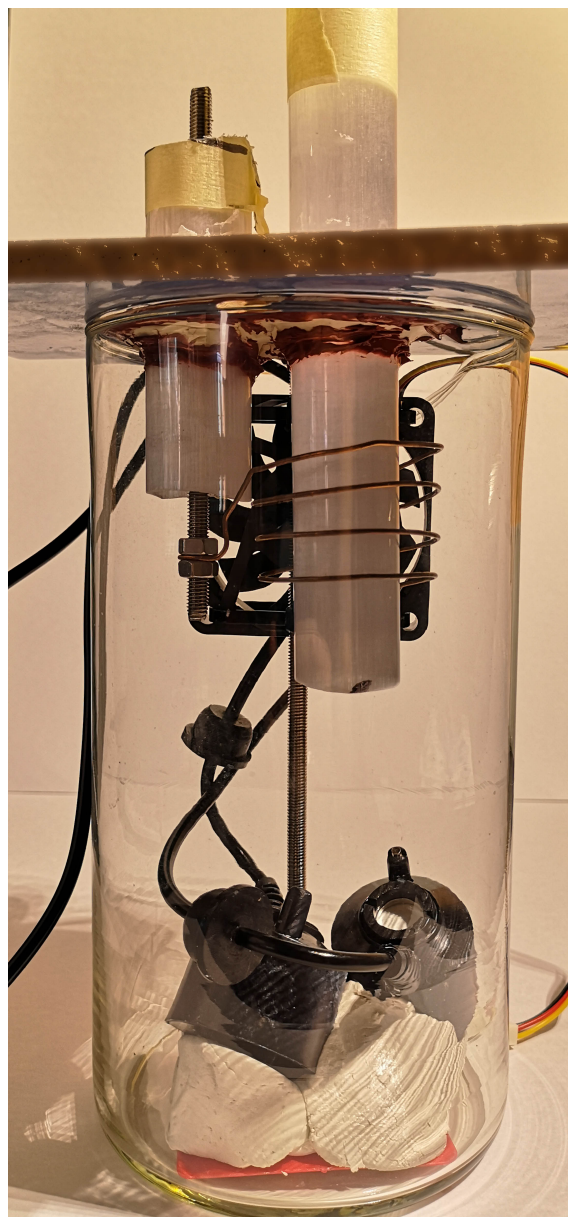
7. att. Iegūto joslu MS spektri

**Pielikums 8.**



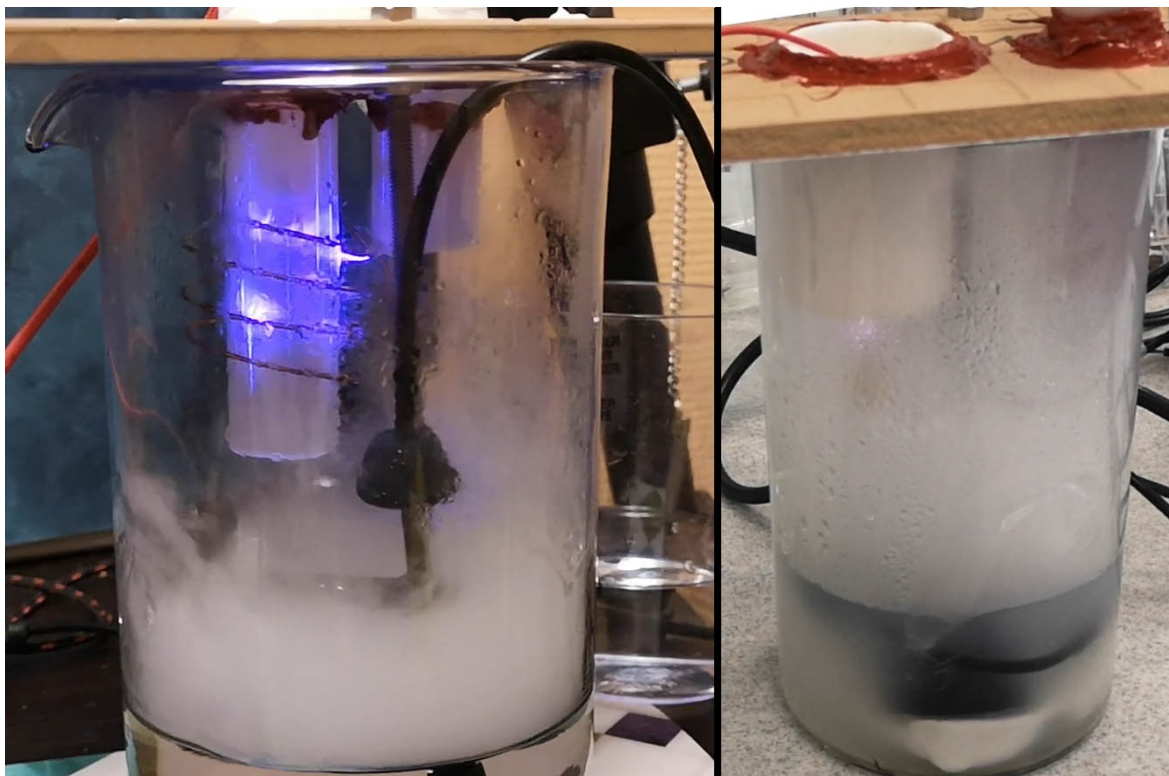
*8. att.* Koronizlāde dažādu vielu tvaikos (no kreisās uz labo pusi): propān-1-ols, pentān-2-ols, DIPEA, pentāns. Ir novērojams anormāli liels koronizlādes garums DIPEA tvaikos

**Pielikums 9.**



*9. att. Reaktora (1. versija) fotogrāfija.*

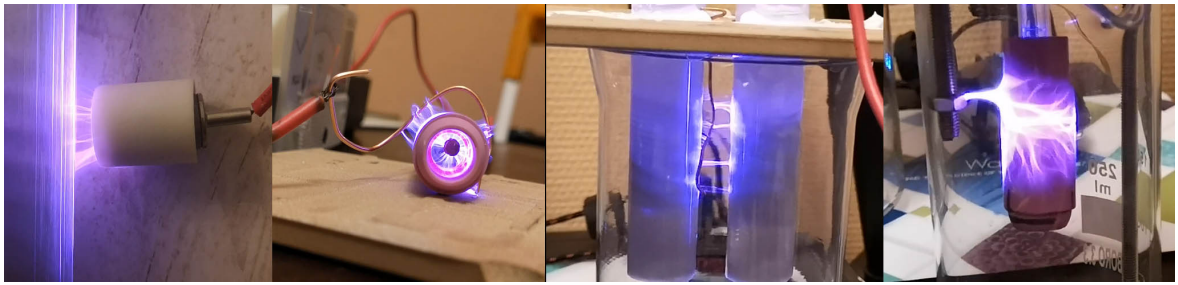
**Pielikums 10.**



*10. att. Reaktori darbības režīmā (no kreisās uz labo pusi): 1. versija bez papildus aerosola maisīšanas, 2. versija bez papildus aerosola maisīšanas*



*11. att. Izlāde reaktoros (no kreisās uz labo pusi): 1. versija, 2. versija*



*12. att. Neveiksmīgas reaktoru/plazmas avotu konstrukcijas*



*13. att. No kreisās uz labo pusi: ultraskaņas ģeneratora leņķa izvietojums, aerosola veidošana, aerosola sekojoša rotācija*

## Pielikums 12.

Maģistra darbs „Modeļsavienojumu degradācija ar maiņsprieguma zemas temperatūras plazmas avotiem” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē. Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs Dr.ķīm., asoc. prof. Pēteris Mekšs: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents, \_\_\_\_\_ : \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: \_\_\_\_\_ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: \_\_\_\_\_ Vija Gutāne  
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts pārbaudījuma komisijas sēdē:

\_\_\_\_\_ protokols Nr. \_\_\_\_\_ (ieraksta sekretārs)  
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)