

مطالعه کاربردی برای تهیه آب آزنیده با استفاده از پخشگر و اثرات دما و زمان در تهیه آن

هادی نوری^{۱*}، ماریا شعبانی پور^۱ و سیاوش شهریار بهرامی پور^۲

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان

۲. ساختمان مهندسی برق، دانشگاه امیرکبیر، تهران

پست الکترونیکی: Hadi-noori@uk.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۴/۱۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۰۷/۱۹)

چکیده

در این مطالعه تغییرات آزن محلول در آب وایونیده با استفاده از روش اندازه‌گیری آنی مورد بررسی قرار گرفت. گاز آزن توسط یک راکتور هم‌محورتخلیه سد دی الکتریک دست ساز تولید شد و از طریق یک پخشگر به پایین ستونی از آب تزریق شد. مقادیر غلظت آزن براساس طیف جذب UV به دست آمده از طریق دو پنجره کوارتز نصب شده در داخل ظرف نگهدارنده آب اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که آزن محلول در ۳ دقیقه اول به سرعت افزایش می‌یابد و سپس غلظت به مقدار تقریباً ثابتی می‌رسد که آن مقدار ثابت به دمای آب و غلظت آزن استفاده شده در فاز گاز بستگی دارد. بیشترین غلظت آزن محلول در حدود ۳/۵ ppm در کمترین دما (۲ درجه سانتیگراد) زمانی به دست آمد که گاز ورودی حاوی ۲۵۰۰ ppm آزن بود. اندازه‌گیری‌ها همچنین پس از خاموش کردن پخشگر ادامه یافت و کاهش آزن محلول پایش شد. آزن محلول تقریباً به طور نمایی با زمان کاهش یافت و شیب این کاهش، وابستگی معنی‌داری به دمای آب و زمان در معرض آزن قرارگرفتن آب نداشت.

واژه‌های کلیدی: حلالیت آزن، تخلیه سد دی الکتریک هم محور، آب وایونیده، پخشگر انتقال جرم

۱. مقدمه

به یک محصول غیرسمی (یعنی O_2) آزن را به یک ضدعفونی‌کننده مناسب برای اطمینان از ایمنی میکروبیولوژیکی محصولات غذایی تبدیل کرده است [۳].

سال‌هاست که استفاده از آزن به شکل‌های مختلف در صنایع غذایی از اهمیت قابل توجهی برخوردار است [۴]. آزن دو مجوز از سازمان FDA^۱ و FSIS^۲ دارد (سازمان FDA در سال ۲۰۰۱ اجازه استفاده از آزن به عنوان ضدعفونی‌کننده مستقیم

آزن یکی از آلوتروپ‌های اکسیژن است که در چرخه طبیعت به وفور یافت می‌شود. به دلیل دو خاصیت مهم: (۱) قدرت گندزدایی، ضدعفونی و میکروب‌کشی بالا [۱] و (۲) اکسیدکنندگی بسیار قوی، پتانسیل زیادی برای استفاده در زمینه‌های مختلف از جمله کشاورزی، پزشکی، صنعت و غیره دارد [۲]. واکنش‌پذیری بالا، نفوذپذیری و تجزیه خود به خود

۱. U. S. Food and drug administration

۲. Food safety and inspection service

می‌شود و غلظت ازن محلول معمولاً از ۵ ppm تجاوز نمی‌کند [۱۹]. به طور معمول، حلالیت ازن توسط ضریب هنری یا نسبت حلالیت تعیین می‌شود که به طور قابل توجهی تحت تأثیر دما، فشار، وجود ناخالصی‌ها، pH و زمان قرار گرفتن در معرض ازن است [۹]. تأثیر پارامترهای ذکر شده در مطالعات متعددی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۹ و ۲۰].

نوآوری مطالعه حاضر، تعیین مقیاس زمانی برای رسیدن به حداکثر غلظت ازن محلول است که برای محققان در تهیه آب ازن یده برای کاربردهای مختلف حائز اهمیت است. همچنین اثر دمای آب و مدت زمان قرار گرفتن آب در معرض ازن بر حلالیت، تجزیه و غلظت ازن در آب مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. تولید ازن

اساس کار تولید ازن توسط راکتور پلاسمای هم‌محور، تخلیه سد دی الکتریک بین دو الکترود استوانه‌ای است که با اعمال اختلاف پتانسیل بالا به صورت DC پی انجام می‌شود. الکترودهای استوانه‌ای شکل، برای جلوگیری از خوردگی و اکسید شدن توسط ازن، از فولاد ضد زنگ به طول ۷/۵ cm ساخته شد. اعمال یک ولتاژ بالا به صورت DC پی به الکترودهایی که با فاصله شعاعی ۲/۵ mm از هم جدا شده‌اند، یک میدان الکتریکی بسیار قوی را در فضای بین دو الکترود که محل عبور جریان گاز می‌باشد، ایجاد می‌کند. دو الکترود هم‌محور توسط یک لوله شیشه‌ای بوروسیلیکات (پیرکس) به عنوان دی الکتریک جدا شدند. دی الکتریک در تماس با سطح داخلی الکترود بیرونی قرار دارد. کل مجموعه راکتور درون محفظه استوانه‌ای شیشه‌ای از جنس بوروسیلیکات قرار داده شد. در این هندسه، اکسیژن با ورود به مغزی راکتور از یک سوراخ که روی آن تعبیه شده وارد فضای بین دو الکترود می‌شود و از سوراخی در طرف دیگر راکتور گازی متشکل از اکسیژن و ازن خارج می‌شود (شکل ۱).

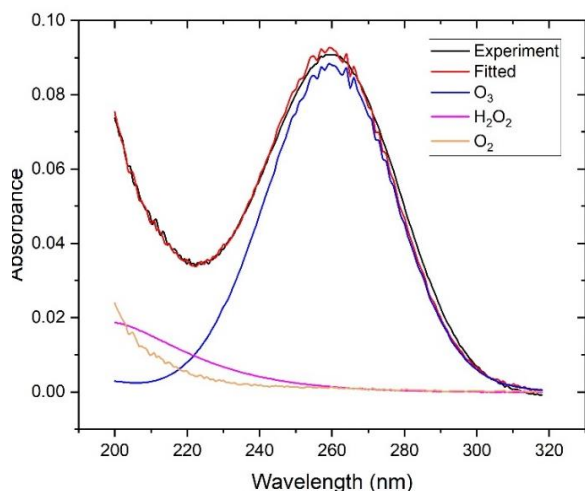
از اکسیژن با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد به عنوان گاز ورودی استفاده شده است. عبور اکسیژن از پلاسمای تشکیل شده در

مواد غذایی، محصولات کشاورزی و سردخانه‌ها را صادر کرده [۵] و سازمان FSIS نیز استفاده مستقیم ازن را در مجموعه تولیدات گوشت دام، طیور، آبزیان و انواع گوشت مجاز شناخته است [۶].

مجوزهای دریافتی این اطمینان را می‌دهند که ازن می‌تواند به طور ایمن برای ضد عفونی محصولات غذایی و خطوط تولید آنها مورد استفاده قرار گیرد. کاربردهای ازن در صنایع غذایی بیشتر مربوط به رفع آلودگی سطح محصول و تصفیه آب است [۳]. غلظت نسبتاً کم ازن و زمان در معرض ازن قرار گرفتن کوتاه، برای غیرفعال کردن باکتری‌ها، کپک‌ها، مخمرها، انگل‌ها و ویروس‌ها کافی است.

ازن با روش‌های مختلف به طور مصنوعی سنتز می‌شود [۷]. مؤثرترین روش، عبور گاز O_2 از پلاسمای سرد با فشار اتمسفر است. محیط پلاسمای مانند یک راکتور شیمیایی عمل می‌کند و تعدادی از مولکول‌های اکسیژن را در یک واکنش زنجیره‌ای به ازن تبدیل می‌کند. غلظت ازن در گاز خروجی از راکتور را می‌توان به سادگی با تنظیم برخی پارامترهای پلاسمای و گاز ورودی کنترل کرد. گاز ازن به دست آمده را می‌توان به طور مستقیم استفاده کرد یا قبل از استفاده در مایعی مانند آب حل کرد. آزمایش‌های انجام شده توسط گروه‌های تحقیقاتی متعدد، نشان داده است که ازن در فازهای گازی یا محلول در آب، در از بین بردن اکثر میکروارگانیسم‌ها مؤثر است [۳]. نیمه عمر مولکول ازن در حالت گاز در دمای معمولی اتاق حدود ۱۲ ساعت [۸] و به شکل محلول در آب در دمای معمولی اتاق حدود ۲۰ دقیقه می‌باشد [۹ و ۱۰] و این ناپایداری می‌تواند باعث تجزیه سریع ازن شود و بعد از مدت کوتاهی هیچ اثری از این گاز در آب باقی نمی‌ماند. این یک مزیت برای استفاده از ازن به جای سایر مواد شیمیایی مانند گاز کلر می‌باشد.

تعیین حلالیت ازن در آب یا محلول‌های آبی تاریخچه طولانی دارد که قدمت آن به قرن نوزدهم میلادی برمی‌گردد [۱۱-۱۸]. ازن معمولاً به مقدار کمی در آب حل می‌شود؛ اگرچه در حلال‌های آلی حلالیت بسیار بهتری دارد [۹]. قرار دادن آب در معرض ازن معمولاً در فشار اتمسفر و دمای اتاق انجام



شکل ۳. یک طیف جذب نمونه از آب آزنیده که به صورت تجربی (مشکی) رسم شده است و بهترین برهم‌نهی خطی (قرمز) از طیف‌های مرجع O_3 (آبی)، H_2O_2 (صورتی) و O_2 (نارنجی) به دست آمده است.

استفاده از این روش در سایر مطالعات [۲۲-۲۴]، به میزان قابل قبولی مقادیر تعیین‌شده برای غلظت گونه‌های O_3 ، H_2O_2 و O_2 را تأیید می‌کند.

به عنوان هدف اصلی این مطالعه، تغییرات زمانی غلظت ازن محلول برای نمونه آب با دمای ثابت ۲۲ درجه سانتیگراد بررسی شد. در ۳۰ دقیقه اول هر آزمایش حباب‌های گاز حاوی ازن از طریق پخشگر به پایین ستون آب تزریق می‌شد و اندازه‌گیری تا ۳۰ دقیقه بعد از خاموش کردن پخشگر ادامه می‌یافت. (شکل ۴)

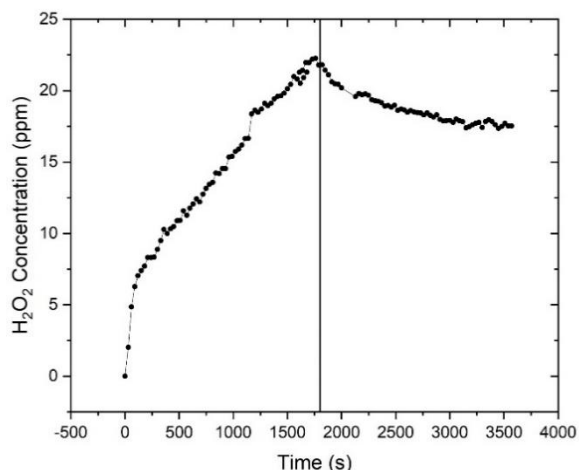
واضح است که غلظت ازن محلول با شیب تندی در ۳ دقیقه اول افزایش یافته و در ۲۷ دقیقه بعدی فرارگیری در معرض ازن، تقریباً بدون تغییر باقی مانده است. این رشد سریع می‌تواند به دلیل شکل‌گیری سریع تعداد زیادی حباب ریز با ابعادی از مرتبه میکرومتر و میلی‌متر باشد که حاوی گاز ازن هستند. با خاموش کردن پخشگر، تعداد زیادی از حباب‌ها به سطح آب می‌رسند و از آب خارج می‌شوند. علاوه بر این روند کاهش غلظت ازن با تجزیه مولکول‌های O_3 در محلول تشدید شد و غلظت ازن در ۳۰ دقیقه از ۱/۴ ppm به ۰/۲ ppm کاهش

جذب هر ۳۰ ثانیه در رایانه متصل به طیف‌سنج ثبت شد. یک خنک‌کننده ترموالکتریک (TEC) نیز در کف ستون آب تعبیه شده بود تا دمای آب را در محدوده ۲ تا ۳۰ درجه سانتیگراد تنظیم کند.

۳. نتایج و بحث

برای تعیین غلظت ازن محلول در نمونه‌های آزمایش از روش طیف‌سنجی استفاده شد. شکل ۳ نمونه‌ای از طیف‌های جذبی به دست آمده از نمونه‌های آب آزنیده را نشان می‌دهد. از آنجایی که محصولات جانبی تجزیه ازن در آب، O_2 و H_2O_2 هستند تحلیل این طیف‌ها به در نظر گرفتن حضور آنها نیاز دارد. برای تعیین غلظت این گونه‌ها در طیف جذب به دست آمده، از طیف‌های مرجع این سه گونه که در آزمایشگاه فیزیک پلاسما دانشگاه تارتو^۱ به دست آمده بود، کمک گرفته شد [۲۱]. طیف‌های مرجع در بازه طول موجی ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر برای غلظت‌های معینی ثبت شده‌اند و با کمک طیف‌سنجی محلول‌هایی با غلظت مشخصی از عناصر مورد اشاره به دست آمده‌اند. در روش حاضر غلظت گونه‌ها با استفاده از یک طول موج خاص تعیین نمی‌شود بلکه با پیاده‌سازی روش کمترین مربعات به کمک نرم‌افزار ممتیکا، برهم‌نهی خطی از طیف‌های مرجع یافت می‌شود که بهترین تطابق را با طیف به دست آمده از آزمایش داشته باشد. سپس با استفاده از ضرایب به دست آمده از آن برهم‌نهی و مقدار غلظت طیف‌های مرجع، غلظت سه گونه مذکور محاسبه می‌شود [۲۱]. برای نمونه، نحوه برازش و انطباق بین برهم‌نهی طیف‌های مرجع و طیف به دست آمده از یکی از محلول‌های آزمایش در شکل ۳ نمایش داده شده است. در این شکل نمودار مشکی طیف به دست آمده از آزمایش را نشان می‌دهد و نمودار قرمز بهترین برهم‌نهی طیف‌های سه گونه را مشخص می‌کند. اگرچه، محدودیت امکانات آزمایشگاهی امکان راستی‌آزمایی مقادیر غلظت به دست آمده با روشی متفاوت را فراهم نکرد اما انطباق قابل قبول بین برازش‌های محاسبه شده و طیف‌های به دست آمده از آزمایش و همچنین

۱. Plasma laboratory, University of Tartu



شکل ۵. نمودار غلظت H_2O_2 در نمونه آب با دمای ۲۲ درجه سانتیگراد نسبت به زمان. سمت راست خط جدا کننده عمودی مربوط به ۳۰ دقیقه اول قرار گرفتن آب در معرض ازن و سمت چپ مربوط به ۳۰ دقیقه دوم با خاموش بودن پخشگر است.

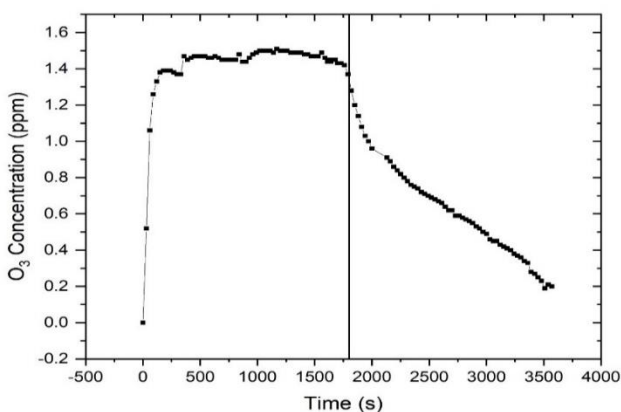
خاموش شدن پخشگر تأخیر داشت، به این معنی که سهم اکسیژن گازی محبوس شده در حبابها در مقادیر غلظت اندازه گیری شده O_2 ناچیز بود.

اندازه گیریها همچنین برای زمانهای مختلف تیمار از ۵ دقیقه تا ۳۰ دقیقه انجام شد. نمودار غلظت ازن بر حسب زمان در شکل ۷ آورده شده است.

همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود، علاوه بر قسمت های مربوط به تجزیه ازن، افزایش سریع اولیه و مقادیر اشباع (قسمت مسطح نمودارها) هم مستقل از زمانی است که آب در معرض ازن قرار می گیرد. می توان گفت که ازن محلول با حضور حبابها در آب همبستگی قوی دارد و واکنش آن به افزایش یا کاهش حبابها تقریباً آنی است.

دمای آب نیز به عنوان یکی دیگر از پارامترهای مؤثر در نظر گرفته شد. حلالیت و تجزیه ازن در آب واپونیده در دماهای مختلف (۲ °C تا ۳۰ °C) مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸).

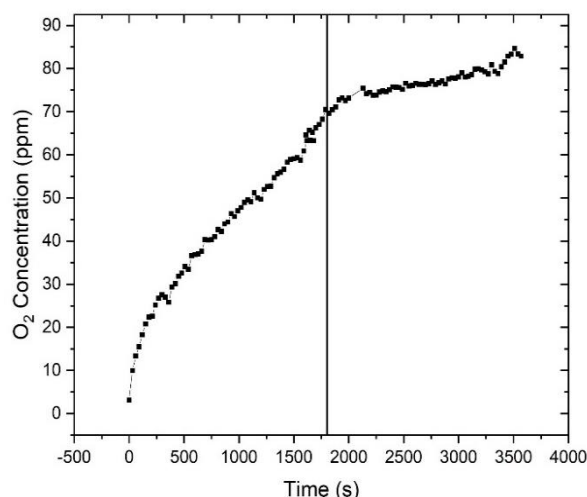
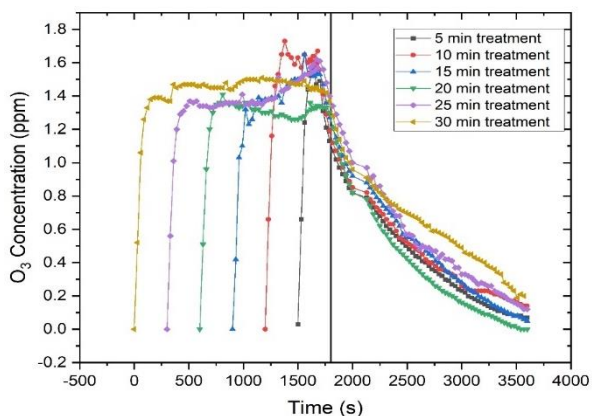
در شکل ۸، از مقایسه منحنی های مربوط به دماهای مختلف برای انحلال و تجزیه ازن مشخص است با کاهش دمای آب، میزان انحلال پذیری ازن در آب افزایش می یابد. با این حال، نرخ تجزیه ازن محلول در ۳۰ دقیقه زمان استراحت، وابستگی



شکل ۴. غلظت ازن در نمونه آب با دمای ۲۲ درجه سانتیگراد نسبت به زمان. سمت راست خط جدا کننده عمودی در ثانیه ۱۸۰۰ مربوط به ۳۰ دقیقه اول قرار گرفتن آب در معرض حباب های ازن و سمت چپ مربوط به ۳۰ دقیقه دوم با خاموش بودن پخشگر است.

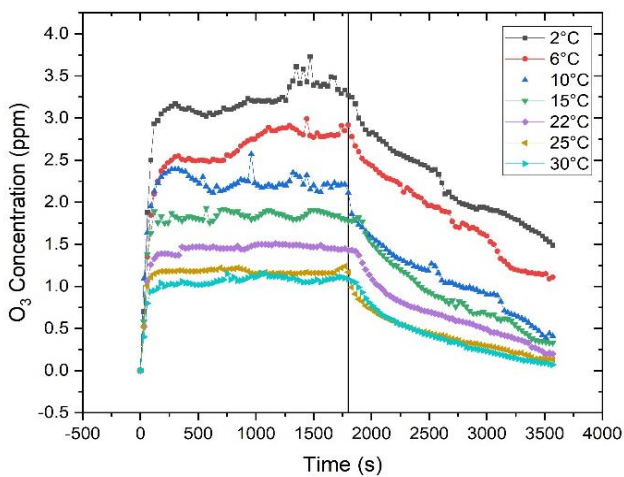
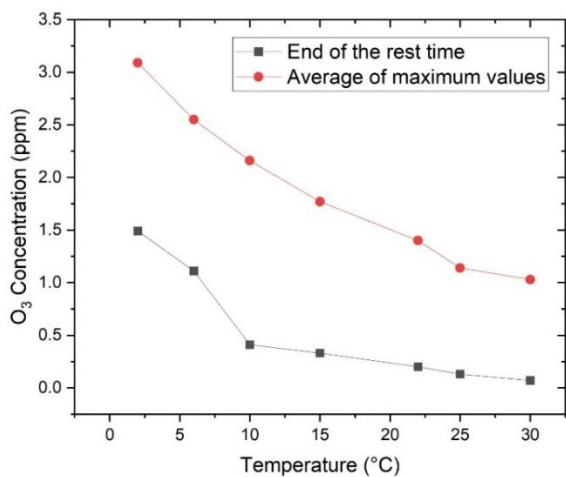
یافت. نیمه عمر ازن محلول در این حالت حدود ۹ دقیقه تعیین شد. تغییرات زمانی غلظت های H_2O_2 و O_2 هم به طور مشابه تعیین شد که در شکل های ۵ و ۶ نشان داده شده است.

H_2O_2 در آب تنها به دلیل تجزیه O_3 به یک اتم و مولکول اکسیژن و باز ترکیب اتم O با مولکول آب تشکیل می شود. در حالی که غلظت ازن پس از ۳ دقیقه اول تقریباً بدون تغییر بود، افزایش خطی H_2O_2 می تواند سرنخی از تجزیه بسیار سریع O_3 در هنگام حل شدن در آب از حبابهایی باشد که در آن به دام افتاده اند. هیدروژن پراکسید (H_2O_2) محلول در ۳۰ دقیقه زمان استراحت کاهش یافت اما مقدار آن به صفر نرسید و حدود ۲۰ درصد کاهش داشت. این واکنش نسبتاً سریع به خاموش کردن پخشگر می تواند به دلیل ناپدید شدن حبابها از آب و حذف برخی مولکول های H_2O_2 که در داخل یا روی سطح آن حبابها قرار گرفته اند، باشد. می توان گفت ظهور اکسیژن اضافی در آب بیشتر به دلیل انحلال O_2 گازی در آب است، اما تجزیه O_3 و H_2O_2 محلول نیز می تواند به مقداری هر چند اندک اکسیژن محلول در آب را افزایش دهد. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است با خاموش کردن پخشگر و ناپدید شدن تدریجی حبابها، سرعت رشد O_2 محلول کاهش یافت و پاسخ آن به



شکل ۷. نمودارهای غلظت ازن بر حسب زمان به ازای دمای ثابت ۲۲ درجه سانتی گراد و حجم ۱۵۰ میلی لیتر، برای نمونه‌هایی که مدت زمان تیمار آنها با ازن از ۵ دقیقه تا ۳۰ دقیقه متفاوت بود. خط جدا کننده عمودی زمان خاموش کردن مولد ازن را نشان می‌دهد.

شکل ۶. نمودار غلظت O_۲ در نمونه آب با دمای ۲۲ درجه سانتی گراد نسبت به زمان. سمت راست خط جدا کننده عمودی مربوط به ۳۰ دقیقه اول قرار گرفتن آب در معرض ازن و سمت چپ مربوط به ۳۰ دقیقه دوم با خاموش بودن پخشگر است.



شکل ۹. نقاط دایره توپر: میانگین حداکثر غلظت ازن در طول تیمار آب و نقاط مربع توپر: غلظت ازن در پایان هر اندازه‌گیری (۳۰ دقیقه تیمار به اضافه ۳۰ دقیقه استراحت) بر حسب دمای آب.

شکل ۸. نمودار غلظت ازن محلول در آب بر حسب زمان برای دماهای ۲ تا ۳۰ درجه سانتی گراد. خط جدا کننده عمودی بیانگر زمان خاموش کردن مولد ازن است. لذا ۱۸۰۰ ثانیه اول تولید و انحلال ازن و ۱۸۰۰ ثانیه دوم تجزیه ازن را نشان می‌دهد.

نمودارهای شکل ۸ برای زمان بین ۳ تا ۳۰ دقیقه (غلظت اشباع) و مقادیر غلظت در پایان هر منحنی (پایان زمان استراحت) بر حسب دمای آب در شکل ۹ آورده شده است.

معناداری به دمای داخل محدوده کاری نداشت و کاهش دما به اندازه ۲۸ درجه سانتی گراد باعث شد غلظت اشباع در حدود ۳ برابر بیشتر شود. مقادیر متوسط ازن محلول به دست آمده از

حاوی گاز ازن به سرعت افزایش یافت. غلظت ازن در ۲۷ دقیقه بعدی تیمار تقریباً بدون تغییر بود در حالی که H_2O_2 به عنوان محصول جانبی انحلال ازن، تا زمانی که حباب ساز خاموش شد، به صورت خطی افزایش یافت. اندازه‌گیری‌ها در ۳۰ دقیقه بعد ادامه یافت و ازن محلول با نیمه عمر حدود ۹ دقیقه در طول آن دوره کاهش یافت.

هدف اصلی این تحقیق این بود که تعیین شود اشباع ازن در چه زمانی رخ می‌دهد و چقدر باید صبر کرد تا غلظت ازن به حداکثر مقدار خود برسد. نتیجه مهمی که از انجام این آزمایش‌ها به دست آمد این بود که برای تولید آب آزنیده کافی است آب به مدت ۴-۵ دقیقه در معرض ازن قرار گیرد؛ چرا که حداکثر زمان لازم برای این که غلظت ازن به بیشینه مقدار خود برسد در این بازه قرار دارد و نیازی به صبر کردن بیش از مقدار ذکر شده نیست. همچنین مشخص شد که تیمار نمونه آب بیش از ۴ تا ۵ دقیقه تأثیری بر غلظت ازن محلول در آب نداشت، اما با افزایش زمان قرار گرفتن در معرض ازن، مقدار H_2O_2 محلول به صورت خطی افزایش یافت. همچنین تأثیر دمای آب در محدوده ۲ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد و همان طور که انتظار می‌رفت غلظت بالاتر ازن برای دمای پایین‌تر به دست آمد؛ به طوری که کاهش دمای آب به اندازه ۲۸ درجه سانتی‌گراد باعث شد غلظت حدود ۳ برابر بیشتر شود.

برای درک بهتر رابطه بین دما و غلظت ازن می‌توان از اصل لوشاتلیه کمک گرفت. ابتدا باید دقت شود که حل شدن گاز در مایع معمولاً گرمازا است؛ بنابراین افزایش دمای اعمال شده به سمت فرآورده‌های این واکنش، یک تغییر در سامانه به وجود می‌آورد. پس سامانه به سمت واکنش دهنده‌ها پیش می‌رود تا این تغییر را کمتر کند. در نتیجه، غلظت تعادلی ذرات گاز در فاز گازی افزایش پیدا خواهد کرد و انحلال‌پذیری گاز، کمتر خواهد شد. برعکس این حالت نیز برای کاهش دما در سمت فرآورده‌ها برای گاز اتفاق می‌افتد، یعنی کاهش دما طبق اصل لوشاتلیه باعث افزایش انحلال‌پذیری گاز می‌شود.

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه انحلال‌پذیری گاز ازن در آب وایونیده مورد بررسی قرار گرفت. ازن با عبور گاز O_2 از یک راکتور تخلیه سد دی الکتریک تولید شد و گاز خروجی حاوی 2500 ppm ازن توسط یک دیفیوزر حباب ساز به آب تزریق شد. برای اندازه‌گیری غلظت ازن محلول، طیف جذب آب هر ۳۰ ثانیه ثبت شد. این روش امکان تعیین غلظت ازن محلول، هیدروژن پراکسید و اکسیژن اضافی را به صورت تابعی از زمان فراهم کرد. به عنوان برداشت اصلی از نتایج، غلظت ازن در آب در حدود ۳ دقیقه پس از قرار گرفتن آب در معرض حباب‌های

مراجع

1. K Jin-Gab. "Ozone as an antimicrobial agent in minimally processed foods", The Ohio State University (1998).
2. S Rakovsky, et al., *Chemistry & Chemical Technology* **3**, 2 (2009) 139.
3. K Jin-Gab, et al., *Journal of food protection* **62**, 9 (1999) 1071.
4. B Zeynep, et al., *LWT-Food Science and Technology* **37**, 4 (2004) 453.
5. R G Rice and M G Dee. *Ozone News* **29**, 5 (2001) 221.
6. D Charles, et al. *Proceedings of the International Ozone Association*, Pan American Group, (2002) 1.
7. P Seung-Lok, et al., *Journal of Electrostatics* **64**, 5 (2006) 275.
8. M Clurkin, et al. *Journal of Stored Products Research* **55** (2013) 41.
9. G V Egorova, et al., *Moscow University Chemistry Bulletin* **70**, 5 (2015) 207.
10. H Yoshichika, et al., *Food Safety* **7**, 4 (2019) 90.
11. V I Matrozov, et al., 1975. *Zhurn. Prikl. Khim.* **48**, 8 (1975) 1838.
12. A E Rawson, *Water Eng.* **57** (1953) 102.
13. J A Roth and D E Sullivan. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **20**, 2 (1981) 137.
14. V Caprio, et al., *Chemical Engineering Science* **37**, 1 (1982) 122.
15. L F Kosak-Channing and G R Helz. *Environmental science & technology* **17**, 3 (1983) 145.

16. Y Aleksandrov, *et al.*, *Zhurn. Prikl. Khim.* **57**, 10 (1983) 2385.
17. A Ouederni, *et al.*, *Taylor & Francis* **1**, 12 (1987) Doi:10.1080/01919518708552384.
18. A K Biń, *Ozone: science & engineering* **28**, 2 (2006) 67.
19. M C Galdeano, *et al.*, *Brazilian Journal of Food Technology* **21** (2018) doi:10.1590/1981-6723.15617.
20. S Elovitz Michael, *et al.*, *Ozone: science & engineering* **22**, 2 (2000) 123.
21. H Noori, *et al.*, *Ozone: Science & Engineering* **43**, 3 (2021) 284.
22. R Talviste, *et al.*, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **42**, 5 (2022) 1101.
23. I Jõgi, *et al.*, *Surface and Coatings Technology* **242** (2014) 195.
24. I Jõgi, *et al.*, 2013. *The European Physical Journal Applied Physics* **61**, 2 (2013) 24305.