

Bestimmung der OH Konzentration in Plasma behandelten Flüssigkeiten

Bachelorarbeit

im

Studiengang

„Bachelor of Science“

im Fach Physik

an der Fakultät für Physik und Astrono-
mie der Ruhr-Universität Bochum

von

Thorben Holländer

aus

Gladbeck

Bochum 2020

Determination of the OH concentration in plasma treated liquids

Bachelor Thesis

in the

Degree Program

„Bachelor of Science“

in Physics

at the Faculty of Physics and Astronomy
of the Ruhr-Universität Bochum

by

Thorben Holländer

from

Gladbeck

Bochum 2020

Danksagung

Mein Dank geht an meine Betreuerin Laura Chauvet für die viele guten Diskussionen, Denkanstöße und die Integration in den Lehrstuhl.

Zudem danke ich Achim von Keudell dafür, dass er mir die Möglichkeit gab unter komplexen Umständen meine Arbeit zu schreiben und mich für das Thema zu begeistern.

Schließlich danke ich Marja Königin, Mutter unserer geliebten Tochter Einé, für die Zeit und Hilfe meine Arbeit erfolgreich abzuschließen.

Abstract

The Hydroxy radical OH is an important species in atmospheric pressure plasma treated liquids and has an important role in many other reactions in liquid. In this study a COST-Jet produces cold plasma to generate OH radicals in liquid. The Hydroxy radical is measured with terephthalic acid (TA) fluorimetry. TA captures OH under reaction to hydroxyterephthalic acid (HTA), which emits fluorescence light at a peak of 425 nm by absorbing continuous UV light. The OH increase amount of substance has been evaluated by measuring the HTA concentration by time. The OH increase amount of substance by time has been calculated to the range of $m_{OH} = 8,7 \text{ nmol/min} \pm 0,6 \text{ nmol/min}$. With the increasing OH amount of substance and referenced OH lifetime the OH amount of substance could be calculated to the range of $N_{OH} = 0,4 \text{ fmol} - 0,5 \text{ fmol}$ in TA water solution. In TA water solution the OH concentration has been evaluated in 2 mm depth to the range of $c(OH) = 230 \text{ fmol/l} - 280 \text{ fmol/l}$. With the Henry constant the OH partial pressure over the liquid has been evaluated to the range of $p(OH) = 600 \text{ pPa} - 740 \text{ pPa}$. Another focus in this study is terephthalic fluorimetry itself. The necessary fluorescence stability of TA and HTA is evaluated to know the limits of this detection method for knowing the sensitivity and how it can work on other experimental setups. It has been evaluated that HTA has different fluorescence spectra with different intensity ordered to its charged state in water solution. It has been evaluated that HTA has a stable fluorescence spectra in low sour up to mid alkaline pH with a stable peak in the range of 425 nm up to 444 nm. Peaks at Wavelength of 444 nm and 476 nm were measured in all HTA charged states except HTA neutral. HTA has a reversible Fluorescence spectra.

It has been evaluated also a possible low intensity Fluorescence Peak of charged TA in water at 377 nm and there are possible great Fluorescence Peaks evaluated in the range of 340 nm - 360 nm in neutral state and it also has been evaluated that TA has a great reflection at neutral state and at this state TA in water is possibly temporary irreversible.

Das Hydroxyl Radical OH ist eine wichtige Spezies in Atmosphärendruckplasma behandelten Flüssigkeiten und hat eine große Rolle bei vielen Reaktionen in Flüssigkeiten. In dieser Arbeit wird ein kaltes Plasma von einem COST-Jet zur Generierung von OH Radikalen genutzt. Der Nachweis der Hydroxyl Radikale erfolgt mit der Terephthalic acid (TA) Fluorimetrie. TA reagiert mit OH unter Bildung von Hydroxyterephthalic acid (HTA), welches UV-Licht absorbiert und Fluoreszenzlicht unter einem Peak von 425 nm emittiert. Die OH Stoffmengensteigerung nach der Zeit wird über die HTA Konzentrationssteigerung nach der Zeit gemessen. Die OH Stoffmengensteigerung wurde auf $m_{OH} = 8,7 \text{ nmol/min} \pm 0,6 \text{ nmol/min}$ gemessen. Damit und mit der einer referenzier-ten OH Lebensdauer wurde die OH Stoffmenge auf $N_{OH} = 0,4 \text{ fmol} - 0,5 \text{ fmol}$ in der TA Wasserlösung berechnet. In der TA Lösung wurde die OH Konzentration bis zu 2 mm Tiefe auf einen

Bereich von $c(\text{OH}) = 230 \text{ fmol/l} - 280 \text{ fmol/l}$ geschätzt. Damit und mit der Henrykonstanten wurde der OH Partialdruck über der Lösungsoberfläche auf $p(\text{OH}) = 600 \text{ pPa} - 740 \text{ pPa}$ geschätzt. Ein weiterer Fokus dieser Arbeit liegt auf der Therephthalic acid Fluorimetrie selbst. Die notwendige Fluoreszenzstabilität von TA und HTA wurde gemessen, um die Grenzen und die Sensibilität der Methode zu kennen, sowie eine Einschätzung zu bekommen inwieweit sich dieser Nachweis auf andere Experiment Aufbauten übertragen lässt. Es wurde beobachtet, dass HTA verschiedene Fluoreszenzspektra unterschiedlicher Intensitäten, abhängig vom geladenen Zustand in Wasser hat. Zudem wurde beobachtet, dass ein breites HTA Fluoreszenzspektrum von 425 nm bis 444 nm zwischen einem leicht sauren bis mittleren basischem pH-Wert stabil ist. Fluoreszenzpeaks der Wellenlänge 444 nm und 476 nm wurden in allen HTA Zuständen, bis auf den festen, neutralen Zustand beobachtet. Zudem hat HTA ein reversibles Fluoreszenzspektrum. Es wurde ein möglicher Intensitätsschwacher Fluoreszenzpeak von TA in Wasser bei 377 nm beobachtet, darüber hinaus sind auch große Fluoreszenzpeaks zwischen 340 nm und 360 nm im festen, neutralen Zustand möglich. TA hat zudem ein starkes Reflektionsvermögen im neutralen Zustand und sobald TA diesen Zustand in Lösung hat, ist es möglicherweise temporär irreversibel.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie und Methode	3
2.1	Plasma	3
2.1.1	COST-Jet	4
2.1.2	Plasma Interaktion mit Wasser und OH Reaktionen.....	5
2.2	Radikale – Entstehung und Eigenschaften.....	6
2.3	Fluoreszenz.....	8
2.4	Methode Fluorimetrie - Hydroxyl (OH) Nachweis	10
3	Experimente	12
3.1	Aufbau	13
3.1.2	Setup.....	13
3.1.3	Basis der Kalibrationslösung.....	14
3.2	Messung.....	15
3.2.1	Anregungsspektrum der Lichtquelle	15
3.2.2	Fluoreszenzstabilität von HTA und TA	17
3.2.3	Verdunstung.....	21
3.2.4	Kalibration	23
3.2.3	Resultat COST-Jet Messung.....	26
4	Diskussion.....	30
5	Zusammenfassung und Ausblick	31
6	Literaturverzeichnis	33
7	Anhang.....	36
7.1	Setup Light Circle.....	36
7.1.1	Aufbau.....	36
7.1.2	Berechnung Verdunstung.....	36
7.1.3	Problem Lichtstreuung I - Verdunstung.....	37
7.1.4	Problem Lichtstreuung II - Kalibration.....	39
7.1.4	Problem Lichtstreuung III - Resultat.....	40
7.2	Berechnung Kalibration.....	45
7.3	weitere Anlagen	46

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1.....	4
Abbildung 2-2.....	5
Abbildung 2-3.....	6
Abbildung 2-4.....	8
Abbildung 2-5.....	9
Abbildung 2-6.....	11
Abbildung 2-7.....	12
Abbildung 3-1.....	13
Abbildung 3-2.....	16
Abbildung 3-3.....	16
Abbildung 3-4.....	16
Abbildung 3-5.....	18
Abbildung 3-6.....	18
Abbildung 3-7.....	19
Abbildung 3-8	19
Abbildung 3-9.....	20
Abbildung 3-10	21
Abbildung 3-11	22
Abbildung 3-12	23
Abbildung 3-13	23
Abbildung 3-14	24
Abbildung 3-15	25
Abbildung 3-16	27
Abbildung 3-17	28
Abildung 3-18.....	28
Abbildung 3-19	28
Abbildung 7-1.....	36
Abbildung 7-2.....	37
Abbildung 7-3.....	37
Abbildung 7-4.....	38
Abbildung 7-5.....	38
Abbildung 7-6.....	39
Abbildung 7-7.....	40
Abbildung 7-8.....	41

Abbildung 7-9.....	41
Abbildung 7-10.....	42
Abbildung 7-11.....	42
Abbildung 7-12.....	43
Abbildung 7-13.....	43
Abbildung 7-14.....	44
Abbildung 7-15.....	46
Abbildung 7-16.....	46
Abbildung 7-17.....	47
Abbildung 7-18.....	47
Abbildung 7-19.....	47

Tabellen

Tabelle 2-1.....	5
Tabelle 2-2.....	7
Tabelle 3-1.....	15
Tabelle 3-2.....	16
Tabelle 3-3.....	21
Tabelle 3-4.....	21
Tabelle 3-5.....	29
Tabelle 3-6.....	29
Tabelle 7-1.....	44

Reaktionsgleichungen

(R 2-1).....	5
(R 2-2).....	5
(R 2-3).....	5
(R 2-4).....	5
(R 2-5).....	5
(R 2-6).....	5
(R 2-7).....	5
(R 2-8).....	5
(R 2-9).....	5
(R 2-10).....	5
(R 2-11).....	5
(R 2-12).....	11

Formeln

(2-1).....7

(2-2)7

(2-3).....7

(2-4).....7

(3-1).....23

(3-2).....23

(3-3).....25

(3-4).....25

(3-5).....26

(3-6).....26

(3-7).....29

(3-8).....29

(3-9).....29

(4-1).....30

(7-1).....36

(7-2).....37

(7-3).....40

(7-4).....40

(7-5).....45

(7-6).....45

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Hydroxyl Radikalen in Plasma behandelter Flüssigkeit und deren quantitativer Nachweis durch Fluorimetrie. Plasmen haben in der Wissenschaft, Technik und Natur eine große Bedeutung. Fast ausschließlich die gesamte sichtbaren Materie im Universum befindet sich im Plasmazustand.[1] Der Einsatz von Plasmen ist vielfältig. Wissenschaftler und Ingenieure versuchen mit heißem Plasma die Fusion als saubere Energiequelle kontrolliert auf der Erde zu betreiben. [1] Kalte Plasmen, Niedertemperaturplasmen, Atmosphärendruckplasmen haben mittlerweile eine immer größer werdende Bedeutung in der Medizin. Das Anwendungsspektrum ist breit und reicht in der Medizin von der Sterilisation von Oberflächen bis hin zur schnelleren Wundheilung.[2] In der Technik werden Plasmen als Leuchtmittel in Leuchtstoffröhren und beispielsweise zur Herstellung Halbleitern genutzt. [3] Eine bedeutende Eigenschaft von Plasma ist neben den freien Ladungsträgern und der Lichtemission die Erzeugung von reaktiven freien Radikalen, wie sie auf der Erde sowohl in der Troposphäre[4],[5], sowie auch im menschlichen Körper vorkommen. [2]

In der Interaktion von Wasser mit Plasma entstehen viele Spezies.[6], [7] Das Plasma -sowie Folgeprodukte- interagieren mit Flüssigkeiten und deren Inhaltsstoffe zu neuen Produkten. Eine große Rolle bei der Entstehung vieler Produkte haben aufgrund ihrer Reaktivität die Radikale. Wichtige Radikale sind dabei aufgrund ihrer natürlichen Häufigkeit H_2O_2 , HO_2 , O_3 , O , NO_x sowie das in dieser Arbeit beschriebene Hydroxyl Radikal OH . Da Wasser sowohl in der belebten wie auch unbelebten Natur, auf dem Erdboden sowie in der Atmosphäre eine gehäufte Spezies ist, steht die Behandlung desselbigen mit Plasma zur Radikalerzeugung im Wissenschaftlichen Interesse.

Der Fokus in dieser Arbeit liegt in der Quantifizierung des OH Radikals mit der Fluoreszenz-Methode. Bei der in dieser Arbeit beschriebenen Methode werden die reaktiven und kurzlebigen OH Radikale[8] mit einem geeignetem Molekül eingefangen. Dieses (in dieser Arbeit benutzte) Molekül, das Therephthalic acid (TA) reagiert mit OH zu einem Molekül (Hydroxytherephthalic acid, HTA), welches bei UV-Licht Absorption durch Emission eines langwelligen Photons im sichtbaren VIS Spektrum fluoresziert (Fluorophor).

Diese Methode hat verschiedene Vor- und Nachteile. Ein Vorteil ist, dass der Vorgang der Fluoreszenz nur wenige Nanosekunden dauert [9],[10], sodass eine Konzentrationsmessung während der Plasmabehandlung möglich ist. Zudem werden die OH Moleküle eingefangen, sodass diese auch über einen längeren Zeitraum messbar sind¹. Ferner kann durch Extraktion und „Verlagerung“ die plasmabehandelten Flüssigkeit -aufgrund der Stabilität von HTA- zu einem späteren

¹ Noch nach der eigentlichen Messung lassen sich OH Moleküle nachweisen.

Zeitpunkt in einem anderen Setup der Nachweis der OH Radikale erfolgen. Dies ist vorteilig bei Messaufbauten, bei denen sich eine direkte Messung als schwierig oder unmöglich erweist. Ein weiterer positiver Nutzen ist, dass der Vorgang der Fluorimetrie schnell und kostengünstig ist. Sobald der Aufbau des Setups abgeschlossen ist, reicht eine valide Kalibration als Ausgangspunkt aus um die Messung bei vielen weiteren, auch externen Versuchen zu replizieren² um die OH Konzentration zu bestimmen.

Ein weiterer Fokus in dieser Arbeit liegt auf der Stabilität von TA und HTA als notwendige Bedingung zur Anwendung der Fluoreszenzmethode. Im Verlauf der Untersuchung müssen die Grenzen der Stabilität³ erforscht werden, um die Realisierung der Fluoreszenzmethode auf weitere mögliche Messaufbauten einzuschätzen.

Die Charakteristik des Fluoreszenzspektrums beziehungsweise die Grenzen der Fluoreszenzmethode hat jedoch auch Schwächen.

Sobald das Fluoreszenzspektrum nicht mehr charakteristisch, beziehungsweise ein Bezug zur Kalibration nicht mehr gewährleistet ist, steigen die Messfehler. Zudem ist davon auszugehen, dass nicht alle OH-Radikale vom TA eingefangen werden. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit durch eine statistische Berechnung einer Reaktionswahrscheinlichkeit, beziehungsweise durch einen Rückbezug auf fundierte Literaturergebnisse die Einfangwahrscheinlichkeit abzuschätzen.⁴

Auch ist zu beachten, dass weitere, reaktive Spezies vorhanden sind, welche zur Bildung eines weiteren, möglicherweise fluoreszierenden Moleküls führen können.

Die Dotierung der Flüssigkeit mit Einfangmolekülen ist nicht unriskant, da diese auch durch Plasmainteraktion zerstört werden können. Die Einfangmoleküle und Fluorophore müssen energetisch sehr stabil sein.

Ein weiterer Nachteil ist die dotierte Flüssigkeit selbst. Denn durch Anwesenheit von Fremdmolekülen ist ein untypischer Experimentausgang nicht auszuschließen. Die Flüssigkeit kann anders mit dem Plasma interagieren als ohne Fremdmoleküle.

Diese Arbeit soll neben dem OH Nachweis einen wissenschaftlichen Beitrag dazu leisten abzuschätzen ob die dotierte Fluoreszenzmethode für ein Experiment geeignet ist und falls dem so ist, wie die Fluorimetrie zu realisieren ist. Des Weiteren soll die Frage geklärt werden, welchen energetischen Bedingungen das Plasma und das Anregungslicht genügen muss, damit die Einfangmoleküle nicht zerstört werden und unter welchen Umständen das Fluoreszenzspektrum stabil ist. Falls sich aufgrund des Experimentes die Fluoreszenzbedingung als ungeeignet erweisen sollte, soll der Vermutung nachgegangen werden ob nach Entfernung der Probe sich ein geeigneter Fluoreszenzzustand wiederherstellen lässt, und somit ist die Annahme zu prüfen inwieweit das Fluorophor, sowie das Einfangmolekül reversibel ist.

² Notwendige Voraussetzung: Die zu Messende Flüssigkeit benötigt eine Dotierung/Zusatzung von TA

³ Bezogen sowohl auf die Stabilität der Moleküle und der Stabilität des Fluoreszenzspektrums

⁴ Dabei spielt auch die Möglichkeit eines Einfangs unter Bildung eines nichtfluoreszierenden Moleküls, sowie ein mehrfacher Einfang desselbigen Moleküls eine Rolle

Aufbau und Gliederung dieser Arbeit sehen im ersten Teil eine Auseinandersetzung mit der Theorie und Methode vor. In diesem Kapitel werden die für die Fragestellung und Thematik wichtigen Aspekten zu Plasma und dem verwendeten COST Jet, sowie die relevanten Grundlagen zur Interaktion von Plasma mit Wasser und OH Reaktionen erläutert.

Anschließend werden die Eigenschaften, inklusive der Bildung der Radikale dargestellt um im folgenden Bezug auf ihren Nachweis durch Fluoreszenz zu nehmen. Die Methode der Fluorometrie, sowie die Bedeutung der Fluoreszenz für die Forschung wird in Bezug auf die wesentlichen Aspekte dieser Arbeit umrissen.

Zugrunde gelegt werden dieser Forschungsarbeit die in Kapitel 3 formulierten Hypothesen. Diese leiten sich aus den vorab erörterten theoretischen Ansichten und wissenschaftlichen Kenntnisstand ab. Sie drücken das Erkenntnisinteresse der Untersuchung aus und dienen der operativen Auseinandersetzung mit dem Forschungsthema. Das Ziel ist im Verlauf des Experimentes und dessen Auswertung die Hypothesen zu verifizieren oder zu falsifizieren um zu genauen Ergebnissen in Bezug auf den Forschungsgegenstand zu kommen.

An den theoretischen Teil der Arbeit anknüpfend wird im dritten Kapitel der Aufbau des empirischen Teiles der Untersuchung beschrieben. Zunächst wird das Setup des Experimentes vorgestellt, sowie die Basis der Kalibrationslösung erläutert. Im Folgenden wird die für die Messung relevanten Faktoren wie das Anregungsspektrum der Lichtquelle die Fluoreszenzstabilität und die Verdunstung beleuchtet. Im anschließenden Unterkapitel wird die Kalibration mit entsprechenden mathematischen Gleichungen im Kontext des Experimentes ausführlich dargelegt. Anschließend folgt unter der Überschrift „Resultat der COST Jet Messung“ die Ergebnisse der OH Messung.

Den letzten Teil der Arbeit stellt die Diskussion der Ergebnisse, eine Zusammenfassung der wesentlichen Aspekte und die Beantwortung der Hypothesen dar. Zum Schluss wird ein Ausblick auf mögliche Forschungsansätze gegeben.

2 Theorie und Methode

2.1 Plasma

Plasma ist ein quasineutrales Gas, welches zu einem bestimmten Anteil aus Ionen, freien Elektronen und neutral geladenen Atomen oder Molekülen besteht. Es wird auch als vierter Aggregatzustand der Materie bezeichnet, da es aufgrund der freien Ladungsträger im Gegensatz zum normalen Gas weitreichende elektromagnetische Felder erzeugt, die wiederum auf die Ladungen Kräfte ausüben, sodass kollektive Wechselwirkungen möglich sind.[1]

Mit der Ionentemperatur lässt sich zwischen zwei Klassen von Plasmen unterscheiden. Ist die Ionentemperatur im Bereich der Neutralteilchentemperatur (Raumtemperatur), wird von einem

kalten Plasma gesprochen (Niedertemperaturplasma, Atmosphärendruckplasma, Laborplasma). Ist diese wesentlich höher, dann ist es ein heißes Plasma.[3]

Plasma lässt sich auf verschiedene Arten erzeugen; Wichtig dabei ist, dass die Elektronentemperatur genügend hoch ist, sodass weitere freie Ladungsträger durch elastische Stöße entstehen können. Die Elektronentemperatur entspricht der mittleren Energie, welche aus der statistischen *Maxwell-Verteilung* abgeleitet wird. Die Ionisationstemperatur wird von Elektronen aus dem hochenergetischen Teil der *Maxwell-Verteilung* erreicht, sodass zur Plasmaerzeugung schon eine Temperatur von $T_e \approx 1 \text{ eV}$ genügt. [3] Im Labor werden z.B. freie Elektronen durch elektromagnetische Wechselfelder auf die Ionisationsenergie beschleunigt, die wiederum andere Elektronen durch elastische Stöße aus Ihrer Atombindung herauslösen, diese werden auch beschleunigt und es entsteht eine Kettenreaktion. Bleibt dabei die Ionentemperatur aufgrund der Massenträgheit im Bereich der Neutralteilchen ist es ein Niedertemperaturplasma oder auch Atmosphärendruckplasma.[1]

2.1.1 COST-Jet

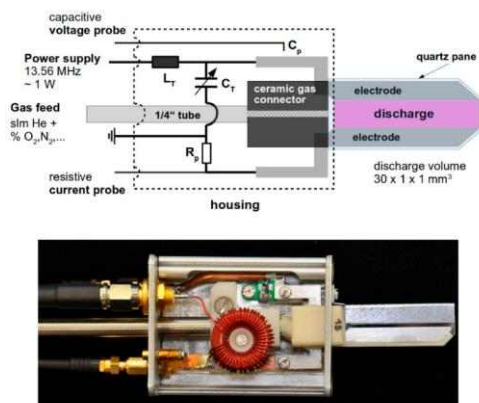


Abbildung 2-1 aus [2]

COST-Jet (Cooperation in Science and Technology) Aufbau. Die 13,56 MHz frequente RF-Entladung entsteht durch frei beschleunigte Elektronen in einem konstanten Gasfluss (Standard: Helium mit 1,4 slpm), der zwischen zwei Elektroden (Spannung regelbar $U = 155 - 355 \text{ V}$) entladen wird.[11], [12]

In dem der Bachelorarbeit zugrunde liegenden Experiment wird ein Atmosphärendruckplasma durch eine kapazitive RF-Entladung in dem in Abbildung 2-1 schematisch abgebildeten COST-Jet erzeugt. Freie Elektronen werden dabei zwischen zwei Quarzglas ummantelten Elektroden (Spannung regelbar) im elektrischem Wechselfeld der Frequenz $f = 13,56 \text{ MHz}$ beschleunigt und das erzeugte Niederdruckplasma strömt mit einem einstellbaren, konstanten Gasfluss (z.B. Helium, Argon) heraus.⁵[1], [11] Wenige Millimeter vor dem Austritt des Gases besteht das Plasma nicht nur aus dem voreingestelltem Gasgemisch, denn es diffundieren einige der Austrittsöffnung umgebene Luftmoleküle (bzw. auch Wassermoleküle, wenn der Jet über einer Wasseroberfläche justiert wird) in das Plasma hinein, sodass diese mit dem Plasma innerhalb des Jets interagieren können.[13]

⁵ In dieser Arbeit wurde ein Heliumgasfluss von 1,4 slpm und eine Spannung von $U = 230 \text{ V}$ verwendet.

2.1.2 Plasma Interaktion mit Wasser und OH Reaktionen

Aufgrund der reaktiven freien Ladungsträger entstehen mehrere, oftmals kurzlebige, neue Molekülverbindungen bei einer Plasma Interaktion mit Wasser. Die für diese Arbeit wichtigen Reaktionen sind die, in denen OH-Radikale entstehen, welche wiederum für zahlreiche Folgereaktionen eine entscheidende Rolle spielen. In Tabelle 2-1 und Abbildung 2-2 sind Reaktionen zu sehen, welche mit einem OH Einfluss verbunden sind. Inwieweit OH sich in flüssigem Wasser ausbreitet, wurde von M.Yusupov u.a. im Jahr 2014 [14] in einer Simulation untersucht. In Yusupovs Simulation wird davon ausgegangen, dass OH im Gegensatz zu anderen Radikalen wie HO_2 und O nicht nur auf der Oberfläche der Flüssigkeit reagiert, sondern zudem sehr gut aufgrund von (R 2-12) in die Flüssigkeit reindiffundiert. Zudem wird vorausgesetzt, dass die OH Radikale nicht miteinander reagieren, wenn sie von Wasser umgeben sind. Zudem wird vorausgesetzt, dass die OH Radikale nicht miteinander reagieren, wenn sie von Wasser umgeben sind, womit sich die Reaktion (R 2-9) nicht innerhalb der Flüssigkeit abspielt.[14] Diese Annahme wird aber nicht von allen Quellen geteilt. In P. J. Bruggeman *u. a.*, „Plasma–liquid interactions: a review and roadmap“ [15] ist zu lesen, dass die Reaktion (R 2-9) sowohl in der Gasphase, auf der Wasseroberfläche und innerhalb der Flüssigkeit stattfindet.

Edukte		Produkte	Quelle	Reaktion
H_2O	$\rightarrow$	$\text{H} \cdot + \text{OH} \cdot$	[6]	(R 2-1)
$\text{H} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH} \cdot$	[6]	(R 2-2)
$\text{OH} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 \cdot$	[6]	(R 2-3)
$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{OH} \cdot + \text{H}_3\text{O}^+$	[6]	(R 2-4)
$e_{\text{aq}}^- + \text{OH} \cdot$	$\rightarrow$	OH^-	[6]	(R 2-5)
$\text{OH} \cdot + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{OH} \cdot + \text{H}_2\text{O}$	[14]	(R 2-6)
$e_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{OH} \cdot + \text{OH}^-$	[6]	(R 2-7)
$\text{H} \cdot + \text{OH} \cdot$	$\rightarrow$	H_2O	[6]	(R 2-8)
$2\text{OH} \cdot$	$\rightarrow$	H_2O_2	[6]	(R 2-9)
$2\text{HO}_2 \cdot$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	[6]	(R 2-10)
$\text{HO}_2 \cdot + \text{OH} \cdot$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	[6]	(R 2-11)

Tabelle 2-1 Reaktionen bei denen OH als Edukt oder Produkt vorkommt

Aufgrund der besonderen Rolle von Radikalen, insbesondere die des OH Radikals, in Plasma behandeltem Wasser wird im nächsten Kapitel auf generelle Eigenschaften und die Entstehung eingegangen.

Table A2. Reactions and their reaction rate constants as used in the 2D axially symmetric model.

	Reactants	Products	k (cm ³ s ⁻¹)	Remarks
R1	OH + O	O₂ + H	3.29 · 10 ⁻¹¹	
R2	OH + OH	H₂O + O	1.40 · 10 ⁻¹²	
R3	OH + OH + He	H₂O₂ + He	5.12 · 10 ⁻¹²	Multiplied by n _{He}
R4	O + H ₂ O	OH + OH	3.38 · 10 ⁻²²	
R5	O + HO ₂	OH + O ₂	5.12 · 10 ⁻¹¹	
R6	O + H ₂ O ₂	OH + HO ₂	1.78 · 10 ⁻¹⁵	
R7	OH + H ₂ O ₂	H ₂ O + HO ₂	1.8 · 10 ⁻¹²	
R8	OH + HO ₂	H ₂ O + O ₂	9.8 · 10 ⁻¹¹	
R9	H + H ₂ O ₂	OH + H ₂ O	9.9 · 10 ⁻¹⁴	
R10	H + H ₂ O ₂	H ₂ + HO ₂	1.2 · 10 ⁻¹⁴	
R11	H + HO ₂	OH + OH	8.1 · 10 ⁻¹¹	
R12	H + HO ₂	H ₂ + O ₂	5.7 · 10 ⁻¹²	
R13	H + HO ₂	H ₂ O + O	2.4 · 10 ⁻¹²	
R14	OH + H + He	H ₂ O + He	2.2 · 10 ⁻¹²	Multiplied by n _{He}

Note: The bold reactions are used in the simple set of chemistry reactions.

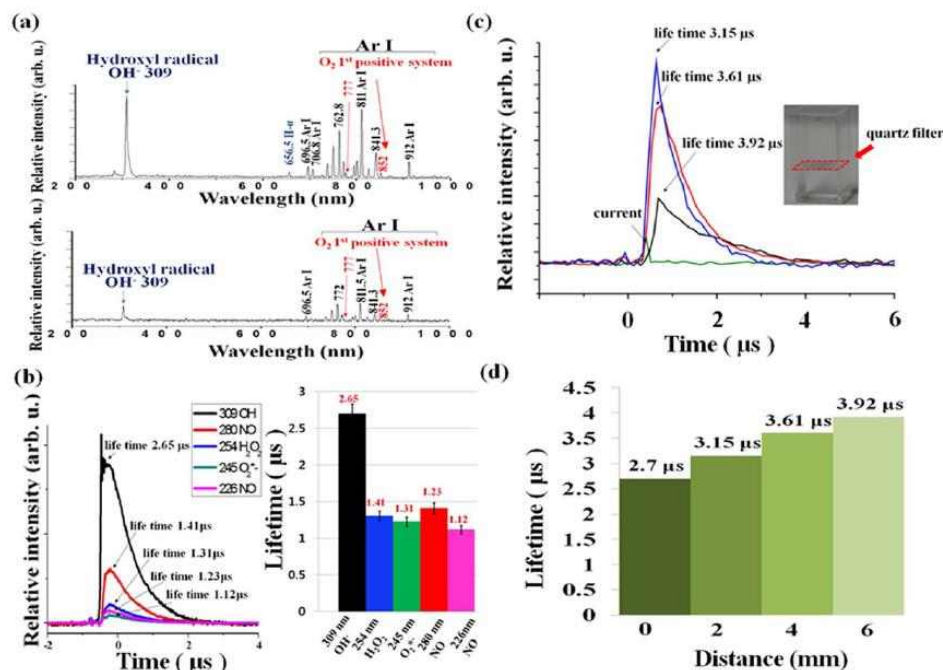
Abbildung 2-2 aus [7]: Reaktionen bei der RF-Entladung eines ähnlichen Aufbaus wie der COST-Jet. Hierbei wurde dem Heliumgasfluss zusätzlich gasförmiges H₂O hinzugefügt.

2.2 Radikale – Entstehung und Eigenschaften

Moleküle und Atome mit ungepaarten Elektronen in der Außenschale werden als Radikale bezeichnet. Aufgrund des fehlenden oder überschüssigen Elektrons sind sie sehr reaktiv und paramagnetisch. Radikale können insbesondere durch Photolyse hinreichend kurzweiliger Strahlung erzeugt werden, die die Molekülbindung zerstört. Die Bedingung dabei ist, dass das Molekül die Strahlung absorbiert. Zudem kann thermische Energie, Oxidation oder Reduktion zur Radikalisierung führen.[9] ,[16]

Moleküle, die eine Mesomerie aufweisen sind besonders stabil. Auch als Radikal, haben sie eine mesomere Stabilität, was zu einer erhöhten Lebensdauer und einer verringerten Reaktivität führen kann.[9] Aufgrund der Ring-Symmetrie hat beispielsweise Benzol eine Mesomerie, sowie auch TA und HTA.

Durch die reaktive Eigenschaft von Radikalen, ist die Lebensdauer τ allgemein gering. Im Gegensatz zu anderen Radikal-Spezies hat Hydroxyl, wie in Abbildung 2-1 zu sehen, eine relativ große Lebenserwartung. In der Luft liegt sie bei etwa $2,7 \mu\text{s}$ und im Wasser ist es abhängig von der Tiefe. Während an der Oberfläche die Lebenszeit bei ca. $\tau_{\text{OH}}(0 \text{ mm}) = 2,7 \mu\text{s}$ liegt, in 2 mm bei $3,15 \mu\text{s}$, so ist sie in 6 mm Tiefe bei $3,92 \mu\text{s}$. [8]



(a) Optical emission spectrum measured by CCD spectrometer with optical fiber at the 2 mm above and below region, respectively, of the DI water under Ar plasma jet bombardment onto the biosolution surface with inclusion of Ar gas in glove box; (b) Lifetimes for various ROS measured at ambient air region of 2 mm above the water surface without Ar glove box by using the monochromator; (c) Temporal behaviors of 309 nm for OH• emission intensity for different depth locations of 2 mm, 4 mm, and 6 mm inside the DI solution with quartz filter located at 1 mm depth position of water during Ar plasma jet bombardment; (d) Lifetimes of OH• vs water depth positions for 2 mm, 4 mm, and 6 mm from the surface.

Abbildung 2-3 Lebenszeit von OH und anderer Radikal-Spezies in Wasser aus P. Attri u. a., „Generation mechanism of hydroxyl radical species and its lifetime prediction during the plasma-initiated ultraviolet (UV) photolysis“ [8]

Eine notwendige Bedingung zur Radikalbildung ist die Zerstörung der Molekülbindung. Wenn die Bindungsenergie E_B , in kJ/mol bekannt ist, lässt sich die für eine Radikalbildung hinreichende Photonenenergie E_P , in eV und die dafür nötige Wellenlänge λ_p , in nm aus der Planck Konstanten

h , in J*s, der Lichtgeschwindigkeit c , in m/s, der Elementarladung e , in C und der Avogadro-Konstanten N_A , in 1/mol aus

$$E_P = \frac{h * c}{\lambda_P * e} \quad (2-1)$$

und

$$\epsilon_B = \frac{E_B * 1\,000}{N_A * e} = 0,01036 \left[\frac{e * V * mol}{kJ} \right] * E_B, \text{ Bindungsenergie in eV} \quad (2-2)$$

mit der hinreichenden Bedingung

$$E_P \geq \epsilon_B \quad (2-3)$$

berechnen zu:

$$\lambda_P \leq \frac{h * c * 10^9}{\epsilon_B * e} = \frac{h * c * N_A * 10^6}{E_B} = \frac{1,196 * 10^5 \left[\frac{kJ * nm}{mol} \right]}{E_B} \quad (2-4)$$

In Tabelle 2-2 sind einige für diese Arbeit wichtige Photonenenergien bzw. Wellenlängen für die Photolyse zusammengefasst.

Bindung	Bindungslänge [pm]	$E_B \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	E_P [eV]	λ_P [nm]
O – H	96	464	4,8	258
C – O		356	3,7	336
C – H	109	416	4,3	288
C – C	154	346	3,6	345
C = O	122	736	7,6	163
C $\equiv$ C (Benzol)	139			
Benzol		(496)	(5,14)	(241)

Tabelle 2-2: Bindungslängen, Bindungsenergien ausgewählter Molekülanteile (die sich in dem Experiment in Lösung befinden) und die dafür nötige minimale Photonenenergie (Wellenlänge) um diese Bindung zu zerstören bzw. die zur Radikalisierung führen kann. Die Bindungsenergie des Benzols setzt sich zusammen aus der Resonanzstabilisierungsenergie (Mesomerie) $E_R = 150$ kJ/mol und der kovalenten C-C Bindung [9]; Bindungslänge und Bindungsenergie der Tabelle aus H. P. Latscha, H. A. Klein, und M. Mutz, „Chemische Bindung, Bindungsarten“, in Allgemeine Chemie: Chemie-Basiswissen I [17]

Die Bedeutung von Radikalen in der Umwelt und Natur ist immens. Beispielsweise finden in der Troposphäre zahlreiche Reaktionen mit Radikalen als Reaktionspartner statt. Sie entstehen dort und bilden weitere Radikale. Insbesondere hat das OH Radikal dort eine große Bedeutung; Es zerstört nicht nur das Treibhausgas Methan, sondern ist auch im Ozonkreislauf mit eingebunden. Etwa die Hälfte der Alkene⁶ und fast ausschließlich alle Alkane⁷ und Aromaten⁸ werden von Hydroxylradikalen abgebaut.[4] Unter anderem aufgrund der Verbindung mit Ozon und durch Photolyse von H_2O_2 ⁹ hat es auch in Wolken, bei Blitzen und auf dem Erdboden eine besondere Bedeutung.[18] Es wurde aber ein Rückgang der OH Radikale in der Troposphäre registriert.[5]

⁶ Kohlenwasserstoffe mit C-Doppelbindung (C=C)

⁷ Kohlenwasserstoffe mit C-Einfachbindung (C-C)

⁸ Kohlenwasserstoffe mit Benzolring

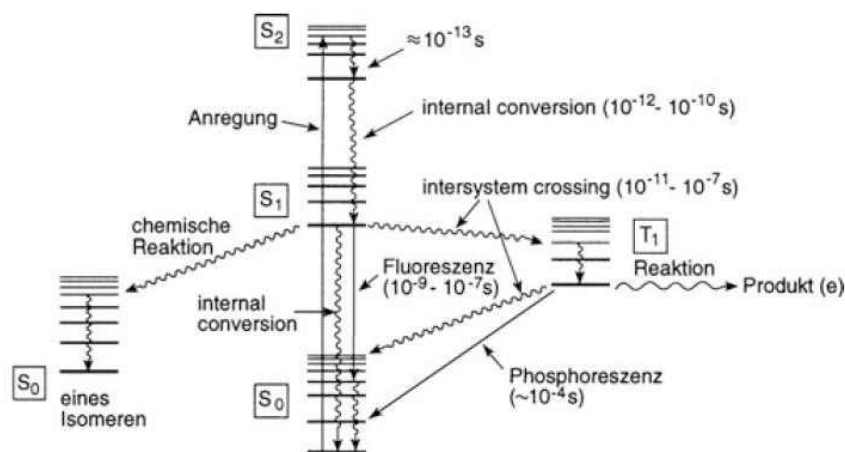
⁹ $\lambda_P = 360$ nm

Eine Methode um Radikale nachzuweisen ist die Fluoreszenz. Im darauffolgenden Kapitel wird die auf der Quantenmechanik aufgebaute Theorie dieses physikalischen Phänomens erläutert.

2.3 Fluoreszenz

Fluoreszenz sowie Phosphoreszenz werden in dem physikalischen Prozess (Phänomen) der Lumineszenz zusammengefasst. Bei der Lumineszenz wird einem physikalischen System (Atom, Molekül, Kristall) Energie zugeführt, wodurch es in einen quantenmechanisch angeregten Zustand versetzt wird. Wenn die zugeführte Energie dann ganz oder teilweise durch Bildung eines Photons ausgestrahlt wird, spricht man von Lumineszenz. Während die Fluoreszenz schnell abläuft, ist die Phosphoreszenz zeitlich verzögert.[4]

Sehr viele Aromaten sind fluoreszierend. Die erste beschriebene Fluoreszenzbeobachtung machte Sir John Frederick William Herschel im Jahr 1845 bei Quinine unter Sonnenlicht. Er beobachtete emittiertes blaues Licht einer Wellenlänge im Bereich von 450 nm. Mittlerweile ist die Fluoreszenzdosimetrie (Fluoreszenzspektroskopie) in vielen Anwendungsbereichen vertreten und es wurden diverse wissenschaftliche Erfolge dadurch erzielt. Fluoreszenz wird bei der Biotechnologie, DNA-Sequenzierung, Genanalyse, Durchflusszytometrie, Forensik, medizinischen Diagnostik u.v.m. angewendet. Die Genauigkeit der Fluoreszenz zeigt sich dadurch, dass in Zellen teilweise einzelne Moleküle ortsgenau gemessen wurden.[10]



Jablonski-Diagramm. Strahlungslose Übergänge: $\rightsquigarrow$, Strahlungsübergänge: $\longrightarrow$. (Die einzelnen Energieniveaus der Elektronenzustände sind durch waagerechte Striche angedeutet)

Abbildung 2-4 aus [9] Das Jablonski Diagramm zeigt die verschiedenen Möglichkeiten eines Moleküls aus einem angeregten elektronischen Zustand S₂ in den Grundzustand S₀ zu gelangen

Die ersten Erklärungen für die Absorption und Emission des Lichtes machte Alexander Jablonski, der sogenannte Vater der Fluoreszenzspektroskopie zwischen 1920 und 1930. Die Jablonski Diagramme (Abbildung 2-4) werden in allen möglichen Variationen genutzt, um die molekularen Prozesse zu erklären. Bei der Fluoreszenz geschieht der Übergang vom Grundzustand S₀ des Fluorophors in ein energetisch höheres Oszillatorlevel wie S₁ oder S₂ durch ein eingestrahktes

Photon¹⁰. Üblicherweise relaxiert das Molekül innerhalb von weniger als einer Pikosekunde in den niedrigsten Vibrationszustand S_1 (innere Umwandlung), verweilt dort für wenige Nanosekunden in einem angeregtem thermischen Gleichgewicht und emittiert danach beim Übergang zum Grundzustand Licht einer größeren Wellenlänge als die der Anregung.[10]

Die Lichtemission ist dabei unabhängig von der Richtung des eingestrahlteten Lichtes, aber da die Fluoreszenz innerhalb von wenigen Nanosekunden stattfindet und daher in etwa die Oszillation des angeregten Moleküls die gleiche Orientierung hat, wie am Anfang der Anregung, ist das Fluoreszenzlicht genauso polarisiert wie das Anregungslicht.¹¹ Die Stärke der Polarisation ist dabei von der *Brown'schen* Rotationsbewegung abhängig. Die Größe des Fluorophores ist entscheidend, da die Rotation bei kleineren Molekülen stärker ist als bei größeren und damit ist auch die Polarisation bei größeren stärker als bei kleineren Molekülen. Verallgemeinert bedeutet das, „je kleiner die Fluoreszenzlebensdauer und je größer die Rotationskorrelationszeiten sind, desto größer ist die Anisotropie“ (M. Brunner, 2019) bzw. die Polarisation.[19]

Das Fluoreszenzspektrum ist charakteristisch und stoffspezifisch. Bei der Fluoreszenz erfolgt oftmals ein Übergang von S_1 zu einem angeregten Zustand von S_0 , welcher sich im Emissionsspektrum sichtbar durch eine Rotverschiebung beobachten lässt. Bei der Absorption von S_0 nach S_1 ist das Emissionsspektrum aufgrund des *Franck-Condon-Prinzip*¹² häufig eine gespiegelte Abbildung des Absorptionsspektrums (siehe Abbildung 2-5). [4]

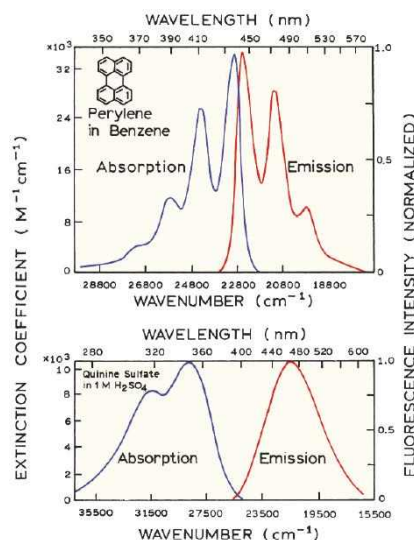


Abbildung 2-5 aus [10]

Absorptions- und Emissionsspektrum der Fluorophore Perylene und Quinine. Dies kommt aufgrund des *Franck-Condon-Prinzip* zustande. Besonders gut ist bei Perylene eine Spiegelung des Absorptionsspektrums erkennbar.

Im Zustand S_1 kann auch mit einer Spinumkehrung der Übergang zum Triplettzustand T_1 erfolgen (Intersystem Crossing bzw. Interkombination), wobei danach eine Rückkehr zum S_0 Zustand verboten ist. Die Rückkehr passiert trotzdem, doch es dauert länger. Die Emissionen sind dabei energieärmer als die der Fluoreszenz. Dieser Vorgang wird Phosphoreszenz genannt und findet gehäuft bei Molekülen mit schwereren Atomen wie Brom oder Iod statt.[10]

¹⁰ Eine Photon Absorption ist bei der Lumineszenz nicht notwendig. Das Phänomen kann auch durch andere Formen der Energieaufnahme entstehen, wie thermische oder chemikalische Energie (z.B. Fluoreszenz einer Kerzenflamme). Notwendig ist die Anregung von $S_0 \rightarrow S_n$

¹¹ Dies wird auch Anisotropie genannt. Sie lässt sich beobachten, wenn das Anregungslicht polarisiert ist.

¹² *Franck-Condon-Prinzip*, mehr dazu siehe [4]

Bei der Photochemie reagiert das Molekül im S_1 oder T_1 Zustand mit einem Reaktionspartner oder es erfolgt eine strahlungslose Umwandlung in den S_0 Zustand eines Isomers. [9]

Bei der Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Photochemie gilt die aus dem *Franck-Condon-Prinzip* abgeleitete und empirisch belegte *Kasha* Regel¹³:

Alle angeregten Zustände S_n mit $n > 1$ werden durch innere Umwandlung (Internal Conversion) schnell strahlungslos nacheinander über alle anderen Zustände in den ersten angeregten Schwingungszustand S_1 desaktiviert¹⁴. [4]

Eine Folge aus der Kasha Regel ist die *Kasha-Vavilov* Regel:

Da die Emission nur in dem Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ stattfindet, ist das Fluoreszenzspektrum unabhängig von dem Anregungsspektrum. [4], [10]

Bei diesen Regeln gibt es aber einige Ausnahmen:

1. Fluorophore, die mindestens in 2 ionisierten Zuständen existieren; [4] Damit ist die Fluoreszenz pH-abhängig.
2. Wenn die innere Umwandlung aufgrund eines großen energetischen Abstandes von S_2 und S_1 verlangsamt ist und die Vibrationsstärke von $S_0 \rightarrow S_2$ groß genug ist, lässt sich Fluoreszenz von $S_2 \rightarrow S_0$ beobachten. Beispiele dafür sind Azulen und Thioketone. [4, S. 66]
3. Wenn sowohl der energetische Abstand zwischen S_2 und S_1 klein ist, sowie auch die Oszillatorstärke $S_1 \rightarrow S_0$, so kann S_1 thermisch nach S_2 angeregt werden, sodass eine Emission beim Übergang $S_2 \rightarrow S_0$ erfolgt. [10]
4. Wenn Streulicht während einer Messung eliminiert wird, so können auch Emissionen aus höher angeregten Zuständen anderer Moleküle beobachtet werden. [20]

Obige und weitere Informationen zu Fluoreszenz lassen sich insbesondere in H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, und H. P. Latscha, *Organische Chemie*; [9] Dieter Wöhrle, Michael W Tausch, und Wolf-Dieter Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente* [4] und J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy* [10] nachschlagen.

2.4 Methode Fluorimetrie - Hydroxyl (OH) Nachweis

Der Nachweis von OH Radikalen kann durch verschiedene Methoden erfolgen. Beispielsweise ist ein direkter OH Nachweis durch Optische Emission Spektroskopie (OES) möglich. [8] Zudem lassen sich OH Radikale wie andere Radikale aufgrund des freien Elektrons und der damit verbundenen paramagnetischen Eigenschaft mit der Elektronen Spin Resonanz (ESR) messen. [21] Ein direkter Nachweis in RF-Entladungen und Dielectric Barrier Discharge (DBD) ist auch mit der

¹³ Die Kasha Regel wird auch als „*photochemisches Dogma*“ bezeichnet.

¹⁴ Strahlungslose Desaktivierung. Siehe dazu [9]

Laser induzierten Fluoreszenz (LIF) gelungen.[22], [23] Da diese Methoden aber einen komplizierten Messaufbau erfordern, hat sich mittlerweile eine indirekte -kostengünstige- Nachweis Methode etabliert. Die Grundidee ist, dass OH-Radikale mit geeigneten Molekülen zu Fluorophoren reagieren, welche durch LIF oder auch Fluorimetrie quantitativ messbar sind.

Das dieser Arbeit zugrundeliegende Setup zum indirekten Nachweis von OH Radikalen in Wasser, welches im Experimententeil beschrieben wird, ist eine mit einem kontinuierlichen Anregungsspektrum eine Analogie zu LIF. In dieser Methode wird der Flüssigkeit Terephthalic acid¹⁵ (TA) zugesetzt, welches mit OH zu Hydroxyterephthalic acid¹⁶ (HTA) reagieren kann¹⁷. [26] TA hat den Vorteil, dass es nicht mit anderen Radikalen wie O_2^- , HO_2 oder H_2O_2 reagiert, aber die reaktiven, kurzlebigen Hydroxyle einfängt [27] und durch die Benzolverbindung sehr stabil ist. [9] Der Reaktionserfolg, dass TA in Anwesenheit von OH zu HTA reagiert liegt bei 35%, es wird jedoch relativiert, dass eine Gegenwart von Sauerstoff zu geringeren Reaktionserfolgen führen kann. [26] Bei der LIF wird die Probe mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 310 \text{ nm}$ bestrahlt, dieses wird von HTA absorbiert, das direkt danach blaues Fluoreszenzlicht der Wellenlänge $\lambda = 425 \text{ nm}$ emittiert. Dabei ist die Emissionsintensität konstant bei $\text{pH} = 6 - 11$. [27]-[29]

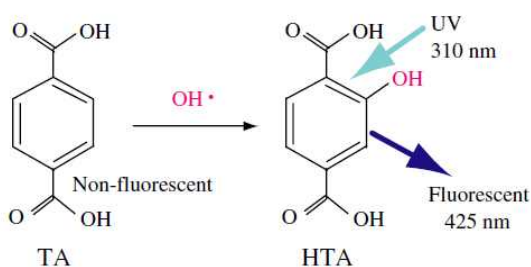


Abbildung 2-6 aus [27]

Vereinfachte Darstellung der Bildung des Fluorophors HTA durch Reaktion von TA mit OH. Eine Anregung von $\lambda = 310 \text{ nm}$ bewirkt eine maximale Fluoreszenz bei $\lambda = 425 \text{ nm}$.

Die vereinfachte Reaktionsgleichung lautet¹⁸:



In Abbildung 2-6 ist die eine vereinfachte Darstellung der Floreszenz und die Bildung von HTA aus TA zu sehen. Dabei ist zu beachten, dass TA und HTA im gelösten Zustand aufgrund der beiden Carboxylsäuren in drei Zuständen (neutral, 1-fach negativ, 2-fach negativ) vorkommen kann. Aufgrund der Möglichkeit, dass TA auch anderweitig und HTA zudem auch mit OH reagieren kann sind in Abbildung 2-7 zwei weitere mögliche Produkte aus der Reaktion mit OH zu sehen, wobei p-Hydroxybenzoic acid nicht fluoresziert. [30] Das mögliche fluoreszierende Produkt 2,5-Dihydroxyterephthalic acid hat eine Emissionswellenlänge von $\lambda = 505 \text{ nm}$. [31]

¹⁵ Deutscher Name: Terephthalsäure; Chemischer Name: 1,4-Benzenedicarboxylic acid

¹⁶ Synonyme: 2-Hydroxyterephthalic acid, Hydroxy Terephthalic acid; Chemischer Name: 2-hydroxybenzene-1,4-dicarboxylic acid

¹⁷ In einigen Abhandlungen erfolgt ein Nachweis von OH auch mit TA-Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat (PET). Dort ist TA in dem Ester verbaut und kann gleichermaßen mit OH Radikalen reagieren, sodass HTA (gebunden) entsteht, welches wiederum fluoresziert. Mehr dazu in [24], [25]

¹⁸ Eine detailliertere Beschreibung mit weiteren Produkten und Folgeprodukten von TA mit OH, sowie die berechnete Erfolgswahrscheinlichkeit des OH-Einfangs durch TA ist zu lesen in X. Fang, G. Mark, und C. von Sonntag, „OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions Part I: the chemistry underlying the terephthalate dosimeter“.

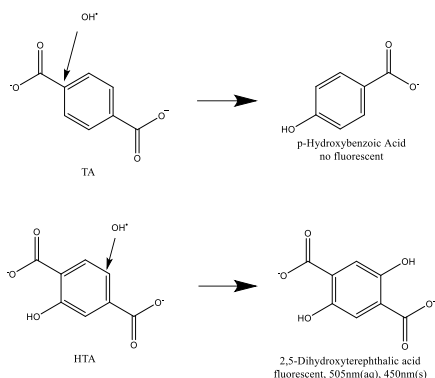


Abbildung 2-7

Weitere mögliche Produkte von TA und HTA bei einer Reaktion mit OH. Fluoreszenz nachzulesen in [31] und [30]

Die Kalibration erfolgt mit HTA Lösungen bekannter Konzentration, sodass bei der Reaktion (R 2-12) auf die OH Stoffmenge rückgeschlossen werden kann.

3 Experimente

Das Ziel des Experimentes, die Konzentration bzw. die Stoffmenge der OH Radikale zu bestimmen, geht nach ausführlicher Literaturprüfung mit folgenden Hypothesen einher:

Aufgrund des Niedertemperaturplasmas in Interaktion mit Wasser (gasförmig oder flüssig) werden durch Photolyse oder Reduktion bzw. Oxidation OH Radikale erzeugt.

Hypothese 1:

Wenn die OH Bildungsrate konstant ist, dann ist der Einfang desselbigen durch TA unter Bildung von HTA auch konstant. Dies bedingt eine lineare Steigung der HTA-Konzentration nach der Zeit. Es wird ein Indirekter Nachweis durch die Messung der steigenden HTA Konzentration angestrebt.

Daraus leitet sich die zweite Hypothese ab;

Hypothese 2:

Wenn die OH Bildungsrate konstant ist, so verläuft die Konzentration von HTA nach der Zeit linear. Die Ableitung der Konzentration nach der Zeit bzw. die Konzentrationssteigung ist konstant.

Hypothese 3:

TA und HTA sind eine Ausnahme der *Kasha Regel*. Aufgrund der 2-fachen Ionisierbarkeit in Flüssigkeiten kann eine Abhängigkeit des Fluoreszenzspektrums bestehen von:

- Dem Anregungsspektrum der Lichtquelle
- Dem Zustand des Fluorophores HTA{ neutral [ungelöst HTA(s), gelöst in Wasser HTA(s_{aq})], 1-fach negativ HTA(-1), 2-fach negativ HTA(-2)} und TA{ neutral [ungelöst TA(s), gelöst in Wasser TA(s_{aq})], 1-fach negativ TA(-1), 2-fach negativ TA(-2)}¹⁹
- ist damit indirekt vom pH-Wert abhängig.

¹⁹ Es wird hier explizit zwischen den neutralen Zuständen (s) und (s_{aq}) unterschieden, da aufgrund der Dipoleigenschaft von Wasser und der polarisierten Carboxylgruppe bei TA und HTA die quantenmechanischen Vibrationszustände unterschiedlich sein können.

3.1 Aufbau

In Bezug auf die zugrundeliegenden Hypothesen war das Ziel des Aufbaus reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

Zur experimentellen Bestimmung der OH-Konzentrationen wurden im Verlauf der Untersuchung zwei unterschiedliche Setups aufgebaut:

3.1.2 Setup

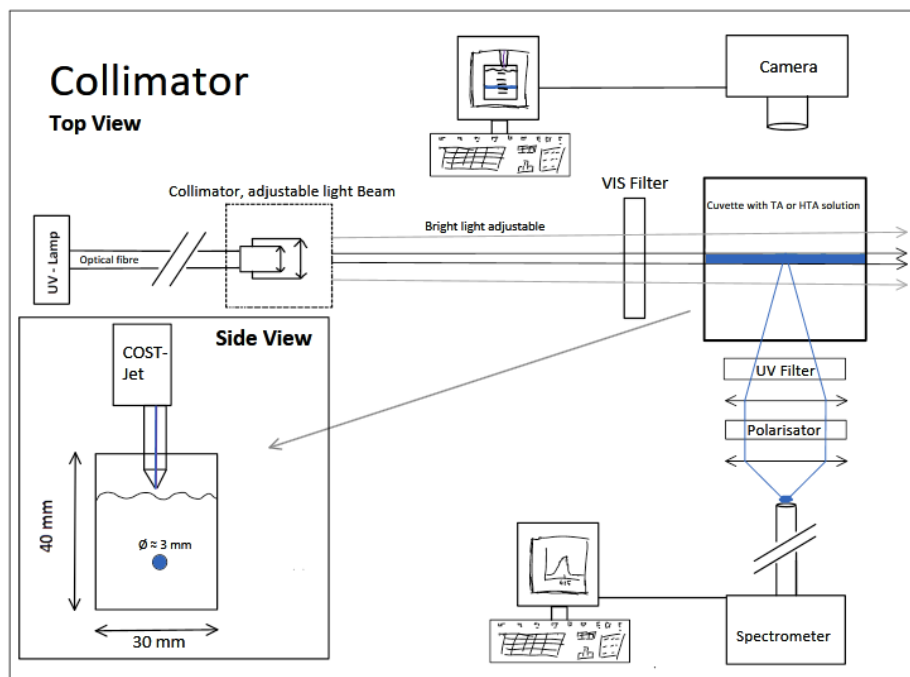


Abbildung 3-1

Skizze des Setups Collimator

Einstellungsoptionen:

- Bright Light (BL)²⁰
- Collimator (C)²¹
- Mit VIS Filter (C_VIS; BL_VIS)
- Mit UV Filter (C_UV; BL_UV)
- Mit beiden Filtern (C_F; BL_F)
- Ohne Filter (nF)
- Mit Polarisator (C_P)

In Abbildung 3-1 ist der Aufbau des Setups Collimator zu sehen.²² Das zur Floreszenz nötige UV Anregungslicht wird mit der Laser gepumpten Lichtquelle LDLS EQ-99XFC [32] erzeugt und mit einem Glasfaserkabel zum Kollimator geführt. Das Licht wird mit Kollimator parallel gerichtet, sodass es mit einem Querschnitt $\varnothing \approx 3$ mm durch die Küvette²³ strahlt (Bezeichnung Collimator-Einstellung: C). Der Kollimator lässt sich manuell einstellen, sodass auch ein weitaus größerer Lichteinfall möglich ist (Bezeichnung Bright Light: BL). Das vom Spektrometer registrierte Licht wird mit Hilfe zweier konvexer Linsen²⁴ aus optischem Glas senkrecht zum einfallenden Licht auf den Lichtleiter fokussiert. Das Glasfaserkabel leitet das Licht zum Spektrometer (SILVER-Nova 25 TEC BW16, StellarNet Inc.) weiter, sodass das Spektrum am Computer weiterverarbeitet werden kann. Die Standarteinstellung ist 10 000 ms Integrationszeit und 5 Times to average. Damit nur das für die Fluoreszenz notwendige, anregende UV-Licht die Küvette passiert, lässt sich vor der Küvette der VIS²⁵-Filter (UV Bandpass; Sperrung VIS; Bezeichnung: VIS) anbringen. Die

²⁰ Näherungsweise paralleler Lichtstrahl mit großem Durchmesser

²¹ Paralleler Lichtstrahl mit 3 mm Durchmesser

²² Vorrangegangens Setup Light Circle siehe Anhang

²³ Innenmaße: 3 cm x 3 cm x 4 cm, wobei 4 cm die Höhe ist. Die Küvette besteht aus Quarzglas, sodass ein UV Durchlass gewährleistet ist.

²⁴ Jeweilige Brennweite $f = 4$ cm. Material: optisches Glas

²⁵ VIS: sichtbares Lichtspektrum (380 nm - 780 nm)

Bedeutung des UV-Filters (Blaulicht Bandpass; UV-Sperrung; Bezeichnung: **UV**) liegt darin das Emissionsspektrum zu filtern, sodass nur das zur Detektion notwendige Fluoreszenzlicht vom Spektrometer registriert wird (die Daten der Filter sind im Anhang in Abbildung 7-15 zu sehen). Eine weitere Filtermöglichkeit wird mit dem Polarisator (Transmission für $\lambda > 390 \text{ nm}$; Bezeichnung für horizontale Einstellung: **P**) zwischen den beiden Linsen realisiert. Dieser hat die Aufgabe, polarisiertes Streulicht wie die stark vertikal polarisierte *Rayleigh-Streuung* und die leicht polarisierte *Mie-Streuung* zu sperren²⁶. Ein positiver Nebeneffekt kann dabei sein, dass Fluoreszenzpeaks schärfer sind, wodurch auch unbekannte Fluoreszenz sichtbar werden kann.

Um die Fluoreszenz und die Lichtstreuung zu visualisieren, sowie den Wasserpegel zu messen, wurde wie in Abbildung 3-1 zu sehen eine Kamera²⁷ justiert, welche zu einstellbaren, periodischen Zeitabständen Fotos aufnehmen kann.

Die OH Quelle ist der COST-Jet, welcher über der Küvette in variablen Abständen justiert ist.

Eine Bezeichnung der Einstellung wurde erstellt, um eine Übersicht zu gewährleisten, da es mehrere Möglichkeiten der Justierung gibt. Im Folgenden werden die Einstellungen nur mit Abkürzungen ausgedrückt. Eine Auflistung der möglichen Einstellungen ist in Abbildung 3-1 zu sehen; Hier sind einige Beispiele für mögliche Einstellungen:

- C: Collimator (kleine Anregungslicht-Fokussierung) ohne Filter und ohne Polarisator
- C_nF_P: Collimator ohne Filter mit horizontal eingestelltem Polarisator
- BL_VIS_P : Bright Light (große Fokussierung) mit VIS-Filter und horizontalem Polarisator
- C_F: Collimator mit beiden Filtern, ohne Polarisator
- CL : Setup „Light Circle“ (siehe Anhang 7.1 Setup Light Circle)

Die TA-Basiskalibrationslösung (Bezeichnung TA BKL; $c(\text{TA}) = 2000 \mu\text{mol/l} = 2 \text{ mM}$) wurde in der Küvette mit dem COST-Jet, wenn nicht anders beschrieben, im Abstand von 1 mm zu der Flüssigkeitsoberfläche, wie in der Skizzen zu sehen ist, über einen Zeitraum von min. einer Stunde behandelt. Die Heliumzufuhr war konstant bei 1,4 slpm und die Spannung schwankte zwischen $U = 230 \text{ V} - 235 \text{ V}$.

Zudem wurde, um den Flüssigkeitspegel zu erfassen, die Kamerazugewandte Seite der Küvette bei Bedarf mit Messtrichen versehen.

3.1.3 Basis der Kalibrationslösung

Zur Kalibration wurden HTA Lösungen unterschiedlichster Konzentrationen angesetzt. Es wurde ultradestilliertes Wasser verwendet und die Basiskalibrationslösungen (BKL) wurden aus abgewogenem TA (98%) und HTA Pulver (97%) hergestellt. Da sich weder TA noch HTA gut in Wasser

²⁶ Da die Größe von TA und HTA an der maximalen Molekülbreite im Bereich von 700 pm liegt, ist eine Streuung im Übergangsbereich von *Rayleigh* und *Mie* zu erwarten. Die Größe von TA und HTA lässt sich mit Tabelle 2-2 abschätzen. Der Durchschnitt d der Moleküle beträgt an der längsten Stelle etwa:

$$d = 2 \cdot 154 \text{ pm}(\text{Benzolring}) + 2 \cdot 143 \text{ pm}(\text{C-O Bindung}) + 2 \cdot 1/2 \cdot 96 \text{ pm}(\text{O-H}) = 690 \text{ pm}$$

²⁷ Modell: Canon EOS 60D; Einstellungen: ISO-800, Blendenzahl F/4, Belichtungszeit 1/10 s, Brennweite 70 mm.

Leider wart die Kamera bei den Collimatormessungen nicht mehr verfügbar, sodass nur die Fotos aus dem fehlerhaften Setup „Light Circle“ (siehe 7.1 Setup Light Circle) u.a. zur Messung der Verdunstung verwendet wurden.

löst[29] wurde NaOH hinzugefügt, sodass die fertigen BKL eine NaOH Konzentration von $c(\text{NaCl}) = 5\text{mM}$ aufwiesen. Die Details sind Tabelle 3-1 zu entnehmen.

Basislösung	$c [\mu\text{M}]$	pH	$\sigma [\mu\text{S/cm}]$	Tabelle 3-1 pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit der fertigen BKL. Die Leitfähigkeit hat bei beiden Lösungen geschwankt, ist aber im Bereich $\sigma = 400\text{-}500 \mu\text{S/cm}$. Der pH-Wert der TA Lösung pendelt sich nach einer längeren Rührphase von 1-2 Tagen bei $\text{pH} = 8 - 9$ ein.
H ₂ O	-	4 - 5	1 - 2	
TA	2000	8 - 11	487	
HTA	2000	7 - 8	433	

Aufgrund des niedrigen pH-Wertes des ultradestillierten Wassers²⁸ wurde zum Herstellen der Kalibrationslösungen (KL) die TA BKL genommen, da sich dadurch beim Mischen mit der HTA BKL der pH-Wert nur marginal ändert und deswegen keine weitere NaOH Zugabe notwendig ist um den pH-Wert näherungsweise konstant zu halten. Damit hatten die KL einen pH-Wert von $\text{pH} = 8 - 9$. Zudem wurde beobachtet, dass HTA besser und schneller zu mischen ist als TA²⁹.

3.2 Messung

Bevor die eigentliche Messung begonnen wird sollte zur Gewährleistung der *Reproduzierbarkeit* das Anregungsspektrum der Lichtquelle (Bezeichnung: **LS**) gemessen werden.

3.2.1 Anregungsspektrum der Lichtquelle

Im Setup Collimator wurde nur für diese Messung temporär in Lichtrichtung ein Fiber (mit Spektrometer verbunden) hinter der Küvette angebracht um die Transmission des Anregungsspektrums zu messen. Dazu wurde je nach Bedarf die Einstellung C oder BL gewählt³⁰. Die Intensität des Spektrums entspricht relativen Einheiten (r.U.). Die Integrationszeiten wurden der möglichen Detektion des Spektrometers angepasst. Beispielsweise musste bei LS_nF die Integrationszeit im Spektrometer auf das Minimum von 1 ms gesenkt werden, trotzdem überschritt der maximale Peak das Messlimit (ca. 60 000 r.U.).

Abbildung 3-2, Abbildung 3-3 und Abbildung 3-4 zeigen die gemessenen Intensitäten bei verschiedenen Versuchsbedingungen. Die Küvette, gefüllt mit ultradestilliertem Wasser (Abbildung 3-3), lässt das gesamte Anregungsspektrum (Abbildung 3-2) ungehindert passieren. Der Polarisator blockiert den Lichteinfall bis ca. 390 nm, ansonsten wird das Anregungsspektrum stark gedämpft. Die sieben Intensitäts-Peaks (Werte der Peaks in Tabelle 3-2) der Lichtquelle $\{\lambda_{L_n}, 1 \leq n \leq 7\}$ sind weiterhin gut erkennbar. Der VIS-Filter lässt das UV-Licht ab 240 nm passieren und sperrt zwischen 420 nm und 640 nm. Durch die Sperrung ist λ_{L1} nicht mehr sichtbar und es haben sich neue Peaks gebildet $\{\lambda_{V1}; \lambda_{V2}\}$. Der UV-Filter sperrt das UV-Licht ab 350 nm und

²⁸ Der Grund dafür liegt am CO₂, welches in der Luft enthalten ist und mit dem Wasser zu einer Säure reagiert:

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \quad \Rightarrow \quad \text{H}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \quad [17]$$

²⁹ Die Lösungen, welche im Verlaufe des Experimentes am besten durchmisch waren (wenige Mikropartikel waren unter der Lichtquelle zu sehen), wurden mit einem 1l Messkolben und 1-2 Tagen Rühren erreicht.

³⁰ Die Lichtquelle ist so stark, sodass zum Teil sogar bei BL nur 1ms Integrationszeit möglich war.

lässt zwischen 350 nm und 515 nm sichtbares Licht passieren, danach sperrt er bis 680 nm. Aufgrund der Filtereigenschaft und des Anregungsspektrums sind drei neue Peaks $\{\lambda_{U1}; \lambda_{U2}; \lambda_{U3}\}$ erkennbar und λ_{L1} ist nicht mehr sichtbar.

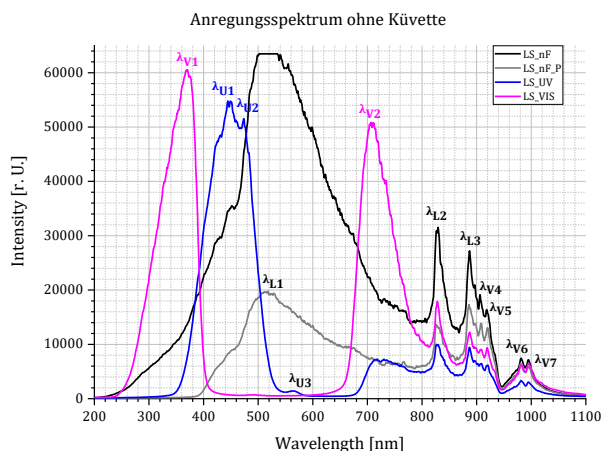


Abbildung 3-2

Anregungsspektren ohne Küvette.

Die Abkürzungen bedeuten:

- r. U. = relative Einheiten
- LS = Lichtquelle
- nF = kein Filter
- VIS = UV Bandpass, Filter sichtbares Licht
- UV = Blau Bandpass, Filter für UV-Licht
- P = Polarisator
- BKL = Basiskalibrationslösung

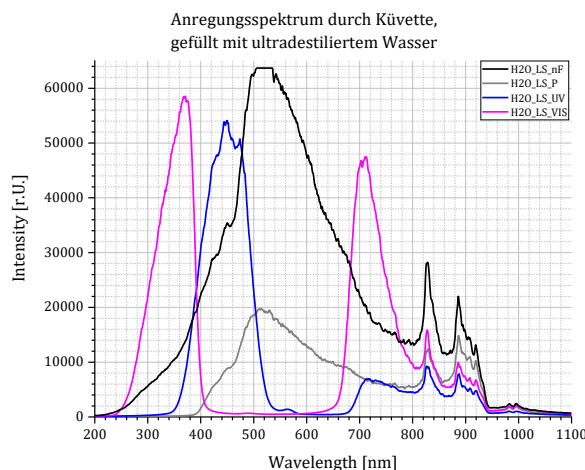


Abbildung 3-3 Anregungsspektren durch Küvette, gefüllt mit ultradestilliertem Wasser

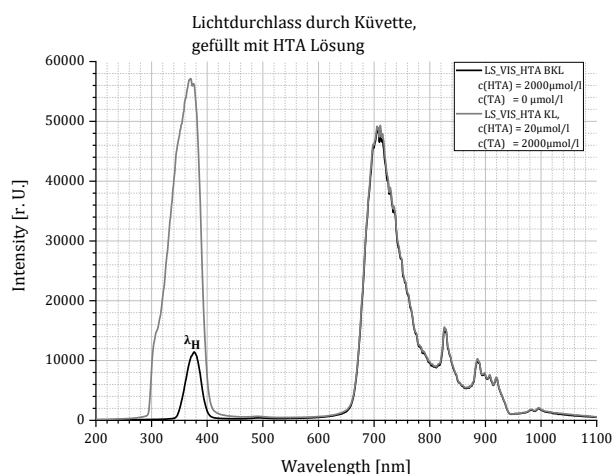


Abbildung 3-4 Lichtdurchlass durch VIS-Filter und durch Küvette, gefüllt mit HTA BKL und KL, $c(\text{HTA}) = 20 \mu\text{M}$

λ_{L1}	λ_{L2}	λ_{L3}	λ_{L4}	λ_{L5}	λ_{L6}	λ_{L7}	λ_{U1}	λ_{U2}	λ_{U3}	λ_{V1}	λ_{V2}	λ_H
515	829	887	906	918	981	995	445	473	565	370	707	376

Tabelle 3-2: Sichtbare Peaks im Anregungsspektrum, jeweils nach den Aufbaubedingungen zusammengefasst. Wellenlänge jeweils in [nm]

Zusätzlich wurde noch in Abbildung 3-4 das durchgelassene Spektrum zweier bekannter HTA Lösungen mit dem VIS-Filter gemessen. Es ist der Lichtdurchlass der HTA BKL (ohne TA) und die daraus mit TA BKL hergestellte KL ($c(\text{HTA}) = 20 \mu\text{M}$) zu sehen. Die beiden Lösungen unterscheiden sich neben den unterschiedlichen HTA Konzentrationen durch Hinzugabe von TA BKL zur KL. Es lässt sich bei der HTA BKL der Peak λ_H und eine aufgrund der Fluoreszenz erwartete Sperrung des UV-Lichts bis 340 nm³¹ erkennen. Im Vergleich zu LS_VIS hat sich die Peakform, die Position und die Intensität verändert. λ_{V1} ist ein Fronting Peak, während λ_H einem gaußverteilten, idealen Peak ähnelt.

³¹ Die klare Sperrung zu der expliziten Wellenlänge von 340 nm wurde nicht erwartet, doch eine Sperrung bis zu einer bestimmten Wellenlänge im UV Bereich, da das UV-Licht irgendwann genügend Energie hat um HTA in S_n , $n > 0$ anzuregen.

Bei der KL ist die Intensität im UV-Bereich stark abgeschwächt und die UV-Spektralbreite ist im Vergleich zu LS_VIS verkleinert. Es wird UV-Licht bis ca. 300 nm gesperrt. Es handelt sich weiterhin um einen Fronting Peak, aber die Form hat sich verändert. Die Sperrung im 300 nm Bereich sieht wie ein dort „abgeschnittener“ λ_{V_1} Peak aus. Es fehlen dem λ_{V_1} Peak zwischen 300 nm - 340 nm Intensitätsanteile im Vergleich zu LS_VIS. Im direkten Vergleich sehen sich die HTA BKL, sowie die KL Durchlass-Spektren nicht ähnlich. Ein Fluoreszenzpeak im 425 nm Bereich ist nicht zu sehen.

Mit den Erkenntnissen des Anregungsspektrums lässt sich die Fluoreszenzstabilität betrachten.

3.2.2 Fluoreszenzstabilität von HTA und TA

Da sowohl TA, als auch HTA 2-Ionisierbare Säuren sind, können die Fluoreszenzspektren je nach Zustand $\{(s), (s_{aq}), (-1), (-2)\}$ oder Anregungsspektrum anders aussehen (Hypothese 3).³²

Den Zustand (s) in diesem Setup zu messen war schwer und ist durch die Lichtreflektion nicht eindeutig. In Abbildung 3-5 wurde eine 1 cm x 1 cm x 4 cm Quarz Küvette einmal mit TA(s) und ein weiteres Mal mit HTA(s) Pulver bestäubt. Da die Intensität sehr hoch war, wurde die Spektrometereinstellung nur in diesem Fall auf 100 ms Integrationszeit mit 15 times to Average geändert. Die Küvette wurde im Winkel von 45°C zur Lichtquelle und zum Lichtleiter im Setup C_VIS angebracht.

Es fiel auf, dass TA(s) mehr violettes Licht abgab als HTA(s). Dies ist auch im Spektrum zu sehen. Dort zeigte sich ein (bis auf die unscharfe Spitze) idealer Peak von TA(s) im Bereich 344 nm - 360 nm. Die beiden dort erkennbaren Peaks sind $\lambda_{T_1} = 344$ nm und $\lambda_{T_2} = 360$ nm. Bei HTA(s) war die Intensität wesentlich geringer und ein kleinerer Fronting Peak war dort bei $\lambda_{H_1} = 377$ nm zu erkennen. Als Referenz ist die Reflektion an der Küvette aufgetragen (generelle Lichtquellen Referenz siehe 3.2.1 Anregungsspektrum der Lichtquelle), welche den leichten Fronting Peak $\lambda_{V_1} = 370$ nm hatte. Es lässt sich in Bezug auf die Lichtquellen-Reflektions-Referenz erkennen, dass der TA(s) Peak blau-verschoben und der HTA(s) Peak rot-verschoben ist. Beim Spektrometer kam bei allen Messungen kein Licht unterhalb von 310 nm an, obwohl dort bereits eine große Intensität aufgrund des Anregungsspektrums zu erwarten wäre. Dies liegt wahrscheinlich an den beiden optischen Glas-Linsen, welche möglicherweise UV-Licht sperren.

Die weiteren Einstellungen für das Spektrometer in dem Stabilitätskapitel waren, wenn nicht anders beschrieben, 10 000 ms Iterationtime und 3 Times to average.

³² Leider waren während der Stabilitätsmessung keine pH-Indikatoren verfügbar

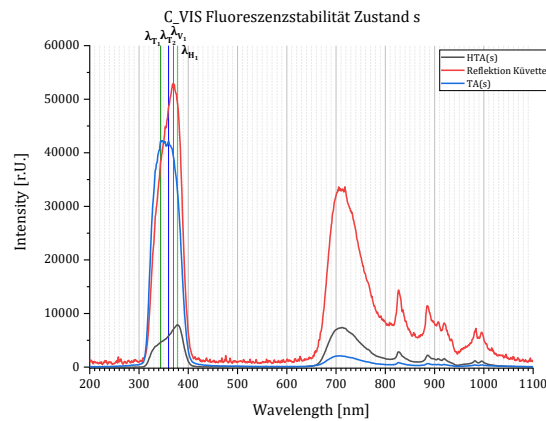
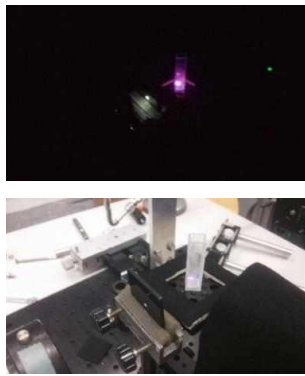


Abbildung 3-5 TA solid (links), HTA solid (rechts) und Intensitätsspektrum (Mitte). Aufnahme mit Handkamera

Um zu sehen wie sich TA(s_aq) und HTA(s_aq) im Fluoreszenzspektrum verhalten, wurden Lösungen unbekannter Stoffmenge mit ultradestilliertem Wasser hergestellt. Die HTA Lösung hatte nach dem Rühren kein sichtbares HTA(s) mehr, aber sie war transparenter als die HTA BKL und zeigte nur noch eine leichte gelbliche Färbung (siehe Abbildung 3-7). TA(s) konnte sich erwarteter Weise nicht komplett lösen. Die Lösung blieb milchig.

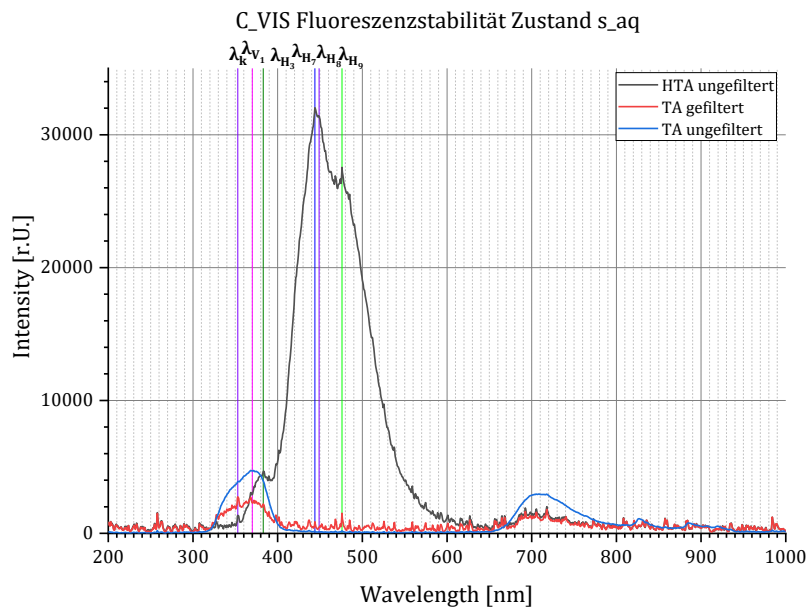


Abbildung 3-6

Fluoreszenzstabilität von TA und HTA nach Zustand s_aq.

HTA und TA gefiltert mit Standarteinstellung des Spektrometers.

TA ungefiltert 1000 ms Integrationszeit und 15 Average.

In Abbildung 3-6 ist das Fluoreszenzspektrum von TA(s_aq) und HTA(s_aq) zu sehen. Das Spektrum wurde mit zwei ungefilterten Lösungen (HTA und TA) und einer gefilterten TA Lösung (Filter: Kaffeefilter) aufgenommen. Da die ungefilterte TA Lösung wegen erhöhter Reflektion das Messlimit in der Standarteinstellung überschreitet, wurde die Einstellung nur für TA ungefiltert, wie in der Abbildung beschrieben, verändert. Die Stoffe befinden sich im Wasser, demnach ist davon auszugehen, dass aufgrund der chemischen *Gleichgewichtsreaktion* (*Redoxreaktionen* sind Gleichgewichtsreaktionen, mehr dazu siehe [33]) sich auch die Zustände (-1) und (-2) zu gewissen Anteilen in der Lösung befanden.

Im Spektrum ließ sich bei TA ungefiltert der bei ca. 320 nm abgeschnittene Fronting Peak λ_{v_1} erkennen, während bei TA gefiltert der Peak als alleinstehendes Merkmal nicht heraustrat. Bei der ungefilterten Messung war der Peak verbreitert. TA zeigte keine Emission oder Reflektion oberhalb von 400 nm im VIS-Bereich.

Bei HTA ungefiltert waren mehrere Peaks in einem kontinuierlichem Fluoreszenzspektrum zu erkennen. Der erste Peak $\lambda_{H_3} = 383 \text{ nm}$ war im Gegensatz zu den anderen Peaks sehr gering, aber signifikant sichtbar. Dem maximalen Peak $\lambda_{H_7} = 444 \text{ nm}$ folgte ein weiterer Intensitätsschwächerer Peak $\lambda_{H_9} = 476 \text{ nm}$. Bei genauerer Analyse ließ sich zwischen TA und HTA auch ein gemeinsamer, sehr schwacher Peak bei $\lambda_k = 353 \text{ nm}$ ausmachen.

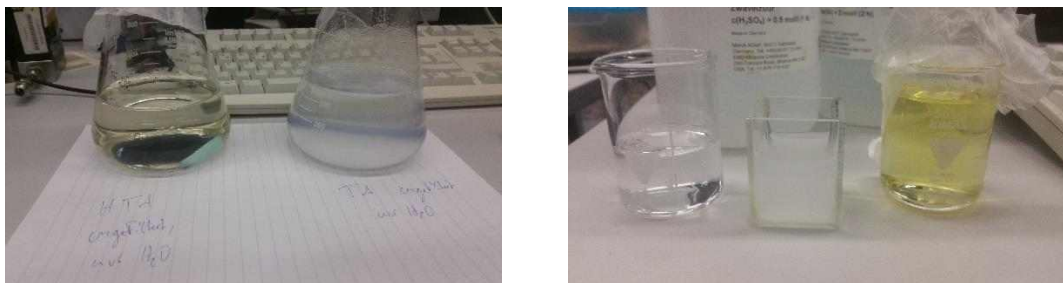


Abbildung 3-7 ungefilterte Lösung (links), {TA BKL, Kippunkt TA BKL, HTA BKL} (rechts)

Um die Zustände (-1) und (-2) zu vergleichen, wurde einer TA BKL³³ und der gefilterten HTA Lösung Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 2 \text{ M}$) und Schwefelsäure ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ M}$) in $50 \mu\text{l}$ Schritten zugeführt. Bei einer H_2SO_4 Gabe wurden damit $50 \mu\text{mol H}^+$ und bei einer NaOH Gabe $100 \mu\text{mol OH}^-$ der Lösung hinzugefügt. Da die Protonen und Hydroxydionen zu Wasser reagieren³⁴ kann damit auch getestet werden, ob das Fluoreszenzspektrum bei einer pH-Änderung reversibel ist. Da es sich bei TA und HTA in Wasser um *Redoxreaktionen* handelt, verschiebt sich das Gleichgewicht wie in Abbildung 3-8 dargestellt. Das heißt, dass in saurer Umgebung (s_{aq}) und (-1) und in basischer Umgebung (-1) und (-2) überwiegend vorhanden sind. Die exakten pH-Wert Übergangspunkte lassen sich beispielsweise mittels *Titration* [17] messen.



Abbildung 3-8 Prinzip der Gleichgewichtsreaktion bei Redoxreaktionen (mehr dazu siehe [33])

In Abbildung 3-9 sind die Fluoreszenzspektren von TA aufgetragen. Es wurde nicht der pH-Wert gemessen, sodass die Messungen nur eine Tendenz der zustandsabhängigen Fluoreszenzspektren zeigen. Es wurde beobachtet, dass sich die TA Lösung ab einem bestimmten Punkt in saurer Umgebung irreversibel in TA(s) oder TA(s_{aq}) änderte (siehe Abbildung 3-7 rechts Kippunkt TA BKL und Abbildung 3-9 rechts). Es wurde erfolglos versucht diesen Kippunkt mit einer Zugabe von $400 \mu\text{mol NaOH}$ wieder in den vorherigen Zustand TA(-1) zurückzubringen. TA(s) oder TA(s_{aq}) sind möglicherweise temporär irreversibel³⁵. Das TA Spektrum verhielt sich bis zu dem Kippunkt relativ unbeeindruckt von dem pH-Wert der Lösung (Abbildung 3-9 links) und es existierte ein Intensitätsschwacher (im Bezug zur HTA-Fluoreszenz) Fronting Peak bei

³³ Die Lösung war 3 Monate alt und wurde zwei Tage in einem 1l Messkolben gerührt. Sie zeigte keinerlei Verunreinigung, sodass eine Verwendung in diesem Versuchsteil möglich war.

³⁴

$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

³⁵ Längeres Rühren unter dem Magnetrührer würde eventuell wieder einen gelösten Zustand hervorrufen. Da dies aber für eine direkte Messung unter dem Jet irrelevant ist, wurde es nicht weiter getestet.

$\lambda_{T_3} = 377 \text{ nm}$. Bei jeder $50 \mu\text{l}$ H_2SO_4 Gabe wurde die TA Lösung kurz milchig, konnte aber bis zum Kippunkt³⁶ durch Rühren wieder in den transparenten Zustand zurückgebracht werden. Als der Kippunkt erreicht wurde, stieg die Intensität unmessbar beim Peak zwischen 340 nm und 380 nm an.

Durch Hinzugabe von BKL HTA änderte sich das Spektrum und ein Intensitätsgrößer idealer Peak war bei $\lambda_{HT_1} = 377 \text{ nm}$ sowie ein zweiter Tailing Peak bei $\lambda_{HT_2} = 444 \text{ nm}$ zu sehen. Schließlich wurde noch bei der Mischung getestet, wie sich die Peaks ohne Filter unter der Einstellung BL verhalten. Der λ_{HT_2} Peak verschwand unter BL und der λ_{HT_1} Peak war rotverschoben. Dabei lag die Maximumsintensität bei ca. 515 nm , wo auch die Lichtquelle ihr Maximum hat.

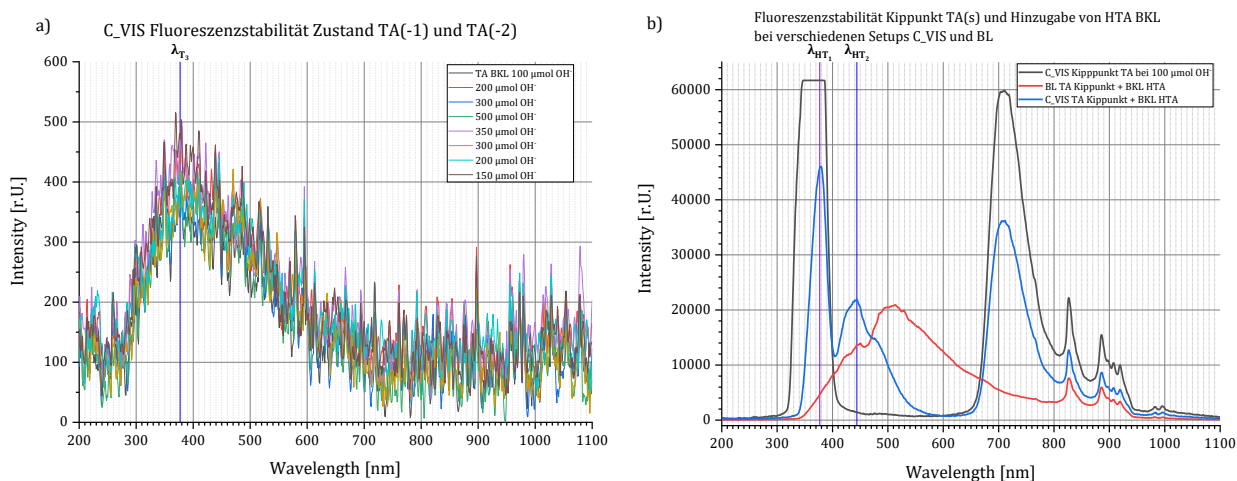


Abbildung 3-9 Fluoreszenzspektrum von a) TA(-1) und TA(-2); b) Kippunkt TA(s) und Hinzugabe von BKL HTA. Letzteres gemessen mit BL und C_VIS.

In Abbildung 3-10 wurden die Fluoreszenz der HTA Zustände überprüft. Dabei wurde wieder die nur mit H_2O angesetzte HTA Lösung benutzt. Hier wurde aber das mögliche HTA(s) mit einem Kaffeefilter herausgefiltert. Die zusätzliche Protonen- und Hydroxydion Stoffmenge durch NaOH und H_2SO_4 ist in der Abbildung dokumentiert.

Es ist davon auszugehen, dass anfangs die Zustände HTA(s_aq) sowie HTA(-1) vermehrt vorlagen und der pH-Wert im mittlerem sauren Bereich lag ($\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) = 4 - 5$ und HTA ist eine Säure). Es zeigen sich anfangs vier Peaks, wobei zwei nah beieinander lagen, nämlich das Intensitätsmaximum $\lambda_{H_7} = 444 \text{ nm}$ und ein wenig geringer daneben $\lambda_{H_8} = 449 \text{ nm}$. Ein Intensitätsschwacher, idealer Peak $\lambda_{H_2} = 380 \text{ nm}$ und ein Intensitätsstarker Peak $\lambda_{H_9} = 476 \text{ nm}$ waren erkennbar. Bei der Erhöhung der Protonen ($\hat{=}$ Verringerung pH-Wert) nähert sich das Reaktionsgleichgewicht HTA(s_aq) an. Es war zu beobachten, dass die zuvor beschriebenen Peaks die gleiche Wellenlängen Position haben, aber sich bis auf λ_{H_2} die Intensität kontinuierlich stark verringerte.

Bei anschließender NaOH Gabe wurden die Protonen neutralisiert und es war bei $0 \mu\text{mol H}^+$ und OH^+ das gleiche Fluoreszenzspektrum wie zu Beginn auszumachen. Das HTA-Fluoreszenzspektrum war damit reversibel. Bei weiterer Hydroxydionen-Gabe (Gleichgewicht Richtung HTA(2-))

³⁶ Der Kippunkt wurde bei der gleichen Menge an OH wie zu Beginn der Messung erreicht ($100 \mu\text{mol OH}^-$). Es hat sich bei der letzten NaOH-Gabe ($500 \mu\text{mol OH}^-$) eventuell ein Fehler eingeschlichen, da der Spritzer aus der Pipette überraschend kurz war. Demnach liegt der Kippunkt wahrscheinlich unterhalb von $100 \mu\text{mol OH}^-$.

verschwanden die vorherigen Peaks bis auf λ_{H_7} (λ_{H_2} war nicht mehr erkennbar und λ_{H_8} war nicht mehr scharf). Das Intensitätsmaximum des Fluoreszenzspektrums verändert sich zu einer breiten Peaküberlagerung kleinerer Intensität zwischen 425 nm und 445 nm. Die Intensitätsdifferenzen in diesem Bereich waren nicht groß. Es waren drei Peaks in dem Bereich zu erkennen $\lambda_{H_4} = 425$ nm, $\lambda_{H_5} = 430$ nm und $\lambda_{H_6} = 438$ nm. Das Fluoreszenzspektrum blieb im alkalischen Bereich lange stabil, bis es bei 600 $\mu\text{mol OH}^-$ abnahm. Auffallend war der Intensitätsverlust des Maximum-Peaks bei 100 $\mu\text{mol OH}^-$. Dies entspricht der Stoffzusammensetzung der Kalibrationslösungen. Nur in diesem Zustand war die Intensität bei λ_{H_4} am größten und bleibt über eine längere alkalische Breite näherungsweise konstant.

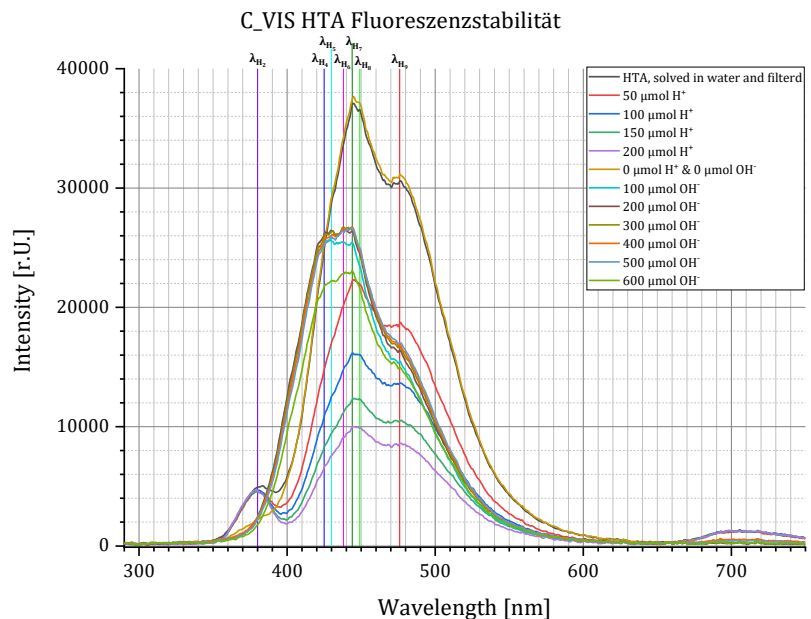


Abbildung 3-10

HTA Fluoreszenzstabilität. Die Protonen (H^+) und Hydroxydionen (OH^-) Zugabe erfolgte mit konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4 , $c = 0,5$ M) und konzentrierter Natronlauge (NaOH , $c = 2$ M). Eine unbekannte HTA Stoffmenge wurde zuvor in ultradestilliertem Wasser gelöst.

Zur Zusammenfassung der gefundenen Peaks wurde Tabelle 3-3 und um den Zuständen mögliche Peaks zuzuordnen wurde Tabelle 3-4 erstellt. Daraus lässt sich erkennen, dass alle HTA Zustände (bis auf möglicherweise HTA(s)) bei 444 nm und 476 nm fluoreszieren.

Pbz	λ_{H_1}	λ_{H_2}	λ_{H_3}	λ_{H_4}	λ_{H_5}	λ_{H_6}	λ_{H_7}	λ_{H_8}	λ_{H_9}	λ_{T_1}	λ_{T_2}	λ_{T_3}	λ_{HT_1}	λ_{HT_2}	λ_{V_1}	λ_k
WL[nm]	377	380	383	425	430	438	444	449	476	344	360	377	377	444	370	353
Form	F	G	U	U,T	U	U	U,F,T	U,T	U,T	U,T	U,F	U,T	G	U,F	F	U

Tabelle 3-3 Peakzusammenfassung. Abkürzungen: Peakbezeichnung(Pbz); Wellenlänge (WL); Fronting (F); Tailing(T); Überlagerung (U); symmetrisch, ideal, Gaußverteilt(G)

Stoff	HTA				TA			HTA + TA
Zustand	(s)	(s_aq)	(-1)	(-2)	(s)	(s_aq)	(-1), (-2)	TA(s), TA(-1)
Peak	$\lambda_{H_1}, \lambda_{H_2}, \lambda_{H_3}$	$\lambda_{H_2}, \lambda_{H_7}, \lambda_{H_8}, \lambda_{H_9}$	$\lambda_{H_7}, \lambda_{H_8}, \lambda_{H_9}$	$\lambda_{H_4}, \lambda_{H_5}, \lambda_{H_6}, \lambda_{H_7}, \lambda_{H_9}$	$\lambda_{T_1}, \lambda_{T_2}$	$\lambda_k, \lambda_{V_1}, \lambda_{T_3}$	λ_{T_3}	$\lambda_{HT_1}, \lambda_{HT_2}$

Tabelle 3-4 Zustände von TA, HTA und HTA + TA und deren mögliche Peaks (- Überlagerungen)

Des Weiteren war neben der Konzentrationsbestimmung aufgrund längerer Messdauer die Verdunstung der Lösung in der Küvette zur Stoffmengenbestimmung zu messen.

3.2.3 Verdunstung

Der COST-Jet war über min. 1 Stunde in Betrieb. Zur Messung der Verdunstung wurde der angeschaltete Jet (Jet on) über verschiedene Distanzen im Bezug zu der Lösungsoberfläche justiert. Die Verdunstungsrate wurde mit dem Setup CL (siehe Anhang 7.1 Setup Light Circle) gemessen.

Die Mängel des CL, wie die Lichtstreuung, waren in diesem Fall hilfreich, da dadurch die Küvette sichtbar ausgeleuchtet wurde, sodass die Messtriche gut zu erkennen waren. In Abbildung 3-11 ist das Messschema abgebildet. Die Messung der Verdunstung bei dem Lösungspegel M berechnet sich durch die bekannte Strich-Distanz d mit dem Verhältnis zu D . D ist unter verschiedenen Messungen variabel und wurde bei vergrößerter Betrachtung am Computer mit einem Geodreieck gemessen. Damit konnten die mm-Striche des Geodreiecks als Distanz-Referenz dienen, um die Differenz des Anfangspegels M_0 zu einem zeitlich fortgeschrittenem Pegel M_t zu bestimmen. Da zu periodischen Zeiten Fotos aufgenommen wurden, konnten den Pegeldifferenzen Zeitpunkte zugeordnet werden. Abbildung 3-12 und Abbildung 3-13 zeigen die gemessene Verdunstung im Bezug zu dem Lösungsvolumen und zu dem Lösungspegel. Zur Vollständigkeit wurde auch die Verdunstung beim ausgeschalteten Jet (Jet off) gemessen. Diese, sowie eine detaillierte Berechnung zur Messung ist im Anhang (7.1.2 Berechnung Verdunstung) einzusehen.

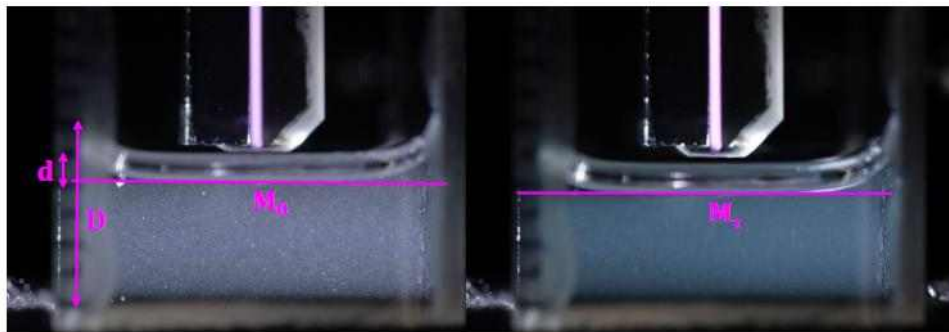


Abbildung 3-11 Schema zur Verdunstungsmessung

Es lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Volumen (und Lösungspegel) und der Zeit erkennen. Das Volumen (und der Lösungspegel) ist unabhängig von der Anfangsdistanz des Jets. Die Verdunstung beim ausgeschalteten Jet ist auch linear, die absolute Steigung ist aber geringer. Die gemessenen Steigungen der Verdunstung sind:

- $m_{V_{on}}$, Verdunstungsrate Jet on in ml/min: $m_{on} = -0,02402 \text{ ml/min} \pm 0,00015 \text{ ml/min}$
- $m_{D_{on}}$, Verdunstungsrate Jet on in mm/min: $m_{Don} = -0,025 \text{ mm/min} \pm 0,0002 \text{ mm/min}$
- $m_{V_{off}}$, Verdunstungsrate Jet off in ml/min: $m_{off} = -0,0198 \text{ ml/min} \pm 0,0001 \text{ ml/min}$
- $m_{D_{off}}$, Verdunstungsrate Jet off in mm/min: $m_{Doff} = -0,02064 \text{ mm/min} \pm 0,0002 \text{ mm/min}$

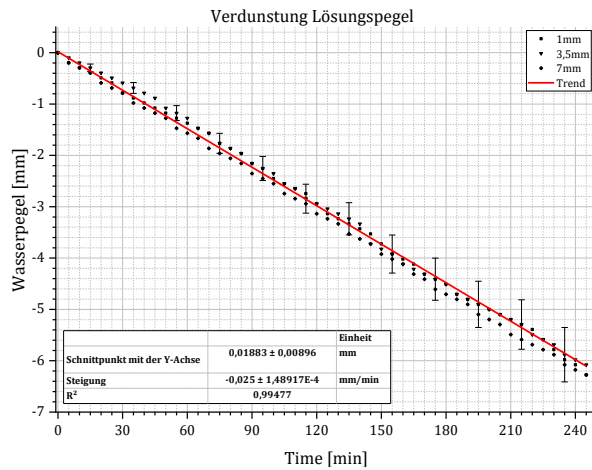


Abbildung 3-12: Verdunstung der Lösung bei eingeschaltetem Jet über verschiedene Anfangsdistanzen nach dem Wasserpegel pro Zeit aufgetragen

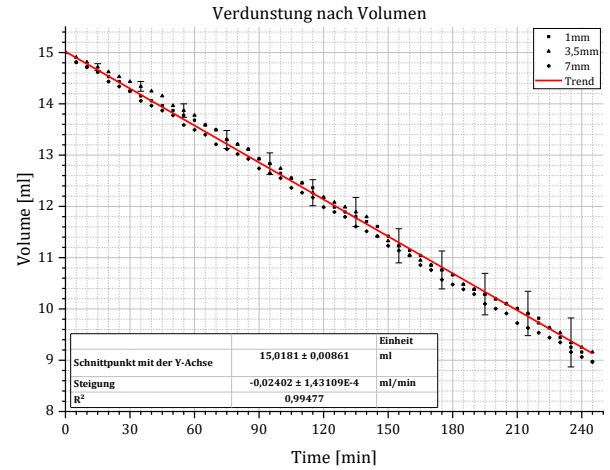


Abbildung 3-13: Verdunstung der Lösung bei eingeschaltetem Jet über verschiedene Anfangsdistanzen nach dem Volumen pro Zeit aufgetragen

Das Volumen V beim Jet on ist von der Zeit t abhängig:

$$V(t) = V_0 + m_{\text{on}} * t = V_0 - 0,02402 \frac{\text{ml}}{\text{min}} * t \quad (3-1)$$

Mit einem Fehler³⁷ von:

$$\Delta V t = 0,00015 \text{ mlmin} * t + 0,02402 \text{ mlmin} * \Delta t$$

$V(t)$, Lösungsvolumen beim Jet on in ml

t , Zeit in min

Die Distanz D beim Jet on bis zur Lösungsoberfläche ist von der Zeit t abhängig:

$$D(t) = D_0 + m_{\text{Don}} * t = D_0 - 0,025 \frac{\text{mm}}{\text{min}} * t \quad (3-2)$$

Mit einem Fehler von:

$$\Delta D(t) = \left| 0,0002 \frac{\text{mm}}{\text{min}} * t \right| + \left| 0,025 \frac{\text{mm}}{\text{min}} * \Delta t \right|$$

$D(t)$, Distanz zum Jet on in mm

Mit der Verdunstungsrate lässt sich die durch Kalibration des HTA Fluoreszenzspektrums die OH-Stoffmenge bestimmen.

3.2.4 Kalibration

Es hat sich gezeigt, dass es 1-2 Tage Rühren unter Zuhilfenahme des Magnetrührers erforderlich machte um die BKL TA und HTA (jeweils $c = 2 \text{ mM}$) herzustellen³⁸. Es wurde erfolglos getestet, ob sich TA und HTA auch ohne NaOH lösen lassen. Da dies bei TA aber nicht der Fall war, wurde zum Lösen der Pulver in ultradestilliertem Wasser jeweils NaOH hinzugefügt, wodurch die Konzentration der fertigen Lösungen $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mM}$ beinhaltete. Die KL wurden anfangs durch

³⁷ Δt ist die Zeitspanne zwischen den Messungen.

³⁸ Die Wärmefunktion des Rührers war defekt, sodass das Rühren viel Zeit in Anspruch nahm. Eine Ummantelung der Messkolben in Alufolie war dabei eine gute Hilfe. Zudem wurde beobachtet, dass die TA BKL transparent war und die HTA BKL sich nach Hinzugabe von NaOH schlagartig gelb färbte.

Verdünnung der HTA BKL mit ultradestilliertem Wasser hergestellt, aber es zeigte sich, dass dadurch der pH-Wert der verdünnten Lösungen bis auf pH = 5 sank. Eine Lösung wäre es zu den KL NaOH hinzuzugeben, da dies aber unterschiedliche NaOH Mengen in den Konzentrationen oder je nach hinzugefügter Menge verschiedene pH-Werte ergäbe, wurde stattdessen die TA BKL zur Verdünnung gewählt. Damit wurde erreicht, dass sich in jeder Lösung die gleiche Menge an Fremdmolekülen ($c(\text{HTA}+\text{TA}+\text{NaOH}) = 7 \text{ mM} = \text{konstant}$) befand mit einem stabilen pH-Wert = 8 - 9. Die Berechnung der Mischverhältnisse zu den Kalibrationslösungen sind im Anhang einzusehen (7.2 Berechnung Kalibration).

Im Folgenden werden die Kalibrationen für C_F und C_F_P beschrieben. Die Integrationszeit beim Spektrometer war die Standarteinstellung 10 000 ms und 5 times to average.

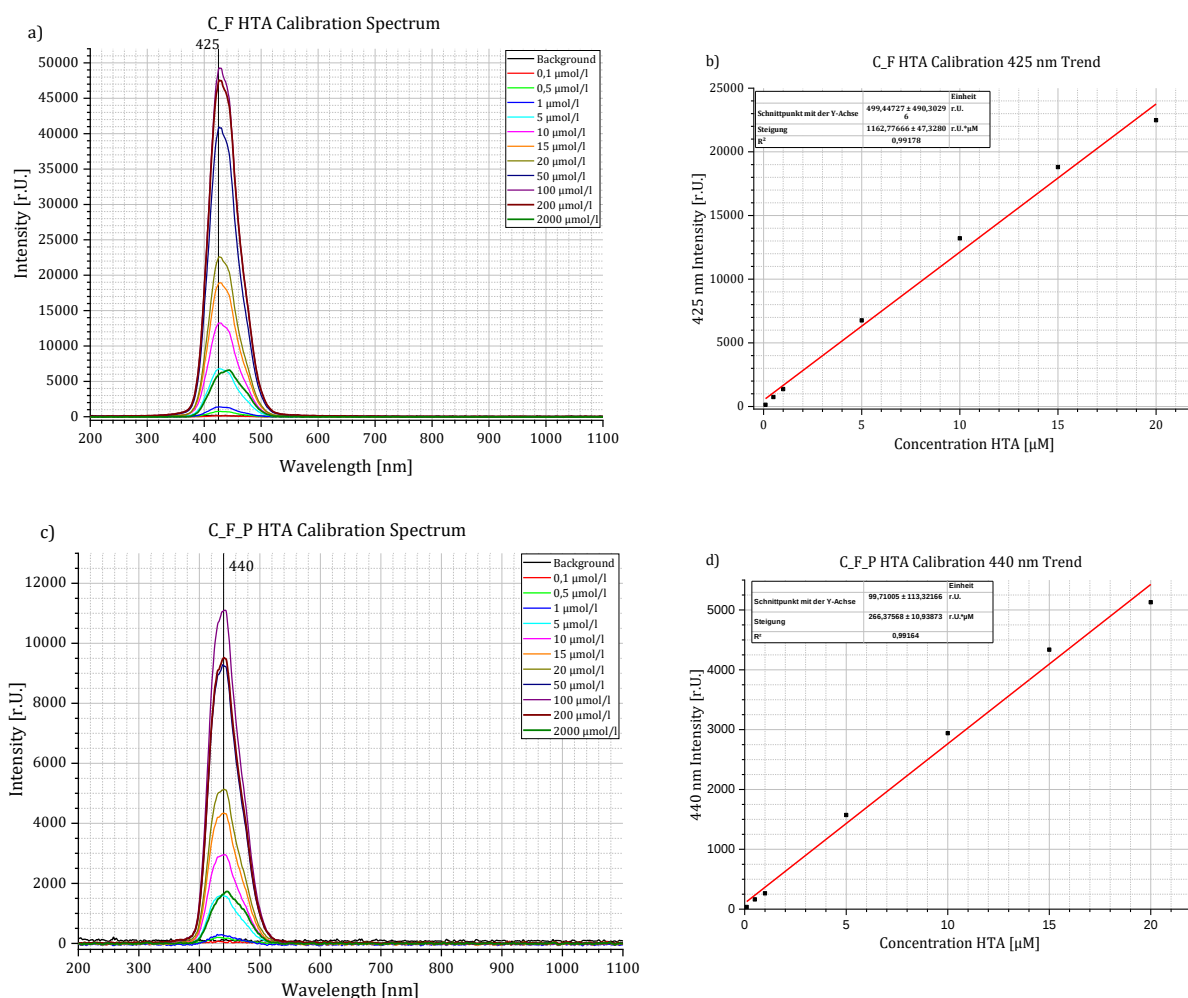


Abbildung 3-14 Kalibrationsspektren und Peak-Trends für C_F [a) und b)] und C_F_P [c) und d)]

In Abbildung 3-14 sind die Kalibrationsgraphen bis c (HTA) = 20 µM zu sehen. Das Spektrum von C_F zeigt einen Tailing Peak bei 425 nm und eine große Intensität, welche schon nah an die Grenze zu dem Messlimit des Spektrometers reicht. Störemissionen, wie beim fehlerhaften Setup CL, sind nicht auszumachen. Bei C_F_P ist der Polarisator horizontal angebracht um mögliche Streuung zu minimieren. Wie bei C_F ist die Intensität sehr hoch, bleibt aber unter der möglichen Messgrenze.

Zudem ist auch hier keine Störung bemerkbar. Bei C_F_P zeigt sich ein im Bezug zu C_F verschobenes Tailing Peak-Maximum bei 440 nm, welches zur Kalibration weiterverwendet wird. Bei beiden Setup Varianten ist ein linearer Trend (Abbildung 3-14 b) und d)) bis $c = 20 \mu\text{M}$ erkennbar und die Trendlinie liegt mit $R^2 > 0,99$ im 95% Konfidenzintervall. Die Steigungen sind:

- $m_{I_{C_F}}$, (Setup C_F) Intensität pro Konzentration in (r.U.) $\cdot \mu\text{M}$, $m_{I_{C_F}} = 1163 \pm 48$
- $m_{I_{C_F_P}}$, (Setup C_F_P) Intensität pro Konzentration in (r.U.) $\cdot \mu\text{M}$, $m_{I_{C_F_P}} = 266,4 \pm 11$

Die Kalibrationsgleichungen lauten:

Für C_F:

$$c_{C_F}(I) = \frac{I - I_0}{m_{I_{C_F}}} = \frac{I - I_0}{1163 \frac{\text{r.U.} \cdot \text{l}}{\mu\text{mol}}} \quad (3-3)$$

Mit einem Fehler³⁹ von:

$$\Delta c_{C_F}(I) = \left| \frac{(I - I_0) \cdot \Delta m_{I_{C_F}}}{m_{I_{C_F}}^2} \right| + \left| \frac{\Delta I}{m_{I_{C_F}}} \right|$$

$$= \left| (I - I_0) \cdot 3,6 \cdot 10^{-5} \frac{\mu\text{mol}}{\text{r.U.} \cdot \text{l}} \right| + \left| 8,6 \cdot 10^{-4} \frac{\mu\text{mol}}{\text{r.U.} \cdot \text{l}} \cdot \Delta I \right|$$

I, Intensität in r.U. (relative Einheit)

c(I), Konzentration HTA in $\mu\text{mol/l}$, μM oder auch nmol/ml

Für C_F_P:

$$c_{C_F_P}(I) = \frac{I - I_0}{m_{I_{C_F_P}}} = \frac{I - I_0}{266,4 \frac{\text{r.U.} \cdot \text{l}}{\mu\text{mol}}} \quad (3-4)$$

Mit einem Fehler von:

$$\Delta c_{C_F_P}(I) = \left| \frac{(I - I_0) \cdot \Delta m_{I_{C_F_P}}}{m_{I_{C_F_P}}^2} \right| + \left| \frac{\Delta I}{m_{I_{C_F_P}}} \right|$$

$$= \left| (I - I_0) \cdot 1,55 \cdot 10^{-4} \frac{\mu\text{mol}}{\text{r.U.} \cdot \text{l}} \right| + \left| 0,0038 \frac{\mu\text{mol}}{\text{r.U.} \cdot \text{l}} \cdot \Delta I \right|$$

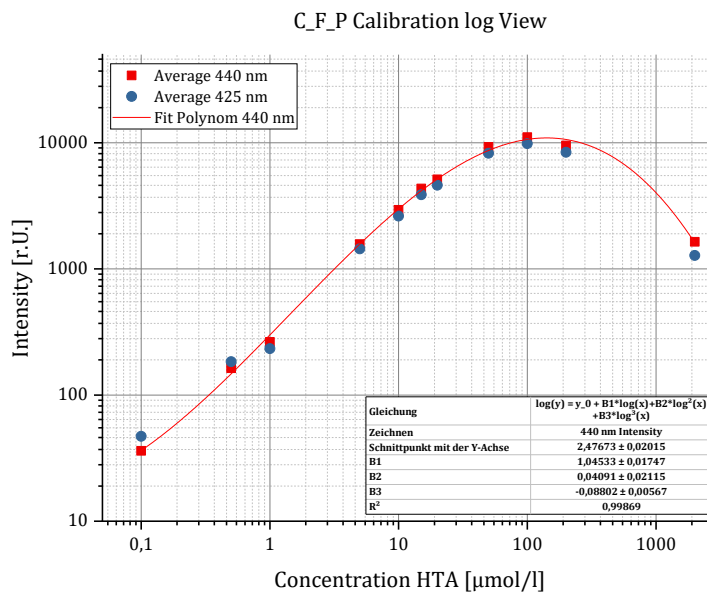


Abbildung 3-15
Polynom 3. Grades Näherung der Kalibrationsgleichung. Hier zu sehen bei C_F_P.

³⁹ ΔI ist variabel und hängt vom Dark-Hintergrund ab. Dabei wird für ΔI die Differenz von der maximalen Intensität mit der minimalen Intensität genommen und aufgerundet, also $\Delta I = \max(I_{\text{Dark}}) - \min(I_{\text{Dark}})$

In Abbildung 3-14 a) und c) fällt auf, dass bei höheren Konzentrationen (200µM und 2000µM) die Intensität wieder sinkt und zudem eine Rotverschiebung des Peaks stattfindet. Tatsächlich hat die größte Konzentration $c = 2000 \mu\text{M}$ eine ähnliche Fluoreszenzintensität wie $c = 5 \mu\text{M}$, während die $c = 200 \mu\text{M}$ Intensität je nach Setup unterschiedlich zwischen $c = 50 \mu\text{M}$ und $c = 100 \mu\text{M}$ einzuordnen ist. In Abbildung 3-15 ist die nichtlineare Kalibration für C_F_P auf logarithmischen Achsen zu sehen. Dort wurde zur Vollständigkeit eine Näherung der 440 nm Intensität mit einem Polynom 3. Grades aufgezeichnet.

Da sich während der Messung das Volumen verringert, muss die Verdunstung beachtet werden. Dabei werden die Kalibrationsgleichungen (3-3) und (3-4) mit dem zeitlich veränderlichem Volumen (3-1) kombiniert um die Stoffmenge N der OH Radikale zu berechnen. Die Stoffmengengleichungen lauten:

Für C_F:

$$\begin{aligned} N_{C_F}(c, V) &= c(I) * V(t) * K \\ &= \frac{I - I_0}{m_{I_{C_F}}} * (V_0 - m_{on} * t) * K \\ &= \frac{(I - I_0) * (V_0 - 0,02402 \frac{\text{ml}}{\text{min}} * t)}{1163 \frac{\text{r. U.} * \text{ml}}{\text{nmol}}} * \frac{100}{35} \end{aligned} \quad (3-5)$$

Für C_F_P:

$$\begin{aligned} N_{C_F_P}(c, V) &= c(I) * V(t) * K \\ &= \frac{I - I_0}{m_{I_{C_F_P}}} * (V_0 - m_{on} * t) * K \\ &= \frac{(I - I_0) * (V_0 - 0,02402 \frac{\text{ml}}{\text{min}} * t)}{266,4 \frac{\text{r. U.} * \text{ml}}{\text{nmol}}} * \frac{100}{35} \end{aligned} \quad (3-6)$$

Mit einem jeweiligen Fehler von:

$$\Delta N = (|\Delta c(I) * V(t)| + |\Delta V(t) * c(I)|) * K$$

$N(c, V)$, OH Stoffmenge in nmol

$K = 100/35$, konstanter Faktor, der die Erfolgschance für den OH-Einfang (R 2-12)

berücksichtigt.[26]

Da die nötigen Kalibrationsgleichungen aufgestellt wurden, lassen sich mit der Fluorimetrie nun die OH Radikale messen.

3.2.3 Resultat COST-Jet Messung

Mit dem Collimator Setup werden zwei Messungen betrachtet. Zum Vergleich wurden C_F und C_F_P mit jeweiliger Jet Laufzeit von einer Stunde ausgewertet.

Durch die verschiedenen Filter und dem Polarisator würden sich weitere Messmöglichkeiten realisieren lassen, welche wiederum neue Kalibrationsgleichungen benötigen. Alle Messungen wurden bei einer Jet-Distanz von ca. 1 mm zur Lösungsoberfläche mit der gleichen TA BKL durchgeführt. Diese war im Gegensatz zu vielen CL-Setup Messungen über zwei Tage im 1l Messkolben gerührt worden und wies nur eine geringe Lichtstreuung unter dem ungefiltertem Anregungslicht

auf. Der Zeitraum zwischen den Messungen betrug vier Tage. Zudem wurden die Messungen ohne Unterbrechung im dunklen Labor ohne weitere Lichtquelle durchgeführt.

Abbildung 3-16 und Abbildung 3-17 zeigen die Messungen C_F und C_F_P Setups. Es sind die Fluoreszenzspektren und Peak-Intensitätsverteilungen, sowie die mit den Kalibrationsgleichungen (3-3) und (3-4) berechnete HTA Konzentration zu sehen. Im Anschluss ist mit Hilfe der Stoffmengengleichungen (3-5) und (3-6) in Abbildung 3-18 und Abbildung 3-19 die OH Stoffmenge nach der Zeit aufgetragen. Bei beiden Messungen sind bis etwa 60 Minuten die Messwerte näherungsweise linear, sodass in diesem Intervall eine Trendlinie berechnet wurde. Im weiteren Verlauf zeigt sich insbesondere bei C_F_P, dass die Intensitätssteigung (und damit die HTA-Konzentrationssteigung und OH-Stoffmengensteigung) mit der Zeit abnimmt⁴⁰. Bei beiden Setups lässt sich eine Rotverschiebung des Peaks über die Zeit erkennen. Während bei C_F der Peak mit der Zeit schärfer wird, ist bei C_F_P im zeitlichen Verlauf erst eine Aufspaltung in zwei nah aneinander liegenden Peaks bei 440 nm erkennbar, bis diese dann schließlich zusammenwachsen und zusammen einen rotverschobenen Peak bilden. Bei beiden Setups sind die Peaks nicht ideal, es handelt sich um leichte Tailing Peaks.

Aufgrund der pH-Messung beim Setup CL (siehe Anhang 7.1.4 Problem Lichtstreuung III - Resultat) ist auch hier anzunehmen, dass der pH-Wert im zeitlichen Verlauf sank. Es wurde bei CL über vier Stunden Messung eine pH-Wert Abnahme von $\Delta\text{pH} \approx 2$ beobachtet.

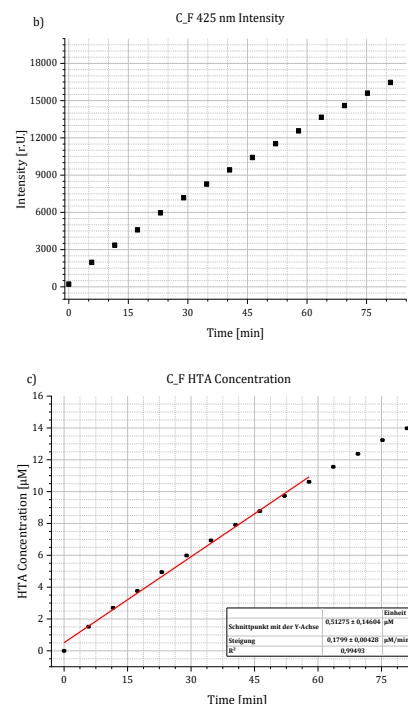
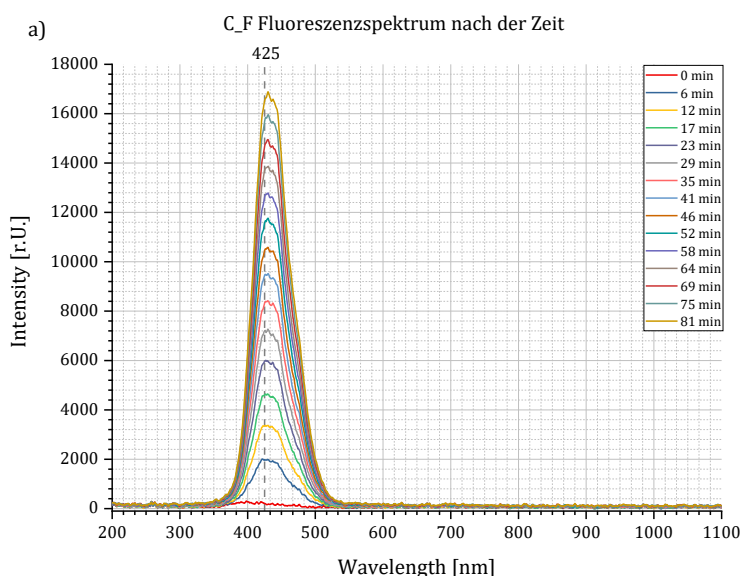


Abbildung 3-16 C_F a) Fluoreszenzspektrum sowie b) 425 nm Intensität und c) HTA Konzentration

⁴⁰ Die Intensitätsabnahme wurde auch im CL Setup beobachtet

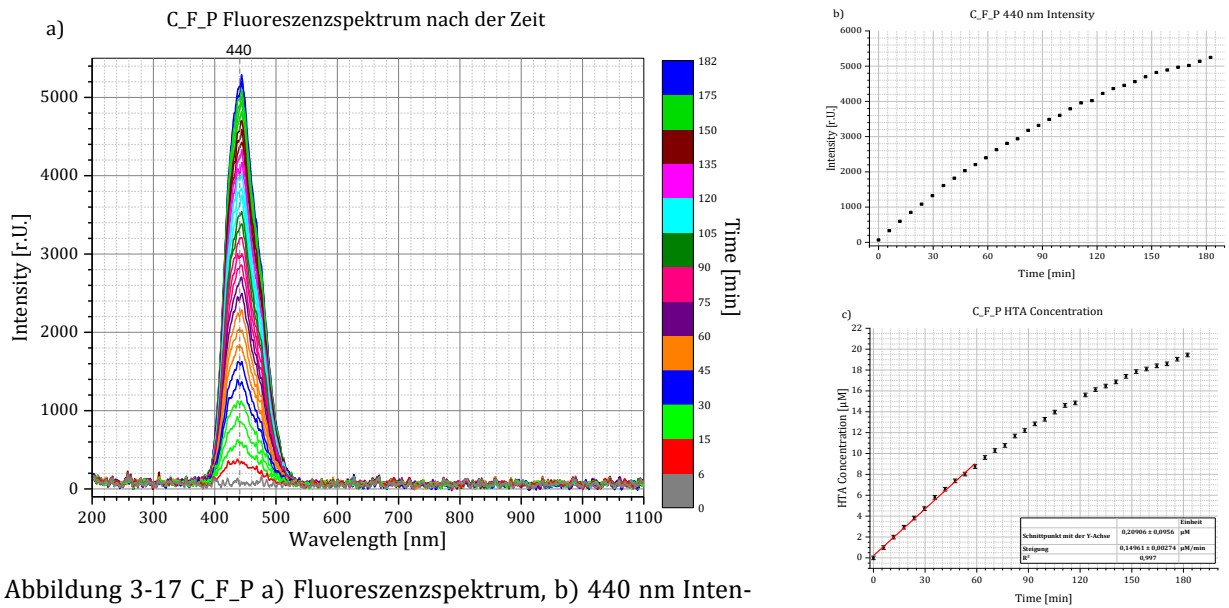


Abbildung 3-17 C_F_P a) Fluoreszenzspektrum, b) 440 nm Intensität und c) HTA Konzentration

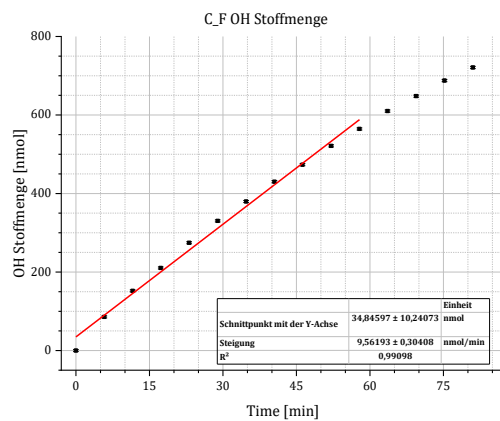


Abbildung 3-18 C_F OH Stoffmenge nach der Zeit

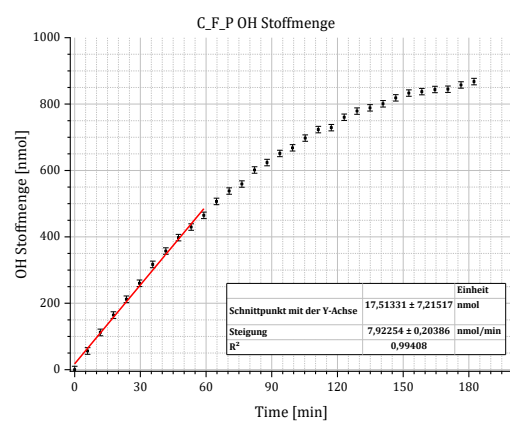


Abbildung 3-19 C_F_P OH Stoffmenge nach der Zeit

Die Steigungen der HTA-Konzentration, sowie der OH-Stoffmenge ergaben mit der Trendlinie für C_F:

- $m_{HTA_C_F}$, HTA-Konzentrationssteigung nach der Zeit in $\mu\text{M}/\text{min}$,

$$m_{HTA} = 0,18 \pm 0,005$$

- $m_{OH_C_F}$, OH-Stoffmengensteigung nach der Zeit in nmol/min ,

$$m_{OH} = 9,6 \pm 0,4$$

und für C_F_P:

- $m_{HTA_C_F_P}$, HTA-Konzentrationssteigung nach der Zeit in $\mu\text{M}/\text{min}$,

$$m_{HTA} = 0,15 \pm 0,003$$

- $m_{OH_C_F_P}$, OH-Stoffmengensteigung nach der Zeit in nmol/min ,

$$m_{OH} = 7,9 \pm 0,3$$

Sowohl bei C_F sowie bei C_F_P sind die Messpunkte für 60 min mit $R^2 > 0,99$ im 95%-Konfidenzintervall, wobei die C_F_P Messung eine geringere Standardabweichung aufweist. Die Steigungen unterscheiden sich leicht, aber signifikant voneinander.

In Tabelle 3-5 sind zur Vollständigkeit die Steigungen inklusive des fehlerhaften CL Setups (Jet Anfangsabstand zur Lösungsoberfläche 1 mm und 3 mm) für 60 min zusammengefasst.

Steigung nach der Zeit (60 min)	C_F	C_F_P	CL_1mm	CL_3mm
m_{HTA} [$\mu\text{M}/\text{min}$]	$0,18 \pm 0,005$	$0,15 \pm 0,003$	$0,163 \pm 0,003$	$0,142 \pm 0,003$
m_{OH} [nmol/min]	$9,6 \pm 0,4$	$7,9 \pm 0,3$	$8,7 \pm 0,13$	$7,76 \pm 0,11$

Tabelle 3-5 Steigungsvergleich der verschiedenen Setups

Mit der gemessenen OH-Stoffmengensteigung m_{OH} und der Annahme, dass die Radikale bereits an der Wasseroberfläche, spätestens in 2-3 mm Tiefe von TA eingefangen werden, lässt sich mit der Lebenserwartung $\tau_{OH} = 3,15 \mu\text{s} \pm 0,45 \mu\text{s}$ aus [8] eine Abschätzung der OH-Konzentration machen. Demnach ist die Stoffmenge N_{OH} der OH-Radikale in Lösung:

$$N_{OH} = m_{OH} * \tau_{OH} \quad (3-7)$$

mit einem Fehler von :

$$\Delta N_{OH} = |\Delta \tau_{OH} * m_{OH}| + |\tau_{OH} * \Delta m_{OH}|$$

Mit vorhergegangener Annahme, dass OH nur im Bereich bis $2\text{mm} \pm 1\text{mm}$ vorhanden ist, lässt sich aus den Küvettenmaßen die OH-Konzentration $c(\text{OH})$ in $V = 3\text{ cm} * 3\text{ cm} * (0,2\text{ cm} \pm 0,1\text{ cm}) = 1,8\text{ ml} \pm 0,9\text{ ml}$ im oberen Volumen Bereich der Küvette bestimmen:

$$c(\text{OH}) = \frac{N_{OH}}{V} \quad (3-8)$$

Mit einem Fehler von:

$$\Delta c(\text{OH}) = \left| \frac{\Delta N_{OH}}{V} \right| + \left| \frac{N_{OH}}{V^2} * \Delta V \right|$$

Mit der Henry Konstante für OH $H^{CP}(\text{OH}) = 0,38\text{ mol}/\text{m}^3 \cdot \text{Pa}$ aus [34] lässt sich auch der Partialdruck $p(\text{OH})$ von OH(g), gasförmig an der Lösungsoberfläche berechnen zu:

$$p(\text{OH}) = \frac{c(\text{OH})}{H^{CP}} \quad (3-9)$$

Mit einem Fehler von:

$$\Delta p(\text{OH}) = \left| \frac{\Delta c(\text{OH})}{H^{CP}} \right|$$

Setup	m_{OH} [nmol/min]	N_{OH} [fmol]	$c(\text{OH})$ [fmol/l]	$p(\text{OH})$ [pPa]
C_F	$9,6 \pm 0,4$	$0,504 \pm 0,093$	280 ± 52	737 ± 137
C_F_P	$7,9 \pm 0,3$	$0,415 \pm 0,075$	231 ± 42	608 ± 111

Tabelle 3-6: Zusammenfassung berechneter Werte (absolute Stoffmenge N_{OH} , Konzentration OH in Lösungsabschnitt ($\sim 2\text{ mm}$ Tiefe) $c(\text{OH})$, partieller OH Gasdruck $p(\text{OH})$ über Lösungsoberfläche) aus der OH-Stoffmengensteigung m_{OH} und der OH Lebensdauer in Flüssigkeit.

Die berechneten und gemessenen Werte sind fehlerbehaftet. Im folgendem Diskussionsteil wird eine Bewertung der gültigen Ergebnisse vorgenommen.

4 Diskussion

Aufgrund des stabilen Fluoreszenzspektrums vom neutralen bis mittleren basischen Bereich ist es möglich eine Kalibration für einen Fluoreszenzpeak durchzuführen, ohne den gesamten Peak zu integrieren. Der Vorteil dabei ist, dass keine Basislinie subtrahiert werden muss, da die Konzentrationsbestimmung und damit die Stoffmengenbestimmung alleinig von der Differenz der Intensität mit der Anfangsintensität abhängig ist. Sowohl durch eine geeignete Filterwahl, wie auch durch Fokussierung auf einen minimalen Bereich in der Küvette ließ sich Lichtstreuung minimieren, sodass unbekannte Fehler aufgrund von Reflektion oder anderen Streuprozessen zu vernachlässigen sind.

Da alle benutzten Messwerte bereits Mittelwerte aus fünf Intensitätsmessungen, jeweils fünf Mittelwerte aus 10 000 ms Integrationszeit sind, ist auch die Messunsicherheit der bestimmten mittleren Steigungen vernachlässigbar. Da die Kalibrationsgleichungen für C_F und $C_{F,P}$ nur auf Grundlage einer angesetzten HTA BKL berechnet wurden, sollten zum Ausschluss systematischer Fehler weitere BKL zur Validität der Kalibrationsgleichungen angesetzt werden. Der relative Messfehler liegt dort bei $\sim 4\%$. Trotz alledem wurden mehrere Kalibrationsgleichungen unter anderen Setups angesetzt und auch der Vergleich mit dem fehlerhaften CL-Setups zeigt eine ähnliche Tendenz, sodass der mögliche Fehler zwar unbekannt, aber für die Aussage der Arbeit vernachlässigbar ist.

Aus dem Steigungsvergleich in Tabelle 3-5 lässt sich schließen, dass sich die OH-Stoffmengensteigung beim COST-JET (1mm Distanz) im Bereich 7,5 nmol/min bis 10 nmol/min befindet. Da dies mit unterschiedlichen Setups inklusive verschiedener Grundlagen der Kalibrationsgleichung berechnet wurde, ist es als realistisch anzusehen. Demnach ist dem Setup mit der kleinsten relativen Standardabweichung s , $C_{F,P}$ ($s = 2\%$) die wahrscheinlichste Steigung zuzuordnen. Allerdings weist auch C_F eine geringe Standardabweichung ($s = 2,8\%$) auf, sodass die wahrscheinlichste OH-Stoffmengensteigung bei 60 min einem abgerundeten Mittelwert dieser beiden entspricht. Es ist demnach anzunehmen, dass die Stoffmengensteigung in

$$m_{OH} \approx 8,7 \text{ nmol/min} \pm 0,6 \text{ nmol/min} \quad (4-1)$$

einzuordnen ist. Für einen genaueren Wert sind weitere empirische Messungen nötig.

Die berechneten Werte inklusive der OH-Stoffmengenkonzentration aus Tabelle 3-6 sind aufgrund der Unsicherheit der OH-Lebensdauer und des Diffusionsvermögens von OH in Wasser (insbesondere bei Anwesenheit von TA) ungenau. Sie sind zur Vollständigkeit angegeben.

Weitere mögliche Fehler sind in den Zuständen des Fluorophors HTA und TA zu suchen. Bei längeren Messungen oder anderen Messaufbauten⁴¹ ist es möglich, dass sich HTA (und TA) in einen anderen Gleichgewichtszustand bewegt, sodass sich das Fluoreszenzspektrum ändert. Zudem ist bereits ab einer Konzentration von $c(\text{HTA}) \approx 20 \mu\text{M}$ die Kalibration nicht mehr linear. Dies könnte

⁴¹ z.B. Micropulsed Plasma in Liquid (Anhang Abbildung 7-19)

die Ursache im *Förster-Resonanzenergietransfer* haben, wo die Energie strahlungslos ab einem bestimmten Stoffabstand abgegeben wird, sodass intensitätsgeringere, rotverschobene Fluoreszenzspektren auftreten können. Das Gleichgewicht der Zustände könnte sich ab einer bestimmten Stoffmenge oder einer bestimmten Lösungszusammensetzung zu HTA(s_{aq}) verschieben, welches wiederum höherfrequente Fluoreszenzstrahlung absorbiert und nicht mehr absorptionsfähige rotverschobene Strahlung emittiert.

TA, als OH-Fänger könnte auch ein Problem sein. Aufgrund des intensitätsschwachen Tailing Peaks bei 377 nm und der Emission bis über 500 nm ist es möglich, dass TA fluoresziert⁴², denn mögliches Streulicht war durch den VIS_Filter nicht vorhanden. Demnach ist es möglich, dass TA bereits einen gewissen Anteil des Anregungsspektrums absorbiert, sodass es nicht von HTA absorbiert werden kann. Zwar wird HTA auch langwelliges Licht unterhalb von 425 nm absorbieren, aber in 3.2.1 Anregungsspektrum der Lichtquelle ist zu sehen, dass HTA genau in diesem Bereich wenig Licht absorbiert. TA könnte aufgrund der Stoffeigenschaft auch Probleme bei Messungen machen. Nicht nur, dass die Möglichkeit zweier großer Fluoreszenzpeaks im Bereich 344 nm – 360 nm bei TA(s) und möglicherweise TA(s_{aq}) besteht, sondern auch dass TA in diesen Zuständen weiteres Licht stark reflektiert, kann zu Messfehlern führen. Denn sobald TA den Zustand TA(s) erreicht hat, ist es möglicherweise temporär irreversibel und es bedarf größeren Aufwand um es wieder in den nicht – oder möglicherweise doch- fluoreszierenden Zustand TA(-1) und TA(-2) zu bringen.

Ein weiteres mögliches Problem kann die Lichtquelle selbst darstellen. Kurzwellige Strahlung um 250 nm können durch Photolyse OH-Radikale entstehen lassen. Der Benzolring ist ein wenig stabiler, aber eine Radikalisierung in diesem Energiebereich ist nicht auszuschließen. Durch die Lichtquelle wird Licht ab 240 nm mit VIS-Filter die Lösung erreichen. Eine Photolyse ist demnach trotz geringer Intensität im UVC-Bereich, nicht auszuschließen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Hydroxyl Radikale wurden mit TA unter Bildung von HTA Fluorophoren erfolgreich in einer COST-Jet erzeugten, Niedertemperaturplasma behandelten Flüssigkeit eingefangen, sodass mit stabilen Fluoreszenzspektren bekannter HTA Kalibrationslösungen eine in Hypothese 1 aufgestellte, theoretisch erwartete konstante OH-Stoffmengensteigung durch eine in Hypothese 2 abgeleitete, konstante HTA Konzentrationssteigung gemessen wurde. Diese wurde unter Berücksichtigung statistischer und systematischer Fehler bei einer COST-Jet Laufzeit von 60 min auf $m_{OH} = 8,7 \pm 0,6$ nmol/min berechnet. S. Kanazawa, T. Furuki, T. Nakaji, S. Akamine, und R. Ichiki haben im Jahr 2012 [29] zum Vergleich eine OH-Stoffmenge im Bereich von 80 nmol nach 10 min Messung bei einem Atmosphärendruck LF Plasma Jet mit Helium flow in 5 mm Jet-Distanz

⁴² Entsprechende Belege für eine Fluoreszenz von TA wurden bei der Recherche nicht gefunden. Im Gegenteil, es wird angenommen, dass TA nicht fluoresziert.

gemessen. Es sind weitere Messungen nötig um den Fehler zu minimieren. Mit der Stoffmengensteigerung konnte unter Berücksichtigung der Lebensdauer die OH Stoffmenge auf $N_{OH} = 0,4 \text{ fmol} - 0,5 \text{ fmol}$ und die Konzentration auf $c(OH) = 230 \text{ fmol/l} - 280 \text{ fmol/l}$ geschätzt werden. Darüber hinaus ließ sich unter Berücksichtigung der Henrykonstante der Partielle Gasdruck von OH über der Lösungsoberfläche auf $p(OH) = 600 \text{ pPa} - 740 \text{ pPa}$ schätzen.

In zukünftigen Messungen sollte auf den UV Filter verzichtet werden um die Qualität des Fluoreszenzspektrums und die HTA Zustände besser einschätzen zu können. Zudem sollte um die tatsächliche OH Stoffmenge (und abgeleiteten Werte wie Konzentration und Partialdruck) zu berechnen die Diffusionstiefe und die Lebensdauer von OH in TA-Lösung bestimmt werden.

Die theoretisch hergeleitete Hypothese 3, dass die HTA Fluoreszenz Zustandsabhängig bzw. Ladungsabhängig ist wurde überprüft und bestätigt. HTA zeigt bei den der Arbeit zugrunde liegenden Messbedingungen ein stabiles reversibles Fluoreszenzspektrum. Das stabilste Fluoreszenzspektrum liegt im leicht sauren bis mittleren basischen Bereich mit einem breiten Peak Maximum zwischen 425 nm und 444 nm. Aufgrund der starken Änderung je nach HTA Zustand könnte es aber Probleme bei anderen Messbedingungen oder längeren Messungen geben. Es sind mögliche Fluoreszenzpeaks bei 444 nm und 476 nm anzumerken, da diese über mehrere HTA Zustände existieren.

Zudem zeigte sich ein Problem beim Fluoreszenzspektrum von TA. Es wurden bei der Recherche keine Belege für eine Fluoreszenz von TA in Flüssigkeit gefunden, aber es besteht die Möglichkeit. Es wurde ein intensitätsschwacher 377 nm Tailing Peak gemessen, welcher nicht auf bekannte systematische Fehler rückzuführen ist. Zudem ist es möglich, dass TA im festen Zustand zwischen 344 nm und 360 nm fluoresziert. TA im neutralem, festem Zustand zeigt neben der möglichen Fluoreszenz zudem ein erhöhte Reflektion. Dies könnte bei anderen Messbedingungen problematisch sein, da TA in diesem Zustand stabil und demnach temporär irreversibel ist.

Es sind bei der Fluoreszenzstabilität von HTA und TA weitere Messungen und Recherchen notwendig um die Beobachtungen zu erklären. Bei zukünftigen qualitativen Messungen könnte auf den UV-Filter verzichtet werden und ein breiteres Spektrum an VIS-Filtern in Kombination mit zwei Polarisatoren verwendet werden. Es wurde beobachtet, dass durch die Verwendung eines Polarisators mögliche Peaküberlagerungen abgeschwächt wurden, sodass die ursprünglichen Peaks heraustraten. Bei einer Verbindung mit zwei Polarisatoren, könnte exakt das fluoreszierte Licht herausgefiltert werden. Polarisatoren, die zumindest einen UVA Bandpass haben wären optimal. Zudem wäre es gut, wenn die beiden optischen Linsen gegen UV-durchlässige Linsen wie z.B. MgF_2 oder Quarz ersetzt werden. Zum Nachweis möglicher Rückschlüsse auf Spezies und zur Qualitätsprüfung des Fluoreszenzspektrums, sowie zur weiteren Erforschung der fluoreszierenden Zustände wäre zusätzlich eine zeitgleiche Messung des Absorptionsspektrums hilfreich.

Folgende weitere Hydroxyl Messungen wären durch OH Einfang mit TA möglich:

- Ein Polyester-Gitter (PET) aus Therephthalat könnte unter variablen Abständen in einer plasmabehandelten Flüssigkeit platziert werden um die Diffusionsreichweite von OH zu messen. In der Literatur wurden Hinweise gefunden, dass dies bei OH Einfang fluoresziert. Siehe dazu [24] und [25]
- TA könnte als Aerosol in künstlich hergestellten Wasserwolken als OH-Fänger dienen. Damit wäre es möglich bei induzierten Blitzen in der Wolke die OH Bildung und eventuelle Diffusion zu beobachten. Zudem wäre es ev. möglich durch die blaue Licht Emission qualitativ auf die Ausbreitung zu schließen. Man könnte die Ausbreitung mit „bloßem Auge“ möglicherweise direkt sehen.
- Plasmabehandelte Lösungen könnten in einem unabhängigen Experimentaufbau hergestellt werden. Die Lösung könnte extrahiert werden und unter dem der Arbeit zugrunde liegendem Setup mit einer validen Kalibration kann eine OH-Messung erfolgen. Dabei ist Stabilität, insbesondere die mögliche Irreversibilität von TA und die Reversibilität von HTA zu beachten.

6 Literaturverzeichnis

- [1] U. Stroth, *Plasmaphysik: Phänomene, Grundlagen und Anwendungen*, 2. Auflage. Berlin: Springer Spektrum, 2018.
- [2] H.-R. Metelmann, T. von Woedtke, und K.-D. Weltmann, Hrsg., *Plasmamedizin: Kaltplasma in der medizinischen Anwendung*. Berlin Heidelberg: Springer, 2016.
- [3] Prof. Achim von Keudell, „Einführung in die Plasmaphysik I: Grundlagen“. 27-Sep-2018.
- [4] Dieter Wöhrle, Michael W Tausch, und Wolf-Dieter Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, 1. Aufl. John Wiley & Sons, Ltd, 1998.
- [5] J. Lelieveld, F. J. Dentener, W. Peters, und M. C. Krol, „On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere“, *Atmospheric Chem. Phys.*, Bd. 4, Nr. 9/10, S. 2337–2344, Nov. 2004, doi: 10.5194/acp-4-2337-2004.
- [6] A. A. Joshi, B. R. Locke, P. Arce, und W. C. Finney, „Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution“, *J. Hazard. Mater.*, Bd. 41, Nr. 1, S. 3–30, Apr. 1995, doi: 10.1016/0304-3894(94)00099-3.
- [7] J. Benedikt u. a., „Absolute OH and O radical densities in effluent of a He/H₂O micro-scaled atmospheric pressure plasma jet“, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Bd. 25, Nr. 4, S. 045013, Aug. 2016, doi: 10.1088/0963-0252/25/4/045013.
- [8] P. Attri u. a., „Generation mechanism of hydroxyl radical species and its lifetime prediction during the plasma-initiated ultraviolet (UV) photolysis“, *Sci. Rep.*, Bd. 5, Nr. 1, S. 9332, Aug. 2015, doi: 10.1038/srep09332.
- [9] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, und H. P. Latscha, *Organische Chemie*, 7. Auflage. Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2016.
- [10] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3rd ed. New York: Springer, 2006.

- [11] J. Golda u. a., „Concepts and characteristics of the ‘COST Reference Microplasma Jet’“, *J. Phys. Appl. Phys.*, Bd. 49, Nr. 8, S. 084003, Jan. 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/8/084003.
- [12] Gorbanev, Golda, Gathen, und Bogaerts, „Applications of the COST Plasma Jet: More than a Reference Standard“, *Plasma*, Bd. 2, Nr. 3, S. 316–327, Juli 2019, doi: 10.3390/plasma2030023.
- [13] S. Kelly, J. Golda, M. M. Turner, und V. Schulz-von der Gathen, „Gas and heat dynamics of a micro-scaled atmospheric pressure plasma reference jet“, *J. Phys. Appl. Phys.*, Bd. 48, Nr. 44, S. 444002, Nov. 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/44/444002.
- [14] M. Yusupov u. a., „Reactive molecular dynamics simulations of oxygen species in a liquid water layer of interest for plasma medicine“, *J. Phys. Appl. Phys.*, Bd. 47, Nr. 2, S. 025205, Jan. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/2/025205.
- [15] P. J. Bruggeman u. a., „Plasma–liquid interactions: a review and roadmap“, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Bd. 25, Nr. 5, S. 053002, Sep. 2016, doi: 10.1088/0963-0252/25/5/053002.
- [16] H. P. Latscha, H. A. Klein, und M. Mutz, „Chemische Bindung, Bindungsarten“, in *Allgemeine Chemie: Chemie-Basiswissen I*, H. P. Latscha, H. A. Klein, und M. Mutz, Hrsg. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011, S. 69–117.
- [17] H. P. Latscha, H. A. Klein, und M. Mutz, „Säure-Base-Systeme“, in *Allgemeine Chemie: Chemie-Basiswissen I*, H. P. Latscha, H. A. Klein, und M. Mutz, Hrsg. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011, S. 221–245.
- [18] H. Bozem, „Photochemie in der Troposphäre in niedrigen und mittleren Breiten: Die Rolle von Konvektion“, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2010.
- [19] M. Brunner, „Spektroskopische Eigenschaften kovalent an Glas gebundener Fluoreszenzfarbstoffe und farbstoffmarkierter Peptide“, 2002. [Online]. Verfügbar unter: <https://archiv.ub.uni-heidelberg.de/volltextserver/1923/>. [Zugegriffen: 11-Dez-2019].
- [20] B. Nickel, „Delayed Fluorescence from Upper Excited Singlet States S_n ($n > 1$) of the Aromatic Hydrocarbons 1,2-benzanthracene, fluoranthene, pyrene, and chrysene in methylcyclohexane“, *Helv. Chim. Acta*, Bd. 61, Nr. 1, S. 198–222, Jan. 1978, doi: 10.1002/hlca.19780610118.
- [21] H. Tresp, M. U. Hammer, J. Winter, K.-D. Weltmann, und S. Reuter, „Quantitative detection of plasma-generated radicals in liquids by electron paramagnetic resonance spectroscopy“, *J. Phys. Appl. Phys.*, Bd. 46, Nr. 43, S. 435401, Okt. 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/43/435401.
- [22] J. Voráč, A. Obrušník, V. Procházka, P. Dvořák, und M. Talába, „Spatially resolved measurement of hydroxyl radical (OH) concentration in an argon RF plasma jet by planar laser-induced fluorescence“, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Bd. 23, Nr. 2, S. 025011, März 2014, doi: 10.1088/0963-0252/23/2/025011.
- [23] J. Voráč, P. Dvořák, und M. Mrkvičková, „Laser-Induced Fluorescence of Hydroxyl (OH) Radical in Cold Atmospheric Discharges“, in *Photon Counting - Fundamentals and Applications*, N. Britun und A. Nikiforov, Hrsg. InTech, 2018.
- [24] K. R. Millington und L. J. Kirschenbaum, „Detection of hydroxyl radicals in photoirradiated wool, cotton, nylon and polyester fabrics using a fluorescent probe“, *Color. Technol.*, Bd. 118, Nr. 1, S. 6–14, Jan. 2002, doi: 10.1111/j.1478-4408.2002.tb00130.x.
- [25] N. S. Allen, G. Rivalle, M. Edge, I. Roberts, und D. R. Fagerburg, „Characterisation and identification of fluorescent hydroxylated terephthalate species in the thermal and UV degradation of poly(ethylene-co-1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate) (PECT)“, *Polym. Degrad. Stab.*, S. 10, 2000.

- [26] X. Fang, G. Mark, und C. von Sonntag, „OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions Part I: the chemistry underlying the terephthalate dosimeter“, *Ultrason. Sonochem.*, Bd. 3, Nr. 1, S. 57–63, Feb. 1996, doi: 10.1016/1350-4177(95)00032-1.
- [27] S. Kanazawa u. a., „Observation of OH radicals produced by pulsed discharges on the surface of a liquid“, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Bd. 20, Nr. 3, S. 034010, Juni 2011, doi: 10.1088/0963-0252/20/3/034010.
- [28] S. Kanazawa, T. Furuki, T. Nakaji, S. Akamine, und R. Ichiki, „Application of chemical dosimetry to hydroxyl radical measurement during underwater discharge“, *J. Phys. Conf. Ser.*, Bd. 418, S. 012102, März 2013, doi: 10.1088/1742-6596/418/1/012102.
- [29] S. Kanazawa, T. Furuki, T. Nakaji, S. Akamine, und R. Ichiki, „Measurement of OH Radicals in Aqueous Solution Produced by Atmospheric-pressure LF Plasma Jet“, S. 6, 2012.
- [30] G. A. Thommes und Elmer. Leininger, „Fluorometric Determination of *o*- and *m*-Hydroxybenzoic Acids in Mixtures“, *Anal. Chem.*, Bd. 30, Nr. 8, S. 1361–1363, Aug. 1958, doi: 10.1021/ac60140a020.
- [31] X. Ren, J. Wang, Z. Peng, und L. Lu, „Direct monitoring of trace water in Li-ion batteries using *operando* fluorescence spectroscopy“, *Chem. Sci.*, Bd. 9, Nr. 1, S. 231–237, 2018, doi: 10.1039/C7SC03191B.
- [32] E. Technology, „ENERGETIQ - Laser-Driven Light Sources for imaging, spectroscopy, semiconductors, R&D, EUV light source, xenon plasma lamps“. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.energetiq.com/fiber-coupled-laser-driven-light-source-long-life-compact>. [Zugegriffen: 12-Dez-2019].
- [33] H. P. Latscha, H. A. Klein, und M. Mutz, „Redoxsysteme“, in *Allgemeine Chemie: Chemie-Basiswissen I*, H. P. Latscha, H. A. Klein, und M. Mutz, Hrsg. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011, S. 199–220.
- [34] R. Sander, „Compilation of Henry’s law constants (version 4.0) for water as solvent“, *Atmospheric Chem. Phys.*, Bd. 15, Nr. 8, S. 4399–4981, Apr. 2015, doi: 10.5194/acp-15-4399-2015.

7 Anhang

7.1 Setup Light Circle

7.1.1 Aufbau

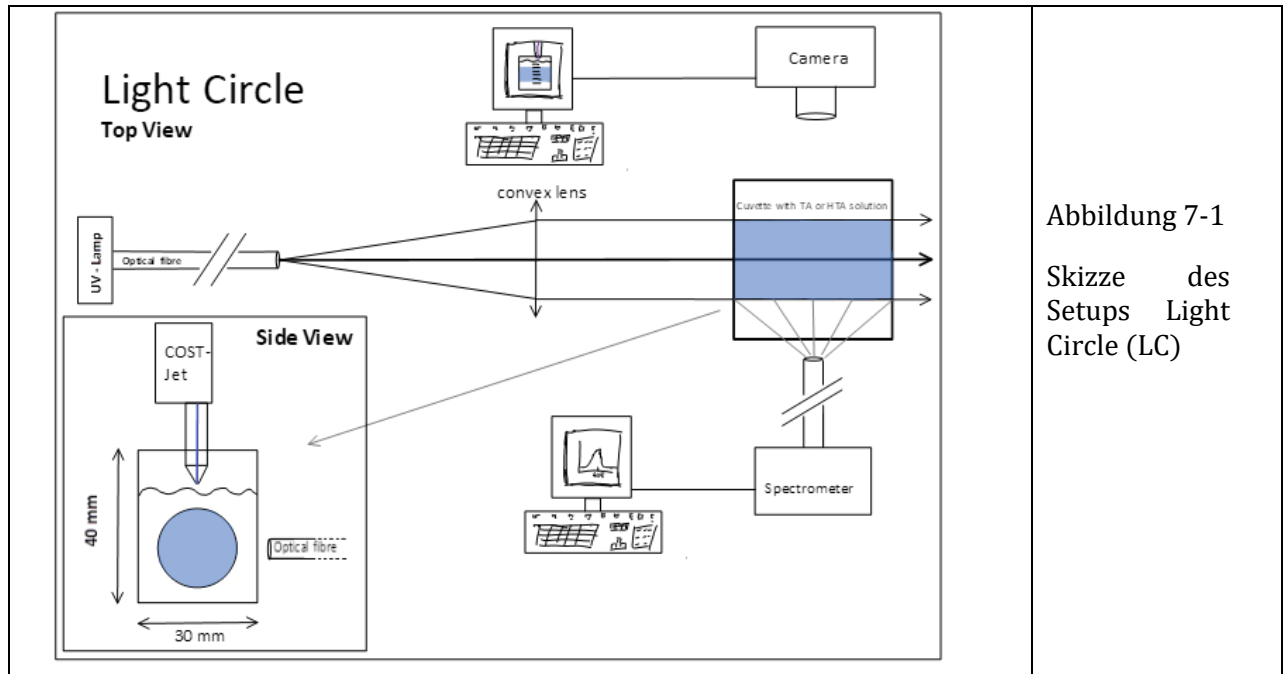


Abbildung 7-1

Skizze des
Setups Light
Circle (LC)

Abbildung 7-1 zeigt eine Skizze des Setups Light Circle. Das zur Floreszenz nötige UV Licht wird mit der Laser gepumpten Lichtquelle LDLS EQ-99XFC erzeugt, [32] durch einen optischen Lichtleiter geführt und mit einer Linse ($f = 4\text{cm}$) gezielt durch die $3\text{cm} \times 3\text{cm} \times 4\text{cm}$ große, angefertigte Quarzglas Küvette gebracht. Das Fluoreszenzspektrum wird mit einem senkrecht zum einfallendem Lichtstrahl angebrachtem Lichtleiter aufgefangen und zum Spektrometer (SILVER-Nova 25 TEC BW16, StellarNet Inc.) weitergeleitet. Auf der anderen Seite der Küvette nimmt eine Kamera zu periodischen Zeiten Fotos auf. Die OH Quelle ist hierbei der COST-Jet, welcher über der Küvette in variablen Abständen justiert ist.

7.1.2 Berechnung Verdunstung

Die Methode der Verdunstung wurde in 3.2.3 Verdunstung beschrieben. Hier werden nur die dafür nötigen Rechenschritte und die Berechnung des Fehlers nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung aufgelistet:

- h , Pegeldifferenz in mm
- d , Messtrich-Distanz in mm
- g , Geodreieckreferenz in r.U.
- D , Messtrich-Distanz- Geodreieckreferenz in r.U.
- V , Lösungsvolumen in ml
- s , Seitenlänge (Innenmaß) der Küvette in cm

Mit $D \triangleq n * d$, $n \in \mathbb{N}$ ergibt sich die Pegeldifferenz zu:

$$h = \frac{n * d}{D} * g$$

(7-1)

Mit einem Fehler von:

$\Delta h = \left \Delta d * \frac{n}{D} * g \right + \left \Delta D * \frac{n * d}{D^2} * g \right + \left \Delta g * \frac{n * d}{D} \right $	
--	--

Das Lösungsvolumen berechnet sich aus der bekannten Seitenlänge und dem Anfangsvolumen V_0 der Küvette zu:

$V = V_0 - \frac{h * s^2}{10}$	(7-2)
Mit einem Fehler von: $\Delta V = \left \frac{s^2 * \Delta h}{10} \right + 2 * \left \frac{h * s * \Delta s}{10} \right + \Delta V_0 $	

Graphen zur Verdunstung beim ausgeschaltetem Jet mit konstantem 1,4slpm Heliumfluss:

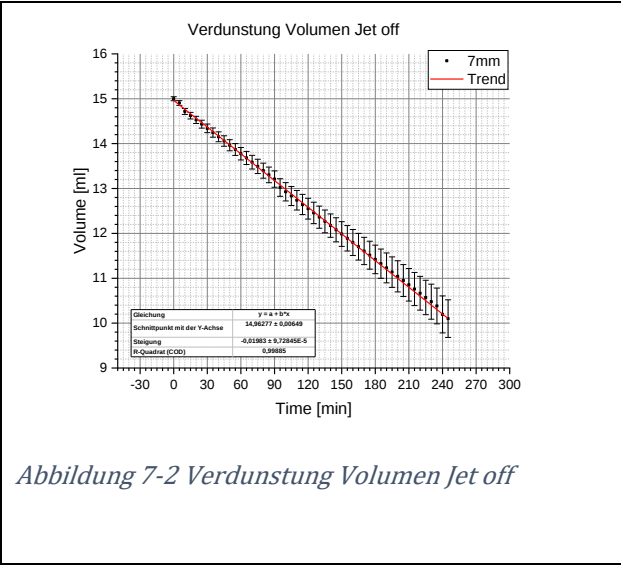


Abbildung 7-2 Verdunstung Volumen Jet off

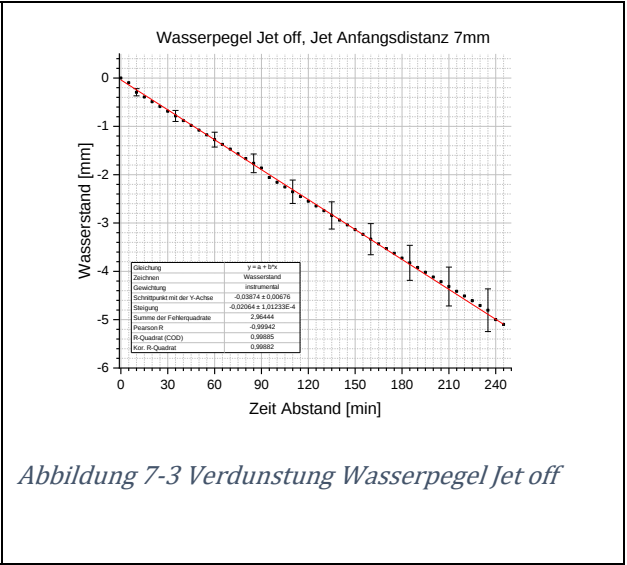


Abbildung 7-3 Verdunstung Wasserpegel Jet off

7.1.3 Problem Lichtstreuung I - Verdunstung

Das Fluoreszenzspektrum bei Jet off wurde gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 7-4). Dort lässt sich schon das Problem des CL-Setups erkennen. Bei der 15ml TA Probe wurde eine große Lichtreuung registriert.

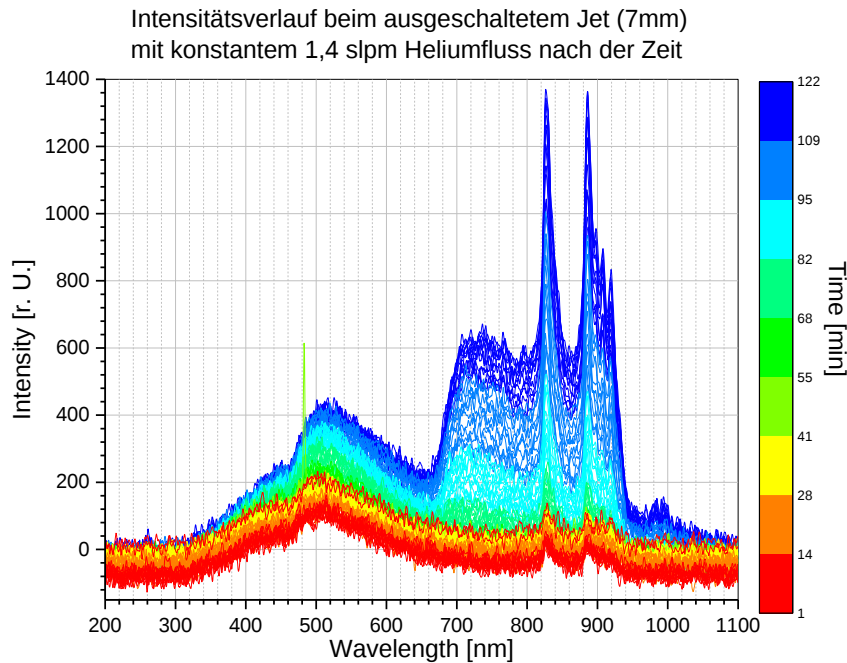


Abbildung 7-4

Spektrum der TA BKL nach der Zeit mit Jet off; Aufgenommen mit dem CL Setup. Der Jet hatte zu Beginn der Messung einen Abstand von 7mm zur Lösungsoberfläche. Der He-Gasfluss war konstant bei 1,4slpm.

Abbildung 7-5 Intensitätsspektrum beim ausgeschalteten Jet mit konstantem Helium Gasfluss von 1,4 slm nach ausgewählten Zeitpunkten und TA-Lösungsvolumen.

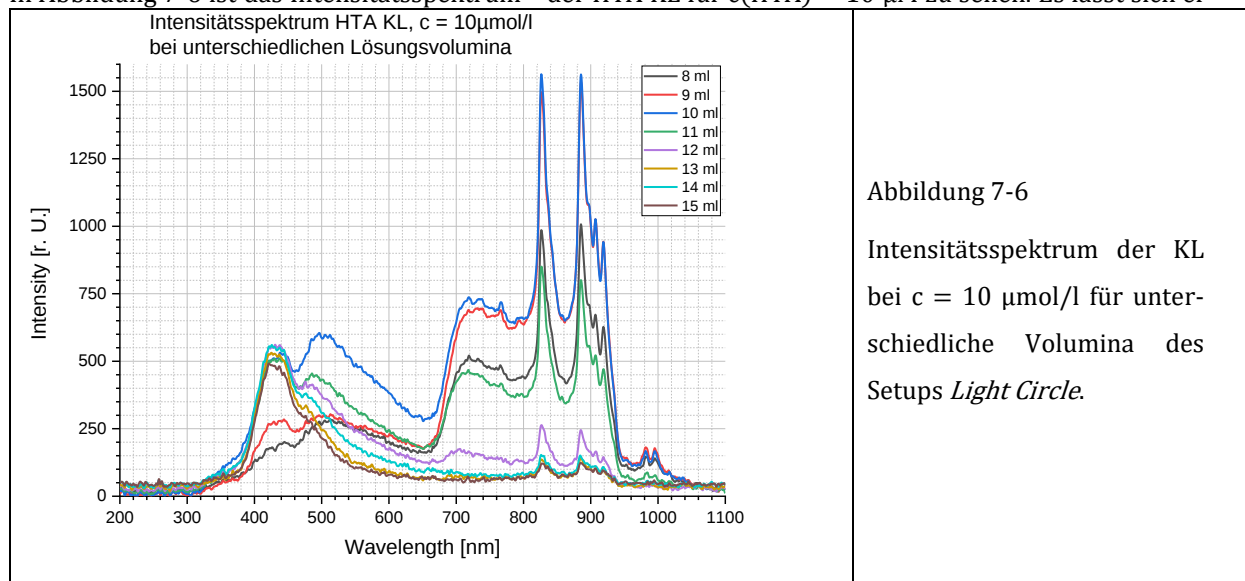
In *Abbildung 7-5* ist die Intensitätsverteilung der Verdunstung (siehe *Abbildung 3-13*) bei ausgeschaltetem Jet nach der Zeit aufgetragen. Im Bereich des sichtbaren Lichtes (VIS, 380nm - 780nm) wie auch im Infrarotbereich (IR, $\lambda_{IR} > 780\text{nm}$) ist eine Steigung der detektierten Lichtintensität erkennbar. Die wachsenden Peaks λ_{L1} , λ_{L12} und λ_{L3} sind deutlich erkennbar, was auf Lichtstreuung hindeutet. Eine Detektion im UV-Bereich ($\lambda_{UV} < 380\text{nm}$) zeigt eine marginale Steigung. Dies wäre bei einer Lichtstreuung aber höher zu erwarten, es sei denn die Lichtquelle ist nicht stark genug in dem Bereich oder TA absorbiert bei kürzeren Wellenlängen. Das Spektrum im Übergangsbereich VIS zu IR ist höher als im VIS (vgl. *Abbildung 3-3*). Aufgrund der Wellenabhängigen *Rayleigh* - und *Mie-Streuung* (TA befindet sich genau an der Schwelle zu den beiden Streuungen) wäre eine höhere Lichtstreuung sowohl im VIS als auch im UV-Bereich zu erwarten, zudem die Lichtquelle im VIS auch den größten Peak hat. Es ist anzunehmen, dass die Streuung im IR aufgrund von Reflektionen an der Küvette oder der Wasseroberfläche stattfand. Es lässt sich darauf schließen,

da der Intensitätsanstieg sehr schnell war. Wahrscheinlich liegt es an dem niedrigen Lösungspegel, welcher wegen der Verdunstung (*Abbildung 3-13*) niedriger wird.

Bei genauerer Analyse ist auch eine leichte Verschiebung des VIS Peaks erkennbar. Da diese Verschiebung aber zwischen 510nm-515nm stattfindet und der Peak sehr breit ist, so ist keine Eindeutigkeit der Differenz gegeben.

7.1.4 Problem Lichtstreuung II - Kalibration

In *Abbildung 7-6* ist das Intensitätsspektrum⁴³ der HTA KL für $c(\text{HTA}) = 10 \mu\text{M}$ zu sehen. Es lässt sich er-



kennen, dass es im Bereich von $V = 8 - 9 \text{ ml}$ IR-Reflektion gibt, während es im Fluoreszenzbereich von $\lambda_F = 425 \text{ nm}$ nur wenig Licht emittiert. Danach folgt ein Maximum bei 12 ml, wo viel Fluoreszenzlicht registriert wird. Erst ab $V \geq 14 \text{ ml}$ bleibt die Emission näherungsweise konstant. Im UV-Bereich bis 310 nm wird generell kein Licht emittiert oder gestreut. Im Anhang ist in *Abbildung 7-16* zu sehen, wo die Emissionen von λ_F für verschiedene KL mit unterschiedlichen Volumina aufgetragen sind. Es lässt sich dort bei allen ein Maximum im Bereich von $V = 12 \text{ ml}$ erkennen.

Da erst ab einer Konstanz der Kalibration für größere Volumina gerechnet werden konnte, wurde eine Kalibration für $V = 20 \text{ ml}$ durchgeführt. Bei der Kalibration wurden nur die detektierten Intensitäten bei λ_F verwertet, die Peaks nicht integriert und die Basislinie nicht abgezogen. Aufgrund der unbekannten Lichtstreuung wäre der mögliche Fehler zu hoch gewesen. In dem Setup *Light Circle* wurde die Korrelation der 425 nm Peaks mit der Dauer des Jet-Betriebes getestet und eine mögliche Konzentration des HTA abgeschätzt.

Das Spektrum und die Kalibration ist in *Abbildung 7-4* zu sehen. Ein aufsteigender linearer Trend ist auszumachen und die Streuung liegt im 95%-Konfidenzintervall. Damit ist eine Quantifizierung der HTA-Konzentration aufgrund der Intensität des Fluoreszenzspektrums möglich. Die Steigung liegt bei:

- $m_{\text{I,CL}}$, Intensität pro Konzentration in (r.U.)*l/ μmol , $m_{\text{I,CL}} = 28,8 \pm 1,68$

Daraus folgt mit der Intensität I (und Anfangsintensität I_0) die Kalibrationsgleichung:

⁴³ Die Einstellung im Spektrometer aller KL und die Messungen des Setups *Light Circle* waren: 1000ms Integration time und 20 times to Average.

$$c(I) = \frac{I - I_0}{m_{I_{CL}}} = \frac{I - I_0}{28,8 \frac{\text{r.U.} \cdot \text{l}}{\mu\text{mol}}} \quad (7-3)$$

Mit einem Fehler⁴⁴ von:

$$\Delta c(I) = \left| \frac{(I - I_0) \cdot \Delta m_{I_{CL}}}{m_{I_{CL}}^2} \right| + \left| \frac{\Delta I}{m_{I_{CL}}} \right| = \left| (I - I_0) \cdot 0,0021 \frac{\mu\text{mol}}{\text{r.U.} \cdot \text{l}} \right| + \left| 0,035 \frac{\mu\text{mol}}{\text{r.U.} \cdot \text{l}} \cdot \Delta I \right|$$

I, Intensität in r.U. (relative Einheit)
c(I), Konzentration HTA in $\mu\text{mol/l}$, μM oder auch nmol/ml

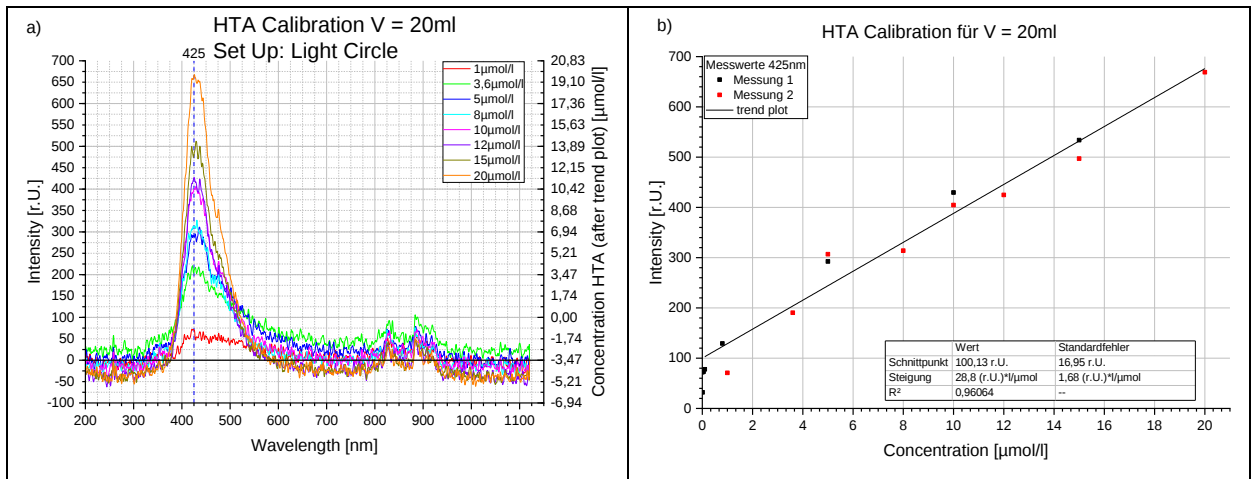


Abbildung 7-7 a) Spektrum der HTA Kalibrierung bei V = 20ml; b) Trendlinie der HTA Kalibrierung

Da sich während der Messung das Volumen verringert, muss die Verdunstung beachtet werden. Dabei werden (7-3) und (3-1) kombiniert um die Stoffmenge N herauszubekommen:

$$N(c, V) = c(I) \cdot V(t) \cdot K$$

$$= \frac{I - I_0}{m_{I_{CL}}} \cdot (V_0 - m_{\text{on}} \cdot t) \cdot K$$

$$= \frac{(I - I_0) \cdot (V_0 - 0,02402 \frac{\text{ml}}{\text{min}} \cdot t)}{28,8 \frac{\text{r.U.} \cdot \text{ml}}{\text{nmol}}} \cdot \frac{100}{35}$$

Mit einem Fehler von:

$$\Delta N = (|\Delta c(I) \cdot V(t)| + |\Delta V(t) \cdot c(I)|) \cdot K$$

N(c, V), OH Stoffmenge in nmol
K = 100/35, konstanter Faktor, der angibt, wie groß die Erfolgchance für (R 7-1) ist.[26]

(7-4)

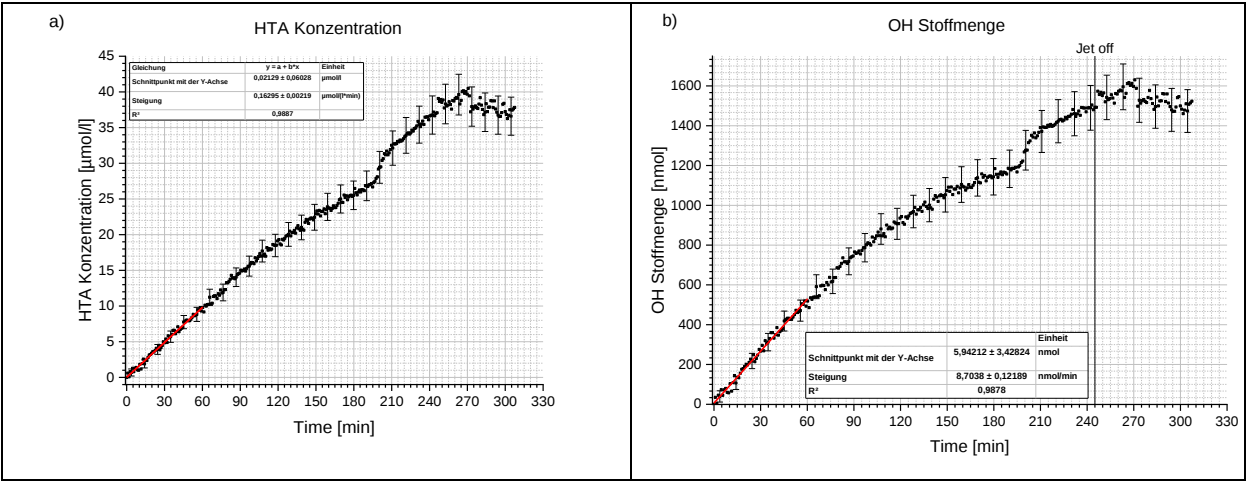
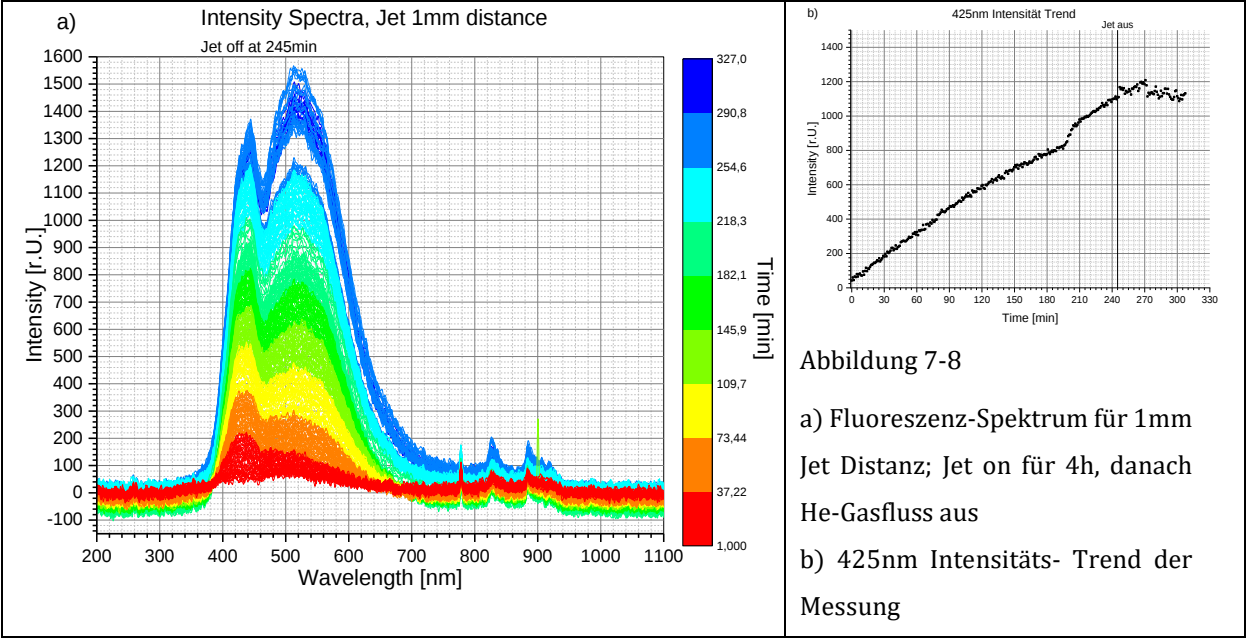
7.1.4 Problem Lichtstreuung III - Resultat

Bei der Messung mit dem COST Jet wurde, wie auch bei der Kalibration, darauf geachtet, dass der Raum komplett verdunkelt war. Die Einstellungen beim Spektrometer waren 1000ms Integrationszeit und

⁴⁴ ΔI ist variabel und hängt vom Dark-Hintergrund ab. Dabei wird für ΔI die Differenz von der Maximalen Intensität mit der minimalen Intensität genommen und aufgerundet, also $\Delta I = \max(I_{\text{Dark}}) - \min(I_{\text{Dark}})$

jeweils 20 Messungen zur Mittelwertbestimmung. Der He-Fluss war bei 1,4slpm und die eingestellte Spannung schwankte zwischen 230-236V. Die Küvette wurde mit der Wasserwaage justiert und zuvor gründlich gereinigt. Der Messvorgang dauerte in der Regel 4 Stunden.

Es wurden 3 Messungen mit 15ml Lösungsvolumen und unterschiedlichen Jet-Distanzen gemacht, welche aber aufgrund der oben genannten Lichtstreuung nicht ausgewertet werden können. Mit diesen Messungen wurde die Verdunstungsrate bestimmt (*Abbildung 3-12*).



In *Abbildung 7-8 a)* ist das Spektrum einer 5,5-Stunden Messung nach der Zeit aufgetragen. Die Messung erfolgte mit einer TA-Lösung, die 2 Tage gerührt wurde. Die schwarze Linie zeigt das Spektrum zum Zeitpunkt $t = 0\text{min}$ an. Bei der Messung wurden nach 245min sowohl der Jet, als auch der He-Gasfluss ausgeschaltet. Das Spektrum unterscheidet sich stark von dem der Kalibration (*Abbildung 7-7 a)*), aber ein Anstieg der 425nm Intensität ist klar zu erkennen. Die Messung erfolgte mit einer TA-Lösung, die 2 Tage gerührt wurde. Der Fluoreszenzpeak verschiebt sich mit der Zeit um etwa 15nm auf 440nm. Es fällt eine all-

gemeiner Intensitätssprung ab 195 min auf (siehe

Abbildung 7-10), noch bevor der Jet ausgeschaltet wurde. Es findet innerhalb von 5 Minuten ein großer Intensitätszuwachs in dem zu messenden Wellenlängenbereich statt. Während die Steigung der 425nm und 440nm Intensitäten zuvor gesunken ist, wird sie nach dem 195min-Vorfall wieder konstant mit sichtbar gleicher konstanter Steigung wie in den ersten 60 Minuten der Messung. Die 515nm Inten-

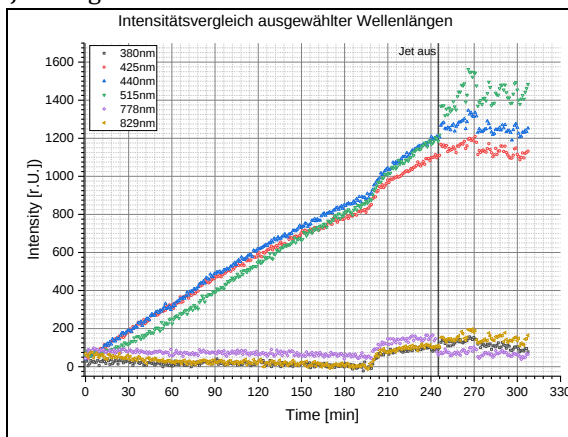


Abbildung 7-10 Intensitätsverlauf ausgewählter Wellenlängen bei der 5,5h Messung.

sität steigt, abgesehen von der hohen Verschiebung bei 195min, über den gesamten Zeitpunkt sichtbar konstant an. Sowohl die 425nm als auch 440nm Intensitäten pendeln sich nach dem Ausschalten des Jets nach einer kurzen Erhöhung ein, scheinen aber zu sinken, während die 515nm Intensität noch bis 270 min zunimmt und danach stark schwankt. Während der Jet an ist, bleiben alle Intensitäten stabil, sie steigen, schwanken aber nicht. Bei der Analyse der UV und IR-Anteil des Spektrums, ist eine stetige Abnahme der Intensitäten zu vermerken, bis zu dem 195min-Vorfall. Danach ist keine Absenkung mehr zu bemerken, die Intensitäten scheinen konstant zu bleiben, bis der Jet ausgeschaltet wird. Danach ist eine kurze Erhöhung der Intensität sichtbar und eine Schwankung ähnlich groß wie bei der 425nm und 440nm Intensität. Die $\lambda_0 = 778\text{nm}$ Intensität ist ein neu aufgetauchter Peak in der Messung, welcher verschwand, sobald der Jet ausgeschaltet wurde. Bei λ_0 ist auch eine Erhöhung ab 195min erkennbar.

Die Fotos zu den Zeiten des Sprungs sind in Abbildung 7-11 zu sehen. Der Sprung fällt auf den Fotos nicht wirklich auf. Es ist nur eine leichte gelbere Färbung ab 200 min im Vergleich zu 190min erkennbar.

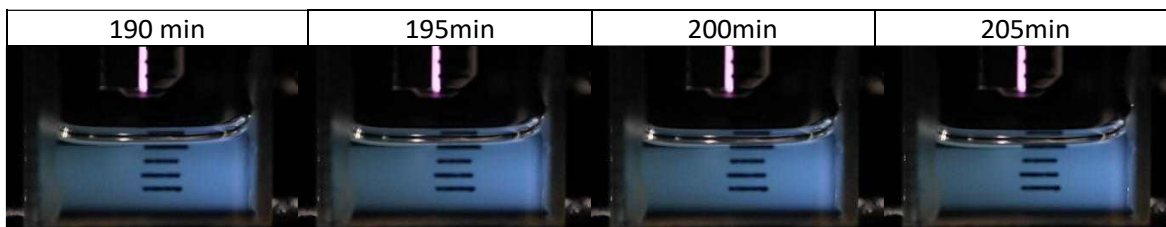


Abbildung 7-11 Fotos zu dem Zeitpunkt des Sprungs bei ca. 195min.

Die Auswertung zu der HTA Konzentration und der OH Stoffmenge erfolgte mit Hilfe von (7-3) und (7-4). Bei den Fehlern wurde $\Delta I = 13\text{r.U.}$ angenommen. In Abbildung 7-9 ist zu sehen, dass die HTA Konzentration bis auf den Sprung näherungsweise linear ansteigt, während die OH Stoffmenge über die Zeit eher eine Quadratische Abhängigkeit zeigt. Die Messpunkte sind alle im 95%-Konfidenzintervall und die Steigung wurde quantitativ ausgewertet:

- m_{HTA} , HTA-Konzentrationssteigung nach der Zeit in $\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{min})$,

$$m_{\text{HTA}} = 0,163 \pm 0,003$$
- m_{OH} , OH-Stoffmengensteigung nach der Zeit in nmol/min ,

$$m_{\text{OH}} = 8,704 \pm 0,122$$

Abbildung 7-12 und Abbildung 7-13 zeigen eine 2-Stunden Messung mit dem COST-Jet bei 3mm Anfangs-
distanz. Der Jet wurde nach einer Stunde ausgeschaltet und die TA-Lösung einen Tag gerührt. In Abbildung
7-12 ist sowohl an dem 515nm wie auch an den IR-Peaks zu sehen, dass zu Beginn der Messung bereits eine
erhöhte Lichtstreuung vorhanden war. Der 778nm Peak ist auch hier zu sehen und verschwindet, sobald
der Jet ausgeschaltet wird. Es ist eine klare Erhöhung der 425nm nach der Zeit zu sehen, aber auch die
Lichtstreuung nimmt zu. Auch hier sind die Intensitätsschwankungen während der Jet an ist gering, alsbald
er ausgeschaltet wird, wird die Schwankung auch höher. Nach dem Ausschalten des Jets steigt die 425nm
Intensität kurz an, bevor sie wieder absinkt, aber in dieser Messung sinkt sie nicht weiter, sondern bleibt
näherungsweise konstant.

Im Gegensatz zu der vorherigen Messung scheinen sowohl die Konzentration, wie auch die Stoffmenge
keine quadratische Abhängigkeit mit der Zeit zu haben, sie verlaufen näherungsweise linear.

Das war auch zu erwarten, da die Messdauer um 3h geringer war und die quadratische Abhängigkeit sich
erst im späteren Zeitlichen Verlauf bemerkbar machte. Es wurde kein Intensitätssprung registriert.

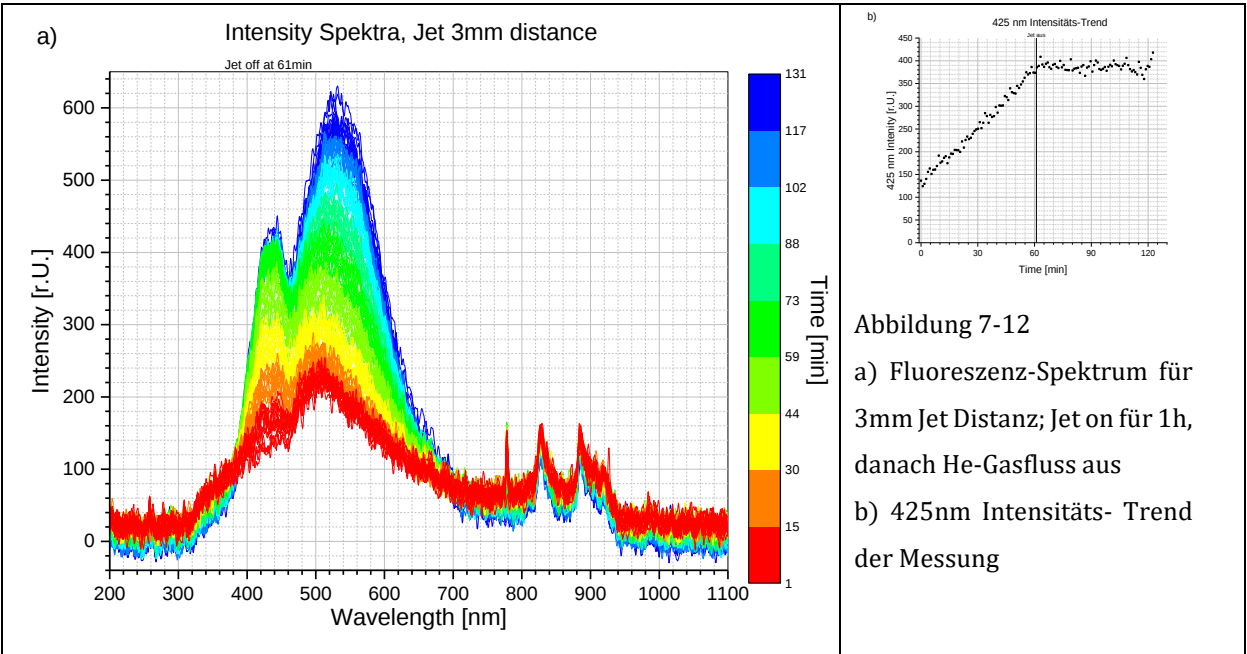


Abbildung 7-12

a) Fluoreszenz-Spektrum für
3mm Jet Distanz; Jet on für 1h,
danach He-Gasfluss aus
b) 425nm Intensitäts- Trend
der Messung

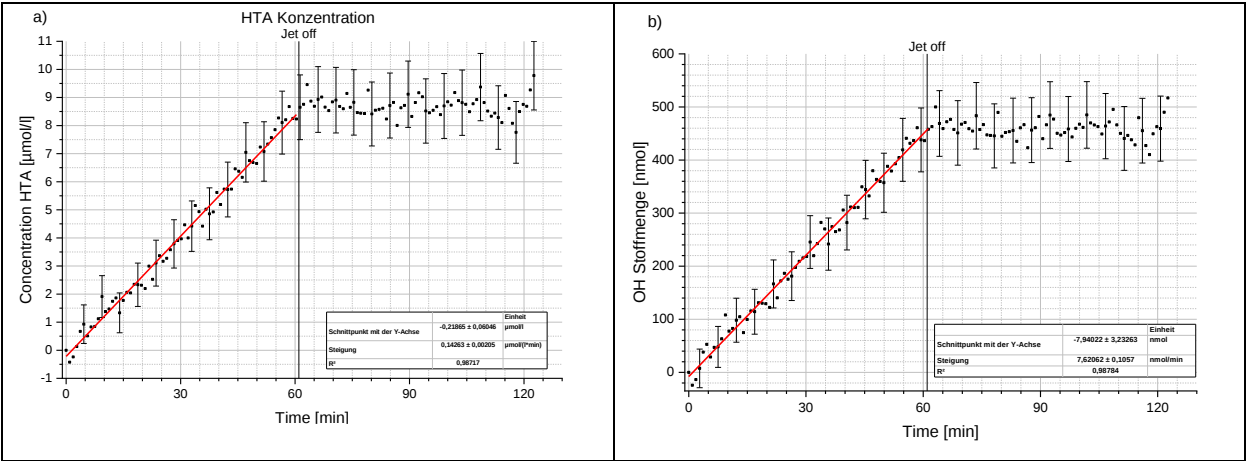


Abbildung 7-13 2h Messung a) HTA Konzentration und b) OH Stoffmenge nach der Zeit

Aufgrund der hohen Lichtstreuung bereits zu Beginn ist bei dieser Messung der erwartete Fehler höher.
Hier wird $\Delta I = 18 \text{ r.u.}$ angenommen und die berechneten Steigungen des 60min Trends sind:

- m_{HTA} , HTA-Konzentrationssteigung nach der Zeit in $\mu\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{min})$,

$$m_{HTA} = 0,142 \pm 0,003$$

- m_{OH} , OH-Stoffmengensteigung nach der Zeit in nmol/min ,

$$m_{OH} = 7,762 \pm 0,106$$

Die Steigungen sind geringer als bei der ersten Messung. Dies deutet darauf hin, dass die OH Stoffmenge in der Lösung mit der Distanz zum Jet zusammenhängt, obwohl die Verdunstung linear verläuft. In Abbildung 7-14 ist zu sehen, dass die Steigung der OH Konzentration bei der 5,5h Messung auch bei einer Distanz von 3mm zum Jet nicht mit der obigen berechneten Steigung übereinstimmt.

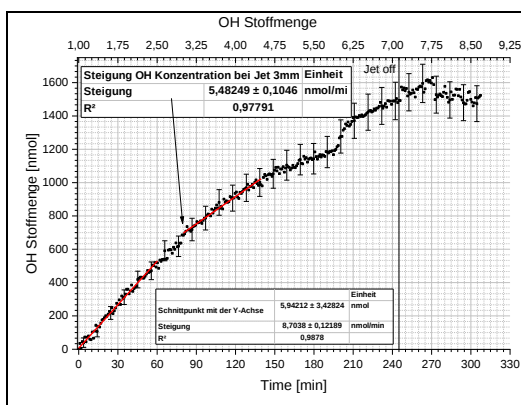


Abbildung 7-14

OH Stoffmenge bei der 5,5h Messung. Der Pfeil zeigt auf die Messwerte, wo der Jet eine Distanz von 3mm zur Lösung hat. Der Trend über 60min zeigt eine Steigung von 5,5nmol/min an. Die obere X-Achse zeigt die berechnete Differenz zum Jet.

Bei der Messung, sowie auch bei den hier nicht verwertbaren $V = 15\text{ml}$ Messungen sank während des Messvorgangs der pH-Wert der Lösung:

Messung	pH-Wert Anfang	pH-Wert Ende
1mm, 4h Jet on, $V=20\text{ml}$	9-10	7
3mm, 1h Jet on, $V=20\text{ml}$	-	-
1mm, 4h Jet on, $V=15\text{ml}$	11	9-10
3,5mm, 4h Jet on, $V=15\text{ml}$	11	9
7mm, 4h Jet on, $V=15\text{ml}$	10-11	9

Tabelle 7-1: pH-Wert Messungen unterschiedlicher Jet on Zeiten und unterschiedlichen TA-Volumens

Bei dem pH-Wert Vergleich fällt auf, dass bei allen Messungen der pH-Wert sank. Die 15ml Messungen wurden mit einer TA-Lösung gemacht, welche in einem Erlenmeyerkolben mit 100ml Wasser (und NaOH) bei einem Tag Rühren hergestellt wurde. Die Messung mit dem Sprung hatte einen niedrigeren Start pH von 9-10 und einen niedrigeren End-pH-Wert von 7. Die pH-Differenz von allen 4h Messungen war aber in etwa gleich und lag bei $\Delta\text{pH} = 2$.

Aufgrund der vermuteten Lichtstreuung wurde das Setup verändert. Es wurde untersucht, ob das Spektrum des neuen Setups bei unterschiedlichen Volumina einer gleichbleibenden Konzentration konstant bleibt. Dabei wurde vor dem Lichtauffangendem Fiber die Küvette

- a) mit schwarzem Tape nur oben beklebt, sodass die Oberfläche der Lösung nicht in den Fiber reflektiert und

- b) mit schwarzem Tape ein quadratisches Loch an die Küvette angebracht, sodass nur dadurch Licht vom Fiber aufgenommen wird

Beide möglichen Setups brachten nicht den gewünschten Erfolg (siehe

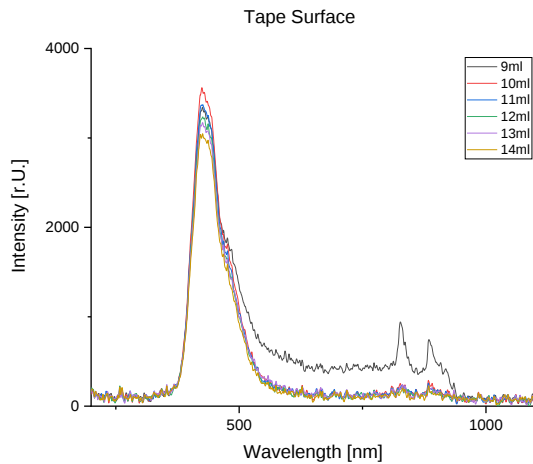


Abbildung 7-17 Tape Lösungsfläche bedeckt

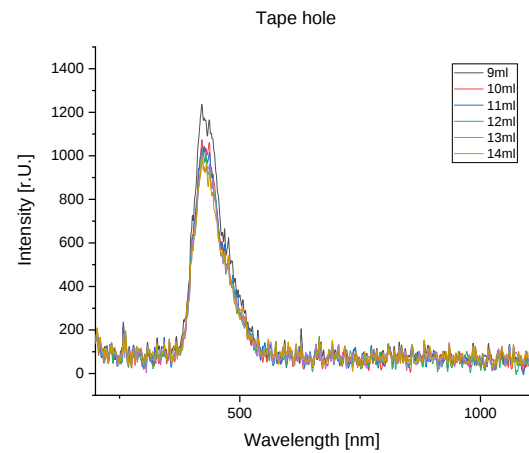


Abbildung 7-18 mit Tape kleines Loch vor Fiber

und Abbildung 7-18). Zwar wurde die Streuung minimiert, sogar schon sehr gut bei dem Loch (zu Lasten der Peakintensität), doch die Peaks zeigten noch eine Differenz auf, sodass sich zum Setup-Umbau entschieden wurde. Das neue Setup sollte eine möglichst große Intensität messen, Reflektionen an der Küvette oder der Lösungsfläche vermeiden und mögliche polarisierte *Rayleigh*- und leicht polarisierte *Mie-Streuung* von Schwebeteilchen minimieren. Zudem sollte nur das Anregungslicht (VIS-Filter) die Küvette passieren, sodass beim Messen das Fluoreszenzlicht ohne Störung registriert wird. Da kein hundertprozentig geeigneter Filter zur Verfügung stand wurde sich noch für ein Emissionslicht-Filter (UV-Filter) entschieden, welcher nur das für die Fluoreszenzmessung nötige Licht durchlässt.

7.2 Berechnung Kalibration

Die Kalibrationskonzentrationen wurden wie folgt abgemessen:

$$\text{Aus} \quad c = \frac{N}{V} = \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2} = \frac{c_1 * V_1 + c_2 * V_2}{V_1 + V_2} \quad \text{folgt:} \quad (7-5)$$

$$V_1 = \frac{V * (c - c_2)}{(c_1 - c_2)} \quad (7-6)$$

$$V_2 = \frac{V * (c - c_1)}{(c_2 - c_1)}$$

c, KL Konzentration in mM; (c_1, c_2), Mischkonzentrationen in mM ; V, Volumen KL in l; (V_1, V_2), Mischvolumina in l

Mit einem Fehler von:

$$\Delta c = \left| \frac{V_1}{V} * \Delta c_1 \right| + \left| \frac{V_2}{V} * \Delta c_2 \right| + \left| \frac{(c_1 - c_2) * V_2}{V^2} * \Delta V_1 \right| + \left| \frac{(c_2 - c_1) * V_1}{V^2} * \Delta V_2 \right|$$

7.3 weitere Anlagen

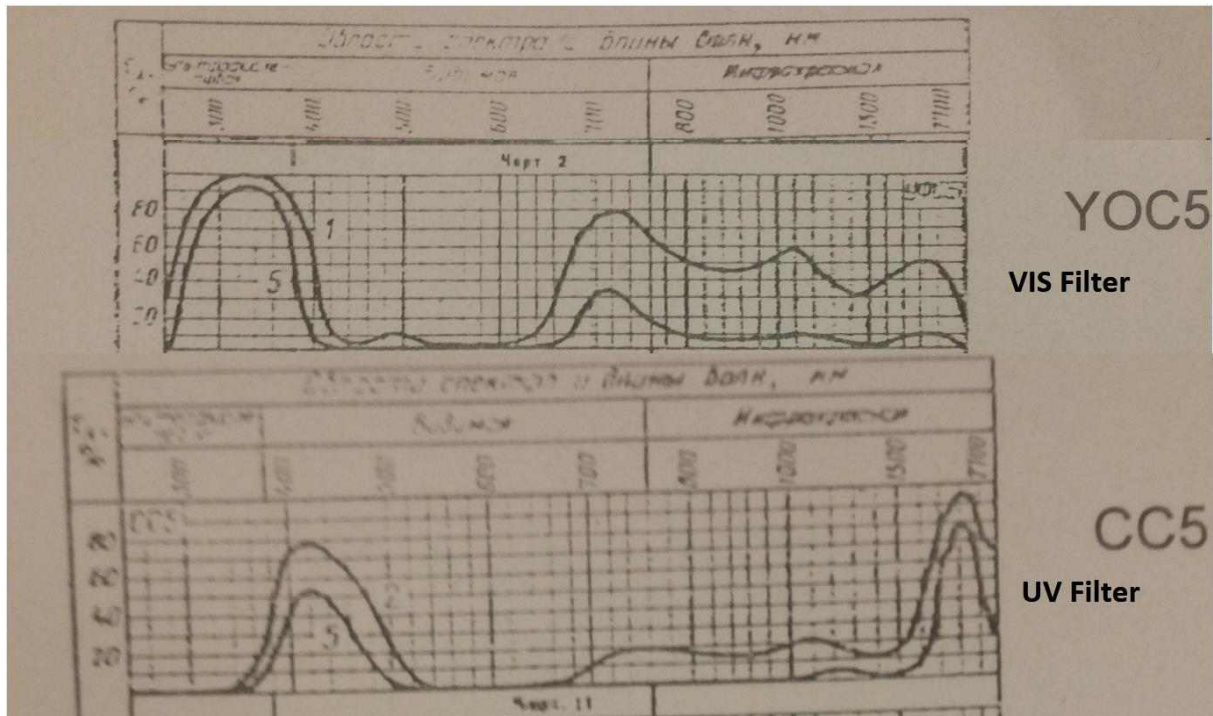


Abbildung 7-15 Filter

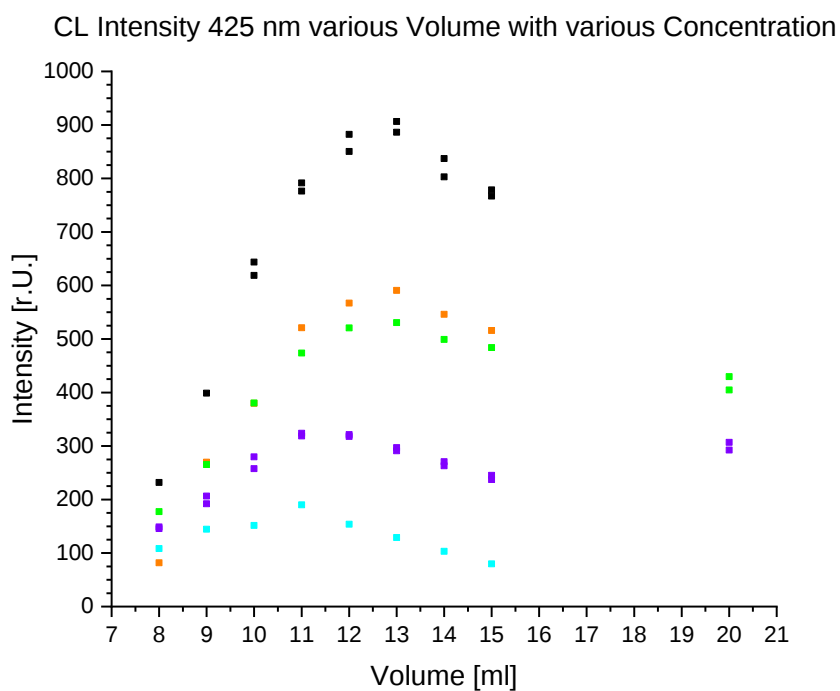


Abbildung 7-16 CL intensity 425nm Kalibration mit unterschiedlichen Volumina und unterschiedlichen Konzentrationen

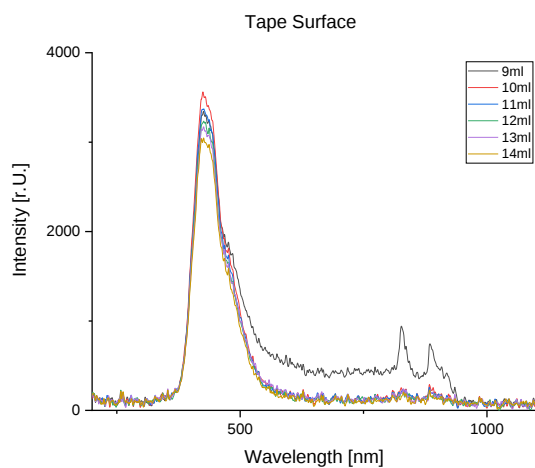


Abbildung 7-17 Tape Lösungsoberfläche bedeckt

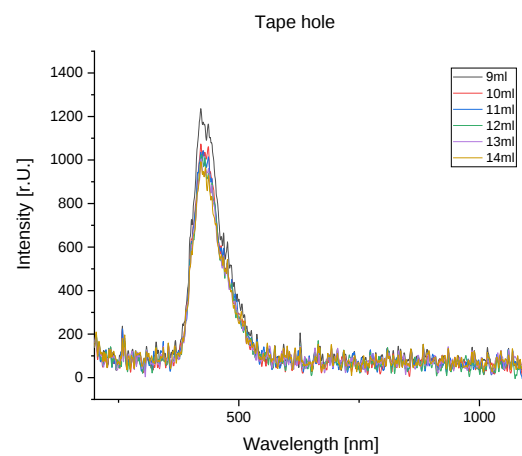


Abbildung 7-18 mit Tape kleines Loch vor Fiber

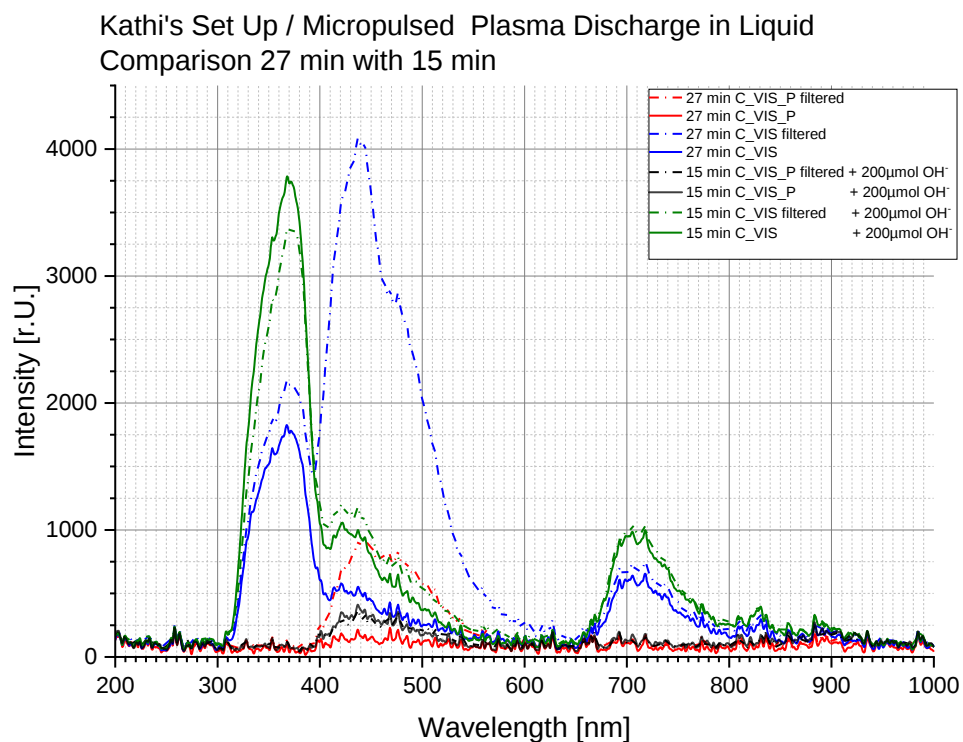


Abbildung 7-19 TA dotiertes Wasser in Micropulsed Plasma discharge in Liquid (Kathi's Setup). Ein Vergleich von 27 min und 15 min Messdauer. Dabei wurde der 15 min Messung später zur OH Messung probetalber 100 μ l NaOH ($c = 2$ M) hinzugeführt. Es zeigt sich ein unerwarteter starker Peak bei 377 nm. Zudem hat sich die Fluoreszenzintensität oder Reflektion nach einer Filterung mit dem Kaffeefilter stark erhöht.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich keine Arbeit in gleicher oder ähnlich Fassung bereits für eine andere Prüfung an der Ruhr Universität Bochum oder einer anderen Hochschule eingereicht habe.

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen, als die angegebenen benutzt habe. Die Stellen, die andere Quellen dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, habe ich unter Angaben der Quellen kenntlich gemacht. Dies gilt sinngemäß auch für verwendete Zeichnungen, Skizzen, bildliche Darstellungen und dergleichen.

Ich versichere auch, dass die von mir eingereichte schriftliche Version mit der digitalen Version übereinstimmt. Ich erkläre mich damit einverstanden, dass die digitale Version dieser Arbeit zwecks Plagiatsprüfung verwendet wird.

Official Declaration

Hereby I declare, that I have not submitted this thesis in this or similar form to any other examination at the Ruhr Universität Bochum or any other Institution of High School.

I officially ensure, that this paper has been written solely on my own. I herewith officially ensure, that I have not used any other sources but those stated by me. Any and every parts of the text which constitute quotes in original wording or in its essence have been explicitly referred by me by using official marking and proper quotation. This is also valid for used drafts, pictures and similar formats.

I also officially ensure, that the printed version as submitted by me fully confirms with my digital version. I agree that the digital version will be used to subject the paper to plagiarism examination

Datum/Date

Unterschrift/Signature