

Diagnostik von plasmaerzeugten Stickstoff- und Sauerstoffspezies in Flüssigkeiten

Bachelorarbeit

im

Studiengang

„Bachelor of Science“

im Fach Physik

an der Fakultät für Physik und Astronomie
der Ruhr-Universität Bochum

von

Jannis Philipp Kaufmann

aus

Schwerte

Bochum 2023

Abstract

Within the B11-project of the SFB-1316, the production of species using a *mu*-APPJ for biocatalysis is investigated. In the biocatalysis enzymes are used as catalysts. Within the B11 project, hydrogen peroxide was already successfully produced for biocatalysis. For this a capillary jet and a helium plasma with admixture of water have been used. The goal of this thesis is the investigation of production possibilities of hydrogen peroxide, ammonia and nitrite in the case of additional admixture of nitrogen. While the plasma compositions were investigated for their usability by means of power variation and optical emission spectroscopy, spectrophotometry, fluorimetry and amperometry were used to detect the concentrations of the species. The investigations showed that the dominant production channel for nitrite, as well as for hydrogen peroxide, is based on the hydroxyl radicals. For ammonia, the plasma-liquid-interaction as a production source proved to be negligible. In the case of an oxygen admixture ammonia is barely formed. As expected, the production of hydrogen peroxide decreases due to nitrogen admixture, but can be increased again by a small oxygen admixture. As maximum concentrations after five minutes treatment of three milliliters of a phosphatbuffer (Power 6 W) were measured $(1,63 \pm 0,12)$ mM for nitrite, $(0,25 \pm 0,13)$ mM for ammonium and $(0,74 \pm 0,07)$ mM for hydrogen peroxide.

Zusammenfassung

Im Rahmen des B11-Projektes des SFB-1316 wird die Produktion von Spezies mithilfe eines μ -APPJ für die Biokatalyse untersucht. Bei der Biokatalyse dienen Enzyme als Katalysatoren. Innerhalb des B11-Projektes wurde bereits erfolgreich Wasserstoffperoxid mittels eines Kapillarenjets für die Biokatalyse hergestellt, in welchem ein Heliumplasma mit Wasserbeimischung betrieben wurde. Ziel dieser Arbeit ist es, die Produktionsmöglichkeiten von Wasserstoffperoxid, Ammoniak und Nitrit zu untersuchen, für den Fall, dass in das Heliumplasma zusätzlich Stickstoff beigemischt wird. Während die Plasmazusammensetzungen mittels Leistungsvariation und optischer Emissionsspektroskopie auf ihre Nutzbarkeit untersucht wurden, wurde zur Detektion der Spezies Spektrophotometrie, Fluorimetrie und Amperometrie verwendet. Dabei stellte sich heraus, dass der dominierende Produktionskanal für Nitrit ebenso wie beim Wasserstoffperoxid auf den Hydroxylradikalen basiert. Für Ammoniak erwies sich die Plasma-Flüssigkeitsoberflächen-Wechselwirkung als Produktionsquelle als vernachlässigbar, zudem wird bei einer Sauerstoffbeimischung kaum Ammoniak gebildet. Die Produktion von Wasserstoffperoxid geht erwartungsgemäß durch Stickstoffbeimischung zurück, kann allerdings durch eine geringe Sauerstoffbeimischung wieder erhöht werden. Als maximale Konzentrationen nach 5 min Behandlung von 3 ml eines Phosphatsbuffer bei einer Leistung von 6 W wurden $(1,63 \pm 0,12)$ mM Nitrat, $(0,25 \pm 0,13)$ mM Ammoniak und $(0,74 \pm 0,07)$ mM Wasserstoffperoxid gemessen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Kapazitiv-gekoppelte RF-Atmosphärendruckplasmen	3
2.2	Plasmachemie	4
2.3	Produktion von reaktiven Spezies mithilfe von Plasmen	5
2.3.1	Wasserstoffperoxid	5
2.3.2	Ammoniak	6
2.3.3	Nitrit und Nitrat	7
3	Aufbau und experimentelle Methoden	9
3.1	Plasmaquelle	9
3.2	Leistungsvariation	11
3.3	Flüssigkeitsbehandlung mit Plasmajet	12
3.4	Optische Emissionsspektroskopie	12
3.5	Spektrophotometrie	13
3.5.1	Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffperoxid	13
3.5.2	Bestimmung der Konzentration von Nitrit	15
3.5.3	Bestimmung der Konzentration von Nitrat	17
3.6	Fluorimetrie	18
3.7	Amperometrie	21
4	Ergebnisse und Diskussion	23
4.1	Leistungsvariation	23
4.2	Optische Emissionsspektroskopie	26
4.3	Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffperoxid	30
4.4	Bestimmung der Konzentration von Ammoniak	32
4.5	Bestimmung der Konzentration von Nitrit	34
4.6	Vergleich der Konzentrationen der verschiedenen Spezies	35
5	Fazit	39
	Danksagung	41
	Literaturverzeichnis	43
A	Anhang	49
A.1	Powerkurven zu den übrigen Plasmazusammensetzungen	49
A.2	Zeitverläufe der Wasserstoffperoxidkonzentration via Spektrophotometrie	50
A.3	Ratenkoeffizienten verschiedener Reaktionen	51

1 Einleitung

Stickstoffplasmen können sich auf vielfältige Weise als nützlich herausstellen. In der Landwirtschaft beispielsweise benötigen viele Dünger Ammoniak [1]. Die Herstellung dieser Stoffe ist aktuell industriell nicht nachhaltig, hier könnte sich eine Produktion mithilfe von Stickstoffplasmen als nachhaltige Alternative erweisen [1].

Ebenfalls könnten Stickstoffplasmen interessant sein für die plasmagetriebene Biokatalyse. Bei der plasmagetriebenen Biokatalyse handelt es sich um ein Verfahren, bei dem mithilfe eines Plasmajets Stoffe produziert und diese von Enzymen verarbeitet werden [2]. Diese Enzyme dienen dabei als Katalysatoren [2]. Neben der Möglichkeit stickstoffhaltige Stoffe herzustellen, ist es insbesondere attraktiv mit Luftplasmen (quasi Stickstoffplasmen mit Sauerstoffbeimischung und Verunreinigungen) zu arbeiten, da die Betriebsgase den größten Anteil (bei Dirks über 99 %) der Kosten darstellen [3].

Das B11-Projekt des SFB-1316 arbeitet an der Optimierung der Plasma- und Flüssigkeitschemie für die Biokatalyse. Dabei wird ein Kapillarenjet verwendet, der auf dem detailliert untersuchten COST-Jet basiert [4]. Jedoch lässt sich der Kapillarenjet bei höheren Leistungen betreiben [5], wobei sich eine Leistung von 6 W intern als günstig erwiesen hat [6]. Innerhalb des Projekts wurde bereits herausgefunden, dass es möglich ist mit dem Kapillarenjet Wasserstoffperoxid für die Biokatalyse zu produzieren [7]. Dabei wurde ein Heliumplasma mit Wasserbeimischung verwendet [7].

Die Aufgabe dieser Arbeit innerhalb des B11-Projektes ist es nun zu untersuchen, welche Stoffe in welcher Menge für die Biokatalyse produziert werden können, wenn Stickstoff beigemischt wird. Dabei werden bewusst erstmal kleine Mengen Stickstoff (max. 2%) in ein Heliumplasma beigemischt, um erst abzuschätzen, welche Trends sich dadurch ergeben. Mittels Leistungsvariation und optischer Emissionsspektroskopie wird zuerst untersucht, welche Plasmazusammensetzung sich konstant bei 6 W betreiben lassen. Bei den stabil betreibbaren Plasmazusammensetzungen wird daraufhin untersucht welche Auswirkungen diese auf die Wasserstoffperoxidproduktion hat und ob dabei Ammoniak und/oder Nitrit produziert wird. Ammoniak und Nitrit sind wichtige Bestandteile und/oder Zwischenprodukte unterschiedlicher industriell nützlicher Verbindungen, neben Dünger [8] beispielsweise auch für Sprengstoffe [8], Pharmazeutika [8], Reinigungsmittel [8], Fleischprodukte [9] und die Solarenergieindustrie [10]. Ursprünglich war auch die Untersuchung der Nitratproduktion angedacht, dabei kam es allerdings zu Problemen mit dem verwendeten Testkit.

2 Physikalische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden zuerst die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten kapazitiv-gekoppelten RF-Atmosphärendruckplasmen und der Plasmachemie präsentiert, bevor abschließend auf die Produktionsmechanismen von Wasserstoffperoxid, Ammoniak, Nitrit und Nitrat eingegangen wird.

2.1 Kapazitiv-gekoppelte RF-Atmosphärendruckplasmen

Der Begriff Plasma kommt aus dem Griechischen und bedeutet „das Geformte“ bzw. „das Gebildete“ [11]. Dwight R. Nicholson definiert es als Gas von geladenen Teilchen, in welchem die kinetische Energie der Teilchen deutlich größer ist als deren potenzielle Energie resultierend aus der Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn [12]. Francis F. Chen hingegen definiert es als quasineutrales Gas mit geladenen und neutralen Teilchen, welche ein kollektives Verhalten aufweisen [13]. Plasmen werden oft in Niederdruck-, Atmosphärendruck- und Hochdruckplasmen unterschieden [14]. In dieser Arbeit werden Atmosphärendruckplasmen betrachtet.

Um ein Atmosphärendruckplasma zu formen wird zwischen zwei Elektroden eine Spannung angelegt [15]. Ist die Spannung hoch genug, bildet sich in dem dazwischen liegenden Gas ein Funke, das Plasma zündet [15]. Diese Zündspannung hängt vom Produkt aus Druck p und dem Elektrodenabstand d ab und ist aus der gasspezifischen Paschenkurve zu identifizieren [15]. Im Fall des Atmosphärendruckplasmas ist $p = 1 \text{ atm}$. Die Paschenkurve besitzt ein Minimum für pd , welcher in der verwendeten Apparatur im Mikrometerbereich liegt, weswegen es sich um ein μ -Plasma handelt.

Auch wenn es mittlerweile Möglichkeiten gibt, Atmosphärendruckplasmen mit Gleichspannung zu betreiben [16], wird in dieser Arbeit wie mehrheitlich [16] Wechselspannung verwendet. Aufgrund der verwendeten Frequenz von $f_{RF} = 13,56 \text{ MHz}$, welches eine Radiofrequenz (RF) ist, handelt sich um ein kapazitiv-gekoppeltes RF-Atmosphärendruckplasma. Die Eigenfrequenz des Plasma, die Plasmafrequenz

$$\omega_e = \sqrt{\frac{n_e \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e}} \quad (1)$$

liegt unter der Annahme einer Elektronendichte n_e in der Größenordnung 10^{16} m^{-3} [17] zwei Größenordnungen über f_{RF} . Da die Ionenmasse größer ist, liegt die Frequenz der Ionen entsprechend niedriger. Aus diesem Grund nehmen die Ionen nicht an der durch die Wechselspannung erzeugten Oszillation teil [18]. Da die Elektronendichte

kleiner als 10^{19} m^{-3} ist, stellt sich kein thermisches Gleichgewicht ein, die Temperatur der Elektronen ist also deutlich höher [19].

Kapazitiv-gekoppelte RF-Atmosphärendruckplasmen haben zwei Betriebsmodi, die Ω -Mode und die Penning-Mode [20]–[22]. Oftmals werden die von den zugehörigen Townsendkoeffizienten stammenden Bezeichnungen α -Mode und γ -Mode noch verwendet, obwohl die ursprünglichen Gründe für die Bezeichnung nur in Teilen zutreffen [20]. Die Ionisation durch Expansion der Randschichten geht auf das hohe elektrische Feld im Innern des Plasmas zurück und weist an den Ecken Extrema auf [20][21]. Aufgrund der geringen Leitfähigkeiten der Elektronen im Innern, ist es vor allem ein Driftfeld [20]. Im Unterschied zu Niedrigdruckplasmen findet auch durch die Kompression der Randschichten ein Heizen der Elektronen statt und nicht nur durch die Expansion [20][23]. Diese zusätzliche Heizung basiert auf einer zusätzlichen negativ geladenen Raumladungszone, die dadurch entsteht, dass einige Elektronen aufgrund Kollisionen bei hohem Druck der Kompression nicht folgen können [20]. Die Bezeichnung Ω -Mode geht auf Hemke et al. zurück, die diese wählten, da der dominierende Ionisierungsprozess in dieser Mode die ohm'sche Heizung im Bulk ist [21]. Während der γ -Mode in Niedrigdruckplasmen von Sekundäremissionen geprägt ist, kommen bei einem Atmosphärendruckplasma zusätzlich Ladungstransport, Elektronenreflektion und Penning-Ionisation hinzu, letztere steht Pate bezüglich des Namen Penning-Mode [20] [22].

2.2 Plasmachemie

Plasmachemie ist organisierte Chemie in oder durch Plasma [24]. Zu den elementaren Reaktionen gehören unter anderem die folgenden von Lieberman und Lichtenberg [25] beschriebenen Reaktionen:

- Dissoziation durch einen Elektronenstoß ($e^- + AB \longrightarrow A + B + e^-$)
- normale Ionisation ($e^- + AB \longrightarrow AB^+ + 2e^-$)
- dissoziative Elektronenanlagerung ($e^- + AB \longrightarrow A + B^-$)
- chemische Reaktion in der Gasphase ($A + B \longrightarrow C + D$)
- vibratorische Anregung vom Grundzustand g in einen vibratorisch angeregten Zustand v ($e^- + AB(g) \longrightarrow AB^- \longrightarrow AB(v) + e^-$)
- Transport und Reaktionen an der Oberfläche

Ein Plasma im thermischen Gleichgewicht hat konstante Teilchendichten [26]. Aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen von Elektronen und Ionen, befindet sich das System nicht im thermischen Gleichgewicht [26]. In diesem Fall sind sogenannte Ratenkoeffizienten notwendig, um die Teilchendichten zu ermitteln [26]. Ratenkoeffizienten sind oft abhängig von der Energieverteilung, Temperatur des Gases oder der Temperatur der Elektronen [25], [26]. Im Falle einer Reaktion ersten Grades



mit dem Ratenkoeffizienten k gilt für die zeitliche Entwicklung der Teilchendichten von A und B [26]

$$\frac{dn_A}{dt} = -n_A k \text{ und } \frac{dn_B}{dt} = n_A k. \quad (3)$$

Die Ratenkoeffizienten der im Folgenden beschriebenen Gleichungen sind im Anhang A.3.

2.3 Produktion von reaktiven Spezies mithilfe von Plasmen

In den folgenden Abschnitten werden die Produktionsmechanismen der für diese Arbeit relevanten Spezies betrachtet.

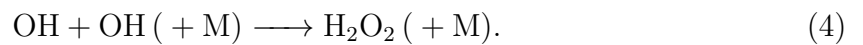
2.3.1 Wasserstoffperoxid

Für die Bildung von H_2O_2 ist die Bildung von Hydroxylradikalen (OH) notwendig [27]. Die Bildung von OH hängt von der Gaszusammensetzung, der Elektronendichte, der Dichte der negativen Ionen, der Gastemperatur T_G und der Elektronentemperatur T_E ab [28]. Die dominanten Prozesse zur Bildung von OH aus H_2O in einem Atmosphärendruckplasma sind [27]:

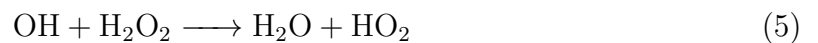
- $e^- + H_2O \longrightarrow H + OH + e^-$ (43,99 % der Gesamtproduktion (GP) [27])
- $H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH$ (12,21 % der GP [27])
- $e^- + H_2O \longrightarrow H^- + OH$ (8,96 % der GP [27])

Zu diesen Bildungsprozessen kommen insbesondere noch Prozesse dazu, bei denen bereits OH im System vorhanden war oder ist [27].

Wasserstoffperoxid bildet sich aus OH nahezu ausschließlich (99,86 % [27]) über die Reaktion [29]



OH ist allerdings nicht nur Produktionsquelle für Wasserstoffperoxid, sondern auch durch



die Hauptverlustquelle mit 42,92 % [27] [29].

Tabelle 1: Bindungsenthalpien verschiedener Moleküle [30]

Molekül	Bindungsenthalpien/kJ mol ⁻¹	Bindungsenthalpien pro Teilchen/eV
N ₂	945	9,79
O ₂	498	5,16
H ₂ O	464	4,81

2.3.2 Ammoniak

Es gibt zwei mögliche Entstehungswege für Ammoniak mithilfe eines Plasmajets. Zum einen die Produktion im Plasma, zum anderen durch die Plasma-Flüssigkeitswechselwirkung mit dem behandelten Wasser [31]. Bei Letzterem entsteht durch jene zunächst über die Reaktion



NH [1]. In dem Wasser reagiert das NH nun über zwei Reaktionschritte



weiter zu Ammoniak [1]. Wie üblich ist das Ammoniak im Wasser gelöst [1] und reagiert als Base mit dem Wasser gemäß



Dabei liegt das Gleichgewicht jedoch weitgehend auf der Seite des Wassers und des Ammoniaks [32].

Die Möglichkeit im Plasma Ammoniak zu produzieren basiert darauf, sowohl die Bindung des Wassermoleküls als auch die Bindung des Stickstoffmoleküls aufzubrechen [33], wobei letzteres wegen der größeren Bindungsenthalpie schwieriger ist (siehe Tabelle 1). Wahrscheinliche Reaktionen dafür sind

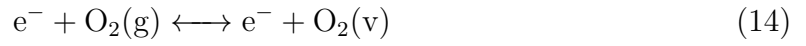
- $\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H} + \text{OH} + \text{e}^-$,
- $\text{e}^- + \text{N}_2 \longrightarrow \text{e}^- + 2\text{N}$ und
- $\text{N}_2 + \text{M} \longrightarrow 2\text{N} + \text{M}$.

Aus dem entstandenen H und N kann in dem folgenden mehrstufigen Prozess Ammoniak entstehen [33].



2.3.3 Nitrit und Nitrat

Für die Nitrit- und Nitratproduktion mit Hilfe von Plasmen gibt es zwei verschiedene Produktionswege. Der eine Produktionsweg geht über Reaktionen von Sauerstoff und Stickstoff. Die Bildung von NO als Vorstufe von NO₂ und NO₃ verläuft über den Zeldovichmechanismus [33]. Dabei sind vibratorische Anregungen der Stickstoff- und Sauerstoffatome förderlich, da insbesondere die Dreifach-Bindung des Stickstoffs aufgrund der hohen Bindungsenthalpie (siehe Tabelle 1) sehr stabil ist [34]. Die vibratorischen Anregungen erfolgen durch Elektronenstöße gemäß



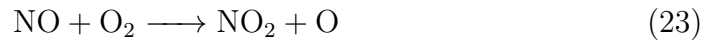
mit dem Grundzustand g und einem vibratorisch angeregten Zustand v [34]. Desweiteren muss zumindest N₂ oder O₂ aufgespalten werden. Dies geschieht meist über eine der folgenden Reaktionen [34]:



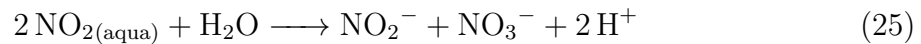
Für die Bildung von NO reagiert das Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom mit dem Stickstoff- bzw. Sauerstoffatom gemäß [34]:



Vervloessem et al. stellten bei ihrem Plasma (80 % Stickstoff, 20 % Sauerstoff) fest, dass der größte Teil des nicht durch Wiederaufspaltung von NO_2 gebildeten NO auf die Reaktion mit dem vibratorisch angeregten $\text{N}_2(\text{v})$ zurückgeht (ca. 80 %), gefolgt von der Reaktion mit dem $\text{O}_2(\text{v})$ (ca. 11 %) und der Reaktion mit $\text{O}_2(\text{g})$ (ca. 8 %) [34]. Die Reaktion mit dem Stickstoff im vibratorischen Grundzustand ist zu vernachlässigen (ca. 1%) [34]. Auch dies ist wahrscheinlich auf die hohe Bindungsenthalpie des Stickstoffmoleküls zurückzuführen. NO_2 entsteht dann durch die beiden Reaktionen



wobei letztere nach Vervloessem et al. mit ca. 96 % die Hauptquelle ist [34]. Wenn sich das NO_2 später im Wasser gelöst hat ($\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO}_{2(\text{aqua})}$), entstehen bei einer Reaktion mit Wasser gemäß



Nitrit- und Nitrationen [33]. Neben dem Produktionsweg über Sauerstoff existiert auch ein Produktionsweg über Wasser. Dabei werden wie für die Produktion von H_2O_2 Hydroxylradikale (Bildung der Hydroxylradikale siehe 2.3.1), als auch Stickstoffatome (Bildung siehe 15 und 17) benötigt [33]. Gemäß



entsteht dann NO [33]. Durch die folgenden Reaktionen mit den Hydroxylradikalen



entstehen HNO_2 und HNO_3 [33], die sich im Wasser schrittweise gemäß



zu Nitrit- und Nitrationen lösen [33]. Zu Bedenken ist allerdings, dass für die Bildung von HNO_3 die Bildung von NO_2 über einen anderen Weg nötig ist.

3 Aufbau und experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird zuerst die Plasmaquelle und der allgemeine Aufbau zum Betrieb dieser beschrieben. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden die verschiedenen verwendeten Diagnostiken sowie das Vorgehen bei der Plasmabehandlung erläutert.

3.1 Plasmaquelle

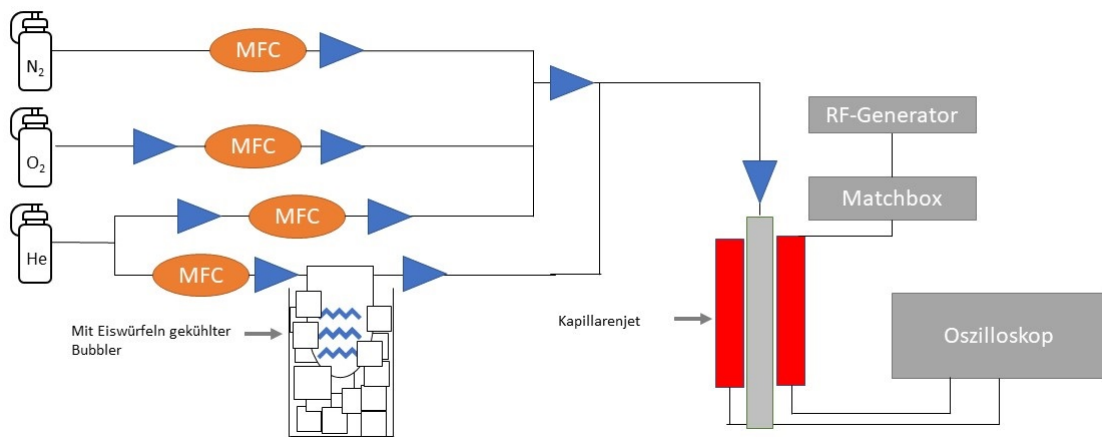


Abbildung 1: Schematische Skizze des Aufbaus

Als Plasmaquelle wird ein Kapillarenjet aus der Gattung der Mikroatmosphären-druckplasmajets (μ -APPJ) verwendet. Er wurde von Winzer et al. [5] auf Basis des mit Radiofrequenz betriebenen Plasmajets der European Cooperation in Science and Technology, kurz COST-Jet, entwickelt. In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau des Jets inklusive der Gasleitungen und angeschlossenen Geräten zu sehen, wobei der Kapillarenjet im Wesentlichen aus zwei Elektroden und einer gasdurchflossenen Glaskapillaren besteht. Im Falle dieser Arbeit wird eine Glaskapillare verwendet, die nach Herstellerangaben einen quadratischen Innenquerschnitt von $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ bei einer Wandstärke von $0,2\text{ mm}$ und einer Länge von $(100 \pm 10)\text{ mm}$ hat. Der Elektrodenabstand beträgt $1,4\text{ mm}$.

Sofern von Gasflüssen zu lesen ist, handelt es sich um den Massenfluss.

Der Kapillarenjet wird immer mit einem Gesamtgasfluss von 1 slm ($1\text{ Standardliter pro Minute}$) betrieben, wobei den Hauptbestandteil das verwendete Trägergas Helium einnimmt. Ein Teil des Helium wird dabei über den sogenannten Bubbler geleitet, einem Glasgefäß, welches mit Wasser gefüllt ist. Während der Fluss über den Bubbler (Φ_{Bubbler}) als feuchtes Helium bezeichnet wird, wird der nicht umgeleitete Fluss (Φ_{He}) als

trockenes Helium bezeichnet. Der Bubbler wird mit einem Gemisch aus 0,9l Eiswürfeln und 0,4l im Kühlschrank gekühlten Wasser gekühlt. Innerhalb der Arbeitsgruppe wurde festgestellt, dass das Wasser im Bubbler bei dieser Kühlung eine Temperatur von $1,4^\circ\text{C}$ annimmt [6]. Die Wasserkonzentration im Plasma $c_{\text{H}_2\text{O}}$ berechnet sich durch

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Phi_{\text{Bubbler}}}{\Phi_{\text{Gesamt}}} c_{\text{H}_2\text{O},\text{bubbler}}, \quad (31)$$

wobei Φ_{Gesamt} der gesamte Gasfluss und $c_{\text{H}_2\text{O},\text{bubbler}}$ die Wasserkonzentration im Bubbler ist [35]. Die Wasserkonzentration im Bubbler wiederum berechnet sich über den Dampfdruck des Wassers $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T)$ und dem Gesamtdruck, welcher hier dem Atmosphärendruck ρ_{Air} entspricht. Es gilt

$$c_{\text{H}_2\text{O},\text{bubbler}} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T)}{\rho_{\text{Air}}} 10^6 \text{ ppm} \quad (32)$$

[35].

Zur Berechnung des Dampfdruck des Wassers wird die Näherung

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T/\text{K}) = 10^{7,6543 - \frac{1435,264}{T - 64,848}} \text{ hPa} \quad (33)$$

verwendet [36]. Mit $T = (1,4 \pm 0,5)^\circ\text{C} = (274,55 \pm 0,50) \text{ K}$ ergibt sich aus Gleichung (33) ein Dampfdruck von $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = (6,5 \pm 0,3) \text{ hPa}$. Wird dieser Wert zusammen mit dem Atmosphärendruck von $\rho_{\text{Air}} = 1013,25 \text{ hPa}$ in Gleichung (32) eingesetzt, ergibt sich eine Konzentration von $c_{\text{H}_2\text{O},\text{bubbler}} = (6400 \pm 300) \text{ ppm}$. Für die Berechnungen des Fehlers wurde die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung verwendet.

Tabelle 2: Wasserkonzentration in Abhängigkeit der verwendeten Gasflüsse durch den Bubbler

$\Phi_{\text{total}}/\text{slm}$	$\Phi_{\text{bubbler}}/\text{slm}$	$c(\text{H}_2\text{O})/\text{ppm}$	$\Delta c(\text{H}_2\text{O})/\text{ppm}$
1	0	0	0
1	0,1	640	30
1	0,5	3200	200

In dieser Arbeit werden Flüsse von 0 slm, 0,1 slm und 0,5 slm über den Bubbler geleitet. Die zugehörigen Konzentrationen wurden aus Gleichung (31) und der berechneten Wasserkonzentration im Bubbler ($c_{\text{H}_2\text{O},\text{bubbler}} = (6400 \pm 240) \text{ ppm}$) bestimmt und sind in Tabelle 2 zu finden.

Neben dem Trägergas Helium, wird auch Sauerstoff und Stickstoff beigemischt. Untersucht werden Stickstoffflüsse (Φ_{N_2}) von 0 sccm, 1 sccm, 5 sccm, 10 sccm und 20 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute, 1 slm = 1000 sccm) und Sauerstoffflüsse (Φ_{O_2}) von

0 sccm und 1 sccm. Es ergeben sich insgesamt 30 untersuchte Plasmazusammensetzung (5 verschiedene $\Phi_{\text{N}_2} \times 3$ verschiedene $c_{\text{H}_2\text{O}} \times 2$ verschiedene Φ_{O_2}). Geregelt werden die Gasflüsse über Massflowcontroller (MFC). Die Positionen der MFC's sind in der schematischen Skizze des Aufbaus 1 zu sehen. Während Φ_{He} und Φ_{Bubbler} durch die MFC's des Heliumflusses jeweils auf 2 slm begrenzt sind, begrenzen die MFC's Φ_{N_2} auf maximal 20 sccm und Φ_{O_2} auf maximal 1 sccm.

Die Leistung wird über einen Radiofrequenzgenerator (13,56 MHz, Coaxial Power Systems) und eine Matchbox (Coaxial Power System MMN 150-13) eingekoppelt. Die Leistung, Spannung und Stromstärke wird dabei über ein Oszilloskop (Teledyne LeCroy HDO6104A, 10GS/s, 1 GHz) überwacht. Die Spannung wird mit Hilfe einer Pickupsonde an der Elektrode, wo die Leistung eingekoppelt wird, bestimmt. Um die Spannung zu messen, muss vorab ein Kalibrierungsfaktor bestimmt werden. Der Kalibrierungsfaktor wird mithilfe einer Hochspannungssonde bestimmt [4] und muss nach Umbauten am Jet (Kapillarentausch, Kabeltausch etc.) neu bestimmt werden. Für diese Arbeit lag der Kalibrierungsfaktor stets zwischen 185 und 200. Die Stromstärke wird an der anderen Elektrode über den Spannungsabfall an einem $4,7 \Omega$ [4] Widerstand bestimmt. Strom und Spannung sind um eine Phase $\Delta\phi$ verschoben. Für die Leistungsberechnung ist es noch notwendig eine Referenzphasenverschiebung $\Delta\phi_0$ ohne Plasma zu bestimmen. Zusammen mit den Effektivwerten der Spannung U_{eff} und der Stromstärke I_{eff} sowie der Kreiszahl π erfolgt die Berechnung durch [4], [17]

$$P = U_{\text{eff}} \cdot I_{\text{eff}} \cdot \cos\left(-\frac{\pi}{2} + \Delta\phi - \Delta\phi_0\right). \quad (34)$$

3.2 Leistungsvariation

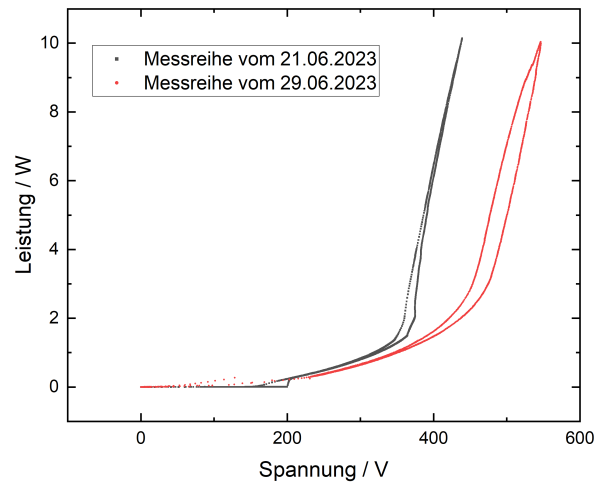


Abbildung 2: Powerkurven bei einem Gasgemisch von 1 slm Helium und 1 sccm Stickstoff

Die Leistungsvariation wird durchgeführt, indem sukzessive der Output am Radiofrequenzgenerator von 0 % erhöht wird, bis die Leistung von 10 W erreicht ist. Anschließend wird der Output wieder auf 0 % verringert. Mit dem Oszilloskop wird die Leistung und die Spannung gemessen und anschließend gegeneinander aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass die Justage großen Einfluss auf die entstanden Kurven, welche im Weiteren als Leistungskurven bezeichnet werden, hat. Dabei unterscheiden sich die Leistungskurven in der Form kaum, vielmehr sind die Kurven bei Justagen mit schlechterer Leistungseinkopplung zu höheren Spannungen verschoben und entsprechend gestreckt (siehe Abb.2). Zu sehen ist auch, dass in der Messreihe vom 21.06.2023 in die Penning-Mode kleine Zacken in der Kurve auftauchen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Übergang in die Penning-Mode nicht in allen Bereichen des Plasmas gleichzeitig passiert. Bei einer Zacke wechselt ein zusätzlicher Bereich in die Penning-Mode. Die in dieser Arbeit aufgenommenen Leistungskurven wurden alle bei derselben Justage wie die Messreihe vom 21.06.2023 aufgenommen.

3.3 Flüssigkeitsbehandlung mit Plasmajet

Der Aufbau zur Plasmabehandlung von Flüssigkeiten ist (unter anderem) in Abb. 3 zu sehen. In der Regel wurden 3 ml eines (freundlicherweise vom Lehrstuhl für angewandte Mikrobiologie (Bandow, ebenfalls RUB) zur Verfügung gestellten) Phosphatbuffers ($c_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = 38,7 \text{ mM}$, $c_{\text{K}_2\text{HPO}_4} = 61,3 \text{ mM}$, $\text{pH} = 7,0$) behandelt. Lediglich für die spektrophotometrische Bestimmung der Wasserstoffperoxidkonzentration ($c_{\text{H}_2\text{O}_2}$) wurden 3 ml destilliertes Wasser versetzt mit Schwefelsäure (H_2SO_4) und Ammoniummetavanadat NH_4VO_3 behandelt. Dabei wurde die von Nogueira et al. bestimmte Kombination aus minimalem Stoffverbrauch mit höchster Absorption benutzt ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,058 \text{ mM}$, $c_{\text{NH}_3\text{VO}_4} = 6,2 \text{ mM}$) [37]. Die Behandlungsdauer betrug immer 5 min bei einer Plasmaleistung von 6 W im Abstand von 15 mm zum Kapillarenende (lehrstuhlinterne Information [6]). Das Kapillarenende ist wiederum 10 mm vom Elektrodenende entfernt (lehrstuhlinterne Information).

3.4 Optische Emissionsspektroskopie

Um die optischen Emissionsspektren zu bestimmen, wird mit einer Faser in das Plasma geschaut. Die Faser leitet das aufgenommene Licht weiter zu einem Spektrometer (auch zu sehen in Abb. 3).

Als Spektrometer für die in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren wird das von Avantis hergestellte Avaspec-ULS 2049x64Tec-Evo verwendet, welches mit dem Programm Avasoft gesteuert wird. Bei dem Avaspec-ULS 2049x64Tec-Evo handelt sich um

ein Breitbandspektrometer mit einem optimalen Detektionsbereich zwischen 250 nm und 770 nm. Dies hat zur Folge, dass die Sauerstofflinie bei 777 nm außerhalb des optimalen Detektionsbereich liegt, sodass der Vergleich der absoluten gemessenen Intensitäten in seiner Aussagekraft begrenzt ist.

Während der Plasmabehandlung wird hingegen zur Kontrolle das HR4000CG-UV-NIR der Firma OceanOptics verwendet. In erster Linie unterscheidet es sich durch die geringeren aufgenommenen Lichtmengen. Die Bandbreite des optimalen Detektionsbereich liegt zwischen 200 nm und 1100 nm. Es wird mit dem Programm Spectrasuite gesteuert, mit welchem auch die Spektren ausgegeben werden.

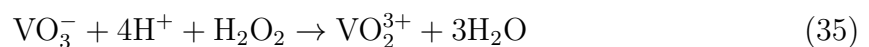
3.5 Spektrophotometrie

Zur Bestimmung der Konzentrationen von H_2O_2 , NO_2^- und NO_3^- wird ein spektrophotometrischer Ansatz verwendet. Dabei reagiert die Substanz, dessen Konzentration bestimmt wird, mit einer Substanz aus dem Assay zu einer Substanz, die bei einer bestimmte Wellenlänge absorbiert [38]. Daraus lässt sich die Konzentration quantitativ bestimmen [38].

Der schematische Aufbau ist in Abb. 3 zu sehen. Mit einer laserstabilisierten Breitbandlampe (EQ-99X LDLS, Energetiq Technology Inc., Wellenlängenbereich 170 nm bis 2500 nm) wird die behandelte Kuvette bestrahlt, der ausgehende Strahl wird mithilfe eines Wellenlängenfilters gefiltert. Mit einer Faser wird dieses Licht schließlich registriert und mithilfe des bereits in 3.4 beschriebenen Spektrometer Avantis Avaspec-ULS 2049x64Tec-Evo verarbeitet.

3.5.1 Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffperoxid

Es wurden, wie im Abschnitt 3.3 beschrieben, 3 ml destilliertes Wasser, welche mit Schwefelsäure ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,058 \text{ mM}$) und Ammoniummetavanadat ($c_{\text{NH}_3\text{VO}_4} = 6,2 \text{ mM}$) versetzt wurden, behandelt. Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) wird zur Bestimmung der Konzentration von H_2O_2 verwendet. Der Metavanadatteil (VO_3) reagiert in einer sauren Umgebung mit H_2O_2 zu ionisierten Peroxovanadium und Wasser [37]:



Durch die Reaktion mit dem Wasserstoffperoxid wird die leicht gelbliche Vanadatlösung rot-orange gefärbt [37]. Das Intensitätsmaximum befindet sich bei einer Wellenlänge von 450 nm [37], weswegen die zugehörigen Absorptionsmessungen alle

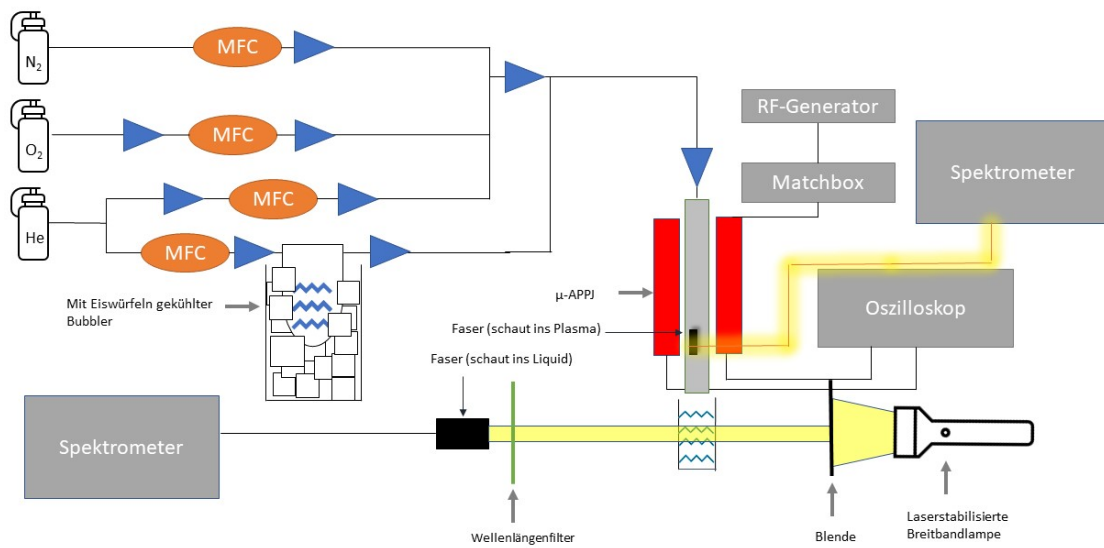


Abbildung 3: Schematische Skizze des Aufbaus zur Plasmabehandlung und spektrophotometrischen Detektion

bei einer Wellenlänge von 450 nm durchgeführt wurden. Das Spektrum des hierfür verwendeten Breitbandfilters befindet sich in Abb. 4. Die Absorption A wird mittels des Zehnerlogarithmus des Verhältnisses der Intensität I zur Referenzintensität I_0 berechnet ($A = -\log_{10}(I/I_0)$). Nach dem Gesetz von Beer-Lambert

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = \epsilon lc \quad (36)$$

besteht mit dem spektralen Absorptionskoeffizient ϵ und der Wegstrecke des Lichts l durch das Medium ein linearer Zusammenhang der Absorption zur Konzentration c des

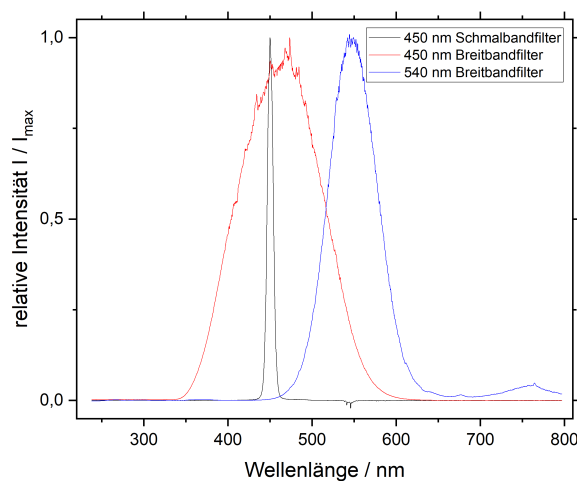


Abbildung 4: Spektrum der verwendeten Wellenlängenfilter

für die Absorption verantwortlichen Stoffes. [39]

Um aus den gemessenen Absorptionen die unbekannten Konzentrationen zu bestimmen, ist es notwendig eine Kalibrierung mit bekannten Konzentrationen durchzuführen. Es wurden dazu Wasserstoffperoxidkonzentrationen ($c_{\text{H}_2\text{O}_2}$) von 0,289 mM, 0,482 mM, 0,673 mM, 0,864 mM, 1,055 mM, 1,245 mM und 1,435 mM verwendet. Insgesamt kamen 3 Kalibrierungen zum Einsatz:

- Kalibrierung vom 29.06.2023 (siehe Abb. 5 a)), Steigung $m = (0,253 \pm 0,005)$ a.u./mM, $\text{korr. } R^2 = 0,997$
- Kalibrierung vom 07.07.2023 (siehe Abb. 5 b)), Steigung $m = (0,293 \pm 0,009)$ a.u./mM, $\text{korr. } R^2 = 0,994$
- Kalibrierung vom 10.07.2023 (siehe Abb. 5 c)), Steigung $m = (0,338 \pm 0,005)$ a.u./mM, $\text{korr. } R^2 = 0,998$

Aus anderen lehrstuhlinterne Arbeiten (v.a. [6]) ist die verwendete Fehlerabschätzung von 16 % bekannt, wobei die Hauptunsicherheit in dem Einsetzen der unterschiedlichen Küvetten an die exakt gleiche Position liegt.

Letztendlich wurden zwei Messreihen bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200$ ppm durchgeführt (eine bei der Kalibrierung vom 29.06.2023 und eine bei der vom 10.07.2023) sowie eine bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 640$ ppm (bei der Kalibrierung vom 07.07.2023). Die Werte zu $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200$ ppm sind die Mittelwerte der beiden Messreihen, als Fehler wird weiterhin 16 % angenommen. Aufgrund der mangelnden Erfolgsaussicht Wasserstoffperoxid bei $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0$ ppm zu detektieren, basierend auf Testmessungen und dem Wissen aus anderen lehrstuhlinterne Arbeiten (wieder v.a. [6]), dass in einem Heliumplasma ohne Wasser kein $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ entsteht, wurden keine Messreihen bei $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0$ ppm durchgeführt.

Mit dieser Methode $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ zu bestimmen, ist es grundsätzlich möglich auch in-situ-Messungen durchzuführen und damit Zeitverläufe aufzunehmen. Durch die Zugabe von Sauer- und insbesondere Stickstoff sind die Diffusions- und Konvektionsprozesse allerdings so gestört, dass keine sinnvollen Zeitverläufe entstehen, wie aus Testmessungen ersichtlich wurde. Aus diesem Grunde wird eine Auswahl der aufgenommenen Zeitverläufe stattdessen im Anhang A.2 präsentiert.

3.5.2 Bestimmung der Konzentration von Nitrit

Die Nitritkonzentration c_{NO_2} wird mithilfe des Nitrite Assay Kit (Griess-Reagent) von Sigma-Aldrich (Merck) bestimmt. Dabei reagiert NO_2^- zuerst mit Sulfanilamid und das Produkt daraus mit Naphthylethylenediamine zu einem Azofarbstoff (siehe Abb. 6)

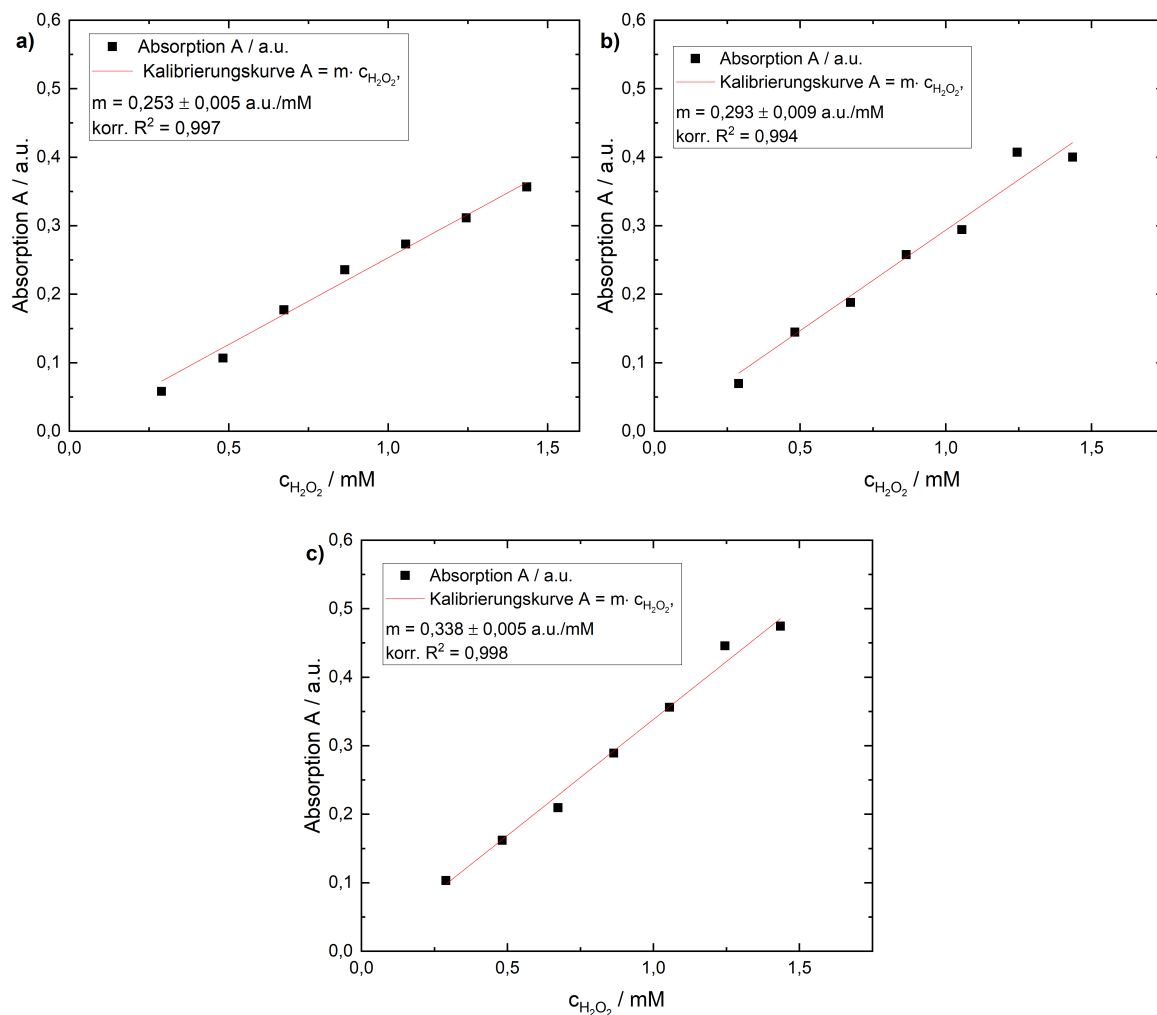


Abbildung 5: Kalibrierungen zur Bestimmung der $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ mithilfe des spektrophotometrischen Ansatzes a) Kalibrierung vom 29.06.2023, b) Kalibrierung vom 07.07.2023, c) Kalibrierung vom 10.07.2023

[40].

Je nach Quelle befindet sich das Intensitätsmaximum bei unterschiedlichen Wellenlängen [41], bei diesen Messungen wurde es bei 540 nm angenommen und ein entsprechender Breitbandfilter verwendet (Spektrum siehe Abb. 4). Zur Bestimmung der Konzentration wurde erneut der Zusammenhang zur Absorption mithilfe des Gesetzes von Beer-Lambert (Gleichung (36)) genutzt. Von der plasmabehandelten Flüssigkeit wurde eine Flüssigkeitsmenge entnommen und mit einem Buffer auf 100 μl aufgefüllt, welche mit 10 μl des Gießreagent I, 10 μl des Gießreagent II und 80 μl in der Reihenfolge vermischt wurden. Anschließend folgten 10 min Inkubationszeit im Dunkeln. Die Verdünnung ist aufgrund des begrenzten Validitätsbereich bis 0,1 mM für die meisten Proben nötig. Die gemessenen Konzentrationen sind immer für 100 μl , sodass diese noch mit einem Verdünnungsfaktor (hier 1,2,5, 10 oder 20) multipliziert werden müssen. Die nötige Kali-

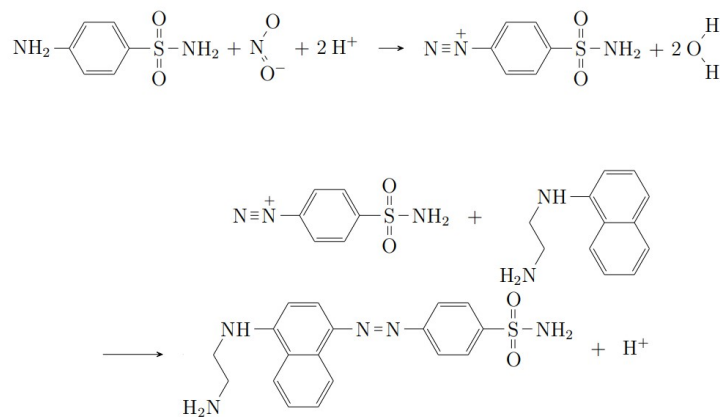


Abbildung 6: Reaktionen des Griess Assays [40]

brierung wurde jeweils bei Nitritkonzentrationen ($c_{\text{NO}_2^-}$) von 0 mM, 0,02 mM, 0,04 mM, 0,06 mM, 0,08 mM und 0,1 mM durchgeführt. Insgesamt wurden drei Kalibrierungen durchgeführt:

- Kalibrierung vom 08.08.2023 (siehe Abb.7 a)), Steigung $m = (17,3 \pm 0,6)$ a.u./mM, y-Achsenabschnitt $k = (0,09 \pm 0,04)$ a.u./mM, $\text{korr.}R^2 = 0,992$
- Kalibrierung vom 09.08.2023 (siehe Abb.7 b)), Steigung $m = (18,5 \pm 0,6)$ a.u./mM, y-Achsenabschnitt $k = (0,01 \pm 0,04)$ a.u./mM, $\text{korr.}R^2 = 0,994$
- Kalibrierung vom 15.08.2023 (siehe Abb.7 c)), Steigung $m = (21,5 \pm 0,6)$ a.u./mM, y-Achsenabschnitt $k = (0,00 \pm 0,03)$ a.u./mM, $\text{korr.}R^2 = 0,993$

Die Kalibrierung vom 08.08.2023 wurde für die Proben bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ ppm verwendet, die Kalibrierung vom 09.08.2023 für alle Proben mit $c_{\text{H}_2\text{O}} = 640$ ppm oder 3200 ppm mit Ausnahme der Probe mit $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200$ ppm, $\Phi_{\text{N}_2} = 10$ sccm und $\Phi_{\text{O}_2} = 0$ sccm, für welche die Kalibrierung vom 15.08.2023 verwendet wurde.

Zur Fehlerbestimmung wurden bei vier Plasmazusammensetzungen jeweils drei Proben behandelt und anschließend vermessen. Es handelte sich um Plasmazusammensetzungen, die eine Verdünnung um den Faktor 10 oder 20 nötig machten. Aufgrund der bestimmten Werte (siehe Tabelle 3) erscheint es nicht sinnvoll einen relativen Fehler anzunehmen, sondern einen absoluten Fehler von 0,12 mM. Bei den deutlich niedrigeren Verdünnungsfaktoren 1 und 2 wurde, um dem Rechnung zu tragen, ein absoluter Fehler von einem Fünftel des bestimmten Fehlers, also 0,024 mM, angenommen.

3.5.3 Bestimmung der Konzentration von Nitrat

Die Bestimmung von Nitratkonzentration sollte durch Reduktion von Nitrat zu Nitrit und anschließender Anwendung des Griess Assays bestimmt werden [40]. Das verwendete

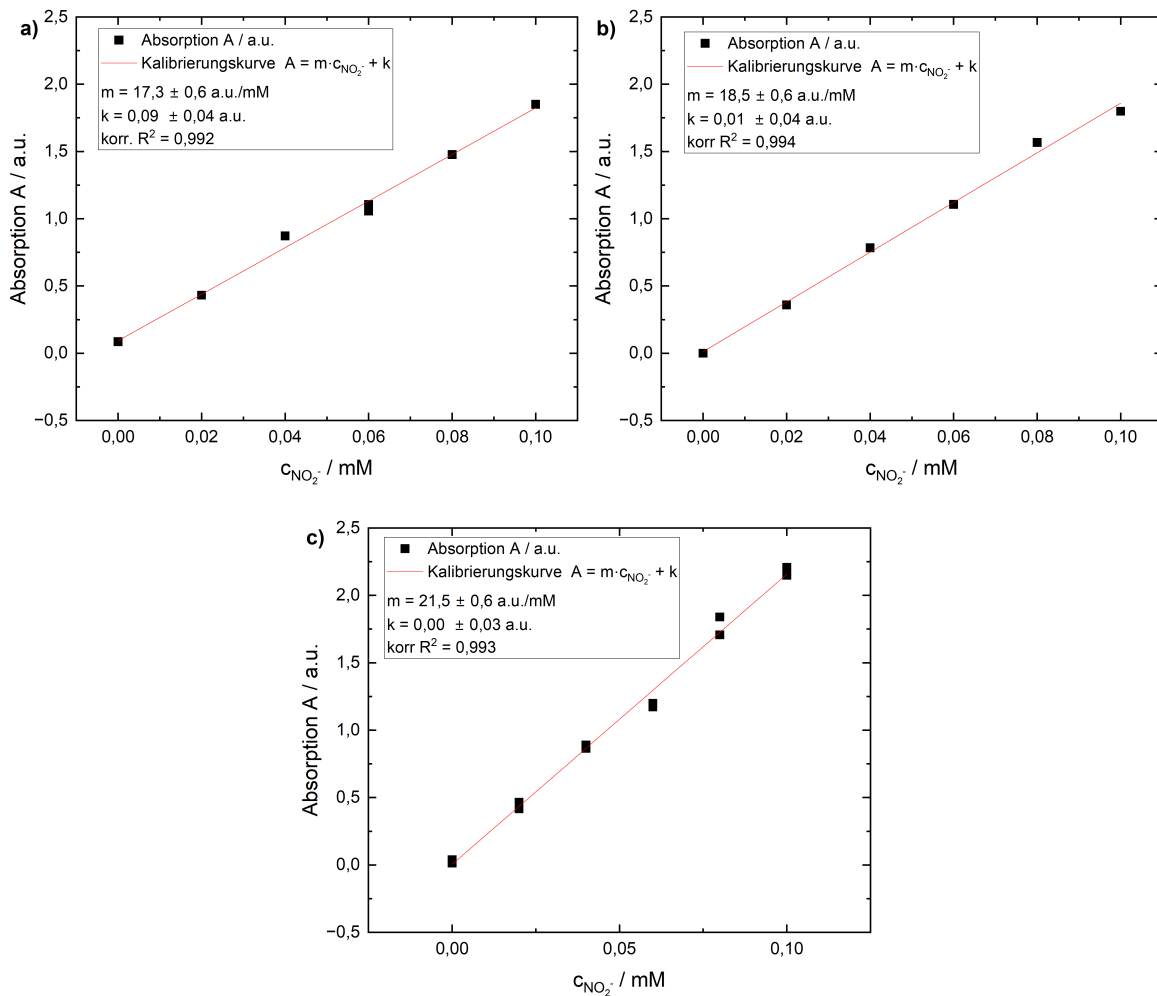


Abbildung 7: Kalibrierungen zur Bestimmung von $c_{\text{NO}_2^-}$ mithilfe des spektrophotometrischen Ansatzes a) Kalibrierung vom 08.08.2023, b) Kalibrierung vom 09.08.2023, c) Kalibrierung vom 15.08.2023

Testkit ist das „Nitrit/Nitrat-Assay-Kit, kolorimetrisch“ von Sigma-Aldrich (Merck). Die bestimmte Konzentration sollte dann der Konzentration von NO_2^- und NO_3^- entsprechen. Zum Erhalt der Nitratkonzentration wäre $c_{\text{NO}_2^-}$ von jener abgezogen worden.

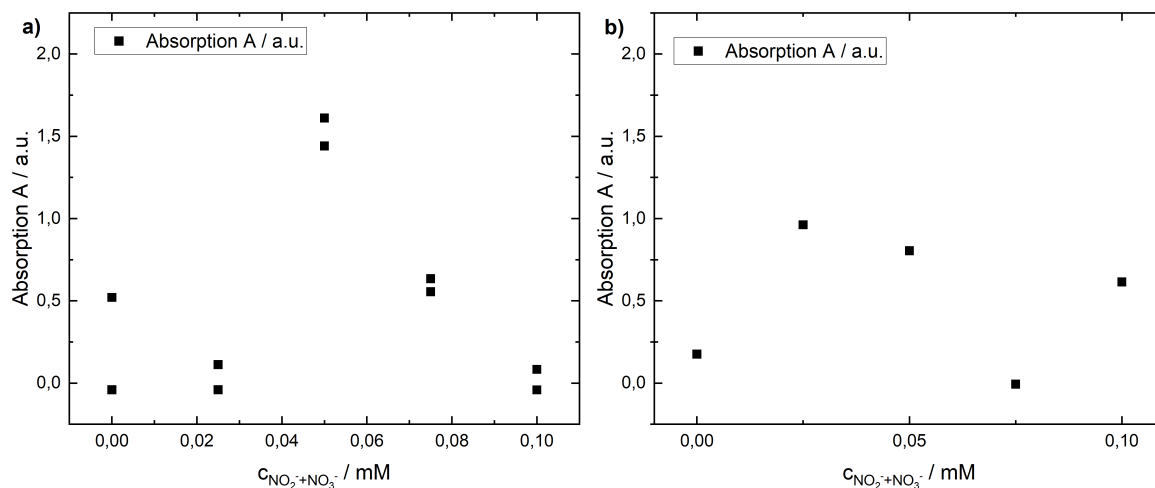
Da allerdings die Kalibrierung mit Konzentrationen von 0 mM, 0,025 mM, 0,05 mM, 0,075 mM und 0,1 mM keinen sinnvollen linearen Zusammenhang ergab (siehe Abb. 8), konnten keine Nitratkonzentrationen ($c_{\text{NO}_3^-}$) bestimmt werden.

3.6 Fluorimetrie

Die Fluorimetrie bezeichnet die Nutzung von Fluoreszenz organischer und anorganischer Verbindung mittels spektraler Zerlegung des Fluoreszenzlicht. In dieser Arbeit wird die Fluorimetrie zur Bestimmung der Ammoniakkonzentration c_{NH_3} genutzt. Dazu wird das „Ammonia Assay Kit MAK310-1KT“ von Sigma-Aldrich (Merck) basierend auf

Tabelle 3: Fehlerbestimmung zur Bestimmung von $c_{\text{NO}_2^-}$

$c_{\text{H}_2\text{O}}/\text{ppm}$	$\Phi_{\text{N}_2}/\text{sccm}$	$\Phi_{\text{O}_2}/\text{sccm}$	c_1/mM	c_2/mM	c_3/mM	$c_{\text{Mittelwert}}/\text{mM}$	$\Delta c/\text{mM}$
640	1	0	0,26	0,39	0,27	0,12	
640	10	1	1,65	1,48	1,51	1,55	0,09
3200	1	0	0,365	0,360	0,403	0,376	0,024
3200	10	1	0,971	0,975	0,968	0,971	0,004

Abbildung 8: Kalibrierungen zur Bestimmung von $c_{\text{NO}_2^-+\text{NO}_3^-}$ mithilfe des spektrophotometrischen Ansatzes a) Kalibrierung vom 01.08.2023, b) Kalibrierung vom 02.08.2023

der sogenannten o-Phthalaldehyde-Methode verwendet. Hierbei entsteht durch Reaktion von Ammoniak (NH_3) mit o-Phthalaldehyde (siehe Abb. 9) eine fluoreszierende Substanz. Die Anregung erfolgt bei 360 nm, die Emission bei 450 nm [33]. Aus der behandelten Flüssigkeiten wurden 20 μl entnommen und mit 180 μl des sogenannten „Working Reagent Mix“ (bestehend aus Buffer (91,8 %), Reagent A (4,1 %) und Reagent B (4,1 %)) vermischt und 15 min zur Inkubation dunkel gelagert.

Der Aufbau zur Vermessung der Fluoreszenz ist in Abb. 10 zu sehen. Die laserstabilisierte Breitbandlampe regt die fluoreszierende Substanz an. Eine Kamera registriert das durch einen 450 nm Schmalbandfilter (Spektrum siehe 4) aufgenommene Licht.

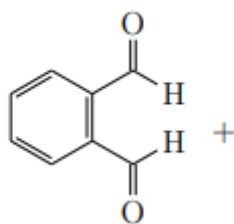


Abbildung 9: Chemische Struktur von o-Phthalaldehyde

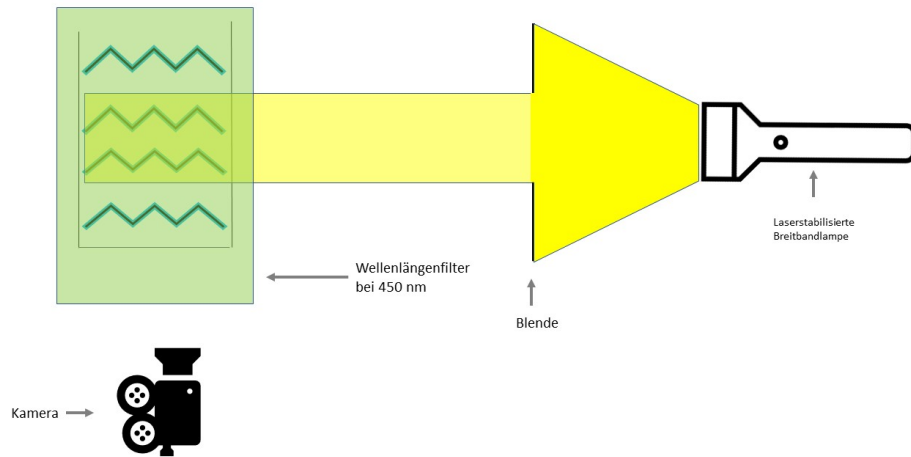


Abbildung 10: Aufbau der Fluoreszenzmessung

Die Intensitäten in dem Bereich der Flüssigkeit werden Pixel für Pixel aufaddiert. Um auf die Konzentrationen zu schließen ist eine Kalibrierung nötig, die bei $c_{\text{NH}_3} = 0 \text{ mM}$, $0,25 \text{ mM}$, $0,5 \text{ mM}$ und 1 mM erfolgt. Insgesamt wurden drei Kalibrierungen verwendet.

- Kalibrierung vom 21.07.2023 (siehe Abb.11 a)), Steigung $m = (86 \pm 6) \text{ a.u./mM}$, y-Achsenabschnitt $k = (97 \pm 3) \text{ a.u.}$, $\text{korr.}R^2 = 0,988$
- Kalibrierung vom 24.07.2023 (siehe Abb.11 b)), Steigung $m = (75 \pm 3) \cdot 10^6 \text{ a.u./mM}$, y-Achsenabschnitt $k = (32 \pm 4) \cdot 10^6 \text{ a.u.}$, $\text{korr.}R^2 = 0,962$
- Kalibrierung vom 25.07.2023 (siehe Abb.11 c)), Steigung $m = (151,1 \pm 1,7) \cdot 10^6 \text{ a.u./mM}$, y-Achsenabschnitt $k = (212,3 \pm 1,0) \cdot 10^6 \text{ a.u.}$, $\text{korr.}R^2 = 0,9996$

Um den Fehler abzuschätzen wurden jeweils drei Messungen für jede Plasmazusammensetzung durchgeführt und der Mittelwert als Messwert sowie die Standardabweichung als Fehler genommen. Eine Ausnahme bilden hierbei die Messungen bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ ppm}$. Die Messungen mit den Plasmazusammensetzungen $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{N}_2} = 0 \text{ scccm}$, $\Phi_{\text{O}_2} = 0 \text{ scccm}$ sowie $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{N}_2} = 0 \text{ scccm}$, $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ scccm}$, wurden zweimal (einmal bei der Kalibrierung vom 21.07.2023 und einmal bei der Kalibrierung 24.07.2023) durchgeführt, trotzdem wurden hier Mittelwert als Messwert sowie Standardabweichung als Fehler angenommen. Die anderen Messungen bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ ppm}$ wurden nur einmal (bei der Kalibrierung vom 21.07.2023) durchgeführt, der Fehler wurde hier mithilfe der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung aus der Kalibrierung bestimmt. Die Messungen bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 640 \text{ ppm}$ wurden bei der Kalibrierung vom 21.07.2023 durchgeführt, die Messungen bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200 \text{ ppm}$ je eine bei jeder der drei Kalibrierungen.

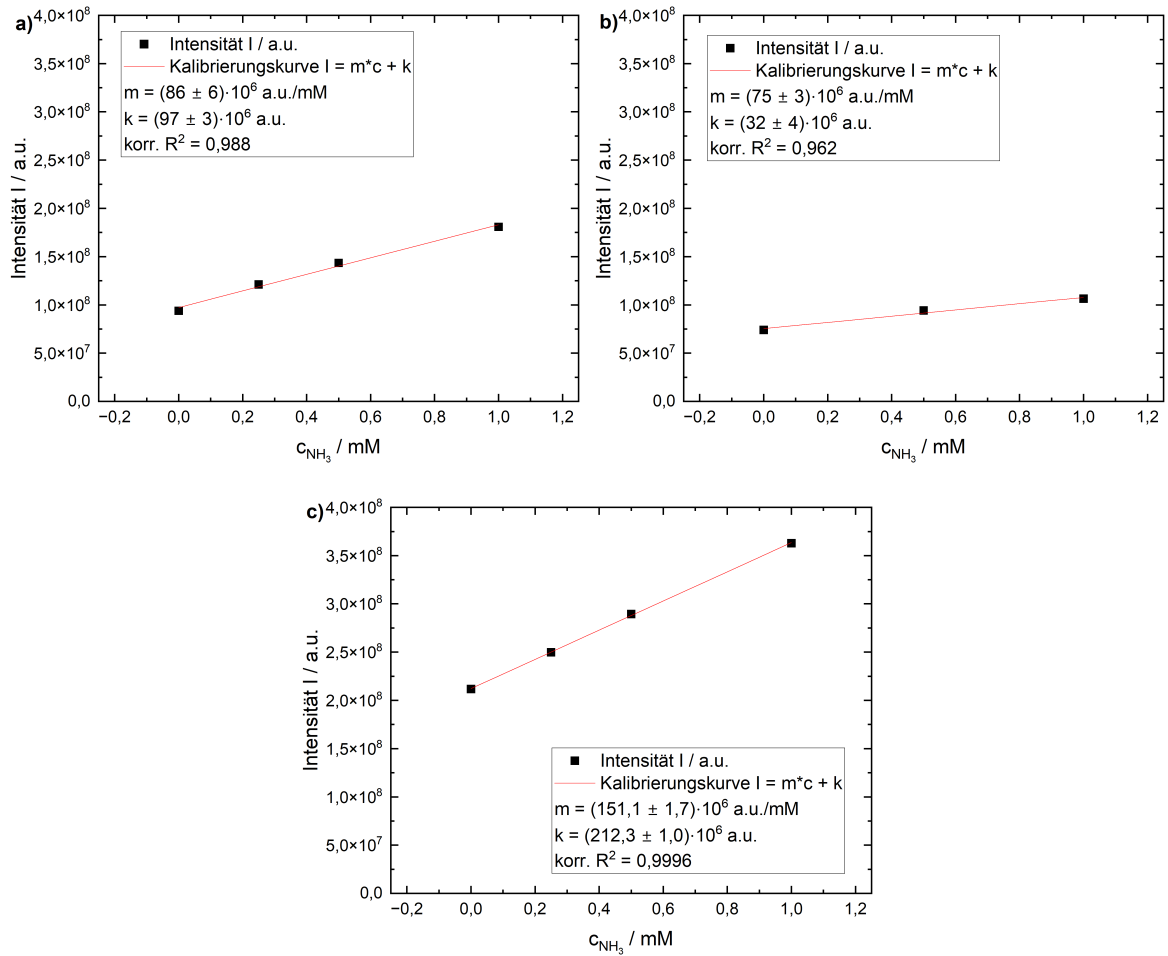


Abbildung 11: Kalibrierungen zur Bestimmung von c_{NH_3} mithilfe des fluorometrischen Ansatzes a) Kalibrierung vom 21.07.2023, b) Kalibrierung vom 24.07.2023, c) Kalibrierung vom 25.07.2023

3.7 Amperometrie

Bei der Amperometrie handelt es sich um ein Verfahren aus der elektrochemischen Sensorik, bei der eine Elektrode polarisiert wird und der dadurch entstehende Elektrolysestrom gemessen wird [42]. In bestimmten Fällen sättigt sich der Elektrolysestrom und ist proportional zur Konzentration des elektrolysierten Stoffes [42]. Innerhalb dieser Arbeit wird die Amperometrie - ebenso wie die Spektrophotometrie - zur Bestimmung von $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ benutzt [7]. Es wird eine Referenzelektrode, eine Gegenelektrode und eine Arbeitselektrode benötigt [43]. Dabei wird die Arbeitselektrode mit Preußisch Blau (auch Berliner Blau, $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$) beschichtet [43]. Während der 50 s ($c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200$ ppm) bzw. 100 s ($c_{\text{H}_2\text{O}} = 640$ ppm) Messdauer wird eine Spannung zwischen den Elektroden angelegt und an der Arbeitselektrode findet die elektrokatalytische Reaktion



[43] mit der bimolekularen Reaktionskonstante $k_{\text{Kat}} = 3 \cdot 10^3 \text{ Ms}$ [44] statt. Der entstehende Elektrolysestrom I ist dann linear in dem für die Kalibrierung genutzten Bereich zwischen 0,1 mM und 1 mM. Es wurden die folgenden Kalibrierungen durchgeführt:

- Kalibrierung vom 11.07.2023 (siehe 12 a)), Steigung $m = (-0,31 \pm 0,02) \mu\text{A}/\text{mM}$, y-Achsenabschnitt $I_0 = (-0,137 \pm 0,013) \mu\text{A}$, $\text{korr. } R^2 = 0,992$
- Kalibrierung vom 12.07.2023 (siehe 12 b)), Steigung $m = (0,232 \pm 0,005) \mu\text{A}/\text{mM}$, y-Achsenabschnitt $I_0 = (-0,108 \pm 0,003) \mu\text{A}$, $\text{korr. } R^2 = 0,998$

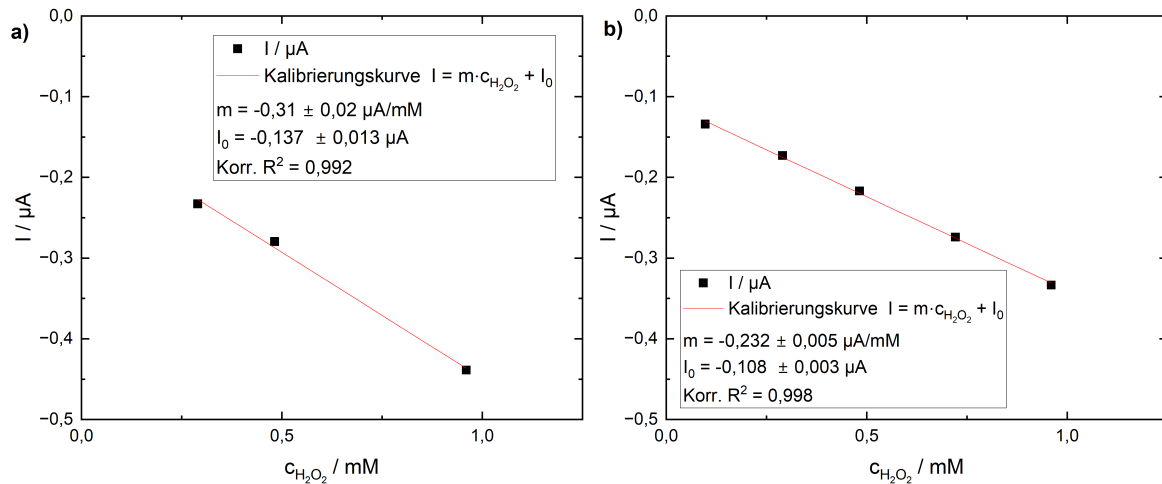


Abbildung 12: Kalibrierungen zur Bestimmung von $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ mithilfe Amperometrie
a) Kalibrierung vom 11.07.2023, b) Kalibrierung vom 12.07.2023

Tabelle 4: Fehlerbestimmung zur Bestimmung von $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$

$c_{\text{H}_2\text{O}}$ /ppm	Φ_{N_2} /sccm	Φ_{O_2} /sccm	c_1 /mM	c_2 /mM	c_3 /mM	c_{MW} /mM	Δc /mM	$\frac{\Delta c}{c_{\text{MW}}}$
640	0	0	0,31	0,30	0,26	0,29	0,03	9,09 %
640	5	0	0,207	0,198	0,215	0,206	0,009	4,22 %
640	5	1	0,225	0,203	0,190	0,206	0,018	8,54 %
3200	5	1	0,67	0,61	0,63	0,64	0,03	4,17 %

Der elektrochemische Sensor bestehend aus den drei Elektroden wurde freundlicherweise von dem Lehrstuhl für Analytische Chemie II (Tschulik, ebenfalls RUB) zur Verfügung gestellt. Angeschlossen wurde der elektrochemische Sensor an den Potentiostaten der Firma PalmSense, welche über das Programm „PSTrace“ der gleichen Firma gesteuert wird. In dem Programm wurde die Messtechnik „Chronoamperometry“ mit den Einstellungen $t_{\text{equilibrium}} = 0 \text{ s}$, $U_{\text{DC}} = -0,55 \text{ V}$ und $t_{\text{interval}} = 0,1 \text{ s}$ verwendet.

Um den Fehler der Messmethode zu bestimmen wurden zu vier Plasmazusammensetzung die Messung dreimal durchgeführt (siehe Tabelle 4). Diese ergaben als Standardabweichung die relativen Fehler 9,09 %, 4,22 %, 8,54 % und 4,17 %.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden zunächst die Ergebnisse der aufgenommenen Powerkurven und OES-Spektren präsentiert und diskutiert. Anschließend folgen der Reihe nach die Ergebnisse der Konzentrationsmessungen von H_2O_2 , NH_3 und NO_2^- in Flüssigkeiten, welche in einem abschließenden Vergleich diskutiert werden.

4.1 Leistungsvariation

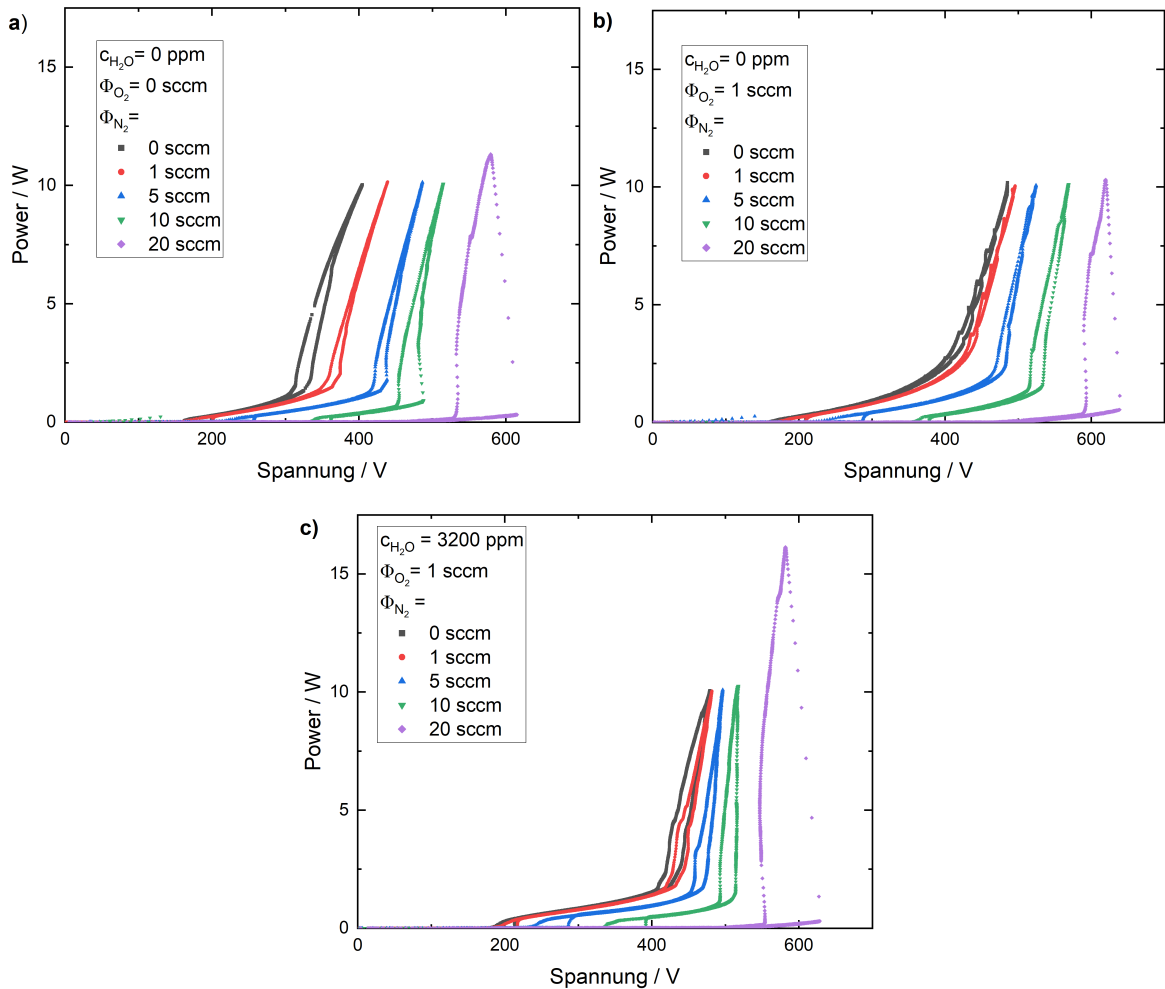


Abbildung 13: Leistungskurven zu verschiedenen Plasmazusammensetzungen

- a) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{O}_2} = 0 \text{ sccm}$, b) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$,
c) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$

Im Rahmen von arbeitsgruppeninternen Arbeiten hat sich eine Leistung von 6 W als optimal für Plasmabehandlungen erwiesen [6]. Zur Abschätzung welche Plasmazusammensetzungen stabil bei 6 W betreibbar sind, wurden Leistungskurven, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, aufgenommen. Die Leistungskurven haben den Vorteil, dass sie noch

weitere Informationen wie Zündspannung und mögliche Betriebsmodiwechsel liefern. In Abb. 13 a) sind die Leistungskurven gezeigt, welche bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{O}_2} = 0 \text{ sccm}$ sowie $\Phi_{\text{N}_2} = 0 \text{ sccm}$, 1 sccm , 5 sccm , 10 sccm und 20 sccm aufgenommen wurden. Die Kurve unter diesen, bei der $\Phi_{\text{N}_2} = 0 \text{ sccm}$ ist, wird im Folgenden als Referenzkurve betrachtet, da diese die Leistungskurve eines reinen Heliumplasmas ist. Das Plasma zündet bei ca. 200 V und befindet sich zunächst im Ω -Mode, in welchem die Leistung linear zur Spannung steigt. Bei ca. 325 V (Leistung ca. 1,5 W) erfolgt der Übergang in den Penning-Mode, in diesem steigt die Leistung deutlich stärker als im Ω -Mode. 6 W werden erreicht bei ca. 360 V, 10 W bei knapp über 400 V. Beim Verringern der Spannung erfolgt der Übergang zurück in den Ω -Mode erst bei ca. 310 V (Leistung ca. 1,3 W), das Plasma erlischt bei ca. 160 V.

Dieses Erscheinungsbild entspricht der typischen Form einer Leistungskurve eines Kapillarenjets, wie sowohl arbeitsgruppenintern [6], [45] als auch von Winzer et al. [5] (allerdings mit Sauerstoffbeimischung) gemessen wurde. Mögliche Verschiebungen und Streckungen bei gleicher Plasmazusammensetzung gehen, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, auf die Justage zurück. Deswegen sind alle genannten Absolutwerte immer nur in Relation zu betrachten, da es die exakt gleiche Justage erfordern würde, diese erneut zu messen.

Im Vergleich zur Referenzkurve sind die Kurven mit geringen Stickstoffbeimischungen ($\Phi_{\text{N}_2} = 1 \text{ sccm}$ und 5 sccm) bei gleicher Leistung zu höheren Spannungen verschoben. Dies liegt daran, dass durch die Stickstoffbeimischung neue Stoßpartner für die Elektronen vorhanden sind und dadurch ein neuer Verlustkanal entsteht, sodass die Elektronen Energie verlieren und damit eine größere Spannung nötig ist um sie auf die selbe Geschwindigkeit zu beschleunigen. Während bei $\Phi_{\text{N}_2} = 1 \text{ sccm}$ die Zündspannung noch in etwa gleich ist wie bei der Referenzkurve, liegt sie bei $\Phi_{\text{N}_2} = 5 \text{ sccm}$ um ca. 55 V höher. Mit zunehmenden Stickstofffluss wird die Steigung im Ω -Mode geringer, während der Übergang in den Penning-Mode weiterhin bei Leistungen von ca. 1,3 W bis 1,5 W stattfindet, sodass die Übergangsspannungen höher liegen (ca. 360 V für $\Phi_{\text{N}_2} = 1 \text{ sccm}$, ca. 430 V für $\Phi_{\text{N}_2} = 5 \text{ sccm}$).

Bei größeren Stickstoffbeimischungen ($\Phi_{\text{N}_2} = 10 \text{ sccm}$ und 20 sccm) setzt sich die Erhöhung der Zündspannung fort (ca. 360 V für $\Phi_{\text{N}_2} = 10 \text{ sccm}$ und ca. 475 V für $\Phi_{\text{N}_2} = 20 \text{ sccm}$). Auch die Erhöhung der Spannung beim Wechsel der Betriebsmodi setzt sich fort (ca. 490 V für $\Phi_{\text{N}_2} = 10 \text{ sccm}$ und ca. 615 V für $\Phi_{\text{N}_2} = 20 \text{ sccm}$). Wesentlicher Unterschied ist allerdings, dass beim Wechsel der Betriebsmodi die Leistung sprunghaft ansteigt bei gleichzeitiger Reduktion der Spannung. Dadurch entsteht ein Bereich in dem das Plasma nicht stabil betrieben werden kann. Bei $\Phi_{\text{N}_2} = 10 \text{ sccm}$

liegt dieser Bereich bei ca. 1 W bis 3 W, während sie bei $\Phi_{\text{N}_2} = 20 \text{ sccm}$ bei ca. 0,3 W bis 11 W liegt. Dies gilt auch für das anschließende Erniedrigen der Spannung, da die Leistung auch ohne weiteres Erniedrigen zurück geht. Daraus folgt insbesondere, dass das Plasma mit $\Phi_{\text{N}_2} = 20 \text{ sccm}$ nicht stabil bei 6 W, welche die optimale Leistung für die Flüssigkeitsbehandlung darstellt [6], betrieben werden kann und diese Plasmazusammensetzung damit für die weiteren Messungen und Plasmabehandlungen ungeeignet ist. Bei der $\Phi_{\text{N}_2} = 10 \text{ sccm}$ ist es allerdings noch möglich das Plasma stabil bei 6 W zu betreiben.

In Abb. 13 b) ist zusätzlich ein Sauerstofffluss von 1 sccm vorhanden (weiterhin $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{N}_2} = 0 \text{ sccm}$, 1 sccm, 5 sccm, 10 sccm und 20 sccm). Auch der Sauerstofffluss führt zu einer späteren Zündung. Die Zündungsspannung liegt dabei etwa 10 V höher (unabhängig von Φ_{N_2}). Trotz der späteren Zündungen liegen die Kurven aus 13 a) und b) im Ω -Mode bei gleichem Stickstofffluss bei direkten Vergleich übereinander, hier ist also kein Einfluss des Sauerstoff zu erkennen. Allerdings erfolgt der Wechsel in die Penning-Mode später. Dabei ist der Unterschied größer, je geringer Φ_{N_2} ist. Während der Betriebsmodiwechsel sich bei $\Phi_{\text{N}_2} = 0 \text{ sccm}$ von ca. 325 W auf ca. 405 W verschiebt, verschiebt sich dieser bei $\Phi_{\text{N}_2} = 20 \text{ sccm}$ von ca. 615 W auf ca. 640 W. Ein Unterschied ist außerdem, dass es bei $\Phi_{\text{N}_2} = 10 \text{ sccm}$ in Kombination mit $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$ keinen sprunghaften Anstieg der Leistung beim Betriebsmodiwechsel gibt und somit keinen Bereich, wo das Plasma nicht stabil betrieben werden kann. Bei $\Phi_{\text{N}_2} = 20 \text{ sccm}$ in Kombination mit $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$ gibt es allerdings weiterhin den sprunghaften Anstieg der Leistung beim Betriebsmodiwechsel, so dass der Leistungsbereich zwischen 0,5 W bis 9 W nicht stabil betrieben werden kann. Da auch 6 W nicht stabil betrieben werden können, ist auch diese Konfiguration nicht für weitere Messungen und Plasmabehandlungen geeignet. Auch hier sind Verschiebungen zu höheren Spannungen bei gleichen Leistungen auf zusätzliche Stoßpartner und damit zusätzliche Verlustkanäle zurückzuführen.

Auch bei den in Abb. 13 c) betrachteten Plasmen, bei dem zusätzlich zu $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$ und $\Phi_{\text{N}_2} = 0 \text{ sccm}$, 1 sccm, 5 sccm, 10 sccm und 20 sccm noch eine Wasserkonzentration von 3200 ppm vorliegt, ist dies der Fall. Die Zündung verschiebt sich im Unterschied zu den Kurven aus Abb. 13 b) bei niedrigen Stickstoffflüssen ($\Phi_{\text{N}_2} = 0 \text{ sccm}$, 1 sccm und 5 sccm) kaum, bei $\Phi_{\text{N}_2} = 10 \text{ sccm}$ um -10 V und bei $\Phi_{\text{N}_2} = 20 \text{ sccm}$ um 20 V . Während die Kurven aus 13 c) im Ω -Mode bei gleichem Stickstofffluss wieder sehr dicht auf denen aus 13 a) und b) liegen (allerdings nicht so dicht wie die aus 13 a) und b) aufeinander), erfolgt der Betriebsmodiwechsel noch später als bei den Kurven aus Abb. 13 b). Während der Betriebsmodiwechsel bei $\Phi_{\text{N}_2} = 20 \text{ sccm}$ ca. 10 V früher geschieht, liegen die Verschiebungen zu höheren Spannungen im Bereich von 10 W bis 25 W für $\Phi_{\text{N}_2} = 0 \text{ sccm}$, 1 sccm, 5 sccm und 10 sccm. Wie bei Abb. 13 gibt es nur einen sprunghaften Anstieg beim Betriebsmodiwechsel bei $\Phi_{\text{N}_2} = 20 \text{ sccm}$, dieser verursacht

einen unbetreibaren Leistungsbereich von ca. 0,3 W bis ca. 15 W. Damit ist auch hier nicht möglich bei konstant 6 W zu arbeiten.

Da die hier gezeigten Trends bei Wasser-, Sauerstoff- und Stickstoffbeimischungen, sich in allen Konfigurationen wieder finden, ist es bei keiner Zusammensetzung mit $\Phi_{N_2} = 20 \text{ sccm}$ möglich, bei konstant 6 W zu arbeiten, weswegen diese Zusammensetzung im Folgenden nicht mehr betrachtet wird. Für interessierte Leser sind die Leistungskurven zu den übrigen Plasmazusammensetzungen im Anhang A.1 zu finden.

Wie schon angekungen ist, ist der Vergleich zu anderen Messungen schwierig. Es lässt sich lediglich sagen, dass Boeddinghaus arbeitsgruppenintern den selben Einfluss einer Wasserbeimischung in ein Heliumplasma gefunden hat [45]. Wie bereits erwähnt, haben Winzer et al. [5] ebenfalls Messungen mit Sauerstoffbeimischung getätigt, allerdings ohne vergleichbare Kurven ohne Sauerstoff, so dass sich daraus keine Trends vergleichen lassen.

4.2 Optische Emissionsspektroskopie

Tabelle 5: Anregungsenergien verschiedener Banden und Linien im Emissionsspektrum

Linie/Bande	Anregungsenergie/eV	Quelle
OH bei 310 nm/308 nm	4,17	[46]
N ₂ bei 337 nm	11,01	[46]
N ₂ ⁺ bei 391 nm	18,8	[46]
He bei 706 nm	22,72	[46]
O bei 777 nm	10,73	[47]

Um abzuschätzen, welchen Einfluss verschiedene Beimischungen auf die Prozesse im Plasma haben, wurden Emissionsspektren, wie im Abschnitt 3.4 beschrieben, aufgenommen. In den Emissionsspektren in Abb. 14 sind Intensitätsraten gezeigt. Im Folgenden sind diese gemeint, wenn von Intensität die Rede ist. In Abb. 14 a) ist das Spektrum eines reinen Heliumplasmas bei 6 W dargestellt. Als intensitätsstärkste Linie ist die Heliumlinie bei 706 nm zu identifizieren, danach folgt die Sauerstofflinie bei 777 nm. Es folgen weitere Heliumlinien und Wasserstofflinien wie H _{α} bei 656 nm. Für diese Arbeit sind allerdings die OH-Bande bei 308 nm, welche bei einem reinem Heliumplasma zumindest deutlich erkennbar ist, und die Stickstoffbanden zwischen 300 nm bis 400 nm relevanter. Generell gehen die Stickstoff-, Sauerstoff- und OH-Banden/Linien im reinen Heliumplasma auf Verunreinigungen durch Einringen der Umgebungsluft zurück. Die stärkste Stickstoffbande ist hier die N₂⁺-Bande bei 391 nm, welche deutlich erkennbar ist. Die N₂-Bande bei 337 nm ist hingegen kaum noch zu erkennen.

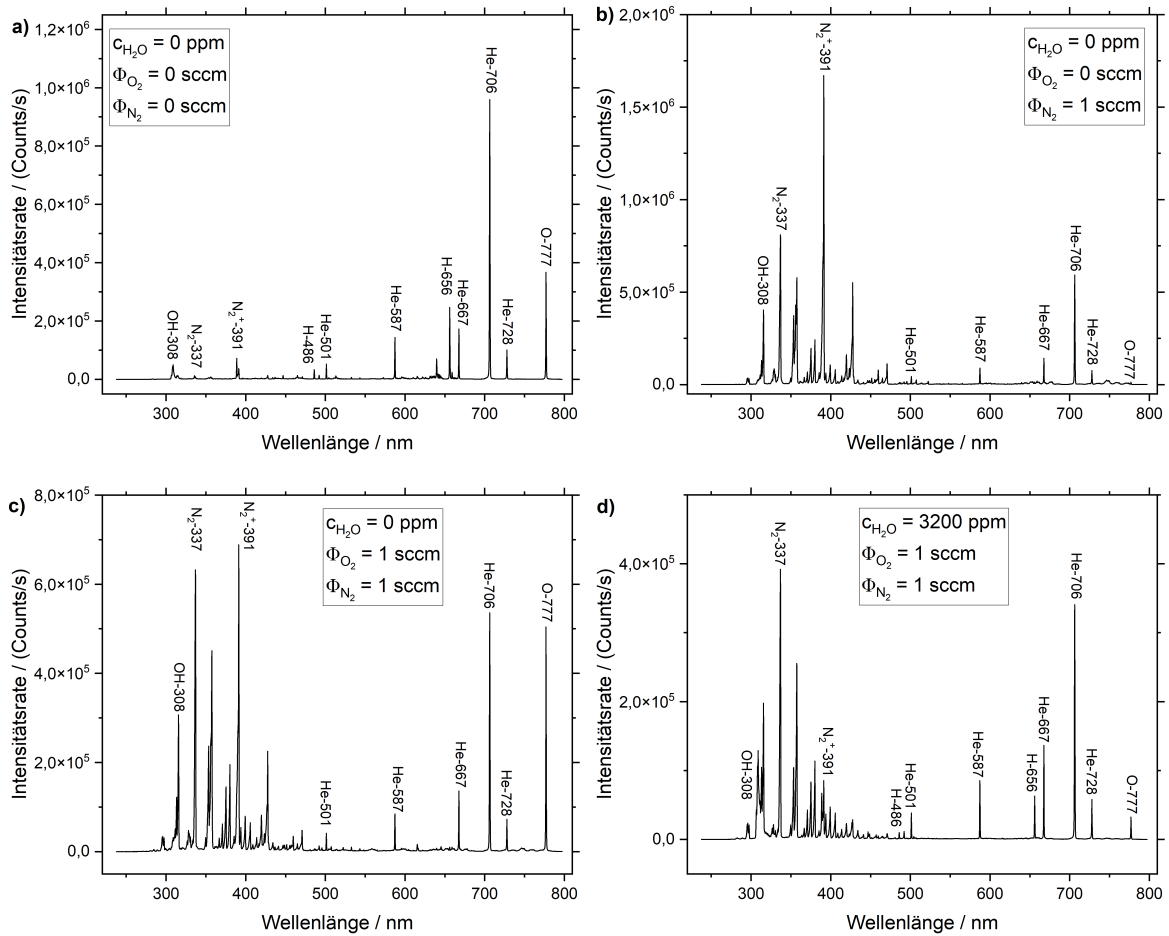


Abbildung 14: Emissionsspektren zu verschiedenen Plasmazusammensetzungen a) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{O}_2} = 0 \text{ sccm}$, $\Phi_{\text{N}_2} = 0 \text{ sccm}$, b) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{O}_2} = 0 \text{ sccm}$, $\Phi_{\text{N}_2} = 1 \text{ sccm}$, c) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$, $\Phi_{\text{N}_2} = 1 \text{ sccm}$, d) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$, $\Phi_{\text{N}_2} = 1 \text{ sccm}$

Durch die Hinzugabe von 1 sccm N₂ ändert sich das Spektrum deutlich (siehe Abb. 14 b)). Während die Intensität der Heliumlinie bei 706 nm etwas abnimmt, nehmen die Stickstoffbanden deutlich zu. Die N₂⁺-Bande bei 391 nm ist nun die intensitätsstärkste Linie, rund anderthalbmal so intensitätsstark wie die Heliumlinie bei 706 nm in Abb. 14 a). Auch die N₂-Bande bei 337 nm ist in der neuen Konfiguration stärker als die Heliumlinie bei 706 nm und einige weitere N₂-Banden sind deutlich zu erkennen. Die OH-Bande bei 308 nm ist hier deutlich schwieriger zu identifizieren, da sie von einer benachbarten Stickstoffbande teilweise überlagert wird und auch intensitätsschwächer ist. Die Sauerstofflinie bei 777 nm ist hier kaum noch zu erkennen. Dies ist entweder damit zu erklären, dass der ohnehin nur durch Verunreinigungen vorhandene Sauerstoff durch den Stickstoff gequencht oder nicht mehr angeregt wird. Die Anregungsenergie ist allerdings geringer als die Stickstoffbanden (siehe Tabelle 5), dies macht letztere

Begründung unwahrscheinlicher.

In Abb. 14 c) ist ein Spektrum eines Plasmas abgebildet, bei dem zusätzlich noch $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$ ist. Dies führt zu einigen Veränderungen im Spektrum. Die auffallendste Veränderung ist, dass die Sauerstofflinie bei 777 nm nun fast genauso intensitätsstark ist wie die Heliumlinie bei 706 nm, welche im Vergleich zu Abb. 14 b) leicht intensitätsärmer geworden ist. Zurückzuführen ist das Wiedererstarken der Sauerstofflinie bei 777 nm darauf, dass wieder mehr Sauerstoff im System ist. Die Intensität der N_2^+ -Bande bei 391 nm ist in diesem Vergleich fast um den Faktor zwei geringer, sie bleibt allerdings vor der ebenfalls mit leichten Intensitätsverlusten belegten N_2 -Bande bei 337 nm die intensitätsstärkste Linie. Bei der OH-Bande bei 308 nm ist im Vergleich zu Abb. 14 b) kein Unterschied zu erkennen.

In Abb. 14 d) ist schließlich noch ein Spektrum eines Plasma mit einer zusätzlichen Wasserbeimischung von $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200 \text{ ppm}$ im Vergleich zu 14 c) dargestellt. Bis auf die höhere Intensität der OH-Bande bei 308 nm, sind alle diskutierten Intensitäten im Vergleich zu Abb. 14 c) niedriger. Dies lässt darauf schließen, dass mehr Energie in andere Anregungen geht. Am auffälligsten ist der Intensitätsrückgang für die N_2^+ -Bande bei 391 nm, die unter den Stickstofflinien nicht mehr auffällt. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Anregungsenergie (siehe Tabelle 5) der N_2^+ -Bande bei 391 nm deutlich höher ist als beispielsweise die N_2 -Bande bei 337 nm, welche einen deutlich geringeren Intensitätsverlust als die N_2^+ -Bande bei 391 nm hat und nun knapp vor der Heliumlinie bei 706 nm die intensitätsstärkste Linie ist. Die Intensität der Sauerstofflinie bei 777 nm ist ähnlich gering wie bei Abb. 14 c).

In diesen Spektren aus Abb. 14 sind die wesentlichen Trends bereits zu erkennen, welche für OH, O und N_2 zur Verdeutlichung in Abb. 15 dargestellt sind. Die Intensität der Heliumlinie bei 706 nm (nicht in Abb. 15 gezeigt) nimmt mit jedem Bestandteil des Plasmas, welches nicht Helium ist, ab. Am stärksten ist die Abnahme durch Wasser und am geringsten durch Sauerstoff. Die Sauerstofflinie bei 777 nm ist lediglich bei einem reinen Heliumplasma oder bei einem Plasma mit $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$ sowie $\Phi_{\text{N}_2} = \text{max. } 5 \text{ sccm}$ und $c_{\text{H}_2\text{O}} = \text{max. } 640 \text{ sccm}$ deutlich zu erkennen (siehe Abb. 15 b)). Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen. Entweder fusioniert der Sauerstoff mit Stickstoff oder Wasserstoff zu NO oder OH, was die Produktion von Nitrit und Wasserstoffperoxid fördern und die Produktion von Ammoniak hemmen würde. Die zweite Möglichkeit ist, dass die Sauerstofflinie aufgrund seiner im Vergleich zu der OH-Bande hohen Anregungsenergie nicht mehr angeregt wird (siehe Tabelle 5). Für die N_2^+ -Bande bei 391 nm zeigt sich, dass zwar bei geringen Stickstoff- und Wassermengen bevorzugt angeregt wird, bei großen allerdings nicht. Dies könnte an der vergleichsweise hohen Anregungsenergie

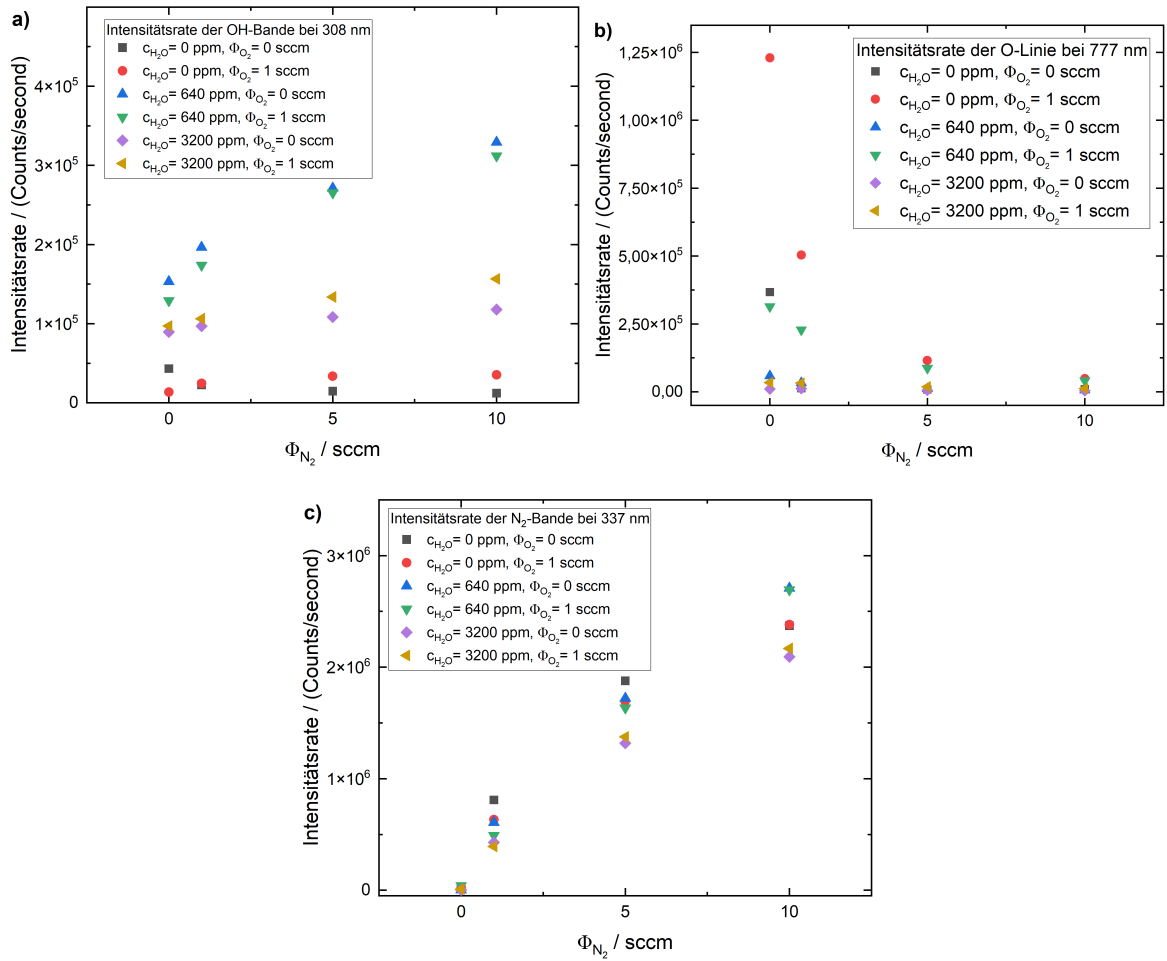


Abbildung 15: Intensitätsrate verschiedener Emissionslinien bei verschiedenen Plasmazusammensetzungen a) OH-Linie bei 308 nm, b) O-Linie bei 777 nm, c) N₂-Linie bei 337 nm

(siehe Tabelle 5) liegen, dass sobald mehr Moleküle im System sind, eher welche mit geringerer Anregungsenergie angeregt werden. Der Trend der Intensität der N₂-Bande bei 337 nm ist einfacher (siehe Abb. 15 c)), da mit steigendem Stickstofffluss die Intensität steigt und mit steigendem c_{H_2O} tendenziell abnimmt. Bei niedrigen Φ_{N_2} wirkt sich $\Phi_{O_2} = 1$ sccm negativ auf die Intensität aus, bei $\Phi_{N_2} = 10$ sccm ist keine deutliche Auswirkung zu erkennen. Stickstoff im System sollte sich tendenziell förderlich auf die Produktion von Ammoniak und Nitrit auswirken. Bei der OH-Bande bei 308 nm ist zu erkennen, dass diese am intensivitätsstärksten bei $c_{H_2O} = 640$ ppm ist und am intensivitätsschwächsten bei $c_{H_2O} = 0$ ppm. Tendenziell scheint sie intensivitätsstärker zu werden bei zunehmenden Φ_{N_2} , dies kann allerdings auch auf eine Überlagerung mit einer Stickstofflinie zurückzuführen sein. Ob die Sauerstoffbeimischung einen Einfluss hat, lässt sich hieraus nicht erkennen.

Insgesamt passen die aufgenommenen Spektren gut zu bisherigen lehrstuhlinterne Arbeiten, bei denen insbesondere Plasmen mit $\Phi_{N_2} = \Phi_{O_2} = 0$ sccm untersucht worden sind [45]. Vergleiche mit externen Arbeiten gestalten sich aufgrund der unterschiedlichen Aufbauten schwierig. Sowohl Kim et al. [48] sowie Laroussi und Lu [49] haben für ihre Atmosphärendruckplasmajets Emissionsspektren für ein reines Heliumplasma aufgenommen. Diese Spektren ähneln eher den Spektren mit Stickstoffbeimischung aus dieser Arbeit. Mögliche Gründe dafür sind zum einen, dass Kim et al. ihren Jet mit einem Heliumfluss von nur 10 sccm betrieben haben, wobei Verunreinigungen stärker ins Gewicht fallen könnten. Möglicherweise sind aber auch die Verunreinigungen der Jets schlichtweg größer als beim Kapillarenjet dieser Arbeit. Myers et al. veröffentlichten ein Emissionsspektren eines reinen Heliumplasmas und je eines mit Wasser- und Sauerstoffbeimischung [50]. Auch wenn das reine Heliumplasma von Verunreinigungen geprägt ist, zeigen sich durch die Beimischungen die selben Trends. Bei der Wasserbeimischung steigt die OH-Bande bei 308 nm stark an, die Gesamtintensität geht runter und die Sauerstofflinie bei 777 nm ist kaum mehr zu sehen. Bei der Sauerstoffbeimischung hingegen steigt die Sauerstofflinie bei 777 nm stark an und dominiert das komplette Spektrum. Emissionsspektren von Heliumplasmen mit Sauerstoffbeimischung nahmen auch Winzer et al. [5] und Golda et al. [4] vor, auch hier zeigt sich die Dominanz der Sauerstofflinien, wobei durch mehr Verunreinigungen bei Winzer et al. die Heliumlinien ähnlich stark sind.

4.3 Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffperoxid

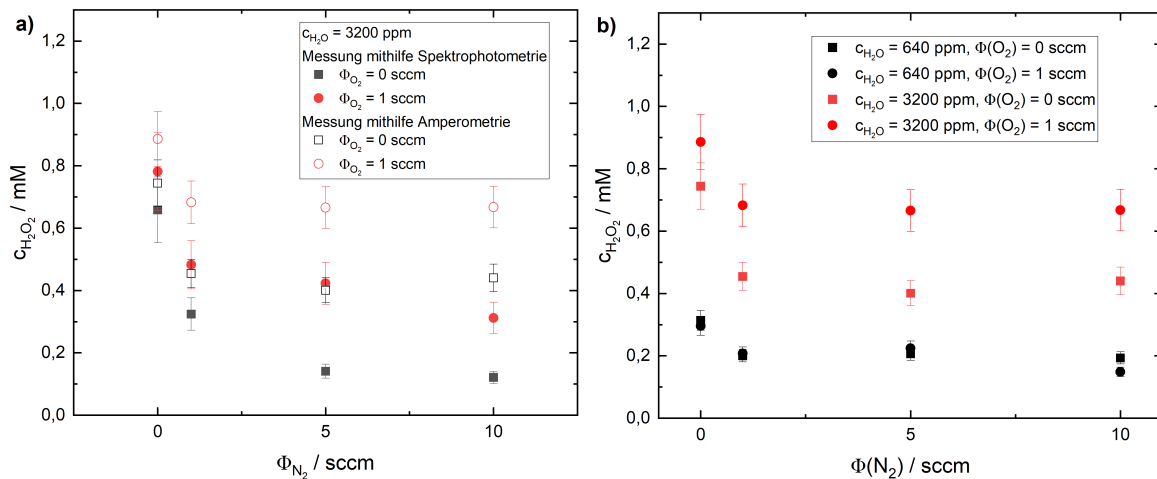


Abbildung 16: Wasserstoffperoxidkonzentration bestimmt a) bei $c_{H_2O} = 3200$ ppm mittels Amperometrie und Spektrophotometrie, b) mittels Amperometrie

Im folgenden Abschnitt wird ein Blick auf die Wasserstoffperoxidkonzentration in den behandelten Flüssigkeiten geworfen. Da im B11-Projekt bereits herausgefunden

wurde, dass Wasserstoffperoxid für die Biokatalyse in einem Heliumplasma mit Wasserbeimischung produziert werden kann [7], ist es von Interesse, wie sich eine Stickstoffbeimischung auf die Produktion auswirkt. Zur Bestimmung von $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ wurden, wie in Kapitel 3 beschrieben, zwei verschiedene Diagnostiken eingesetzt. Bei der einen handelt es sich um einen spektrophotometrischen Ansatz, der auf der Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Ammoniummetavanadat basiert, während die zweite Diagnostik einen amperometrischen Ansatz basierend auf der Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Preußisch Blau verwendet [7] (siehe auch Abschnitt 3.5.1 und Abschnitt 3.7). Schüttler et al. hatten gezeigt, dass diese Diagnostiken in Heliumplasmen ohne Stickstoffbeimischung zu den selben Ergebnissen gelangen [7]. In Abb. 16 a) sind nun die Ergebnisse der beiden Messmethoden bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200 \text{ ppm}$ zu sehen. Während die Messwerte bei $\Phi_{\text{N}_2} = 0 \text{ sccm}$ im Rahmen der Fehlerintervalle übereinander liegen (in Übereinstimmung mit Schüttler et al. [7]), ist dies für $\Phi_{\text{N}_2} \neq 0 \text{ sccm}$ nicht der Fall. Die Messwerte mittels Spektrophotometrie liegen deutlich unterhalb der Messwerte der Amperometrie und es gibt keinerlei Überschneidung der Fehlerintervalle. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass Stickstoff oder aus Stickstoff gebildete Spezies mit dem Ammoniummetavanadat reagieren und damit die Detektionsreaktion verhindern. Die Methode der Amperometrie weist nach Schüttler et al. eine höhere Selektivität auf [7], weswegen eine Verfälschung dieser Ergebnisse deutlich unwahrscheinlicher ist. Im Folgenden werden deshalb die Messwerte der Amperometrie verwendet.

In Abb. 16 b) sind die bestimmten Messwerte der Amperometrie zu sehen. Es scheint für das System nur relevant zu sein, ob ein Stickstofffluss im System ist oder nicht. Bei der niedrigen Wasserkonzentration liegt ohne Stickstofffluss der Konzentrationswert bei etwa $0,3 \text{ mM}$, während er mit einem Stickstofffluss bei etwa $0,2 \text{ mM}$ liegt. Dabei scheint die Höhe des Stickstoffflusses nicht relevant zu sein. Ebenso zeigt sich, dass bei niedriger Wasserbeimischung die Wasserstoffperoxidkonzentration unabhängig davon ist, ob ein Sauerstofffluss im System ist. Bei hoher Wasserkonzentration wirkt sich $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$ hingegen förderlich auf die Bildung von H_2O_2 aus. Während im Heliumplasma mit $\Phi_{\text{N}_2} = 0 \text{ sccm}$ der Sauerstofffluss von 1 sccm eine Steigerung von $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = (0,74 \pm 0,07) \text{ mM}$ auf $(0,89 \pm 0,09) \text{ mM}$ bewirkt, ist es im Fall $\Phi_{\text{N}_2} \neq 0 \text{ sccm}$ eine Steigerung von ca. $0,45 \text{ mM}$ auf ca. $0,67 \text{ mM}$. Dass Wasserstoffperoxid sowohl hauptsächlich durch Hydroxylradikale gebildet als auch vernichtet wird, könnte erklären, dass der Sauerstofffluss nur bei hoher Wasserkonzentration einen Einfluss hat. Durch den Sauerstofffluss entsteht zusätzlich OH , bei niedriger Wasserbeimischung könnten sich Bildungs- und Verlustprozesse ausgleichen. Dass die Höhe von Φ_{N_2} bei $\Phi_{\text{O}_2} \neq 0 \text{ sccm}$ nicht relevant ist, könnte darauf hindeuten, dass ab einer gewissen Menge Stickstoffe die Hydroxylradikale, welche mit dem über diese Menge hinausgehenden Stickstoff reagieren, ansonsten gleichermaßen in

die Produktion und Vernichtung von Wasserstoffperoxid gegangen wären.

Die Messwerte mit $\Phi_{\text{N}_2} = 0$ sccm lassen sich mit denen von Schüttler et al. vergleichen. Während in dieser Arbeit bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 640$ ppm und der Leistung von 6 W $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = (0,31 \pm 0,05)$ mM gemessen wurde, wurden von Schüttler et al. bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 640$ ppm und 6,2 W $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = (0,30 \pm 0,05)$ mM (mittels Spektrophotometrie) bzw. $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = (0,20 \pm 0,03)$ mM (mittels Amperometrie) bestimmt [7]. Da die Spektrophotometriemessung auch besser zum im Rahmen einer Leistungsvariation durchgeführten Messreihe von Schüttler et al. [7] passt, ist dies als Übereinstimmung zu werten. Bei 6,2 W und $c_{\text{H}_2\text{O}} = 6400$ ppm bestimmten Schüttler et al. $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = (0,93 \pm 0,15)$ mM (mittels Spektrophotometrie) bzw. $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = (0,96 \pm 0,15)$ mM (mittels Amperometrie) [7], auch dies erscheint passend dazu, dass in dieser Arbeit bei 6 W und $c_{\text{H}_2\text{O}} = 6400$ ppm $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = (0,74 \pm 0,07)$ mM bestimmt wurde. Gorbanev et al. führten Messungen von $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ in einem Plasma mit Stickstoff als Trägergas und Wasserbeimischungen durch [31]. Behandelt wurden 5 ml für 10 min. Auch wenn die Vergleichbarkeit eingeschränkt ist, zeigte sich tendenziell der selbe Trend, dass $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ mit zunehmender Wasserbeimischung steigt [31]. Die Werte lagen im Bereich zwischen 0 mM bis 0,1 mM [31].

4.4 Bestimmung der Konzentration von Ammoniak

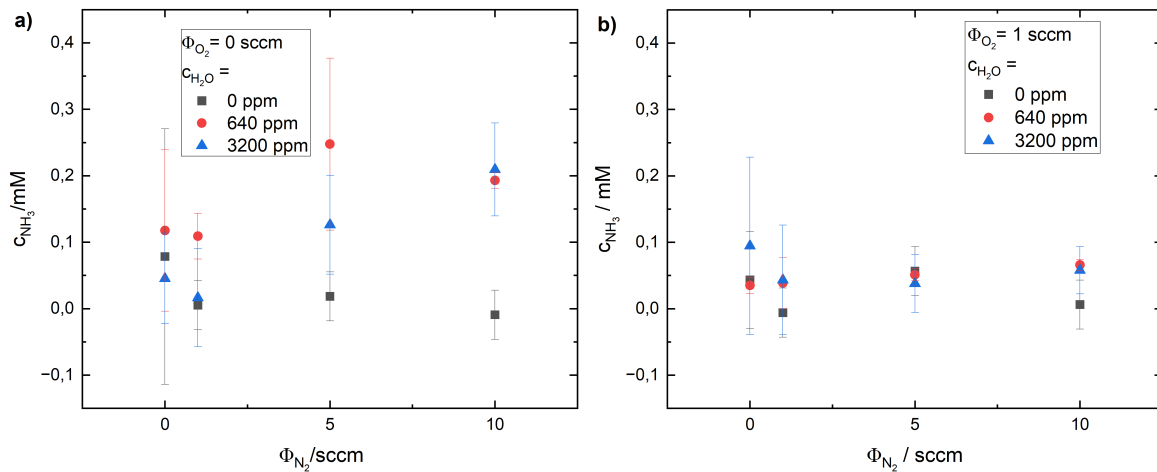


Abbildung 17: Ammoniakkonzentrationen bei a) $\Phi_{\text{O}_2} = 0$ sccm, b) $\Phi_{\text{O}_2} = 1$ sccm

Ammoniak ist ein wichtiges Zwischenprodukt für die Produktion vieler nützlicher stickstoffhaltiger Chemikalien [8], weswegen es auch interessant für die Biokatalyse ist. Es wird hier die Methode der Fluorimetrie anstelle der Spektrophotometrie zur Bestimmung der Ammoniakkonzentration (zu sehen in Abb. 17) verwendet, da diese im Falle von Ammoniak besser für niedrige Konzentrationen geeignet ist [51]. Zunächst sind die prozentual sehr großen und aus Standardabweichungen berechneten Fehlerbalken

auffällig. Diese resultieren aus vielen Fehlerquellen. Darunter ist zum einen zu nennen, dass die Reagenten des Testkits in mehreren Schritten zu 20 μl , die aus der behandelten Flüssigkeiten entnommen wurden, hinzugefügt wurden. Da all diese Schritte im μl -Bereich geschehen, können schon kleine Abweichung zu größeren Fehlern führen. Zum anderen sei der lichtempfindliche Aufbau zu nennen, da hier selbst beim minimal zum Arbeiten nötigem Licht, das Hintergrundlicht in etwa in der selben Größenordnung ist. Des Weiteren ist noch zu nennen, dass bereits bei einer Ammoniakkonzentration von 0 mM durch das Testkit eine Fluoreszenz entsteht, wodurch es schwierig ist eine Ammoniakkonzentration nahe 0 mM zu messen. In Abb. 17 a) sind die Messwerte bei $\Phi_{\text{O}_2} = 0 \text{ sccm}$ zu sehen. Bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ ppm}$ liegt bei keinem Messwert die Konzentration von 0 mM außerhalb der Fehlerintervalle. Auch bei einem $\Phi_{\text{N}_2} = 0 \text{ sccm}$ ist dies der Fall. Dies würde die Annahme bestätigen, dass zur Bildung von NH_3 Stickstoff und Wasserstoff nötig sind. Aufgrund der großen Fehlerbalken lassen sich nur schwer Aussagen über die anderen Datenpunkte treffen. Bei einem Stickstofffluss von 1 sccm scheint nur im Falle der niedrigen Wasserkonzentration Ammoniak zu entstehen. Bei höheren Stickstoffflüssen entstehen Ammoniakkonzentrationen im Bereich von 0,2 mM.

Bei $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$ liegen, wie in Abb. 17 b) zu sehen, alle gemessenen Konzentrationen unterhalb von 0,1 mM, wobei die meisten Fehlerintervalle die Nullkonzentration beinhalten. Daraus lässt sich schließen, dass sobald Sauerstoff im System ist, bevorzugt andere Spezies gebildet werden und wenn überhaupt, nur sehr wenig Ammoniak gebildet wird. Dies sollte daran liegen, dass die aus der Aufspaltung des Wassermoleküls entstandene H, welches zur Bildung von Ammoniak nötig ist, mit Sauerstoffatomen zu OH reagiert. Einzig bei $\Phi_{\text{O}_2} = 0 \text{ sccm}$, $\Phi_{\text{N}_2} = 5 \text{ sccm}$ oder $\Phi_{\text{N}_2} = 10 \text{ sccm}$ und $c_{\text{H}_2\text{O}} = 640 \text{ ppm}$ oder $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200 \text{ ppm}$ lässt sich erkennen, dass Ammoniakmengen im Bereich zwischen 0,1 mM bis 0,3 mM entstehen.

Gorbanev et al. konnten höhere Konzentrationen von Ammoniak trotz des höheren Flüssigkeitsvolumen von 5 ml bei 10 min Behandlungszeit in ihrem Stickstoffplasma mit Wasserbeimischung messen. Die höchste Konzentration maßen sie bei einem 100% gesättigten Stickstoffplasma (Fluss 1 slm) mit 0,5 mM [31]. In Einklang mit den Messwerten dieser Arbeit passt allerdings, dass wenn Gorbanev et al. statt dem Stickstoffplasma ein Luftplasma verwendet haben (de facto ein Beimischung von Sauerstoff), nur noch Ammoniakkonzentrationen von unter 0,1 mM gemessen wurden [31]. Toth et al. haben ebenfalls mit einem Stickstoffplasma mit Wasserbeimischung gearbeitet, sie erreichten eine Produktionsrate von $(10,8 \pm 0,1) \mu\text{mol h}^{-1}$ [33]. Dies ist gleich bedeutend mit einer Produktion von etwa 0,9 μmol in 5 min, in dem Setup dieser Arbeit entspräche dies einer gemessenen Konzentration von 0,3 mM, was zumindest möglich erscheint.

4.5 Bestimmung der Konzentration von Nitrit

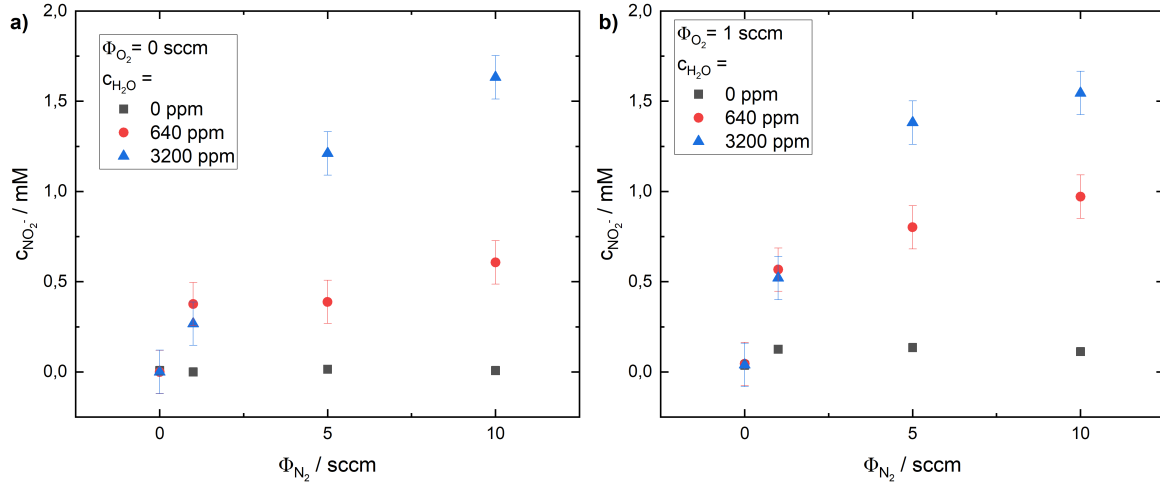


Abbildung 18: Nitritkonzentrationen bei a) $\Phi_{\text{O}_2} = 0$ sccm, b) $\Phi_{\text{O}_2} = 1$ sccm

Ebenso wie auf Ammoniak basieren viele industriell nützliche Verbindungen auch auf Nitrit [9], [10]. Aus diesem Grund wurden Nitritkonzentrationen in plasmabehandelten Flüssigkeiten mithilfe von Spektrophotometrie bestimmt. In Abb. 18 sind die gemessenen Werte von $c_{\text{NO}_2^-}$ zu sehen. In Abb. 18 a) sind die Messungen bei $\Phi_{\text{O}_2} = 0$ sccm gezeigt. Zunächst ist zu bemerken, dass $c_{\text{NO}_2^-} \approx 0$ mM ist für $\Phi_{\text{N}_2} = 0$ sccm und/oder $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ ppm, da für diese Fälle keine Stickstoff- und/oder Sauerstoffquellen zur Verfügung stehen. Sobald allerdings $\Phi_{\text{N}_2} \neq 0$ sccm und $c_{\text{H}_2\text{O}} \neq 0$ ppm entsteht eine nennenswerte Konzentration von NO_2^- . Bei $\Phi_{\text{N}_2} = 1$ sccm scheint es keinen großen Unterschied zu geben, ob $c_{\text{H}_2\text{O}} = 640$ ppm oder $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200$ ppm ist, da für erstere Zusammensetzung $c_{\text{NO}_2^-} = (0,38 \pm 0,12)$ mM, für letztere $c_{\text{NO}_2^-} = (0,27 \pm 0,12)$ mM gemessen wurde. Während für die niedrige Wasserkonzentration die Nitritkonzentration sich mit zunehmenden Stickstofffluss nur moderat auf maximal $(0,60 \pm 0,12)$ mM steigert bei einem Stickstofffluss von 10 sccm, steigert sich die Nitritkonzentration bei der hohen Wasserkonzentration mit zunehmenden Stickstofffluss deutlich stärker auf $(1,63 \pm 0,12)$ mM bei $\Phi_{\text{N}_2} = 10$ sccm.

In Abb. 18 b) sind die Messungen für $\Phi_{\text{O}_2} = 1$ sccm gezeigt. Auch hier zeigt sich, dass bei $\Phi_{\text{N}_2} = 0$ sccm $c_{\text{NO}_2^-} \approx 0$ mM gilt. Durch den Sauerstofffluss ist allerdings auch bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ ppm eine Sauerstoffquelle vorhanden, weswegen $c_{\text{NO}_2^-} \approx 0,12$ mM ist für alle $\Phi_{\text{N}_2} \neq 0$ sccm. Das dies mit zunehmenden Stickstofffluss nahezu konstant bleibt, deutet daraufhin, dass die Nitritbildung hier durch den Sauerstofffluss von $\Phi_{\text{O}_2} = 1$ sccm begrenzt ist. Wie auch im Falle von $\Phi_{\text{O}_2} = 0$ sccm gibt es bei $\Phi_{\text{O}_2} = 1$ sccm für $\Phi_{\text{N}_2} = 1$ sccm keine deutlichen Unterschiede, ob $c_{\text{H}_2\text{O}} = 640$ ppm oder 3200 ppm. Die Konzentration liegt aber generell höher als bei $\Phi_{\text{O}_2} = 0$ sccm. Bei höheren Stickstoff-

flüssen verliert der Sauerstofffluss für $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200$ ppm die Relevanz, die Konzentrationen $c_{\text{NO}_2^-}$ sind ähnlich hoch wie ohne Sauerstofffluss. Für $c_{\text{H}_2\text{O}} = 640$ ppm führt der Sauerstofffluss hingegen zu höheren Konzentrationen, $c_{\text{NO}_2^-} = (0,80 \pm 0,12)$ mM (für $\Phi_{\text{N}_2} = 5$ sccm) und $c_{\text{NO}_2^-} = (0,97 \pm 0,12)$ mM (für $\Phi_{\text{N}_2} = 10$ sccm).

Die Ergebnisse deuten daraufhin, dass der Produktionskanal über die Hydroxylradikale der wichtiger ist als der über die Sauerstoffatome, da mehr Nitrit entsteht, wenn im System neben einer Stickstoffbeimischung nur eine Wasserbeimischung ist, als wenn neben einer Stickstoffbeimischung nur eine Sauerstoffbeimischung im System ist.

Gorbanev et al. konnten mit ihrem Aufbau eines Stickstoffplasma mit Wasserbeimischung nur Nitritkonzentrationen kleiner als 0,3 mM messen [31]. Würde die selbe produzierte Stoffmenge sich in 3 ml befinden, entspräche dies Konzentrationen kleiner als 0,3 mM. Dies ist deutlich unter dem, was in dieser Bachelorarbeit als Maximalwert gemessen wurde. Für das Luftplasma mit Wasserbeimischung sind lediglich Werte für die Konzentration von Nitrit und Nitrat zusammen angegeben, diese liegen je nach Fluss im Bereich 0,25 mM bis 0,5 mM (entspräche etwa 0,4 mM bis 0,8 mM in 3 ml). Es ist davon auszugehen, dass der größte Teil dieser Konzentrationen Nitrit ist, da bei ihren Messungen im Stickstoffplasma mit Wasserbeimischung die Nitritkonzentration deutlich größer als die Nitratkonzentration war [31]. Dies würde zu dem Trend passen, dass mit Sauerstoff im Plasma mehr Nitrit entsteht. Toth et al. haben mit ihrem Stickstoffplasma mit Wasserbeimischung eine Nitritproduktionsrate von $(9,7 \pm 1,7) \mu\text{mol h}^{-1}$ [33] erreicht. Dies ist gleich bedeutend mit einer Produktion von etwa 0,81 μmol in 5 min, in dem Setup dieser Arbeit entspräche dies einer gemessenen Konzentration von 0,27 mM, dies ist deutlich weniger als innerhalb dieser Arbeit als Spitze gemessen wurde.

4.6 Vergleich der Konzentrationen der verschiedenen Spezies

In Abb. 19 werden die produzierten Konzentrationen $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$, c_{NH_3} und $c_{\text{NO}_2^-}$ verglichen. In Abb. 19 a) ist dies für Systeme mit $c_{\text{H}_2\text{O}} = 640$ ppm und $\Phi_{\text{O}_2} = 0$ sccm geschehen. Es zeigt sich, dass bei $\Phi_{\text{N}_2} = 0$ sccm die $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ am höchsten ist, gefolgt von c_{NH_3} , während $c_{\text{NO}_2^-}$ am niedrigsten ist. Bei $\Phi_{\text{N}_2} \neq 0$ sccm dreht sich die Reihenfolge hingegen um. Auch bei der höheren Wasserkonzentration ($c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200$ ppm) dreht sich die Reihenfolge bei Erhöhung von Φ_{N_2} um (siehe Abb. 19 c)), allerdings nicht direkt vollständig durch $\Phi_{\text{N}_2} = 1$ sccm. Dort ist noch $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ am höchsten, die Nitritkonzentration ist allerdings bereits über c_{NH_3} . Da c_{NH_3} und $c_{\text{NO}_2^-}$ mit zunehmenden Stickstofffluss ansteigen und $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ sinkt, liegt $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ab $\Phi_{\text{N}_2} = 5$ sccm unterhalb von $c_{\text{NO}_2^-}$ und bei $\Phi_{\text{N}_2} = 10$ sccm auch unterhalb von c_{NH_3} .

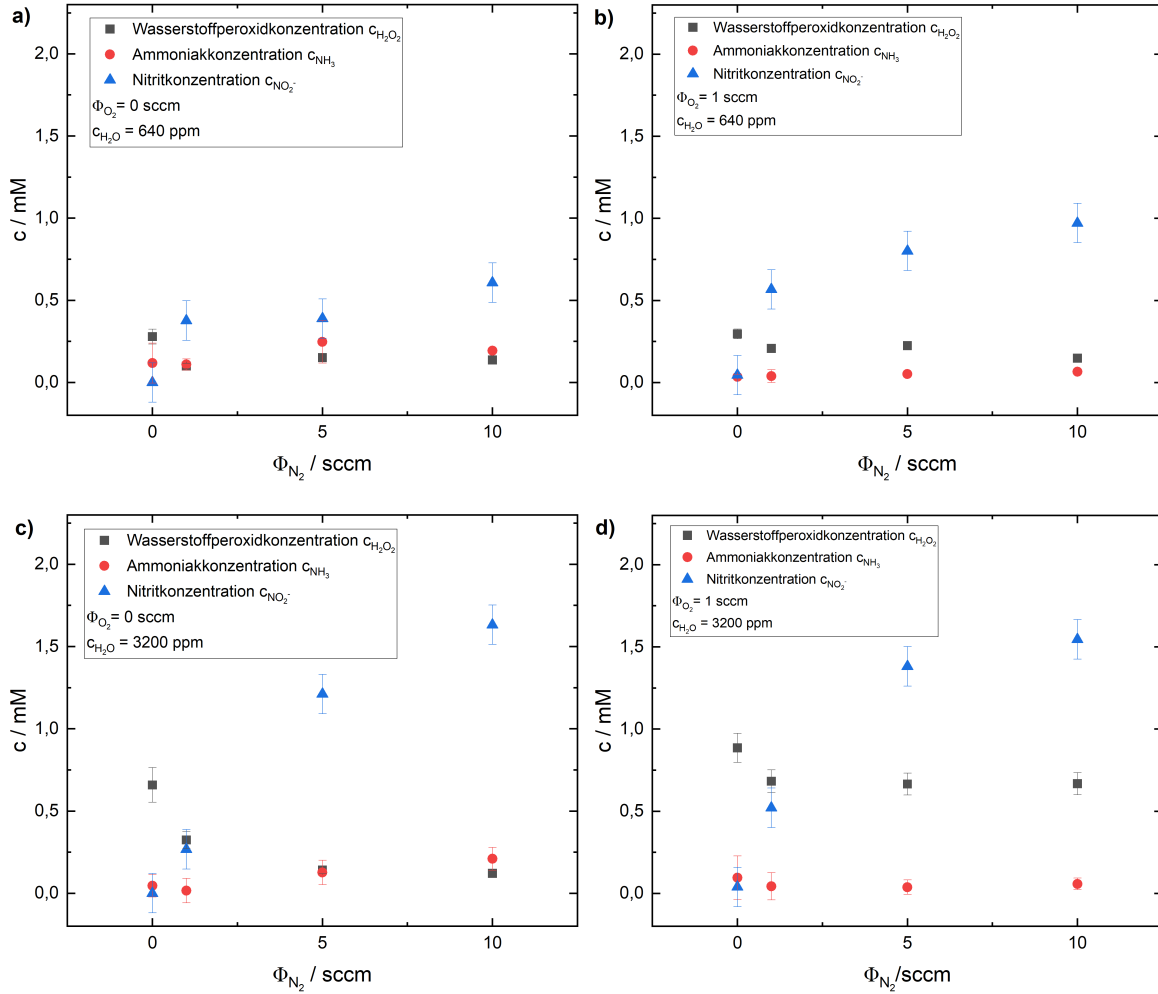


Abbildung 19: Vergleich der Konzentrationen der verschiedenen Spezies bei
a) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 640 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{O}_2} = 0 \text{ sccm}$, b) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 640 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$,
c) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{O}_2} = 0 \text{ sccm}$, d) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$

In Abb. 19 b) werden die produzierten Konzentrationen bei $c_{\text{H}_2\text{O}} = 640 \text{ ppm}$ und $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$ verglichen. Hier ist c_{NH_3} immer am geringsten. Im Fall $\Phi_{\text{N}_2} = 0 \text{ sccm}$ ist erneut $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ höher als $c_{\text{NO}_2^-}$, dies ändert sich erneut, wenn $\Phi_{\text{N}_2} \neq 0 \text{ sccm}$ ist, hier ist dann wieder $c_{\text{NO}_2^-}$ höher. Ist $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200 \text{ ppm}$ und weiterhin $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$ (zu sehen in Abb. 19 d)), ändert sich an den Trends wenig. Lediglich ist c_{NH_3} bei $\Phi_{\text{N}_2} = 0 \text{ sccm}$ auf niedrigen Niveau höher als $c_{\text{NO}_2^-}$ sowie $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ bei $\Phi_{\text{N}_2} = 1 \text{ sccm}$ noch höher als $c_{\text{NO}_2^-}$, bevor sich dies ab $\Phi_{\text{N}_2} = 5 \text{ sccm}$ dreht.

Bei Gorbanev et al. ist in ihrem Stickstoffplasma mit Wasserbeimischung hingegen stets c_{NH_3} am höchsten [31]. Bei niedrigen Wasserbeimischungen (bis 20 % der Sättigung) wird bei ihnen mehr H_2O_2 als NO_2^- produziert, bei höheren ist es andersherum [31]. Bei der Verwendung eines Luftplasmas mit Wasserbeimischung ist bei ihnen hingegen $c_{\text{NO}_2^-}$ größer als c_{NH_3} , H_2O_2 haben sie hier nicht untersucht [31]. Beim Stickstoffplasma

mit Wasserbeimischung von Toth et al. ist die Produktionsrate von NH_3 knapp größer als die von NO_2^- ($(11 \pm 1) \mu\text{mol h}^{-1}$ zu $(10 \pm 2) \mu\text{mol h}^{-1}$) [33]. Diese Trends passen bis auf die deutlich höheren c_{NH_3} zu den Messungen dieser Arbeit.

Abschließend werden nun die Ergebnisse in Hinblick auf die Plasmachemie diskutiert. Die Messungen ohne Wasserbeimischung lieferte $c_{\text{NH}_3} \approx 0 \text{ mM}$, während mit Wasserbeimischung $c_{\text{NH}_3} > 0 \text{ mM}$ war. Daraus lässt sich schließen, dass der Produktionskanal an der Wasseroberfläche kaum relevant und der Produktionskanal im Plasma der dominante ist, weswegen der Produktionskanal an der Wasseroberfläche in der weiteren Diskussion vernachlässigt wird. Da $c_{\text{NO}_2^-}$ deutlich höher für die Zusammensetzung $c_{\text{H}_2\text{O}} = 640 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{O}_2} = 0 \text{ sccm}$ und $\Phi_{\text{N}_2} > 0 \text{ sccm}$ ist als für die Zusammensetzung $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ ppm}$, $\Phi_{\text{O}_2} = 1 \text{ sccm}$ und $\Phi_{\text{N}_2} > 0 \text{ sccm}$, lässt sich auch hier vermuten, dass der Produktionskanal über Wasser bzw. OH der wichtigere ist. Der Produktionskanal über Sauerstoff ist allerdings nicht zu vernachlässigen.

$c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ nimmt mit zunehmendem Stickstofffluss ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das benötigte OH dann vermehrt in der Nitritbildung verbraucht wird. Dies ist auch an der mit steigenden Stickstofffluss zunehmenden Nitritkonzentration zu erkennen. Das bei der Wassermolekülaufspaltung ebenfalls entstehende H wird in der Produktion von NH_3 benötigt. Im Fall von $\Phi_{\text{O}_2} = 0 \text{ sccm}$ ist ausreichend H vorhanden, so dass mit steigenden Stickstofffluss auch tendenziell mehr NH_3 entsteht. Sobald allerdings ein Sauerstofffluss ins System kommt, entsteht so gut wie kein NH_3 . Dies könnte daran liegen, dass das benötigte H größtenteils vernichtet wird, in dem es mit O (entstanden aus der Aufspaltung von O_2) zu OH reagiert. Durch dieses zusätzliche OH entsteht vor allem mehr H_2O_2 . Obwohl OH auch in dem dominierenden Produktionskanal von NO_2 vorkommt und der zweite Produktionskanal auf O basiert, gibt es keine nennenswerte Änderung von $c_{\text{NO}_2^-}$. Ein höhere Wasserkonzentration führt zu mehr OH im System, dies wirkt sich erhöhend auf $c_{\text{NO}_2^-}$ und $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ aus.

5 Fazit

In dieser Arbeit wurden Möglichkeiten zur Produktion von Stickstoff- und Sauerstoffspezies mit einem μ -Atmosphärendruckplasmajet für die Biokatalyse untersucht. Dabei wurde mittels Leistungsvariation und optischer Emissionsspektroskopie zunächst abgeschätzt, welche Plasmazusammensetzungen stabil bei 6 W betreibbar und damit geeignet sind für die Flüssigkeitsbehandlung. Es ergab sich, dass Plasmazusammensetzungen mit $\Phi_{\text{N}_2} = 20 \text{ sccm}$ nicht stabil bei 6 W betreibbar sind, weswegen diese nicht weiter untersucht wurden.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Bestimmung der Wasserstoffperoxidkonzentration, wurde festgestellt, dass die spektrophotometrische Detektion mittels Ammoniummetavanadat nicht mehr funktioniert, sofern die Flüssigkeit von einem Plasma mit Stickstoffbeimischung behandelt wurde. Es wurde in diesen Fällen stets eine niedrigere Konzentration als mit dem amperometrischen Ansatz gemessen, was darauf hindeutet, dass das Ammoniummetavanadat durch Stickstoffspezies angegriffen wird und mit diesen teilweise reagiert. Ebenso stellte sich heraus, dass die Zeitverläufe keine sinnvollen und keine reproduzierbaren Verläufe ergeben (siehe Anhang A.2), so dass auch diese unbrauchbar sind.

Die Wasserstoffperoxidkonzentration wurde mit zunehmenden Stickstofffluss geringer, während ein Sauerstofffluss von 1 sccm sich stets produktionsfördernd für Wasserstoffperoxid erwies. Gerade im Falle von hohem Stickstofffluss und hoher Wasserkonzentration erhöht sich die Wasserstoffperoxidkonzentration durch einen Sauerstofffluss von 1 sccm auf ein Vielfaches. Die maximale gemessene Wasserstoffperoxidkonzentration war $(0,74 \pm 0,07) \text{ mM}$.

Ammoniak wird wie erwartet nur bei einem Stickstofffluss ungleich null und einer Wasserkonzentration ungleich null produziert. Des Weiteren sorgt ein Sauerstofffluss von 1 sccm dafür, dass so gut wie kein Ammoniak entsteht. Generell liegen die Ammoniakkonzentrationen (maximal $(0,25 \pm 0,13) \text{ mM}$) deutlich unterhalb der Nitritkonzentrationen, dessen maximale Werte auch über den maximalen Werten der Wasserstoffperoxidkonzentration liegen. Die Nitritmessungen zeigten, dass über den Produktionskanal mit Wasser wesentlich mehr Nitrit produziert wird, als über den Produktionskanal über Sauerstoff. Im Falle der hohen Wasserkonzentration scheint es für die Nitritkonzentration irrelevant zu sein, ob noch Sauerstoff im System ist oder nicht.

Insgesamt scheint die Produktion von Nitrit für die Biokatalyse mit diesem System deutlich vielversprechender als die Produktion von Ammoniak. Maximal wurde eine

Nitritkonzentration von $(1,63 \pm 0,12)$ mM gemessen. Insbesondere die weitere Untersuchung des Systems mit hoher Wasserkonzentration erscheint vielsprechend, da hier durch Zugabe eines Sauerstofffluss von 1 sccm auch die Wasserstoffperoxidkonzentration auf einen relativ hohen Wert angehoben werden kann, ohne die Nitritproduktion zu reduzieren. Hier wäre es interessant zu untersuchen, ob dieser Trend bei höheren Sauerstoffflüssen bestehen bleibt.

Ob sich das System mit einem Luftplasma betreiben lassen wird, ist dadurch, dass bei einer 2% Stickstoffbeimischung das Plasma schon nicht mehr stabil bei 6 W betreiben lässt, unwahrscheinlicher geworden. Aus diesem Gründen wäre es sinnvoll, den sprunghaften Modenwechsel genauer zu untersuchen und nach Wegen zu suchen diesen abzuflachen.

Inwiefern diese weiteren Forschungen relevant sind, wird auch von jenen Forschungen der anderen Arbeitsgruppen aus dem B11-Projekt abhängen, die beantworten, ob die Enzyme erfolgreich dafür sorgen, dass hilfreiche Produkte aus dem produzierten Spezies entstehen.

Danksagung

Zuletzt möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mir geholfen haben, so dass meine Arbeit so geworden ist, wie sie ist.

- Jun.-Prof. Dr. Judith Golda, die mir die Bachelorarbeit ermöglicht hat;
- Steffen Schüttler, der mich als Betreuer energiereich unterstützt hat;
- Maike Kai, die mit ihrer ruhigen Art immer mit Rat und Tat zu Seite stand;
- Robin Minke, der parallel seine Bachelorarbeit angefertigt hat, für den gemeinsamen Austausch;
- Joscha Finn Grunwald, für viele Gespräche und das gemeinsame Suchen nach einer Interpretation des Lebens;
- David Ryan Büchsenschütz, Jonas Maximilian Goedert, Juan Manuel Blase Daza und Simon Andre Porten, für die regelmäßige Ablenkung und Spaß beim Doppelkopf spielen;
- meiner Familie;
- und dem ganzen EP2-Lehrstuhl und der ganzen EP2-Arbeitsgruppe allgemein.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Haruyama, T. Namise, N. Shimoshimizu et al., „Non-catalyzed one-step synthesis of ammonia from atmospheric air and water,“ *Green Chemistry*, Jg. 18, Nr. 16, S. 4536–4541, 8. Aug. 2016, ISSN: 1463-9270. DOI: 10.1039/C6GC01560C.
- [2] A. Yayci, T. Dirks, F. Kogelheide et al., „Microscale Atmospheric Pressure Plasma Jet as a Source for Plasma-Driven Biocatalysis,“ *ChemCatChem*, Jg. 12, Nr. 23, S. 5893–5897, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202001225>.
- [3] T. Dirks, „Plasma-driven biocatalysis and the investigation of plasma-protein interactions,“ 2023, Doktorarbeit.
- [4] J. Golda, J. Held, B. Redeker et al., „Concepts and characteristics of the ‘COST Reference Microplasma Jet’,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, Jg. 49, Nr. 8, S. 084003, 2. März 2016, ISSN: 0022-3727, 1361-6463. DOI: 10.1088/0022-3727/49/8/084003.
- [5] T. Winzer, D. Steuer, S. Schüttler et al., „RF-driven atmospheric-pressure capillary plasma jet in a he/o₂ gas mixture: Multi-diagnostic approach to energy transport,“ *Journal of Applied Physics*, Jg. 132, Nr. 18, S. 183301, 14. Nov. 2022, ISSN: 0021-8979, 1089-7550. DOI: 10.1063/5.0110252.
- [6] E. Jeß, „Diagnostics of Plasma-Produced Hydrogen Peroxide in Liquids,“ 2022, Bachelorarbeit.
- [7] S. Schüttler, L. Jolmes, E. Jeß et al., „Validation of in situ diagnostics for the detection of OH and H₂O₂ in liquids treated by a humid atmospheric pressure plasma jet,“ *Plasma Processes and Polymers*, Jg. n/a, Nr. n/a, e2300079, DOI: <https://doi.org/10.1002/ppap.202300079>.
- [8] H. Shen, C. Choi, J. Masa et al., „Electrochemical ammonia synthesis: Mechanistic understanding and catalyst design,“ *Chem*, Jg. 7, Nr. 7, S. 1708–1754, 2021, ISSN: 2451-9294. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.01.009>.
- [9] M. Stoica, „Overview of sodium nitrite as a multifunctional meat-curing ingredient,“ *The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati. Fascicle VI - Food Technology*, Jg. 43, Nr. 1, S. 155–167, Juli 2019. DOI: <https://doi.org/10.35219/foodtechnology.2019.1.12>.
- [10] T. Bauer, D. Laing und R. Tamme, „Recent Progress in Alkali Nitrate/Nitrite Developments for Solar Thermal Power Applications,“ in *Molten Salts Chemistry and Technology*. John Wiley & Sons, Ltd, 2014, Kap. 7.3, S. 543–553, ISBN: 9781118448847. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118448847.ch7c>.

- [11] M. Kaufmann, „Einleitung,“ in *Plasmaphysik und Fusionsforschung*, M. Kaufmann, Hrsg., Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2003, S. 11–27, ISBN: 9783322800336. DOI: 10.1007/978-3-322-80033-6_1.
- [12] D. R. Nicholson, *Introduction to plasma theory* (A Wiley series in plasma physics). New York: Wiley, 1983, 292 S., ISBN: 9780471090458.
- [13] F. F. Chen, „Introduction,“ in *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*, F. F. Chen, Hrsg., Cham: Springer International Publishing, 2016, S. 1–18, ISBN: 9783319223094. DOI: 10.1007/978-3-319-22309-4_1.
- [14] K. Tachibana, „Current status of microplasma research,“ *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, Jg. 1, Nr. 2, S. 145–155, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1002/tee.20031>.
- [15] F. F. Chen, „Plasma Applications,“ in *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. Cham: Springer International Publishing, 2016, S. 355–411, ISBN: 978-3-319-22309-4. DOI: 10.1007/978-3-319-22309-4_10.
- [16] X. Pei, J. Kredl, X. Lu et al., „Discharge modes of atmospheric pressure DC plasma jets operated with air or nitrogen,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, Jg. 51, Nr. 38, S. 384 001, 26. Sep. 2018, ISSN: 0022-3727, 1361-6463. DOI: 10.1088/1361-6463/aad4e9.
- [17] J. Golda, F. Kogelheide, P. Awakowicz et al., „Dissipated electrical power and electron density in an RF atmospheric pressure helium plasma jet,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Jg. 28, Nr. 9, S. 095 023, 24. Sep. 2019, ISSN: 1361-6595. DOI: 10.1088/1361-6595/ab393d.
- [18] M. A. Lieberman und A. J. Lichtenberg, „Introduction,“ in *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, S. 1–22, ISBN: 9780471724254. DOI: 10.1002/0471724254.ch1.
- [19] J. Winter, R. Brandenburg und K.-D. Weltmann, „Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Jg. 24, Nr. 6, S. 064 001, 8. Okt. 2015, ISSN: 0963-0252, 1361-6595. DOI: 10.1088/0963-0252/24/6/064001.
- [20] J. Golda, J. Held und V. S.-v. der Gathen, „Comparison of electron heating and energy loss mechanisms in an RF plasma jet operated in argon and helium,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Jg. 29, Nr. 2, S. 025 014, Feb. 2020. DOI: 10.1088/1361-6595/ab6c81.
- [21] T. Hemke, D. Eremin, T. Mussenbrock et al., „Ionization by bulk heating of electrons in capacitive radio frequency atmospheric pressure microplasmas,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Jg. 22, Nr. 1, S. 015 012, Dez. 2012, ISSN: 0963-0252. DOI: 10.1088/0963-0252/22/1/015012.

-
- [22] L. Bischoff, G. Hübner, I. Korolov et al., „Experimental and computational investigations of electron dynamics in micro atmospheric pressure radio-frequency plasma jets operated in he/n₂ mixtures,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Jg. 27, Nr. 12, S. 125 009, Dez. 2018, ISSN: 0963-0252. DOI: 10.1088/1361-6595/aaf35d.
- [23] D. W. Liu, F. Iza und M. G. Kong, „Electron heating in radio-frequency capacitively coupled atmospheric-pressure plasmas,“ *Applied Physics Letters*, Jg. 93, Nr. 26, S. 261 503, Dez. 2008, ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.3058686. eprint: https://pubs.aip.org/aip/apl/article-pdf/doi/10.1063/1.3058686/13967310/261503\1_online.pdf.
- [24] A. Fridman, „Introduction to Theoretical and Applied Plasma Chemistry,“ in *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, 2008, S. 1–11. DOI: 10.1017/CB09780511546075.003.
- [25] M. A. Lieberman und A. J. Lichtenberg, „Molecular collisions,“ in *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, S. 235–283, ISBN: 9780471724254. DOI: 10.1002/0471724254.ch8.
- [26] M. A. Lieberman und A. J. Lichtenberg, „Chemical Kinetics and Surface Processes,“ in *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005, Kap. 9, S. 285–325, ISBN: 9780471724254. DOI: <https://doi.org/10.1002/0471724254.ch9>.
- [27] C. A. Vasko, D. X. Liu, E. M. van Veldhuizen et al., „Hydrogen peroxide production in an atmospheric pressure RF glow discharge: Comparison of models and experiments,“ *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Jg. 34, Nr. 5, S. 1081–1099, 1. Sep. 2014, ISSN: 1572-8986. DOI: 10.1007/s11090-014-9559-8.
- [28] P. Bruggeman und D. C. Schram, „On OH production in water containing atmospheric pressure plasmas,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Jg. 19, Nr. 4, S. 045 025, Juli 2010, ISSN: 0963-0252. DOI: 10.1088/0963-0252/19/4/045025.
- [29] D. X. Liu, P. Bruggeman, F. Iza et al., „Global model of low-temperature atmospheric-pressure he + h₂o plasmas,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Jg. 19, Nr. 2, S. 025 018, März 2010, ISSN: 0963-0252. DOI: 10.1088/0963-0252/19/2/025018.
- [30] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel et al., *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2016, 908-911, ISBN: 9783662450666 9783662450673. DOI: 10.1007/978-3-662-45067-3.

- [31] Y. Gorbanev, E. Vervloessem, A. Nikiforov et al., „Nitrogen fixation with water vapor by nonequilibrium plasma: Toward sustainable ammonia production,“ *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Jg. 8, Nr. 7, S. 2996–3004, 24. Feb. 2020, ISSN: 2168-0485, 2168-0485. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b07849.
- [32] E. Riedel und C. Janiak, *Anorganische Chemie*. De Gruyter, 21. Feb. 2022, S. 507–511, ISBN: 9783110694444. Adresse: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783110694444/html>.
- [33] J. R. Toth, N. H. Abuyazid, D. J. Lacks et al., „A plasma-water droplet reactor for process-intensified, continuous nitrogen fixation at atmospheric pressure,“ *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Jg. 8, Nr. 39, S. 14 845–14 854, 5. Okt. 2020, ISSN: 2168-0485, 2168-0485. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c04432.
- [34] E. Vervloessem, M. Aghaei, F. Jardali et al., „Plasma-Based N₂ Fixation into NO_x: Insights from Modeling toward Optimum Yields and Energy Costs in a Gliding Arc Plasmatron,“ *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Jg. 8, Nr. 26, S. 9711–9720, 6. Juli 2020. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c01815.
- [35] J. Benedikt, D. Schröder, S. Schneider et al., „Absolute OH and O radical densities in effluent of a He/H₂O micro-scaled atmospheric pressure plasma jet,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Jg. 25, Nr. 4, S. 045 013, 1. Aug. 2016, ISSN: 0963-0252, 1361-6595. DOI: 10.1088/0963-0252/25/4/045013.
- [36] P. Linstrom, *NIST chemistry WebBook, NIST standard reference database 69*, Type: dataset, 1997. DOI: 10.18434/T4D303. Adresse: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (besucht am 28.07.2023).
- [37] R. Nogueira, M. Oliveira und W. Paterlini, „Simple and fast spectrophotometric determination of h₂o₂ in photo-fenton reactions using metavanadate,“ *Talanta*, Jg. 66, Nr. 1, S. 86–91, 31. März 2005, ISSN: 00399140. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.10.001.
- [38] P. J. Bruggeman, M. J. Kushner, B. R. Locke et al., „Plasma–liquid interactions: a review and roadmap,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Jg. 25, Nr. 5, S. 053 002, 30. Sep. 2016, ISSN: 1361-6595. DOI: 10.1088/0963-0252/25/5/053002.
- [39] D. F. Swinehart, „The Beer-Lambert Law,“ *Journal of Chemical Education*, Jg. 39, Nr. 7, S. 333, 1962, ISSN: 0021-9584. DOI: 10.1021/ed039p333.
- [40] V. Veronico, P. Favia, F. Fracassi et al., „Validation of colorimetric assays for hydrogen peroxide, nitrate and nitrite ions in complex plasma-treated water solutions,“ *Plasma Processes and Polymers*, Jg. 18, Nr. 10, S. 2100 062, Okt. 2021, ISSN: 1612-8850, 1612-8869. DOI: 10.1002/ppap.202100062.

-
- [41] D. Tsikas, „Analysis of nitrite and nitrate in biological fluids by assays based on the Griess reaction: Appraisal of the Griess reaction in the l-arginine/nitric oxide area of research,“ *Journal of Chromatography B*, Jg. 851, Nr. 1, S. 51–70, 2007, Analysis of the L-Arginine/NO Pathway, ISSN: 1570-0232. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2006.07.054>.
- [42] „Electrochemical sensors,“ in *Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers*, P. Gründler, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer, 2007, S. 137–197, ISBN: 9783540457435. DOI: 10.1007/978-3-540-45743-5_7.
- [43] A. A. Karyakin und E. E. Karyakina, „Prussian Blue-based ‘artificial peroxidase’ as a transducer for hydrogen peroxide detection. Application to biosensors,“ *Sensors and Actuators B: Chemical*, Jg. 57, Nr. 1, S. 268–273, 7. Sep. 1999, ISSN: 0925-4005. DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00154-9.
- [44] A. A. Karyakin, E. E. Karyakina und L. Gorton, „The electrocatalytic activity of Prussian blue in hydrogen peroxide reduction studied using a wall-jet electrode with continuous flow,“ *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Jg. 456, Nr. 1, S. 97–104, 1998, ISSN: 1572-6657.
- [45] L. Boeddinghaus, „Diagnostik der Anregungsdynamik in einem Atmosphären-druckplasmajet mittels phasenaufgelöster optischer Emissionsspektroskopie,“ 2023, Bachelorarbeit.
- [46] L. Scally, J. Lalor, M. Gulán et al., „Spectroscopic study of excited molecular nitrogen generation due to interactions of metastable noble gas atoms,“ *Plasma Processes and Polymers*, Jg. 15, Nr. 9, S. 1800018, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/ppap.201800018>.
- [47] N. Kieu, F. J. Gordillo-Vázquez, M. Passas et al., „High-Speed Spectroscopy of Lightning-Like Discharges: Evidence of Molecular Optical Emissions,“ *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, Jg. 126, Nr. 11, e2021JD035016, 2021, e2021JD035016 2021JD035016. DOI: <https://doi.org/10.1029/2021JD035016>.
- [48] J. Y. Kim, Y. Wei, J. Li et al., „Single-cell-level microplasma cancer therapy,“ *Small*, Jg. 7, Nr. 16, S. 2291–2295, 22. Aug. 2011, ISSN: 16136810. DOI: 10.1002/smll.201100456.
- [49] M. Laroussi und X. Lu, „Room-temperature atmospheric pressure plasma plume for biomedical applications,“ *Applied Physics Letters*, Jg. 87, Nr. 11, S. 113902, 12. Sep. 2005, ISSN: 0003-6951, 1077-3118. DOI: 10.1063/1.2045549.
- [50] B. Myers, P. Ranieri, T. Smirnova et al., „Measuring plasma-generated $\cdot\text{OH}$ and o atoms in liquid using EPR spectroscopy and the non-selectivity of the HTA assay,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, Jg. 54, Nr. 14, S. 145202, Jan. 2021, ISSN: 0022-3727. DOI: 10.1088/1361-6463/abd9a6.

- [51] X. Liu, M. Ye, F. Lin et al., „Fluorescence sensing of ammonia in water using lead-free perovskite Cs₂AgInCl₆:Bi,“ *Microchemical Journal*, Jg. 192, S. 108 913, 2023, ISSN: 0026-265X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108913>.
- [52] V. Laporta, D. A. Little, R. Celiberto et al., „Electron-impact resonant vibrational excitation and dissociation processes involving vibrationally excited N₂ molecules,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Jg. 23, Nr. 6, S. 065 002, Aug. 2014. DOI: 10.1088/0963-0252/23/6/065002.
- [53] J. Hong, S. Pancheshnyi, E. Tam et al., „Kinetic modelling of NH₃ production in n₂-h₂ non-equilibrium atmospheric-pressure plasma catalysis,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, Jg. 50, Nr. 15, S. 154 005, März 2017, ISSN: 0022-3727. DOI: 10.1088/1361-6463/aa6229.
- [54] A. A. Abdelaziz, T. Ishijima, N. Osawa et al., „Quantitative analysis of ozone and nitrogen oxides produced by a low power miniaturized surface dielectric barrier discharge: Effect of oxygen content and humidity level,“ *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Jg. 39, Nr. 1, S. 165–185, 1. Jan. 2019, ISSN: 1572-8986. DOI: 10.1007/s11090-018-9942-y.

A Anhang

A.1 Powerkurven zu den übrigen Plasmazusammensetzungen

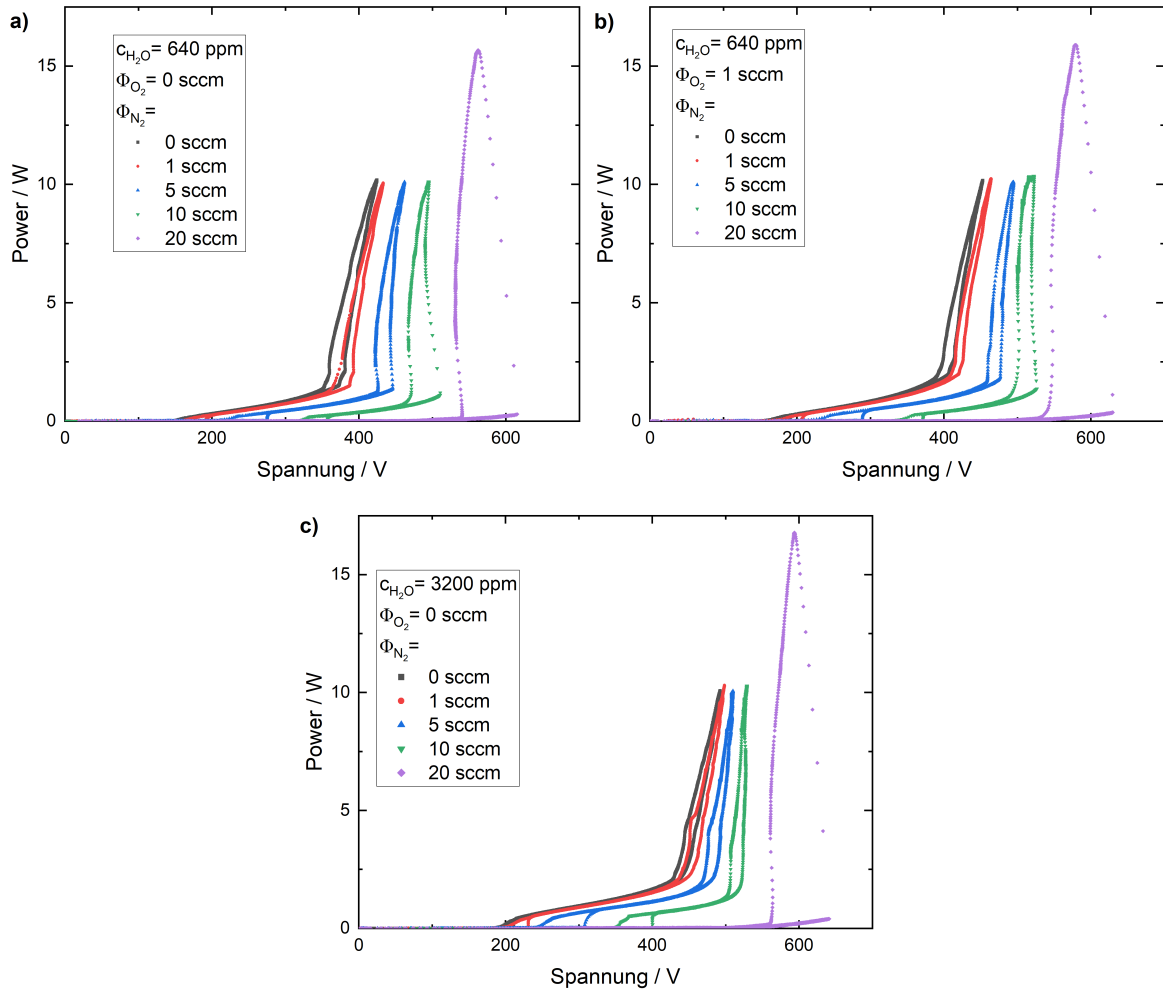


Abbildung 20: Powerkurven zu verschiedenen Plasmazusammensetzungen

- a) $c_{H_2O} = 640$ ppm, $\Phi_{O_2} = 0$ sccm, b) $c_{H_2O} = 640$ ppm, $\Phi_{O_2} = 1$ sccm,
 c) $c_{H_2O} = 3200$ ppm, $\Phi_{O_2} = 0$ sccm

A.2 Zeitverläufe der Wasserstoffperoxidkonzentration via Spektrophotometrie

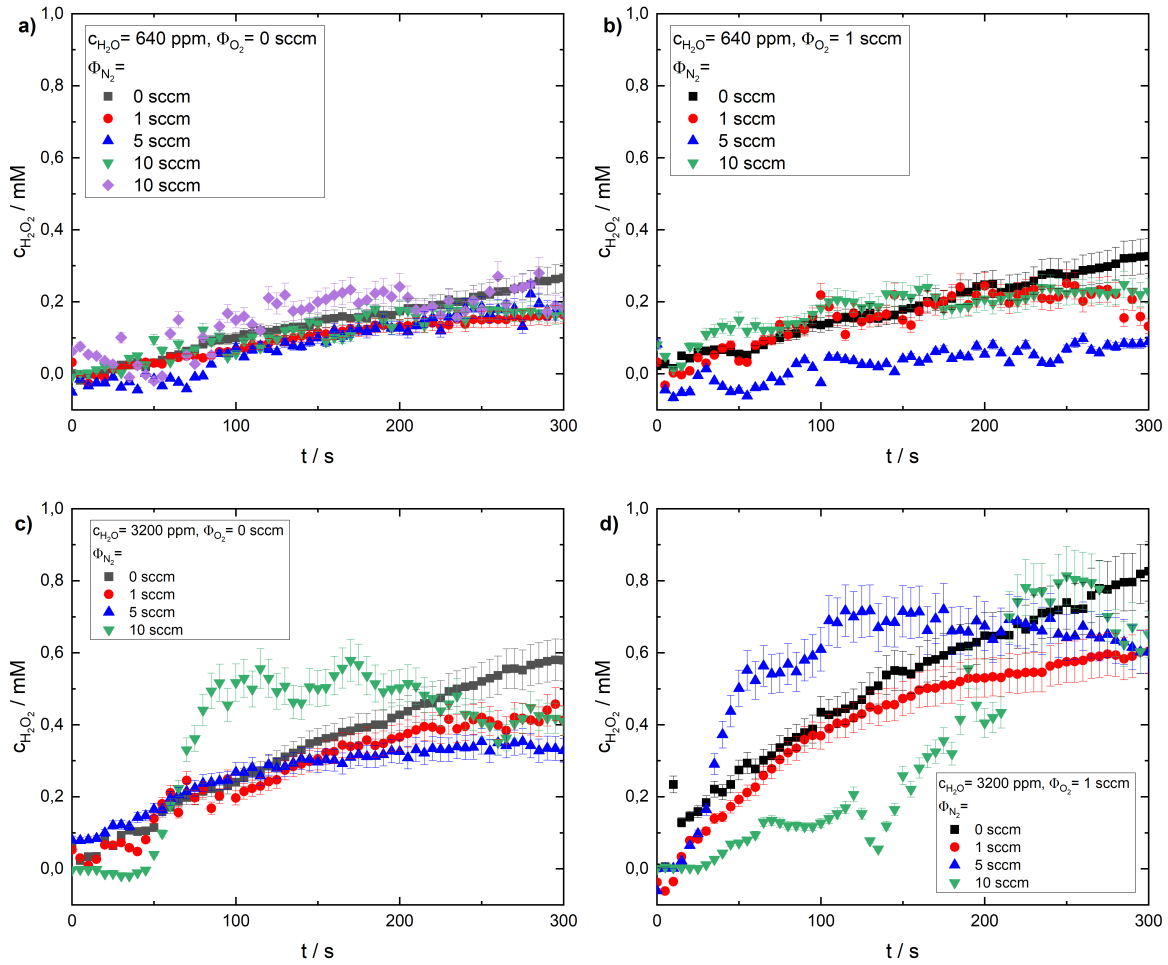


Abbildung 21: Zeitverläufe der Wasserstoffperoxidkonzentrationsmessungen mittels Spektrophotometrie a) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 640$ ppm, $\Phi_{\text{O}_2} = 0$ sccm, b) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 640$ ppm, $\Phi_{\text{O}_2} = 1$ sccm, c) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200$ ppm, $\Phi_{\text{O}_2} = 0$ sccm, d) $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3200$ ppm, $\Phi_{\text{O}_2} = 1$ sccm

A.3 Ratenkoeffizienten verschiedener Reaktionen

Tabelle A.1: Ratenkoeffizienten der in den Grundlagen erwähnten Reaktionen im Plasma in chronologischer Reihenfolge nach erstmaligen Erscheinen (mit der universellen Gaskonstante R , der Gastemperatur T_G und der Elektronentemperatur T_E)

Reaktion	k	Quelle
$e^- + H_2O \xrightarrow{k} H + OH + e^-$	zw. $2,3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $1,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[28]
$H_2O^+ + H_2O \xrightarrow{k} H_3O^+ + OH$	$1,85 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[29]
$e^- + H_2O \xrightarrow{k} H^- + OH$	zw. $4,9 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $4,7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[28]
$OH + OH (+ M) \xrightarrow{k} H_2O_2 (+ M)$	$1,5 \cdot 10^{-11} (T_G/300K)^{0,37} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[29]
$OH + H_2O_2 \xrightarrow{k} H_2O + HO_2$	$4,53 \cdot 10^{-12} e^{\frac{288,9K}{T_G}} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[29]
$e^- + N_2 \xrightarrow{k} e^- + 2N$	$f(T_e)$	[52]
$N_2 + M \xrightarrow{k} 2N + M$	$8,37 \cdot (\frac{T_G}{298K})^{-1,4} e^{\frac{-113710K}{T_G}} \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[34]
$N + H + M \xrightarrow{k} NH$	$2,6 \cdot 10^{-36} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[53]
$NH + H + M \xrightarrow{k} NH_2$	$2,6 \cdot 10^{-35} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[53]*
$NH_2 + H + M \xrightarrow{k} NH_3$	$1,4 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[53]
$e^- + N_2(g) \xleftrightarrow{k} e^- + N_2(v)$	$f(T_e)$	[52]
$e^- + O_2(g) \xleftrightarrow{k} e^- + O_2(v)$	$f(T_e)$	[29]
$e^- + O_2 \xrightarrow{k} e^- + 2O$	$f(T_e)$	[29]
$O_2 + M \xrightarrow{k} 2O + M$	$\frac{3 \cdot 10^{-6}}{T_G} e^{\frac{-59380K}{T_G}} \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[34]
$O + N_2(g, v) \xrightarrow{k} N + NO$	$3,01 \cdot 10^{-10} \cdot e^{-\frac{318000J/mol}{RT_G}} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[34]
$N + O_2(g, v) \xrightarrow{k} O + NO$	$2,36 \cdot 10^{-11} \cdot e^{-\frac{44230J/mol}{RT_G}} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[34]
$NO + O_2 \xrightarrow{k} NO_2 + O$	$2,8 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-\frac{23400K}{T_G}} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[34]
$NO + O (+ M) \longrightarrow NO_2 (+ M)$	$3 \cdot 10^{-11} e^{\frac{T_G}{300K}}$	[34], [54]
$N + OH \xrightarrow{k} NO + H$	$8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[54]
$NO + OH \xrightarrow{k} HNO_2$	$9,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[54]
$NO_2 + OH \xrightarrow{k} HNO_3$	$1,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	[54]

* In der Arbeit von Hong et al. steht die nicht balancierte Reaktion $NH + N + M \xrightarrow{k} NH_2 + M$. Auf Anfrage wurde bestätigt, dass es sich um die Reaktion $NH + H + M \xrightarrow{k} NH_2$ handeln soll.