

Diagnostik reaktiver Spezies in Flüssigkeit produziert von einem ns-gepulsten Atmosphärendruckplasmajet betrieben in verschiedenen Trägergasen

Bachelorarbeit

im
Studiengang
„Bachelor of Science“
im Fach Physik

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

von
Talisha Mroß

aus
Bochum

Bochum (2025)

Abkürzungen

APPJ - Atmospheric pressure plasma jet (Atmosphärendruckplasmajet)

COST-Jet - Referenz-APPJ

RF-Betriebsmodus - Betrieb des APPJ mit einer Anregungsfrequenz im Radiofrequenzbereich bei 13,56 MHz

ns-Betriebsmodus - Betrieb des APPJ mit kurzen Hochspannungspulsen mit 10 ns Anstiegszeit im kHz-Bereich

Arc - blitzförmige Überschlagsentladung

H₂O₂ - Wasserstoffperoxid

NO₂⁻ - Nitrit

TiReagenz - titanbasiertes Reagenz zur Diagnostik von H₂O₂

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Detektion der Konzentration von reaktiven Spezies in Flüssigkeiten, produziert durch einen ns-gepulsten APPJ betrieben in verschiedenen molekularen Trägergasen mit unterschiedlichen Wasserbeimischungen. Eingebraachte reaktive Spezies sollen im Projekt B11 des SFB 1316 die Biokatalyse mit Enzymen steuern. Die Konzentrationen von H_2O_2 und NO_2^- gemischt mit zusätzlichen Chemikalien werden mithilfe von Spektrophotometrie bestimmt. Zunächst wurden zwei Betriebsmodi des APPJ, ns und RF Anregung in Helium, hinsichtlich ihrer H_2O_2 Produktion verglichen. Unterschiede ließen sich nicht feststellen. In dieser Arbeit war es erstmals möglich den ns-APPJ mit Leistungen von bis zu 4 W zu betreiben. Anschließend wurde der ns-APPJ erfolgreich in Stickstoff, synthetischer Luft und Sauerstoff gezündet und Leistungen von bis zu 4 W erreicht. Bei Behandlung mit allen Gasen wird H_2O_2 produziert, bei Stickstoff und synthetischer Luft in geringeren Mengen, da zusätzlich NO_2^- gebildet wird. Kleine Gesamtkonzentrationen der vermessenen reaktiven Spezies bei Betrieb in molekularen Trägergasen lassen auf die Produktion weiterer reaktiver Spezies schließen. Weiterführende Untersuchungen der neu etablierten Systeme und daraus hervorgehender reaktiver Spezies sind in Planung.

Abstract

This work deals with the diagnostics of the concentration of reactive species in liquids produced by an ns-pulsed APPJ, operating in different molecular feed gases with various water vapour admixtures. The goal of project B11 of CRC 1316 is to use plasma induced reactive species to control biocatalysis of enzymes. The concentrations of H_2O_2 and NO_2^- in combination with other chemicals are determined by using spectrophotometry. At first two different excitation mechanisms of the APPJ, namely ns and RF excitation in helium, were compared regarding their H_2O_2 production. There were no detectable differences. In this work it was possible to operate the ns-APPJ up to powers of 4 W for the first time. Afterwards the ns-APPJ was successfully ignited in nitrogen, synthetic air and oxygen and powers of upto 4 W were reached. Treatments with all gases show the production of H_2O_2 , in the environment of nitrogen or synthetic air the amount of H_2O_2 was reduced due to the additional production of NO_2^- . Overall small concentrations of measured reactive species, when operating in molecular feed gases, give a hint to the production of other reactive species. Further investigations of the new systems and produced reactive species are in process of planning.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Forschungsfragen	2
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Kapazitiv gekoppelte Atmosphärendruckplasmen	3
2.1.1	APPJ mit Kapillarenkonfiguration	3
2.1.2	Anregungsmechanismen	4
2.2	Plasmachemie	5
2.3	Diagnostik	7
3	Experimentelle Methoden	9
3.1	Versuchsaufbau	9
3.1.1	Aufbau zur Plasmabehandlung	9
3.1.2	Atmosphärendruckplasmajet	10
3.1.3	Behandlung der Flüssigkeit	11
3.1.4	Optischer Aufbau	12
3.2	Diagnostiken	13
3.2.1	Leistungsmessung	13
3.2.2	Absorptionsmessungen	15
3.2.3	Kameramessungen	17
4	Ergebnisse und Diskussion	18
4.1	Vergleich der Diagnostiken	18
4.2	Leistungskurven der verschiedenen Betriebsmodi	19
4.3	Frequenzvariation	20
4.4	Vergleich RF- und ns-Betriebsmodus	21
4.5	Stickstoff als Trägergas	23
4.5.1	H ₂ O ₂ Konzentration	24
4.5.2	NO ₂ ⁻ Konzentration	25
4.5.3	Sauerstoffbeimischung	26
4.6	Synthetische Luft als Trägergas	27
4.6.1	H ₂ O ₂ Konzentration	27
4.6.2	NO ₂ ⁻ Konzentration	28
4.7	Sauerstoff als Trägergas	30
4.7.1	H ₂ O ₂ Konzentration	31
4.7.2	NO ₂ ⁻ Konzentration	32
4.8	Vergleich der Trägergase	32
5	Schlussfolgerung und Ausblick	35
	Literaturverzeichnis	37
	Anhang	

1 Einleitung

1.1 Motivation

Atmosphärendruckplasmen finden vielfältige Anwendungen in den modernen Naturwissenschaften und zahlreichen industriellen Gebieten. Diese reichen von Oberflächenmodifikationen bis zu biomedizinischen Techniken zum Beispiel zur Verbesserung der Wundheilung [1, 2, 3, 4, 5]. Besonders gefragt sind Mikroplasmen dieser Art wie Varianten des COST-Jet mit oder ohne Kapillarenkonfiguration als zusätzliche dielektrische Barriere zwischen den Elektroden. Die Mikroplasmen zeichnen sich durch einen geringen Elektrodenabstand von wenigen mm und kleine Entladungsvolumina aus. Der wesentlicher Vorteil von Atmosphärendruckplasmen besteht darin, dass sie ohne Vakuumkammern auskommen. Die Aufbauten werden dadurch simpler in der Handhabung und kostengünstiger. Außerdem ist vor allem mit Jets eine direkte Behandlung von Oberflächen, zum Beispiel auch Flüssigkeiten [6], möglich. Gründe dafür sind die komprimierte Geometrie und der gerichtete Effluent der Jets. Niedrige Temperaturen erlauben auch die Verwendung bei sensiblen Medien, wie etwa der menschlichen Haut [1, 7].

In dieser Arbeit wird eine Abwandlung des COST-Jets [1] verwendet. Dieser wurde an der Ruhr-Universität Bochum als Referenz-APPJ zur besseren Vergleichbarkeit von Ergebnissen aus der Forschung mit μ APPJ entwickelt. Der eingesetzte APPJ verfügt über eine Kapillare zwischen den parallelen Elektroden, durch die das Gas strömt [8]. Dieser Jet mit Kapillarenkonfiguration wird zur Flüssigkeitsbehandlung verwendet. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Anregung durch ns-Pulse von mehreren kV im kHz Bereich. Mittels dieses Anregungsmechanismus können, aufgrund der kurzen Anstiegszeit der Spannungspulse, höhere Spannungen als bei kontinuierlicher RF-Anregung mit 13,56 MHz, welche in früheren Arbeiten verwendet wurde [8, 9, 10, 11, 12, 13], erreicht werden. Dadurch ist auch die Zündung des Plasmas in molekularen Trägergasen wie Stickstoff, synthetischer Luft und Sauerstoff möglich, welche nach dem Paschengesetz eine höhere Durchschlagsspannung als Edelgase aufweisen [14, 15].

Die Verwendung dieser alternativen Trägergase ist in doppelter Hinsicht interessant. Zunächst sind sie deutlich kostengünstiger als bisher verwendete Edelgase, welche zudem einer zunehmenden Verknappung unterliegen [16]. Das begünstigt eine mögliche industrielle Nutzung, welche eine wirtschaftliche Rentabilität voraussetzt. Zudem wird durch in den molekularen Trägergasen enthaltenen Sauerstoff und Stickstoff die Bildung zahlreicher, bei Betrieb in Edelgasen mit Wasserbeimischung nicht vorhandener, reaktiver Sauerstoff- und Stickstoffspezies ermöglicht bzw. die Bildung von bereits bekannten reaktiven Spezies gefördert [8, 9, 12, 17, 18].

Das Projekt B11 des SFB 1316 thematisiert, wie die durch die Behandlung mit dem Plasma in die Flüssigkeit eingebrachten reaktiven Spezies zur Aktivierung von Enzymen zur Biokatalyse genutzt werden können [8]. Die Enzyme konsumieren die reaktiven Spezies wie H_2O_2 um als Katalysatoren zur Stoffumwandlung, z.B. von Ethylbenzol zu (R)-1-Phol, tätig zu werden [19]. Durch die Plasmabehandlung lässt sich die nicht-invasive eingebrachte Konzentration der Spezies steuern. Für die optimale Aktivität der Enzyme wird eine genau festgelegte Menge bestimmter reaktiver Spezies benötigen; Abweichungen von dieser Konzentration können zur Inaktivierung der Enzyme führen [8, 20].

1.2 Forschungsfragen

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, den ns-APPJ mit verschiedenen Trägergasen zu betreiben und die in die Flüssigkeit eingebrachten reaktiven Spezies zu detektieren. Um der Arbeit die nötige Struktur zum Erreichen dieses Ziels zu verleihen, orientieren sich die Messungen und Ergebnisse an folgenden Forschungsfragen:

1. Ist der Betrieb des APPJ im ns-Modus für Leistungen bis zu 4 W möglich und wie sind die Erträge von H_2O_2 im ns-Betrieb im Vergleich zu RF?
2. Ist der Betrieb des APPJ im ns-Modus für molekulare Trägergase, konkret Stickstoff, synthetische Luft und Sauerstoff, möglich?
3. Wie sind die Konzentrationen von H_2O_2 und NO_2^- , als Beispiele für reaktive Sauerstoff- und Stickstoffspezies, für die alternativen Trägergase?

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel dient dazu, die notwendigen theoretischen Konzepte vorzustellen, um die in der Arbeit vorgestellten Methoden und Ergebnisse mit bereits bestehendem physikalischen Grundwissen nachvollziehen zu können.

2.1 Kapazitiv gekoppelte Atmosphärendruckplasmen

Atmosphärendruckplasmen finden aufgrund einiger entscheidender Vorteile zahlreiche technische Anwendungsmöglichkeiten [1, 2, 3, 4, 5]. Da keine Notwendigkeit der Regulation des Drucks besteht, kommen die Aufbauten von Atmosphärendruckplasmen oft ohne Vakuumkammern und entsprechende Pumpen aus. So werden die Aufbauten simpler, kostengünstiger und eine direkte Behandlung von Gegenständen mit dem Plasma wird möglich, in diesem Fall die Behandlung von Flüssigkeiten [6]. Die Besonderheit von kapazitiv gekoppelten Atmosphärendruckplasmen liegt dabei in der Anordnung der Elektroden. Diese sind wie bei einem Plattenkondensator parallel zueinander angeordnet. Eine Elektrode ist dabei gepowert, d.h. an ihr liegt eine Wechselspannung an, die andere ist geerdet. Durch das resultierende elektrische Feld werden je nach Frequenz der Wechselspannung Ionen oder Elektronen beschleunigt.

2.1.1 APPJ mit Kapillarenkonfiguration

Bei dem verwendeten APPJ handelt es sich um ein kapazitiv gekoppeltes Atmosphärendruckplasma, erkennbar daran, dass der Jet ohne Vakuum betrieben wird und das Gas durch eine Kapillare zwischen zwei zueinander parallelen Elektrodenblöcken strömt. Der Begriff des Jets wird aufgrund des gerichteten Gasflusses verwendet, der eine gezielte Ausrichtung des Effluenten auf eine bestimmte Stelle ermöglicht. Die Elektroden sind nur wenige mm voneinander angeordnet. Das zwischen ihnen entstehende elektrische Feld ist senkrecht zum Gasfluss orientiert. Die Elektrodenkonfiguration und die Geometrie des verwendeten APPJ entsprechen denen des COST-Referenzjets [1]. Dieser wurde an der Ruhr-Universität Bochum als Referenz μ APPJ entwickelt, um die Vergleichbarkeit von Ergebnissen unterschiedlicher Forschungsgruppen zu erhöhen [1].

Die Besonderheit des verwendeten APPJ liegt darin, dass sich zwischen den Elektroden zusätzlich eine Kapillare befindet, durch welche das Gas strömt. Das Plasma füllt nicht den kompletten Querschnitt der Kapillaren, sondern ist lediglich zwischen den Elektroden ausgedehnt. Aufgrund der Kapillaren als zusätzliches Dielektrikum zwischen den Elektroden lassen sich höhere Spannungen als beim COST-Referenzjet einstellen. Dadurch sind verschiedene Anregungsmechanismen wie RF- und ns-Betriebsmodi möglich, was den verwendeten APPJ zu einer flexibel einsetzbaren Plasmaquelle macht. Hohe Spannungen im kV Bereich werden im ns-Betriebsmodus verwendet. Die hohe Spannung liegt dort nur für sehr kurze, steil ansteigende ns-Pulse bei niedriger Frequenz im kHz Bereich an. Bei hohen Leistungen im ns-Betriebsmodus reicht die vertikale Ausdehnung des Plasmas über die Enden der Elektroden hinaus. Während in diesem Bereich Ionisation und chemische Reaktionen auftreten, dient der an das Plasma anschließende Effluent dem Transport der reaktiven Spezies in Richtung Flüssigkeit. Dort herrscht kein elektrisches Feld, deshalb sind keine Elektronen für weitere chemische Reaktionen vorhanden. Weitere reaktive Spezies können erst an der Oberfläche der Flüssigkeit durch Interaktion zwischen den reaktiven Spezies, die der Effluent einbringt, und Wasser gebildet werden.

Die Geometrie des Jets mit nah beieinander liegenden Elektroden bedingt allerdings, vor allem bei hohen Spannungen, die Gefahr eines Arcs, einer blitzförmigen unkontrollierten Überschlagesentladung zwischen Elektrode und Gehäuse, weshalb eine Abschirmung mit Dielektrikum und vergrößerte Abstände im ns-Betriebsmodus nötig sind.

2.1.2 Anregungsmechanismen

Die vorliegende Entladung ist aufgrund der Kapillaren zwischen den Elektroden eine dielektrisch behinderte Entladung (DBD). Sie wird in zwei verschiedenen Betriebsmodi betrieben, welche sich in Anregungsfrequenz und zugeführter Spannung unterscheiden. Im RF Betriebsmodus ist die Anregungsfrequenz f_{RF} kleiner als die Plasmafrequenz der Elektronen ω_{pe} , jedoch größer als die Plasmafrequenz der Ionen ω_{pi} :

$$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{n_i \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_i}} < f_{RF} < \omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e}} \quad (1)$$

n_x beschreibt die Dichte der geladenen Teilchen, e die Elementarladung, ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante und m_x die Masse der geladenen Teilchen. Die Anregungsfrequenz f_{RF} beträgt 13,56 MHz. Die Plasmafrequenz der Ionen liegt in der Größenordnung von 0,1 MHz, die der Elektronen in der Größenordnung von 100 MHz. Deshalb werden freie Elektronen im Gegensatz zu den massereicheren Ionen im, durch die angelegte Wechselspannung aufgebauten, elektrischen Feld beschleunigt. Erreichen sie eine ausreichende Energie, können sie durch Stöße Neutralteilchen ionisieren. Die Neutralteilchen emittieren wiederum Elektronen. Diese werden ebenfalls beschleunigt und lösen somit weitere Elektronen aus, es kommt zu sogenannten Elektronenlawinen [21]. Auch im ns-Betriebsmodus werden nur die Elektronen beschleunigt, die Ionen können aufgrund der kurzen Zeitskala des Spannungsanstiegs nicht folgen.

Der große Unterschied zwischen RF- und ns-Betriebsmodus besteht darin, dass bei RF kontinuierlich (mit einer Frequenz von 13,56 MHz) eine kleinere Spannung zugeführt wird, während im ns-Modus ein kurzer Puls mit einer Anstiegszeit von etwa 10 ns und sehr hoher Spannung bei niedriger Frequenz von bis zu 10 kHz die Elektronen beschleunigt. So können im ns-Betrieb auch Gase, die eine höhere Durchschlagspannung zur Zündung eines DC-Plasmas gemäß dem Paschengesetz besitzen, ionisiert werden. Ein kontinuierlicher Betrieb wie im RF-Modus wäre für so hohe Spannungen technisch schwer umsetzbar.

Die benötigte Durchschlagspannung U wird über das Paschengesetz bestimmt [14]:

$$U = p \cdot d \cdot \frac{B}{\ln(p \cdot d \cdot A) - \ln(\ln(1 + \gamma^{-1}))} \quad (2)$$

Die Konstanten A , B und der 3. Townsend-Koeffizient für das Elektrodenmaterial γ sind für jedes Gas spezifisch. Während sie bei Helium niedrig sind, nehmen sie bei molekularen Gasen wie Stickstoff, synthetischer Luft und Sauerstoff deutlich höhere Werte an, was die Durchschlagspannung zur Zündung des Plasmas erhöht [15]. Im Fall von Sauerstoff kommt zusätzlich eine hohe Elektronegativität hinzu, welche dafür sorgt, dass Elektronen von den Atomen eingefangen werden, anstatt Neutralteilchen zu ionisieren [22]. Deshalb sind für die Zündung bei den verwendeten Gasen in Sauerstoff die höchsten Spannungen nötig.

Da der Druck p in einem Atmosphärendruckplasma nicht variabel ist und die Spannung möglichst klein sein sollte, um die Zündung des Plasmas zu ermöglichen, ist der Abstand d zwischen den Elektroden im Bereich weniger mm. Daher stammt die Bezeichnung Mikroplasma. In diesem bleibt die Ionentemperatur aufgrund der fehlenden Beschleunigung dieser Spezies deutlich geringer als die Elektronentemperatur und es lässt sich annehmen, dass das Plasma sich nicht im thermischen Gleichgewicht befindet [23].

2.2 Plasmachemie

In einem Plasma finden viele verschiedene chemische Reaktionen statt, die unter anderem für die Produktion verschiedenster reaktiver Spezies verantwortlich sind. Die Detektion dieser produzierten reaktiven Spezies ist das Hauptziel dieser Arbeit. Unabhängig von den konkret beteiligten Reaktionspartnern lassen sich die elementaren Reaktionen im Plasma nach [21] allgemein unterscheiden in:

- $e^- + AB \longrightarrow AB^+ + 2e^-$ (Ionisation)
- $e^- + AB \longrightarrow e^- + A + B$ (Dissoziation durch Elektronenstoß)
- $e^- + AB \longrightarrow A + B^-$ (dissoziative Elektronenanlagerung)
- $A + B \longrightarrow C + D$ (Chemische Reaktion in der Gasphase)

Zusätzlich treten im Plasma Transportprozesse auf. Außerdem sind Oberflächenreaktionen sowie vibratorische Anregungen zu beobachten. Die Rate der jeweiligen Reaktionen bestimmt unter Einfluss des jeweiligen Ratenkoeffizienten k_j die Teilchendichte n_j der beteiligten Reaktionspartner. Die Ratenkoeffizienten können abhängig von Energieverteilung der Elektronen, Gas- und Elektronentemperatur sein. Für eine Reaktion ersten Grades gilt beispielsweise



wobei k_A der Ratenkoeffizient ist. Die zeitliche Dynamik der Teilchendichten wird dann beschrieben mit:

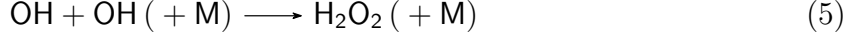
$$\frac{dn_A}{dt} = -n_A \cdot k_A \quad \text{und} \quad \frac{dn_B}{dt} = n_A \cdot k_A \quad (4)$$

Bildung von H_2O_2

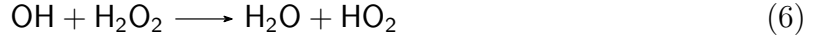
Die Bildung von H_2O_2 mithilfe des Plasmas ist von besonderem Interesse, da es für die Aktivierung von Enzymen zur Biokatalyse genutzt werden kann. H_2O_2 wird aus der Reaktion von Hydroxylradikalen (OH) gebildet [6, 24, 25]. Diese werden in einem Atmosphärendruckplasma aus H_2O durch folgende Reaktionen gebildet [6, 24, 25]:

- $e^- + H_2O \longrightarrow H + OH + e^-$
- $H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH$
- $e^- + H_2O \longrightarrow H^- + OH$

Der Großteil des OH wird durch Elektronenstoßdissoziation von Wassermolekülen produziert. Die Bildung von OH wird von der Gaszusammensetzung, der Elektronen- und Ionendichte sowie Gas- und Elektronentemperatur beeinflusst [26]. Aus gebildetem oder bereits vorhandenem OH bildet sich H_2O_2 fast ausschließlich durch folgende Reaktion [6, 24, 25]:



M steht als Platzhalter für verschiedene mögliche weitere an der Reaktion beteiligte Teilchen. Allerdings ist OH gleichzeitig der Hauptfaktor für die Vernichtung von H_2O_2 . Fast die Hälfte des H_2O_2 wird durch die Reaktion mit OH zerstört [6, 24, 25]:



Es ist also entscheidend, die richtige Menge OH ins System einzubringen, um die Produktion von H_2O_2 anzuregen ohne die Zerstörung zu stark zu fördern. Die Plasmabehandlung eignet sich zur Regulation der OH-Konzentration in der Flüssigkeit.

Bildung von NO_2^-

Der Ertrag von NO_2^- als reaktive Stickstoffspezies ist besonders interessant bei Betrieb des ns-APPJ in molekularen stickstoffhaltigen Trägergasen. Für die Bildung von NO_2^- in Wasser gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionswege. Beide haben gemeinsam, dass als Vorstufe zu NO_2^- zunächst NO gebildet werden muss. Der erste Reaktionsweg läuft über die Reaktion von Sauerstoff- und Stickstoffspezies. Die Bildung von NO erfolgt über den Zeldovichmechanismus [27]. Zunächst erfolgt eine vibratorische Anregung der Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle durch Elektronenstöße. So wird die hohe Bindungsenergie der Dreifachbindung von Stickstoff abgesenkt und weitere Reaktionen zu ermöglicht [28]:



g bezeichnet den Grundzustand des Moleküls, v den vibratorisch angeregten Zustand. Zudem muss mindestens N_2 oder O_2 über folgende Reaktionen dissoziiert werden [28]:



Anschließend reagieren die Sauerstoff- und Stickstoffradikale weiter zu NO [28]:



Der Hauptteil der NO Bildung läuft dabei über die Reaktion in Gleichung 14, der Anteil aus der Reaktion in Gleichung 13 ist vernachlässigbar gering.

Die anderen beiden Reaktionen, dargestellt in Gleichungen 15 und 16, haben jeweils einen Anteil von etwa 10% [28]. Diese Verteilung der Reaktionen ist beispielhaft für ein DC-Plasma bei Atmosphärendruck in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch, Tendenzen lassen sich auf ähnliche Plasmen übertragen. NO reagiert weiter zu NO₂:



Fast die komplette Menge NO₂ wird dabei durch die Reaktion in Gleichung 18 gebildet [28]. Nach Lösung von NO₂ in Wasser entsteht NO₂⁻ durch folgende Reaktion [18]:



Der andere Reaktionsweg zur Bildung von NO₂⁻ in Flüssigkeit läuft über Wasser und darin enthaltene Hydroxylradikale (OH). Diese reagieren zunächst mit Stickstoff zu NO [27]:



Die gebildeten NO Moleküle reagieren mit OH weiter zu [27]:



HNO₂ löst sich in Wasser schrittweise zu [27]:



2.3 Diagnostik

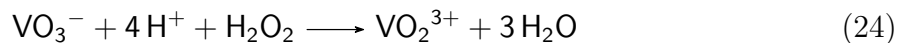
Um Einblicke in die chemischen Reaktionen im Plasma zu erhalten, wird die Konzentration der reaktiven Spezies in der Flüssigkeit nach Behandlung mit dem APPJ mithilfe von Spektrophotometrie bestimmt. Dazu werden verschiedene Reaktanten der behandelten Flüssigkeit zugegeben, wobei diese mit den reaktiven Spezies reagieren und das Produkt dieser Reaktion bei spezifischen Wellenlängen ein Absorptionsmaximum aufweist. Die Konzentrationen der reaktiven Spezies werden aus den Absorptionen, unter Einbeziehung einer Kalibrierung, mithilfe des Lambert-Beer'schen-Gesetzes bestimmt. Dabei gilt:

$$A = \epsilon(\lambda) \cdot d \cdot c \quad (23)$$

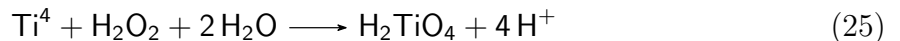
A bezeichnet die Absorption, $\epsilon(\lambda)$ den wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten, d die Dicke der Flüssigkeit, d.h. die Länge des Lichtwegs durch die Flüssigkeit, und c die gesuchte Konzentration der reaktiven Spezies.

H₂O₂

Zur Detektion von H₂O₂ werden in dieser Arbeit sowohl das bereits in früheren Arbeiten verwendete Ammoniummetavanadat [8, 11, 12, 13] als auch ein titanbasierter Reagenz, im folgenden TiReagenz genannt, benutzt. Ammoniummetavanadat (NH₄VO₃) wird aufgespalten und reagiert mit H₂O₂ wie folgt [29]:



Die entstandenen Peroxovanadium-Kationen (VO₂³⁺) weisen ein Absorptionsmaximum im Rötlichen bei 450 nm auf [29]. Der bei der Reaktion des TiReagenzes mit H₂O₂



entstandene Peroxytitanium(IV)-Komplex (H₂TiO₄) absorbiert in Gelb bei 400 nm [3, 30].

NO_2^-

NO_2^- wird mithilfe eines speziellen Kits durch das Griess Reagenz detektiert. NO_2^- reagiert zunächst mit Sulfanilamid und das Produkt aus diesen weiter mit Naphthylethylenediamine zu einem Azofarbstoff, der bei 540 nm in Violett ein Absorptionsmaximum hat [9]. Die Reaktionen des Griess Reagenzes sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

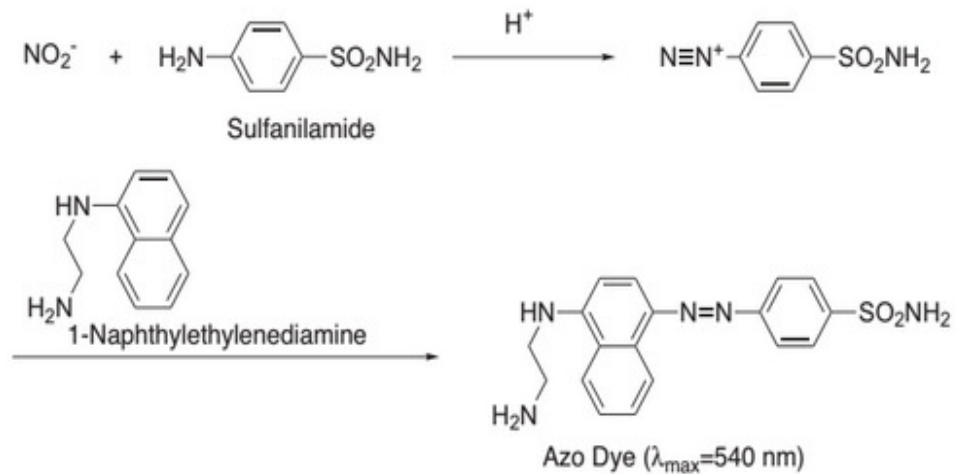


Abbildung 2.1: Reaktionen des Griess Reagenz Assay Kits mit NO_2^- [31]

3 Experimentelle Methoden

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Konzentration der, von einem ns-gepulsten Atmosphärendruckplasmajet in Flüssigkeit produzierten, reaktiven Spezies zu untersuchen und für verschiedene Trägergase zu vergleichen.

Dazu wird ein grundsätzlich zweigeteilter Aufbau benötigt. Der erste Teil ist, mit der Plasmaquelle als zentrales Element, auf die Behandlungen der Flüssigkeit ausgelegt, wohingegen der zweite, optische, Aufbau der Absorptionsmessung dient. Neben der Erklärung des Aufbaus beleuchtet dieses Kapitel den Ablauf der Messungen sowie die Auswertung der Absorptionsspektren.

3.1 Versuchsaufbau

3.1.1 Aufbau zur Plasmabehandlung

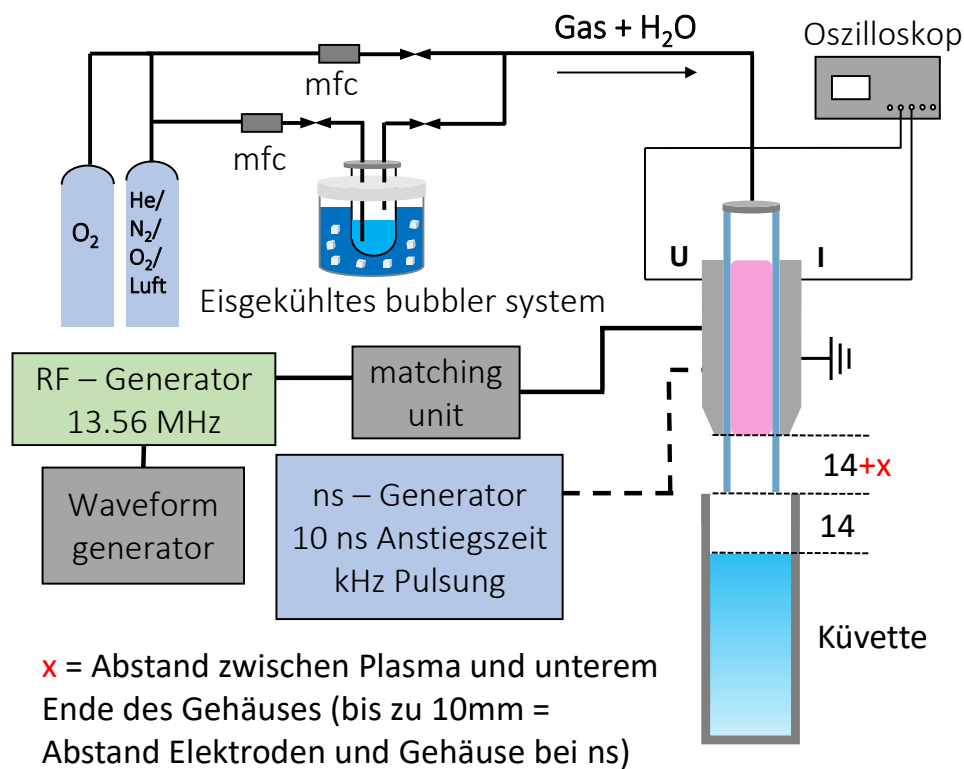


Abbildung 3.1: Schematische Skizze des experimentellen Aufbaus zur Behandlung von Flüssigkeiten in Küvetten mit einem APPJ inklusive notwendiger Gas- und Stromversorgung (frei nach [10]).

Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus zur Behandlung von Flüssigkeiten. Die Behandlung erfolgt mit einem APPJ, welcher mit verschiedenen Trägergasen betrieben werden kann. Im vorliegenden Fall werden Helium, Stickstoff, synthetische Luft und Sauerstoff verwendet. Der Gasfluss durch die Kapillare wird mittels Massendurchflussreglern (Analyt MFC) mit einer maximalen Flussrate zwischen 1 bis 20 sccm für die Beimischungen und 2 slm für das Trägergas gesteuert.

Es ist möglich einen Teil des oder das komplette Trägergas durch ein eisgekühltes Bubbler-System laufen zu lassen, welches destilliertes Wasser enthält und so dem Trägergas Wasser hinzufügt. Dadurch lässt sich die Feuchtigkeit des Trägergases einstellen. Ein Massenflussregler (Analyt MFC) mit einer maximalen Flussrate von 20 sccm ermöglicht die Beimischung eines anderen Gases zusätzlich zum Trägergas, was in dieser Arbeit für eine Sauerstoffbeimischung in einen Stickstofffluss verwendet wird.

Die elektrische Versorgung des Plasmas ist für die beiden Betriebsmodi RF und ns-Anregung grundsätzlich verschieden und erfolgt deshalb mittels zweier getrennter Systeme.

Beim RF-Anregungsmechanismus werden ein RF-Generator (Coaxial Power Systems RFG 15) betrieben bei einer Frequenz von 13,56 MHz, ein Waveform-Generator und eine Matching Unit (Coaxial Power Systems MMN 15) für die Versorgung des Plasmas mit Wechselspannung verwendet. Strom und Spannung werden während des Betriebs des Plasmas in Echtzeit gemessen. Dazu liegt zwischen der gepowerten Elektrode und dem Gehäuse ein Draht. Mithilfe eines Oszilloskops (Teledyne Lecroy HDO6104B, 1GHz) wird die darin induzierte Spannung gemessen. Den Strom misst das Oszilloskop indirekt über die abfallende Spannung an einem Messwiderstand, welcher an der geerdeten Elektrode angebracht ist. Um Strom und Spannung verlässlich aufzeichnen zu können, muss nach jeder neuen Justage des APPJ ein neuer Kalibrierfaktor, welcher das Verhältnis zwischen angelegter und induzierter Spannung beschreibt, aufgenommen werden. Dazu wird eine Hochspannungssonde (Tektronix P5100A, 500MHz) verwendet.

Für die ns-Anregung wird ein ns-Generator (FID Technology FPG 10) eingesetzt, welcher Pulse mit 10 ns Anstiegszeit im kHz-Bereich bis zu 10 kHz ausgibt. Strom und Spannung werden während der Behandlungen in Echtzeit von einem Oszilloskop (Teledyne Lecroy HDO6104B, 1GHz) aufgezeichnet, die Messung erfolgt mittels der Back-Current-Shunt Methode über 11 Widerstände in dem 20 m langen Coaxialkabel, welches zur Spannungsversorgung dient. Die Leistungsmessung wird beschrieben in Kapitel 3.2.1.

3.1.2 Atmosphärendruckplasmajet

Das zentrale Element des Aufbaus, der APPJ, besteht aus zwei 1 mm breiten gegenüberliegenden Elektroden zwischen denen sich eine Kapillare mit einer äußeren Breite von 6,5 mm und Dicke von 1,4 mm befindet (siehe Abbildung 3.2). Für den Vergleich der Diagnostiken wird zur besseren Vergleichbarkeit mit früheren Arbeiten eine abgewandelte Kapillarenkonfiguration mit einer 1 mm breiten Kapillare verwendet. Bei dem APPJ handelt sich um eine Modifikation des COST-Referenzjets, welcher an der Ruhr-Universität Bochum entwickelt wurde [1]. Die eine Elektrode ist gepowert, während die andere geerdet ist. Für den ns-Betrieb befindet sich zwischen den Elektroden und dem geerdeten elektrodenumschließendem Gehäuse ein Dielektrikum, welches die Elektroden umschließt und auf kompletter Breite des Gehäuses an der Kapillare anliegt (siehe Abbildung 3.2a)). Um Arcs zwischen gepowertem und geerdeter Elektrode oder zwischen Elektroden und Gehäuse zu vermeiden, wird im ns-Betrieb, zusätzlich zu den ausgedehnten Dielektrika, der Abstand zwischen Elektrode und Gehäuse vergrößert.

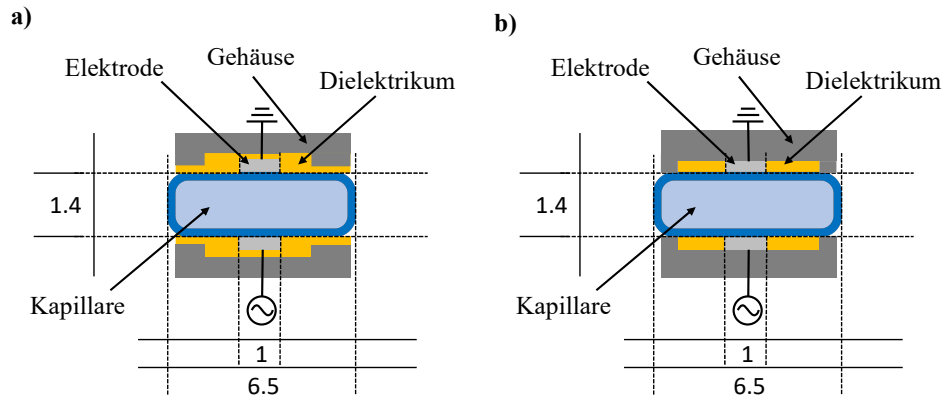


Abbildung 3.2: Darstellung des Querschnitts durch den zur Behandlung verwendeten APPJ inklusive Kapillare a) im ns-Betriebsmodus mit entsprechend angepasster elektrodenumschließender Dielektrikakonfiguration und b) im RF-Betrieb mit Elektrode zwischen Dielektrikumsblöcken (frei nach [10]).

Für den RF-Betrieb reichen Blöcke aus Dielektrikum zu den Seiten der Elektrode aus, da niedrigere Spannungen verwendet werden und die Gefahr eines Arcs somit geringer ist (siehe Abbildung 3.2b)).

3.1.3 Behandlung der Flüssigkeit

Mit dem APPJ wird Flüssigkeit (destilliertes Wasser) mit einem Volumen von 3 ml in einer Küvette behandelt. Das im Längsschnitt untere, 14 mm aus dem Jet herausstehende, Ende der Kapillare befindet sich auf Höhe der oberen Kante der Küvette und damit 14 mm oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche (siehe Abbildung 3.1).

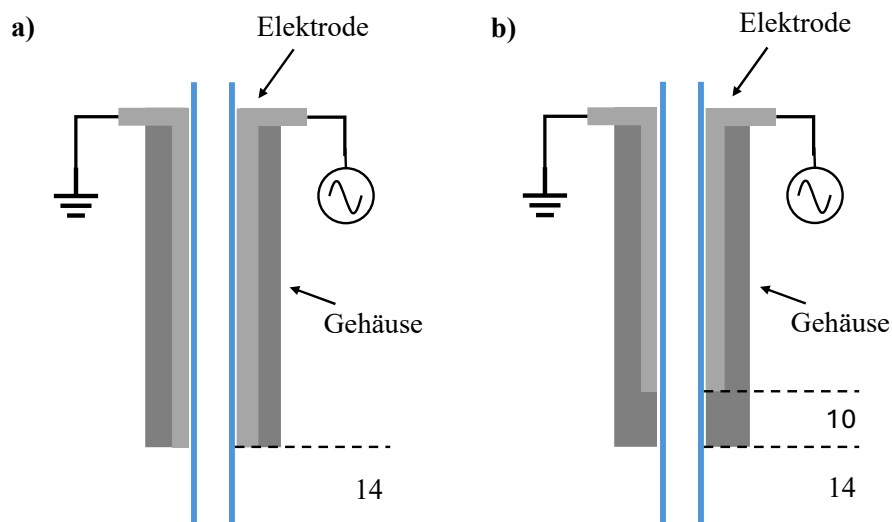


Abbildung 3.3: Längsansicht des APPJ mit Kapillare zwischen in Gehäuse eingebetteten Elektroden mit Abständen zwischen herausstehendem Kapillarenende und Gehäuse sowie Elektrodenende und Gehäuse in a) für den RF-Betrieb und in b) für den ns-Betriebsmodus (frei nach [13]).

Im RF-Betriebsmodus dehnt sich das Plasma bis zu den Enden des Gehäuses, welches dem Ende der Elektroden entspricht (siehe Abbildung 3.3 a)), aus.

Im ns-Betrieb erhöht sich der Abstand zwischen Plasma und Flüssigkeitsoberfläche bei niedrigen Leistungen zusätzlich um bis zu 10 mm, da die Elektroden aufgrund des vergrößerten Abstandes zwischen Elektrode und Gehäuse bereits 10 mm oberhalb des unteren Endes des Gehäuses enden (siehe Abbildung 3.3 b)). Bei niedrigen Leistungen reicht das Plasma nicht bis zum Ende des Gehäuses, es befindet sich ausschließlich zwischen den Elektroden.

Im Zuge der Behandlungen wurde nach unterschiedlichen Behandlungsdauern der pH-Wert der plasmabehandelten Flüssigkeit mittels Teststäbchen bestimmt. Dabei war keine Veränderung des anfänglichen pH-Werts des destillierten Wassers von 4 zu erkennen.

Nach der jeweiligen Behandlung werden die Küvetten bis zur Vermessung der Absorption in einer dunklen Box gelagert.

3.1.4 Optischer Aufbau

Nach Behandlung der Flüssigkeiten mit dem APPJ wird eine spektrophotometrische Messung vorgenommen, um schlussendlich die Konzentration der reaktiven Spezies zu bestimmen. Gemessen wird die Absorption der Probe im ultravioletten und sichtbaren Bereich mit einem UV/VIS Spektrometer (Avantes AVASPEC-ULS, 200 nm-720 nm). Der dazu verwendete optische Aufbau ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

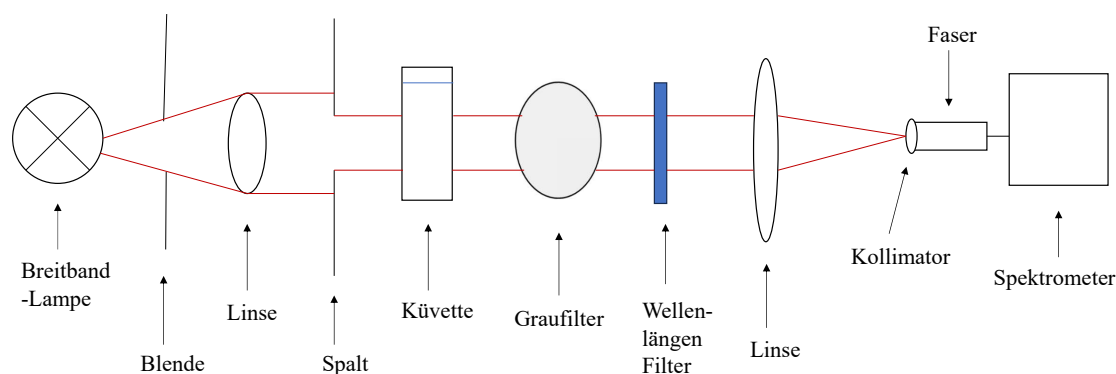


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus inklusive Strahlengang zur spektrophotometrischen Messung bestehend aus Breitband-Lampe, Blenden, Linsen, Filtern, Kollimator und Spektrometer.

Der Strahl der laserbetriebenen Breitband-Lampe (Energetiq LDLS EQ-99) wird durch eine Blende auf die erste Linse geleitet, die das Licht parallelisiert und durch einen Spalt auf die Küvette weiterleitet. Dort wird ein möglichst großer Ausschnitt der Flüssigkeitssäule durchstrahlt. Der Lichtweg führt anschließend durch einen Graufilter (Thorlabs NDUV06A, optische Dichte = 0.6) zur Reduktion der Intensität und Vermeidung von Sättigung im Detektor auf einen Filter für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums. Von dort aus fällt das Licht auf eine zweite Linse, die das parallele Licht auf den Kollimator vor der Faser des Lichtleiters (Ocean Insight) fokussiert.

Der Lichtleiter ist mit dem Spektrometer (Avantes AVASPEC-ULS, 200nm-720nm) verbunden.

Der Graufilter wird bei der Detektion von H_2O_2 verwendet, jedoch nicht bei der Messung von NO_2^- . Aufgrund des kleineren Volumens der zu vermessenden Flüssigkeit und entsprechenden Küvetten für kleinere Volumina muss der Spalt deutlich kleiner sein, um ausschließlich die Flüssigkeit zu durchstrahlen. Deshalb ist die Intensität des Lichts geringer. Auch ohne Graufilter besteht keine Sättigung am Spektrometer, wohingegen das Signal mit Graufilter nicht zur Detektion am Spektrometer ausreicht.

3.2 Diagnostiken

Das Plasma bringt während einer Behandlung reaktive Spezies in die Flüssigkeit ein. Standardmäßig wird die Flüssigkeit 5 Minuten behandelt, eine Variation der Behandlungszeiten wurde exemplarisch für den Betrieb in Stickstoff durchgeführt und zeigt einen linearen Anstieg der H_2O_2 Konzentration mit der Behandlungszeit (siehe Abbildung 5.1). Während und nach der Behandlung erfolgen verschiedenste Messungen, um die Plasma-parameter zu kontrollieren oder Informationen über die eingebrachten reaktiven Spezies zu erhalten. Die Methodik dieser Messungen wird im Folgenden beschrieben.

3.2.1 Leistungsmessung

Aufgrund unterschiedlicher elektrischer Versorgungssysteme funktioniert die Leistungsmessung für die beiden Betriebsmodi verschieden.

Die Leistungsberechnung erfolgt im RF Betriebsmodus als Multiplikation von mit dem Oszilloskop gemessenem Strom I (abgeleitet aus der über einen Widerstand abfallenden Spannung) und Spannung U (im Draht induziert) unter Berücksichtigung der Phasenverschiebung Φ zwischen Strom und Spannung [1]:

$$P = U \cdot I \cdot \cos(\Phi_m - \Phi_0) \quad (26)$$

Die Phasenverschiebung Φ setzt sich aus der momentanen Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung Φ_m und der Referenzphase Φ_0 zu

$$\Phi = \Phi_m - \Phi_0 \quad (27)$$

zusammen. Die Referenzphase Φ_0 wird vor der ersten Behandlung tagesaktuell ohne Gasfluss bei aktiver elektrischer Versorgung bestimmt und sollte einen Wert nahe 0 oder 2π haben.

Für den ns- Betrieb wird zur Leistungsmessung die Back-Current-Shunt Methode verwendet [10]. Dabei wird die abfallende Spannung über 11 Widerstände in einem 20 m langen Coaxialkabel gemessen. In Abbildung 3.5 ist ein typischer Spannungspuls des ns-Generators aufgetragen. Der erste Peak stellt den einfallenden Puls dar, der zweite den ersten reflektierten, alle weiteren Reflexionen können wegen zu großem Rauschen nicht mehr für die Berechnung verwendet werden. Um die Leistung des Pulses zu berechnen, werden der Einfallende und der erste Reflektierte übereinandergelegt (siehe Abbildung 3.6).

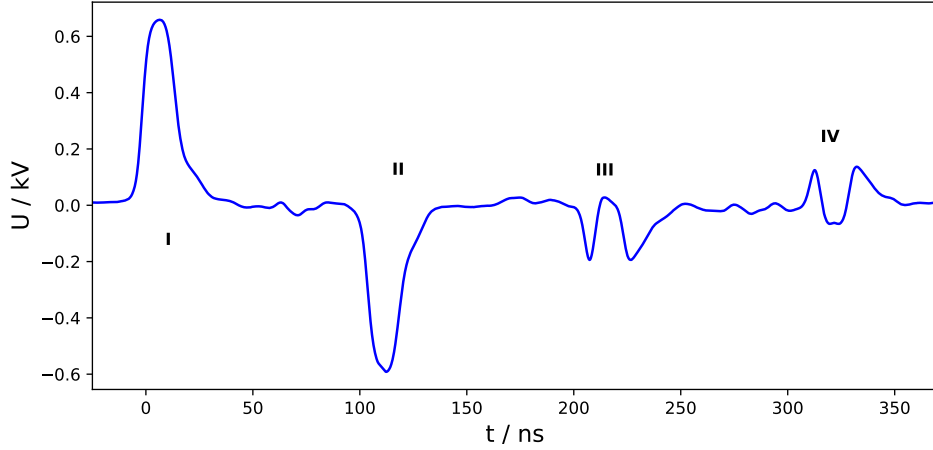


Abbildung 3.5: Darstellung eines typischen Spannungspulses des ns-Generators. Der erste Peak bezeichnet den einfallenden Spannungspuls, der zweite die erste Reflexion, weitere Reflexionen sind aufgrund von Rauschen nicht rechnerisch verwertbar (frei nach [8]).

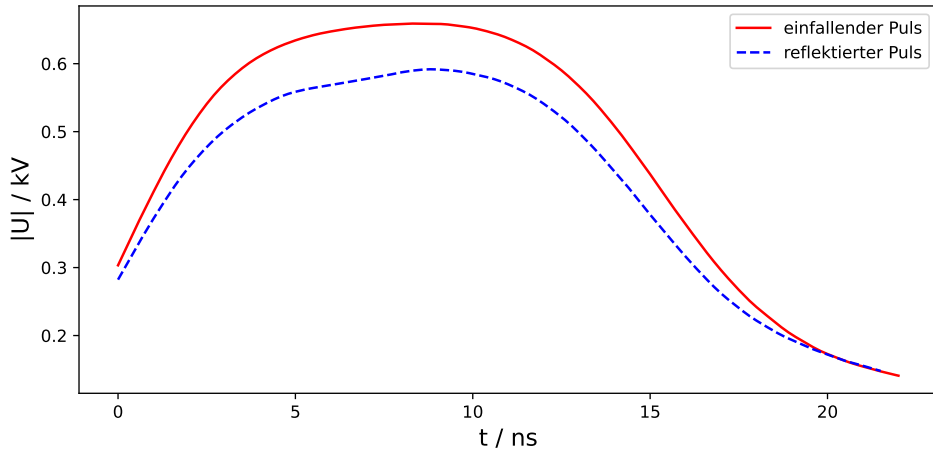


Abbildung 3.6: Übereinanderlagerung des einfallenden und ersten reflektierten Pulses aus Abbildung 3.5 zur Berechnung der Leistung (frei nach [8]).

Die Differenz der Integrale der beiden entspricht der vom Plasma konsumierten Energie. Multipliziert mit der Frequenz ergibt sich die vom Plasma abgegebene Leistung [10]:

$$\bar{P} = f \cdot \Delta E = f \cdot \left(\int P_{ein} dt - \int P_{ref} dt \right) \quad (28)$$

Diese Leistung wird mithilfe eines LabView Programms während der Behandlung berechnet, sodass eine genaue Einstellung möglich ist. Wichtig ist vor Beginn der ersten Behandlung eine Kalibrierung des Leistungsmessungsprogramms ohne Gasfluss vorzunehmen, um die Leistung jederzeit überwachen zu können. Dazu wird im ns-Betrieb die Frequenz eingestellt und mittels Durchfahren der Spannungen von 2 bis 6,5 kV eine tagesaktuelle Kalibrierkurve aufgenommen. Diese Kalibrierung wird vor Anzeigen der Leistung mit dem gemessenen Wert verrechnet.

Nach der ersten Zündung des Plasmas ist es unabhängig vom Betriebsmodus wichtig, dies etwa 10 Minuten warm laufen zu lassen.

Dadurch stabilisiert sich die Leistung und schwankt während der Behandlungen weniger stark. Bei Wechsel des Gasflusses zwischen einzelnen Behandlungen sollte einige Minuten gespült werden. Die Leistung muss sich erneut erst stabilisieren, bevor mit der nächsten Behandlung begonnen werden kann.

3.2.2 Absorptionsmessungen

Nach Abschluss aller Behandlungen einer Messreihe, zum Beispiel Feuchtigkeits- oder Leistungsvariation, folgt die Absorptionsmessung. Dazu werden 600 μL des TiReagenzes mit 2400 μL der plasmabehandelten Flüssigkeit vermischt [32]. Bei dem TiReagenz handelt es sich um eine Lösung aus 250 ml 5 molare Schwefelsäure mit 8,8 g Potassium Pulver [32]. Das TiReagenz färbt sich in Reaktion mit H_2O_2 gelblich und eignet sich somit zur Konzentrationsbestimmung von H_2O_2 mittels Absorptionsspektroskopie bei küvetten- und aufbauabhängiger Integrationszeit und 10 Mittlungen [3, 32, 33, 34, 35, 36, 37].

Für die anfängliche Charakterisierung im RF-Modus wird wie in früheren Arbeiten [6, 8, 11, 12, 13] Ammoniummetavanadat als Reaktant mit H_2O_2 zur Absorptionsmessung und anschließenden Konzentrationsbestimmung verwendet. Dazu werden zur ex situ Absorptionsmessung 1,5 ml der vom Plasma behandelten Flüssigkeit mit 1,5 ml Ammoniummetavanadat vermischt. Es ist auch möglich 3 ml Ammoniummetavanadat zu behandeln und so in situ Absorptionsmessungen durchzuführen, um Informationen über die zeitliche Dynamik der H_2O_2 Produktion zu erhalten, wie vorgestellt in [8]. Da der Fokus dieser Arbeit allerdings nicht auf der Dynamik der H_2O_2 Produktion sondern auf alternativen Trägergasen liegt, eignet sich Ammoniummetavanadat nicht für die folgenden Messungen. Dieses kann nämlich von reaktiven Stickstoffspezies inaktiviert werden [9, 38]. Aufgrund der Arbeit mit Stickstoff und synthetischer Luft als Trägergas wird nach Überprüfung der Übereinstimmung der Diagnostiken TiReagenz verwendet, da dieses keine Wechselwirkungen mit reaktiven Stickstoffspezies aufweist [32, 33].

Unabhängig vom Reaktant werden zusätzlich Kalibrierproben vermessen. Diese bestehen aus 600 μL TiReagenz, 2400 μL destilliertem Wasser und 2 bis 20 μL von 150 μL 30% Lösung H_2O_2 verdünnt mit 10 ml destilliertem Wasser. Im Fall von Ammoniummetavanadat werden dieselben Mengen H_2O_2 mit 1,5 ml Ammoniummetavanadat und 1,5 ml destilliertem Wasser gemischt. Die Absorption der bekannten H_2O_2 Konzentrationen wird dazu verwendet, Absorptions- und Konzentrationswerte einander zuzuordnen.

Um die Absorption des Komplexes aus Reaktant (TiReagenz oder Ammoniummetavanadat) und H_2O_2 zu messen, wird zunächst ein Dunkelspektrum aufgenommen, um den Einfluss des äußeren Lichts bei den Absorptionswerten zu minimieren. Wichtig ist, den Raum abzudunkeln, um Sättigung des Spektrometers zu verhindern und nach Aufnahme des Dunkelspektrums das Licht nicht mehr zu verändern. Anschließend wird eine Referenzküvette mit Reaktant und destilliertem Wasser ohne zugegebenes H_2O_2 vermessen. Diese wird als Bezugspunkt für die Absorptionsmessung der behandelten Proben und Kalibrierungsküvetten verwendet.

Um aus den aufgenommenen Absorptionsspektren der behandelten Proben die Konzentration von H_2O_2 zu bestimmen, wird die Kalibrierung verwendet. Der Komplex aus dem TiReagenz und H_2O_2 weist sein Absorptionsmaximum bei 400 nm auf [3, 30],

bei Ammoniummetavanadat und H_2O_2 liegt es bei 450 nm [29]. Aufgrund leichter Schwankungen in der Absorptionsmessung wird der maximale Absorptionswert aus jeder Kalibrierkurve in einem Intervall von ± 20 nm um das Absorptionsmaximum extrahiert und gegen die entsprechende bekannte Konzentration H_2O_2 aufgetragen.

Diese Daten lassen sich mit einer linearen Funktion unter Berücksichtigung des y-Achsenabschnitts anfitzen (siehe Abbildung 3.7). Dieser Fit wird im Anschluss dazu verwendet die jeweiligen Absorptionsmaxima entsprechende Konzentrationen von H_2O_2 zuzuordnen. Die Maxima werden auf dieselbe Weise wie bei den Kalibrierküvetten aus den Absorptionsspektren extrahiert. Die ermittelten Konzentrationen können dann je nach Messreihe beispielsweise gegen unterschiedliche Leistungen oder Feuchtigkeiten aufgetragen werden.

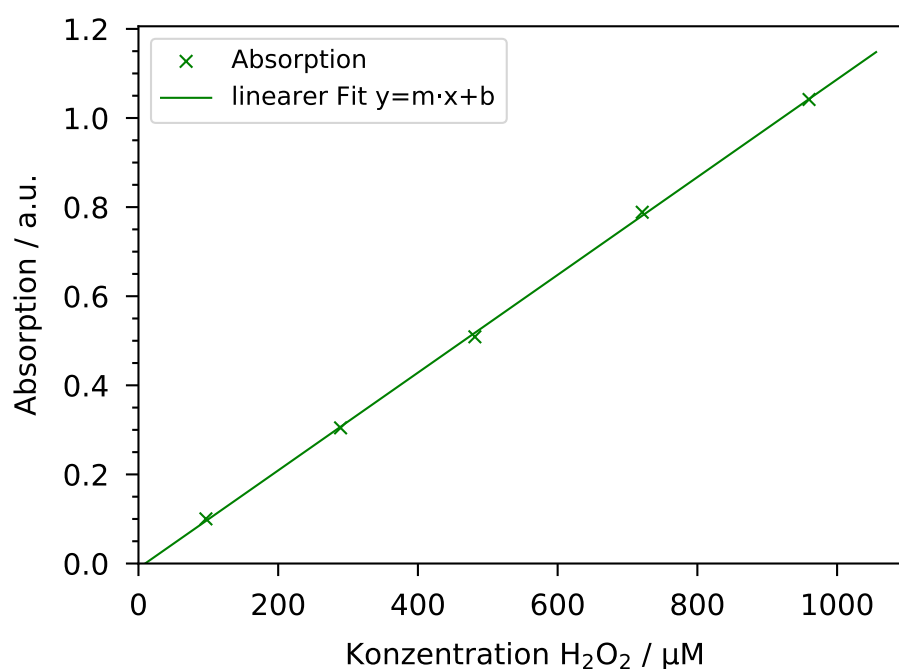


Abbildung 3.7: Linearer Fit ($R^2_{max} = 0,999$) der maximalen Absorptionswerte der Kalibrierkurven gegen die jeweils bekannten Konzentrationen.

Neben H_2O_2 wird zusätzlich Nitrit NO_2^- als reaktive Stickstoffspezies betrachtet. Um NO_2^- zu detektieren wird wie für H_2O_2 Spektrophotometrie verwendet. NO_2^- wird mit einem Nitrit/Nitrat Assay Kit von Sigma Aldrich (23479 Merck) gemessen. Die Behandlung und Diagnostik der Plasmaparameter erfolgt analog zu H_2O_2 . Zur Absorptionsmessung werden bis zu einer Feuchtigkeit von 640 ppm 100 μL der plasmabehandelten Flüssigkeit, bei höheren Feuchtigkeiten 50 μL der plasmabehandelten Flüssigkeit und 50 μL Nitrit Assay Buffer zur Verdünnung um den Faktor 2 verwendet. Diese werden in einer Küvette, ausgelegt für maximal 500 μL , mit 10 μL des Griess Reagenzes 1 aus dem Kit gemischt. Anschließend werden 10 μL Griess Reagenzes 2 und 80 μL Nitrit Assay Buffer hinzugefügt. Die Reihenfolge des Mischens ist unbedingt einzuhalten. Das Gemisch wird durchgerührt und muss dann 10 min in Dunkelheit inkubieren, bevor die Absorptionsmessung der Proben erfolgt.

Bei höheren Feuchtigkeiten als 640 ppm wird eine Verdünnung verwendet, um einer Sättigung des Spektrometers bei der Absorptionsmessung vorzubeugen. Wenn eine Verdünnung um den Faktor 2 nicht ausreicht, wird die Probe erneut mit einem Verdünnungsfaktor von 5 angerührt. Dazu werden 20 μL der plasmabehandelten Flüssigkeit mit 80 μL Nitrit Assay Buffer vermischt. Anschließend werden Griess Reagent 1 und 2 sowie Nitrit Assay Buffer in bereits zuvor verwendeten Mengen und Reihenfolge hinzugefügt.

Ebenso wie bei H_2O_2 ist eine Kalibrierung zur Auswertung der aufgezeichneten Absorptionsspektren notwendig. Dazu wird zunächst durch Verdünnen einer 21,74 mM gekauften NO_2^- -Lösung eine 1 mM NO_2^- -Lösung hergestellt. Zwischen 2 und 10 μL dieser Nitrit Standardlösung werden mit dem Nitrit Assay Buffer auf 100 μL aufgefüllt, woraus Kalibrierproben mit NO_2^- -Konzentrationen zwischen 0,02 und 0,1 mM in 0,02 mM-Schritten entstehen. Diese 100 μL Proben werden in selber Menge und Reihenfolge wie die plasmabehandelten Flüssigkeitsproben mit Griess Reagenzien 1, 2 und Nitrit Assay Buffer gemischt und müssen ebenfalls 10 min im Dunkeln inkubieren. Zusätzlich wird eine Referenzprobe aus 100 μL Nitrit Assay Buffer und entsprechenden Mengen Griess Reagenzien 1,2 und Nitrit Assay Buffer hergestellt, welche analog inkubiert. Die Absorptionsmessung und Auswertung erfolgt vergleichbar zu H_2O_2 , wobei das Absorptionsmaximum des Komplexes aus Nitrit und Griess Reagenzien bei 540 nm liegt [9]. Bei einer Messreihe von NO_2^- in synthetischer Luft wurde die Absorption aufgrund von Problemen mit dem optischen Aufbau erst am nächsten Tag vermessen. Wie in Abbildung 5.2 zu sehen, hat die längere Inkubationszeit jedoch keinen Einfluss auf die Absorptionsmessung, weshalb auch diese Messreihe als vertrauenswürdig erachtet werden kann.

3.2.3 Kameramessungen

Um die räumliche Ausdehnung des Plasmas in den verschiedenen Betriebsmodi vergleichen zu können, werden Kamerabilder der Entladung aufgenommen. Dazu wird der AP-PJ aus seiner üblicherweise vertikalen Position zur Behandlung von Flüssigkeit in eine horizontale Position gebracht. Die untere Öffnung der Kapillaren zeigt in Richtung der Kamera (Andor iStar CCD DH334T-18UE3). So ist es möglich für den RF und ns-Betriebsmodus bei verschiedenen Feuchtigkeiten und Leistungen Bilder des Plasmas aufzunehmen. Dazu wird zunächst ein Kalibrierbild gemacht, aus welchem die Position der Elektroden abgelesen werden kann. Es lässt sich erkennen, dass die Ausdehnung des Plasmas im ns-Betriebsmodus deutlich größer als bei RF ist (siehe Abbildung 5.3). Ebenfalls wird deutlich, dass die Form des Plasmas für die verschiedenen Betriebsmodi variiert, was mit einer Veränderung der elektrischen Felder zu erklären ist. In beiden Modi hat das Plasma seine breiteste Stelle in der vertikalen Mitte zwischen den Elektroden, beim ns-Betrieb lassen sich zusätzliche breite Stellen an den Elektroden erkennen und somit ebenfalls die schmalste Stelle charakterisieren. Die maximale Breite, vertikal mittig zwischen den Elektroden, ist für den ns-Modus fast verdreifacht gegenüber RF (siehe Abbildung 5.4). Sie wird aus der Intensität der Entladung, welche über einem Wert von $\frac{1}{e}$ liegt, ermittelt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel dient dazu, die experimentell erworbenen Ergebnisse vorzustellen und im Vergleich untereinander sowie mit Erwartungen aus bisherigen Messungen und Fachliteratur zu diskutieren.

4.1 Vergleich der Diagnostiken

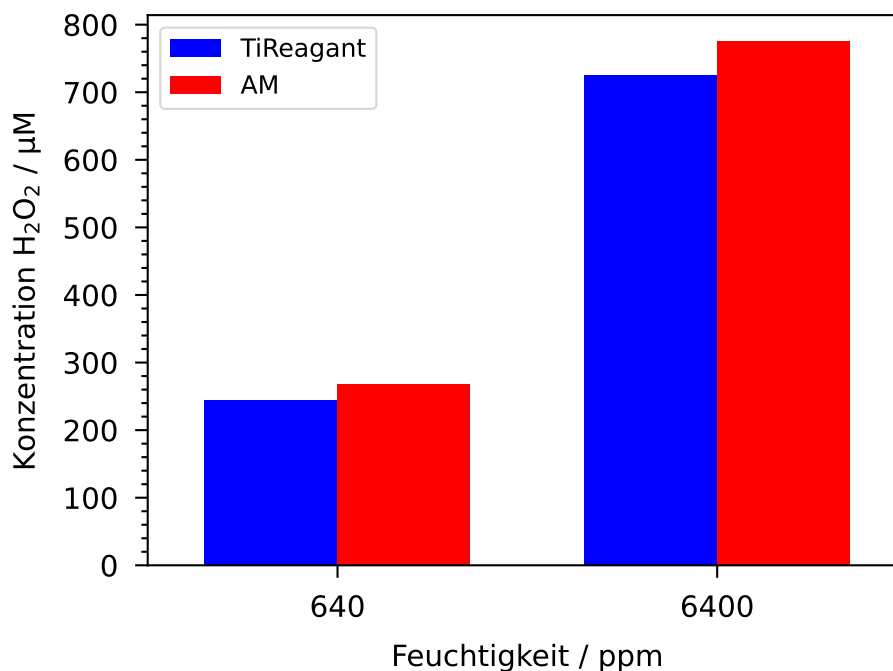


Abbildung 4.1: Vergleich der über drei Messungen gemittelten Konzentration von H_2O_2 bestimmt mit Ammoniummetavanadat und TiReagenz bei niedriger (640 ppm) und hoher Feuchtigkeit (6400 ppm) bei Behandlung mit dem RF-APPJ in Helium bei 6 W.

In früheren Arbeiten, welche denselben APPJ mit Kapillarenkonfigurationen mit Helium oder Argon als Trägergas verwendeten, wurde Ammoniummetavanadat eingesetzt, um die Konzentration von H_2O_2 zu bestimmen [6, 8, 11, 12, 13]. Dieser Reaktant kann allerdings durch reaktive Stickstoffspezies, wie sie beim Betrieb des APPJ mit Stickstoff oder synthetischer Luft entstehen, inaktiviert werden [9, 38]. Da dieses Problem der Inaktivierung bei dem TiReagenz nicht vorliegt [32, 33], soll für diese Arbeit das TiReagenz zur Bestimmung der H_2O_2 Konzentration verwendet werden. Um sicherzustellen, dass das TiReagenz die H_2O_2 Konzentration mit ähnlicher Verlässlichkeit wie das bereits verwendete Ammoniummetavanadat anzeigt, wurde ein Vergleich der Diagnostiken durchgeführt. Dazu wurde Helium als Trägergas mit einem Massenfluss von 1 slm durch eine 1 mm breite Kapillare im RF-Betriebsmodus bei einer Leistung von 6 W verwendet. Der Aufbau unterscheidet sich für diese Messungen von dem in der restlichen Arbeit, um direktere Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen aus früheren Arbeiten, in welchen dieser Aufbau verwendet wurde, zu erzielen.

In Abbildung 4.1 sind die mit den beiden Reaktanten gemessenen H_2O_2 Konzentrationen für niedrige und hohe Feuchtigkeiten von 640 ppm und 6400 ppm dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass beide Reaktanten die H_2O_2 Konzentrationen mit einem Unterschied von unter 10% ähnlich bemessen, sodass für die folgenden Messungen immer das TiReagenz zur Diagnostik von H_2O_2 verwendet werden kann. Die gemessenen Absolutwerte der H_2O_2 Konzentration stimmen innerhalb eines 15% Unsicherheitsintervalls, ermittelt durch Validierung der Extrema, mit den Ergebnissen aus früheren Arbeiten überein [6, 8]. Die kleinen Unterschiede könnten beispielsweise durch den leicht vergrößerten Abstand zwischen APPJ und Flüssigkeitsoberfläche im hier verwendeten Aufbau im Vergleich zu früheren Aufbauten begründet sein.

4.2 Leistungskurven der verschiedenen Betriebsmodi

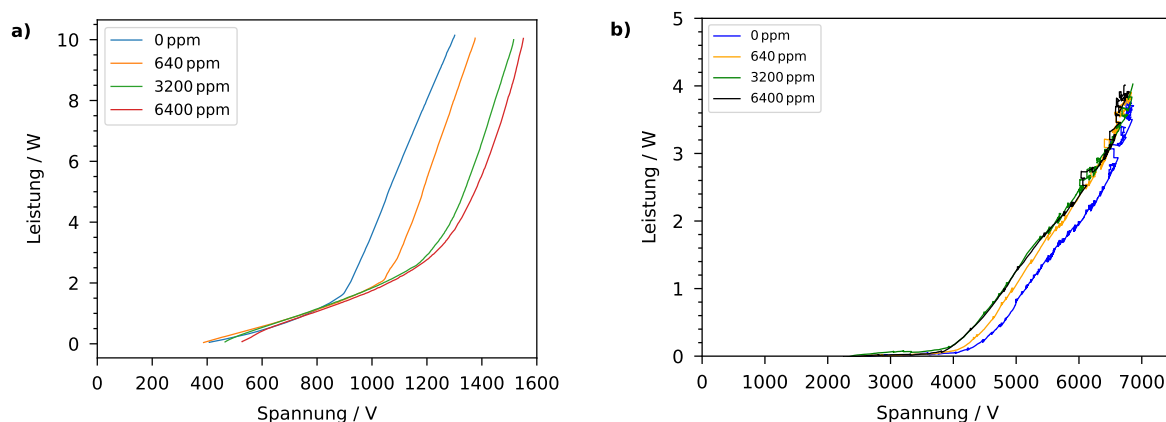


Abbildung 4.2: Leistungskurven des Plasmas in Helium jeweils für unterschiedliche Feuchtigkeiten zwischen 0 ppm und 6400 ppm in a) RF-Betriebsmodus (frei nach [10]) und b) ns-Betriebsmodus.

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war es, den stabilen Betrieb des APPJ auch im ns-Modus für höhere Leistungen als in früheren Arbeiten vorgestellte 1,5 W zu ermöglichen [8, 10], da nach Erkenntnissen aus dem RF-Modus höhere Leistungen profitabler für die Produktion von H_2O_2 sind. Die Möglichkeit zum Betrieb bei höheren Leistungen ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Während für den RF-Betrieb Leistungen von bis zu 10 W bei angelegten Spannungen im niedrigen kV-Bereich bis zu 1,5 kV erreicht werden können [8, 10], ist es im ns-Betriebsmodus inzwischen möglich, Leistungen bis zu 4 W bei Spannungen von 7 kV zu erhalten. Es ist zu erkennen, dass die Zündung im ns-Modus deutlich später erfolgt, die Leistungskurven danach jedoch über eine weitaus größere Anstiegssteilheit als im RF-Modus verfügen. Zudem ist interessant zu sehen, dass die Leistungskurven im ns-Modus für höhere Feuchtigkeiten zu kleineren Spannungswerten verschoben sind, die Zündung also früher erfolgt. Im RF-Modus ist ein genau umgekehrtes Verhalten zu beobachten. Daran ist zu erkennen, dass die Energieeinkopplung für die beiden Betriebsmodi vollkommen unterschiedlich zu sein scheint, was auf Unterschiede in Stoß- und Quenchingprozessen zurückzuführen sein könnte. Dies könnte Teil der Begründung sein, warum eine höhere Feuchtigkeit die Zündung im ns-Modus begünstigt. Eine vollständige Erklärung dieses Phänomens konnte bislang jedoch nicht gefunden werden. Die im ns-Betrieb erreichten Leistungen stellen eine deutliche Erhöhung zu den in [8, 10] vorgestellten 1,5 W

bei etwa 5,5 kV dar. Diese Steigerung lässt sich auf die veränderten Größenverhältnisse von Elektroden und Kapillare zueinander sowie bessere dielektrische Abschirmung, wodurch das Anlegen höherer Spannungen ohne Arc möglich ist, zurückführen. Die Steigerung der Leistungen im ns-Betriebsmodus ermöglicht eine über einen größeren Bereich ausgedehnte und damit verbesserte Vergleichbarkeit der beiden Anregungsmechanismen.

4.3 Frequenzvariation

Im Zuge des Vergleichs der Anregungsmechanismen RF und ns mittels Leistungs- und Feuchtigkeitsvariationen trat das Problem auf, dass die im ns-Modus eingekoppelte Leistung stark von der Justage des APPJ abhängig ist. Mit den in früheren Arbeiten verwendeten 6 kHz als Frequenz für die ns-Pulse [8, 10] konnten in der ersten Justage 4 W erreicht werden (siehe Abbildung 4.2). Nach Auftreten eines Arcs ließ sich diese Leistung trotz mehrfacher neuer Justage der Elektroden nicht erneut erzielen. Um die Messungen fortsetzen zu können, entstand die Idee, die Frequenz der Pulse zu erhöhen. Die Überlegung war, dass bei gleichbleibender Spannung und einer höheren Frequenz mehr Energie pro Zeit eingebracht wird. So sollte sich die Leistung bei gleichbleibender Spannung mit steigender Anregungsfrequenz erhöhen. Die Messung der Leistungskurven im ns-Betriebsmodus für verschiedene Frequenzen im kHz-Bereich, dargestellt in Abbildung 4.3, bestätigte diese Überlegung.

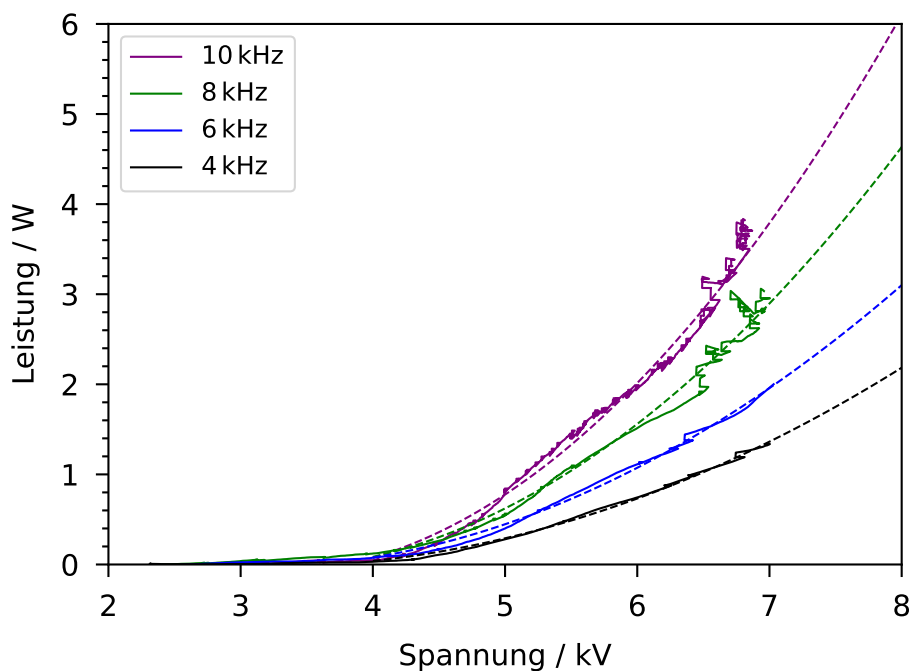


Abbildung 4.3: Leistungskurven des Plasmas im ns-Betriebsmodus in Helium zwischen 2,5 und 7 kV für verschiedene Anregungsfrequenzen zwischen 4 und 10 kHz inklusive quadratischen Fits.

Es ist klar zu sehen, dass die Leistung für die Anregung mit 10 kHz kontinuierlich höher ist als bei niedrigeren Anregungsfrequenzen. Zudem lässt sich erkennen, dass alle Leistungskurven unabhängig von der Anregungsfrequenz einem ähnlichen Verlauf folgen, welcher sich, wie aufgezeichnet, mit einem quadratischen Zusammenhang anfitzen lässt.

Diese ähnlichen Verläufe legen die Vermutung nah, dass auch die im Plasma ablaufenden chemischen Reaktionen für verschiedene Anregungsfrequenzen vergleichbar sind und somit für gleiche Leistungs- und Feuchtigkeitsbedingungen eine ähnliche Konzentration von H_2O_2 erreicht wird. Die Ergebnisse der durchgeführten Frequenzvariation für niedrige Feuchtigkeit von 640 ppm und hohe Feuchtigkeit von 6400 ppm, jeweils bei 1 W, sind in Abbildung 4.4 aufgezeigt. Die Konzentrationen von H_2O_2 sind nahezu konstant für gleiche Leistungs- und Feuchtigkeitsbedingungen über verschiedene Frequenzen hinweg. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wird deutlich, dass die Konzentrationswerte für Behandlungen bei verschiedenen Anregungsfrequenzen, konkret 6 kHz und 10 kHz, direkt miteinander vergleichbar sind und somit für weitere Messungen eine Anregungsfrequenz von 10 kHz verwendet werden kann.

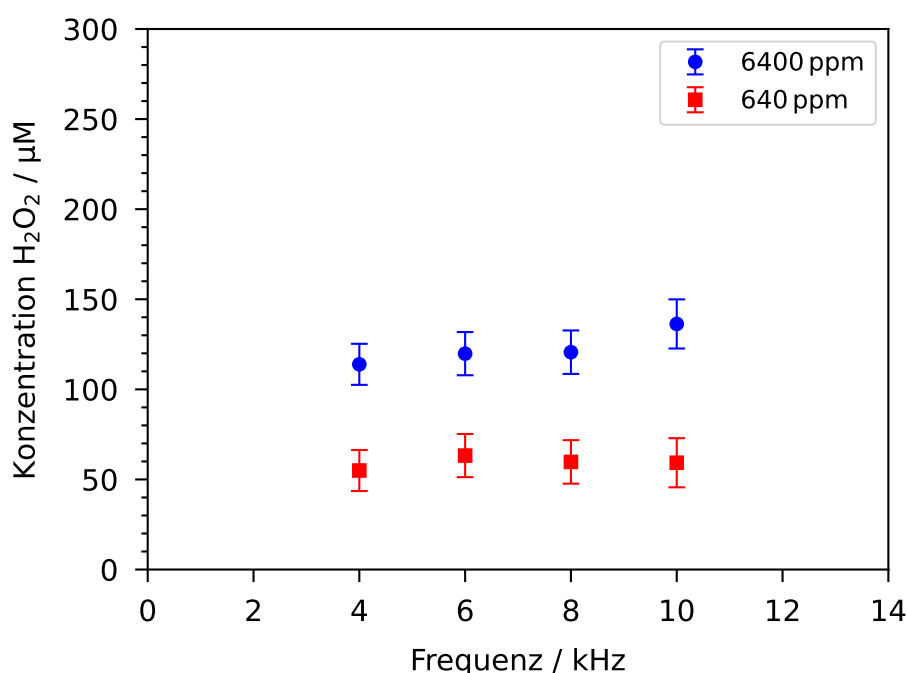


Abbildung 4.4: H_2O_2 Konzentrationen im ns-Betrieb für eine Anregungsfrequenzvariation zwischen 4 und 10 kHz bei niedriger Feuchtigkeit von 640 ppm und hoher Feuchtigkeit von 6400 ppm bei 1 W in Helium.

4.4 Vergleich RF- und ns-Betriebsmodus

Die neu erlangte Möglichkeit, den APPJ im ns-Modus bis zu Leistungen von 4 W zu betreiben, wird genutzt, um die H_2O_2 Produktion in den beiden Betriebsmodi zu vergleichen. Die in Kapitel 2.2 vorgestellten Reaktionen zur Bildung und Zerstörung von H_2O_2 beruhen auf der Reaktion von OH, welches sowohl im RF- als auch im ns-Betriebsmodus gebildet wird. Ein Vergleich der Konzentrationen von H_2O_2 lässt sich so simultan als Vergleich der Produktion in den jeweiligen Betriebsmodi verwenden. In Abbildung 4.5a) ist eine Feuchtigkeitsvariation zwischen 0 und 6400 ppm bei 1 und 4 W darstellt.

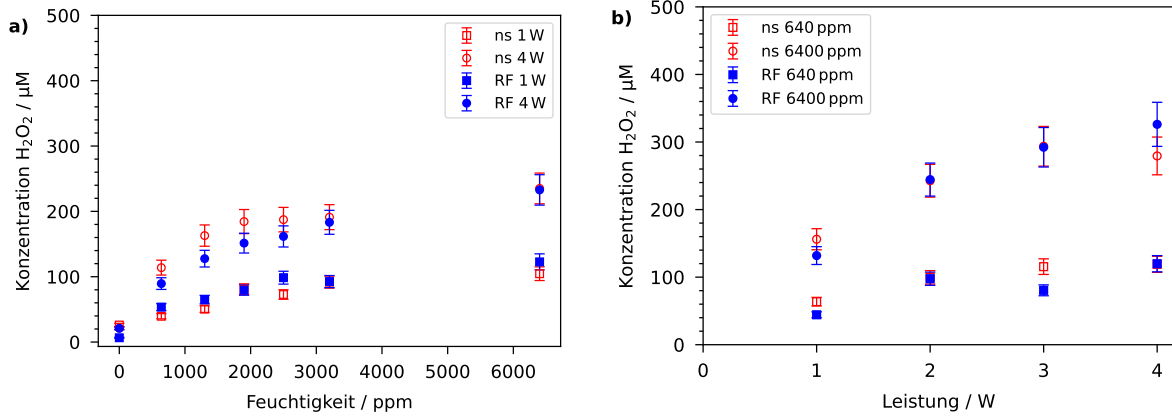


Abbildung 4.5: Vergleich der H_2O_2 Konzentrationen für RF- und ns- Betriebsmodus in Helium a) in einer Feuchtigkeitsvariation zwischen 0 und 6400 ppm bei Leistungen von 1 und 4 W und b) in einer Leistungsvariation zwischen 1 und 4 W bei Feuchtigkeiten von 640 und 6400 ppm.

Die in rot aufgetragenen H_2O_2 Konzentrationen im ns-Modus stimmen sowohl für 1 W, dargestellt durch Quadrate, als auch für 4 W, in Kreisen, mit den entsprechend in blau aufgezeichneten Konzentrationen im RF-Modus in Verlauf und Absolutwerten überein. Für beide Leistungen steigt die Konzentration mit der Feuchtigkeit an. Der Anstieg ist allerdings nicht linear, sondern läuft in eine Sättigung hinein.

Es ist zu erkennen, dass die Konzentrationen bei gleicher Feuchtigkeit für 4 W bis zu $100 \mu\text{M}$ höher sind als bei 1 W. Die Absolutwerte der Konzentrationen bei RF und ns liegen innerhalb des jeweiligen Unsicherheitsintervalls von 10%, ermittelt aus dem Vergleich mehrfacher Messungen der Extrema von 640 ppm 1 W und 6400 ppm 4 W. Auch für die Leistungsvariation zwischen 1 und 4 W bei 640 und 6400 ppm in Abbildung 4.5b) zeigen die H_2O_2 Konzentrationen im RF und ns-Betriebsmodus gleiche Verläufe und ähnliche Absolutwerte, sowohl bei niedriger als auch bei hoher Feuchtigkeit. Bei beiden Feuchtigkeiten ist ein linearer Anstieg mit steigender Leistung erkennbar. Die Konzentrationswerte für die höhere Feuchtigkeit liegen konstant bis zu $200 \mu\text{M}$ über den Werten für die niedrigere Feuchtigkeit. In den meisten Fällen befinden sich auch hier die Werte für RF und ns für die gleichen Parameterkonstellationen innerhalb des 10% Unsicherheitsintervalls zueinander.

Diese Übereinstimmung der Trends für die Zusammenhänge zwischen H_2O_2 Konzentration und Feuchtigkeit bzw. Leistung für RF- und ns-Modus bestätigen die Ergebnisse aus früheren Arbeiten [8, 10]. Während dort die Konzentrationen bei niedrigen Leistungen bis 1 W für ns noch über denen für RF lagen, ist in den Messungen dieser Arbeit deutlich geworden, dass beide Betriebsmodi auch bei höheren Leistungen als 1,5 W ähnliche Erträge an H_2O_2 liefern. Der auffällige Unterschied in den Absolutwerten der H_2O_2 Konzentration zwischen den Messungen in Abbildung 4.1 und Abbildungen 4.5 von Faktor 3 ist durch die Vergrößerung des Kapillarenquerschnitts auf das sechsfache sowie der Verdopplung des Gasflusses zu erklären. So drittelt sich die Geschwindigkeit der Teilchen und letztendlich auch ihre Konzentration.

4.5 Stickstoff als Trägergas

Aufgrund der Tatsache, dass sich im ns-Betriebsmodus mit Helium als Trägergas zum RF-Modus vergleichbare Konzentrationen von H_2O_2 erzielen lassen und das Plasma bis zu Leistungen von 4 W stabil betrieben werden kann, lässt sich im nächsten Schritt ein Wechsel des Trägergases hin zu molekularen Trägergasen vornehmen. Vorteile alternativer Trägergase sind die Möglichkeit der Produktion weiterer reaktiver Spezies, welche zur Biokatalyse genutzt werden können, sowie die preisliche Ersparnis gegenüber den bisher verwendeten Edelgasen.

In einem ersten Schritt erfolgt die Umstellung auf Stickstoff als Trägergas. Die Entscheidung für Stickstoff als erstes alternatives Trägergas ist darin begründet, dass in früheren Arbeiten [9, 12] bereits mit Stickstoffbemischungen gearbeitet wurde. Daraus ist bekannt, dass bereits kleine Stickstoffbemischungen für eine Produktion von NO_2^- zusätzlich zu H_2O_2 sorgen. Diese Messungen sollen nun auf den reinen Betrieb des APPJ im ns-Betrieb in Stickstoff mit Wasserbeimischung ausgedehnt werden.

Um die Konzentrationen der reaktiven Spezies produziert durch den APPJ mit Stickstoff als Trägergas zu messen, muss zunächst der Betrieb des APPJ mit dem neuen Trägergas stabil bis zu Leistungen von 4 W möglich sein und die Besonderheiten des neuen Systems verstanden werden. Die Leistungskurven des neuen Systems mit Stickstoff als Trägergas sind im Vergleich zu den Leistungskurven bei Betrieb in Helium exemplarisch für 0 ppm und 6400 ppm in Abbildung 4.6 dargestellt.

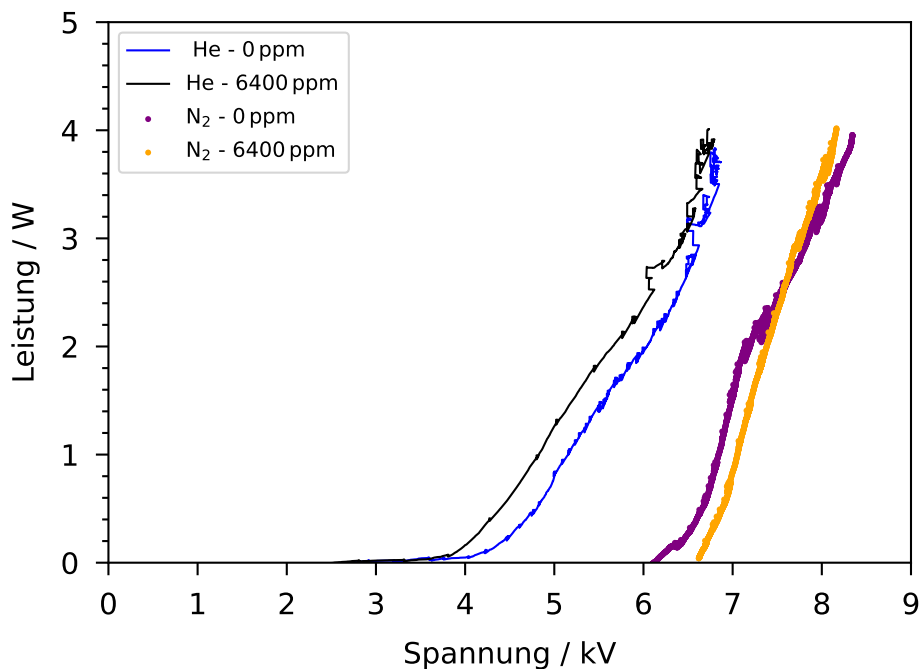


Abbildung 4.6: Leistungskurven des Plasmas im ns-Modus mit Helium und Stickstoff als Trägergas im Vergleich beim Betrieb ohne Wasserbeimischung (0 ppm) und bei maximaler Feuchtigkeit (6400 ppm).

Die Leistungskurven sind für Stickstoff deutlich steiler als für Helium. Bei Helium ist der Graph mit höherer Feuchtigkeit auf der x-Achse nach links zu niedrigeren Spannungen

verschoben, das heißt die Zündung erfolgt bei niedrigeren Spannungen. Dies ist bei Stickstoff nicht zu beobachten. Allerdings verfügt der Graph für 6400 ppm über eine höhere Anstiegsteilheit als der für 0 ppm, deshalb erreicht er trotz späterer Zündung die Leistung von 4 W bei niedrigeren Spannungen. Allgemein zündet Stickstoff erst bei deutlich höheren Spannungen als Helium, ab 6 kV im Vergleich zu ca 4 kV. Eine Erklärung dafür findet sich in den unterschiedlichen Paschenkurven der beiden Gase. Die Townsend-Koeffizienten (siehe Gl. 2) sind für beide Gase verschieden und für Helium bilden sich mehr Ionenpaare, was die frühere Zündung aufgrund von geringerer Durchschlagspannung erklärt.

4.5.1 H₂O₂ Konzentration

Zunächst wird die Konzentration von H₂O₂ bei ns-Betrieb des APPJ in Stickstoff bestimmt, um den Ertrag mit dem bei Helium als Trägergas zu vergleichen. Dazu werden sowohl eine Feuchtigkeitsvariation zwischen 0 und 6400 ppm bei 1 und 4 W als auch eine Leistungsvariation zwischen 1 und 4 W bei 640 und 6400 ppm durchgeführt.

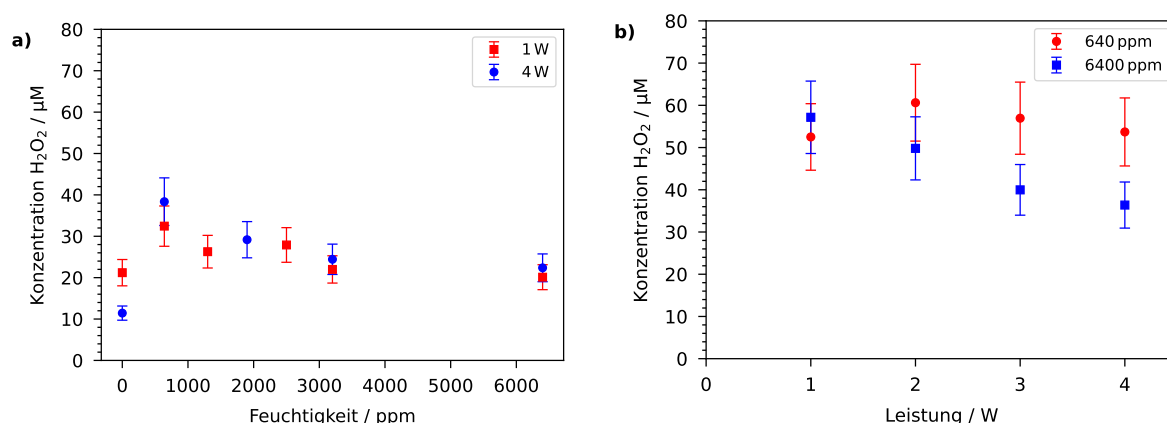


Abbildung 4.7: H₂O₂ Konzentrationen nach Behandlung mit dem ns-APPJ betrieben in Stickstoff resultierend a) aus einer Feuchtigkeitsvariation zwischen 0 und 6400 ppm bei niedriger (1 W) und hoher Leistung (4 W) und b) aus einer Leistungsvariation zwischen 1 und 4 W bei niedriger (640 ppm) und hoher Feuchtigkeit (6400 ppm).

In Abbildung 4.7a) ist zu erkennen, dass eine höhere Leistung, anders als bei Betrieb mit Helium, zu keiner Steigerung der Konzentration von H₂O₂ führt. Zudem unterscheidet sich der Verlauf der Konzentrationen mit zunehmender Feuchtigkeit von dem bei Helium (vgl. Abbildung 4.5a)). Während bei Helium ein sättigender Anstieg zu beobachten ist, erreicht die Konzentration bei Stickstoff nach einem Anstieg bei 640 ppm ihr Maximum und fällt danach in eine Sättigung ab.

Auch in der Leistungsvariation, zu sehen in Abbildung 4.7b), wird der Unterschied zu Helium klar deutlich. Während bei Helium ein linearer Anstieg der Konzentration mit der Leistung verzeichnet wird (siehe Abbildung 4.5b)), ist die Konzentration bei Stickstoff für 640 ppm nahezu konstant mit steigender Leistung, während sie für 6400 ppm zwischen 1 und 4 W sogar um etwa 20 µM abnimmt. Außerdem ist kein steigernder Einfluss erhöhter Feuchtigkeit auf die Konzentration zu erkennen, ebenfalls ein konträres Verhalten zur Messung in Helium.

Sowohl für die Feuchtigkeits- als auch für die Leistungsvariation unterscheiden sich die Absolutwerte der Konzentrationen zwischen Helium und Stickstoff. Für Helium sind sie mit $250 \pm 50 \mu\text{M}$ bei 4 W und 6400 ppm deutlich höher als in Stickstoff bei 640 ppm und 4 W mit $40 \pm 20 \mu\text{M}$.

Zusammenfassend lässt sich aus den Feuchtigkeits- und Leistungsvariationen mit Stickstoff als Trägergas erkennen, dass es sich um ein vollkommen anderes System als beim Betrieb in Helium handelt und bisherige Messungen in Helium daher nicht direkt als Vergleichswert für die neuen Trägergase verwendet werden können. Die signifikant niedrigere H_2O_2 Konzentration bedeutet gleichwohl keinesfalls ein Scheitern der Verwendung alternativer Trägergase. Aufgrund der erheblichen Preisersparnisse könnte es trotz des geringeren Ertrags von H_2O_2 in Stickstoff wirtschaftlich rentabel sein, industriell eine größere Menge Stickstoff zu verwenden, um die gleichen Mengen H_2O_2 zu produzieren. Zudem legt der geringe Ertrag von H_2O_2 nah, dass in Stickstoff die Bildung anderer reaktiver Spezies begünstigt sein könnte.

4.5.2 NO_2^- Konzentration

Eine dieser weiteren reaktiven Spezies, produziert durch stickstoffhaltige Trägergase, ist Nitrit (NO_2^-). Der Ertrag von NO_2^- für den ns-APPJ betrieben mit Stickstoff wurde ebenfalls in Feuchtigkeits- und Leistungsvariationen untersucht.

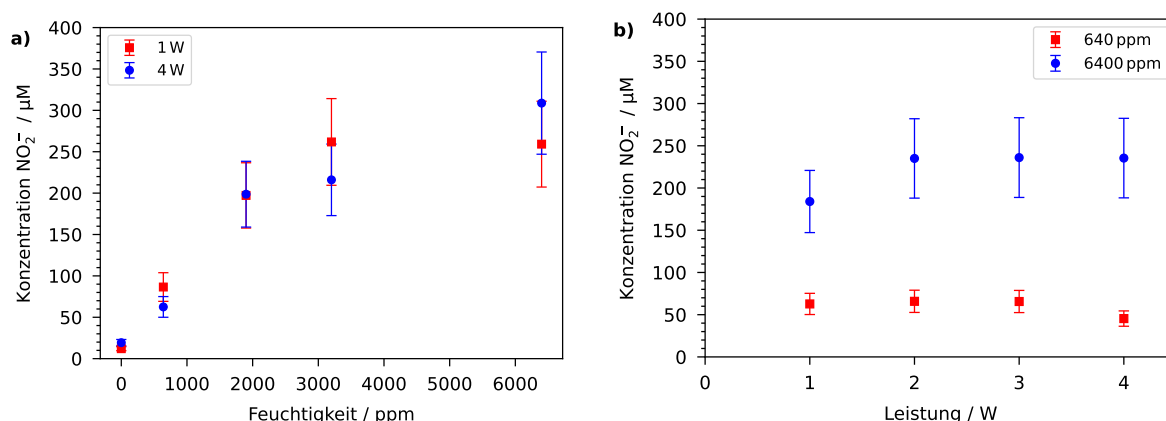


Abbildung 4.8: NO_2^- Konzentrationen nach Behandlung mit dem ns-APPJ betrieben in Stickstoff resultierend a) aus einer Feuchtigkeitsvariation zwischen 0 und 6400 ppm bei niedriger (1 W) und hoher Leistung (4 W) und b) aus einer Leistungsvariation zwischen 1 und 4 W bei niedriger (640 ppm) und hoher Feuchtigkeit (6400 ppm).

Die Erträge bei verschiedenen Feuchtigkeiten zwischen 0 und 6400 ppm bei 1 und 4 W sind in Abbildung 4.8a) dargestellt. Ähnlich wie bei H_2O_2 in Stickstoff gibt es keine Zunahme der Konzentration mit steigender Leistung. Für steigende Feuchtigkeiten dagegen ist ein steigender Trend zu sehen, welcher in eine Sättigung übergeht. Die Unabhängigkeit der NO_2^- Konzentration von der Leistung ist ebenfalls deutlich in der Leistungsvariation (siehe Abbildung 4.8b)) erkennbar. Für steigende Leistungen bleibt die Konzentration nahezu konstant, fast alle Messpunkte für die gleiche Feuchtigkeit befinden sich im, durch Mehrfachmessung der Extrema aufgestellten, 20% Unsicherheitsintervall zueinander. Der positive Einfluss der Feuchtigkeit auf die Konzentration wird auch hier deutlich, die Kon-

zentrationen für 6400 ppm liegen bis zu 180 μM über denen bei 640 ppm bei gleicher Leistung. Die maximale NO_2^- Konzentration liegt mit $310 \pm 70 \mu\text{M}$ bei 4 W und 6400 ppm vor.

Da auch bei NO_2^- die Erträge nicht besonders hoch sind, lässt sich vermuten, dass bevorzugt andere reaktive Spezies, wie zum Beispiel Nitrat aus der Reaktion von Nitrit mit Wasserstoffperoxid, entstehen. Diese sind allerdings mit den vorhandenen Diagnostiken nicht messbar. Weiterführende Messungen mit alternativen Diagnostiken sowie Simulationsmodelle könnten zukünftig Aufschluss geben.

4.5.3 Sauerstoffbeimischung

Zur Vorbereitung auf synthetische Luft als Trägergas und als Weiterführung vorheriger Messungen in Helium mit Stickstoff und Sauerstoffbeimischungen [9, 12], wurde die Konzentration von H_2O_2 nach Behandlung mit dem ns-APPJ betrieben in Stickstoff mit verschiedenen Sauerstoffbeimischungen zwischen 0 und 20 sccm bei 1 und 4 W untersucht (siehe Abbildung 4.9).

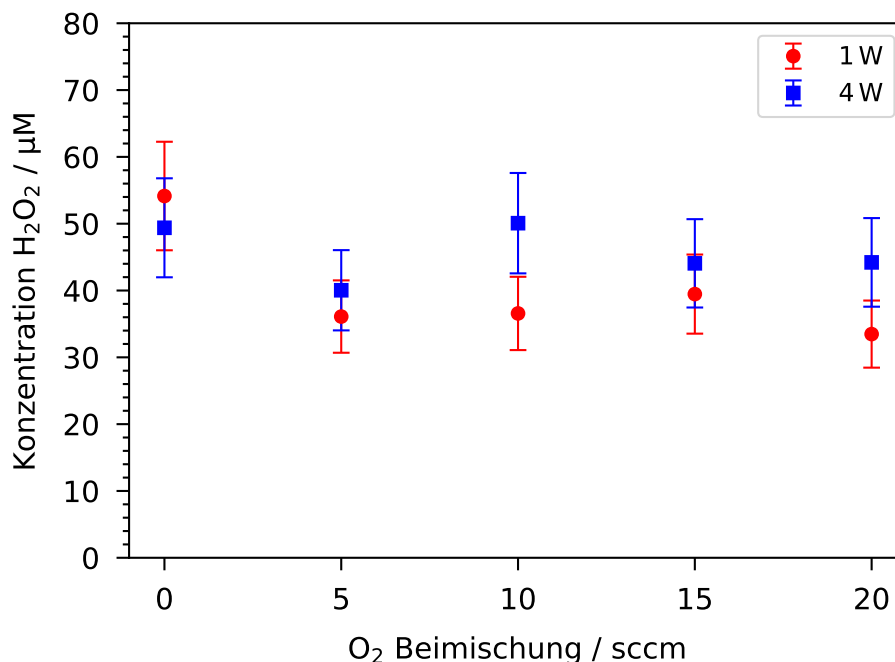


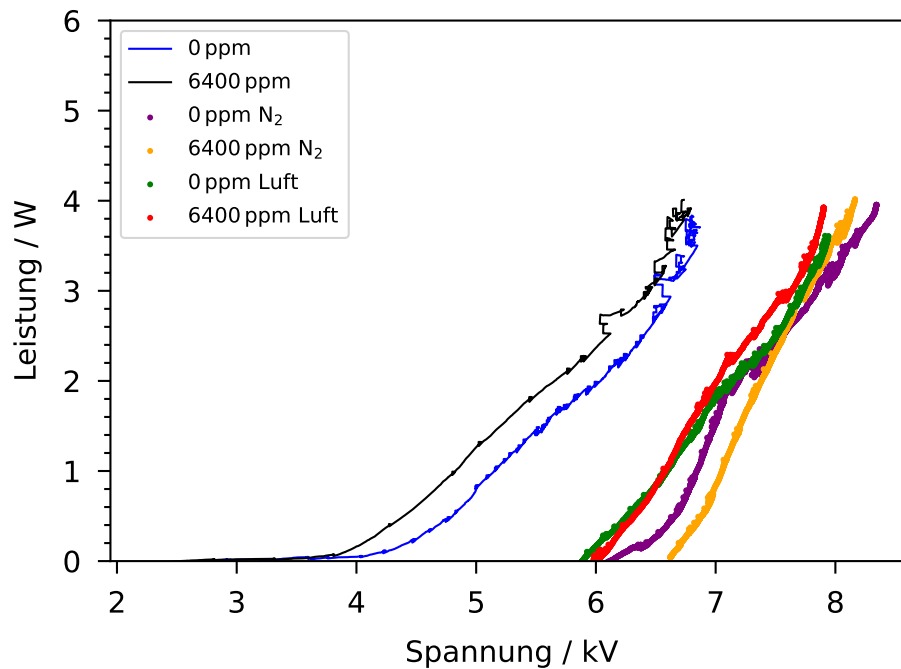
Abbildung 4.9: H_2O_2 Konzentrationen resultierend aus einer Variation der Sauerstoffbeimischung zwischen 0 und 20 sccm bei niedriger (1 W) und hoher Leistung (4 W) nach Behandlung mit dem ns-APPJ betrieben mit Stickstoff als Trägergas.

Es lässt sich kein Unterschied zwischen den H_2O_2 Konzentrationen für verschiedene O_2 Beimischungen erkennen. Auch scheint die Leistung keinen Einfluss auf die Konzentration zu haben. Das Fehlen von Unterschieden in der Konzentration durch die Sauerstoffbeimischung ist wahrscheinlich auf die geringen Beimischungswerte von maximal 1% des Gesamtgasflusses zurückzuführen. Die geringe zugeführte Sauerstoffmenge scheint die chemischen Prozesse zur H_2O_2 Bildung nicht signifikant zu beeinflussen.

4.6 Synthetische Luft als Trägergas

Für den ns-Betrieb des APPJ in synthetischer Luft sind ähnliche reaktive Spezies wie in Stickstoff zu erwarten. Inwieweit der zusätzlich vorhandene Sauerstoff allerdings die Erträge der reaktiven Spezies H_2O_2 und NO_2^- beeinflusst, wurde durch verschiedene Parametervariationen überprüft, sobald das System einigermaßen stabil eingerichtet wurde.

Die in Abbildung 4.10 dargestellten Leistungskurven für synthetische Luft ähneln denen in Stickstoff und weichen damit gleichwohl stark von denen in Helium ab. Wie bei Stickstoff zündet der APPJ bei 6400 ppm erst bei höheren Spannungen als für 0 ppm, allerdings hat der Graph für 6400 ppm eine größere Anstiegssteilheit. Anders als bei Stickstoff reicht diese jedoch nicht aus, um die Leistung von 4 W vor dem Graphen von 0 ppm zu erreichen. Allgemein erfolgt die Zündung in synthetischer Luft bei etwas höheren Spannungen als bei Stickstoff und der Unterschied zwischen 0 ppm mit einer Spannung knapp über 6 kV und 6400 ppm bei etwa 6,6 kV ist größer als bei Stickstoff, wo beide Graphen eine Differenz von etwa 0,2 bis 0,3 kV aufweisen.



Abbildungung 4.10: Leistungskurven des Plasmas im ns-Modus mit Helium, Stickstoff und synthetischer Luft als Trägergas im Vergleich beim Betrieb ohne Wasserbeimischung (0 ppm) und bei maximaler Feuchtigkeit (6400 ppm).

4.6.1 H_2O_2 Konzentration

Auch mit synthetischer Luft als Trägergas wurden zur Charakterisierung des Systems Feuchtigkeits- und Leistungsvariationen zur Bestimmung der Konzentration der reaktiven Spezies durchgeführt. Aus Zeitgründen konnte für H_2O_2 allerdings nur jeweils eine Messung aufgenommen werden. Um klare Aussagen über den Zusammenhang von Feuchtigkeit/Leistung und Konzentration zu treffen, müssten zunächst weitere Variationen durchgeführt werden.

Das Bestehen eines Zusammenhangs zwischen der H_2O_2 Konzentration und der Feuchtigkeit wird in Abbildung 4.11a) deutlich. Mit steigender Feuchtigkeit steigt auch die H_2O_2 Konzentration auf bis zu $60 \pm 10 \mu\text{M}$ bei 6400 ppm und 4 W an. Die Leistung scheint, wie schon bei Stickstoff zu beobachten war, keinen großen Einfluss auf die Konzentration zu haben. Die Form dieses Trends lässt sich allerdings nicht klar erkennen und entspricht aufgrund einer Absenkung der Konzentration von 0 ppm zu 640 ppm auch nicht den bekannten Trends der Feuchtigkeitsvariation in Helium oder Stickstoff. In diesem Fall könnten die Werte bei 0 ppm beispielsweise aufgrund eines Offsets oder Verunreinigungen höher liegen als die für 640 ppm.

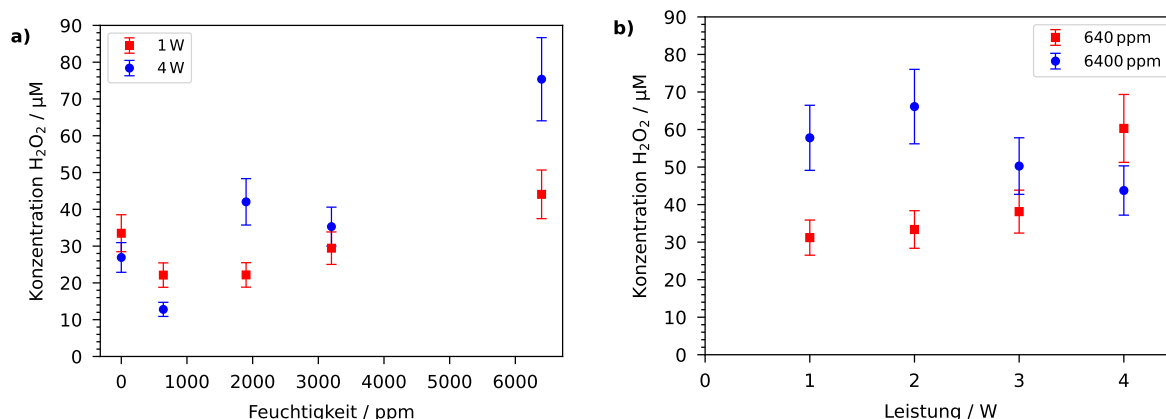


Abbildung 4.11: H_2O_2 Konzentrationen nach Behandlung mit dem ns-APPJ betrieben in synthetischer Luft resultierend a) aus einer Feuchtigkeitsvariation zwischen 0 und 6400 ppm bei niedriger (1 W) und hoher Leistung (4 W) und b) aus einer Leistungsvariation zwischen 1 und 4 W bei niedriger (640 ppm) und hoher Feuchtigkeit (6400 ppm).

Auch in der, in Abbildung 4.11b) dargestellten, Leistungsvariation zwischen 1 und 4 W lässt sich kein klarer Trend für den Zusammenhang zwischen H_2O_2 Konzentration und Leistung erkennen. Für niedrige Feuchtigkeit von 640 ppm ist ein leichter Anstieg zu verzeichnen, für hohe Feuchtigkeit von 6400 ppm dagegen ein leichter Abfall. Desweiteren liegen die Konzentrationen für niedrige und hohe Feuchtigkeit bei derselben Leistung nie mehr als $33 \mu\text{M}$ auseinander, für 3 und 4 W liegen sie innerhalb der 15% Unsicherheitsintervalls zueinander und der Wert für 6400 ppm fällt für 4 W sogar unter den von 640 ppm. Der in der Feuchtigkeitsvariation (siehe Abbildung 4.11a)) angedeutete Trend zwischen Konzentration und Feuchtigkeit bestätigt sich in dieser Leistungsvariation nicht. Da auch für die Leistungsvariation nur eine verlässliche Messreihe vorliegt, ist es generell recht spekulativ über mögliche Zusammenhänge zwischen H_2O_2 Konzentration und Feuchtigkeit bzw. Leistung zu sprechen. Dazu müsste erst die Reproduzierbarkeit der Messungen gewährleistet werden und die Daten dann durch mehrfache Messungen validiert werden.

4.6.2 NO_2^- Konzentration

Auch zur Untersuchung der NO_2^- Konzentration wurden Feuchtigkeits- und Leistungsvariationen durchgeführt.

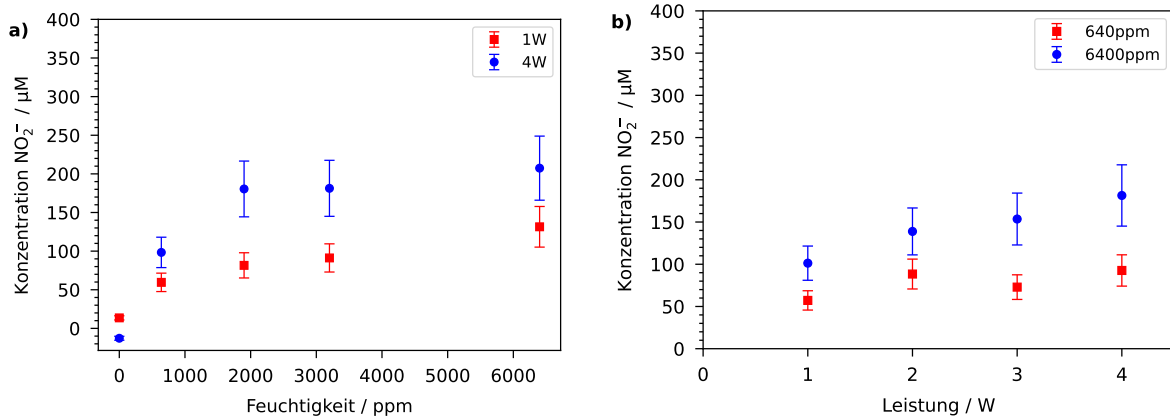


Abbildung 4.12: NO_2^- Konzentrationen nach Behandlung mit dem ns-APPJ betrieben in synthetischer Luft resultierend a) aus einer Feuchtigkeitsvariation zwischen 0 und 6400 ppm bei niedriger (1 W) und hoher Leistung (4 W) und b) aus einer Leistungsvariation zwischen 1 und 4 W bei niedriger (640 ppm) und hoher Feuchtigkeit (6400 ppm).

Die in Abbildung 4.12a) dargestellte Feuchtigkeitsvariation zwischen 0 und 6400 ppm bei 1 und 4 W zeigt einen in Sättigung übergehenden Anstieg der Konzentration mit steigender Feuchtigkeit. Konstant liegen die Konzentrationswerte für die höhere Leistung über denen für die niedrigere mit einem Unterschied von bis zu 80 μM . Der Maximalwert für die NO_2^- Konzentration liegt mit $190 \pm 20 \mu\text{M}$ bei 6400 ppm und 4 W etwas unter dem maximalen Ertrag bei Betrieb in Stickstoff.

Der positive Einfluss von erhöhter Feuchtigkeit und Leistung spiegelt sich auch in der Leistungsvariation, dargestellt in Abbildung 4.12b), wieder. Es ist eine zusammenhängende lineare Steigerung zwischen Konzentration und Leistung erkennbar. Dabei liegen die Konzentrationswerte von hoher Feuchtigkeit bei gleicher Leistung konstant über denen bei niedriger Feuchtigkeit.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es sich bei dem APPJ betrieben in synthetischer Luft um ein bisher recht stabiles System handelt, dessen Verständnis gerade erst beginnt. So sind die ersten Messungen, insbesondere die der H_2O_2 Konzentration aufgrund zur Zeit mangelnder Reproduzierbarkeit, nicht vollständig verlässlich. Um verlässliche Aussagen über die Zusammenhänge der Konzentration von reaktiven Spezies und Feuchtigkeit bzw. Leistung zu machen, sind weiterführende Messungen nötig. Dabei sollten die bislang gemessenen kleinen Konzentrationen der reaktiven Spezies NO_2^- und H_2O_2 keinesfalls entmutigen, da die Absolutwerte bislang keiner guten Reproduzierbarkeit unterliegen. Zudem wird eine Vielzahl an weiteren reaktiven Spezies produziert, eventuell in signifikant höheren Konzentrationen, deren Diagnostik bislang nur noch nicht möglich war. Auch den Einfluss der beim Betrieb in synthetischer Luft vermehrten Ozonproduktion auf die produzierten reaktiven Spezies, eventuell eine schnelle Zerstörung, gilt es zu untersuchen.

4.7 Sauerstoff als Trägergas

Bei Verwendung von Sauerstoff als Trägergas läuft das Plasma deutlich instabiler. Die Entladung hat ein kleineres Volumen als bei anderen Trägergasen, sie ist nicht vollständig zwischen den Elektroden ausgedehnt. Außerdem zeigt sie Unregelmäßigkeiten in den Leuchterscheinungen, die der Bildung von Streamern ähneln. Auch die einzubringende Spannung, um eine gewünschte Leistung zu halten, schwankt stärker als bei anderen Trägergasen, selbst bei niedrigen Leistungen treten Schwankungen von bis zu 0,3 kV auf.

Die Veränderung der Entladungscharakteristika werden auch in den Leistungskurven, besonders im direkten Vergleich mit denen von Helium und Stickstoff, deutlich (siehe Abbildung 4.13). Die Form der Leistungskurven ist im Vergleich zu denen der anderen Trägergasen abgewandelt. Zunächst verläuft der Leistungsanstieg bis zu einer Leistung von etwa 2 W deutlich flacher als in Helium oder Stickstoff, um dann steiler zu werden. Außerdem erfolgt eine selbstständige Zündung erst bei etwa 7 kV, was dann direkt einer Leistung von über 1 W entspricht. Aus diesem Grund war es nicht möglich die Leistungskurven inklusive der Zündung aufzunehmen. Das veränderte Leistungsverhalten des APPJ bei ns-Betrieb in Sauerstoff lässt sich mit der hohen Elektronegativität dieses Trägergases erklären. Eine hohe Elektronegativität bedeutet, dass die Atome Elektronen einfangen ohne von ihnen ionisiert zu werden, folglich bleibt eine Ionisationskaskade zunächst aus. Deshalb kann viel Energie von dem Gas aufgenommen werden, ohne dass es ionisiert wird. Die Zündung verschiebt sich zu höheren Spannungswerten. Auch die veränderte Anstiegsteilheit der Leistung lässt sich in diesen Kontext einordnen.

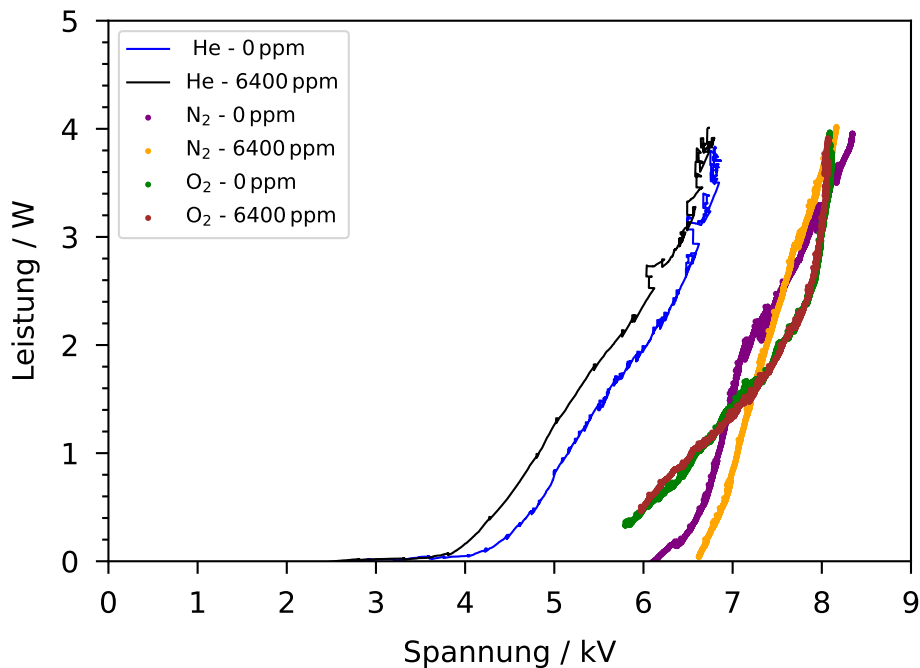


Abbildung 4.13: Leistungskurven des Plasmas im ns-Modus mit Helium, Stickstoff und Sauerstoff als Trägergas im Vergleich beim Betrieb ohne Wasserbeimischung (0 ppm) und bei maximaler Feuchtigkeit (6400 ppm).

4.7.1 H₂O₂ Konzentration

Die Bildung von H₂O₂ sollte bei ns-Betrieb des APPJ in Sauerstoff durch vorliegende reaktive Sauerstoffspezies begünstigt werden (siehe Kapitel 2.2).

In Abbildung 4.14 lässt sich erkennen, dass die H₂O₂ Konzentration bei steigender Feuchtigkeit einem in Sättigung laufenden steigenden Trend aufweist. Die Leistung scheint für die Konzentration keine Rolle zu spielen. Dieses Ergebnis ist ähnlich zu denen, welche bereits bei Stickstoff zu erkennen waren (vgl. Abbildung 4.7a)).

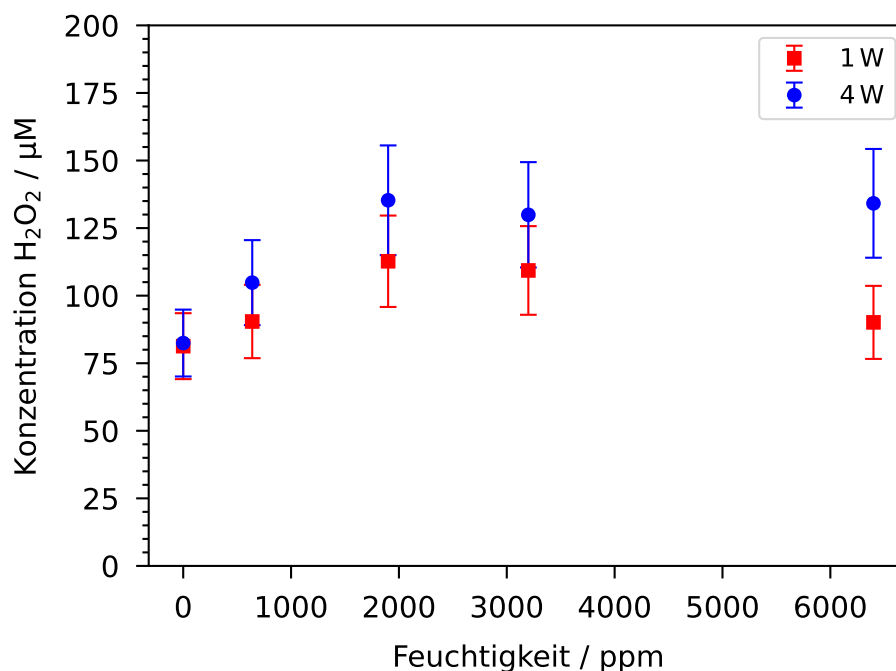


Abbildung 4.14: H₂O₂ Konzentrationen resultierend aus einer Feuchtigkeitsvariation zwischen 0 und 6400 ppm bei niedriger (1 W) und hoher Leistung (4 W) nach Behandlung mit dem ns-APPJ betrieben in Sauerstoff.

Allerdings wurde aufgrund von Zeitmangel nur eine einzige Feuchtigkeitsvariation für Sauerstoff durchgeführt, während alle anderen Messungen dieser Arbeit mindestens zweimal durchgeführt und die Extrema der Parameterkonstellationen mindestens dreifach validiert wurden, um Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Um endgültige Aussagen über den Zusammenhang zwischen H₂O₂ Konzentration und Feuchtigkeit bei Sauerstoff als Trägergas tätigen zu können, müsste die Feuchtigkeitsvariation noch wiederholt werden. Aus demselben Grund ist auch dem maximalen Konzentrationswert von $135 \pm 30 \mu\text{M}$ bei 1900 ppm und 4 W keine fundierte Aussagekraft zuzuschreiben.

Die Leistungsvariation hingegen wurde dreimal durchgeführt, die Ergebnisse sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Es lässt sich jedoch kein eindeutiger Trend für den Zusammenhang zwischen H₂O₂ Konzentration und Leistung ableiten, weder für niedrige noch für hohe Feuchtigkeiten. Dieser Mangel an Reproduzierbarkeit ist durch die Instabilität des Systems zu erklären.

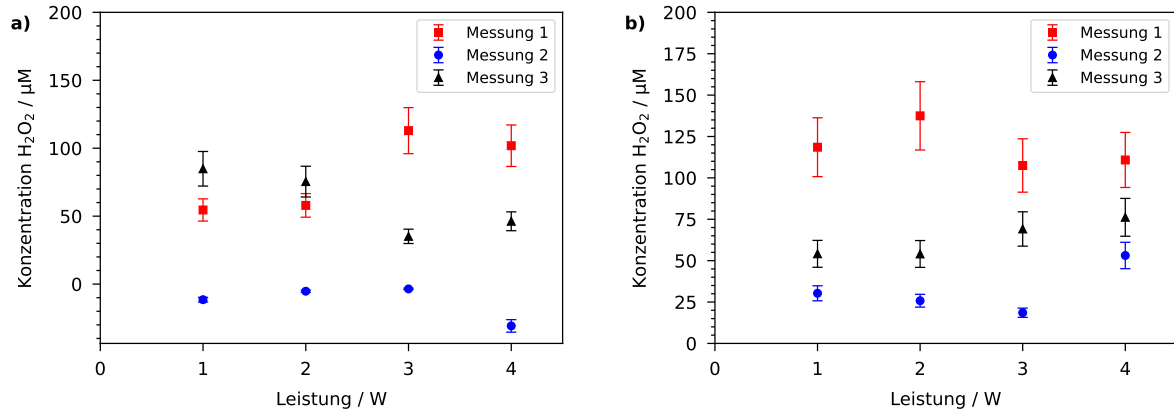


Abbildung 4.15: Zusammenfassung von drei Messungen der H_2O_2 Konzentrationen nach Behandlung mit dem ns-APPJ in Sauerstoff bei einer Leistungsvariation zwischen 1 und 4 W für a) niedrige Feuchtigkeit von 640 ppm und b) hohe Feuchtigkeit von 6400 ppm.

Zudem gab es aufgrund von mutmaßlichen Produktionsfehlern der Küvetten Probleme bei der Absorptionsmessung an einem Messtag (siehe Abbildung 5.5), welche allerdings behoben werden konnten und die ermittelten Konzentrationen somit nicht beeinflussen.

4.7.2 NO_2^- Konzentration

Aufgrund niedriger zu erwartender Konzentrationen von NO_2^- wurden keine vollständigen Parametervariationen durchgeführt, sondern lediglich die Extrema vermessen. Wie in Abbildung 5.6 zu erkennen, wird beim ns-Betrieb des APPJ in Sauerstoff kein NO_2^- produziert. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da es sich bei NO_2^- um eine reaktive Stickstoffspezies handelt, im vorliegenden System allerdings kein reaktiver Stickstoff vorhanden ist, welcher zu Bildung ebendieser benötigt wird (siehe Kapitel 2.2).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der APPJ in Sauerstoff zunächst stabiler laufen müsste, um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten. In zukünftigen Messungen könnte außerdem Ammoniummetavanadat statt des TiReagenzes zur eventuell genaueren Diagnostik der kleinen Konzentrationen verwendet werden, da bei Betrieb mit Sauerstoff keine reaktiven Stickstoffspezies entstehen, welche dieses inaktivieren könnten. Desweiteren werden auch in Sauerstoff viele andere reaktive Spezies produziert, eventuell in deutlich höheren Konzentration als H_2O_2 . Eine zukünftige Diagnostik dieser bietet einen interessanten Ansatz. Auch ist noch zu klären, inwiefern die, selbst im Vergleich zum Betrieb in synthetischer Luft nochmals deutlich gestiegene, Ozonproduktion durch den Betrieb in Sauerstoff sich auf die reaktiven Spezies auswirkt. Eine schnelle Zerstörung nach vorheriger Produktion von H_2O_2 ist nicht auszuschließen.

4.8 Vergleich der Trägergase

Abbildungen 4.16 und 4.17 zeigen ausschnittsweise den Vergleich der Konzentrationen der produzierten reaktiven Spezies H_2O_2 und NO_2^- für die Behandlung mit dem ns-APPJ betrieben in verschiedenen Trägergasen. Die Variationen für niedrige Leistung/Feuchtigkeit sind im Anhang zu finden (siehe Abbildungen 5.7 und 5.8).

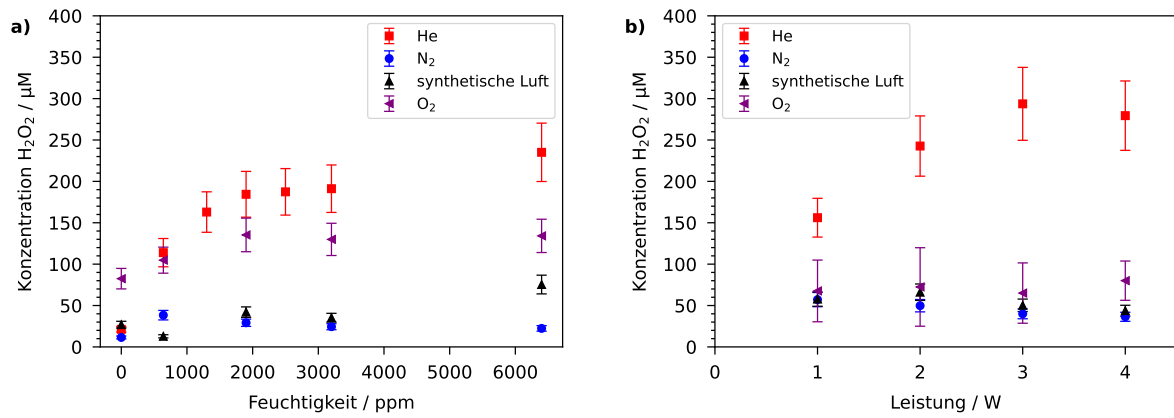


Abbildung 4.16: H_2O_2 Konzentrationen a) nach einer Feuchtigkeitsvariation bei 4 W und b) nach einer Leistungsveränderung bei 6400 ppm mit dem ns-APPJ betrieben in verschiedenen Trägergasen

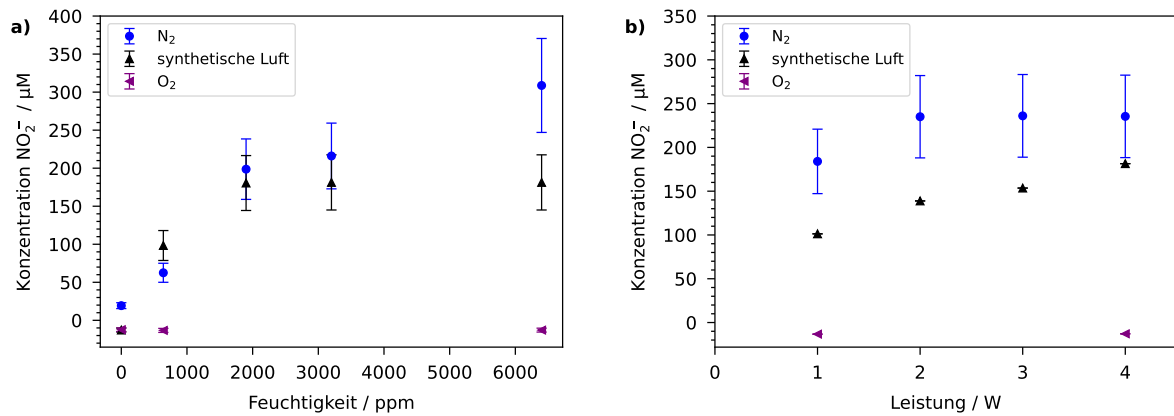


Abbildung 4.17: NO_2^- Konzentrationen a) nach einer Feuchtigkeitsvariation bei 4 W und b) nach einer Leistungsveränderung bei 6400 ppm mit dem ns-APPJ betrieben in verschiedenen Trägergasen

Bei der Feuchtigkeitsvariation (siehe Abbildung 4.16a)) lassen sich für die H_2O_2 Konzentration für die verschiedenen Trägergase sowohl unterschiedliche Trends als auch grundsätzlich verschiedene Absolutwerte erkennen. Wie bereits erwähnt, ist dies auf unterschiedliche Systeme, damit verbundene verschiedene Stabilitäten von Plasma und Leistung während der Behandlung, sowie die Begünstigung unterschiedlicher chemischer Vorgänge zurückzuführen. Zu erkennen ist, dass am meisten H_2O_2 mit Sauerstoff und Helium produziert wird, wobei die Messungen in Sauerstoff noch Validierung bedürfen. Für diese beiden Gase scheint ein positiver Zusammenhang zwischen Feuchtigkeit und Konzentration zu bestehen.

Dieser lässt sich bei Stickstoff oder Luft nicht wirklich beobachten, auch die Absolutwerte der Konzentrationen sind deutlich niedriger, was mit der vermehrten Produktion anderer reaktiver Spezies zu begründen ist.

In der Leistungsvariation, dargestellt in Abbildung 4.16b) wird vor allem die Instabilität des Sauerstoffsystems in den großen Unsicherheiten erneut offenkundig. Die aufgetragenen Werte sind Mittelwerte aus drei Leistungsvariationen, als Unsicherheit wird die Standardabweichung verwendet. Die Erträge von H_2O_2 bei Sauerstoff sind im Vergleich zur Feuchtigkeitsvariation halbiert.

Generell ist zu sehen, dass außer bei Helium bei allen Trägergasen eine gesteigerte Leistung die H_2O_2 Konzentration nicht positiv beeinflusst. Außerdem wird deutlich, dass die Konzentration bei molekularen Trägergasen um einen Faktor bis zu 6 geringer ist als bei Helium. Eine Begründung für die geringen Konzentrationen von H_2O_2 bei Stickstoff und synthetischer Luft findet sich in Abbildung 4.17. Diese beiden stickstoffhaltigen Trägergase produzieren zusätzlich reaktive Stickstoffspezies, wie beispielsweise NO_2^- . Die Konzentrationen von NO_2^- liegen für beide Trägergase um einen Faktor bis zu 10 über der jeweiligen H_2O_2 Konzentration. Für beide Trägergase ist ein klar positiver Zusammenhang zwischen NO_2^- Konzentration und Feuchtigkeit zu erkennen.

Es wird offenkundig, dass die Konzentrationen beider reaktiven Spezies zusammengekommen für alle Trägergase ähnliche Werte annehmen, was zum einen für eine gute Vergleichbarkeit der Messungen spricht und zum anderen darauf hindeutet, dass während in Helium und Sauerstoff nur H_2O_2 produziert wird, sich die Produktion in den anderen Gasen auf zwei Kanäle hin zu H_2O_2 und NO_2^- verteilt.

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Im Laufe der Arbeit konnten erfreulicherweise alle zu Beginn aufgestellten Forschungsfragen beantwortet werden.

Schlussfolgerung

Es konnte gezeigt werden, dass der Betrieb des APPJ im ns-Betriebsmodus für höhere Leistung als 1,5 W bis zu Leistungen von 4 W stabil möglich ist. Es wurde festgestellt, dass die Erträge für H_2O_2 in beiden Betriebsmodi, RF und ns-Anregung, nahezu identisch sind (siehe Abbildung 4.5). Ebenso ist es gelungen, den APPJ im ns-Betrieb mit molekularen Trägergasen, konkret Stickstoff, synthetischer Luft und Sauerstoff, zu zünden. Auch für diese Trägergase wurden Leistungen von 4 W erreicht (siehe Abbildung 4.6, 4.10 und 4.13). Während das System in Stickstoff und synthetischer Luft schon einigermaßen stabil läuft, ist vor allem für den Betrieb in Sauerstoff noch Optimierung nötig.

Dennoch konnte für den Betrieb in allen Trägergasen bereits die Produktion von H_2O_2 detektiert werden (siehe Abbildung 4.16). Für die stickstoffhaltigen Trägergase Stickstoff und synthetische Luft konnte zudem die Produktion der stickstoffhaltigen reaktiven Spezies NO_2^- nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4.17). Es lässt sich erkennen, dass die H_2O_2 Konzentration für die Trägergase am höchsten ist, in denen kein NO_2^- produziert wird.

Die Gesamtmenge der reaktiven Spezies ist für alle Trägergase in etwa identisch. Dies lässt darauf schließen, dass sich die Kapazität zur Produktion reaktiver Spezies bei den Trägergasen, bei denen zusätzlich NO_2^- produziert wird, auf zwei Kanäle aufteilt. Für die molekularen Trägergase sind die Konzentrationen von H_2O_2 und NO_2^- absolut gesehen, auch im Vergleich zu den Produktionsmöglichkeiten in Helium, recht niedrig, was auf die Produktion weiterer, bisher nicht messbarer, reaktiver Spezies hindeutet.

Ausblick

Die Messung anderer reaktiver Spezies kann Teil der Weiterführung dieser Arbeit sein. Ebenso ist es wichtig, die Messungen der H_2O_2 Konzentrationen für synthetische Luft und Sauerstoff zu wiederholen, um die vorgestellten Ergebnisse zu validieren und deren Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

Dazu muss zunächst die Stabilität der Systeme, besonders beim Betrieb mit Sauerstoff, verbessert werden. Eine Möglichkeit dazu könnte sein, die Abschirmung durch das Dielektrikum zu verbessern. Durch eine Anordnung von drei kleineren Kapillaren nebeneinander, wobei das Gas nur durch die mittlere strömt, ließe sich eine dielektrische Abschirmung des Plasmas zu allen Seiten erreichen. Die Gefahr eines Arcs wurde deutlich reduziert werden. Da das Plasma nur zwischen den Elektroden brennt (siehe Abbildung 5.3), wird im Moment nicht das vollständige Volumen für die Entladung genutzt, an den Seiten strömt Gas vorbei. Auch dieser Nachteil könnte mit einer veränderten Kapillarenkonfiguration ausgeglichen werden.

Für das bessere Verständnis der Systeme und der chemischen Reaktionen zur Bildung und Zerstörung der reaktiven Spezies ist es wichtig, die reaktiven Spezies nicht nur in der Flüssigkeit, sondern auch in der Gasphase zu detektieren. Auch der Einfluss der Ozonproduktion auf die Konzentration der reaktiven Spezies sollte betrachtet werden, da es bei molekularen Trägergasen mit Sauerstoffanteilen zur vermehrten Ozonproduktion kommt [7].

Wenn eine ausreichende Stabilität der Systeme und ein grundlegendes Verständnis der Chemie der reaktiven Spezies vorliegt, ist die Behandlung von Enzymen mit den alternativen Trägergasen möglich. Für einen langfristigen industriellen Nutzen muss außerdem die Behandlung mit dem Plasma optimiert werden, sodass beispielsweise größere Mengen gleichzeitig behandelt werden können.

Einige dieser und weitere Schritte zur Weiterführung dieser Arbeit werden in der dritten Periode des SFB 1316 im Projekt B11 umgesetzt werden, wenn dieser verlängert werden sollte.

Literaturverzeichnis

- [1] J Golda et al. „Concepts and characteristics of the ‘COST Reference Microplasma Jet‘“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 49.8 (2. März 2016), S. 084003.
- [2] Youssef Morabit et al. „A review of the gas and liquid phase interactions in low-temperature plasma jets used for biomedical applications“. In: *The European Physical Journal D* 75.1 (Jan. 2021), S. 32.
- [3] Wilma Van Boxem et al. „Anti-cancer capacity of plasma-treated PBS: effect of chemical composition on cancer cell cytotoxicity“. In: *Scientific Reports* 7.1 (28. Nov. 2017), S. 16478.
- [4] Edwin A. Oshin et al. „Synergistic effects of nanosecond pulsed plasma and electric field on inactivation of pancreatic cancer cells in vitro“. In: *Scientific Reports* 14.1 (9. Jan. 2024), S. 885.
- [5] Zach Caudell et al. „Nanosecond pulsed plasma jets impinging on water for ammonia generation“. In: *2023 IEEE Pulsed Power Conference (PPC)*. 2023 IEEE Pulsed Power Conference (PPC). San Antonio, TX, USA: IEEE, 25. Juni 2023, S. 1–3.
- [6] Steffen Schüttler et al. „Production and transport of plasma-generated hydrogen peroxide from gas to liquid“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 26 (10 2024), S. 8255–8272.
- [7] Torsten Gerling und Klaus Dieter Weltmann. „Einführung in Atmosphärendruck-Plasmaquellen für plasmamedizinische Anwendungen“. In: *Plasmamedizin*. Hrsg. von Hans-Robert Metelmann, Thomas Von Woedtke und Klaus-Dieter Weltmann. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, S. 3–15.
- [8] Steffen Burkhard Schüttler. *Plasma chemistry of H₂O₂ generation in atmospheric pressure plasma jets from gas to liquid phase*. Doktorarbeit. Ruhr-Universität Bochum. 2024.
- [9] Steffen Schüttler, Jannis Kaufmann und Judith Golda. „Nitrogen fixation and H₂O₂ production by an atmospheric pressure plasma jet operated in He–H₂O–N₂–O₂ gas mixtures“. In: *Plasma Processes and Polymers* (Mai 2024), e2300233.
- [10] Steffen Schüttler, Niklas Eichstaedt und Judith Golda. „Tuning plasma chemistry by various excitation mechanisms for the H₂O₂ production of atmospheric pressure plasma jets“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 58.2 (13. Jan. 2025), S. 025203.
- [11] Emmanuel Jeß. *Diagnostics of Plasma-Produced Hydrogen Peroxide in Liquids*. Bachelorarbeit. Ruhr-Universität Bochum. 2022.
- [12] Jannis Kaufmann. *Diagnostik von plasmaerzeugten Stickstoff- und Sauerstoffspezies in Flüssigkeiten*. Bachelorarbeit. Ruhr-Universität Bochum. 2023.
- [13] Niklas Eichstaedt. *Untersuchung des Einflusses der Anregungsfrequenz auf die Produktion von plasmaerzeugtem Wasserstoffperoxid*. Bachelorarbeit. Ruhr-Universität Bochum. 2024.
- [14] Amanda M. Loveless und Allen L. Garner. „A universal theory for gas breakdown from microscale to the classical Paschen law“. In: *Physics of Plasmas* 24.11 (1. Nov. 2017), S. 113522.

- [15] Jane Lehr und Pralhad Ron. *Foundations of Pulsed Power Technology*. 1. Aufl. Wiley, 12. Juli 2017.
- [16] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. *DERA Rohstoffinformationen 39 (2018). Edelgase - Versorgung wirklich kritisch*. 23. Okt. 2018.
- [17] Shuai Jiang et al. „Impact of water vapor on nitrogen fixation in atmospheric pressure O₂/N₂ plasma jets“. In: *Physics of Plasmas* 32.7 (1. Juli 2025). Publisher: AIP Publishing.
- [18] Sujarinee Sangwanna et al. „Air Atmospheric Pressure Plasma Jet to Improve Fruiting Body Production and Enhance Bioactive Phytochemicals from Mutant *Cordyceps militaris* (White *Cordyceps militaris*)“. In: *Food and Bioprocess Technology* 16.9 (Sep. 2023). Publisher: Springer Science and Business Media LLC, S. 1976–1991.
- [19] Abdulkadir Yayci et al. „Microscale Atmospheric Pressure Plasma Jet as a Source for Plasma-Driven Biocatalysis“. In: *ChemCatChem* 12.23 (4. Dez. 2020), S. 5893–5897.
- [20] Abdulkadir Yayci et al. „Plasma-Driven in Situ Production of Hydrogen Peroxide for Biocatalysis“. In: *ChemSusChem* 13.8 (21. Apr. 2020), S. 2072–2079.
- [21] M.A. Liebermann und A.J. Lichtenberg. In: *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley und Sons, Ltd, 2005.
- [22] D. Bergmann und Juergen Hinze. „Elektronegativität und Moleküleigenschaften“. In: *Angewandte Chemie* 108.2 (19. Jan. 1996), S. 162–176.
- [23] X Lu, M Laroussi und V Puech. „On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 21.3 (1. Juni 2012), S. 034005.
- [24] C. A. Vasko et al. „Hydrogen Peroxide Production in an Atmospheric Pressure RF Glow Discharge: Comparison of Models and Experiments“. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 34.5 (Sep. 2014), S. 1081–1099.
- [25] Sandra Schröter et al. „Chemical kinetics in an atmospheric pressure helium plasma containing humidity“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 20.37 (2018), S. 24263–24286.
- [26] Peter Bruggeman und Daan C Schram. „On OH production in water containing atmospheric pressure plasmas“. In: *Plasma Sources Science and Technology* 19.4 (Juli 2010), S. 045025.
- [27] Joseph R. Toth et al. „A Plasma-Water Droplet Reactor for Process-Intensified, Continuous Nitrogen Fixation at Atmospheric Pressure“. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8.39 (5. Okt. 2020). Publisher: American Chemical Society, S. 14845–14854.
- [28] Elise Vervloessem et al. „Plasma-Based N₂ Fixation into NO_x: Insights from Modeling toward Optimum Yields and Energy Costs in a Gliding Arc Plasmatron“. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8.26 (6. Juli 2020). Publisher: American Chemical Society, S. 9711–9720.
- [29] R Nogueira, M Oliveira und W Paterlini. „Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate“. In: *Talanta* 66.1 (31. März 2005), S. 86–91.

- [30] George Eisenberg. „Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* 15.5 (18. Mai 1943). Publisher: American Chemical Society, S. 327–328.
- [31] Sigma Aldrich (Vertrieb durch Merck). *Produktbeilage kolometrisches Nitrit/Nitrat Assay Kit*. 2018.
- [32] Robin M. Sellers. „Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium(IV) oxalate“. In: *The Analyst* 105.1255 (1980), S. 950.
- [33] P Lukes et al. „Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H_2O_2 and HNO_2 “. In: *Plasma Sources Science and Technology* 23.1 (4. Feb. 2014), S. 015019.
- [34] Yury Gorbanev, Deborah O’Connell und Victor Chechik. „Non-Thermal Plasma in Contact with Water: The Origin of Species“. In: *Chemistry – A European Journal* 22.10 (März 2016), S. 3496–3505.
- [35] A. Privat-Maldonado et al. „Nontarget Biomolecules Alter Macromolecular Changes Induced by Bactericidal Low-Temperature Plasma“. In: *IEEE Transactions on Radiation and Plasma Medical Sciences* 2.2 (März 2018), S. 121–128.
- [36] Angela Privat-Maldonado et al. „Reduction of Human Glioblastoma Spheroids Using Cold Atmospheric Plasma: The Combined Effect of Short- and Long-Lived Reactive Species“. In: *Cancers* 10.11 (23. Okt. 2018), S. 394.
- [37] Dongxuan Xu, Tanubhav K. Srivastava und Peter J. Bruggeman. „Plasma-Induced Oxidation in Micro-Droplets: Quantifying H_2O_2 and OH Fluxes and Transport Limitations“. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (10. Feb. 2025).
- [38] Mansour S. Abdul Galil et al. „A simple and rapid spectrophotometric method for the determination of nitrite by its decolorizing effect on peroxovanadate complex“. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 67.1 (Mai 2007), S. 76–82.

Anhang

Variation der Behandlungszeit

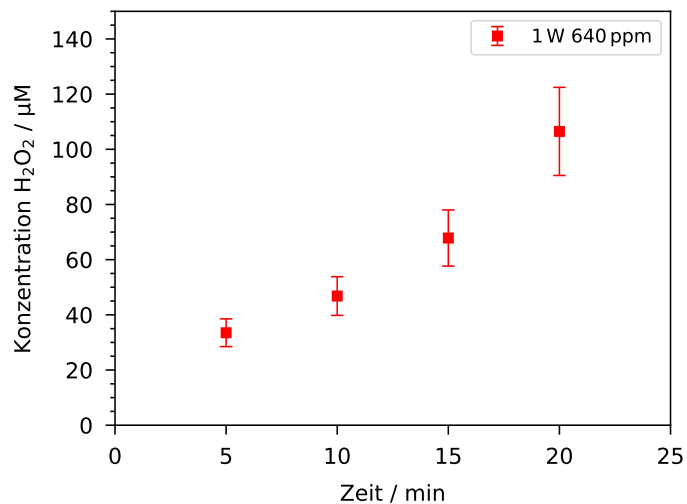


Abbildung 5.1: H_2O_2 Konzentrationen nach Behandlung mit dem ns-APPJ betrieben in Stickstoff bei 1 W und 640 ppm unter Variation der Behandlungszeit zwischen 5 und 20 min

Verschiedene Inkubationszeiten

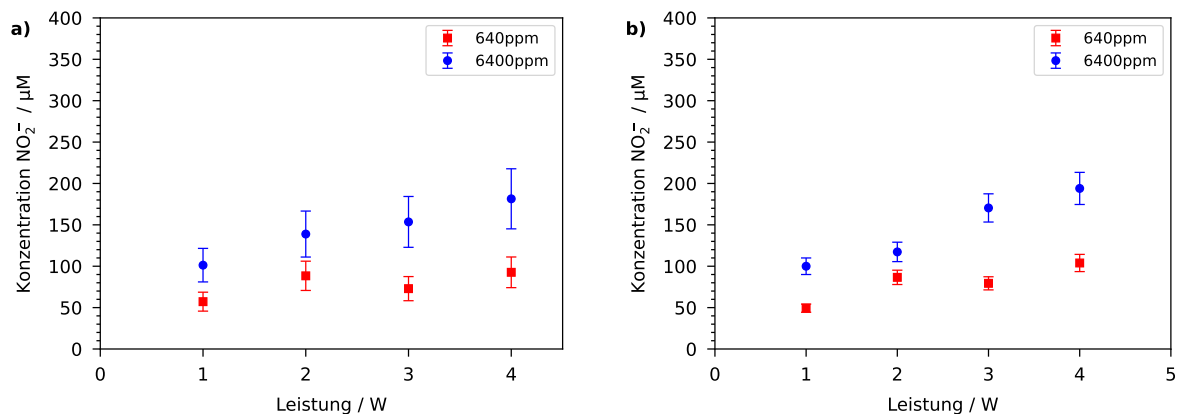


Abbildung 5.2: Leistungsvariationen zwischen 1 und 4 W bei niedriger (640 ppm) und hoher Feuchtigkeit (6400 ppm) mit dem ns-APPJ betrieben in synthetischer Luft a) für Behandlung und Absorptionsmessung an unterschiedlichen Tagen und b) für Behandlung und Absorptionsmessung direkt aufeinanderfolgend. Unterschiede in den NO_2^- Konzentrationen sind trotz längerer Inkubationszeit nicht zu erkennen.

Kameramessungen

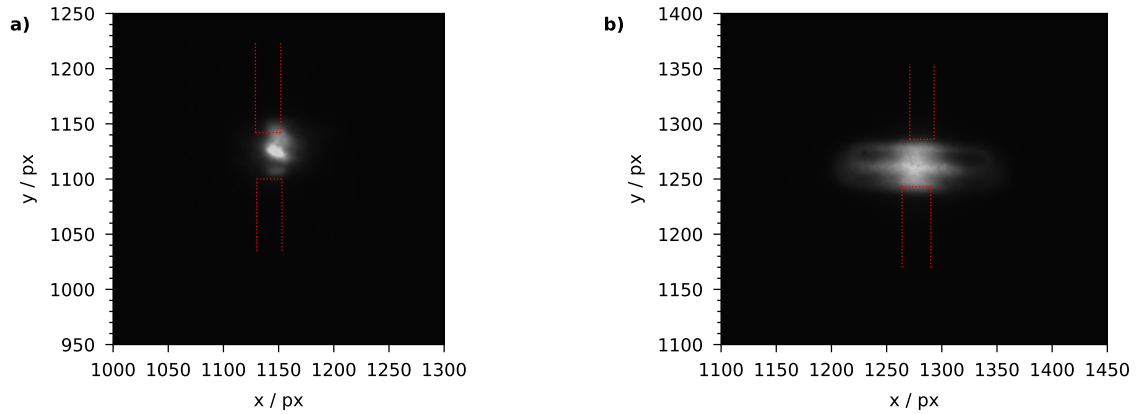


Abbildung 5.3: Kamerabilder des Plasmas in den verschiedenen Betriebsmodi mit in rot eingezeichneten Elektroden a) im RF-Betriebsmodus und b) im ns-Betriebsmodus

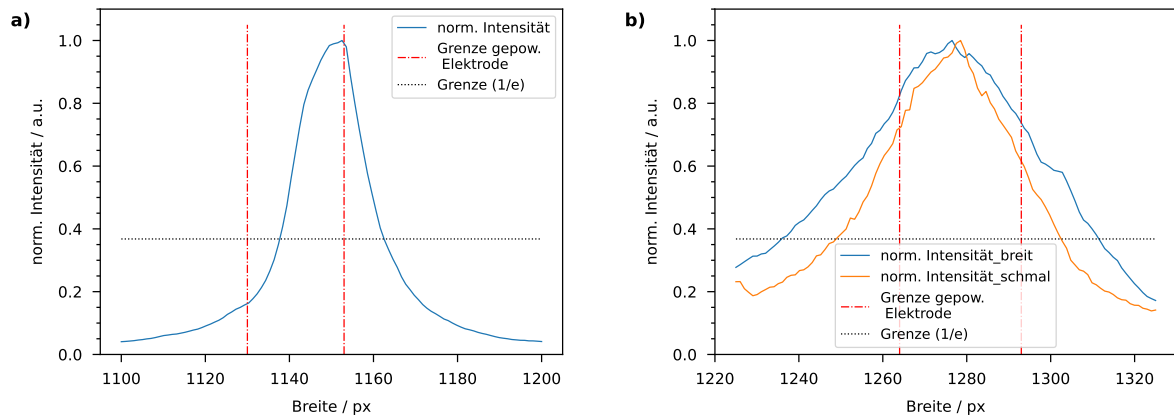


Abbildung 5.4: Darstellung der Breite des Plasmas, definiert durch die Pixel in denen die Intensität der Leuchterscheinung über der Grenze von $1/e$ liegt, an breitesten Stelle (für ns zusätzlich an schmalster Stelle) a) im RF-Modus und b) im ns-Modus

Küvettenchargen

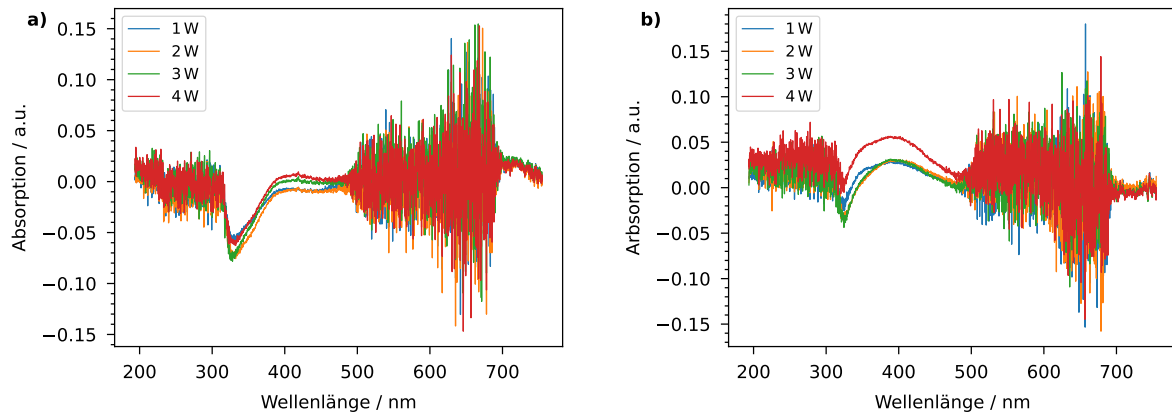


Abbildung 5.5: Absorptionsspektren nach Behandlung mit dem APPJ betrieben in Sauerstoff bei einer Leistungsvariation bei 6400 ppm für Messung in verschiedenen Küvettenchargen. In a) wurden Kalibrierung und Absorptionsmessung der Behandlungen in Küvetten unterschiedlicher Chargen aufgenommen, wodurch eine Absorptionskante zu sehen ist. In b) wurden Kalibrierung und Absorptionsmessung in Küvetten der gleichen Charge vermessen, das Spektrum enthält keine Absorptionskanten

NO_2^- Produktion in Sauerstoff

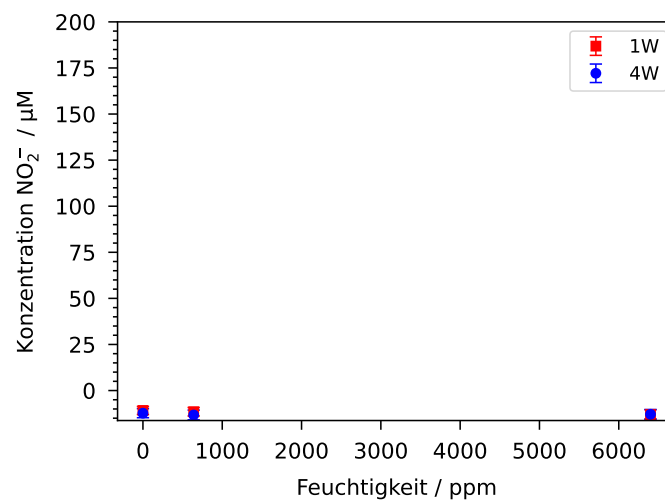


Abbildung 5.6: NO_2^- Konzentrationen nach Behandlung mit dem ns-APPJ betrieben in Sauerstoff für extreme Parameterkombinationen aus niedriger und hoher Feuchtigkeit sowie Leistung.

Vergleich der Trägergase

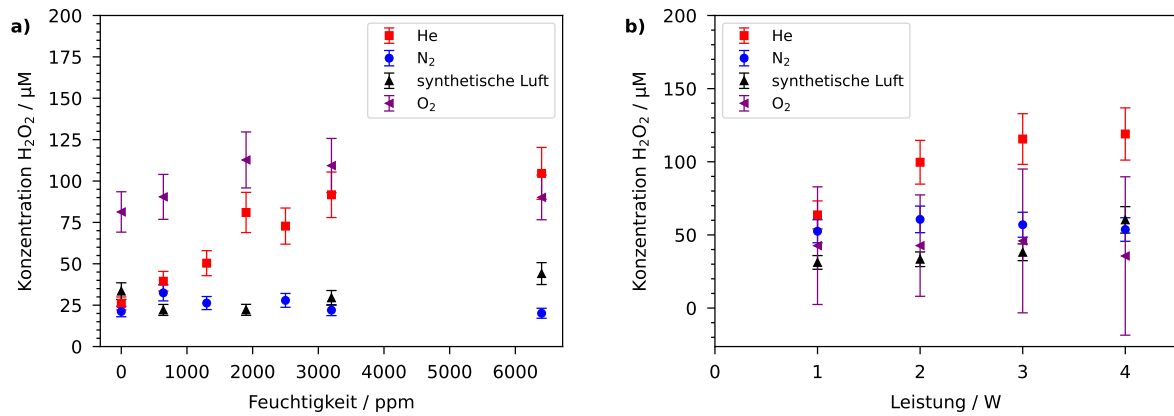


Abbildung 5.7: H_2O_2 Konzentrationen a) nach einer Feuchtigkeitsvariation bei 1 W und b) nach einer Leistungsveränderung bei 640 ppm mit dem ns-APPJ betrieben in verschiedenen Trägergasen

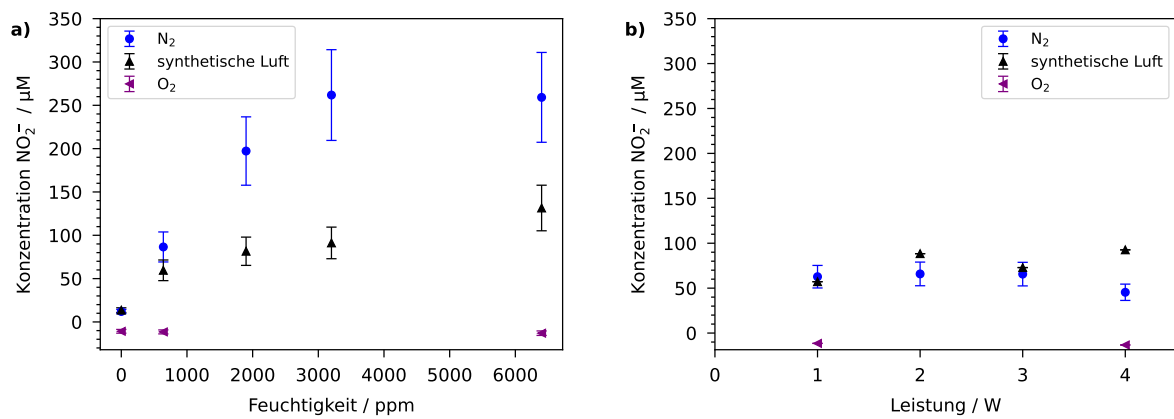


Abbildung 5.8: NO_2^- Konzentrationen a) nach einer Feuchtigkeitsvariation bei 1 W und b) nach einer Leistungsveränderung bei 640 ppm mit dem ns-APPJ betrieben in verschiedenen Trägergasen

Danksagung

Das Ende dieser Arbeit möchte ich nutzen, um mich bei einigen der Menschen besonders zu bedanken, die mir beim Erstellen dieser Arbeit geholfen und/oder mich auf dem Weg bis hierher begleitet haben. Danke an:

- Jun.-Prof. Judith Golda für die Möglichkeit diese Bachelorarbeit in einer so engagierten Arbeitsgruppe zu schreiben und dein stets offenes Ohr sowie den Austausch in den wöchentlichen Meetings
- Dr. Marc Böke für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Hilfe bei meinem ersten “Chemikalienunfall“
- Dr. Steffen Schüttler für die hervorragende Betreuung während dieser Arbeit und deine Fähigkeit die meisten Labor- und Auswertungsprobleme innerhalb von 2 Minuten zu lösen
- Niklas Eichstaedt, meinen “Assistenten“, für die Soforthilfe im Labor und das Beantworten jeder verwirrten Frage
- alle am Lehrstuhl EP2 für die tolle Arbeitsatmosphäre
- an meine Familie, insbesondere meine Mama, meinen Freund und meine Freunde, die mich vor dem Durchdrehen bewahrt haben oder auch mal mit mir zusammen durchgedreht sind
- alle, die diese Arbeit, mit großem oder weniger großem physikalischen Verständnis, Korrektur gelesen haben, damit aus vielen Experimenten auch ein verständlicher Text wurde

Kennzeichnungspflichtige Hilfsmittel

Tabelle 1: Angabe von KI-Tools

KI-Tool	Einsatzform	Betroffene Teile	Anmerkungen
GPT@RUB	Optimierung von Pythoncode, Formatierung Literaturver- zeichnis	Auswertung der Ergebnisse (Kapitel 4), Literaturver- zeichnis	