
Charakterisierung einer miniaturisierten Entladung zur emissionsspektrometrischen Analyse flüssiger Proben

Masterarbeit

im Studiengang
»Master of Science«
im Fach Physik



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

von
Tobias Krähling

aus
Werne a. d. Lippe

Bochum 2011

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2010 bis März 2011
in der Arbeitsgruppe »Miniaturisierung«
am Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS – e. V. Dortmund
angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Überblick	5
2.1	Grundlagen der Physik von Entladungen und Plasmen	5
2.1.1	Strom-Spannungscharakteristik einer Gasentladung	6
2.1.2	Dielektrisch behinderte Entladungen	9
2.1.3	Prozesse in Plasmen	12
2.2	Optische Emissionsspektroskopie	14
2.3	Elektrolyte	15
2.4	Miniaturisierte Entladungen in der instrumentellen Analytik	18
3	Dielektrisch behinderte Entladung mit flüssiger Elektrode	21
3.1	Beschreibung des Systems	21
3.2	Modifikationen des LE-DBD-Systems	23
4	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	29
4.1	Charakterisierung des LE-DBD Systems	29
4.1.1	Zusätzliche Dynamik der Entladung	30
4.1.2	Emissionsspektrometrischer Nachweis von Strontium	34
4.1.3	Zeitliche Entwicklung von Emissionslinien	42
4.1.4	Strom-Spannungscharakteristik	47
4.2	Variation der flüssigen Elektrode	52
4.2.1	Flüssige Elektrode mit Acetonitril	53
4.2.2	Flüssige Elektrode mit Methanol	57
4.2.3	Flüssige Elektrode mit Tetramethylammoniumchlorid	60
4.3	Untersuchung an Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallen	64
4.3.1	Phänomenologische Beschreibung der Emissionsspektren	67
4.3.2	Bestimmung der Nachweisgrenzen	67

4.3.3 Überlegungen zur Überführung des Analyten von der Flüssigkeit ins Plasma	71
5 Zusammenfassung und Ausblick	73
Verzeichnis von Abkürzungen und chemischen Verbindungen	77
Abkürzungsverzeichnis	77
Verzeichnis von chemischen Verbindungen	78
Abbildungsverzeichnis	79
Tabellenverzeichnis	81
Literaturverzeichnis	83
Danksagung	89

Kapitel 1

Einleitung

Miniaturisierte Systeme finden zunehmend Einzug in die instrumentelle Analytik. Einsatzgebiete sind alle Prozessschritte von der Probennahme, der Präparation und Aufbereitung über Trenntechniken bis hin zur Detektion des Analyten. Ein Ziel dieser Entwicklung ist die Zusammenführung dieser Prozessschritte in ein kleines, handliches und mobiles Analysesystem – dem »Micro Total Analysis System« (μ TAS)⁽¹⁾. Vorteil dieses μ TAS ist – neben der Portabilität – sowohl die Reduktion der benötigten Analytmenge als auch die geringe Menge an benötigten Prozesschemikalien und -gasen für die Präparation, Aufbereitung und Trennung. Insgesamt führt dies zur Reduktion der Kosten für eine Analyse und zur Möglichkeit, die Untersuchung *in-situ* durchzuführen (*Lab to Probe*-Konzept). Entscheidend für den Einsatz solcher Systeme ist, dass die analytischen Ergebnisse und Leistungsfähigkeit so weit wie möglich vergleichbar mit denjenigen der klassischen, etablierten Systemen sind.

In solchen miniaturisierten Analysesystemen können über Mikroentladungen die Anregung bzw. Ionisation des Analyten erfolgen, um anschließend über ein geeignetes Detektionssystem eine Identifizierung und Quantifizierung vorzunehmen. Aufgrund des Paschen-Gesetzes, welches besagt, dass eine Entladung ähnlich ist, wenn das Produkt aus Druck p und Abstand d konstant gehalten wird, kann bei einer Verringerung der Systemdimensionen der Druck erhöht werden.⁽²⁾ Hierdurch kann bei Systemdimensionen im Mikro- bis Millimeterbereich die Entladung bei Atmosphärendruck betrieben werden, wodurch aufwändige und kostenintensive Vakuumtechnik entfällt.

Für die Analyse von flüssigen Proben haben Tombrink et al.⁽³⁾ ein System entwickelt, bei dem die Flüssigkeit mittels optischer Emissionsspektroskopie (OES) analysiert wird und eine qualitative wie auch quantitative Bestimmung der in der Flüssigkeit gelösten

Elemente möglich ist. Bei diesem System wird ein Plasma für die Dissoziation und Anregung des Analyten verwendet, wobei die Flüssigkeit selbst eine der beiden Elektroden für die Entladung bildet. Dabei wird die von der Flüssigkeitsoberfläche in das Plasma überführte Flüssigkeitsmenge durch eine konstante Flussrate nachgeliefert, so dass dieses System prinzipiell auch für die kontinuierliche Bestimmung von Analyten eingesetzt werden kann.

Ein mögliches Anwendungsgebiet dieser Entladung ist die Verwendung als elementensensitives Nachweissystem für die Flüssigkeitschromatographie (*liquid chromatography*, LC). Der Einsatz der LC als Trennsystem, gekoppelt mit Molekularmassenspektrometrie für die qualitative und quantitative Bestimmung, ist ein etabliertes Verfahren in der biochemischen Analytik. Ein parallel zur Molekularmassenspektrometrie durchgeführter Nachweis von Elementen, insbesondere von Phosphor und Schwefel, kann einen zusätzlichen Beitrag zur Strukturaufklärung sowie der Untersuchung von biochemischen Reaktionswegen liefern.

Der Nachweis von Metallen in Flüssigkeiten stellt ein weiteres Anwendungsgebiet dar, sowohl als kontinuierliche Prozesskontrolle in der produzierenden Industrie wie auch die schnelle Kontrolle bei Boden- oder Gewässerkontaminationen. Bei den Kontaminationen sind insbesondere die Belastung mit Schwermetallen wie Blei und Quecksilber aufgrund ihrer Toxizität oder Karzinogenität relevant, jedoch auch Kontaminationen mit den radioaktiven Isotopen von Cäsium oder Strontium, da physiologisch diese aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu Kalium respektive Calcium in den menschlichen Körper eingebaut werden und dort zu Strahlenschäden führen können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob sich das System von Tombrink et al.⁽³⁾ – im Folgenden als »*liquid electrode dielectric barrier discharge*« (LE-DBD) bezeichnet – als Nachweissystem für die konventionelle LC einsetzen lässt. Für die parallele Kopplung des Massenspektrometers (MS) und des LE-DBDs an die konventionelle LC muss der Flüssigkeitsfluss aus der LC aufgeteilt und beiden Nachweissystemen zugeführt werden. Aufgrund des hierfür benötigten Flusssplitters sind je Verzweigungskanal Mindestflussraten von 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ notwendig, um einen konstanten Fluss zu gewährleisten. Da das System von Tombrink et al. für Flussraten um 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ ausgelegt ist, ist eine Modifikation des LE-DBDs für den Betrieb bei höheren Flussraten notwendig. Weiterhin ist eine Steigerung der zeitlichen Stabilität des LE-DBD für den Einsatz als zusätzliches Nachweissystem in der LC/MS-Analytik erforderlich. Während typische Analysezeiten in der LC/MS im Bereich zwischen 15 min und 2 h liegen, kann die

Entladung des LE-DBD aufgrund von Störungen durch die Ansammlung von Gaseinschlüssen in der Flüssigkeit nur im Bereich bis 15 min aufrechterhalten werden.

Für den Einsatz in der biochemischen LC-Analytik ist weiterhin ein Wechsel der flüssigen Elektrode notwendig. Während das LE-DBD mit einer Matrix aus Salpetersäure in wässriger Lösung betrieben wird, findet in der biochemischen LC-Analytik vorwiegend eine Matrix aus Acetonitril oder Methanol in wässriger Lösung, ggf. unter geringer Beimischung von Ameisen- oder Essigsäure, Verwendung. Der Einsatz von Salpetersäure oder anderen starken Säuren ist in der biochemischen LC-Analytik nicht möglich. Hier soll die Frage geklärt werden, ob ein Wechsel der Flüssigkeitsmatrix möglich ist und welche Parameter des Systems hierfür verändert werden müssen. Bietet der Wechsel der Flüssigkeitsmatrix für den analytischen Einsatz ein den Anforderungen bezüglich zeitlicher Stabilität, Selektivität und Sensitivität entsprechendes Nachweissystem für die LC in biochemischen Fragestellungen?

Die Möglichkeit, in der Flüssigkeit gelöste Metalle mit dem LE-DBD nachzuweisen, wurde für Natrium, Strontium, Blei und Quecksilber bereits von Tombrink et al.⁽³⁾ und Müller⁽⁴⁾ gezeigt. Bestimmung der Nachweisgrenzen von Metallen, vorwiegend aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetalle, soll zeigen, welchen Einfluss die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Modifikationen des LE-DBD auf die analytischen Eigenschaften haben und welches Potential das LE-DBD als Nachweissystem für Metalle für zukünftige Anwendungen bietet. Eine Charakterisierung der Entladungseigenschaften soll dazu beitragen, ein besseres Verständnis für diesen Entladungstyp zu entwickeln und die insbesondere für die analytische Anwendung relevante Eigenschaften sowie Parameter zu identifizieren.

Nachfolgend werden zunächst die für das Verständnis des LE-DBDs benötigten Grundlagen vorgestellt und ein Überblick über den Einsatz von miniaturisierten Entladungen in der instrumentellen Analytik gegeben. Eine Beschreibung des LE-DBDs und der durchgeführten Modifikationen folgt in Kapitel 3. Im Kapitel 4 wird zunächst die Charakterisierung des modifizierten LE-DBDs vorgenommen, gefolgt von der Untersuchung des LE-DBDs mit veränderter flüssiger Elektrode. Abgeschlossen wird dieser Teil durch den Nachweis von verschiedenen Metallen sowie einem Erklärungsmodell zur Überführung der Flüssigkeit in das Plasma. Abschließend werden die Erkenntnisse zusammengefasst und ein Ausblick für zukünftige Entwicklungen gegeben.

Kapitel 2

Theoretischer Überblick

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die theoretischen Grundlagen in Kürze erörtert, auf die die vorliegende Arbeit aufbaut, um zum Verständnis des Themas dieser Arbeit beizutragen. Die Thematik kann hier nicht in voller Breite diskutiert werden und für den interessierten Leser wird daher, wo es sinnvoll erscheint, auf weiterführende Literatur verwiesen. Zunächst werden einige Aspekte von Entladungen und Plasmen erörtert und anschließend auf die in dieser Arbeit vorwiegend eingesetzte optische Emissionsspektroskopie eingegangen. Im Abschnitt zu den Elektrolyten wird die elektrische Leitfähigkeit von Flüssigkeiten und die Säure-Base-Theorie beschrieben. Abgeschlossen wird dieses Kapitel durch eine Übersicht der Anwendungen miniaturisierter Entladungen in der chemischen Analytik.

2.1 Grundlagen der Physik von Entladungen und Plasmen

Der Begriff des Plasmas geht auf Langmuir⁽⁵⁾ zurück und bezeichnet ein zumindest teilweise ionisiertes Gas, welches nach außen quasineutral erscheint und im Innern aus gleicher Anzahl positiver wie negativer Teilchen besteht. Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zeigt das Ensemble aus geladenen und ungeladenen Teilchen ein kollektives Verhalten. Eine Klassifizierung von Plasmen erfolgt dabei unter anderem über den Ionisationsgrad, Neutralgasdruck oder thermische Gleichgewichtsbedingungen. Technische Plasmen und Laborplasmen befinden sich häufig nicht im thermischen Gleichgewicht, was bedeutet, dass die verschiedenen Teilchenspezies und -zustände voneinander unterschiedliche Temperaturen aufweisen können.

2.1.1 Strom-Spannungscharakteristik einer Gasentladung

Eine Möglichkeit, ein Plasma zu erzeugen, ist das Zünden einer Gasentladung. In Abhängigkeit der eingestellten und vorgegebenen Parameter kann diese Gasentladung, mit entsprechenden Einflüssen auf das erzeugte Plasma, in verschiedenen Regimen betrieben werden. Die einzelnen Regime lassen sich über die Kennlinie einer Gasentladung identifizieren und werden nachfolgend anhand der Strom-Spannungscharakteristik einer Gleichstromentladung bei Niederdruck illustriert (Abbildung 2.1).

Wird über einen gasgefüllten Zwischenraum eine Gleichspannung angelegt, so kann in Abhängigkeit von angelegter Spannung V , dem Gasdruck p sowie dem Abstand von Kathode und Anode d ein Strom I zwischen Kathode und Anode fließen. Betrachtet sei zunächst eine Entladung mit festem Kathoden-Anoden-Abstand. Durch die angelegte Spannung werden die freien Ladungsträger im gasgefüllten Zwischenraum beschleunigt. Bei genügend hohen Spannungen können die freien Elektronen das Gas ionisieren und eine Verstärkung der Ionisation tritt ein, da immer mehr freie Elektronen für die Ionisation des Gases bereitstehen (Elektronenlawine). Andererseits können durch Stöße zwischen einzelnen Teilchen im Gasraum eine Anregung von Atomen, Ionen oder Molekülen stattfinden, wobei die angeregten Teilchen unter anderem unter Aussendung eines Photons relaxieren.

Muss der erste freie Ladungsträger der Lawine durch eine externe Quelle wie beispielsweise Höhenstrahlung oder Photoeffekt erzeugt werden, so spricht man von einer unselbstständigen Entladung (Bereich (A)–(B) in Abbildung 2.1). Beim Erreichen der Zündspannung V_Z können positive Ionen, die zur Kathode hin beschleunigt werden, ausreichend Sekundärelektronen aus der Kathode herausschlagen, so dass externe Quellen für die Erzeugung der ersten freien Ladungsträger für die Elektronenlawine nicht mehr benötigt werden. Die Entladung hält sich selbstständig aufrecht. Im Bereich der Townsendentladung (Bereich (B)–(C)) ist die Ionisation und Anregung des Gases noch sehr gering, so dass nicht genügend Licht emittiert wird und daher auch als Dunkelentladung bezeichnet wird. Kleine Änderungen der angelegten Spannung führen in diesem Bereich zu einer deutlichen Erhöhung des Stroms.

Steigt der Strom, beispielsweise durch eine Erhöhung der angelegten Spannung, so geht die Entladung von der Townsendentladung in die normale Glimmentladung über, wobei zunächst der Bereich der Corona- sowie der subnormalen Glimmentladung durchlaufen wird ((C)–(E)) und die Spannung, die über der Entladung abfällt, unter die Zündspannung sinkt. In diesem Bereich (E)–(F) wird die Erhöhung des Stroms bei konstantem

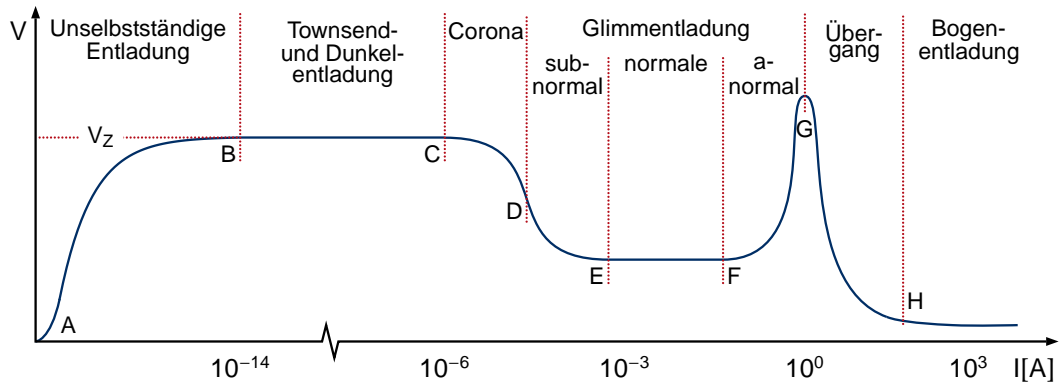


Abbildung 2.1: Strom-Spannungscharakteristik einer Gleichspannungsentladung bei Niederdruck (nach Raizer⁽⁶⁾)

Spannungsabfall über der Entladung durch eine radiale Vergrößerung des Plasmas gewährleistet. Ist der gesamte Bereich zwischen den Elektroden ausgefüllt (maximaler Stromquerschnitt, (F)) kann eine Stromerhöhung nur durch eine höhere Spannung erreicht werden (nach dem Child-Langmuir-Gesetz ist $I \propto U^{3/2}$). Dieser Bereich wird als anormale Glimmentladung bezeichnet. Bei diesem hohen Strom heizen sich die Elektroden stark auf, wodurch weitere Ladungsträger mittels Thermoemission erzeugt werden. Im Übergangsbereich (G)–(H) dominiert die Thermoemission den Stromfluss und der Übergang zu einer Bogenentladung, welche sich durch sehr hohe Ströme bei geringen Spannungen auszeichnet, wird vollzogen.

Als 1. *Townsend Koeffizient* α wird der Verstärkungsfaktor für die Elektronenlawine bezeichnet und entspricht der Zahl der Ionisationsprozesse pro Wegstrecke und Elektron. Der Verstärkungsfaktor hängt vom Ionisationspotential des Gases E_{ion} und der Gasteilchendichte n_g ab, da die Elektronen im elektrischen Feld E zwischen zwei Stößen auf Energien E_{e^-} beschleunigt werden müssen, so dass bei einem Stoß das Gasteilchen ionisiert werden kann. In einem einfachen heuristischen Modell⁽⁷⁾ erhält man

$$\alpha = \sigma n_g \exp\left\{-\frac{E_{ion}}{E_{e^-}}\right\} = \frac{1}{\lambda} \exp\left\{-\frac{E_{ion}}{E_{e^-}}\right\} \quad (2.1.1)$$

mit dem Wirkungsquerschnitt σ und der mittleren freien Weglänge $\lambda = (\sigma n_g)^{-1}$. Bei einer parallelen Elektrodenanordnung ist $|E| = V/d$ und für die Energie der Elektronen folgt

$$E_{e^-} = \lambda e|E| = e \frac{V}{d} \frac{1}{\sigma n_g} \quad (2.1.2)$$

mit der Elementarladung e .

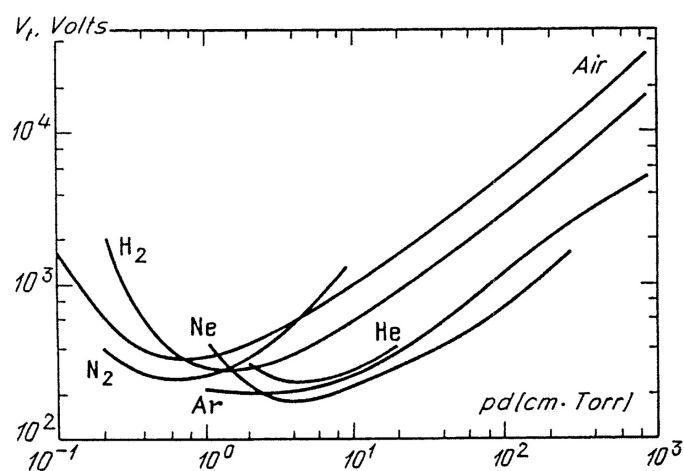


Abbildung 2.2: Paschen-Kurve für verschiedene Gase (aus Raizer⁽⁶⁾)

Einsetzen von Gleichung (2.1.2) in (2.1.1) unter Verwendung der Gasgleichung $p = n_g k_B T$ mit der Boltzmann-Konstanten k_B und der Gastemperatur T führt zu

$$\alpha = p \frac{\sigma}{k_B T} \exp \left\{ -\frac{\sigma E_{ion} pd}{ek_B T V} \right\} = Ap \exp \left\{ -B \frac{pd}{V} \right\} \quad (2.1.3)$$

mit

$$A := \frac{\sigma}{k_B T} \quad \text{und} \quad B := \frac{\sigma E_{ion}}{ek_B T}. \quad (2.1.4)$$

Die Sekundärelektronenemission ist abhängig vom Elektrodenmaterial und wird über den 2. Townsend Koeffizienten γ beschrieben. Für eine selbsterhaltende Entladung muss die Bedingung

$$\gamma (\exp \{ \alpha d \} - 1) \stackrel{!}{=} 1 \quad (2.1.5)$$

erfüllt sein.⁽⁶⁾ Einsetzen von Gleichung (2.1.3) in (2.1.5) und Umstellen liefert die Paschen-Beziehung für die Zündspannung V_Z einer Gasentladung:

$$V_Z = \frac{Bdp}{\ln(Apd) - \ln[\ln(1 + \gamma^{-1})]} \quad (2.1.6)$$

In Abbildung 2.2 ist der Verlauf der Paschen-Beziehung für verschiedene Gase graphisch dargestellt. Für große Produkte (pd) aus Gasdruck und Elektrodenabstand steigt die Zündspannung näherungsweise linear und hängt im wesentlichen nur noch von der Gasart ab. Unterhalb einer minimalen Zündspannung steigt bei weiter Verkleinerung des Produkts pd die Zündspannung sehr stark an. Ab einem kritischen Produkt pd ist eine Zündung nicht mehr möglich, wobei diese Grenze abhängig vom γ -Koeffizienten und

somit vom Elektrodenmaterial ist. Geht man von Entladungen bei Niederdruck über auf Entladungen bei Atmosphärendruck, so muss bei konstanter Zündspannung gemäß dem pd -Produkt der Elektrodenabstand verringert werden – beide Entladungen sind ähnlich. Aus Abbildung 2.2 entnimmt man beispielsweise für Luft bei einer Zündspannung von 1 kV ein pd -Wert von 10 Torr cm. Das bedeutet, bei einem Druck von 1 Torr ($\approx 1,3$ mbar) kann der Elektrodenabstand 10 cm betragen, während bei Atmosphärendruck (760 Torr ≈ 1 bar) der maximale Elektrodenabstand nur 130 μm betragen darf. Bei Atmosphärendruck sind daher für nicht zu hohe Zündspannungen miniaturisierte Entladungen notwendig.

2.1.2 Dielektrisch behinderte Entladungen

Bringt man zwischen die beiden Elektroden einer Entladung ein Dielektrikum ein, so zeigt diese neue Entladungsform verschiedene neue und für die Anwendung interessante Eigenschaften. Sie wird als Barrierenentladung oder *dielektrisch behinderte Entladung* (*dielectric barrier discharge*, DBD) bezeichnet. Eine weitere übliche Bezeichnung ist *stille Entladung* (*silent discharge*, SD), da sie, anders als thermische Bögen, verhältnismäßig leise sind. Die erste technische Anwendung einer DBD war die Ozongeneration und wurde bereits 1857 von Werner von Siemens⁽⁸⁾ beschrieben.

Als Aufbau für eine DBD sind die verschiedensten Konfigurationen denkbar und untersucht worden. Das Dielektrikum kann sich dabei sowohl im Entladungsraum zwischen den beiden Elektroden befinden, auf einer der Elektroden aufgebracht werden oder beide Elektroden einkapseln, so dass das Plasma keinen direkten Kontakt mit den Elektroden erhält. Insbesondere die letzte Variante ist für die chemische Analytik von Interesse (siehe Abschnitt 2.4). Als Dielektrikum werden vorwiegend Glas, Quarzglas oder Keramiken eingesetzt, aber auch Polymere als Dielektrikum sind möglich. In Abbildung 2.3 sind drei typische DBD-Konfigurationen aufgezeigt. Bei der planaren Anordnung in Abbildung 2.3 (a) werden zwei ebene Elektroden mit Dielektrikum verwendet, wobei der typische Elektrodenabstand im Bereich von 0,1 mm bis einigen cm liegt. Die Elektroden müssen für ein Zünden des Plasmas nicht gegenüberliegend angeordnet sein, wie das Beispiel einer Oberflächenentladung (*surface barrier discharge*, SBD) in Abbildung 2.3 (b) zeigt. Hier brennt das Plasma aufgrund des Versatzes der beiden Elektroden auf der Oberfläche des Dielektrikums. Für Plasmajets gibt es verschiedene Konfigurationen, eine mit zwei Ringelektroden auf der Außenseite einer Kapillare aus dielektrischem Material ist in Abbildung 2.3 (c) gezeigt. Zwischen den beiden Ringelektroden zündet innerhalb der Kapillare ein Plasma und wird, wenn die Kapillare von einem Gasstrom durchsetzt ist, als sogenannter Jet nach außen getragen.

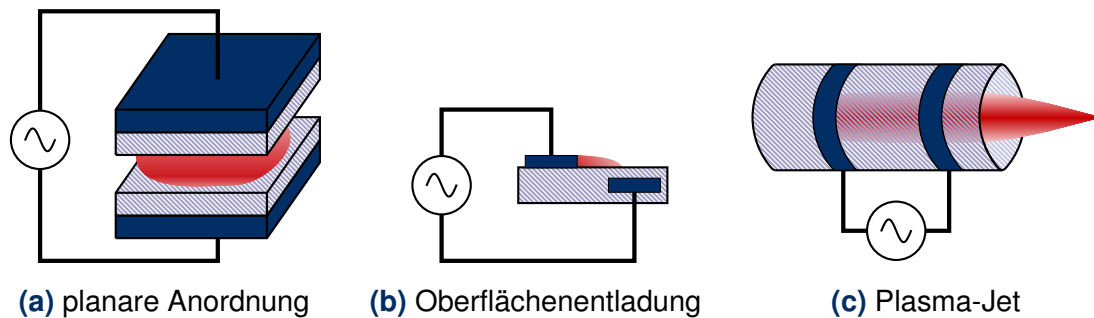


Abbildung 2.3: Typische Konfigurationen von dielektrisch behinderten Entladungen. Das Dielektrikum ist jeweils als schraffierte Fläche dargestellt, die metallische Elektrode als durchgängig eingefärbte Fläche.

DBDs zeigen für die Anwendung einige Vorteile. Ein Betrieb im Vakuum ist nicht notwendig, so dass die aufwändige Vakuumtechnik entfällt. Typischerweise werden sie in einem Druckbereich zwischen 10 kPa und 500 kPa betrieben und bieten somit die Möglichkeit, bei Atmosphärendruck zu arbeiten. Aufgrund der dielektrischen Barriere müssen DBDs mit Wechselspannung betrieben werden, wobei üblicherweise Frequenzen im Bereich zwischen 1 kHz und 10 MHz eingesetzt werden.⁽⁹⁾ Des Weiteren wird durch das aufgebaute Gegenfeld der Übergang in eine Bogenentladung unterbunden, wie nachfolgend erläutert wird.

Der Verschiebungsstrom durch das Dielektrikum hängt neben der Dicke und der Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums von der Änderungsrate der Wechselspannung ab (dU/dt).⁽⁹⁾ Erreicht das elektrische Feld im Gasspalt den kritischen Wert, erfolgt der Durchbruch und eine Mikroentladung zündet. Dabei beginnt die Entladung zunächst mit einer Elektronenlawine in der Nähe der Kathode und bildet einen Streamer aus, der sich mit einer typischen Geschwindigkeit von 10^6 m/s in Richtung Anode bewegt.⁽⁷⁾ Erreicht dieser die Anode, so hat sich ein leitfähiger Kanal zwischen den Elektroden gebildet. Elektronen lagern sich auf der Oberfläche der Anode an und eine Ionisationswelle verläuft von der Anode hin zur Kathode, die den dominierenden Effekt für Ionisation und Stromfluss darstellt. Die an der Anodenoberfläche angelagerten Elektronen können aufgrund des Dielektrikums nicht abfließen und schirmen das äußere elektrische Feld zunehmend ab, bis die elektrische Feldstärke im Gasspalt nicht mehr ausreicht, die Mikroentladung aufrecht zu erhalten. Der Stromtransport erfolgt nur innerhalb dieser Mikroentladungskanäle mit typischen Filamentradien im Bereich einiger $100 \mu\text{m}$ und Filamentlebenszeiten von wenigen Nanosekunden bei hohen Elektronen- und Stromdichten (bis 10^{14} cm^{-3} bzw. 1 kA/cm^2).⁽⁷⁾ In verschiedenen Bereichen zwischen den beiden

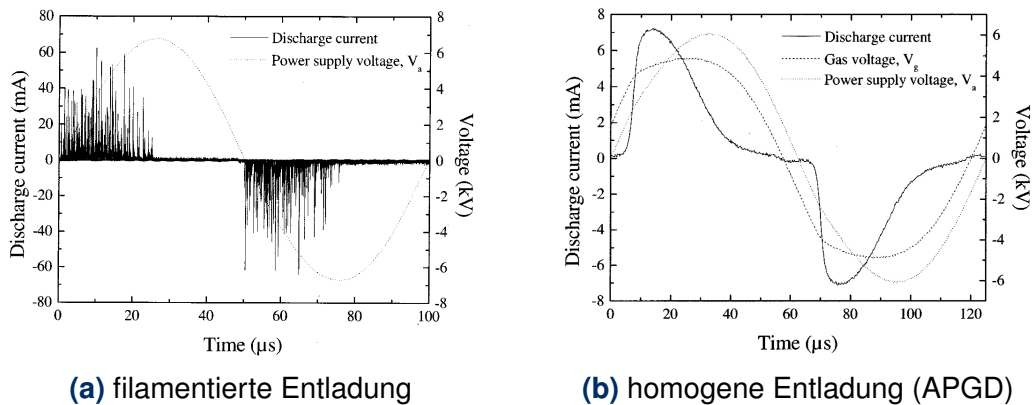


Abbildung 2.4: Strom-Spannungscharakteristik einer filamentierten und homogenen Entladung in einer Stickstoffatmosphäre (aus Gherardi und Massines⁽¹¹⁾)

Elektroden können sich innerhalb eines Spannungszyklus diese Mikroentladungskanäle aufbauen und man erhält die für DBDs typische filamentierte Entladung, wobei das Gas, welches die einzelnen Filamente umgibt, als Reservoir dient. Dieses Hintergrundgas sorgt für den Transport von langlebigen Spezies, die während der Entladung gebildet werden, und absorbiert die in den Mikroentladungen dissipierte Energie. Aufgrund des hohen Verhältnisses von Hintergrundgas zum Volumen der Mikroentladungen ist nur eine geringe Erhöhung der mittleren Gastemperatur zu beobachten und liegt bei Atmosphärendruck-DBDs im Bereich der Raumtemperatur oder leicht darüber.

Bei entsprechender Wahl bestimmter Parameter wie z. B. der Gasmischung, Anregungsfrequenz oder Elektrodenanordnung lässt sich eine DBD auch im homogenen Modus betreiben, ohne dass eine Filamentierung erkennbar ist. Diese Entladungsform, die als *Atmospheric Pressure Glow Discharge* (APGD) bezeichnet wird, ist u. a. für die gleichmäßige Behandlung von Oberflächen von Interesse. Eine Möglichkeit hierfür ist die Verringerung des Abstandes zwischen den Elektroden, so dass sich keine Streamer mehr ausbilden können. Der Gasspalt wird dann nur noch durch die Townsendlawinen homogen ausgefüllt. Bei Raumtemperatur erfolgt der Übergang von einer (homogenen) Entladung aus Townsendlawinen in eine (filamentierte) Streamerentladung bei einem Produkt aus Druck und Elektrodenabstand (pd -Produkt) um 100 Torr cm, so dass Mikroplasmen als APGD betrieben werden können.⁽¹⁰⁾

Eine Unterscheidung der filamentierten von der homogenen Entladung kann über die Strom-Spannungscharakteristik erfolgen, wie sie in Abbildung 2.4 dargestellt sind. Während bei der filamentierten Entladung innerhalb eines Spannungszyklus viele kurzzeitige

Strompulse zu beobachten sind (Abbildung 2.4 (a)), tritt bei der homogenen Entladung je Halbwelle des Spannungszyklus nur ein Strompuls auf (Abbildung 2.4 (b)), dessen Länge im Bereich von mehreren μs liegt. Ein analoges Verhalten lässt sich auch in der Emissionsintensität bei Messungen mit Photomultipliern beobachten.

Durch Vergrößerung der Elektrodenflächen, z. B. bei einer planaren Anordnung, oder dem parallelen Betrieb mehrerer DBDs lassen sich DBDs einfach vom Labormaßstab auf große industrielle Maßstäbe skalieren. Wichtige Anwendungsgebiete sind die Ozonerzeugung, Reinigung von Abgasen, Excimer-Lampen als UV/VUV-Lichtquellen, Plasmabildschirme oder die Oberflächenbehandlung. Zunehmend werden auch DBDs in der chemischen Analytik eingesetzt. Eine Übersicht über (industrielle) Anwendungsgebiete ist in ^(9,12,13) zu finden, für den Einsatz im analytischen Bereich sei auf ^(14–21) verwiesen.

2.1.3 Prozesse in Plasmen

Stöße der Teilchen gehören zu den wichtigsten Prozessen innerhalb eines Plasmas. Dabei führen elastische Stöße zu einem Austausch von Energie bzw. Impuls zwischen den Stoßpartnern, im Gleichgewicht kann dies über eine Maxwell-Verteilung beschrieben werden. Von besonderer Bedeutung sind die inelastischen Stöße, da bei diesen verschiedenste Teilchen – insbesondere Ladungsträger – erzeugt und vernichtet werden können. Einige Reaktionen sind nachfolgend aufgeführt, für eine ausführlichere Behandlung sei auf Fridman⁽²²⁾ verwiesen.

Im einfachsten Fall führt ein Stoß zwischen einem neutralen Teilchen (Atom oder Molekül) und einem Elektron zu einer Anregung des Teilchens, wobei bei Molekülen neben elektronischen Zuständen auch zusätzlich Vibrations- und Rotationszustände angeregt werden können (2.1.7). Unter Aussendung eines Photons relaxiert das angeregte Teilchen (2.1.8), wenn kein weiterer Stoß des Teilchens stattfindet. Die Wellenlänge des emittierten Photons ist dabei charakteristisch für die beiden beteiligten Energieniveaus ($\Delta E = hc/\lambda$) und somit für das Teilchen, was bei emissionsspektroskopischen Untersuchungen ausgenutzt wird.

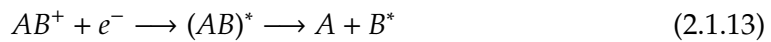


Weiterhin können Stöße von Elektronen mit Neutralteilchen zur Ionisation der Teilchen (2.1.9, 2.1.11) und bei Molekülen zur Dissoziation (2.1.10, 2.1.11) führen. Hierdurch

entstehen im Plasma neue Ladungsträger und (reaktive) Teilchenspezies.



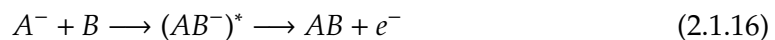
Andererseits können bei Stößen Elektronen und Ionen rekombinieren und zur Vernichtung von Ladungsträgern führen. Dabei kann die überschüssige Energie entweder als Strahlung emittiert werden (2.1.12) oder bei Molekülen durch Anregung eines repulsiven Zustandes zur Dissoziation führen (2.1.13). Diese dissoziative Elektron-Ionen-Rekombination (2.1.13) erfolgt sehr schnell und trägt in molekularen Gasen wesentlich zur Rekombination bei.



Neben den Stößen mit Elektronen führen diejenigen von Ionen und Neutralteilchen untereinander zu einer Reihe weiterer Plasmaprozesse. Bei der Penning-Ionisation (2.1.14) reicht die Energie des angeregten, metastabilen Zustandes aus, bei einem Stoß mit einem neutralen Teilchen dieses zu ionisieren. Reicht die Energie hingegen nicht für die Ionisation des Teilchens aus, jedoch für das Molekül bestehend aus beiden Stoßpartnern, so kann eine assoziative Ionisation unter Bildung eines Molekülions stattfinden (2.1.15).



In nicht-thermischen Entladungen trägt der Prozess, bei dem durch Stöße zwischen Neutralteilchen und negativen Ionen neutrale Moleküle und Elektronen entstehen (2.1.16), im höheren Maße zur Prozesschemie bei.



Bei höheren Drücken ($\gtrsim 10$ Torr) tragen Dreikörperstöße wesentlich zur Plasmachemie bei. Hier sind die Umsetzung von positiven Ionen (2.1.17) und die Dreikörper-Neutralisation (2.1.18) effektive Prozesse.



Diese Prozesse und deren Relevanz für die Entladung hängen dabei stark von den Bedingungen, mit denen das Plasma betrieben wird, ab. Je nach Betriebsparametern können somit diejenigen Prozesse gezüchtet und verstärkt werden, die für das jeweilige Anwendungsgebiet von wesentlicher Bedeutung sind.

2.2 Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie (OES)¹ stellt eine Möglichkeit dar, sowohl qualitative wie auch quantitative Aussagen über die Zusammensetzung einer Probe zu treffen. Ausgenutzt wird dabei, dass angeregte Atome oder Moleküle bei der Relaxation elektromagnetische Strahlung mit charakteristischer Wellenlänge emittieren. Über die Wellenlänge kann qualitativ auf die in der Probe befindlichen Teilchenspezies geschlossen werden, quantitative Aussagen erfolgen über die Bestimmung der Strahlungsintensität. In der instrumentellen Analytik gehört die OES seit langem zu einem Standardverfahren, eine Übersicht über die verschiedenen Ausprägungen ist bei Evans et al.⁽²³⁾ und Bings et al.⁽²⁴⁾ zu finden. Als Diagnostik für Plasmen hat die OES den Vorteil, dass diese Methode nicht-intrusiv ist, d. h. das Plasma und seine Eigenschaften werden durch die Diagnostik nicht beeinflusst.

Werden Atome oder Moleküle – z. B. in einem Plasma, siehe Abschnitt 2.1.3 – angeregt, indem die äußeren Elektronen auf ein energetisch höheres Niveau E_k gehoben werden, so emittieren sie bei der Relaxation auf ein niedrigeres Niveau E_i eine für den Übergang charakteristische Strahlung. Für den Zusammenhang zwischen dem Energieunterschied ΔE der beiden Niveaus und der Frequenz ν bzw. der Wellenlänge λ gilt die Beziehung

$$\Delta E = E_k - E_i = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.2.1)$$

mit dem Planck'schen Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c . Die Wahrscheinlichkeit der selbstständigen Relaxation mittels der Emission eines Photons entspricht dem Einstein-Koeffizienten der spontanen Emission A_{ki} , der für viele Übergänge tabelliert ist. Der Einstein-Koeffizient lässt sich auch über die experimentell besser zugängliche Absorptionsoszillatorenstärke f_{ik} bestimmen, die für elektrische Dipolübergänge (E1-Übergänge) über die Beziehung

$$A_{ki} = \frac{6,670 \cdot 10^{17}}{\lambda^2} \frac{g_i}{g_k} f_{ik} \quad (\lambda \text{ in nm, } A_{ki} \text{ in s}^{-1}) \quad (2.2.2)$$

miteinander verknüpft sind⁽²⁵⁾ (g_i , g_k sind die statistischen Gewichte). Die Lebensdauer τ eines angeregten Zustands sinkt, wenn die Relaxationswahrscheinlichkeit steigt.

¹ Mit der Abkürzung OES wird sowohl die qualitative optische Emissionsspektroskopie als auch die quantitative optische Emissionsspektrometrie bezeichnet. Im Folgenden wird keine gesonderte Unterscheidung vorgenommen, da aus dem jeweiligen Zusammenhang hervorgeht, ob eine qualitative oder quantitative Untersuchung gemeint ist. Im physikalischen Kontext wird hier üblicherweise keine Unterscheidung vorgenommen, der Begriff der Emissionsspektroskopie wird sowohl für qualitative wie auch für quantitative Messungen verwendet.

Berücksichtigt man, dass die Strahlungsrelaxation auf verschiedene Niveaus i mit entsprechenden A_{ki} -Werten erfolgen kann, sowie weitere Prozesskanäle mit den Raten R_{kj} für die Depopulierung eines Niveaus bestehen, erhält man für die effektive Lebensdauer eines Zustandes k :

$$\tau_k^{\text{eff}} = \left[\sum_i A_{ki} + \sum_j R_{kj} \right]^{-1} \quad (2.2.3)$$

Die Intensität I einer Emissionslinie hängt sowohl von der Übergangswahrscheinlichkeit als auch von der Besetzungsdichte des oberen Niveaus n_k ab und folgt der Beziehung

$$I = h\nu A_{ki} n_k. \quad (2.2.4)$$

Für die Wellenlängenauftrennung werden dispersive Elemente, üblicherweise Gitter, verwendet. Als Detektoren kommen unter anderem CCD-Chips oder Photomultiplier zum Einsatz. Durch ein Array von CCD-Chips ist es möglich, parallel die Intensitäten über einen größeren Wellenlängenbereich aufzunehmen, wie dies beispielsweise bei den USB-Spektrometern von OceanOptics durchgeführt wird. Beim Einsatz eines Photomultipliers kann dahingegen eine wellenlängenaufgelöste Intensitätsbestimmung nur sequenziell erfolgen. Sie sind aber wesentlich empfindlicher als CCD-Chips und eignen sich besser für die Untersuchung von Vorgängen auf kurzen Zeitskalen.

Das Detektorsignal hängt nicht nur von der Intensität der Emissionslinie, sondern auch von weiteren Faktoren wie Verlusten an den dispersiven Elementen oder der Empfindlichkeit des Detektors ab. Des Weiteren ist bei der quantitativen Analytik nicht die Besetzungsdichte des oberen Niveaus n_k einer Teilchensorte von Interesse, sondern die Gesamtquantität eines Analyten, unabhängig von dem Anregungsniveau in dem analytischen Verfahren. Um das Detektorsignal mit einer Analytquantität in Beziehung zu setzen, ist zunächst eine Kalibration notwendig, bei der das Detektorsignal in Abhängigkeit der Analytkonzentration aufgenommen wird. Über die derart ermittelte Kalibrationsfunktion kann anschließend, bei unveränderten Analysebedingungen, aus dem Detektorsignal auf die Analytkonzentration in einer Probe geschlossen werden.

2.3 Elektrolyte

Als Elektrolyt wird eine in der Regel flüssige Substanz bezeichnet, welche beim Anlegen eines elektrischen Feldes den elektrischen Strom durch die gerichtete Bewegung von Ionen zu leiten vermag (Ionenleiter). Ionisierte Gase und Plasmen, die ebenfalls Ionenleiter

sind, werden nicht zu den Elektrolyten gezählt. Im Gegensatz dazu ist die elektrische Leitfähigkeit von Metallen durch das freie Elektronengas im Metallverbund gegeben.

Der Begriff der *elektrolytischen Dissoziation* wurde von ARRHENIUS eingeführt und bezeichnet den Zerfall einer Substanz in positiv und negativ geladene Ionen (Kationen und Anionen), wenn diese in ein Lösungsmittel eingebracht wird. Die Stärke von Elektrolyten wird über den Dissoziationsgrad α definiert ($\alpha \in [0,1]$) und gibt den Bruchteil der dissoziierten Moleküle zu den insgesamt gelösten Molekülen an. Starke Elektrolyte sind vollständig dissoziiert, hierzu gehören zum Beispiel die meisten Salze in wässriger Lösung. Dementsprechend werden Substanzen, die nicht vollständig dissoziieren, als schwache Elektrolyte bezeichnet (zum Beispiel Ameisensäure). Eine weitere Unterscheidung der Elektrolyte erfolgt durch den Bildungsmechanismus der Ionen. Bei Salzen liegen bereits im Kristallgitter Ionen vor, deren geometrische Ordnung beim Lösen in einem Lösungsmittel bzw. beim Schmelzen zerstört wird und bewegliche Ionen entstehen – die echten Elektrolyte. Als potentielle Elektrolyte werden hingegen Substanzen bezeichnet, die erst durch eine chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel Ionen bilden. Beispielsweise reagiert der gasförmige Chlorwasserstoff (HCl) beim Einleiten in Wasser mit demselben unter Bildung von Chloridanionen (Cl^-) und Oxonium-Kationen (H_3O^+), der Salzsäure. Säuren, Basen und Salze stellen somit die wichtigsten Elektrolyte dar.

In der Säure-Base-Definition von ARRHENIUS sind Säuren Substanzen, bei denen in wässriger Lösung durch Dissoziation positive Wasserstoff-Ionen H^+ und Basen diejenigen Substanzen, bei denen in wässriger Lösung negative Hydroxid-Ionen OH^- gebildet werden. Eine Erweiterung erfuhr das Säure-Base-Konzept 1923 durch BRØNSTED und LOWRY. Hier werden allgemeiner Protonendonoren als Säuren und Protonenakzeptoren als Basen definiert. Dies bietet die Möglichkeit, das Säure-Base-Konzept auch auf andere protonenhaltige Lösungsmittel wie flüssigen Ammoniak (NH_3) zu übertragen. Für Aquasysteme, auf die nachfolgend nur eingegangen werden soll, unterscheidet sich die BRØNSTED-LOWRY-Definition nicht wesentlich von der ARRHENIUS-Definition. Da freie Wasserstoff-Ionen nicht in wässriger Lösung vorliegen, dissoziiert die Säure unter Abgabe von Wasserstoff an das Wasser (Wasserprotonierung) und es bilden sich die Oxonium-Ionen (H_3O^+). Aufgrund der Polarität von Wasser liegen diese in hydratisierter Form als Hydronium-Ion $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ vor, die ihrerseits hydratisiert sind.⁽²⁶⁾

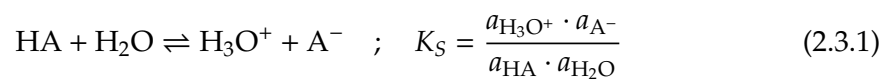
Ein Maß für die Stärke einer BRØNSTED-Säure HA ist die Säuredissoziationskonstante K_S (oder Aciditätskonstante K_a), die der Massenwirkungskonstante der Protolysereaktion entspricht:

Tabelle 2.1: Säuredissoziationskonstanten (pK_S) in wässriger Lösung bei 25 °C

HCl	-7,0 ⁽²⁷⁾	HNO ₃	-1,37 ⁽²⁷⁾
HCOOH	3,75 ⁽²⁸⁾	CH ₃ COOH	4,76 ⁽²⁸⁾
H ₂ O	15,74 ⁽²⁷⁾	CH ₃ OH	16,0 ⁽²⁹⁾

Tabelle 2.2: Ionenleitfähigkeiten λ_{\pm} bei 25 °C in S cm² mol⁻¹ (aus Riedel und Janiak⁽²⁷⁾)

H ₃ O ⁺	349,8	Mg ²⁺	53,1
Li ⁺	38,7	OH ⁻	198
K ⁺	73,5	NO ₃ ⁻	71,4



Dabei sind mit a_X die effektiven Konzentrationen (Aktivität) bezeichnet, welche bei geringen Konzentrationen durch die molaren Konzentrationen c_X ersetzt werden können². Analog kann dies für BRÖNSTED-Basen durchgeführt werden. Praktikabler ist die Darstellung als negativer dekadischer Logarithmus³:

$$pK_S := -\log K_S \quad ; \quad \text{pH} := -\log c_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad ; \quad \text{pOH} := -\log c_{\text{OH}^-} \quad (2.3.2)$$

Für starke Säuren (siehe Tabelle 2.1) ist $pK_S < 0$ und das Gleichgewicht der Protolysereaktion in (2.3.1) zur rechten Seite verschoben.

Die elektrische Leitfähigkeit σ einer Elektrolytlösung wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Sowohl Kationen als auch Anionen tragen zum Ladungstransport bei, so dass einerseits die Konzentration c des Elektrolyten und andererseits der Dissoziationsgrad α die Leitfähigkeit beeinflussen. Zweckmäßig wird die molare Leitfähigkeit eingeführt und über $\Lambda_m = \sigma/c$ definiert (übliche Einheit: S cm² mol⁻¹). Weiterhin wird die Leitfähigkeit durch die Beweglichkeit des Ions in der Lösung bestimmt. Neben der Viskosität des Lösungsmittels wird die Beweglichkeit bei zunehmender Konzentration des Elektrolyten durch die Wechselwirkung der Ionen untereinander eingeschränkt. Nur bei sehr verdünnten Lösungen, die als ideale Lösungen angesehen werden können, gilt das KOHLRAUSCH-Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung, bei dem sich die Leitfähigkeit aus der Summe der Ionenleitfähigkeiten λ_{\pm} zusammensetzt ($\Lambda_m^0 = \lambda_+ + \lambda_-$). Zusätzlich führt ein größerer Ionenradius zu einer geringeren Beweglichkeit. Bei kleinen Ionen muss berücksichtigt werden, dass diese stärker hydratisiert werden und somit einen größeren effektiven Radius besitzen. Daher haben Lithiumionen eine geringe Beweglichkeit als

² Da die molare Konzentration von Wasser annähernd konstant ist, wird diese mit in die Konstante gezogen.

³ Da der Logarithmus nur von dimensionslosen Größen bestimmt werden kann, müssen die Konzentrationen zunächst formal durch 1 mol/L $\hat{=}$ 1 M geteilt werden.

Kaliumionen (siehe Tabelle 2.2).^(27,30) Auffällig ist, trotz der Hydratisierung und des damit großen effektiven Radius, die hohe Ionenleitfähigkeit der Oxonium- und Hydroxidionen. Dieses Verhalten wird durch den GROTTIUS'SCHEN Sprungmechanismus erklärt, wobei sich nicht das Ion selbst bewegt, sondern der Ionentransport durch Umlagern von Wasserstoffbindungen in einer Kette von Wassermolekülen stattfindet. Protonenübergänge dieser Form verlaufen sehr schnell, die Lebenszeit eines Oxoniumions liegt bei nur 10^{-13} s, bevor es eines seiner drei Protonen an ein umgebendes Wassermolekül abgibt.⁽²⁶⁾

2.4 Miniaturisierte Entladungen in der instrumentellen Analytik

Anstelle des Einsatzes von makroskopischen Entladungen stellen miniaturisierte Entladung eine attraktive Alternative in der instrumentellen Analytik dar. In der Regel werden durch den Einsatz von miniaturisierten Entladungen geringere Analytmengen benötigt. Geringere Mengen an Prozessgasen oder -flüssigkeiten sowie an benötigten Chemikalien für die Probenpräparation, aber auch die Verkürzung der Analysezeiten, die hierdurch möglich sind, senken sowohl die laufenden Kosten für die Analytik als auch den Ressourceneinsatz, was im Kontext der Nachhaltigkeit eine angestrebte Entwicklung ist. Eine Verkürzung der Analysezeit führt zu einem höheren Durchlauf an Analysen, was insbesondere in der Routineanalytik eine Effizienzsteigerung bedeutet. Zudem bieten die miniaturisierten Entladungen – aus dem Gesichtspunkt des Platzbedarfs und der Kosten – ein höheres Potential für den parallelen Betrieb. Durch Miniaturisierung aller Prozessschritte eines analytischen Verfahrens, begonnen bei der Probennahme bis hin zur Detektion, können miniaturisierte Entladungen als kompakte Analyseeinheit, dem »Micro Total Analysis System« (μ TAS)⁽¹⁾, aufgebaut werden.

Der Einsatzbereich der miniaturisierten Entladungen in der Analytik ist dabei vielfältig und wird unter anderem als Ionisationsquelle sowie als Anregungsquelle für OES verwendet. Insbesondere für gasförmige und flüssige Analyten sind Methoden mit miniaturisierten Entladungen entwickelt worden und stehen weiterhin im Interesse der Forschung. Nachfolgend werden einige Systeme für die Analyse von Flüssigkeiten vorgestellt, um die Entladung, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, im Kontext anderer Systeme einordnen zu können. Für weitere Informationen bezüglich miniaturisierter Entladungen in der instrumentellen Analytik sei auf die Übersichtsartikel ^(14-21,24) und die Referenzen dort verwiesen.

Etablierte Technik ist die Elektrospray-Ionisation (ESI) für die Massenspektrometrie in Verbindung mit der Flüssigkeitschromatographie oder der Ionenmobilitätsspektroskopie. Dabei handelt es sich um eine weiche Ionisationsmethode. Sie basiert auf dem Ladungsträgertransfer mittels Aerosol in einem elektrischen Feld von einem Emitter zu einer Gegenelektrode bei Atmosphärendruck.⁽³¹⁾ Beim ESI handelt es sich um eine Dunkelentladung im Townsend-Regime (siehe Abschnitt 2.1.1). Konventionelles ESI wird mit Gleichspannung (DC) betrieben und zeigt den Nachteil, dass die Metallbeschichtung des Emitters während des Betriebes erodiert und die Ionisationseffizienz verschlechtert wird. Durch Verwendung einer von Stark et al.^(31,32) beschriebenen dielektrisch behinderten Elektrospray Ionisierung (DB-ESI) wird die Erosion des Emitters vermieden, da kein direkter Kontakt zwischen Flüssigkeit und Elektrode besteht.

Unterschiedliche Konzepte miniaturisierter Entladungen als Anregungsquelle für die OES von Analyten in Flüssigkeiten sind von verschiedenen Gruppen beschrieben und untersucht worden. Der *Liquid Electrode Spectral Emission Chip* (LED-SpEC) wurde von Wilson und Gianchandani⁽³³⁾ beschrieben und ist eine DC-Glimmentladung, die bei Atmosphärendruck betrieben werden kann. Hergestellt wird der Chip auf Glasbasis mittels Mikrostrukturtechnik. Auf dem Chip befindet sich das Flüssigkeitsreservoir, Mikrokanäle für den Flüssigkeitstransport sowie metallische Elektroden. Als Kathode wird die Flüssigkeit selbst verwendet, als Anode entweder eine metallische oder eine flüssige Elektrode. Natriumverunreinigungen in Wasser, angesäuert mit Salpetersäure, konnten bis Konzentrationen $< 1,3$ mg/L nachgewiesen werden. Für Blei lag die Grenze bei 11,5 mg/L sowie für Aluminium und Chrom bei 1,5 mg/L bzw. 2,9 mg/L.

Ein anderer Typ, als *Electrolyte as a Cathode Discharge* (ELCAD) bezeichnet, wurde zuerst von Cserfalvi et al.⁽³⁴⁾ für den analytischen Einsatz beschrieben und ist in den letzten Jahren von verschiedenen Gruppen untersucht worden.^(35–37) Webb et al. bezeichnen ihre modifizierte Variante auch als *Solution-Cathode Glow Discharge* (SCGD).^(38–40) Bei dieser Entladung wird zwischen einer metallischen Anode und dem Elektrolyt als Kathode durch Anlegen einer Gleichspannung ein Plasma gezündet, welches mittels OES spektroskopisch untersucht wird. Die Besonderheit ist, dass hier im Durchflussbetrieb gearbeitet wird und dies eine Online-Analytik ermöglicht. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Offensichtlich ist, dass hier die metallische Gegenelektrode keinen negativen Einfluss auf die Analyse besitzt, da diese erst nach dem Plasma mit dem Elektrolyten in Berührung kommt und somit Veränderungen des Elektrolyten durch elektrolytische Prozesse keinen Einfluss auf das Plasma ausüben. Typische verwendete Flussraten der Elektrolytlösung liegen im Bereich einiger mL/min. Mottaleb et al.⁽³⁶⁾ erreichten bei Atmosphärendruck für Blei, Cadmium und Quecksilber Nachweisgrenzen

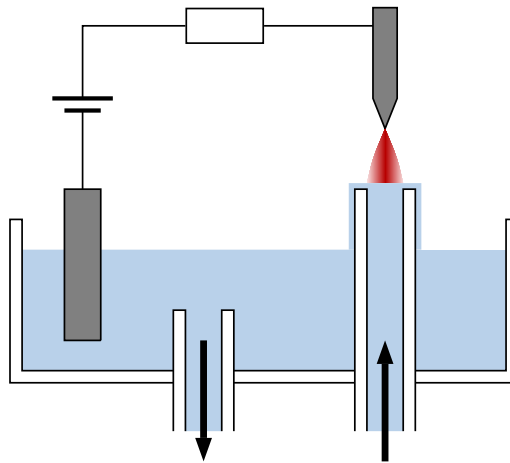


Abbildung 2.5: Prinzipieller Aufbau der *Electrolyte as a Cathode Discharge* (ELCAD)

von 10, 30 und 80 $\mu\text{g/L}$. Für Natrium und Kalium lag die Nachweisgrenze um eine Größenordnung niedriger bei 1 $\mu\text{g/L}$. Als Elektrolytlösung wurde deionisiertes Wasser, welches durch Zugabe von Salpetersäure auf pH 1 eingestellt wurde, verwendet. Das miniaturisierte SCGD von Webb et al.⁽³⁹⁾ zeigt ein ähnliches Verhalten. Auch hier liegen die Nachweisgrenzen für die Schwermetalle um zwei- bis drei Größenordnungen über denjenigen der Alkali- und Erdalkalimetalle und sind mit 23 ng/L für Lithium, 270 ng/L für Magnesium bis hin zu 70 $\mu\text{g/L}$ und 245 $\mu\text{g/L}$ für Blei respektive Quecksilber angegeben.

Kapitel 3

Dielektrisch behinderte Entladung mit flüssiger Elektrode

Typische dielektrisch behinderte Entladungen bestehen aus zwei metallischen Elektroden mit mindestens einer dielektrischen Barriere (vgl. Abschnitt 2.1.2). Wird zusätzlich eine elektrolytische Flüssigkeit derart zwischen die Elektroden gebracht, dass der Gasspalt sich zwischen der Flüssigkeit und einer der Elektroden befindet, so stellt die Flüssigkeit selbst eine Elektrode für die Entladung dar. Dies bietet die Möglichkeit, Substanzen, die in der Flüssigkeit gelöst sind, direkt in die Entladung zu überführen und emissionsspektrometrisch zu quantifizieren. Besteht aufgrund der Anordnung der dielektrischen Barriere kein direkter Kontakt zwischen einer metallischen Elektrode und der Flüssigkeit, so erfolgt keine Elektrolyse der Flüssigkeit und der damit gegebenenfalls einhergehenden Veränderung der zu analysierenden Substanz. Ein möglicher Aufbau für ein solches System ist von Tombrink et al.⁽³⁾ beschrieben und charakterisiert worden. Ausgelegt ist es auf eine kontinuierliche Verarbeitung von Flüssigkeit mit Flüssen von $1 \mu\text{L}/\text{min}$. Im Rahmen dieser Arbeit wird dieses System vor dem Hintergrund der in der Einleitung aufgeführten Anforderungen modifiziert. Nachfolgend wird zunächst das Entladungssystem beschrieben und anschließend die durchgeführten Modifikationen diskutiert.

3.1 Beschreibung des Systems

Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau der dielektrisch behinderten Entladung mit flüssiger Elektrode (*Liquid Electrode Dielectric Barrier Discharge*, LE-DBD). Die Entladungszelle besteht aus einer ca. 10 cm langen, polyimidbeschichteten Quarzglaszelle.

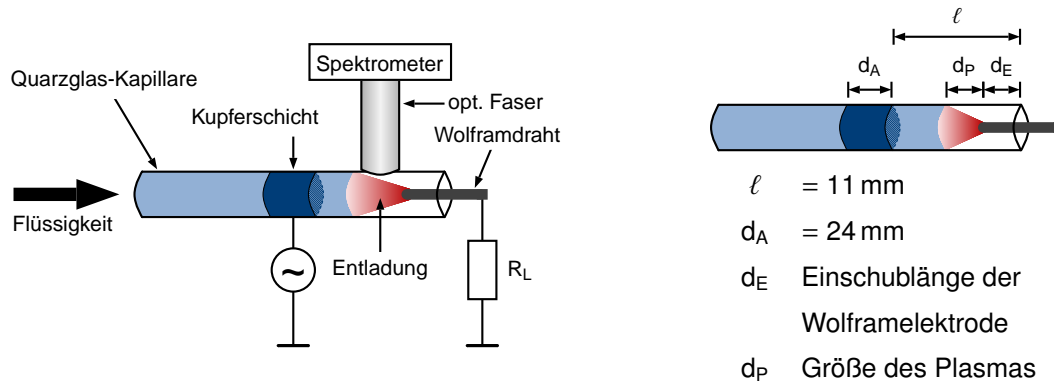


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des LE-DBD

Eine pulsationsfreie Präzisionsspitzenpumpe (neMESYS, Centoni GmbH), die über ein Zuleitungssystem aus Silikonschlauch mit der Kapillare verbunden ist, sorgt für eine konstante Zuflussrate an Elektrolytlösung. Als Elektrolytlösung wird standardmäßig 1 M Salpetersäure (HNO_3) in deionisiertem Wasser verwendet, in der die zu analysierende Substanz direkt eingebracht wird. Am anderen Ende der Kapillare wird ein Wolframdraht als Elektrode in die Kapillare eingeführt und über einen Lastwiderstand auf Masse gelegt. Dabei ist der Durchmesser des Wolframdrahtes kleiner als der Innendurchmesser der Kapillare, so dass das System offen gegenüber der Umgebung ist. Auf die Kapillare ist $\ell = 11 \text{ mm}$ vom offenen Ende aus eine 200 nm Kupferbeschichtung über eine Länge von $d_A = 24 \text{ mm}$ aufgebracht. Diese Kupferbeschichtung dient als Ringelektrode und wird mit einem RF Hochspannungsspeakgenerator verbunden. Die Hochspannung wird somit über die Kupferelektrode dielektrisch in die Elektrolytflüssigkeit eingekoppelt, wobei die Quarzglas-Kapillare als Dielektrikum fungiert.

Ist der Abstand zwischen dem Flüssigkeitsmeniskus und der Wolframelektrode klein genug, so zündet zwischen diesen ein Plasma. In diesem elektrischen Kreis ist die Elektrolytflüssigkeit sowohl ein zusätzlicher elektrischer Widerstand als auch die zweite, flüssige Elektrode für die Entladung. Bei gezündetem Plasma wird Flüssigkeit vom Flüssigkeitsmeniskus abgetragen und in das Plasmavolumen überführt. Ist dieser Abtrag an Flüssigkeit gleich oder höher dem Zuflussvolumen, so kann die Entladung längenstabil respektive mit pulsierender Ausdehnung aufrechterhalten werden.

Um das Plasma in der Kapillare beobachten zu können, wird die Polyimidbeschichtung am Ende der Kapillare abgeflammt. Durch direktes Aufsetzen einer optischen Faser auf die Kapillare kann die Emission des Plasmas einem Spektrometer zugeführt und analysiert werden. Ein Einsatz von optischen Linsensystemen ist hierfür nicht notwendig. Für die

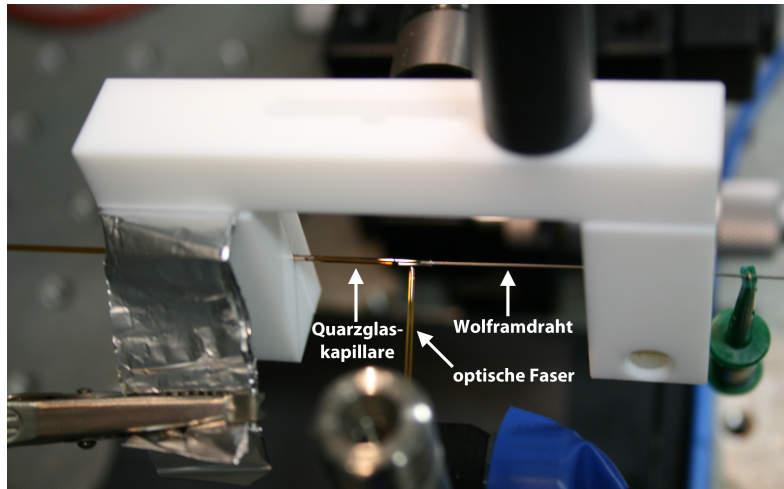


Abbildung 3.2: PTFE-Halterung mit Kapillare, Wolframelektrode und optischer Faser

visuelle Kontrolle wird eine digitale Mikroskopkamera (Leica DFC420 C) eingesetzt. Zusammen mit entsprechender Software kann die Eindringtiefe der Wolframelektrode sowie die Größe der Entladung vermessen werden.

In [Abbildung 3.2](#) ist die Halterung aus Polytetrafluorethylen (PTFE) für die Kapillare und Wolframelektrode abgebildet. Für die elektrische Verbindung der Kupferbeschichtung wird Aluminiumfolie zusammen mit der Kapillare in die Halterung eingespannt und mit dem Hochspannungsgenerator verbunden.

3.2 Modifikationen des LE-DBD-Systems

Während das LE-DBD-System von Tombrink et al. ⁽³⁾ für Flussraten von $1 \mu\text{L}/\text{min}$ konzipiert ist, soll dieses System derart verändert werden, dass eine langzeitstabile Entladung mit Flussraten um $20 \mu\text{L}/\text{min}$ aufrechterhalten werden kann. Die Mindestflussrate des Splitters, um den Flüssigkeitsfluss von der Flüssigkeitschromatographie für das Massenspektrometer und das LE-DBD aufzuteilen, beträgt $10 \mu\text{L}/\text{min}$, so dass einerseits die Wahl einer Flussrate von $20 \mu\text{L}/\text{min}$ eine Reserve für Optimierungsanpassungen bietet, andererseits nehmen die Ablagerungen von Nitraten in der Kapillare bei sehr hohen Flussraten zu, so dass die analytische Leistungsfähigkeit abnehmen würde.

Neben der Stabilität der Entladung bei Flussraten um $20 \mu\text{L}/\text{min}$ wurden bei der Modifikation weitere Bewertungskriterien hinzugezogen, die für den analytischen Einsatz von Bedeutung sind. Die Größe des Plasmas sollte dabei im Bereich des Durchmessers

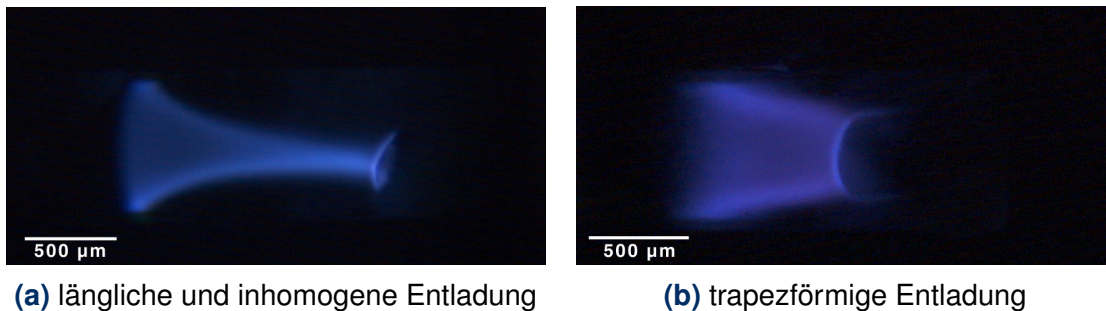


Abbildung 3.3: Unterschiedliche Entladungsformen bei der LE-DBD

von typischen optischen Fasern liegen – hier wird eine optische Faser (OceanOptics P600 SR) mit einem Durchmesser von $600\ \mu\text{m}$ verwendet. Bei sehr kleinen Plasmen ist die Photonenausbeute sehr gering, so dass die analytische Nachweisfähigkeit aufgrund des schlechten Signal zu Rausch-Verhältnisses herabgesetzt wird. Bei Plasmen, die wesentlich größer als der Durchmesser der optischen Faser sind, wird entweder die Emission nicht vollständig für die Analytik ausgenutzt oder es müssen Optiken für das Sammeln der Emission eingesetzt werden, die ihrerseits Verluste und Abbildungsfehler hervorrufen. Zudem wird hierdurch der Aufbau komplexer und folglich teurer, was dem Anspruch eines einfachen Analysesystems widerspricht. Auch ist davon auszugehen, dass eine homogene Teilchen- und Besetzungsdichte für die einzelnen Spezies nicht im gesamten Entladungsvolumen vorliegt, so dass bei großen Plasmaabmessungen das beobachtete Emissionsspektrum vom Betrachtungsort abhängt und die Komplexität der Analytik erhöht.

Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 3.3 zwei Entladungen bei unterschiedlichen Spannungen und Lastwiderständen dargestellt, wo jeweils von links die Flüssigkeitszufuhr erfolgt und der Durchmesser der Wolframelektrode identisch ist. In Abbildung 3.3 (a) ist die Entladung im Bereich der Wolframelektrode schmal und weitet sich erst in der Nähe der flüssigen Elektrode auf. Zu erkennen sind deutliche Unterschiede in der Emissionsintensität der verschiedenen Entladungsbereiche, teilweise waren auch in den Bereichen unterschiedliche Färbungen zu beobachten. Die Plasmazusammensetzung sowie die Besetzungsdichte von angeregten Zuständen können folglich zwischen den Bereichen stark differieren. Das zu beobachtende Emissionsspektrum hängt hier also wesentlich vom betrachteten Ausschnitt der Entladung ab, insbesondere, weil das Plasma eine Ausdehnung im Millimeterbereich erreicht und somit weit oberhalb des Durchmessers von typischen optischen Fasern liegt. Im Gegensatz dazu zeigt Abbildung 3.3 (b) eine homogenere

Entladung. Das Plasma füllt dabei den Bereich zwischen den beiden Elektroden vollständig aus, wobei durch die unterschiedlichen Querschnittsflächen der beiden Elektroden die typische Trapezform entsteht (im dreidimensionalen wäre dies entsprechend ein Kegelstumpf). Die Länge des Plasmas liegt im Bereich des Durchmessers von typischen optischen Fasern, so dass die Plasmaemission optimal durch die Faser gesammelt werden kann und Abhängigkeiten des Emissionsspektrums vom Betrachtungsort vermieden werden. Unter analytischen Gesichtspunkten ist eine Entladung wie in Abbildung 3.3 (b) folglich die bessere Wahl.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den Untersuchungen von Tombrink et al.⁽³⁾ und Müller⁽⁴⁾ wurden die Parameter

- ▶ Durchmesser der Quarzglas Kapillare und Wolframelektrode,
- ▶ Spannung und Frequenz,
- ▶ Größe des Lastwiderstandes sowie
- ▶ Leitfähigkeit des Elektrolyten

variiert, da diese als wesentliche Einflussgrößen für die Zündung und die Stabilität der Entladung angesehen wurden.

Um bei einer Vergrößerung der Flussrate die Etablierung eines Plasmas zu ermöglichen, bevor der Flüssigkeitsmeniskus die Wolframelektrode erreicht, bzw. bei gezündetem Plasma genügend Flüssigkeit von der Flüssigkeitssäule abzutragen, so dass die Zuflussrate maximal der Abtragsrate entspricht, ist eine Anpassung der Flussgeschwindigkeit der Flüssigkeit notwendig. Dies kann durch Vergrößerung des Kapillardurchmessers erreicht werden, wobei bei konstanter Flussrate die Querschnittsfläche umgekehrt proportional zur Flussgeschwindigkeit ist. Die Quarzglas Kapillare wurde daher von $250\ \mu\text{m}$ auf $700\ \mu\text{m}$ ID vergrößert. Kleinere Kapillardurchmesser führten aus den oben beschriebenen Gründen zu keiner Aufrechterhaltung der Entladung. Ebenfalls hat es sich als günstig gezeigt, die Wolframelektrode auf einen Durchmesser von $400\ \mu\text{m}$ zu vergrößern. Da das Plasma zwischen den beiden Elektroden brennt, führt die Vergrößerung der Wolframelektrode im optimalen Fall zu einer Vergrößerung des Plasmaquerschnitts und somit zu einer Vergrößerung des Plasmavolumens. Ein zu großer Durchmesser der Wolframelektrode führt andererseits dazu, dass die Kapillaröffnung durch Salz- oder Flüssigkeitsablagerungen schnell verstopft und hierdurch das Plasma derart beeinflusst wird, dass die Entladung nicht aufrechterhalten werden kann. Zudem muss die Stoffmenge, die vom

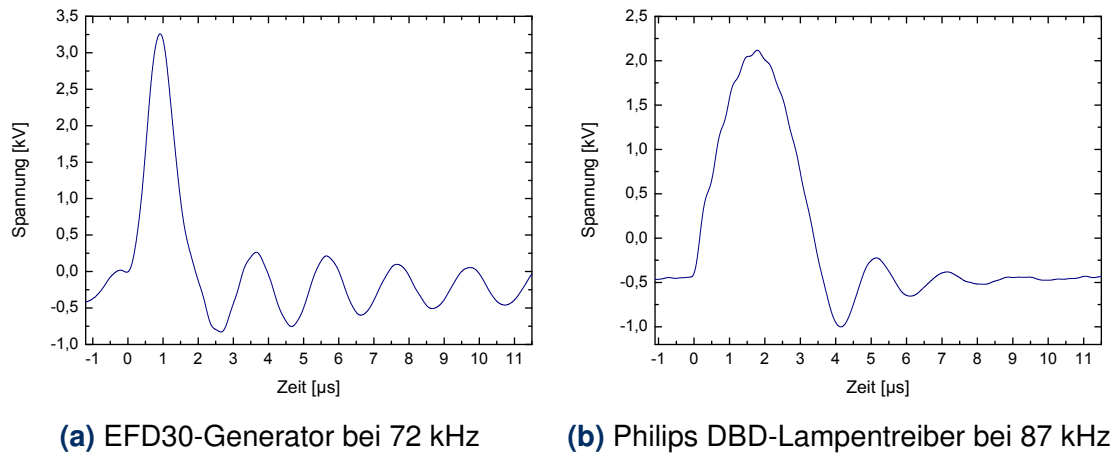


Abbildung 3.4: Spannungsverläufe der verwendeten Generatoren

Flüssigkeitsmeniskus in das Plasma überführt wurde, das Plasma auch verlassen können, da kontinuierlich Flüssigkeit nachgeliefert wird.

Für den Betrieb bei höheren Flussraten war auch eine Anpassung der Generatorspannung und -frequenz notwendig. Beide Parameter erhöhen die in das Plasma eingekoppelte Leistung als auch die zur Verfügung stehende Energie, um die Flüssigkeit in das Plasma zu überführen. Ein Wechsel des Hochspannungsgenerators vom EFD30-Generator, der von Heming⁽⁴¹⁾ speziell für den mobilen Einsatz dieses Typs der DB-Entladung am ISAS entwickelt wurde, auf einen Philips DBD-Lampentreiber führte zu verbesserten Entladungseigenschaften und einer höheren Stabilität. Dabei sind die Spannungsverläufe der beiden Generatoren, dargestellt in [Abbildung 3.4](#), ähnlich, zeigen aber einige offensichtliche Unterschiede. Beide Generatoren erzeugen einen positiven Spannungspk mit Ausschwingern, wobei der Philips DBD-Lampentreiber stärker gedämpft ist und bereits vor dem nächsten Puls ausgeschwungen ist. Des Weiteren ist der Philips DBD-Lampentreiber mit einer höheren negativen Spannung vorgespannt (etwa -500 V), während beim EFD30-Generator die Vorspannung annähernd -250 V beträgt. Der wesentlichste Unterschied ist in der Pulsbreite zu erkennen. Die Pulsbreite beim Philips DBD-Lampentreiber ist um ungefähr Faktor 2 höher als beim EFD30-Generator und liegt bei etwa $4\text{ }\mu\text{s}$, was auch zu einer geringeren Flankensteilheit führt.

Aus den Spannungsverläufen lässt sich jedoch nicht direkt eine Erklärung ableiten, weshalb die Entladungseigenschaften und Stabilität durch den Wechsel auf den Philips DBD-Lampentreiber verbessert werden. Üblicherweise geht man davon aus, wie bereits in [Abschnitt 2.1.2](#) aufgeführt, dass die Energieeinkopplung bei einer höheren Flanken-

steilheit besser erfolgt. Wie in Abschnitt 4.1.4 näher ausgeführt wird, zündet sowohl bei der positiven als auch bei der negativen Flanke Mikroentladungen. Folgen diese bei einer schmalen Peakbreite näher aufeinander, sind innerhalb eines Zyklus stärkere Inhomogenitäten in den Plasmabedingungen sowie in den Eigenschaften der flüssigen Elektrode und hierdurch eine Verstärkung von Instabilitäten zu erwarten. Hierdurch kann die Stabilitätserhöhung durch den Wechsel des Generators erklärt werden.

Eine wesentliche Verbesserung wurde durch die Reduktion des Lastwiderstands erreicht. Während bei hohen Lastwiderständen im $k\Omega$ -Bereich Spitzenströme über $1 A_{pp}$ vor dem Lastwiderstand gemessen wurden, liegen diese bei Verwendung eines 100Ω -Widerstandes nur noch im Bereich um $300 mA_{pp}$. Die Entladung wird hierdurch stabiler und ein homogeneres Plasma bildet sich aus. Weiterhin kann bei niedrigeren Spannungen gearbeitet werden, da bei gezündetem Plasma nicht mehr so viel Spannung über den Lastwiderstand abfällt. Insbesondere zeigte die Reduktion des Lastwiderstandes und die dadurch mögliche Verringerung der Spannung den Wechsel von der länglichen, inhomogenen Entladung wie in Abbildung 3.3 (a) hin zur trapezförmigen Entladung wie in Abbildung 3.3 (b).

Variation der Salpetersäurekonzentration im Bereich zwischen $0,1 M$ und $2 M$ und somit der Leitfähigkeit der flüssigen Elektrode führte nicht zu wesentlichen Änderungen in der Stabilität der Entladung, wenn die Generatorspannung entsprechend angepasst wird. Geringere Salpetersäurekonzentrationen erfordern eine höhere Generatorspannung für die Zündung des Plasmas, da aufgrund der geringeren Leitfähigkeit mehr Spannung über der Flüssigkeit abfällt. Höhere Salpetersäurekonzentrationen führen hingegen zu stärkeren Ablagerungen innerhalb der Kapillare. Einen positiven Einfluss hat die Salpetersäurekonzentration auf die Emission des Analyten, hier qualitativ an Strontium beobachtet. Steigende Salpetersäurekonzentrationen führten zu höheren Analytemissionen, wie dies auch von Müller⁽⁴⁾ für Strontium sowie von Wilson und Gianchandani⁽³³⁾ für Natrium beobachtet wurde. Eine quantitative Untersuchung dieses Verhaltens wurde hier nicht durchgeführt, da, wie oben angeführt, bei Veränderung der Salpetersäurekonzentration entweder die Generatorspannung angepasst werden muss oder sich die Stabilität der Entladung verändert.

In der Tabelle 3.1 sind die ursprünglichen von Tombrink et al.⁽³⁾ sowie die modifizierten Systemparameter aufgeführt. Die modifizierten Systemparameter ermöglichen bei Flussraten um $20 \mu L/min$ einen stabilen Betrieb im Bereich von einer Stunde. Eine weitergehende Charakterisierung einzelner Aspekte dieses Systems wird in Abschnitt 4.1 beschrieben.

Tabelle 3.1: Übersicht der ursprünglichen⁽³⁾ und modifizierten Systemparameter

Parameter	ursprüngliches System	modifiziertes System
Quarzglaskapillare	250 μm ID, 350 μm OD	700 μm ID, 850 μm OD
Durchmesser der Wolframelektrode	(50 – 100) μm	400 μm
Einschub der Wolframelektrode	\approx 800 μm	\approx 900 μm
Flussrate	1 $\mu\text{L}/\text{min}$	20 $\mu\text{L}/\text{min}$
Generator	EFD30	Philips DBD-Lampentreiber
Generatorspannung	2,2 kV _{pp}	3,2 kV _{pp}
Generatorfrequenz	40 kHz	86 kHz
Lastwiderstand	680 k Ω	100 Ω
Elektrolyt	1 M HNO ₃	1 M HNO ₃

Kapitel 4

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse zu den Untersuchungen des modifizierten LE-DBD-Systems vorgestellt und diskutiert. Zunächst erfolgt eine Charakterisierung von Eigenschaften des Systems, wodurch ein besseres Verständnis des Verhaltens der Entladung sowie der ablaufenden Prozesse entwickelt werden soll. Für den analytischen Einsatz des LE-DBD im biochemischen Umfeld ist ein Wechsel der flüssigen Elektrode notwendig, so dass die Eigenschaften des Systems beim Wechsel der flüssigen Elektrode anschließend beschrieben und deren Einsatzmöglichkeit bewertet werden. Abgeschlossen wird dieses Kapitel durch die Untersuchung von verschiedenen Metallen, um einerseits das Potenzial des LE-DBD als analytische Methode für den Nachweis von Metallen abschätzen zu können und andererseits ein tieferes Verständnis für die Prozesse innerhalb der Entladung zu entwickeln.

4.1 Charakterisierung des LE-DBD Systems

In diesem Abschnitt werden die charakteristischen Eigenschaften des modifizierten LE-DBD-Systems vorgestellt, wobei die in Tabelle 3.1 angegebenen Systemparameter verwendet werden. Zunächst erfolgt die Beschreibung von Eigenschaften, die für den analytischen Einsatz des LE-DBD von wesentlicher Bedeutung sind. Daran anschließend werden zeitliche Entwicklungen während der Brennphase des Systems näher untersucht.

4.1.1 Zusätzliche Dynamik der Entladung

Zunächst ist die Vorstellung, dass ein konstanter Abstand zwischen zwei Elektroden für eine stabile Entladung notwendig und dies auch für den analytischen Einsatz die günstigste Einstellung sei, evident. Für das LE-DBD-System würde dies bedeuten, dass bei gezündeter Entladung gerade so viel Flüssigkeit von der flüssigen Elektrode abgetragen und in das Plasma überführt wird, wie durch die konstante Flussrate nachgeliefert wird. Flussrate und Abtragsrate ständen im Gleichgewicht. Unter der Voraussetzung, dass die Verlustrate an die Umgebung ebenfalls im Gleichgewicht mit der Abtragsrate steht, erhält man ein auf makroskopischer Ebene statisches System.

Im Experiment zeigt sich dagegen, dass eine zusätzliche Dynamik des Systems in der Form eines veränderlichen Elektrodenabstandes die zeitliche Stabilität des LE-DBD-Systems positiv beeinflusst. Mehr noch zeigt sich, dass der dynamische Elektrodenabstand – im Folgenden als »Pulsieren der Entladung« bezeichnet – derjenige Effekt ist, der zu einer wesentlichen Steigerung der zeitlichen Stabilität führt. Eine Beschreibung dieser Dynamik sowie eine Diskussion des Einflusses wird nachfolgend gegeben.

Auf den Photographien in Abbildung 4.1 sind verschiedene Phasen des Pulsierens der Entladung dargestellt. Zunächst bewegt sich die Flüssigkeit auf die Wolframelektrode zu (1), bis bei einem Abstand zwischen Flüssigkeitsmeniskus und Wolframelektrode von etwa $200\ \mu\text{m}$ die Entladung zündet. Das Plasma brennt zu Beginn hauptsächlich um die Wolframelektrode und im geringen Maße außerhalb der Kapillare (2). Dabei ist der Abtrag an Flüssigkeit vom Flüssigkeitsmeniskus und die Überführung in das Plasma nur geringfügig höher als die Flussrate, mit der die Flüssigkeit nachgeliefert wird, so dass sich der Abstand zwischen beiden Elektroden leicht vergrößert. Mit

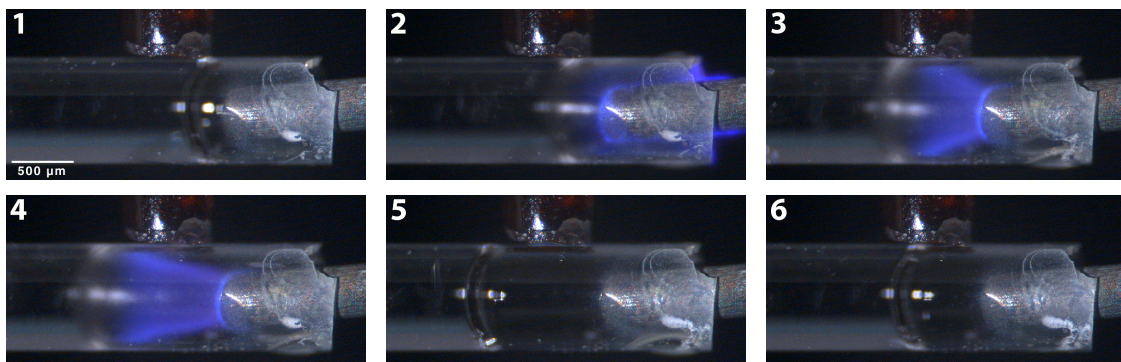


Abbildung 4.1: Pulsieren der Entladung. Die Zyklusdauer beträgt etwa 1,7 s.

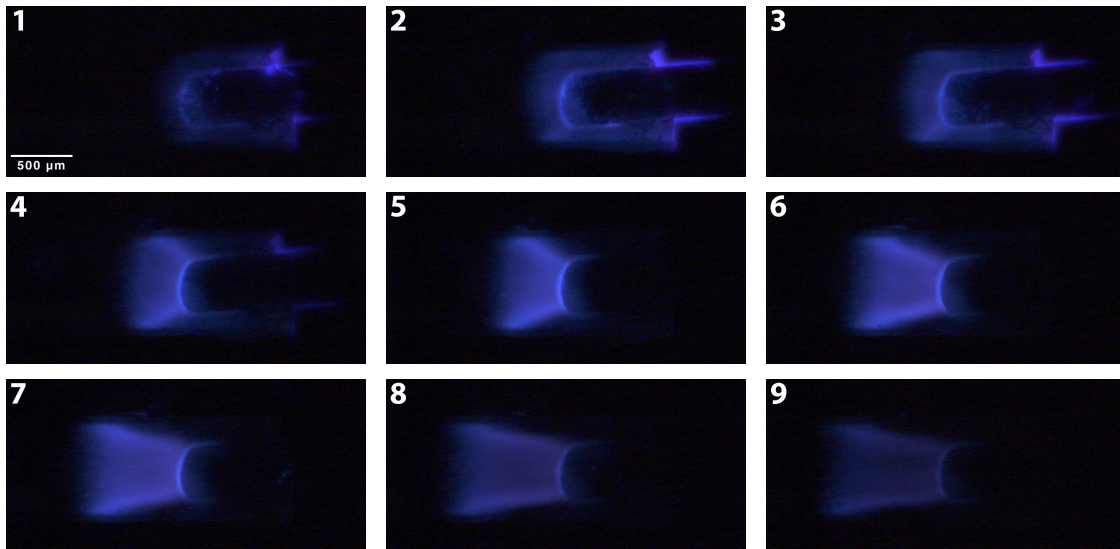


Abbildung 4.2: Phasen während der Brennzeit des Plasmas. Die Länge der Brennphase beträgt etwa 0,5 s.

zunehmender Brennzeit steigt die Überföhrungsrate von Flüssigkeit in das Plasma, so dass sich der Flüssigkeitsmeniskus mit größerer Geschwindigkeit rückwärts bewegt und der Elektrodenabstand weiter vergrößert wird. Hierbei brennt das Plasma zunehmend im Volumen zwischen den beiden Elektroden und es bildet sich die typische Trapezform aus (3). Bei einem Elektrodenabstand von ungefähr $900\ \mu\text{m}$ erreicht das Plasma seine maximale Ausdehnung (4). Die Entladung erlischt (5) und der Flüssigkeitsmeniskus bewegt sich auf die Wolframelektrode zu (6) bis der Elektrodenabstand wieder klein genug ist und durch erneutes Zünden der Entladung ein neuer Zyklus beginnt.

In Abbildung 4.2 wird das Verhalten während der Brennzeit des Plasmas noch deutlicher. Während kurz nach der Zündung nur eine schwache Emission um die Wolframelektrode sichtbar ist (1), wird diese mit zunehmender Brennzeit intensiver und verlagert sich in das Volumen zwischen den beiden Elektroden, wobei der Abstand zwischen den Elektroden leicht vergrößert wird (2-4). Hat sich das Plasma vollständig zwischen den beiden Elektroden ausgebildet und seine Trapezform erreicht, findet eine Steigerung der Abtragsrate statt und der Abstand zwischen den Elektroden vergrößert sich zunehmend (5-7). Ist der maximale Elektrodenabstand erreicht, so nimmt die Emission ab und das Plasma erlischt (8-9).

Insgesamt lassen sich somit vier Phasen in einem Zyklus identifizieren:

1. Zündung der Entladung mit Brennen des Plasmas um die Wolframelektrode;
2. Brennen des Plasmas zwischen den beiden Elektroden bei Vergrößerung des Plasmavolumens;
3. Erreichen des maximalen Elektrodenabstandes und Erlöschen des Plasmas;
4. Verringerung des Elektrodenabstandes bis zur erneuten Zündung.

Bei einer Flussrate von $20 \mu\text{L}/\text{min}$ liegt die Länge eines Zyklus um $1,7 \text{ s}$, während die Brennzeit des Plasmas nur im Bereich um $0,5 \text{ s}$ liegt. Aus dem Pulsieren der Entladung ist offensichtlich, dass die Abtragsrate wesentlich höher als die Flussrate ist und lässt sich aus den Abmessungen und Zeiten abschätzen auf etwa $60 \mu\text{L}/\text{min}$. Das Einbringen eines Analyten – hier Strontiumnitrat $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ – in die Flüssigkeit führt über mehrere Konzentrationsgrößenordnungen zu keiner Änderung der Zyklusfrequenz, wie Abbildung 4.3 zeigt. Ein solches Verhalten ist für einen analytischen Einsatz dieser Entladung wünschenswert, da die Entladung nicht durch Einbringen eines Analyten verändert wird. Bei hohen Analytkonzentrationen nimmt die Zyklusfrequenz leicht ab, was auf stärkere Ablagerungen von Nitraten in der Kapillare zurückgeführt werden kann. Ähnliches Verhalten zeigt auch eine lange Verwendung der Kapillare, wenn selbst bei geringeren Analytkonzentrationen durch die lange Verwendung (im Bereich mehrerer Stunden) eine zunehmende Ablagerung von Nitraten zu beobachten ist.

Wie kann nun dieses Pulsieren zu einer zeitlichen Stabilisierung der Entladung führen? Während das Plasma gezündet ist und Flüssigkeit vom Flüssigkeitsmeniskus in das Plasma überführt wird, werden auch gleichzeitig kleinere Gasblasen in die Flüssigkeit eingewirbelt. Des Weiteren kann in der Flüssigkeit gelöstes Gas zur Bildung von Gasblasen führen. Anhand der Beobachtungen gibt es Hinweise darauf, dass die Flüssigkeit in der Nähe des Flüssigkeitsmeniskus während der Brennphase moderat erwärmt wird, was die Ausgasung sowie die Bildung von Gasblasen begünstigt. Im Laufe der Brennzeiten können durch Zusammenschluss von kleinen Gasblasen größere Gasblasen innerhalb der Flüssigkeit entstehen. Diese entstehen häufig zunächst an der Kapillarwandung und werden ab einer bestimmten Größe durch die Flüssigkeitsströmung abgerissen und zum Flüssigkeitsmeniskus transportiert. Erreichen diese den Flüssigkeitsmeniskus, so können diese aufgrund wechselnder Plasmabedingungen zu empfindlichen Störungen des Plasmas bis hin zum Erlöschen der Entladung führen.

Sei zunächst ein statisches System betrachtet, bei dem der Abtrag an Flüssigkeit mit der Flussrate übereinstimmt. Erreicht eine Gasblase den Flüssigkeitsmeniskus, so kann durch die plötzliche Änderung der Umgebungsbedingungen das Plasma kurzzeitig erlöschen

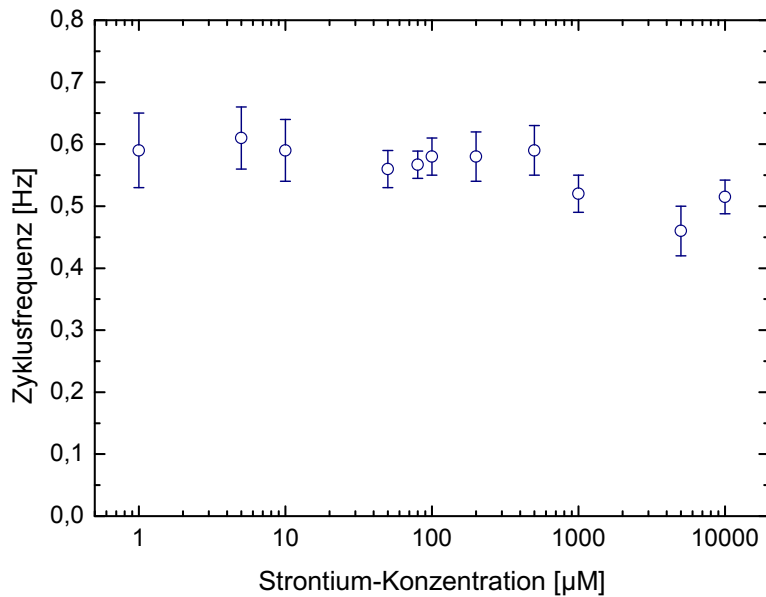


Abbildung 4.3: Zyklusfrequenz des LE-DBD in Abhängigkeit der Strontiumkonzentration bei einer Flussrate von $20 \mu\text{L}/\text{min}$

und somit auch kein Abtrag an Flüssigkeit erfolgen. Zündet das Plasma dann wieder, so hat sich aufgrund der Flussrate der Flüssigkeit der Abstand zwischen den Elektroden verringert. Aufgrund des Gleichgewichtes von Fluss- und Abtragsrate kann dieser nicht auf den vorherigen Abstand wieder vergrößert werden. Der Übergang von Gasblasen aus der Flüssigkeit in das Plasma führt somit zu einer sequenziellen Verringerung des Elektrodenabstandes bis hin zum Kurzschluss der beiden Elektroden. Der Kurzschluss der Elektroden und somit das Erlöschen der Entladung kann bei hinreichend geringen Elektrodenabstand auch bereits beim Übergang einer Gasblase von der Flüssigkeit in das Plasma erfolgen, wenn beim Aufplatzen der Gasblase Teile der umgebenden Flüssigkeitshülle die Elektrode erreichen.

Die Dynamik des Elektrodenabstandes wirkt dieser Problematik auf zweierlei Art entgegen. Durch das Zurücklaufen des Flüssigkeitsmeniskus während der Brennphase wird der größte Teil der in die Flüssigkeit eingewirbelten Gasblasen direkt wieder eingesammelt, bevor diese zur Bildung von größeren Gasblasen beitragen können. Bilden sich größere Gasblasen und bewegen sich in Richtung des Flüssigkeitsmeniskus, so werden diese ebenfalls beim Zurücklaufen des Flüssigkeitsmeniskus aufgesammelt. Zwar führt dies auch zu plötzlichen Änderungen in den Umgebungsbedingungen und somit zu Störungen des Plasmas, jedoch kann das System aufgrund seiner natürlichen

Dynamik diese Störungen kompensieren und sich selbst stabilisieren. Im ungünstigen Fall erlischt das Plasma noch bevor die maximale Größe erreicht wird, der Elektrodenabstand verringert sich und ein neuer Zyklus beginnt.

Eine Vergrößerung der Kapillare wirkt durch das höhere Verhältnis von Volumen zu Oberfläche der Bildung von größeren Gasblasen entgegen und sollte sich somit positiv auf die zeitliche Stabilität auswirken. Das gleiche gilt für eine höhere Flussgeschwindigkeit. Außerdem führten die am LE-DBD-System durchgeführten Modifikationen (vgl. Abschnitt 3.2) zu einer verringerten Einwirbelung von Gasblasen während der Brennphase. Ganz verhindern lassen sie sich jedoch nicht, weil die verschiedenen Eigenschaften des modifizierten Systems, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, unterschiedlich durch die Systemparameter beeinflusst werden und bezüglich den Anforderungen die bestmögliche Kompromisslösung gefunden werden musste. Daher zeigt sich, dass die zusätzliche Dynamik des modifizierten LE-DBD-Systems *der* entscheidende Effekt ist, welcher eine deutliche Erhöhung der zeitlichen Stabilität ermöglicht. Während beim ursprünglichen System Betriebszeiten im Bereich einer viertel Stunde erreicht wurden – bei stark differierenden Betriebszeiten –, können mit dem modifizierten System reproduzierbar Betriebszeiten im Bereich von einer Stunde erreicht werden, nur beschränkt durch die Größe des Flüssigkeitsreservoirs. Da im Laufe der Brennzeit keine Zunahme der Gasblasenbildung beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass eine weitere Verlängerung der Betriebszeit durch Vergrößerung des Flüssigkeitsreservoirs möglich ist.

4.1.2 Emissionsspektrometrischer Nachweis von Strontium

Mögliche Einsatzgebiete des LE-DBD ergeben sich unter anderem aus der Nachweisgrenze, die mit dem System erreicht wird. Um die analytische Leistung des modifizierten LE-DBD-Systems mit dem ursprünglichen System zu vergleichen (siehe Tabelle 3.1), werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse aus der Bestimmung der Nachweisgrenze für Strontium diskutiert.

Zur Herstellung der Strontium-Konzentrationsreihe wurde zunächst eine Stammlösung mit 100 mM Strontium durch Einwägen von 28,69 mg Strontiumnitrat ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, molare Masse: 211,63 g/mol) und Lösen in 1,356 mL Elektrolyt (1 M Salpetersäure) angesetzt. Um eine Konzentrationsreihe im Bereich von 1 μM bis 10 mM Strontium mit jeweils zwei Konzentrationen je Dekade zu erhalten, wurden anschließend entsprechende Volumina

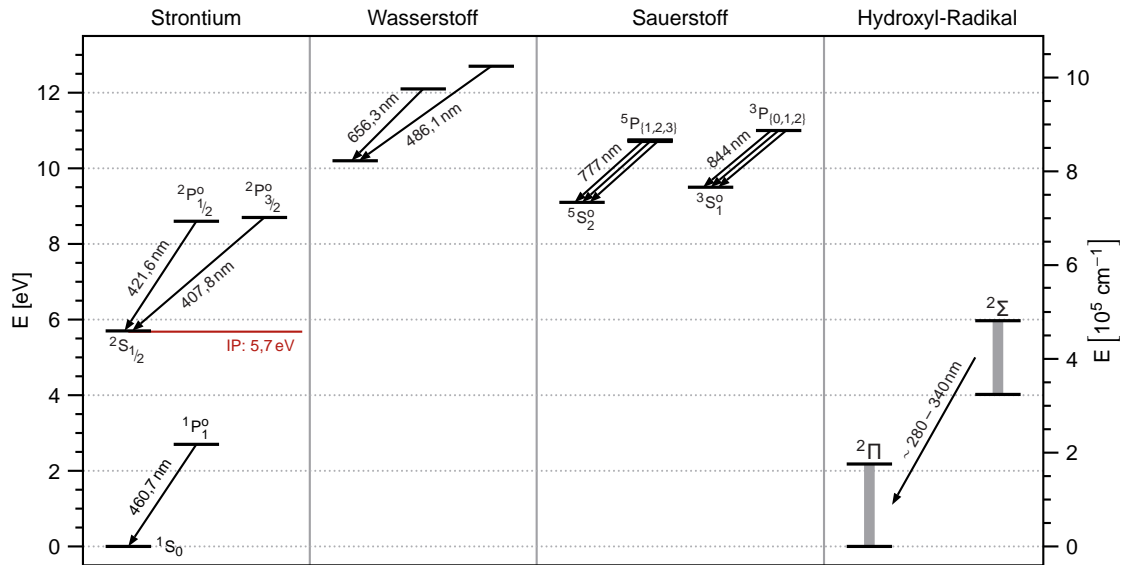


Abbildung 4.4: Energieniveaus ausgewählter Emissionslinien (Quellen:^(43,44))

der Stammlösung abpipetiert und mit 1 M Salpetersäure auf ein Volumen von 1 mL verdünnt. Anschließend wurden die Proben für ca. 5 min im Ultraschallbad entgast.

Als Spektrometer kam ein OceanOptics USB4000 für den Bereich von 200 nm bis 900 nm zum Einsatz. Aufgrund des Pulsierens der Entladung (vgl. Abschnitt 4.1.1) ist die gemessene Intensität während der Brennphase nicht konstant, wobei für die analytische Messung nur die maximale Intensität von Interesse ist. Um die maximale Intensität je Zyklus zu bestimmen, wurden kontinuierlich Spektren mit einer Integrationszeit von 100 ms über 45 s aufgenommen. Aus allen so aufgenommen Spektren wurden für eine bestimmte Emissionslinie die Intensitätsmaxima je Zyklus bestimmt. Die Mittelung aller Intensitätsmaxima liefert das Intensitätssignal, wobei Ausreißer in den Intensitätsmaxima – in der Regel hervorgerufen durch zu kurze Brennzeiten des Plasmas aufgrund von Störungen – über einen HAMPEL-Test⁽⁴²⁾ eliminiert werden.

Die Energieniveaus und Übergänge der Elemente bzw. Radikale, die im Emissionsspektrum im Wesentlichen auftreten, sind in Abbildung 4.4 aufgeführt. In Abbildung 4.5 ist das Spektrum von Strontium bei zwei verschiedenen Strontiumkonzentrationen dargestellt, wobei die Intensität auf den Wertebereich des Spektrometers normiert wurde (2^{16} für das OceanOptics USB4000). Bei Verwendung von Salpetersäure in wässriger Lösung als flüssige Elektrode ist immer eine starke UV-Emission des Hydroxyl-Radikals (OH) um 309 nm zu beobachten. Die UV-Emission zwischen 280 nm und 300 nm wird sowohl durch das Hydroxyl- als auch das Stickstoffmonoxid-Radikal (NO) hervorge-

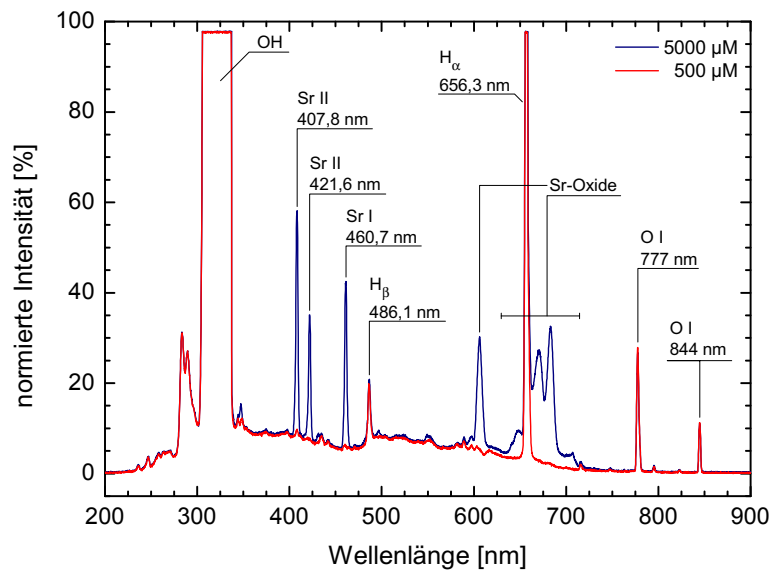
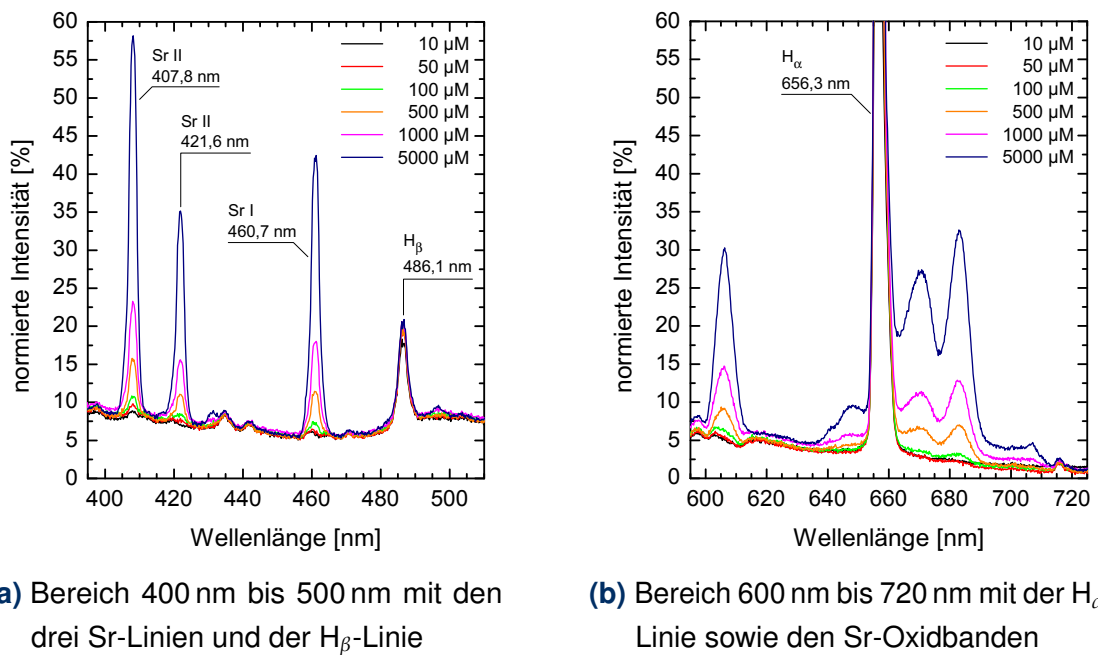


Abbildung 4.5: Charakteristisches Emissionsspektrum von 500 μM und 5000 μM Strontiumnitrat bei Verwendung von 1 M Salpetersäure als flüssige Elektrode



(a) Bereich 400 nm bis 500 nm mit den drei Sr-Linien und der H_{β} -Linie

(b) Bereich 600 nm bis 720 nm mit der H_{α} -Linie sowie den Sr-Oxidbanden

Abbildung 4.6: Ausschnitte aus dem Emissionsspektrum von Strontium bei verschiedenen Konzentrationen des eingebrachten Strontiumnitrats in 1 M Salpetersäure

rufen. Charakteristische Emissionen bei 336/337 nm sind auf das Stickstoffmonoxid- sowie das Nitren-Radikal (NH) zurückzuführen. Weiterhin sind Emissionen der H_α - und H_β -Balmerübergänge bei 656,3 nm bzw. 486,1 nm sowie die Sauerstoff-Triplets bei 777 nm (Übergänge $3s\ ^5S_2^o \leftarrow 3p\ ^5P_{\{1,2,3\}}$) und 844 nm (Übergänge $3s\ ^3S_1^o \leftarrow 3p\ ^3P_{\{0,1,2\}}$) sichtbar. Obwohl unter Umgebungsluft betrieben sind Emissionen des Stickstoffmoleküls (2. positives System des N_2) nicht sichtbar, wie dies auch Müller⁽⁴⁾ bei einer Eindringtiefe der Wolframelektrode in die Kapillare um 900 μm berichtete. Strontium zeigt im Spektrum drei charakteristische Emissionslinien, wobei die Linie bei 460,7 nm vom Übergang $5s^2\ ^1S_0 \leftarrow 5s5p\ ^1P_1^o$ des neutralen Strontiums (Sr I) sowie die Linie bei 407,8 nm und 421,6 nm von den Übergängen $5s\ ^2S_{1/2} \leftarrow 5p\ ^2P_{3/2}^o$ bzw. $5s\ ^2S_{1/2} \leftarrow 5p\ ^2P_{1/2}^o$ des einfach ionisierten Strontiums (Sr II) herrühren. Des Weiteren sind Molekülbanden um 605 nm sowie zwischen 640 nm und 690 nm sichtbar, die von Pearse und Gaydon⁽⁴⁵⁾ sowie von Hutton et al.⁽⁴⁶⁾ Strontiumoxid (SrO) zugeordnet wurden, wohingegen Charton und Gaydon⁽⁴⁷⁾ dies als Strontium(I)-Hydroxid (SrOH) identifizierten. Prell et al.^(48,49) zeigten über massenspektroskopische Messungen in Verbindung mit Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), dass es sich sowohl um Strontiumoxid, Strontium(I)-Hydroxid als auch um Strontiumperoxid (SrO_2) sowie Strontium(II)-Hydroxid (Sr(OH)_2) handeln kann. Im Folgenden werden diese zusammen als Oxide bezeichnet.

Abbildung 4.6 zeigt zwei Ausschnitte des Emissionsspektrums bei verschiedenen Strontiumkonzentrationen. Der Bereich von 400 nm bis 500 nm mit den drei intensiven Strontiumlinien sowie der H_β -Linie ist in Abbildung 4.6 (a) gezeigt. Offensichtlich ist, dass die Emission der Strontiumlinien mit zunehmender Strontiumkonzentration im Elektrolyten ansteigt, während die H_β -Linie, wie später gezeigt wird, hiervon nicht beeinflusst wird. Es fällt jedoch direkt auf, dass die Zunahme der Strontiumintensität nicht linear mit der Strontiumkonzentration zusammenhängt. In Abbildung 4.6 (b) ist der Bereich von 600 nm bis 720 nm wiedergegeben. Die hier beobachteten Emissionen steigen ebenfalls mit der Strontiumkonzentration, die Zuordnung zu den Molekülbanden der Strontiumoxide ist also plausibel. Auch hier fällt auf, dass die Emission der Strontiumoxide nicht linear mit der Strontiumkonzentration skaliert.

Nachweisgrenze für Strontium

Die Nachweisgrenze (*limit of detection*, LOD) eines analytischen Verfahrens ist diejenige Quantität eines Analyten c_L , die mit ausreichender Bestimmtheit gerade noch nachgewiesen werden kann. An dieser Grenze ist nur eine qualitative Ja/Nein-Entscheidung möglich, wobei bei 50 % der Messungen ein »falsch-negativ« Ergebnis erhalten wird, d. h. bei einer

Analyse wird der Analyt nicht detektiert, obwohl er mit einer Konzentration c_L in der Probe vorhanden war. Die Garantiegrenze (*limit of guarantee of purity*, LOG, auch *limit of determination*) ist dahingegen die Grenze, ab der ein Analyt faktisch immer nachgewiesen werden kann und die Bestimmungsgrenze (*limit of quantitation*, LOQ) die untere Grenze, ab der erst quantitative Aussagen über die Konzentration eines Analyten möglich sind. Sei mit x das Messsignal bezeichnet, dann ist das Messsignal an der Nachweisgrenze x_L gegeben über

$$x_L = x_B + k \cdot \sigma_B \quad (4.1.1)$$

mit dem Messsignal des Blindwerts x_B , der Standardabweichung des Blindwerts σ_B und dem numerischen Faktor k entsprechend dem gewählten Konfidenzniveau. Üblicherweise wird für die Nachweisgrenze der numerische Faktor zu $k = 3$ gewählt (sogenanntes 3σ -Kriterium), was einem Konfidenzniveau von 99,7% entspricht. Analog wird für das LOG $k = 6$ und für das LOQ $k = 10$ verwendet.^(42,50,51)

Für die Bestimmung der Nachweisgrenze von Strontium kann zunächst prinzipiell jedwede Emissionslinie verwendet werden, die einen funktionalen Zusammenhang mit der eingebrachten Strontiumkonzentration zeigt. Sowohl die 460,7 nm Sr I-Linie als auch die 407,8 nm Sr II-Linie sind hier die geeigneten Kandidaten, da sie die intensivsten Emission zeigen (vgl. Abbildung 4.6). Dabei zeigt sich, dass die Sr II-Linie bei geringen Strontiumkonzentrationen intensiver ist und die bessere Wahl für die Bestimmung der Nachweisgrenze darstellt. Die Probe mit 10 mM Strontium konnte für die Bestimmung der Kalibrationskurve nicht verwendet werden, da hier die maximale Intensität des Spektrometers überschritten wurde.

Wie bereits oben angemerkt und aus Abbildung 4.6 (a) ersichtlich, zeigt die Kalibrationskurve in Abbildung 4.7 keinen linearen Zusammenhang zwischen der Emissionsintensität und der Strontium-Konzentration. Bei höheren Konzentrationen zeigt sich ein schlechteres Antwortverhalten und das Messsignal läuft in eine Sättigung. Beschreiben lässt sich dies über eine Exponentialfunktion der Form

$$f(c) = x_0 - A \exp\left\{-\frac{c}{t}\right\} \quad \text{mit } A, t > 0 \quad (4.1.2)$$

und für die Konzentration an der Nachweisgrenze c_L folgt

$$c_L = f^{-1}(x_L) = -t \ln\left(\frac{x_0 - x_L}{A}\right). \quad (4.1.3)$$

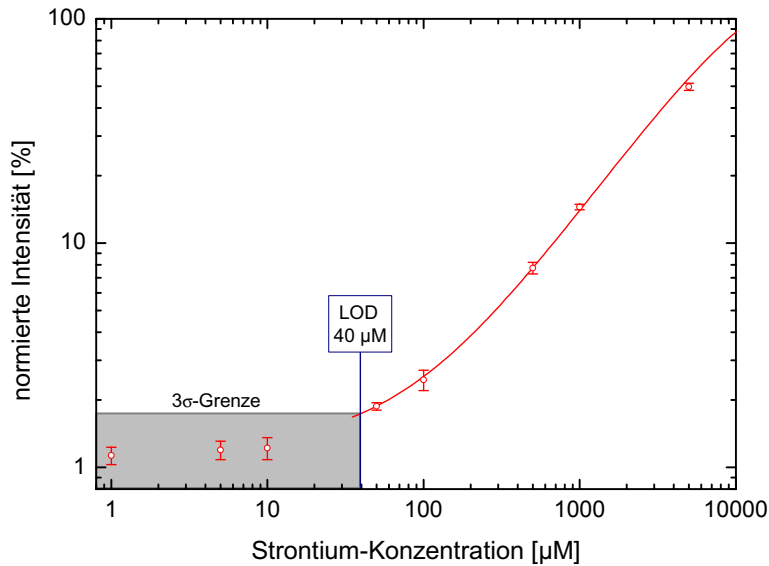


Abbildung 4.7: Kalibrationsfunktion für Strontium und Bestimmung der Nachweisgrenze über die 407,8 nm Sr II-Linie

Der Blindwert bei Verwendung von 1M Salpetersäure ohne Analyt wurde zu (1000 ± 30) a. u. bestimmt, so dass das 3σ -Kriterium für normierte Intensitäten ab 1,7 % erfüllt ist. Als Nachweisgrenze für Strontium erhält man einen Wert von $40 \mu\text{M}$, was 0,8 ppm bzw. 3,5 mg/L entspricht.

Ein Vergleich mit dem ursprünglichen System⁽³⁾ zeigt, dass die Nachweisgrenze für Strontium um einen Faktor 5 von 18 mg/L auf 3,5 mg/L verbessert werden konnte. Der Fluss ist zwar von $1 \mu\text{L}/\text{min}$ auf $20 \mu\text{L}/\text{min}$ erhöht worden, gleichzeitig konnte die Analysezeit von 400 s auf 45 s reduziert werden. Dies reduziert die benötigte absolute Menge an Strontium, die nachgewiesen werden kann, um mehr als Faktor zwei von 120 ng auf 52,5 ng. Bemerkenswert ist, dass dies bei einer um Faktor 10 kürzeren Integrationszeit möglich war, was bedeutet, dass die Lichtintensität beim modifizierten System wesentlich erhöht werden konnte.

Für den analytischen Einsatz zeigt sich somit, dass neben der Erhöhung der zeitlichen Stabilität auch eine wesentliche Verbesserung der Nachweisgrenze bei geringerer Analysenzeit erreicht werden konnte. Die gesteigerte Emission bietet zusätzlich verbesserte Möglichkeiten, die Entladung näher zu untersuchen und Techniken einzusetzen, deren Einsatz beim ursprünglichen System aufgrund der schwachen Emission nicht möglich waren.

Einfluss des Analyten auf die Entladung

Bereits in Abschnitt 4.1.1 wurde anhand der Zyklusfrequenz (Abbildung 4.3) gezeigt, dass das Einbringen eines Analyten das Pulsieren der Entladung im Wesentlichen nicht beeinflusst. Sollten sich wesentliche Einflüsse des Analyten auf das Plasma ergeben, so kann davon ausgegangen werden, dass dies mit einer Änderung der Intensitäten derjenigen Emissionslinien einhergeht, die bereits ohne Zugabe des Analyten im Spektrum vorhanden sind. Für eine Betrachtung eignen sich hier insbesondere die Wasserstoff- und Sauerstofflinien. In Abbildung 4.8 ist die Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Strontiumkonzentration für die H_α und H_β Balmerübergänge des Wasserstoffs sowie des Sauerstofftriplets (O I, 777 nm) dargestellt, wobei die Integrationszeit auf 25 ms reduziert wurde, um die H_α -Linie mit aufnehmen zu können. Sowohl bei der H_β -Linie als auch beim Sauerstoff ist keine Veränderung bei zunehmender Strontiumkonzentration zu beobachten. Das zweite Sauerstofftriplet (O I, 844 nm) zeigt ebenfalls keine Veränderung und ist nur der Übersichtlichkeit halber, da die Intensitäten mit denen der H_β -Linie übereinstimmen, nicht in die Darstellung aufgenommen worden. Die H_α -Linie zeigt eine leicht steigende Tendenz, deren Ursache jedoch in der Interferenz mit den Strontiumoxid-Banden begründet liegt (vgl. Abbildung 4.6 (b)). Wie es für ein analytisches System wünschenswert ist, zeigt das LE-DBD keine Veränderung der grundlegenden

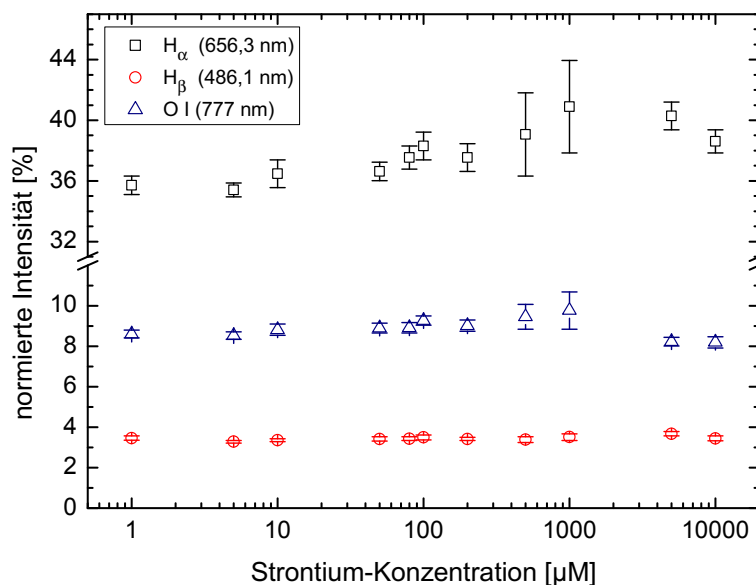


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der Emissionsintensität der H_α - und H_β -Wasserstofflinien sowie des Sauerstofftriplets bei 777 nm von der Strontiumkonzentration

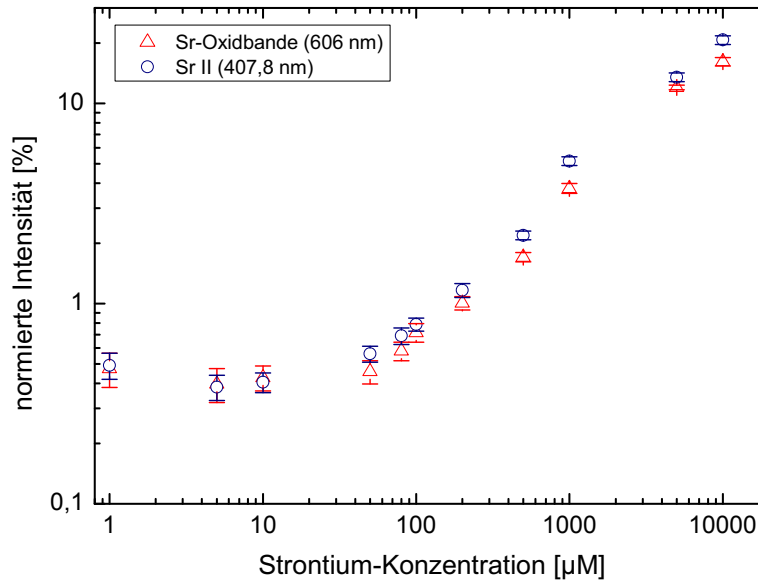


Abbildung 4.9: Vergleich des Emissionsintensitätsverlaufs für die Sr II-Linie (407,8 nm) und der Strontiumoxid-Bande bei 606 nm bei Variation der Strontiumkonzentration

Plasmaeigenschaften bei veränderten flüssigen Elektroden durch Zugabe eines Analyten. Der Analyt führt somit nur zu zusätzlichen Plasmareaktionen und Emissionen. Veränderte Plasmabedingungen hätten eine Ursache für die Nichtlinearität der Kalibrationsfunktion darstellen können – dies kann hier jedoch ausgeschlossen werden.

Vergleich der Strontium-Emission mit der Emission von Strontiumoxid

Eine mögliche Ursache für die nichtlineare Kalibrationsfunktion kann die Oxidbildung darstellen. Aus der Atomabsorptionsspektroskopie ist bekannt, dass gelöstes Strontiumnitrat zunächst als Strontiumoxid in die Gasphase übergehen und dort in Strontium dissoziiert wird.^(48,52) Würde die Effizienz der Dissoziation von Strontiumoxid bei höheren Strontiumkonzentrationen abnehmen, sollte die Emission von Strontiumoxid stärker ansteigen als die von atomarem Strontium. In Abbildung 4.9 sind die Intensitätsverläufe von Sr II und der Strontiumoxid-Bande bei 606 nm gegenübergestellt, wobei eine Integrationszeit von 25 ms verwendet wurde. Zwischen beiden Verläufen sind keine Unterschiede im Intensitätsverhalten bei steigender Strontiumkonzentration zu erkennen. Ein Verschlechterung der Dissoziationseffizienz bei zunehmender Strontiumkonzentration kann somit hier nicht bestätigt werden. Als wesentliche Ursache für die Nichtlinearität kann die Oxidbildung daher ausgeschlossen werden.

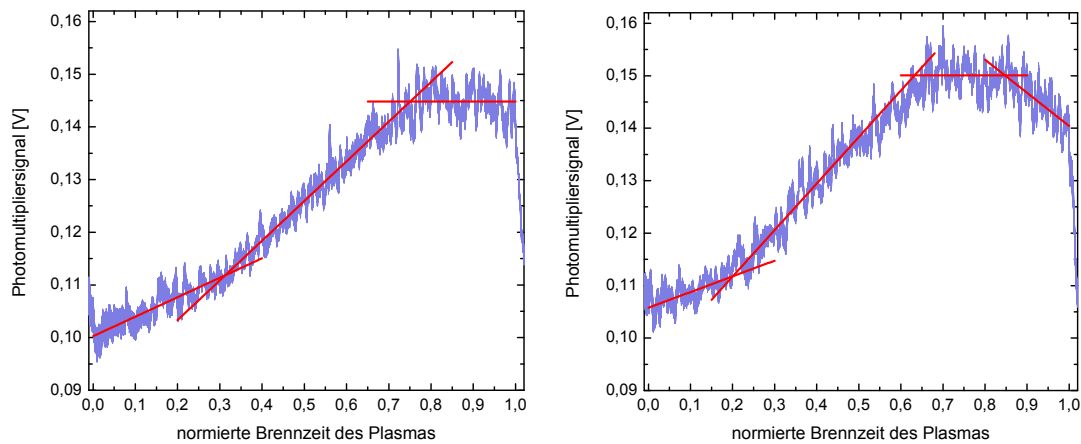
4.1.3 Zeitliche Entwicklung von Emissionslinien

Aus der zeitlichen Entwicklung einer Emissionslinie während der Brennphase kann man Informationen über die Kinetik der Entladung erhalten und kann Hinweise auf diejenigen Prozesse geben, die während der Brennphase stattfinden. Das Pulsieren der Entladung, wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, führt dazu, dass die zeitliche Entwicklung der Emissionslinie eine Überlagerung von zwei Haupteinflüssen darstellt: erstens führt die Veränderung des Plasmavolumens zu einer Veränderung der Emissionsintensität und zweitens der Prozesse, die innerhalb des Plasmas stattfinden.

Um den Verlauf einer Emissionslinie mit einer höheren zeitlichen Auflösung bestimmen zu können, wurde statt des OceanOptics Spektrometers ein McPherson Monochromator mit Photomultiplier verwendet. Eine Auflistung der hierfür verwendeten Geräte zeigt Tabelle 4.1 und für das Entladungssystem wurden die Standardparameter aus Tabelle 3.1 verwendet. Als flüssige Elektrode wurde 1 M Salpetersäure mit 1 mM Strontiumnitrat bei einer Flussrate von 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ verwendet. Betrachtet wurden die Emissionslinien von Wasserstoff (H_α , 656,3 nm), Strontium (Sr I, 460,7 nm und Sr II, 407,8 nm) sowie die OH-Bande bei 309,2 nm. Um das Signal des Photomultipliers mit der Entladung in Beziehung setzen zu können, wurde parallel der Entladungsstrom mit einer Stromzange (Tektronix, P6022) zwischen Wolframelektrode und Lastwiderstand aufgenommen. Hierdurch ist es möglich, einen definierten Startzeitpunkt der Entladung zu bestimmen. Die Datenaufnahme erfolgte über etwa 1,5 min mit 100 kS/s, so dass etwa 60 Zyklen der Entladung aufgenommen wurden. Anschließend wurde der Datenstrom in die Zyklen separiert, Gruppen mit ähnlicher Brennlänge des Plasmas gebildet (Breite der Gruppierung: 10 ms, bei Sr I 20 ms) und anschließend eine Mittelung durchgeführt. Für die weitere Betrachtung wurde die Gruppe ausgewählt, die einerseits eine höhere Anzahl an

Tabelle 4.1: Verwendete optische Geräte

optische Faser:	OceanOptics P-600 SR (\varnothing 600 μm)
Monochromator:	McPherson EU700 ($f = 0,3$ m, Gitter mit 1200 Striche/mm, 100 μm Spaltbreite)
Photomultiplier:	Electron Tubes 9202B ($U = -1800$ V)
Verstärker:	Keithley 428 Current Amplifier (Verstärkung: 10^7 V/A, 3 ms Filter Rise Time)
A/D-Wandler:	National Instruments DAQPad-6015 (100 kS/s Samplingrate)



(a) Verlauf der Sr I-Linie (460,7 nm)

(b) Verlauf der Sr II-Linie (407,8 nm)

Abbildung 4.10: Verlauf der Strontiumlinienintensität während der Brennzeit

Zyklen enthält (9 – 10) und bei der andererseits die Brennlänge bei den verschiedenen Emissionslinien möglichst gut übereinstimmen (im Bereich um 0,57 s). Zur besseren Vergleichbarkeit werden im Folgenden normierte Brennzeiten verwendet, wobei die Normierung über die mittlere Brennzeit innerhalb der Gruppe erfolgte.

Abbildung 4.10 zeigt den Verlauf der beiden Strontiumlinien. Bei der Sr I-Linie (Abbildung 4.10 (a)) sind drei Bereiche deutlich zu erkennen. Im ersten Bereich steigt die Intensität leicht linear an und geht über in den zweiten Bereich, wo die Intensität ebenfalls linear, aber mit einer wesentlich höheren Rate, ansteigt. Zum Ende der Entladung geht sie in die Sättigung über und bleibt für etwa 150 ms konstant. Dieses Verhalten ist konsistent mit der Beobachtung und Beschreibung des Pulsierens in Abschnitt 4.1.1, wo ebenfalls drei Bereiche während der Brennphase identifiziert werden konnten. Da die Intensität proportional zur beobachteten Fläche und somit zur Rücklaufgeschwindigkeit des Flüssigkeitsmeniskus ist, kann der lineare Verlauf in den ersten beiden Bereichen derart gedeutet werden, dass für die beobachtete Intensitätserhöhung eine lineare Rücklaufgeschwindigkeit des Flüssigkeitsmeniskus und somit die Vergrößerung des Plasmavolumens den dominierenden Einfluss darstellt. Des Weiteren zeigt sich, dass die in Abschnitt 4.1.2 für die Kalibration verwendete Integrationszeit von 100 ms bereits im Grenzbereich liegt. Eine Erhöhung der Integrationszeit würde dazu führen, dass zunehmend über Bereiche integriert wird, wo die Entladung noch nicht ihr Maximum erreicht hat oder bereits wieder erloschen ist. Da die Brennzeiten zudem ebenfalls leicht schwanken, würde auch bei einer Synchronisation zwischen Entladung und Spektrometer eine weitere Erhöhung

der Integrationszeit zu größeren Schwankungen und somit zu einer Verschlechterung der Bestimmbarkeit der Analytkonzentration führen.

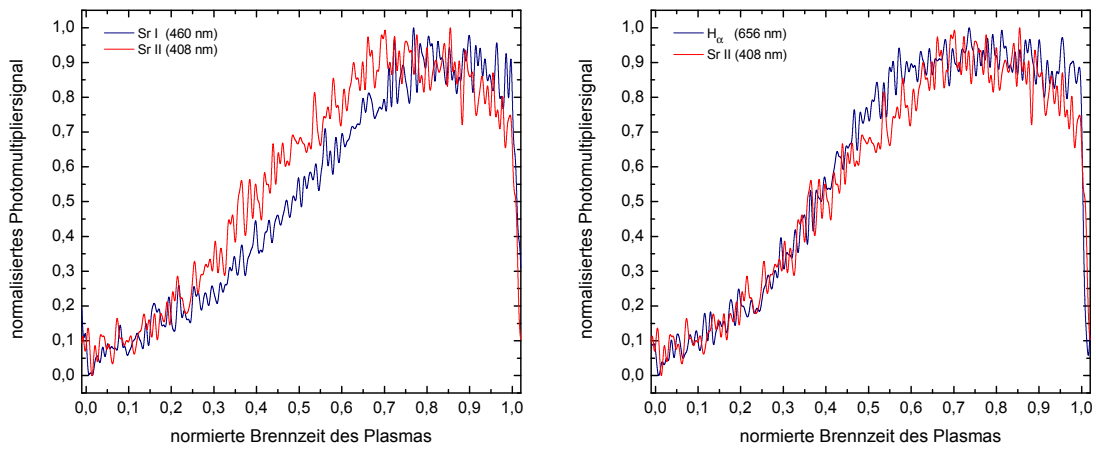
Beim Verlauf der Sr II-Linie in Abbildung 4.10 (b) zeigt sich ein leicht anderes Verhalten. Wie bei der Sr I-Linie steigt die Intensität zunächst leicht, dann stärker linear an, um anschließend in eine Sättigung überzugehen. Dabei erfolgen die Übergänge zwischen diesen Bereichen jeweils früher als bei der Sr I-Linie (etwa um 0,1 normierte Brennzeit). Die Zeit, die das Maximum der Intensität erhalten bleibt, ist vergleichbar mit derjenigen der Sr I-Linie. Anschließend sinkt jedoch die Intensität der Sr II-Linie wieder. Deutlicher ist dies bei der direkten Gegenüberstellung in Abbildung 4.11 (a) zu erkennen. Bei dieser Darstellung, wie auch bei den anderen Gegenüberstellungen in Abbildung 4.11 ist das gemittelte Photomultipliersignal zunächst mittels eines FFT Tiefpassfilters (100 Hz Grenzfrequenz) geglättet und anschließend auf das abgeschlossene Intervall [0,1] normalisiert worden, um die Gegenüberstellung übersichtlicher zu gestalten und einen Vergleich der Verläufe zu ermöglichen.

Aus der Abbildung 4.11 (a) wird ersichtlich, dass die Verläufe der Sr I und Sr II-Linie ähnlich sind. Da die Phase des stärkeren Intensitätsanstiegs bei der Sr II-Linie früher einsetzt als die der Sr I-Linie, aber beide die selbe Anstiegsraten zeigen, kann dies darauf hindeuten, dass die Anregung im Wesentlichen über eine Prozesskette erfolgt und ein dominierender Anregungskanal des Sr I-Zustandes über den Sr II-Zustand verläuft. Aufgrund der Abnahme der Sr II-Emission zum Ende der Brennzeit, ist davon auszugehen, dass bei einer Verlängerung der Brennzeit die Sr I-Emission ebenfalls zurückgehen müsste – vorausgesetzt, es findet kein Wechsel der dominierenden Anregungskanäle statt.

In Abbildung 4.11 (b) ist der Verlauf der H_{α} - und der Sr II-Linie gezeigt. Dabei zeigt die H_{α} -Linie einen ähnlichen Verlauf wie die der Strontium-Linien. Die Rate der Intensitätszunahme ist im Vergleich mit der Sr II-Linie im zweiten Bereich höher, ebenso zeigt die H_{α} -Linie zum Ende der Brennzeit keinen Abfall der Intensität. Eine direkte Abhängigkeit der Intensitäten über zusammenhängende Anregungskanäle kann daher ausgeschlossen werden. Dahingegen sollte die H_{α} - und OH-Emission zusammenhängen, da diese beiden Komponenten aus der Dissoziation von Wasser gebildet werden können. Abbildung 4.11 (c) zeigt, dass die OH-Emission erst wesentlich später einsetzt, die Steigung im zweiten Bereich jedoch vergleichbar ist. Auffällig ist, dass im ersten Bereich die Änderungsrate der Emission wesentlich geringer als bei Strontium und Wasserstoff ausfällt.

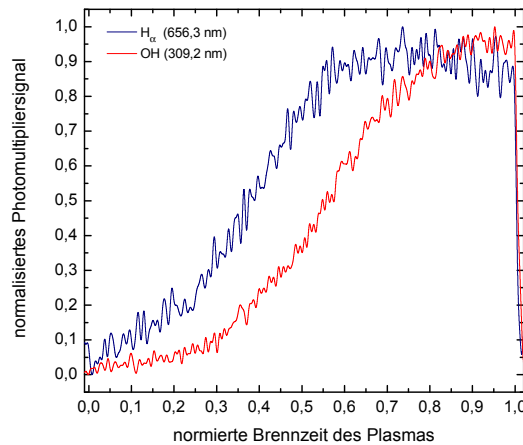
Betrachtet man die Entwicklung der Emissionsintensität bei unterschiedlichen Flüssen, so tritt ein unerwartetes Verhalten auf, wie in Abbildung 4.12 gezeigt. Hier ist die OH-Linie

4.1 Charakterisierung des LE-DBD Systems



(a) Verlauf der Sr I und Sr II-Linie

(b) Verlauf der H α und Sr II-Linie



(c) Verlauf der H α mit der OH-Linie

Abbildung 4.11: Vergleiche der Linienverläufe für Strontium, Wasserstoff und Hydroxid

bei einem Fluss von $20 \mu\text{L}/\text{min}$ und bei $50 \mu\text{L}/\text{min}$ dargestellt. Bei dem höheren Fluss liegt die Pulslänge im Bereich (2,2 – 2,5) s. Wie die Abbildung zeigt, wird der Linienverlauf bei einem höheren Fluss einfach auf die längere Brennzeit skaliert. Da bei einem höheren Fluss die Rückwärtsbewegung des Flüssigkeitsmeniskus verlangsamt ist, ist offensichtlich, dass der prinzipielle Verlauf mit den drei Bereichen, leichter und starker Anstieg sowie die Sättigung der Emissionsintensität, eine Abbildung der Vergrößerung des Plasmavolumens, hervorgerufen durch die Rückwärtsbewegung des Flüssigkeitsmeniskus, darstellt. Sie wird folglich nicht durch eine Veränderung der Prozesse innerhalb des Plasmas hervorgerufen. Zusätzlich zeigt sich, was hier durch die Normalisierung nicht ersichtlich

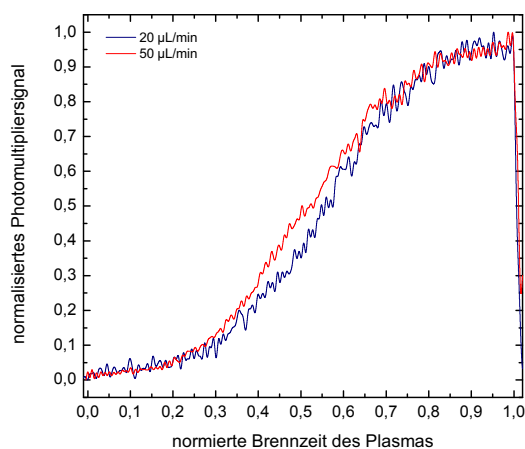


Abbildung 4.12: Verlauf der OH-Emissionsintensität bei unterschiedlichen Flussraten

ist, dass eine Erhöhung der Flussrate *nicht* zu einer Erhöhung der Emission führt. Bei beiden Flussraten lag das Maximum der OH-Intensität bei einem Photomultiplier-Signal von etwa 0,6 V.

Zusammenfassend lassen sich für die analytische Anwendung des LE-DBD die folgenden Eigenschaften festhalten:

- ▶ Bei einer Flussrate von $20 \mu\text{L}/\text{min}$ kann eine Erhöhung der Integrationszeit auf über 100 ms zu keiner Verbesserung der analytischen Performance führen, da das Maximum der Emissionsintensität nur für etwa 150 ms erreicht wird. Damit würde eine längere Integrationszeit dazu führen, dass vermehrt über Zeiten integriert wird, in der nicht die maximale Emissionsintensität erreicht wird und somit würde die Streuung der Werte zunehmen.
- ▶ Für Strontium wird sowohl für die Sr I- als auch die Sr II-Linie die maximale Emissionsintensität erreicht und für die selbe Zeitspanne aufrechterhalten. Da für die Sr II-Linie das Maximum früher erreicht wird und während der Brennzeit des Plasmas bereits wieder absinkt, stellt die Verwendung der Sr II-Linie die bessere Wahl für analytische Messungen dar, wenn Integrationszeiten um 100 ms verwendet werden. Für geringere Integrationszeiten können beide Linien verwendet werden und sollten anhand weiterer Einflussfaktoren wie Untergrund, interferierende Linien oder die Empfindlichkeit des Spektrometers ausgewählt werden.
- ▶ Eine Erhöhung der Flussrate führt nicht zu einer höheren Emissionsintensität und daher nicht zu einer direkten Steigerung der analytischen Leistungsfähigkeit.

Verbesserungen wären nur dadurch zu erwarten, dass das Maximum der Emissionsintensität länger bestehen bliebe und hierdurch einerseits die Integrationszeit vergrößert werden könnte, was ggf. zu einer verbesserten Nachweisgrenze führen kann. Andererseits würde die Streuung abnehmen, da das Integrationsfenster immer vollständig den Bereich maximaler Emission abdecken würde. Dies konkurriert jedoch mit einer geringeren Stabilität der Entladung bei höheren Flüssen.

4.1.4 Strom-Spannungscharakteristik

Dielektrisch behinderte Entladungen können sowohl im filamentierten als auch im homogenen Modus betrieben werden, wobei die beiden Modi über die Strom-Spannungscharakteristik der Entladung unterschieden werden können (siehe Abschnitt 2.1.2 und Abbildung 2.4). Im Folgenden soll die Strom-Spannungscharakteristik des LE-DBD näher betrachtet werden, um die elektrischen Eigenschaften der Entladung näher zu spezifizieren.

In Abbildung 4.13 ist schematisch das LE-DBD mit den Messpunkten für Strom und Spannung dargestellt. Direkt am Generator wird die Spannung mit einem Hochspannungstastkopf (Tektronix P6015, 1:1000) abgegriffen. Mittels einer Stromzange (Tektronix P6022) wird der Entladungsstrom zwischen dem Wolframdraht und dem Lastwiderstand bestimmt. Die Datenaufnahme erfolgte über eine Oszilloskopkarte (National Instruments, NI 5112) mit einer Sampling-Rate von 33,3 MS/s für 500 ms, so dass für den größten Teil eines Brennzyklus die Strom-Spannungscharakteristik aufgenommen werden konnte und die Aufnahme etwa 50 ms vor der Zündung des Zyklus begann. Als flüssige Elektrode wurde 1 M Salpetersäure mit 1 mM Strontiumnitrat mit einer Flussrate von 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ verwendet.

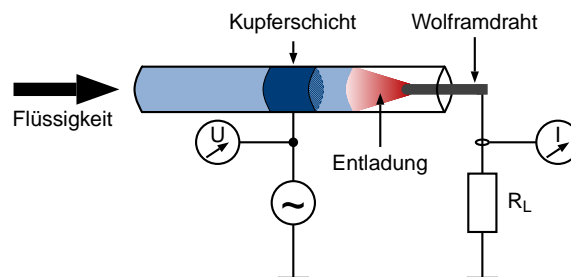


Abbildung 4.13: Messpunkte für die Strom-Spannungsmessung

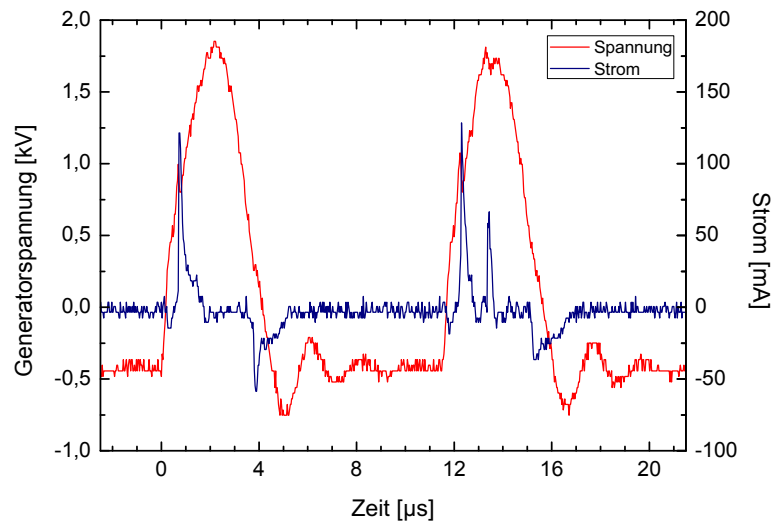


Abbildung 4.14: Charakteristischer Strom-Spannungsverlauf des LE-DBD

Ein typischer Strom-Spannungsverlauf ist in [Abbildung 4.14](#) wiedergegeben. Sowohl bei der steigenden als auch bei der fallenden Flanke des Spannungspulses findet mindestens eine Entladung statt. Bereits bei den in [Abbildung 4.14](#) gezeigten zwei Generatorpulsen wird deutlich, dass sich die Entladungspeaks von verschiedenen Pulsen stark unterscheiden, sowohl in der Anzahl der Entladungen, der Höhe der Ströme als auch in der Form des Strompeaks. Dies ist eine typische Eigenschaft von filamentierten Entladungen. Um hier also elektrische Eigenschaften des Systems zu charakterisieren, muss über eine längere Brennzeit des LE-DBDs Strom und Spannung aufgenommen werden, um aus dem zeitlichen Verlauf tendenzielle Veränderungen zu ermitteln und Muster des elektrischen Verhaltens zu erkennen.

Betrachtet man die Häufigkeit, in der je Spannungspuls ein, zwei oder drei positive Entladungspeaks auftreten (in Intervallen von 5 ms), so erkennt man in [Abbildung 4.15](#), dass mit fortschreitender Brennzeit des Plasmas zunehmend nur noch ein Entladungspeak je Spannungspuls auftritt. Das Auftreten von drei Entladungspeaks je Spannungspuls ist nur zu Beginn der Brennzeit zu beobachten. In [Abbildung 4.15](#) fallen drei unterschiedliche Bereiche auf. Im ersten Bereich bis etwa 50 ms der Brennzeit sinkt die Häufigkeit, bei dem mehr als ein Entladungspeak je Spannungspuls auftritt. Anschließend folgt eine Phase bis etwa 225 ms, wo sich die Häufigkeit des Auftretens von ein oder zwei Entladungspeaks je Spannungspuls nicht ändert, mehr als zwei Entladungspeaks treten hier bereits kaum noch auf. Anschließend geht die Entladung mehr und mehr in einen homogenen Modus mit nur einem Entladungspeak je Spannungspuls über. Bei der negativen Flanke des

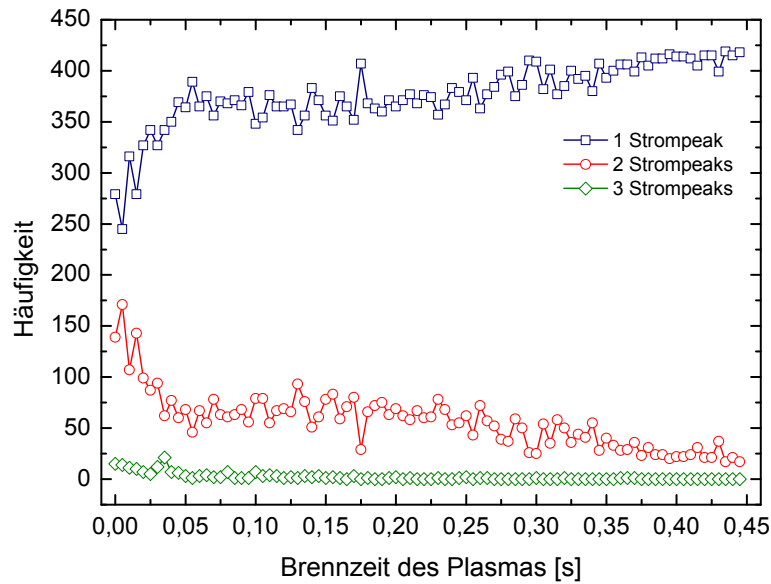


Abbildung 4.15: Verlauf der Häufigkeit von ein, zwei oder drei positiven Entladungspeaks je Spannungspuls. Die Gruppierung erfolgte in 5-ms-Intervallen.

Spannungspulses treten fast ausschließlich ein Entladungspeak auf, nur im ersten Bereich bis 50 ms sind gelegentlich zwei negative Entladungspeaks vorhanden.

Eine Veränderung des Entladungsverhalten bei fortschreitender Brennzeit ist auch in Abbildung 4.16 erkennbar, wo die Spannung beim Strommaximum des ersten Entladungspeaks eines Spannungspulses im zeitlichen Verlauf dargestellt ist. Der Verlauf beim positiven Strompeak lässt sich in zwei Bereiche einteilen. Zunächst (Bereich I-II) bleibt die Spannung im Mittel annähernd konstant, jedoch mit größerer Streuung bei den unterschiedlichen Spannungspulsen. Im zweiten Bereich (III-IV) steigt die Spannung am Entladungspeak tendenziell an, wobei die Streuung abnimmt. Dahingegen sind im Verlauf der Spannung beim negativen Strompeak insgesamt vier Bereiche zu erkennen. Im ersten Bereich sinkt die Spannung tendenziell am stärksten, gefolgt von einer Phase (Bereich II), bei der die mittlere Spannung annähernd konstant bleibt. Der Bereich III zeigt wieder einen stärkeren Abfall der Spannung, wieder gefolgt von einem Bereich (IV), wo sich die mittlere Spannung nur geringfügig ändert. Wie beim positiven Strompeak ist die Streuung im Bereich III-IV geringer, der Unterschied in der Streuung zwischen den ersten beiden und den letzten beiden Bereichen ist jedoch weniger stark ausgeprägt. Im Vergleich mit Abbildung 4.15 ist ersichtlich, dass die dort vorhandenen drei Bereiche mit denen in Abbildung 4.16 korrelieren. Aufgrund des Pulsierens der Entladung (siehe

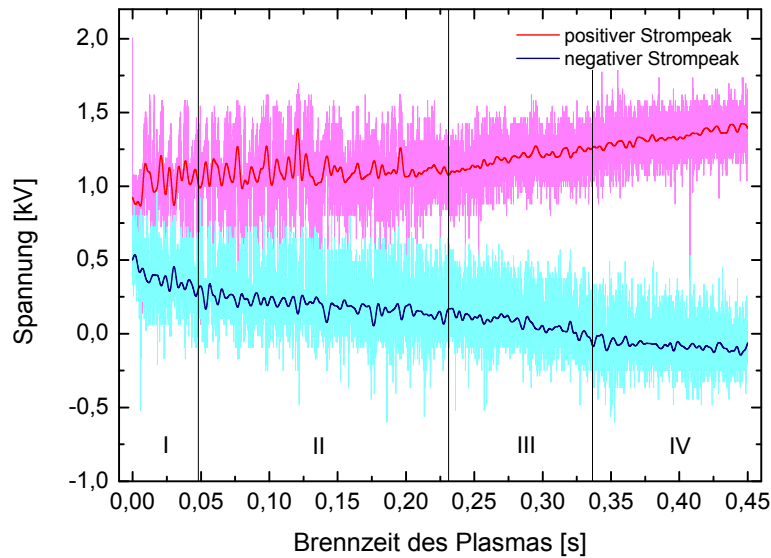


Abbildung 4.16: Spannung beim Strommaximum des ersten Entladungspeaks eines Spannungspulses. In Magenta bzw. Cyan sind die gemessenen Werte dargestellt, bei der roten und blauen Linie wurden die Messwerte mit einem FFT-Filter geglättet (300 Hz Grenzfrequenz), um den tendenziellen Verlauf zu verdeutlichen.

Abschnitt 4.1.1) ist eine Veränderung im Entladungsverhalten zu erwarten gewesen und die Dynamik sollte, wie bereits im zeitlichen Verlauf der Emissionsspektren ersichtlich (vgl. Abschnitt 4.1.3), ebenfalls in den elektrischen Eigenschaften erkennbar sein. Da bei einer Vergrößerung des Elektrodenabstandes auch die Spannung für die Zündung einer Entladung ansteigen muss, ist der Anstieg der Spannung in den Bereichen III-IV durch die zunehmende Vergrößerung des Elektrodenabstandes beim Zurücklaufen des Flüssigkeitsmeniskus zuzuordnen. Der erste Bereich in Abbildung 4.15 und 4.16 ist die Phase, wo die Entladung noch um die Wolframelektrode brennt und der zweite derjenige, so sich die Entladung zunehmend zwischen Wolframelektrode und Flüssigkeitsmeniskus ausbildet (vgl. Abbildung 4.2).

Abbildung 4.17 zeigt die zeitliche Entwicklung des Strommaximums des ersten Entladungspeaks. In der ersten Phase der Entladung tritt eine hohe Streuung der positiven Strompeaks auf (Abbildung 4.17 (a)) und konzentriert sich zunehmend um einen Bereich um 50 mA. Im späteren Verlauf steigt der Entladungsstrom tendenziell leicht an. Eine ähnliche Dreiteilung ist für den negativen Strompeak in Abbildung 4.17 (b) zu erkennen. Hier zeigt sich jedoch im ersten Bereich eine Konzentrierung um -50 mA, gefolgt von einem Bereich, in dem der Strom tendenziell sinkt und im dritten Bereich bei -70 mA

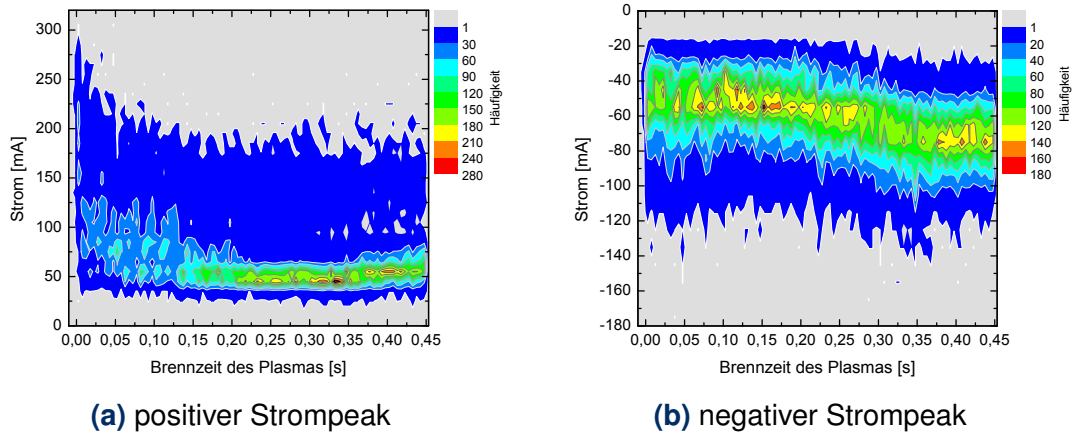


Abbildung 4.17: Zeitliche Entwicklung des Entladungsstroms. Farbige dargestellt ist die Häufigkeit, mit der ein Strommaximum des ersten Entladungspeaks auftritt, wobei die Gruppierung in x-Richtung in 5 ms-Intervallen sowie in y-Richtung in 10 mA-Intervallen erfolgte.

konzentriert ist. Positiver und negativer Strompeak zeigen also entgegengesetzte Verhalten. Die Bereiche, die hier erkennbar sind, entsprechen von den Zeiten denjenigen in Abbildung 4.16, wobei die Bereiche I-II in Abbildung 4.16 im Verlauf des Stroms keine erkennbaren Unterschiede zeigen.

Abbildung 4.18 zeigt den zeitlichen Verlauf der Ladung je Spannungspuls. Auch hier sind vier verschiedene Bereiche deutlich zu erkennen, wobei die Übergänge von I nach II sowie von III nach IV mit denen in Abbildung 4.16 übereinstimmt, der Übergang von II nach III jedoch später als in Abbildung 4.16 erfolgt. Auffällig ist, dass in den Bereichen II und IV ein Schwingen des Systems zu beobachten ist, während dies in den Bereich I und III nicht in dieser Form auftritt. Aus den Beobachtungen der Entladung könnte dieses Schwingen der Ladung durch ein Schwingen des Flüssigkeitsmeniskuses hervorgerufen werden, wohingegen der Bereich III den Übergang von der Ausbildung der Entladung zwischen dem Flüssigkeitsmeniskus und der Wolframelektrode hin zum Zurücklaufen des Flüssigkeitsmeniskus darstellen kann.

Wie bereits bei dem zeitlichen Verlauf der Emissionslinien zeigt sich auch bei der Strom-Spannungscharakteristik das Problem, Effekte, die durch das Pulsieren der Entladung entstehen von denjenigen zu trennen, deren Ursache in Veränderungen der Entladung an sich begründet liegen. Da mit zunehmender Brennzeit zunehmend nur noch eine

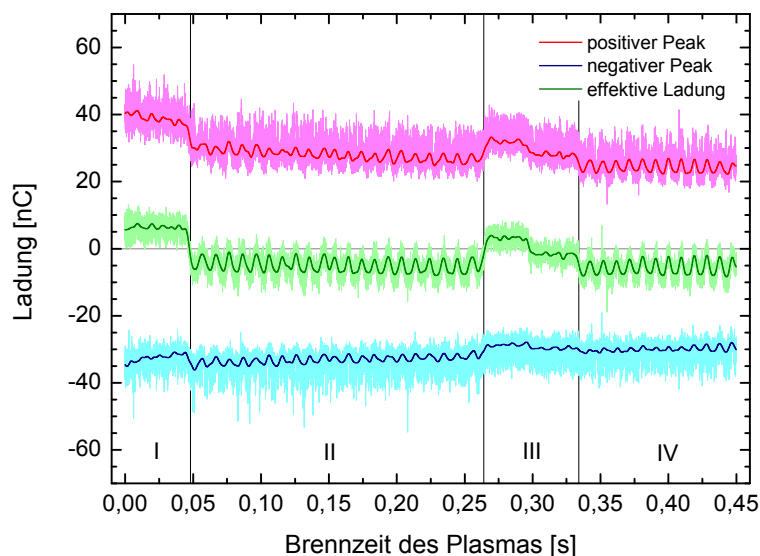


Abbildung 4.18: Zeitlicher Verlauf der Ladung je Spannungspuls. Die Ladung wurde, falls mehrere Strompeaks bei einem Spannungspuls auftreten, über alle Strompeaks integriert. Als effektive Ladung wird die Summe aus der Ladung der positiven und negativen Strompeaks bezeichnet. In Magenta, Cyan bzw. Hellgrün sind die Ladungen dargestellt, die mittels Integration aus den Messwerten bestimmt wurde, bei der roten, blauen und grünen Linie wurden die Werte mit einem FFT-Filter geglättet (300 Hz Grenzfrequenz), um den tendenziellen Verlauf hervorzuheben.

Entladung je Pulsflanke auftritt, wird dies dahingehend interpretiert, dass die Entladung von einem filamentierten in einen homogenen Modus übergeht. Auch die Beobachtung, dass die Spannung zum Zeitpunkt des Strompeaks steigt, ist aufgrund des zunehmenden Abstandes zwischen Wolframelektrode und Flüssigkeitsmeniskus verständlich. Der maximale Abstand zwischen Wolframelektrode und Flüssigkeitsmeniskus sollte dementsprechend dann erreicht werden, wenn die angelegte Spannung gerade noch ausreicht, um eine Entladung zu zünden und kann somit über die angelegte Spannung beeinflusst werden.

4.2 Variation der flüssigen Elektrode

Im bisher untersuchten LE-DBD-System wurde 1 M Salpetersäure als flüssige Elektrode verwendet. Um dieses System als Nachweissystem für die Flüssigkeitschromatographie (LC) in der biochemischen Analytik einsetzen zu können, ist ein Übergang auf

andere flüssige Elektroden notwendig, da hier andere Flüssigkeitsgemische als Eluent (Laufmittel) verwendet werden und Salpetersäure wie auch andere starke Säuren nicht eingesetzt werden. Für die Untersuchung wurden die Standardparameter des modifizierten LE-DBD aus Tabelle 3.1 verwendet und bei Bedarf in Abhängigkeit der flüssigen Elektrode angepasst.

4.2.1 Flüssige Elektrode mit Acetonitril

Ein in der chemischen Analytik gängiges, zu der Gruppe der Nitrile gehörendes, organisches Lösungsmittel ist Acetonitril (Abbildung 4.19). In wässriger Lösung wird Acetonitril, ggf. unter Zugabe von geringen Volumenanteilen Ameisen- oder Essigsäure, als Eluent in der Flüssigkeitschromatographie eingesetzt. Dabei werden üblicherweise Konzentrationsgradienten im Bereich von 0 bis 50 Vol.-% Acetonitril innerhalb eines Analyselaufs für eine verbesserte Trennung der Analyten verwendet.

Bei Verwendung von 10 Vol.-% Acetonitril mit 1 Vol.-% Ameisensäure in wässriger Lösung als flüssige Elektrode konnte ab einer Generatorspannung von 4 kV_{pp} (60 kHz) kurzzeitig ein Plasma gezündet werden. Dabei traten nur sehr lichtschwache Filamententladungen auf. Bei höheren Acetonitrilkonzentrationen im Bereich von 20 Vol.-% bis 50 Vol.-% konnte keine Entladung mehr gezündet werden. Ein Wechsel der Polarität, wobei die Wolframelektrode auf Hochspannung und die Kupferbeschichtung über den Lastwiderstand auf Masse gelegt wurde (Abbildung 4.21), führte zu keinem anderen Verhalten.

Vermutet wurde, dass dies durch die zu geringe Leitfähigkeit des Elektrolyten hervorgerufen wird. Ameisensäure dissoziiert mit einem pK_S -Wert von 3,75 nur schwach und zeigt eine wesentlich geringere Leitfähigkeit als Salpetersäure (siehe Abschnitt 2.3 und Tabelle 2.1). Acetonitril selbst bildet keine Ionen und führt dadurch bei steigender Konzentration zu einer Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit der

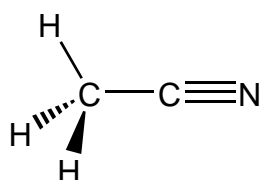


Abbildung 4.19: Struktur von Acetonitril (CH_3CN)

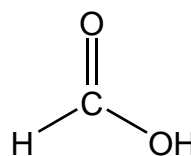


Abbildung 4.20: Struktur von Ameisensäure (HCOOH)

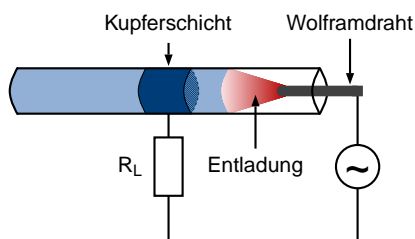


Abbildung 4.21: Konfiguration mit der Wolframelektrode auf Hochspannungsseite

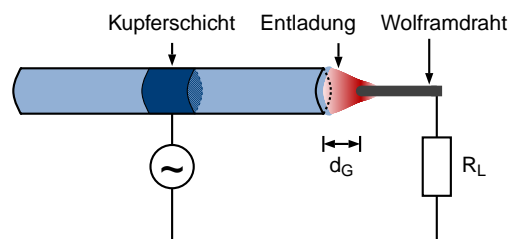


Abbildung 4.22: Konfiguration mit Wolframelektrode außerhalb der Kapillare

Lösung beträgt 2,4 mS/cm bei 20 Vol.-% Acetonitril und sinkt auf 0,82 mS/cm bei 40 Vol.-% Acetonitril – im Vergleich dazu ist die Leitfähigkeit von 1 M Salpetersäure wesentlich höher und beträgt 265 mS/cm.¹

Für den Einsatz des LE-DBD als Nachweissystem für die LC würde prinzipiell die Möglichkeit bestehen, den Flüssigkeitsstrom, der die LC verlassen hat, über ein Mikromischsystem mit Salpetersäure anzusäuern und so die Leitfähigkeit der flüssigen Elektrode zu erhöhen (siehe Abbildung 4.23). Bei der Leitfähigkeit ist die starke Abhängigkeit von der Acetonitrilkonzentration offensichtlich und auf die Wechselwirkung der polaren CN-Bindung mit den H_3O^+ -Ionen zurückzuführen. Die Verwendung einer flüssigen Elektrode mit erhöhter Leitfähigkeit, bestehend aus Acetonitril, Ameisensäure und 1 M Salpetersäure in wässriger Lösung, führte zu einer verbesserten Zündfähigkeit der Entladung. Hierdurch konnte sowohl eine wesentliche Steigerung der Lichtemission als auch eine Zündung bei höheren Acetonitrilkonzentrationen bis zu 50 Vol.-% erreicht werden. Jedoch führte die Erhöhung der Leitfähigkeit nicht zu einer Verbesserung der zeitlichen Stabilität. Zu beobachten war, dass sich innerhalb kurzer Zeit ein Flüssigkeitsfilm auf der Kapillarinneenseite ausbildete, der, vom Flüssigkeitsmeniskus ausgehend, zur Wolframelektrode wanderte und beim Erreichen der Wolframelektrode zum Erlöschen der Entladung führte.

Befindet sich die Wolframelektrode außerhalb der Kapillare (Abbildung 4.22), so konnte eine Entladung bei einem Abstand von $d_G = 300 - 500 \mu\text{m}$ zwischen der Wolframelektrode und dem Kapillarende gezündet und im Bereich weniger Minuten aufrecht erhalten werden. Bei Flüssen bis zu $20 \mu\text{L}/\text{min}$ und Spannungen ab 4 kV_{pp} zeigte sich ein pulsierendes Verhalten, analog zur flüssigen Elektrode, bei der nur 1 M Salpetersäure verwendet wurde (vgl. Abschnitt 4.1.1). Zunächst bildete sich ein Tropfen an der Kapillaröffnung und bei hinreichend kleinem Abstand zwischen Tropfen und Wolframelektrode zündete die Entladung. Bei gezündeter Entladung wurde Flüssigkeit vom Tropfen abgetragen und

¹ Die Leitfähigkeiten wurden mit einem WTW LF 537 Leitfähigkeitsmessgerät ermittelt.

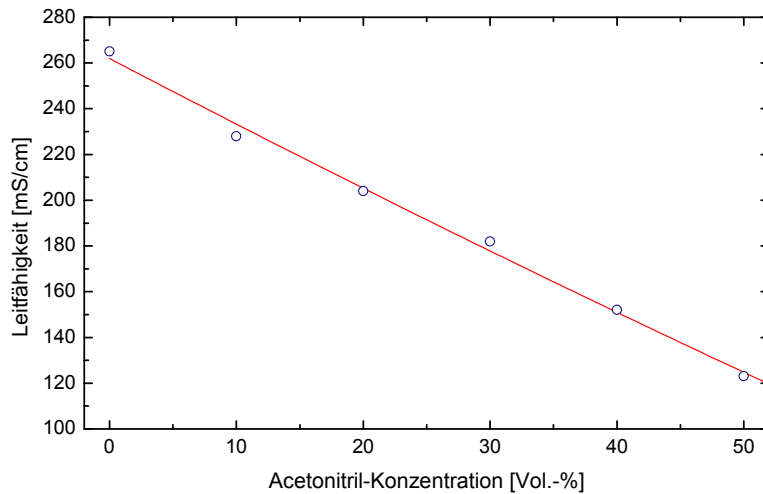


Abbildung 4.23: Leitfähigkeit von Acetonitril mit 1 Vol.-% Ameisensäure und 1 M Salpetersäure in Abhängigkeit von der Acetonitrilkonzentration

anschließend, wenn der Flüssigkeitstropfen vollständig abgetragen war, vom Flüssigkeitsmeniskus innerhalb der Kapillare, so dass sich die Entladung bis in die Kapillare hinein erstreckte. Weiterhin war eine vermehrte Bildung von Flüssigkeitstropfen außerhalb sowie eine starke Bildung von Gasblasen innerhalb der Kapillare zu beobachten, die zu einem insgesamt unruhigen Entladungsverhalten und un stetigen Pulseigenschaften führten.

Abbildung 4.24 zeigt ein Emissionsspektrum, aufgenommen mit einem OceanOptics USB4000 (Wellenlängenbereich 350 – 1050 nm) in der Konfiguration mit äußerer Wolframelektrode und einem Abstand von $d_G = 500 \mu\text{m}$. Als flüssige Elektrode wurde eine Lösung aus 28 Vol.-% Acetonitril, 0,93 Vol.-% Ameisensäure und 1 M Salpetersäure in wässriger Lösung verwendet sowie $470 \mu\text{M}$ Strontiumnitrat als Analyt eingebracht. Betrieben wurde die Entladung bei einer Frequenz von 70 kHz mit einer Spannung von $4,0 \text{ kV}_{\text{pp}}$ und einer Flußrate von $10 \mu\text{L}/\text{min}$. Im Emissionsspektrum treten wie zu erwarten intensive Emissionsbanden vom Cyanidradikal (CN) bei 358 nm, 388 nm und 419 nm auf. Ebenfalls sind starke Emissionsbanden im Bereich 550 – 800 nm zu erkennen, die weitestgehend ebenfalls dem Cyanidradikal oder Cyanidverbindungen zugeordnet werden können. Wie die Ausschnittsvergrößerung oben rechts in Abbildung 4.24 zeigt, ist eine Emission von Strontium bei 460,7 nm nicht zu beobachten, obwohl eine Strontiumkonzentration wesentlich höher als die Nachweisgrenze beim System mit Salpetersäure als flüssige Elektrode (vgl. Abschnitt 4.1.2) eingebracht wurde. Gleiches gilt für die Sr II-Linie bei

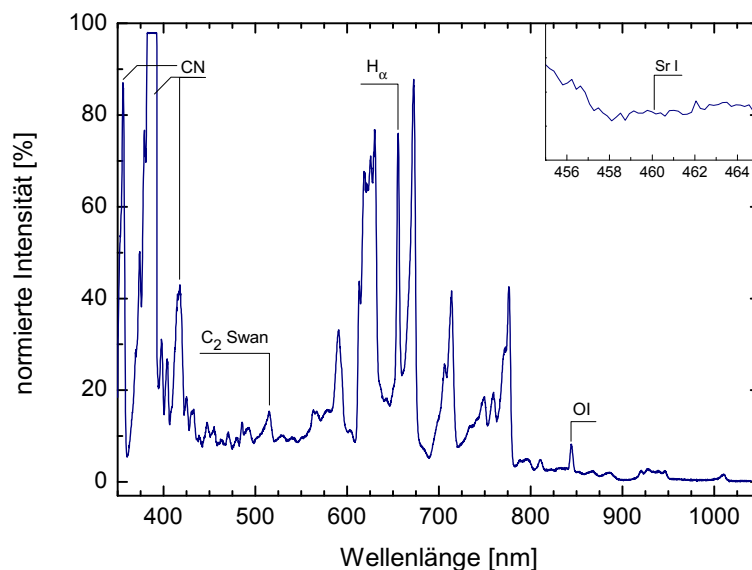


Abbildung 4.24: Emissionsspektrum in der Konfiguration mit äußerer Wolframelektrode und mit flüssiger Elektrode bestehend aus 28 Vol.-% Acetonitril, 0,93 Vol.-% Ameisensäure, 1 M Salpetersäure und 470 μ M Strontiumnitrat.

407,8 nm. Dies kann darin begründet liegen, dass bei der Konfiguration mit äußerer Wolframelektrode eine Anregung des umgebenden Stickstoffs und hierdurch die Anregung von Strontium nicht oder nur im geringen Maße erfolgt, wie dies bereits Müller⁽⁴⁾ bei der Untersuchung von verschiedenen Eindringtiefen der Wolframelektrode in die Kapillare beobachtet hat.

Mehrere Faktoren führen dazu, dass das LE-DBD mit Acetonitrilmatrix als flüssige Elektrode nicht für analytische Zwecke und insbesondere nicht als elementsensitives Nachweissystem für die LC einsetzbar ist. Die benötigte zeitliche Stabilität kann hier bei weitem nicht erreicht werden und liegt maximal im Bereich weniger Minuten. Reproduzierbare Ergebnisse und somit analytische Aussagekraft sind durch die großen Unterschiede in Brennzeit, Größe der Entladung, Verhalten der Entladung und Emission nicht gegeben. Zusätzlich führt der Verlust an Flüssigkeit durch Bildung von Tropfen auf der Außenseite der Kapillare effektiv zu einem Verlust an Analyt, der für den Nachweis nicht mehr zur Verfügung steht und somit die erreichbare Nachweisgrenze verschlechtert, sowie die Unsicherheit bei quantitativen Bestimmungen vergrößert wird. Eine weitere Einschränkung ergibt sich aus dem Emissionsspektrum, wodurch die vielen Emissionsbanden von Acetonitril, Ameisensäure bzw. den gebildeten Radikalen der analytisch nutzbare Bereich auf Wellenlängen ab etwa 800 nm eingeschränkt ist.

4.2.2 Flüssige Elektrode mit Methanol

Methanol (Abbildung 4.25) ist die einfachste Alkoholverbindung, leicht flüchtig und in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Die polare funktionelle Hydroxylgruppe ($-OH$) bestimmt im Wesentlichen die chemischen Eigenschaften. In der chemischen Analytik wird es unter anderem anstelle von Acetonitril als Eluent in der Flüssigkeitschromatographie eingesetzt.

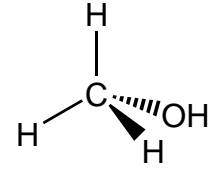


Abbildung 4.25: Struktur von Methanol

Aus den Erkenntnissen mit der flüssigen Elektrode aus einer Acetonitrilmatrix und der nur geringen Leitfähigkeit von Methanol – die Acidität von Methanol liegt mit einem pK_s -Wert von 16,0 im selben Bereich wie Wasser, vgl. Tabelle 2.1 in Abschnitt 2.3 – wurde die Leitfähigkeit der Methanolmatrix direkt durch Zugabe von 1 M Salpetersäure erhöht. Da Ameisensäure nur schwach dissoziiert, vgl. Tabelle 2.1, und die Leitfähigkeit der Matrix im Verhältnis zum Einfluss der Salpetersäure nicht wesentlich verändert, wurde auf eine Zugabe von Ameisensäure verzichtet. Als flüssige Elektroden wurden die Zusammensetzungen

- ▶ 20 Vol. -% Methanol, 1 M Salpetersäure und 500 μ M Strontiumnitrat
- ▶ 40 Vol. -% Methanol, 1 M Salpetersäure und 300 μ M Strontiumnitrat

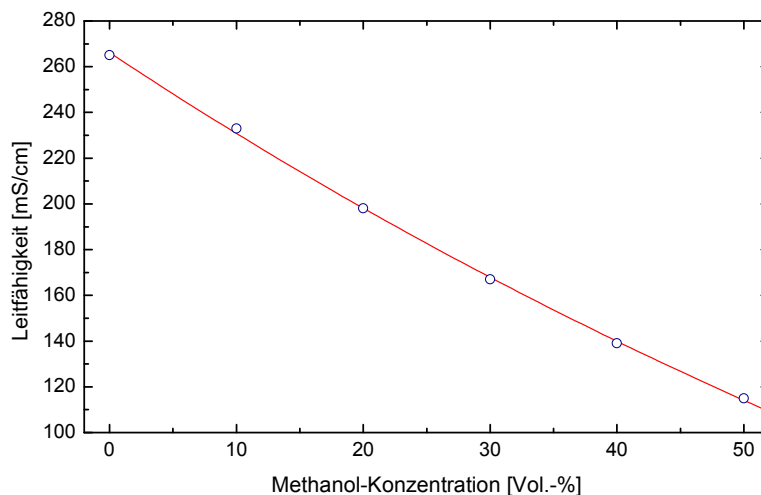


Abbildung 4.26: Leitfähigkeit von Methanol mit 1 M Salpetersäure in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration

in wässriger Lösung untersucht, wobei für das LE-DBD System die Standardkonfiguration mit der Wolframelektrode innerhalb der Kapillare eingesetzt wurde.

Die Leitfähigkeit von Methanollösungen (Abbildung 4.26) zeigen ein ähnliches Verhalten wie bei der Acetonitrillösung (Abbildung 4.23). Aufgrund der Wechselwirkung zwischen der polaren Hydroxylgruppe und den Oxonium-Ionen nimmt die Leitfähigkeit mit zunehmender Methanolkonzentration ab, wobei der Abfall der Leitfähigkeit aufgrund der vergleichbaren Polarität der Hydroxylgruppe gegenüber der Nitrilgruppe⁽⁵³⁾ ähnlich ausfällt. Eine Zündung und pulsierende Aufrechterhaltung der Entladung war für beide untersuchten Methanolkonzentrationen bei Spannungen im Bereich 3 – 4 kV_{pp} und Generatorfrequenzen im Bereich 50 – 90 kHz bei einer Flussrate von 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ möglich. Der Einfluss von Spannung und Frequenz zeigte auf die Entladung kein eindeutiges Verhalten. Während bei 40 Vol.-% Methanol die Homogenität sowie die Emissionsintensität der Entladung bei steigender Frequenz abnimmt, hat dies bei 20 Vol.-% Methanol nur einen geringen Einfluss. Dahingegen ist das Pulsieren der Entladung bei 20 Vol.-% Methanol wesentlich stärker ausgeprägt. Bei beiden Methanolkonzentrationen steigt die zeitliche Stabilität bei zunehmender Frequenz und abnehmender Spannung, wobei sich die Elektrode mit der geringeren Methanolkonzentration als wesentlich stabiler zeigte.

Eine Besonderheit bei der Verwendung von Methanolmatrizen als flüssige Elektrode war die Ausbildung eines zusätzlichen »Dunkelraums«. Die Entladung brannte nicht mehr zwischen dem Flüssigkeitsmeniskus und der Wolframelektrode, sondern begann ein Stück vor dem Flüssigkeitsmeniskus (siehe Abbildung 4.27). Eine Abhängigkeit der Länge dieses »Dunkelraums« von der angelegter Spannung oder eingestellten Generatorfrequenz konnte nicht beobachtet werden. Dafür zeigte sich eine proportionale Abhängigkeit dieser Länge von der Methanolkonzentration. Eine proportionale Abhängigkeit zwischen der Plasmagröße und der angelegten Spannung konnte beobachtet werden, wohingegen bei der Generatorfrequenz kein eindeutiger Einfluss auf die Plasmagröße ersichtlich wurde. Anders als bei der flüssigen Elektrode nur mit Salpetersäure schwankte die maximale Größe des Plasmas von verschiedenen Brennphasen um bis zu 500 μm . Der beobachtete

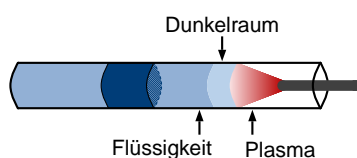


Abbildung 4.27: Schematische Darstellung des »Dunkelraums«

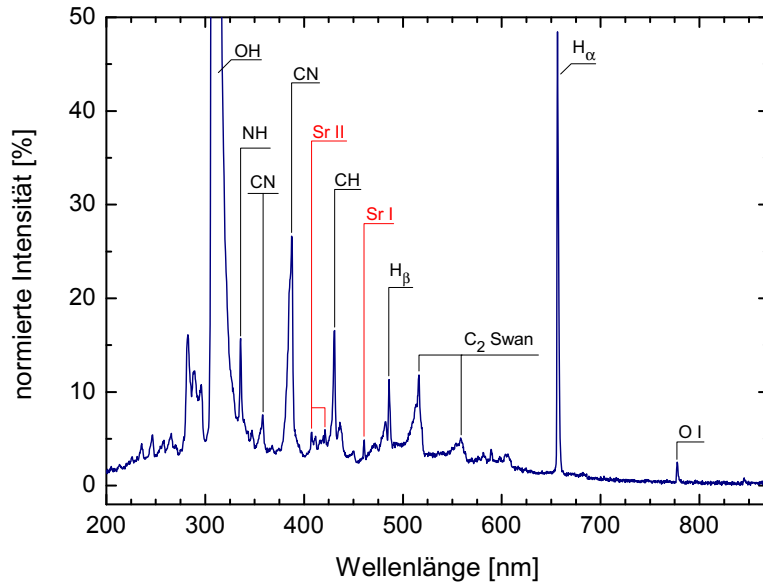


Abbildung 4.28: Emissionsspektrum mit flüssiger Elektrode bestehend aus 40 Vol.-% Methanol, 1 M Salpetersäure und 300 μM Strontiumnitrat

»Dunkelraum« wird als Bereich interpretiert, in dem sich auf der Innenseite der Kapillare ein Flüssigkeitsfilm ausbildet und die Grenze dieses Flüssigkeitsfilms die effektive flüssige Elektrode darstellt, so dass die Entladung zwischen dieser effektiven Elektrode und der Wolframelektrode brennt. Ursächlich für die Ausbildung des Flüssigkeitsfilms wird die hohe Flüchtigkeit von Methanol angesehen, wodurch die beobachtete Vergrößerung des »Dunkelraums« bei zunehmender Methanolkonzentration plausibel erklärt werden kann.

Das Emissionsspektrum in Abbildung 4.28 wurde bei einer angelegten Spannung von 3,6 kV_{pp}, einer Generatorfrequenz von 80 kHz und einer Flussrate von 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ mit einem OceanOptics USB2000 (Wellenlängenbereich: 200 – 850 nm) aufgenommen. Verwendet wurde dabei eine Lösung aus 40 Vol.-% Methanol in 1 M Salpetersäure mit 300 μM Strontiumnitrat als flüssige Elektrode. Wie bei dem Emissionsspektrum in Abbildung 4.5 ist eine intensive Hydroxyl-Emission bei 309 nm zu beobachten, ebenso die H α - und H β -Balmerübergänge, atomarer Sauerstoff (O I, 777 nm) sowie Emissionen vom Nitrenradikal bei 336/337 nm. Auffällig ist an dem Emissionsspektrum, dass neben dem CH-Radikal, welches aus der teilweisen Dissoziation von Methanol entstehen kann, durch Dissoziation und anschließender Rekombination Cyanid- und C₂-Radikale in nicht unerheblichen Umfang synthetisiert werden (Cyanid (CN) bei 358 nm und 388 nm, C₂ Swan-Bänder bei 515 nm und 560 nm). Vom Strontium sind sowohl die Sr I-Linie bei 460,7 nm als auch die

beiden Sr II-Linien bei 407,8 nm und 421,6 nm vorhanden, wobei die Sr II-Linien stark mit den umgebendem Untergrund interferieren.

Anders als bei der Verwendung von Acetonitrillösungen ist bei der Verwendung von Methanollösungen der Nachweis von gelöstem Strontium möglich, wobei die Möglichkeit der Anregung von Strontium darauf zurückgeführt wird, dass die Entladung mit Methanol innerhalb der Kapillare gezündet werden kann. Vielfältige Emissionen der Flüssigkeitsmatrix führen zu einem hohen Hintergrundsignal und schränken den nutzbaren Bereich für den analytischen Einsatz auf Wellenlängen ab ungefähr 600 nm ein, wie Abbildung 4.28 deutlich zeigt.

Die Verwendung von methanolhaltigen Eluenten als flüssige Elektrode zeigt, neben den Einschränkungen durch das Emissionsspektrum, mehrere Eigenschaften, die den Einsatz im analytischen Kontext einschränken oder sogar unmöglich machen. Aufgrund der zu geringen zeitlichen Stabilität im Bereich von Minuten ist ein Einsatz des LE-DBD mit Methanolmatrix als Nachweissystem für die LC nicht möglich. Sowohl die Betriebsparameter für die Entladung, wie beispielsweise die Generatorspannung, als auch die Eigenschaften der Entladung zeigen eine starke Abhängigkeit von der Methanolkonzentration. Eine entsprechende Einstellung und reproduzierbare Bedingungen sind bei Verwendung von Konzentrationsgradienten, wie sie üblicherweise in der LC zur Verbesserung der Trennleistungen eingesetzt werden, wenn überhaupt, nur mit größerem Aufwand an Steuer- und Regelungstechnik möglich. Weiterer Nachteil der Methanolmatrix ist die mangelnde Reproduzierbarkeit aufgrund von Schwankungen der Plasmagröße bei verschiedenen Brennzyklen, was zu stärker schwankenden Emissionsintensitäten und somit zu einer schlechteren analytischen Performance führt.

4.2.3 Flüssige Elektrode mit Tetramethylammoniumchlorid

Nach den bisherigen Erkenntnissen mit verschiedenen Matrizen als flüssige Elektrode, insbesondere mit der Acetonitrilmatrix, ist die Frage offen, ob für die Zündung und Aufrechterhaltung der LE-DBD Entladung die Leitfähigkeit, die Acidität oder andere physikalische und chemische Eigenschaften der Matrix wesentliche Einflussgrößen darstellen. Die Verwendung eines Salzes in wässriger Lösung, welches die Leitfähigkeit der flüssigen Elektrode erhöht, jedoch keine Säure bzw. Base darstellt (vgl. Abschnitt 2.3), kann dazu beitragen, dieser Fragestellung näher auf den Grund zu gehen. Ein solches Salz ist Tetramethylammoniumchlorid und wird nachfolgend verwendet.

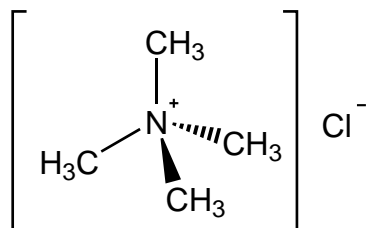


Abbildung 4.29: Struktur von Tetramethylammoniumchlorid (TMACl)

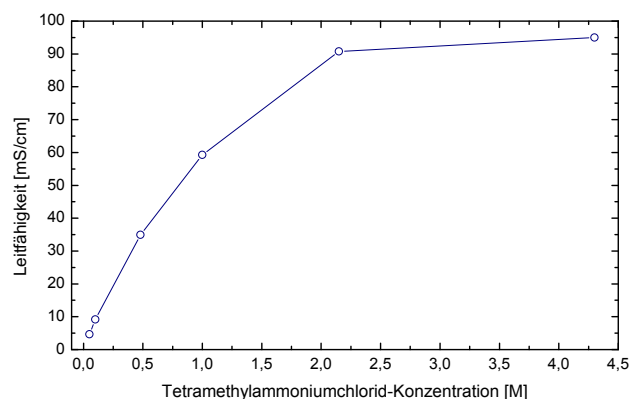


Abbildung 4.30: Elektrische Leitfähigkeit von TMACl in wässriger Lösung

Tetramethylammoniumchlorid (TMACl) ist eine organische quartäre Ammoniumverbindung, bei der die vier Valenzen des Stickstoffatoms organisch gebunden sind. Bei TMACl bilden vier Methylreste mit dem Stickstoff zusammen das Kation und Chlor das zugehörige Anion (Abbildung 4.29). Verwendung findet TMACl unter anderem als Katalysator für Anionen bei der Phasentransferkatalyse. Beim »Hydraulic Fracturing«-Verfahren zur Förderung von unkonventionellem Erdgas ist der Einsatz von TMACl aufgrund der als giftig und wassergefährdenden Einstufung umstritten.²

In wässriger Lösung bilden das Tetramethylammoniumkation und das Chloridanion die beweglichen Ladungsträger und stellt somit einen echten Elektrolyten dar (vgl. Abschnitt 2.3). Die elektrische Leitfähigkeit ist hier nur auf die Wanderung von Kationen und Anionen zurückzuführen und ist in Abbildung 4.30 in Abhängigkeit der TMACl-Konzentration wiedergegeben, wobei die Leitfähigkeit mittels eines WTW LF 537 Leitfähigkeitsmessgerätes bestimmt wurde. Dabei steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender TMACl-Konzentration kontinuierlich an und zeigt ein Sättigungsverhalten, welches durch die zunehmende Wechselwirkung der Ionen bei steigender TMACl-Konzentration hervorgerufen wird.

In Tabelle 4.2 sind die verwendeten Parameter aufgeführt. Bei einer TMACl-Konzentration von 4,3 M brannte das Plasma für mehrere Minuten stabil mit nur geringem Pulsverhalten,

² Siehe hierzu u. a. den Bericht »US-Konzern presste giftige Chemikalien in Niedersachsens Boden« von S. Schultz in SpiegelOnline (05.11.2010, <http://www.spiegel.de/wirtschaft/unternehmen/0,1518,725697,00.html>) und die Kleine Anfrage der Abgeordneten Krischer et al. an die Bundesregierung über den »Einsatz von Chemikalien bei Probebohrungen nach unkonventionellem Erdgas« (11.11.2010, Drucksache 17/3761, <http://dip21.bundestag.de/dip21/btd/17/037/1703761.pdf>).

Tabelle 4.2: Verwendete Parameter für flüssige Elektrode mit TMACl

TMACl-Konzentration:	0,05 M; 0,1 M; 0,5 M; 1 M; 2,15 M; 4,3 M
Flussrate:	10 μ L/min
Generatorspannung:	3,2 kV
Generatorfrequenz:	86 kHz
Spektrometer:	OceanOptics USB 4000 (200 nm – 900 nm)

wobei innerhalb der Brennphase das Plasma kurzzeitig erlischt, so dass ein Flackern zu beobachten war. Auf dem Wolframdraht bildete sich in der Nähe der Kapillaröffnung im Laufe der Brennzeit ein zähflüssige, milchig-ockerfarbener Tropfen. Dieser wuchs mit zunehmender Brennzeit, da ein größerer Teil der Flüssigkeit nicht in die Gasphase überging, sondern als Tropfen aus der Kapillare gespritzt wurde. Innerhalb der Kapillare wie auch auf der Außenseite bildeten sich starke Salzablagerungen aus.

Während bei 2,15 M und 1 M TMACl keine stabile Entladung gezündet werden konnte, war dies bei 0,5 M TMACl wieder möglich. Hier zeigt sich – analog zur flüssigen Elektrode mit Salpetersäure – ein pulsierender Charakter, wobei das Plasma weitestgehend homogen erscheint und die bekannte Trapezform annahm. Die Stabilität dieser Entladung lag im Bereich von 5 min, anschließend sank die Stabilität und es traten mehr instabile Phasen auf, die sich zunächst selbst regulierten. Dauerhafte Salzablagerungen konnten nicht beobachtet werden, jedoch eine stärkere Kohlenstoffablagerung im Bereich der Kapillaröffnung. Vielmehr bildete sich, wie in Abbildung 4.31 gezeigt, beim Zünden der Entladung eine Salzschrift innerhalb der Kapillare, die während der Brennphase zunächst zu einem schmalen Salzring abgebaut wurde und dann dem zurückwandernden Flüssigkeitsmeniskus folgte.

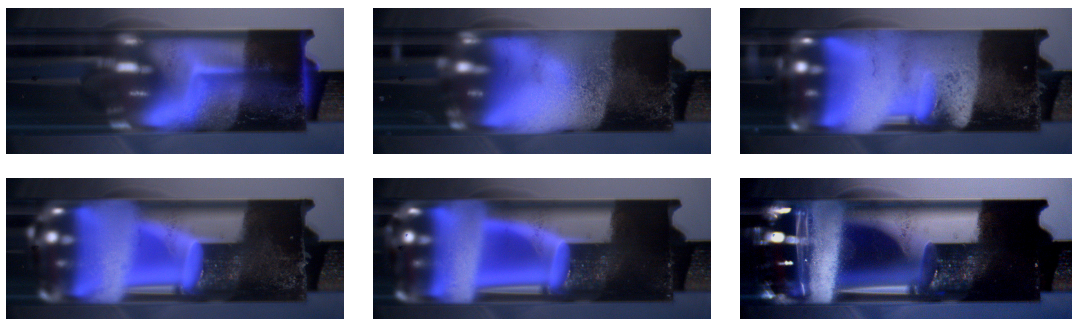


Abbildung 4.31: Pulsierende Entladung bei Verwendung von 0,5 M TMACl

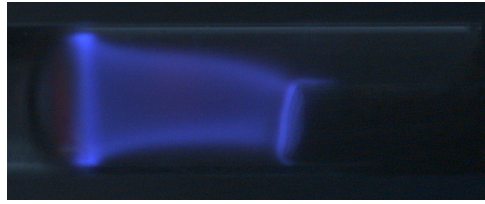


Abbildung 4.32: Ausbildung des Rings an der Flüssigkeitselektrode bei 0,1 M TMACl

Bei weiterer Reduktion der TMACl-Konzentration bis auf 0,05 M zeigt die Entladung weiterhin einen pulsierenden Charakter, wobei ebenfalls die Stabilität mit zunehmender Brennzeit abnimmt, in zeitweise instabile Phasen übergeht und schließlich zum Erlöschen der Entladung führt. Die Homogenität der Entladung sinkt bei Reduzierung der TMACl-Konzentration – die Intensität innerhalb des Entladungsvolumens nimmt ab, während die Grenzen des Entladungsvolumens heller werden. Insbesondere bildete sich ein deutlicher heller Ring am Flüssigkeitsmeniskus aus (siehe Abbildung 4.32).

Abbildung 4.33 zeigt typische Emissionsspektren von TMACl bei unterschiedlichen Konzentrationen. Starke Emissionen vom Cyanidradikal (CN) sind bei 358 nm, 388 nm und 419 nm zu beobachten, während die Emission von Kohlenwasserstoff (CH) bei 431 nm trotz der hohen Anzahl an Methylgruppen im TMACl sehr gering ausfällt. Wie

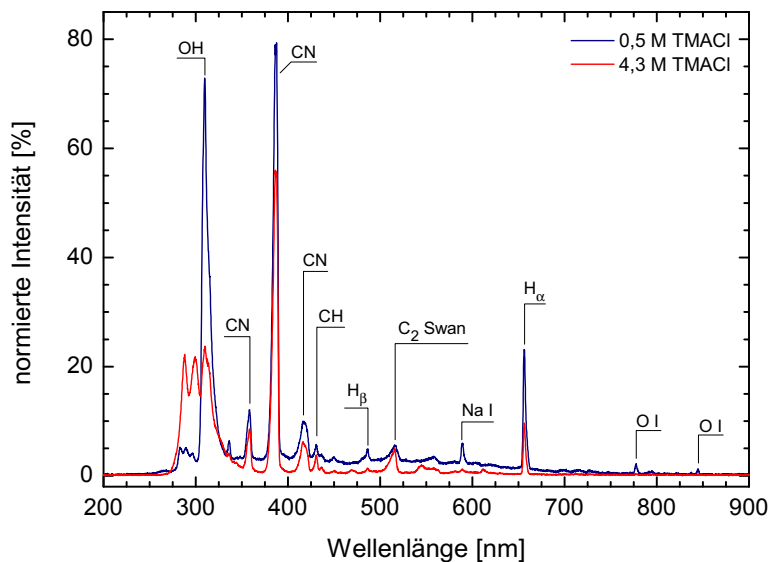


Abbildung 4.33: Emissionsspektrum von 0,5 M und 4,3 M TMACl bei 3,2 kV, 86 kHz und einer Flussrate von 10 $\mu\text{L}/\text{min}$

bereits bei Methanol erfolgt auch bei TMACl die Bildung von C_2 , erkennbar durch das C_2 -Swan Band bei 515 nm und steigt bei höherer TMACl-Konzentration. Die Unterschiede der beiden Spektren, insbesondere bei der Hydroxidemission um 300 nm sowie des geringeren Kontinuumuntergrunds bei 4,3 M TMACl, stellen einen deutlichen Hinweis auf wesentlich veränderte Entladungs- und Plasmabedingungen dar.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass für die Zündung und Aufrechterhaltung der LE-DBD eine saure Umgebung nicht notwendig ist. Die Verfügbarkeit von Oxonium-Ionen stellt also keine entscheidende Einflussgröße für die Entladung dar. Andererseits ist die Leitfähigkeit der flüssigen Elektrode ebenfalls kein Kriterium, ob eine Entladung gezündet und aufrecht erhalten werden kann. Obwohl sich die Leitfähigkeit bei höheren TMACl-Konzentrationen nur noch geringfügig ändert, vgl. Abbildung 4.30, ist eine Zündung bei sehr hohen Konzentrationen (4,3 M TMACl) möglich, während dies im Bereich 1 – 2,3 M TMACl nicht möglich war. Für geringe TMACl-Konzentrationen liegt die Leitfähigkeit der Lösung sogar nur im Bereich weniger mS/cm (im Vergleich dazu beträgt die Leitfähigkeit der Elektrode mit 1 M Salpetersäure bei 265 mS/cm) und eine Zündung und pulsierende Aufrechterhaltung der Entladung ist möglich, wobei hier keine Änderung der Generatorspannung bzw. -frequenz notwendig war. Im Vergleich dazu konnte die flüssige Elektrode mit Acetonitril und Ameisensäure, bei der die Leitfähigkeit im vergleichbaren Bereich liegt, nicht gezündet und aufrechterhalten werden (siehe Abschnitt 4.2.1). Weitere physikalische und chemische Eigenschaften der flüssigen Elektrode müssen also wesentliche Einflussgrößen für die Zündung und die Aufrechterhaltung der LE-DBD darstellen.

4.3 Untersuchung an Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallen

Wie bereits in Abschnitt 4.1.2 gezeigt, kann mithilfe des LE-DBD in der flüssigen Elektrode gelöstes Strontium mit einer guten Sensitivität nachgewiesen werden. Für mögliche Anwendungsgebiete stellt sich die Frage, ob dies auch für andere Metalle erreicht werden kann. Bereits Tombrink et al.⁽³⁾ zeigten, dass neben Strontium auch Blei und Quecksilber mit dem (unmodifizierten) LE-DBD nachweisbar sind. Gibt es vielleicht auch systematische Zusammenhänge zwischen Metallen einer Gruppe? Im Folgenden werden die Untersuchungen an Alkali- und Erdalkalimetallen sowie an Silber als weiterer Vertreter der Übergangsmetalle vorgestellt und diskutiert. Zur besseren Übersicht und der

Tabelle 4.3: Verwendete Metallsalze

Substanz	Summenformel	molare Masse [g/mol]
Lithiumhydroxid-Monohydrat	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	41,96
Magnesiumnitrat-Hexahydrat	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	256,41
Kaliumchlorid	KCl	74,56
Calciumchlorid-Dihydrat	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	147,02
Rubidiumchlorid	RbCl	120,92
Strontiumnitrat	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,63
Cäsiumchlorid	CsCl	168,36
Bariumchlorid-Dihydrat	$\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	244,28
Silbernitrat	AgNO_3	169,87

zusammenhängenden Darstellung sind die Ergebnisse aus Abschnitt 4.1.2 für Strontium mit aufgenommen worden.

Aus der Gruppe der Alkalimetalle wurden Lithium, Kalium, Rubidium und Cäsium untersucht. Auf Natrium ist verzichtet worden, da sich die Einschleppung von Natriumverunreinigungen, die zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen würden, nur schwer verhindern lassen. Bei den Erdalkalimetallen sind zusätzlich die Elemente Magnesium, Calcium und Barium untersucht worden. Beryllium als erstes Element aus der Gruppe der Erdalkalimetalle ist aufgrund der sehr hohen Toxizität und Karzinogenität des Elements, seiner Oxide und Salze nicht verwendet worden.

Die verwendeten Metallsalze sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Aus 100 mM Stammlösungen in 1 M Salpetersäure wurden Konzentrationsreihen im Bereich von 1 μM bis 10 mM mit jeweils zwei Konzentrationen je Dekade hergestellt. Für das LE-DBD wurden die Betriebsparameter aus Tabelle 3.1 verwendet und als Spektrometer ein OceanOptics USB4000 (200 – 900 nm) eingesetzt. Bei den Alkali- und Erdalkalimetallen wurden je Konzentration für 45 s Spektren mit einer Integrationszeit von 100 ms aufgenommen. Eine Übersicht der intensivsten Emissionslinien der Elemente mit den entsprechenden Übergängen und Energieniveaus zeigt Tabelle 4.4. Für Silber musste die Integrationszeit auf 25 ms reduziert werden, da andernfalls die sehr intensive OH-Bande bei 309 nm sehr breit wird und eine Bestimmung der Nachweisgrenze über die intensive 338 nm-Silberlinie unmöglich wurde.

Tabelle 4.4: Emissionslinien der beobachteten Übergänge. Hervorgehoben sind die Übergänge, die für die Bestimmung der Nachweisgrenze verwendet wurden. (Quelle:^(43,54))

Element		λ [nm]	E_i [eV]	–	E_k [eV]	Übergang	
Lithium	Li I	610,4	1,848	–	3,879	$1s^2 2p^2 P_{\{1/2,3/2\}}^o \leftarrow 1s^2 3d^2 D_{3/2}$	
	Li I	670,8	0,0	–	1,848	$1s^2 2s^2 S_{1/2} \leftarrow 1s^2 2p^2 P_{\{1/2,3/2\}}^o$	
Kalium	K I	766,5	0,0	–	1,617	$3p^6 4s^2 S_{1/2} \leftarrow 3p^6 4p^2 P_{3/2}^o$	
	K I	769,9	0,0	–	1,610	$3p^6 4s^2 S_{1/2} \leftarrow 3p^6 4p^2 P_{1/2}^o$	
Rubidium	Rb I	780,0	0,0	–	1,589	$4p^6 5s^2 S_{1/2} \leftarrow 4p^6 5p^2 P_{3/2}^o$	
	Rb I	794,8	0,0	–	1,560	$4p^6 5s^2 S_{1/2} \leftarrow 4p^6 5p^2 P_{1/2}^o$	
Cäsium	Cs I	852,1	0,0	–	1,455	$5p^6 6s^2 S_{1/2} \leftarrow 5p^6 6p^2 P_{3/2}^o$	
	Cs I	894,3	0,0	–	1,386	$5p^6 6s^2 S_{1/2} \leftarrow 5p^6 6p^2 P_{1/2}^o$	
Magnesium	Mg II	279,7	0,0	–	4,434	$2p^6 3s^2 S_{1/2} \leftarrow 2p^6 3p^2 P_{3/2}^o$	
	Mg II	280,3	0,0	–	4,422	$2p^6 3s^2 S_{1/2} \leftarrow 2p^6 3p^2 P_{1/2}^o$	
	Mg I	285,2	0,0	–	4,345	$2p^6 3s^2 \ ^1S_0 \leftarrow 3s 3p \ ^1P_1^o$	
	Mg I	382,9	2,709	–	5,946	$3s 3p \ ^3P_0^o \leftarrow 3s 3d \ ^3D_1$	
	Mg I	383,2	2,712	–	5,946	$3s 3p \ ^3P_1^o \leftarrow 3s 3d \ ^3D_2$	
	Mg I	383,8	2,717	–	5,946	$3s 3p \ ^3P_2^o \leftarrow 3s 3d \ ^3D_3$	
	Mg I	516,7	2,709	–	5,108	$3s 3p \ ^3P_0^o \leftarrow 3s 4s \ ^3S_1$	
	Mg I	517,3	2,712	–	5,108	$3s 3p \ ^3P_1^o \leftarrow 3s 4s \ ^3S_1$	
	Mg I	518,4	2,717	–	5,108	$3s 3p \ ^3P_2^o \leftarrow 3s 4s \ ^3S_1$	
	Calcium	Ca II	393,4	0,0	–	3,151	$3p^6 4s^2 S_{1/2} \leftarrow 3p^6 4p^2 P_{3/2}^o$
		Ca II	396,8	0,0	–	3,123	$3p^6 4s^2 S_{1/2} \leftarrow 3p^6 4p^2 P_{1/2}^o$
		Ca I	422,7	0,0	–	2,932	$3p^6 4s^2 \ ^1S_0 \leftarrow 3p^6 4s 4p \ ^1P_1^o$
	Strontium	Sr II	407,8	0,0	–	3,040	$4p^6 5s^2 S_{1/2} \leftarrow 4p^6 5p^2 P_{3/2}^o$
Sr II		421,6	0,0	–	2,941	$4p^6 5s^2 S_{1/2} \leftarrow 4p^6 5p^2 P_{1/2}^o$	
Sr I		460,7	0,0	–	2,690	$4p^6 5s^2 \ ^1S_0 \leftarrow 4p^6 5s 5p \ ^1P_1^o$	
Barium	Ba II	455,4	0,0	–	2,722	$5p^6 6s^2 S_{1/2} \leftarrow 5p^6 6p^2 P_{3/2}^o$	
	Ba II	493,4	0,0	–	2,512	$5p^6 6s^2 S_{1/2} \leftarrow 5p^6 6p^2 P_{1/2}^o$	
	Ba I	553,5	0,0	–	2,239	$5p^6 6s^2 \ ^1S_0 \leftarrow 5p^6 6s 6p \ ^1P_1^o$	
Silber	Ag I	328,1	0,0	–	3,778	$4d^{10} 5s^2 S_{1/2} \leftarrow 4d^{10} 5p^2 P_{3/2}^o$	
	Ag I	338,3	0,0	–	3,664	$4d^{10} 5s^2 S_{1/2} \leftarrow 4d^{10} 5p^2 P_{1/2}^o$	
	Ag I	520,9	3,664	–	6,044	$4d^{10} 5p^2 P_{1/2}^o \leftarrow 4d^{10} 5d^2 D_{3/2}$	
	Ag I	546,6	3,778	–	6,046	$4d^{10} 5p^2 P_{3/2}^o \leftarrow 4d^{10} 5d^2 D_{5/2}$	

4.3.1 Phänomenologische Beschreibung der Emissionsspektren

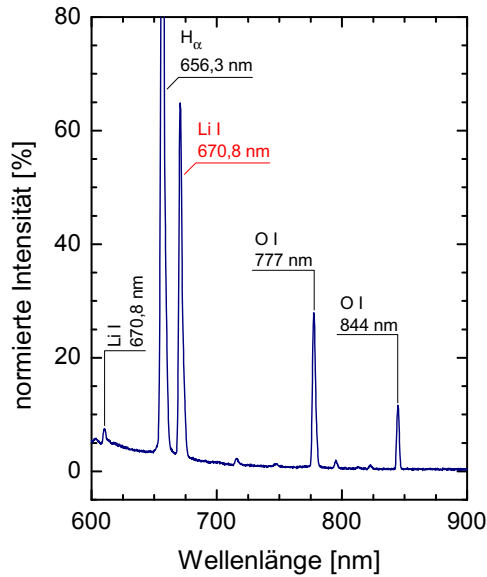
Im Spektrum der Alkalimetallen (Abbildung 4.34) sind nur Emissionen von neutralen Atomen zu beobachten. Abgesehen von Lithium sind ausschließlich Emissionen der Übergänge von den beiden np -Niveaus auf den Grundzustand (ns -Niveau) mit Anregungsenergien unter 2 eV sichtbar (vgl. Tabelle 4.4). Die ersten angeregten Zustände von einfach ionisierten Alkalimetallen beginnen bei Cäsium ab 13 eV bis hin zu 60 eV bei Lithium, so dass beobachtbare Übergänge von Alkalimetallionen aufgrund der hohen Anregungsenergie nicht zu erwarten sind.

Dahingegen zeigen die Erdalkalimetalle ein wesentlich komplexeres Spektrum (Abbildung 4.35 (a)-(c) und Abbildung 4.5). Bei den neutralen Atomen treten neben der Emission des Übergangs vom np -Niveau (mit dem Term $^1P_1^o$) auf den Grundzustand (ns -Niveau) auch Emissionen von höher angeregten Zuständen auf. Weiterhin sind intensive Linien von einfach-geladenen Ionen sichtbar (Übergänge von np -Niveaus auf den ns -Grundzustand). Zusätzlich zeigen sich im Spektrum von Calcium, Strontium und Barium Molekülemissionen von den Oxiden bzw. Hydroxiden, wobei die Intensität von Calcium über Strontium nach Barium stark abnimmt und die Wellenlänge, bei denen die Molekülbanden auftreten, zunehmen. Magnesium zeigt keine Oxidemission, wie dies auch in der AAS beobachtet wird.⁽⁵²⁾

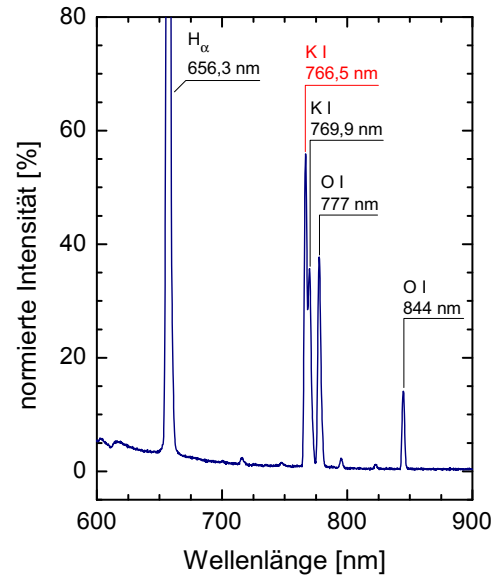
Das Emissionsspektrum von Silber in Abbildung 4.35 (d) zeigt ein ähnliches Verhalten wie diejenigen der Alkalimetalle, was durch die Ähnlichkeit mit den Alkalimetallen aufgrund des einzelnen Elektrons auf der äußersten s -Schale auch zu erwarten ist. Im Unterschied zu den meisten Alkalimetallen sind jedoch auch Übergänge von höher angeregten Niveaus, die nicht auf den Grundzustand zurückfallen, beobachtbar (vgl. Tabelle 4.4). Wie bei den Alkalimetallen sind weder Emissionen von Ionen noch von Molekülbanden vorhanden.

4.3.2 Bestimmung der Nachweisgrenzen

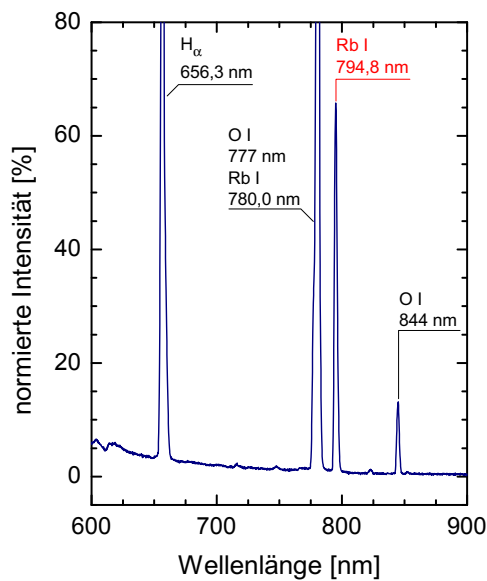
Die Nachweisgrenzen sind wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben bestimmt worden. Diese sind in Tabelle 4.5 mit der verwendeten Emissionslinie und der maximalen Konzentration des Analyten, die aufgrund des Messbereiches des Spektrometers berücksichtigt wurde, zusammengefasst. Wie bereits bei der Kalibrationsfunktion für Strontium zeigen auch die Kalibrationsfunktionen für die anderen hier untersuchten Elemente einen nicht-linearen Verlauf, so dass dieses Verhalten nicht durch die Bildung der Oxide, wie es bei den Erdalkalimetallen beobachtet wird, hervorgerufen werden kann.



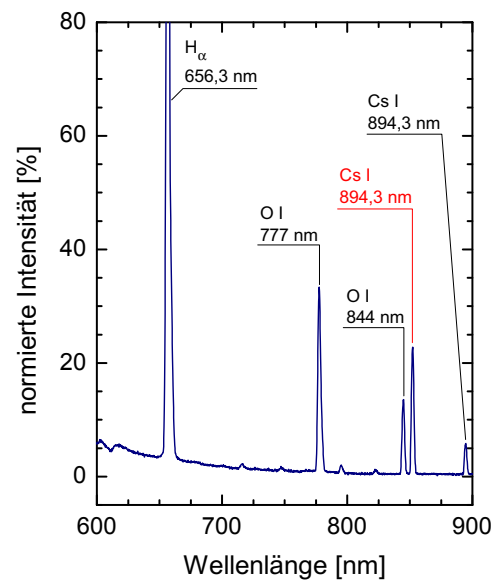
(a) Lithium-Spektrum



(b) Kalium-Spektrum



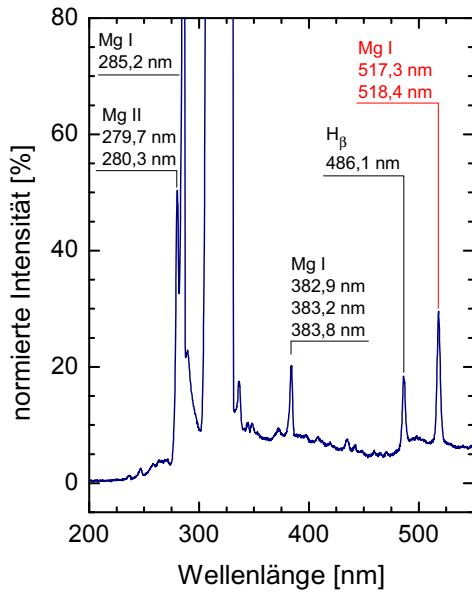
(c) Rubidium-Spektrum



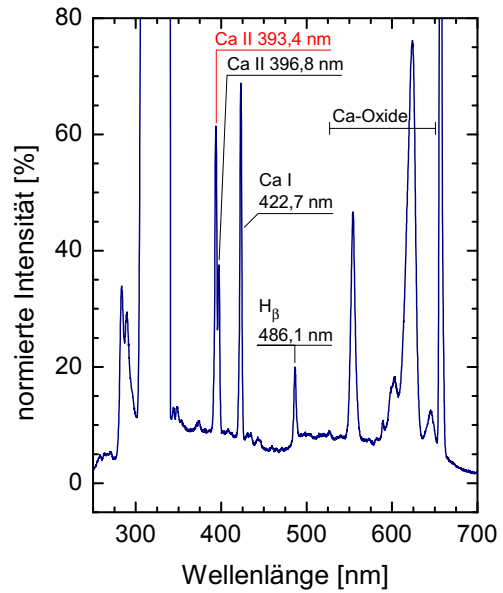
(d) Cäsium-Spektrum

Abbildung 4.34: Emissionsspektren von Lithium, Kalium, Rubidium und Cäsium bei einer Analytkonzentration von 500 μM

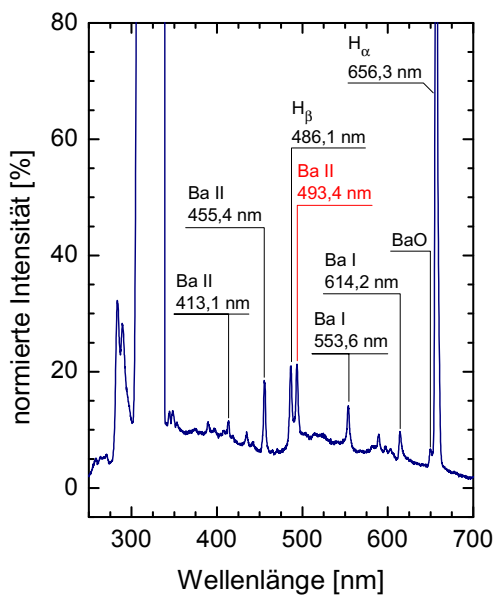
4.3 Untersuchung an Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallen



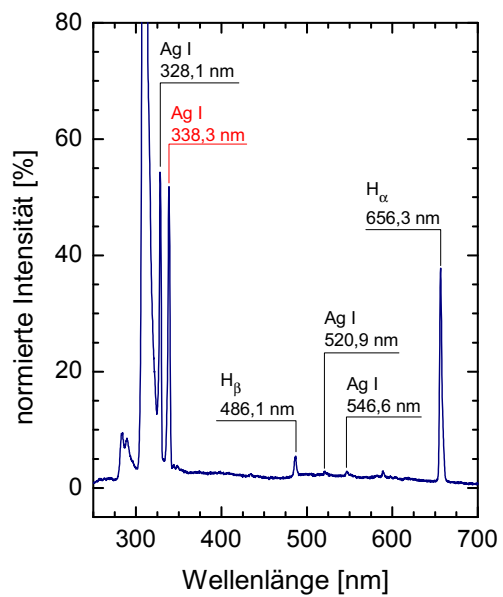
(a) Magnesium-Spektrum



(b) Calcium-Spektrum



(c) Barium-Spektrum



(d) Silber-Spektrum

Abbildung 4.35: Emissionsspektren von Magnesium, Calcium, Barium und Silber bei einer Analytkonzentration von 5000 μM

Tabelle 4.5: Nachweisgrenzen des LE-DBD für Alkali-, Erdalkalimetalle und Silber

Element	λ [nm]	max. Konzentration [μM]	Nachweisgrenze (LOD)			
			[μM]	[ppm]	[mg/L]	
Lithium	Li I	670,8	500	4	0,08	0,028
Kalium	K I	766,5	500	0,5	0,01	0,020
Rubidium	Rb I	794,8	500	7	0,14	0,60
Cäsium	Cs I	852,1	500	10	0,20	1,3
Magnesium	Mg I	518,4	10000	70	1,4	1,7
Calcium	Ca II	393,4	5000	30	0,60	1,2
Strontium	Sr II	407,8	5000	40	0,80	3,5
Barium	Ba II	493,4	10000	50	1,0	6,9
Silber	Ag I	338,3	1000	5	0,10	0,54

Mit Ausnahme von Rubidium konnte für die Alkalimetalle die jeweils intensivste Linie für die Bestimmung der Nachweisgrenze verwendet werden. Bei Rubidium konnte die stärkste Linie bei 780,0 nm aufgrund der Interferenz mit Sauerstoff (O I 777 nm Triplet) nicht verwendet werden und es wurde auf die 794,8 nm Emissionslinie ausgewichen. Die Nachweisgrenzen reichen von 10 μM bei Cäsium bis hinunter zu 0,5 μM bei Kalium. Im Fall von Silber ist, trotz der Reduktion der Integrationszeit um Faktor 4, eine Nachweisgrenze im selben Bereich möglich.

Die Erdalkalimetalle zeigen eine um eine Größenordnung höhere Nachweisgrenze und reichen von 70 μM für Magnesium bis hin zu 30 μM für Calcium. Magnesium nimmt hier in mehrerer Hinsicht eine Sonderrolle ein. Während bei den anderen Erdalkalimetallen die Emission der stärksten Ionenlinie ähnlich intensiv wie die der stärksten neutralen Atomlinie ist, kann dies bei Magnesium nicht beobachtet werden. Dies könnte ein Indiz auf unterschiedliche Prozesse sein, die im Plasma ablaufen. Die entgegen dem Trend wesentlich schlechtere Nachweisgrenze liegt jedoch eher darin begründet, dass die intensivste Magnesiumlinie bei 285,2 nm aufgrund der Interferenz mit den OH- und NO-Banden nicht verwendet werden kann und auf die schwächeren Linien bei 518 nm ausgewichen werden muss.

Ein kommerziell erhältliches System für den Nachweis von Elementen in flüssigen Proben mittels OES ist der *MH-5000 Elemental Analyzer* von Micro Emission³. Dieses

³ Micro Emission Ltd. (www.micro-emission.com). Der Vertrieb des MH-5000 erfolgt über OceanOptics.

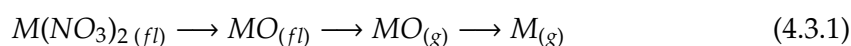
System verwendet ein »confined liquid electrode plasma« (cLEP) für die Anregung des Analyten.^(55,56) Vergleich der Nachweisgrenzen des MH-5000 mit denen des LE-DBD zeigt, dass die Nachweisgrenzen für Silber und Magnesium im selben Bereich liegen, das LE-DBD jedoch eine um zwei Größenordnungen niedrigere Nachweisgrenze für Cäsium, Kalium und Strontium erreicht. Für die anderen hier untersuchten Alkali- und Erdalkalimetalle zeigt das LE-DBD ein um eine Größenordnung niedrigere Nachweisgrenze.⁽⁵⁷⁾ Im Verhältnis zum MH-5000 zeigt das LE-DBD insgesamt eine verbesserte analytische Leistungsfähigkeit und bietet im Gegensatz zum MH-5000 die Möglichkeit, eine Analyse im Flussbetrieb (Online-Analytik) durchzuführen.

4.3.3 Überlegungen zur Überführung des Analyten von der Flüssigkeit ins Plasma

In den vorhergehenden Abschnitten wurde ausschließlich beschrieben, dass während der Brennphase des Plasmas Flüssigkeit vom Flüssigkeitsmeniskus in das Plasma überführt wird, ohne darauf einzugehen, wie dieser Abtrag an Flüssigkeit und der Eintrag des Analyten in das Plasma erfolgt. Sowohl Cserfalvi et al.^(34,58) beim ELCAD als auch Wilson und Gianchandani⁽³³⁾ beim LEd-SpEC sind der Meinung, dass ein Sputtern der flüssigen Kathode hierfür verantwortlich ist. Beim LS-APGD (*Liquid Sampling Atmospheric Pressure Glow Discharge*) gehen dahingegen Marcus und Davis⁽⁵⁹⁾ von einem Verdampfen der Flüssigkeit aus. Für das unmodifizierte LE-DBD sehen Tombrink et al.⁽³⁾ eine Form von Elektrospray als Ursache für den Flüssigkeitsabtrag, wobei das Aerosol anschließend im Plasma atomisiert und angeregt wird. Aufgrund einer Abschätzung der eingekoppelten Energie wird eine thermische Verdampfung als Mechanismus des Flüssigkeitsabtrags ausgeschlossen.

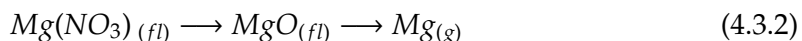
Anhand der Beobachtungen am modifizierten LE-DBD, insbesondere der Untersuchung an Alkali- und Erdalkalimetallen, wird hier angenommen, dass der Abtrag an Flüssigkeit und die Überführung des Analyten in das Plasma über zwei parallel stattfindende Mechanismen erfolgt: thermisches Verdampfen sowie eine Form von Elektrospray.

Ein Hinweis für thermisches Verdampfen ist die Bildung der Erdalkalioxide, wie sie auch bei der AAS beobachtet werden.^(48,49,52) Analog zur AAS wird von dem Reaktionsweg



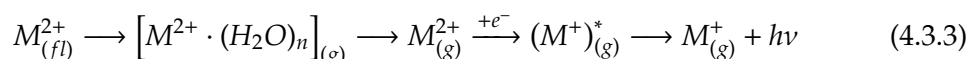
für $M = Ca, Sr, Ba$ ausgegangen, wobei der Index (fl) den kondensierten Zustand in der Flüssigkeit bezeichnet und (g) den gasförmigen Zustand im Plasma. Durch die

Elementarprozesse im Plasma können sowohl die Atome als auch die Oxide angeregt werden und über Strahlungsemission relaxieren. Da bei Magnesium keine Oxide im Spektrum zu beobachten sind, erfolgt die Bildung von gasförmigen Magnesiumatomen direkt aus dem Oxid in der Flüssigkeit gemäß der Reaktion



wie dies auch von Majidi et al.⁽⁵²⁾ für die AAS beschrieben wird. Ersetzt man die Wolframelektrode durch eine Elektrode aus medizinischem Stahl (Akupunkturnadel, $\varnothing 250 \mu\text{m}$), so glüht die Stahlelektrode während der Brennphase. Teilweise wurden auch solche Temperaturen erreicht, die zum Schmelzen der Stahlelektrode ausreichen. Dies konnte sowohl bei einer spitzen Stahlnadel, als auch bei einer Stahlelektrode, bei der die Nadelspitze entfernt wurde, beobachtet werden. Thermische Effekte sind somit nicht auszuschließen.

Für einen parallelen Mechanismus, bei dem die Flüssigkeit über eine Form des Elektrosprays in das Plasma überführt wird, geben die Energieniveaus der Übergänge, die im Emissionsspektrum beobachtet werden, einen Hinweis. Hier wird angenommen, dass das Metallion mit einer Hydrathülle versprüht wird, im Plasma seine Hydrathülle verliert und durch Einfang eines Elektrons in einen angeregten, einfach ionisierten Zustand übergeht. Relaxation führt dann zur beobachteten Emission der einfach ionisierten Atome. Dies entspricht dem Reaktionsweg ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)



wobei das einfach geladene Metallion durch weiteren Elektroneneinfang oder Dreikörperstoß neutralisiert wird und einen angeregten Zustand des neutralen Metallatoms populiert. Aufgrund der Ausführungen in Abschnitt 4.1.3 sollte diese Prozesskette wesentlich zur Bildung angeregter neutraler Erdalkalimetalle beitragen. Bei den Alkalimetallen würde hingegen das Versprühen von hydratisierten Metallionen beim Elektroneneinfang aufgrund der einfach positiven Ladung zu einem neutralen Atom führen, so dass über diesen Prozess auch keine angeregten Alkaliionen entstehen würden. Dieses Modell benötigt im Plasma nicht die Energien, die zunächst eine Ionisation der Erdalkalimetalle bewirken und anschließend einen weiteren Prozess mit entsprechenden Energien, die zur Anregung der Metallionen führen. Sollten Prozesse in hinreichender Anzahl möglich sein, die eine Ionisation der Erdalkalimetalle bewirken würden, so sollten auch vermehrt Übergänge von höheren Anregungsniveaus auf Niveaus oberhalb des Grundzustands sowohl bei den Alkali- als auch bei den Erdalkalimetallen zu beobachten sein, deren Energie unterhalb der Ionisationsenergie liegt. Dies ist aber nicht zu beobachten.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die von Tombrink et al.⁽³⁾ vorgestellte dielektrisch behinderte Entladung mit flüssiger Elektrode (LE-DBD) verändert, um dieses Entladungssystem auch für höhere Flussraten einsetzen zu können und eine Charakterisierung der Eigenschaften des Systems durchgeführt. Die Modifikationen am System wie auch die Charakterisierung standen vor dem Hintergrund einer Anwendung des Systems als Nachweissystem in der instrumentellen Analytik. Ein Schwerpunkt der Arbeit bestand dabei in der Evaluierung, ob ein Einsatz des Systems in der biochemischen Analytik als zusätzliches elementsensitives Nachweissystem in der LC/MS möglich ist.

Für die Kopplung mit der LC ist die Erhöhung der Flussrate, bei der das LE-DBD betrieben werden kann, von 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ auf mindestens 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ erforderlich. Vor diesem Hintergrund konnte durch Vergrößerung der Abmessungen und Anpassung der elektrischen Parameter ein stabiler Betrieb des LE-DBD bei 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ erreicht werden. Hierbei zeigte sich, dass die durchgeführten Veränderungen eine wesentliche Verbesserung derjenigen Eigenschaften zur Folge haben, die für die analytische Anwendung von besonderem Interesse sind.

Auffälligstes Merkmal des modifizierten LE-DBDs ist ein Pulsieren der Entladung. Zündet die Entladung, so wird mehr Flüssigkeit von der flüssigen Elektrode abgetragen und in das Plasma überführt, als durch die konstante Flussrate nachgeliefert wird. Hierdurch vergrößert sich der Abstand zwischen der flüssigen und der metallischen Elektrode zunehmend, bis die Entladung nicht mehr aufrecht erhalten werden kann und erst erneut zündet, wenn der Interelektrodenabstand durch den konstanten Zufluss an Flüssigkeit wieder hinreichend verringert worden ist. Gerade diese zusätzliche dynamische Komponente stellt sich als derjenige Effekt heraus, der zu einer wesentlichen Erhöhung der

zeitlichen Stabilität der Entladung führt. Verantwortlich hierfür ist sowohl die verminderte Bildung von größeren Gaseinschlüssen in der Flüssigkeit, die zum Erlöschen der Entladung führen können, als auch die Fähigkeit des Systems, Störungen beispielsweise durch Gaseinschlüsse aufgrund der eigenen Dynamik besser kompensieren zu können. Durch diesen Effekt ist die Aufrechterhaltung einer stabilen Entladung im Bereich einer Stunde möglich, was für die Kopplung mit der LC notwendig ist.

Zusätzlich konnte durch die durchgeführten Anpassungen eine wesentlich homogenere und emissionsintensivere Entladung eingestellt werden. Hierdurch wurde einerseits im Vergleich mit dem ursprünglichen System⁽³⁾ eine Verbesserung der Nachweisgrenze von Strontium um den Faktor 5 auf 3,5 mg/L bei reduzierter Analysezeit erreicht. Andererseits bietet die höhere Emission verbesserte Möglichkeiten, Eigenschaften des Systems zu untersuchen. Vom analytischen Standpunkt aus soll das Einbringen eines Analyten nicht zu einer starken Störung des Systems führen. Es konnte gezeigt werden, dass das Einbringen eines Analyten für das LE-DBD weder das Pulsieren noch die Emission der sonstigen Bestandteile im Plasma beeinflusst.

Aufgrund der Dynamik des Elektrodenabstands und somit der Plasmagröße gestaltet sich die Interpretation von zeitlichen Verläufen wesentlich schwieriger, da hier eine Überlagerung von der veränderlichen Plasmagröße und den zeitlichen Abläufen innerhalb der Entladung zu beobachten ist. Der zeitliche Verlauf der Emissionsintensität zeigt dabei von der allgemeinen Form her ein Abbild der dynamischen Plasmagröße und innerhalb der Brennphase erreichen die Emissionslinien ihre maximale Intensität. Eine weitere Anpassung, um die Brennzeit des Plasmas zu erhöhen, würde somit nicht zu einer höheren Intensität und verbesserten Nachweisgrenzen führen. Anhand der zeitlichen Emissionslinienverläufe wird weiterhin ersichtlich, dass bei analytischen Messungen Integrationszeiten über 100 ms zu keiner Verbesserung der Analyse führen, sondern aufgrund der Zeitspanne von etwa 150 ms, in der die maximale Intensität der Analytlinien erreicht wird, eher zu größeren Unsicherheiten in der quantitativen Bestimmung führen. Interessant hierbei ist, dass eine Steigerung der Flussrate nicht zu einer höheren Emissionsintensität führt, sondern nur zu einer längeren Brennphase, wobei der Verlauf der Emissionslinien mit der längeren Brennzeit des Plasmas skaliert.

Ebenfalls zeigt die Strom-Spannungscharakteristik der Entladung, dass diese im Verlauf der Brennzeit Änderungen unterliegt. Vom Typus der Entladung verläuft sie von einem filamentierten Modus zunehmend in einen homogenen Modus. Auffällig ist die Beobachtung, dass die transportierte Ladung in zwei Bereichen während der Brennzeit ein Schwingungsverhalten aufweist. Interpretiert wird dies als Schwingen des Flüssigkeits-

meniskus während der Brennphase und des hierdurch auf kleinen Skalen veränderten Elektrodenabstandes.

Die Umstellung der flüssigen Elektrode von einer Matrix aus Salpetersäure auf Acetonitril oder Methanol, wie sie für die Verwendung des LE-DBD als Nachweissystem für die LC im biochemischen Bereich notwendig ist, zeigte, dass dieses Entladungssystem nicht in Kopplung mit der LC eingesetzt werden kann. Mit einer Acetonitril-Matrix ist eine Zündung nur außerhalb der Kapillare mit nur geringer zeitlichen Stabilität möglich, stark differierende Brennzeiten und Größen der Entladung führen zu stark schwankenden Emissionen und stellen für den analytischen Einsatz ein unakzeptables Verhalten dar. Bei Verwendung einer Methanol-Matrix zeigt sich ein verbessertes Entladungsverhalten, wobei die Entladung auch innerhalb der Kapillare aufrechterhalten und eingebrachtes Strontium, im Gegensatz zur Acetonitril-Matrix, im Emissionsspektrum nachgewiesen werden kann. Aufgrund der starken Abhängigkeit der Betriebsparameter sowie der Entladungseigenschaften von der Methanolkonzentration in der Matrix ist ein Einsatz im LC-Umfeld zumindest eingeschränkt, da hier üblicherweise Konzentrationsgradienten des Eluenten eingesetzt werden. Voraussetzung hierfür wäre jedoch eine Steigerung der zeitlichen Stabilität, da sich diese ebenfalls nur im Bereich weniger Minuten bewegt.

Allerdings zeigt das LE-DBD ein großes Potential als Nachweissystem von gelösten Metallen. Die Nachweisgrenzen bei den Alkalimetallen reichen von 1,3 mg/L für Cäsium bis zu 0,02 mg/L für Kalium, für Silber liegt die Nachweisgrenze in der selben Größenordnung bei 0,54 mg/L. Bei den Erdalkalimetallen liegt die Nachweisgrenze um eine Größenordnung höher und bewegt sich zwischen 6,9 mg/L für Barium und 1,2 mg/L für Calcium. Im Vergleich mit einem kommerziellen System für flüssige Proben, dem MH-5000 von Micro Emission, sind mit dem LE-DBD vergleichbare oder bis zu zwei Größenordnungen niedrigere Nachweisgrenzen möglich. Zusätzlich bietet das LE-DBD im Gegensatz zum MH-5000 die Möglichkeit, kontinuierliche Analytik im Flussbetrieb durchzuführen.

Insgesamt zeigt die Vergrößerung des LE-DBD verbesserte analytische Eigenschaften bezüglich der Nachweisgrenze und der zeitlichen Stabilität. Vorrangig wird als mögliches Einsatzgebiet der Nachweis von Metallen in wässrigen Lösungen, z. B. bei der Prozesskontrolle in der produzierenden Industrie oder zur Überprüfung von Gewässern, Böden oder Lebensmitteln auf gesundheitsgefährdende Kontaminationen gesehen. Neben der weiteren Optimierung des apparativen Aufbaus sind die Bestimmung der Nachweisgrenzen von weiteren Metallen, insbesondere der Schwermetalle, sowie die Multielementanalyse für eine weitere Einschätzung der Anwendungsgebiete notwendig.

Weiterhin bedürfen die physikalischen und chemischen Prozesse innerhalb der Entladung einer weiteren Klärung. Hierzu gehört auch die Verifizierung des in dieser Arbeit vorgeschlagenen Modells, dass die Überführung der Flüssigkeit in die Entladung sowohl über thermisches Verdampfen als auch über eine Form von Elektrospray erfolgen könnte.

Verzeichnis von Abkürzungen und chemischen Verbindungen

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
APGD	Atmospheric Pressure Glow Discharge
CCD	Charge-coupled Device
cLEP	confined Liquid Electrode Plasma
DBD	Dielektrisch behinderte Entladung (<i>Dielectric Barrier Discharge</i>)
DB-ESI	Dielektrisch behinderte Elektrospray-Ionisation
ELCAD	Electrolyte as a Cathode Discharge
ESI	Elektrospray-Ionisation (<i>Electrospray Ionization</i>)
K_S	Säuredissoziationskonstante
LC	Flüssigkeitschromatographie (<i>Liquid Chromatography</i>)
LE-DBD	Liquid Electrode Dielectric Barrier Discharge
LEd-SpEC	Liquid Electrode Spectral Emission Chip
LOD	Nachweisgrenze (<i>Limit of Detection</i>)
LOG	Garantiegrenze (<i>Limit of Guarantee of Purity</i>)
LOQ	Bestimmungsgrenze (<i>Limit of Quantitation</i>)
LS-APGD	Liquid Sampling Atmospheric Pressure Glow Discharge
MS	Massenspektroskopie/Massenspektrometrie

Verzeichnis von Abkürzungen und chemischen Verbindungen

μ TAS	Micro Total Analysis System
OES	Optische Emissionsspektroskopie/Emissionsspektrometrie
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Oxoniumionenkonzentration
pK _S	negativer dekadischer Logarithmus der Säuredissoziationskonstanten
ppb	parts per billion ($\hat{=}$ 10^{-9})
ppm	parts per million ($\hat{=}$ 10^{-6})
SBD	Surface Barrier Discharge
SCGD	Solution-Cathode Glow Discharge
SD	Silent Discharge

Verzeichnis von chemischen Verbindungen

Acetonitril	CH ₃ CN
Ameisensäure	HCOOH
Cyanid-Radikal	CN
Hydronium-Ion	[H ₃ O(H ₂ O) ₃] ⁺
Hydroxyl-Radikal	OH
Hydratisiertes Molekül M	M(H ₂ O) _n
Methanol	CH ₃ OH
Nitren-Radikal	NH
Oxonium-Ion	H ₃ O ⁺
Salpetersäure	HNO ₃
Strontium(I)-hydroxid	SrOH
Strontium(II)-hydroxid	Sr(OH) ₂
Strontiumnitrat	Sr(NO ₃) ₂
Strontiumoxid	SrO
Strontiumperoxid	SrO ₂
Tetramethylammoniumchlorid (TMACl)	(CH ₃) ₄ NCl

Abbildungsverzeichnis

2.1	Strom-Spannungscharakteristik einer Gleichspannungsentladung bei Niederdruck	7
2.2	Paschen-Kurve für verschiedene Gase	8
2.3	Typische Konfigurationen von dielektrisch behinderten Entladungen . . .	10
2.4	Strom-Spannungscharakteristik einer filamentierten und homogenen Entladung in einer Stickstoffatmosphäre	11
2.5	Prinzipieller Aufbau der <i>Electrolyte as a Cathode Discharge</i> (ELCAD)	20
3.1	Schematischer Aufbau des LE-DBD	22
3.2	PTFE-Halterung mit Kapillare, Wolframelektrode und optischer Faser . .	23
3.3	Unterschiedliche Entladungsformen bei der LE-DBD	24
3.4	Spannungsverläufe der verwendeten Generatoren	26
4.1	Pulsieren der Entladung	30
4.2	Phasen während der Brennzeit des Plasmas	31
4.3	Zyklusfrequenz des LE-DBD in Abhängigkeit der Strontiumkonzentration	33
4.4	Energieniveaus ausgewählter Emissionslinien	35
4.5	Charakteristisches Emissionsspektrum von 500 μM und 5000 μM Strontiumnitrat bei Verwendung von 1 M Salpetersäure als flüssige Elektrode . .	36
4.6	Ausschnitte aus dem Emissionsspektrum von Strontium bei verschiedenen Konzentrationen des eingebrachten Strontiumnitrats in 1 M Salpetersäure	36
4.7	Kalibrationsfunktion für Strontium und Bestimmung der Nachweisgrenze über die 407,8 nm Sr II-Linie	39
4.8	Abhängigkeit der Emissionsintensität der H_α - und H_β -Wasserstofflinien sowie des Sauerstofftriplets bei 777 nm von der Strontiumkonzentration .	40
4.9	Vergleich des Emissionsintensitätsverlaufs für die Sr II-Linie (407,8 nm) und der Strontiumoxid-Bande bei 606 nm bei Variation der Strontiumkonzentration	41

4.10	Verlauf der Strontiumlinienintensität während der Brennzeit	43
4.11	Vergleiche der Linienverläufe für Strontium, Wasserstoff und Hydroxid . . .	45
4.12	Verlauf der OH-Emissionsintensität bei unterschiedlichen Flussraten	46
4.13	Messpunkte für die Strom-Spannungsmessung	47
4.14	Charakteristischer Strom-Spannungsverlauf des LE-DBD	48
4.15	Verlauf der Häufigkeit von ein, zwei oder drei positiven Entladungspeaks je Spannungspuls	49
4.16	Spannung beim Strommaximum des ersten Entladungspeaks eines Span- nungspulses	50
4.17	Zeitliche Entwicklung des Entladungsstroms	51
4.18	Zeitlicher Verlauf der Ladung je Spannungspuls	52
4.19	Struktur von Acetonitril	53
4.20	Struktur von Ameisensäure	53
4.21	Konfiguration mit der Wolframelektrode auf Hochspannungsseite	54
4.22	Konfiguration mit Wolframelektrode außerhalb der Kapillare	54
4.23	Leitfähigkeit von Acetonitril mit 1 Vol.-% Ameisensäure und 1 M Salpeter- säure in Abhängigkeit von der Acetonitrilkonzentration	55
4.24	Emissionsspektrum in der Konfiguration mit äußerer Wolframelektrode und mit einer Acetonitrilmatrix als flüssige Elektrode	56
4.25	Struktur von Methanol	57
4.26	Leitfähigkeit von Methanol mit 1 M Salpetersäure in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration	57
4.27	Schematische Darstellung des »Dunkelraums«	58
4.28	Emissionsspektrum mit flüssiger Elektrode bestehend aus 40 Vol.-% Me- thanol, 1 M Salpetersäure und 300 μ M Strontiumnitrat	59
4.29	Struktur von Tetramethylammoniumchlorid (TMACl)	61
4.30	Elektrische Leitfähigkeit von TMACl in wässriger Lösung	61
4.31	Pulsierende Entladung bei Verwendung von 0,5 M TMACl	62
4.32	Ausbildung des Rings an der Flüssigkeitselektrode bei 0,1 M TMACl	63
4.33	Emissionsspektrum von 0,5 M und 4,3 M TMACl	63
4.34	Emissionsspektren von Lithium, Kalium, Rubidium und Cäsium	68
4.35	Emissionsspektren von Magnesium, Calcium, Barium und Silber	69

Tabellenverzeichnis

2.1	Säuredissoziationskonstanten (pK_s) in wässriger Lösung bei 25 °C	17
2.2	Ionenleitfähigkeiten λ_{\pm} bei 25 °C	17
3.1	Übersicht der ursprünglichen und modifizierten Systemparameter	28
4.1	Verwendete optische Geräte	42
4.2	Verwendete Parameter für flüssige Elektrode mit TMACl	62
4.3	Verwendete Metallsalze	65
4.4	Emissionslinien der beobachteten Übergänge	66
4.5	Nachweisgrenzen des LE-DBD für Alkali-, Erdalkalimetalle und Silber	70

Literaturverzeichnis

1. MANZ, A. ; GRABER, N. ; WIDMER, H. M.: Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 1 (1990), Nr. 1-6, S. 244–248. – DOI: [10.1016/0925-4005\(90\)80209-I](https://doi.org/10.1016/0925-4005(90)80209-I)
2. FRANZKE, J.: The micro-discharge family (dark, corona, and glow-discharge) for analytical applications realized by dielectric barriers. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395 (2009), Nr. 3, S. 549–557. – DOI: [10.1007/s00216-009-2799-4](https://doi.org/10.1007/s00216-009-2799-4)
3. TOMBRINK, S. ; MÜLLER, S. ; HEMING, R. ; MICHELS, A. ; LAMPEN, P. ; FRANZKE, J.: Liquid analysis dielectric capillary barrier discharge. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 397 (2010), S. 2917–2922. – DOI: [10.1007/s00216-010-3844-z](https://doi.org/10.1007/s00216-010-3844-z)
4. MÜLLER, S.: *Charakterisierung einer dielektrisch behinderten Entladung für die Flüssigkeitsanalyse*, Technische Universität Dortmund, Diplomarbeit, 2010
5. LANGMUIR, I.: Oscillations in Ionized Gases. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 14 (1928), Nr. 8, S. 627–637
6. RAIZER, Y. P.: *Gas discharge physics*. Springer-Verlag Berlin, 1991. – ISBN 3-540-19462-2
7. KEUDELL, A. von: *Einführung in die Plasmaphysik II: Niedertemperaturplasmen*. 2011. – Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Physik und Astronomie: Vorlesungsskript, Version vom 07.02.2011
8. SIEMENS, W.: Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen. In: *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie* 102 (1857), S. 66–122. – DOI: [10.1002/andp.18571780905](https://doi.org/10.1002/andp.18571780905)
9. KOGELSCHATZ, U.: Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 23 (2003), Nr. 1, S. 1–46. – DOI: [10.1023/A:1022470901385](https://doi.org/10.1023/A:1022470901385)

10. MASSINES, F. ; GHERARDI, N. ; NAUDÉ, N. ; SÉGUR, P.: Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere. In: *Plasma Physics and Controlled Fusion* 47 (2005), Nr. 12B, S. B577–B588. – DOI: [10.1088/0741-3335/47/12B/S42](https://doi.org/10.1088/0741-3335/47/12B/S42)
11. GHERARDI, N. ; MASSINES, F.: Mechanisms controlling the transition from glow silent discharge to streamer discharge in nitrogen. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 29 (2001), Nr. 3, S. 536–544. – DOI: [10.1109/27.928953](https://doi.org/10.1109/27.928953)
12. BECKER, K. H. ; SCHOENBACH, K. H. ; EDEN, J. G.: Microplasmas and applications. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006), Nr. 3, S. R55–R70. – DOI: [10.1088/0022-3727/39/3/R01](https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/3/R01)
13. IZA, F. ; KIM, G. J. ; LEE, S. M. ; LEE, J. K. ; WALSH, J. L. ; ZHANG, Y. T. ; KONG, M. G.: Microplasmas: Sources, Particle Kinetics, and Biomedical Applications. In: *Plasma Processes and Polymers* 5 (2008), Nr. 4, S. 322–344. – DOI: [10.1002/ppap.200700162](https://doi.org/10.1002/ppap.200700162)
14. MICLEA, M. ; KUNZE, K. ; FRANZKE, J. ; NIEMAX, K.: Plasmas for lab-on-the-chip applications. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002), Nr. 10, S. 1585–1592. – DOI: [10.1016/S0584-8547\(02\)00067-8](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00067-8)
15. FRANZKE, J. ; KUNZE, K. ; MICLEA, M. ; NIEMAX, K.: Microplasmas for analytical spectrometry. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18 (2003), Nr. 7, S. 802–807. – DOI: [10.1039/B300193H](https://doi.org/10.1039/B300193H)
16. KARANASSIOS, V.: Microplasmas for chemical analysis: analytical tools or research toys? In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59 (2004), Nr. 7, S. 909–928. – DOI: [10.1016/j.sab.2004.04.005](https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.04.005)
17. BROEKAERT, J. A. C. ; SIEMENS, V.: Some trends in the development of microplasmas for spectrochemical analysis. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 380 (2004), Nr. 2, S. 185–189. – DOI: [10.1007/s00216-004-2635-9](https://doi.org/10.1007/s00216-004-2635-9)
18. MICLEA, M. ; FRANZKE, J.: Analytical Detectors Based on Microplasma Spectrometry. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 27 (2007), April, Nr. 2, S. 205–224. – DOI: [10.1007/s11090-007-9056-4](https://doi.org/10.1007/s11090-007-9056-4)
19. GIANCHANDANI, Y. ; WRIGHT, S. ; EUN, C. ; WILSON, C. ; MITRA, B.: Exploring micro-discharges for portable sensing applications. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395 (2009), Nr. 3, S. 559–575. – DOI: [10.1007/s00216-009-3011-6](https://doi.org/10.1007/s00216-009-3011-6)

20. MEYER, C. ; MÜLLER, S. ; KRÄHLING, T. ; MICHELS, A. ; FRANZKE, J.: Microdischarges for analytical atomic spectrometry: design considerations and applications. In: MEYERS, R. A. (Hrsg.): *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd.. – accepted
21. MEYER, C. ; MÜLLER, S. ; GUREVICH, E. L. ; FRANZKE, J.: Dielectric Barrier Discharges in Analytical Chemistry. In: *The Analyst*. – submitted
22. FRIDMAN, A.: *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, 2008. – ISBN 978-0-521-84735-3
23. EVANS, E. H. ; DAY, J. A. ; PALMER, A. W. ; PRICE, W. J. ; SMITH, C. M. M. ; TYSON, J. F.: Atomic spectrometry update. Advances in atomic emission, absorption and fluorescence spectrometry, and related techniques. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20 (2005), Nr. 6, S. 562–590. – DOI: [10.1039/B505062F](https://doi.org/10.1039/B505062F)
24. BINGS, N. H. ; BOGAERTS, A. ; BROEKAERT, J. A. C.: Atomic Spectroscopy. In: *Analytical Chemistry* 80 (2008), Nr. 12, S. 4317–4347. – DOI: [10.1021/ac8006297](https://doi.org/10.1021/ac8006297)
25. WIESE, W. L. ; FUHR, J. R.: Accurate Atomic Transition Probabilities for Hydrogen, Helium, and Lithium. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 38 (2009), Nr. 3, S. 565–719. – DOI: [10.1063/1.3077727](https://doi.org/10.1063/1.3077727)
26. HOLLEMAN, F. ; WIBERG, E. ; WIBERG, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Auflage. Walter de Gruyter & Co. KG Berlin, 2007. – ISBN 978-3-11-017770-1
27. RIEDEL, E. ; JANIÁK, C.: *Anorganische Chemie*. 7. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG Berlin, 2007. – ISBN 978-3-11-018903-2
28. BUDDRUS, J.: *Grundlagen der Organischen Chemie*. 3. Auflage. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG Berlin, 2003. – ISBN 3-11-014683-5
29. HAUPTMANN, S.: *Einführung in die organische Chemie*. 4. Auflage. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH Leipzig, 1992. – ISBN 3-342-00635-8
30. ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. 2. korr. Nachr. der 1. Auflage. VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1990. – ISBN 3-527-25913-9
31. STARK, A. K. ; MEYER, C. ; KRÄHLING, T. ; JESTEL, G. ; MARGGRAF, U. ; SCHILLING, M. ; JANASEK, D. ; FRANZKE, J.: Electronic coupling and scaling effects during dielectric barrier electrospray ionization. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2011). – DOI: [10.1007/s00216-011-4780-2](https://doi.org/10.1007/s00216-011-4780-2)

32. STARK, A. K. ; SCHILLING, M. ; JANASEK, D. ; FRANZKE, J.: Characterization of dielectric barrier electrospray ionization for mass spectrometric detection. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 397 (2010), Nr. 5, S. 1767–1772. – DOI: [10.1007/s00216-010-3749-x](https://doi.org/10.1007/s00216-010-3749-x)
33. WILSON, C. G. ; GIANCHANDANI, Y. B.: Spectral detection of metal contaminants in water using an on-chip microglow discharge. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 49 (2002), Nr. 12, S. 2317–2322. – DOI: [10.1109/TED.2002.805608](https://doi.org/10.1109/TED.2002.805608)
34. CSERFALVI, T. ; MEZEI, P. ; APAL, P.: Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water as a cathode. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 26 (1993), Nr. 12, S. 2184–2188. – DOI: [10.1088/0022-3727/26/12/015](https://doi.org/10.1088/0022-3727/26/12/015)
35. MEZEI, P. ; CSERFALVI, T. ; JÁNÓSSY, M.: Pressure Dependence of the Atmospheric Electrolyte Cathode Glow Discharge Spectrum. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997), Nr. 10, S. 1203–1208. – DOI: [10.1039/a608528h](https://doi.org/10.1039/a608528h)
36. MOTTALEB, M. A. ; WOO, Y.-A. ; KIM, H.-J.: Evaluation of open-air type electrolyte-as-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry for determination of trace heavy metals in liquid samples. In: *Microchemical Journal* 69 (2001), Nr. 3, S. 219–230. – DOI: [10.1016/S0026-265X\(01\)00087-X](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(01)00087-X)
37. JENKINS, G. ; FRANZKE, J. ; MANZ, A.: Direct optical emission spectroscopy of liquid analytes using an electrolyte as a cathode discharge source (ELCAD) integrated on a micro-fluidic chip. In: *Lab on a Chip* 5 (2005), Nr. 7, S. 711–718. – DOI: [10.1039/b501467k](https://doi.org/10.1039/b501467k)
38. WEBB, M. R. ; ANDRADE, F. J. ; HIEFTJE, G. M.: High-Throughput Elemental Analysis of Small Aqueous Samples by Emission Spectrometry with a Compact, Atmospheric-Pressure Solution-Cathode Glow Discharge. In: *Analytical Chemistry* 79 (2007), Nr. 20, S. 7807–7812. – DOI: [10.1021/ac0707885](https://doi.org/10.1021/ac0707885)
39. WEBB, M. R. ; ANDRADE, F. J. ; HIEFTJE, G. M.: Compact Glow Discharge for the Elemental Analysis of Aqueous Samples. In: *Analytical Chemistry* 79 (2007), Nr. 20, S. 7899–7905. – DOI: [10.1021/ac070789x](https://doi.org/10.1021/ac070789x)
40. WEBB, M. R. ; HIEFTJE, G. M.: Spectrochemical Analysis by Using Discharge Devices with Solution Electrodes. In: *Analytical Chemistry* 81 (2009), Nr. 3, S. 862–867. – DOI: [10.1021/ac801561t](https://doi.org/10.1021/ac801561t)
41. HEMING, R.: *Elektrische Puls- und Hochfrequenz-Generatoren zur Anregung miniaturisierter Plasmen für die spektroskopische Gasanalytik*, FernUniversität Hagen, Dissertation, 2009

-
42. MERMET, J.-M.: Limit of Quantitation in Atomic Spectrometry – Concepts and Definitions. In: MEYERS, R. A. (Hrsg.): *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd., 2006. – ISBN 9780470027318. – DOI: [10.1002/9780470027318.a9126](https://doi.org/10.1002/9780470027318.a9126)
43. RALCHENKO, Y. ; KRAMIDA, A. E. ; READER, J. ; NIST ASD TEAM: *NIST Atomic Spectra Database*. 2010. – URL <http://physics.nist.gov/asd>. – Ver. 4.0.1, [Online-Ressource] Letzter Zugriff: 20.02.2011
44. DIEKE, G. H. ; CROSSWHITE, H. M.: The ultraviolet bands of OH – Fundamental data. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 2 (1962), Nr. 2, S. 97–199. – DOI: [10.1016/0022-4073\(62\)90061-4](https://doi.org/10.1016/0022-4073(62)90061-4)
45. PEARSE, R. W. B. ; GAYDON, A. G.: *The Identification of Molecular Spectra*. 2. Auflage. Chapman & Hall Ltd., 1950
46. HUTTON, R. C. ; OTTAWAY, J. M. ; EPSTEIN, M. S. ; RAINS, T. C.: Emission spectra of molecules observed during carbon furnace atomisation. In: *The Analyst* 102 (1977), Nr. 1218, S. 658–663. – DOI: [10.1039/an9770200658](https://doi.org/10.1039/an9770200658)
47. CHARTON, M. ; GAYDON, A. G.: Band Spectra Emitted by Strontium and Barium in Arcs and Flames. In: *Proceedings of the Physical Society. Section A* 69 (1956), Nr. 7, S. 520. – DOI: [10.1088/0370-1298/69/7/303](https://doi.org/10.1088/0370-1298/69/7/303)
48. PRELL, L. J. ; STYRIS, D. L. ; REDFIELD, D. A.: Mechanisms controlling atomisation of strontium and associated interferences by calcium in electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 5 (1990), Nr. 3, S. 231. – DOI: [10.1039/ja9900500231](https://doi.org/10.1039/ja9900500231)
49. PRELL, L. J. ; STYRIS, D. L. ; REDFIELD, D. A.: Comparison of atomization mechanisms for group IIA elements in electrothermal atomic absorption spectrometry. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 6 (1991), Nr. 1, S. 25. – DOI: [10.1039/ja9910600025](https://doi.org/10.1039/ja9910600025)
50. KAISER, H.: Zum Problem der Nachweisgrenze. In: *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie* 209 (1965), Nr. 1, S. 1–18. – DOI: [10.1007/BF00508735](https://doi.org/10.1007/BF00508735)
51. IUPAC (ANALYTICAL CHEMISTRY DIVISION): Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis – II. Data interpretation. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 33 (1978), Nr. 6, S. 241–245. – DOI: [10.1016/0584-8547\(78\)80044-5](https://doi.org/10.1016/0584-8547(78)80044-5)
52. MAJIDI, V. ; XU, N. ; SMITH, R. G.: Electrothermal vaporization, part 1: gas phase chemistry. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000), Nr. 1, S. 3–35. – ISSN 0584-8547. – DOI: [10.1016/S0584-8547\(99\)00163-9](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00163-9)

53. HUHEEY, J. E.: *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. Walter de Gruyther & Co. KG Berlin, 1988. – ISBN 3-11-008163-6
54. SANSONETTI, J. E. ; MARTIN, W. C. ; YOUNG, S. L.: *Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data*. 2005. – URL <http://physics.nist.gov/Handbook>. – Ver. 1.1.2, [Online-Ressource] Letzter Zugriff: 20.02.2011
55. MATSUMOTO, H. ; IIDUKA, A. ; YAMAMOTO, T. ; TAMIYA, E. ; TAKAMURA, Y.: Heavy metal measurement in microfluidic channel by confined liquid electrode plasma optical emission spectrometry. In: *9th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, Boston*, 2005
56. BANNO, M. ; TAMIYA, E. ; TAKAMURA, Y.: Determination of trace amounts of sodium and lithium in zirconium dioxide (ZrO₂) using liquid electrode plasma optical emission spectrometry. In: *Analytica Chimica Acta* 634 (2009), Nr. 2, S. 153–157. – DOI: [10.1016/j.aca.2008.12.021](https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.12.021)
57. MICRO EMISSION LTD.: *MH-5000 Measurement Range for Standard Condition*. – URL http://www.micro-emission.com/products/pdf/MH-5000_measurement_range.pdf
58. CSERFALVI, T. ; MEZEI, P.: Operating mechanism of the electrolyte cathode atmospheric glow discharge. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 355 (1996), Nr. 7-8, S. 813–819. – DOI: [10.1007/s0021663550813](https://doi.org/10.1007/s0021663550813)
59. MARCUS, R. K. ; DAVIS, W. C.: An Atmospheric Pressure Glow Discharge Optical Emission Source for the Direct Sampling of Liquid Media. In: *Analytical Chemistry* 73 (2001), Nr. 13, S. 2903–2910. – DOI: [10.1021/ac010158h](https://doi.org/10.1021/ac010158h)

Danksagung

Die vorliegende Masterarbeit habe ich während meiner Zeit in der Arbeitsgruppe »Miniaturisierung« des Leibniz-Instituts für Analytische Wissenschaften – ISAS – e. V. Dortmund in den Jahren 2010/11 verfasst. Bei allen möchte ich mich bedanken, die mich während dieser Zeit unterstützt haben und durch ihre Anregungen, Hilfestellungen und Ideen dazu beigetragen haben, diese Masterarbeit in der vorliegenden Form anzufertigen. Insbesondere möchte ich mich an dieser Stelle bei den folgenden Personen bedanken:

- ▶ Herrn PD Dr. Joachim Franzke für die interessante Themenstellung, die Möglichkeit, meine eigenen Ideen zu verwirklichen und die vielen Diskussionen und Anregungen während der Bearbeitung des Themas.
- ▶ Herrn Prof. Achim von Keudell für die Übernahme der akademischen Betreuung seitens der Ruhr-Universität Bochum und des Zweitgutachtens.
- ▶ Frau Cordula Meyer, Frau Saskia Müller und Frau Ann-Kathrin Stark für die vielen Diskussionen rund um Plasmen, Entladungen und Flüssigkeiten sowie die angenehme Arbeitsatmosphäre im Büro und Labor.
- ▶ Bei allen Mitgliedern der Gruppe »Miniaturisierung« für die zahlreichen Hilfestellungen, den interdisziplinären Diskussionen und die gute Arbeitsatmosphäre.
- ▶ Herrn Sebastian Groh für die gemeinsamen Messungen zur zeitlichen Entwicklung der Emissionslinien und der Strom-Spannungscharakteristik.
- ▶ Frau Dr. Petra Janning und Herrn Rolf Bandur für das Korrekturlesen des Manuskripts und die vielen hilfreichen Anregungen.
- ▶ Meiner Familie und Schwiegerfamilie für die Unterstützung während des Studiums.
- ▶ In besonderer Weise meiner Ehefrau Astrid für das Verständnis und die Unterstützung bei allen Hochs und Tiefs während meines Studiums und der Masterarbeit.

