

**Weiterentwicklung und Charakterisierung  
der *halo*-FAPA als Anregungsquelle für  
die optische Molekülspektrometrie und  
deren Erprobung für den Einsatz  
als gaschromatographischer Detektor**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“ (*Dr. rer. nat.*)  
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie, Geographie und  
Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

vorgelegt von  
**Sven Winkler**  
geboren in Wiesbaden

Mainz, 2023

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum vom 01.06.2019 bis 30.11.2022 im Arbeitskreis [REDACTED] [REDACTED] angefertigt.

Dekanin: Univ.-Prof. Dr. Tanja Schirmeister

Erster Gutachter: [REDACTED]

Zweiter Gutachter: [REDACTED]

---

## Danksagung

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

---

## Abkürzungen und Akronyme

<b>AAS</b>	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i> ; Atomabsorptionsspektrometrie
<b>AES</b>	<i>Atomic Emission Spectrometry</i> ; Atomemissionsspektrometrie
<b>altgriech.</b>	altgriechisch
<b>AD</b>	Außendurchmesser
<b>ADI</b>	<i>Ambient Desorption/Ionisation</i> ; Desorption/Ionisation bei Umgebungsbedingungen
<b>AED</b>	<i>Atomic Emission Detector</i>
<b>APCI</b>	<i>Atmospheric-Pressure Chemical Ionisation</i> ; chemische Ionisation bei Atmosphärendruck
<b>APGD</b>	<i>Atmospheric-Pressure Glow Discharge</i> ; Glimmentladung bei Atmosphärendruck
<b>APS</b>	<i>Active Pixel Sensor</i> ; aktiver Pixelsensor
<b>B</b>	<i>Background</i> ; Untergrund
<b>CAS</b>	<i>Chemical Abstracts Service</i>
<b>CCD</b>	<i>Charge-Coupled Device</i> ; ladungsgekoppeltes Bauteil
<b>CE</b>	<i>Capillary Electrophoresis</i> ; Kapillarelektrophorese
<b>CMOS</b>	<i>Complementary Metal-Oxide Semiconductor</i> ; komplementärer Metalloxid-Halbleiter
<b>CRM</b>	<i>Certified Reference Material</i> ; zertifiziertes Referenzmaterial
<b>CTD</b>	<i>Charge-Transfer Device</i>
<b>DART</b>	<i>Direct Analysis in Real Time</i> ; direkte Analyse in Echtzeit
<b>DBD</b>	<i>Dielectrical Barrier Discharge</i> ; Entladung mittels dielektrischer Barriere
<b>DCGD</b>	<i>Direct Current Glow Discharge</i> ; Gleichspannungsglimmentladung
<b>DMS</b>	<i>Differential Mobility Spectrometry</i> ; differentielle Mobilitätsspektrometrie
<b>DOD</b>	<i>Drop-On-demand</i> ; System zur Erzeugung diskreter Tropfen
<b>DTIMS</b>	<i>Drift-Tube Ion Mobility Spectrometry</i> ; Ionenmobilitätsspektrometrie mittels Strömungsrohr
<b>e</b>	elektronisch
<b>ECD</b>	<i>Electron Capture Detector</i> ; Elektroneneinfangdetektor
<b>ED</b>	<i>Exponential Dilution</i> ; Methode der exponentiellen Verdünnung

---

<b>EDF</b>	<i>Exponential Dilution Flask</i>
<b>ELCAD</b>	<i>Electrolyte-Cathode Discharge;</i> Entladung an einer elektrolythaltigen Flüssigkeit
<b>engl.</b>	englisch
<b>ESI</b>	Elektrospray-Ionisation
<b>FAPA</b>	<i>Flowing Atmospheric-Pressure Afterglow</i>
<b>FID</b>	<i>Flame Ionisation Detector;</i> Flammenionisationsdetektor
<b>G</b>	Gleichgewicht
<b>GC</b>	<i>Gas Chromatography;</i> Gaschromatographie
<b>GD</b>	<i>Glow Discharge;</i> Glimmentladung
<b>ges.</b>	gesamt
<b>GLC</b>	<i>Gas-Liquid Chromatography;</i> Gas-Flüssig-Chromatographie
<b>griech.</b>	griechisch
<b>HETP</b>	<i>Height Equivalent of a Theoretical Plate;</i> Bodenhöhe
<b>HPLC</b>	<i>High Performance Liquid Chromatography;</i> Hochleistungsflüssigchromatographie
<b>HR-MS</b>	<i>High Resolution Mass Spectrometry;</i> hochauflösende Massenspektrometrie
<b>ICP</b>	<i>Inductively Coupled Plasma;</i> induktiv gekoppeltes Plasma
<b>ID</b>	Innendurchmesser
<b>IR</b>	Infrarot
<b>IS</b>	Interner Standard
<b>LA</b>	<i>Laser Ablation;</i> Laserablation
<b>LIBS/LIPS</b>	<i>Laser-Induced Breakdown/Plasma Spectrometry;</i> laserinduzierte Plasmaspektrometrie
<b>LOD</b>	<i>Limit of Detection;</i> Nachweisgrenze
<b>LOQ</b>	<i>Limit of Quantification;</i> Bestimmungsgrenze
<b>LR</b>	<i>Linear Range;</i> linearer Arbeitsbereich
<b>LS-APGD</b>	<i>Liquid Sampling Atmospheric-Pressure Glow Discharge</i>
<b>LTP</b>	<i>Low Temperature Plasma;</i> Niedrigtemperaturplasma
<b>MALDI</b>	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation;</i> matrixunterstützte Laserdesorption/-ionisation
<b>MFC</b>	<i>Massflow-Controller;</i> Massendurchflussregler
<b>MIP</b>	<i>Microwave-Induced Plasma;</i> mikrowelleninduziertes Plasma

<b>MS</b>	<i>Mass Spectrometry</i> ; Massenspektrometrie
<b>N</b>	<i>Noise</i> ; Rauschen
<b>NPD</b>	<i>Nitrous Phosphorus Detector</i> ; Stickstoff-Phosphor-Detektor
<b>Nr.</b>	Nummer
<b>OES</b>	<i>Optical Emission Spectrometry</i> ; optische Emissionspektrometrie
<b>PDA</b>	<i>Photodiode Array</i>
<b>PE</b>	Polyethen
<b>PEEK</b>	Polyetheretherketon
<b>PLOT</b>	<i>Porous Layer Open Tubular</i>
<b>PMT</b>	<i>Photomultiplier Tube</i> ; Sekundärelektronenvervielfacher-Röhre
<b>PTFE</b>	Polytetrafluorethen
<b>rel</b>	relativ
<b>rf</b>	<i>radio frequency</i> ; Radiofrequenz
<b>rot</b>	rotatorisch
<b>RSD</b>	<i>Relative Standard Deviation</i> ; relative Standardabweichung
<b>SCGD</b>	<i>Solution-Cathode Glow Discharge</i> ; s. ELCAD
<b>SSD</b>	<i>Solid-State Detector</i> ; Halbleiterdetektor
<b>TCD</b>	<i>Thermal Conductivity Detector</i> ; Wärmeleitfähigkeitsdetektor
<b>TEM</b>	<i>Transmission Electron Microscopy</i> ; Transmissionselektronenmikroskopie
<b>TLC</b>	<i>Thin Layer Chromatography</i> ; Dünnschichtchromatographie
<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>vib</b>	vibratorisch
<b>vis</b>	<i>visual</i> ; den sichtbaren Spektralbereich betreffend
<b>WCOT</b>	<i>Wall-Coated Open Tubular</i>
<b>W-ETV</b>	<i>Tungsten Coil Electrothermal Vaporisation</i> ; elektrothermische Verdampfung mit beheizbarer Wolframwendel

---

## Einheiten, Zehnerpotenzen und Präfixe

Symbol/ Abkürzung	Einheit
A	Ampère
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
°C	Grad Celsius
J	Joule
L	Liter
m	Meter
min	Minute
$\Omega$	Ohm
s	Sekunde
V	Volt

Abkürzung	Vorsilbe	Zehnerpotenz
f	Femto	$10^{-15}$
p	Piko	$10^{-12}$
n	Nano	$10^{-9}$
$\mu$	Mikro	$10^{-6}$
m	Milli	$10^{-3}$
c	Centi	$10^{-2}$
k	Kilo	$10^3$

## Abstract

The *halo*-FAPA (*halo-shaped flowing atmospheric-pressure afterglow*) source is based on a direct current, low power glow discharge realized at atmospheric pressure between two concentrically aligned stainless steel capillaries; the working gas He flows through the inner capillary and through the space between the capillaries.<sup>[1]</sup> Due to the arrangement of the capillaries, it is possible to introduce samples both through the inner capillary into the area behind the discharge (*afterglow-region*) and between the capillaries into the discharge zone. The direct current glow discharge leads to the formation of reactive species, which interact with components of the atmosphere and thus initiate the formation of reactant ions.<sup>[2]</sup> If the sample is introduced into the *afterglow-region*, organic analytes are ionized by a charge- or a proton transfer reaction; this is considered a soft ionization, resulting in a low degree of molecular fragmentation. In case of sample introduction into the discharge zone, which is characterized by a higher number of reactive species than the *afterglow-region*, organic molecules exhibit fragmentation into biatomic carbon-based radicals such as CH or C<sub>2</sub>. The aforementioned radicals can be excited to emit radiation, which, in conjunction with the optical emission spectrometry (OES), provides the basis for analyte detection and analyte quantification for studies carried out in this work.<sup>[3]</sup>

To improve the heat resistance of the *halo*-FAPA to material wear, it was revised in terms of structure and material selection. Furthermore, an aerosol-assisted cleaning strategy was developed to remove carbon deposits from the capillaries, which was realized by introducing an oxidative aerosol into the discharge region of the *halo*-FAPA.

In the first part of this work, the *halo*-FAPA was tested as an excitation source for a molecular emission-based determination of hydrocarbons. The introduction of organic substances into the discharge zone of the *halo*-FAPA was carried out using the *exponential dilution method* (ED) (ED-*halo*-FAPA-OES). To select a suitable biatomic carbon-based species for molecular emission-based determination of organic analytes, the sensitivities obtainable by ED-*halo*-FAPA-OES were determined and compared for three analytes by observing the optical emission of two biatomic species at a defined wavelength (CH: 431.225 nm ( $A^2\Delta-X^2\Pi$ ); C<sub>2</sub>: 516.554 nm ( $d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ )). Furthermore, the *halo*-FAPA was characterized by optimizing operating conditions and instrumental parameters with respect to the sensitivities achievable and their standard deviations for *n*-hexane while observing the optical emission of C<sub>2</sub>. Another aspect of this work was the chemical characterization of the *halo*-FAPA excitation source, the primary goal of which was to answer the question whether the molecular emission-based detection of organic analytes using C<sub>2</sub> underlies a species-

---

dependency. A correlation was found between the obtainable sensitivities and the ratios between carbon and hydrogen atoms (C/H ratio) in the case of 16 analytes studied. The relationships were discussed in the context of four analyte studies highlighting the influences of C–C chain length, molecular geometry and number of C–C double bonds, type of C–C bond and the presence of an aromatic system. Furthermore, a cross-calibration approach was applied to the previously studied analytes to test the possibility of a species-non-specific calibration of ED-*halo*-FAPA-OES.

The second part of this work addressed studies on the use of *halo*-FAPA-OES as an excitation and detection system for GC (GC-*halo*-FAPA-OES). To realize the coupling of the *halo*-FAPA source with a gas chromatographic separation system, the practical implementation of a heated transfer-line was carried out. The suitability of GC-*halo*-FAPA-OES for the separation of organic substances and their molecular emission-based detection was successfully demonstrated by means of a mixture of six hydrocarbon-based analytes. The achievable sensitivities, linear working ranges, detection limits and recovery rates were determined based on a species-specific calibration approach for four hydrocarbons. In addition, possibilities for the selective molecular emission-based determination of heteroatom-containing analytes using biatomic heteroatom-containing radicals such as CS, CCl and CN were tested. The analytical figures of merit obtained by *halo*-FAPA-OES were compared and discussed with those achievable by using the thermal conductivity detector (TCD) and the flame ionization detector (FID). Based on the comparison, a final evaluation of *halo*-FAPA-OES as an excitation and detection system for GC was carried out.

## Kurzzusammenfassung

Die *halo*-FAPA-Quelle (*halo-flowing atmospheric pressure afterglow*) basiert auf einer bei Atmosphärendruck realisierten Gleichspannungsglimmentladung zwischen zwei konzentrisch angeordneten Edelstahlkapillaren; durch die innere Kapillare und durch den Bereich zwischen den Kapillaren fließt das Arbeitsgas He.<sup>[1]</sup> Aufgrund der Anordnung der Kapillaren ist es möglich, Proben sowohl durch die innere Kapillare in den Bereich hinter der Entladung (Nachglühbereich, engl. *afterglow*) als auch über den äußeren Kanal zwischen den Kapillaren in die Entladungszone einzubringen. Infolge der Gleichspannungsglimmentladung werden im Entladungsbereich der *halo*-FAPA reaktive Spezies gebildet, die im Nachglühbereich mit Bestandteilen der Umgebungsluft reagieren und so die Bildung von Reaktandionen initiieren.<sup>[2]</sup> Im Falle des Probeneintrags in den Nachglühbereich werden organische Analyten durch letztgenannte ionisiert, wobei die Ionisierung fragmentierungsarm verläuft. Wird die Probe in die Entladungszone eingebracht, welche durch eine höhere Zahl reaktiver Spezies gekennzeichnet ist, dann erfahren organische Moleküle eine stärkere Fragmentierung, die sich in der Bildung biatomarer kohlenstoffbasierter Radikale wie CH oder C<sub>2</sub> niederschlägt. Biatomare Radikale wie die zuvor genannten können zur Strahlungsemission angeregt werden<sup>[3]</sup>, wobei deren charakteristische Strahlung in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie (OES) die Grundlage zur Analytdetektion und -quantifizierung für diese Arbeit bildet.

Um die Beständigkeit des *halo*-FAPA Körpers gegenüber Materialverschleiß zu verbessern, wurde dieser hinsichtlich des Aufbaus und der Materialauswahl überarbeitet. Weiterhin wurde eine Aerosol-assistierte Reinigungsstrategie zur Entfernung von Kohlenstoffablagerungen von den Kapillaren entwickelt, welche durch die Zuführung eines feuchten, oxidativen Aerosols in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA während des laufenden Betriebs der *halo*-FAPA realisiert wurde.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die *halo*-FAPA als Anregungsquelle zur molekülemissionsspektrometrischen Bestimmung kohlenwasserstoffbasierter Analyten erprobt, wobei die Zuführung organischer Substanzen in die Entladungszone der *halo*-FAPA unter Zuhilfenahme der Methode der exponentiellen Verdünnung (engl. *exponential dilution*, ED) erfolgte (ED-*halo*-FAPA-OES). Zur Findung einer geeigneten biatomaren, kohlenstoffbasierten Spezies zur molekülemissionsspektrometrischen Bestimmung organischer Analyten wurden die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten für drei Analyten unter Observation der optischen Emission zuvor genannter biatomarer Spezies auf einer definierten Wellenlänge (CH: 431,225 nm ( $A^2\Delta-X^2\Pi$ ); C<sub>2</sub>: 516,554 nm ( $d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ )) ermittelt und

---

gegenübergestellt. Weiterhin wurde die *halo*-FAPA auf emissionsspektrometrischem Wege charakterisiert, indem wichtige Betriebsbedingungen und apparative Parameter im Hinblick auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten und deren Standardabweichungen für *n*-Hexan unter Observation der optischen Emission von C<sub>2</sub> optimiert wurden.

Einen weiteren Teilaspekt dieser Arbeit stellte die chemische Charakterisierung der *halo*-FAPA dar; deren vordergründiges Ziel war die Beantwortung der Frage, ob der molekülemissionsspektrometrischen Detektion organischer Analyten unter Heranziehung von C<sub>2</sub> eine Spezies-Abhängigkeit zugrunde liegt. Hierbei zeigte sich eine Korrelation zwischen den mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten für 16 Analyten und den Verhältnissen zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen (C/H-Verhältnis). Die Zusammenhänge wurden im Rahmen von vier Analytstudien, welche die Einflüsse der C-C-Kettlänge, der Molekülgeometrie und der Zahl an C-C-Doppelbindungen, der Art der C-C-Bindung und des aromatischen Systems beleuchten, diskutiert. Weiterhin wurde ein Kreuzkalibrationsansatz auf die zuvor untersuchten Analyten angewendet, um die Möglichkeit einer Spezies-unspezifischen Kalibration der ED-*halo*-FAPA-OES zu erproben.

Der zweite Teil dieser Arbeit thematisierte Studien zur Verwendung der *halo*-FAPA-OES als Anregungs- und Detektionssystem für die GC (GC-*halo*-FAPA-OES). Um die Kopplung der *halo*-FAPA mit einem gaschromatographischen Trennsystem zu realisieren, erfolgte die Entwicklung einer beheizten Transferlinie. Die Tauglichkeit der GC-*halo*-FAPA-OES zur Trennung organischer Substanzen und ihrer emissionsspektrometrischen Detektion wurde zunächst am Beispiel eines Gemisches aus sechs kohlenwasserstoffbasierten Analyten demonstriert, wobei die erzielbaren methodischen Empfindlichkeiten, linearen Arbeitsbereiche, Nachweisgrenzen und Wiederfindungsraten für vier Kohlenwasserstoffe unter Anwendung eines Spezies-spezifischen Kalibrationsansatzes ermittelt wurden. Darüber hinaus wurden Möglichkeiten zur selektiven emissionsspektrometrischen Bestimmung heteroatomhaltiger Analyten mit Hilfe von biatomaren, heteroatomhaltigen Radikalen wie CS, CCl und CN erprobt. Die mittels *halo*-FAPA-OES erzielten Güteziffern wurden jenen mit Hilfe des Wärmeleitfähigkeits (TCD)- und des Flammenionisationsdetektors (FID) erzielbaren Güteziffern gegenübergestellt und diskutiert; auf Basis des Vergleichs erfolgte eine abschließende Bewertung der *halo*-FAPA-OES als Anregungs- und Detektionssystem für die GC.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b> .....	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Theoretischer Teil</b> .....	<b>8</b>
<b>3.1</b>	<b>Glimmentladungsplasmen als Ionisations- und Anregungsquellen</b> .....	<b>8</b>
3.1.1	Wechselspannungsbasierte Plasmaquellen .....	9
3.1.2	Gleichspannungsglimmentladung .....	10
3.1.3	<i>Flowing Atmospheric-Pressure Afterglow</i> .....	18
3.1.3.1	<i>pin-to-plate</i> -FAPA .....	20
3.1.3.2	<i>pin-to-capillary</i> -FAPA.....	22
3.1.3.3	<i>halo</i> -FAPA .....	24
<b>3.2</b>	<b>Optische Molekülspektrometrie</b> .....	<b>26</b>
3.2.1	Struktur von Elektronenspektren.....	27
3.2.2	Termsymbolik und spektroskopische Auswahlregeln.....	38
3.2.3	Biatomare, kohlenstoffbasierte Radikale .....	41
3.2.3.1	CN-Radikal.....	41
3.2.3.2	CH-Radikal.....	43
3.2.3.3	C <sub>2</sub> -Radikal.....	45
<b>3.3</b>	<b>Aufbau von optischen Emissionsspektrometern</b> .....	<b>48</b>
3.3.1	Zuführung flüssiger und gasförmiger Proben .....	48
3.3.1.1	Möglichkeiten zur Erzeugung feuchter Aerosole .....	49
3.3.1.2	Gaschromatographie .....	53
3.3.1.3	Exponentielle Verdünnung.....	68
3.3.2	Anregungsquellen.....	72
3.3.3	Wellenlängenselektion .....	73
3.3.4	Detektion von elektromagnetischer Strahlung.....	78
<b>3.4</b>	<b>Auswertung analytischer Messdaten</b> .....	<b>84</b>
3.4.1	Statistik.....	84
3.4.2	Analytische Güteziffern.....	86
3.4.3	Kalibrierstrategien .....	93
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>96</b>
<b>4.1</b>	<b>Chemikalien, Instrumentarium und Software</b> .....	<b>96</b>
<b>4.2</b>	<b>Aufbau der <i>halo</i>-FAPA</b> .....	<b>101</b>
<b>4.3</b>	<b>Messaufbau und experimentelle Vorgehensweise</b> .....	<b>106</b>
4.3.1	GC- <i>halo</i> -FAPA-OES .....	107
4.3.2	ED- <i>halo</i> -FAPA-OES.....	115
<b>4.4</b>	<b>Durchführung der Kapillarreinigung</b> .....	<b>123</b>

---

<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>125</b>
<b>5.1</b>	<b>ED-halo-FAPA-OES</b>	<b>125</b>
5.1.1	Spektroskopische Charakterisierung der <i>halo</i> -FAPA	126
5.1.1.1	He- <i>halo</i> -FAPA	127
5.1.1.2	Spektroskopische Charakterisierung unter Einbringung von <i>n</i> -Hexan in die Entladungszone	129
5.1.1.3	Vergleichende Untersuchung von C <sub>2</sub> und CH	133
5.1.2	Elektrodenreinigung	137
5.1.3	Untersuchung des Einflusses apparativer Parameter und Betriebsbedingungen auf die mittels ED- <i>halo</i> -FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten	143
5.1.3.1	Eingetragene Analytmenge	143
5.1.3.2	Trägergasflussrate	148
5.1.3.3	Volumen der Verdampfungszelle	151
5.1.3.4	<i>Make-up</i> -Gasflussrate	156
5.1.3.5	Entladungsstromstärke	160
5.1.3.6	Länge der inneren Kapillare	163
5.1.3.7	Zwischenfazit	165
5.1.4	Elektrische Charakterisierung der <i>halo</i> -FAPA	166
5.1.5	Chemische Charakterisierung der <i>halo</i> -FAPA	168
5.1.5.1	C–C-Kettenlänge	172
5.1.5.2	Anzahl der C–C-Doppelbindungen und Molekülgeometrie	175
5.1.5.3	C–C-Bindungstyp	181
5.1.5.4	Aromatischer Charakter	185
5.1.5.5	Kreuzkalibration	191
5.1.5.6	Grenzen der <i>Exponential Dilution</i>	198
5.1.5.7	Zwischenfazit	202
<b>5.2</b>	<b>GC-halo-FAPA-OES</b>	<b>204</b>
5.2.1	Methodenentwicklung und -optimierung	205
5.2.1.1	Trägergasflussrate	205
5.2.1.2	Heizrate des Säulenofens	208
5.2.2	Analytische Charakterisierung	210
5.2.3	Erprobung heteroatomhaltiger Emissionsspezies	214
5.2.4	Bewertung der <i>halo</i> -FAPA-OES als Anregungs- und Detektionssystem für die GC	219
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>222</b>
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>226</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>230</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>247</b>



# 1 Einleitung und Motivation

Die analytische Chemie stellt ein wichtiges Teilgebiet der Chemie dar, welches sich mit der qualitativen, quantitativen und strukturellen Charakterisierung von Stoffen beschäftigt. Sie nimmt in zahlreichen wissenschaftlichen Bereichen wie der Medizin, den Ernährungswissenschaften, der Toxikologie, der Forensik, den Materialwissenschaften oder der Geologie eine tragende Rolle ein; auch in der chemischen oder der pharmazeutischen Industrie kommt der analytischen Chemie im Hinblick auf die Qualitätskontrolle der im Rahmen der Synthese eingesetzten Edukte und Produkte eine entscheidende Bedeutung zu. Sie beeinflusst darüber hinaus den Alltag des Menschen in vielfältiger Weise; so bieten analytische Verfahren beispielsweise die Grundlage für die Bestimmung von Schadstoffen in Lebensmitteln oder im Umweltbereich und leisten damit einen unverzichtbaren gesellschaftlichen Beitrag zur Sicherstellung und zum Erhalt der menschlichen Gesundheit.

Die moderne analytische Chemie setzt sich zu Teilen aus der klassischen und der instrumentellen analytischen Chemie zusammen. Bestandteile erstgenannter sind häufig nasschemische Verfahren wie beispielsweise die Volumetrie oder die Gravimetrie, wohingegen die instrumentelle analytische Chemie in Trenntechniken sowie elektroanalytische und spektrometrische Methoden untergliedert werden kann. Oft zeichnen sich Methoden der instrumentellen analytischen Chemie gegenüber klassischen Methoden durch eine höhere Leistungsfähigkeit aus, die beispielsweise in einem höheren Nachweisvermögen oder Möglichkeiten zur Automatisierung zum Ausdruck kommen kann.<sup>[4-6]</sup>

Im Falle spektrometrischer Methoden kann zwischen massenspektrometrischen und emissionspektrometrischen Methoden unterschieden werden. Im Falle der optischen Emissionsspektrometrie (engl. *optical emission spectrometry*, OES) wird die zu analysierende Probe in eine Anregungsquelle – welche beispielsweise ein Plasma darstellen kann – überführt, wobei die Probenbestandteile zur Emission von elektromagnetischer Strahlung angeregt werden, die wiederum zur Analytdetektion oder -quantifizierung herangezogen werden kann. Im Falle der Massenspektrometrie (engl. *mass spectrometry*, MS) werden die Probenbestandteile zunächst ionisiert, wobei die generierten Ionen werden anschließend in ein massenspektrometrisches System überführt und gemäß ihrem Verhältnis aus Masse und elektrischer Ladung getrennt und detektiert werden. Die MS und die OES können weiter nach der Art des interessierenden Analyten klassifiziert werden, wobei eine Unterscheidung zwischen Atomen (Element-OES, -MS) und Molekülen (Molekül-OES, -MS) möglich ist.<sup>[7]</sup>

Im Falle der Molekül-MS sind solche Ionisationsquellen von Interesse, welche eine schonende und fragmentierungsarme Ionisation der organischen Analyten ermöglichen, da

hierdurch die Interpretation der Massenspektren vereinfacht und häufig das Nachweisvermögen verbessert wird. Darüber hinaus eignen sich solche Ionisationsquellen für ihren Einsatz in der Molekül-MS, welche bei Atmosphärendruck betrieben werden, da diese technisch vergleichsweise leicht zu realisieren sind. Als bedeutende Vertreter dieser Quellen haben sich die Elektrospray-Ionisation (ESI)<sup>[8]</sup> sowie die von TANAKA et al.<sup>[9]</sup> und KARAS et al.<sup>[10]</sup> entwickelte matrixunterstützte Laserdesorption/-ionisation (engl. *matrix-assisted laser desorption/ionisation*, MALDI) etabliert. Ein entscheidender Nachteil dieser Techniken besteht in der Notwendigkeit, die Proben im Vorfeld ihres Eintrags in die Ionisationsquelle zu präparieren, was sich in einem hohen Zeit- und Arbeitsaufwand niederschlägt. Die Entwicklung von Ionisationsquellen, welche eine Probenvorbereitung obsolet machen, stellt daher ein bedeutendes Tätigkeitsfeld im Bereich der instrumentellen analytischen Chemie dar. Zu wichtigen Vertretern von Ionisationsquellen, welche die direkte Analyse fester, flüssiger oder gasförmiger Proben gestatten, zählen die *ambient desorption/ionization* (ADI)-Techniken.<sup>[11,12]</sup> Im Allgemeinen kann hier zwischen spray-, laser- und plasmabasierten Techniken unterschieden werden. Eine bedeutende Entwicklung auf dem Gebiet der plasmabasierten ADI-Techniken stellt die *halo-shaped flowing atmospheric-pressure afterglow* Quelle (griech. *halōs*, „Ring“; *halo-FAPA*) dar. Die *halo-FAPA* basiert auf einer bei Atmosphärendruck realisierten Gleichspannungsglimmentladung zwischen zwei konzentrisch angeordneten Edelstahlkapillaren, wobei die innere Kapillare und der Bereich zwischen den Kapillaren vom Arbeitgas He durchflossen ist.<sup>[1]</sup> Infolge der Gleichspannungsglimmentladung entstehen in der Entladungszone reaktive Spezies wie metastabile He-Atome ( $\text{He}_m$ ), He-Kationen ( $\text{He}^+$ ) oder Elektronen ( $e^-$ ), welche mit Bestandteilen der Umgebungsluft reagieren und so die Bildung von Reaktandionen (unter anderen  $[\text{O}_2]^+$ ,  $[\text{N}_2]^+$  und  $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ) initiieren.<sup>[2,13]</sup> Durch den kontinuierlichen Arbeitsgasfluss wird ein Teil des Plasmas aus der Entladungszone herausgedrückt, was zur Ausbildung des sogenannten Nachglühbereiches (engl. *afterglow*) führt, der im Vergleich zum Entladungsbereich durch eine geringere Zahl reaktiver Spezies charakterisiert ist. Werden gasförmige oder flüssige Proben in den Nachglühbereich eingebracht, dann erfahren organische Analyten – bedingt durch eine geringere Zahl reaktiver Spezies und die Vermittlung der Ionisation über die zuvor genannten Reaktandionen – eine schonende und fragmentierungsarme Ionisation.<sup>[14]</sup> Die „weiche“ Ionisierung sowohl unpolarer wie auch polarer Analytmoleküle<sup>[2]</sup> resultiert in einer Vereinfachung der erhaltenen Massenspektren und schlägt sich in einer Verbesserung des Nachweisvermögens nieder, weshalb sich die *halo-FAPA* als geeignete Ionisationsquelle für die Molekül-MS erwiesen hat.<sup>[1]</sup>

Ein entscheidender Vorteil der *halo*-FAPA besteht neben der Möglichkeit des Probeneintrags in den Nachglühbereich darin, dass die Probe auch dem Entladungsbereich zugeführt werden kann, der durch eine höhere Zahl und Dichte der genannten reaktiven Spezies ( $\text{He}_m$ ,  $\text{He}^+$ ,  $e^-$ ) gekennzeichnet ist; dies führt im Falle des Probeneintrages in die Entladungszone zu einer stärkeren Fragmentierung von Probenbestandteilen und ermöglicht die Anregung bi- oder monoatomarer Analyten.<sup>[3,15]</sup> Im Rahmen einer Arbeit von HEIDKE wurde dargelegt, dass die *halo*-FAPA als Anregungsquelle zur atomemissionsspektrometrischen Detektion atomarer Spezies wie Hg und Iod (Element-OES) geeignet ist.<sup>[15]</sup> Die Ergebnisse einer Arbeit von WINKLER zeigten auf, dass organische Moleküle im Entladungsbereich der *halo*-FAPA eine Fragmentierung erfahren, im Zuge derer biatomare kohlenstoffbasierte Radikale wie  $\text{C}_2$  oder CH gebildet werden, welche zur Strahlungsemission befähigt sind.<sup>[3]</sup> Die Einbringung organischer Proben in den Entladungsbereich eröffnet somit die Möglichkeit, die *halo*-FAPA als Anregungsquelle im Verbund mit der optischen Emissionsspektrometrie (*halo*-FAPA-OES) zur Bestimmung organischer Analyten auf der Basis der molekülcharakteristischen Strahlung von biatomaren kohlenstoffbasierten Radikalen nutzbar zu machen (Molekül-OES).

Die universelle Einsetzbarkeit der *halo*-FAPA als Ionisationsquelle für die Molekül-MS und als Anregungsquelle für die Molekül-OES würde neben einem hohen Maß an Flexibilität hinsichtlich des Probeneintrags prinzipiell einen Zugang zu einem weiten Feld analytisch interessanter Anwendungen eröffnen. Die Möglichkeit des Probeneintrages unter kontinuierlichem He-Fluss verleiht der *halo*-FAPA die Befähigung für deren Kopplung mit chromatographischen Trennsystemen. Im Falle des Eintrags gasförmiger Proben in plasmabasierte Anregungsquellen wird dem Plasma keine Energie für die Vaporisierung der Probenkomponenten entzogen, sodass mehr Energie für die Anregung oder die Ionisierung der Probenkomponenten zur Verfügung steht; vor diesem Hintergrund stellt die Gaschromatographie (engl. *gas chromatography*, GC) das Trennsystem der Wahl dar. Die Tauglichkeit der *halo*-FAPA-MS in Verbindung mit einem gaschromatographischen Trennsystem wurde bereits anhand der Trennung und massenspektrometrischen Detektion verschiedener Aromastoffe demonstriert.<sup>[16]</sup> Die Befähigung der *halo*-FAPA-OES zur molekulemissionsspektrometrischen Detektion organischer Analyten bietet darüber hinaus die Möglichkeit ihrer Verwendung als Anregungs- und Detektionssystem für die GC.

Die emissionsspektrometrische Detektion organischer Analyten wäre gegenüber ihrer massenspektrometrischen Detektion mit einer Reihe von Vorteilen verknüpft, die zu einem hohen Anteil durch technisch-apparative Eigenschaften des hierzu notwendigen Instrumentariums bedingt werden: Emissionsspektrometer zeichnen sich im Vergleich zu massenspektrometrischen Systemen im Allgemeinen durch einen einfacheren Aufbau aus, sie

sind kostengünstiger und erfordern einen geringeren Wartungsaufwand, wobei die genannten Aspekte im Wesentlichen auf die Abwesenheit eines Vakuumsystems im Falle erstgenannter zurückzuführen sind. Die geringere technisch-apparative Komplexität von Emissionsspektrometern gegenüber massenspektrometrischen Systemen schlägt sich auch in einer geringeren Zahl an optimierbaren Betriebsparametern nieder, sodass eine detektorseitige Methodenoptimierung unter Verwendung eines Emissionsspektrometers schneller und kostengünstiger realisiert werden kann. Darüber hinaus sind emissionspektrometrische Systeme vergleichsweise leicht miniaturisierbar<sup>[17]</sup>, sodass diese infolge geringer räumlicher Dimensionierungen und eines niedrigen Gewichtes portabel werden. Die *halo-FAPA* zeichnet sich aufgrund ihrer geringen Größe prinzipiell für Feldgänge aus – wobei deren Einsatzfähigkeit im Feld durch die He-Quelle und die zur Erzeugung und Aufrechterhaltung der Gleichspannungsglimmentladung benötigte Hochspannungsversorgung eingeschränkt wird –, sodass sie im Verbund mit einem miniaturisierten Emissionsspektrometer als portables Anregungs- und Detektionssystem zum Einsatz kommen könnte. Es wäre vorstellbar, dass ein solches System – beispielsweise unter Kopplung mit einem miniaturisierten GC-System<sup>[18-21]</sup>, welches bei reduziertem Trägergasverbrauch kurze Analysenzeiten ermöglicht – als gaschromatographischer Detektor im Rahmen von Feldstudien für die kohlenstoffspezifische Detektion organischer Moleküle eingesetzt werden könnte. Im Rahmen einer derartigen Feldstudie könnte unter Verwendung eines leistungsfähigen OES-Systems und einer geeigneten Emissionslinie von C<sub>2</sub> oder CH eine vorläufige Aussage hinsichtlich des Vorhandenseins oder des Gehaltes an organischen Substanzen in der zu untersuchenden Probe getroffen werden. Die Identifikation unbekannter organischer Analyten könnte anschließend mit Hilfe eines stationären GC-*halo-FAPA*-Systems in Kopplung mit einem stationären Massenspektrometer vollzogen werden; hierzu müsste der Probeneintrag in den Nachglühbereich der *halo-FAPA* erfolgen, was durch die Änderung des gewählten Probenzuführungskanals auf einfache Weise realisierbar ist.

Die *halo-FAPA* zeichnet sich durch eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften aus: deren Aufbau ist kostengünstig, sie ist leicht bedienbar und aufgrund ihrer geringen räumlichen Ausdehnungen prinzipiell für Feldeinsätze geeignet. Neben der Verwendung als ADI-Quelle zur Analyse fester, flüssiger und gasförmiger Proben können feuchte oder trockene Aerosole sowie gasförmige Proben auch unter kontinuierlichem Gasfluss in die Entladungszone oder in den Nachglühbereich eingetragen werden.<sup>[1]</sup> Hierdurch wird einerseits ein hohes Maß an Flexibilität in Bezug auf die Beschaffenheit und den Aggregatzustand der zu analysierenden Probe gestattet; andererseits wird die *halo-FAPA* für den Einsatz als Anregungs- und Ionisationsquelle sowie für Kopplungen mit Trenntechniken zugänglich. Vor diesem

---

Hintergrund bietet die *halo*-FAPA ein hohes Potenzial, um zur Bearbeitung verschiedenster analytischer Fragestellungen eingesetzt werden zu können

.

## 2 Zielsetzung

Die Leistungsfähigkeit der *halo*-FAPA als Ionisationsquelle für die Molekül-MS wurde bereits in verschiedenen Arbeiten herausgestellt.<sup>[1,13,16]</sup> Daneben wurde auch von deren Befähigung zur Ionisierung von Elementen berichtet.<sup>[15]</sup> Weiterhin zeigte sich, dass die *halo*-FAPA als Anregungsquelle zur atomemissionsspektrometrischen Bestimmung von Hg oder Iod eingesetzt werden kann.<sup>[15]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Charakterisierung der *halo*-FAPA als Anregungsquelle für die molekülemissionsspektrometrische Bestimmung organischer Analyten erfolgen; darüber hinaus stehen Untersuchungen zur Erprobung der *halo*-FAPA-OES als Anregungs- und Detektionssystem für die Gaschromatographie im Fokus.

Die *halo*-FAPA soll unter Bedingungen betrieben werden, welche eine Dissoziation organischer Moleküle in biatomare kohlenstoffbasierte Fragmentradikale und eine effiziente Anregung letztgenannter begünstigt. Da derartige Bedingungen mit einer hohen thermischen Belastung des *halo*-FAPA-Aufbaus einhergehen, muss dieser überarbeitet werden, damit eine höhere Beständigkeit gegenüber Materialverschleiß erzielt wird. Bislang wurden die als Elektroden fungierenden Kapillaren mechanisch gereinigt, wobei dieser Prozess mit einer Reihe unerwünschter Begleiterscheinungen – darunter einem hohen Zeitaufwand und der Notwendigkeit zum Ausschalten des Messsystems – verknüpft ist. Um die genannten Probleme zu minimieren, soll eine Reinigungsstrategie entwickelt werden, welche im laufenden Betrieb der *halo*-FAPA durchgeführt werden kann.

Um Aussagen hinsichtlich einer grundlegenden Eignung der *halo*-FAPA-OES als Anregungs- und Detektionssystem für die Molekülspektrometrie treffen zu können, muss die *halo*-FAPA zunächst auf molekülemissionsspektrometrischem Wege charakterisiert werden. Zur Überführung gasförmiger organischer Substanzen in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA soll ein technisch leicht realisierbares und kostengünstiges Probenzuführungssystem herangezogen werden, welches die schnelle Kalibrierung des Messsystems unter Verwendung eines geeigneten Beispielanalyten ermöglicht. Zunächst muss eine geeignete Emissionslinie einer biatomaren kohlenstoffbasierten Spezies gefunden werden, unter Verwendung derer die Bestimmung organischer Analyten vollzogen werden kann. Darauf aufbauend ist die Untersuchung von Einflüssen verschiedener probenzuführungs- und *halo*-FAPA-seitiger Betriebsbedingungen und apparativer Parameter unerlässlich, um die *halo*-FAPA bei den für die Molekül-OES geeigneten Betriebsbedingungen betreiben zu können. Neben der Plasmagasflussrate ist beispielsweise die Länge der inneren Kapillare von Interesse, da diese eine Einflussnahme hinsichtlich der Plasmaleistungsdichte gestattet, welche einen entscheidenden Einfluss auf die Fragmentierungseffizienz organischer Moleküle und

die Anregung der in diesem Zuge generierten biatomaren Fragmentradikale haben sollte. Weiterhin sind Untersuchungen zum Einfluss molekularstruktureller Eigenschaften organischer Analyten hinsichtlich der erzielbaren Güteziffern von Interesse; die daraus hervorgehenden Erkenntnisse sollen eine Aussage darüber ermöglichen, ob der Bestimmung organischer Analyten mittels *halo*-FAPA-OES eine Spezies-Abhängigkeit zugrunde liegt.

Zur Kopplung von *halo*-FAPA-OES und GC muss zunächst ein geeigneter *interface*-Bereich in Form einer beheizten Transferlinie geschaffen werden, welche eine Kondensation von Analyten in der GC-Kapillarsäule verhindert. Neben einer erfolgreichen Kopplung von GC und *halo*-FAPA-OES wird die Ermittlung wichtiger, mittels GC-*halo*-FAPA-OES erzielbarer analytischer Güteziffern für kohlenwasserstoffbasierte Analyten angestrebt, welche im Zuge eines quantitativen Vergleichs jenen mit Hilfe etablierter gaschromatographischer Detektionssysteme erzielbaren Güteziffern gegenübergestellt werden sollen. Die Studien zur Verwendung der *halo*-FAPA-OES als Anregungs- und Detektionssystem für die GC zielen weiterhin darauf ab, Möglichkeiten für eine selektive Bestimmung heteroatomhaltiger organischer Analyten mittels heteroatomhaltiger Emissionsspezies zu erproben.

## 3 Theoretischer Teil

Der theoretische Teil dieser Arbeit ist in vier Kapitel untergliedert. Das erste Kapitel 3.1 behandelt die theoretischen Grundlagen von Glimmentladungsplasmen sowie die Anwendungen wechsel- und gleichspannungsbasierter Plasmen als Ionisations- und Anregungsquellen; der thematische Fokus dieses Kapitels soll im Abschnitt 3.1.3 liegen, wo die Funktionsweise der *flowing atmospheric-pressure afterglow*-Quelle (FAPA) beschrieben und deren technische Variationen dargelegt werden. Im zweiten Kapitel 3.2 werden die physikalischen Grundlagen der optischen Molekülspektrometrie erläutert. Das dritte Kapitel 3.3 beinhaltet Ausführungen zum apparativen Aufbau und der Funktionsweise optischer Emissionsspektrometer; hierin werden deren Komponenten – das Probenzuführungssystem, die Anregungsquelle und die Komponenten zur Wellenlängenselektion sowie zur Detektion von elektromagnetischer Strahlung – beschrieben. Der theoretische Teil findet im Kapitel 3.4 seinen Abschluss, wo wichtige statistische Kenngrößen, analytische Güteziffern und Kalibriermethoden erläutert werden.

### 3.1 Glimmentladungsplasmen als Ionisations- und Anregungsquellen

Ein Plasma (altgriech. *plasmá*, „Gebilde“), dessen Begriff im Jahr 1928 von LANGMUIR geprägt wurde, bezeichnet ein Gas, welches zu einem gewissen Anteil aus Kationen, Elektronen und Neutralteilchen besteht und elektrisch leitfähig sowie strahlend ist. Da die Zahl der innerhalb des Plasmas vorhandenen positiven und negativen Ladungsträger identisch ist, weist es nach außen hin elektrische Neutralität auf.<sup>[22–24]</sup> Aufgrund seiner besonderen Eigenschaften wird ein Plasma in der Literatur auch als „vierter Aggregatzustand“ bezeichnet.<sup>[25]</sup>

Die Erzeugung eines Plasmas kann auf verschiedene Wege erfolgen. Eine vergleichsweise einfache und gebräuchliche Möglichkeit zur Erzeugung eines Plasmas besteht darin, elektrische Energie auf ein Arbeitsgas zu übertragen. Dieses Prinzip wird bei Plasmaquellen wie dem induktiv gekoppelten Plasma (engl. *inductively coupled plasma*, ICP), dem mikrowelleninduzierten Plasma (engl. *microwave-induced plasma*, MIP) sowie der auf einer Koronaentladung basierenden Methode zur chemischen Ionisation bei Atmosphärendruck (engl. *atmospheric-pressure chemical ionisation*, APCI) angewendet<sup>[26]</sup>; die Funktionsweise der APCI wird aufgrund ihrer Relevanz zum Verständnis der zur Analytisation führenden Mechanismen innerhalb des Nachglühbereiches der *flowing atmospheric pressure*

*afterglow*-Quelle (FAPA) kurz im Abschnitt 3.1.3 erläutert. Eine wichtige Bedeutung im Rahmen der analytischen Spektrometrie nehmen Glimmentladungsplasmen (engl. *glow discharge*, GD) ein, wobei zwischen Gleichspannungs- und Wechselspannungsentladungen unterschieden wird. Im Abschnitt 3.1.1 werden zunächst Ausführungen zu plasmabasierten Quellen vorgenommen, die auf einer Wechselspannungsentladung basieren. Der thematische Schwerpunkt dieses Kapitels soll bei Gleichspannungsglimmentladungsplasmen (Abschnitt 3.1.2) liegen, da die FAPA auf einer Gleichspannungsglimmentladung (engl. *direct-current glow discharge*, DCGD) basiert.

### 3.1.1 Wechselspannungsbasierte Plasmaquellen

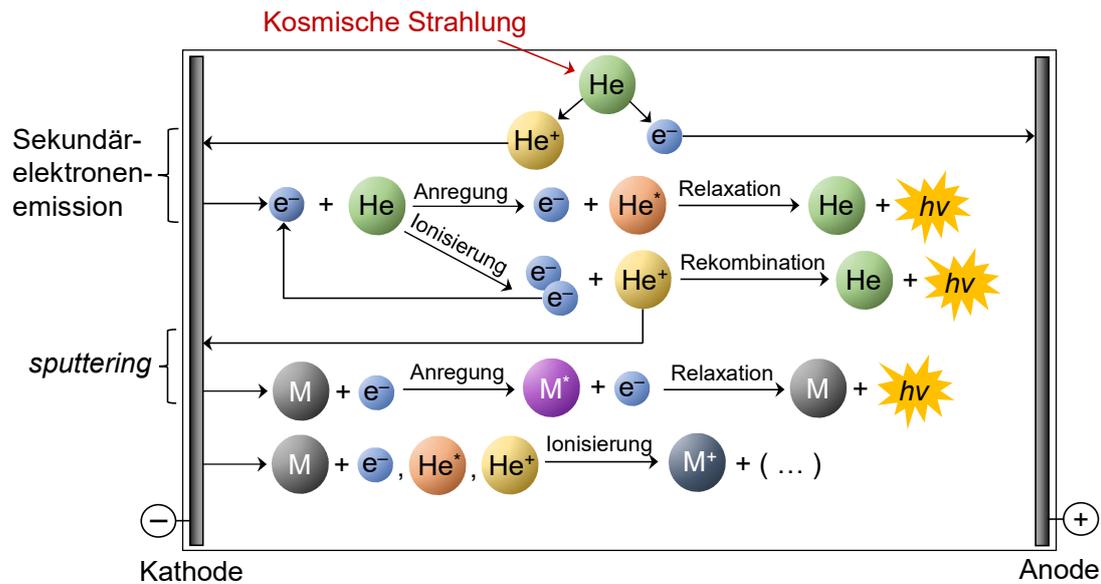
Beim Anlegen einer ausreichend großen Spannung zwischen zwei Elektroden wird das zwischen den Elektroden befindliche Arbeitsgas teilweise ionisiert.<sup>[27]</sup> Hierbei kann die Entladung mit Hilfe von hochfrequenten elektrischen und magnetischen Feldern oder mit Hilfe einer Wechselspannung aufrecht erhalten werden. Im Falle einer Wechselspannungsentladung ändert sich die Richtung des elektrischen Feldes periodisch im Lauf der Zeit mit einer gewissen Frequenz, wohingegen das elektrische Feld im Falle einer Gleichspannungsentladung keiner zeitlichen Variation unterliegt.<sup>[27]</sup> Die Höhe der Frequenz der Wechselspannung hat dabei entscheidende Auswirkungen auf die in der Plasmaquelle stattfindenden Anregungsmechanismen; bei kleinen Frequenzen können die Ionen und Elektronen innerhalb des Plasmas dem oszillierenden elektrischen Feld folgen, wohingegen im Falle höherfrequenter Wechselspannungen lediglich die leichteren Elektronen hierzu in der Lage sind. Im Falle einer sehr hohen Wechselspannungsfrequenz kann sich dies in einer hohen Elektronentemperatur – welche ein Maß für die kinetische Energie der Elektronen im Plasma ist<sup>[28]</sup> – niederschlagen. Diese Eigenschaft trifft beispielsweise auf radiofrequenzbasierte Glimmentladungen (engl. *radio-frequency glow discharge*, *rf*-GD) zu, die mit Frequenzen im Bereich von einigen kHz bis einigen Tausend MHz betrieben werden.<sup>[27,29]</sup> *rf*-GD können sowohl als Anregungs- wie auch als Ionisationsquellen zum Einsatz kommen und eignen sich damit zur emissions- und massenspektrometrischen Analytdetektion.<sup>[30–33]</sup> Für weiterführende Informationen zu Applikationen der *rf*-GD als Anregungs- und Ionisationsquellen wird auf einen Übersichtsartikel von WINCHESTER und PAYLING<sup>[34]</sup> sowie eine Reihe weiterer Publikationen von MARCUS verwiesen.<sup>[35–38]</sup>

Ein Beispiel für ein Wechselspannungsentladungsplasma bietet die Entladung über eine dielektrische Barriere (engl. *dielectrical barrier discharge*, DBD), die bei Wechselspannungsfrequenzen im kHz-Bereich betrieben wird.<sup>[12]</sup> Im Falle einer DBD-Quelle fließt das

Plasmas durch eine Kapillare, die zugleich die Funktion einer Elektrode erfüllt. Zwischen der Kapillare und einer planaren Elektrode wird eine Spannung angelegt, wobei zwischen diesen eine elektrisch isolierende Schicht aus Glas angebracht ist, welche namensgebend als dielektrische Barriere fungiert.<sup>[39,40]</sup> Eine DBD-Quelle, welche als Ionisationsquelle Anwendung fand, wurde umfassend von ZENOBI und FRANZKE charakterisiert.<sup>[41,42]</sup> Eine Plasmaquelle, die auf einer DBD basiert und in einer Reihe von Publikationen beschrieben wurde<sup>[43,44]</sup>, ist das *low temperature plasma* (LTP). Unterschiede zwischen der DBD- und der LTP-Quelle bestehen zum einen in der Anordnung der Elektroden und der dielektrischen Barriere. So zeichnet sich das LTP durch eine nadelförmige Elektrode aus, welche von einem als dielektrische Barriere fungierenden Glasrohr umgeben ist, während die Gegenelektrode konzentrisch um das Glasrohr angeordnet ist.<sup>[43,45]</sup> Das LTP wird gegenüber der DBD-Quelle mit einer deutlich geringeren elektrischen Leistung betrieben; während diese im Falle der DBD-Quelle zwischen 5 W und 30 W liegt, so rangiert die Leistung der LTP-Quelle zwischen 2 W und 3 W. Darüber hinaus ist der Eintrag der Probe ausschließlich in den Nachglühbereich – also den Bereich hinter der Entladungszone – möglich, wo weniger hochenergetische Spezies als im Entladungsbereich existent sind. Dies resultiert im Falle des Eintrags organischer Moleküle in einer geringen molekularen Fragmentierung, weshalb LTP geeignete Quellen für den Einsatz im Bereich der Moleküllionenmassenspektrometrie darstellen.<sup>[43,46]</sup>

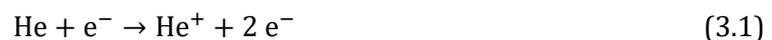
### 3.1.2 Gleichspannungsglimmentladung

Wie bereits zuvor erläutert, ist die zwischen den Elektroden applizierte Spannung im Falle einer DCGD konstant. Zunächst werden unter Zuhilfenahme von Abbildung 3.1 die in einer DCGD ablaufenden Prozesse, die zur Anregung und Ionisierung von Analytspezies führen, am Beispiel von He als Arbeitsgas beschrieben.<sup>[47–50]</sup> Die nachfolgend gezeigten Reaktionsgleichungen basieren auf Erkenntnissen im Zusammenhang mit Inertgasplasmen.<sup>[51–58]</sup>

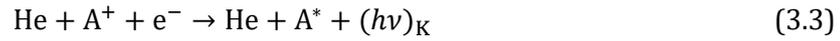


**Abbildung 3.1:** Vereinfachte schematische Darstellung der grundlegenden Prozesse in einer DCGD mit He als Arbeitsgas (modifiziert<sup>[29,59]</sup>).

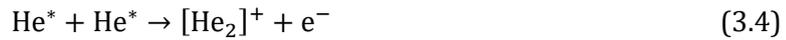
Beim Anlegen einer ausreichend großen Spannung zwischen zwei Elektroden wird das Arbeitsgas teilweise ionisiert. Die kosmische Strahlung führt dazu, dass bereits vor der Spannungsapplizierung zwischen den Elektroden einige He-Kationen ( $\text{He}^+$ ) präsent sind. Die Elektronen ( $e^-$ ) werden im elektrischen Feld beschleunigt und stoßen inelastisch mit He-Atomen, sodass weitere He-Kationen erzeugt werden. Die infolge der Stoßionisation generierten Elektronen werden zur Anode beschleunigt und tragen durch die Ionisation von He-Atomen zur Aufrechterhaltung der Glimmentladung bei (Gleichung (3.1)).



Die He-Kationen werden zur Kathode beschleunigt und kollidieren mit dessen Oberfläche, im Zuge dessen Sekundärelektronen sowie Atome des Kathodenmaterials ( $M$ ) herausgelöst werden (engl. *sputtering*).<sup>[60]</sup> Die auf diese Weise generierten Atome des Kathodenmaterials können wiederum durch Stöße mit schnellen Elektronen sowie angeregten oder ionisierten He-Atomen in einen angeregten ( $M^*$ ) oder ionischen Zustand ( $M^+$ ) überführt werden. Während in die zuvor beschriebenen Prozesse üblicherweise schnelle Elektronen involviert sind, so tragen langsame Elektronen durch Rekombination mit He-, Analyt ( $A^+$ )- oder Metallkationen maßgeblich zur Emission von Kontinuumsstrahlung  $(h\nu)_K$  bei (Gleichung (3.2) und (3.3)):



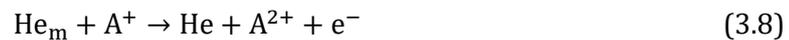
In Glimmentladungsplasmen kann auch die Bildung biatomarer He-Kationen ( $[\text{He}_2]^+$ ) beobachtet werden, die durch eine Stoßreaktion zwischen zwei angeregten He-Atomen ermöglicht wird (Gleichung (3.4));  $[\text{He}_2]^+$  wiederum kann mit anderen im Plasma existenten molekularen Spezies – beispielsweise  $\text{N}_2$  – reagieren, im Zuge dessen angeregte biatomare He-Moleküle ( $[\text{He}_2]^*$ ) und  $\text{N}_2$ -Kationen ( $[\text{N}_2]^+$ ) gebildet werden (Gleichung (3.5)).<sup>[61]</sup>



Durch den Zusammenstoß eines angeregten He-Atoms ( $\text{He}^*$ ) mit einem im Grundzustand befindlichen He-Atom können Triplet-Zustände des Heliums besetzt werden (Gleichung (3.6)), die in der Bildung metastabiler He-Atome ( $\text{He}_m$ ) resultieren.



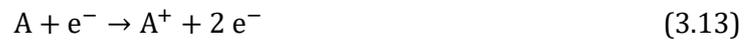
Metastabile He-Atome weisen eine durchschnittliche Lebensdauer im Millisekundenbereich ( $10^{-3}$  s) auf, während die Lebensdauer angeregter He-Atome in Singulettzuständen durchschnittlich fünf Größenordnungen ( $10^{-8}$  s) geringer ist.<sup>[62]</sup> Metastabile He-Atome können nur strahlungslos relaxieren, wobei die strahlungslose Desaktivierung durch Stöße mit anderen im Plasma existenten Spezies erfolgt. Falls die Energie der metastabilen He-Atome vor der Kollision größer als die Ionisationsenergie der in die Entladungszone eingebrachten Analytspezies ist, so kann eine Ionisation letztgenannter über den PENNING-Mechanismus<sup>[63]</sup> eintreten (Gleichung (3.7) und Gleichung (3.8)).



Metastabile Heliumatome können auch direkt an der Anregung von Analytspezies beteiligt sein (Gleichung (3.9) und Gleichung (3.10)).



Eine weitere Route zur Bildung angeregter und ionisierter Analytspezies ( $A, A^+$ ) ist über Stöße mit schnellen Elektronen möglich (Gleichung (3.11)–(3.13)).

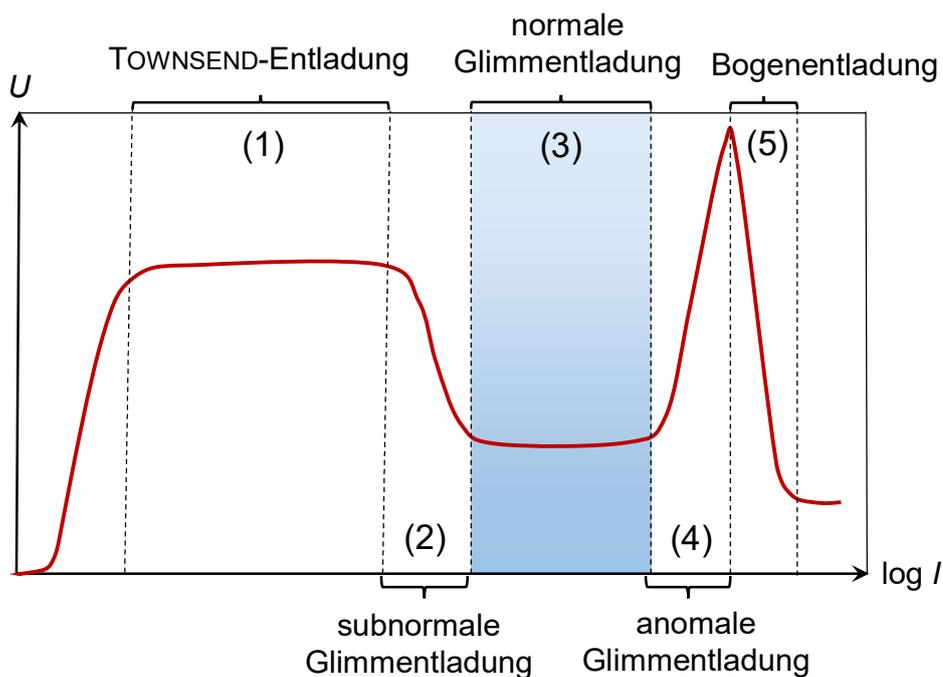


Angeregte oder ionische Analytspezies können durch Kollisionen mit Elektronen zur Emission ihrer element- oder molekulspezifischen Strahlung  $h\nu$  gebracht werden oder spontan unter Strahlungsemission relaxieren (Gleichung (3.14) und (3.15)).



Die auf diese Weise gebildeten Analytkationen können dann massenspektrometrisch detektiert werden, wohingegen die element- oder molekülcharakteristische Strahlung der Analytspezies im Verbund mit der optischen Emissionsspektrometrie (engl. *optical emission spectrometry*, OES) für deren emissionsspektrometrische Detektion herangezogen werden kann.<sup>[59]</sup>

Gleichspannungsentladungen können anhand ihrer Spannungs-Strom-Kennlinie ( $U$ - $I$ -Kennlinie) physikalisch charakterisiert werden. Eine  $U$ - $I$ -Kennlinien mit ihren fünf charakteristischen Bereichen ist in Abbildung 3.2 visualisiert.



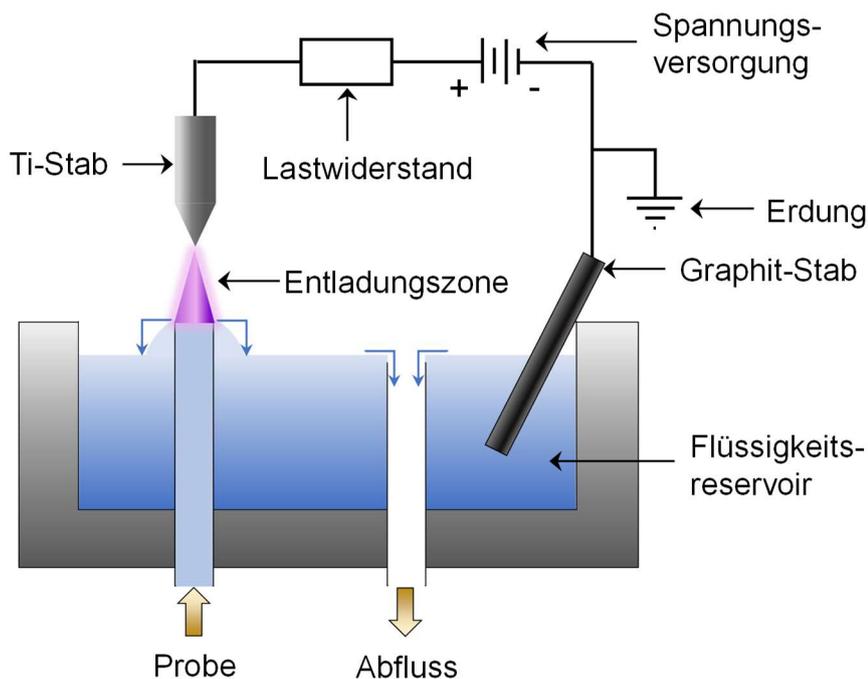
**Abbildung 3.2:** Schematische Spannungs-Strom-Kennlinie einer Gleichspannungsentladung unter Kennzeichnung der fünf charakteristischen Entladungsbereiche (modifiziert<sup>[64]</sup>): (1) TOWNSEND-Bereich; (2) subnormale, (3) normale und (4) anomale Glimmentladung; (5) Bogenentladung. Der für den Betrieb der *halo*-FAPA relevante Bereich ist durch eine blaue Fläche markiert.

Im Falle der TOWNSEND-Entladung (1) liegt ein geringer Stromfluss vor. Wenn die Stromstärke vergrößert wird, dann sinkt die Spannung und die Kurve erreicht den Glimmentladungsbereich, der die Bereiche (2)–(4) in Abbildung 3.2 umfasst. Der Bereich abfallender Spannung wird als subnormaler Glimmentladungsbereich (2) bezeichnet; im normalen Glimmentladungsbereich (3) – dies ist der Bereich, in dem die FAPA (Abschnitt 3.1.3) operiert – bleibt die Spannung mit zunehmender Stromstärke konstant. Wird die Stromstärke weiter erhöht, dann steigt die Stromdichte so weit an, dass die gesamte Elektrodenoberfläche mit der Entladung bedeckt ist; das Verhalten der Glimmentladung wird in diesem Fall als anomal bezeichnet (4). Bei erhöhtem Stromfluss steigt die Spannung weiter an, bis diese ein Maximum erreicht. Eine weitere Erhöhung der Stromstärke geht dann mit einem Spannungsgefälle einher, wobei der Entladungstyp als Bogenentladung (5) bezeichnet wird.<sup>[60,65]</sup>

Der stabile Betrieb eines Glimmentladungsplasmas bei Atmosphärendruck erwies sich lange Zeit wegen des Übergangs von der normalen Glimmentladung zur Bogenentladung als unmöglich. Erst zu Beginn der 1930er Jahren gelang es HEER mit Hilfe eines Lastwiderstands, den Stromfluss in einer Weise zu begrenzen, dass ein Gleichspannungsglimmentladungsplasma bei Atmosphärendruck (engl. *atmospheric-pressure glow-discharge*, APGD) realisiert werden konnte.<sup>[66]</sup> Etwa 50 Jahre später verwendete HIEFTJE erstmals eine APGD als Anregungs- und Ionenquelle, welche unter kontinuierlichem Plasmagasfluss betrieben

wurde.<sup>[67]</sup> Es folgte die Entwicklung weiterer auf der APGD basierenden Ionisationsquellen wie der DART (engl. *direct analysis in real time*), welche zur Gruppe der *ambient desorption/ionisation*-Techniken (ADI) gezählt wird.<sup>[68]</sup> ADI-Techniken werden, wie bereits aus der Namensgebung hervorgeht, zur Desorption und Ionisation von Analyten verwendet. Ein herausragender Vorteil der ADI-Techniken stellt sich über einen geringen Bedarf an Probenvorbereitungsaufwand dar, da die Prozesse der Desorption und Ionisation direkt auf der Probenoberfläche erfolgen. Außerdem benötigen ADI-Techniken kein Vakuumsystem, was sie zu einer verhältnismäßig preisgünstigen Ionisationsquelle macht. Im Falle der DART-Quelle wird zwischen einer Nadel und einer geerdeten Elektrode eine Gleichspannung angelegt, welche zur Entladung des Plasmagases – meist He – führt. Der Plasmagasstrom wird beheizt, um eine thermische Desorption der Moleküle von der Probenoberfläche zu forcieren.<sup>[69]</sup> Außerdem wird dieser durch gitterförmige Elektroden geleitet, was zur Abtrennung von Ionen führt und zu einer höheren Dichte an metastabilen Heliumatomen im Gasstrom beiträgt; dies wiederum hat zum Ziel, eine PENNING-Ionisation der Analytmoleküle zu fördern.<sup>[12]</sup>

Typischerweise bestehen die zur Realisierung einer APGD verwendeten Elektroden aus einem elektrisch leitfähigen Feststoff. Im Folgenden sollen zwei APGD-Quellen vorgestellt werden, im Falle derer die Kathode nicht aus einem Feststoff besteht, sondern eine Elektrolytlösung darstellt. Eine auf diesem Prinzip basierende Plasmaquelle zur emissions-spektrometrischen Elementanalyse ist die so genannte *solution-cathode glow discharge*-Quelle (SCGD), die im Jahre 1993 erstmals von CSERFALVI et al.<sup>[70]</sup> unter dem Namen *electrolyte-cathode discharge* (ELCAD)<sup>[71]</sup> vorgestellt wurde. Abbildung 3.3 zeigt den schematischen Aufbau einer SCGD.



**Abbildung 3.3:** Schematischer Aufbau einer SCGD (modifiziert<sup>[72]</sup>).

Bei der SCGD wird eine elektrolythaltige Probenlösung unter kontinuierlichem Fluss über eine Glaskapillare an einer wenige Millimeter von der Glaskapillaröffnung befindlichen Ti-Anode vorbeigeführt. Die Glaskapillare befindet sich in einem Flüssigkeitsreservoir, wobei die entladungsseitige Kapillaröffnung senkrecht aus diesem Reservoir hinausragt. Durch das kontinuierliche Überlaufen der Probenflüssigkeit an der Kapillaröffnung – wobei die Fließrichtung der Probenlösung in Abbildung 3.3 durch blau gefärbte Pfeile markiert wird – steht diese in ständigem Kontakt mit dem Flüssigkeitsreservoir. Eine geerdete Graphitelektrode befindet sich im Flüssigkeitsreservoir; wird eine Gleichspannung zwischen der als Kathode fungierenden Flüssigkeit und einer Metallanode angelegt, so bildet sich eine Glimmentladung zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der Ti-Elektrode aus, wobei die Entladungszone durch den violett gefärbten Bereich in Abbildung 3.3 repräsentiert wird. In der Probenflüssigkeit befindliche Elementanalyten werden in der Entladungszone zur Emission von Strahlung angeregt, die zur Analytquantifizierung herangezogen werden kann (SCGD-OES). Die SCGD wurde in der Arbeitsgruppe um HIEFTJE spektroskopisch und elektrisch charakterisiert.<sup>[72–74]</sup> Weiterhin wurden Einflüsse von Probenbestandteilen und apparativen Parameter auf die erzielbaren methodischen Güteziffern im Zuge der Bestimmung von Metallen in flüssigen Proben untersucht.<sup>[75–77]</sup> Miniaturisierte Versionen der SCGD wurden sowohl von WEBB et al.<sup>[78]</sup>, als auch von DOROSKI et al.<sup>[79]</sup> vorgestellt. SCHWARTZ, RAY UND HIEFTJE realisierten weiterhin einen technischen Aufbau zur *on-line*-Generierung

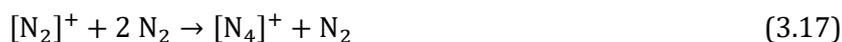
von Kalibrationsstandards und demonstrierten dessen Tauglichkeit im Zuge der emissionspektrometrischen Bestimmung von Alkalielementen mittels SCGD-OES.<sup>[80]</sup> ZHENG et al. berichteten von der erfolgreichen Kopplung der SCGD mit der LIBS zur Bestimmung von Hg in Wasserproben.<sup>[81]</sup> CAI et al. gelang die Kopplung der SCGD mit der Kaltdampftechnik, wobei die Hg-Bestimmung auf emissionspektrometrischem Wege mittels ICP-OES erfolgte.<sup>[82]</sup> Die SCGD wurde darüber hinaus zur emissionspektrometrischen Bestimmung von Alkali- und Erdalkalielelementen in Si<sup>[83]</sup>, zur Hg-Bestimmung in Haarproben<sup>[84]</sup> und zur Analyse von nanopartikelhaltigen Lösungen verwendet.<sup>[85]</sup> Wichtige Beiträge zu einem verbesserten Verständnis von Fragmentierungs- und Ionisationsprozessen organischer Moleküle in der SCGD wurden in der Arbeitsgruppe von SHELLEY geleistet.<sup>[86]</sup> Aktuelle Forschungstätigkeiten in der Arbeitsgruppe um RAY fokussieren sich neben der Untersuchung von Prozessen zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der Entladungszone auf die technisch-apparative Weiterentwicklung der SCGD, die unter anderem eine Modulierung der SCGD mittels magnetischer Felder beinhaltet.<sup>[87,88]</sup>

An dieser Stelle sei eine weitere APGD-Quelle erwähnt, die eine zunehmende Bedeutung als Ionisationsquelle für die Element- und die Molekülionenmassenspektrometrie einnimmt. Bei dieser wird die Entladung ebenfalls an der Oberfläche einer Flüssigkeit erzeugt, allerdings erfolgt die technisch-apparative Realisation auf einem anderen Weg. So fließt die elektrolytische Flüssigkeit durch eine von einer Metallkapillare umgebenen Glaskapillare. Durch eine Spannungsapplizierung zwischen der Metallkapillare und einer orthogonal dazu befindlichen, wenige Millimeter entfernten metallischen Gegenelektrode wird eine Glimmentladung zwischen der aus der Kapillare austretenden Flüssigkeit und der Gegenelektrode erzeugt. Dieser Aufbau wurde im Jahre 2005 in der Arbeitsgruppe von MARCUS unter dem Namen *liquid sampling*-APGD (LS-APGD) vorgestellt.<sup>[89]</sup> Ursprünglich wurde die LS-APGD als Anregungsquelle im Verbund mit der OES eingesetzt; seit ihrer Vorstellung wurde die LS-APGD-Quelle kontinuierlich weiterentwickelt, wobei deren Tauglichkeit auch für den Einsatz in der Element- und die Molekülionenmassenspektrometrie demonstriert wurde.<sup>[90-99]</sup> Die LS-APGD wurde von MARCUS und KOPPENAAL in technisch-apparativer Hinsicht weiterentwickelt, sodass die simultane Bestimmung von Elementen und Molekülen ermöglicht wird; diese Quelle wird als *combined atomic and molecular ion-source* (CAM) bezeichnet.<sup>[100-102]</sup>

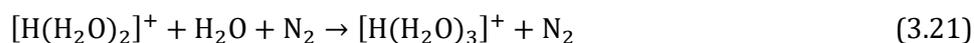
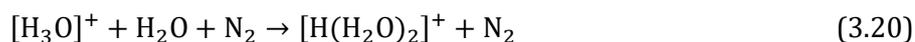
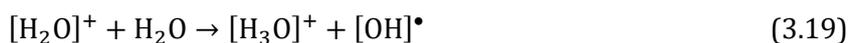
### 3.1.3 *Flowing Atmospheric-Pressure Afterglow*

Eine auf dem Funktionsprinzip der APGD basierende Anregungs- beziehungsweise Ionisierungsquelle, die im Rahmen dieser Arbeit als Anregungsquelle verwendet wurde, ist die *flowing atmospheric-pressure afterglow*-Quelle (FAPA)<sup>[14]</sup>, die als Nachfolger einer im Jahre 2006 von ANDRADE vorgestellten APGD-Quelle bei kontinuierlichem He-Fluss<sup>[103]</sup> angesehen werden kann. Namensgebend für die FAPA ist die Möglichkeit, eine Probe über einen kontinuierlichen He-Fluss in den sogenannten Nachglühbereich (engl. *afterglow-region*) – also den Bereich hinter der Entladung – einzubringen. Wenn, wie im Falle der FAPA, He als Plasmagas verwendet wird, dann werden im Entladungsbereich He-Kationen und metastabile He-Atome gebildet. Diese können im Nachglühbereich mit Molekülen aus der Umgebung der Ionenquelle – unter anderen N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O – wechselwirken, wobei Reaktandionen gebildet werden, welche die Ionisation der Analytmoleküle vermitteln.<sup>[104]</sup>

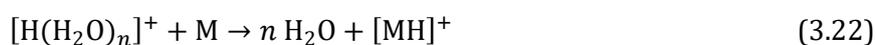
Die zur Ionisation der Analytmoleküle im Nachglühbereich der FAPA führenden Mechanismen basieren auf Erkenntnissen im Zusammenhang mit der *atmospheric-pressure chemical ionisation*-Quelle (APCI)<sup>[105]</sup>, welche als Ionisationsquelle im Verbund mit der Moleküllionenmassenspektrometrie eingesetzt wird. Im Falle der APCI wird die Probe als feuchtes Aerosol in eine zwischen einer Koronanadel und dem Einlass zum Massenspektrometer erzeugten Koronaentladung eingebracht; hierbei laufen die in den Gleichungen (3.16)–(3.22) dargestellten Reaktionen ab, im Zuge derer die Analyten über Protonentransferreaktionen ionisiert werden. Zunächst wird N<sub>2</sub> durch Stöße mit Elektronen aus dem Entladungsbereich ionisiert (Gleichung (3.16)), wobei durch die Reaktion der entstehenden [N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Ionen mit N<sub>2</sub>-Molekülen [N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Assoziate (engl. *cluster*) gebildet werden (Gleichung (3.17)).



Es finden auch Reaktionen von metastabilen He-Atomen – Prozesse, die zu deren Entstehung führen, sind im Kapitel 3.1.2 dargestellt – mit N<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O statt, die wiederum zur Bildung von [H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> und [N<sub>2</sub>]<sup>+</sup> beitragen.<sup>[14]</sup> Die gebildeten [N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-*cluster* können in einer Kaskade von Reaktionen mit H<sub>2</sub>O zu protonierten Wasser-*clustern* reagieren (Gleichung (3.18)–(3.21)).



Dabei werden *cluster*-Ionen mit einer unterschiedlichen Anzahl an Wassermolekülen  $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  (mit  $n = 1, 2, 3, \dots$ ) gebildet. Ist die Protonenaffinität des interessierenden Analytmoleküls  $M$  größer als die Protonenaffinität eines Wasser-*cluster*-Ions, dann kann das erstgenannte im Zuge einer Protonentransferreaktion ionisiert werden (Gleichung (3.22)).<sup>[2]</sup>



Im Rahmen einer Studie wurde beobachtet, dass die Ionisierung organischer Analyten durch eine höhere Luftfeuchtigkeit forciert wird.<sup>[106]</sup> Eine Studie von ZHAO et al. kam hingegen zu dem Schluss, dass nur geringe Mengen an Wasser für eine effiziente Protonierung von Analytmolekülen vonnöten sind.<sup>[107]</sup> Neben dem Ionisierungspfad durch Protonierung gibt es noch die Möglichkeit der Ladungsübertragung (engl. *charge-transfer*) ohne Protonentransfer, an der sowohl Disauerstoffionen ( $[\text{O}_2]^+$ ) (Gleichung (3.23)) als auch Stickoxidionen ( $[\text{NO}]^+$ ) (Gleichung (3.24)) im Nachglühbereich beteiligt sein können.<sup>[2]</sup>



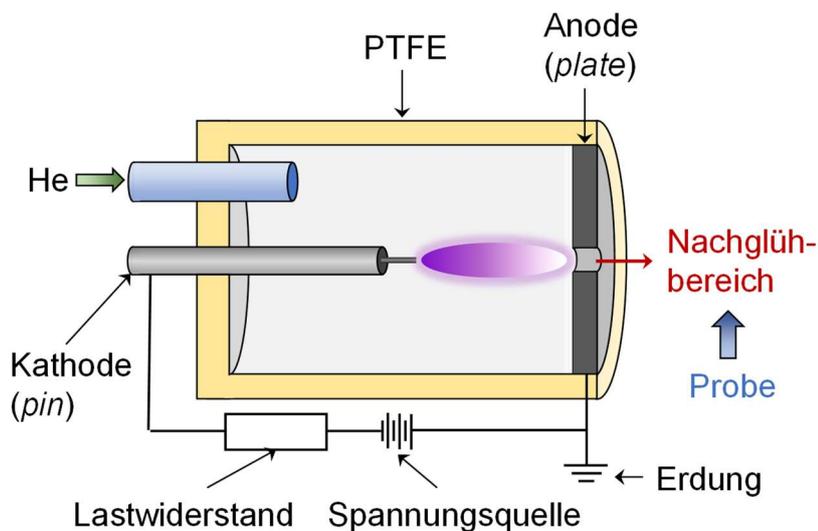
Die Arbeitsgruppe um SHELLEY stellte fest, dass der Ionisierungspfad durch die Wahl der Stromstärke und der Arbeitsgasflussrate beeinflusst werden kann. So zeigte sich, dass bei niedriger Stromstärke und hoher Flussrate Ionisierungsreaktionen über Protonentransferreaktionen gegenüber *charge-transfer*-Reaktionen bevorzugt ablaufen, während Analytmoleküle im Fall einer hohen Stromstärke und einer niedrigen Flussrate tendenziell eher eine Ionisierung über den Pfad des *charge-transfer* eingehen. Dieser Befund wurde unter anderem darauf zurückgeführt, dass eine niedrigere Stromstärke und eine höhere Gasflussrate eine stärkere Kühlung des Plasmas hervorrufen, was wiederum die Bildung von Wasser-*cluster*-Ionen höherer Ordnung und damit die Protonierung von Analytmolekülen begünstigt.<sup>[2]</sup> Im Allgemeinen erfahren organische Moleküle beim Eintrag in den Nachglühbereich eine geringere Fragmentierung als im Falle des Eintrags in den Entladungsbereich, was auf eine geringere Zahl an reaktiven Spezies – darunter metastabile He-Atome, He-

Kationen und Elektronen – in erstgenanntem Bereich zurück zu führen ist. Im Falle des Eintrags organischer Moleküle in den Nachglühbereich der FAPA handelt es sich daher um eine „weiche“, wenig fragmentierende Ionisationsmethode, welche im Verbund mit der Moleküllionenmassenspektrometrie eingesetzt wird.<sup>[2]</sup>

Nachdem zuvor eine Beschreibung der zur Analytisation führenden Mechanismen im Nachglühbereich der FAPA erfolgte, werden nun die unterschiedlichen technischen Variationen und Entwicklungsschritte bis hin zu der im experimentellen Rahmen dieser Arbeit genutzten Variante der FAPA, der *halo-FAPA*, beleuchtet.

### 3.1.3.1 *pin-to-plate-FAPA*

Der erste Aufbau einer FAPA entsprach jenem, welcher von ANDRADE<sup>[14]</sup> zur Analyse fester und gasförmiger Proben genutzt und später als *pin-to-plate-FAPA*<sup>[108]</sup> bezeichnet wurde. Ein schematischer Aufbau dieser Variante ist in Abbildung 3.4 gezeigt.



**Abbildung 3.4:** Schematischer Aufbau der *pin-to-plate-FAPA* (modifiziert<sup>[14,108]</sup>).

Aus der Namensgebung resultieren die geometrischen Formen der Kathode und der Anode, welche eine Nadel (engl. *pin*) und eine Platte (engl. *plate*) darstellen, die sich in einem zylindrischen Körper aus Polytetrafluorethen (PTFE) befinden. Zwischen der Nadel und dem Rand des Lochs wird eine Spannung von einigen hundert Volt angelegt, sodass es zur Ausbildung einer Glimmentladung kommt; der Stromfluss wird über einen elektrischen Lastwiderstand begrenzt, um den Übergang von einer Glimm- zu einer Bogenentladung zu

verhindern. In den PTFE-Körper wird He eingeleitet, das am anderen Ende des Zylinders über eine zentrierte, kreisförmige Lochöffnung an der plattenförmigen Anode wieder austritt.

Die Zuführung der gasförmigen oder flüssigen Probe erfolgt, orthogonal zur Austrittsrichtung des He aus dem FAPA-Körper, in den Nachglühbereich. Diese Art des Probeneintrags erweist sich als nachteilig, da aufgrund des diffusionsbedingten Eintrages von Sauerstoff aus der Umgebung in den Nachglühbereich eine Oxidation der Analytmoleküle eintreten kann, was das erhaltene Massenspektrum komplexer werden lässt, die Identifikation unbekannter Substanzmoleküle schwieriger macht und zudem einen negativen Einfluss hinsichtlich des erzielbaren methodischen Nachweisvermögens haben kann.<sup>[108]</sup>

ANDRADE et al. demonstrierten die Tauglichkeit der *pin-to-plate*-FAPA als Ionisationsquelle für die massenspektrometrische Bestimmung polarer und unpolarer molekularer Analyten.<sup>[109]</sup> SHELLEY et al. stellten die analytische Leistungsfähigkeit der DART-Quelle und der *pin-to-plate*-FAPA unter Bestimmung von Ferrocen gegenüber.<sup>[110]</sup> Eine erfolgreiche Erprobung als ADI-Quelle im Verbund mit der *differential mobility spectrometry* (DMS) wurde im Zuge der Analyse von Proben, welche Metallkomplexe<sup>[111]</sup> und flüchtige organische Verbindungen<sup>[112]</sup> beinhalten, aufgezeigt. Die Arbeitsgruppe um ZENOBI verwendete die *pin-to-plate*-FAPA als ADI-Quelle zur massenspektrometrischen Identifizierung von Bestandteilen in natürlichen und synthetischen Polymeren<sup>[113]</sup> und von Pestizidwirkstoffe in Lebensmitteln<sup>[114]</sup>; darüber hinaus entwickelten die Autoren eine miniaturisierte Version der *pin-to-plate*-FAPA zur massenspektrometrischen Detektion stickstoffhaltiger organischer Analyten im Verbund mit einem kapillarelektrophoretischen Trennsystem (engl. *capillary electrophoresis*, CE).<sup>[115]</sup>

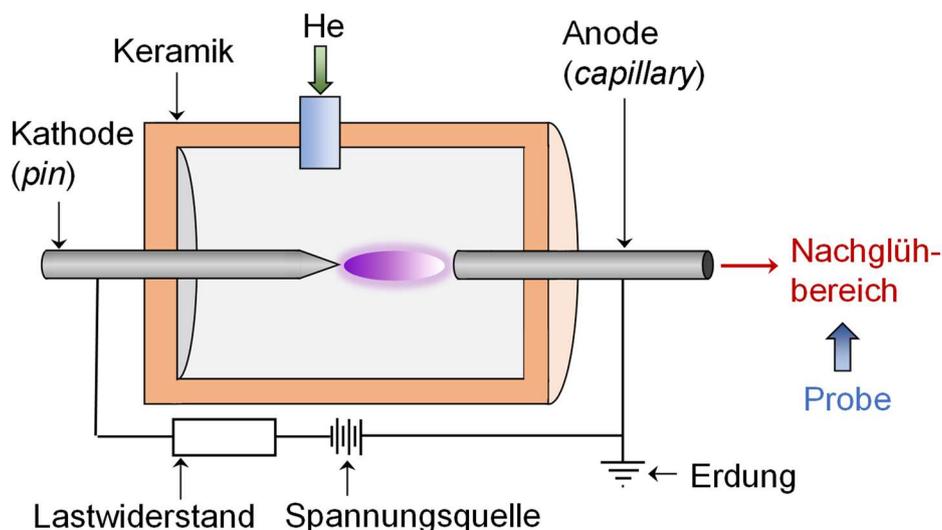
SCHILLING et al. demonstrierten die erfolgreiche Kopplung der *pin-to-plate*-FAPA mit einem Sektorfeld-MS-System.<sup>[116,117]</sup> Die *pin-to-plate*-FAPA wurde darüber hinaus erfolgreich zur Bestimmung von Herbizidwirkstoffen mit einem System aus Gaschromatograph und Massenspektrometer (GC-MS) gekoppelt.<sup>[118]</sup> Den Arbeitsgruppen um BINGS und HIEFTJE gelang die Kopplung der *pin-to-plate*-FAPA mit einem *drop-on-demand*-Aerosolgenerator (DOD), welchen sie für den orthogonalen Eintrag flüssiger, betäubungsmittelhaltiger Proben in den Nachglühbereich heranzogen<sup>[104]</sup>; Erläuterungen zum DOD werden im Kapitel 3.3.1.1 vorgenommen. Daneben finden sich Belege einer erfolgreichen Kopplung der *pin-to-plate*-FAPA mit der Laserablation (engl. *laser ablation*, LA).<sup>[119-121]</sup>

Die *pin-to-plate*-FAPA wurde darüber hinaus in einer Vielzahl an Studien charakterisiert. So untersuchten die Arbeitsgruppen um SANZ-MEDEL und HIEFTJE Einflüsse von Betriebsbedingungen der FAPA auf Ionisationsprozesse, denen organische Analyten im Nachglühbereich der *pin-to-plate*-FAPA ausgesetzt sind.<sup>[106]</sup> Wichtige Beiträge zur Untersuchung

der Desorptions- und Ionisationsprozesse im Rahmen einer umfassenden spektroskopischen Charakterisierung der *pin-to-plate*-FAPA lieferten SHELLEY et al.<sup>[122,123]</sup> Bedeutende Erkenntnisse im Hinblick auf plasmachemische Prozesse in der FAPA wurden von BADAL et al. gewonnen; die Autoren stellten fest, dass der Zusatz verschiedener molekularer Gase wie  $H_2$ ,  $N_2$  und  $O_2$  zum Arbeitsgas in einer Verbesserung erzielbarer analytischer Güteziffern resultieren und mitunter eine selektive Detektion ausgewählter Analyten ermöglichen kann.<sup>[124,125]</sup> Daneben wurde die *pin-to-plate*-FAPA auch elektrisch charakterisiert.<sup>[126]</sup>

### 3.1.3.2 *pin-to-capillary*-FAPA

Einen alternativen Aufbau zur *pin-to-plate*-FAPA bietet die *pin-to-capillary*-FAPA, bei der die anodische Elektrode keine Platte, sondern eine Kapillare darstellt, wobei letztgenannte in den Entladungsraum hineinragt. Ein schematischer Aufbau der *pin-to-capillary*-FAPA ist in Abbildung 3.5 gezeigt.



**Abbildung 3.5:** Schematischer Aufbau der *pin-to-capillary*-FAPA (modifiziert<sup>[108]</sup>).

Die in Abbildung 3.5 dargestellte Konstruktion bietet den Vorteil eines im Vergleich zur *pin-to-plate*-FAPA geringeren Eintrags von Sauerstoff in den Entladungsbereich, was das Risiko der Analytoxidation verringert, die Interpretation des Massenspektrums vereinfacht und das Nachweisvermögen verbessert. Wie auch im Falle der *pin-to-plate*-FAPA wird die *pin-to-capillary*-FAPA bei kontinuierlichem He-Fluss betrieben; Möglichkeiten zur

Minimierung des He-Verbrauches im Falle der letztgenannter wurden in der Arbeitsgruppe von HIEFTJE aufgezeigt.<sup>[127,128]</sup>

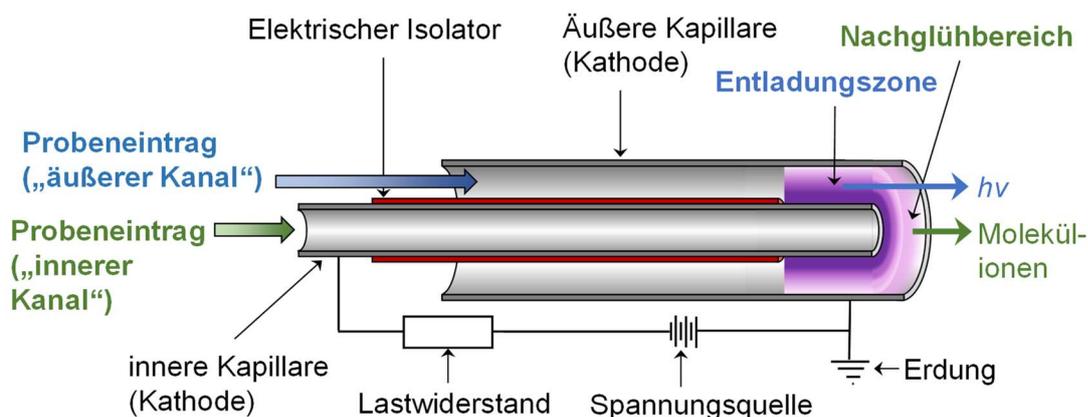
Da im Falle der *pin-to-capillary*-FAPA statt einer Lochplatte eine Kapillare verwendet wird, bietet dies Vorteile im Falle einer Anwendung als ADI-Quelle, da der aus der Kapillare austretende Gasstrom zielgenauer auf die Probenoberfläche gerichtet werden kann. In diesem Zusammenhang verwendeten OLIVA et al. die *pin-to-capillary*-FAPA, um Polymeroberflächen zu untersuchen.<sup>[129]</sup> Die *pin-to-capillary*-FAPA wurde auch in der Arbeitsgruppe von ENGELHARDT im Rahmen des quantitativen *mass-spectral imaging* im Verbund mit der Dünnschichtchromatographie (engl. *thin layer chromatography*, TLC) eingesetzt, wobei die Ionendetektion mittels hochauflösender Massenspektrometrie (engl. *high resolution mass spectrometry*, HR-MS) erfolgte.<sup>[130,131]</sup> ZHANG et al. verfolgten einen ähnlichen Ansatz, wobei sie die genannte FAPA-Quelle zur Oberflächenanalyse von polymeren Materialien verwendeten.<sup>[132]</sup> Weiterhin fand die *pin-to-capillary*-FAPA Anwendung im Zuge der Analyse von Flüssigkristallen<sup>[133]</sup>, Betäubungs<sup>[134–136]</sup>- und Flammschutzmitteln<sup>[137]</sup>, biologisch relevanten Verbindungen<sup>[138]</sup> sowie elektrochemischen Reaktionsprodukten.<sup>[139]</sup> Die Tauglichkeit der *pin-to-capillary*-FAPA für die massenspektrometrische Bestimmung organischer Komponenten in einer nanopartikelhaltigen Probenmatrix wurde in der Arbeitsgruppe von SCHROEDER demonstriert.<sup>[140,141]</sup>

Erfolgreiche Kopplungsversuche der *pin-to-capillary*-FAPA mit einem flüssig<sup>[142]</sup>- und gaschromatographischen Trennsystem<sup>[143]</sup> sind in der Literatur dokumentiert. ZHANG et al. verwendeten eine technisch modifizierte Version dieser Quelle zur Realisierung einer Echtzeit-Derivatisierung von organischen Verbindungen.<sup>[144]</sup> Die Arbeitsgruppe um HOFFMANN verwendete eine auf der *pin-to-capillary*-FAPA basierende und als *aero*-FAPA<sup>[145]</sup> betitelte Ionenquelle zur Bestimmung von organischen Substanzen in atmosphärischen Aerosolen.<sup>[145]</sup> Weiterhin wurde die *aero*-FAPA herangezogen, um Ionisationsmechanismen anhand einer Reihe von organischen Analyten mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen zu untersuchen.<sup>[146]</sup> Weitere Beiträge zur Untersuchung von Ionisationsmechanismen unter Verwendung der *pin-to-capillary*-FAPA wurden von ZHAO et al. geleistet.<sup>[107]</sup> Aktuelle Arbeiten in der Gruppe von GAMEZ fokussieren die Applikation der *pin-to-capillary*-FAPA als Ionenquelle für die *drift-tube ion mobility spectrometry* (DTIMS).<sup>[147,148]</sup>

Als entscheidender Nachteil der bislang vorgestellten FAPA-Varianten erweist sich die Tatsache, dass der radiale Probeneintrag in das massenspektrometrische System nur über die Desorption von Analytmolekülen von festen Probenoberflächen oder eingetrockneten Rückständen flüssiger Proben sowie durch die Beprobung von Gasen möglich ist. Die Schwierigkeit der genauen Ausrichtung der Kapillare in Bezug zur Probenoberfläche stellt dabei ein Problem bei der Generierung reproduzierbarer Messergebnisse dar.

### 3.1.3.3 *halo*-FAPA

Im Jahr 2013 wurde eine neue Variante der FAPA vorgestellt, deren Entwicklung in Zusammenarbeit von HIEFTJE und BINGS geschah.<sup>[1]</sup> Bei dieser werden Edelstahlkapillaren als Elektroden verwendet, die konzentrisch zueinander angeordnet sind; hierdurch erscheint die Entladung – frontal betrachtet – ringförmig (engl. *halo-shaped*; von griech. *halōs*, „Ring“), worauf sich die Namensgebung der *halo*-FAPA gründet. Diese Anordnung erlaubt den axialen Eintrag feuchter Aerosole und gasförmiger Proben entweder über den Bereich zwischen der inneren und äußeren Kapillare („äußerer Kanal“) direkt in die Entladungszone, oder durch die innere Kapillare („innerer Kanal“) in den Nachglühbereich. Eine schematische Darstellung des Aufbaus der ursprünglichen *halo*-FAPA-Quelle nach PFEUFFER et al.<sup>[1]</sup> ist in Abbildung 3.6 gezeigt.



**Abbildung 3.6:** Schematischer Aufbau der *halo*-FAPA (modifiziert<sup>[1]</sup>).

Durch die Applizierung einer Spannung von ca. 300 V an der inneren Kapillare wird eine Glimmentladung zwischen innerer und äußerer Kapillare erzeugt, wobei der Stromfluss über einen elektrischen Lastwiderstand mit etwa 5 k $\Omega$  begrenzt wird; die äußere Kapillare wird – wie im Falle der zuvor genannten Versionen der FAPA – auf Erdpotenzial gehalten. Die räumliche Ausdehnung der Entladungszone wird durch einen elektrischen Isolator auf einen Bereich beschränkt, der in Abbildung 3.6 als violette Fläche gekennzeichnet ist. Die *pin-to-plate*- und die *pin-to-capillary*-Varianten der FAPA sind, wie zuvor erwähnt, aufgrund des Aufbaus der Elektroden auf den radialen Probeneintrag durch Desorption in Gasen oder an festen und flüssigen Probenoberflächen oder den orthogonalen Probeneintrag (Abbildungen 3.4 und 3.5) beschränkt. Da die FAPA nicht immer in der gleichen Position in Bezug zum MS-Einlass ausgerichtet werden kann, ergeben sich hierdurch Nachteile hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der erhaltenen Messergebnisse. Weiterhin kann der orthogonale

Eintrag gasförmiger Proben in den Nachglühbereich infolge turbulenter Strömungen eine Minderung der Plasmastabilität hervorrufen. Ein nicht zu vernachlässigendes Problem der orthogonalen Einbringung von Probenmaterial in den Nachglühbereich stellt weiterhin die Tatsache dar, dass ein T-förmiges Verbindungsstück verwendet werden muss, was eine Abkühlung des Plasmas nach sich ziehen kann.<sup>[1]</sup>

Durch den axialen Probeneintrag im Falle der *halo*-FAPA werden die zuvor beschriebenen Nachteile der *pin-to-plate*- und *pin-to-capillary*-FAPA minimiert. Feuchte sowie trockene Aerosole oder gasförmige Proben können über die innere Kapillare in den Nachglühbereich des Plasmas oder über den äußeren Kanal die Entladungszone eingetragen werden, wobei im letztgenannten Fall Elemente oder biatomare Moleküle zur Strahlungsemission angeregt werden.<sup>[3,15]</sup> Hierdurch bietet sich die Möglichkeit, die *halo*-FAPA sowohl als Anregungsquelle für die optische Emissionsspektrometrie als auch als Ionenquelle im Verbund mit der Molekülionenmassenspektrometrie einzusetzen. Weiterhin eröffnet der axiale Probeneintrag Möglichkeiten zur Betrachtung zeitlich veränderlicher Signale, wodurch die Kopplung der *halo*-FAPA mit Trennsystemen wie der CE oder der Hochleistungsflüssigchromatographie (engl. *high performance liquid chromatography*, HPLC)<sup>[16]</sup> ermöglicht wird.

Eine alternative Ionenquelle nach dem Vorbild der *halo*-FAPA stellt die im Jahre 2016 von der Arbeitsgruppe um SANZ-MEDEL vorgestellte *needle*-FAPA dar. Namensgebend bei dieser ist eine Injektionskanüle, welche als innere Kapillare fungiert und konzentrisch von der äußeren Kapillare umgeben ist. Charakteristisch bei der *needle*-FAPA ist das aus der Geometrie der Kanülenspitze der inneren Kapillare resultierende inhomogene elektrische Feld innerhalb der Entladungszone. Plasmadiagnostische Studien zeigten, dass die *needle*-FAPA in zwei Entladungsbereichen betrieben werden kann; zum einen im normalen Glimmentladungsbereich, zum anderen im Übergangsbereich zwischen einer Glimm- und einer Bogenentladung (anomaler Glimmentladungsbereich; Abbildung 3.2, Kapitel 3.1.2). Die Erprobung der *needle*-FAPA als Ionisationsquelle erfolgte anhand der massenspektrometrischen Bestimmung von Koffein.<sup>[149]</sup> Ebenfalls im Jahre 2016 wurde von ZEIRI et al. eine *halo*-FAPA-Quelle vorgestellt, deren Entladungsdimensionen aufgrund des geringeren Abstandes zwischen den Kapillaren im Vergleich zur ursprünglichen Version der *halo*-FAPA verkleinert waren; hieraus leitete sich die namensgebende Bezeichnung der *micro*-FAPA ( $\mu$ -FAPA) ab. Als besonderes Merkmal der  $\mu$ -FAPA wurde die kleinere räumliche Ausdehnung der *afterglow*-Wolke herausgestellt, die im Falle des *chemical imaging* vorteilhaft sein könnte.<sup>[150]</sup> Eine weitere modifizierte Version der *halo*-FAPA wurde von FANDINO et al. zur massenspektrometrischen Bestimmung flüchtiger organischer Substanzen verwendet.<sup>[13]</sup>

Die *halo*-FAPA wurde darüber hinaus in einer Reihe von Arbeiten in der Gruppe von BINGS charakterisiert. An der grundlegenden apparativen Entwicklung der *halo*-FAPA war

maßgeblich SCHAPER beteiligt.<sup>[151]</sup> ROERICH führte erste Studien zur Charakterisierung der *halo*-FAPA als Ionisationsquelle für die Molekulationenmassenspektrometrie durch<sup>[152]</sup>, welche von HEIDKE vertieft wurden.<sup>[153]</sup> PILGER trug durch ihre Studien zur Untersuchung von Zusammenhängen zwischen der Ionisationseffizienz und der Protonenaffinität verschiedener organischer Analyten zu einem besseren Verständnis von Ionisationsprozessen im Nachglühbereich der *halo*-FAPA bei.<sup>[154]</sup> Im Rahmen einer weiteren Arbeit vertiefte sie die gewonnenen Erkenntnisse durch eine Ausdehnung der von ihr durchgeführten Studien auf weitere Analyten. Darüber hinaus gelang ihr die Kopplung der *halo*-FAPA mit der Gas- und Flüssigchromatographie, im Zuge derer sie Substanzgemische organischer Analyten trennte und letztgenannte massenspektrometrisch detektierte.<sup>[16]</sup>

Die *halo*-FAPA kann darüber hinaus als Anregungsquelle im Verbund mit der optischen Emissionsspektrometrie verwendet werden, was durch den spektroskopischen Nachweis einiger mono- oder biatomarer Spezies wie He oder  $[N_2]^+$  gezeigt wurde.<sup>[1]</sup> Erste Studien zur Erprobung der *halo*-FAPA als Anregungsquelle für die Elementanalytik wurden von HEIDKE durchgeführt.<sup>[15]</sup> Im Zuge dieser gelang ihm die emissionsspektrometrische Detektion von Hg und atomarem sowie molekularem Iod, wobei er für einen Teil seiner Experimente den DOD-Aerosolgenerator für die Zuführung flüssiger Proben in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA verwendete. Weiterhin trug HEIDKE mit einer umfassenden plasmadiagnostischen Charakterisierung der *halo*-FAPA zu einem tiefgreifenden Verständnis der *halo*-FAPA bei.<sup>[15]</sup> Eine Erprobung der *halo*-FAPA als Anregungsquelle für die optische Molekülspektrometrie erfolgte durch WINKLER<sup>[3]</sup>; Im Rahmen dieser Studien wurden organische Substanzen in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA eingebracht, wobei die im Zuge ihrer Fragmentierung gebildeten biatomaren, kohlenstoffbasierten CH- und C<sub>2</sub>-Radikale als strahlungsemitternde Spezies zur emissionsspektrometrischen Detektion organischer Analyten herangezogen wurden. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde die *halo*-FAPA als Anregungsquelle im Verbund mit der optischen Molekülspektrometrie verwendet.

## 3.2 Optische Molekülspektrometrie

Die optische Emissionsspektrometrie (OES) nutzt die Befähigung molekularer oder atomarer Analyten zur Emission von elektromagnetischer Strahlung aus lässt sich gemäß der zu analysierenden Spezies – Atome oder Moleküle – in Element- und Molekül-OES unterteilen. Da die optische Emission biatomarer Moleküle die Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten analytischen Untersuchungen darstellt, werden die theoretischen Grundlagen der Molekül-OES im Folgenden näher erläutert. Im Falle der Molekül-OES

werden Moleküle durch die Zufuhr thermischer Energie – was beispielsweise durch eine Flamme<sup>[155]</sup> oder ein Plasma<sup>[62]</sup> bewerkstelligt werden kann – in einen energetisch angeregten Zustand überführt. Bei der Relaxation der Moleküle kehren diese unter Emission von elektromagnetischer Strahlung in den Grundzustand zurück, wobei die Intensität der emittierten Strahlung proportional zur Anzahl der angeregten Moleküle ist und folglich zur Analytquantifizierung herangezogen werden kann.<sup>[156,157]</sup>

In den nachfolgenden zwei Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 werden zunächst die für diese Arbeit benötigten theoretischen Grundlagen der Molekül-OES<sup>[158–163]</sup> erläutert. Der erste Abschnitt 3.2.1 thematisiert die Grundlagen der Struktur von Elektronenspektren; im Abschnitt 3.2.2 folgen Ausführungen zur Termsymbolik sowie zu spektroskopischen Auswahlregeln. Der letzte Kapitelabschnitt 3.2.3 beleuchtet die für diese Arbeit relevanten biatomaren, kohlenstoffbasierten Radikale. Die Informationen, welche die Basis für die nachfolgenden Ausführungen darstellen, wurden der Literatur<sup>[158–161,164,165]</sup> entnommen.

### 3.2.1 Struktur von Elektronenspektren

Im Allgemeinen entspricht der Energiegehalt  $\Delta E$  der durch den elektronischen Übergang zwischen zwei elektronischen Niveaus mit unterschiedlichen Energien  $E'$  und  $E''$  und ( $E' > E''$ ) emittierten Strahlung dem Produkt aus PLANCKSchem Wirkungsquantum mit  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ <sup>[166]</sup> und der Frequenz  $\nu$  der Strahlung. Alternativ kann der Zusammenhang unter Einbeziehung der Lichtgeschwindigkeit mit  $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[166]</sup>, der Wellenlänge  $\lambda$  und der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ausgedrückt werden (Gleichung (3.25)).

$$\Delta E = E' - E'' = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (3.25)$$

Da der elektronische Zustand eines Moleküls vibratorische und rotatorische Niveaus beinhaltet, müssen auch deren Energiebeiträge berücksichtigt werden. Die Gesamtenergie eines Moleküls  $E_{\text{ges}}$  setzt sich somit additiv aus den Energiebeiträgen der beteiligten elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Zuständen  $E_e$ ,  $E_{\text{vib}}$ ,  $E_{\text{rot}}$  zusammen. Unter Einbeziehung der drei zuvor genannten Energierterme und eine mathematische Umformung von Gleichung (3.25) nach der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  resultiert der in Gleichung (3.26) gezeigte Ausdruck:<sup>[5]</sup>

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E_{\text{ges}}}{hc} = \frac{(E'_e - E''_e)}{hc} + \frac{(E'_{\text{vib}} - E''_{\text{vib}})}{hc} + \frac{(E'_{\text{rot}} - E''_{\text{rot}})}{hc} \quad (3.26)$$

Gemäß der molekülspektroskopischen Nomenklatur werden elektronische, vibratorische und rotatorische Terme wie folgt benannt:<sup>[160]</sup>

$$\begin{aligned} \frac{E_e}{hc} &\equiv T_e \\ \frac{E_{\text{vib}}}{hc} &\equiv G(\nu) \\ \frac{E_{\text{rot}}}{hc} &\equiv F(J) \end{aligned} \quad (3.27)$$

Unter Berücksichtigung der in den Gleichungen (3.27) dargestellten Nomenklatur lässt sich der Term eines Moleküls somit in der Form

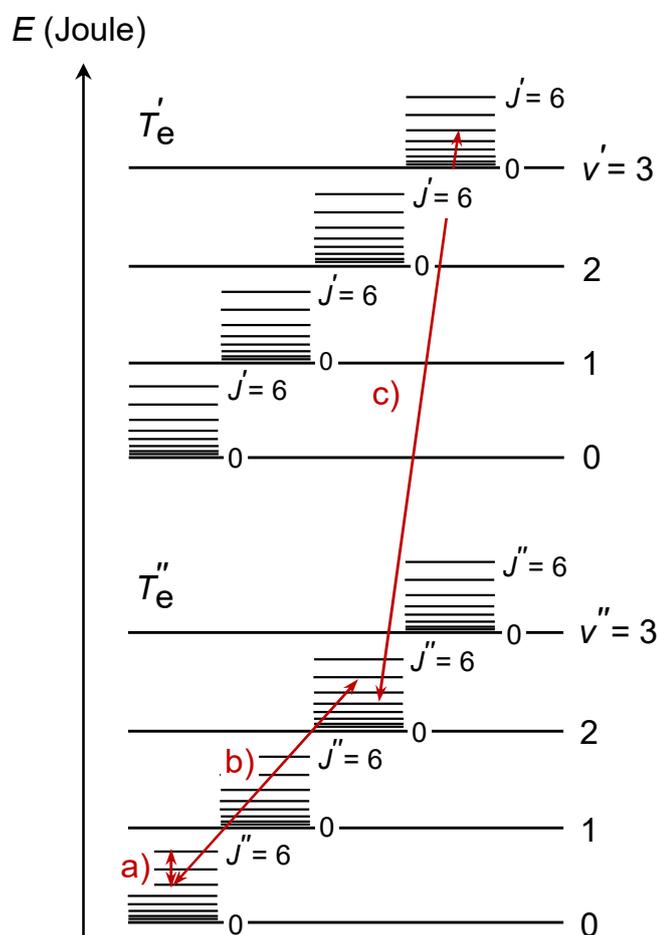
$$\frac{E_{\text{ges}}}{hc} = T_e + G(\nu) + F(J) \quad (3.28)$$

ausdrücken. In Gleichung (3.28) stellen  $\nu$  und  $J$  die Schwingungs- beziehungsweise die Rotationsquantenzahl des zugehörigen Schwingungs- oder Rotationszustandes dar. Die Wellenzahl einer Spektrallinie wird folglich durch die Summe der Energiedifferenzen zwischen den am Übergang beteiligten elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Niveaus  $T_e$ ,  $G(\nu)$  und  $F(J)$  festgelegt (Gleichung (3.29)).

$$\tilde{\nu} = \Delta T_e + \Delta G(\nu) + \Delta F(J) \quad (3.29)$$

In Abhängigkeit der in den spektroskopischen Übergang involvierten Niveaus tragen die beobachtbaren Spektren verschiedene Namen. Wenn in den spektroskopischen Übergang ausschließlich Rotationsniveaus eines Schwingungszustandes eingebunden sind, so werden Rotationspektren erhalten, wobei die mit dem Übergang korrespondierende Strahlung im Mikrowellenbereich liegt. Im Falle von Übergängen, die von einer Änderung des Rotations- und Schwingungsniveaus unter Beibehaltung des elektronischen Zustandes begleitet werden, lassen sich Rotationsschwingungsspektren beobachten, deren Banden im nahen und mittleren Bereich der Infrarotstrahlung (IR) lokalisiert sind. Wenn sich im Zuge des Überganges neben den Rotations- und Schwingungsniveaus auch der elektronische Zustand ändert, so bezeichnet man die erhaltenen Spektren als Elektronenspektren. Rotatorische Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Niveaus manifestieren sich in solchen

Spektren als Bandenlinien. Diese Linien sind Teil einer Bande, welche durch einen Übergang zwischen Schwingungsniveaus unterschiedlicher elektronischer Zustände gekennzeichnet ist. Jede Bande mit den zugehörigen Linien gehört wiederum zu einem Bandensystem, welches alle vibronischen Übergänge zwischen zwei definierten Molekülzuständen zusammenfasst. Aufgrund einer Vielzahl möglicher Übergänge sind Elektronenspektren häufig durch eine hohe Zahl an Emissionslinien und -banden gekennzeichnet. Die mit den Übergängen korrespondierenden Emissionsbanden befinden sich im Bereich des sichtbaren Lichtes, können sich jedoch auch bis in den UV-Bereich erstrecken (UV-*vis*-Bereich); derartige Übergänge werden in der Molekülspektroskopie als vibronische Übergänge (engl. *vibronic transitions*) bezeichnet und bilden die physikalische Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten emissionsspektrometrischen Untersuchungen.<sup>[160,164]</sup> Abbildung 3.7 visualisiert die zuvor beschriebenen Sachverhalte anhand eines JABLONSKI-Termschemas.



**Abbildung 3.7:** Exemplarisches Termschema eines biatomaren Moleküls unter Angabe der Schwingungs- und Rotationszustände mit den Quantenzahlen  $v$  und  $J$  innerhalb des energetisch niedriger liegenden elektronischen Zustandes  $T_e''$  und des angeregten Elektronenzustandes  $T_e'$ . Die drei roten Pfeile repräsentieren mögliche Übergänge im a) Rotations-, b) Rotationsschwingungs- und c) Elektronenspektrum; der Doppelpfeil kennzeichnet, dass die Übergänge sowohl in Absorption als auch in Emission stattfinden können.

Die an einem vibronischen Übergang beteiligten Zustände X und Y werden mit ihren Termsymbolen gekennzeichnet und durch einen Pfeil verbunden, wobei die Pfeilrichtung zwischen den Zuständen indiziert, ob der vibronische Übergang in Absorption (Gleichung (3.30)) oder Emission (Gleichung (3.31)) erfolgt. Der mit dem höherenergetischen Zustand korrespondierende Term steht – unabhängig von der Art des betrachteten Überganges – auf der linken Seite. Alternativ kann der Pfeil durch einen Bindestrich ersetzt werden.



Zur Kennzeichnung der in den vibronischen Übergang involvierten Schwingungsniveaus wird die folgende Schreibweise herangezogen, wobei  $\nu'$  und  $\nu''$  die Schwingungsquantenzahlen des angeregten und des energetisch niedriger liegenden elektronischen Zustandes bezeichnen (Gleichung (3.32)):

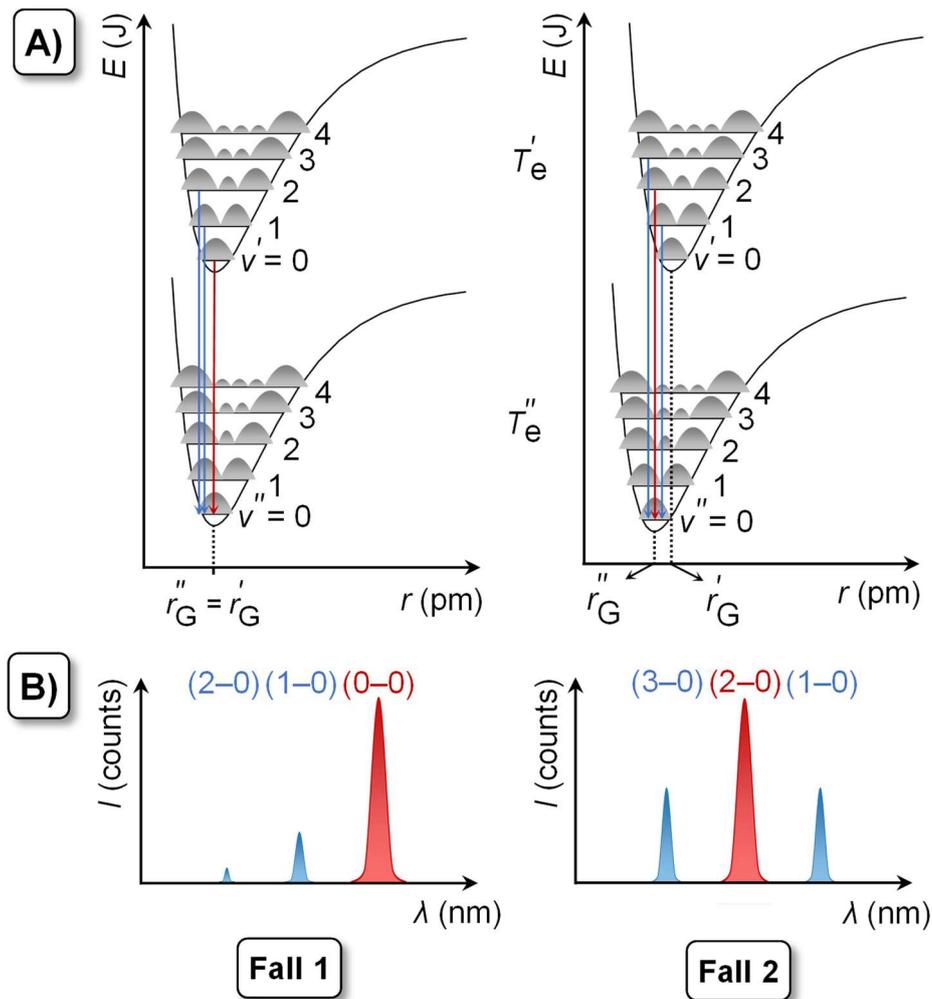
$$(\nu' - \nu'') \quad (3.32)$$

Findet ein vibronischer Übergang beispielsweise zwischen den Schwingungsgrundzuständen der beteiligten elektronischen Niveaus ( $\nu' = \nu'' = 0$ ) statt, so wird die resultierende, mit dem vibronischen Übergang korrespondierende Bande, als „(0–0)-Bande“ bezeichnet. Um die Strukturen der aus vibronischen Übergängen hervorgehenden Elektronenspektren verstehen zu können, müssen die theoretischen Grundlagen vibronischer Übergänge näher beleuchtet werden. Im Folgenden werden zunächst jene Einflüsse erläutert, die auf eine Änderung von Schwingungszuständen zwischen verschiedenen elektronischen Niveaus zurückzuführen sind und zur sogenannten Schwingungsstruktur des Elektronenspektrums führen; anschließend werden Einflüsse betrachtet, welche die Änderungen rotatorischer Zustände berücksichtigen und die Rotationsstruktur des Elektronenspektrums begründen.

Im Zuge eines vibronischen Überganges ändert sich der elektronische Zustand des Moleküls, wobei diese Transition – wie bereits zuvor erläutert – von einer Änderung des Schwingungszustandes begleitet sein kann. Stellt man die potenzielle Energie eines biatomaren Moleküls  $E$  in Abhängigkeit des Abstandes der Atomkerne  $r$  dar, so erhält man eine Potenzialkurve. Diese ist durch einen parabelförmigen Verlauf gekennzeichnet, wobei das Minimum der Kurve den Gleichgewichtsabstand der Kerne  $r_G$  repräsentiert. Zur Beschreibung des Schwingungszustandes eines biatomaren Moleküls kann das Konzept des harmonischen Oszillators herangezogen werden; hierin werden die Schwingungsniveaus des

Moleküls durch äquidistante horizontale Linien innerhalb der Potenzialkurve gekennzeichnet. In der Realität kann ein Molekül nicht unendlich viel Energie aufnehmen, sodass eine bessere Beschreibung realer Moleküle über das Modell des anharmonischen Oszillators möglich ist. Die Potenzialkurve verläuft gemäß diesem Modell nicht mehr symmetrisch und die Energiedifferenz der Schwingungsniveaus wird mit zunehmender Energie fortschreitend kleiner, bis sie ununterscheidbar werden und in ein Kontinuum übergehen; oberhalb dieser Energieschwelle tritt die Bindungsdissoziation des biatomaren Moleküls ein. Die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung zu jedem Schwingungszustand liefert eine Wellenfunktion  $\Psi$ , deren Quadrierung die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktion  $\Psi^2$  des Atoms ergibt.<sup>[158,160,165]</sup>

Wenn ein zuvor in einen angeregten Zustand überführtes biatomares Molekül in einen energetisch niedrigeren Zustand relaxiert, dann kann dieser Prozess – unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsabstände des Moleküls in den verschiedenen elektronischen Zuständen – die Struktur der Elektronenspektren beeinflussen. Um diese Einflüsse anschaulich zu beschreiben, sollen im Folgenden zwei Grenzfälle betrachtet werden: Im ersten Fall liegen die Potenzialkurven der verschiedenen elektronischen Zustände des Moleküls direkt übereinander, sodass die Gleichgewichtsabstände  $r_G$  identisch sind; im zweiten Fall ist der Gleichgewichtsabstand in den verschiedenen elektronischen Zuständen unterschiedlich, sodass die Potenzialkurven der betrachteten elektronischen Zustände gegeneinander verschoben sind. Die beiden Grenzfälle sind in Abbildung 3.8 visualisiert.

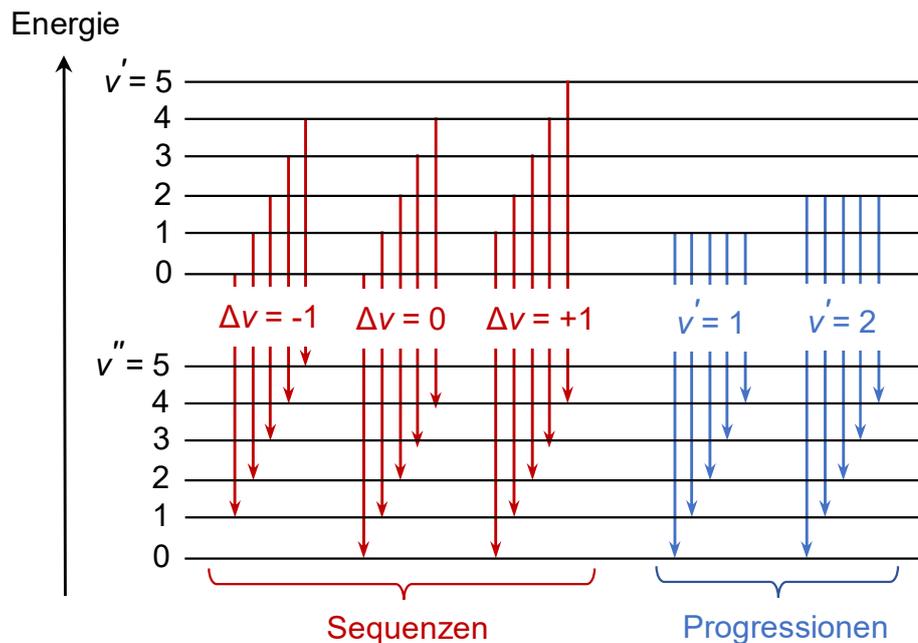


**Abbildung 3.8:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Gleichgewichtsabstand  $r_G$  der Atome eines biatomaren Moleküls und den korrespondierenden Elektronenspektren im Falle einer vibronischen Relaxation des Moleküls aus dem angeregten elektronischen Zustand  $T_e'$  in den Grundzustand  $T_e''$  (modifiziert<sup>[160,161]</sup>). A) Potenzialkurven unter Indizierung der vibronischen Übergänge zwischen den interessierenden Schwingungsniveaus; B) Emissionsspektren mit den Banden der zugrundeliegenden vibronischen Übergänge; Fall 1: die Gleichgewichtsabstände der Kerne in beiden elektronischen Zuständen sind gleich groß; Fall 2: der Gleichgewichtsabstand im angeregten Zustand ist größer als im Grundzustand. Der rote Pfeil markiert den Übergang mit der höchsten Übergangswahrscheinlichkeit. Die grau gefärbten Flächen repräsentieren die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktionen  $\Psi^2$  des jeweiligen Schwingungszustandes.

Im Falle eines vibronischen Überganges gilt das FRANCK-CONDON-Prinzip.<sup>[167,168]</sup> Die Masse eines Elektrons ist um einige Größenordnungen geringer als die eines Atomkerns, was dazu führt, dass sich Elektronen mit einer etwa um den Faktor zwei höheren Geschwindigkeit als Atomkerne bewegen. Aufgrund der höheren Geschwindigkeit von Elektronen erfolgt der elektronische Übergang schneller als die Änderung des Gleichgewichtskernabstandes. In der Folge ändern sich die Kernpositionen im Zuge des elektronischen Überganges nicht, sodass der elektronische Übergang entlang einer vertikalen Linie zwischen den Potenzialkurven stattfindet. Dort, wo die vertikale Verbindungslinie zwischen zwei

vibratorischen Niveaus die größte Überlappung der Flächen der Aufenthaltswahrscheinlichkeitskurven in den beteiligten Schwingungsniveaus anzeigt, geschieht der Elektronenübergang mit der höchsten Wahrscheinlichkeit, was sich in der höchsten Intensität der resultierenden Emissionsbande niederschlägt.<sup>[158,160,162]</sup>

Wie in Abbildung 3.8 zu erkennen ist, wird das Erscheinungsbild der Elektronenspektren in entscheidender Weise durch das FRANCK-CONDON-Prinzip geprägt. Wenn der Gleichgewichtsabstand der Atomkerne in beiden Elektronenzuständen gleich groß ist (Fall A)), dann ist die Bande des (0–0)-Überganges am intensivsten, wobei die Intensität der Banden mit zunehmender Schwingungsquantenzahl des angeregten Zustandes abnimmt. Weiterhin lässt sich erkennen, dass Übergänge zwischen vibratorischen Niveaus der gleichen Schwingungsquantenzahl [(0–0), (1–1), (2–2), (3–3), (4–4)] mit der größten Überlappung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitskurven einhergehen; dies führt dazu, dass die mit diesen vibronischen Übergängen korrespondierenden Schwingungsbanden die höchste Intensität im Elektronenspektrum zeigen. Daraus folgt, dass vibronische Übergänge in Gruppen gleicher Schwingungsquantenzahldifferenz  $\Delta v$  (engl. *sequences*) eingeteilt werden können. Spektren, welche durch Sequenzen charakterisiert sind, werden als Gruppenspektren bezeichnet. Üblicherweise sind jene Banden des Gruppenspektrums die intensivsten, welche zur Sequenz mit  $\Delta v = 0$  gehören, weshalb diese in der Praxis häufig für quantitative Messungen herangezogen werden.<sup>[160]</sup> Gruppenspektren werden beispielsweise im Falle des C<sub>2</sub>- oder des CN-Radikals beobachtet, die in dieser Arbeit eine besondere Relevanz haben; das SWAN-System des C<sub>2</sub>-Radikals umfasst beispielsweise fünf Sequenzen mit  $\Delta v = -2, -1, 0, +1, +2$  (Abbildung 3.16 in Abschnitt 3.2.3.3). Geht die Relaxation des Moleküls mit einer Änderung des Gleichgewichtskernabstandes (Fall B) in Abbildung 3.8) einher, so weist die Bande des (2–0)-Überganges die höchste Intensität auf. Übergänge hin zu größeren ((3–0)-Übergang) und kleineren Schwingungsquantenzahlen ((1–0)-Übergang) des angeregten Elektronenzustandes gehen mit einer geringeren Übergangswahrscheinlichkeit einher; dies manifestiert sich in abnehmenden Intensitäten der Banden, die sich bei kleineren und größeren Wellenlängen – relativ zur Lage der (2–0)-Bande – befinden. Übergänge ausgehend vom gleichen Schwingungsniveau des angeregten Elektronenzustandes in unterschiedliche Schwingungszustände des energetisch niedriger liegenden Elektronenzustandes werden als Progressionen (engl. *progressions*) bezeichnet; zu einer Progression mit  $v' = 1$  zählen beispielsweise der (1–0)-, (1–1)- und der (1–2)-Übergang. Spektren, die auf Progressionen basieren, werden Reihenspektren genannt und lassen sich beispielsweise im Falle des I<sub>2</sub>-Moleküls beobachten.<sup>[160]</sup> Abbildung 3.9 visualisiert einige vibronische Übergänge, die zu Sequenzen und Progressionen gehören.



**Abbildung 3.9:** Beispiele für vibronische Übergänge mit der gleichen Schwingungszahldifferenz  $\Delta v$  (Sequenzen, rot) und für solche, welche vom gleichen Schwingungsniveau des angeregten Elektronenzustandes  $v'$  ausgehen (Progressionen, blau) (modifiziert<sup>[160]</sup>).

Elektronische und vibratorische Übergänge begründen die Schwingungsstruktur von Elektronenspektren. Um die Feinstruktur von Elektronenspektren verstehen zu können, müssen auch die Rotationsniveaus in die Betrachtung miteinbezogen werden. Zur quantenmechanischen Beschreibung der Rotation biatomarer Moleküle wird häufig das Modell des starren Rotators herangezogen. Quantentheoretische Behandlungen unter Zuhilfenahme dieses Modells führen zur assoziierten LEGENDRE-Funktion, deren Lösung die Energieeigenwerte des Rotators liefert (Gleichung (3.33)).<sup>[161]</sup>

$$E(J) = hcBJ(J + 1) \quad (3.33)$$

In Gleichung (3.33) stellt  $B$  die Rotationskonstante mit

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2} \quad (3.34)$$

dar, wobei  $r$  den Abstand der Atome innerhalb eines zweiatomigen Moleküls kennzeichnet und  $\mu$  die reduzierte Masse mit

$$\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \quad (3.35)$$

repräsentiert.  $M_1$  und  $M_2$  sind die Massen der Atome. In Anlehnung an die Nomenklatur von Rotationstermen (Gleichung (3.27)) lässt sich die Rotationsenergie eines Moleküls über die folgende Gleichung (3.36)

$$F(J) = BJ(J + 1) \quad (3.36)$$

ausdrücken. Die Energiedifferenz zweier Rotationsterme im elektronisch angeregten Zustand  $F(J)'$  und im elektronischen Grundzustand  $F(J)''$  mit dem energetisch höher liegenden und niedriger befindlichen Niveau  $J'$  und  $J''$  entspricht:

$$\tilde{\nu}_{\text{rot}} = F(J)' - F(J)'' \quad (3.37)$$

Unter Einbeziehung des vibronischen (0–0)-Überganges  $\tilde{\nu}_0$  führt die mathematische Verknüpfung von Gleichung (3.36) und Gleichung (3.37) zu einem Ausdruck, welcher die Wellenzahlen der Rotationsübergänge zugänglich macht:

$$\tilde{\nu}_{\text{rot}} = \tilde{\nu}_0 + B'J'(J' + 1) - B''J''(J'' + 1) \quad (3.38)$$

Die in Gleichung (3.38) angegebenen Rotationskonstanten  $B'$  und  $B''$  sowie die korrespondierenden Rotationsquantenzahlen  $J'$  und  $J''$  gehören zu verschiedenen vibratorischen Niveaus unterschiedlicher elektronischer Zustände. Unter Berücksichtigung der spektroskopischen Auswahlregel (Abschnitt 3.2.2) für rotatorische Übergänge ( $\Delta J = J' - J'' = -1, 0, +1$ ) ergeben sich für Gleichung (3.38) drei verschiedene mathematische Ausdrücke:

$$\Delta J = -1 \quad \tilde{\nu}_{\text{rot}} = \tilde{\nu}_0 + (J'')^2(B' - B'') - J''(B' + B'') \quad (3.39)$$

$$\Delta J = 0 \quad \tilde{\nu}_{\text{rot}} = \tilde{\nu}_0 + (J'')^2(B' - B'') + J''(B' - B'') \quad (3.40)$$

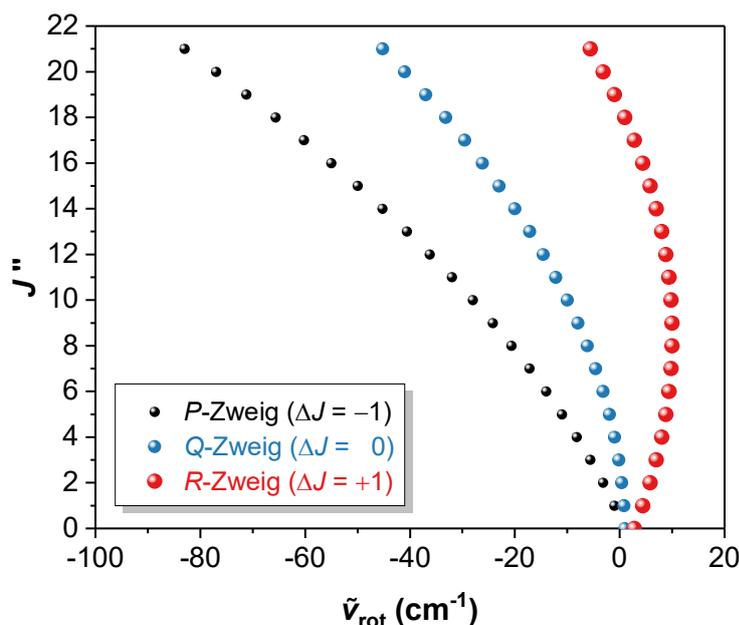
$$\Delta J = +1 \quad \tilde{\nu}_{\text{rot}} = \tilde{\nu}_0 + (J'')^2(B' - B'') + J''(3B' - B'') + 2B' \quad (3.41)$$

Die Gleichungen (3.39)–(3.41) führen zu den Wellenzahlen von Spektrallinien eines Zweiges im resultierenden Elektronenspektrum, wobei die Übergänge mit  $\Delta J = -1$  den *P*-Zweig darstellen, Übergänge mit  $\Delta J = 0$  den *Q*-Zweig kennzeichnen und jene Übergänge mit

$\Delta J = +1$  den *R*-Zweig repräsentieren. Alternativ können die Gleichungen (3.39)–(3.41) wie folgt ausgedrückt werden:

$$\tilde{\nu}_{\text{rot}} = \tilde{\nu}_0 + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 \quad (3.42)$$

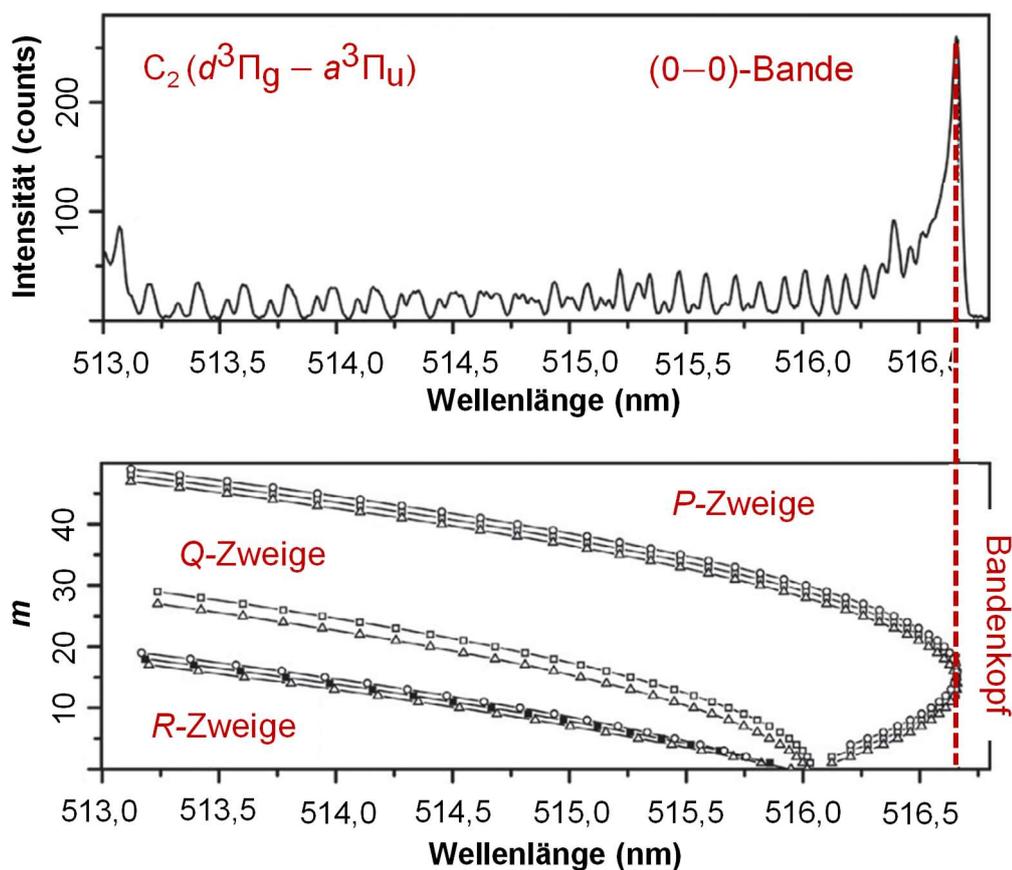
Für  $m = -J''$ ,  $m = +J''$  und  $m = J'' + 1$  ergeben sich dann die Wellenzahlen für den *P*-, *Q*- und *R*-Zweig. Durch eine Auftragung der Rotationsquantenzahl des energetisch niedriger liegenden Rotationszustandes  $J''$  gegen die Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{\text{rot}}$  – alternativ kann auch  $m$  gegen eine mit der Strahlungsenergie korrespondierende Größe aufgetragen werden (Abbildung 3.11) – lassen sich die drei genannten Zweige in Form eines sogenannten FORTRAT-Diagrammes darstellen. Wenn  $B'$  zum Beispiel einen kleineren numerischen Wert als  $B''$  einnimmt – also die Kernabstände im angeregten elektronischen Zustand größer sind als im Grundzustand – ergeben sich die in Abbildung 3.10 gezeigten Verläufe.



**Abbildung 3.10:** FORTRAT-Diagramm für den Fall  $B' < B''$  (modifiziert<sup>[159]</sup>).

FORTRAT-Diagramme erleichtern den Überblick über ein Bandenspektrum, weil es die im Elektronenspektrum beobachtbaren und zum Teil durcheinander liegenden Linien der verschiedenen Zweige räumlich separiert voneinander darstellt; dies stellt einen der Gründe dar, warum FORTRAT-Diagramme zur Analyse von Elektronenspektren verwendet werden.<sup>[160]</sup> Durch den quadratischen Zusammenhang zwischen  $J''$  und  $\tilde{\nu}$  haben die Kurven einen parabelförmigen Verlauf, wie dieser in Abbildung 3.10 besonders deutlich anhand des

*R*-Zweiges zu erkennen ist. Durch den Umkehrpunkt des *R*-Zweiges im FORTRAT-Diagramm kommt es zu einer Häufung von Bandenlinien in einem schmalen Wellenzahlbereich, die sich in Elektronenspektren in Form eines Bandenkopfes oder einer Bandenkante zeigt. Ob die Kante im *R*- oder *P*-Zweig erscheint, hängt davon ab, ob der Abstand der Atome im höheren Zustand größer oder kleiner als der Kernabstand im niedrigeren Zustand ist.<sup>[160,161,164]</sup> Falls das verwendete Spektrometersystem ein hinreichend großes spektrales Auflösungsvermögen aufweist, dann lassen sich zudem Dublett- oder Triplettaufspaltungen der jeweiligen Zweige innerhalb des Spektrums darstellen. Zur Verdeutlichung der zuvor geschilderten Sachverhalte ist im Folgenden das Emissionsspektrum von  $C_2$  und das zugehörige FORTRAT-Diagramm gezeigt (Abbildung 3.11). Hierin wird ersichtlich, dass eine Molekülbande eine Überlagerung von Rotationslinien darstellt, deren Lagen wiederum aus dem korrespondierenden FORTRAT-Diagramm resultieren. Zur Erläuterung der in Abbildung 3.11 verwendeten Termsymbolik wird auf den nachfolgenden Abschnitt 3.2.2 verwiesen.

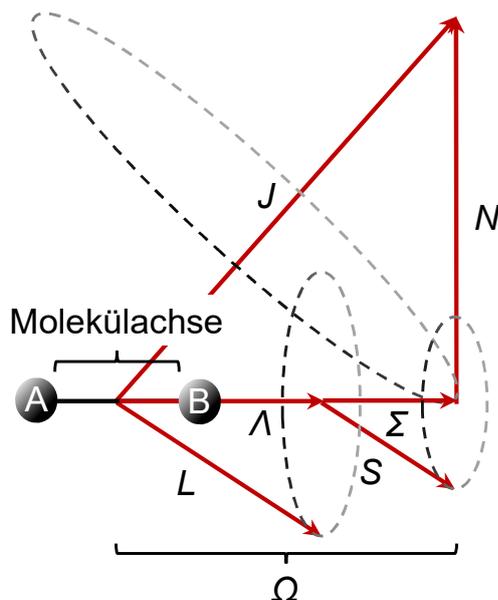


**Abbildung 3.11:** Darstellung des Emissionsspektrums von  $C_2$  (Termübergang:  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) im Spektralbereich, in dem die (0-0)-Bande lokalisiert ist (oben). Das korrespondierende FORTRAT-Diagramm unter Indizierung der *P*-, *Q*- und *R*-Zweige ist im unteren Abbildungsabschnitt gezeigt (modifiziert<sup>[169]</sup>).

### 3.2.2 Termsymbolik und spektroskopische Auswahlregeln

Termsymbole erfüllen den Zweck, Zustände von Atomen oder Molekülen zu beschreiben. Zum Verständnis der Termsymbolik von Molekülen soll zunächst kurz die Kopplung der Spins und der Bahndrehimpulse der Elektronen in einem Atom anhand zweier Grenzfälle beschrieben werden. Im Falle der RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung – die auch als **LS**-Kopplung bezeichnet wird – koppeln die Spins der Elektronen  $\mathbf{s}$  zu einem Gesamtspin  $\mathbf{S}$  und die Bahndrehimpulse der Elektronen  $\mathbf{l}$  koppeln zu einem Gesamtbahndrehimpuls  $\mathbf{L}$ . Anschließend erfolgt die Kopplung von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zu einem Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$ . Die **LS**-Kopplung eignet sich zur Beschreibung leichter Atome; falls schwere Atome betrachtet werden, so muss der zweite Grenzfall – die **jj**-Kopplung – herangezogen werden. Im Falle der **jj**-Kopplung erfolgt zunächst die Kopplung der Spins und Bahndrehimpulse eines einzelnen Elektrons  $i$  zu einem Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{j}_i$ , wobei diese anschließend zu einem Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  aller Elektronen eines Atoms koppeln.

Im Falle biatomarer Moleküle ist die Spin-Bahn-Kopplung komplexer, wobei – analog zur Betrachtung der Atome – Grenzfälle definiert sind, die nach dem deutschen Physiker FRIEDRICH HUND benannt sind und entsprechend als HUND-Fälle bezeichnet werden. Von diesen sind fünf Grenzfälle mit den Bezeichnungen (a)–(e) bekannt<sup>[170–172]</sup>; zur Erläuterung der Termsymbolik wird im Folgenden der erste HUND-Fall (a) herangezogen, dem die Annahme einer starken Kopplung des Spin- und Bahndrehimpulses der Elektronen in einem biatomaren Molekül zugrundeliegt. Die nachfolgend gezeigte Abbildung 3.12 visualisiert den HUND-Fall (a) in Form eines Vektordiagramms.



**Abbildung 3.12:** Schematisches Diagramm zur Beschreibung der Vektorkopplung für den HUND-Fall (a). Die gestrichelten Linien kennzeichnen Präzessionsbewegungen von  $L$ ,  $S$  und dessen Summenvektor  $J$  (modifiziert<sup>[173]</sup>).

Entlang der Verbindungslinie zwischen den Atomen A und B eines biatomaren Moleküls („Kernverbindungsline“; „Molekülachse“) stellen  $\Lambda$  und  $\Sigma$  Projektionen der Gesamtspin- und Gesamtbahndrehimpulsvektoren  $L$  und  $S$  auf die Molekülachse dar. Die Vektoren  $L$  und  $S$  sowie dessen Summenvektor  $J$  führen dabei eine Präzessionsbewegung aus, die in Abbildung 3.12 in Form eines Kreises mit gestrichelter Linie dargestellt ist. Infolge der Kopplung von Spin- und Bahndrehimpuls resultiert aus der Summe der Vektorkomponenten  $\Sigma$  und  $\Lambda$  ein elektronischer Gesamtdrehimpuls  $\Omega$ . Der Kernrotationsdrehimpulsvektor  $N$  steht orthogonal zur Molekülachse.

Die zur Beschreibung von unterschiedlichen elektronischen Energiezuständen biatomarer Moleküle verwendeten Termsymbole unterliegen der folgenden allgemeinen Form (Gleichung (3.43)):

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega, g/u}^{\pm} \quad (3.43)$$

$\Lambda$  kann ganzzahlige Werte ( $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) annehmen, wobei jeder Zahlenwert durch einen zugehörigen griechischen Buchstaben ( $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ ) repräsentiert wird. Die Multiplizität  $M = 2S + 1$  steht dabei in einem dem griechischen Symbol vorangestellten Exponenten. Handelt es sich um Terme, denen die gleiche Multiplizität zugrunde liegt, wird links neben dem hochgestellten Term ein lateinischer Großbuchstabe in kursiver Schreibweise

vorangestellt; hierbei trägt der energetische Grundzustand immer den Buchstaben  $X$ , wobei angeregte Zustände mit den Buchstaben ( $A, B, C, D, \dots$ ) alphabetisch aufsteigend entsprechend ihrer energetischen Abfolge bezeichnet werden. Weisen die beteiligten Zustände unterschiedliche Spins auf, dann wird ein Kleinbuchstabe ( $a, b, c, d, \dots$ ) zur Kennzeichnung verwendet.<sup>[164]</sup> Wird der HUND-Fall (a) betrachtet, so steht der elektronische Gesamtdrehimpuls  $\Omega$  tiefgestellt hinter dem  $\Lambda$ -Symbol. Wenn homonukleare Moleküle betrachtet werden, muss zusätzlich die Parität berücksichtigt werden, die durch ein hinter dem  $\Omega$ -Symbol tiefstehendes  $g$  („gerade“) oder ein  $u$  („ungerade“) markiert wird; die Parität ist dabei ein Maß dafür, ob die elektronische Wellenfunktion ihr Vorzeichen bei Inversion am Symmetriezentrum des Moleküls beibehält oder ändert. Weiterhin kann durch ein rechts neben dem  $\Lambda$ -Symbol hochgestelltes „+“- oder „-“-Symbol angegeben werden, ob eine Spiegelung an einer Ebene entlang der Molekülachse symmetrisch oder antisymmetrisch in Bezug auf die elektronische Wellenfunktion ist.

Damit ein elektronischer Übergang von einem höheren energetischen Zustand  $h$  in einen niedrigeren Zustand  $l$  realisiert werden kann, muss diesem Übergang ein Übergangsmoment  $R_{hl}$  gemäß

$$R_{hl} = \int \psi_h(x) \mu \psi_l(x) dx \quad (3.44)$$

zugrundeliegen. In Gleichung (3.44) sind  $\psi_h$  und  $\psi_l$  die Wellenfunktionen des höheren und niedrigeren Zustandes und  $\mu$  repräsentiert das elektrische Dipolmoment. Nur, wenn die Bedingung  $R_{hl} \neq 0$  erfüllt ist, dann gilt der Übergang als erlaubt. Die Auswahlregeln beschreiben die Zusammenhänge zwischen den Quantenzahlen des niedrigeren und des höheren Zustandes, die gegeben sein müssen, damit die zuvor genannte Bedingung erfüllt ist und zu einem erlaubten Übergang führt. Im Falle vibronischer Übergänge gelten folgende Auswahlregeln:<sup>[158,160,161,165]</sup>

- Der numerische Wert von  $\Lambda$  muss gleichbleiben oder sich um den Wert eins ändern:  $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ .
- Die Multiplizität  $M = 2S + 1$  darf sich bei einem Übergang nicht ändern und die Differenz der Gesamtspins  $S$  der am Übergang beteiligten Zustände muss null betragen:  $\Delta S = 0$ . Diese Regel wird durch die insbesondere bei schweren Atomkernen zum Tragen kommende Spin-Bahn-Kopplung gelockert, sodass auch Spin-verbotene Übergänge mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit realisiert werden können.

- Die Überlappung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktionen der beteiligten vibratorischen Zustände muss hinreichend groß sein, damit ein Übergang stattfinden kann (Abbildung 3.8 in Abschnitt 3.2.1).
- Die Rotationsquantenzahl  $J$  darf sich nicht ändern oder muss sich um den numerischen Wert eins ändern:  $\Delta J = 0, \pm 1$ . Übergänge zwischen rotatorischen Zuständen mit  $J = 0$  sind nicht erlaubt.
- Übergänge zwischen Termen gleicher Parität sind nicht erlaubt; es dürfen nur Übergänge zwischen Termen ungleicher Parität gemäß  $g \rightarrow u$  oder  $u \rightarrow g$  erfolgen.

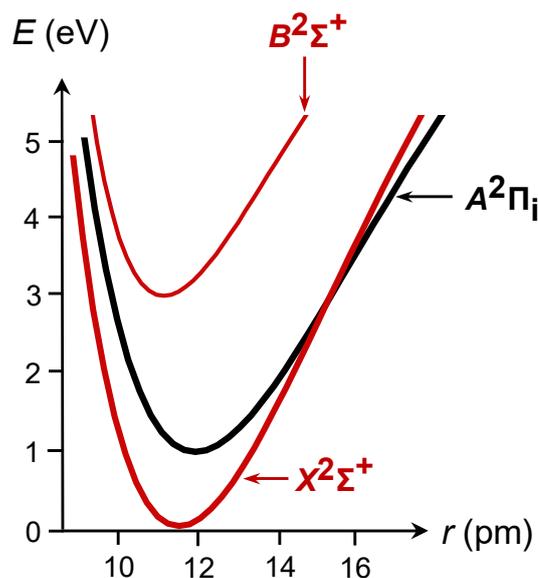
### 3.2.3 Biatomare, kohlenstoffbasierte Radikale

Werden organische Moleküle zum Beispiel in ein Glimmentladungsplasma eingebracht, so können die innerhalb des Plasmas vorherrschenden Bedingungen dazu führen – sofern die durch Stöße zwischen metastabilen Intertgasatomen oder Elektronen (Abschnitt 3.1.2) und den Molekülen übertragene Energie zur Bindungsspaltung ausreicht –, dass die Moleküle eine Dissoziation erfahren.<sup>[174]</sup> Auf diese Weise gebildete Fragmentradikale können ebenso durch Stöße mit den genannten Spezies in einen angeregten Zustand überführt werden (Gleichung (3.9) und Gleichung (3.11) in Abschnitt 3.1.2) und folglich elektromagnetische Strahlung emittieren.<sup>[175]</sup> Durch die Dissoziation organischer Moleküle in Plasmen werden im Allgemeinen eine Reihe von biatomaren Fragmentradikalen gebildet<sup>[176]</sup>, von denen beispielsweise das Cyano-, das Methylidin- oder das Dikohlenstoffradikal (CN, CH, C<sub>2</sub>) zu nennen sind. Da diese drei kohlenstoffbasierten Radikale vor dem Hintergrund ihrer analytischen Nutzung als strahlungsemitierende Spezies für diese Arbeit relevant sind, werden im Folgenden Hintergrundinformationen zu deren Entdeckung, spektroskopische Eigenschaften sowie deren emissionsspektroskopischem Nutzen im Hinblick auf analytische Anwendungen präsentiert.

#### 3.2.3.1 CN-Radikal

Die Entdeckung des CN-Radikals erfolgte im Jahre 1911 auf spektroskopischem Wege durch RAYLEIGH und FOWLER.<sup>[177,178]</sup> Im Zuge von spektroskopischen Untersuchungen an CN haben sich zwei Bandensysteme als besonders prominent herausgestellt: Das erste Bandensystem mit dem Termübergang  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  ist das *violet system*, deren Emissionsbanden sich vom UV-Bereich bis in den sichtbaren Spektralbereich erstrecken<sup>[178–180]</sup>; das zweite

Bandensystem mit dem Termübergang  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  bezeichnet das *red system*, welches Emissionsbanden des sichtbaren und des nahen Infrarotbereiches umfasst.<sup>[181,182]</sup> Eine schematische Darstellung der mit den elektronischen Zuständen korrespondierenden Potenzialkurven, die für vibronische Übergänge innerhalb des *violet system* und *red system* relevant sind, ist in Abbildung 3.13 gezeigt; die mit den Termen des *violet system* korrespondierenden Potenzialkurven sind rot hervorgehoben, da dieses System auch für diese Arbeit im Rahmen von emissionsspektrometrischen Untersuchungen von Bedeutung ist.



**Abbildung 3.13:** Schematische Darstellung des Ausschnittes der mit den elektronischen Zuständen  $B^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  und  $X^2\Sigma^+$  korrespondierenden Potenzialkurven von CN (modifiziert<sup>[183,184]</sup>). Die für diese Arbeit relevanten Zustände sind rot markiert.

Im Laufe der Jahre wurden weitere elektronische Zustände des CN-Radikals entdeckt, wobei das *red system* und das *violet system* nicht zuletzt aufgrund ihrer Bedeutung bei der Untersuchung astrophysikalisch relevanter Objekte wie der Atmosphärenschicht von Sternen<sup>[159]</sup>, interstellarer Wolken<sup>[185]</sup> oder Kometen<sup>[186]</sup> besonders umfassend spektroskopisch charakterisiert wurden.<sup>[183,184,187-189]</sup> Auf der Erde ist die Existenz von CN-Radikalen sowohl in Flammen<sup>[190]</sup>, als auch in Plasmaquellen<sup>[175,191,192]</sup> nachgewiesen. Weiterhin wurde CN als thermometrische Spezies genutzt.<sup>[193]</sup>

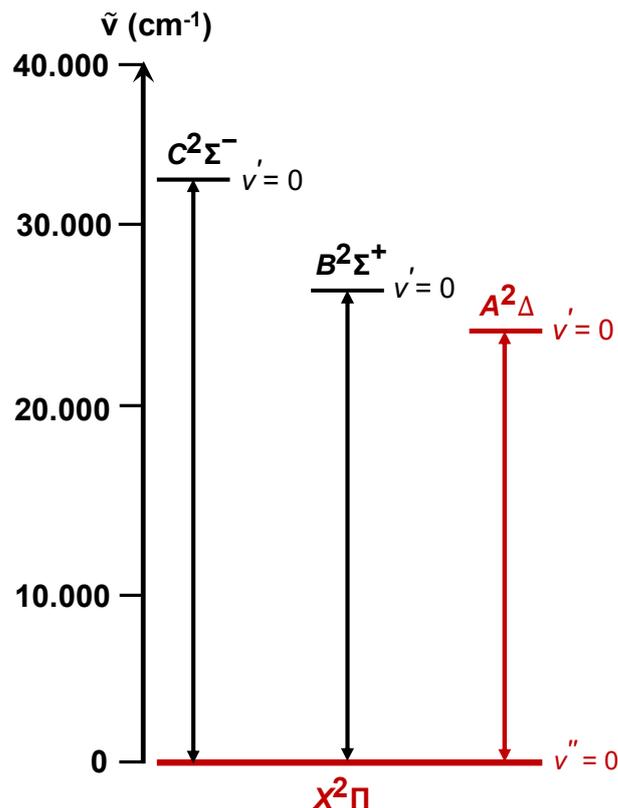
Die Arbeitsgruppe um DYNAKO machte sich die optische Emission von CN zur Analyse organischer Proben mit Hilfe eines Glimmentladungsplasmas zunutze.<sup>[62]</sup> POHL et al. verwendeten Rotationsbanden des *violet system* von CN zur Ermittlung des Nachweisvermögens für kohlenstoffhaltige Analyten.<sup>[192]</sup> Im Zuge der Charakterisierung eines gaschromatographischen Detektors zur Analyse von Kohlenwasserstoffen zogen SUTTON et al. ebenfalls

Emissionsbanden des *violet system* heran<sup>[191]</sup>, wobei LI et al. einen gaschromatographischen Detektor mit einer DBDI als Anregungsquelle verwendeten, um Amine unter Heranziehung von Banden des *violet system* zu bestimmen.<sup>[175]</sup> GONZÁLEZ und UDEN bestimmten stickstoffhaltige Komponenten mit Hilfe eines GC-Systems mit Atomemissionsdetektor (GC-AED); hierbei favorisierten sie im Zuge der emissionsspektrometrischen Detektion der Komponenten Molekülbanden von CN gegenüber Atomlinien des Stickstoffs, da sich unter Heranziehung erstgenannter höhere methodische Empfindlichkeiten erzielen ließen.<sup>[194]</sup> Weiterhin studierten SOVOVÁ et al. Zusammenhänge zwischen der molekularen Struktur von Sprengstoffen und der erzielbaren Intensität von Banden verschiedener biatomarer, kohlenstoffbasierter Spezies – darunter CN und C<sub>2</sub>.<sup>[195]</sup> Einen ähnlichen Ansatz verfolgte die Arbeitsgruppe um COOKE, die Emissionsbanden verschiedener biatomarer, kohlenstoffbasierter Moleküle für die Ermittlung des Nachweisvermögens und der Selektivität in Abhängigkeit verschiedener heteroatomhaltiger Analytmoleküle nutzten.<sup>[176]</sup>

### 3.2.3.2 CH-Radikal

CH zählt zu den am intensivsten untersuchten kohlenstoffbasierten Radikalen<sup>[196]</sup>, dessen Entdeckung im Jahr 1918 durch HEURLINGER erfolgte.<sup>[197]</sup> Es kommt in einer Reihe von extraterrestrischen Umgebungen vor – darunter beispielsweise in der Sonne<sup>[198-201]</sup>, in der Atmosphärenschicht von Planeten<sup>[202,203]</sup>, in Kometen<sup>[204]</sup> und in interstellaren Wolken<sup>[205-207]</sup> – sodass es, wie auch das CN-Radikal, astrophysikalisch relevant ist. Auf der Erde entstehen CH-Radikale bei Verbrennungsprozessen<sup>[155,208,209]</sup>, wobei CH-Radikale aufgrund ihrer starken Lichtemission im höherenergetischen Bereich des sichtbaren Spektrums als maßgeblich verantwortlich für die blau-violette Leuchterscheinung von Flammen gelten.<sup>[210]</sup> Ihre Existenz wurde auch im Zuge des Eintrags von organischem Material in Glimmentladungsplasmen nachgewiesen.<sup>[211,212]</sup>

Das Emissionsspektrum von CH, welches sich vom sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums bis in den Nah-UV-Bereich erstreckt, ist durch Banden der Systeme  $A^2\Delta-X^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma-X^2\Pi$  und  $C^2\Sigma^+-X^2\Pi$  charakterisiert, denen der gemeinsame elektronische Grundzustand mit dem Term  $X^2\Pi$  zugehörig ist (Abbildung 3.14).<sup>[213-215]</sup>



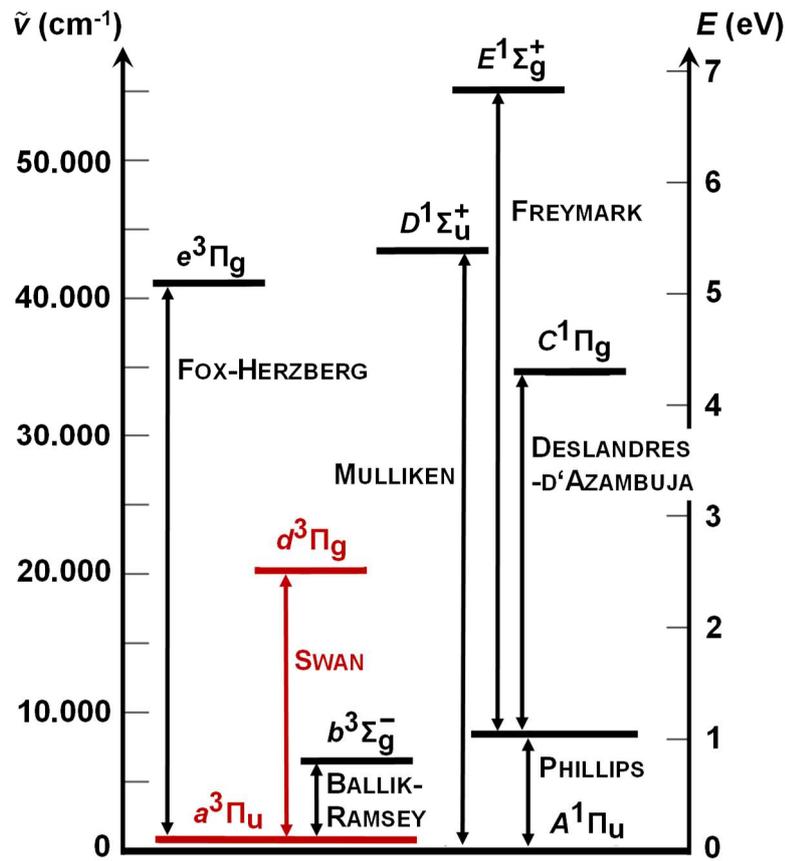
**Abbildung 3.14:** Vereinfachtes Termschema von CH unter Angabe der drei im UV-vis-Bereich möglichen elektronischen Übergänge. Der für diese Arbeit relevante Übergang  $A^2\Delta-X^2\Pi$  ist rot indiziert (modifiziert<sup>[216]</sup>).

Das System  $A^2\Delta-X^2\Pi$  wurde in spektroskopischer Hinsicht umfassend charakterisiert; so existieren zahlreiche Studien, in welchen die Bestimmung von spektroskopisch relevanten Parametern – darunter der Lebensdauer angeregter Zustände oder spektralen Übergangswahrscheinlichkeiten vibronischer Übergänge – thematisiert wird.<sup>[201,214,216-222]</sup> Daneben sind zahlreiche Studien veröffentlicht, welche die Nützlichkeit von CH-Radikalen im Rahmen von emissionsspektrometrischen Untersuchungen herausstellen. So wurde die optische Emission von CH beispielsweise zur Tiefenprofilanalyse diverser Materialien mit Hilfe eines Glimmentladungsplasmas genutzt.<sup>[223]</sup> Die Arbeitsgruppe um MANZ verwendete Emissionsbanden von CH zur Bestimmung organischer Substanzen.<sup>[174,224-226]</sup> BRAMAN et al.<sup>[62]</sup> sowie MCCORMACK et al.<sup>[176]</sup> charakterisierten ein Messsystem zur gaschromatographischen Trennung und emissionsspektrometrischen Detektion organischer Komponenten in einem Analytgemisch unter Heranziehung von Emissionsbanden des CH-Radikals. LOCKE et al. überführten organische Analyten mit verschiedenen Strukturmerkmalen in ein laserinduziertes Plasma und observierten die optische Emission der im Zuge der Molekülfragmentierung generierten biatomaren, kohlenstoffbasierten Radikale – darunter CH und  $C_2$ .<sup>[227]</sup>

### 3.2.3.3 C<sub>2</sub>-Radikal

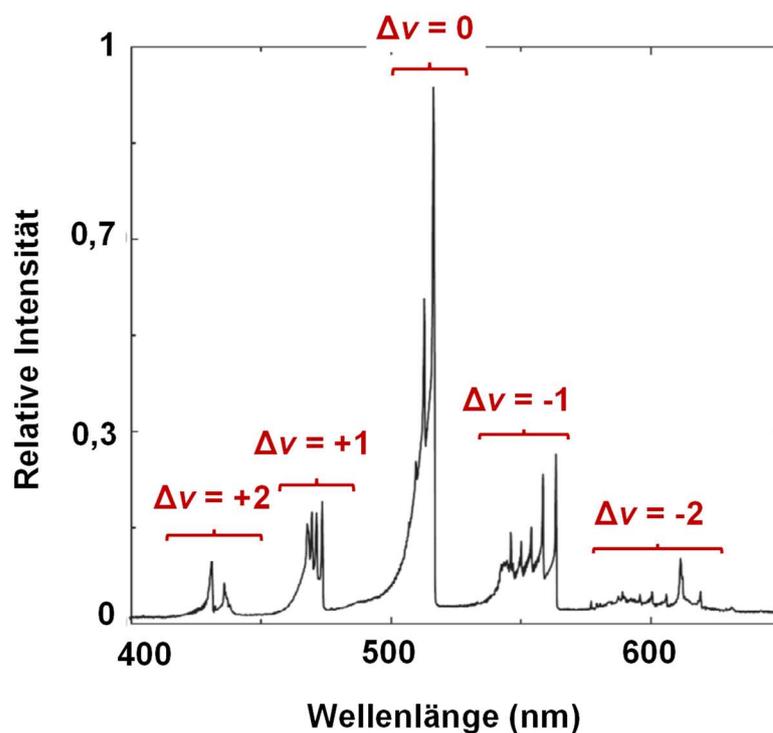
Neben CN und CH soll im Folgenden auch das C<sub>2</sub>-Radikal betrachtet werden. C<sub>2</sub>-Radikale zeichnen sich – wie dies auch für die zuvor beschriebenen Radikale CN und CH gilt – durch ihre astrophysikalische Relevanz aus; sie wurden in einer Vielfalt astronomischer Objekte nachgewiesen, darunter in der Sonne<sup>[199,228,229]</sup>, verschiedenen Sternen<sup>[230–233]</sup>, interstellaren Wolken<sup>[234–243]</sup> und Kometen.<sup>[244–248]</sup> Auf der Erde sind C<sub>2</sub>-Radikale in Flammen omnipräsent<sup>[155,249,250]</sup>, wobei deren blaue Leuchterscheinung neben der Strahlungsemission von CH-Radikalen maßgeblich auf die Emission von C<sub>2</sub>-Radikalen zurückgeführt werden kann.<sup>[164]</sup> Weiterhin lässt sich die Existenz von C<sub>2</sub>-Radikalen durch den Eintrag organischer Substanzen in Plasmaquellen nachweisen.<sup>[251–253]</sup>

Mittlerweile sind 16 elektronische Zustände des C<sub>2</sub>-Radikals bekannt, wobei 14 elektronische Übergänge identifiziert und die Systeme mit den sich vom UV- bis in den IR-Bereich erstreckenden Banden spektroskopisch charakterisiert sind.<sup>[164]</sup> Anders als im Falle des CN-Moleküls tragen die verschiedenen Bandensysteme des C<sub>2</sub>-Radikals die Namen ihrer Entdecker. Abbildung 3.15 zeigt ein vereinfachtes Termschema einiger wichtiger elektronischer Übergänge des C<sub>2</sub>-Radikals; für eine umfassende Übersicht aller bislang identifizierten Banden des C<sub>2</sub>-Radikals sei an dieser Stelle auf eine Publikation von MACRAE<sup>[164]</sup> verwiesen.



**Abbildung 3.15:** Vereinfachtes Termschema von  $C_2$  unter Angabe elektronischer Zustände, elektronischer Übergänge und des zugehörigen Bandensystem-Namens. Das für diese Arbeit relevante SWAN-System ist rot indiziert (modifiziert<sup>[254]</sup>).

Unter allen in Abbildung 3.15 dargestellten Bandensystemen stellt das SWAN-System (Term-übergang:  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) – deren Banden in einem Spektralbereich zwischen etwa 350 nm und 630 nm rangieren<sup>[164]</sup> – das prominenteste System zur Untersuchung von Prozessen oder Objekten dar, in die  $C_2$ -Radikale involviert sind; dies liegt nicht zuletzt in der hohen spektralen Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beteiligten elektronischen Zuständen begründet.<sup>[255]</sup> Namensgeber des genannten Systems war der schottische Physiker WILLIAM SWAN, der dieses im Jahr 1856 entdeckte.<sup>[256]</sup> Das SWAN-System beinhaltet fünf Sequenzen, die in Abbildung 3.16 gezeigt sind.



**Abbildung 3.16:** Ausschnitt des Emissionsspektrums von  $C_2$  im Spektralbereich zwischen 400 nm und 650 nm; die fünf Bandensequenzen des SWAN-Systems ( $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) mit  $\Delta v = -2, -1, 0, +1, +2$  sind rot indiziert (modifiziert<sup>[164]</sup>).

Anhand von Abbildung 3.16 ist zu erkennen, dass Banden, welche der Sequenz mit  $\Delta v = 0$  zugehörig sind, die höchste Signalintensität aufweisen; daher wird die zu dieser Sequenz gehörige Bandenkopflinie bei etwa 516 nm häufig für emissionsspektrometrische Messungen herangezogen. Die Bedeutung des SWAN-System wurde im Falle diagnostischer Untersuchungen an Mikrowellen- und Lichtbogenplasmen demonstriert, bei der  $C_2$  als thermometrische Spezies fungierte.<sup>[257-260]</sup> Eine analytische Relevanz kommt dem  $C_2$ -Radikal auch als strahlungsemitternde Spezies im Zuge der Detektion organischer Moleküle zu. So nutzten LOCKE et al. ein laserinduziertes Mikroplasma in Kombination mit der Gaschromatographie, um organische Analyten innerhalb der Plasmaquelle zu fragmentieren und die generierten  $C_2$ -Radikale zur Strahlungsemission anzuregen.<sup>[227]</sup> Die Arbeitsgruppen um DYNAMAKO<sup>[62]</sup> und COOKE<sup>[176]</sup> verwendeten Emissionsbanden von  $C_2$  zur Bestimmung aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe. Die optische Emission von  $C_2$ -Radikalen stellt ein wichtiges Werkzeug dar, um Erkenntnisse im Hinblick auf Fragmentierungswege organischer Analyten in Plasmaquellen zu erlangen. Die Tauglichkeit dieses Ansatzes wurde unter Nutzung der *laser-induced breakdown spectroscopy* (LIBS) in Kombination mit der OES an verschiedenen Analyten und Proben demonstriert – darunter an heteroatomhaltigen

Molekülen<sup>[261–264]</sup>, Sprengstoffen<sup>[265,266]</sup>, Graphit<sup>[267–269]</sup>, Polymermaterialien<sup>[270–273]</sup> oder auch landwirtschaftlich relevanten Proben wie Getreide.<sup>[274]</sup>

### **3.3 Aufbau von optischen Emissionsspektrometern**

In diesem Abschnitt werden die Bestandteile von optischen Emissionsspektrometern präsentiert, wobei der thematische Schwerpunkt auf der Funktionsweise und dem apparativen Aufbau dieser Komponenten liegen soll. Im ersten Abschnitt 3.3.1 werden gebräuchliche Probenzuführungssysteme für flüssige und gasförmige Proben vorgestellt. Der zweite Abschnitt 3.3.2 thematisiert konzeptionelle Anforderungen, welche die Anregungsquelle im Rahmen ihrer Applikation in der Molekül-OES erfüllen sollte. Im vierten und fünften Abschnitt 3.3.3, beziehungsweise 3.3.4, werden Spektrometerkomponenten beschrieben, welche für die Wellenlängenselektion und die Detektion von elektromagnetischer Strahlung relevant sind.

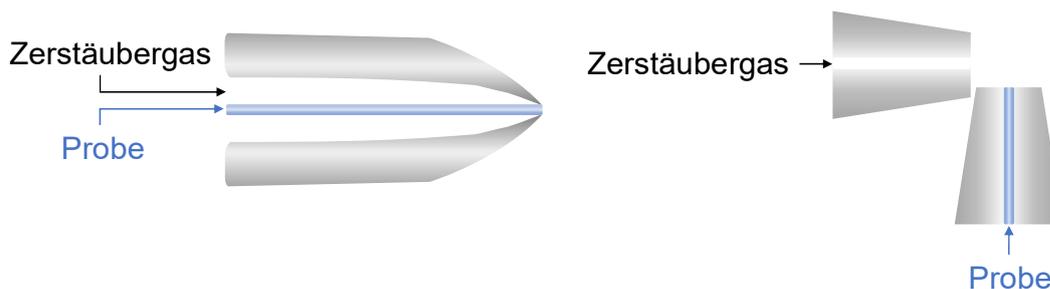
#### **3.3.1 Zuführung flüssiger und gasförmiger Proben**

Bevor die Analytanregung in der Anregungsquelle, die Nutzbarmachung der interessierenden molekülspezifischen Strahlung und die Detektion der Strahlung stattfinden können, muss die den Analyten beinhaltende Probe zunächst über eine Zuführungseinheit in die Anregungsquelle eingebracht werden. Es existieren Systeme, welche sich für die Zuführung fester, flüssiger und gasförmiger Proben in die Anregungsquelle eignen, wobei im Folgenden Systeme für den Eintrag flüssiger und gasförmiger Proben beschrieben werden. Aufgrund ihrer einfachen Handhabbarkeit werden häufig Flüssigkeiten für den Probeneintrag verwendet. Im Abschnitt 3.3.1.1 werden zunächst Techniken beschrieben, welche die Überführung der flüssigen, wässrigen Probe als feuchtes Aerosol in Plasmaquellen ermöglichen; hierbei soll der Fokus auf der pneumatischen Zerstäubung liegen. Die Gaschromatographie und die Methode der exponentiellen Verdünnung dienen in dieser Arbeit zur Verdampfung flüssiger Proben und dem Eintrag des gasförmigen Probendampfes in die Entladungszone der *halo*-FAPA. Da diese Techniken auch für quantitative Messungen herangezogen wurden, wird deren Funktionsweise in den Abschnitten 3.3.1.2 und 3.3.1.3 ausführlicher erläutert.

### 3.3.1.1 Möglichkeiten zur Erzeugung feuchter Aerosole

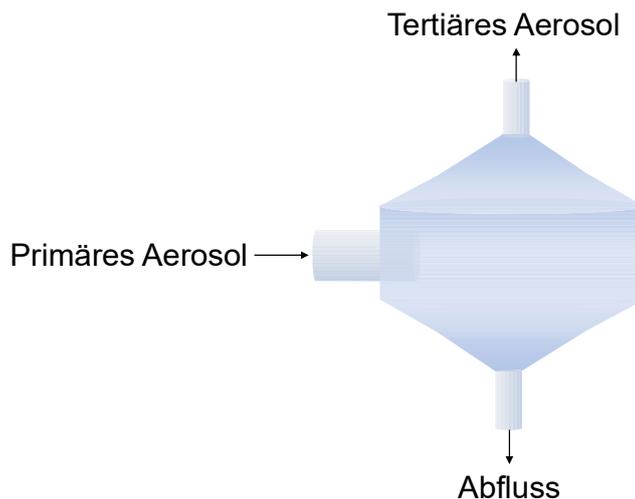
Flüssige Proben können im Allgemeinen einfach vorbereitet werden und zeichnen sich beispielsweise gegenüber festen oder gasförmigen Proben dadurch aus, dass sie präzise verdünnt werden können.<sup>[275]</sup> Vor ihrem Eintrag in eine plasmabasierte Anregungsquelle müssen diese zunächst in ein feuchtes Aerosol überführt werden, damit die Prozesse von der Verdampfung des Lösungsmittels bis hin zur Analytanregung effizient verlaufen.

Eine gebräuchliche Technik zur Erzeugung eines feuchten Aerosols aus einer Flüssigkeit stellt die pneumatische Zerstäubung (altgriech. *pneúma*, „Wind“) dar. Das Prinzip der pneumatischen Zerstäubung basiert auf der Wechselwirkung einer Flüssigkeit mit einem schnell strömenden Gas. Durch die Übertragung eines Teils der kinetischen Energie des Gasstroms auf die Flüssigkeit wird diese – sobald die Oberflächenspannung der Flüssigkeit überwunden wird – in feine Tröpfchen verschiedener Durchmesser aufgespalten.<sup>[276]</sup> Es existieren verschiedene Arten von Zerstäubern mit unterschiedlichen Bauweisen, wobei der konzentrische Zerstäuber zum gebräuchlichsten Zerstäubertyp zählt. Dieser besteht aus einer zentralen Kapillare, durch welches die Probenflüssigkeit fließt und von einem konzentrischen Rohr umgeben ist. Durch das konzentrische Rohr fließt das Zerstäubergas, welches aufgrund einer zum Auslass hin zunehmenden Rohrverjüngung auf hohe Strömungsgeschwindigkeiten beschleunigt wird; trifft die Flüssigkeit der zentralen Kapillare am Auslass auf das schnell strömende Zerstäubergas, dann wird die Flüssigkeit zerstäubt. Ein Nachteil des konzentrischen Zerstäubers ist der geringe Innendurchmesser der zentralen Kapillare, weshalb dieser für die Zerstäubung von sehr viskosen Proben oder Suspensionen mit einem höheren Feststoffanteil ungeeignet ist.<sup>[277]</sup> Im Falle der Zerstäubung von Flüssigkeiten mit einem höheren Anteil an Feststoffen kann die Nutzung eines *cross-flow*-Zerstäubers vorteilhaft sein. Bei diesem befinden sich die Kapillaren für die Proben- und die Gaszufuhr orthogonal zueinander, was zu einer verringerten Energieübertragungseffizienz zwischen Gas und Flüssigkeit und damit einer weniger effektiven Flüssigkeitszerstäubung im Vergleich zu einem konzentrischen Zerstäuber führt. In Abbildung 3.17 sind die schematischen Aufbauten eines konzentrischen Zerstäubers und eines *cross-flow*-Zerstäubers gezeigt.



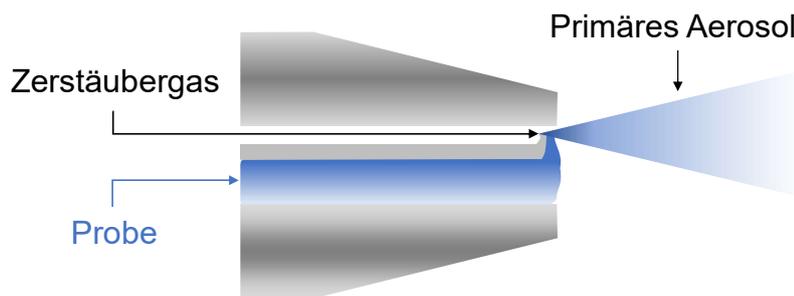
**Abbildung 3.17:** Schematische Aufbauten eines konzentrischen Zerstäubers (links) und eines *cross-flow*-Zerstäubers (rechts) (modifiziert<sup>[278]</sup>).

Konventionelle Zerstäuber wie der *cross-flow*-Zerstäuber oder der konzentrische Zerstäuber erzeugen ein primäres Aerosol, das sich hinsichtlich der Güte als nicht ideal für den Eintrag in plasmabasierte Anregungsquellen erweist. So zeigen primäre Aerosole eine breite Tröpfchengrößenverteilung mit einem hohen Anteil großer Tröpfchen und die Strömungsgeschwindigkeit des Aerosols ist zu hoch. Diese Eigenschaften führen zu einer Reihe unerwünschter Effekte hinsichtlich der Anregungseffizienz der Analyten: Aus der hohen Aerosolgeschwindigkeit folgt eine verminderte Aufenthaltsdauer der Tröpfchen im Plasma, wodurch die Vaporisierung des Lösungsmittels unvollständig und infolgedessen die Analytanregung nicht effizient erfolgen kann. Zu große Tröpfchen können wiederum die Robustheit des Plasmas beeinträchtigen und dafür sorgen, dass dem Plasma ein zu großer Energiebetrag für die der Analytanregung vorangehenden Prozesse wie der Desolvatisierung des Lösungsmittels oder der Sublimation der Feststoffpartikel entzogen wird.<sup>[277,279]</sup> Zur Minimierung der zuvor genannten Effekte müssen die Tröpfchen nach ihrem aerodynamischen Durchmesser separiert werden; dies erfolgt in der Regel mit Sprühkammern. Die am häufigsten verwendeten Sprühkammertypen sind die Doppelpasssprühkammer nach SCOTT und die Zyklonsprühkammer (Abbildung 3.18).



**Abbildung 3.18:** Schematischer Aufbau einer Zyklonsprühkammer (modifiziert<sup>[280]</sup>).

Das primäre Aerosol wird in tangentialer Richtung zunächst auf eine Kreisbahn in eine zylinderförmige Kammer eingebracht. Aufgrund der Art des Aerosoleintrags in die Kammer und die Geometrie der Kammer impaktieren schwere Tröpfchen direkt an der Glaswand, wobei nur leichtere Tröpfchen dem Gasstrom folgen können. Besonders kleine Tropfen werden jedoch aufgrund von Turbulenzen ebenfalls aus dem Gasstrom entfernt. Die geschilderten Sachverhalte führen dazu, dass das mit Hilfe einer Zyklonsprühkammer erzeugte Aerosol besonders fein ist.<sup>[276,277]</sup> Ein Nachteil von Sprühkammern besteht darin, dass lediglich ein marginaler Anteil der flüssigen Probe tatsächlich das Plasma erreicht; insgesamt liegen typische Transportausbeuten von konventionellen Zerstäuber-Sprühkammer-Systemen im einstelligen Prozentbereich.<sup>[281]</sup> Um einen hohen Probenverlust durch die Nutzung von Sprühkammern zu umgehen, können Parallelpfadzerstäuber – welche erstmals im Jahr 1998 von der Firma BURGNER Research vorgestellt wurden – verwendet werden.<sup>[280]</sup> Mit Hilfe dieser kann der Aerosoleintrag in das Plasma vollständig erfolgen, weshalb diese auch als *total consumption*-Systeme bezeichnet werden.<sup>[282]</sup> Parallelpfadzerstäuber basieren, wie der konzentrische Zerstäuber oder der *cross-flow*-Zerstäuber, auf dem Funktionsprinzip der pneumatischen Zerstäubung, unterscheiden sich jedoch von diesen hinsichtlich der Orientierung der gas- und flüssigkeitsdurchflossenen Kapillare. Die beiden Kapillaren sind bei Parallelpfadzerstäubern – wie aus der Namensgebung hervorgeht und schematisch in Abbildung 3.19 visualisiert ist – parallel zueinander angeordnet.



**Abbildung 3.19:** Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Parallelpfadzerstäubers (modifiziert<sup>[283]</sup>).

Infolge der räumlichen Nähe von Gas- und Flüssigkeitsauslass führt die Interaktion zwischen Zerstäubergas und Flüssigkeit zu einem sofortigen Aufriss des Flüssigkeitsstrahls und damit zur Generierung des primären Aerosols. Da mit Hilfe von Parallelpfadzerstäubern Probenflussraten von einigen wenigen Mikrolitern pro Minute erzielt werden können, werden diese auch als Niedrigflusszerstäuber bezeichnet. Neben dem Vorteil eines vergleichsweise geringen Probenverbrauches weisen Parallelpfadzerstäuber jedoch den entscheidenden Nachteil auf, dass die Probenkapillare klein dimensioniert ist. Dies birgt ein hohes Risiko für Verstopfungen – beispielsweise, wenn Lösungen mit einem gewissen Anteil an Feststoffpartikeln zerstäubt werden.<sup>[277,284]</sup>

Alternativ können feuchte Aerosole auch mit Hilfe von Systemen zur Generierung diskreter Tröpfchen in Plasmaquellen eingebracht werden. Ein System, welches auf diesem Prinzip basiert, ist der *drop-on-demand*-Aerosolgenerator (DOD)<sup>[285–287]</sup>, der bereits für den Eintrag flüssiger Proben in den Nachglühbereich der *pin-to-plate*- und *halo*-FAPA herangezogen wurde.<sup>[1,15,104]</sup> Vorteile des DOD gegenüber der pneumatischen Zerstäubung bestehen darin, dass das erzeugte Aerosol annähernd monodispers und die Erzeugung des Aerosols unabhängig von der Flussrate des Aerosoltransportgases ist; darüber hinaus kann eine Kalibrierung auf Basis der gewählten Dosierfrequenz durchgeführt werden, sodass für die Analyse der Probe nur eine Kalibrierlösung vonnöten ist, was sich vorteilhaft im Hinblick auf den zur Analyse benötigten Arbeits- und Zeitaufwand niederschlägt.<sup>[287]</sup> Aktuelle Forschungstätigkeiten in der Arbeitsgruppe um BINGS fokussieren unter Anderem die Entwicklung eines *chip*-basierten DOD-Aerosolgenerators (*on-chip*-DOD).<sup>[288,289]</sup> Da ein DOD-System im Rahmen dieser Arbeit nicht für die Zubringung von Proben in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA herangezogen wurde, wird bezüglich der Funktionsweise auf die Literatur verwiesen.<sup>[285–287,290]</sup>

### 3.3.1.2 Gaschromatographie

Da beim Eintrag gasförmiger Proben in plasmabasierte Anregungs- beziehungsweise Ionisationsquellen keine Energie zur Verdampfung des Lösungsmittels und des Analyten aufgewendet werden muss, weisen gasförmige Proben den idealen Zustand für deren Zubringung in Plasmaquellen auf. Eine häufig zum Einsatz kommende Technik für den Eintrag gasförmiger Proben in Plasmen ist die Gaschromatographie (engl. *gas chromatography*, GC).<sup>[174,175,225,226,291]</sup> Der Begriff der Chromatographie setzt sich etymologisch aus den griechischen Wörtern *chroma* („Farbe“) und *graphein* („schreiben“) zusammen und wurde 1901 von dem Botaniker TSWETT geprägt, der diese Technik zur Trennung verschiedener Farbpigmente aus Blättern verwendete.<sup>[292,293]</sup> Die Chromatographie umfasst sämtliche physikalisch-chemische Trenntechniken, welche auf der Verteilung von Stoffen in einer stationären und einer mobilen Phase beruhen. Eine Möglichkeit zur Klassifizierung verschiedener Trenntechniken bietet sich über die Art der mobilen Phase. Wenn die mobile Phase eine Flüssigkeit ist, so handelt es sich bei der zugrundeliegenden Technik um die Flüssigchromatographie; im Falle einer gasförmigen mobilen Phase bezeichnet man diese als Gaschromatographie. Da im Rahmen dieser Arbeit ein gaschromatographisches Trennsystem verwendet wurde, beschränken sich die nachfolgenden Ausführungen auf die letztgenannte Trenntechnik.

Die Gaschromatographie stellt eine der am weitesten verbreiteten Techniken zur Trennung organischer und anorganischer Substanzen dar, die sich bis zur maximalen Betriebstemperatur eines GC-Systems, welche bei etwa 400 °C liegt, unzersetzt verdampfen lassen. Die technische Entwicklung des ersten gaschromatographischen Systems erfolgte 1951, welches von GOLAY optimiert wurde.<sup>[294,295]</sup> Die gasförmige mobile Phase besteht aus dem Trägergas und den gasförmigen Analytmolekülen. Wenn sich diese durch die Trennsäule fortbewegt, verteilen sich die Analytmoleküle sowohl in der mobilen, wie auch der stationären Phase, wobei zahlreiche Faktoren wie die Molekülstruktur der Analyten, deren Dampfdruck und der chemische Aufbau der stationären Phase darüber bestimmen, wie lange die Analytmoleküle in der jeweiligen Phase verweilen. Die Trennung basiert neben der unterschiedlich langen Verweilzeit der Analyten in der stationären Phase auf Adsorptions-, Desorptions- und Elutionsprozessen, nach denen sich ein Verteilungsgleichgewicht des Analyten zwischen der stationären und mobilen Phase immer wieder neu einstellt.<sup>[296]</sup> Diese Vorgänge lassen sich mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten  $K_A$  beschreiben. Im Zuge einer Gleichgewichtseinstellung zwischen der mobilen (m) und der stationären (s) Phase eines chromatographischen Systems stellt  $K_A$  den Konzentrationsquotienten von A in der

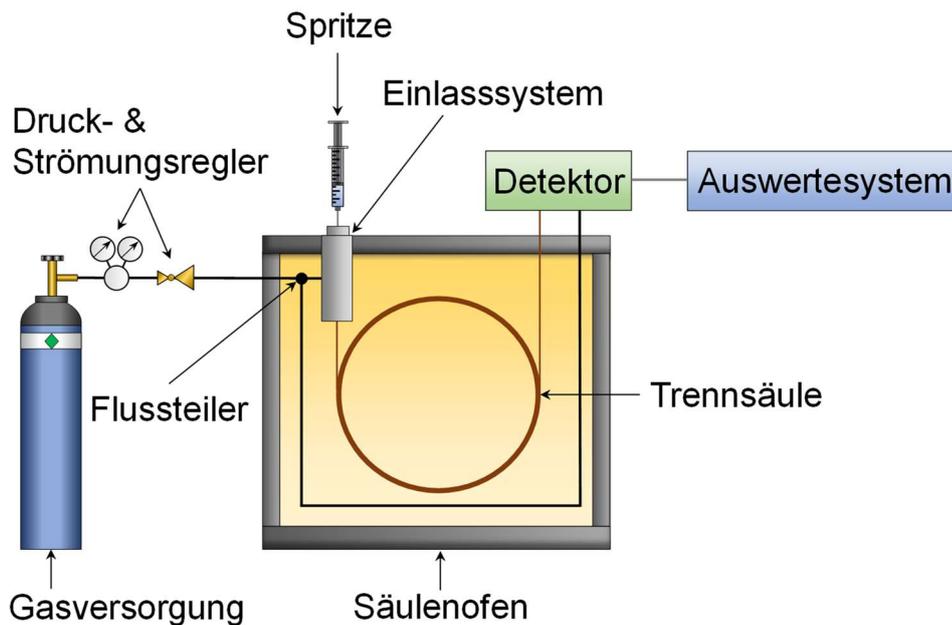
stationären und mobilen Phase dar (Gleichung (3.45)), wobei dieses Verhältnis von der Temperatur abhängt.<sup>[297]</sup>

$$K_A = \frac{[A]_s}{[A]_m} \quad (3.45)$$

Alle chromatographischen Methoden beruhen auf der wiederholten Gleichgewichtseinstellung des Analyten zwischen der mobilen und stationären Phase in räumlich begrenzten Segmenten der stationären Phase, die als Trennböden bezeichnet werden. Im Falle der Gaschromatographie stellen die Analyten flüchtige Substanzen dar, weshalb die Analytkonzentration in der Gasphase von dem Partialdruck  $p_A$  des Analyten über der Lösung eines Stoffgemisches abhängt. Dieser Zusammenhang kommt im RAOULTSchen Gesetz (Gleichung (3.46)) zum Ausdruck.<sup>[298]</sup>

$$p_A = x_A \cdot p'_A \quad (3.46)$$

$x_A$  bezeichnet den Stoffmengenanteil des Analyten A in einem Stoffgemisch und  $p'_A$  repräsentiert den Dampfdruck des Stoffes A in seiner Reinform. Die Analyse schwerflüchtiger Substanzen ist mit Hilfe der Derivatisierung möglich, soll jedoch nicht näher beschrieben werden, da sie im Rahmen dieser Arbeit nicht zum Einsatz kam. Der allgemeine Aufbau eines gaschromatographischen Systems mit den wichtigsten Bauteilen ist in Abbildung 3.20 gezeigt.



**Abbildung 3.20:** Schematischer Aufbau eines Gaschromatographiesystems (modifiziert<sup>[5]</sup>).

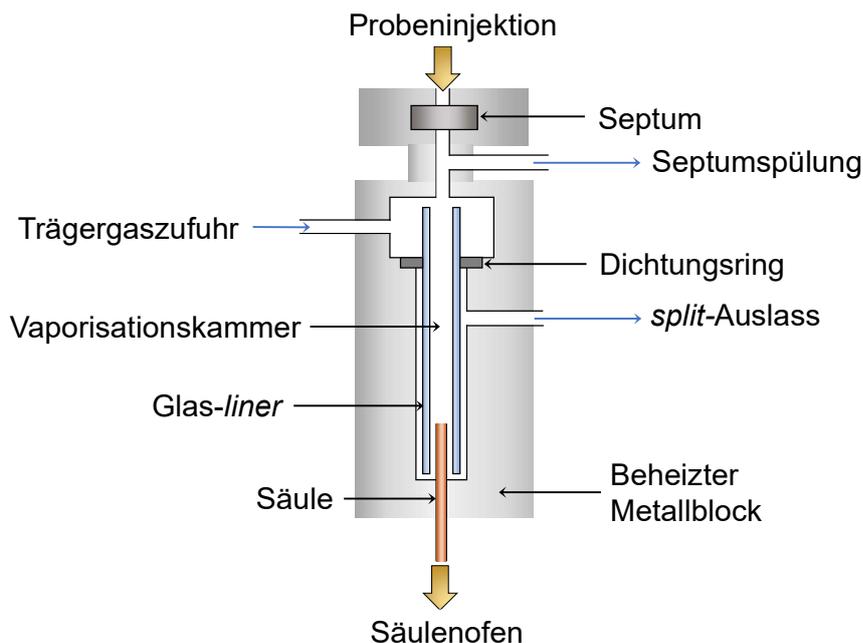
Um eine Aufrechterhaltung des Drucks und der Fließgeschwindigkeit des Träger- und Detektorgases zu gewährleisten, sind der Gasflasche Druck- und Strömungsregler nachgeschaltet. Über das Einlasssystem wird die flüssige Probe mit Hilfe einer gasdichten Spritze in das gaschromatographische System eingetragen und vaporisiert, wobei die gasförmige Probe im Trägergasstrom auf eine Trennsäule aufgebracht wird. Ein Flussteiler innerhalb des GC-Systems sorgt für eine Aufteilung des Gasflusses, wobei ein Teil auf die Säule und der andere Teil zum Detektor gelangt. Die Trennsäule befindet sich in einem Säulenofen, welcher die Säule beheizt. Es ist möglich, den Ofen bei einer konstanten Temperatur zu betreiben (isotherme Betriebsweise) oder einen Temperaturgradienten zu verwenden. Im Falle eines Temperaturprogramms wird die Temperatur des Ofens während der Analyse erhöht, was wiederum zur Erhöhung des Dampfdrucks der Analyten führt und sich folglich in einer Verringerung derer Retentionszeiten niederschlägt; darüber hinaus werden die chromatographischen Signale aufgrund von Massentransfer- und Diffusions-bedingten Effekten – welche anhand von Gleichung (3.47) erläutert werden – schmaler; vor diesem Hintergrund stellt ein Temperaturprogramm ein entscheidendes Hilfsmittel zur Optimierung einer chromatographischen Trennung hinsichtlich der Analysenzeit und der chromatographischen Auflösung (Gleichung (3.74) und Gleichung (3.75), Kapitel 3.4.2) dar. Die gasförmigen Analyten gelangen schließlich zum Detektor, der auf der Basis von Eigenschaftsunterschieden zwischen Analyt und Trägergas elektrisch messbare Signale generiert, welche die Grundlage zur qualitativen oder quantitativen Auswertung darstellen. Im Folgenden

wird zunächst der Aufbau und die Funktionsweise des Probeneinlasssystems erläutert, anschließend folgen Ausführungen zur stationären und mobilen Phase; abschließend werden gaschromatographische Detektoren beleuchtet.

### **Probeneinlasssystem**

Das Einlasssystem muss gewährleisten, dass die Probe mit den darin befindlichen Analyten vollständig verdampft und das gasförmige Stoffgemisch bei gleichbleibender Zusammensetzung auf die Säule gelangt. Ein Problem stellen hierbei Analyten mit deutlich voneinander abweichenden Siedepunkten dar. So ist es möglich, dass schwerflüchtige Analyten bei einer unzureichend hohen Injektortemperatur unvollständig verdampfen, was sich in einer Diskriminierung jener Analyten mit hohen Siedepunkten manifestieren kann.

Je nach analytischer Fragestellung werden verschiedene Einlasssysteme verwendet. Werden Proben untersucht, deren Analyten sich oberhalb ihres Siedepunktes zersetzen, so ist die *on-column*-Injektion die Strategie der Wahl. Hierbei wird die Probenlösung direkt auf die Säule gegeben, ohne dass die Flüssigkeit zuvor im Injektorsystem verdampft wird. Infolge der niedrigen Säulentemperatur, die unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels liegt, kondensieren die Analyten in einer schmalen Zone am Säulenanfang und werden dann schrittweise durch Erhöhung der Ofentemperatur verdampft. Vorteile der *on-column*-Injektion liegen in der nur geringfügigen Diskriminierung schwerflüchtiger Analyten und der Umgehung einer Zersetzung thermolabiler Verbindungen. Ein entscheidender Nachteil dieser Injektion ist jedoch ein hohes Risiko der Säulenüberladung mit Probenmaterial. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein *split/splitless*-Injektor zur Überführung von Proben in das GC-System verwendet, weshalb technische und funktionale Aspekte dieses Injektortyps im Folgenden näher erläutert werden sollen. Der schematische Aufbau eines *split/splitless*-Injektionssystems ist in Abbildung 3.21 dargestellt.



**Abbildung 3.21:** Schematischer Aufbau eines *split/splitless*-Injektionssystems (modifiziert<sup>[296]</sup>).

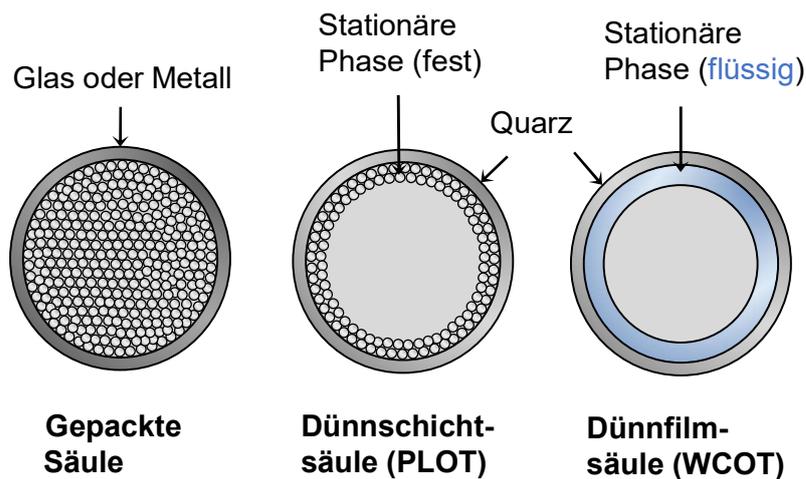
Zunächst werden geringe Volumina der Probe – welche im Bereich von einigen nL bis wenige  $\mu\text{L}$  rangieren – mit Hilfe einer gasdichten Spritze durch ein Septum in die Injektor-kammer überführt. Die verwendeten Septen bestehen in der Regel aus Silikonkautschuk, die sich unter Wärmezufuhr in kürzerkettige Oligomere zersetzen, wobei die sogenannte Septumspülung (engl. *septum purge*) dafür sorgt, dass die Zersetzungsprodukte nicht auf die Säule gelangen. Der Injektor befindet sich eingebettet in einem Heizblock aus Al, der für eine Beheizung der Injektorkammer sorgt. Die Temperatur innerhalb dieser sollte oberhalb des Siedepunktes der höchstsiedenden Substanz in der Probe liegen, um eine verdampfungsbedingte Fraktionierung der Probe zu vermeiden. Der Injektorrahmen ist mit einem Anschluss für die Trärgaszufuhr, die Septumspülung und den *split*-Ausgang versehen. Im Injektor befindet sich ein *liner*, ein Röhrchen aus Glas, innerhalb dessen die Probenbestandteile vaporisiert werden. Der zwischen Heizblock und Injektor fixierte Dichtungsring stellt sicher, dass das Trärgas den *liner* passiert und den darin befindlichen Probendampf auf die Säule überführt.<sup>[296]</sup>

Mit Hilfe eines *split/splitless*-Injektors lässt sich wahlweise die gesamte Probe (engl. *splitless-mode*), oder nur ein Teil der Probe (engl. *split-mode*) auf die Säule aufbringen. Wenn der Analytanteil in der Probe unterhalb von etwa 0,01 % liegt, wird häufig die *splitless*-Injektion durchgeführt. Der Grund hierfür liegt darin, dass im Falle der Zuführung der gesamten Probenmenge in das gaschromatographische System niedrigere methodische Nachweisgrenzen erzielbar sind. Als nachteilig kann sich die vergleichsweise lange

Aufenthaltsdauer des Probendampfes innerhalb der Vaporisationskammer erweisen. Aufgrund des großen entstehenden Gasvolumens kommt es innerhalb des *liners* zu einer nur langsamen Vermischung des Probendampfes mit frischem Trägergas; hierdurch wird der Probendampf kontinuierlich durch das Trägergas verdünnt, ohne dass die Probe vollständig aus dem Injektor gespült wird. Die Folge ist ein ausgedehntes *tailing* (Kapitel 3.4.2) des mit dem Analyten korrespondierenden Signals. Um die mit einem *splitless*-Eintrag verbundenen Probleme zu umgehen, kann der *split*-Modus eingesetzt werden, in dessen Fall die Aufenthaltsdauer des Probendampfes innerhalb der Vaporisationskammer verkürzt ist. Weiterhin wird hierbei ein Großteil der Probe (zwischen 95 % und 99,9 %) über den *split*-Ausgang verworfen, sodass nur ein geringer Probenanteil tatsächlich auf die Säule gelangt. Da im Zuge der *splitless*-Injektion größere Probenmengen auf die Säule überführt werden, lassen sich mit dieser Injektionsart in der Regel höhere Nachweisgrenzen erzielen; allerdings steigt auch die Gefahr einer Überladung der Säule mit gasförmigen Probenbestandteilen, was sich wiederum in einem *fronting* oder *tailing* äußern kann. Der verworfene Probenanteil im Falle des *split*-Eintrages lässt sich über das *split*-Verhältnis (engl. *split-ratio*) festlegen; die in der Praxis verwendeten Werte liegen meist zwischen 30:1 und 600:1, wobei der Zahlenwert links neben dem Trennzeichen den verworfenen Probenanteil beziffert und der rechtsseitige Zahlenwert den tatsächlich auf die Säule gelangenden Anteil bemisst.<sup>[5,6,299]</sup>

### Stationäre Phase

Nachdem die Probenbestandteile zuvor im Einlasssystem vaporisiert wurden, werden diese durch das Trägergas auf die Trennsäule befördert und durch diese hindurch transportiert. Neben der Art und der Polarität der stationären Phase ist der Säulentyp als maßgeblicher Faktor zu nennen, welcher die Güte einer chromatographischen Trennung mitbestimmt. In der Praxis werden drei verschiedene Arten von Säulen verwendet, die als gepackte Säulen, Dünnschichtsäulen (engl. *porous layer open tubular column*, PLOT) und Dünnschichtsäulen (engl. *wall-coated open tubular column*, WCOT) bezeichnet werden. Abbildung 3.22 zeigt eine Querschnittansicht der drei genannten Säulentypen.

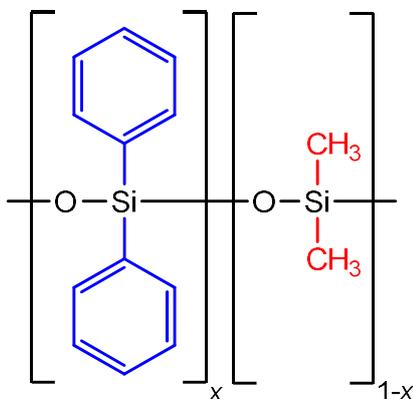


**Abbildung 3.22:** Schematische Querschnittdarstellung einer gepackten Säule, einer Dünnschichtsäule (PLOT) und einer Dünnschichtsäule (WCOT).

Gepackte Säulen bestehen aus einem Mantel, der üblicherweise aus Glas oder Metall gefertigt ist und mit einem feinkörnigen Trägermaterial – meist Aluminiumoxid, Aktivkohle oder ein Molekularsieb – gefüllt ist. Der Durchmesser der Trägerpartikel rangiert in einem Bereich zwischen 100  $\mu\text{m}$  und 300  $\mu\text{m}$ . Aufgrund der dichten Packung der Säule mit dem Füllmaterial ist der Flusswiderstand der mobilen Phase vergleichsweise hoch, weshalb die Länge der Säule auf einen Bereich zwischen 0,5 m bis 6 m beschränkt ist. Weiterhin werden mit gepackten Säulen im Vergleich zu offenen Säulen längere Analysenzeiten und schlechtere Trennleistungen erzielt. Aus den genannten Gründen werden heutzutage fast ausschließlich offene Trennsäulen eingesetzt, die aus einer Quarzkapillare bestehen, auf der die stationäre Phase entweder in Form fester Partikel (PLOT) fixiert oder als flüssiger Film mit einer hohen Viskosität (WCOT; auch: Kapillar-Dünnschichtsäulen) aufgebracht ist. Die Quarzschicht ist nach außen hin zum mechanischen Schutz von einer Polyimid-Schicht umgeben. Der Innendurchmesser kommerziell erwerblicher, offener Kapillarsäulen beträgt zwischen 0,10 mm und 0,53 mm; die Längen offener Kapillarsäulen rangieren zwischen 10 m und 150 m.<sup>[6]</sup>

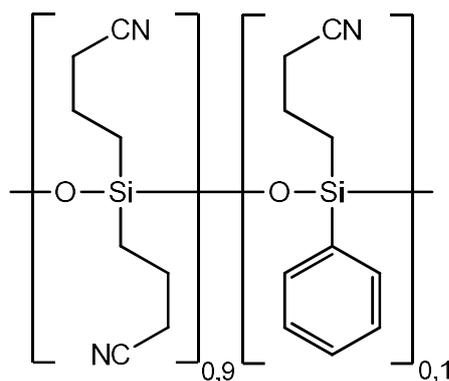
Heutzutage werden für die meisten analytischen Anwendungen Säulen des WCOT-Typs verwendet, wobei eine solche Säule auch im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kam. Wie bereits zuvor erwähnt, stellt die stationäre Phase bei diesem Säulentyp einen flüssigen Film dar, weshalb gaschromatographische Trennmethoden auf Basis dieses Säulentyps zur Gas-Flüssigkeitschromatographie (engl. *gas-liquid chromatography*, GLC) zählen. Im Allgemeinen werden polymere Flüssigkeiten auf Basis eines chemisch modifizierten Polysiloxan-Grundgerüsts als stationäre Phase verwendet, wobei durch eine chemische Modifizierung des Polysiloxan-Gerüsts mit organischen Strukturmerkmalen Einfluss auf die Polarität der

stationären Phase genommen werden kann. Dies ist in Abbildung 3.23 beispielhaft anhand einer Diphenyldimethylpolysiloxan-Phase dargestellt, bei der das Siloxangerüst mit Phenyl- und Methylgruppen modifiziert ist.



**Abbildung 3.23:** Strukturausschnitt der Diphenyldimethylpolysiloxan-Phase (modifiziert<sup>[6]</sup>). Der mit  $x$  gekennzeichnete Parameter repräsentiert den Diphenylpolysiloxan-Anteil in der stationären Phase.

Ein verringerter Diphenyl-Anteil in der stationären Phase führt zu einer Abnahme der Polarität der stationären Phase. Wenn die Substituierung der Phenylgruppen durch Methylgruppen vollständig ist, dann wird die stationäre Phase als unpolar bezeichnet. In diesem Fall basiert die Trennung der analytisch interessierenden Probenkomponenten lediglich auf den Siedepunktdifferenzen der zu trennenden Substanzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die gaschromatographische Trennung eines Analytgemisches aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen (Kapitel 5.2.1) mit Hilfe einer Dimethylpolysiloxan-Phase realisiert, sodass die Trennung auf Basis der Siedepunktdifferenzen der untersuchten Komponenten erfolgte. Wird der Anteil des Diphenylsiloxans innerhalb der stationären Phase vergrößert, so wird die Phase polarer; zusätzlich zum Einfluss des Siedepunktes kommen dann molekularstrukturell bedingte Einflüsse der organischen Analyten im Zuge der Trennung zum Tragen. Die Verwendung von stationären Phasen mit einer höheren Polarität empfiehlt sich beispielsweise, wenn Proben mit einer Vielzahl an Komponenten analysiert werden, welche die gleiche Siedetemperatur aufweisen oder deren Siedetemperaturen in einem engen Bereich liegen. Die zuvor als Beispiel angeführte Diphenyldimethylpolysiloxan-Phase wird im Falle eines Diphenyl-Anteils oberhalb von 35 % als mittelpolar eingestuft. Zu den stationären Phasen mit einer hohen Polarität zählen beispielsweise die Polyethylenglycol  $(-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-)$  - und die (Biscyanopropyl)<sub>0,9</sub>(cyanopropylphenyl)<sub>0,1</sub>polysiloxan-Phase (Abbildung 3.24).<sup>[296]</sup>



**Abbildung 3.24:** Strukturausschnitt der (Biscyanopropyl)<sub>0,9</sub>(cyanopropylphenyl)<sub>0,1</sub>-polysiloxan-Phase (modifiziert<sup>[6]</sup>). Die tiefgestellten Zahlen repräsentieren den Anteil des jeweiligen Monomers in der stationären Phase.

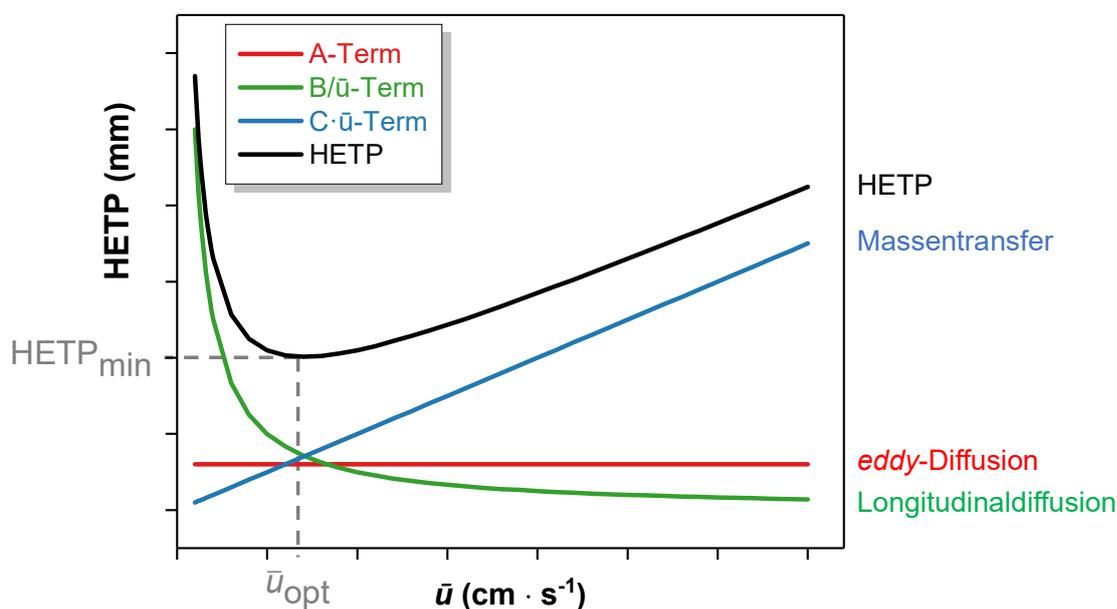
Die chromatographische Trennleistung unter Verwendung von Säulen des WCOT-Typs wird entscheidend durch die Art der stationären Phase, die Dicke des Flüssigkeitsfilms, den Innendurchmesser und die Länge der Säule bestimmt (Gleichung (3.75), Kapitel 3.4.2). Aus diesem Grund muss die Wahl der Säule stets problemorientiert und in Anlehnung an die analytische Fragestellung erfolgen.

### Mobile Phase

Neben der stationären Phase hat auch die Wahl der mobilen Phase einen kritischen Einfluss auf die Güte der chromatographischen Trennung. Grundsätzlich ermöglicht die mobile Phase den Transport der gasförmigen Analyten durch die Trennsäule. Das Trägergas muss eine Reihe an Anforderungen erfüllen, um als mobile Phase eingesetzt werden zu können. Zunächst sollte es eine hohe Reinheit aufweisen, inert in Bezug auf eine Reaktion mit Probenbestandteilen sein und eine störungsfreie Detektion ermöglichen. Die gebräuchlichsten Trägergase in der GC sind H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und He. Wie bereits zuvor erläutert, lässt sich die stationäre Phase gedanklich in räumlich begrenzte Segmente unterteilen, innerhalb derer die Gleichgewichtseinstellung des Analyten zwischen der mobilen und der stationären Phase geschieht; die Breite eines solchen Segmentes wird als theoretische Bodenhöhe (engl. *height equivalent of a theoretical plate*, HETP) bezeichnet. Die Dauer einer Gleichgewichtseinstellung in einem Säulensegment wird durch verschiedene Effekte beeinflusst, die anhand der nachfolgend gezeigten, vereinfachten VAN-DEEMTER-Gleichung<sup>[296]</sup> (Gleichung (3.47)) erläutert werden sollen.

$$\text{HETP} = A + \frac{B}{\bar{u}} + C \cdot \bar{u} \quad (3.47)$$

In Gleichung (3.47) repräsentiert  $\bar{u}$  die lineare Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase durch die Trennsäule. Bandenverbreiterungseffekte, die durch unterschiedliche Wegstrecken der gasförmigen Analyten in der stationären Phase bedingt sind und als *eddy*-Diffusion bezeichnet werden, lassen sich durch den A-Term beschreiben. Die *eddy*-Diffusion kommt lediglich bei gepackten Säulen zum Tragen und spielt infolgedessen im Rahmen der GLC eine vernachlässigbare Rolle. Der  $B/\bar{u}$ -Term bezieht sich auf bandenverbreiternde Effekte, die durch molekulare Diffusion gasförmiger Analyten sowohl in Fließrichtung als auch entgegen der Fließrichtung der mobilen Phase (Longitudinaldiffusion) hervorgerufen werden. Der  $C \cdot \bar{u}$ -Term beschreibt Einflüsse des gestörten Stoffaustausches zwischen der gasförmigen und der stationären Phase infolge einer unvollständigen Gleichgewichtseinstellung, die durch eine sich bewegende mobile Phase hervorgerufen wird (Massentransfer). Abbildung 3.25 visualisiert den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase auf die HETP und die verschiedenen Terme.

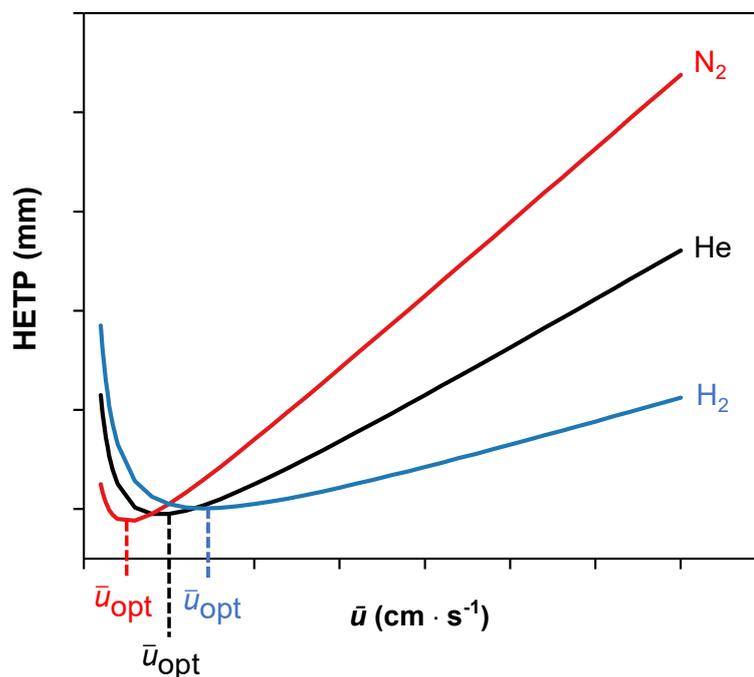


**Abbildung 3.25:** Graphische Darstellung der VAN-DEEMTER-Kurve (HETP; schwarz), deren Struktur durch die *eddy*-Diffusion (A-Term; rot), die Longitudinaldiffusion ( $B/\bar{u}$ -Term; grün) und den Massentransfer ( $C \cdot \bar{u}$ -Term; blau) beeinflusst wird (modifiziert<sup>[296]</sup>).

In Abbildung 3.25 ist erkennbar, dass die HETP mit zunehmender Fließgeschwindigkeit zunächst abnimmt, da die molekulare Diffusion der Analyten im Trägergas entgegen der Fließrichtung weniger bedeutsam wird. Der  $C \cdot \bar{u}$ -Term führt allerdings mit zunehmender

Strömungsgeschwindigkeit wieder zu einem Anstieg der HETP; der Massentransfer wird mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase erschwert, da die Analyten weniger Zeit haben, um eine Wechselwirkung an der Phasengrenze einzugehen. In der Folge resultiert der in Abbildung 3.25 gezeigte Kurvenverlauf für die HETP, der durch ein Minimum  $HETP_{\min}$  gekennzeichnet ist, das mit einer optimalen Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{u}_{\text{opt}}$  korrespondiert. In der Praxis sollte die Strömungsgeschwindigkeit so gewählt werden, dass diese in der Nähe des Minimums der VAN-DEEMTER-Kurve liegt, um eine hinreichend hohe Trennleistung zu erzielen.<sup>[296]</sup>

Unterschiedliche molare Massen des Trägergases beeinflussen dessen Diffusionskoeffizienten, der wiederum Einfluss auf die Longitudinaldiffusion und den Massentransfer der innerhalb des Trägergases dispergierten gasförmigen Komponenten hat; dieser Sachverhalt führt zu unterschiedlichen  $B/\bar{u}$ - und  $C \cdot \bar{u}$ -Termen für Trägergase mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten und resultiert schlussendlich in verschiedenen VAN-DEEMTER-Kurven für Gase, welche sich im Hinblick auf ihr Molekulargewicht unterscheiden.<sup>[296]</sup> Nachfolgend sind die VAN-DEEMTER-Kurven für die in der Gaschromatographie am häufigsten verwendeten Trägergase  $N_2$ ,  $H_2$  und He dargestellt (Abbildung 3.26).



**Abbildung 3.26:** Schematische VAN-DEEMTER-Kurven für  $H_2$  (blau), He (schwarz) und  $N_2$  (rot) (modifiziert<sup>[296]</sup>).

Anhand von Abbildung 3.26 werden die zuvor beschriebenen Sachverhalte deutlich: Mit zunehmender Masse der Trägergasmoleküle oder -atome werden Einflüsse der

Longitudinaldiffusion der innerhalb des Trägergases dispergierten Komponenten geringer, was sich in einem schnelleren Abfall der mit dem  $B/\bar{u}$ -Term korrespondierenden Kurve mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit niederschlägt (Abbildung 3.25). Gleichzeitig hat der abnehmende Diffusionskoeffizient der Komponenten in Trägergasen mit höherer Molekülmasse einen negativen Einfluss auf den Massentransfer ( $C \cdot \bar{u}$ -Term); mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit führt dies in Abhängigkeit einer höheren Masse der Trägergasbestandteile zu einem steileren Anstieg der mit dem  $C \cdot \bar{u}$ -Term korrespondierenden Kurve. Letztlich schlagen sich die genannten Sachverhalte darin nieder, dass das Minimum der VAN-DEEMTER-Kurve mit zunehmendem Molekulargewicht des Trägergases bei kleineren Strömungsgeschwindigkeiten lokalisiert ist und der Bereich des Minimums schmaler ist.  $H_2$  weist das geringste Molekulargewicht auf, bei He ist dieses doppelt so hoch und  $N_2$  weist ein siebenmal höheres Molekulargewicht als  $H_2$  auf. Die VAN-DEEMTER-Kurve für  $N_2$  hat somit ihr Minimum bei der kleinsten Strömungsgeschwindigkeit, wobei das Minimum der Kurve für  $H_2$  bei den höchsten Strömungsgeschwindigkeiten zu finden ist. In der Praxis führt dies im Falle von  $H_2$  bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten zu chromatographischen Signalen mit der geringsten Breite. Gleichzeitig weist die Kurve für  $H_2$  das ausgedehnteste HETP-Minimum auf, sodass die Nutzung von  $H_2$  eine hohe Trenneffizienz in einem weiten Strömungsgeschwindigkeitsbereich ermöglicht. Da  $H_2$  jedoch aufgrund der leichten Entzündbarkeit ein hohes Gefährdungspotenzial aufweist, wird dieses heutzutage nur noch selten verwendet. Vielmehr wird aufgrund seiner leichten Handhabbarkeit und des guten Kompromisses im Hinblick auf Analysenzeit und Trenneffizienz überwiegend He als Trägergas für die GC eingesetzt.<sup>[296]</sup>

## Detektoren

Es existieren eine Vielzahl an gaschromatographischen Detektoren, deren Anwendung sich nach der analytischen Fragestellung und insbesondere nach den zu bestimmenden Analyten richten. Im Folgenden sollen kurz einige wichtige gaschromatographische Detektionssysteme genannt und beschrieben werden. Im Falle einer selektiven Bestimmung von organischen Analyten mit elektronenaffinen Strukturelementen – darunter sind beispielsweise Carbonylgruppen oder Halogenatome zu nennen – wird in der Regel der Elektroneneinfangdetektor (engl. *electron capture detector*, ECD) verwendet. Ist eine hohe Selektivität bei der Bestimmung stickstoff- oder phosphorhaltiger Analyten gefordert, so wird der Stickstoff-Phosphor-Detektor (engl. *nitrous phosphorus detector*, NPD) zur Analytdetektion herangezogen. Weiterhin ist der Infrarotdetektor zu nennen, bei welchem die Befähigung organischer Moleküle zur Absorption von Infrarotstrahlung ausgenutzt wird. Darüber hinaus ist

die molekulmassenspektrometrische Detektion organischer Analyten weit verbreitet, da sie eine universelle Bestimmung organischer Komponenten ermöglicht.<sup>[300]</sup>

Ein weiterer gebräuchlicher Detektor, der eine universelle, aber unspezifische Bestimmung organischer Substanzen ermöglicht, ist der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (engl. *thermal conductivity detector*, TCD), dessen schematischer Aufbau in Abbildung 3.27 gezeigt ist.

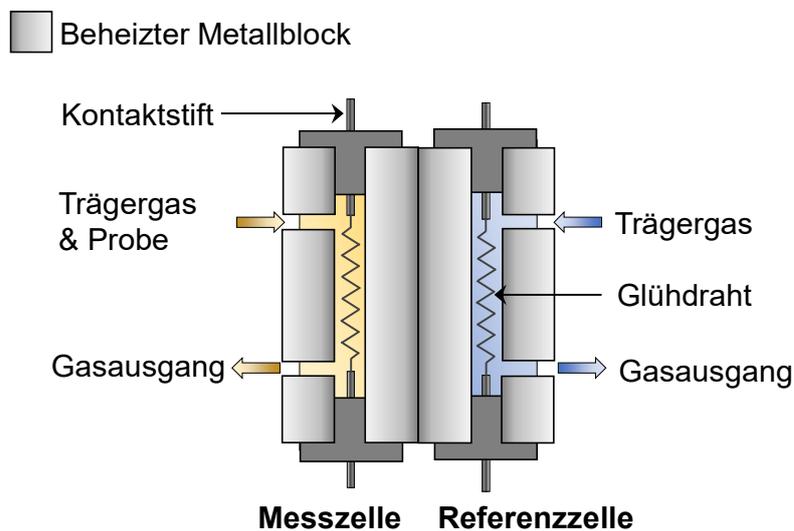
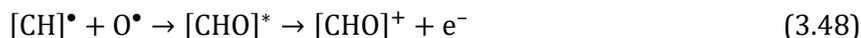


Abbildung 3.27: Schematischer Aufbau eines TCD (modifiziert<sup>[6]</sup>).

Im Falle dieses Detektortyps wird das Trägergas-Analyt-Gemisch in eine Messzelle mit einem Pt-Glühfaden eingebracht, der unter Anlegen einer Spannung zum Glühen gebracht wird; zeitgleich erfolgt die Eintragung des Trägergases ohne Probenbestandteile in eine analog aufgebaute Referenzzelle. Beide Zellen befinden sich in einem thermostatisierten Metallblock. Das Vorhandensein von gasförmigen Analyten im Trägergas geht mit einer Änderung von dessen Wärmeleitfähigkeit und dessen spezifischer Wärmekapazität einher. Wenn das GC-Eluat in Kontakt mit dem Heizdraht kommt, dann findet ein Wärmeübertrag vom Glühdraht auf das Trägergas-Analyt-Gemisch statt; dies resultiert in einem Temperaturabfall des Glühdrahtes und führt zu einer Änderung von dessen elektrischem Widerstand. Die Differenz der elektrischen Widerstände beider Heizdrähte repräsentiert die unspezifische Änderung der Zusammensetzung des Gemisches aus Trägergas und Analyt. Der TCD zeichnet sich neben seinem universellen Ansprechverhalten für organische Substanzen durch einen großen dynamischen Arbeitsbereich aus. Ein entscheidender Nachteil des TCD zeigt sich jedoch in seinem vergleichsweise niedrigen Nachweisvermögen.<sup>[296,300]</sup>

Ein häufig zum Einsatz kommender Detektor, der eine nachweisstarke Bestimmung kohlenstoffbasierter Verbindung ermöglicht, ist der Flammenionisationsdetektor (engl.

*flame ionization detector*, FID), der im Jahre 1958 vorgestellt wurde.<sup>[301]</sup> Bei diesem wird das GC-Eluat in einem H<sub>2</sub>/Luft-Gemisch verbrannt, wodurch CH-Radikale ([CH]•) entstehen, welche mit Sauerstoffradikalen gemäß der nachfolgend gezeigten Reaktionsgleichung (3.48) über ein angeregtes Intermediat ([CHO]\*) zu [CHO]<sup>+</sup>-Ionen umgesetzt werden.<sup>[296]</sup>

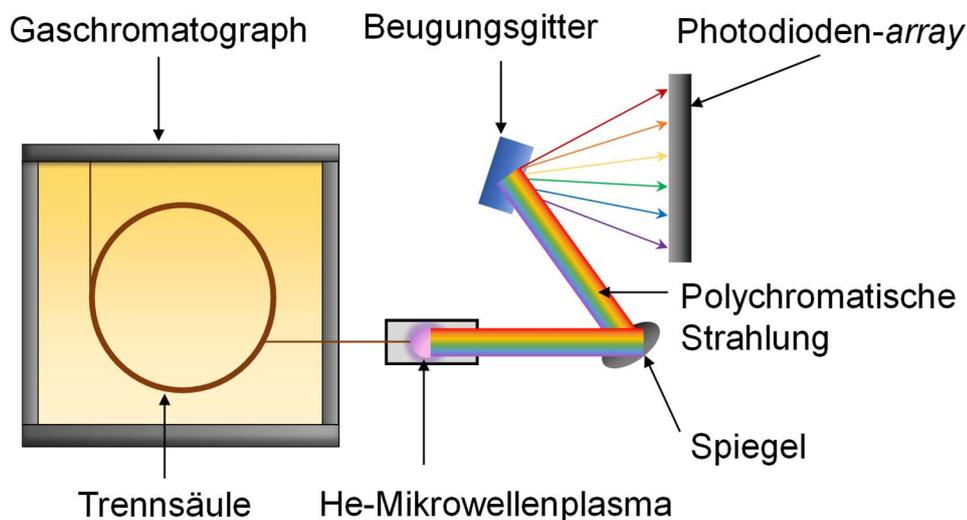


Zwischen dem Brennerende und einer metallischen Sammelelektrode wird eine Spannung von etwa 300–400 V angelegt und der Stromfluss zwischen diesen gemessen, wobei letztgenannter direkt proportional zur Anzahl der oxidationsfähigen Kohlenstoffatome einer organischen Verbindung ist.<sup>[302]</sup> Der FID zeichnet sich neben einer hohen Empfindlichkeit und Robustheit bei der Bestimmung von kohlenstoffbasierten Verbindungen dadurch aus, dass der Untergrund vergleichsweise niedrig ist; dies liegt darin begründet, dass die H<sub>2</sub>/Luft-Flamme selbst nur in vernachlässigbarem Maße zur Bildung von Ionen beiträgt.<sup>[300]</sup>

Alternativ kann die gaschromatographische Detektion organischer Probenkomponenten auch auf emissionsspektrometrischem Wege erfolgen. Da die Detektion organischer Komponenten im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf diesem Wege erfolgte, sollen Detektoren, die auf dem Prinzip der Emissionsspektroskopie beruhen, kurz beleuchtet werden. Das Trägergas-Analyt-Gemisch wird hierbei in eine plasmabasierte Anregungsquelle überführt, in der die Fragmentierung der organischen Analyten hin zu kleineren Molekülen erfolgt; sind letztgenannte Spezies zur Strahlungsemission befähigt, so können Banden oder Linien des molekülcharakteristischen Emissionsspektrums des betreffenden Analyten zu dessen Quantifizierung herangezogen werden. Ein gaschromatographischer Detektor, welcher die Strahlungsemission von Molekülen zur Detektion ausnutzt, wird als *molecular emission detector* bezeichnet.<sup>[174,224]</sup> Häufig dienen biatomare, kohlenstoffbasierte Moleküle wie C<sub>2</sub>, CH oder CN als strahlungsemitternde Spezies, wobei zur Analytdetektion ausgewählte Banden oder Linien des Emissionsspektrums herangezogen werden.<sup>[174,175,211,224–227,303,304]</sup>

Damit die Herauslösung von Fragmentmolekülen aus dem Molekülverbund und eine Überführung einer hinreichend großen Zahl dieser in den gewünschten angeregten Zustand ermöglicht wird, ohne eine Atomisierung der Fragmentmoleküle herbeizuführen (Kapitel 3.3.2), werden häufig Gleichspannungsglimmentladungsplasmen (Kapitel 3.1.2) verwendet. Ist hingegen die Nutzbarmachung von elementspezifischer Strahlung gewünscht, so muss die Anregungsquelle eine Atomisierung der Probenbestandteile bewerkstellen. Gaschromatographische Detektoren, welche die Detektion von Elementen auf Basis ihrer elementcharakteristischen Strahlung ausnutzen, werden als Atomemissionsdetektoren (engl. *atomic*

*emission detector*, AED) bezeichnet. Der schematische Aufbau eines GC-AED-Systems ist in Abbildung 3.28 gezeigt.



**Abbildung 3.28:** Vereinfachte Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise eines GC-AED-Systems (modifiziert<sup>[305]</sup>).

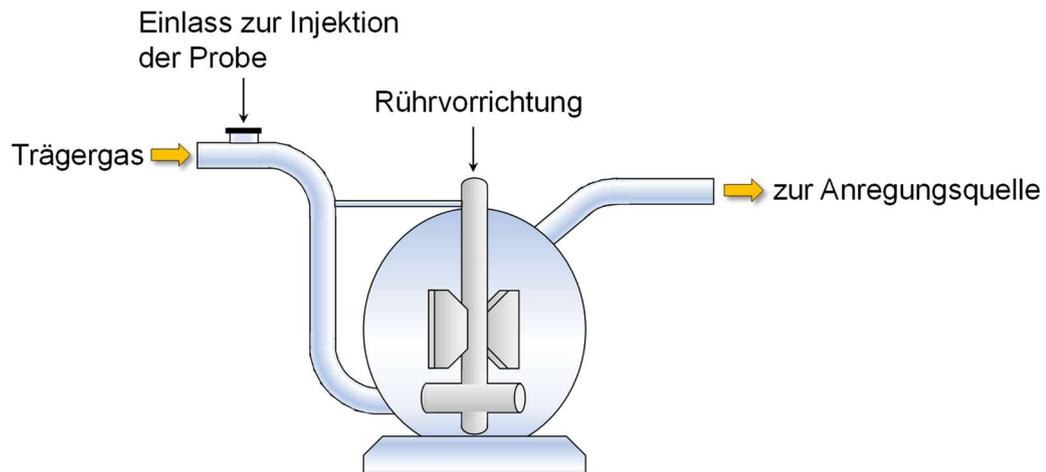
Die mit Hilfe des GC-Systems separierten Probenkomponenten werden in einem mikrowelleninduzierten Plasma (engl. *microwave-induced plasma*, MIP) atomisiert<sup>[306]</sup> und die infolge des Atomisierungsprozesses generierten Elemente zur Strahlungsemission angeregt. Die das MIP verlassende polychromatische Strahlung wird mit einem Spiegel auf ein Beugungsgitter (Kapitel 3.3.3) gelenkt und die dispergierte Strahlung eines weiten Wellenlängenbereiches mit einem Photodioden-array (Kapitel 3.3.4) detektiert. Von der erstmaligen Nutzung eines GC-AED-Systems zur elementspezifischen Bestimmung organischer Substanzen berichteten im Jahre 1965 LONG et al., die ein Ar-basiertes MIP als Anregungsquelle verwendeten.<sup>[307]</sup> Das erste kommerzielle MIP-AED-System wurde im Jahr 1978 vorgestellt, dessen Entwicklung maßgeblich auf Beiträge von BEENAKKER zurückzuführen ist.<sup>[57]</sup> Häufig wird der AED zur elementspezifischen Detektion von metallorganischen Verbindungen oder heteroatomhaltigen Komponenten eingesetzt.<sup>[308]</sup> Nicht zuletzt aufgrund seiner Befähigung zur simultanen Detektion von Strahlung, die einen weiten Wellenlängenbereich umfasst, eignet sich der AED auch zum *screening* komplexer Proben im Hinblick auf das Vorhandensein von heteroatomhaltigen Komponenten.<sup>[309-312]</sup>

## Transferlinie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die GC nicht als kombiniertes Trenn- und Detektionssystem verwendet, sondern ausschließlich zur Trennung organischer Probenkomponenten herangezogen; hierbei diente die *halo*-FAPA als Anregungsquelle und die Detektion der interessierenden molekulspezifischen Strahlung erfolgte mit Hilfe eines geeigneten Emissionsspektrometers. Von entscheidender Wichtigkeit bei der Kopplung eines GC-Systems mit einem externen Detektionssystem ist es, dafür Sorge zu tragen, dass die gasförmigen Analyten den Detektor unter Minimierung von Kondensationseffekten erreichen. Dies wird auf technischem Wege mit Hilfe eines geeigneten *interfaces* zwischen GC-System und Anregungsquelle in Form einer beheizten Transferlinie (engl. *transfer-line*) realisiert.<sup>[313-315]</sup> Neben einer Beheizung zur Minimierung von *memory*-Effekten sollte die *transfer-line* so konstruiert sein, dass das Totvolumen zwischen dem detektorseitigen Ende der Trennsäule und der analytischen Detektionszone hinreichend klein ist, um eine durch Diffusionseffekte bedingte Verbreiterung der chromatographischen Signale zu vermeiden. Technische Details zu der in dieser Arbeit verwendeten *transfer-line* werden im Kapitel 4.3.1 erläutert.

### 3.3.1.3 Exponentielle Verdünnung

Eine technisch leicht zu realisierende und kostengünstige Methode, mit der gasförmige Proben in die Anregungsquelle eingebracht werden können und mit Hilfe derer die Kalibrierung von durchflussbasierten Gasetektionssystem ermöglicht wird, bietet die exponentielle Verdünnung (engl. *exponential dilution technique*, EDT oder ED). Die ED wurde erstmals zum Ende der 1950er Jahre von LOVELOCK zur Kalibration von gaschromatographischen Detektoren beschrieben.<sup>[316]</sup> Prinzipiell wird das zu kalibrierende Detektionssystem mit einer Vorrichtung (engl. *exponential dilution flask*, EDF) gekoppelt, welches von einem Trägergas bei konstanter Flussrate durchströmt wird. In der Literatur sind diverse EDF beschrieben, die sich sowohl im Hinblick auf die verwendeten Materialien, als auch in Bezug auf den geometrischen Aufbau des Kolbens unterscheiden.<sup>[317-323]</sup> Abbildung 3.29 zeigt den exemplarischen Aufbau eines EDF nach HARTMANN und DIMICK.<sup>[323]</sup>



**Abbildung 3.29:** Schematische Darstellung eines EDF nach HARTMANN und DIMICK (modifiziert<sup>[323]</sup>).

Die flüssige Probe wird zunächst mit Hilfe einer gasdichten Spritze über einen Einlass in den EDF eingebracht, verdampft und über ein Trägergas in den Bereich überführt, in dem die kontinuierliche Durchmischung von Probendampf und Trägergas und die Verdünnung des Probendampfes durch nachströmendes Trägergas geschieht. In der Verdünnungszone wird die kontinuierliche Durchmischung von Probendampf und Trägergas durch eine Rührvorrichtung aufrechterhalten; im Falle des dargestellten EDF besteht diese aus einem Magnetrührkern und einem Stab, an dem Rührerflügel fixiert sind. Die resultierende Gas Mischung wird schließlich über eine Gasleitung weiter zur Anregungsquelle transportiert. Wird eine gasförmige, den Analyten beinhaltende Probe initial in einen Gasstrom mit konstanter Flussrate eingebracht, so wird diese im Laufe der Zeit bei Durchströmung des Gefäßes eine kontinuierliche Verdünnung durch kontinuierlich nachströmendes Trägergas erfahren. Zur mathematischen Herleitung der analytisch relevanten Gleichung<sup>[324]</sup> werden im Folgenden die zugrundeliegenden Prozesse näher beleuchtet. Sei  $V$  das Volumen des EDF, in dem sich Probendampf mit einer Volumenkonzentration  $c_P$  befindet. Zu jedem Zeitpunkt  $t$  beträgt das Volumen des Probendampfes im Kolben  $V_P$  (Gleichung (3.49)):

$$V_P = c_P \cdot V \quad (3.49)$$

Wenn das Trägergas mit einer Flussrate

$$Q_T = \frac{dV}{dt} \quad (3.50)$$

durch den EDF fließt, wird in einem Zeitintervall  $dt$  ein Volumeninkrement  $dV$  des Trägergases in das Mischungsvolumen eingebracht. Der Volumenanteil des Probendampfes  $dV_P$ , der infolge des kontinuierlichen Mischungsprozesses in einem Zeitintervall  $dt$  aus dem Kolben heraus transportiert wird, ist abhängig von der Volumenkonzentration der gasförmigen Probe innerhalb des Mischungsvolumens und der Trägergasflussrate (Gleichung (3.51)):

$$dV_P = c_P \cdot Q_T \cdot dt \quad (3.51)$$

Die Abnahme der Konzentration des Probendampfes innerhalb des Mischungsvolumens ist abhängig von der Änderung des Volumenanteils der gasförmigen Probe  $dV_P$  und dem Volumen der der Kolbens  $V$  (Gleichung (3.52)).

$$dc_P = - \frac{dV_P}{V} = - \frac{c_P \cdot Q_T \cdot dt}{V} \quad (3.52)$$

Durch Division von  $dt$  in Gleichung (3.53) resultiert eine Gleichung, die einen exponentiellen Zerfallsprozess

$$\frac{dc_P}{dt} = - \frac{c_P \cdot Q_T}{V} \quad (3.53)$$

beschreibt und deren mathematische Lösung zu der nachfolgend gezeigten Gleichung (3.54) führt.

$$c(t) = c_0 \cdot \exp\left(\frac{Q_T \cdot t}{V}\right) \quad (3.54)$$

In Gleichung (3.54) ist  $c_0$  die Analytkonzentration zum Startzeitpunkt des Verdünnungsprozesses ( $t = 0$ ),  $Q_T$  ist die Flussrate des Trägergases und  $V$  stellt das Volumen des EDF (Verdünnungsvolumen) dar.<sup>[318]</sup> Gleichung (3.54) stellt die analytische Grundgleichung der ED zur Kalibration eines Detektionssystems dar, welche im Rahmen dieser Arbeit zur Ermittlung der erzielbaren methodischen Empfindlichkeiten herangezogen wurde. Durch Logarithmierung von Gleichung (3.54) und unter Berücksichtigung des Zusammenhanges  $\ln c(t) = 2,303 \cdot \log c(t)$  ergibt sich die folgende Gleichung (3.55):

$$2,303 \log c(t) = 2,303 \log c_0 - \frac{Q_T}{V} t \quad (3.55)$$

Wird der auf der linken Seite von Gleichung (3.55) stehende Term gegen die Zeit  $t$  aufgetragen, so resultiert eine Gerade mit der Steigung des Quotienten aus Trägergasflussrate  $Q_T$  und Volumen der Verdampfungszelle  $V$  und dem Ordinatenabschnitt  $2,303 \log c_0$ . Eine Abweichung des im Rahmen eines Verdünnungsexperimentes erhaltenen Verlaufs von einer idealen Gerade kann beispielsweise durch eine unzureichende Mischung von Trägergas und Probendampf hervorgerufen werden.<sup>[318]</sup> Detaillierte Erläuterungen hinsichtlich fluidischer Phänomene, die zu einer Abweichung des realen Verlaufs der Kurve vom idealen Kurvenverlauf führen, finden sich in der Literatur.<sup>[325]</sup>

Der Einsatz der ED als Kalibriertechnik gestattet die Ermittlung analytischer Gütezeffizienzen und eignet sich somit vorrangig zur analytischen Charakterisierung von Detektionssystemen. Die Vorgehensweise zur Generierung einer analytischen Arbeitskurve ist im Experimententeil (Kapitel 4.3.2) beschrieben. Die erzielbare Empfindlichkeit einer Methode, welche die ED als Probenzuführungssystem nutzt, entspricht der Steigung der mit Hilfe von Gleichung (3.53) erzeugten Arbeitskurve. BOOHER et al. ermittelten das Nachweisvermögen auf Basis des transienten Signals; unter Kenntnis der ursprünglichen Analytkonzentration und dem Zeitpunkt, an dem das Messsignal auf einen definierten Wert abgesunken ist, kann mit Hilfe von Gleichung (3.54) die Konzentration an der Nachweisgrenze bestimmt werden. Der entscheidende Vorteil der ED gegenüber der Methode der externen Kalibrierung (Kapitel 3.4.3) gründet sich auf die Tatsache, dass lediglich eine Probe zur Generierung einer Kalibrierkurve vonnöten ist, was sich in einem geringeren Probenvorbereitungs- und Zeitaufwand sowie in einem geringeren Probenbedarf niederschlägt.<sup>[326]</sup>

Die nachfolgenden Ausführungen sollen einen Überblick über die Literatur geben, welche analytische Anwendungen der ED thematisiert. Die ED wurde zur Kalibrierung einer Ionisationsquelle zur Bestimmung von kohlenstoffbasierten Verbindungen verwendet<sup>[323,327–331]</sup> und fand Anwendung bei der Kalibrierung diverser gas- und flüssigchromatographischer<sup>[321,329,331–335]</sup> sowie coulometrischer, konduktometrischer und fluoreszenzspektrometrischer Detektoren.<sup>[317,336]</sup> Weiterhin wurde die ED zur Kalibrierung von Systemen, welche auf der Atomabsorption (engl. *atomic absorption spectrometry*, AAS) und der Atomemission (engl. *atomic emission spectrometry*, AES) basieren, verwendet. AAS- und AES-Systemen<sup>[326,337–339]</sup> sowie von Ionenmobilitätsspektrometern<sup>[340–344]</sup> herangezogen. PFEUFFER et al. ermittelten die Nachweisgrenzen für eine Reihe flüchtiger organischer Verbindungen im Zuge von deren Eintrag in den Nachglühbereich eines Mikrowellenplasmas unter Verwendung der ED.<sup>[345]</sup> Die Arbeitsgruppe um HIEFTJE nutzte die ED, um organische

Analyten in den Nachglühbereich einer *pin-to-plate*-FAPA zu überführen, diese massenspektrometrisch zu detektieren und die methodischen Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen für die untersuchten Analyten zu bestimmen.<sup>[109]</sup> Die Nützlichkeit der ED im Hinblick auf die Charakterisierung von glimmentladungsbasierten Plasmaquellen für die emissions- und massenspektrometrische Analyse ist in einer Vielzahl an Publikationen dokumentiert.<sup>[346–350]</sup> Die ED wurde ferner im Verbund mit der elektrothermischen Verdampfung für die Zuführung von Proben in ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) eingesetzt.<sup>[351–353]</sup> Neben den zuvor erwähnten Publikationen existieren eine Reihe weiterer Veröffentlichungen, welche die Nützlichkeit der ED im Zuge der Bearbeitung verschiedener wissenschaftlich-technischer Fragestellungen unterstreichen.<sup>[354–359]</sup> Neben ihrer Befähigung zur Kalibration von Detektorsystemen eignet sich die ED zudem als Strategie zur Herstellung von Gasstandards.<sup>[322,329,332,360,361]</sup>

### 3.3.2 Anregungsquellen

Bevor atomare oder molekulare Analyten zur Strahlungsemission gebracht werden, müssen diese in einen angeregten Zustand überführt werden; dies wird mit Hilfe einer Anregungsquelle realisiert. Im Allgemeinen sollte die Anregungsquelle – unabhängig davon, ob die element- oder molekulspezifische Strahlung von analytischem Interesse ist – eine hohe Anregungstemperatur aufweisen, um eine möglichst hohe Zahl der Analytspezies im gewünschten angeregten Zustand zu generieren.<sup>[362,363]</sup> Je nachdem, ob die molekül- oder elementspezifische Strahlung genutzt werden soll, sollte die Anregungsquelle verschiedene Anforderungen erfüllen.

Im Falle der Elementanalytik müssen die Probenbestandteile eine effiziente Atomisierung erfahren, damit eine hohe Zahl an Atomen erzeugt wird. Dies bedingt im Wesentlichen eine hohe kinetische Gastemperatur, die beispielsweise im Falle des mikrowelleninduzierten Plasmas (MIP) oder des induktiv gekoppelten Plasma (ICP) gegeben ist; aus diesem Grund kommen diese Plasmaquellen häufig im Bereich der Elementanalytik zum Einsatz.<sup>[364]</sup> Insbesondere dem ICP kommt eine enorme Bedeutung nicht nur als Anregungsquelle, sondern auch als Ionisationsquelle in der Atomspektrometrie zu.<sup>[365]</sup> Da die genannten Plasmaquellen vor dem Hintergrund ihrer Bedeutung für die Elementanalytik im Rahmen dieser Arbeit nicht relevant sind, wird auf Beschreibungen hinsichtlich ihrer Funktionsweise an dieser Stelle verzichtet.

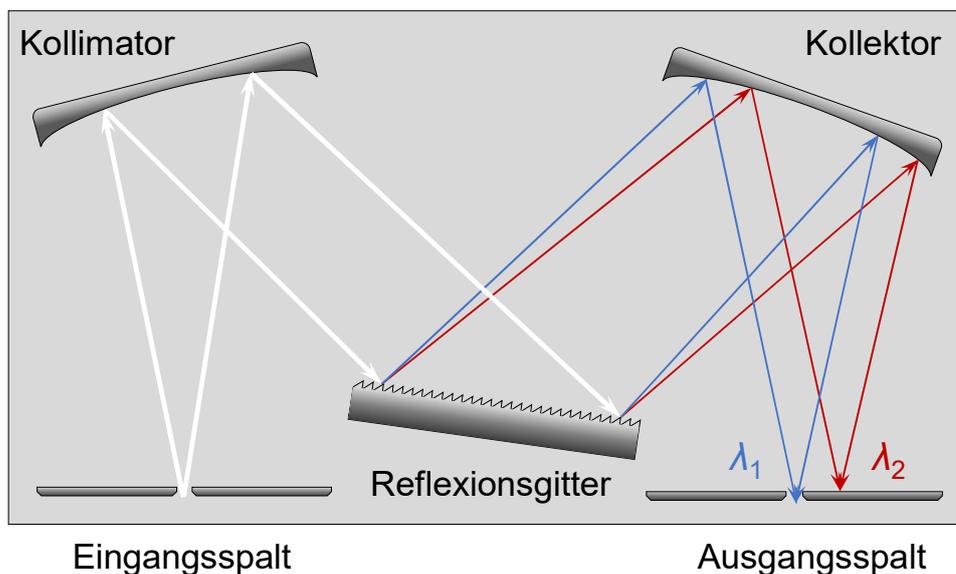
Ist die Detektion molekulspezifischer Strahlung – beispielsweise von biatomaren, kohlenstoffbasierten Radikalen – von analytischem Interesse, so muss die kinetische

Gastemperatur innerhalb des Plasmas hoch genug sein, um die Spaltung interatomarer Bindungen in organischen Molekülen zu ermöglichen und eine Freisetzung dieser Radikale aus dem Molekülverbund zu gewährleisten; allerdings sollte die Gastemperatur nicht zu hoch sein, da dies gegebenenfalls in einer Atomisierung der erzeugten biatomaren Radikale und einer numerischen Verringerung der zur Strahlungsemission befähigten Radikale resultieren würde. Häufig wird die Fragmentierung von organischen Molekülen und die Anregung ihrer molekularen Fragmentierungsprodukte mit Hilfe von Glimmentladungsplasmen (GD) realisiert.<sup>[224,226]</sup> Das Ausmaß der Molekülfragmentierung kann bei GD beispielsweise über den Druck beeinflusst werden; in Atmosphärendruck-GD (APGD) (Kapitel 3.1.2 und Kapitel 3.1.3) ist die kinetische Gastemperatur durch eine Umgebungsdruck-bedingte höhere Stoßhäufigkeit der beteiligten Inertgasspezies häufig größer als im Falle von Niederdruck-GD, sodass die Moleküle in erstgenanntem Fall mitunter stärker fragmentiert werden.<sup>[366]</sup> Die kinetische Gastemperatur kann über die Rotationstemperatur angenähert werden, da der Energieaustausch zwischen Freiheitsgraden translatorischer und rotatorischer Bewegungen schnell erfolgt.<sup>[367]</sup> Die von HEIDKE für die *halo*-FAPA ermittelten Rotationstemperaturen lagen – je nach gewählten Betriebsparametern – zwischen 600 K und 1.600 K<sup>[15]</sup>; für die in dieser Arbeit gewählten Betriebsparameter (Kapitel 5.1.3) sind Rotationstemperaturen zwischen 600 K und 1.000 K zu erwarten. Diese Werte liegen deutlich unter den für Mikrowellenplasmen (ca. 2.000 K) oder für das ICP (ca. 6.000 K) üblichen Rotationstemperaturen.<sup>[362]</sup> Hierdurch ist zu erwarten, dass die kinetische Gastemperatur im Falle der *halo*-FAPA deutlich niedriger liegt als im Falle der zuvor genannten Plasmaquellen, was sich in einer geringeren Atomisierung von Probenbestandteilen manifestieren sollte. Die theoretischen Grundlagen von Glimmentladungsplasmen sowie deren Einsatzmöglichkeiten als Ionisations- und Anregungsquellen werden aufgrund ihrer hohen Relevanz für diese Arbeit gesondert im Kapitel 3.1 erläutert. Da im Zuge dieser Arbeit keine plasmadiagnostischen Untersuchungen durchgeführt wurden, wird auf eine Erläuterung der zuvor genannten Plasmatemperaturen verzichtet; im Hinblick auf weiterführende Informationen wird auf die Literatur<sup>[28]</sup> verwiesen.

### 3.3.3 Wellenlängenselektion

Die vom Plasma emittierte elektromagnetische Strahlung – welche die interessierende Emissionsstrahlung des Analyten beinhaltet – ist polychromatisch (griech. *poly*, viel; *chromos*, farbig), was bedeutet, dass sie eine Vielzahl an Emissionslinien bei unterschiedlichen Wellenlängen enthält. Biatomare Moleküle zeigen oft aufgrund der bereits im Kapitel 3.2.1

genannten Charakteristika Emissionsbanden, welche sich über einen weiten Spektralbereich erstrecken.<sup>[159]</sup> Von dieser großen Zahl an Emissionslinien kann gegebenenfalls nur ein geringer Anteil oder gar eine einzige Emissionslinie bei einer definierten Wellenlänge für die Auswertung vonnöten sein. Zur Separation des zur Quantifizierung verwendeten Wellenlängenbereiches vom restlichen Spektralanteil müssen daher Monochromatoren eingesetzt werden. Ein in OES-Systemen häufig eingesetzter Monochromator ist der CZERNY-TURNER-Gittermonochromator<sup>[368]</sup>, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 3.30 gezeigt ist.



**Abbildung 3.30:** Schematischer Aufbau eines Gittermonochromators in der Anordnung nach CZERNY-TURNER am Beispiel der spektralen Separation eines polychromatischen Strahlenbündels;  $\lambda_2 > \lambda_1$  (modifiziert<sup>[6]</sup>).

Die polychromatische Strahlung tritt zunächst durch einen Eintrittsspalt, wobei ein Strahlenbündel durch einen Kollimator – welcher in der Regel einen konkaven Spiegel oder eine Sammellinse darstellt – parallelisiert und auf ein Reflexionsgitter geleitet wird, an dem die Strahlung durch Beugung dispergiert wird. Die durch das Reflexionsgitter dispergierte und reflektierte Strahlung wird durch einen Kollektor auf den Ausgangsspalt fokussiert, wo der zur Auswertung nützliche Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung vom restlichen Anteil separiert wird. Die Selektion der Wellenlänge der auf den Ausgangsspalt fokussierten Strahlung erfolgt durch Rotation des Reflexionsgitters. Neben der oben gezeigten CZERNY-TURNER-Anordnung ist die Aufstellung nach EBERT zu nennen.<sup>[369]</sup> Bei dieser wird nur ein Spiegel zur Kollimierung und Fokussierung der Strahlung verwendet. Die EBERT-Aufstellung geht mit einer einfacheren technischen Realisation einher, allerdings ist die

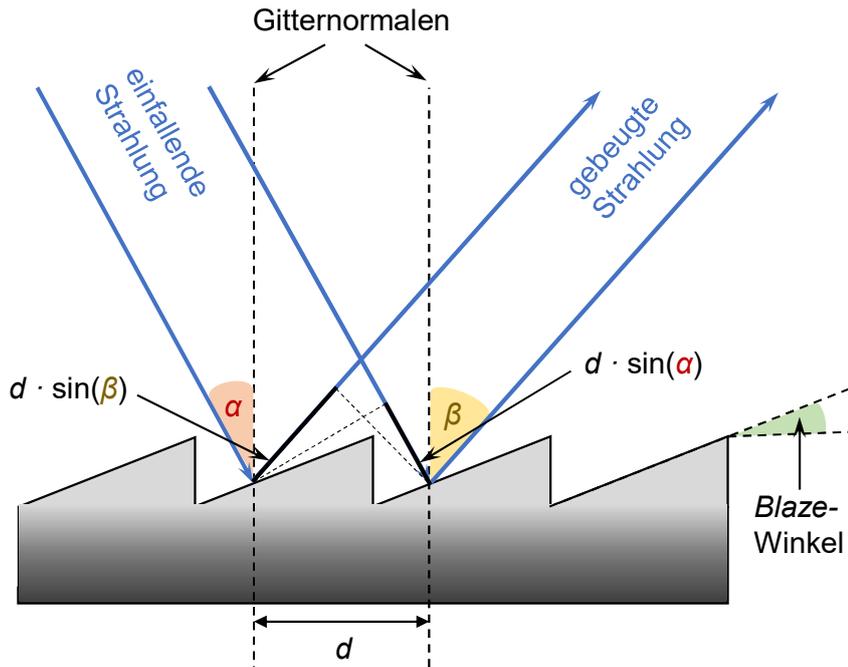
Korrektur von Abbildungsfehlern nicht möglich. Im Falle des CZERNY-TURNER-Aufbaus hingegen lassen sich Abbildungsfehler des Kollimierungsspiegels teilweise durch den Kollektorspiegel korrigieren<sup>[368]</sup>.

Das zentrale Bauteil eines Monochromators ist dessen Dispersionselement, wobei in der Regel Reflexionsgitter zur spektralen Dekomposition der polychromatischen Strahlung verwendet werden. Bei einem Gitter beruht die Wellenlängendispersion auf dem Prinzip der Beugung von Strahlung, wobei Strahlung größerer Wellenlängen stärker gebeugt wird als solche mit kleineren Wellenlängen. Im Allgemeinen muss zwischen Transmissions- und Reflexionsgittern unterschieden werden. Transmissionsgitter bestehen aus aneinandergereihten Spalten, während Reflexionsgitter eine reflektive Oberfläche mit stufenartiger und Struktur aufweisen.<sup>[370,371]</sup> In den meisten heutzutage kommerziell erhältlichen Monochromatorsystemen sind Reflexionsgitter verbaut<sup>[5,372]</sup>, weshalb die Funktionsweise eines Gitters nachfolgend am Beispiel dieses Gittertyps erläutert wird.

Wenn Strahlung auf die Oberfläche eines planaren Reflexionsgitters trifft, dann wird diese an jeder Stufe des Reflexionsgitters gebeugt. Mit Hilfe der Gittergleichung<sup>[371]</sup> (Gleichung (3.56)) kann das physikalische Prinzip von Reflexionsgittern mathematisch beschrieben werden.

$$n \cdot \lambda = d \cdot [\sin(\alpha) + \sin(\beta)] \quad (3.56)$$

Hierin sind  $\alpha$  der Winkel, unter dem die Strahlung auf die Oberfläche des Reflexionsgitters trifft und  $\beta$  der Winkel, unter dem die Strahlung auf der Gitteroberfläche gebeugt wird,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $d$  die Gitterkonstante, wobei letztgenannte dem Abstand zweier Stufen entspricht;  $n$  repräsentiert die Beugungsordnung ( $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ). Wenn der Gangunterschied zweier auf das Beugungsgitter treffenden Strahlen der Wellenlänge oder einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht, dann interferieren zwei gebeugte Strahlen konstruktiv (Abbildung 3.31).



**Abbildung 3.31:** Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Reflexionsgitters mit Bezug zu Gleichung (3.56) (modifiziert<sup>[371]</sup>). Dargestellt ist der Fall zweier konstruktiv interferierender Strahlen.  $\alpha$ : Einfallswinkel,  $\beta$ : Beugungswinkel,  $d$ : Gitterkonstante.

Verschiedene Strahlenbündel mit unterschiedlichen Wellenlängen werden somit unter verschiedenen Winkeln an der Gitteroberfläche gebeugt, wodurch die räumliche Auftrennung von polychromatischer Strahlung ermöglicht wird.<sup>[373]</sup> Weiterhin lässt sich Gleichung (3.56) entnehmen, dass es zu einer Überlappung von Beugungsordnungen kommen kann; so wird beispielsweise Strahlung einer definierten Wellenlänge in zweiter Ordnung unter dem gleichen Winkel gebeugt wie Strahlung der halben Wellenlänge in vierter Ordnung. Ein entscheidendes Gütekriterium eines Monochromators stellt dessen spektrales Auflösungsvermögen  $R$  dar, welches den nötigen Wellenlängenunterschied  $\Delta\lambda$  beschreibt, um ein Spaltabbild  $\lambda$  von einem anderen Spaltabbild  $(\lambda + \Delta\lambda)$  zu trennen (Gleichung (3.57)).<sup>[374]</sup>

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = n \cdot N \quad (3.57)$$

Das Auflösungsvermögen  $R$  ist zudem durch das mathematische Produkt aus der Beugungsordnung  $n$  und der Anzahl der Stufen  $N$  des Reflexionsgitters definiert und steigt bei kleinerer Wellenlänge und größerer Dichte an Stufen auf der Gitteroberfläche. Aus diesem Grund werden in hochauflösenden optischen Spektrometersystemen Reflexionsgitter mit einer hohen Anzahl an Gitterfurchen eingesetzt. Die typische Stufendichte eines Reflexionsgitters, welches für die Strahlungsdispersion im UV-vis-Bereich zum Einsatz kommt, liegt

zwischen einigen hundert und einigen tausend Stufen pro Millimeter.<sup>[371]</sup> Beugungsgitter, die eine derartig hohe Stufendichte aufweisen, werden als *échelette*-Gitter (frz. „Leiterchen“) bezeichnet. Zur Bündelung eines möglichst hohen Anteils der einfallenden Strahlung in einer Beugungsordnung werden die Stufen auf der Oberfläche eines Reflexionsgitters so gefertigt, dass daraus der sogenannte Glanzwinkel (engl. *blaze-angle*) zwischen Gitteroberfläche und Stufe resultiert. Die mit dem Glanzwinkel korrespondierende Wellenlänge wird als *blaze*-Wellenlänge bezeichnet, bei der die Strahlungsintensität für eine definierte Beugungsordnung maximal ist.<sup>[371]</sup>

Monochromatoren sind nicht zur simultanen Wellenlängendetektion geeignet, da nur jeweils eine Wellenlänge auf den Ausgangspalt fokussiert werden kann; entsprechend beschränkt sich der Einsatz eines Monochromators auf die sequenzielle Messung von Strahlungsintensitäten bei individuellen Wellenlängen. Für die simultane Bestimmung von Strahlungsintensitäten mehrerer Wellenlängen – welche im Falle der Multielementanalytik bei der Beobachtung transienter Signale von Belang sein kann – ist ein Polychromator nötig. Einige polychromatische Systeme beinhalten ein fixiertes konkaves Reflexionsgitter, welches sich – zusammen mit mehreren Sekundärelektronenvervielfacher-Detektoren, die hinter Spalten angeordnet sind – auf einer kreisförmigen Anordnung befindet.<sup>[25]</sup> Nachteilig an dieser als PASCHEN-RUNGE-Aufstellung bezeichneten Bauart erweist sich seine geringe Flexibilität, da vor der Anschaffung des Gerätes die zu detektierenden Wellenlängen bekannt sein müssen.<sup>[375]</sup> In modernen polychromatischen Systemen sind die *photomultiplier* durch ein *array* an ladungsgekoppelten Bauteilen (engl. *charge-coupled device*, CCD) (Abschnitt 3.3.4) ersetzt, die sich auf dem sogenannten ROWLAND-Kreis befinden.<sup>[376]</sup> Hierdurch wird ein weiter Wellenlängenbereich zur Detektion zugänglich, was eine höhere Flexibilität als im Falle der PASCHEN-RUNGE-Aufstellung ermöglicht.<sup>[377]</sup> Weiterhin wird die Aufnahme von Spektren durch den Einsatz von CCD-Detektoren preisgünstiger.

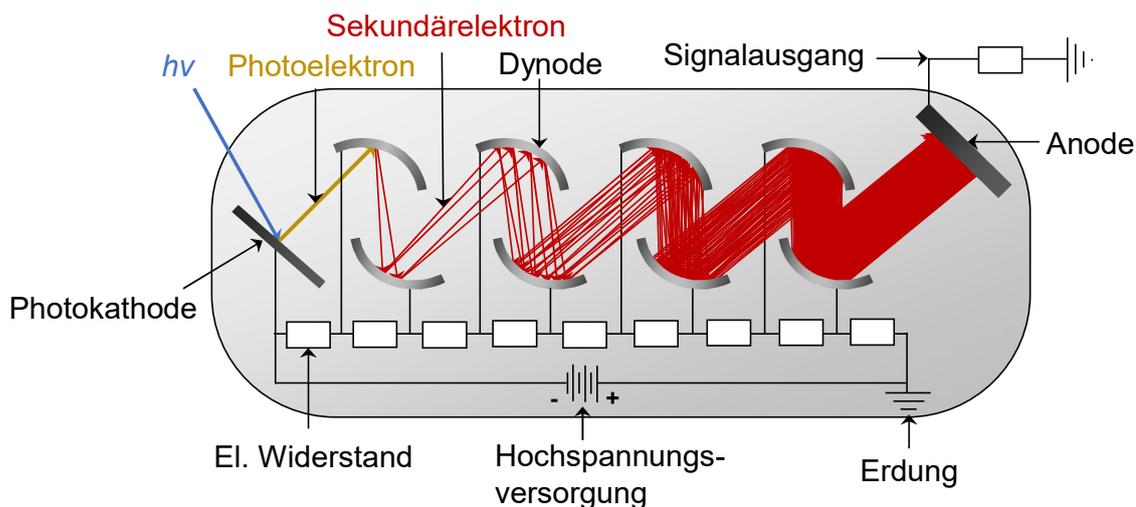
Neben dem zuvor beschriebenen System werden heutzutage auch sogenannte *échelle*-Spektrometer (frz. *échelle*, „Leiter“) als Polychromatoren eingesetzt. *Échelle*-Spektrometer bestehen aus einem Reflexionsgitter mit einer geringen Furchenzahl<sup>[378]</sup> (*échelle*-Gitter) und einem diesem Gitter nachgeordneten und senkrecht dazu befindlichen Prisma. Aufgrund der geringen Stufendichte des Gitters erzeugt dieses eine hohe Zahl überlappender Beugungsordnungen. Die Funktion des Prismas besteht darin, die Strahlung mit den überlappenden Beugungsordnungen spektral aufzutrennen; hierbei erfüllt die Wahl eines Prismas einen bestimmten Zweck: Die durch Beugung am *échelle*-Gitter entstehende Strahlung weist eine besonders hohe Zahl überlappender Beugungsordnungen im UV-Bereich auf, wobei ein Prisma sich durch eine zunehmende Dispersion mit abnehmender Wellenlänge – mit besonderer Ausprägung im UV-Bereich – auszeichnet.<sup>[379]</sup> Durch die Kombination eines *échelle*-

Gitters und eines Prismas lässt sich folglich ein hohes spektrales Auflösungsvermögen bei simultaner Messweise erzielen. Als nachteilig an *échelle*-Monochromatoren erweist sich ihre vergleichsweise geringe Empfindlichkeit, die auf Strahlungsverluste an den optischen Bauteilen zurückzuführen ist.

### 3.3.4 Detektion von elektromagnetischer Strahlung

Zur Umwandlung der den Mono- oder Polychromator verlassenden elektromagnetischen Strahlung in ein elektrisches Signal werden optische Detektoren verwendet. Zu den zwei am häufigsten in der OES eingesetzten Detektorsystemen zählen der schon im vorigen Kapitel erwähnte Sekundärelektronenvervielfacher (SEV; im Falle der Verwendung als optischer Detektor: engl. *photomultiplier tube*, PMT) und der CCD-Detektor.<sup>[5]</sup> Weiterhin soll im Rahmen dieses Abschnittes auch der CMOS-Sensor (engl. *complementary metal-oxide-semiconductor*) als Vertreter der aktiven Pixelsensoren (engl. *active pixel sensor*, APS) betrachtet werden.

Bis zum Ende der 1960er Jahre war die Verwendung von Photoplatten<sup>[380]</sup> im Rahmen der spektroskopischen Untersuchung von Proben gebräuchlich, da diese eine schnelle Identifizierung von Probenbestandteilen anhand von deren Spektrallinien ermöglichte und neben der gesuchten Analyselinie auch Informationen über die spektrale Umgebung der untersuchten Linie lieferte. Die quantitative Bestimmung erwies sich jedoch als schwierig, da die Schwärzung der Photoplatte – welche ein Maß für die Intensität des gemessenen Signals war – an den belichteten Stellen unklar zu erkennen war. Angesichts dieses Nachteils und im Zuge von technischen Fortschritten bei der elektronischen Signalerfassung wurden Photoplatten bereits seit dem Ende der 1930er Jahre zunehmend durch PMT verdrängt.<sup>[381,382]</sup> In der folgenden Abbildung 3.32 ist der Aufbau und die Funktionsweise einer PMT gezeigt.

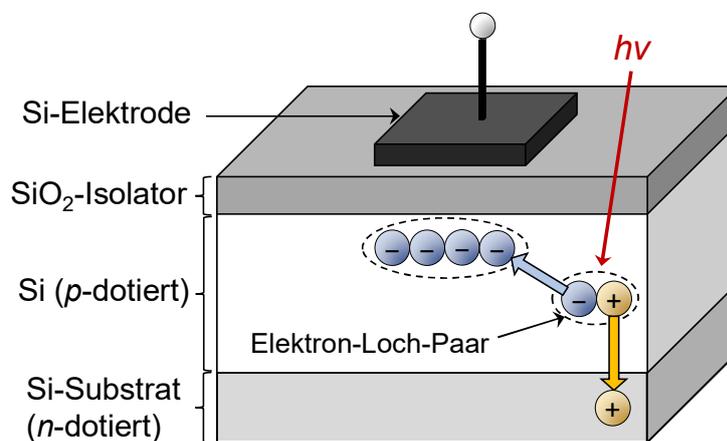


**Abbildung 3.32:** Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise einer PMT (modifiziert<sup>[383]</sup>).

Die den Austrittsspalt des Monochromators verlassenden Photonen treffen auf die Photokathodenschicht eines photoemittierenden Materials und lösen aus deren Oberfläche Photoelektronen heraus; dieser Prozess wird als äußerer photoelektrischer Effekt bezeichnet. Die auf diese Weise aus der Metalloberfläche herausgelösten Photoelektronen werden innerhalb eines elektrischen Feldes in Richtung einer Dynode beschleunigt. Durch Kollision der Photoelektronen mit der Dynodenoberfläche werden unter Abgabe von kinetischer Energie Sekundärelektronen aus dieser herausgelöst und zur nächsten Dynode beschleunigt. Insgesamt werden 8 bis 14 Dynoden mit zunehmend positivem Potenzial nacheinander geschaltet, was durch eine Spannungsteilerkette mit in Reihe geschalteten elektrischen Widerständen realisiert wird. Die Anzahl der zur Zahl eingestrahelter Photonen proportionalen Sekundärelektronen nimmt auf diese Weise kaskadenartig zu. Die Elektronenlawine trifft schließlich auf die Anode, wo die Elektronen über einen Widerstand abgeführt werden und einen messbaren Spannungsabfall erzeugen.<sup>[372]</sup>

Neben der einfachen quantitativen Auswertung von spektroskopischen Daten zeichneten sich PMT durch ihre hohe Empfindlichkeit und ihre kurze Ansprechzeit aus<sup>[384]</sup>, was deren breiten Einsatz im Bereich der spektrochemischen Analyse ermöglichte. Aufgrund der bedeutend einfacheren quantitativen Auswertung unter Nutzung von PMT setzte sich die Verdrängung von Photoplatten weiter fort.<sup>[385]</sup> Zugleich markierte diese Entwicklung den Übergang von der qualitativen Spektroskopie hin zur quantitativen Spektrometrie<sup>[386–388]</sup>, im Zuge dessen Halbleiterdetektoren (engl. *solid-state detectors*, SSD) bedeutender wurden.<sup>[389,390]</sup> Ein Nachteil von SEV waren deren sequenzielle Arbeitsweise und die damit verbundene niedrige Geschwindigkeit bei der emissionsspektrometrischen Untersuchung von

Proben.<sup>[391,392]</sup> Die Einführung von Halbleiterdetektoren ermöglichte die Observierung eines weiten Spektralbereiches, wodurch eine simultane Arbeitsweise realisierbar wurde. Während PMT das Prinzip des äußeren photoelektrischen Effektes zur Generierung eines elektrischen Signals nutzen, basieren SSD auf dem inneren photoelektrischen Effekt. Das Kernbauteil eines SSD ist eine Photodiode, die aus einer  $n$ - und  $p$ -dotierten Halbleiterschicht besteht. In der  $n$ -Schicht liegt ein Überschuss an Elektronen vor, während die  $p$ -Schicht ein Elektronendefizit – die Ladungsträger werden hier als Elektronenlöcher bezeichnet – aufweist. Werden diese Schichten in Kontakt gebracht und mit Photonen bestrahlt, so entstehen in der Kontaktzone Elektron-Loch-Paare, die infolge des zwischen der  $n$ - und  $p$ -dotierten Zone anliegenden elektrischen Potentials in verschiedene Richtungen migrieren; hieraus resultiert ein messbarer Spannungsabfall.<sup>[387]</sup> Die Photodioden bilden die kleinste Bildeinheit auf einem SSD und werden als Pixel bezeichnet. Wenn die Photodioden reihenweise angeordnet werden, so resultiert daraus ein Band benachbarter Pixel, das als *array* bezeichnet und mit Hilfe dessen die simultane Registrierung verschiedener Wellenlängenbereiche ermöglicht wird. Ortsauflösende Halbleiterdetektoren, die auf einem *array* von Photodioden basieren, werden *charge-transfer devices* (CTD) genannt.<sup>[393,394]</sup> Ein Vertreter der CTD ist das ladungsgekoppelte Bauteil (engl. *charge-coupled device*, CCD)<sup>[395,396]</sup>; da im Rahmen der praktischen Arbeit ein CCD-basiertes Detektionssystem zur Anwendung kam, wird dessen Funktionsweise anhand der nachfolgend gezeigten Abbildung 3.33 näher erläutert.



**Abbildung 3.33:** Schematische Darstellung eines CCD-Detektors (modifiziert<sup>[6]</sup>).

Der grundlegende Aufbau und die Bildung von Ladungsträgern wurde in wesentlichen Zügen bereits weiter oben anhand der Funktionsweise eines SSD erläutert. Der entscheidende Unterschied ist, dass die Elektronen unterhalb der Si-Elektrode gesammelt werden und aufgrund eines Potentialgradienten zwischen den Elektroden beim Auslesevorgang

schrittweise innerhalb einer Zeile als Ladungspakete zu einem Ausleseverstärker verschoben werden; dort wird eine von der Ladung abhängige Spannung erzeugt, die vom Computer ausgelesen und als Signal genutzt werden kann.<sup>[6]</sup>

Das Rauschen eines Halbleiterdetektors wird im Wesentlichen durch den Ausleseprozess der photoinduzierten Ladungsträger beeinflusst. Unerwünschte Einflüsse dieses auslesebedingten Rauschens werden als Auslesefehler bezeichnet; je länger eine Zeile zum Auslesen ist, desto größer wird der Auslesefehler. Durch mehrfaches Auslesen gleicher Pixel können Einflüsse dieses Fehlers statistisch minimiert werden.<sup>[25]</sup> Im Falle eines CCD erfolgt der Auslese- und Verstärkungsvorgang in Zeilen (engl. *binning*); hierdurch kann das S/N-Verhältnis verbessert werden.<sup>[397]</sup> Seit der erstmaligen Vorstellung von CCD-Sensoren in der Literatur im Jahr 1970<sup>[398]</sup> stellen diese wichtige Bestandteile vieler emissionspektrometrischer Systeme dar. Da CCDs eine kompakte Bauweise aufweisen, eignen sich auch für den Einsatz in kleinen optischen Spektrometersystemen. Ein Unternehmen, das sich auf die Fertigung solcher *pocket*-Spektrometer spezialisiert hat, ist die Ocean Optics GmbH. Abbildung 3.34 zeigt die Photographie eines Emissionsspektrometers des Typs „USB2000+“ aus dem Produktsortiment von Ocean Optics, welches auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde.



**Abbildung 3.34:** Foto eines Spektrometersystems des Modells „USB2000+“ der Ocean Optics GmbH.<sup>[399]</sup>

Vor dem Erwerb eines solchen Emissionsspektrometers muss sich der Anwender für technische Spezifikationen entscheiden; so wird beispielsweise über die Furchenzahl des Reflexionsgitters der nutzbare spektrale Rahmen und das erzielbare Auflösungsvermögen bestimmt. Mit Längenmaßen von etwa (9 x 6 x 4) cm (Länge x Breite x Höhe) und einem Gewicht von weniger als 200 g nimmt das „USB2000+“ wenig Platz in Anspruch und lässt sich darüber hinaus leicht transportieren.<sup>[399]</sup> Durch die modulare Bauweise kann das Spektrometersystem schnell mit verschiedenen Anregungsquellen gekoppelt werden, was

ein hohes Maß an Applikationsflexibilität ermöglicht. Nicht zuletzt aufgrund der genannten Eigenschaften sind solche miniaturisierten Spektrometer für den Einsatz als feldgängige Systeme geeignet.

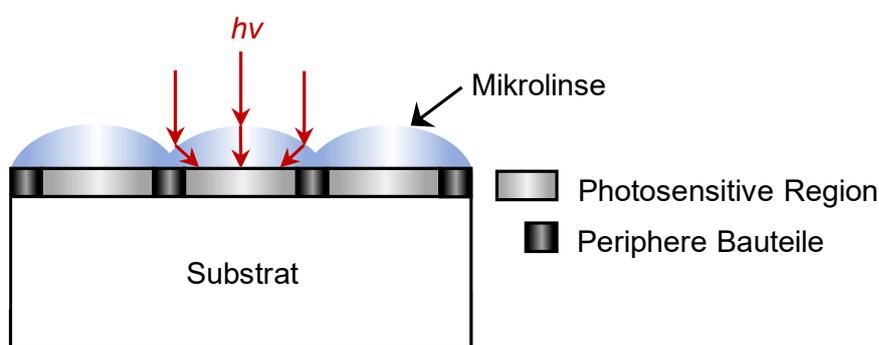
Als nachteilig bei CCD-Detektoren erweist sich der Dunkelstrom, der durch thermisch angeregte Elektron-Loch-Paare verursacht wird und das Nachweisvermögen negativ beeinflusst, jedoch durch externe Kühlung minimiert werden kann. Ein weiterer kritischer Faktor bei CCDs stellt die Überbelichtung von Pixeln dar, was als *blooming* bezeichnet wird. Durch eine Überbelichtung eines Pixels werden mehr Elektronen generiert, als in dem Potenzialtopf eines Pixels gespeichert werden können. Wird die Ladungskapazität eines Pixels – die ein Maß für die Zahl der im Potenzialtopf eines Pixels sammelbaren Elektronen repräsentiert – überschritten, so führt dies zu einer Ausbreitung von Elektronen auf benachbarte Pixel, was in einem verminderten S/N-Verhältnis münden und sich in einer Verschlechterung des Nachweisvermögens und der Empfindlichkeit äußern kann.<sup>[400]</sup> Eine Möglichkeit zur Minimierung des *bloomings* bietet sich über kürzere Belichtungszeiten.<sup>[401]</sup>

Der Einsatz von Halbleiterdetektoren ermöglicht die Verknüpfung der simplen quantitativen Auswertung und hohen Empfindlichkeit von PMT mit einer kompakten Bauweise und der simultanen Detektierbarkeit eines weiten Wellenlängenbereiches. Ein Detektortyp, der neben seiner Anwendung als Bildsensor im Bereich der Unterhaltungselektronik – zum Beispiel in Smartphones und einigen Digitalkameras<sup>[402]</sup> – auch zunehmend in physikalisch-chemischen Messsystemen verwendet wird, ist der aktive Pixelsensor (engl. *active-pixel sensor*, APS). Dieser wird aufgrund der ihm zugrundeliegenden Herstellungstechnik auch als komplementärer Metalloxid-Halbleiter (engl. *complementary metal-oxide semiconductor*, CMOS) bezeichnet. Erstmalige Erwähnung fanden APS im Jahre 1992 in einem wissenschaftlichen Artikel von FOSSUM.<sup>[403]</sup>

Der Unterschied zwischen einem CCD- und einem CMOS-Sensor besteht darin, dass bei letztgenanntem jeder Pixel gleichzeitig ausgelesen wird und nicht – wie im Falle des CCD-Sensors – auf sequenzielle Weise. Die Konvertierung der pro Pixel erzeugten Ladungen in eine elektrische Spannung (engl. *charge-to-voltage-conversion*) erfolgt im Falle des CMOS-Sensors direkt auf dem Chip, wohingegen diese beim CCD-Sensor erst nach dem Auslesen einer Pixelzeile geschieht. Mit diesem Charakteristikum sind einige Vor- jedoch auch manche Nachteile verknüpft, die im Folgenden beleuchtet werden sollen. So zeichnen sich CMOS-Sensoren beispielsweise dadurch aus, dass räumlich begrenzte Sensorbereiche selektiv ausgelesen werden können (engl. *windowing*). Die Befähigung zur simultanen Auslesung einzelner Pixel im Falle von CMOS-Sensoren bedingt einige entscheidende technische Unterschiede gegenüber CCD-Detektoren. Zur Erzielung einer hohen Pixelfunktionalität wird im Falle eines CMOS-Sensors eine hohe Zahl an Transistoren benötigt, welche direkt

auf dem *chip* integriert sind; weiterhin ist jeder Pixel eines CMOS-Sensors mit einer eigenen Verstärkerelektronik versehen, was mit einer hohen Auslesegeschwindigkeit verknüpft ist und maßgeblich zu einem verminderten Rauschen und folglich zu einem hohen S/N-Verhältnis beiträgt. Die Möglichkeit einer räumlichen Anordnung von Photodioden und elektrisch relevanten Bauteilen auf einem integrierten *chip* führt auch dazu, dass jeder Pixel mit Bauteilen zur Signalverstärkung versehen werden kann; dies resultiert in einer Verbesserung im Hinblick auf jedes mit dem jeweiligen Pixel korrespondierende Signal, das in Abhängigkeit der einfallenden Strahlungsintensität generierbar ist (engl. *responsivity*).

Ein Nachteil dieser Bauweise ist jedoch, dass hierdurch ein hoher Anteil der photoresponsiven Sensoroberfläche verloren geht; hierdurch bleibt ein nicht zu vernachlässigender Strahlungsanteil ungenutzt, was sich schlussendlich in Empfindlichkeitseinbußen manifestiert.<sup>[394,403–405]</sup> Eine Gütezahl, die den Anteil der Photodiodenfläche im Pixel und somit den Anteil der photoresponsiven Fläche in ein Verhältnis zur Gesamtfläche des Sensors setzt, ist der Füllfaktor. Aufgrund der Tatsache, dass die meisten Sensorbestandteile im Falle des CMOS-Sensors direkt auf dem *chip*, und nicht – wie im Falle des CCD-Sensors – auf einer externen Plattform (engl. *circuitary board*) platziert sind, beschränken sich die mittels CMOS-Sensoren erzielbaren Füllfaktoren auf Werte zwischen 55 % und 65 %.<sup>[405]</sup> Diese lassen sich jedoch durch die Verwendung eines Mikrolinsen-*arrays* auf Werte oberhalb von 65 % steigern.<sup>[406]</sup> Die Mikrolinsen sorgen für eine Fokussierung der einfallenden Strahlung auf die photosensitive Region, wie dies in der nachfolgend gezeigten Abbildung 3.35 dargestellt ist.<sup>[403]</sup>



**Abbildung 3.35:** Schematische Darstellung eines Mikrolinsen-*arrays*, mit Hilfe dessen eine Erhöhung des Füllfaktors im Falle von CMOS-Sensoren erzielt werden kann (modifiziert<sup>[403]</sup>).

CMOS-Sensoren zeichnen sich weiterhin durch eine hohe Strahlungsresistenz in radioaktiver Umgebung aus; diese Eigenschaft wird unter anderem im Bereich der Hochenergiephysik im Zuge des Nachweises von Elementarteilchen ausgenutzt.<sup>[406]</sup> Im Allgemeinen werden CMOS-Sensoren sowohl für die Strahlungs- als auch für die Partikeldetektion

eingesetzt<sup>[407,408]</sup>; deren Einsatz als Detektoren für Röntgenfluoreszenzstrahlung<sup>[409]</sup> oder im Verbund mit der Transmissionselektronenmikroskopie<sup>[410]</sup> (engl. *transmission electron microscopy*, TEM) sind in der Literatur dokumentiert. Weiterhin berichteten MALLIRES et al. von einem CMOS-Sensor, der im Verbund mit einem mikrotropfenbasierten *on-chip*-System zur kolorimetrischen Bestimmung von Ammoniak herangezogen wurde.<sup>[411]</sup> Die Arbeitsgruppe um SANZ-MEDEL verwendete einen CMOS-Sensor, um verschiedene Materialien auf emissionsspektrometrischem Wege mit Hilfe eines Systems, welches aus einer Laserablationseinheit und einer Glimmentladungsquelle (LA-GD-OES) bestand, zu untersuchen.<sup>[412]</sup> ANTONOV et al. bestimmten Cl in graphitbasierten Materialien mit Hilfe einer Gleichstrombogenentladungsquelle, wobei sie zur Detektion der elementspezifischen Strahlung einen CMOS-Sensor verwendeten.<sup>[413]</sup> Ein weiteres Anwendungsfeld für CMOS-Sensoren liegt im Bereich des *mass-spectral imaging*.<sup>[414–416]</sup>

## 3.4 Auswertung analytischer Messdaten

Für die korrekte Auswertung von Messergebnissen eines analytischen Experiments müssen diese einer statistischen Untersuchung unterzogen werden. Des Weiteren ist es nötig, die für die Generierung der Messergebnisse verwendeten Verfahren, Methoden und Techniken mit Hilfe analytischer Güteziffern zu bewerten und zu charakterisieren, um eine Aussage über die Qualität der Ergebnisse treffen zu können und eine Basis für die Vergleichbarkeit mit anderen Verfahren, Methoden und Techniken zu schaffen. Im Rahmen dieses Kapitels sollen die zur statistischen Auswertung der Messergebnisse relevanten Größen und Gleichungen vorgestellt (Abschnitt 3.4.1) und bedeutende analytische Güteziffern erläutert (Abschnitt 3.4.2) werden. Abschließend erfolgt die Darstellung wichtiger Kalibrierstrategien (Abschnitt 3.4.3).

### 3.4.1 Statistik

Um analytische Messergebnisse statistisch bewerten zu können, ist eine mehrfache Wiederholung der Messung vonnöten. Auf Basis der erhaltenen Messdaten lassen sich zwei wichtige Kennziffern bestimmen, welche die statistischen Grundgrößen im Rahmen der Auswertung analytischer Messdaten darstellen. Eine der Grundgrößen ist der arithmetische Mittelwert  $\bar{x}$ , der definiert ist als der Quotient aus der Summe der Einzelwerte  $x_i$  der Messergebnisse und der Zahl der Wiederholungsmessungen  $n$  (Gleichung (3.58)).<sup>[417]</sup>

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.58)$$

Eine weitere Grundgröße der Statistik ist die absolute Standardabweichung  $s(x)$ , die ein Maß für die mittlere Abweichung der Einzelwerte  $x_i$  vom Mittelwert  $\bar{x}$  darstellt (Gleichung (3.59)).<sup>[417]</sup>

$$s(x) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.59)$$

Hinsichtlich des Mittelwertes und der Standardabweichung gilt zu beachten, dass sich diese auf die Stichprobe einer statistischen Grundgesamtheit beziehen. Im Zuge von Wiederholanalysen wird meist angenommen, dass die Verteilung der erhaltenen Messwerte einer GAUSSSchen Normalverteilung unterliegt. Um die statistische Schwankung von Messwerten verschiedener Datenpunkte miteinander vergleichen zu können, kann die relative Standardabweichung  $\sigma_{\text{rel}}$  (engl. *relative standard deviation*, RSD) herangezogen werden; diese lässt sich über den Quotienten aus Standardabweichung  $s(x)$  und arithmetischem Mittelwert  $\bar{x}$  ausdrücken (Gleichung (3.60)).<sup>[166]</sup>

$$\sigma_{\text{rel}} = \frac{s(x)}{\bar{x}} \cdot 100 \% \quad (3.60)$$

Häufig sind physikalische Größen nicht direkt messbar, weshalb diese zunächst auf indirektem Wege unter Zuhilfenahme messbarer Größen ermittelt werden müssen. Werden für die Berechnung eines Wertes  $w$  fehlerbehaftete Größen herangezogen, so ergibt sich der resultierende Fehler von  $w$  aus den Fehlern der einzelnen Größen  $x_i$  (GAUSSSche Fehlerfortpflanzung, (Gleichung (3.61))).<sup>[166]</sup>

$$\Delta w = \sqrt{\sum_i \left( \frac{\partial w}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2} \quad (3.61)$$

### 3.4.2 Analytische Güteziffern

Analytische Güteziffern sind quantitative Leistungsparameter, die zur Auswahl eines instrumentellen Verfahrens dienen, die Vergleichbarkeit mit anderen instrumentellen Methoden gewährleisten und zur Charakterisierung eines Verfahrens, einer Methode oder einer Technik herangezogen werden. Eine wesentliche Grundlage zur Ermittlung analytischer Güteziffern wie der Empfindlichkeit oder der Nachweisgrenze stellt die Methodenkalibrierung dar, wobei einige gebräuchliche Kalibrierstrategien im Abschnitt 3.4.3 erläutert werden. Da die Gaschromatographie im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, sollen neben den allgemeinen Güteziffern auch einige wichtige chromatographische Güteparameter erläutert werden.

Die **Richtigkeit** ist ein Maß für die Abweichung des Mittelwertes vom Erwartungswert und lässt sich beispielsweise durch Quantifizierung von Analyten in zertifizierten Standardreferenzmaterialien (engl. *certified reference material*, CRM) bestimmen. Eine gute Übereinstimmung des ermittelten Wertes vom theoretischen Wert markiert dabei eine hohe Richtigkeit. Quantitativ lässt sich die Richtigkeit auch über die Wiederfindungsrate des Analyten in einer Probe  $r_{\text{recovery}}$  (WFR) ausdrücken. Diese ergibt sich aus der experimentell gefundenen Analytmenge  $m_{\text{Analyt, ist}}$  und der Analytmenge, die vor der Analyse in der Probe enthalten war ( $m_{\text{Analyt, soll}}$ ) (Gleichung (3.62)).<sup>[5]</sup>

$$r_{\text{recovery}} = \frac{m_{\text{Analyt, ist}}}{m_{\text{Analyt, soll}}} \cdot 100 \% \quad (3.62)$$

Die **Präzision** (engl. *precision*) gibt die Streuung der Messwerte um einen Messwert an, wobei es sich bei diesem nicht um den wahren Wert handeln muss. Eine quantitative Aussage über die Präzision erlauben die absolute und relative Standardabweichung (Abschnitt 3.4.1).<sup>[5]</sup> Die Präzision kann auch als Maß für die **Reproduzierbarkeit** (engl. *reproducibility*) einer Methode herangezogen werden, wobei eine hohe Präzision mit einer hohen Reproduzierbarkeit korrespondiert.

Eine weitere wichtige Kenngröße stellt die **Robustheit** (engl. *robustness*) dar, die als Maß für die Störanfälligkeit einer Methode gegenüber einer Änderung von Betriebsbedingungen oder apparativen Parametern angesehen werden kann. Im Falle von Plasmaquellen wären solche Parameter beispielsweise die Luftfeuchtigkeit, Temperaturschwankungen oder Gasflussraten.<sup>[25]</sup> Neben der methodischen Robustheit kommt im Falle der Atomspektrometrie noch die spektroskopische Robustheit zum Tragen. Diese wird in der Regel über

das Intensitätsverhältnis einer definierten Ionenlinie (Mg(II) 280,721 nm) und einer definierten Atomlinie (Mg(I) 285,213 nm) von Mg bestimmt.<sup>[25]</sup>

Ein essenzieller Parameter zur Bewertung der Güte einer analytischen Methode stellt die **Empfindlichkeit** (engl. *sensitivity*) dar, welche die Änderung des Messwertsignals in Abhängigkeit von der Konzentration des Analyten angibt.<sup>[5]</sup> Im Zuge der Methodenkalibrierung wird in der Regel ein linearer Zusammenhang zwischen Messsignal  $y$  und Analytkonzentration  $c_{\text{Analyt}}$  erhalten. In der allgemeinen Geradengleichung

$$y = m \cdot c_{\text{Analyt}} + b \quad (3.63)$$

wird die Empfindlichkeit durch die Steigung  $m$  repräsentiert; der Ordinatenabschnitt  $b$  markiert das Messwertsignal des Untergrundes  $y_B$ . Genauer lässt sich die Empfindlichkeit als Quotient aus der Signal- und Konzentrationsdifferenz  $\Delta y$  und  $\Delta x$  zweier Werte  $y_1$  und  $y_2$ , beziehungsweise  $x_1$  und  $x_2$ , ausdrücken (Gleichung (3.64)).<sup>[166]</sup> Eine hohe Empfindlichkeit zeichnet sich dadurch aus, dass durch eine kleine Konzentrationsänderung eine starke Signaländerung hervorgerufen wird.<sup>[418]</sup>

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad (3.64)$$

Die **Nachweisgrenze** (NWG; engl. *limit of detection*, LOD) einer Methode ist als die Konzentrationsgrenze definiert, bei der das zugehörige Signal  $y_{\text{LOD}}$  noch mit hinreichender statistischer Sicherheit  $k$  vom Untergrundsignal  $y_B$  und dessen Standardabweichung  $s_B$  – welches ein Maß für das Rauschen des Untergrundsignal darstellt – unterschieden werden kann.<sup>[419]</sup>

$$y_{\text{LOD}} = y_B + k \cdot s_B \quad (3.65)$$

Sowohl KAISER, als auch LONG und WINEFORDNER geben für den statistischen Faktor  $k = 3$  an.<sup>[420,421]</sup> KAISER fand, dass für  $k = 3$  fast 95 % aller Werte im Konfidenzbereich liegen, so dass höhere Werte für  $k$  von ihm als wenig sinnvoll erachtet wurden. Für  $k = 3$  lässt sich die zugehörige Konzentration des Analyten an der Nachweisgrenze  $c_{\text{LOD}}$  oder die Absolutmenge des Analyten  $m_{\text{LOD}}$  durch die mathematische Verknüpfung von Gleichung (3.63) und Gleichung (3.65) gemäß folgender Gleichung (3.66) bestimmen; Gleichung (3.66) wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Ermittlung der Nachweisgrenze herangezogen.

$$c_{\text{LOD}} = \frac{y_B + 3s_B - b}{m} \quad (3.66)$$

Eine niedrige Nachweisgrenze korrespondiert mit einem hohen methodischen Nachweisvermögen. Im Speziellen bei gas- oder flüssigchromatographischen Detektoren wird das Nachweisvermögen neben der Empfindlichkeit durch die eingesetzte Probenmenge mitbestimmt.<sup>[6,296]</sup> Infolgedessen kann je nach gewähltem Parameter – also in Abhängigkeit des methodischen Ansatzes – eine andere Nachweisgrenze erhalten werden, was dazu führt, dass jenes unter den gegebenen Parametern ermittelte Nachweisvermögen als methodisches Nachweisvermögen bezeichnet wird. Bei den vorangegangenen Ausführungen wurde angenommen, dass die Analytsignale normalverteilt sind. Die mit jedem Messwert korrespondierenden Verteilungskurven überlappen derartig, dass etwa 50 % der Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Hieraus resultiert die Gefahr der Einstufung des Messwertes als Blindwert, was eine Verfälschung der analytischen Ergebnisse nach sich ziehen würde. Um diesem Risiko vorzubeugen, wird daher häufig ein strengeres statistisches Kriterium zur Unterscheidung des Analytsignals vom Untergrundsignal gewählt; in der Literatur findet man häufig einen statistischen Faktor von  $k = 10$ . Die mit diesem statistischen Kriterium verknüpfte Grenze wird als **Bestimmungsgrenze** (engl. *limit of quantification*, LOQ) bezeichnet.<sup>[6]</sup>

Beim **Signalrauschen** (R; engl. *noise*, N) handelt es sich um eine Störgröße des Messinstrumentes, die zu einem erheblichen Anteil die Standardabweichung des Blindwertsignals  $s_B$  mitbestimmt und folglich durch diese repräsentiert wird. Der **Signaluntergrund** (U; engl. *background*, B) wird durch Komponenten hervorgerufen, die nicht Teil der Probe sind. Im Falle der *halo*-FAPA-OES ist der spektrale Untergrund beispielsweise durch strahlungsemitierende Komponenten geprägt, die über die Umgebungsluft in die Entladungszone diffundieren. Das Messsignal einer Probe mit dem Analyten A enthält damit, zusätzlich zu dem von A hervorgerufenen Signal, einen Rausch- und Untergrundanteil. Um eine sinnvolle Aussage hinsichtlich der Güte einer analytischen Methode auf Basis des Messsignals treffen zu können, ist die Betrachtung des **Signal-Rausch** (engl. *signal-noise*, S/N)- und **Signal-Untergrund** (engl. *signal-background*, S/B)-Verhältnisses nötig. Mathematisch lässt sich das S/N-Verhältnis als Quotient aus der Bruttointensität des mit der Probe korrespondierenden Messwertsignals  $y_P$  und der absoluten Standardabweichung des Untergrundsignals  $s_B$  ausdrücken (Gleichung (3.67)).<sup>[372]</sup>

$$\frac{S}{N} = \frac{y_P}{s_B} = \frac{1}{\text{RSD}} \quad (3.67)$$

In der Praxis kann das S/N-Verhältnis herangezogen werden, um eine Methode im Hinblick auf ihr erzielbares Nachweisvermögen zu optimieren; ein höheres S/N-Verhältnis korrespondiert mit einer niedrigeren erzielbaren Nachweishöhe. Das S/B-Verhältnis wird durch den Quotienten aus dem durch die Probe hervorgerufenen Messwertsignal  $y_P$  und dem Untergrundsignal  $y_B$  bestimmt (Gleichung (3.68)); das Untergrundsignal stellt dabei den arithmetischen Mittelwert des Signals über einen definierten Zeitraum dar.

$$\frac{S}{B} = \frac{y_P}{y_B} \quad (3.68)$$

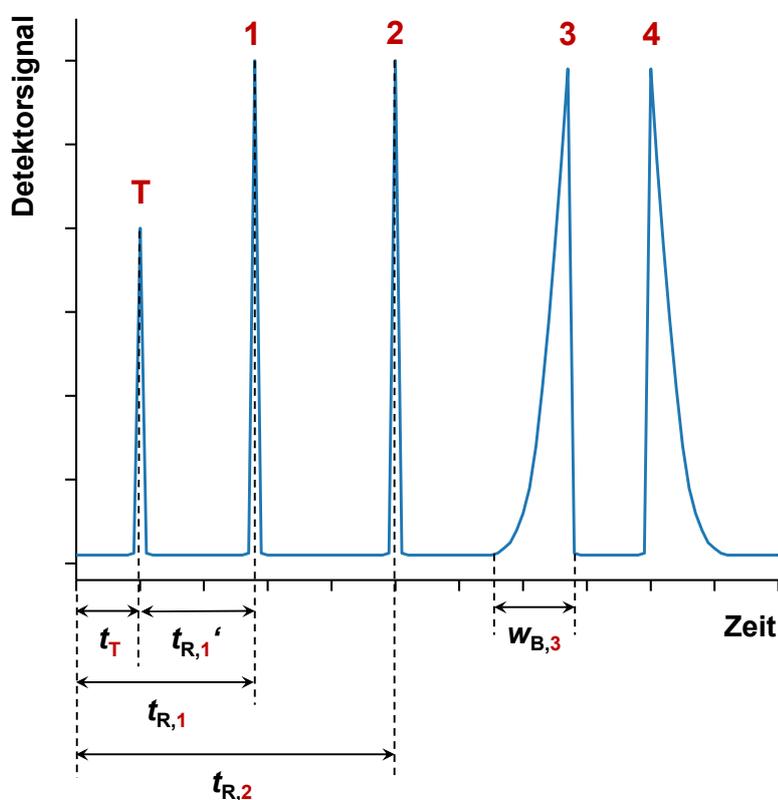
Auf Basis des S/B-Verhältnisses lässt sich eine Abschätzung der Empfindlichkeit einer Methode und folglich eine Optimierung im Hinblick auf die erzielbare methodische Empfindlichkeit vornehmen, ohne eine Kalibration durchführen zu müssen; ein höheres S/B-Verhältnis korreliert dabei mit einer höheren erzielbaren Empfindlichkeit.

Der **lineare Arbeitsbereich** (engl. *linear range*; LR) ist der Bereich, innerhalb dessen ein linearer Zusammenhang zwischen Signalintensität und Analytkonzentration gegeben ist. Bei höheren Analytkonzentrationen kann der Fall eintreten, dass ein linearer Zusammenhang nicht mehr gegeben ist; die Gerade wird flacher und erreicht schließlich ein Plateau, wobei der Wendepunkt der Kurve die Linearitätsgrenze markiert. Der Grund für diesen Sachverhalt kann zum Beispiel im Falle des Eintrags organischer Analyten in miniaturisierte Plasmen und deren emissionsspektrometrischer Detektion folgende Gründe haben: Oberhalb einer gewissen in die Entladungszone eingebrachten Probenmenge wird dem Plasma ein zu großer Energiebetrag durch Fragmentierungsprozesse entzogen, was dazu führt, dass dem Plasma nicht genügend Energie für die Anregung von Fragmentmolekülen zur Verfügung steht und infolgedessen eine größere Probenmenge keine Erhöhung der Signalintensität bewirkt. Bei einer hohen Analytkonzentration können zudem im Grundzustand befindliche Atome oder Moleküle die zuvor von anderen Analyten emittierte Strahlung absorbieren, was ebenfalls zu einer Plateaubildung beitragen kann.<sup>[5]</sup>

Die **Selektivität** (engl. *selectivity*) einer Methode ist ein Maß dafür, bis zu welchem Grad die Bestimmung eines Analyten durch andere Analyten oder Matrixbestandteile gestört wird, wobei eine hochselektive Methode die Bestimmung eines Analyten gänzlich ohne Interferenzen ermöglicht. Ist die Methode zur Bestimmung eines Analyten hochselektiv, so wird sie auch als spezifisch bezeichnet; die zugehörige Gütezahl ist die **Spezifität** (engl. *specificity*). Eine Triebkraft bei der Entwicklung emissionsspektrometrischer GC-Detektoren kann in der Etablierung einer Spezies-spezifischen Bestimmung organischer Analyten

begründet liegen. Es konnte gezeigt werden, dass die Bestimmung organischer Analyten mit unterschiedlichen Strukturmerkmalen unter Ausnutzung der Strahlungsemission verschiedener biatomarer Radikale mit einer unterschiedlichen Spezifität verknüpft ist.<sup>[227]</sup> Im Falle chromatographischer Trennungen kann der Selektivitätskoeffizient als quantitativer Parameter zur Bestimmung der Selektivität herangezogen werden. Dieser stellt einen wichtigen Güteparameter im Zuge der Optimierung der Methode hinsichtlich des chromatographischen Auflösungsvermögens dar.<sup>[5]</sup>

Nachfolgend sollen am Beispiel des in Abbildung 3.36 gezeigten Beispielchromatogrammes wichtige chromatographische Kenngrößen erläutert werden.



**Abbildung 3.36:** Beispielhaftes Chromatogramm zur Erläuterung der Totzeit  $t_T$ , der Bruttoretentionszeit  $t_R$ , der Nettoretentionszeit  $t_R'$  und der Basislinienbreite  $w_B$ , sowie darauf basierender chromatographischer Güteziffern. T: Totzeitmarker. 1 und 2: Analytsignale ohne Signalverbreiterung; 3: Analytsignal mit *fronting*; 4: Analytsignal mit *tailing* (modifiziert<sup>[6]</sup>).

Zur Erzielung einer hohen Trennqualität sollte ein chromatographisches Signal grundsätzlich eine schmale und symmetrische Struktur aufweisen. Die Breite eines Signals wird dabei häufig über die am Fuß des Signals gemessene **Basislinienbreite**  $w_B$  beziffert; eine Bestimmung der Breite auf halber Signalthöhe über die Halbwertsbreite  $w_{1/2}$  ist auch möglich.<sup>[7]</sup> In der Praxis kann – beispielsweise infolge einer Überfrachtung der Säule mit

Probenaerosol<sup>[6]</sup> – der Fall eintreten, dass die Signalstruktur asymmetrisch verzerrt wird. Wenn die Verzerrung auf der linken Seite des Signals zu beobachten ist, so handelt es sich um ein **fronting** (Signal 3 in Abbildung 3.36); im Falle einer rechtsseitigen Verzerrung spricht man von einem **tailing** (Signal 4 in Abbildung 3.36). Beide Effekte stellen unerwünschte Signalveränderungen dar, da eine asymmetrische Signalverzerrung die Gefahr einer Überlagerung mit benachbarten Signalen begünstigt und folglich die Analytquantifizierung erschweren kann.<sup>[6]</sup>

Die **Totzeit**  $t_T$  ist die Zeit, die eine nicht oder nur geringfügig mit der stationären Phase wechselwirkende Substanz nach der Injektion in das Chromatographiesystem bis zum Erreichen des Detektors benötigt; eine solche Substanz wird als Totzeitmarker bezeichnet. Die **Bruttoretentionszeit** einer Analytsubstanz  $t_R$  beschreibt den Zeitraum, den diese vom Zeitpunkt der Injektion bis zum Erreichen des Detektors benötigt. Alternativ lässt sich auch die **Nettoretentionszeit**  $t'_R$  eines Analyten heranziehen, welche die Differenz zwischen der Bruttoretentions- und Totzeit darstellt (Gleichung (3.69)).

$$t'_R = t_R - t_T \quad (3.69)$$

Anhand des **Kapazitätsfaktors**  $k'$  lässt sich beschreiben, um wieviel länger die Aufenthaltsdauer eine Substanz in der stationären Phase im Verhältnis zur mobilen Phase ist (Gleichung (3.70)). Eine Möglichkeit zur Einflussnahme auf  $k'$  ergibt sich beispielsweise über eine Variation der Filmdicke bei Säulen des WCOT-Typs.<sup>[6]</sup>

$$k' = \frac{t'_R}{t_T} \quad (3.70)$$

Der bereits zuvor erwähnte **Selektivitätskoeffizient**  $\alpha$  ist mathematisch durch den Quotienten der Kapazitätsfaktoren zweier nacheinander eluierender Substanzen 1 und 2 (Abbildung 3.36) zu ermitteln. Die Selektivität lässt sich über die chemische Struktur und die funktionellen Gruppen der stationären Phase beeinflussen.<sup>[6]</sup>

$$\alpha = \frac{k'_1}{k'_2} \quad (3.71)$$

Jede chromatographische Säule lässt sich gedanklich in diskrete Bereiche aufteilen (theoretischer Boden, engl. *theoretical plate* (TP)), innerhalb derer eine Gleichgewichtseinstellung des Analyten zwischen der mobilen und stationären Phase stattfindet. Die

**theoretische Trennstufenzahl**  $N_{\text{th}}$  ist ein Maß für die Zahl dieser Segmente und lässt sich über Gleichung (3.72) aus der Bruttoretentionszeit  $t_{\text{R}}$  und der Basislinienbreite  $w_{\text{B}}$  berechnen. Je länger die Säule ist, desto mehr theoretische Trennstufen beinhaltet diese.<sup>[5]</sup>

$$N_{\text{th}} = 16 \left( \frac{t_{\text{R}}}{w_{\text{B}}} \right)^2 \quad (3.72)$$

Die **Höhe einer theoretischen Trennstufe** (engl. *height equivalent of a theoretical plate*, HETP) – welche bereits im Kapitel 3.3.1.2 im Zusammenhang mit der VAN-DEEMTER-Gleichung beleuchtet wurde – ist unter Kenntnis der Länge der verwendeten Säule  $L$  und der theoretischen Trennstufe  $N_{\text{th}}$  zugänglich.<sup>[5]</sup>

$$\text{HETP} = \frac{L}{N_{\text{th}}} \quad (3.73)$$

Eine weitere essenzielle Kenngröße zur Beschreibung der Güte einer chromatographischen Trennung ist die **chromatographische Auflösung**  $R_{\text{Ch}}$  (engl. *chromatographic resolution*). Gleichung (3.74) repräsentiert die Formel zur Berechnung der Auflösung am Beispiel der Signale 1 und 2 (Abbildung 3.36) unter der Annahme, dass die Basislinienbreiten beider Signale identisch sind.<sup>[7]</sup>

$$R_{\text{Ch}} = \frac{t_{\text{R},2} - t_{\text{R},1}}{w_{\text{B}}} \quad (3.74)$$

Durch die mathematische Verknüpfung der Gleichungen (3.70)–(3.72) und Gleichung (3.74) wird ein alternativer Ausdruck der chromatographischen Auflösung zugänglich, in welcher der Einfluss des Kapazitätsfaktors  $k'$ , des Selektivitätskoeffizienten  $\alpha$  und der Bodenzahl  $N_{\text{th}}$  auf das Auflösungsvermögen ersichtlich wird (Gleichung (3.75)).<sup>[5]</sup>

$$R_{\text{Ch}} = \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \cdot \frac{k'_2}{1 + k'_2} \cdot \frac{\sqrt{N_{\text{th}}}}{4} \quad (3.75)$$

Diese Gleichung stellt die Grundgleichung zur praxisorientierten Optimierung einer chromatographischen Trennung im Hinblick auf das erzielbare chromatographische Auflösungsvermögen unter Berücksichtigung der Säulenlänge, der Filmdicke und der Art der stationären Phase dar.

### 3.4.3 Kalibrierstrategien

In der analytischen Chemie wird im Allgemeinen zwischen Absolut- und Relativverfahren unterschieden. Während die Konzentration des Analyten in einer Probe bei Absolutverfahren ohne Kalibrierung des Messsystems bestimmt werden kann, ist zur Quantifizierung des Analyten bei Relativverfahren eine Kalibrierung des Messsystems vonnöten. Es existieren verschiedene Kalibrierstrategien, wobei im Rahmen dieses Kapitels die externe Kalibrierung, die interne Standardisierung und die Standardadditionsmethode beschrieben werden. Für Erläuterungen zur Methode der exponentiellen Verdünnung (ED) wird auf das Kapitel 3.3.1.3 und das Kapitel 4.3.2 verwiesen.

Im Zuge einer **externen Kalibrierung** werden Standardlösungen mit unterschiedlichen, bekannten Konzentrationen des Analyten in aufsteigender Konzentrationsreihenfolge untersucht. Nach der Auftragung des Messsignals gegen die Analytkonzentration der Standardlösungen wird auf Basis der erhaltenen Datenpunkte eine lineare Regression durchgeführt, deren Resultat eine lineare Kalibrierfunktion (Gleichung (3.63) in Kapitel 3.4.2) mit einem definierten Steigungs- und Ordinatenabschnittswert ist. Mit Hilfe dieser lässt sich die unbekannte Analytkonzentration der Probe ermitteln, indem das durch die Probe hervorgerufene Messsignal  $y$ , das durch die separate Analyse der Probe ermittelt wird, in die Kalibrierfunktion eingesetzt und die Funktion nach der Konzentration  $x$  aufgelöst wird. Vorteile der externen Standardisierung liegen darin, dass die Probenpräparation vergleichsweise schnell durchgeführt werden kann, weshalb sich diese Kalibrierstrategie für den Routinebetrieb in Analysenlaboratorien eignet. Als nachteilig erweist sich jedoch deren Unzulänglichkeit im Hinblick auf die Korrektur von Matrixeffekten, was sich insbesondere bei der Analyse verschiedener Probenarten mit stark unterschiedlichen Matrices als gewichtiges Problem darstellen kann.

Einflüsse von Matrixeffekten lassen sich durch eine Anpassung der Matrix der Standardlösungen an die Probenmatrix erzielen; dieses Prinzip kommt bei der **Standardadditionsmethode** zum Tragen. Hierbei wird ein definierter Teil einer Standardlösung zu gleichen aliquoten Anteilen einer Probenlösung zugesetzt, sodass Lösungen mit aufsteigender Standardkonzentration erhalten werden. Die Probe unbekannter Analytkonzentration stellt eine Lösung dar, welche den gleichen aliquoten Anteil wie die Standardlösungen ohne Standardzusatz beinhaltet. Die Lösungen werden in aufsteigender Analytkonzentrationsreihenfolge analysiert. Im Zuge der Auftragung der ermittelten Messsignale gegen die zugegebene Analytkonzentration wird eine Gerade erhalten, deren Schnittpunkt mit der Abszisse die unbekannte Konzentration des Analyten markiert. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate gibt das durch den aliquoten Anteil der Probe und die Matrix hervorgerufene

Messsignal an. Ein entscheidender Vorteil der Standardaddition besteht in der Angleichung der Matrices von Standard und Probe, sodass matrixbedingte Einflüsse auf die Kalibrierfunktion minimiert werden. Als nachteilig erweist sich jedoch insbesondere der hohe zeitliche Aufwand im Rahmen der Probenvorbereitung, wodurch die Standardadditionsmethode in der Routineanalytik nicht zu den gebräuchlichen Kalibrationsmethoden zählt.

Die **interne Standardisierung** (Leitlinienmethode) stellt eine weitere Kalibrationsstrategie dar, die infolge ihrer Relevanz für diese Arbeit näher beleuchtet werden soll. Der entscheidende Unterschied im Vergleich mit der externen Standardisierung besteht darin, dass den Standardlösungen und der Probe gleiche Konzentrationen einer Komponente zugesetzt werden, die als interner Standard bezeichnet wird. Um unerwünschte Einflüsse des internen Standards auf den Analyten zu minimieren, muss dieser im Wesentlichen zwei Voraussetzungen erfüllen. Zunächst sollte der interne Standard ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften wie der Analyt aufweisen; dies stellt sicher, dass der interne Standard und der Analyt gleichermaßen von der Matrix beeinflusst werden. Im Falle gaschromatographischer Anwendungen sollte dieser sich beispielsweise durch eine molekularstrukturelle Verwandtheit zu den untersuchten Analyten auszeichnen und keine chemische Reaktion mit diesen eingehen können. Darüber hinaus sollte der interne Standard in einem ähnlichen Zeitrahmen wie der Analyt von der Säule eluieren, wobei die mit dem Analyten und dem internen Standard korrespondierenden Signale hinreichend gut voneinander getrennt sein müssen.<sup>[422]</sup>

Nachfolgend werden die mathematischen Zusammenhänge dargestellt, gemäß derer sich die Analytmenge in einer Probe (P) auf Basis der internen Standardisierung ermitteln lässt. Zunächst müssen die *response*-Faktoren  $f_r$  des Analyten und des internen Standards (IS) in den Standardlösungen (S) bestimmt werden. Der *response*-Faktor repräsentiert im Allgemeinen das Ansprechverhalten einer Methode auf den Analyten und wird mathematisch aus dem Verhältnis der Nettofläche des durch den Analyten erzeugten Signals  $A_{\text{Analyt}}$  und der zugrundeliegenden Menge dieser Komponente in der betrachteten Standardlösung  $m_{\text{Analyt}}$  bestimmt (Gleichung (3.76)).<sup>[7]</sup>

$$f_r = \frac{A_{\text{Analyt}}}{m_{\text{Analyt}}} \quad (3.76)$$

Unter Kenntnis des *response*-Faktors des Analyten  $f_{r, \text{Analyt}}$  und des internen Standards  $f_{r, \text{IS}}$  kann anschließend der Kalibrierfaktor des Analyten  $f_{\text{cal, Analyt}}$  werden (Gleichung (3.77)).

$$f_{\text{cal, Analyt}} = \frac{f_{\text{r, IS}}}{f_{\text{r, Analyt}}} = \frac{m_{\text{Analyt}}^{\text{S}} \cdot A_{\text{IS}}^{\text{S}}}{m_{\text{IS}}^{\text{S}} \cdot A_{\text{Analyt}}^{\text{S}}} \quad (3.77)$$

Da der Zusatz des internen Standards zu den Standardlösungen und zur Probe so erfolgt, dass dessen resultierende Konzentration in allen Standardlösungen und in der Probenlösung identisch ist, lässt sich die Berechnung der unbekanntes Analytmenge in der Probe über folgende Gleichung (3.78) vornehmen:

$$m_{\text{Analyt}}^{\text{P}} = f_{\text{cal, Analyt}} \cdot \frac{A_{\text{Analyt}}^{\text{P}} \cdot m_{\text{IS}}^{\text{P}}}{A_{\text{IS}}^{\text{P}}} \quad (3.78)$$

Durch die mathematische Verknüpfung von Gleichung (3.77) und Gleichung (3.78) wird Gleichung (3.79) erhalten, mit Hilfe derer die Ermittlung der WFR des jeweiligen Analyten  $\text{WFR}_{\text{Analyt}}$  möglich ist.

$$\text{WFR}_{\text{Analyt}} = f_{\text{cal, Analyt}} \cdot \frac{A_{\text{Analyt}}^{\text{P}} \cdot m_{\text{IS}}^{\text{P}}}{A_{\text{IS}}^{\text{P}} \cdot m_{\text{Analyt, soll}}^{\text{P}}} \cdot 100 \% \quad (3.79)$$

## 4 Experimenteller Teil

Der Experimentaltail dieser Arbeit ist in vier Abschnitte unterteilt. Im ersten Abschnitt 4.1 werden zunächst die im Rahmen der praktischen Arbeit verwendeten Chemikalien, Geräte, Materialien und Softwareprogramme vorgestellt. Technische Aspekte des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *halo*-FAPA-Aufbaus werden im Abschnitt 4.2 erläutert. Der Abschnitt 4.3 beinhaltet eine Beschreibung der Experimentalaufbauten sowie die mit dem jeweiligen Aufbau verknüpfte experimentelle Vorgehensweise. Im Abschnitt 4.4 wird die Durchführung der Aerosol-assistierten Kapillarreinigung beschrieben, welche im Rahmen dieser Arbeit zur Entfernung von Kohlenstoffablagerungen auf den Kapillaren verwendet wurde.

### 4.1 Chemikalien, Instrumentarium und Software

In Tabelle 4.1 sind die Chemikalien zusammengetragen, die im Zuge der in dieser Arbeit durchgeführten Studien verwendet wurden.

**Tabelle 4.1:** Im Rahmen der praktischen Arbeiten verwendete Gase und Chemikalien unter Angabe der Reinheit, der *Chemical Abstracts Service* (CAS)-Nummer und des Herstellers.

Substanz	Gehalt (%)	CAS-Nr.	Hersteller
Helium 5.0	≥ 99,9990	7440-59-7	Nippon Gases Deutschland GmbH, Düsseldorf, Deutschland
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30	7722-84-1	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
1-Hepten	97	592-76-7	Sigma-Aldrich Corporation, St. Louis, Missouri, USA
1-Heptin	99	628-71-7	Acros Organics B.V.B.A, Geel, Belgien
1-Hexen	99	592-41-6	Acros Organics B.V.B.A, Geel, Belgien
1-Hexin	98	693-02-7	Sigma-Aldrich Corporation, St. Louis, Missouri, USA
1-Pentanthiol	98	110-66-7	Sigma-Aldrich Corporation, St. Louis, Missouri, USA
1-Penten	≥ 95	109-67-1	Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH, Seelze, Deutschland
1-Pentin	99	627-19-0	Sigma-Aldrich Corporation, St. Louis, Missouri, USA

---

1,4-Cyclohexadien	97	628-41-1	Acros Organics B.V.B.A, Geel, Belgien
1,5-Hexadien	98	592-42-7	Thermo Fisher Scientific Co., Waltham, Massachusetts, USA
2-Chlorpropan	≥ 99,5	75-29-6	Sigma-Aldrich Corporation, St. Louis, Missouri, USA
Benzol	≥ 99,5	71-43-2	Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH, Seelze, Deutschland
Cyclohexan	99,7	110-82-7	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Cyclohexen	> 99	110-83-8	TCI Co. Ltd., Tokio, Japan
Cyclohexylamin	> 99	108-91-8	TCI Co. Ltd., Tokio, Japan
<i>n</i> -Pentan	> 99	109-66-0	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
<i>n</i> -Heptan	> 99	142-82-5	Acros Organics B.V.B.A, Geel, Belgien
<i>n</i> -Hexan	99	110-54-3	Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH, Seelze, Deutschland
<i>n</i> -Octan	99	111-65-9	Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH, Seelze, Deutschland
Pyridin	100	110-86-1	VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland
Toluol	99,8	108-88-3	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland

---

Tabelle 4.2 zeigt eine Übersicht des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Instrumentariums, welches für den Betrieb der *halo*-FAPA relevant war. Weiterhin sind wichtige Bestandteile der Probenzuführungssysteme sowie die verwendeten Emissionsspektrometer und Bauteile zur Gasleitung aufgeführt.

**Tabelle 4.2:** Im Rahmen der praktischen Arbeiten verwendete Geräte und Bauteile unter Angabe relevanter Kenndaten und der Herstellerbezeichnung.

Gerät/Bauteil	Modell/Kenndaten	Hersteller
<i>halo</i> -FAPA		
<i>halo</i> -FAPA-Körper	MACOR®; Messing; Edelstahl (V2A)	Feinmechanische Werkstatt, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz
Kontaktierungsstift	Edelstahl (V2A)	Feinmechanische Werkstatt, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz
Kontaktstiftführung	Vespel®	Feinmechanische Werkstatt, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz
Kapillaren	Edelstahl (V2A)	Sadawe Edelstahlrohre, Gottmadingen, Deutschland
Labornetzgerät	Modell 3234.1	Statron Gerätetechnik GmbH, Fürstenwalde, Deutschland
Hochspannungsnetzgerät	PTV3N200/230	Spellman Corporation, Hauppauge, New York, USA
Hochspannungswiderstand	Typ HPV, Baureihe 969.54	Metallux AG, Leutenbach-Nellmersbach, Deutschland
Spektrometer und Zubehör		
Emissionsspektrometer	USB 2000+	Ocean Optics Germany GmbH, Ostfildern, Deutschland
Emissionsspektrometer	Activa M	HORIBA Europe GmbH, Oberursel, Deutschland
Lichtleiter	Durchmesser: 600 µm	Ocean Optics Germany GmbH, Ostfildern, Deutschland
Lichtleiter	Durchmesser: 2000 µm	unbekannt
Probenzuführung, Gas- und Flüssigkeitstransport		
Magnetrührer/ Heizplatte	MR3001K	Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach, Deutschland
Gasdichte Spritzen	7000.5 (0,5 µL) 7001 (1 µL) 700 (10 µL)	Hamilton Bonaduz AG, Bonaduz, Schweiz
Massendurchflussregler	EL <i>Flow Select</i> Flussrate (He):	Bronkhorst High-Tech B.V., Ruurlo, Niederlande

	0-1000 mL · min <sup>-1</sup>	
Spritzenpumpe	Fisherbrand™ KDS100 Legacy	Fisher Scientific GmbH, Schwerte, Deutschland
Spritzenvorsatzfilter	CHROMAFIL®, PET-Membran,	Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Deutschland
Parallelpfadzerstäuber	X-175	BURGENER Research Inc., Mississauga, Ontario, Kanada
Zyklonsprühkammer	Volumen: 50 mL	AHF Analystechnik AG, Tübingen, Deutschland
Verbindungsstück (ED- <i>halo</i> -FAPA)	PEEK	Feinmechanische Werkstatt, Johan- nes Gutenberg-Universität, Mainz
Verdampfungszellen	Borosilikatglas	Glastechnische Werkstatt, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz
Verbindungsstück (GC- <i>halo</i> -FAPA)	Edelstahl (V2A); Kupfer	Feinmechanische Werkstatt, Johan- nes Gutenberg-Universität, Mainz
GC-System	Agilent 6890	Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, Kalifornien, USA
<i>Inlet-liner</i>	5183-4647; <i>split</i> ; ID: 4 mm	Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, Kalifornien, USA
Dünnschicht-Kapillarsäule	AS-1; Länge: 30 m; ID: 0,53 mm; Filmdicke: 1,00 µm	Altmann Analytik GmbH & Co. KG, München, Deutschland
Heizband (Cr-Ni; PTFE; Cu); <i>transfer-line</i>	10155718215; 440 W	Heraeus Wittmann GmbH, Heidelberg, Deutschland
Heizband (Cr-Ni; PTFE; Cu); <i>transfer-line</i>	HSTD-250 °C; 30 W	Horst GmbH, Lorsch, Deutschland
Netzspannungssteller; <i>transfer-line</i>	MES 2000	Messner emtronic e. K., Steinenbronn, Deutschland
LED-Schnurdimmer; <i>transfer-line</i>	T21.07; 3-35 W	Bodo Ehmann GmbH, Mainhausen, Deutschland
Edelstahlrohre (V2A) & Schraubsysteme	1/4 Zoll 1/8 Zoll	Swagelok Company, Solon, Ohio, USA
Kreuzrohrverschraubung	SS-400-4	Swagelok Company, Solon, Ohio, USA
Dreiwege-Kugelhahnventil	SS-42XS4	Swagelok Company, Solon, Ohio, USA
Kunststoffschläuche	PEN-4x0,75-NT	Festo SE & Co. KG, Esslingen, Neckar, Deutschland
Schlauchverbinder	AD: 4 mm	Festo SE & Co. KG, Esslingen, Neckar, Deutschland
<hr/> Weitere Geräte <hr/>		
Video-Kamera	HUAWEI P20 Lite	Huawei Technologies Co., Ltd., Longgang, Shenzhen, China
Optisches Mikroskop	VHX-950F	Keyence AG, Osaka, Japan

Eine Übersicht der zur Steuerung des analytischen Instrumentariums und zur Aufbereitung und Auswertung von Daten genutzten Software, sowie diverser anderer im Rahmen dieser Arbeit genutzten Programme, ist in Tabelle 4.3 gezeigt.

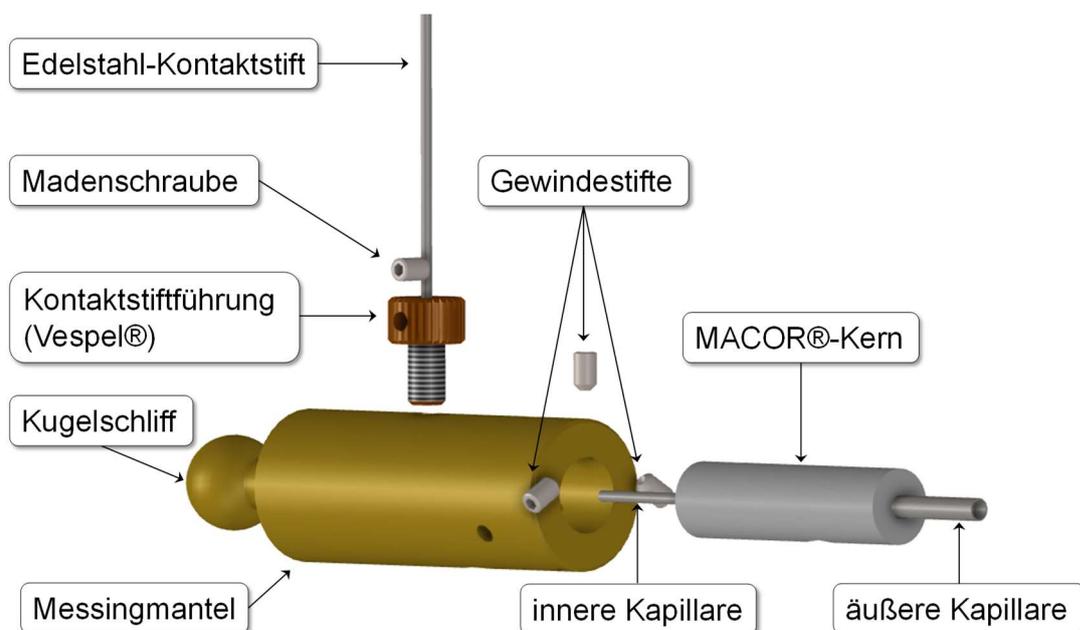
**Tabelle 4.3:** Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Software unter Angabe des Verwendungszwecks und des Herstellers.

Software	Verwendungszweck	Hersteller
OceanView 1.6.7	Steuerung des „USB2000+“	Ocean Optics Inc., Largo, Florida, USA
ActivAnalyst 5.4	Steuerung des „Activa M“	HORIBA Europe GmbH, Oberursel, Deutschland
Excel 2016	Rohdatenaufbereitung	Microsoft Corporation, Redmond, Washington, USA
OriginPro 2017	Visualisierung von Messdaten	OriginLab Corporation, Northampton, Massachusetts, USA
ChemDraw Ultra 12.0	Darstellung von Molekül- strukturen	PerkinElmer Corporation, Waltham, Massachusetts, USA
eDrawings 2021	Visualisierung von Bestand- teilen des FAPA-Aufbaus	Dassault Systèmes SE, Vélizy-Villacoublay, Frankreich
PowerPoint 2016	Erstellung von Abbildungen	Microsoft Corporation, Redmond, Washington, USA
Word 2016	Textverarbeitung	Microsoft Corporation, Redmond, Washington, USA
Mendeley 1.17.10	Literaturverwaltung	Elsevier B.V., Amsterdam, Niederlande

## 4.2 Aufbau der *halo*-FAPA

Der grundlegende Aufbau der *halo*-FAPA wurde bereits in der Literatur und im Rahmen einiger Abschlussarbeiten ausführlich beschrieben<sup>[1,152-154]</sup> und ihre Funktionsweise ist im Kapitel 3.1.3.3 erläutert. Zur Realisierung einer Entladung mit *halo*-förmiger Geometrie kamen in der Vergangenheit verschiedene Variationen des *halo*-FAPA-Körpers zum Einsatz, die sich sowohl im Hinblick auf den technischen Aufbau, als auch in Bezug auf die verwendeten Materialien unterschieden. Im Zuge emissionsspektrometrischer Untersuchungen mit Hilfe der *halo*-FAPA wurde von HEIDKE<sup>[15]</sup> ein neuer *halo*-FAPA-Körper konzipiert und praktisch umgesetzt, der als Vorlage für die Entwicklung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *halo*-FAPA-Körpers diente.

Eine essenzielle Anforderung an dieses System ist eine hohe thermische Belastbarkeit bei gleichzeitiger geringer Wärmeausdehnung. Weiterhin sollte der *halo*-FAPA-Körper chemisch resistent sein und eine Beständigkeit gegenüber elektromagnetischer Strahlung aufweisen. Zur Erzielung einer hohen feinmechanischen Güte sollten die verwendenden Materialien zudem maschinell gut bearbeitbar sein. Ein Material, das die genannten Anforderungen erfüllt, ist Vespel®; hierbei handelt es sich um den Markennamen eines Kunststoffes auf Polyimid-Basis, welcher unter diesem von DuPont de Nemours, Inc. (Wilmington, USA) vertrieben wird.<sup>[423]</sup> Problematisch bei der Nutzung von Vespel® erwies sich in einer Reihe von Experimenten jedoch seine unzureichende thermische Belastbarkeit, die sich im Zuge des Eintrags von organischem Aerosol in die Entladungszone der *halo*-FAPA offenbarte. Weiterhin stellt Vespel® eine Quelle für kohlenstoffbasierte Kontaminationen dar, die im Zusammenhang mit der analytischen Fragestellung kritisch zu sehen sind. Perspektivisch würde die rasche Materialermüdung einen regelmäßigen Tausch des *halo*-FAPA-Körpers erforderlich machen, was in ökonomischer und ökologischer Hinsicht unerwünscht wäre. Um die benannten Probleme zu umgehen, wurde ein neuer *halo*-FAPA-Körper konzipiert, dessen Aufbau in Abbildung 4.1 in Form einer Explosionszeichnung gezeigt ist.

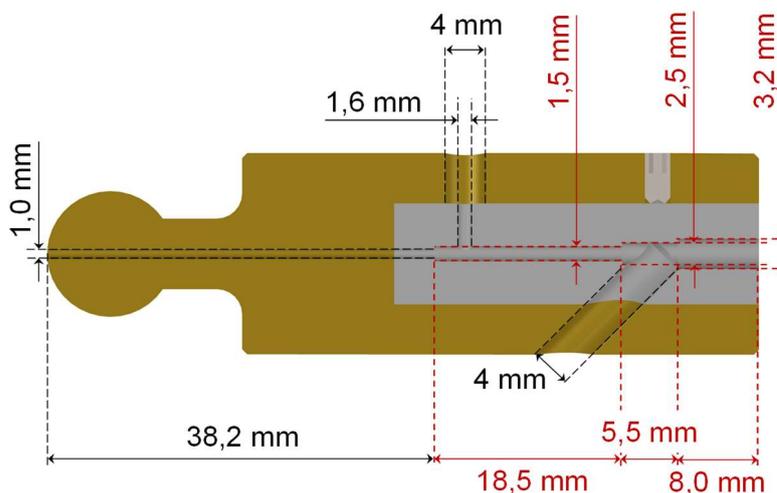


**Abbildung 4.1:** Explosionsansicht des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *halo*-FAPA-Körpers unter Angabe wichtiger Bauteile.

Der neu konzipierte und im Rahmen dieser Arbeit verwendete *halo*-FAPA-Körper besteht im Wesentlichen aus einem die Kapillaren umgebenden zylindrischen MACOR®-Kern, welcher von einem Messingmantel umgeben ist. Bei MACOR® handelt es sich um eine Glas-keramik, welche von der Corning Inc. entwickelt und unter diesem Markennamen vertrieben wird. Der maßgebliche Grund für die Wahl von MACOR® war durch seine hohe thermische Langzeitbeständigkeit begründet, welche einen permanenten Einsatz bei Temperaturen von bis zu 800 °C gestattet. Im direkten Vergleich mit Vespel®, welches eine Temperaturbeständigkeit von etwa 350 °C aufweist, resultiert eine um etwa 450 °C höhere zulässige Dauerbetriebstemperatur.<sup>[423,424]</sup> Zudem zeichnet sich MACOR® durch eine hohe chemische Resistenz aus und ist beständig gegenüber elektromagnetischer Strahlung. Des Weiteren ist es elektrisch nichtleitend und weist bei thermischer Belastung eine vergleichsweise geringe Wärmeausdehnung auf. Nicht zuletzt auch aufgrund seiner guten mechanischen Bearbeitbarkeit wurde MACOR® gewählt. Um eine effektive Ableitung entstehender Wärmeenergie von der Entladungszone über den MACOR®-Kern an die Umgebungsluft zu ermöglichen, wurde der MACOR®-Zylinder in einen Messingmantel eingesetzt; hierbei wurde Messing gegenüber Edelstahl favorisiert, da erstgenanntes eine höhere thermische Leitfähigkeit  $\kappa$  aufweist ( $\kappa_{\text{Edelstahl, V2A}} = 15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (20 °C)<sup>[425]</sup>;  $\kappa_{\text{Messing}} = 123 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (20 °C)<sup>[426]</sup>) und mechanisch leichter zu bearbeiten ist. Der Fokus bei der technischen Umsetzung lag auf der Erzielung einer hinreichend großen Kontaktfläche zwischen der Außenseite des MACOR®-

Zylinders und der Innenseite des Messingmantels, um eine effektive Wärmeleitung zu gewährleisten.

Der Messingmantel weist eine Gesamtlänge von 7 mm auf. Am probenzuführungsseitigen Ende des Messingmantels ist ein Kugelschliff (Größe S13; DIN 12244) eingearbeitet, der beispielsweise die Kopplung mit einer Zyklonsprühkammer gestattet, um feuchte Aerosole in den Nachglühbereich einzubringen. Der Außendurchmesser des Messingkörpers beträgt 20 mm. Der MACOR®-Zylinder wurde in eine Öffnung des Messingmantels, welche einen Durchmesser von 10 mm umfasst, eingesetzt und über drei in den Messingmantel eingeschraubte Gewindestifte in einem radialen Abstand von ca. 60 ° fixiert (Abbildung 4.1). Zur Fixierung der zur elektrischen Kontaktierung verwendeten Bauteile und der Kapillaren wurde der FAPA-Körper mit Bohrungen versehen, deren Bemaßungen in Abbildung 4.2 gezeigt sind.



**Abbildung 4.2:** Querschnittsdarstellung des *halo*-FAPA-Körpers unter Angabe von Längenmaßen der im Körper realisierten Bohrungen. Für die Führung der Kapillaren relevante Segmente und deren räumliche Maße sind rot markiert.

Die erste Bohrung im MACOR®-Körper (Durchmesser: 3,20 mm) erstreckt sich ausgehend vom zylindrischen Ende über eine Länge von 8 mm; diese Bohrung dient zur Führung der äußeren Kapillare, welche durch eine sich daran anschließende Bohrung (Durchmesser: 2,50 mm) begrenzt wird. Die letztgenannte Bohrung weist eine Länge von 5,5 mm auf. Hieran schließt sich eine weitere Bohrung (Durchmesser: 1,50 mm) über eine Länge von 18,5 mm, die zur Führung der inneren Kapillare dient. Abschließend folgt eine weitere Bohrung (Durchmesser: 1,00 mm) mit einer Länge von 4 mm durch das MACOR®-Segment und über 34,2 mm durch den Messingmantel hindurch bis zum kugelschliffseitigen Ende des Körpers; durch den verringerten Durchmesser dieser Bohrung wird die räumliche Position

der inneren Kapillare begrenzt. Eine orthogonal zur inneren Kapillare im Messingmantel eingearbeitete Gewindebohrung ermöglicht die Fixierung einer Kontaktstiftführung aus Vespel®, an die sich eine Bohrung (Durchmesser: 1,60 mm) zur Führung eines Edelstahlstiftes anschließt; mit Hilfe des Edelstahlstiftes wird die innere Kapillare über eine Krokodilklemme elektrisch kontaktiert, wobei die Fixierung des Edelstahlstiftes innerhalb der Vespel®-Führung mit einer Madenschraube realisiert wird. Des Weiteren ist eine Schrägbohrung (Durchmesser 4 mm) in den Vespel®-Körper eingearbeitet, welche die Kopplung mit einem Verbindungsstück und die Einbringung des *make-up*- und Trärgases in den Entladungsbereich ermöglicht; über diese Öffnung wird der Probeneintrag in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA realisiert.

In Anlehnung an den von HEIDKE konzipierten Aufbau des *halo*-FAPA-Körpers<sup>[15]</sup> wird die räumliche Ausdehnung der Entladung durch die Länge der inneren Kapillare bestimmt, was eine technisch leicht realisierbare Einflussnahme auf die Leistungsdichte des Plasmas gestattet (Kapitel 5.1.3.7). Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete äußere Kapillare (Edelstahl V2A; AD: 3,20 mm, ID: 2,40 mm) wies eine Länge von 15,0 mm auf. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden innere Kapillaren (Edelstahl V2A; AD: 1,50 mm, ID: 1,00 mm) mit Längen von 25,0 mm, 27,0 mm und 29,0 mm verwendet. Unter Verwendung von Gleichung (4.1) lässt sich das mit der Kapillarlänge korrespondierende Entladungsvolumen  $V_D$  über die Differenz der Volumina der äußeren Kapillare im Entladungsbereich  $V_{\text{außen}}$  und der inneren Kapillare im Entladungsbereich  $V_{\text{innen}}$  auf Basis des Innendurchmessers der äußeren Kapillare  $d_{\text{außen}}$ , des Außendurchmessers der inneren Kapillare  $d_{\text{innen}}$  und der Längenausdehnung der Entladung  $l_D$  abschätzen.

$$V_D = V_{\text{außen}} - V_{\text{innen}} = \left[ \left( \frac{d_{\text{außen}}}{2} \right)^2 - \left( \frac{d_{\text{innen}}}{2} \right)^2 \right] \cdot \pi \cdot l_D \quad (4.1)$$

Die Longitudinalausdehnung der Entladung kann aus der Summe der in Abbildung 4.2 dargestellten Bohrungslängen und unter Kenntnis der Kapillarlänge  $l_{\text{Kapillare}}$  (mm) berechnet werden (Gleichung (4.2)).

$$l_D = l_{\text{Kapillare}} - (18,5 + 5,5) \text{ mm} \quad (4.2)$$

Unter Kenntnis der Stromstärke  $I$  und der Spannung  $U$  kann die elektrische Leistung  $P$  gemäß

$$P = U \cdot I \quad (4.3)$$

berechnet werden. Die Kenntnis der elektrischen Leistung wiederum bietet die Grundlage zur Berechnung der Plasmaleistungsdichte  $\Phi_{\text{Plasma}}$ :

$$\Phi_{\text{Plasma}} = \frac{P}{V_D} = \frac{U \cdot I}{V_D} \quad (4.4)$$

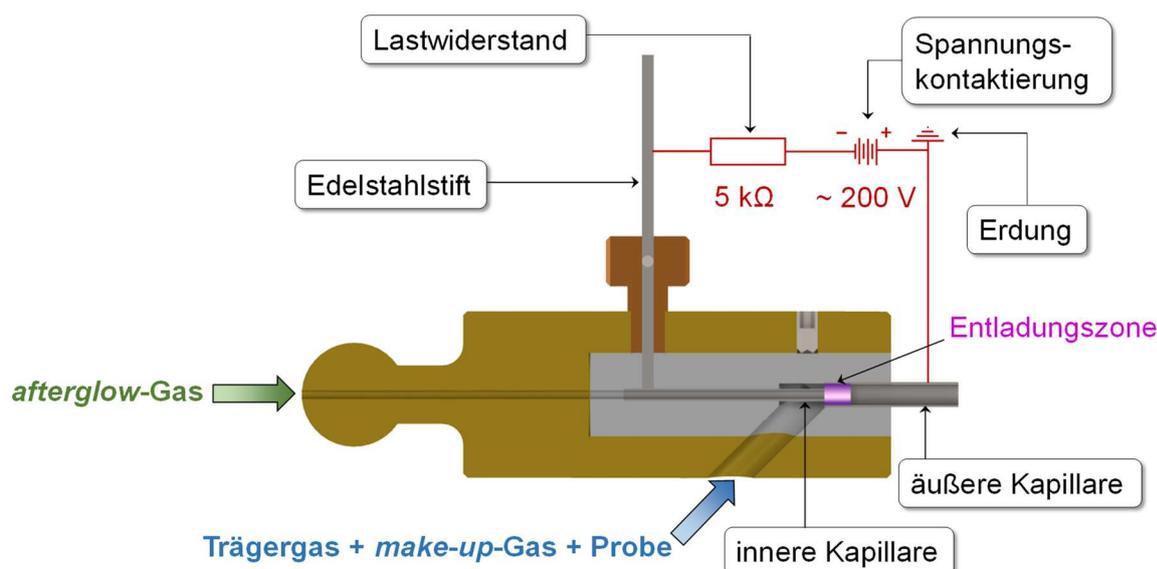
Experimentell lässt sich diese im Falle des aktuell verwendeten Aufbaus der *halo*-FAPA über die Länge der inneren Kapillare beeinflussen. Aus Gleichung (4.4) geht hervor, dass zur Abschätzung der Plasmaleistungsdichte die elektrische Spannung sowie die Stromstärke, als auch das Entladungsvolumen  $V_D$  vonnöten sind, wobei letztgenanntes unter Zuhilfenahme der geometrischen Daten der Kapillaren mit Hilfe von Gleichung (4.1) (Kapitel 4.3) abgeschätzt werden kann. Unter Verknüpfung von Gleichung (4.1), Gleichung (4.2) und Gleichung (4.4) ergibt sich die nachfolgende Gleichung (4.5), worin der Zusammenhang zwischen der Plasmaleistungsdichte  $\Phi_{\text{Plasma}}$  und der Länge der inneren Kapillare  $l_{\text{Kapillare}}$  ersichtlich wird.

$$\Phi_{\text{Plasma}} = \frac{4 \cdot U \cdot I}{(d_{\text{außen}}^2 - d_{\text{innen}}^2) \cdot \pi \cdot (l_{\text{Kapillare}} - 24 \text{ mm}) \cdot 10^6} [\text{mW} \cdot \mu\text{L}^{-1}] \quad (4.5)$$

Die Bearbeitungsprozesse der Kapillaren, welche das Schneiden und Schleifen dieser beinhalteten, wurden von der feinmechanischen Werkstatt der Johannes Gutenberg-Universität durchgeführt. Wie auch in den Vorgängerarbeiten<sup>[153,154]</sup> wird an der inneren Kapillare ein negatives Potenzial angelegt, während die äußere Kapillare auf Erdpotenzial gehalten wird. Ein Labornetzteil dient zur elektrischen Versorgung eines Hochspannungsteils, mit dessen Hilfe die Transformation der Niederspannung in eine Hochspannung realisiert wird; der Stromfluss wird über einen Hochspannungslastwiderstand (5 kΩ) begrenzt.

Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau bietet die Möglichkeit, die Probe entweder in die schräge Bohrung über den Bereich zwischen den Kapillaren in die Entladungszone („äußerer Kanal“) oder über den Kugelschliff durch die innere Kapillare in den Nachglühbereich („innerer Kanal“) einzutragen. Hierdurch wird ein hohes Maß an Flexibilität in Bezug auf die analytische Fragestellung erreicht. Wenn die *halo*-FAPA als Anregungsquelle verwendet wird (*halo*-FAPA-OES), erfolgt der Probeneintrag in den Entladungsbereich; das durch den inneren Kanal fließende He wird in diesem Fall als

*afterglow*-Gas bezeichnet. Soll die *halo*-FAPA hingegen als Ionisationsquelle für die Molekülionenmassenspektrometrie verwendet werden (*halo*-FAPA-MS), so muss die Probe über den inneren Kanal in den Nachglühbereich eingebracht werden; in diesem Fall fungiert das durch den Entladungsbereich fließende He als Plasmagas und das Gas, welches die Probe durch den inneren Kanal befördert, stellt das Trägergas dar. Abbildung 4.3 zeigt den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *halo*-FAPA-Aufbau.



**Abbildung 4.3:** Querschnitt-Darstellung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *halo*-FAPA-Aufbaus (*halo*-FAPA-OES) unter Angabe der für die elektrische Kontaktierung relevanten Bauteile und unter Indizierung der Entladungszone.

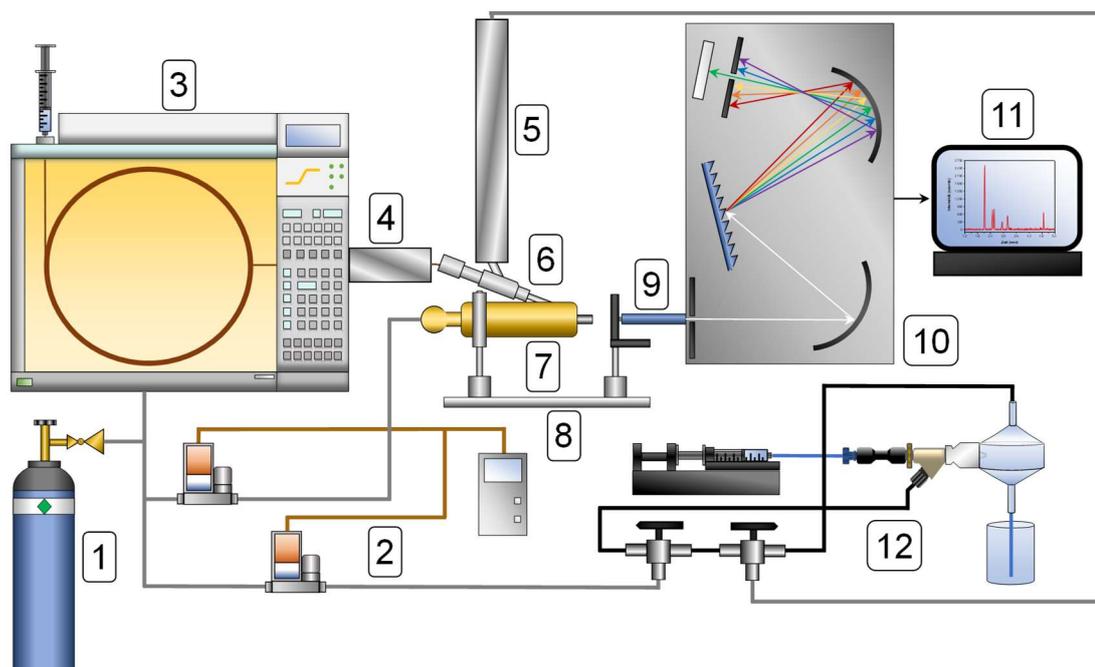
### 4.3 Messaufbau und experimentelle Vorgehensweise

Die experimentellen Studien wurden mit Hilfe von zwei Versuchsaufbauten durchgeführt, die aufgrund der Verwendung verschiedener Probenzuführungssysteme mit einer unterschiedlichen experimentellen Vorgehensweise und Unterschieden im Hinblick auf die Auswertung der analytischen Messdaten verbunden waren. In den nachfolgenden Abschnitten 4.4.1 und 4.4.2 soll der jeweilige Versuchsaufbau präsentiert und die mit den jeweiligen Versuchsaufbauten verknüpfte Versuchsdurchführung und -auswertung beschrieben werden. Der erste Abschnitt 4.4.1 beginnt mit Erläuterungen zum Aufbau, welcher ein gaschromatographisches Trennsystem im Verbund mit der *halo*-FAPA-OES beinhaltet (GC-*halo*-FAPA-OES); im zweiten Abschnitt 4.4.2 folgen Ausführungen zum Versuchsaufbau, welcher die Methode der exponentiellen Verdünnung (engl. *exponential dilution*, ED) für die

Zuführung gasförmiger organischer Analyten in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA ausgenutzte (ED-*halo*-FAPA-OES).

### 4.3.1 GC-*halo*-FAPA-OES

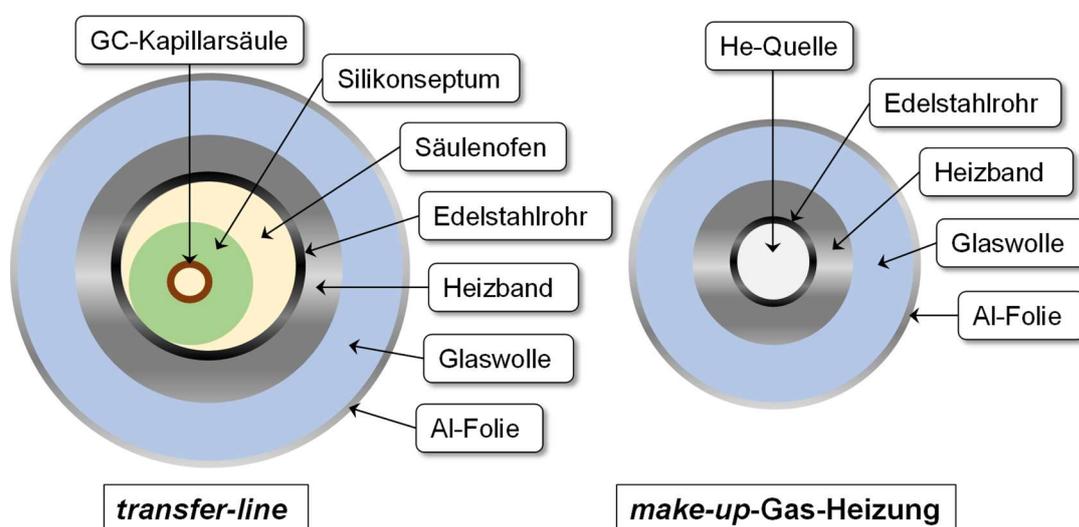
Zunächst soll der experimentelle Versuchsaufbau der GC-*halo*-FAPA-OES beschrieben werden, der in der nachfolgenden Abbildung 4.4 gezeigt ist.



**Abbildung 4.4:** Versuchsaufbau der GC-*halo*-FAPA-OES (nicht maßstabsgetreu). (1) He-Quelle; (2) MFCs und MFC-Steuereinheit; (3) gaschromatographisches Trennsystem (GC); (4) transfer-line; (5) Vorrichtung zur Beheizung des make-up-Gases; (6) Y-Stück; (7) *halo*-FAPA; (8) optische Bank; (9) Lichtleiter; (10) Emissionsspektrometer; (11) Auswerteeinheit; (12) System zur Realisierung einer Aerosol-assistierten Kapillarreinigung, bestehend aus elektronischer Spritzenpumpe, Zerstäuber, Sprühkammer und Abfallgefäß.

In dieser Arbeit diente He (1) sowohl als Trägergas für die GC, wurde aber auch als *make-up*- und *afterglow*-Gas für den Betrieb der *halo*-FAPA verwendet. Die Flussraten des *make-up*- und *afterglow*-Gases wurden mit Hilfe von Massendurchflussreglern (engl. *mass-flow-controller*, MFC) unter Verwendung einer elektronischen Steuereinheit (2) begrenzt. Zur Gasführung wurden Edeldrohre (V2A; Außendurchmesser: 1/8 Zoll) verwendet, die durch Klemmringschraubsysteme (Swagelok) überbrückt wurden. Die mit Hilfe einer gasdichten Spritze in das gaschromatographische Trennsystem (GC) (3) überführte Probenflüssigkeit wurde vaporisiert und in ihre Probenbestandteile aufgetrennt. Die Kapillarsäule

zum Transport der separierten gasförmigen organischen Komponenten in die Entladungszone der *halo*-FAPA wurde durch eine beheizte und thermisch isolierte *transfer-line* (4) geführt, um eine Kondensation organischen Aerosols innerhalb der GC-Säule zu vermeiden und somit das Risiko für kondensationsbedingte *memory*-Effekte zu verringern. Um die Gefahr der *memory*-Effekte durch Kondensation von organischem Aerosol auf dem Weg von der GC in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA weiter zu minimieren, wurde das *make-up*-Gas durch ein beheiztes und thermisch isoliertes Edelstahlrohr (5) geführt; durch die Erwärmung des *make-up*-Gases sollte die Beheizung des sich außerhalb der *transfer-line* befindlichen Säulensegmentes der GC erreicht werden. Zur Visualisierung des technischen Aufbaus der *transfer-line* und der Vorrichtung zur Beheizung des *make-up*-Gases ist in Abbildung 4.5 jeweils eine schematische Querschnittsdarstellung mit den relevanten Bauteilen gezeigt.

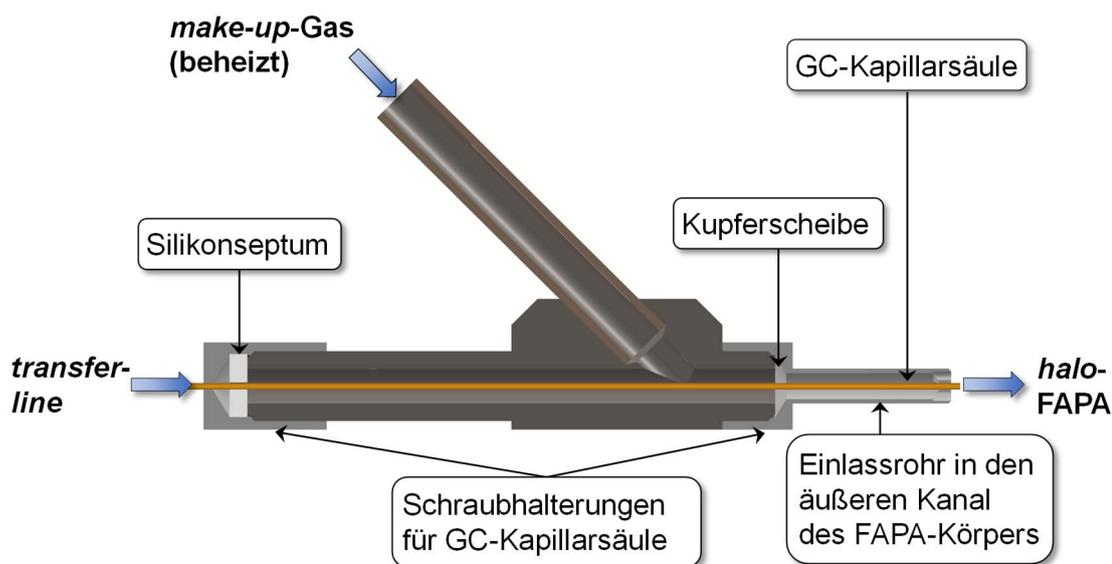


**Abbildung 4.5:** Querschnittsansicht der im Rahmen der GC-*halo*-FAPA-OES-Experimente verwendeten *transfer-line* (links) und der Vorrichtung zur Beheizung des *make-up*-Gases (rechts) unter Angabe relevanter Bauteile. Die Größenverhältnisse entsprechen nicht den realen Gegebenheiten.

Die Erwärmung der GC-Kapillarsäule innerhalb der *transfer-line* wurde indirekt durch eine Beheizung des Edelstahlrohres unter Nutzung eines Heizbandes erreicht. Das Edelstahlrohr hatte eine Länge von ca. 26 cm und wies einen Innendurchmesser von ca. 3,5 cm auf. Über die Länge des Rohres wurde die Kapillare mit vier Silikonsepten versehen; dies diente der Verhinderung eines direkten Kontaktes der GC-Kapillarsäule mit der beheizten Edelstahlrohrwandung, wodurch einer Beschädigung des Dünnsfilms der Kapillarsäule infolge von *hot spots* vorgebeugt werden sollte. Zur Thermoisolation wurde das Heizband mit einer Schicht Glaswolle ummantelt, die mit Al-Folie mechanisch fixiert wurde. Die

Beheizung des *make-up*-Gases wurde auf ähnlichem Wege realisiert. Hierbei wurde ein Heizband um das Edelstahlrohr gewickelt, welches das *make-up*-Gas führte, wobei zur Thermoisolation erneut Glaswolle verwendet wurde, die mit Hilfe von Al-Folie fixiert wurde. Die Temperatureinstellung des jeweiligen Heizbandes wurde mit Hilfe eines Netzteils realisiert.

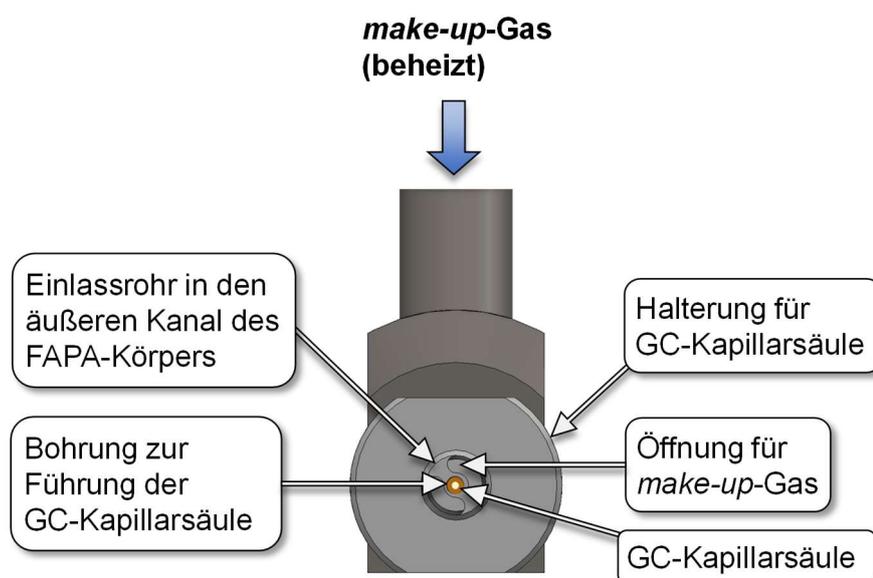
Zur Führung der GC-Kapillarsäule im äußeren Kanal des *halo*-FAPA-Körpers wurde ein Y-Stück aus Edelstahl (6) verwendet, welches von der feinmechanischen Werkstatt gefertigt wurde und die Zuführung des erwärmten *make-up*-Gases in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA gestattete. Die Wahl von Edelstahl lag in seiner vergleichsweise hohen thermischen Leitfähigkeit begründet, welche eine effektive Wärmeübertragung von dem zur Beheizung des Edelstahlrohres verwendeten Heizband auf das durch das Y-Stück geführte Segment der GC-Kapillarsäule gewährleisten sollte; hierzu wurde das Y-Stück zusätzlich mit Glaswolle thermisch isoliert. Abbildung 4.6 zeigt die seitliche Querschnittansicht des Y-Stückes unter Angabe wichtiger Bauteile.



**Abbildung 4.6:** Seitliche Querschnittansicht des zur Kopplung von GC und *halo*-FAPA verwendeten Y-Stückes unter Angabe relevanter Bauteile.

Das Y-Stück bestand aus einem Edelstahlkörper (V2A), der sowohl GC- als auch FAPA-seitig mit einem Schraubgewinde versehen war; an diesen wurden Überwurfmutter aus Edelstahl fixiert, die als Halterungen für die GC-Kapillarsäule fungierten und deren Führung in Richtung der Entladungszone gewährleisteten. Zur Minimierung von Undichtigkeiten wurde am GC-seitigen Ende ein Silikonseptum zwischen Edelstahlkörper und Überwurfmutter eingespannt. Sowohl das Silikonseptum als auch die Kupferscheibe stellen kostengünstige Bauteile dar, die im Falle eines Kapillartausches ohne hohen Kostenaufwand

ersetzt werden können. Die FAPA-seitige Kapillarhalterung stellte ein kritisches Bauteil dar, da sie die Kapillare zentriert im äußeren Kanal des FAPA-Körpers führen und zudem ein minimales Totvolumen zwischen Kapillaröffnung und Entladungszone gewährleisten musste. Abbildung 4.7 zeigt eine Frontalansicht des der Entladungszone der *halo*-FAPA (7) zugewandten Endes des Y-Stückes.



**Abbildung 4.7:** Frontalansicht des *halo*-FAPA-seitigen Endes des Y-Stückes, welches in dieser Arbeit zur Kopplung von GC und *halo*-FAPA verwendet wurde.

In das Halterungsrohr zum Einlass der Kapillarsäule in den äußeren Kanal des FAPA-Körpers waren endseitig Öffnungen zum Durchlass des erwärmten *make-up*-Gases eingearbeitet. Zur Fixierung der Kapillarsäule diente ein Verbindungssteg, der mittig mit einer Bohrung zur Führung der GC-Kapillare versehen war und somit einen zentrierten Eintrag des GC-Eluats in die Entladungszone gewährleisten konnte. Die horizontale Länge des verwendeten Y-Stückes betrug insgesamt 8,5 cm. Die Länge des *halo*-FAPA-seitigen Einlassrohres bemasste sich auf etwa 2 cm, sodass dieses eine ausreichende Eindringtiefe in den äußeren Kanal des *halo*-FAPA-Körpers gewährleisten konnte und somit eine Minimierung des Totvolumens zwischen GC-Kapillare und Entladungszone erzielt werden konnte.

Die ausgehend vom Entladungsbereich der *halo*-FAPA emittierte elektromagnetische Strahlung wurde über einen Lichtwellenleiter (9) in ein Emissionsspektrometer (10) eingekoppelt. Der Lichtleiter war in eine entlang von drei Raumachsen ausrichtbare Plattform eingeschraubt und sowohl der *halo*-FAPA-Körper als auch die Halterung für den Lichtwellenleiter waren mit einer optischen Bank verbunden (8). Um einer Beschädigung des Lichtleiters durch das erwärmte Plasmagas vorzubeugen, wurde ein Quarzfenster vor dem

Lichtleitereingang fixiert. Im Rahmen der GC-*halo*-FAPA-OES-Experimente wurde das „Activa M“ als Emissionsspektrometer (10) verwendet, welches ein spektrales Auflösungsvermögen von unter 0,018 nm besitzt und einen observierbaren spektralen Bereich von 180 nm bis 800 nm aufweist.<sup>[427]</sup>

Die Gasführung für den *make-up*-Gasstrom wurde so konzipiert, dass über die Einstellung zweier Dreiwegehähne eine Führung des *make-up*-Gases wahlweise direkt in das Y-Verbindungsstück, oder durch ein Zerstäuber-Sprühkammer-System (12) möglich war. Dies ermöglichte die Durchführung einer Aerosol-assistierten Kapillarreinigung zur Entfernung von Kohlenstoffablagerungen, welche sich im Zuge des Eintrags organischer Proben in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA auf diesen bildeten; die Durchführung der Reinigung ist im Abschnitt 4.4 beschrieben und Ergebnisse der Untersuchungen im Hinblick auf deren Tauglichkeit werden im Kapitel 5.1.2 beleuchtet. Zur Gasführung wurden Edelstahlrohre (V2A; AD: 1/8 Zoll) verwendet, die mit Hilfe von Klemmringschraubsystemen verbunden wurden.

Da die *halo*-FAPA-OES als Anregungs- und Detektionssystem zur Bestimmung kohlenstoffbasierter Verbindungen verwendet werden sollte, wurden alle ermittelten Güteziffern auf die Kohlenstoffmenge  $m_C$  des jeweiligen Analyten bezogen. Zur Berechnung der Kohlenstoffmenge musste neben dem Volumen  $V_{\text{Analyt}}$ , der Dichte  $\rho_{\text{Analyt}}$  und der Reinheit  $F_{\text{Reinheit}}$  der Flüssigkeit auch der molekulare Kohlenstoffanteil berücksichtigt werden, der sich aus der molaren Masse des Kohlenstoffs  $M_C = 12,011 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[166]</sup>, der Molekülmasse des Analyten  $M_{\text{Analyt}}$  und der Zahl der Kohlenstoffatome  $N_C$  des jeweiligen Analyten zusammensetzt. Gleichung (4.6) zeigt die Formel zur Berechnung der Kohlenstoffmenge.

$$m_C = \frac{\rho_{\text{Analyt}} \cdot V_{\text{Analyt}} \cdot F_{\text{Reinheit}} \cdot M_C \cdot N_C}{M_{\text{Analyt}}} \quad (4.6)$$

Vor der Quantifizierung wurde die ermittelte Signalintensität bei der interessierenden Wellenlänge untergrundkorrigiert; hierzu wurde die Signalintensität des Untergrundes über den Zeitraum von einigen Sekunden gemittelt und von der Brutto-Signalintensität subtrahiert, um die Netto-Signalintensität zu erhalten. Zur Bestimmung der Netto-Fläche eines chromatographischen Signals wurden die Integrationsgrenzen so gewählt, dass diese den Zeitraum vom linken Fuß des Signals bis zum rechten Fuß des Signals an der Basislinie umfassten.

Im Zuge der Entwicklung und Optimierung einer Methode zur Trennung von kohlenwasserstoffbasierten Substanzen in einer simulierten Probe – bestehend aus 1-Heptin, Benzol, Cyclohexen, *n*-Octan und Toluol in *n*-Hexan (10 % v/v) (Kapitel 5.6.1) – wurden

definierte Volumina dieser in das GC-System eingebracht. Die Wahl einer Volumenkonzentration von 10 % kann wie folgt begründet werden: Zur Erzielung einer hohen chromatographischen Signalgüte wurde das Prinzip des *solvent-trapping* ausgenutzt. In diesem Fall wird die initiale Ofentemperatur so gewählt, dass diese unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels liegt. Hierdurch kann die Kondensation der im Einlasssystem verdampften gasförmigen Analyten in einer schmalen Zone im Anfangsbereich der Säule forciert werden. Im Zuge des chromatographischen Trennprozesses werden auf diese Weise scharfe chromatographische Signale erhalten; Voraussetzung hierfür ist jedoch ein Konzentrationsüberschuss des Lösungsmittels gegenüber den in der Probe solvatisierten Analytkomponenten.<sup>[6]</sup>

Die Bestimmung einiger mittels GC-*halo*-FAPA-OES erzielbarer Güteziiffern für Cyclohexen, Benzol, *n*-Octan und Toluol (Kapitel 5.6.2) erfolgte auf der Basis eines Gemisches, welches die Komponenten 1-Heptin, Cyclohexen, Benzol, Toluol und *n*-Octan sowie *n*-Hexan als Lösungsmittel enthielt. Die Quantifizierung von Cyclohexen, Benzol, Toluol und *n*-Octan in einer simulierten Probe mit den zuvor genannten Komponenten erfolgte unter Anwendung einer internen Standardisierung mit Hilfe von 1-Heptin als internem Standard. Die Stammlösung, welche die in Tabelle 4.4 aufgeführten Analyten und den internen Standard 1-Heptin mit den zugehörigen Massenkonzentrationen an Kohlenstoff  $\beta_c$  in der jeweiligen Probenlösung enthielt, diente zur Herstellung von fünf Standardlösungen mit den in der darauffolgenden Tabelle 4.5 angegebenen Massenkonzentrationen  $\beta_c$ ; die in Tabelle 4.5 angegebenen Standardlösungen wurden zur Bestimmung der mittels GC-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten, linearen Arbeitsbereiche und Nachweisgrenzen für die aufgeführten Analyten herangezogen.

**Tabelle 4.4:** Stammlösung zur Herstellung der in Tabelle 4.5 angegebenen Standardlösungen.

	$\beta_c$ ( $10^{-5} \text{ g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ )					
	<i>n</i> -Hexan	1-Heptin	Cyclohexen	Benzol	Toluol	<i>n</i> -Octan
Stammlösung	15,6	12,7	14,4	14,2	10,6	15,6

**Tabelle 4.5:** Zur Kalibration der GC-*halo*-FAPA-OES verwendete Standardlösungen, die aus der Stammlösung mit den in Tabelle 4.4 aufgeführten Analytkonzentrationen hergestellt wurden. 1-Heptin diente als interner Standard und wurde den jeweiligen Standardlösungen zugesetzt.

$\beta_c (10^{-5} \text{ g} \cdot \mu\text{L}^{-1})$						
Standard	<i>n</i> -Hexan	1-Heptin	Cyclohexen	Benzol	Toluol	<i>n</i> -Octan
1	2,28	4,65	1,85	2,10	2,07	1,55
2	3,91	4,82	3,18	3,60	3,55	2,67
3	5,72	4,86	4,65	5,27	5,20	3,90
4	7,44	4,79	6,04	6,85	6,76	5,07
5	9,20	4,82	7,47	8,47	8,36	6,27

Zur Generierung einer Arbeitskurve mit sechs Datenpunkten wurden 0,7  $\mu\text{L}$  der jeweiligen Standardlösung sowie 1,4  $\mu\text{L}$  der Standardlösung 5 in das GC-System eingebracht. Zur Bestimmung der mittels GC-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Wiederfindungsraten (WFR) von den in der nachfolgenden Tabelle 4.6 gezeigten Analyten unter Heranziehung von Gleichung (3.77) (Kapitel 3.4.3) wurden 0,7  $\mu\text{L}$  der Probenlösung, welche die in der nachfolgenden Tabelle 4.6 aufgeführten Analyten mit den zugehörigen Massenkonzentrationen enthielt, in das GC-System eingebracht.

**Tabelle 4.6:** Probenlösung zur Bestimmung der mittels GC-*halo*-FAPA-OES erzielbaren WFR für Cyclohexen, Benzol, Toluol und *n*-Octan.

$\beta_c (10^{-5} \text{ g} \cdot \mu\text{L}^{-1})$						
	<i>n</i> -Hexan	1-Heptin	Cyclohexen	Benzol	Toluol	<i>n</i> -Octan
Probe	3,54	5,18	4,68	5,30	5,23	3,92

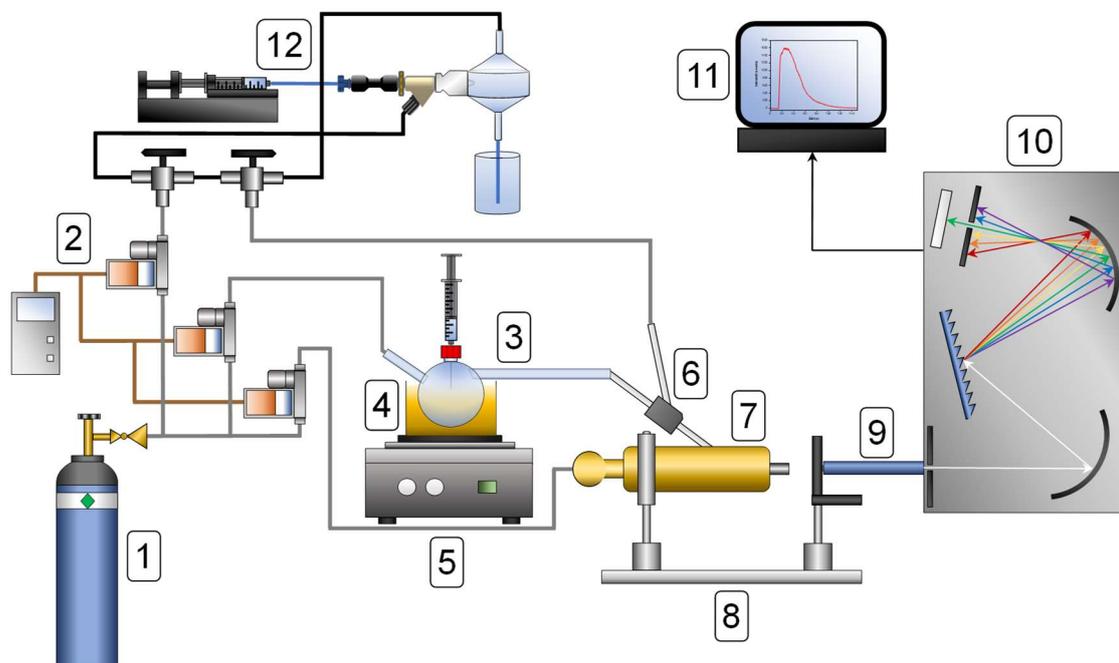
In der nachfolgend gezeigten Tabelle 4.7 sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Betriebsparameter der *halo*-FAPA sowie des GC- und des Spektrometersystems zusammengetragen.

**Tabelle 4.7:** Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Betriebsparameter der GC-*halo*-FAPA-OES.

<i>halo</i> -FAPA	
<i>make-up</i> -Gasflussrate	600 mL · min <sup>-1</sup>
<i>afterglow</i> -Gasflussrate	800 mL · min <sup>-1</sup>
Stromstärke	50 mA
Länge (innere Kapillare)	27,0 mm
<i>make-up</i> -Gasflussrate	600 mL · min <sup>-1</sup>
GC	
<i>split</i> -Verhältnis	30:1
Einlasstemperatur	160 °C
Ofen-Starttemperatur	60 °C
Ofen-Endtemperatur	140 °C
Heizrate	40 °C · min <sup>-1</sup>
Trägergasflussrate	5,6 mL · min <sup>-1</sup>
Spektrometer	
<i>acquisition time</i>	50 ms
Spektroskopisch genutzte Spezies	C <sub>2</sub>
Bandensystem	(0–0)-Bande ( $\Delta v = 0$ ); SWAN-System ( $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ )
Emissionswellenlänge	516,554 nm

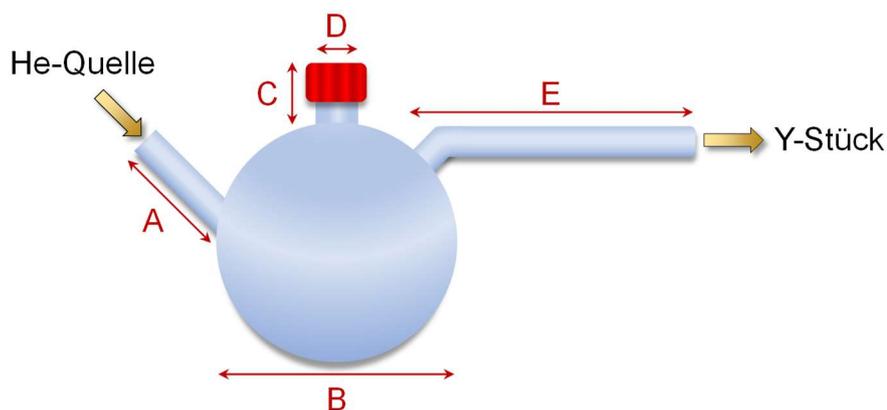
### 4.3.2 ED-*halo*-FAPA-OES

Abbildung 4.8 zeigt den Versuchsaufbau des verwendeten ED-*halo*-FAPA-OES-Systems.



**Abbildung 4.8:** Versuchsaufbau der ED-*halo*-FAPA-OES (nicht maßstabsgetreu). (1) He-Quelle; (2) MFCs und MFC-Steuereinheit; (3) Verdampfungszelle; (4) Sandbad; (5) Heizplatte; (6) Y-Stück; (7) *halo*-FAPA; (8) optische Bank; (9) Lichtleiter; (10) Emissionsspektrometer; (11) Auswertesystem; (12) System zur Realisierung einer Aerosol-assistierten Kapillarreinigung, bestehend aus elektronischer Spritzenpumpe, Zerstäuber, Sprühkammer und Abfallgefäß.

Im Rahmen der praktischen Experimente mit dem ED-*halo*-FAPA-OES-System wurden organische Solventien mit Hilfe einer gasdichten Spritze in eine von der glastechnischen Werkstatt des Departments Chemie der Johannes Gutenberg-Universität gefertigte Verdampfungszelle (3) eingebracht und vaporisiert. Die Verdampfungszelle befand sich in einem Sandbad (4), welches mit Hilfe einer Heizplatte (5) beheizt und dessen Temperatur mit einem Thermometer kontrolliert wurde; die Beheizung der Verdampfungszelle sollte die schnelle Vaporisation der Analyten gewährleisten. Eine schematische Darstellung des Aufbaus einer Verdampfungszelle mit den relevanten Längenparametern ist in der nachfolgenden Abbildung 4.9 gezeigt.



**Abbildung 4.9:** Schematische Darstellung einer im Rahmen des ED-*halo*-FAPA-OES-Aufbaus verwendeten Verdampfungszelle unter Angabe der für die jeweilige Verdampfungszelle repräsentativen Längenparameter  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  und  $E$  mit Bezug zu Tabelle 4.8.

Zur technischen Realisierung verschiedener Mischungsvolumina wurden Einhals-Rundkolben mit Nennvolumina  $V_{\text{Nenn}}$  von 5 mL, 10 mL und 20 mL verwendet, an deren gegenüberliegenden Seiten jeweils ein Glasrohr (Außendurchmesser: 4,0 mm; Innendurchmesser: 2,2 mm) angebracht wurde. Das in Abbildung 4.9 dargestellte linke Glasrohr ( $A = 5,5$  cm) diente der Zuführung des Trägergases, wohingegen das rechte Rohr ( $E = 11,5$  cm) die Überführung des Gemisches aus Trägergas und organischem Aerosol in ein Y-förmiges Verbindungsstück (6) gewährleisten sollte. Der ursprünglich an dem jeweiligen Rundkolben montierte Glashals wurde durch ein Glasrohr (AD: 1,8 cm; ID: 0,8 cm ( $D$ )) mit Schraubgewinde (Typ GL14) ersetzt, um diesen mit einem Schraubdeckel verschließen zu können; zwischen dem Schraubdeckel und der Oberkante des Glasrohres wurde ein Silikonseptum eingespannt, welches die Abdichtung des Kolbens von der Umgebung gewährleisten und die Injektion der Probe in den Kolben gewährleisten sollte. Die Länge des Rohres lag im Falle aller Kolben bei ca. 1,6 cm ( $C$ ), wobei durch die Anbringung eines möglichst kurzen Glashalses eine Minimierung des Totvolumens  $V_d$  erzielt werden konnte. Das Totvolumen wurde mit Hilfe von Gleichung über das Volumen eines Zylinders

$$V_d = \pi \cdot D^2 \cdot C \quad (4.7)$$

angenähert, wodurch sich dieses auf etwa 0,8 mL bestimmen ließ. Um die zur Berechnung der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten ermitteln zu können, war die Kenntnis des Mischungsvolumens (Gleichung (4.8)) vonnöten. Dieses wurde auf Basis des Volumens der Verdampfungszelle  $V_c$  unter Verwendung des Innendurchmessers der

jeweiligen Verdampfungszelle  $B$  rechnerisch über das Volumen einer Kugel gemäß folgender Gleichung (4.8) angenähert:

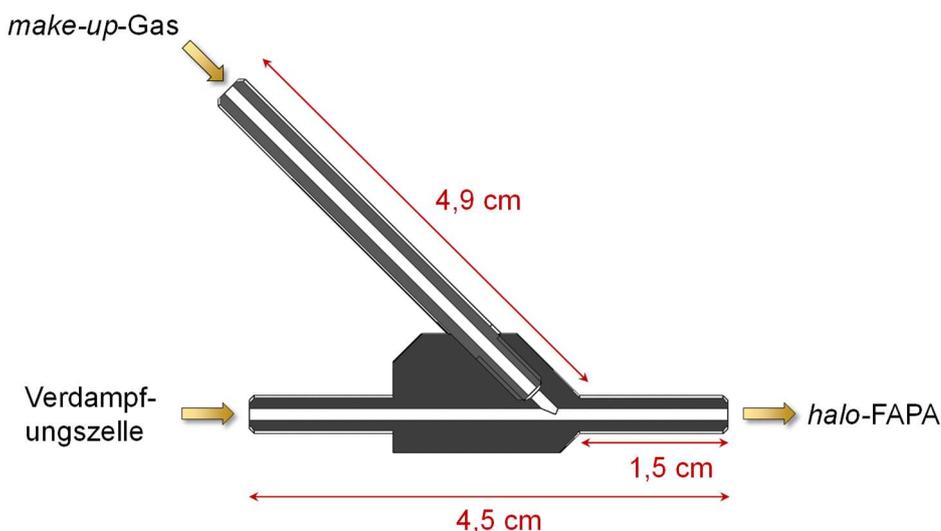
$$V_c = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot B^2 \quad (4.8)$$

In Tabelle 4.8 sind die experimentell ermittelten Längenparameter und die auf Basis dieser berechneten Mischungsvolumina der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Verdampfungszellen mit Nennvolumina von 5 mL, 10 mL und 20 mL zusammengetragen.

**Tabelle 4.8:** Werte der Längenparameter  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  und  $E$  des jeweiligen Kolbens unter Angabe des Nennvolumens  $V_{\text{Nenn}}$  und des mit Hilfe von Gleichung (4.8) berechneten Volumens  $V_c$  mit Bezug zu Abbildung 4.9.

$V_{\text{Nenn}}$ (mL)	5	10	20
$A$ (cm)	5,5	5,5	5,5
$B$ (cm)	2,7	3,1	3,9
$C$ (cm)	1,6	1,6	1,6
$D$ (cm)	0,8	0,8	0,8
$E$ (cm)	11,5	11,5	11,5
$V_c$ (mL)	4,8	8,2	18,8

Der im Rahmen der Vaporisation entstandene gasförmige Analyt wurde vor der Einbringung in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA zunächst in ein Y-förmiges Verbindungsstück (6) überführt, welches die Zuführung des *make-up*-Gases ermöglichte. Das Y-Stück bestand aus einem Körper aus Polyetheretherketon (PEEK), der zwei in einem 45 °-Winkel angeordnete PEEK-Rohre (AD: 4,0 mm; ID: 2,2 mm) miteinander verbindet. Das Rohr, welches das *make-up*-Gas führte, wies eine Gesamtlänge von 4,9 cm auf; das trägergasführende Rohr war insgesamt 4,5 cm lang, wobei das horizontale Rohrsegment ab dem Verknüpfungspunkt beider Rohre bis zum FAPA-seitigen Ende eine Länge von etwa 1,5 cm aufwies (Abbildung 4.10).



**Abbildung 4.10:** Querschnittansicht des Y-förmigen Verbindungsstückes, das zur Kopplung von Verdampfungs-zelle und *halo-FAPA* im Falle der ED-*halo-FAPA*-OES-Experimente verwendet wurde.

Wie im Falle der GC-*halo-FAPA*-OES wurde die emittierte Strahlung der *halo-FAPA* über einen Lichtleiter (9) in ein Emissionsspektrometer (10) eingekoppelt. Im Rahmen der praktischen Experimente mit der ED-*halo-FAPA*-OES wurden zwei OES-Systeme verwendet. Für einen Teil der in Kapitel 5.1.1 dargestellten Ergebnisse wurde ein modulares Spektrometersystem des Modells „USB2000+“ der Ocean Optics GmbH verwendet, welches ein Auflösungsvermögen von 0,3 nm besaß. Der observierbare spektrale Bereich des Rahmen dieser Arbeit verwendeten „USB2000+“ umfasste 180 nm bis 520 nm.<sup>[399]</sup> Das zweite verwendete OES-System war das „Activa M“ (HORIBA GmbH); dieses wurde für quantitative Studien verwendet, da unter Verwendung dieses Spektrometersystems mittels ED-*halo-FAPA*-OES höhere Empfindlichkeiten erzielt wurden. Als Träger-, *make-up*- und *afterglow*-Gas diente He. Die zugehörigen Flussraten wurden mit Hilfe von MFCs unter Verwendung einer elektronischen Steuereinheit (2) begrenzt. Zur Gasführung wurden Edelstahlrohre und Kunststoffschläuche aus Polyethylen (PE) verwendet. Übergänge zwischen PE-Schläuchen, dem Einlass- und Auslassrohr der Verdampfungs-zelle sowie den Rohren des Y-Stückes wurden mit geeigneten Schlauchverbindern überbrückt, wohingegen Klemmringschraubsysteme für die Verbindung von Edelstahlrohren verwendet wurden.

Im Rahmen der mit dem ED-*halo-FAPA*-OES-System durchgeführten Experimente wurden definierte Volumina organischer Flüssigkeiten zwischen 0,10  $\mu\text{L}$  und 0,70  $\mu\text{L}$  in eine der Verdampfungs-zellen injiziert, wobei die Flüssigkeit verdampft und das entstehende Proben-aerosol durch das Trägergas in die Entladungszone der *halo-FAPA* überführt wurde. Zur Aufzeichnung des mit dem Probeneintrag korrespondierenden transienten Signals wurde die Signalintensität bei einer definierten Emissionswellenlänge mit Hilfe des „Activa M“-

Spektrometers aufgezeichnet. Im Falle des C<sub>2</sub>-Radikals wurde eine Wellenlänge von 516,554 nm ((0–0)-Bande im SWAN-System; Termübergang:  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) herangezogen; im Falle von CH wurde das transiente Signal bei einer Wellenlänge von 431,265 nm ((0–0)-Bande im System mit dem Termübergang  $A^2\Delta - X^2\Pi$ ) aufgezeichnet.

Die Kohlenstoffmassen wurden – analog zur Vorgehensweise im Zusammenhang mit den GC-*halo*-FAPA-OES-Experimenten – unter Heranziehung von Gleichung (4.6) berechnet. In Tabelle 4.9 sind die relevanten physikalischen Größen zur Berechnung der Kohlenstoffmasse für sämtliche, mittels ED-*halo*-FAPA-OES untersuchte Analyten zusammengetragen. Weiterhin ist die analytbezogene Massenkonzentration an Kohlenstoff  $\beta_{C, \text{Analyt}}$  angegeben, die aus dem Quotienten der Kohlenstoffmasse  $m_C$  und dem Flüssigkeitsvolumen  $V_{\text{Analyt}}$  berechnet wurde.

**Tabelle 4.9:** Parameter, die zur Berechnung der Kohlenstoffmasse im Falle der aufgeführten Analyten herangezogen wurden<sup>[428]</sup>, sowie die zugehörige Kohlenstoffkonzentration  $\beta_{C, \text{Analyt}}$ .

Analyt	$\rho_{\text{Analyt}}$ (g · mL <sup>-1</sup> )	$M_{\text{Analyt}}$ (g · mol <sup>-1</sup> )	$N_C$	$F_{\text{Reinheit}}$	$\beta_{C, \text{Analyt}}$ ( $\mu\text{g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ )
1-Hepten	0,697	98,19	7	0,97	579
1-Heptin	0,733	96,17	7	0,99	634
1-Hexen	0,678	84,15	6	0,99	575
1-Hexin	0,715	82,14	6	0,98	615
1-Penten	0,641	70,13	5	≥ 0,95	521
1-Pentin	0,691	68,12	5	0,99	603
1,4-Cyclohexadien	0,847	80,13	6	0,97	739
1,5-Hexadien	0,692	82,14	6	0,98	595
Benzol	0,874	78,11	6	≥ 0,995	804
Cyclohexan	0,776	84,16	6	0,997	665
Cyclohexen	0,811	82,15	6	> 0,99	704
<i>n</i> -Pentan	0,626	72,15	5	> 0,99	516
<i>n</i> -Heptan	0,680	100,21	7	> 0,99	564
<i>n</i> -Hexan	0,655	86,18	6	0,99	542
<i>n</i> -Octan	0,703	114,23	8	0,99	585
Toluol	0,865	92,14	7	0,998	788

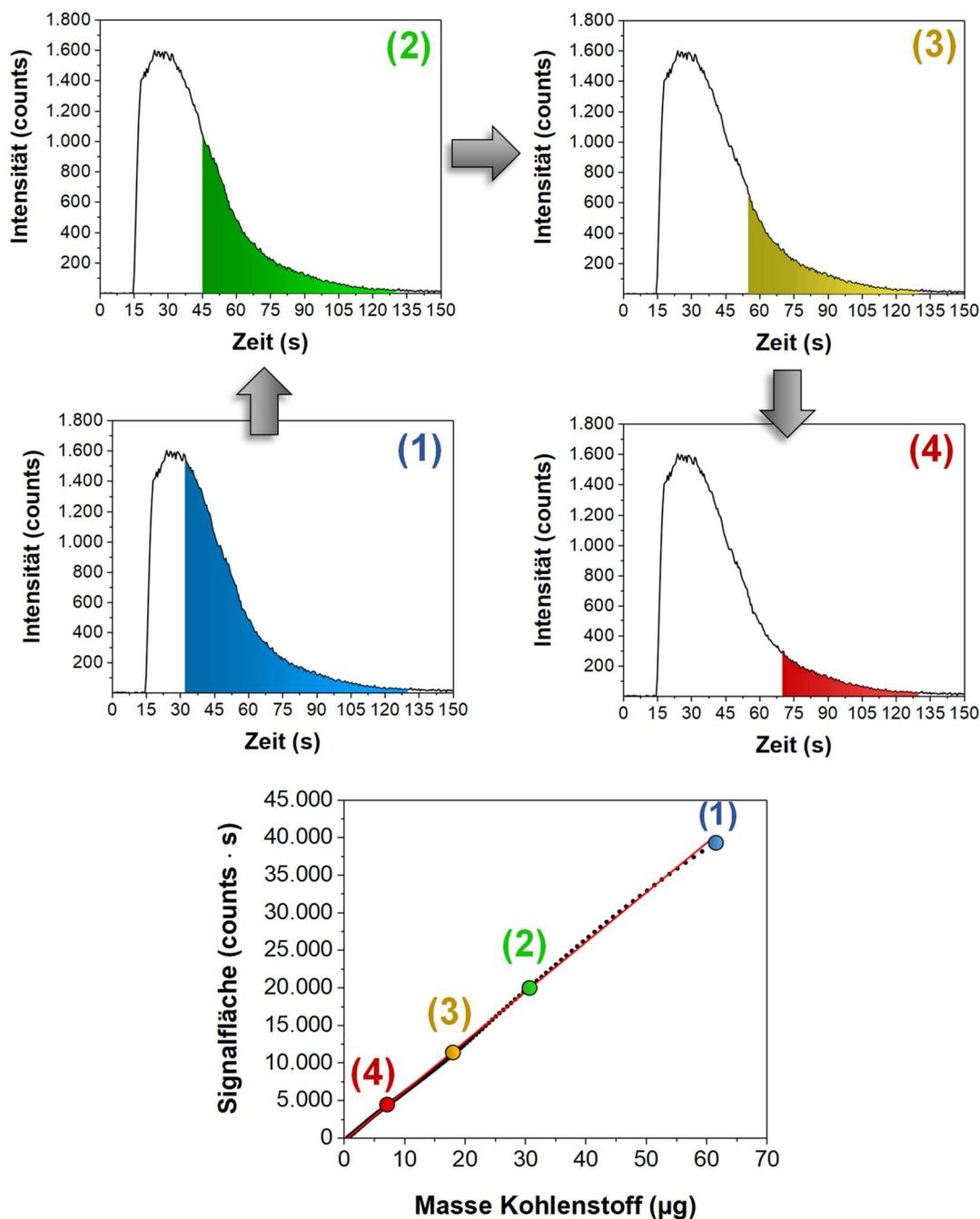
Um eine hinreichend schnelle Verdampfung der verschiedenen Analyten zu erzielen, wurde die Sandbadtemperatur zur Beheizung der Verdampfungszelle stets so hoch gewählt, dass diese oberhalb des Siedepunktes des untersuchten Analyten lag. Im Rahmen einiger

Studien wurde *n*-Hexan als Modellanalyt für organische Flüssigkeiten verwendet, da dieser eine vergleichsweise geringe Siedetemperatur von etwa 69 °C<sup>[428]</sup> aufweist und sich somit unter moderatem technischem Aufwand verdampfen ließ. Tabelle 4.10 zeigt die mit den jeweiligen in die Verdampfungszelle eingetragenen Volumina an *n*-Hexan und deren korrespondierende Kohlenstoffmengen  $m_{C, n\text{-Hexan}}$  (Gleichung (4.6)), die im Rahmen dieser Arbeit relevant waren.

**Tabelle 4.10:** Volumina und korrespondierende, mit Hilfe von Gleichung (4.6) berechnete absolute Kohlenstoffmassen an *n*-Hexan, welche für die ED-*halo*-FAPA-OES-Experimente relevant waren.

$V_{n\text{-Hexan}}$ ( $\mu\text{L}$ )	$m_{C, n\text{-Hexan}}$ ( $\mu\text{g}$ )
0,10	54,2
0,14	75,9
0,18	97,6
0,26	140,9
0,34	184,3
0,42	227,7
0,50	271,0
0,70	379,4

Im Folgenden soll beschrieben werden, wie sich auf Basis eines mittels ED-*halo*-FAPA-OES generierten transienten Signals eine Regressionsgerade erzeugen lässt, welche zur Ermittlung der methodischen Empfindlichkeiten herangezogen werden kann; hierzu soll die nachfolgend gezeigte Abbildung 4.11 als Hilfestellung dienen.



**Abbildung 4.11:** Exemplarisches Schema zur Erzeugung einer Regressionsgeraden (rote Linie) auf Basis eines transienten Signals mit Hilfe der ED-*halo*-FAPA-OES. Die in den Signalen (1)–(4) dargestellten Signalflächen korrespondieren mit den farblich hervorgehobenen Datenpunkten (1)–(4) der Arbeitskurve.

Um ausschließlich die Netto-Signalintensität im Zuge der Auswertung zu berücksichtigen, wurde der spektrale Signaluntergrund der *halo*-FAPA bei der jeweiligen betrachteten Wellenlänge über einen Zeitraum von etwa 15 Sekunden vor dem Anstieg der Signalintensität gemittelt und der erhaltene Mittelwert von der einem jeden Datenpunkt zugehörigen Brutto-Signalintensität subtrahiert. Der Zeitrahmen der Integration zur Ermittlung der

Gesamtfläche des transienten Signals umfasste den Zeitpunkt der Flüssigkeitsinjektion bis zu dem Punkt, an dem die Signalintensität in Relation zur Maximalintensität auf einen Wert von fünf Prozent der maximalen Signalintensität abgesunken war; die auf diese Weise ermittelte Signalfläche  $A_{\text{ges}}$  entsprach der Gesamtmenge des in die Verdampfungszelle eingebrachten Analyten, beziehungsweise der damit korrespondierenden Kohlenstoffmenge  $m_{\text{ges}}$ . Der zeitliche Integrationsrahmen wurde so verkleinert, dass der Startzeitpunkt der Integration beim Beginn der abfallenden Signalflanke lag (Signal (1) in Abbildung 4.11). Die Kohlenstoffmenge, die mit dieser Signalfläche  $A_0$  korrespondierte, entsprach der zu Beginn des exponentiellen Abfalls vorliegenden Menge  $m_{\text{Beginn, ED}}$  („Startmenge“). Zur Berechnung dieser wurde der Quotient der Signalflächen  $A_0$  und  $A_{\text{ges}}$  („Signalflächenanteil“) gebildet und mit der bekannten Analyt- oder Kohlenstoffmasse des Analyten  $m_{\text{ges}}$  multipliziert (Gleichung (4.9)).

$$m_{\text{Beginn, ED}} = \frac{A_0}{A_{\text{ges}}} \cdot m_{\text{ges}} \quad (4.9)$$

Durch die Kenntnis von  $m_{\text{Beginn, ED}}$  konnte unter Zuhilfenahme der analytischen Grundgleichung der ED (Gleichung (3.52)) die Kohlenstoffmenge zu jedem Zeitpunkt  $m(t)$  berechnet werden. Die inkrementelle Verkleinerung der Signalfläche  $A_0$  in definierten Zeitintervallen lieferte den jeweiligen zur Kohlenstoffmenge proportionalen Signalflächenwert. Eine Auftragung der Signalfläche in Abhängigkeit der auf diese Weise ermittelten Kohlenstoffmenge ist beispielhaft in Abbildung 4.11 gezeigt. Die Steigung einer Regressionsgeraden auf Basis der so erzeugten Arbeitskurve entsprach der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeit unter den gewählten Betriebsbedingungen.

Tabelle 4.11 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems. Für eine Übersicht der zum Betrieb der *halo*-FAPA verwendeten Parameter wird auf die Tabelle 4.7 (Kapitel 4.3.1) verwiesen.

**Tabelle 4.11:** Betriebsparameter der ED-*halo*-FAPA-OES unter Angabe der für die Probenzuführung relevanten Parameter sowie spektroskopischer Kenndaten. Für eine Übersicht *halo*-FAPA-seitiger Betriebsparameter wird auf die Tabelle 4.7 verwiesen.

Probenzuführung	
Nominales Verdampfungszellvolumen	10 mL
Trägergasflussrate	20 mL · min <sup>-1</sup>
Sandbadtemperatur (im Falle des Eintrags von <i>n</i> -Hexan)	80 °C
Spektrometer	
<i>acquisition time</i>	250 ms
Spektroskopisch genutzte Spezies	C <sub>2</sub> , CH
Bandensysteme	C <sub>2</sub> : (0–0)-Bande ( $\Delta v = 0$ ), SWAN-System ( $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ); CH: (0–0)-Bande ( $\Delta v = 0$ ), $A^2\Delta - X^2\Pi$
Emissionswellenlängen	C <sub>2</sub> : 516,554 nm CH: 431,265 nm

#### 4.4 Durchführung der Kapillarreinigung

Im Zuge der durchgeführten Studien wurde eine Aerosol-assistierte Kapillarreinigungsstrategie erarbeitet und verwendet, die zum Ziel hatte, Kohlenstoffablagerungen von den als Elektroden fungierenden Kapillaren der *halo*-FAPA (theoretische Grundlagen der FAPA: Abschnitt 3.1.3; Aufbau der *halo*-FAPA: Abschnitt 4.3) zu entfernen. Das Prinzip dieses Ansatzes beruht auf der Erzeugung und Einbringung eines feuchten Aerosols mit einer oxidativen Komponente in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA; als Oxidans diente eine wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (15 % Wasserstoffperoxid (v/v)). Die Zuführung der Lösung mit der zuvor genannten Volumenkonzentration („Reinigungslösung“) zum Parallelpfadzerstäuber wurde mit Hilfe einer elektrischen Spritzenpumpe bewerkstelligt. Für die Zerstäubung der so hergestellten Lösung wurde ein Niedrigflusszerstäuber des Modells X-175 der Firma BURGNER Research Inc. verwendet, der auf dem Prinzip der Parallelpfadzerstäubung basiert (Kapitel 3.3.1.1). Das auf diese Weise erzeugte feuchte Aerosol passierte vor seiner Einbringung in die Entladungszone der *halo*-FAPA zunächst eine Zyklonsprühkammer, die ein Volumen von ca. 50 mL aufwies. Da der Flüssigkeitskanal des gewählten Zerstäubers anfällig für Verstopfungen durch Feststoffpartikel war, wurde der Ausgang der Spritze mit einem Spritzenvorsatzfilter versehen.

Die zuvor hergestellte Reinigungslösung wurde zunächst in eine Spritze überführt und die Schlauchverbindung zwischen Spritze und Zerstäuber dreimal mit der Reinigungslösung gespült. Die Dreiwege-Kugelhähne wurden so eingestellt, dass der *make-up*-Gasfluss durch das Zerstäuber-Sprühkammer-System erfolgte, wobei die Zerstäubergasflussrate auf einen Wert von  $1000 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  eingestellt wurde. Nach einer Wartezeit von etwa zwei Minuten wurde der Fördermechanismus der Spritzenpumpe mit einer Flüssigkeitsfördertrate, die im Falle einer Nutzung des oben genannten Parallelpfadzerstäuber-Typs zwischen  $100 \text{ } \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  und  $200 \text{ } \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$  lag, aktiviert. Je nach Ausprägung der Kohlenstoffablagerungen und der gewählten Fördertrate lag die Dauer der Aerosol-assistierten Kapillarreinigung zwischen 5 und 10 Minuten. Nach diesem Zeitraum wurde die Zuführung der Reinigungslösung zum Zerstäuber beendet und die Dreiwege-Kugelhähne so eingestellt, dass das *make-up*-Gas nicht das Zerstäuber-Sprühkammer-System passierte, sondern direkt in das Y-Stück geleitet wurde. Der *make-up*-Gasfluss wurde etwa eine Minute bei der gewählten Flussrate bestehen gelassen, um Feuchtigkeitsspuren aus dem Schlauchsegment zwischen Y-Stück und *halo*-FAPA zu entfernen. Abschließend wurde die *make-up*-Gasflussrate auf den ursprünglichen Wert eingestellt und der Messvorgang fortgesetzt.

Da eine De- und Remontage der Kapillaren vermieden werden sollte, musste eine praktikable Möglichkeit gefunden werden, um eine Einschätzung hinsichtlich der Notwendigkeit zur Durchführung der Aerosol-assistierten Reinigungsstrategie treffen zu können. Im Falle der praktischen Arbeiten wurde als bewertendes Kriterium ein erhöhter Untergrund auf der Wellenlänge  $516,554 \text{ nm}$  ( $\text{C}_2$ ;  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) als spektroskopischer Marker für Kohlenstoffablagerungen auf den Kapillaren gewählt; für weitere Details im Hinblick auf die praktische Erprobung der Reinigungsstrategie wird auf das Kapitel 5.1.2 verwiesen.

Die nachfolgend gezeigte Tabelle 4.12 fasst die für die Aerosol-assistierte Reinigung gewählten Parameter zusammen.

**Tabelle 4.12:** Für die Aerosol-assistierte Kapillarreinigung gewählte Betriebsparameter.

Reinigungslösung	$\text{H}_2\text{O}_2$ in $\text{H}_2\text{O}$ (15 %, v/v)
Flüssigkeitsfördertrate	$100 \text{ } \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1} - 200 \text{ } \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Zerstäubergasflussrate	$1000 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
Sprühkammervolumen	50 mL
Spektroskopische Spezies	$\text{C}_2$
Bandensystem	(0–0)-Bande ( $\Delta v = 0$ ); SWAN-System ( $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ )
Wellenlänge	516,554 nm

## 5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die im Rahmen der durchgeführten Studien erzielten Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Die mit Hilfe des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems erzielten Ergebnisse werden im Abschnitt 5.1 dargelegt. Hierin wird die Auswahl einer geeigneten Emissionslinie für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten molekülemissionsspektrometrischen Untersuchungen beschrieben. Weiterhin sollen die Ergebnisse einer molekülemissionsspektrometrischen Charakterisierung der *halo*-FAPA erläutert werden, welche zum Ziel hatte, Einflüsse verschiedener Betriebsbedingungen und apparativer Parameter auf ausgewählte Güteziffern zu untersuchen. Darüber hinaus werden die Ergebnisse jener Studien präsentiert, welche Einflüsse von Strukturmerkmalen organischer Analyten thematisierten; diese sollen eine Aussage dahingehend ermöglichen, ob der molekülemissionsspektrometrischen Detektion organischer Analyten mittels ED-*halo*-FAPA-OES eine Spezies-Abhängigkeit zugrunde liegt. Neben einer elektrischen Charakterisierung der *halo*-FAPA werden außerdem die Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung des Aerosol-assistierten und des mechanischen Ansatzes zur Reinigung der Elektroden vorgestellt.

Im zweiten Kapitelabschnitt 5.2 werden die Ergebnisse im Zusammenhang mit dem GC-*halo*-FAPA-OES-System präsentiert. Ein Teil dieses Abschnittes ist die Entwicklung und Optimierung einer Methode zur gaschromatographischen Trennung kohlenwasserstoffbasierter Analyten. Hierauf folgend werden die mittels GC-*halo*-FAPA-OES erzielten Güteziffern für eine Auswahl an organischen Analyten dargelegt. Weiterhin wird die Tauglichkeit heteroatomhaltiger Emissionsspezies zur Bestimmung ebensolcher organischer Analyten untersucht. Vor dem Hintergrund einer vergleichenden Untersuchung der *halo*-FAPA-OES als Anregungs- und Detektionssystem für die GC werden die erzielbaren Güteziffern mit jenen etablierter GC-Detektoren verglichen und diskutiert.

### 5.1 ED-*halo*-FAPA-OES

Die exponentielle Verdünnung (ED) stellt eine technisch leicht realisierbare Methode für die Verdampfung einer flüssigen organischen Substanz und die Zuführung dieser als Gas in plasmabasierte Anregungsquellen dar.<sup>[317,429]</sup> Weiterhin zeichnet sie sich durch eine eigenständige, ihr zugrundeliegende Kalibrationsstrategie aus, welche die Erzeugung einer analytischen Arbeitskurve auf Basis eines transienten Signals ermöglicht (Kapitel 3.3.1.3 und Kapitel 4.3.2). Unter Ausnutzung dieses kombinierten Ansatzes sollte die Tauglichkeit der

*halo*-FAPA als Anregungsquelle zur molekülemissionsspektrometrischen Bestimmung kohlenwasserstoffbasierter organischer Substanzen erprobt werden.

Im ersten Abschnitt 5.1.1 dieses Kapitels werden die Kriterien beleuchtet, nach denen die Wahl der biatomaren, kohlenstoffbasierten Spezies und der analytisch interessierenden Emissionslinie erfolgte, welche für die quantitativen Untersuchungen an organischen Analyten herangezogen wurde. Im zweiten Abschnitt 5.1.2 werden die Ergebnisse zur Erprobung einer Aerosol-assistierten Reinigungsstrategie präsentiert, welche zum Ziel hatte, Kohlenstoffablagerungen von den Elektroden zu entfernen. Der dritte Kapitelabschnitt 5.1.3 thematisiert den Einfluss von Betriebsbedingungen und apparativen Parametern der ED-*halo*-FAPA-OES auf die erzielbare methodische Empfindlichkeit unter Bestimmung von *n*-Hexan; in diesem Zusammenhang werden sowohl probenzuführungsseitige Parameter wie die Trägergasflussrate, als auch für den Betrieb der *halo*-FAPA essenzielle Betriebsparameter wie die Entladungsstromstärke betrachtet. In dem sich daran anschließenden Abschnitt 5.1.4 folgen Ausführungen zur elektrischen Charakterisierung der *halo*-FAPA; diese hatte zum Ziel, zu ergründen, ob der unter den zuvor optimierten Betriebsbedingungen durchgeführte Probeneintrag in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA von einer Änderung des Entladungsbereiches begleitet wird. Im letzten Abschnitt 5.1.5 dieses Kapitels werden die Ergebnisse zur Untersuchung molekularstruktureller Einflüsse organischer Analyten im Hinblick auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten erläutert und diskutiert. Weitere Teilabschnitte des Abschnitts 5.1.5 beinhalten die Ergebnisse zur Tauglichkeitsprüfung eines Kreuzkalibrationsansatzes und zur Untersuchung analytischer Grenzen der ED.

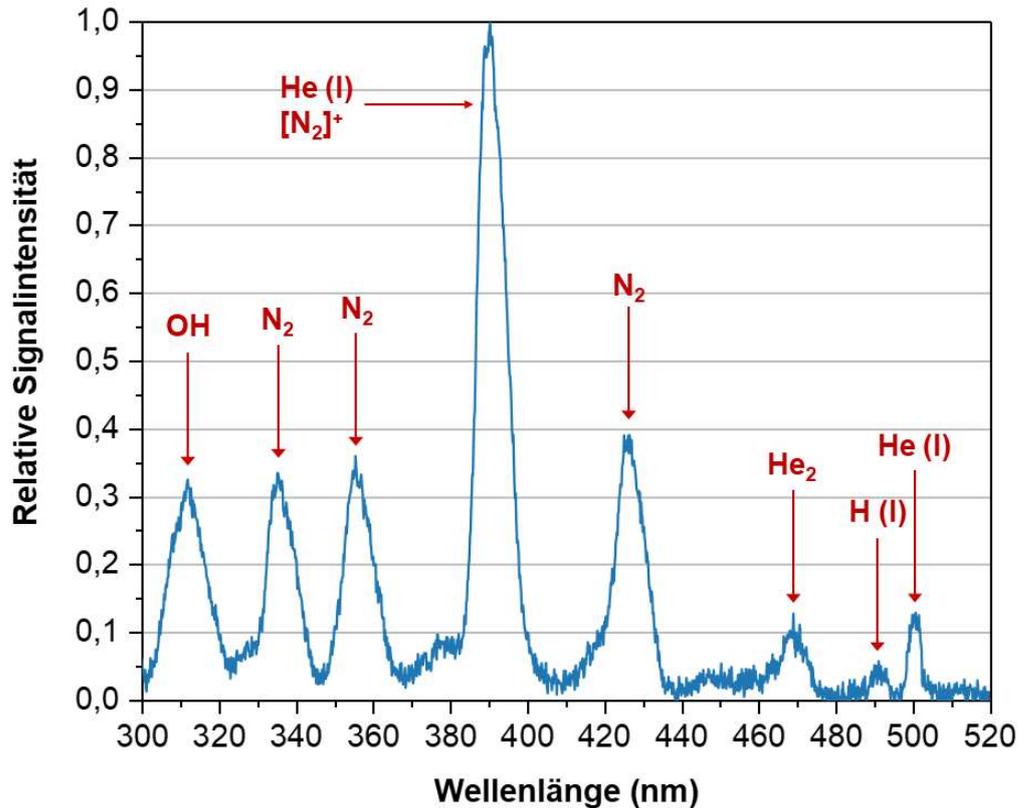
### 5.1.1 Spektroskopische Charakterisierung der *halo*-FAPA

Die Verwendung der *halo*-FAPA als Anregungsquelle für molekülemissionsspektrometrische Untersuchungen erforderte die emissionsspektroskopische Charakterisierung der *halo*-FAPA. Zunächst wird das Emissionsspektrum der *halo*-FAPA unter Ausschluss des Eintrags einer organischen Probe („He-*halo*-FAPA“) hinsichtlich der observierbaren Emissionsbanden charakterisiert (Abschnitt 5.1.1.1); anschließend folgt die Charakterisierung des *halo*-FAPA-Emissionsspektrums unter Einbringung von *n*-Hexan in die Entladungszone (Abschnitt 5.1.1.2). Um eine bewertende Grundlage für die Wahl einer Emissionsbande der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zu schaffen, werden die unter der Betrachtung ausgewählter Emissionslinien von C<sub>2</sub> und CH mittels ED-*halo*-FAPA-OE erzielbaren Empfindlichkeiten für drei Analyten diskutiert (Abschnitt 5.1.1.3). Zur

spektroskopischen Charakterisierung der He-*halo*-FAPA und im Falle des Eintrags von *n*-Hexan wurde das Miniaturspektrometer des Typs „USB2000+“ verwendet, da dieses die simultane Observation eines breiten Spektralbereiches gestattete. Für die Darstellung der Schwingungs-Rotations-Struktur ausgewählter Molekülbanden wurde das „Activa M“ herangezogen; dieses Spektrometersystem zeichnete sich in Kombination mit dem ED-*halo*-FAPA-OES-Aufbau im Vergleich zum „USB2000+“-Spektrometer durch höhere erzielbare Empfindlichkeiten aus.

#### 5.1.1.1 He-*halo*-FAPA

Um zunächst einen Überblick über mögliche Emissionsbanden und -linien des *halo*-FAPA-Untergrundspektrums zu erhalten, war die Observierung des Emissionsspektrums der *halo*-FAPA ohne den Eintrag organischer Analyten in den Entladungsbereich („*halo*-FAPA-Untergrundspektrum“; „He-*halo*-FAPA“) vonnöten. In der folgenden Abbildung 5.1 ist das *halo*-FAPA-Untergrundspektrum in einem Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 520 nm gezeigt.

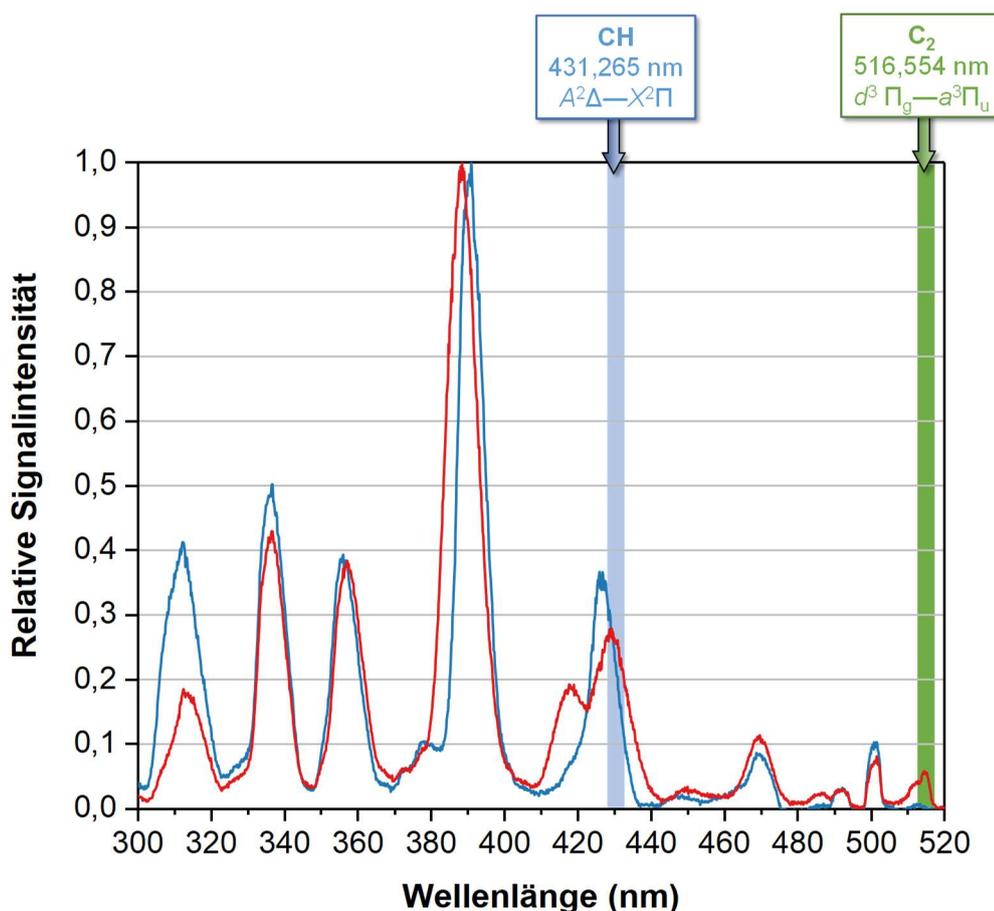


**Abbildung 5.1:** Emissionsspektrum der He-halo-FAPA in einem Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 520 nm unter Indikation der jeweiligen Spezies, welche der gekennzeichneten Emissionsbande zugehörig ist. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-halo-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

Das Emissionsspektrum der He-halo-FAPA in einem Bereich zwischen 300 nm und 520 nm ist durch das Vorhandensein von Emissionsbanden mono- und biatomarer Spezies gekennzeichnet. In einem Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 320 nm ist die Emissionsbande des Hydroxyl-Moleküls zu erkennen (Termübergang:  $A^2\Sigma - X^2\Sigma$ ). Im Bereich zwischen etwa 320 nm und 370 nm finden sich zwei spektral überlappende Emissionsbanden von  $N_2$  ( $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ ). Die zwischen 380 nm und 410 nm in Abbildung 5.1 erkennbare Bande stellt eine spektrale Überlagerung einer Atomlinie des Heliums (He (I) 388,86 nm;  $3p^3P_2^0 - 2s^3S_1$ ) und einer Molekülbande des  $[N_2]^+$  ( $B^2\Sigma_u^+ - X^3\Sigma_g^+$ ) dar. Zwischen 410 nm und 440 nm findet sich eine weitere Emissionsbande von  $N_2$  ( $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ ). In einem Bereich höherer Wellenlängen schließen sich zwischen 460 nm und 475 nm eine Molekülbande von  $He_2$  ( $e^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$ ) und eine Atomlinie des Wasserstoffs (H(I) 486,13 nm;  $H_\beta$ -Übergang) an, sowie eine weitere Atomlinie von He, welche bei einer Wellenlänge von 501,57 nm ( $3p^1P_1^0 - 2s^1S_0$ ) lokalisiert ist.<sup>[122]</sup>

### 5.1.1.2 Spektroskopische Charakterisierung unter Einbringung von *n*-Hexan in die Entladungszone

Abbildung 5.2 zeigt eine Gegenüberstellung des *halo*-FAPA-Untergrundspektrums und des Emissionsspektrums, welches mit dem Eintrag von *n*-Hexan in die Entladungszone der *halo*-FAPA korrespondiert.

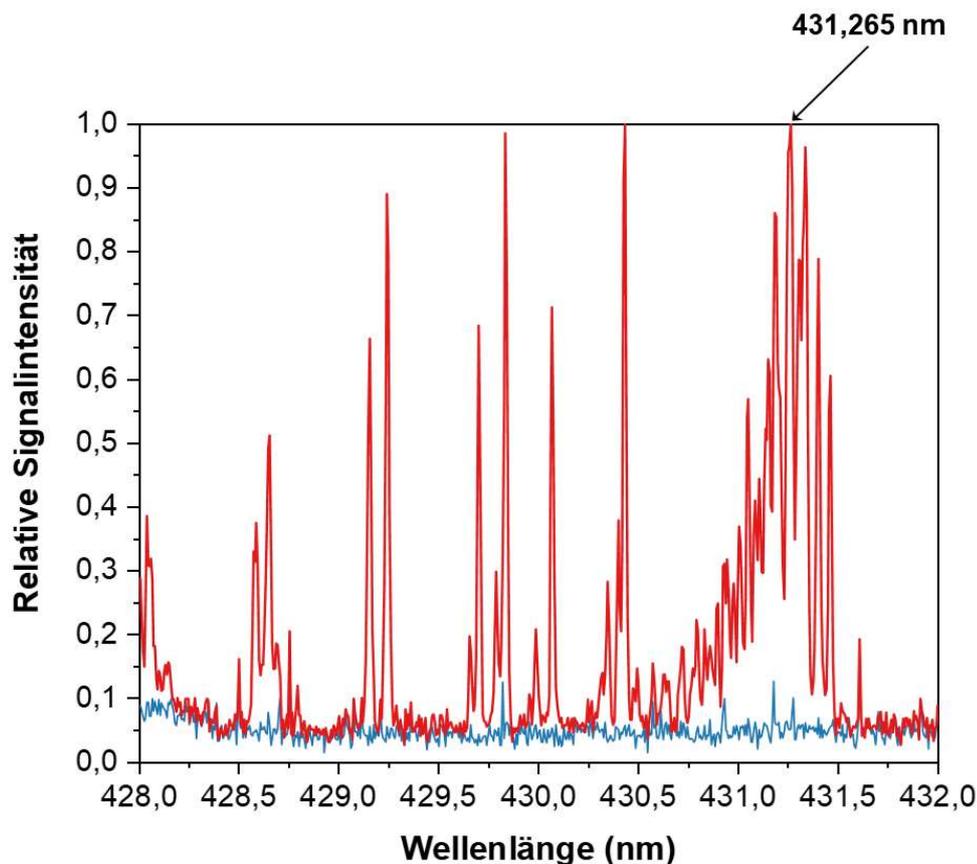


**Abbildung 5.2:** Emissionsspektren der *halo*-FAPA ohne den Eintrag („*halo*-FAPA-Untergrund“; blaue Linie) und im Falle des Eintrags von *n*-Hexan in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA (rote Linie). Die Spektralbereiche der im Rahmen dieser Arbeit analytisch genutzten Banden von CH und  $C_2$  unter Angabe des zugrundeliegenden Termüberganges sind durch eingefärbte Flächen (CH: blau;  $C_2$ : grün) indiziert. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

Im Falle des Eintrags von *n*-Hexan in die Entladungszone der *halo*-FAPA lassen sich strukturelle Veränderungen des mit dem Probeneintrag korrespondierenden Emissionsspektrums im Vergleich zum Emissionsspektrum des *halo*-FAPA-Untergrundes feststellen, die sich in einer Erhöhung oder einer Erniedrigung der Intensität der observierbaren Banden manifestieren. Im Zuge der Ionisierung von Molekülfragmenten werden Elektronen in der Entladungszone generiert, welche direkt oder indirekt an der Anregung der relevanten

Moleküle oder Atome beteiligt sein können (Kapitel 3.1.2). Eine Erhöhung der Elektronendichte in der Entladungszone könnte somit zu einem höheren Ausmaß der Anregung der relevanten Moleküle und Atome führen und folglich in einem Anstieg der Intensität der korrespondierenden Emissionsbande oder -linie resultieren; beispielhaft ist dies im Bereich zwischen 460 nm und 480 nm anhand der He<sub>2</sub>-Bande in Abbildung 5.2 zu sehen. Der Verlust der Signalintensität einiger Banden – zum Beispiel der OH-Bande, die zwischen 300 nm und 320 nm lokalisiert ist – könnte dadurch erklärt werden, dass angeregte Zustände der für die Strahlungsemission relevanten Spezies durch Stöße mit anderen Spezies innerhalb der Entladungszone depopuliert werden, sodass weniger zur Strahlungsemission befähigte Analyten in der Entladungszone vorliegen. Darüber hinaus sind in dem mit dem Eintrag von *n*-Hexan korrespondierenden Emissionsspektrum der *halo*-FAPA Banden zu erkennen, die nicht Teil des *halo*-FAPA-Untergrundspektrums sind. Hiervon sind zahlreiche auf die optische Emission von CN-, CH- und C<sub>2</sub>-Radikalen zurückzuführen (Kapitel 3.2.3). Um eine Aussage hinsichtlich spektraler Interferenzen von Molekülbanden der zuvor genannten Spezies und Emissionsbanden oder -linien des *halo*-FAPA-Untergrundes treffen zu können, wurden die in Abbildung 5.2 farblich hervorgehobenen Spektralbereiche mit Hilfe des hochauflösenden „Activa M“-Spektrometers observiert.

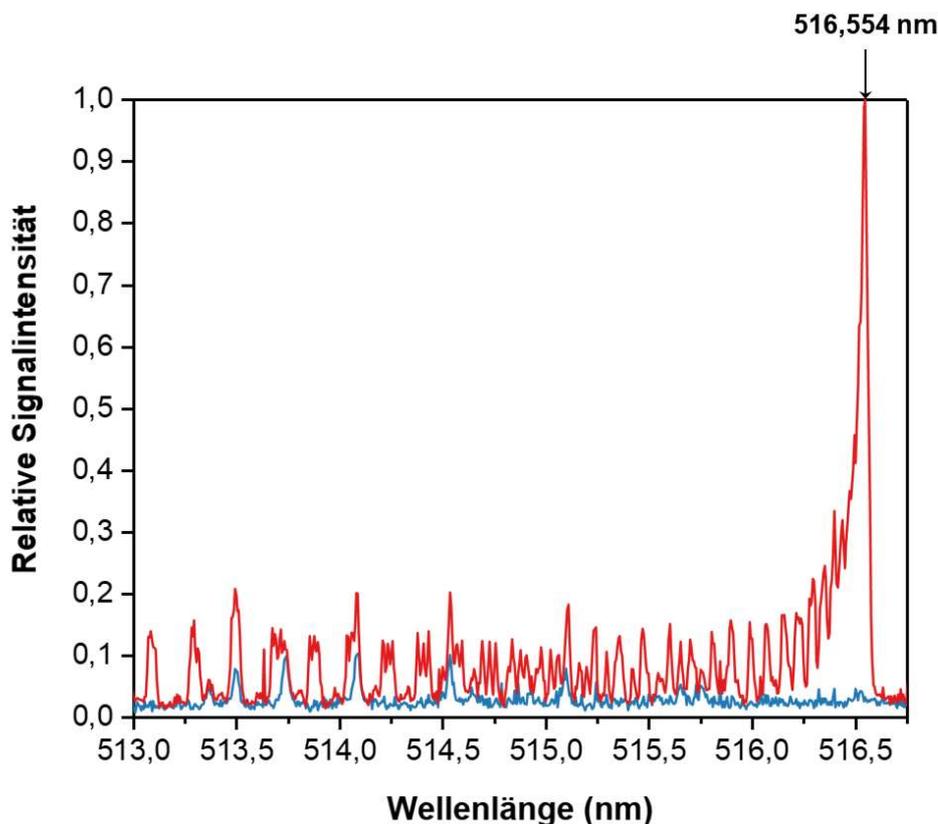
Im Zuge des Eintrags von *n*-Hexan in die Entladungszone der *halo*-FAPA zeigten sich in einem Wellenlängenbereich zwischen 428,0 nm und 432,0 nm Linien, welche auf die Emission von CH zurückgeführt werden konnten; die Linien sind Teil der (0–0)-Bande im System  $A^2\Delta-X^2\Pi$ .<sup>[226]</sup> Abbildung 5.3 zeigt einen Ausschnitt des Emissionsspektrums im genannten Spektralbereich.



**Abbildung 5.3:** *halo*-FAPA-Emissionsspektrum in einem Spektralbereich zwischen 428,0 nm und 432,0 nm ohne den Eintrag („*halo*-FAPA-Untergrund“; blau) und im Falle des Eintrags von *n*-Hexan in die Entladungszone (rot). Die im letztgenannten Spektrum erkennbaren Linien gehören zur Sequenz  $\Delta v = 0$  ((0–0)-Bande) des Systems  $A^2\Delta - X^2\Pi$  von CH; der Bandenkopf liegt bei einer Wellenlänge von 431,265 nm. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

Es ist erkennbar, dass die Emissionslinien des CH-Radikals im gezeigten Spektralbereich nicht mit Banden des *halo*-FAPA-Untergrundes überlappen, weshalb die Bandenkopflinie bei 431,265 nm, bei welcher die höchste Signalintensität erzielbar war, für weitere quantitative Untersuchungen herangezogen wurde.

In einem Wellenlängenbereich zwischen 505 nm bis 520 nm waren im Zuge der Einbringung von *n*-Hexan in den Entladungsbereich weitere Linien zu erkennen, die im *halo*-FAPA-Untergrundspektrum nicht auftraten. Diese bilden die (0–0)-Bande der Sequenz  $\Delta v = 0$  im SWAN-System  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$  des  $C_2$ -Radikals.<sup>[164]</sup> Ein Ausschnitt des Emissionsspektrums im Spektralbereich zwischen 513,0 nm und 516,75 nm ist in der nachfolgenden Abbildung 5.4 gezeigt.



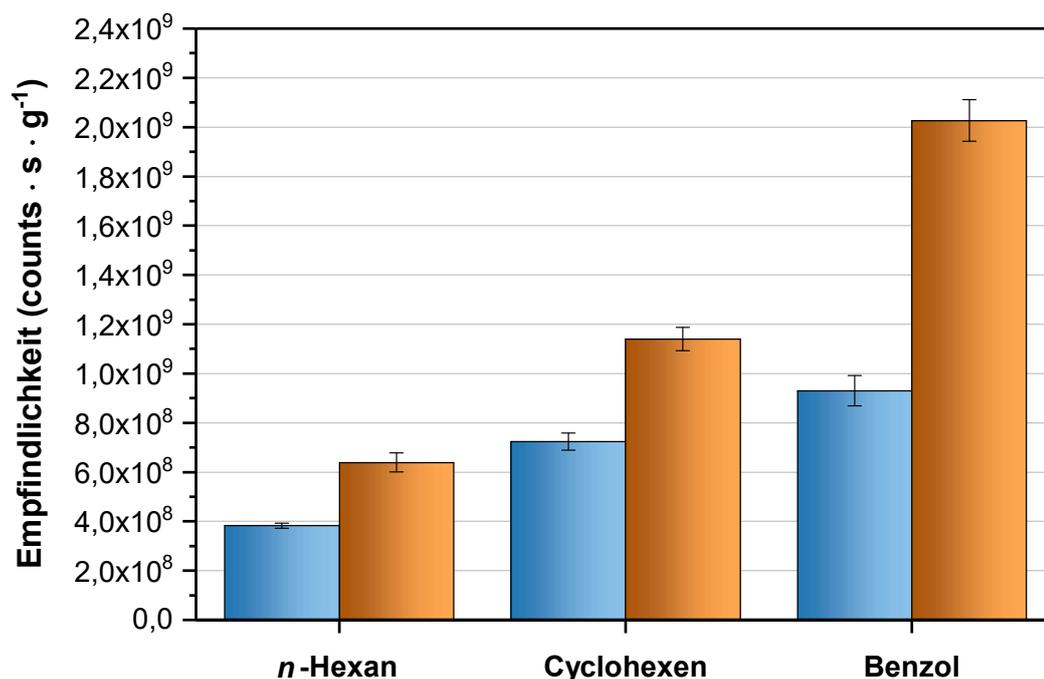
**Abbildung 5.4:** *halo*-FAPA-Emissionsspektrum in einem Spektralbereich zwischen 513,0 nm und 516,75 nm ohne den Eintrag („*halo*-FAPA-Untergrund“; blau) und im Falle des Eintrags von *n*-Hexan in die Entladungszone (rot). Die im letztgenannten Spektrum erkennbaren Linien gehören zur Sequenz  $\Delta v = 0$  im SWAN-System  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$  von  $C_2$ ; der Bandenkopf liegt bei 516,554 nm und entspricht dem (0–0)-Übergang in der Sequenz. Für eine Übersicht der verwendeten Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

Der Bandenkopf der gezeigten Sequenz liegt bei einer Wellenlänge von 516,554 nm; da auf dieser Wellenlänge die höchste Signalintensität observierbar und keine Überlappung mit Banden des *halo*-FAPA-Untergrundes erkennbar war, wurde die Emissionswellenlänge von 516,554 nm für emissionsspektrometrische Untersuchungen im Zusammenhang mit  $C_2$  verwendet.

Da die untersuchten Emissionslinien von CH und  $C_2$  die zuvor genannten Kriterien für ihre Auswahl erfüllten, wurden diese für eine vergleichende Studie verwendet. Diese hatte zum Ziel, eine geeignete biatomare Spezies für die emissionsspektrometrische Bestimmung kohlenstoffbasierter Analyten zu finden; die Ergebnisse werden im nachfolgenden Abschnitt 5.1.1.3 präsentiert.

### 5.1.1.3 Vergleichende Untersuchung von C<sub>2</sub> und CH

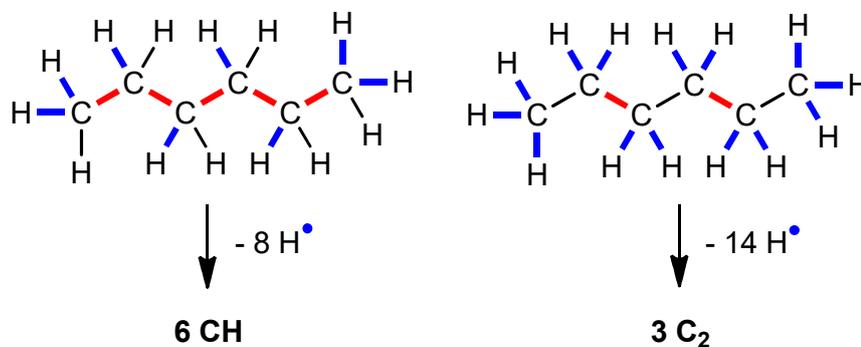
Um eine Bewertungsgrundlage für die vergleichende Untersuchung von C<sub>2</sub> und CH zu schaffen, wurden die erzielbaren Empfindlichkeiten der ED-*halo*-FAPA-OES unter Observation der Signalintensität bei einer Wellenlänge von 431,265 nm (CH;  $A^2\Delta-X^2\Pi$ ) beziehungsweise 516,554 nm (C<sub>2</sub>;  $d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ) für *n*-Hexan, Cyclohexen und Benzol ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.5 in Form eines Balkendiagramms dargestellt.



**Abbildung 5.5:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) im Falle der Bestimmung von *n*-Hexan, Cyclohexen und Benzol unter Observation verschiedener Wellenlängen. CH: 431,265 nm ( $A^2\Delta-X^2\Pi$ ; blau); C<sub>2</sub>: 516,554 nm ( $d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ; orange). Für eine Übersicht der verwendeten Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

Anhand von Abbildung 5.5 wird ersichtlich, dass unter Betrachtung der Emissionslinie von C<sub>2</sub> für alle untersuchten Analyten höhere Empfindlichkeiten der ED-*halo*-FAPA-OES erzielbar sind. Nachfolgend sollen die gezeigten Befunde unter bindungsenergetischen, plasmachemischen und spektroskopischen Aspekten am Beispiel des *n*-Hexans diskutiert werden. Hierbei gilt zu berücksichtigen, dass die getätigten Ausführungen nicht vollständig überprüft werden konnten und somit in Teilen spekulativ sind. Für eine ausführliche Diskussion des Einflusses molekularstruktureller Effekte organischer Analyten auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten unter Observation der optischen Emission von C<sub>2</sub> wird auf das Kapitel 5.1.5 verwiesen.

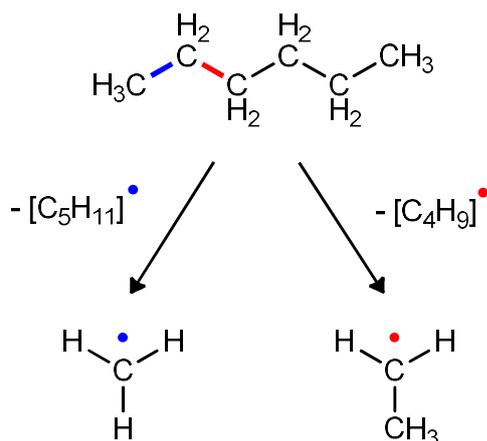
Zunächst werden bindungsenergetische Aspekte diskutiert, die im Zuge der Bildung von  $C_2$ - und  $CH$ -Radikalen zum Tragen kommen. Hierbei wird angenommen, dass auf Basis eines *n*-Hexan-Moleküls sechs  $CH$ - und drei  $C_2$ -Moleküle gebildet werden können (Abbildung 5.6).



**Abbildung 5.6:** Reaktionsschemata der Bildung von sechs  $CH$ - (links) und drei  $C_2$ -Radikalen (rechts) ausgehend von *n*-Hexan.

Im Falle der Bildung von drei  $C_2$ -Radikalen müsste ein Energiebetrag von  $6.794 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für die Spaltung der Bindungen aufgewendet werden; die Herauslösung von sechs  $CH$ -Radikalen würde einen Energiebetrag von  $5.213 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  erfordern. Grundlage der Berechnungen bilden die theoretischen Bindungsenergien einer  $C-C$ -Einfach und einer  $C-H$ -Bindung ( $345 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).<sup>[430]</sup> Unter Berücksichtigung der zuvor genannten Energiebeträge wäre also die Freisetzung von  $CH$ - gegenüber  $C_2$ -Radikalen aus dem *n*-Hexan-Molekül unter bindungsenergetischen Gesichtspunkten favorisiert; offenbar überwiegt dieser Effekt jedoch nicht, sodass andere Gründe für die in Abbildung 5.5 beobachteten Verläufe gefunden werden müssen.

Um einen weiteren Ansatz zur Erklärung der Empfindlichkeitsverläufe zu finden, sollte auch die Stabilität der im Zuge der Herauslösung von  $C_2$  und  $CH$  gebildeten Radikale diskutiert werden. Im Rahmen der hier und auch im Kapitel 5.1.5 dargelegten Argumentation werden Ethylradikale als Vorläufer zur Bildung von  $C_2$ -Radikalen und Methylradikale als Vorläufer zur Bildung von  $CH$ -Radikalen angenommen (Abbildung 5.7).



**Abbildung 5.7:** Reaktionsschema zur Bildung eines Methyl- und eines Ethylradikals ausgehend von *n*-Hexan unter farblicher Indizierung der an der Spaltung beteiligten C–C-Bindungen im Zuge der Herauslösung des jeweiligen Radikals (blau: Methylradikal; rot: Ethylradikal).

Um ein Methylradikal zu erzeugen, muss eine der endständigen C–C-Bindungen gespalten werden, während zur Erzeugung eines Ethylradikals die Spaltung der angrenzenden C–C-Bindung nötig ist. Die Bildung eines Ethylradikals ist in thermodynamischer und kinetischer Hinsicht gegenüber der Bildung eines Methylradikals begünstigt, sodass die Bildung eines Ethylradikals als favorisiert einzustufen ist.<sup>[431,432]</sup> Unter Vernachlässigung der nötigen Energiebeträge zur nachfolgenden Abstraktion der H-Atome wäre die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines C<sub>2</sub>-Radikals also höher. Weiterhin zeichnet sich das Methylradikal durch eine höhere Reaktivität aus, sodass dessen Lebensdauer im Vergleich zum Ethylradikal verkürzt und somit die Bildung von CH-Radikalen eingeschränkt wäre. In diesem Zusammenhang sollte jedoch berücksichtigt werden, dass in diese Argumentation nicht einfließt, inwiefern die dargestellten Prozesse zur Radikalbildung in der geschilderten Reihenfolge passieren.

Um die gefundenen Unterschiede im Hinblick auf die mittels *ED-halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten unter Observation der optischen Emission von C<sub>2</sub> und CH weiter zu diskutieren, sollen auch chemische Aspekte berücksichtigt werden. Es ist nicht auszuschließen, dass die biatomaren Radikale unmittelbar nach ihrer Bildung chemische Reaktionen innerhalb des Entladungsbereiches eingehen. So stellten SERRANO et al. fest, dass ein weiterer Reaktionsweg zur Erzeugung von CH-Radikalen ausgehend von organischen Molekülen über Ethinylradikale ([C<sub>2</sub>H]•) bestehen kann, wobei die aus dem Molekülverbund herausgelösten Ethinylradikale anschließend mit Sauerstoffatomen oder -molekülen unter Bildung von CH-Radikalen reagieren können.<sup>[433]</sup> Unter geeigneten Reaktionsbedingungen könnte dies die Bildung von CH-Radikalen in nicht vernachlässigendem Ausmaß einschränken. Weiterhin wurde aufgezeigt, dass die Bildung eines C<sub>2</sub>-Radikals unter Reaktion zweier

CH-Radikale möglich ist, was zu einem Verbrauch von CH zugunsten von  $C_2$  führen würde.<sup>[434]</sup> Es gilt zu berücksichtigen, dass die genannten Reaktionswege nur einen Bruchteil möglicher Reaktionspfade der Entstehung von CH- und  $C_2$ -Radikalen darstellen; letztlich existieren neben zahlreichen Reaktionsrouten auch viele atomare und molekulare Spezies, die bei der Entstehung biatomarer, kohlenstoffbasierter Radikale eine tragende Rolle spielen können, wobei auch die experimentellen Rahmenbedingungen – beispielsweise das Ausmaß des Sauerstoffeintrags in die Entladungszone – von entscheidender Bedeutung hinsichtlich der Entstehung dieser Radikale sein können.<sup>[272]</sup> Letztlich können auch hier die zuvor genannten Argumente nicht empirisch gestützt werden, sodass keine gesicherte Aussage hinsichtlich der Bildungsrouten von  $C_2$  und CH ausgehend von *n*-Hexan getätigt werden kann.

Abschließend sollen auch spektroskopische Charakteristika der biatomaren Moleküle in die Diskussion miteinbezogen werden, um die Empfindlichkeitsverläufe erklären zu können. Beiden betrachteten Emissionslinien liegen vibronische Übergänge aus dem Schwingungsgrundniveau des angeregten elektronischen Zustandes  $A^2\Delta$  in das Schwingungsgrundniveau eines niedrigeren elektronischen Zustandes ((0–0)-Übergang) zugrunde ( $C_2$ :  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ; CH:  $A^2\Delta - X^2\Pi$ ). Ein Parameter, der eine Aussage im Hinblick auf die Wahrscheinlichkeit des spektroskopischen Übergangs erlaubt, ist der EINSTEIN-Koeffizient für den strahlenden Übergang des jeweiligen Radikals aus dem angeregten elektronischen Zustand in den elektronischen Grundzustand.<sup>[161]</sup> Dieser liegt im Falle des betrachteten Übergangs von CH bei  $1,8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ , während der EINSTEIN-Koeffizient im Falle des relevanten spektroskopischen Übergangs von  $C_2$  bei  $7,6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  liegt.<sup>[210,435]</sup> Unter Berücksichtigung der genannten Werte würde der spektroskopische Übergang im Falle von  $C_2$  also mit einer um den Faktor 4,2 höheren Wahrscheinlichkeit einhergehen als im Falle des CH-Moleküls. FINK und WELGE bestimmten die Lebensdauer (engl. *radiative lifetime*) angeregter elektronischer Zustände für CH und  $C_2$  mit Werten von 540 ns für den  $A^2\Delta$ -Zustand von CH und 200 ns für den  $d^3\Pi_g$ -Zustand von  $C_2$ <sup>[222]</sup>, welche mit anderen experimentell gefundenen Werten gut übereinstimmen.<sup>[220,436]</sup> Auf Basis dieser Befunde lässt sich schlussfolgern, dass die strahlende Relaxation des  $C_2$ -Radikals nahezu 2,7-mal so schnell wie beim CH-Radikal erfolgt. Hierdurch besteht im Falle des CH-Radikals eine größere Zeitspanne für Stöße mit anderen Spezies, wodurch die Wahrscheinlichkeit zu dessen strahlungsloser Deaktivierung größer ist. Weiterhin kann im Zuge der Diskussion auch der Stoßquerschnitt berücksichtigt werden, der eine Aussage über die Stoßfläche eines Moleküls gestattet und folglich eine Abschätzung in Bezug auf die Häufigkeit der Stöße erlaubt, welche das Molekül im zeitlichen Mittel erleidet. Der Stoßquerschnitt  $\sigma_{\text{Stoß}}$  kann über die Grundfläche eines Zylinders angenähert werden, den ein Molekül, welches den Durchmesser  $d_{\text{Molekül}}$  aufweist, passiert (Gleichung (5.1)).<sup>[437]</sup>

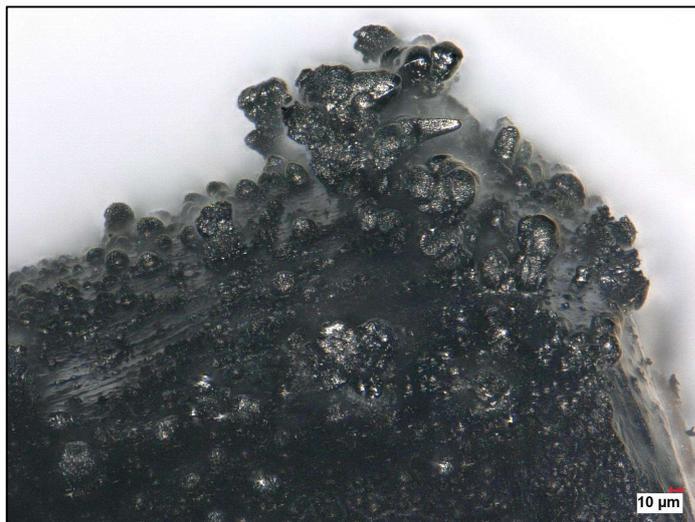
$$\sigma_{\text{Sto\ss}} = \pi \cdot \frac{d_{\text{Molek\ddot{u}l}}^2}{4} \quad (5.1)$$

Für einen Vergleich der Stoßquerschnitte von  $C_2$  und CH sollen die Durchmesser des  $C_2$ - und des CH-Radikals zur Anschaulichkeit über den Mittelwert der Durchmesser der Atome angenähert werden.<sup>[438–440]</sup> Unter der Annahme einer sphärischen Molekülgeometrie und den in der Literatur angegebenen Werten weist das CH-Radikal einen Durchmesser von etwa 107 pm auf, wohingegen der Durchmesser des  $C_2$ -Radikals bei etwa 127 pm liegt. Durch Division der mit Hilfe von Gleichung (5.1) auf Basis der abgeschätzten Moleküldurchmesser ermittelten Stoßquerschnitte der genannten Radikale ergibt sich ein um den Faktor 1,4 größerer Stoßquerschnitt des  $C_2$ -Radikals im Vergleich zum CH-Radikal. Hierdurch kann angenommen werden, dass ein  $C_2$ -Radikal im zeitlichen Mittel mehr Stöße erfährt als ein CH-Radikal, was in einer effizienteren Anregung des erstgenannten resultieren und sich letztlich in einer höheren Zahl zur Strahlungsemission befähigter  $C_2$ -Radikale niederschlagen würde.

Der geringere Stoßquerschnitt des CH-Radikals sowie eine höhere Lebensdauer und ein in numerischer Hinsicht kleinerer EINSTEIN-Emissionskoeffizient können einen Erklärungsansatz für die in Abbildung 5.5 dargestellten Befunde bilden. Da die mit Hilfe der ED-*halo*-FAPA-OES durchgeführte emissionsspektrometrische Bestimmung der drei untersuchten Analyten unter Verwendung der Emissionswellenlänge von 516,554 nm ( $C_2, d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) mit einer höheren erzielbaren Empfindlichkeit verknüpft war als im Falle der Verwendung einer Emissionswellenlänge von 431,265 nm (CH;  $A^2\Delta - X^2\Pi$ ), wurde erstgenannte für weitere Messungen herangezogen.

## 5.1.2 Elektrodenreinigung

Im Zuge des Eintrages von organischem Aerosol in die Entladungszone der *halo*-FAPA können sich Ablagerungen kohlenstoffhaltigen Materials auf der inneren Kapillare bilden (Abbildung 5.8).



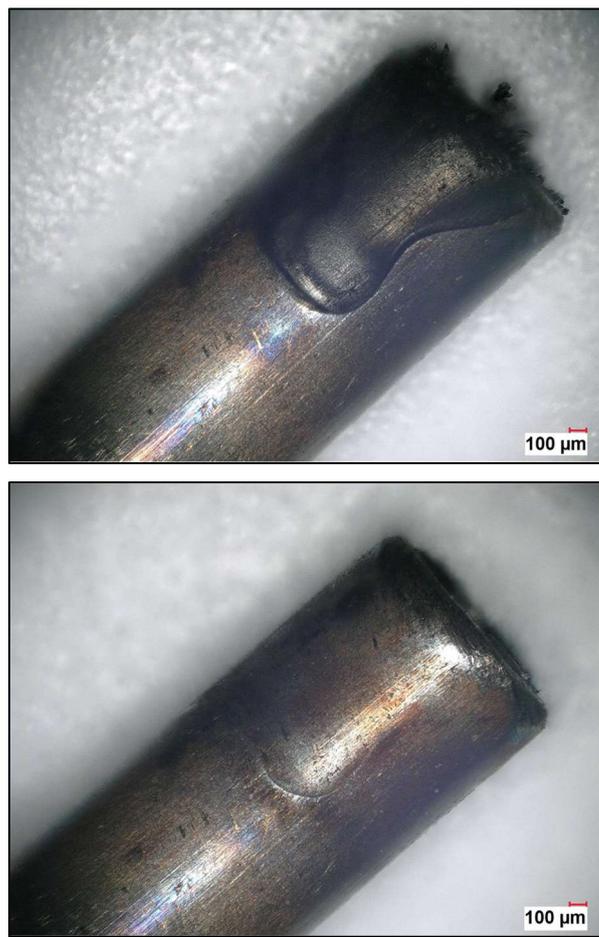
**Abbildung 5.8:** Mikroskopische Aufnahme der inneren Kapillare mit Kohlenstoffablagerungen, die infolge des Eintrags gasförmiger organischer Substanzen in die Entladungszone der *halo*-FAPA auftraten. Der Bildausschnitt zeigt das plasmaseitige Ende der inneren Kapillare.

Kohlenstoffablagerungen auf den Kapillaren sind insofern kritisch zu betrachten, da diese eine Veränderung elektrischer Feldstärken zwischen den Kapillaren bewirken können. Im Falle eines hinreichend geringen Abstandes der Kohlenstoffablagerung zur äußeren Kapillare könnte eine lokale Bogenentladung eintreten, die schlimmstenfalls zu einer Zerstörung der Kapillaren oder zu einer Ablatierung von Kohlenstoffpartikeln führen könnte. Während der erstgenannte Fall einen Tausch der Kapillaren nötig macht, kann sich der letztgenannte Fall in einer Beeinträchtigung der Entladungsstabilität und folglich in einer Verminderung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse äußern. Weiterhin können sich Kohlenstoffablagerungen in einer Veränderung der Entladungsbedingungen niederschlagen, sodass die Vergleichbarkeit von Messdaten zu verschiedenen Zeitpunkten nicht gewährleistet ist. Im Allgemeinen können Kohlenstoffablagerungen die analytische Leistungsfähigkeit der verwendeten Methode beeinträchtigen, weshalb die Kapillaren in regelmäßigen Abständen gereinigt werden müssen.

Einen bislang etablierten Ansatz zur Entfernung von Kohlenstoffablagerungen von den Kapillaren bietet die mechanische Reinigung. Hierzu werden die Kapillaren demontiert und mit einem Pfeiffenreiniger, welcher zuvor mit einem geeigneten Lösungsmittel wie Isopropanol befeuchtet wurde, gereinigt. Nach erfolgter Reinigung werden die Kapillaren mit Stickstoff getrocknet und anschließend wieder in den FAPA-Körper eingebaut. Diese in praktischer Hinsicht einfach umzusetzende Prozedur zieht jedoch drei ungewünschte Effekte nach sich: So erfordert die mechanische Reinigung ein Ausschalten der Hochspannungsversorgung der *halo*-FAPA, wodurch laufende Messungen unterbrochen werden müssen; weiterhin kann die Reinigungsprozedur zeitintensiv sein und der Kontakt des

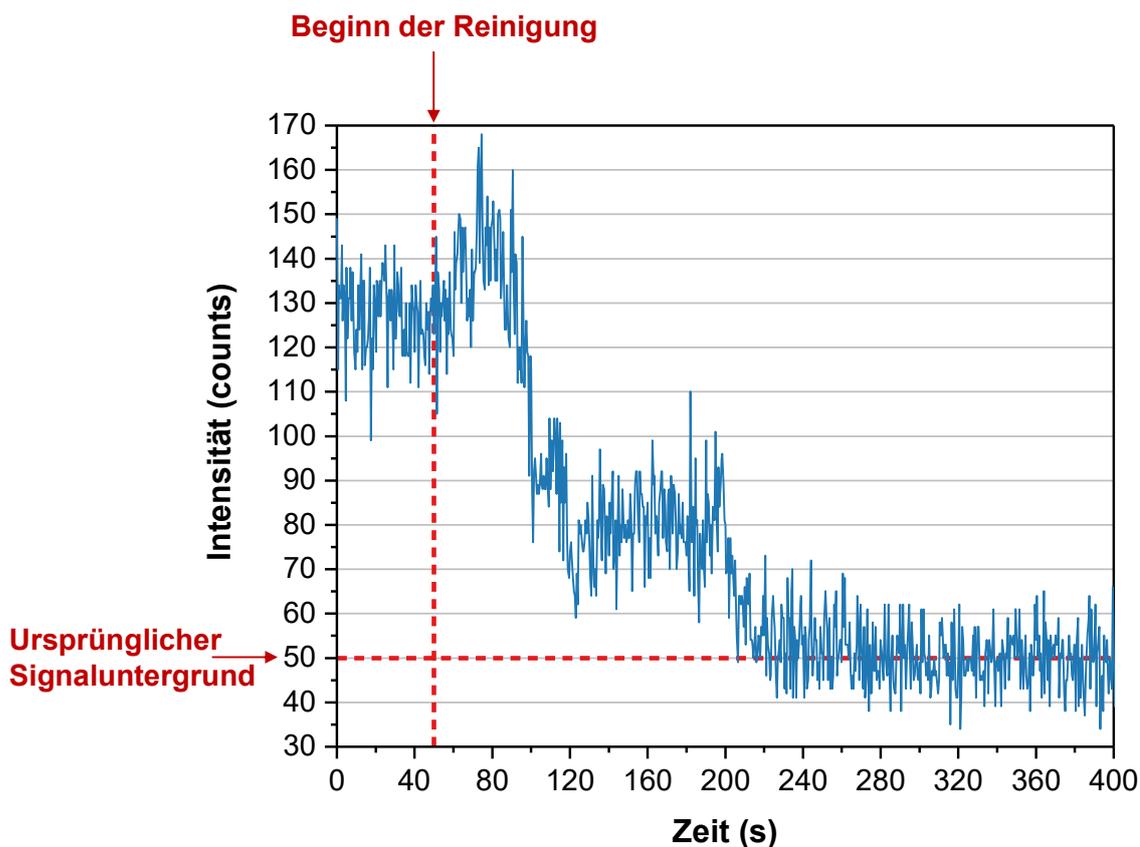
Reinigungsinstrumentes mit den Kapillaren birgt das Risiko für Kontaminationen, welche die Entladungsstabilität beeinträchtigen können. Zur Umgehung der genannten Probleme einer mechanischen Reinigung wurde eine Reinigungsstrategie entwickelt, die eine De- und Remontage der Kapillaren obsolet macht und während des laufenden Betriebs der *halo*-FAPA eingesetzt werden kann. Das Prinzip der entwickelten Kapillarreinigungsstrategie beruht auf der Einbringung eines feuchten, wasserstoffperoxidhaltigen Aerosols mit Hilfe eines Zerstäuber-Sprühkammer-Systems in die Entladungszone der *halo*-FAPA („Aerosol-assistierte Reinigung“); hierbei ist eine Oxidation des kohlenstoffhaltigen Materials zu gasförmigen Oxidationsprodukten, wie zum Beispiel Kohlenstoffmonoxid, denkbar. Informationen zur praktischen Durchführung der Reinigungsprozedur finden sich im Kapitel 4.4.

Zur visuellen Tauglichkeitsprüfung des Aerosol-assistierten Reinigungsansatzes wurde die innere Kapillare zunächst gezielt mit Kohlenstoff belegt, indem in drei aufeinanderfolgenden Injektionen jeweils 10  $\mu\text{L}$  *n*-Hexan in die Verdampfungszelle eingebracht und der entstehende Dampf dem Entladungsbereich zugeführt wurde. Abbildung 5.9 zeigt mikroskopische Aufnahmen der Kapillaren vor und nach der Aerosol-assistierten Reinigung.



**Abbildung 5.9:** Mikroskopische Aufnahmen der inneren Kapillare vor Beginn (oben) und nach Beendigung (unten) der Aerosol-assistierten Kapillarreinigung.

In Abbildung 5.9 ist erkennbar, dass durch die Aerosol-assistierten Reinigung eine deutliche Verringerung von Kohlenstoffablagerungen erzielt werden kann. Da eine De- und Remontage der Kapillaren vermieden werden sollte, musste eine praktikable Möglichkeit gefunden werden, um eine Einschätzung hinsichtlich der Notwendigkeit zur Durchführung der Aerosol-assistierten Reinigungsstrategie treffen zu können. Im Falle der praktischen Arbeiten wurde als bewertendes Kriterium ein erhöhter Untergrund auf der Wellenlänge 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) gewählt: Ein Anstieg der Signalintensität auf Werte oberhalb von 30 % der ursprünglichen Intensität wurde dabei als intolerabel eingestuft; lag der ursprüngliche Untergrund beispielsweise bei 50 counts und stieg im Verlauf der Messungen auf über 70 counts an, so wurde eine Kapillarreinigung durchgeführt. Die Signalintensität bei der genannten Wellenlänge dient als Maß für die Zahl der im Entladungsbereich vorliegenden  $C_2$ -Radikale, wobei angenommen wurde, dass diese mit der Ausprägung der Kohlenstoffbelegung der Kapillaren korrespondiert. Abbildung 5.10 zeigt den Verlauf der Intensität auf der zuvor genannten Wellenlänge im Verlauf einer Aerosol-assistierten Reinigung.

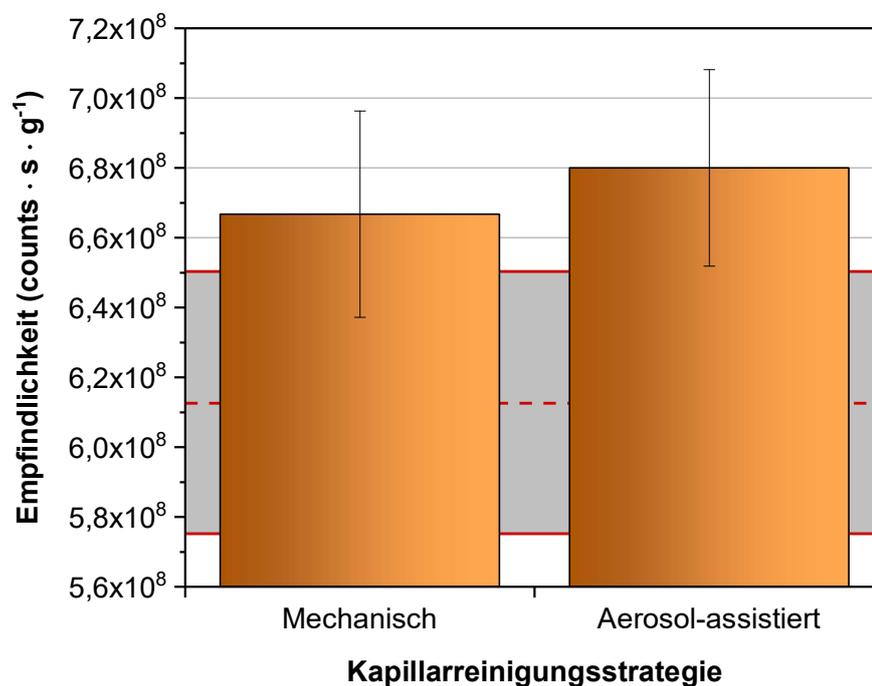


**Abbildung 5.10:** Signalintensität unter Observation der Emissionswellenlänge 516,554 nm ( $C_2$ ;  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) in Abhängigkeit des zeitlichen Verlaufs der Aerosol-assistierten Reinigung. Die vertikale, gestrichelte rote Linie markiert den zeitlichen Beginn der Aerosol-assistierten Reinigung; die horizontale, gestrichelte rote Linie repräsentiert die Signalintensität auf der betrachteten Linie vor Belegung der Kapillaren mit Kohlenstoff.

In Abbildung 5.10 ist erkennbar, dass bereits nach einer Reinigungsdauer von 50 Sekunden ein merkliches Absinken der Signalintensität eintritt. Der steile Abfall der Signalintensität nach etwa 100 Sekunden und 200 Sekunden bedeutet, dass die Zahl der strahlungsfähigen  $C_2$ -Radikale in der Entladungszone während der Reinigung abnimmt; dies wiederum deutet auf eine zunehmende Entfernung von auf den Kapillaren befindlichen Kohlenstoffablagerungen hin. Nach etwa 220 Sekunden war die Signalintensität auf das vorige Untergrundniveau abgefallen, sodass von einer erfolgreichen Kohlenstoffentfernung ausgegangen werden kann. Es sollte berücksichtigt werden, dass – je nach struktureller und substanzialer Ausprägung der Kohlenstoffablagerungen – die Wahl eines größeren Zeitfensters bei der Durchführung der Reinigung ratsam sein könnte.

Abschließend soll ein bewertender Vergleich der mechanischen und Aerosol-assistierten Reinigungsstrategie vorgenommen werden. Abbildung 5.11 stellt hierzu die mittels ED-halo-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten für *n*-Hexan vor Durchführung (gestrichelte

rote Linie: Mittelwert; durchgezogene rote Linie: Standardabweichung) und nach Durchführung (orange Balken) der jeweiligen Reinigungsmethode gegenüber.



**Abbildung 5.11:** Mittels ED-halo-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 7$ ) für *n*-Hexan nach mechanischer und Aerosol-assistierter Reinigung der Kapillaren (orange Balken). Die gestrichelte rote Linie repräsentiert die mittlere erzielbare Empfindlichkeit ( $n = 7$ ) und die durchgezogenen roten Linien repräsentieren die zugehörige obere und untere Fehlergrenze der Standardabweichung vor der Reinigung. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-halo-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

Abbildung 5.11 zeigt, dass die erzielbaren Empfindlichkeiten sowohl nach der Durchführung des mechanischen wie auch des Aerosol-assistierten Reinigungsverfahrens oberhalb der erzielbaren Empfindlichkeiten vor Anwendung der jeweiligen Reinigungsmethode (rot gestrichelte Linie) liegen. Der mit der Reinigung verbundene Empfindlichkeitsgewinn im Falle beider Reinigungsstrategien deutet darauf hin, dass Kohlenstoffablagerungen im Falle beider Reinigungen effizient entfernt werden. Somit lässt sich schlussfolgern, dass der Einsatz beider Reinigungsverfahren die gewünschten Ergebnisse liefert. In Anbetracht der zu Beginn dieses Abschnittes genannten Gründe ist jedoch der Einsatz einer Aerosol-assistierten Reinigungsstrategie gegenüber der mechanischen Reinigung zu bevorzugen.

### 5.1.3 Untersuchung des Einflusses apparativer Parameter und Betriebsbedingungen auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten

Die ED stellt eine technisch leicht zu realisierende Methode dar, um die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeit auf Basis eines mit dem Probeneintrag korrespondierenden transienten Signals (Kapitel 4.3.2) der optischen Emission von C<sub>2</sub> (Termübergang:  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ; 516,554 nm) zu ermitteln. Unter diesem Gesichtspunkt sollte die ED herangezogen werden, um Einflüsse verschiedener probenzuführungs- und *halo*-FAPA-seitiger Betriebsbedingungen sowie apparativer Parameter zu untersuchen. Die Erkenntnisse sollten zum einen zu einem verbesserten Verständnis des Einflusses der untersuchten Parameter im Falle der emissionsspektrometrischen Bestimmung organischer Komponenten unter Verwendung von *n*-Hexan als Beispielanalyten für organische Verbindungen – Gründe für dessen Verwendung sind im Kapitel 4.4.2 erläutert – beitragen; zum anderen sollten die Studien zur Optimierung der untersuchten Parameter hinsichtlich eines Kompromisses aus der erzielbaren methodischen Empfindlichkeit und der Präzision für die chemische Charakterisierung der *halo*-FAPA (Kapitel 5.1.5) dienen.

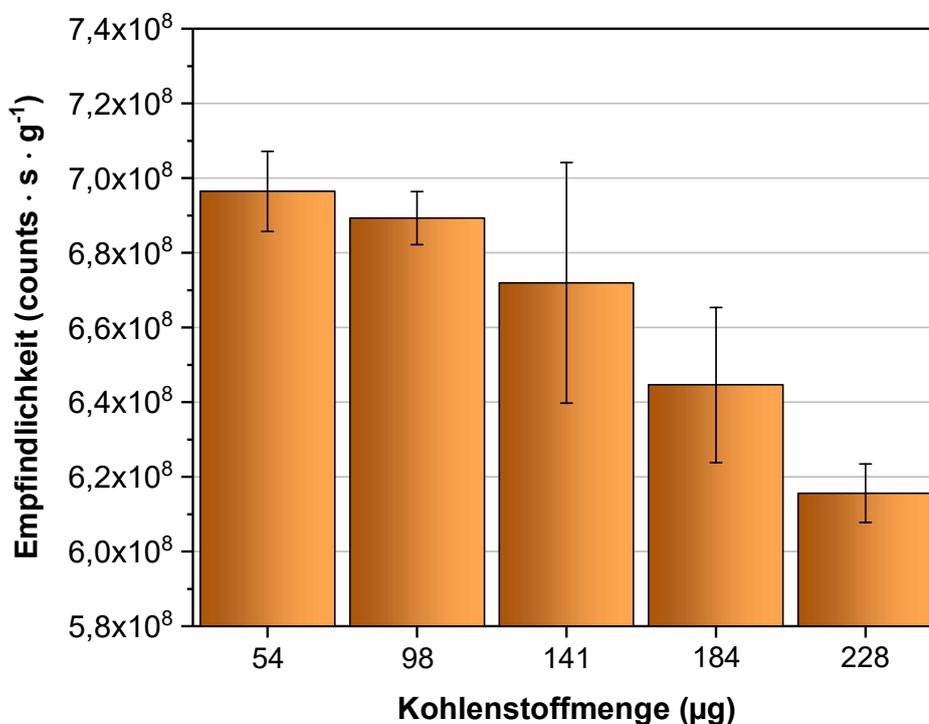
In den Abschnitten 5.1.3.1 bis 5.1.3.3 werden zunächst jene Parameter beschrieben, welche mit der analytischen Gleichung der ED (Gleichung (3.54) in Kapitel 3.3.1.3) verknüpft sind, wobei zuerst die Ergebnisse betreffend der in den Entladungsbereich eingebrachten Analytmenge (Abschnitt 5.1.3.1) und anschließend die Ergebnisse zur Variation der Trägergasflussrate (Abschnitt 5.1.3.2) dargestellt werden; darüber hinaus werden Einflüsse des Volumens der Verdampfungszelle (Abschnitt 5.1.3.3) diskutiert. In den Abschnitten 5.1.3.4 bis 5.1.3.6 folgen die Ergebnisse zu den untersuchten *halo*-FAPA-seitigen Betriebsparametern; hierzu zählen die *make-up*-Gasflussrate (Abschnitt 5.1.3.4), die Entladungsstromstärke (Abschnitt 5.1.3.5) und die Länge der inneren Kapillare (Abschnitt 5.1.3.6).

#### 5.1.3.1 Eingetragene Analytmenge

Unter Betrachtung der analytischen Grundgleichung der ED (Gleichung (3.54) in Kapitel 3.3.1.3), welche die quantitative Grundlage zur Berechnung der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten darstellt, wird ersichtlich, dass die Struktur des transienten Signals maßgeblich durch drei Parameter beeinflusst wird: das Volumen der Verdampfungszelle, die Flussrate des durch die Verdampfungszelle fließenden Trägergases, sowie

die zu Beginn des Verdünnungsprozesses in der Verdampfungszelle befindliche Konzentration, beziehungsweise die Menge des gasförmigen Analyten.

In diesem Abschnitt werden zunächst Einflüsse der in die Verdampfungszelle eingebrachten Analytmenge auf die erzielbaren methodischen Empfindlichkeiten für *n*-Hexan diskutiert. Die auf diese Weise ermittelten methodischen Empfindlichkeiten wurden auf Basis des Eintrags definierter Volumina (0,10  $\mu\text{L}$ ; 0,18  $\mu\text{L}$ ; 0,26  $\mu\text{L}$ ; 0,34  $\mu\text{L}$  und 0,42  $\mu\text{L}$ ) an *n*-Hexan in die Verdampfungszelle bestimmt; die mit den Probenvolumina korrespondierenden Kohlenstoffmengen lagen bei 54  $\mu\text{g}$ , 98  $\mu\text{g}$ , 141  $\mu\text{g}$ , 184  $\mu\text{g}$  und 228  $\mu\text{g}$ . Abbildung 5.12 zeigt die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten für *n*-Hexan in Abhängigkeit der Kohlenstoffmenge.

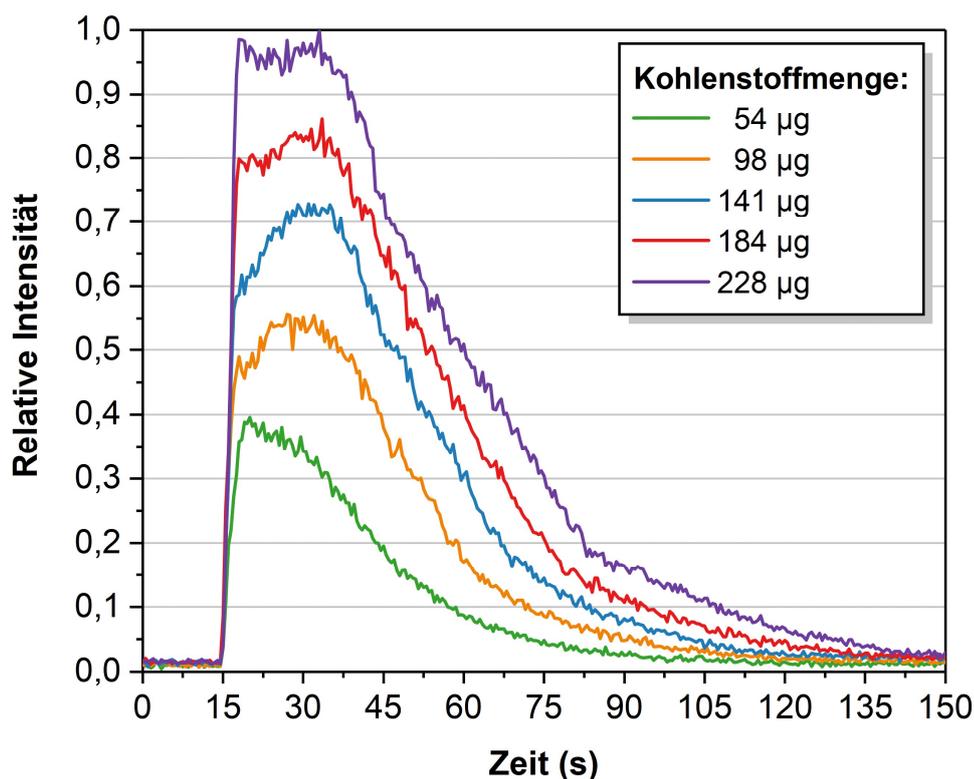


**Abbildung 5.12:** Erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 7$ ) der ED-*halo*-FAPA-OES in Abhängigkeit verschiedener in die Verdampfungszelle eingebrachter Kohlenstoffmengen an *n*-Hexan. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

Abbildung 5.12 zeigt, dass mit zunehmender in die Verdampfungszelle eingebrachter Mengen an *n*-Hexan tendenziell geringere Empfindlichkeiten erzielt werden. Die erzielbaren methodischen Empfindlichkeiten im Falle des Eintrags von 54  $\mu\text{g}$  und 98  $\mu\text{g}$  unterscheiden sich nicht deutlich und die erzielbare Empfindlichkeit im Falle einer Kohlenstoffmenge von 141  $\mu\text{g}$  ist im Rahmen ihrer Standardabweichung von den mit den zuvor genannten Kohlenstoffmengen korrespondierenden Empfindlichkeit nicht unterscheidbar. Eine

Erhöhung der in die Verdampfungszelle eingebrachten Kohlenstoffmenge von 54  $\mu\text{g}$  auf 228  $\mu\text{g}$ , was einem Faktor von 4,2 entspricht, resultiert in einem Empfindlichkeitsverlust von ca. 20 %.

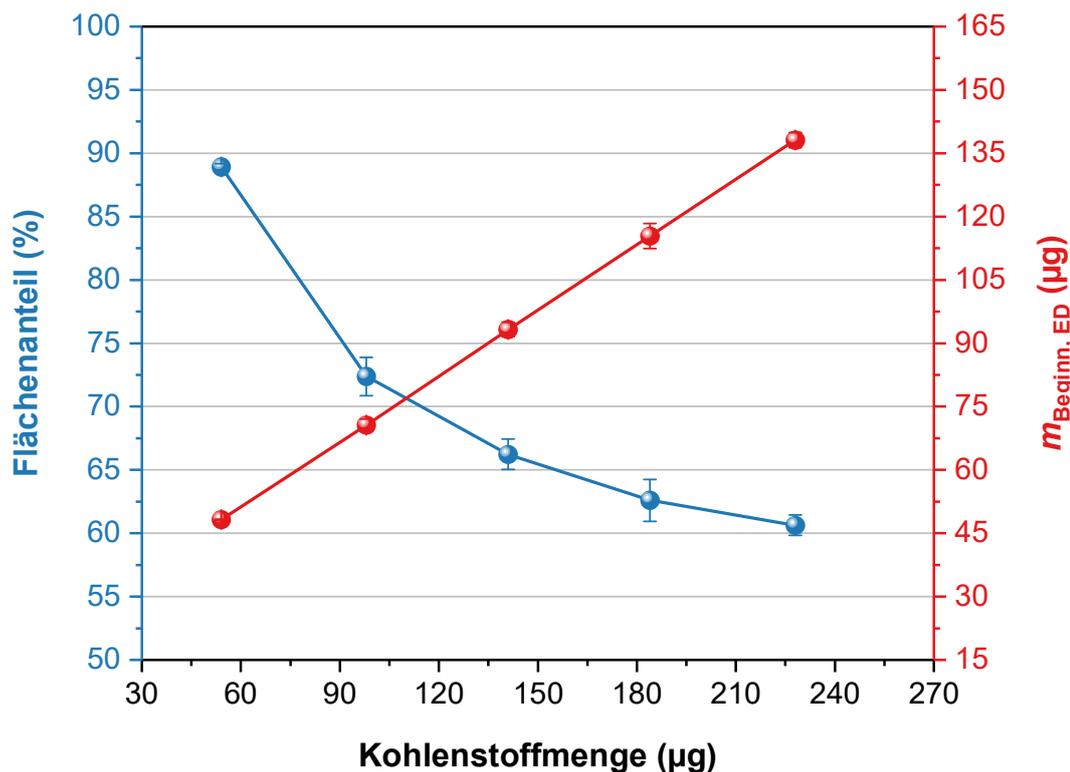
Im Folgenden sollen mögliche Ursachen für die Befunde diskutiert werden, wobei sowohl probenzuführungs-, als auch plasmaseitige Einflüsse in die Diskussion miteinbezogen werden. Die nachfolgende Abbildung 5.13 zeigt die mit der Einbringung verschiedener Analytmengen korrespondierenden transienten Signale.



**Abbildung 5.13:** Mittels ED-halo-FAPA-OES erhaltene transiente Signale, die mit dem Eintrag verschiedener Analytmengen an *n*-Hexan – bezogen auf die Kohlenstoffmenge – korrespondieren. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-halo-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

Mit zunehmender Menge der in die Verdampfungszelle eingebrachten Analytflüssigkeit steigt die initial in dem Verdampfungskolben erzeugte Konzentration des organischen Aerosols. Da das Kolbenvolumen limitiert ist, steigt mit zunehmender Analytmenge das Risiko einer Übersättigung dieses Volumens durch den gasförmigen Analyten. Bei einer konstanten Trägergasflussrate wird also mit zunehmender Analytmenge in Abhängigkeit des gleichen aus dem Gasraum des Kolbens entfernten Volumeninkrementses zu Beginn eine höhere Menge gasförmigen organischen Materials aus der Verdampfungszelle heraustransportiert. Zu Beginn ist die Ausspülrate des gasförmigen Analyten aus dem Kolben höher als die Rate

der Nachverdampfung des Analyten aus der flüssigen Phase. Da die Nachverdampfungsrate mit zunehmender Verkleinerung des zu verdampfenden Flüssigkeitsvolumens zunimmt, nähern sich die Ausspül- und Nachverdampfungsrate an. Erst, wenn die Nachverdampfungsrate die Rate der Ausspülung des Probenaerosols aus der Verdampfungszone überschreitet, kann der Verdünnungsprozess des Dampfes durch das Trägergas eintreten, der sich in Form eines exponentiellen Abfalls der Signalintensität in Abhängigkeit der Zeit bemerkbar macht. Anhand von Abbildung 5.13 ist ersichtlich, dass sich der Startzeitpunkt des exponentiellen Abfalls – der den zeitlichen Beginn der abfallenden Intensität an der Signalflanke darstellt – oberhalb einer Analytmenge von 141  $\mu\text{g}$  nicht zu höheren Zeitwerten verschiebt. Ein denkbarer Ansatz zur Erklärung dieses Sachverhaltes wäre, dass zu Beginn des Injektionsprozesses mit zunehmender in den Kolben eingetragener Analytmenge eine Übersättigung des Mischungsvolumens mit Analytdampf eintritt; dies könnte dazu führen, dass – bevor der Verdünnungsprozess einsetzt – bereits Analytdampf aus dem Kolben transportiert wird, wobei dieser Effekt mit zunehmender absoluter Analytmenge stärker ausgeprägt sein wird. Letztlich wird so mit zunehmender Menge des in den Kolben eingebrachten Analyten schneller wieder der Zeitpunkt erreicht, bei dem die Verdünnung des Analytdampfes innerhalb des Kolbens durch das Trägergas gegenüber der vorzeitigen Ausspülung des erstgenannten dominiert; im Falle des Vergleichs verschiedener Analytmengen oberhalb der zuvor genannten kritischen Mengengrenze zeigt sich dies in einer Angleichung des Startzeitpunktes der abfallenden Signalflanke. Die geschilderten Sachverhalte schlagen sich darin nieder, dass mit einer zunehmenden in die Verdampfungszone eingebrachten Probenmenge ein geringerer Anteil der Fläche des transienten Signals genutzt werden kann (Gleichung (4.9) in Kapitel 4.3.2), wie die nachfolgende Abbildung 5.14 zeigt.



**Abbildung 5.14:** Auftragung des für die lineare Regression bei der ED-halo-FAPA-OES nutzbaren Anteils der Gesamtsignalfäche und der Startmenge zu Beginn des exponentiellen Abfalls  $m_{\text{Beginn, ED}}$  in Abhängigkeit der in die Verdampfungszelle eingebrachten Analytmenge ( $n = 3$ ); die bezeichneten Mengen beziehen sich auf die Kohlenstoffmenge. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-halo-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

Der Anteil der für die Regression bei der ED-halo-FAPA-OES nutzbaren Signalfäche in Relation zur Gesamtsignalfäche der transienten Signale sinkt mit zunehmender Kohlenstoffmenge ab, da der zeitliche Unterschied zwischen dem Signalanstieg und dem Beginn des exponentiellen Abfalls in Anlehnung an die zuvor getätigten Erläuterungen größer wird; dieser Befund lässt sich auch so deuten, dass sich die Integrationsgrenze zu Beginn des exponentiellen Abfalls zu höheren Zeiten verschiebt und dadurch ein zunehmender Anteil der Gesamtsignalfäche bei der Regression unberücksichtigt bleibt. Während das Ausmaß der Nichtberücksichtigung der Signalfäche insbesondere bei Erhöhung der Probenmenge von 54 µg auf 98 µg mit einem Abfall von etwa 89 % auf etwa 73 % besonders deutlich wird, sinkt die nutzbare Signalfäche mit fortlaufender Probenmenge zunehmend langsamer ab, wobei im Falle einer Probenmenge von 228 µg nur noch etwa 61 % der Gesamtsignalfäche nutzbar ist. Die Befunde verdeutlichen, dass die erzielbare Empfindlichkeit der ED-halo-FAPA-OES maßgeblich durch den nutzbaren Anteil der Gesamtsignalfäche und den damit korrelierenden nutzbaren Anteil der absoluten Analytmasse beeinflusst wird.

Weiterhin wird die Entladungszone der *halo*-FAPA infolge der Einbringung größerer Mengen organischen Materials zunehmend stärker beladen; in diesem Zusammenhang sei vor allem der erhöhte Energiebedarf zur Spaltung interatomarer Bindungen im Zuge der Freisetzung von C<sub>2</sub>-Fragmenten zu nennen, wobei folglich weniger Energie zur Anregung der gebildeten C<sub>2</sub>-Radikale zur Verfügung steht; dies manifestiert sich schließlich – neben den zuvor erwähnten probenzuführungsseitigen Einflüssen – in einer zusätzlichen Beeinträchtigung der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten.

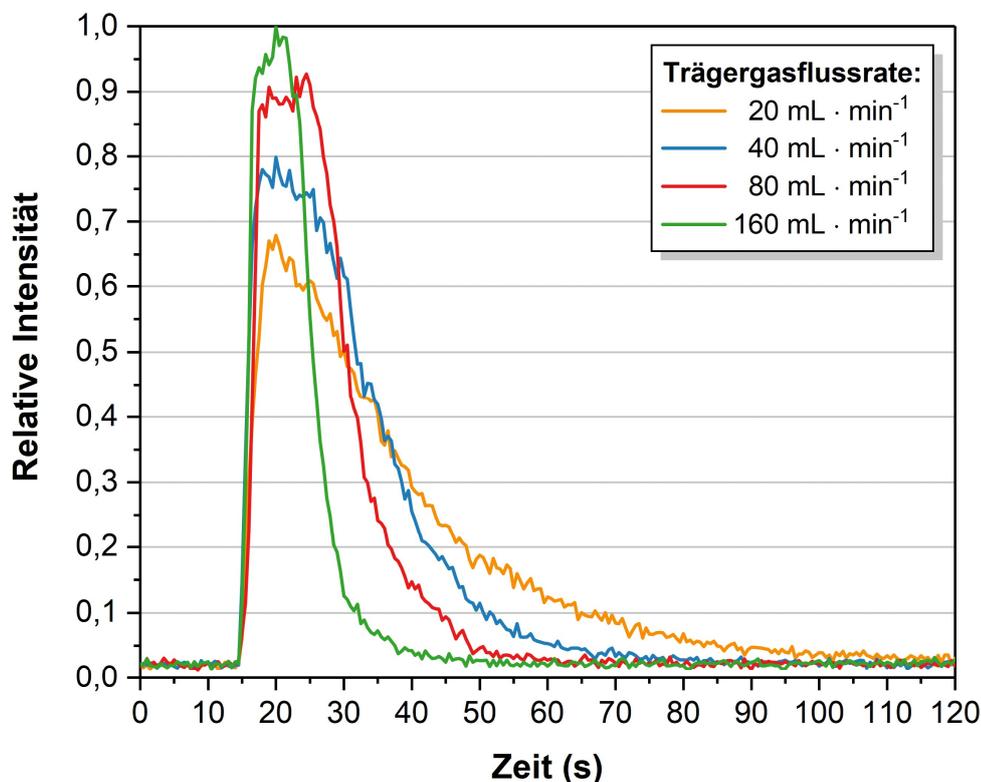
Um analytmengenbedingte Einflüsse auf die beschriebenen Probenzuführungs- und plasmaseitigen Effekte zu minimieren und folglich im Zuge einer chemischen Charakterisierung der *halo*-FAPA in einem Bereich maximaler Empfindlichkeit operieren zu können, wurden die in die Verdampfungszelle eingebrachten Probenvolumina so angepasst, dass die korrespondierenden Kohlenstoffmengen in einem Bereich zwischen etwa 54 µg und 141 µg rangierten.

### 5.1.3.2 Trägergasflussrate

Aus der den exponentiellen Verdünnungsprozess beschreibenden Gleichung (3.54) wird ersichtlich, dass der zeitabhängige Analytkonzentrationsterm mathematisch mit der Flussrate des durch die Verdampfungszelle fließenden Trägergases verknüpft ist und somit einen direkten Einfluss auf die Signalstruktur und folglich auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten haben muss. Da die Trägergasflussrate die Geschwindigkeit beeinflusst, mit welcher der Verdünnungsprozess des organischen Aerosols innerhalb der Verdampfungszelle geschieht und darüber hinaus die initial in die Entladungszone der *halo*-FAPA eingebrachte Analytkonzentration mitbestimmt, stellt sie einen bedeutenden Parameter dar, der im Zuge der Optimierung apparativer Parameter der ED-*halo*-FAPA-OES näher beleuchtet werden muss.

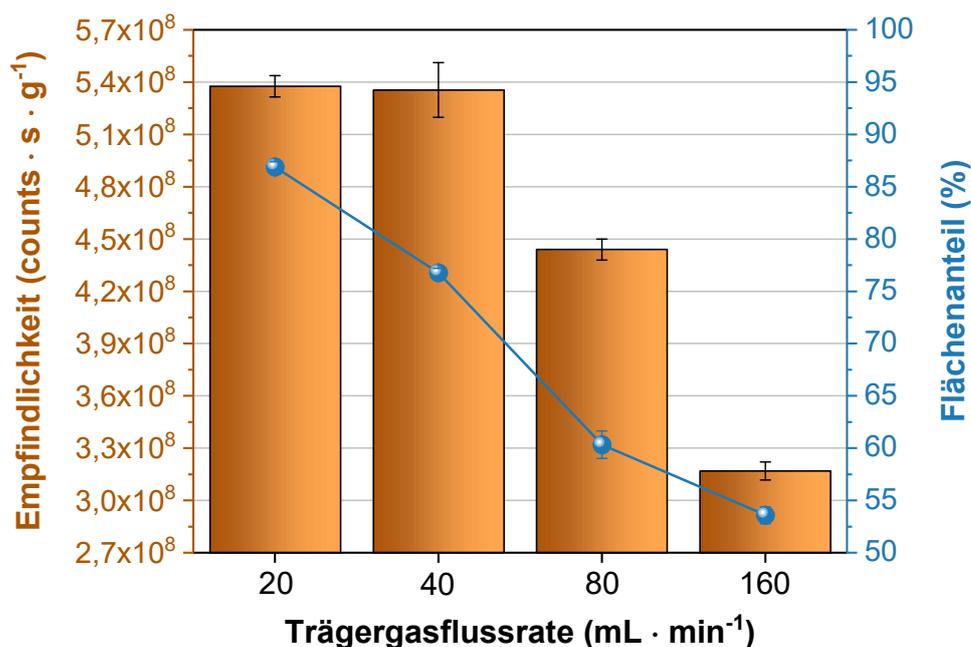
Um entladungsseitige Einflüsse durch eine variable Plasmagasflussrate – welche sich im Falle des in dieser Arbeit verwendeten *halo*-FAPA-Aufbaus additiv aus Trägergas- und *make-up*-Gasflussrate zusammensetzte – zu minimieren, wurde die *make-up*-Gasflussrate so angepasst, dass die Gesamtflussrate einen Wert von 620 mL · min<sup>-1</sup> einnahm. Die verwendete *make-up*-Gasflussrate lag bei 600 mL · min<sup>-1</sup>, wobei dieser Wert auf Erkenntnissen zur Variation der *make-up*-Gasflussrate (Abschnitt 5.1.3.4) basierte. Das eingebrachte Volumen an *n*-Hexan in die Verdampfungszelle belief sich auf 0,10 µL, was einer Kohlenstoffmenge von 54 µg entspricht.

Zunächst werden in Abbildung 5.15 die mit verschiedenen Trägergasflussraten korrespondierenden Signale gezeigt; anschließend werden die zugehörigen, mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten für *n*-Hexan (Abbildung 5.16) miteinander verglichen und mögliche Ursachen für die dargestellten Verläufe diskutiert.



**Abbildung 5.15:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erhaltene transiente Signale für *n*-Hexan im Falle verschiedener Trägergasflussraten. Die *make-up*-Gasflussrate wurde so angepasst, dass die Gesamtflussrate aus Träger- und *make-up*-Gasflussrate stets bei 620 mL·min<sup>-1</sup> lag. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

Anhand der in Abbildung 5.15 dargestellten transienten Signalverläufe wird ersichtlich, dass die Signale mit zunehmender Trägergasflussrate eine höhere relative Intensität aufweisen. Weiterhin werden die transienten Signale schmaler und der Abfall der Signalintensität bis auf das Untergrundniveau erfolgt schneller. Diese strukturellen Veränderungen des Signals haben einen Einfluss auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten; diese sind in der nachfolgenden Abbildung 5.16 gezeigt. Zur argumentativen Stützung der Befunde sind auch die mit der jeweiligen Trägergasflussrate verknüpften nutzbaren Flächenanteile dargestellt.



**Abbildung 5.16:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten und nutzbarer Anteil der Gesamtsignalfläche des transienten Signals ( $n = 3$ ) unter Variation der Trägergasflussrate im Falle des Eintrags von 54  $\mu\text{g}$ , bezogen auf die Kohlenstoffmenge an *n*-Hexan. Die *make-up*-Gasflussrate wurde so angepasst, dass die Gesamtflussrate aus Träger- und *make-up*-Gasflussrate bei 620  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  lag. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

Eine zunehmende Trägergasflussrate geht im Allgemeinen mit einer erhöhten Ausspülgeschwindigkeit des organischen Dampfes aus der Verdampfungszelle einher, sodass initial eine größere Probenmenge in die Entladungszone gelangt und folglich Signale mit einer höheren maximalen Signalintensität erzeugt werden. Weiterhin werden die transienten Signale durch den schneller verlaufenden Ausspülvorgang und die daraus resultierende steiler verlaufende abfallende Signalflanke zunehmend symmetrischer, sodass der Anteil der für die ED nutzbaren Signalfläche in Relation zur Gesamtsignalfläche geringer wird; folglich sinkt auch die mit der Signalfläche korrespondierende Kohlenstoffmenge zum Zeitpunkt des Signalabfalls. Die genannten Sachverhalte schlagen sich schlussendlich in einer mit zunehmenden Trägergasflussrate geringeren erzielbaren methodischen Empfindlichkeit nieder.

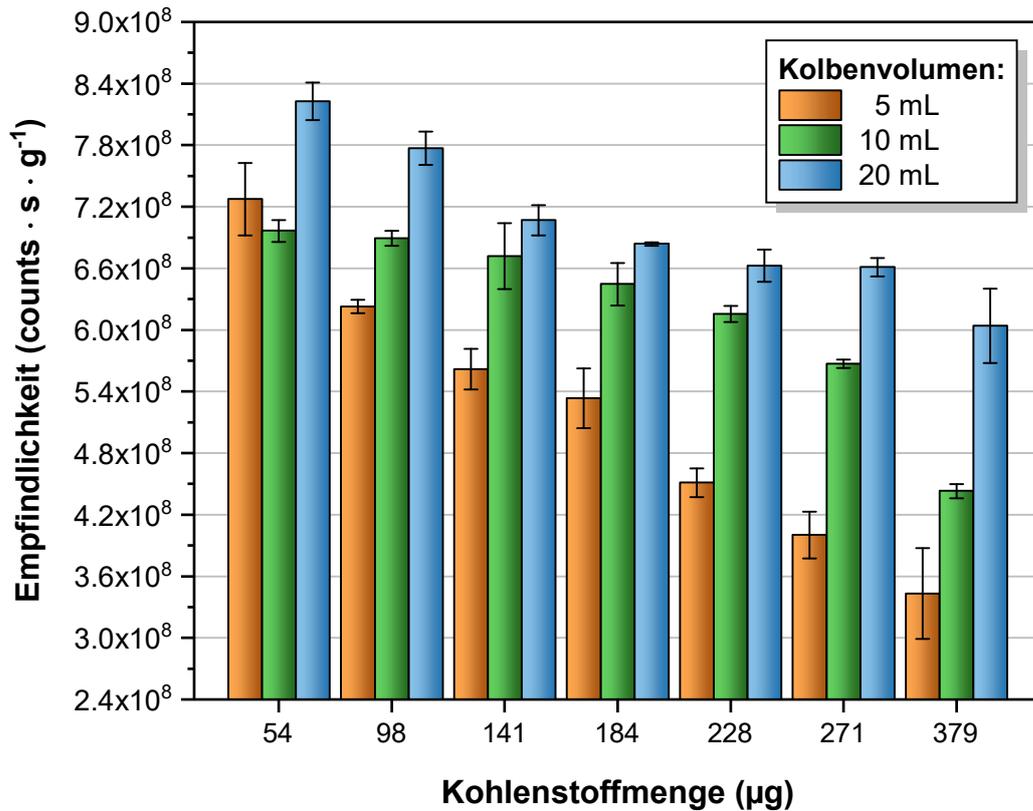
Da die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeit bei der Bestimmung von *n*-Hexan unter Verwendung einer Trägergasflussrate von 20  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  am größten war, wurde dieser Wert für weitere Experimente herangezogen.

### 5.1.3.3 Volumen der Verdampfungszelle

In der den exponentiellen Verdünnungsprozess beschreibenden Gleichung (3.54) ist erkennbar, dass das Volumen, innerhalb dessen die Verdünnung des Proben-aerosols durch das Trägergas geschieht, mathematisch direkt mit der aus dem Kolben heraustransportierten Analytkonzentration und -masse verknüpft ist; hierdurch muss das Verdampfungszellvolumen – wie dies im Falle der Variation der Probenmenge (Abschnitt 5.1.3.1) und der Trägergasflussrate (Abschnitt 5.1.3.2) zu sehen war – einen entscheidenden Einfluss auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten haben.

Dass das gewählte Volumen der Verdampfungszelle einen Einfluss auf die Struktur des transienten Signals haben muss, lässt sich auch auf Basis theoretischer Überlegungen erahnen: So sollte sich mit zunehmendem Zellvolumen der Ausspülvorgang des organischen Aerosols aus dem Kolben langsamer vollziehen, was sich in einer höheren Zahl an Datenpunkten der ermittelten Regressionsgerade niederschlägt; dies verbessert die Güte der auf dem linearen Zusammenhang zwischen Signalfäche und Analytmenge basierenden Regressionsgeraden. Weiterhin geht mit der Wahl eines größeren Verdampfungszellvolumens ein geringeres Übersättigungsrisiko der Verdampfungszelle mit organischem Aerosol einher; dies mindert die Gefahr, außerhalb des linearen Arbeitsbereiches zu operieren, sodass größere Probenmengen zur Analyse verwendet werden können. Den zuvor genannten Vorteilen eines größeren Verdampfungszellvolumens stehen jedoch zwei Nachteile gegenüber: So birgt die Wahl größerer Mischungsvolumina eine zunehmende Gefahr für Rückvermischungseffekte, welche sich auf die Linearität der Arbeitskurve auswirken können<sup>[317]</sup>; weiterhin wird die Ausspülzeit des gasförmigen Analyten aus der Verdampfungszelle verlängert, was eine ausgedehntere Wartezeit zwischen den Messungen und folglich längere Analysenzeiten nach sich zieht.

Zur Untersuchung wurden drei Verdampfungszellen mit verschiedenen nominellen Volumina von 5 mL, 10 mL und 20 mL herangezogen; konzeptionelle und technische Details zu den Verdampfungszellen finden sich im Kapitel 4.3.2. Um eine Optimierung sowohl im Hinblick auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeit als auch in Bezug auf die methodische Robustheit vornehmen zu können, wurden verschiedene Volumina an *n*-Hexan in die Verdampfungszellen eingebracht. Diese rangierten in einem Bereich zwischen 0,10 µL und 0,70 µL, sodass die korrespondierenden Kohlenstoffmengen in einem Bereich zwischen 54 µg und 379 µg lagen. Abbildung 5.17 zeigt eine Auftragung der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielten Empfindlichkeiten in Abhängigkeit der Kohlenstoffmenge für die genannten Kolbenvolumina.

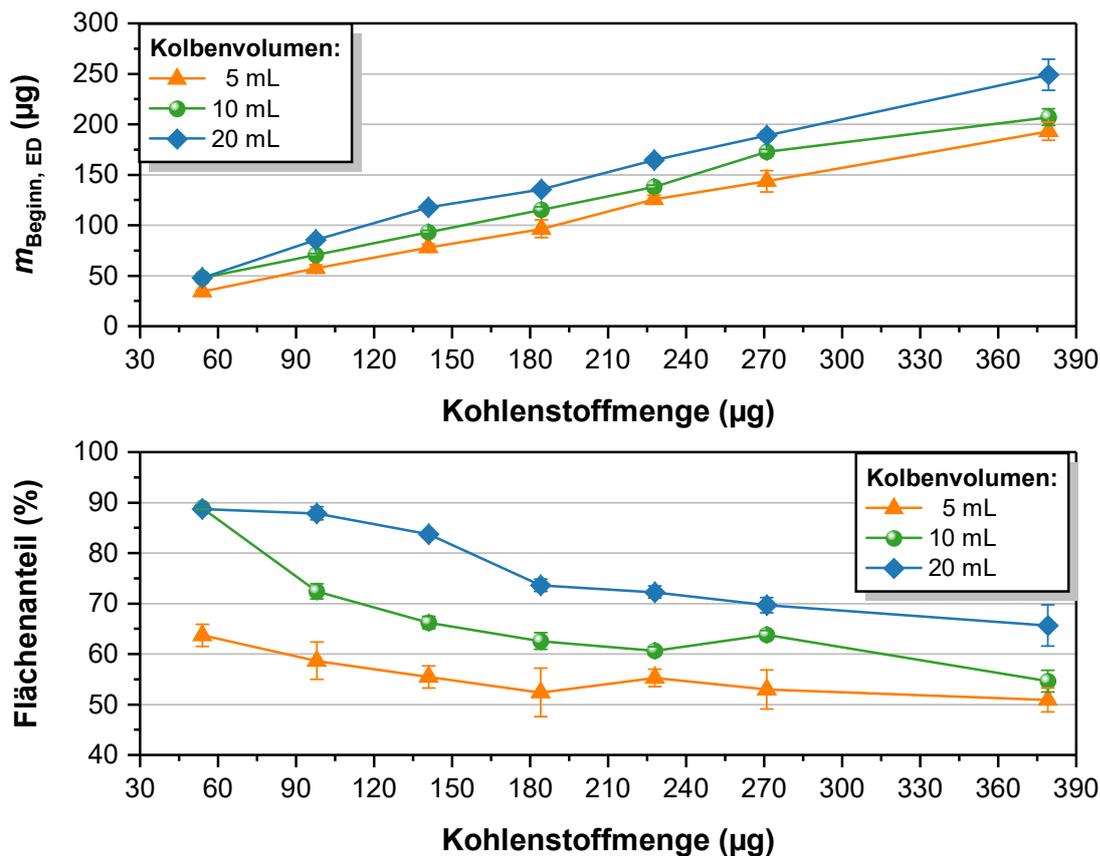


**Abbildung 5.17:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) im Falle des Eintrags verschiedener Kohlenstoffmengen an *n*-Hexan unter Nutzung von Verdampfungszellen mit unterschiedlichen nominellen Volumina. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

Die in Abbildung 5.17 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass im Falle aller betrachteten Verdampfungszellvolumina in einem Bereich zwischen 54 µg und 379 µg tendenziell eine Verringerung der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten einhergeht; das Ausmaß der Empfindlichkeitseinbußen ist, je nach verwendeter Verdampfungszelle, mit steigender Kohlenstoffmenge unterschiedlich ausgeprägt. Es ist zunächst ersichtlich, dass die erzielbaren Empfindlichkeiten der ED-*halo*-FAPA-OES im Falle des Verdampfungskolbens mit einem Volumen von 5 mL im zuvor genannten Bereich den deutlichsten Abfall von etwa 53 % erfahren. Im Falle des 10 mL-Kolbens ist einem Bereich zwischen 54 µg und 141 µg ein vergleichsweise geringer Empfindlichkeitsverlust von etwa 3 % zu verzeichnen, wohingegen oberhalb einer Kohlenstoffmenge von 141 µg zunehmende Empfindlichkeitsunterschiede zu erkennen sind, sodass sich die Empfindlichkeitseinbußen über den gesamten Mengenbereich auf einen Wert von ca. 36 % beziffern lassen. Unter Nutzung des 20 mL-Kolbens sind im Vergleich mit den anderen Verdampfungszellen die größten

Empfindlichkeiten erzielbar; der Empfindlichkeitsverlust über den gesamten betrachteten Mengbereich liegt hier bei ca. 26 %, wobei ähnliche Empfindlichkeiten in einem Bereich zwischen 184  $\mu\text{g}$  und 271  $\mu\text{g}$  (Empfindlichkeitsverlust etwa 3 %) zu beobachten sind.

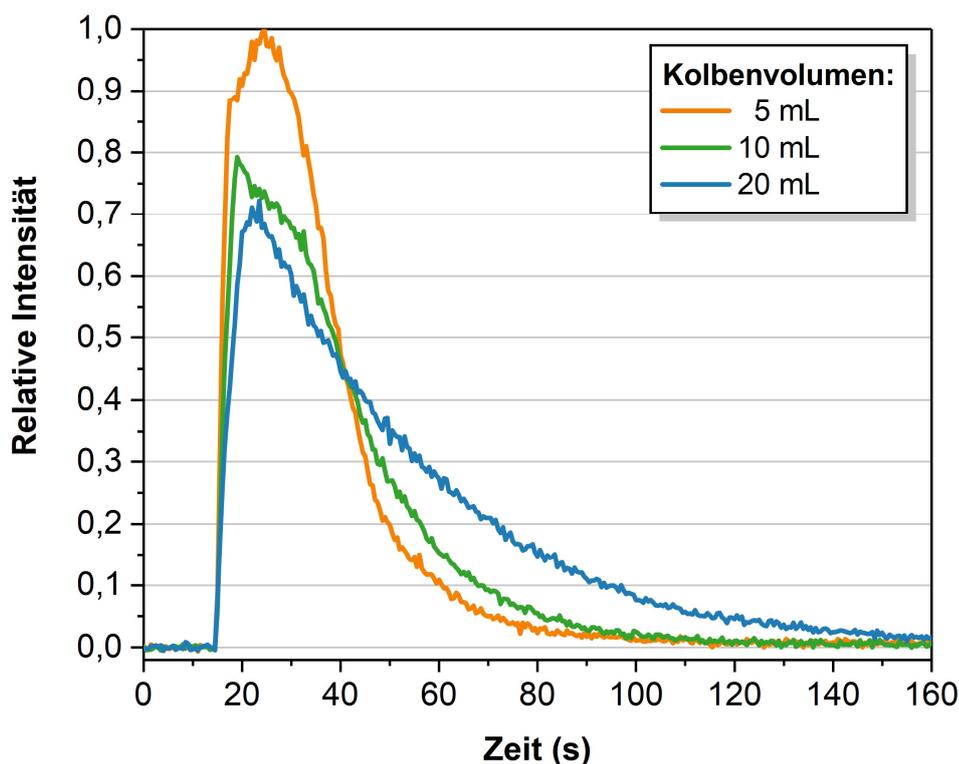
Eine Erklärung für die kohlenstoffmengenbedingte Abnahme der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten im Falle eines definierten Kolbenvolumens findet sich in Abschnitt 5.1.3.1. Mit abnehmendem Kolbenvolumen steht der im Zuge der Vaporisation erzeugten Aerosolwolke ein kleineres Volumen zur Expansion zur Verfügung, wodurch die initiale Analytkonzentration im Falle des 5 mL-Kolbens am größten ist. Im Falle einer konstanten Trägergasflussrate wird daher unter Verwendung des Kolbens mit dem geringsten Volumen bereits vor Einsetzen des exponentiellen Verdünnungsprozesses die größte Analytmasse aus dem Kolben heraustransportiert, sodass zu Beginn des Verdünnungsprozesses zwar die Analytkonzentration am größten ist, jedoch die geringste Analytmenge innerhalb des Kolbens vorliegt; mit einer verringerten Analytmasse zu Beginn des Verdünnungsprozesses korrespondiert auch die Tatsache, dass der nutzbare Anteil der Gesamtsignalfläche kleiner ist. Diese Sachverhalte, welche in Abbildung 5.18 visualisiert sind, tragen zu einem Empfindlichkeitsverlust mit abnehmendem Kolbenvolumen bei.



**Abbildung 5.18:** Mittels ED-halo-FAPA-OES zu Beginn des Verdünnungsprozesses innerhalb des Kolbens vorliegende Kohlenstoffmasse (oben) und der korrespondierende nutzbare Anteil der Gesamtsignalfäche (unten) in Abhängigkeit der gesamten in den Kolben eingebrachten Kohlenstoffmenge unter Nutzung verschiedener Kolbenvolumina ( $n = 3$ ). Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-halo-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

In Anbetracht des in Abbildung 5.18 gezeigten Verlaufs wird deutlich, dass die Wahl des Kolbenvolumens nicht nur einen Einfluss auf die mittels ED-halo-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten hat, sondern auch die methodische Robustheit in Bezug auf die in den Kolben eingebrachte Analytmenge beeinflusst; eine hohe Robustheit ist in diesem Falle durch geringe Unterschiede im Hinblick auf die erzielbaren methodischen Empfindlichkeiten in Abhängigkeit verschiedener verwendeter Analytmengen gekennzeichnet. Beim 5 mL-Kolben schlägt sich ein kontinuierlicher Empfindlichkeitsverlust aufgrund der zuvor diskutierten Phänomene über den gesamten betrachteten Analytmengenbereich nieder, sodass dieser Kolben vor dem Hintergrund der Robustheit als ungeeignet eingestuft werden kann. Da unter Nutzung des 10 mL-Kolbens die mittels ED-halo-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten im Wesentlichen in niedrigeren Bereichen der in den Kolben überführten Analytmengen (54 µg bis 141 µg) nahezu konstant und somit hinreichend vergleichbar sind, eignet sich dieser Kolben für die vergleichende Untersuchung kleinerer Analytmengen. Im Falle des 20 mL-Kolbens hingegen zeigt sich ein höheres Maß an Robustheit in einem

Bereich größerer Analytmengen (184  $\mu\text{g}$  bis 271  $\mu\text{g}$ ). Auf Basis der Befunde wäre der 20 mL-Kolben somit für die Verwendung größerer Probenmengen geeignet, wobei der 10 mL-Kolben eine Eignung für die Analyse kleiner Probenmenge aufweist. Es gilt jedoch zu berücksichtigen, dass mit zunehmendem Kolbenvolumen die Ausspülzeit des organischen Aerosols aus dem Kolben verlängert wird, was mit einer höheren Analysenzeit einhergeht.<sup>[441]</sup> Im Falle des 10 mL-Kolbens beträgt der Zeitrahmen des exponentiellen Verdünnungsprozesses des gasförmigen organischen Analyten in der Verdampfungszelle, welcher den Zeitpunkt vom Beginn des Abfalls der Signalintensität bis hin zum Zeitpunkt des Absinkens der Signalintensität auf das Untergrundniveau umfasst, etwa 60 Sekunden; im Falle des 20 mL-Kolbens liegt dieser bei etwa 100 Sekunden. Folglich lässt sich unter Verwendung des 10 mL-Kolbens eine Zeitersparnis von etwa 40 % erzielen. Die geschilderten Sachverhalte sollen exemplarisch am Beispiel der mit dem Eintrag von 54  $\mu\text{g}$  *n*-Hexan (Kohlenstoffmengen-Äquivalent) in den jeweiligen Kolben korrespondierenden transienten Signale verdeutlicht werden (Abbildung 5.19).



**Abbildung 5.19:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erhaltene transiente Signale im Falle des Eintrags von 54  $\mu\text{g}$  *n*-Hexan unter Verwendung von Verdampfungszellen mit unterschiedlichen nominellen Volumina. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

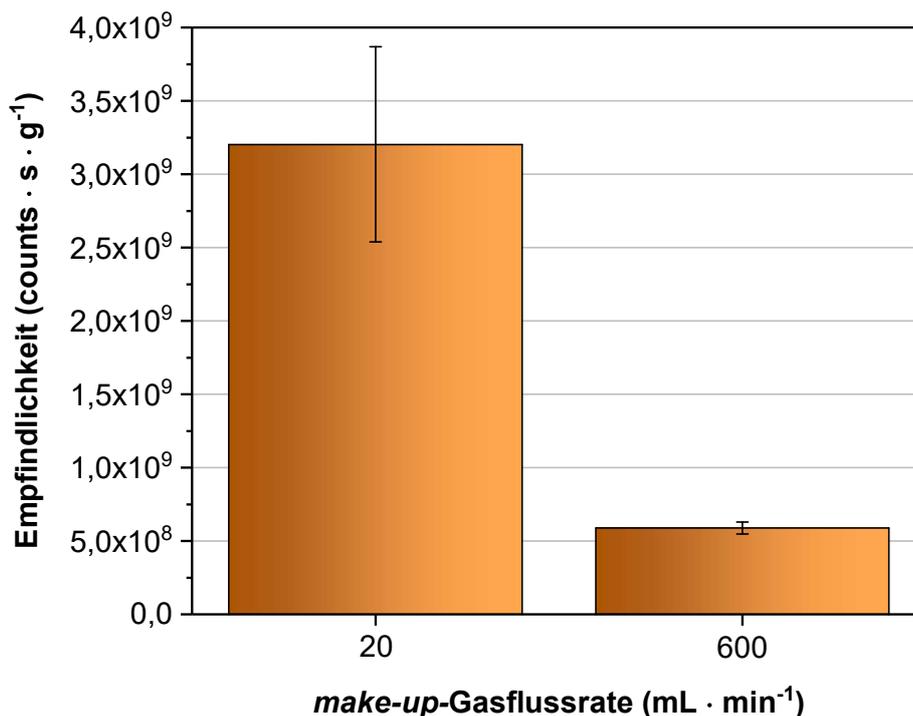
Im Falle des 10 mL-Kolbens bietet sich im Vergleich zum 20 mL-Kolben die Erzielung eines Kompromisses aus einer hinreichend großen erzielbaren methodischen Empfindlichkeit, einer akzeptablen Robustheit für hinreichend kleine Analytmengen zwischen 54  $\mu\text{g}$  und 141  $\mu\text{g}$  Kohlenstoff und einer – bedingt durch den schnelleren Ausspülvorgang des gasförmigen organischen Analyten aus der Verdampfungszelle – moderaten Wartezeit zwischen den Messungen, sodass der 10 mL-Kolben als Basis für weitere Studien gewählt wurde.

#### 5.1.3.4 *Make-up*-Gasflussrate

Da das *make-up*-Gas durch die Entladungszone fließt und einen maßgeblichen substanziellen Anteil des Plasmagases – welches auch das Trägergas und den darin dispergierten gasförmigen Analyten enthält – darstellt, ist eine Untersuchung des Einflusses der *make-up*-Gasflussrate im Zuge des Probeneintrags in die Entladungszone von Interesse.

Als wichtiges Entscheidungskriterium für die Wahl der zu untersuchenden *make-up*-Gasflussraten wurden die Entladungsgeometrie und -stabilität ohne den Eintrag eines gasförmigen organischen Analyten in die Entladungszone der *halo*-FAPA herangezogen. Im Falle der *halo*-FAPA sollte sich erstere als vollständig geschlossener und stabiler Ring darstellen. In einer Reihe hier nicht dargestellter Experimente zeigte sich, dass dieses Kriterium sowohl bei der kleinsten mit Hilfe der Steuereinheit für die MFC wählbaren Flussrate von  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  als auch oberhalb einer Flussrate von  $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  erfüllt waren. Daher wurden die beiden genannten *make-up*-Gasflussraten im Zuge der Optimierung näher betrachtet.

Abbildung 5.20 zeigt eine Auftragung der Empfindlichkeiten, welche im Zuge der Einbringung von  $0,18 \mu\text{L}$  *n*-Hexan in die Entladungszone der *halo*-FAPA unter Betrachtung der genannten *make-up*-Gasflussraten von  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  und  $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbar waren.



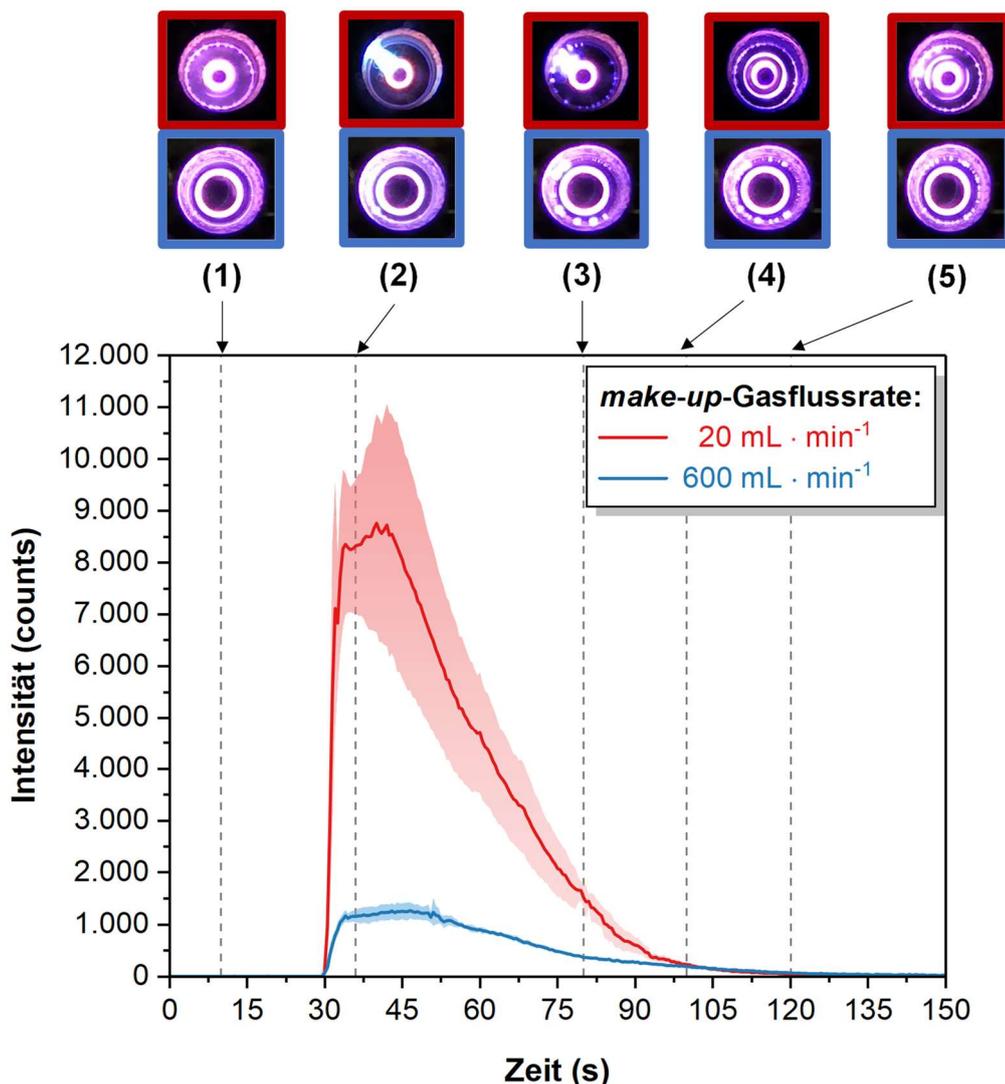
**Abbildung 5.20:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) für *n*-Hexan unter Verwendung zweier *make-up*-Gasflussraten. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

In Abbildung 5.20 ist zu erkennen, dass die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeit bei einer Gasflussrate von 20 mL · min<sup>-1</sup> bedeutend größer ist als im Falle einer Gasflussrate von 600 mL · min<sup>-1</sup>, wobei der Empfindlichkeitsgewinn einem Faktor von ca. 5,5 entspricht. Weiterhin kann der Abbildung entnommen werden, dass die im Falle einer Gasflussrate von 20 mL · min<sup>-1</sup> erzielte Empfindlichkeit mit einem deutlich größeren Fehler behaftet ist; bei einer Gasflussrate von 20 mL · min<sup>-1</sup> liegt die RSD in Bezug auf die Empfindlichkeit auf der Basis von fünf Messungen bei etwa 21 %, verglichen mit 7 % im Falle einer Gasflussrate von 600 mL · min<sup>-1</sup>.

Eine niedrigere *make-up*-Gasflussrate bewirkt eine stärkere Aufheizung der Elektroden und der Entladungszone. HEIDKE fand im Rahmen plasmadiagnostischer Untersuchungen zur *halo*-FAPA, dass eine geringere Plasmagasflussrate mit einer Erhöhung der Rotations- und Anregungstemperatur einhergeht.<sup>[15]</sup> Die Rotationstemperatur kann aufgrund des schnellen Austausches zwischen der rotatorischen und der translatorischen Energie eines Moleküls als Maß für die kinetische Gastemperatur herangezogen werden, wobei letztere wiederum maßgeblich das Ausmaß der Fragmentierung organischer Moleküle mitbestimmt. Die Anregungstemperatur repräsentiert die Verteilung eines Moleküls über seinen angeregten Zustand und seinen Grundzustand.<sup>[367]</sup> Infolge einer höheren Rotations- und Anregungstemperatur ist daher zu erwarten, dass die Prozesse von der Dissoziation

organischer Moleküle bis hin zur Anregung von C<sub>2</sub>-Radikalen mit einer höheren Effizienz ablaufen, sodass im Zuge des Probeneintrags eine höhere Zahl zur Strahlungsemission befähigter C<sub>2</sub>-Radikale erzeugt wird. Darüber hinaus wird die Aufenthaltsdauer des in die Entladungszone transportierten organischen Aerosols aufgrund eines bedeutend geringeren Volumenstroms (Faktor 1/30) beim Vergleich einer *make-up*-Gasflussrate von 20 mL · min<sup>-1</sup> gegenüber 600 mL · min<sup>-1</sup> erhöht; dies bietet ein größeres Zeitfenster für den Ablauf zuvor genannter Prozesse.

Um Erklärungsansätze für die höheren Unsicherheiten der jeweiligen korrespondierenden Empfindlichkeitswerte im Falle einer *make-up*-Gasflussrate von 20 mL · min<sup>-1</sup> finden zu können, werden im Folgenden die mit den beiden Flussraten korrespondierenden Signale verglichen (Abbildung 5.21). Weiterhin werden fotografische Aufnahmen der Entladung während des Probeneintrags gezeigt, um Aussagen bezüglich visueller Veränderungen der Entladungsgeometrie treffen zu können. In Abbildung 5.21 repräsentieren die rote und blaue Linie jeweils den Mittelwert der Signalintensität auf Basis von sechs Messungen im Falle einer *make-up*-Gasflussrate von 20 mL · min<sup>-1</sup> und 600 mL · min<sup>-1</sup>, wobei die zugehörige Standardabweichung der Signalintensität auf der Basis von fünf Messungen durch die jeweilige rot- beziehungsweise blaugefärbte Fläche markiert wird.



**Abbildung 5.21:** Darstellung der mit den *make-up*-Gasflussraten von 20 mL · min<sup>-1</sup> und 600 mL · min<sup>-1</sup> korrespondierenden transienten Signale unter Einbeziehung von Fotos, welche die Entladung im Falle beider Flussraten zu unterschiedlichen Zeitpunkten abbilden: (1) 20 Sekunden vor, (2) sechs Sekunden nach, (3) 50 Sekunden nach, (4) 70 Sekunden und (5) 90 Sekunden nach dem Eintrag von *n*-Hexan. Die farblich hervorgehobenen Flächen repräsentieren die Standardabweichung der Signalintensität auf der Basis von fünf Messungen. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

Auffällig in Abbildung 5.21 ist zunächst, dass die Signalintensität am Maximum bei 20 mL · min<sup>-1</sup> etwa um den Faktor sieben größer ist als im Falle einer Flussrate von 600 mL · min<sup>-1</sup>. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Unsicherheit der Signalstruktur insbesondere im Bereich des Signalplateaus der maximalen Signalintensität sowie einem weiten Bereich der abfallenden Signalflanke bei einer Flussrate von 20 mL · min<sup>-1</sup> deutlich größer als im Falle einer Flussrate von 600 mL · min<sup>-1</sup> ausfällt.

Die in Abbildung 5.21 gezeigten Aufnahmen der Entladungszone verdeutlichen, dass die Entladung im Zuge des Eintrags von organischem Aerosol im Falle einer Gasflussrate von

20 mL · min<sup>-1</sup> mit deutlichen Veränderungen in ihrer Entladungsgeometrie einhergeht, während im Falle einer Gasflussrate von 600 mL · min<sup>-1</sup> keine derartig starke visuelle Veränderung der Entladungsgeometrie im Zeitraum des Probeneintrags observierbar ist. Darüber hinaus kann im Falle einer Gasflussrate von 20 mL · min<sup>-1</sup> beobachtet werden, dass sowohl der Entstehungsort der Rekombinationszone – der sich als hell leuchtender Ring darstellt – zu Beginn des Probeneintrags als auch die Änderung der Aufenthaltsposition dieser Zone während des Probeneintrags veränderlich sind; diese Tatsache wäre – in Anbetracht eines räumlich fixierten Lichtwellenleiters mit begrenztem Öffnungsdurchmesser – eine denkbare Ursache für Fluktuationen der in den Lichtwellenleiter eingekoppelten Strahlungsleistung, welche sich schlussendlich in stärkeren Schwankungen erzielbarer Empfindlichkeiten bemerkbar machen könnte. Ein Blick auf Foto (2) in Abbildung suggeriert zudem, dass die im Zuge des Eintrags von organischem Aerosol entstehende Rekombinationszone im Falle einer *make-up*-Gasflussrate von 20 mL · min<sup>-1</sup> gegenüber 600 mL · min<sup>-1</sup> in räumlicher Hinsicht deutlich stärker komprimiert ist; dies könnte unter der Annahme einer konstanten Plasmaleistung in einer höheren Plasmaleistungsdichte im Falle einer Gasflussrate von 20 mL · min<sup>-1</sup> resultieren und eine stärkere Fragmentierung und Anregung in den Entladungsbereich eingebrachter organischer Spezies resultieren.

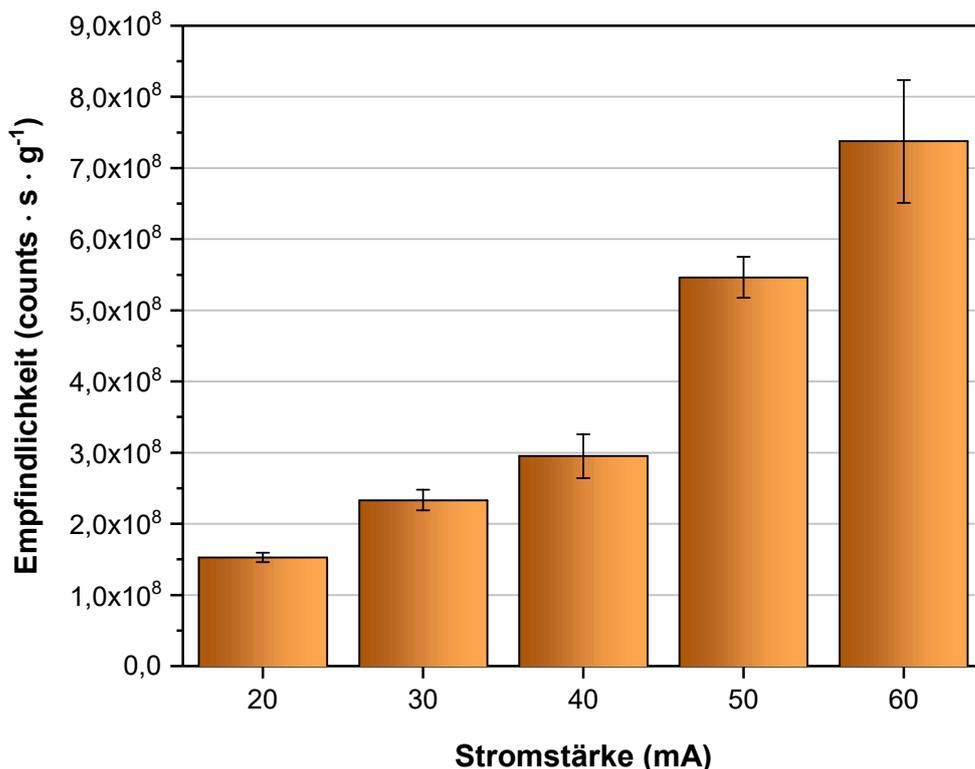
Aufgrund von deutlichen Unterschieden hinsichtlich der erzielbaren Empfindlichkeiten für die zwei untersuchten *make-up*-Gasflussraten könnte perspektivisch die Nutzung der jeweiligen Gasflussrate an die analytische Fragestellung angepasst werden: So wäre die Nutzung einer *make-up*-Gasflussrate von 600 mL · min<sup>-1</sup> sinnvoll, wenn im Rahmen der Analyse ein höheres Maß an Präzision gefordert ist. Eine Gasflussrate von 20 mL · min<sup>-1</sup> wäre hingegen der Parameterwert der Wahl, wenn eine hohe Empfindlichkeit bei der Bestimmung organischer Analyten mittels ED-*halo*-FAPA-OES gefordert ist. In diesem Fall müsste jedoch eine geringere Präzision und somit eine geringere statistische Verlässlichkeit der ermittelten Messdaten in Kauf genommen werden. Zur Erzielung einer hohen Präzision für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien wurde eine *make-up*-Gasflussrate von 600 mL · min<sup>-1</sup> gewählt.

### 5.1.3.5 Entladungsstromstärke

Die Stromstärke stellt einen wichtigen Betriebsparameter der *halo*-FAPA dar, mit Hilfe derer Einfluss auf die Energiedichte innerhalb des Plasmas und damit verknüpfte plasmachemische Prozesse innerhalb der Entladungszone und im Nachglühbereich genommen werden kann. So beobachteten FANDINO et al. im Zuge des Eintrags von flüchtigen organischen

Analyten in den Nachglühbereich der *halo*-FAPA, dass mit einer Erhöhung der Stromstärke eine erhöhte Zahl an Reaktand- und Analytionen einhergeht.<sup>[13]</sup> SHELLEY et al. zeigten, dass die Wahl der Stromstärke einen entscheidenden Einfluss auf den Ionisierungsmechanismus hat, dem Analytmoleküle im Nachglühbereich unterliegen.<sup>[2]</sup> HEIDKE hat im Rahmen emissionspektrometrischer Untersuchungen gezeigt, dass eine Erhöhung der Stromstärke im Falle des Eintrags von Hg-haltigem Dampf in die Entladungszone der *halo*-FAPA zu einer Erhöhung der Intensität von Emissionslinien des Hg führt. Weiterhin zeigten die von HEIDKE durchgeführte plasmadiagnostische Studien, dass eine Erhöhung der Stromstärke mit einer Zunahme der Rotationstemperatur einhergeht<sup>[15]</sup>; eine höhere Rotationstemperatur korrespondiert aufgrund des effizienten Austausches zwischen rotatorischen und translatorischen Freiheitsgraden mit einer höheren kinetischen Gastemperatur<sup>[367]</sup>; hierdurch kann angenommen werden, dass organische Moleküle im Entladungsbereich der *halo*-FAPA mit steigendem Stromfluss im Entladungsbereich stärker fragmentiert werden.

Insbesondere vor dem Hintergrund der von HEIDKE gefundenen Ergebnisse<sup>[15]</sup> ist die Optimierung der Stromstärke wichtig, da der Probeneintrag auch in dieser Arbeit über den äußeren Kanal in die Entladungszone der *halo*-FAPA erfolgte. Da eine Zunahme der Stromstärke die Tendenz zur Dissoziation organischer Moleküle und zur Anregung biatomarer Fragmentmoleküle vergrößern sollte, müsste sich dies beim Eintrag von organischem Aerosol in die Entladungszone in einer Zunahme der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten niederschlagen. Um den Effekt der Entladungsstromstärke zu untersuchen, wurde diese in einem Bereich zwischen 20 mA und 60 mA variiert; die gewählte Parametergrenze von 60 mA war durch die empfohlene Dauerbetriebsstromstärke des verwendeten Hochspannungsnetzteils festgelegt. Das eingetragene Probenvolumen lag bei 0,1 µL *n*-Hexan (54 µg Kohlenstoff). Abbildung 5.22 zeigt eine Auftragung der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten in Abhängigkeit der Stromstärke.



**Abbildung 5.22:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) für *n*-Hexan in Abhängigkeit der Stromstärke. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

In Abbildung 5.22 wird ersichtlich, dass eine Erhöhung der Stromstärke mit einer Zunahme der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten einhergeht, wobei dieser Verlauf in Anlehnung an die geschilderten Sachverhalte der Erwartung entspricht. Die vergleichsweise hohe Standardabweichung im Falle einer Stromstärke von 60 mA deutet darauf hin, dass die Entladung oberhalb von 50 mA instabiler wird; dies könnte an einem Übergang von einer normalen hin zu einer anomalen Glimmentladung begründet liegen. Im Allgemeinen geht mit der Zunahme der Stromstärke eine Erhöhung der Zahl an Elektronen im Entladungsbereich einher; dabei können Elektronen sowohl an Fragmentierungsprozessen von organischen Molekülen als auch an der Anregung und Ionisation von Molekülen und Atomen beteiligt sein. Weiterhin spielen Elektronen eine entscheidende Rolle bei der Generierung von reaktiven He-Spezies – von denen vor allem metastabile He-Atome zu nennen sind –, die ebenfalls einen maßgeblichen Anteil am Ablauf der genannten Prozesse haben.<sup>[442]</sup> Daneben sei auf die im einführenden Absatz dieses Abschnittes geschilderten Einflüsse der Entladungsstromstärke in Bezug auf die Rotationstemperatur hingewiesen.

Da im Falle einer Stromstärke von 50 mA ein Kompromiss zwischen einer hohen erzielbaren Empfindlichkeit und einer vergleichsweise geringen Standardabweichung erzielbar war, wurde eine Stromstärke von 50 mA gewählt.

### 5.1.3.6 Länge der inneren Kapillare

Mit einer Erhöhung der Stromstärke steigt auch die in das Plasma eingekoppelte elektrische Leistung (Gleichung (4.3), Kapitel 4.2); dies birgt die Gefahr des Übergangs der Entladung vom gewünschten normalen Glimmentladungs- hin zu einem anomalen Glimmentladungsverhalten – insbesondere dann, wenn in einem Bereich höherer Stromstärke des normalen Glimmentladungsregimes (Abbildung 3.2, Kapitel 3.1.2) operiert wird. Ein alternativer Ansatz, mit welchem sowohl eine Erhöhung der Fragmentmolekülausbeute als auch der Zahl angeregter biatomarer kohlenstoffbasierter Moleküle möglich ist, besteht in der Erhöhung der Plasmaleistungsdichte  $\Phi_{\text{Plasma}}$ , die sich experimentell im Falle des aktuell verwendeten Aufbaus der *halo*-FAPA über die Länge der inneren Kapillare gemäß Gleichung (4.5) (Kapitel 4.2) beeinflussen lässt; eine kürzere Kapillare geht dabei mit einer Verringerung der physischen Ausdehnung der Entladung einher, was – im Falle einer gleichbleibenden in das Plasma eingekoppelten Energie – zu einer höheren Plasmaleistungsdichte führt.

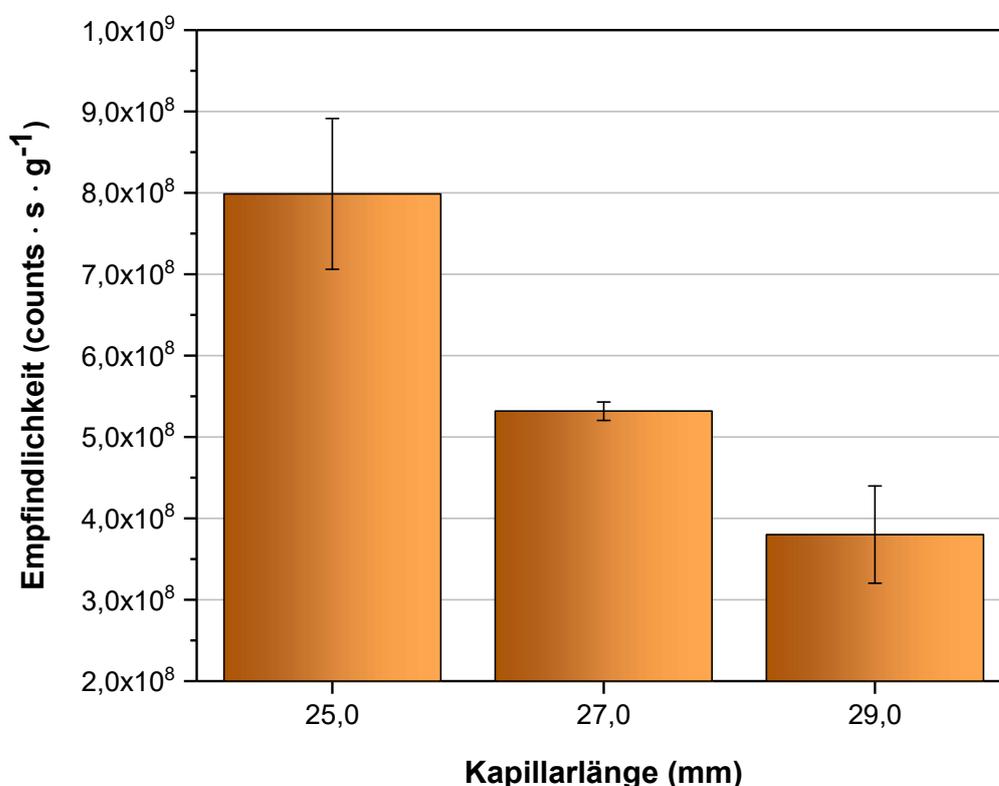
Tabelle 5.1 zeigt die mit Hilfe von Gleichung (5.3) berechnete Plasmaleistungsdichte bei einer Spannung von 200 V und einer Stromstärke von 50 mA für Kapillarlängen von 25,0 mm, 27,0 mm und 29,0 mm; weiterhin sind die auf Basis der Kapillargeometrien errechneten theoretischen Werte der Entladungslänge  $l_D$  (Gleichung (4.2)) und des -volumens  $l_D$  (Gleichung (4.1)) angegeben. Der Außendurchmesser der inneren Kapillare  $d_{\text{innen}}$  und der Innendurchmesser der äußeren Kapillare  $d_{\text{außen}}$  betragen 1,50 mm und 2,35 mm.

**Tabelle 5.1:** Entladungslängen  $l_D$ , -volumina  $V_D$  und die mit den jeweiligen Werten korrespondierende Plasmaleistungsdichte  $\Phi_P$  für innere Kapillaren mit Längen von 25,0 mm, 27,0 mm und 29,0 mm.

$l_{\text{Kapillare}}$ (mm)	$l_D$ (mm)	$V_D$ ( $\mu\text{L}$ )	$\Phi_{\text{Plasma}}$ ( $\text{mW} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ )
25,0	1,0	2,6	3.890
27,0	3,0	7,7	1.297
29,0	5,0	12,9	778

Es ist anzumerken, dass die in Tabelle 5.1 angegebenen Daten der Plasmaleistungsdichte lediglich Orientierungswerte darstellen; physikalische Einflüsse wie beispielsweise ein über das betrachtete Entladungsvolumen nicht vollständiger Verlauf der elektrischen Feldlinien, eine thermische Ausdehnung der Entladung oder eine veränderte Plasmageometrie aufgrund von strömungsmechanischen Einflüssen des Arbeitsgases werden bei diesen Berechnungen nicht berücksichtigt, weshalb die ermittelten Werte lediglich Abschätzungen darstellen.

Um den Einfluss der drei genannten Kapillarlängen zu untersuchen, wurden die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten im Falle des Eintrags von 0,1  $\mu\text{L}$  *n*-Hexan in die Entladungszone bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.23 visualisiert.



**Abbildung 5.23:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) bei der Bestimmung von *n*-Hexan unter Variation der Länge der inneren Kapillare mit Bezug zu Tabelle 5.1. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.

Wie in Abbildung 5.23 zu erkennen, sinkt die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeit für *n*-Hexan in Abhängigkeit einer zunehmenden Länge der inneren Kapillare. Da eine längere innere Kapillare mit einem zunehmendem Entladungsvolumen und folglich mit einer Abnahme der Plasmaleistungsdichte (Tabelle 5.1) einhergeht, ist dieser Verlauf nachvollziehbar. Dennoch sollte berücksichtigt werden, dass eine Verringerung der

Entladungslänge mit einer kürzeren Aufenthaltsdauer des gasförmigen Analyten in der Entladungszone einhergeht, was sich in einer Verringerung der Zahl zur optischen Emission befähigter  $C_2$ -Radikale niederschlagen sollte. Infolge der zwei zuvor genannten gegenläufigen Effekte sollte eine weitere Verringerung der Kapillarlänge zwangsläufig in einer Empfindlichkeitsabnahme münden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Verringerung der Kapillarlänge eine effektive Maßnahme zur Erhöhung der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten darstellt. Da der Erwerb und die Fertigung der Kapillaren preisgünstig ist, stellt dieser Optimierungsansatz auch eine unter ökonomischen Aspekten sinnvolle Maßnahme dar. Da im Falle einer Kapillarlänge von 27,0 mm eine höhere Empfindlichkeit erzielbar war als im Falle einer Kapillarlänge von 29,0 mm, im Vergleich mit einer Kapillarlänge von 25,0 mm jedoch auch eine bessere Präzision erzielt werden konnte, wurde für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente eine Kapillarlänge von 27,0 mm verwendet.

### 5.1.3.7 Zwischenfazit

In den Abschnitten 5.1.3.1 bis 5.1.3.3 wurden Einflüsse probenzuführungsseitiger Parameter – die in den Verdampfungskolben eingebrachte Analytmenge, die Trägergasflussrate, sowie das Verdampfungszellvolumen – untersucht; diese Parameter wurden hinsichtlich der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten sowie den zugehörigen relativen Standardabweichungen optimiert. Es zeigte sich, dass im Falle kleiner Analytmengen zwischen 54  $\mu\text{g}$  und 141  $\mu\text{g}$  Kohlenstoff und niedriger Trägergasflussraten unterhalb von  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  die höchsten methodischen Empfindlichkeiten erzielt werden können. Es wurden drei Kolben mit unterschiedlichen nominellen Volumina von 5 mL, 10 mL und 20 mL untersucht, wobei ein Kolbenvolumen von 10 mL unter Berücksichtigung der erzielbaren methodischen Empfindlichkeit, der Ausspülzeit des gasförmigen organischen Analyten aus dem Kolben und der Robustheit für kleine Probenmengen gewählt wurde.

Weiterhin wurden in den Abschnitten 5.1.3.4 bis 5.1.3.6 Einflüsse *halo*-FAPA-seitiger Parameter untersucht. Vor dem Hintergrund des Vergleichs zweier *make-up*-Gasflussraten –  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  und  $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  – konnte gezeigt werden, dass die *make-up*-Gasflussrate einen entscheidenden Einfluss in Bezug auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten und die mit den Messwerten verknüpfte Standardabweichung hat. So führte die Wahl einer *make-up*-Gasflussrate von  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  zu einer höheren erzielbaren Empfindlichkeit, welche jedoch mit einer höheren Standardabweichung korrespondierte; im Falle einer Gasflussrate von  $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  konnte der umgekehrte Zusammenhang

beobachtet werden. Zur Erzielung einer hohen Präzision im Zuge der Bestimmung organischer Substanzen wurde eine *make-up*-Gasflussrate von  $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  gewählt. Weiterhin wurde die Entladungsstromstärke variiert, wobei eine Zunahme der erzielbaren Empfindlichkeiten mit steigender Stromstärke beobachtet wurde; da im Falle einer Stromstärke von 50 mA ein zufriedenstellender Kompromiss hinsichtlich der erzielbaren Empfindlichkeit und einer moderaten RSD gefunden werden konnte, wurde eine Stromstärke von 50 mA gewählt. Darüber hinaus wurde die Bedeutung der Kapillarlänge im Hinblick auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten und RSD demonstriert, wobei sich die Wahl einer Kapillarlänge von 27,0 mm als guter Kompromiss im Hinblick auf die genannten Güteziffern herausstellte. Tabelle 5.2 zeigt eine Zusammenfassung der optimierten Parameter und deren Werte.

**Tabelle 5.2:** Für *n*-Hexan optimierte apparative Parameter und Betriebsbedingungen der ED-*halo*-FAPA-OES unter Observation der Emissionswellenlänge von 516,554 nm ( $\text{C}_2; d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ).

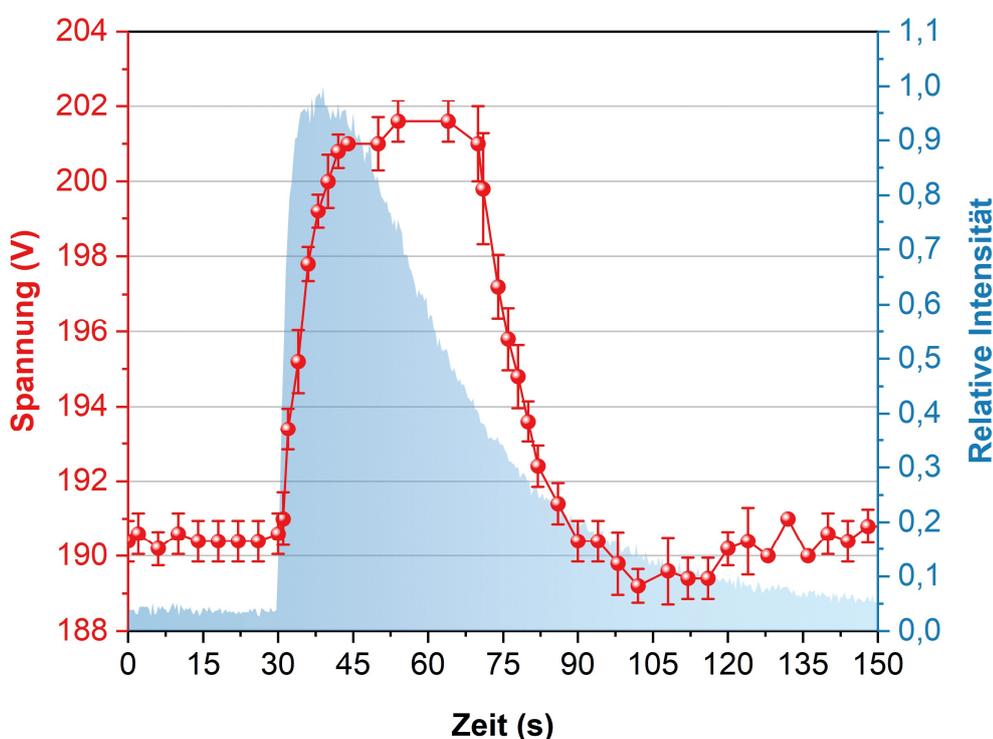
Parameter (Einheiten)	Zahlenwert
<i>make-up</i> -Gasflussrate ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	600
Stromstärke (mA)	50
Kapillarlänge (mm)	27,0
Eingetragene Kohlenstoffmenge ( $\mu\text{g}$ )	54–147
Trägergasflussrate ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	20
Nominales Kolbenvolumen (mL)	10

#### 5.1.4 Elektrische Charakterisierung der *halo*-FAPA

Wie bereits im Kapitel 3.1.2 erläutert, zeichnen sich auf einer Gleichstromglimmentladung basierende Entladungen in physikalischer Hinsicht dadurch aus, dass eine Erhöhung der Stromstärke keine wesentliche Änderung der Spannung hervorruft. Im Zuge der Einbringung organischen Materials in die Entladungszone der *halo*-FAPA ist zu erwarten, dass die Leitfähigkeit des Plasmas durch die Freisetzung verschiedener Ionen aus der Fragmentierung der organischen Moleküle beeinflusst wird. Auf Basis dieses Sachverhaltes liegt die Erwartung nahe, dass sich auch der Stromfluss innerhalb des Plasmas verändert, welcher wiederum eine Änderung der Spannung nach sich ziehen könnte. Ein starker Spannungsanstieg von über 10 % ist nicht erwünscht, da dies auf eine Änderung des Entladungsbereiches

hindeuten würde<sup>[443]</sup>; in einem anderen Entladungsbereich – darunter wäre beispielsweise der anomale Glimmentladungsbereich zu nennen – weist die Entladung eine niedrigere Stabilität auf, was sich negativ auf die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse auswirkt.

Bislang ist in der Literatur nicht dokumentiert, ob und inwiefern die Einbringung organischen Materials in die Entladungszone der *halo*-FAPA von einer Spannungsänderung begleitet wird. Um dies auf experimentellem Wege zu untersuchen, wurde der Verlauf des elektrischen Potentials  $U$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  im Zuge des Eintrags von  $0,1 \mu\text{L}$   $n$ -Hexan in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA bei den zuvor optimierten Parametern der ED-*halo*-FAPA-OES aufgezeichnet. Der  $U$ - $t$ -Verlauf sowie das mit dem Verlauf korrespondierende transiente Signal unter Observation einer Wellenlänge von  $516,554 \text{ nm}$  ( $C_2; d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) sind in Abbildung 5.24 visualisiert.



**Abbildung 5.24:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erhaltener Spannungs-Zeit-Verlauf ( $n = 3$ ) und das zugehörige transiente Signal im Falle des Eintrags von  $54 \mu\text{g}$  Kohlenstoff – bezogen auf  $n$ -Hexan – in die Entladungszone. Der Probeneintrag erfolgte bei einem Abszissenwert von 30 Sekunden. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabelle 5.2 verwiesen.

Etwa vier Sekunden nach dem erfolgten Probeneintrag steigt die elektrische Spannung von etwa  $191 \text{ V}$  im Verlauf von zehn Sekunden auf etwa  $201 \text{ V}$  an. Die Spannung verbleibt für etwa 30 Sekunden in einem Bereich zwischen  $201 \text{ V}$  und  $202 \text{ V}$  und fällt dann innerhalb von ca. 15 Sekunden auf das ursprüngliche Niveau zwischen  $190 \text{ V}$  und  $191 \text{ V}$  ab, sinkt dann

nochmals weiter auf ca. 189 V ab, wobei etwa 90 Sekunden nach dem Probeneintrag das ursprüngliche Spannungsniveau erreicht wird.

Die im Zeitfenster des Probeneintrages observierte Spannungsdifferenz zwischen dem niedrigen und dem höchsten Wert liegt bei etwa 12 V, was einer prozentualen Spannungszunahme von 6 % in Relation zu dem ursprünglichen Spannungswert von 191 V entspricht. Dieser nur moderate Spannungsanstieg deutet darauf hin, dass der Eintrag von *n*-Hexan in die Entladungszone von keiner substantiellen Änderung des Entladungsbereiches begleitet wird.

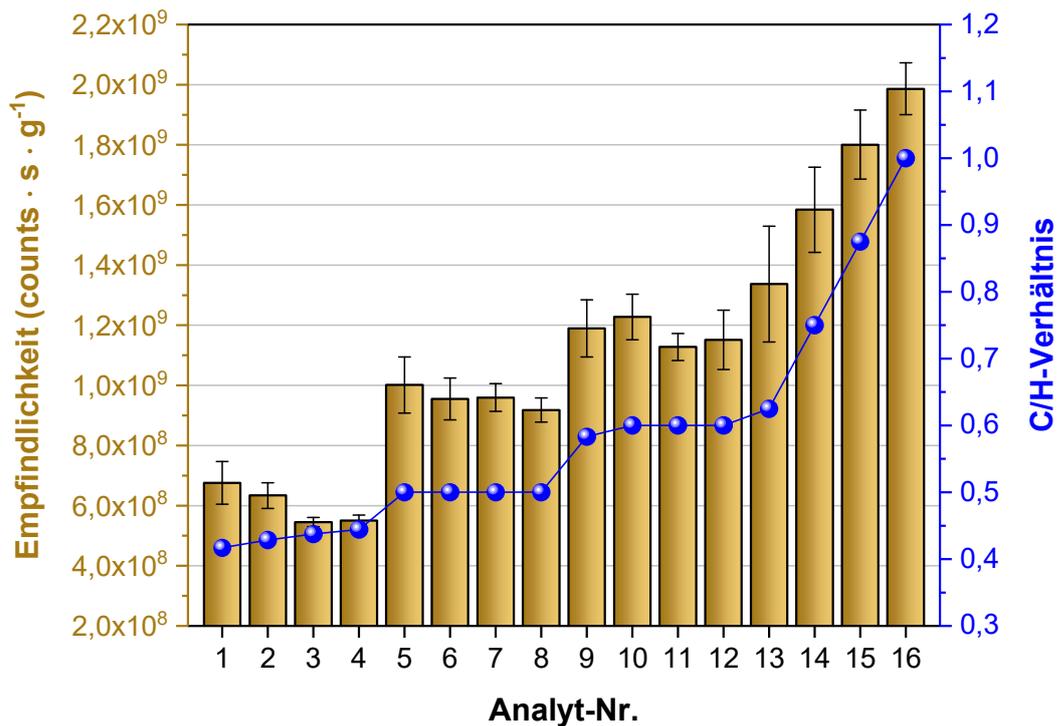
### 5.1.5 Chemische Charakterisierung der *halo*-FAPA

Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse sollen einen Beitrag zur Klärung von Zusammenhängen zwischen Strukturmerkmalen organischer Moleküle und den mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten unter Observation der optischen Emission von C<sub>2</sub> (516,554 nm; Termübergang:  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) liefern. Auf der Basis dieser Studien soll eine Aussage dahingehend ermöglicht werden, ob der Detektion eine Spezies-Abhängigkeit zugrunde liegt. Eine Spezies-unabhängige Detektion wäre dabei anzustreben, da dies die Anwendung einer Spezies-unspezifischen Kalibrationsstrategie ermöglichen würde, die mit Vorteilen verknüpft wäre, welche im Abschnitt 5.1.5.5 erläutert werden. Unter rationalen Gesichtspunkten müssen Strukturmerkmale kohlenwasserstoffbasierter Moleküle wie die Kettenlänge oder das Vorliegen von Mehrfachbindungen jedoch einen Einfluss hinsichtlich der Generierbarkeit von C<sub>2</sub>-Molekülen haben und folglich die erzielbaren Empfindlichkeiten für Analyten mit unterschiedlichen strukturellen Merkmalen mitbestimmen. Die aus diesen Studien hervorgehenden Erkenntnisse stellen die Grundlage für die analytische Erprobung der *halo*-FAPA-OES als Detektionssystem im Verbund mit einem gaschromatographischen Trennsystem dar, deren Ergebnisse im Kapitel 5.2 vorgestellt werden.

Im Rahmen emissionsspektrometrischer Untersuchungen organischer Materialien mit Hilfe der laserinduzierten Plasmaspektrometrie (engl. *laser-induced breakdown/plasma spectrometry*, LIBS/LIPS) – bei welcher die Erzeugung eines Plasma durch die Bestrahlung der Probe mit Hilfe eines Lasers realisiert wird – stellten MOUSAVI et al. fest, dass die Intensität der Emissionsstrahlung von C<sub>2</sub> maßgeblich von den strukturellen Eigenschaften der betrachteten Analyten abhängig ist und merklich ansteigt, wenn innerhalb des Molekülgerüsts ein aromatisches Ringsystem oder C–C-Doppelbindungen enthalten sind; sie schlussfolgerten daraus, dass die Entstehung von C<sub>2</sub> maßgeblich durch molekularstrukturell bedingte Einflüsse und in vernachlässigbarem Ausmaß durch plasmachemische Reaktionen –

beispielsweise die Freisetzung elementaren Kohlenstoffs und die Rekombination zweier Kohlenstoffatome zu  $C_2$  – beeinflusst wird.<sup>[273]</sup> Zu einer ähnlichen Erkenntnis kamen GRÉGOIRE et al. bei der Untersuchung polymerer Materialien<sup>[270]</sup> und LUCENA et al. im Rahmen von Versuchen mit Explosivstoffen<sup>[266]</sup>, wobei die Erkenntnisse durch Befunde aus weiteren Studien gestützt werden.<sup>[262,267,271,272]</sup> Die Erkenntnisse aus den zuvor genannten Studien sollen auf die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien zur chemischen Charakterisierung der *halo*-FAPA angewendet werden.

Ein Parameter, auf dessen Basis sich molekularstrukturelle Einflüsse von kohlenwasserstoffbasierten organischen Molekülen beschreiben lassen, ist das Verhältnis zwischen der Zahl an Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen (C/H-Verhältnis), welches im Rahmen der chemischen Charakterisierung der *halo*-FAPA zur Beschreibung des Einflusses von Strukturmotiven herangezogen wurde. Eine Auftragung der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten unter Einbezug der C/H-Verhältnisse der 16 im Rahmen dieser Studie untersuchten Analyten und unter Verwendung der in Tabelle 5.2 (Kapitel 5.1.3.7) aufgeführten Betriebsbedingungen der ED-*halo*-FAPA-OES ist in Abbildung 5.25 gezeigt. Die mit jedem Analyten korrespondierenden absoluten Kohlenstoffmengen sind in Tabelle 5.3 zusammengetragen.



**Abbildung 5.25:** Mittels ED-halo-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) unter Observation einer Emissionswellenlänge von 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) für verschiedene Analyten und deren C/H-Verhältnisse: 1) *n*-Pentan; 2) *n*-Hexan; 3) *n*-Heptan; 4) *n*-Octan; 5) 1-Penten; 6) 1-Hexen; 7) 1-Hepten; 8) Cyclohexan; 9) 1-Heptin; 10) 1-Hexin; 11) Cyclohexen; 12) 1,5-Hexadien; 13) 1-Pentin; 14) 1,4-Cyclohexadien; 15) Toluol; 16) Benzol. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-halo-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabelle 5.2 verwiesen.

**Tabelle 5.3:** Im Rahmen der chemischen Charakterisierung der *halo*-FAPA untersuchte Analyten, deren C/H-Verhältnisse und die mit jedem Analyten korrespondierenden, in die Verdampfungszelle eingebrachten Kohlenstoffmengen; Emissionswellenlänge: 516,554 nm ( $C_2$ ;  $d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ).

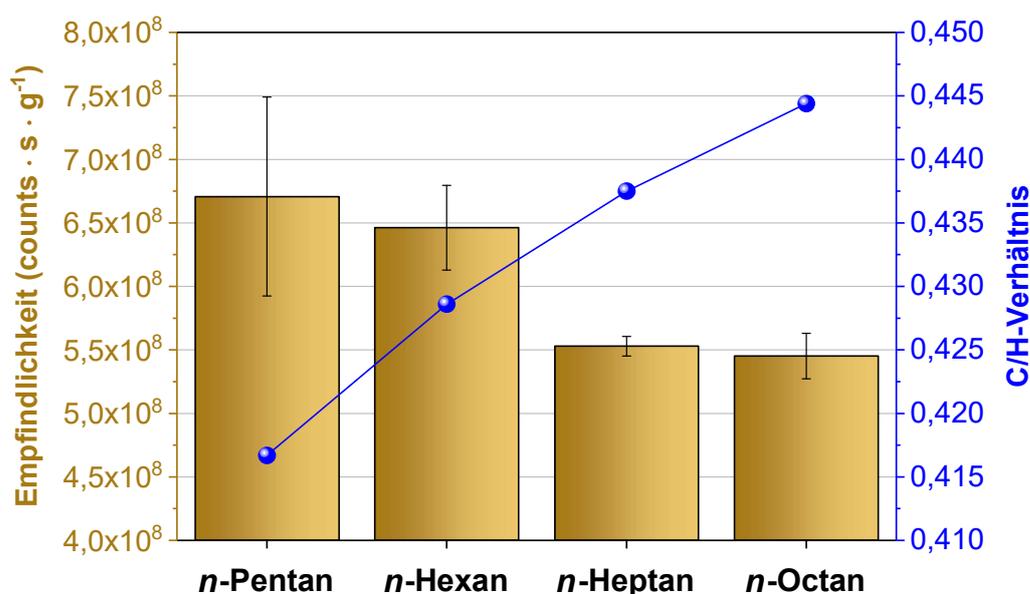
Analyt-Nr.	Analyt	C/H-Verhältnis	Kohlenstoffmenge ( $\mu\text{g}$ )
1	<i>n</i> -Pentan	0,417	72
2	<i>n</i> -Hexan	0,429	87
3	<i>n</i> -Heptan	0,438	102
4	<i>n</i> -Octan	0,444	117
5	1-Penten	0,5	63
6	1-Hexen	0,5	81
7	1-Hepten	0,5	93
8	Cyclohexan	0,5	93
9	1-Heptin	0,583	89
10	1-Hexin	0,6	86
11	Cyclohexen	0,6	85
12	1,5-Hexadien	0,6	83
13	1-Pentin	0,625	60
14	1,4-Cyclohexadien	0,75	89
15	Toluol	0,875	95
16	Benzol	1	80

Bei Betrachtung von Abbildung 5.25 ist eine Korrelation zwischen den mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten und den zugehörigen C/H-Verhältnissen der untersuchten Analyten erkennbar. Dieser Sachverhalt ist besonders deutlich beim Vergleich der Analyten *n*-Octan (Nr. 4) und 1-Penten (Nr. 5), Cyclohexan (Nr. 8) und 1-Heptin (Nr. 9), sowie in der Reihe von 1-Pentin (Nr. 13) über 1,4-Cyclohexadien (Nr. 14) und Toluol (Nr. 15) bis Benzol (Nr. 16) zu sehen. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Korrelation zwischen C/H-Verhältnis und erzielbaren Empfindlichkeiten qualitativer und nicht quantitativer Natur ist; so zeigt sich beispielsweise zwischen *n*-Octan (Nr. 4) und 1-Penten (Nr. 5) ein höherer Zugewinn in Bezug auf die Empfindlichkeit als im Falle von Cyclohexan (Nr. 8) und 1-Heptin (Nr. 9), obwohl die Zunahme des C/H-Verhältnisses von *n*-Octan zu 1-Penten kleiner ist als beim Vergleich von Cyclohexan und 1-Heptin. Die gezeigten Ergebnisse verdeutlichen, dass strukturelle Merkmale, welche das C/H-Verhältnis beeinflussen – darunter beispielsweise die Art der C-C-Bindung, die Zahl von C-C-Einfach- und Zweifachbindungen, die Molekülgeometrie oder das Vorhandensein eines aromatischen Systems –, wiederum einen Einfluss auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten haben.

In den nachfolgenden Abschnitten 5.1.5.1 bis 5.1.5.4 werden die Einflüsse von Strukturmerkmalen der Analyten im Detail beleuchtet. Einen weiteren Bestandteil dieses Kapitels bilden die Ergebnisse der Tauglichkeitsuntersuchung eines Spezies-unspezifischen Kalibrationsansatzes unter Heranziehung von 16 Analyten (Abschnitt 5.1.5.5). Darüber hinaus werden analytische Grenzen der ED anhand der Analyse eines Substanzgemisches mittels ED-*halo*-FAPA-OES aufgezeigt (Abschnitt 5.1.5.6). Die Ausführungen zur chemischen Charakterisierung der *halo*-FAPA-OES finden im Abschnitt 5.1.5.7 ihren Abschluss, in welchem wichtige Erkenntnisse auf Basis der in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse zusammengefasst werden.

### 5.1.5.1 C-C-Kettenlänge

In der ersten Studie lag der Fokus auf der Untersuchung des Einflusses der C-C-Kettenlänge auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten für eine Reihe acyclischer, aliphatischer Kohlenwasserstoffe, die keine Mehrfachbindungen aufweisen. Als Vertreter dieser Analytgruppe wurden die *n*-Alkane der homologen Reihe mit fünf bis acht Kohlenstoffatomen – *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Octan – gewählt. Abbildung 5.26 zeigt den Verlauf erzielbarer Empfindlichkeiten zusammen mit den C/H-Verhältnissen der untersuchten Analyten.



**Abbildung 5.26:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) unter Observation einer Emissionswellenlänge von 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) und C/H-Verhältnisse für *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Octan. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabelle 5.2 verwiesen.

Wie in Abbildung 5.26 erkennbar ist, zeigt sich bei direktem Vergleich zwischen *n*-Pentan und *n*-Hexan, beziehungsweise zwischen *n*-Heptan und *n*-Octan, eine geringfügige Abnahme in Bezug auf die erzielbaren Empfindlichkeiten, wobei die Absolutwerte im Rahmen ihrer statistischen Unsicherheit kaum unterscheidbar sind. Demgegenüber steht ein deutlicher Empfindlichkeitsverlust von *n*-Hexan zu *n*-Heptan. Hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen den erzielbaren Empfindlichkeiten und dem C/H-Verhältnis ist ein gegenläufiger Trend zu erkennen: während das C/H-Verhältnis in der Reihe von *n*-Pentan bis *n*-Octan ansteigt, so ist tendenziell ein Empfindlichkeitsverlust in der genannten Reihenfolge zu beobachten.

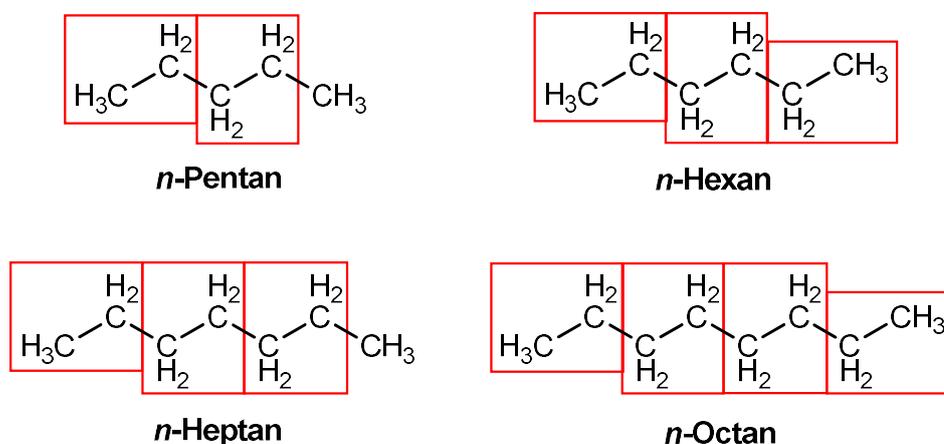
Zur Erklärung der Befunde sollen sowohl bindungsenergetische als auch kinetische Einflüsse diskutiert werden. Hierbei ist anzumerken, dass die Annahmen zum Teil hypothetischer Natur sind und nicht experimentell überprüft wurden. Zur argumentativen Stützung der im Folgenden diskutierten Sachverhalte sind in Tabelle 5.4 die Summenformeln und C/H-Verhältnisse der Analyten *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Octan, sowie die Zahl der zu spaltenden C–C-Bindungen  $N_{C-C}$  unter Angabe der Zahl theoretisch generierbarer  $C_2$ -Radikale  $N_{C_2}$  zusammengetragen. Außerdem sind für die in der Tabelle 5.4 aufgeführten Analyten die im Zuge der Bildung von  $C_2$ -Radikalen aufzuwendenden Energiebeträge  $\Delta E_{f,C_2}$  zur Spaltung von C–C- und C–H-Bindungen angegeben. Zur Berechnung wurden die theoretischen Energiebeträge einer C–C-Einfach- und C–H-Bindung herangezogen ( $345 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).<sup>[430]</sup>

**Tabelle 5.4:** Summenformeln und C/H-Verhältnisse von *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Octan sowie die Zahl zu spaltender C–C-Bindungen  $N_{C-C}$  und generierbarer  $C_2$ -Moleküle  $N_{C_2}$ . Darüber hinaus sind die Energiebeträge zur Freisetzung der entsprechenden Zahl an  $C_2$ -Radikalen  $\Delta E_{f,C_2}$  für die aufgeführten Analyten angegeben.

Analyt	Summenformel	C/H-Verhältnis	$N_{C-C}$	$N_{C_2}$	$\Delta E_{f,C_2}$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
<i>n</i> -Pentan	$C_5H_{12}$	0,417	2	2	5.922
<i>n</i> -Hexan	$C_6H_{14}$	0,429	2	3	6.794
<i>n</i> -Heptan	$C_7H_{16}$	0,438	3	3	7.575
<i>n</i> -Octan	$C_8H_{18}$	0,444	3	4	8.883

Um die Befunde der Empfindlichkeitsverläufe für die untersuchten Analyten zu erklären, soll auf das bereits in Abbildung 5.6 (Kapitel 5.1.1.3) vorgeschlagene Modell der Herauslösung von Ethylradikalen aus dem Molekülverbund zurückgegriffen werden.

Abbildung 5.27 zeigt die Strukturformeln der betrachteten Analytmoleküle unter farblicher Markierung der Ethylengruppen.



**Abbildung 5.27:** Strukturformeln von *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Octan unter farblicher Markierung der Ethylengruppen.

Entlang der homologen Reihe der betrachteten *n*-Alkane steigt das C/H-Verhältnis geringfügig an (Tabelle 5.4). Beim Vergleich der Strukturformeln in Abbildung 5.27 wird ersichtlich, dass mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette die Zahl der im Molekülgerüst enthaltenen Methylengruppen ( $-\text{CH}_2-$ ) größer wird, sodass der Einfluss endständiger Methylgruppen ( $-\text{CH}_3$ ) im Hinblick auf das C/H-Verhältnis weniger bedeutend wird; die Bildung von  $\text{C}_2$ -Radikalen sollte mit zunehmender Kettenlänge vor dem bindungsenergetischen Hintergrund einer Wasserstoffabstraktion leichter werden (Tabelle 5.4); diese Erwartung wird in den erhaltenen Ergebnissen nicht bestätigt, sodass der Einfluss eines mit der Kettenlänge zunehmenden Kohlenstoffüberschusses als weniger gewichtig angesehen werden kann.

Die Tatsache eines nur geringen Empfindlichkeitsverlustes beim Vergleich von *n*-Pentan und *n*-Hexan kann dadurch begründet werden, dass zwar der Energiebedarf zur Bildung an  $\text{C}_2$ -Molekülen zunimmt, jedoch auch pro Molekül ein zusätzliches, zur Strahlungsemission befähigtes  $\text{C}_2$ -Molekül erzeugt wird. Letztgenannter Sachverhalt trägt dazu bei, dass die eigentlich stärkere zu erwartende Empfindlichkeitsabnahme geringer ausfällt. Diese Argumentation kann auch zur Erklärung des nur geringfügigen Empfindlichkeitsverlustes von *n*-Octan gegenüber *n*-Heptan angeführt werden.

Neben der Zahl zu spaltender C-H-Bindungen muss auch berücksichtigt werden, dass mit zunehmender Kettenlänge zur Erzeugung von  $\text{C}_2$ -Radikalen mehr C-C-Bindungen gespalten werden müssen, was neben einem bindungsenergetischen Aufwand auch in

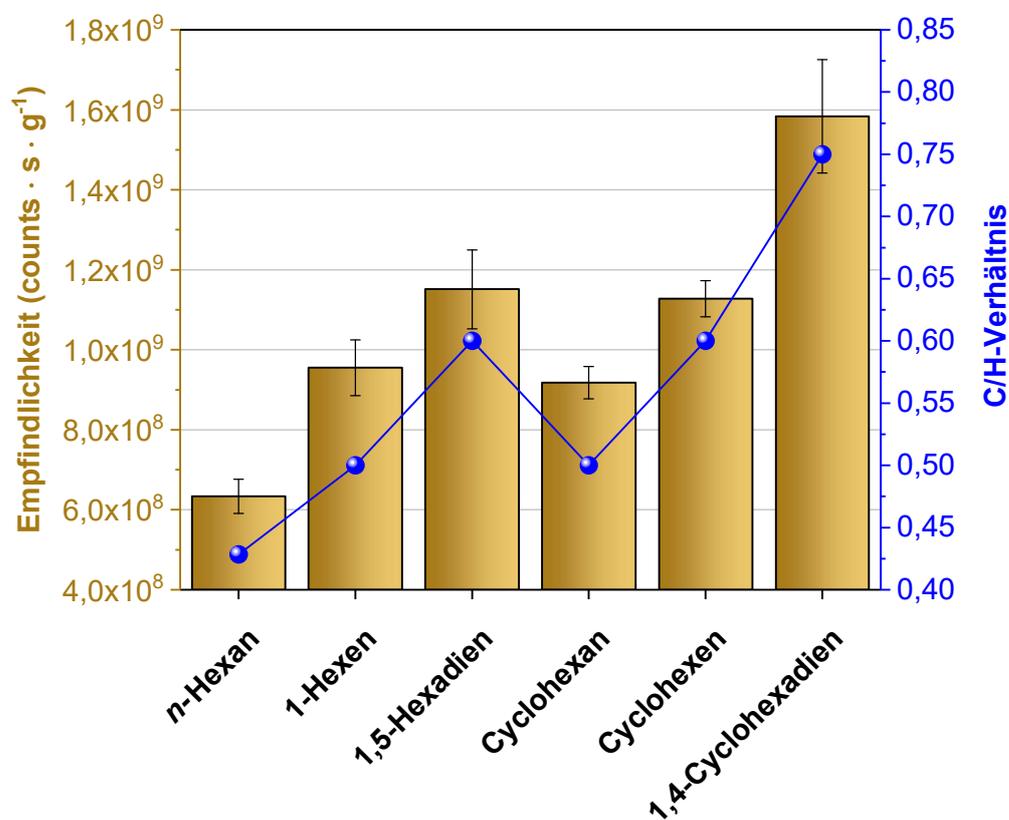
kinetischer Hinsicht problematisch ist. In letztgenanntem Fall gilt zu berücksichtigen, dass die Aufenthaltsdauer des gasförmigen Analyten in der Entladungszone zeitlich begrenzt ist, was mit einer Limitierung hinsichtlich der Effizienz ablaufender plasmachemischer und -physikalischer Prozesse verbunden ist. Mit zunehmender Kettenlänge müssen zur Generierung einer höheren Zahl an C<sub>2</sub>-Radikalen mehr C–C-Bindungen gespalten werden, was sich wiederum in einem erhöhten Zeitbedarf der bindungsspaltenden Schritte niederschlägt. Somit könnte argumentiert werden, dass in der Reihenfolge von *n*-Pentan bis *n*-Octan prinzipiell zwar mehr C<sub>2</sub>-Radikale erzeugbar wären, die dafür nötigen bindungsspaltenden Schritte mit zunehmender Kettenlänge jedoch auch mehr Zeit in Anspruch nehmen, sodass in Anbetracht einer zeitlich begrenzten Aufenthaltsdauer der organischen Moleküle in der Entladungszone die Effektivität der Bildung von C<sub>2</sub>-Radikalen mit zunehmender Kettenlänge verringert sein könnte. Da das Ausmaß der C<sub>2</sub>-Radikalanregung von der Effektivität der Fragmentierungsschritte abhängt, ist davon auszugehen, dass der zuvor genannte kinetische Aspekt einen nicht zu vernachlässigenden empfindlichkeitsmindernden Einfluss haben.

### 5.1.5.2 Anzahl der C–C-Doppelbindungen und Molekülgeometrie

Die in diesem Abschnitt gezeigte Studie hatte zum Ziel, den Einfluss der Zahl an C–C-Doppelbindungen sowie der Molekülgeometrie im Falle cyclischer und acyclischer Analyten auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten unter Observation der optischen Emission von C<sub>2</sub> (Termübergang:  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ; Emissionswellenlänge: 516,554 nm) zu untersuchen. Um den Einfluss der Molekülgeometrie und des Sättigungsgrades der Kohlenstoffatome mit Wasserstoffatomen lösgelöst vom Einfluss der Kohlenstoffzahl betrachten zu können, wurden Analyten mit einer identischen Zahl an Kohlenstoffatomen untersucht. Als Vertreter der acyclischen Verbindungsklasse wurden die Analyten *n*-Hexan, 1-Hexen und 1,5-Hexadien gewählt, wohingegen die Analyten Cyclohexan, Cyclohexen und 1,4-Cyclohexadien als Vertreter für cyclische Verbindungen dienten. Tabelle 5.5 zeigt die Summenformeln, die C/H-Verhältnisse und die prozentualen Anteile von C–C-Doppelbindungen in Relation zur Gesamtzahl aller im Molekül enthaltenen C–C-Bindungen der untersuchten Analyten. In Abbildung 5.28 sind die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten für *n*-Hexan, 1-Hexen, 1,5-Hexadien, Cyclohexan, Cyclohexen und 1,4-Cyclohexadien unter Angabe des C/H-Verhältnisses dargestellt.

**Tabelle 5.5:** Summenformeln, C/H-Verhältnisse sowie prozentuale Anteile der C-C-Doppelbindungen in Relation zur Gesamtzahl aller C-C-Bindungen im Falle der Analyten *n*-Hexan, 1-Hexin, 1,5-Hexadien, Cyclohexan, Cyclohexen und 1,4-Cyclohexadien.

Analyt	Summenformel	C/H-Verhältnis	C-C-Doppelbindungsanteil (%)
<i>n</i> -Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,43	0
1-Hexen	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,50	17
1,5-Hexadien	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	0,60	33
Cyclohexan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,50	0
Cyclohexen	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	0,60	17
1,4-Cyclohexadien	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	0,75	33



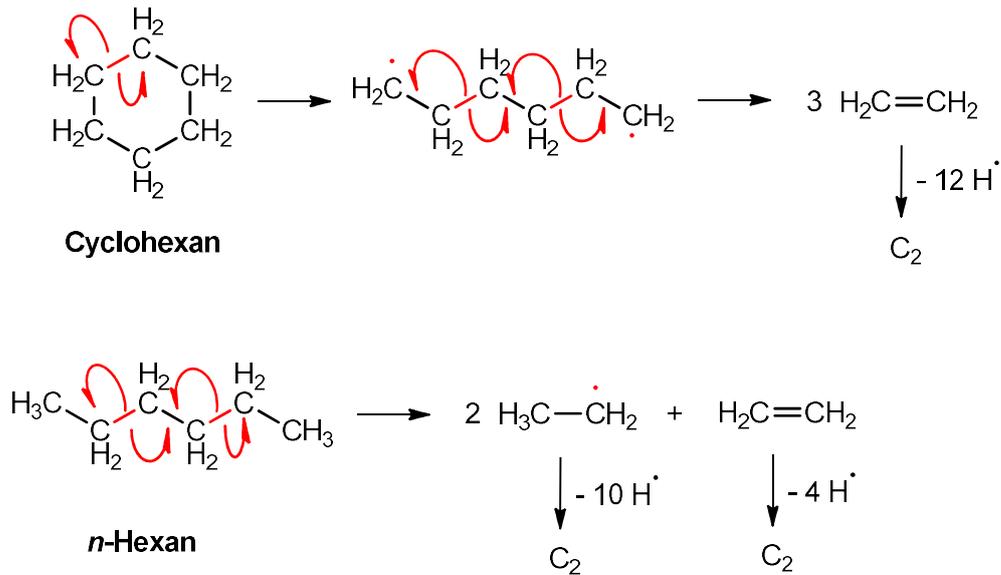
**Abbildung 5.28:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) unter Observation einer Emissionswellenlänge von 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) und C/H-Verhältnisse für *n*-Hexan, 1-Hexen, 1,5-Hexadien, Cyclohexan, Cyclohexen und 1,4-Cyclohexadien. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabelle 5.2 verwiesen.

Die in Abbildung 5.28 dargestellten Verläufe zeigen eine Zunahme erzielbarer Empfindlichkeiten mit steigendem C/H-Verhältnis der betrachteten Analyten. Unter Einbezug von Tabelle 5.5 ist erkennbar, dass die Empfindlichkeitszunahme mit steigendem C-C-

Doppelbindungsanteil einhergeht, wobei die Befunde sowohl im Falle der acyclischen Analyten *n*-Hexan, 1-Hexen und 1,5-Hexadien, wie auch unter Betrachtung der cyclischen Analyten Cyclohexan, Cyclohexen und 1,4-Cyclohexadien zu beobachten sind. Weiterhin ist zu erkennen, dass bei einem Vergleich cyclischer und acyclischer Analyten mit dem gleichen C–C-Doppelbindungsanteil im Falle der cyclischen Analyten höhere Empfindlichkeiten erzielbar sind.

Durch das Vorhandensein von C–C-Doppelbindungen innerhalb sowohl cyclischer wie auch acyclischer Kohlenwasserstoffe ist offenbar eine leichtere Herauslösung von C<sub>2</sub>-Radikalen möglich. Beim Vergleich von cyclischen und acyclischen Vertretern mit der gleichen Doppelbindungszahl ist die C<sub>2</sub>-Bildung bei den cyclischen Vertretern gegenüber den acyclischen Vertretern begünstigt. Werden beispielsweise die Energiebeträge zur Spaltung einer C–H- und C–C-Einfachbindung (416 kJ · mol<sup>-1</sup>[430] und 345 kJ · mol<sup>-1</sup>[430]) und deren Summenbeträge zur Spaltung relevanter Bindungen im Zuge der Herauslösung von je drei C<sub>2</sub>-Radikalen betrachtet, so zeigt sich, dass im Falle des 1-Hexens 6.267 kJ · mol<sup>-1</sup> und im Falle des Cyclohexens 5.395 kJ · mol<sup>-1</sup> vonnöten sind. Dieser Befund können darauf zurückgeführt werden, dass die an C–C-Doppelbindungen beteiligten Kohlenstoffatome weniger Wasserstoffatome binden, sodass im Zuge der C<sub>2</sub>-Bildung weniger C–H-Bindungen gespalten werden müssen; schlussendlich schlägt sich dies in einem geringeren Energiebedarf zur Bildung von C<sub>2</sub>-Radikalen beim Vorliegen einer C–C-Doppelbindung nieder. Im Falle der cyclischen Analyten existiert keine terminale C–C-Bindung. Da die Spaltung zweier zusätzlicher C–H-Bindungen im Falle des *n*-Hexans mit einem höheren Energieaufwand verbunden ist als die zusätzliche Spaltung einer C–C-Bindung im Falle seines cyclischen Analogons Cyclohexan (Energiebeträge zur Spaltung aller C–H-Bindungen: *n*-Hexan: 6.104 kJ · mol<sup>-1</sup>; Cyclohexan: 5.232 kJ · mol<sup>-1</sup>), kann die C<sub>2</sub>-Bildung im Falle des Cyclohexans aus energetischer Sicht als favorisiert eingestuft werden. Die geschilderten Befunde manifestieren sich im Falle cyclischer Analyten in einem geringeren Gesamtenergiebedarf für die im Zuge der C<sub>2</sub>-Generierung nötige Spaltung von C–H-Bindungen, sodass sich höhere Empfindlichkeiten bei der Bestimmung cyclischer Analyten gegenüber acyclischer Analyten erzielen lassen.

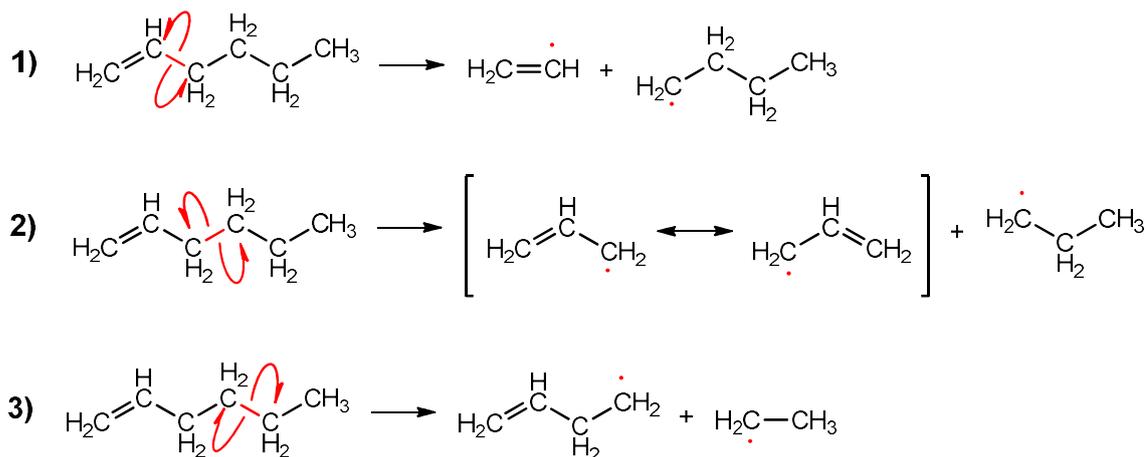
In Ergänzung zu den oben ausgeführten Erläuterungen sollen auch die Fragmentierungsrouten sowie die im Zuge der Spaltung von C–C-Einfachbindungen entstehenden radikalischen Zwischenstufen betrachtet werden, da letztgenannte eine Auskunft darüber gestatten, wie wahrscheinlich die Fragmentierungsrouten im Hinblick auf die C<sub>2</sub>-Bildung sein kann. Zunächst sollen die Vertreter der cyclischen und acyclischen Alkane – *n*-Hexan und Cyclohexan – betrachtet werden.



**Abbildung 5.29:** Mögliche Fragmentierungsroute von Cyclohexan und *n*-Hexan unter farblicher Markierung der zu spaltenden C-C-Einfachbindungen.

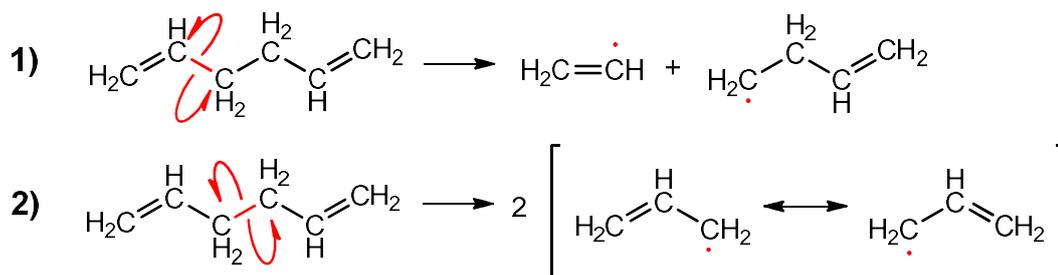
Auf Basis von Abbildung 5.29 lässt sich erkennen, dass im Zuge der Fragmentierung von Cyclohexan zwar zwei Schritte zur Spaltung von C-C-Bindungen, jedoch weniger C-H-Bindungsspaltungen vonnöten sind, um die gleiche Zahl an C<sub>2</sub>-Radikalen zu erzeugen. Da die C-H-Bindungsspaltung in energetischer Hinsicht aufwendiger ist, könnte dies – wie bereits zuvor erwähnt – zu dem Befund der höheren erzielbaren Empfindlichkeit im Falle des Cyclohexans beitragen. Beim *n*-Hexan eröffnen sich prinzipiell fünf Ansätze zur Spaltung von C-C-Bindungen, wobei nur im Zuge der Spaltung zweier C-C-Bindungen Ethylradikale aus dem Molekülverbund herausgelöst werden können, welche in struktureller Hinsicht günstige Vorläufer für C<sub>2</sub>-Radikale darstellen. Beim Cyclohexan wiederum ist die Spaltung von sechs C-C-Bindungen möglich, wobei in allen Fällen das identische Fragmentierungsprodukt erhalten wird. Somit könnte die geringere statistische Bedeutung der zu spaltenden C-C-Bindungen im Hinblick auf die Erzeugung identischer Fragmentierungsprodukte beim Cyclohexan zu den höheren erzielbaren Empfindlichkeiten beitragen.

In den nachfolgenden Abbildungen 5.30 und 5.31 werden die Fragmentierungsrouten der acyclischen Alkene, 1-Hexen und 1,5-Hexadien, beleuchtet. Beim 1-Hexen bestehen zwei Möglichkeiten zur C-C-Bindungsspaltung, im Zuge derer ein Ethen- beziehungsweise ein Ethylradikal gebildet wird (Abbildung 5.30, Gleichung 1) und Gleichung 3)).



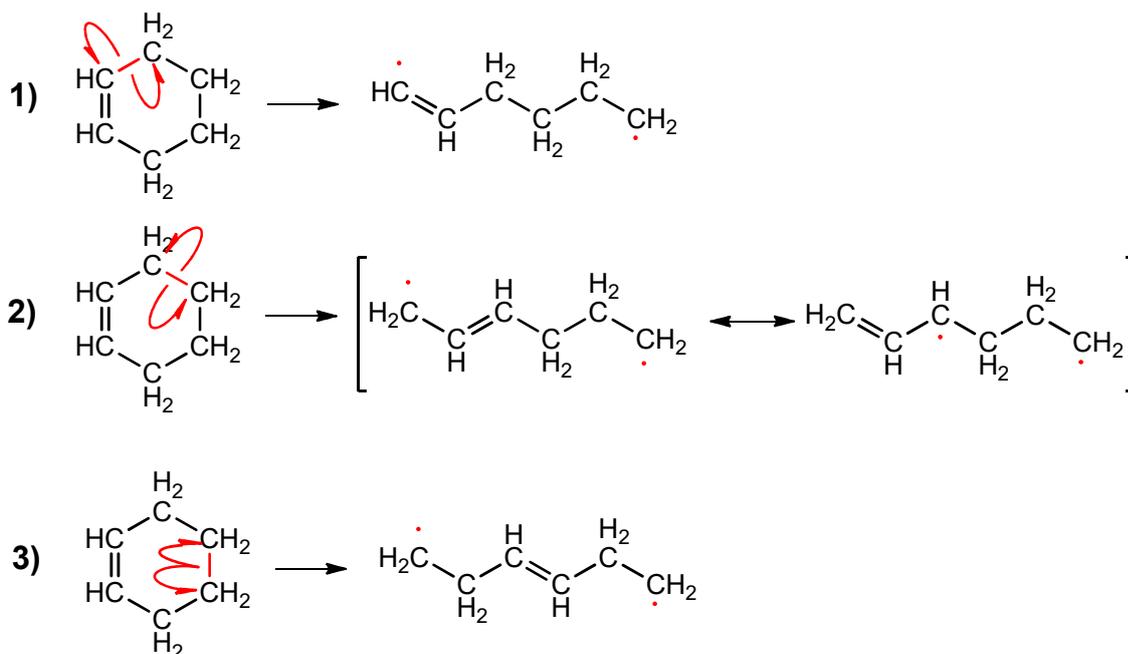
**Abbildung 5.30:** Mögliche Fragmentierungsrouten von 1-Hexen unter farblicher Markierung der zu spaltenden C-C-Einfachbindung (Reaktionsschema 1)–3)).<sup>[444]</sup> Die Spaltung endständiger C-C-Bindungen, in deren Zuge sich ein Methylradikal bilden würde, wurde nicht berücksichtigt. Auf die Darstellung weiterführender Fragmentierungsschritte zur Bildung von C<sub>2</sub> wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Zusätzlich kann durch die Spaltung der zentralen C-C-Einfachbindung ein Allylradikal erzeugt werden (Reaktionsschema 2)). Da die Mesomeriestabilisierung im Allylradikal einen in energetischer Hinsicht vorteilhaften Zustand darstellt, kann Reaktionsschema 2) als begünstigte Fragmentierungsrouten eingestuft werden. In der nachfolgenden Abbildung 5.31 ist das Fragmentierungsschema von 1,5-Hexadien gezeigt; hierin ist ersichtlich, dass im Zuge der symmetrischen C-C-Bindungsspaltung (Reaktionsschema 2)) zwei Allylradikale gebildet werden, sodass die Spaltung dieser C-C-Bindung besonders vorteilhaft ist.



**Abbildung 5.31:** Mögliche Fragmentierungsrouten von 1,5-Hexadien unter farblicher Markierung der zu spaltenden C-C-Einfachbindungen (Reaktionsschema 1) und 2)).<sup>[444]</sup> Auf die Darstellung weiterführender Fragmentierungsschritte zur Bildung von C<sub>2</sub> wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

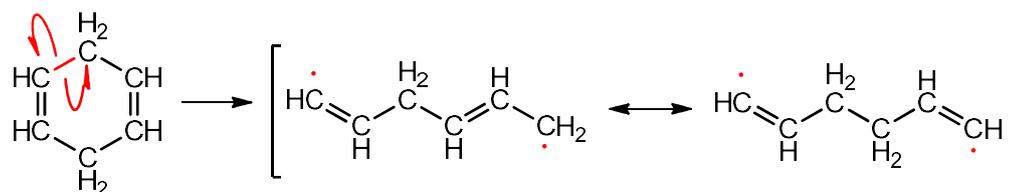
Abschließend folgt die Betrachtung möglicher Fragmentierungsreaktionen im Falle der cyclischen Alkene, namentlich Cyclohexen und 1,4-Cyclohexadien. Beim Blick auf die Strukturformel des Cyclohexens (Abbildung 5.32) wird deutlich, dass es fünf Möglichkeiten zur Spaltung von C–C-Einfachbindungen gibt, wobei die Spaltung jeweils zweier C–C-Bindungen (Reaktionschema 1) und 2) in Abbildung 5.32) ununterscheidbare Reaktionsprodukte liefert.



**Abbildung 5.32:** Mögliche Fragmentierungsrouten von Cyclohexen unter farblicher Markierung der zu spaltenden C–C-Einfachbindungen (Reaktionsschema 1)–3)).<sup>[444]</sup> Auf die Darstellung weiterführender Fragmentierungsschritte zur Bildung von C<sub>2</sub> wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Im Zuge der Fragmentierungsreaktion 2) entsteht eine radikalische Zwischenstufe, wobei eines der ungepaarten Elektronen über zwei Kohlenstoffatome delokalisiert ist. Da diese Zwischenstufe aufgrund der Molekülsymmetrie (horizontale Spiegelebene) zweimal auftreten kann, können zwei durch mesomere Effekte stabilisierte radikalische Molekülfragmente entstehen, während beim 1-Hexen nur eine derartige radikalische, mesomeriestabilisierte Zwischenstufe entsteht; die statistische Begünstigung zur Entstehung zweier stabilisierter Fragmentradikale könnte einen weiteren Erklärungsansatz für den Empfindlichkeitsgewinn von Cyclohexen gegenüber 1-Hexen darstellen.

Im Falle des 1,4-Cyclohexadiens sind vier C–C-Einfachbindungen enthalten, wobei jedes im Zuge einer C–C-Bindungsspaltung gebildeten Fragmentierungsprodukt in allen vier Fällen ununterscheidbar ist (Abbildung 5.33).



**Abbildung 5.33:** Mögliche Fragmentierungsrouten von 1,4-Cyclohexadien unter farblicher Markierung der zu spaltenden C–C-Einfachbindung.

Da die Spaltung jeder C–C-Einfachbindung beim 1,4-Cyclohexadien statistisch gesehen in der Bildung eines identischen mesomeriestabilisierten, radikalischen Fragmentierungsproduktes mündet, ist unerheblich, welche der C–C-Einfachbindungen gespalten wird. Hieraus resultiert ein höherer Freiheitsgrad der C–C-Bindungsspaltung, wobei alle Spaltungen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit ablaufen und folglich der Einfluss auf die gebildeten C<sub>2</sub>-Radikale bei allen Routen unerheblich ist. Dieser Sachverhalt könnte dazu beitragen, dass für 1,4-Cyclohexadien die größte Empfindlichkeit in der Reihe der untersuchten Analyten mit sechs Kohlenstoffatomen erzielbar ist.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die erzielbaren Empfindlichkeiten sowohl im Falle der cyclischen und acyclischen Analyten durch den Grad der Wasserstoffsättigung der Kohlenstoffatome beeinflusst werden. Mit zunehmender Zahl an Doppelbindungen steigt das C/H-Verhältnis, sodass im Allgemeinen weniger Energie für die Abstraktion von Wasserstoffatomen aufgewendet werden muss. Der zunehmende Doppelbindungsanteil begünstigt darüber hinaus die Entstehung radikalischer, mesomeriestabilsierter Zwischenstufen, sodass Routen, die zur Entstehung dieser Radikale führen, wahrscheinlicher sind. Bei den cyclischen Vertretern ist die Zahl der im Zuge der Moleküldissoziation entstehenden, stabilisierten Fragmentradikale am größten; dieser Sachverhalt könnte dazu beitragen, dass im Falle der Bestimmung cyclischer Alkene höhere Empfindlichkeiten erzielt werden als im Falle acyclischer Alkene.

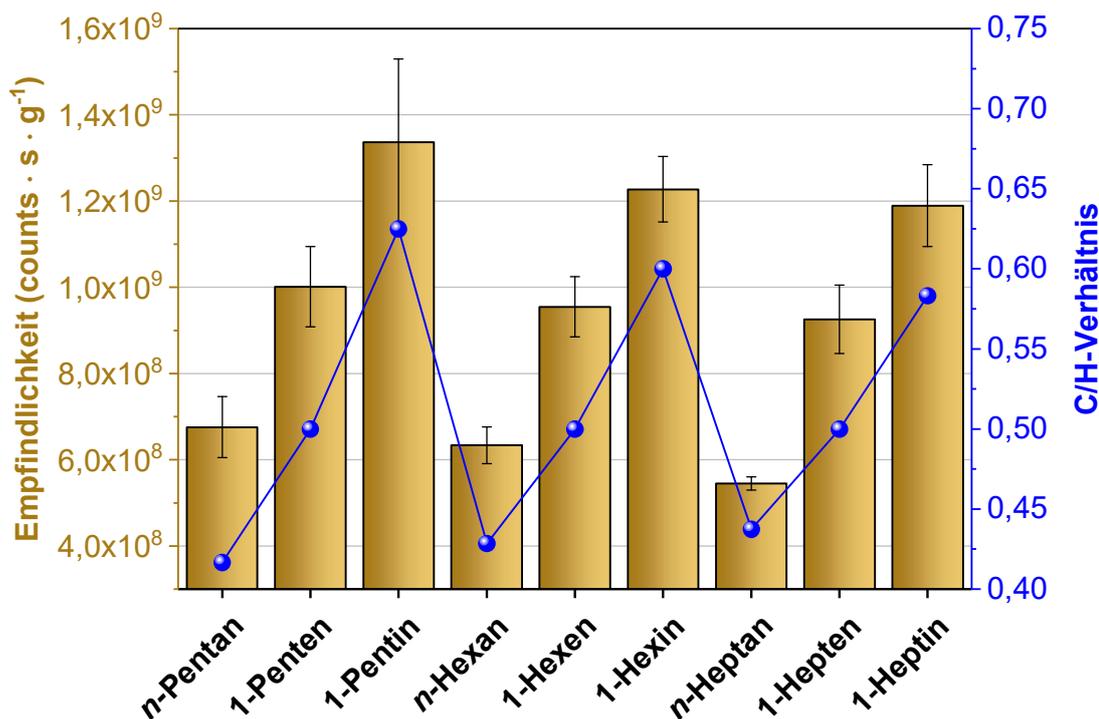
### 5.1.5.3 C–C-Bindungstyp

Neben C–C-Doppelbindungen stellen C–C-Dreifachbindungen ein wichtiges Strukturmerkmal organischer Verbindungen dar. Daher sollte der Einfluss von C–C-Dreifachbindungen auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten untersucht werden. Als Vertreter dieser Studie wurden *n*-Alkane mit fünf, sechs und sieben Kohlenstoffatomen sowie die homologen Alkene und Alkine mit jeweils einer terminalen C–C-Mehrfachbindung

gewählt; diese waren *n*-Pentan, 1-Penten, 1-Pentin („C<sub>5</sub>“-Analyten), *n*-Hexan, 1-Hexen, 1-Hexin („C<sub>6</sub>“-Analyten) sowie *n*-Heptan, 1-Hepten und 1-Heptin („C<sub>7</sub>“-Analyten). Tabelle 5.6 zeigt die Summenformeln und die C/H-Verhältnisse der betrachteten Analyten. In Abbildung 5.36 sind die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten unter Angabe des C/H-Verhältnisses der untersuchten Analyten dargestellt.

**Tabelle 5.6:** Summenformeln und C/H-Verhältnisse der Analyten *n*-Pentan, 1-Penten, 1-Pentin, *n*-Hexan, 1-Hexen, 1-Hexin, *n*-Heptan, 1-Hepten und 1-Heptin.

Analyt	Summenformel	C/H-Verhältnis
<i>n</i> -Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,417
1-Penten	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0,50
1-Pentin	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	0,625
<i>n</i> -Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,429
1-Hexen	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,50
1-Hexin	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	0,60
<i>n</i> -Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,438
1-Hepten	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	0,50
1-Heptin	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	0,583

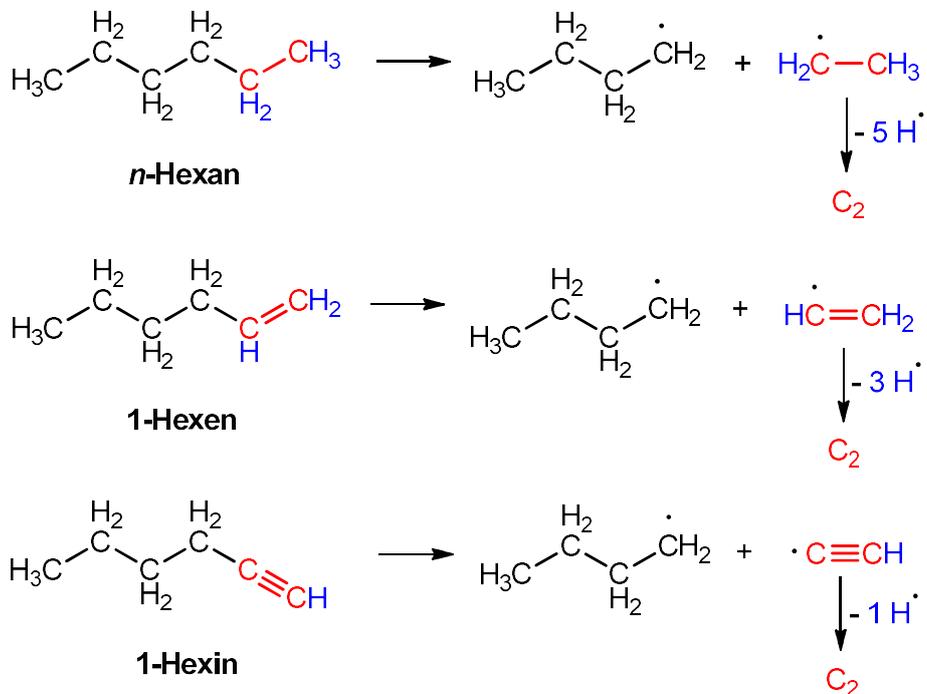


**Abbildung 5.34:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) unter Observation einer Emissionswellenlänge von 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) und C/H-Verhältnisse für *n*-Pentan, 1-Penten, 1-Pentin, *n*-Hexan, 1-Hexen, 1-Hexin, *n*-Heptan, 1-Hepten und 1-Heptin. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabelle 5.2 verwiesen.

Die in Abbildung 5.34 visualisierten Empfindlichkeitsverläufe zeigen sowohl bei den  $C_5$ -, als auch bei den  $C_6$ -, sowie den  $C_7$ -Analyten eine Zunahme der erzielbaren Empfindlichkeiten mit dem C/H-Verhältnis. Weiterhin kann der Abbildung entnommen werden, dass die erzielbaren Empfindlichkeiten – unabhängig vom betrachteten Bindungstyp – mit zunehmender Kettenlänge abnehmen; diese Beobachtung bestätigt den bereits im Rahmen der Studie zur C–C-Kettenlänge (Abschnitt 5.1.5.1) beobachteten Trend.

Mit abnehmender Wasserstoffsättigung der terminalen C–C-Bindung steigt das C/H-Verhältnis, sodass infolge einer geringeren Zahl zu spaltender C–H-Bindungen weniger Energie für die  $C_2$ -Bildung benötigt wird. Aus Studien zu Untersuchungen der Bindungssituation innerhalb des  $C_2$ -Radikals geht hervor, dass dieses eine Bindungsordnung aufweist, die zwischen einer C–C-Doppel- und einer C–C-Dreifachbindung liegt.<sup>[445–451]</sup> Ein alternativer Erklärungsansatz zu dem in Abbildung 5.34 dargestellten Verlauf der erzielbaren Empfindlichkeiten könnte sich also auf der zunehmenden bindungsstrukturellen Ähnlichkeit zwischen dem  $C_2$ -Radikal und der terminalen C–C-Bindung innerhalb der Analytmoleküle gründen, sodass weniger bindungsspaltende Schritte von der Herauslösung der  $C_2$ -Fragmente bis hin zur Bildung von  $C_2$ -Radikalen nötig sind; hierdurch könnte die Bildung von  $C_2$

mit abnehmender Sättigung sowohl in kinetischer, wie auch bindungsenergetischer Sicht bevorzugt ablaufen. Abbildung 5.35 verdeutlicht die geschilderten Zusammenhänge zwischen dem Sättigungsgrad der terminalen C-C-Bindung und der Zahl zu spaltender C-H-Bindungen am Beispiel der C<sub>6</sub>-Analyten.



**Abbildung 5.35:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Wasserstoffsättigung der terminalen C-C-Bindung und der im Zuge der C<sub>2</sub>-Bildung zu spaltenden C-H-Bindungen am Beispiel von n-Hexan, 1-Hexen und 1-Hexin.

Die Befunde von Empfindlichkeitseinbußen in Abhängigkeit einer steigenden Kettenlänge der n-Alkane (Abschnitt 5.1.5.1) können auch im Falle der Alkene und Alkine beobachtet werden. Dieser Befund ist insbesondere im Falle der Alkine kontraintuitiv, da sich infolge einer zunehmenden Abnahme der Wasserstoffsättigung endständiger Kohlenstoffatome eine bindungsenergetische Bevorteilung im Hinblick auf die Bildung von C<sub>2</sub>-Radikalen ergeben sollte. Da jedoch bei allen Bindungstypen sowohl bei den C<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>- als auch C<sub>7</sub>-Analyten mit zunehmender C-C-Kettenlänge eine Empfindlichkeitsabnahme zu verzeichnen ist, deutet dies darauf hin, dass kinetische Effekte der C-C-Bindungsspaltungen – wie sie bereits im Abschnitt 5.1.5.1 diskutiert wurden – auch im Rahmen der in dieser Studie untersuchten Analyten einflussnehmend sind.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die mittels ED-halo-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten im Falle der Bestimmung von linearkettigen Kohlenwasserstoffen mit abnehmendem Sättigungscharakter der terminalen C-C-Bindung steigen. Um die Einflüsse

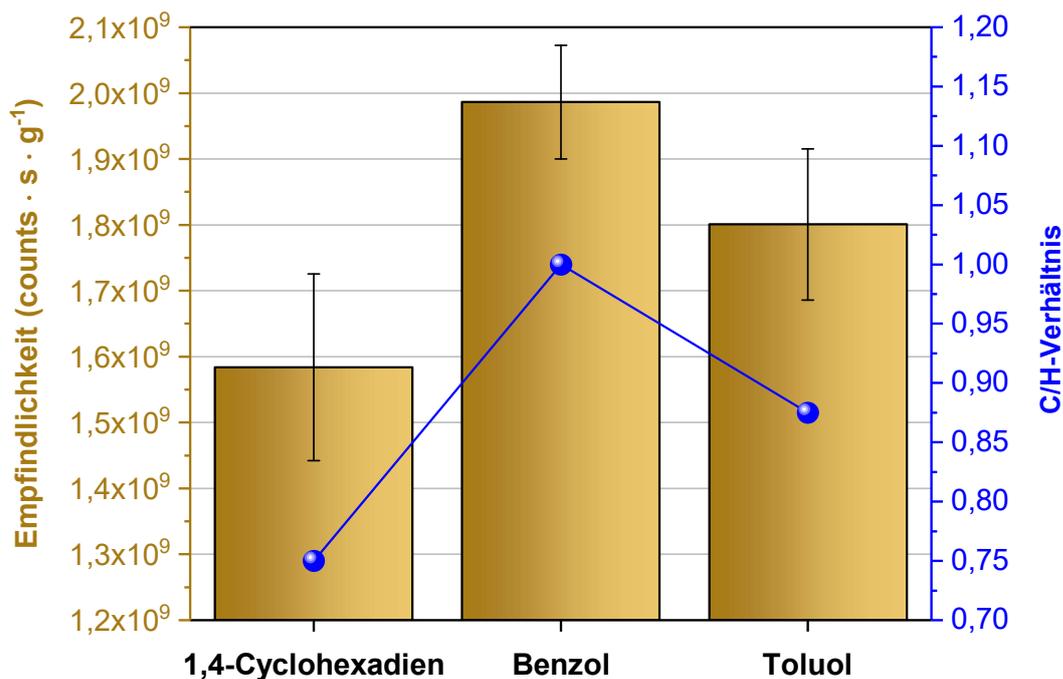
der C–C-Kettenlänge und der Sättigung der terminalen C–C-Bindung weiter zu untersuchen, wäre es sinnvoll, die hier gezeigte Studie auf höhere Homologe der betrachteten Analyten auszudehnen. Da die C/H-Verhältnisse mit zunehmender Kettenlänge weniger divergieren, sollte dieser Trend bei Analyten mit einer höheren Zahl an Kohlenstoffatomen in einer fortschreitenden Angleichung erzielbarer Empfindlichkeiten resultieren.

#### 5.1.5.4 Aromatischer Charakter

In diesem Abschnitt sollen die Analyten 1,4-Cyclohexadien, Benzol und Toluol näher untersucht werden. Dabei wird 1,4-Cyclohexadien als Vertreter für eine nichtaromatische Verbindung sowie Benzol als aromatische Verbindung gegenübergestellt, um Einflüsse des aromatischen Charakters auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten beleuchten zu können. Weiterhin sollte der Einfluss einer am aromatischen Ring gebundenen Methylgruppe am Beispiel des Toluols untersucht werden. Tabelle 5.7 zeigt die Summenformeln, C/H-Verhältnisse und den C–C-Doppelbindungsanteil der betrachteten Analyten. Abbildung 5.36 visualisiert die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielten Empfindlichkeiten für 1,4-Cyclohexadien, Benzol und Toluol.

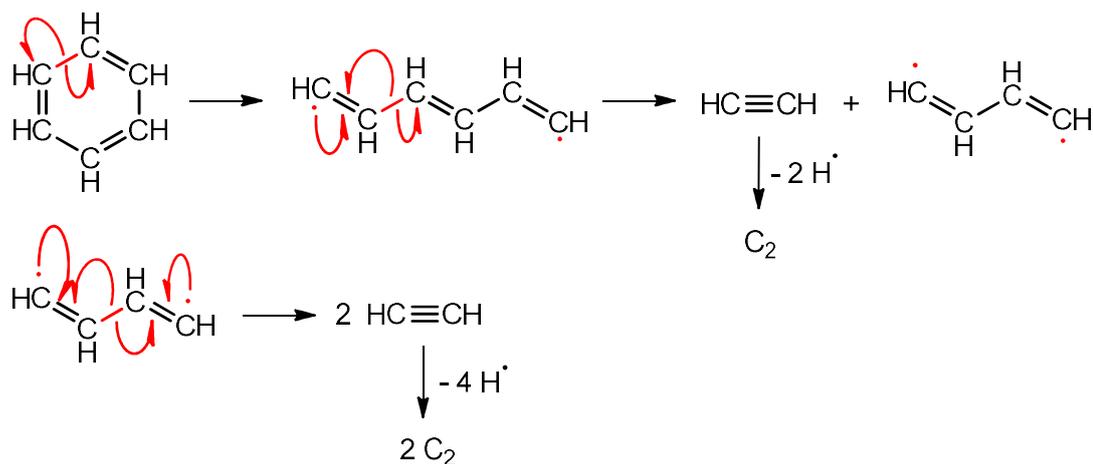
**Tabelle 5.7:** Summenformeln, C/H-Verhältnisse und C–C-Doppelbindungsanteile von 1,4-Cyclohexadien, Benzol und Toluol; die Berechnung des C–C-Doppelbindungsanteils im Falle von Benzol und Toluol beruht auf der Annahme, dass die Hälfte der innerhalb des aromatischen Systems enthaltenen numerischen C–C-Bindungen Doppelbindungscharakter aufweisen.

Analyt	Summenformel	C/H-Verhältnis	C–C-Doppelbindungsanteil (%)
1,4-Cyclohexadien	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	0,6	33
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,0	50
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0,88	43

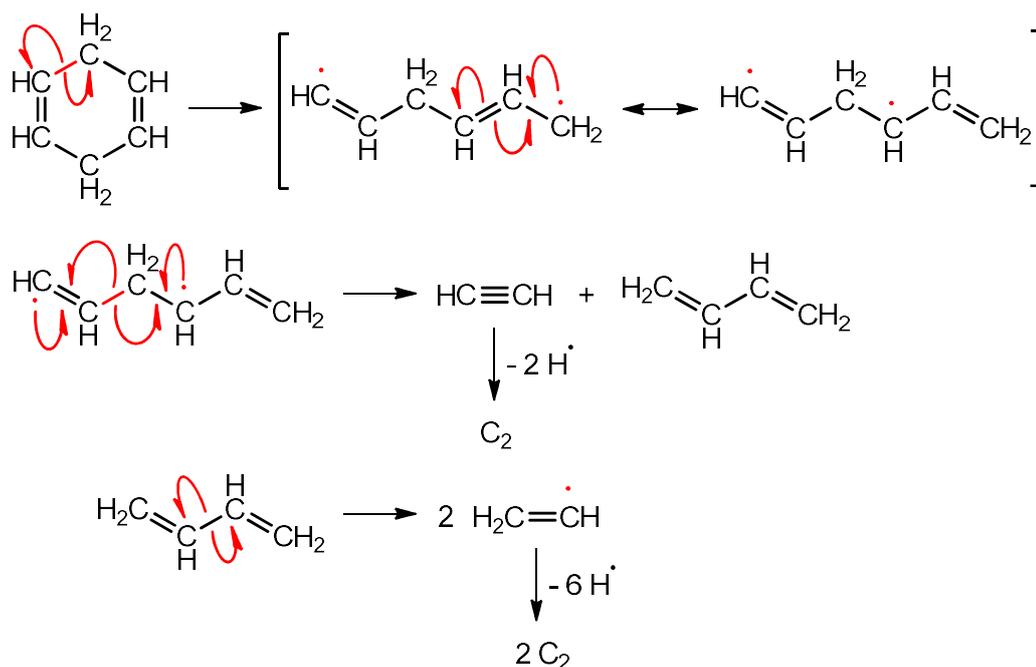


**Abbildung 5.36:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n=3$ ) unter Observation einer Emissionswellenlänge von 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ) und C/H-Verhältnisse für 1,4-Cyclohexadien, Benzol und Toluol. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabelle 5.2 verwiesen.

Die in Abbildung 5.36 dargestellten Verläufe zeigen eine Zunahme der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten von 1,4-Cyclohexadien zu Benzol, wobei für Toluol ein Empfindlichkeitsverlust zu verzeichnen ist. Der Verlauf der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielten Empfindlichkeiten korreliert mit den C/H-Verhältnissen der betrachteten Analyten. Zur näheren Diskussion der gefundenen Ergebnisse werden im Folgenden mögliche Fragmentierungswege für die betrachteten Analyten näher betrachtet. Die Abbildungen 5.37 und 5.38 zeigen Fragmentierungsschemata eines Benzol- und eines 1,4-Cyclohexadien-Moleküls.



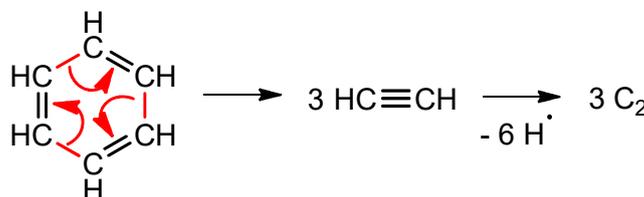
**Abbildung 5.37:** Mögliche Fragmentierungsroute zur Bildung von drei C<sub>2</sub>-Radikalen aus einem Benzol-Molekül.<sup>[444]</sup>



**Abbildung 5.38:** Mögliche Fragmentierungsroute zur Bildung von drei C<sub>2</sub>-Radikalen aus einem 1,4-Cyclohexadien-Molekül.<sup>[444]</sup>

Bedingt durch die geringere Wasserstoffsättigung der Kohlenstoffatome im Falle des Benzols ist ein geringer Gesamtenergieaufwand zur Spaltung bestehender C-H-Bindungen im Zuge der C<sub>2</sub>-Radikalbildung (1,4-Cyclohexadien: 4.793 kJ · mol<sup>-1</sup>; Benzol: 4.056 kJ · mol<sup>-1</sup>; unter Berücksichtigung der Bindungsenergie einer C-H-Bindung von 416 kJ · mol<sup>-1</sup><sup>[430]</sup>)

vonnöten. Zwar wäre für eine Spaltung der ersten C–C-Bindung innerhalb des aromatischen Ringes mehr Energie nötig, da die C–C-Bindung eine Ordnung aufweist, die zwischen einer C–C-Einfach- ( $345 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[430]</sup>) und einer C–C-Doppelbindung ( $615 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[430]</sup>) liegt und somit mit einer höheren Bindungsenergie – ausgedrückt durch den arithmetischen Mittelwert der beiden zuvor genannten Energiebeträge ( $480 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) – verknüpft ist. Allerdings sind insgesamt weniger Schritte zur Erzeugung einer äquivalenten Zahl an C<sub>2</sub>-Radikalen im Falle des Benzols vonnöten (vgl. Abbildung 5.37 und 5.38). Aufgrund einer höheren Zahl an gleichartigen C–C-Bindungen ergeben sich beim Benzol außerdem statistisch gesehen mehr identische Routen zur Bildung von C<sub>2</sub>-Radikalen als beim 1,4-Cyclohexadien: Während im Falle des 1,4-Cyclohexadiens vier gleichwertige C–C-Einfachbindungen existieren, deren Spaltung jeweils vier ununterscheidbare Fragmentierungsprodukte liefert, so existieren innerhalb des Benzol-Moleküls sechs gleichwertige Bindungen, deren Spaltung zur Bildung von jeweils sechs ununterscheidbaren Fragmentierungsprodukten führt. Dementsprechend bestehen in statistischer Hinsicht beim Benzol mehr von dem Fragmentierungsweg unabhängige Möglichkeiten zur C<sub>2</sub>-Bildung, wobei hierfür weniger Schritte als im Falle des 1,4-Cyclohexadiens nötig sind. Darüber hinaus sei auf die Möglichkeit des Benzols zum Eingehen einer thermischen [2+2+2]-Cycloreversionsreaktion hingewiesen, die in der folgenden Abbildung 5.39 dargestellt ist.

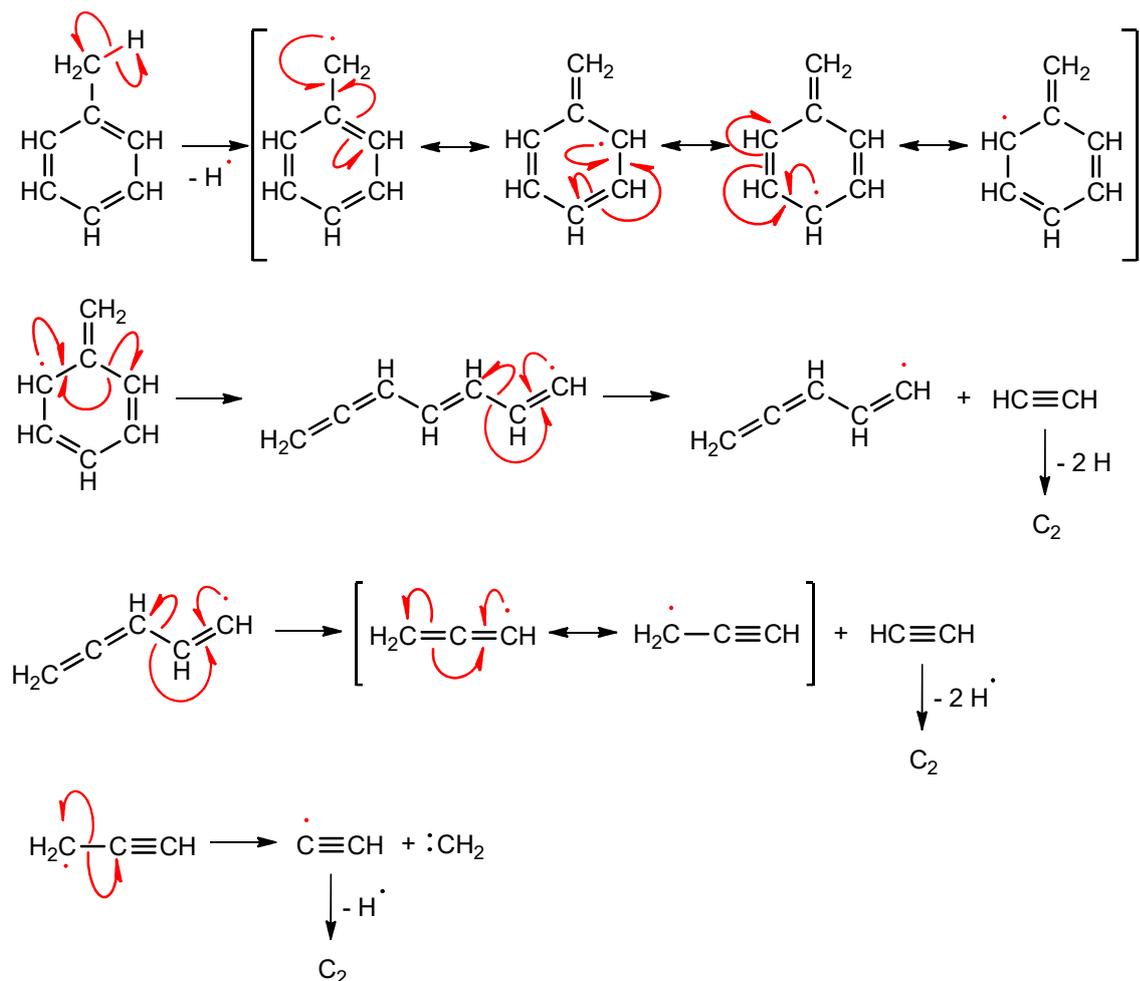


**Abbildung 5.39:** Thermische [2+2+2]-Cycloreversion von Benzol zur Bildung dreier Acetylen-Moleküle sowie anschließender Dehydrierung hin zu drei C<sub>2</sub>-Molekülen.<sup>[444]</sup>

Toluol weist aufgrund der Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe ein kleineres C/H-Verhältnis auf als Benzol. Werden die Energiebeträge zur Spaltung einer aromatischen C–C-Bindung im Falle des Benzols und des Toluols miteinander verglichen, so zeigt sich, dass im Falle des Benzols  $615 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  nötig sind, während im Falle des Toluols zur Spaltung der C–C-Bindung zwischen dem substituierten Kohlenstoff- und dem dazu benachbarten Kohlenstoffatom  $590 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  benötigt werden. Die Energiedifferenz von  $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für den ersten Fragmentierungsschritt legt die Vermutung nahe, dass diese Route beim Toluol in energetischer Hinsicht favorisiert ablaufen könnte.

Im Folgenden werden alternative Fragmentierungspfade beleuchtet. Es wäre denkbar, dass vor einer C–C-Bindungsspaltung zunächst die Bildung eines Phenylradikals ( $[\text{C}_6\text{H}_5]^*$ ) geschieht. Während die Bildung des Phenylradikals beim Benzol durch eine C–H-Bindungsspaltung bedingt ist, so ist für dessen Bildung im Falle des Toluols die Abspaltung der Methylgruppe vonnöten. Durch theoretische Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (engl. *density functional theory*, DFT) – welche eine quantenphysikalische Methode zur Berechnung von Molekül-Eigenschaften darstellt<sup>[452]</sup> – konnte gezeigt werden, dass die Abspaltung der Methylgruppe beim Toluol mit  $435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  einen geringeren Energiebetrag erfordert als die Dissoziation einer der sechs äquivalenten C–H-Bindungen des Benzols ( $473 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).<sup>[453]</sup> Auf Basis dieser Befunde wäre die Erzeugung eines Phenylradikals beim Toluol gegenüber Benzol begünstigt, sodass die Generierung von  $\text{C}_2$ -Radikalen über die Fragmentierungsrouten eines Phenylradikals beim Toluol bevorzugt eintreten könnte.

Neben einer vollständigen Abspaltung der Methylgruppe vom aromatischen Ring wäre auch die Abspaltung eines Wasserstoffatoms von der Methylgruppe ein denkbarer erster Schritt, im Zuge dessen sich im Toluol-Molekül ein Benzylradikal ( $[\text{CH}_2\text{CH}_2]^*$ ) bilden würde. DFT-Berechnungen zeigten, dass für die Spaltung einer der C–H-Bindungen an der Methylgruppe etwa  $377 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  benötigt werden<sup>[454]</sup>; im Vergleich mit dem zuvor genannten Energiebetrag von  $435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  zur Abspaltung der Methylgruppe wäre die C–H-Bindungsspaltung gegenüber der C–C-Bindungsspaltung in energetischer Hinsicht favorisiert. Eine hypothetische, beispielhafte Fragmentierungsrouten des Toluols unter Bildung eines Benzylradikals ist in Abbildung 5.40 gezeigt.



**Abbildung 5.40:** Mögliche Fragmentierungsroute zur Bildung von drei  $C_2$ -Radikalen ausgehend von einem Toluol-Molekül am Beispiel einer benzylichen C-H-Abstraktion.<sup>[444]</sup>

Verglichen mit der theoretischen C-H-Bindungsenergie ( $437 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ist für die hier betrachtete C-H-Bindungsspaltung ein um  $62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  geringerer Energiebetrag nötig. Der geringere notwendige Energiebetrag zur Spaltung der aliphatischen C-H-Bindung im Toluol könnte auf die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über alle sieben Kohlenstoffatome des Benzylgerüsts und die damit verbundene Resonanzstabilisierung des Benzylradikals zurückzuführen sein.<sup>[455]</sup>

Trotz einer höheren Zahl möglicher Fragmentierungsrouten im Falle des Toluols, welche mit geringeren Energien zur initialen Spaltung der beteiligten Bindungen verbunden ist, werden im Falle des Benzols höhere Empfindlichkeiten erzielt. Dieser Sachverhalt verdeutlicht, dass auch im Falle dieser Studie das C/H-Verhältnis der entscheidende Parameter zur Erklärung der gezeigten Befunde ist. Benzol weist das größte C/H-Verhältnis auf, sodass die der C-C-Bindungsspaltung nachgeschalteten Schritte zur Abstraktion der Wasserstoffatome weniger Energie erfordern als im Falle des Toluols. Letztlich bestehen in statistischer

Hinsicht beim Benzol auch mehr von dem Fragmentierungsweg unabhängige Möglichkeiten zur C<sub>2</sub>-Bildung als beim Toluol, sodass die Bildung von C<sub>2</sub>-Radikalen im Falle des Benzols begünstigt sein könnte.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Empfindlichkeitsunterschiede zwischen 1,4-Cyclohexadien und Benzol maßgeblich darauf zurückzuführen sind, dass im Falle des Benzols aufgrund der Äquivalenz der aromatischen C–C-Bindungen zwei weitere C–C-Bindungsbrüche möglich sind als im Falle des 1,4-Cyclohexadiens. Weiterhin ist die geringere Zahl zu spaltender C–H-Bindungen infolge des erhöhten C/H-Verhältnisses beim Benzol als Ursache für den Empfindlichkeitsgewinn des Benzols zu nennen. Der Befund einer höheren erzielbaren Empfindlichkeit im Falle des Benzols gegenüber Toluol kann zum einen auf die geringere Energie zur Wasserstoffabstraktion im Falle des Benzols zurückgeführt werden. Zum anderen bestehen beim Benzol mehr von der zu spaltenden C–C-Bindung unabhängige Fragmentierungsrouten, die in der Bildung gleicher Fragmentierungsprodukte resultieren; weiterhin besteht beim Benzol die Möglichkeit einer [2+2+2]-Cycloreversion, welche eine in kinetischer Hinsicht günstige Route darstellt, da die Spaltungen der C–C-Bindungen gleichzeitig stattfinden. Die Tatsache, dass im Falle des Toluols, welches ein Kohlenstoffatom mehr als Benzol aufweist, eine geringere Empfindlichkeit erzielt wird als für Benzol, bestätigt die im Zuge der in den Abschnitten 5.1.5.1 und 5.1.5.3 gefundenen Ergebnisse; auch im Falle von Benzol und Toluol wird deutlich, dass eine zunehmende Zahl an C–C-Bindungen mit Empfindlichkeitseinbußen einhergeht.

### 5.1.5.5 Kreuzkalibration

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zur Erprobung eines Spezies-unspezifischen Kalibrationsansatzes („Kreuzkalibration“) unter Heranziehung der ED-*halo*-FAPA-OES mit den 16 zuvor betrachteten organischen Analyten präsentiert. Der Begriff der Kreuzkalibration bezeichnet in diesem Fall die Kalibrierung eines analytischen Messsystems mit Hilfe einer einzigen organischen Substanz, welche die Quantifizierung einer Reihe von organischen Analyten ermöglicht. Ein solcher, mit Hilfe der ED-*halo*-FAPA-OES realisierbarer Spezies-unspezifischer Kalibrationsansatz hätte den Vorteil, dass die Kalibration und Quantifizierung von organischen Analyten mit einer Kalibriersubstanz durchgeführt werden könnte; dies würde einen im Vergleich zu konventionell angewendeten Kalibrationsstrategien (Kapitel 3.4.3) deutlich geringeren Arbeits- und Zeitaufwand erfordern, da lediglich der Quantifizierungsschritt für jeden Analyten durchgeführt werden müsste, der Kalibrierungsschritt des Messsystems jedoch nur einmalig vonnöten wäre. Eine taugliche

Kreuzkalibration sollte davon gekennzeichnet sein, dass die Quantifizierung organischer Substanzen unabhängig von molekularstrukturellen Unterschieden der zur Kalibration verwendeten Substanz und den zu quantifizierenden Analyten eine akzeptable Richtigkeit ermöglicht. Die Ergebnisse der Analytstudien (Abschnitt 5.1.5.1–5.1.5.4) haben gezeigt, dass molekularstrukturelle Unterschiede organischer Analyten einen Einfluss auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten unter Observation der optischen Emission von  $C_2$  (Emissionswellenlänge: 516,554 nm; Termübergang:  $d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ) haben; hierbei wurde deutlich, dass im Falle ähnlicher oder identischer C/H-Verhältnisse ähnliche Empfindlichkeiten erzielt werden. Unter diesem Gesichtspunkt wäre zu erwarten, dass die Kreuzkalibration unter Heranziehung solcher Analyten mit ähnlichen C/H-Verhältnissen in einer akzeptablen Richtigkeit resultiert, wohingegen eine abnehmende Richtigkeit mit zunehmenden Unterschieden im Hinblick auf die C/H-Verhältnisse der betrachteten Analyten zu erwarten wäre. Ziel der durchgeführten Studie war es, die Tauglichkeit eines solchen Kreuzkalibrationsansatzes mittels ED-*halo*-FAPA-OES unter Heranziehung der 16 in den vorangegangenen Abschnitten 5.1.5.1 bis 5.1.5.4 untersuchten Analyten zu überprüfen.

Zur analytischen Bewertung der herangezogenen Kalibrationsstrategie hinsichtlich der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Richtigkeit wurde die Wiederfindungsrate (WFR) herangezogen. Nachfolgend repräsentiert der Analyt mit dem Index „1“ die zu quantifizierende Substanz, während der mit dem Index „2“ gekennzeichnete Analyt die Substanz markiert, deren Kalibrierdaten zur Quantifizierung verwendet wurden. Über die aus der linearen Regression mittels ED-*halo*-FAPA-OES gewonnenen Daten der Arbeitskurve des Analyten 2 (Steigung  $s_2$ ; Ordinatenabschnitt  $b_2$ ) und die ermittelten Signalflächen des Analyten 1  $A_1$  wurde die Menge des jeweiligen Analyten 1  $m_{Ist,1}$  bestimmt (Gleichung (5.2)).

$$m_{Ist,1} = \frac{A_1 - b_2}{s_2} \quad (5.2)$$

Unter Kenntnis der theoretisch in die Verdampfungszelle eingebrachten Analytmenge, beziehungsweise der korrespondierenden Kohlenstoffmenge  $m_{Soll,1}$  und durch die mathematische Verknüpfung von Gleichung (5.2) und Gleichung (3.62) (Kapitel 3.4.2) konnte die WFR gemäß Gleichung (5.3) ermittelt werden.

$$WFR (\%) = \frac{m_{Ist,1}}{m_{Soll,1}} \cdot 100 = \frac{A_1 - b_2}{s_2 \cdot m_{Soll,1}} \cdot 100 \quad (5.3)$$

Als Kriterium für akzeptable WFR wurde der Bereich  $90 \% \leq \text{WFR} \leq 110 \%$  festgelegt. Zur übersichtlichen Darstellung der aus der Kreuzkalibration hervorgehenden WFR werden diese in den Tabellen 5.8 bis 5.11 dargestellt, wobei jede Tabelle die erzielten WFR für die Analyten gemäß der in den Abschnitten 5.1.5.1 bis 5.1.5.4 untersuchten Strukturmerkmalen aufführt. Tabelle 5.8 zeigt die Ergebnisse mit den im Abschnitt 5.1.5.1 (C–C-Kettenlänge) untersuchten Analyten. Tabelle 5.9 präsentiert die Ergebnisse im Zusammenhang mit den Analyten, welche im Abschnitt 5.1.5.2 (C–C-Doppelbindungszahl und Molekülgeometrie) untersucht wurden. In Tabelle 5.10 sind die Ergebnisse mit den Analyten aus Abschnitt 5.1.5.3 (C–C-Bindungstyp) dargestellt und Tabelle 5.11 führt die Ergebnisse mit den im Abschnitt 5.1.5.4 (Aromatischer Charakter) betrachteten Analyten auf. Die quantifizierten Analyten mit dem Index „1“ sind in der linken Tabellenspalte dargestellt; die Analyten, deren Regressionsparameter zur Quantifizierung der Analyten genutzt wurden (Index „2“) sind in der zweiten Tabellenzeile angegeben. Falls die erzielten WFR innerhalb des zuvor genannten Bereiches für akzeptable WFR liegen, sind die relevanten Tabellenfelder grün markiert. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind jene Tabellenfelder, welche die ermittelte WFR unter Heranziehung identischer Analyten beinhalten, grau markiert.

**Tabelle 5.8:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare WFR ( $n = 3$ ) für *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Octan (Kapitel 5.1.5.1, C–C-Kettenlänge) unter Anwendung einer Kreuzkalibrationsstrategie. In der ersten Tabellenspalte von links sind die quantifizierten Analyten aufgeführt; in der zweiten Tabellenzeile von oben sind die Analyten angegeben, deren aus der Regression hervorgehende Kalibrierdaten zur Analytquantifizierung verwendet wurden.

	WFR (%)			
	<i>n</i> -Pentan	<i>n</i> -Hexan	<i>n</i> -Heptan	<i>n</i> -Octan
<i>n</i> -Pentan	98 ± 14	101 ± 11	119 ± 11	121 ± 12
<i>n</i> -Hexan	91 ± 11	94 ± 7	110 ± 6	112 ± 7
<i>n</i> -Heptan	79 ± 9	81 ± 4	95 ± 2	96 ± 3
<i>n</i> -Octan	79 ± 9	81 ± 5	95 ± 4	97 ± 5

Tabelle 5.8 zeigt, dass die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielten WFR bei der Bestimmung bei Quantifizierung der acyclischen, aliphatischen Kohlenwasserstoffe ohne Mehrfachbindungen in einem Bereich zwischen 79 % 121 % rangieren. Die Analyten *n*-Pentan und *n*-Hexan lassen sich mit akzeptablen WFR quantifizieren, wenn *n*-Pentan oder *n*-Hexan als Kalibriersubstanzen verwendet werden; die Quantifizierung von *n*-Heptan und *n*-Octan unter Erzielung akzeptabler WFR gelingt hingegen nur, wenn zur Kalibration *n*-Heptan und *n*-

Octan verwendet werden. Unter Berücksichtigung des festgelegten Kriteriums für eine akzeptable Richtigkeit ( $90 \% \leq \text{WFR} \leq 110 \%$ ) ist die Quantifizierung von *n*-Pentan und *n*-Hexan, beziehungsweise von *n*-Heptan und *n*-Octan, unter Nutzung des Kreuzkalibrationsansatzes mittels ED-*halo*-FAPA-OES nur eingeschränkt möglich. Vor dem Hintergrund der gezeigten Befunde wären *n*-Pentan und *n*-Hexan geeignete Substanzen zur Kalibration der ED-*halo*-FAPA-OES zur Bestimmung von *n*-Pentan und *n*-Hexan, wohingegen *n*-Heptan und *n*-Octan geeignete Komponenten zur Kalibration der ED-*halo*-FAPA-OES im Rahmen einer Quantifizierung von *n*-Heptan und *n*-Octan darstellen würden.

**Tabelle 5.9:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare WFR ( $n = 3$ ) für *n*-Hexan, 1-Hexen, 1,5-Hexadien, Cyclohexan, Cyclohexen und 1,4-Cyclohexadien (Kapitel 5.1.5.2, C–C-Doppelbindungszahl und Molekülgeometrie) unter Anwendung einer Kreuzkalibrationsstrategie. In der ersten Tabellenspalte von links sind die quantifizierten Analyten aufgeführt; in der zweiten Tabellenzeile von oben sind die Analyten angegeben, deren aus der Regression hervorgehende Kalibrierdaten zur Analytquantifizierung verwendet wurden.

	WFR (%)					
	<i>n</i> -Hexan	1-Hexen	1,5-Hexadien	Cyclohexan	Cyclohexen	1,4-Cyclohexadien
<i>n</i> -Hexan	94 ± 7	65 ± 7	53 ± 7	64 ± 6	55 ± 4	40 ± 6
1-Hexen	143 ± 14	98 ± 11	77 ± 8	98 ± 10	83 ± 8	60 ± 9
1,5-Hexadien	178 ± 20	121 ± 16	100 ± 15	123 ± 15	103 ± 11	74 ± 11
Cyclohexan	140 ± 9	96 ± 9	79 ± 9	97 ± 7	82 ± 5	58 ± 7
Cyclohexen	171 ± 12	117 ± 11	97 ± 11	119 ± 9	100 ± 6	71 ± 9
1,4-Cyclohexadien	240 ± 26	163 ± 20	135 ± 19	167 ± 18	139 ± 14	99 ± 14

Bei Betrachtung von Tabelle 5.8 wird ersichtlich, dass die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare WFR bei Bestimmung von *n*-Hexan abfällt, wenn der Grad der Wasserstoffsättigung infolge einer Zunahme der Doppelbindungszahl des zur Kalibrierung verwendeten Analyten abnimmt. Die Einbußen im Hinblick auf die erzielbaren WFR machen sich im Allgemeinen umso stärker bemerkbar, je größer die Unterschiede bezüglich der erzielbaren C/H-Verhältnisse werden. Dies wird an folgendem Beispiel deutlich: Während im Rahmen der Quantifizierung von *n*-Hexan ( $\text{C}/\text{H} = 0,429$ ) mit Hilfe von Cyclohexan ( $\text{C}/\text{H} = 0,5$ ) eine WFR von 64 % erzielbar ist, so liegt die erzielbare WFR bei der Bestimmung von *n*-Hexan unter Nutzung von 1,4-Cyclohexadien ( $\text{C}/\text{H} = 0,625$ ) bei lediglich 40 %. Dieser Trend wird im Falle der meisten in Tabelle 5.8 aufgeführten Analyten widerspiegelt; es ist jedoch auch erkennbar, dass sich die Analytpaare Cyclohexan und 1-Hexen, beziehungsweise Cyclohexen und 1,5-Hexadien – die sich sowohl in Bezug auf die Molekülgeometrie, als auch

hinsichtlich der Zahl an Doppelbindungen unterscheiden – mit WFR von 96 %, beziehungsweise 97 %, quantifizieren lassen. Beide genannten Analyten innerhalb der betrachteten Analytgruppe weisen ein identisches C/H-Verhältnis auf. Vor dem Hintergrund der beschriebenen Befunde wäre die Kalibration der ED-*halo*-FAPA-OES zur Quantifizierung von Analyten mit ähnlichem C/H-Verhältnis geeignet.

**Tabelle 5.10:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare WFR ( $n = 3$ ) für *n*-Pentan, 1-Penten, 1-Pentin, *n*-Hexan, 1-Hexen, 1-Hexin, *n*-Heptan, 1-Hepten und 1-Heptin (Kapitel 5.1.5.4, C-C-Bindungstyp) unter Anwendung einer Kreuzkalibrationsstrategie. In der ersten Tabellenspalte von links sind die quantifizierten Analyten aufgeführt; in der zweiten Tabellenzeile von oben sind die Analyten angegeben, deren aus der Regression hervorgehende Kalibrierdaten zur Analytquantifizierung verwendet wurden.

	WFR (%)								
	<i>n</i> -Pentan	1-Penten	1-Pentin	<i>n</i> -Hexan	1-Hexen	1-Hexin	<i>n</i> -Heptan	1-Hepten	1-Heptin
<i>n</i> -Pentan	98 ± 14	68 ± 9	54 ± 9	101 ± 11	69 ± 9	56 ± 16	119 ± 11	67 ± 7	54 ± 6
1-Penten	154 ± 22	99 ± 14	78 ± 13	149 ± 17	102 ± 14	81 ± 10	175 ± 18	99 ± 12	80 ± 9
1-Pentin	189 ± 36	128 ± 23	100 ± 20	194 ± 32	133 ± 23	105 ± 17	227 ± 35	129 ± 21	105 ± 17
<i>n</i> -Hexan	91 ± 11	63 ± 7	50 ± 7	94 ± 7	65 ± 7	52 ± 4	110 ± 6	62 ± 5	51 ± 4
1-Hexen	138 ± 19	94 ± 12	74 ± 12	143 ± 14	98 ± 11	77 ± 8	167 ± 14	95 ± 9	77 ± 8
1-Hexin	173 ± 21	117 ± 13	91 ± 13	179 ± 14	122 ± 12	96 ± 8	209 ± 12	119 ± 19	97 ± 18
<i>n</i> -Heptan	79 ± 9	54 ± 5	43 ± 6	81 ± 4	56 ± 5	44 ± 3	95 ± 2	53 ± 3	44 ± 2
1-Hepten	139 ± 16	94 ± 9	74 ± 10	143 ± 9	98 ± 9	77 ± 6	168 ± 7	95 ± 6	77 ± 5
1-Heptin	172 ± 21	117 ± 12	91 ± 13	178 ± 12	121 ± 11	96 ± 17	208 ± 10	118 ± 8	96 ± 7

In Tabelle 5.10 wird eine Abnahme der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren WFR in Abhängigkeit der molekularstrukturellen Unterschiede der betrachteten Analyten sichtbar. So zeigt sich beispielsweise bei der Bestimmung von *n*-Hexan ein Verlust erzielbarer WFR, wenn die terminale C–C-Bindung des betrachteten, zur Kalibrierung herangezogenen Analyten, einen geringeren Sättigungsgrad aufweist; dieser Trend setzt sich in Kombination mit einer zunehmenden Divergenz der Kohlenstoffzahl der betrachteten Analyten stärker fort. Obwohl molekularstrukturelle Unterschiede in Bezug auf den C-C-Bindungstyp mit deutlicheren Abweichungen der WFR von 100 % einhergehen, können für einige Analyten mit einer unterschiedlichen Zahl an Kohlenstoffatomen, aber ähnlichem C/H-Verhältnis akzeptable WFR erzielt werden; dies macht sich beispielsweise im Falle der untersuchten Alkene bemerkbar: Sowohl für 1-Penten, 1-Hexen, als auch 1-Hepten (C/H = 0,6) lassen sich unter Nutzung aller drei genannten Analyten WFR zwischen 94 % und 102 % erzielen. Ein ähnlicher Sachverhalt zeigt sich im Falle der Alkine, wobei die erzielbaren WFR zwischen 91 % und 105 % rangieren. Zur Erklärung der beschriebenen Sachverhalte kann ein ähnlicher argumentativer Ansatz wie im Falle der Analyten mit verschiedener Doppelbindungszahl verfolgt werden: Je ähnlicher das C/H-Verhältnis der betrachteten Analyten ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit zur Erzielung einer akzeptablen Richtigkeit.

**Tabelle 5.11:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare WFR ( $n = 3$ ) für 1,4-Cyclohexadien, Benzol und Toluol (Kapitel 5.1.5.5, aromatischer Charakter) unter Anwendung einer Kreuzkalibrationsstrategie. In der ersten Tabellenspalte von links sind die quantifizierten Analyten aufgeführt; in der zweiten Tabellenspalte von oben sind die Analyten angegeben, deren aus der Regression hervorgehende Kalibrierdaten zur Analytquantifizierung herangezogen wurden.

	WFR (%)		
	1,4-Cyclohexadien	Benzol	Toluol
1,4-Cyclohexadien	99 ± 14	83 ± 8	91 ± 10
Benzol	119 ± 14	99 ± 6	109 ± 8
Toluol	108 ± 13	90 ± 7	99 ± 9

Tabelle 5.11 zeigt, dass die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare WFR bei der Bestimmung von 1,4-Cyclohexadien unter Kalibration der ED-*halo*-FAPA-OES mit Toluol innerhalb des akzeptablen Rahmens liegt, wohingegen sich Benzol mit Toluol noch mit hinreichender Richtigkeit (WFR = 109 %) quantifizieren lässt. Eine Quantifizierung von Benzol unter Kalibration der ED-*halo*-FAPA-OES mit Hilfe von 1,4-Cyclohexadien und umgekehrt liefert nur unzureichende WFR von 119 % beziehungsweise 83 %. Der beschriebene Sachverhalt ist

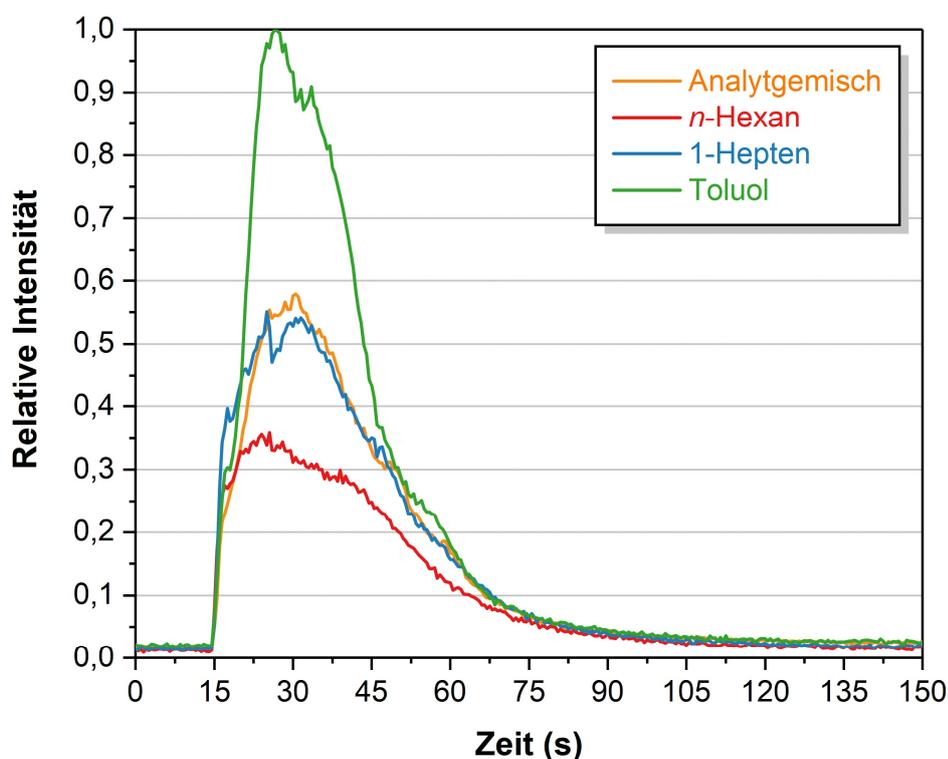
wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Differenz der C/H-Verhältnisse zwischen 1,4-Cyclohexadien (C/H = 0,75) und Benzol (C/H = 1) – analog zu den Erkenntnissen auf Basis der Diskussion der vorangegangenen Ergebnisse (Tabelle 5.9 und Tabelle 5.10) – zu groß ist.

### 5.1.5.6 Grenzen der *Exponential Dilution*

Im Falle der vorangehend gezeigten Untersuchungen erfolgte die Messung der Signalintensität auf einer Emissionswellenlänge von  $C_2$ , sodass die Analytdetektion kohlenstoffspezifisch, jedoch nicht Spezies-spezifisch erfolgt und somit eine Unterscheidung von in molekularstruktureller Hinsicht verschiedener Komponenten eines Analytgemisches auf der Grundlage einer spezifischen Bestimmung nicht möglich ist. Daher sollte der Versuch unternommen werden, einzelne Komponenten eines Analytgemisches aufgrund von Unterschieden im Hinblick auf ihr Verdampfungsverhalten mittels ED zu trennen und unspezifisch zu detektieren. Um eine getrennte Detektion und Quantifizierung unterschiedlicher Substanzen eines Gemisches mittels ED-*halo*-FAPA-OES zu ermöglichen, müsste das mit dem Probeneintrag korrespondierende transiente Signal in struktureller Hinsicht eine Unterscheidung zwischen den enthaltenen Substanzen gestatten. Es wäre denkbar, dass verschiedene Substanzen infolge eines durch Unterschiede im Siedepunkt hervorgerufenen Verdampfungsverhaltens und damit einhergehender Adsorptionseffekte an der Innenwandung des Kolbens charakteristische Unterschiede in der Steilheit der abfallenden Flanke des transienten Signals zeigen<sup>[441]</sup>; letztgenannte würden zu unterschiedlichen Steigungen in verschiedenen Segmenten der Arbeitskurve führen, welche sich in unterschiedlichen erzielbaren methodischen Empfindlichkeiten für die verschiedenen Analyten niederschlagen würden.

Um diesen Ansatz zu erproben, wurde ein Analytgemisch – bestehend aus *n*-Hexan, 1-Hepten und Toluol – mittels ED-*halo*-FAPA-OES untersucht. Die Wahl der Analyten richtete sich nach Unterschieden in deren Siedetemperaturen  $\vartheta_B$  ( $\vartheta_{B, n\text{-Hexan}} = 69\text{ °C}$ ;  $\vartheta_{B, 1\text{-Hepten}} = 94\text{ °C}$ ;  $\vartheta_{B, \text{Toluol}} = 111\text{ °C}$ ), um geeignete Bedingungen für die oben postulierten Effekte zu schaffen.<sup>[428]</sup> Praktisch realisiert wurde dieser Ansatz durch die Einbringung eines Gemisches mit etwa gleichen Massenkonzentrationsanteilen der genannten Analyten in die Entladungszone der *halo*-FAPA, wobei die Aufzeichnung des Signalverlaufes auf der Emissionswellenlänge bei 516,554 nm ( $C_2$ ;  $d^3\Pi_g\text{--}a^3\Pi_u$ ; 516,554 nm) erfolgte. Die Massenkonzentration an Kohlenstoff im Analytgemisch betrug  $616\text{ }\mu\text{g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ , wobei *n*-Hexan mit einer Kohlenstoff-Massenkonzentration von  $192\text{ }\mu\text{g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ , 1-Hepten mit  $239\text{ }\mu\text{g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$  und Toluol mit

186  $\mu\text{g} \cdot \mu\text{L}^{-1}$  enthalten waren. Es wurden 0,16  $\mu\text{L}$  des Analytgemisches in die Entladungszone der *halo*-FAPA eingebracht, was einer absoluten Gesamtkohlenstoffmenge von etwa 100  $\mu\text{g}$  entsprach. Zum Vergleich des mit dem Analytgemisch korrespondierenden Signals wurden *n*-Hexan, 1-Hepten und Toluol einzeln in die Entladungszone der *halo*-FAPA eingebracht, wobei die Aufzeichnung des Signalverlaufes auf der zuvor genannten Emissionswellenlänge erfolgte. Die verwendeten Flüssigkeitsvolumina der Einzelkomponenten betragen im Falle von *n*-Hexan 0,16  $\mu\text{L}$ , im Falle von 1-Hepten 0,18  $\mu\text{L}$  und für Toluol 0,12  $\mu\text{L}$ , wobei die genannten Volumina mit Kohlenstoffmengen von jeweils ca. 100  $\mu\text{g}$  korrespondieren. Abbildung 5.41 zeigt eine Auftragung des resultierenden transienten Signals nach der Einbringung des Analytgemisches sowie die transienten Signale, welche auf Basis des Eintrags der Einzelkomponenten *n*-Hexan, 1-Hepten und Toluol erhalten wurden.



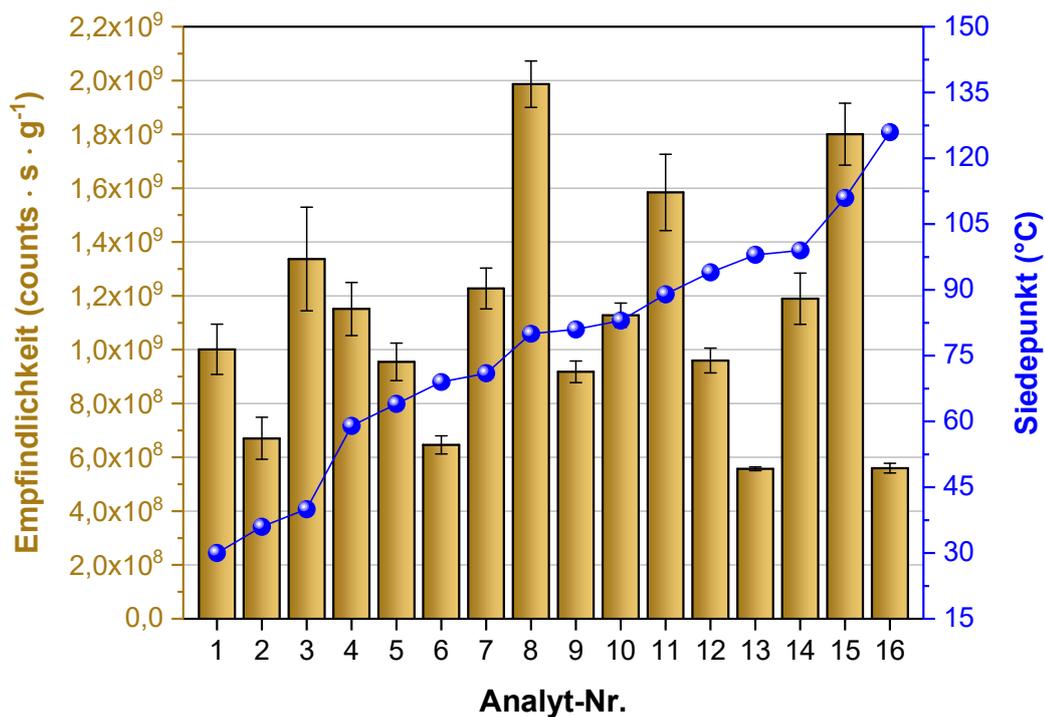
**Abbildung 5.41:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erhaltene transiente Signale nach Einbringung von *n*-Hexan, 1-Hepten, Toluol, sowie eines aus den drei zuvor genannten Analyten bestehenden Gemisches in die Entladungszone der *halo*-FAPA unter Observation einer Emissionswellenlänge von 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ). Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabelle 5.2 verwiesen.

Abbildung 5.41 zeigt, dass das mit dem Eintrag von Toluol in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA korrespondierende Signal die höchste relative Intensität aufweist, wohingegen die relative Intensität am Signalmaximum im Falle des Analytgemisches bei etwa der Hälfte

der Intensität des mit dem Eintrag von Toluol korrespondierenden Signals liegt. Dieser Befund kann im Allgemeinen darauf zurückgeführt werden, dass die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielte Empfindlichkeit für Toluol größer ist als die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten für *n*-Hexan und 1-Hepten (Abbildung 5.25). Da das Analytgemisch lediglich zu einem Drittel – bezogen auf die Massenkonzentration an Kohlenstoff – aus Toluol bestand, ist der Beitrag des Toluols hinsichtlich der Erzeugung strahlungsfähiger C<sub>2</sub>-Radikale bedeutend kleiner als im Falle des alleinigen Eintrags von Toluol in die Entladungszone der *halo*-FAPA. Somit wird die Signalintensität vermutlich maßgeblich durch Emissionsstrahlung der aus *n*-Hexan und 1-Hepten generierbaren C<sub>2</sub>-Radikale bestimmt, wodurch das mit dem Analytgemisch korrespondierende Signal eine geringere relative Intensität am Signalmaximum aufweist.

Die in Abbildung 5.41 gezeigten Befunde verdeutlichen, dass auf Basis des transienten Signals, welches mit dem Analytgemisch korrespondiert – in Ermangelung von im Bereich der abfallenden Signalflanke erkennbaren Segmenten unterschiedlicher Steilheit –, nicht zwischen den darin enthaltenen Einzelkomponenten *n*-Hexan, 1-Hexen und Toluol unterschieden werden kann. Somit kann schlussgefolgert werden, dass eine zeitlich voneinander getrennte Detektion organischer Analyten in einem Substanzgemisch mittels ED-*halo*-FAPA-OES nicht möglich ist.

Eine denkbare Ursache für den geschilderten Befund könnten darin bestehen, dass Siedepunktsunterschiede der Analyten einen vernachlässigbaren Effekt im Hinblick auf die resultierenden Empfindlichkeitsunterschiede haben. Gestützt wird die letztgenannte Vermutung durch die nachfolgend gezeigte Abbildung 5.42, welche eine graphische Darstellung der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten für die 16 untersuchten Analyten und deren Siedetemperaturen zeigt; letztgenannte sind in Tabelle 5.12 aufgeführt.



**Abbildung 5.42:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) unter Observation einer Emissionswellenlänge von 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) für verschiedene Analyten und deren Siedetemperaturen: 1) 1-Penten; 2) *n*-Pentan; 3) 1-Pentin; 4) 1,5-Hexadien; 5) 1-Hexen; 6) *n*-Hexan; 7) 1-Hexin; 8) Benzol; 9) Cyclohexan; 10) Cyclohexen; 11) 1,4-Cyclohexadien; 12) 1-Hepten; 13) *n*-Heptan; 14) 1-Heptin; 15) Toluol; 16) *n*-Octan. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabelle 5.2 verwiesen.

**Tabelle 5.12:** Im Rahmen der chemischen Charakterisierung der ED-*halo*-FAPA-OES untersuchte Analyten und deren Siedetemperaturen  $\vartheta_B^{[42B]}$ ; Emissionswellenlänge: 516,554 nm ( $C_2$ ;  $d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ).

Analyt-Nr.	Analyt	$\vartheta_B$ (°C)
1	1-Penten	30,3
2	<i>n</i> -Pentan	36,1
3	1-Pentin	40,1
4	1,5-Hexadien	59,4
5	1-Hexen	63,5
6	<i>n</i> -Hexan	68,7
7	1-Hexin	71,3
8	Benzol	80,1
9	Cyclohexan	80,7
10	Cyclohexen	83,0
11	1,4-Cyclohexadien	85,5
12	1-Hepten	93,6
13	<i>n</i> -Heptan	98,4
14	1-Heptin	99,7
15	Toluol	110,6
16	<i>n</i> -Octan	125,7

Anhand der in Abbildung 5.42 dargestellten Verläufe kann keine eindeutige Korrelation zwischen den Siedetemperaturen und den mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten im Falle der 16 untersuchten Analyten festgestellt werden. Die Verläufe legen nahe, dass probenzuführungsseitige Effekte infolge eines unterschiedlichen Siedepunktes bei allen 16 betrachteten Analyten nur einen unwesentlichen Einfluss auf die erzielbaren Empfindlichkeiten haben.

### 5.1.5.7 Zwischenfazit

Im Rahmen einer chemischen Charakterisierung der *halo*-FAPA unter Heranziehung von 16 Analyten konnte gezeigt werden, dass zwischen den mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten unter Observation der optischen Emission von  $C_2$  (516,554 nm;  $d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ) und den C/H-Verhältnissen ein korrelierender Zusammenhang besteht; hierdurch kann schlussgefolgert werden, dass der Detektion organischer Analyten unter den gewählten Betriebsbedingungen eine Spezies-Abhängigkeit zugrunde liegt.

Im Rahmen der Studie zur Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge homologer *n*-Alkane zeigte sich mit zunehmender Kettenlänge eine Abnahme der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten. Im Falle des Einflusses der Doppelbindungszahl in acyclischen und cyclischen Analyten mit sechs Kohlenstoffatomen konnte sowohl im Falle acyclischer wie cyclischer Analyten mit einer Zunahme der C-C-Doppelbindungszahl ein Empfindlichkeitsgewinn beobachtet werden; weiterhin zeigte sich, dass im Falle der cyclischen Vertreter höhere Empfindlichkeit erzielbar sind als im Falle acyclischer Vertreter mit der gleichen Doppelbindungszahl. Der Einfluss des C-C-Bindungstyps wurde am Beispiel einer Reihe von *n*-Alkanen, Alkenen und Alkinen untersucht, wobei eine Empfindlichkeitszunahme mit abnehmender Wasserstoffsättigung der an der terminalen C-C-Bindung beteiligten Kohlenstoffatome ebenso wie eine Abnahme der erzielten Empfindlichkeiten mit zunehmender C-C-Kettenlänge erkennbar war. Zur Untersuchung des Einflusses des aromatischen Charakters und einer am aromatischen Ring gebundenen Methylgruppe wurden die Analyten 1,4-Cyclohexadien, Benzol und Toluol herangezogen; bei deren Vergleich zeigte sich ein Empfindlichkeitsgewinn von 1,4-Cyclohexadien über Benzol hin zu Toluol. Die experimentellen Befunde wurden unter Zuhilfenahme hypothetischer Fragmentierungsschemata der untersuchten Analyten sowie statistischen und bindungsenergetischen Gesichtspunkten diskutiert.

Ein weiteres Teilziel der chemischen Charakterisierung der *halo*-FAPA-OES stellte die Erprobung eines Spezies-unspezifischen Kalibrationsansatzes unter Zuhilfenahme der ED dar. Auf Basis der Ergebnisse kann schlussgefolgert werden, dass der Kreuzkalibrationsansatz nur eingeschränkt möglich ist. Tendenzen für eine deutliche Über- oder Unterbestimmung waren im Falle ausgeprägter, durch molekularstrukturelle Unterschiede bedingte Unterschiede des C/H-Verhältnisses zwischen dem zu quantifizierenden und dem zur Kalibration herangezogenen Analyten zu beobachten. Im Gegenzug war für solche Analyten mit einem ähnlichen oder identischen C/H-Verhältnis eine hohe Richtigkeit erzielbar. Auch im Falle der Kreuzkalibration unter Heranziehung von 1-Penten, 1-Hexen und 1-Hepten (C/H = 0,5) sowie im Falle des Analytpaares Cyclohexen und 1,5-Hexadien (C/H = 0,6), beziehungsweise Cyclohexan und 1-Hexen (C/H = 0,5) als Vertreter für Analyten mit identischem C/H-Verhältnis, war eine hohe Richtigkeit erzielbar. Im Falle der linearkettigen Alkane, Alkene und Alkine mit unterschiedlicher Kohlenstoffzahl, deren C/H-Verhältnisse nur geringfügig voneinander abweichen, waren mit Ausnahmen ebenfalls zufriedenstellende Richtigkeiten erzielbar. Perspektivisch sollten die Studien auf weitere Analyten mit ähnlichen C/H-Verhältnissen ausgedehnt werden, um zu untersuchen, ob sich die Befunde bestätigen lassen.

Im Falle der mit dem ED-*halo*-FAPA-OES-System durchgeführten Untersuchungen erfolgte die Messung der Signalintensität auf einer Emissionswellenlänge von C<sub>2</sub>, sodass die Analytdetektion lediglich kohlenstoffspezifisch, jedoch nicht Spezies-spezifisch erfolgte und somit eine Unterscheidung von in molekularstruktureller Hinsicht verschiedener Komponenten eines Analytgemisches auf der Grundlage einer spezifischen Bestimmung nicht möglich war. Daher wurde der Versuch unternommen, einzelne Komponenten eines Analytgemisches aufgrund von Unterschieden im Hinblick auf ihre Siedetemperaturen mittels ED zu trennen und anschließend unspezifisch zu detektieren. Hierbei zeigte sich, dass die ED als Probenzuführungsstrategie für diesen Ansatz ungeeignet ist, da hierdurch keine Unterscheidung der im Analytgemisch enthaltenen Komponenten möglich ist. Um eine Quantifizierung organischer Komponenten in einem Analytgemisch zu ermöglichen, muss eine zeitliche und räumliche Trennung der gasförmigen organischen Probenbestandteile mit Hilfe einer geeigneten Probenzuführungstechnik vor Einbringung in die Entladungszone der *halo*-FAPA stattfinden.

## 5.2 GC-*halo*-FAPA-OES

Im vorangegangenen Abschnitt 5.1.5.5 wurde aufgezeigt, dass eine Spezies-unabhängige Kalibrierung der ED-*halo*-FAPA-OES nur bedingt möglich ist, sodass die Quantifizierung organischer Komponenten in einem Substanzgemisch auf Basis eines Spezies-spezifischen Kalibrationsansatzes angestrebt wurde. Weiterhin war eine Trennung organischer Komponenten in einem Substanzgemisch mittels ED-*halo*-FAPA-OES auf Basis von Unterschieden in deren Siedetemperaturen nicht möglich (Abschnitt 5.1.5.6), sodass zunächst die räumliche und zeitliche Separierung der gasförmigen Probenkomponenten vor deren Einbringung in die Entladungszone der *halo*-FAPA vonnöten war. Die genannten Anforderungen wurden im Rahmen dieser Arbeit durch eine Kopplung der *halo*-FAPA-OES mit einem gaschromatographischen Trennsystem realisiert; technisch-apparative und konzeptionelle Details, welche die Kopplung der *halo*-FAPA mit der GC – und im Speziellen die Konstruktion einer beheizten *transfer-line* – betreffen, sind im Kapitel 4.4.1 dargestellt.

Im ersten Kapitel 5.2.1 werden die Ergebnisse der Entwicklung und Optimierung einer Methode zur gaschromatographischen Trennung und Detektion von sechs Kohlenwasserstoffen in einem Substanzgemisch mittels GC-*halo*-FAPA-OES präsentiert. In dem sich daran anschließenden Kapitel 5.2.2 werden die basierend auf der zuvor entwickelten und optimierten GC-*halo*-FAPA-OES-Methode erzielbaren analytischen Güteziffern für vier kohlenwasserstoffbasierte Analyten in einem Substanzgemisch vorgestellt und die Ergebnisse

einer Quantifizierung dieser vier Komponenten präsentiert. Der Abschnitt 5.2.3 beinhaltet die Ergebnisse zur Erprobung heteroatomhaltiger biatomarer Spezies im Zuge der emissionsspektrometrischen Bestimmung heteroatomhaltiger Analyten. Im letzten Abschnitt 5.2.4 erfolgt eine Bewertung der *halo*-FAPA-OES als Anregungs- und Detektionssystem für die GC.

## 5.2.1 Methodenentwicklung und -optimierung

Nachfolgend sollen die Ergebnisse, welche im Zuge der Methodenentwicklung und -optimierung zur Trennung und emissionsspektrometrischen Detektion von sechs kohlenwasserstoffbasierten Analyten mittels GC-*halo*-FAPA-OES erhalten wurden, präsentiert und diskutiert werden. Die gewählten Betriebsbedingungen der *halo*-FAPA-OES sind in Tabelle 5.13 gezeigt.

**Tabelle 5.13:** Betriebsparameter der *halo*-FAPA-OES zur gaschromatographischen Trennung und emissionsspektrometrischen Detektion von sechs kohlenwasserstoffbasierten Analyten.

Parameter (Einheiten)	Zahlenwert
<i>make-up</i> -Gasflussrate (mL · min <sup>-1</sup> )	600
<i>afterglow</i> -Gasflussrate (mL · min <sup>-1</sup> )	800
Stromstärke (mA)	50
Länge der inneren Kapillare (mm)	27,0
Emissionswellenlänge (C <sub>2</sub> ; <i>d</i> <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> — <i>a</i> <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> ) (nm)	516,554

### 5.2.1.1 Trägergasflussrate

Die Trägergasflussrate bestimmt, wie schnell ein Analyt über die Säule befördert wird und hat einen entscheidenden Einfluss sowohl im Hinblick auf die Trennleistung als auch auf die Dauer des chromatographischen Trennprozesses (Kapitel 3.3.1.2). Vor diesem Hintergrund stellt sie einen kritischen Parameter dar, welcher im Zuge der Methodenentwicklung und -optimierung beleuchtet werden muss. Von entscheidender Wichtigkeit für die Auswahl der Trägergasflussrate ist die mittlere Fließgeschwindigkeit, welche gemäß der VAN-DEEMTER-Gleichung (Gleichung (3.45) in Kapitel 3.3.1.2) einen Einfluss auf die chromatographischen Trennleistung hat. Im Rahmen dieser Arbeit diente He als Trägergas, wobei der optimale

Strömungsgeschwindigkeitsbereich in Anlehnung an die VAN-DEEMTER-Kurve von He zwischen  $20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $40 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  rangiert<sup>[6]</sup>; innerhalb dieses Bereiches ist die Trennleistung am größten. Um die Variation der Trägergasflussrate im optimalen Bereich vorzunehmen, wurden Strömungsgeschwindigkeiten gewählt, die innerhalb des zuvor genannten Bereiches liegen. Die Trägergasflussrate wurde neben dem Kriterium einer hinreichenden Trennqualität hinsichtlich einer minimalen Analysendauer bei der chromatographischen Trennung eines Analytgemisches – welches eine Lösung aus Benzol, Cyclohexen, 1-Heptin, Toluol und *n*-Octan in *n*-Hexan (10 % *v/v*) enthielt – optimiert. Da zur chromatographischen Trennung der genannten Substanzen eine Säule mit unpolarer stationärer Phase (Dimethylpolysiloxan; Säulenlänge: 30 m; Säulen-Innendurchmesser: 0,53 mm; Filmdicke: 1,00  $\mu\text{m}$ ) verwendet wurde, war die Elutionsreihenfolge durch die Siedetemperaturen  $\vartheta_B$  der untersuchten Substanzen (Tabelle 5.14) bestimmt.

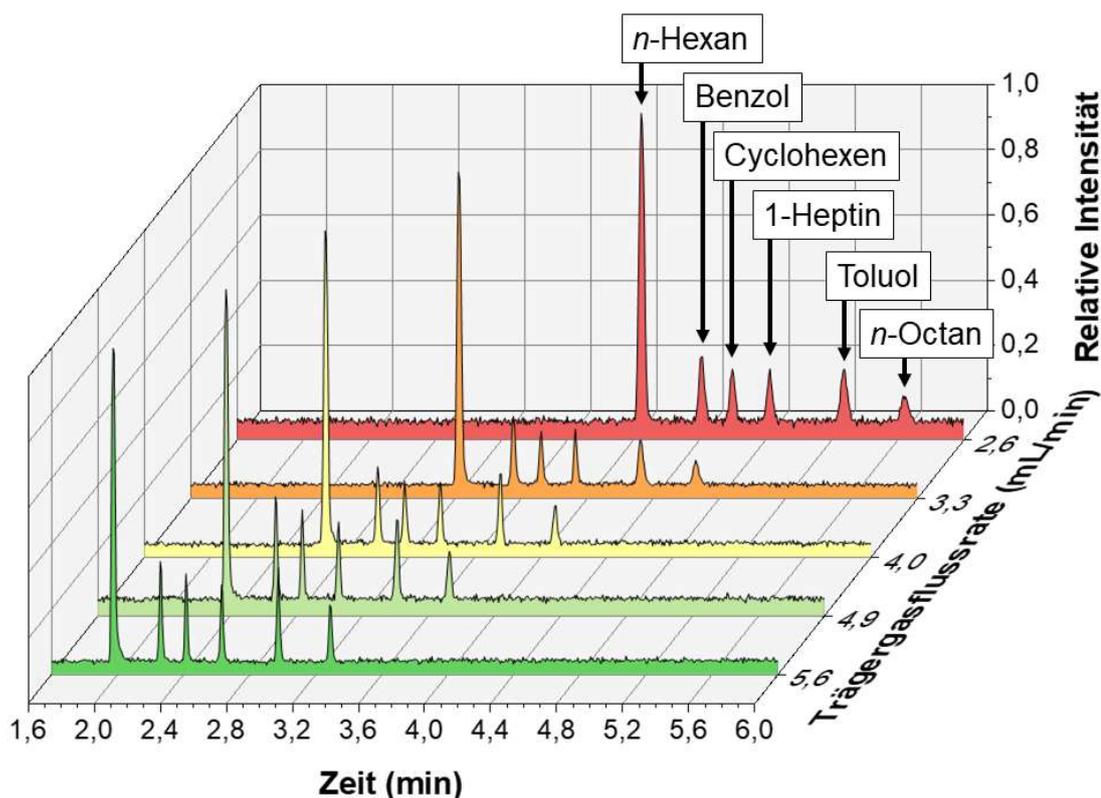
**Tabelle 5.14:** Siedepunkte  $\vartheta_B$  der mittels GC-*halo*-FAPA-OES untersuchten Komponenten *n*-Hexan, Benzol, Cyclohexen, 1-Heptin, Toluol und *n*-Octan.<sup>[428]</sup>

Substanz	Funktion	$\vartheta_B$ (°C)
<i>n</i> -Hexan	Lösungsmittel	68,7
Benzol	Analyt	80,1
Cyclohexen	Analyt	83,0
1-Heptin	Analyt	99,7
Toluol	Analyt	110,6
<i>n</i> -Octan	Analyt	125,7

Um eine vollständige Vaporisation aller Komponenten im *liner* des Einlasssystems zu gewährleisten, wurde eine Einlasstemperatur von 160 °C gewählt. Vordergründig bei der für das Temperaturprogramm gewählten Start- und Endtemperatur des Säulenofens sollte die Überlegung sein, dass die erstgenannte einige Grad unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels liegt, welches häufig die flüchtigste Komponente der Probe darstellt; hierdurch wird ein effektives *solvent-trapping* (Kapitel 4.4.1), das die erwünschte Kondensation von Probenbestandteilen in einem schmalen Bereich des Säulenkopfes bewirkt, forciert.<sup>[6]</sup> Die Endtemperatur sollte hingegen so gewählt werden, dass sie einige Grad oberhalb des Siedepunktes der schwerflüchtigsten Substanz in der Reihe zu trennender Analyten liegt, um deren Kondensation auf der Säule und daraus resultierende *memory*-Effekte zu vermeiden. Innerhalb des untersuchten Substanzgemisches war *n*-Hexan die leichtflüchtigste

Komponente, wohingegen *n*-Octan die höchstsiedende Substanz darstellte. Unter Berücksichtigung der genannten Sachverhalte wurde die Starttemperatur des Ofens daher auf 60 °C festgelegt und eine Endtemperatur von 140 °C gewählt. Um eine Überladung der Säule mit gasförmigen Probenbestandteilen zu vermeiden, wurde ein *split*-Verhältnis von 30:1 gewählt. Durch die geschilderten Maßnahmen konnten chromatographische Signale erzeugt werden, welche eine Basislinienbreite von wenigen Sekunden aufwiesen.

In Abbildung 5.43 sind die mittels GC-*halo*-FAPA-OES erhaltenen Chromatogramme bei verschiedenen Trägergasflussraten unter Indizierung der jedem Signal zugehörigen Komponente dargestellt. Um eine bewertende Aussage hinsichtlich der Gesamtdauer des chromatographischen Laufs vornehmen zu können, wurde die Brutto-Retentionszeit der zuletzt eluierenden Substanz (*n*-Octan) herangezogen. Die mit jeder Trägergasflussrate korrespondierende Brutto-Retentionszeit von *n*-Octan  $t_{R, n\text{-Octan}}$  mit Bezug zu den in Abbildung 5.43 gezeigten Chromatogrammen sind in Tabelle 5.15 zusammengefasst.



**Abbildung 5.43:** Mittels GC-*halo*-FAPA-OES erhaltene Chromatogramme der Trennung eines Substanzgemisches, bestehend aus Benzol, Cyclohexen, 1-Heptin, Toluol und *n*-Octan in *n*-Hexan (10 % *v/v*) bei verschiedenen Trägergasflussraten. Heizrampe: 15 °C · min<sup>-1</sup>. Für eine Übersicht der weiteren GC- sowie *halo*-FAPA-seitigen Betriebsparameter wird auf die Tabelle 4.7 (Kapitel 4.3.1) verwiesen.

**Tabelle 5.15:** Brutto-Retentionszeiten von *n*-Octan  $t_{R, n\text{-Octan}}$  in Abhängigkeit der verwendeten Trägergasflussrate.

Trägergasflussrate (mL · min <sup>-1</sup> )	$t_{R, n\text{-Octan}}$ (min)
2,6	5,6
3,3	4,6
4,0	4,1
4,9	3,7
5,6	3,3

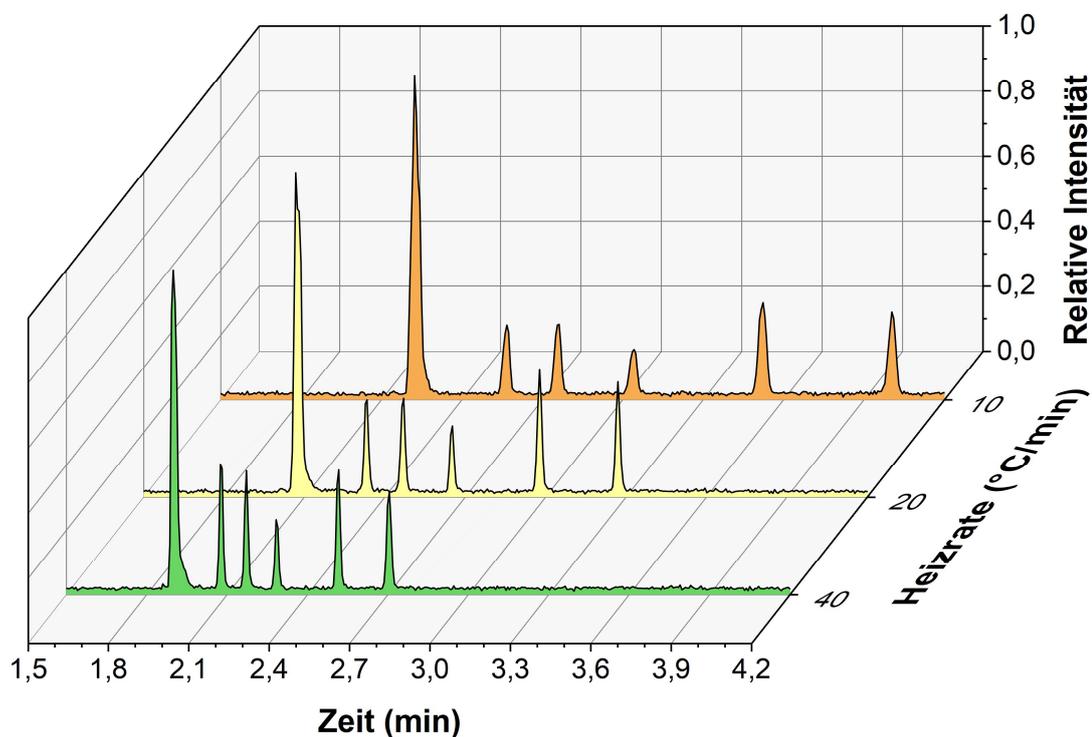
Abbildung 5.43 kann entnommen werden, dass alle Signale bis zur Basislinie getrennt sind und somit keine Beeinträchtigung der Trennqualität im Hinblick auf die untersuchten Analyten zu befürchten ist. Weiterhin ist ersichtlich, dass alle Komponenten mit zunehmender Trägergasflussrate früher eluieren, was mit einer zunehmenden Zeitersparnis in Bezug auf die chromatographische Analyse verbunden ist. Darüber hinaus ist anhand der in Abbildung 5.43 dargestellten Chromatogramme erkennbar, dass die Breite der Signale mit steigender Trägergasflussrate abnimmt. Die Befunde sind nachvollziehbar: Mit zunehmender Trägergasflussrate werden die organischen Komponenten schneller über die GC-Säule befördert, was sich folglich in reduzierten Retentionszeiten niederschlägt. Darüber hinaus werden signalverbreiternde Einflüsse der Longitudinaldiffusion (Gleichung (3.47); Kapitel 3.3.1.2) infolge einer steigenden Trägergasflussrate minimiert, was in einer Verkleinerung der Signalbreite mündet.

Tabelle 5.15 zeigt, dass eine Erhöhung der Trägergasflussrate von 2,3 mL · min<sup>-1</sup> auf 5,6 mL · min<sup>-1</sup> mit einer Verringerung der Analysenzeit von 5,6 Minuten auf 3,3 Minuten einhergeht, was einer Zeitersparnis von etwa 41 % entspricht. Da unter Wahl einer Trägergasflussrate von 5,6 mL · min<sup>-1</sup> die chromatographische Trennung bei zufriedenstellender Auflösung am schnellsten vollzogen war, wurde diese Trägergasflussrate als optimal erachtet und als Grundlage für weitere Optimierungsexperimente im Zusammenhang mit der GC-*halo*-FAPA-OES gewählt.

### 5.2.1.2 Heizrate des Säulenofens

Bei einer gaschromatographischen Trennung unter Verwendung einer unpolaren stationären Phase basiert die chromatographische Trennung maßgeblich auf den Dampfdruck-, beziehungsweise den Siedepunktsunterschieden zwischen den zu trennenden Verbindungen (Kapitel 3.3.1.2). Unter Nutzung eines Temperaturgradienten lässt sich die

chromatographische Trennung somit maßgeblich durch die Heizrate des Säulenofens beeinflussen. Um den Einfluss der Heizrate für die gewählten Temperaturen zu untersuchen, wurde diese zwischen  $10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$  und  $40\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$  variiert. Die mittels GC-*halo*-FAPA-OES erhaltenen Chromatogramme unter Variation der Heizrate sind in Abbildung 5.44 visualisiert. Wie auch im vorangegangenen Kapitel wird zur Bewertung hinsichtlich der Analysendauer die Brutto-Retentionszeit der zuletzt eluierenden Komponente (*n*-Octan) herangezogen; die mit jeder Heizrate korrespondierende Brutto-Retentionszeit von *n*-Octan ist in Tabelle 5.16 aufgeführt.



**Abbildung 5.44:** Mittels GC-*halo*-FAPA-OES erhaltene Chromatogramme der Trennung eines Gemisches aus Benzol, Cyclohexen, 1-Heptin, Toluol und *n*-Octan in *n*-Hexan (10 % v/v) bei verschiedenen Heizraten. Für eine Übersicht der GC- sowie *halo*-FAPA-seitigen Betriebsparameter wird auf die Tabelle 4.7 (Kapitel 4.3.1) verwiesen.

**Tabelle 5.16:** Brutto-Retentionszeiten von *n*-Octan  $t_{R, n\text{-Octan}}$  in Abhängigkeit der verwendeten Heizrate.

Heizrate ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$t_{R, n\text{-Octan}}$ (min)
10	4,0
20	3,3
40	2,7

In Abbildung 5.44 zeigt sich, dass der Zeitbedarf für eine vollständige chromatographische Trennung mit zunehmender Heizrate abnimmt. Die Retentionszeiten für alle Komponenten verschieben sich zu kleineren Werten, wobei die zeitliche Differenz zwischen den Signalen ebenfalls sinkt. Darüber hinaus nehmen die Signalbreiten ab. Die Befunde lassen sich darauf zurückführen, dass eine schnellere Aufheizung des Säulenofens mit einer zügigeren Erhöhung des Dampfdrucks der Komponenten innerhalb der Säule einhergeht. Hierdurch können die Komponenten zum einen schneller eluieren, zum anderen verringert sich die Aufenthaltsdauer der Analyten in der stationären Phase, sodass die Signalbreite abnimmt. Der zuvor beschriebene Effekt kommt umso stärker zum Tragen, je höher der Dampfdruck der betrachteten Substanz ist; hierdurch gleichen sich die Retentionszeiten mit abnehmender Siedetemperatur zunehmend an.<sup>[296]</sup>

Das chromatographische Auflösungsvermögen kann im Falle aller Heizraten als zufriedenstellend bewertet werden. Durch eine Erhöhung der Heizrate von  $10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$  auf  $40\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$  kann eine deutliche Verkürzung der Analysenzeit um etwa 33 % erzielt werden. Da die chromatographische Trennung des Substanzgemisches im Falle einer Heizrate von  $40\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$  am schnellsten erfolgte wurde diese als optimal erachtet und als Ausgangsparameter für weitere Experimente gewählt.

## 5.2.2 Analytische Charakterisierung

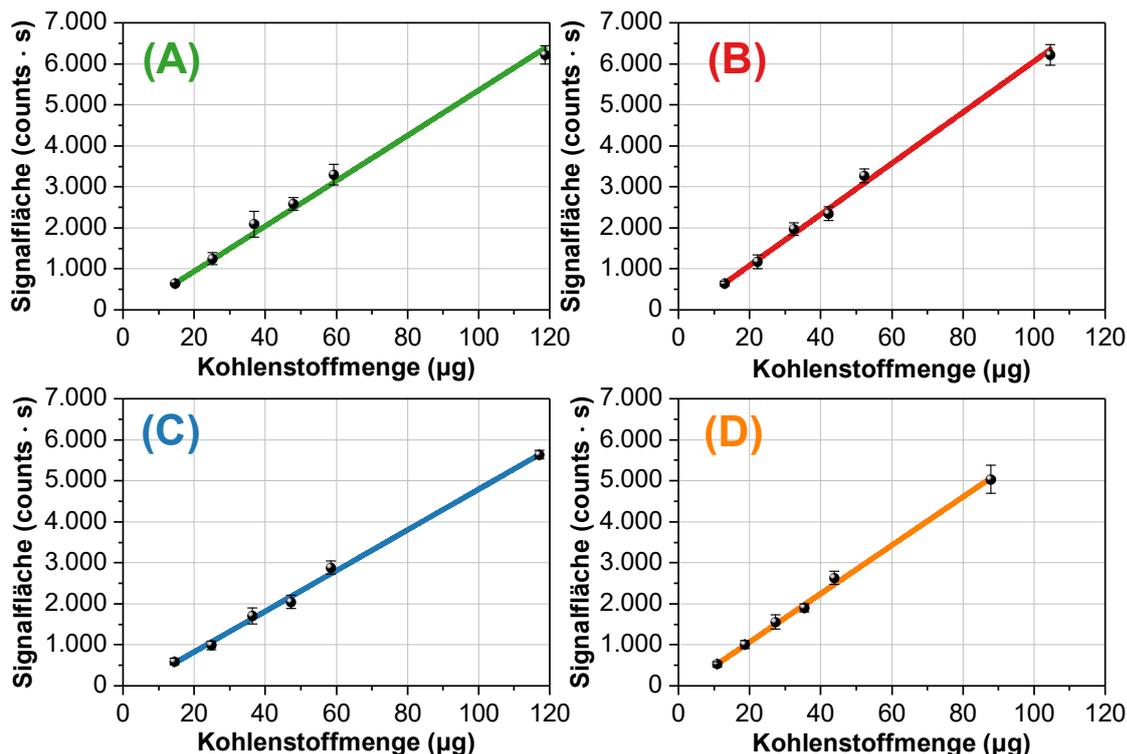
In diesem Abschnitt werden die auf Basis der optimierten GC-seitigen Betriebsbedingungen erzielbaren analytischen Güteziffern der GC-*halo*-FAPA-OES präsentiert. Die analytische Charakterisierung soll eine Grundlage zur Bewertung der Güte der *halo*-FAPA-OES als Anregungs- und Detektionssystem für die GC schaffen und umfasst die Bestimmung der erzielbaren linearen Arbeitsbereiche, Nachweisgrenzen und Empfindlichkeiten der GC-*halo*-FAPA-OES für vier kohlenwasserstoffbasierte Analyten – Benzol, Cyclohexen, Toluol und *n*-Octan. Weiterhin werden die erzielbaren Wiederfindungsraten (WFR) der GC-*halo*-FAPA-OES für die genannten Analyten in einem Substanzgemisch präsentiert; die Quantifizierung der Komponenten erfolgte dabei auf Basis einer internen Standardisierung, wobei 1-Heptin als interner Standard diente. Die Wahl von 1-Heptin als internem Standard gründete auf der Tatsache, dass dessen Retentionszeit zwischen den Retentionszeiten der zuerst und zuletzt eluierenden Substanz liegt (Abbildung 5.43; Abschnitt 5.2.1.1). Die Betriebsbedingungen der *halo*-FAPA-OES können Tabelle 5.13 entnommen werden; in Tabelle 5.17 sind die gewählten GC-seitigen Betriebsbedingungen zusammengefasst. Die Aufzeichnung der

Signalintensität zur Generierung der Chromatogramme erfolgte bei einer Emissionswellenlänge von 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ).

**Tabelle 5.17:** GC-seitige Betriebsbedingungen der GC-*halo*-FAPA-OES zur Trennung und Detektion von *n*-Hexan, Benzol, Cyclohexen, 1-Heptin, Toluol und *n*-Octan.

Parameter (Einheiten)	Zahlenwert
Starttemperatur (°C)	60
Heizrampe (°C · min <sup>-1</sup> )	40
Endtemperatur (°C)	140
Einlasstemperatur (°C)	160
<i>split</i> -Verhältnis	30:1
Trägergasflussrate (mL · min <sup>-1</sup> )	5,6

Abbildung 5.45 zeigt die mittels GC-*halo*-FAPA-OES erhaltenen Arbeitskurven bei der Bestimmung von Benzol, Cyclohexen, Toluol und *n*-Octan. Die auf der Abszisse angegebenen Mengen bezeichnen die mit jedem Analyten korrespondierenden Kohlenstoffmengen, welche in das GC-System eingebracht wurden.



**Abbildung 5.45:** Mittels GC-*halo*-FAPA-OES erhaltene Arbeitskurven und Regressionsgeraden ( $n = 3$ ) für (A) Benzol, (B) Cyclohexen, (C) Toluol und (D) *n*-Octan. Die Kohlenstoffmengen beziehen sich auf die in das GC-System eingebrachten Mengen des jeweiligen Analyten. Für eine Übersicht der GC- sowie *halo*-FAPA-seitigen Betriebsparameter wird auf die Tabellen 5.13 und 5.17 verwiesen.

Abbildung 5.45 kann entnommen werden, dass die obere Grenze des linearen Arbeitsbereiches (LR) im Falle von Benzol bei 119 µg, für Cyclohexen bei 105 µg, für Toluol bei 117 µg und im Falle von *n*-Octan bei 88 µg liegt. Oberhalb der genannten Mengen ist jeweils eine deutliche Verringerung der Signalfläche zu verzeichnen, wobei der Signaleinbruch auf eine Überladung der Entladungszone mit organischem Aerosol zurückgeführt werden kann. Zur Bestimmung der mittels GC-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten wurde eine lineare Regression durchgeführt, wobei die Empfindlichkeit durch die Steigung der in Abbildung 5.45 jeweils farblich hervorgehobenen Kalibriergeraden repräsentiert wird. Zur Berechnung der Nachweisgrenzen (LOD) wurde Gleichung (3.65) (Kapitel 3.4.2) verwendet. Die LOD beziehen sich auf die mit jedem Analyten korrespondierenden absoluten Kohlenstoffmengen, die in das GC-System eingebracht wurden. Die untere Grenze des LR entsprach der erzielbaren LOD. In Tabelle 5.18 sind die erzielbaren methodischen Empfindlichkeiten, LOD und LR im Falle der Bestimmung von Benzol, Cyclohexen, Toluol und *n*-Octan zusammengetragen.

**Tabelle 5.18:** Mittels GC-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten, Nachweisgrenzen (LOD) und lineare Arbeitsbereiche (LR) für Benzol, Cyclohexen, Toluol und *n*-Octan.

Analyt	Empfindlichkeit (counts · s · g <sup>-1</sup> )	LOD (g · s <sup>-1</sup> )	LR (g)
Benzol	(5,5 ± 0,1) · 10 <sup>7</sup>	4,9 · 10 <sup>-6</sup>	(5–119) · 10 <sup>-6</sup>
Cyclohexen	(6,2 ± 0,2) · 10 <sup>7</sup>	4,3 · 10 <sup>-6</sup>	(4–105) · 10 <sup>-6</sup>
Toluol	(4,95 ± 0,09) · 10 <sup>7</sup>	5,5 · 10 <sup>-6</sup>	(6–117) · 10 <sup>-6</sup>
<i>n</i> -Octan	(5,9 ± 0,2) · 10 <sup>7</sup>	3,7 · 10 <sup>-6</sup>	(4– 88) · 10 <sup>-6</sup>

Die mittels GC-*halo*-FAPA-OES erzielten Empfindlichkeiten für die untersuchten Analyten rangieren in einem Bereich zwischen 4,95 counts · s · g<sup>-1</sup> und 6,2 counts · s · g<sup>-1</sup>, wobei im Falle des Cyclohexens die höchste Empfindlichkeit erzielbar ist. Wie auch im Falle der ED-*halo*-FAPA-OES unterscheiden sich die erzielten methodischen Empfindlichkeiten für die verschiedenen Analyten voneinander, sodass der Detektion eine Spezies-Abhängigkeit zugrunde liegt. Die mittels GC-*halo*-FAPA-OES gefundenen Verläufe der erzielbaren Empfindlichkeiten spiegeln jedoch nicht die Verläufe der mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielten Empfindlichkeiten für die betrachteten Analyten (Kapitel 5.1.5) wider. Ein Grund hierfür könnte darin bestehen, dass es sich bei der ED und der GC in apparativer Hinsicht um unterschiedliche Probenzuführungssysteme handelt. Im Zuge des *split*-Eintrags ist außerdem davon auszugehen, dass im Falle der GC-*halo*-FAPA-OES bedeutend geringere Analytmengen in die Entladungszone eingebracht wurden, was sich auf die Fragmentierungs- und Anregungseffizienz auswirken könnte.

Weiterhin wurden die mittels GC-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Wiederfindungsraten (WFR) im Zuge einer Quantifizierung der vier genannten Analyten unter Verwendung von 1-Heptin als internem Standard bestimmt. Die Berechnung der WFR erfolgte nicht auf Basis der Regressionsgeraden, sondern gemäß der nachfolgend gezeigten Gleichung (5.4), deren mathematische Herleitung im Kapitel 3.4.3 beschrieben ist.

$$\text{WFR}_{\text{Analyt}} = f_{\text{cal, Analyt}} \cdot \frac{A_{\text{Analyt}}^{\text{P}} \cdot m_{1\text{-Heptin}}^{\text{P}}}{A_{1\text{-Heptin}}^{\text{P}} \cdot m_{\text{Analyt, soll}}^{\text{P}}} \cdot 100 \% \quad (5.4)$$

Hierin sind  $A_{\text{Analyt}}^{\text{P}}$  und  $A_{1\text{-Heptin}}^{\text{P}}$  die gemittelten Signalfächen, die mit der bekannten Menge des Analyten in der Probe  $m_{\text{Analyt, soll}}^{\text{P}}$  („Soll-Menge“) korrespondieren. Der Term  $m_{1\text{-Heptin}}^{\text{P}}$  repräsentiert die bekannte Menge an 1-Heptin in der Probe. Zunächst wurden die *response*-Faktoren aus dem Quotienten der gemittelten Signalfäche und der

korrespondierenden Soll-Menge des Analyten ermittelt. Durch Division des *response*-Faktors, welcher dem jeweiligen Analyten zugehörig ist, und des *response*-Faktors von 1-Heptin, ließen sich die Kalibrierfaktoren  $f_{\text{cal, Analyt}}$  des Analyten in der jeweiligen Standardlösung berechnen. Einsetzen der so ermittelten  $f_{\text{cal, Analyt}}$  und der restlichen Parameterwerte in Gleichung (5.4) lieferte die WFR der Analytmenge in der Probe. Die in Tabelle 5.19 gezeigten Werte repräsentieren die Mittelwerte und Standardabweichungen der gefundenen Analytmassen in der Probe  $m_{\text{Analyt, ist}}^{\text{P}}$  und deren WFR unter Verwendung der Parameterwerte, die aus der Analyse der fünf Standardlösungen – korrespondierend mit den fünf Datenpunkten der jeweiligen in Abbildung 5.45 gezeigten Regressionsgeraden – resultierten.

**Tabelle 5.19:** Mittels GC-*halo*-FAPA-OES erzielbare WFR im Zuge der Quantifizierung von Benzol, Cyclohexen, Toluol und *n*-Octan unter Verwendung von 1-Heptin als internem Standard.

Analyt	$m_{\text{Analyt, ist}}^{\text{P}}$ ( $\mu\text{g}$ )	$m_{\text{Analyt, soll}}^{\text{P}}$ ( $\mu\text{g}$ )	WFR <sub>Analyt</sub> (%)
Benzol	36,7 ± 0,3	37,1	99 ± 5
Cyclohexen	33,8 ± 0,2	32,7	103 ± 5
Toluol	38,0 ± 0,2	36,6	104 ± 4
<i>n</i> -Octan	27,5 ± 0,1	27,5	100 ± 4

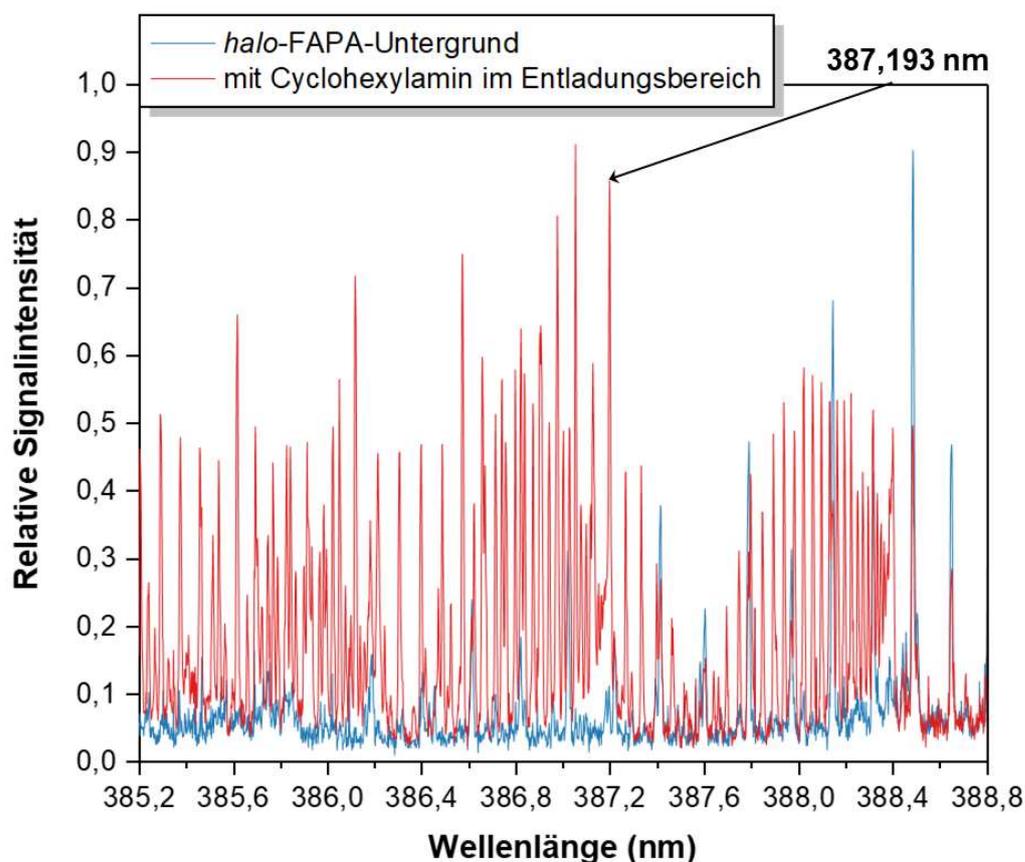
Tabelle 5.19 zeigt, dass die WFR für alle untersuchten Analyten zwischen 99 % und 104 % rangieren. Auf Basis der Befunde kann schlussgefolgert werden, dass eine mittels GC-*halo*-FAPA-OES durchgeführte Quantifizierung von Benzol, Cyclohexen, Toluol und *n*-Octan mittels interner Standardisierung erfolgreich vorgenommen werden kann.

### 5.2.3 Erprobung heteroatomhaltiger Emissionsspezies

Im Kapitel 5.1.1.2 konnte gezeigt werden, dass im Zuge des Eintrags gasförmiger organischer Substanzen in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA biatomare, kohlenstoffbasierte Radikale wie C<sub>2</sub> oder CH entstehen, mit Hilfe derer eine kohlenstoffspezifische Detektion organischer Analyten möglich ist. Perspektivisch wäre die Verwendung der *halo*-FAPA für die Bestimmung heteroatomhaltiger Analyten erwünscht. Die Entstehung verschiedener kohlenstoffbasierter Fragmentmoleküle und deren Befähigung zur optischen Emission in der *halo*-FAPA bietet grundsätzlich interessante analytische Möglichkeiten: So wäre es denkbar, unterschiedliche Spezies in Abhängigkeit von der Molekülstruktur und innerhalb

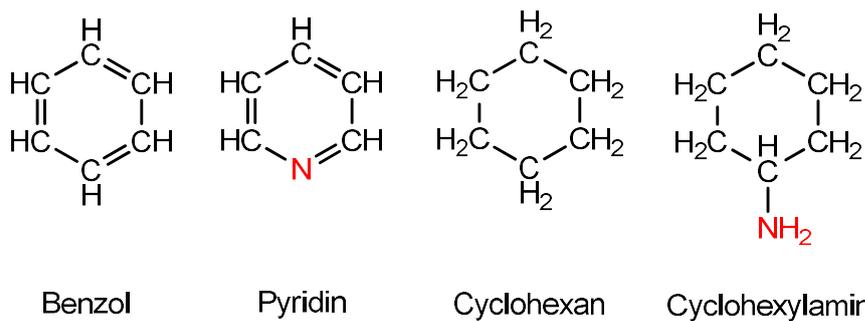
des Molekülverbundes enthaltener Heteroatome zur Bestimmung zu verwenden. Eine im Zuge des Eintrags von organischem Material in plasmabasierte Anregungsquellen gebildete biatomare Spezies ist das CN-Radikal.<sup>[175,176,194]</sup> Ein denkbares Szenario wäre beispielsweise die Nutzung von CN als Emissionsspezies, wenn stickstoffhaltige organische Analyten untersucht werden, wohingegen eine Emissionsbande von C<sub>2</sub> genutzt werden könnte, wenn Kohlenwasserstoffe ohne kovalent gebundenen Stickstoff die Analyten darstellen. Im Rahmen dieser Studie sollte untersucht werden, ob die Nutzung von CN eine selektive Bestimmung stickstoffhaltiger Analyten ermöglicht und folglich mit einer Verbesserung in Bezug auf die Güte der analytischen Methode gegenüber der Nutzung von C<sub>2</sub> einhergeht.

Zunächst war die Findung einer geeigneten Emissionslinie von CN vonnöten. Laut Literatur sind die besonders intensiven (0–0)- und (1–1)-Banden des *violet system* von CN (Termübergang:  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ ) in einem Wellenlängenbereich zwischen 380 nm und 390 nm lokalisiert<sup>[181]</sup>, weshalb dieser Spektralbereich in den Fokus gerückt wurde. Abbildung 5.46 zeigt einen Vergleich des Emissionsspektrums des *halo*-FAPA-Untergrundes und des Emissionsspektrums der *halo*-FAPA unter Einbringung von Cyclohexylamin in die Entladungszone der *halo*-FAPA.

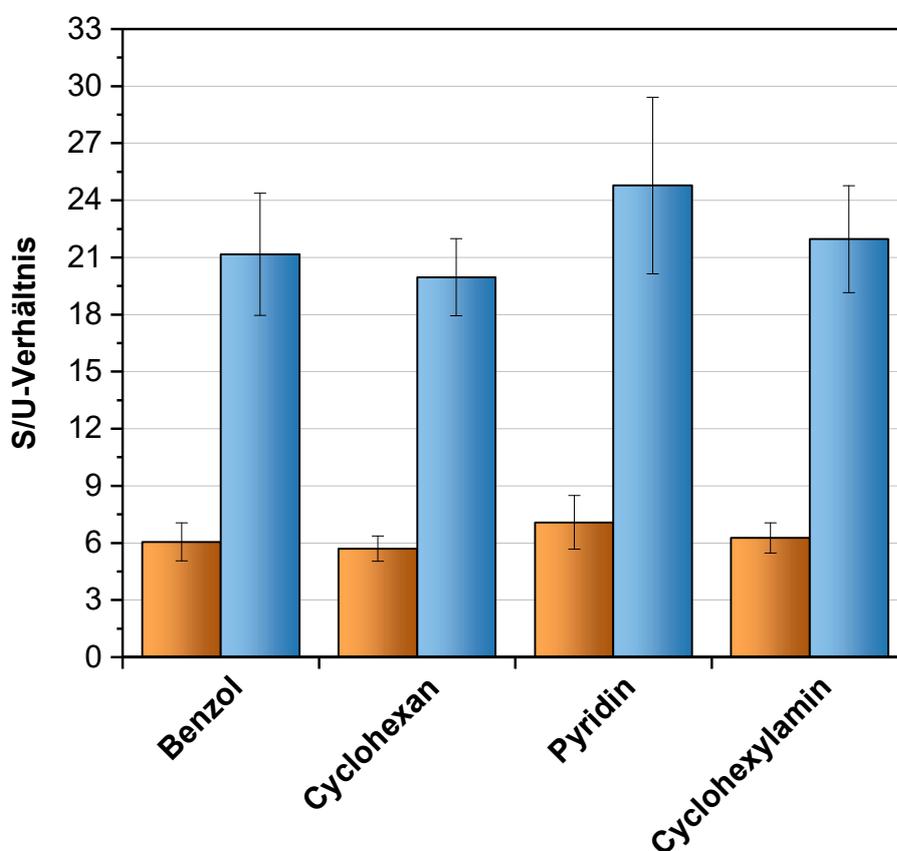


**Abbildung 5.46:** *halo*-FAPA-Emissionsspektrum in einem Spektralbereich zwischen 385,2 nm und 388,8 nm ohne den Eintrag und im Zuge des Eintrags von Cyclohexylamin in die Entladungszone. Die markierte Emissionslinie bei einer Wellenlänge von 387,193 nm repräsentiert die Wellenlänge, welche im Rahmen des Vergleichs mit der Emissionslinie bei 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) herangezogen wurde. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des GC-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 5.13 sowie 5.17 verwiesen.

Die Messung der Signalintensität erfolgte auf einer Emissionswellenlänge von 387,193 nm. Zur Observation der optischen Emission von  $C_2$  wurde die Emissionslinie bei 516,554 nm (Termübergang:  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) herangezogen. Für einen Vergleich der analytischen Leistungsfähigkeit unter Verwendung beider Emissionslinien wurde das Signal-Untergrund (S/U)-Verhältnisse herangezogen, da die Ermittlung der Signalintensität und des Untergrundes keine zeitaufwendige Kalibration erfordert, auf Basis des S/U-Verhältnisses aber dennoch eine Abschätzung hinsichtlich der erzielbaren Empfindlichkeiten möglich ist. Abbildung 5.47 zeigt die untersuchten Analyten; in Abbildung 5.48 sind die erzielbaren S/U-Verhältnisse der GC-*halo*-FAPA-OES unter Observation der zuvor genannten Emissionswellenlängen dargestellt.



**Abbildung 5.47:** Molekülstrukturformeln der mittels GC-halo-FAPA-OES untersuchten Analyten Benzol, Pyridin, Cyclohexan und Cyclohexylamin. Stickstoffatome oder stickstoffhaltige Molekülgruppen sind rot markiert.



**Abbildung 5.48:** Mittels GC-halo-FAPA-OES erzielbare S/U-Verhältnisse ( $n = 5$ ) für Benzol, Cyclohexan, Pyridin und Cyclohexylamin unter Observation der Wellenlängen von 516,554 nm (blau) und 387,193 nm (orange). Für eine Übersicht der Betriebsparameter des GC-halo-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 5.13 sowie 5.17 verwiesen

Die in Abbildung 5.48 dargestellten Ergebnisse gestatten mehrere Beobachtungen. Zunächst ist erkennbar, dass der Zuwachs hinsichtlich des S/U-Verhältnisses zwischen den strukturell verwandten Analyten Benzol und Pyridin, beziehungsweise Cyclohexan und Cyclohexylamin, für beide betrachteten Emissionswellenlängen ähnlich ist. Weiterhin

werden unter Betrachtung der optischen Emission bei 516,554 nm im Falle aller untersuchten Analyten etwa um den Faktor drei höhere S/U-Verhältnisse erzielt.

Die Tatsache, dass auch für jene Analyten, welche keine Stickstoffatome beinhalten, unter Nutzung der optischen Emission bei 387,193 nm – welche der optischen Emission von CN zugeschrieben wurde – quantitativ nutzbare Signale generierbar sind, deutet darauf hin, dass die Bildung von CN-Radikalen nur unmaßgeblich molekularstrukturell bedingt ist. Vielmehr könnten plasmachemische Prozesse im Entladungsbereich der *halo*-FAPA zur Bildung von CN-Radikalen beitragen – beispielsweise durch molekulare Stickstoffspezies, welche aus der Umgebung in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA diffundieren und mit Kohlenstofffragmenten der Probenbestandteile zu CN-Radikalen reagieren. Eine mögliche Route zur CN-Bildung wäre beispielsweise die Reaktion eines freien Kohlenstoffradikals mit einem freien Stickstoffradikal. Die Möglichkeit zur Bildung eines freien Kohlenstoffradikals würde eine stärkere Fragmentierung des Analytmoleküls bedingen, was mit einem höheren bindungsenergetischen Aufwand als im Falle der C<sub>2</sub>-Bildung verbunden wäre. Die CN-Bildung auf diesem Wege ist unwahrscheinlich, da die hohe Plasma- und *afterglow*-Gasflussrate der Diffusion stickstoffhaltiger Spezies aus der Umgebung in die Entladungszone der *halo*-FAPA entgegenwirken sollte.

Weiterhin wirft der nur marginale Zuwachs des S/U-Verhältnisses im Falle des Vergleichs Stickstoff-freier und stickstoffhaltiger Analyten die grundlegende Frage auf, ob die betrachtete Emissionsbande tatsächlich der optischen Emission von CN zugeschrieben werden kann. Vielmehr erscheint der Fall plausibel, dass die Bande durch die Emission anderer biatomarer, kohlenstoffbasierte Radikale – beispielsweise CH oder C<sub>2</sub> – hervorgerufen wird. Möglicherweise stellen die in Abbildung 5.46 gezeigten Linien eine Überlagerung solcher Linien der Bandensequenz mit  $\Delta\nu = 0$  des *violet system* von CN (Termübergang:  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ )<sup>[456]</sup> und der Sequenz  $\Delta\nu = 0$  des Systems  $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$  von CH<sup>[456]</sup> dar. Perspektivisch sind zur Klärung der für die Emission auf der betrachteten Linie ursächlichen Spezies weitere Studien nötig. Hierzu wäre die Wahl eines Emissionsspektrometers mit einem höheren spektralen Auflösungsvermögen empfehlenswert, um die im betrachteten Wellenlängenbereich gegebene hohe Zahl an Emissionslinien mit einem ausreichenden spektralen Abstand darstellen und selektieren zu können. Unter der Annahme, dass die verwendete Linie bei 387,193 nm auf die optische Emission von CN-Radikalen zurückführbar ist, würde diese im Zuge einer selektiven Bestimmung stickstoffhaltiger Analyten keinen analytischen Nutzen bieten; in diesem Falle wäre zukünftig die Erprobung anderer Emissionslinien des CN-Radikals von Interesse.

Um zu erproben, ob kohlenstoffbasierte Radikale mit anderen Heteroatomen wie Schwefel oder Chlor emissionsspektroskopisch nutzbar sind, wurden 1-Pentanthiol und 2-

Chlorpropan in die Entladungszone der *halo*-FAPA eingebracht und die Strahlungsemission des Kohlenstoffsulfid-Radikals (CS) und des Kohlenstoffchlorid-Radikals (CCl) in dem interessierenden Spektralbereich (CS: 244-300 nm, Termübergang:  $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ ; CCl: 270-295 nm, Termübergang:  $A^2\Delta-X^2\Pi_r$ )<sup>[457-459]</sup> mit Hilfe des „Activa M“-Spektrometers beobachtet. In diesem Zusammenhang konnten keine vom *halo*-FAPA-Untergrund unterscheidbaren Banden beobachtet werden. Die denkbaren Ursachen hierfür sind vielfältig und könnten sowohl auf fragmentierungsseitige, als auch auf spektroskopische Aspekte zurückführbar sein. Zum einen könnte der molare Unterschuss des jeweiligen Heteroatoms innerhalb der untersuchten Analytmoleküle ursächlich dafür sein, dass keine der interessierenden Banden detektiert wurden; eine weitere Ursache hierfür könnte darin bestehen, dass die spektroskopischen Wahrscheinlichkeiten der mit den interessierenden Emissionsbanden korrespondierenden Übergänge zu gering sind. Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse ist die Nutzung der biatomaren Radikale CCl und CS zur emissionspektrometrischen Bestimmung von 1-Pentanthiol und 2-Chlorpropan mittels GC-*halo*-FAPA-OES nicht möglich. Perspektivisch sollten andere Emissionsbanden der verwendeten biatomaren Spezies erprobt werden.

#### 5.2.4 Bewertung der *halo*-FAPA-OES als Anregungs- und Detektionssystem für die GC

Um die analytische Leistungsfähigkeit der *halo*-FAPA-OES als Anregungs- und Detektionssystem für die GC bewerten und einordnen zu können, soll ein Vergleich mit zwei etablierten GC-Detektionssystemen – dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) und dem Flammenionisationsdetektor (FID), deren Funktionsprinzipien im Kapitel 3.3.1.2 erläutert sind – vollzogen werden. Hierzu werden die unter Verwendung des TCD, des FID und der *halo*-FAPA-OES erzielbaren Nachweisgrenzen (LOD) und linearen Arbeitsbereiche (LR) miteinander verglichen; außerdem wird deren Einsatzfähigkeit hinsichtlich der detektierbaren Spezies miteinbezogen (Tabelle 5.20). Die mittels *halo*-FAPA-OES erzielbaren Güteziffern beziehen sich auf die emissionspektrometrische Bestimmung von *n*-Octan unter Observation der optischen Emission bei einer Wellenlänge von 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ) (Abschnitt 5.2.2).

**Tabelle 5.20:** Mittels TCD, FID und *halo*-FAPA-OES erzielbare LR und LOD sowie deren Einsatzbereiche. Der Exponent  $x$  repräsentiert die Größenordnung, über den sich der lineare Arbeitsbereich – bezogen auf die in das GC-System eingebrachte Analytmasse – erstreckt.

Parameter (Einheiten)	TCD <sup>[302]</sup>	FID <sup>[302]</sup>	<i>halo</i> -FAPA-OES
LR ( $10^x$ )	$x > 5$	$x > 7$	$x = 1-2$
LOD ( $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$10^{-8}$ ( <i>n</i> -Propan)	$10^{-12}$	$10^{-6}$
Einsatzbereich	Universell	Org. Substanzen	Org. Substanzen

Anhand von Tabelle 5.20 ist erkennbar, dass der FID und der TCD der *halo*-FAPA-OES sowohl im Hinblick auf die erzielbare LOD, als auch im Hinblick auf die erzielbare LR überlegen sind. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die in Tabelle 5.20 gezeigten Zahlenwerte – insbesondere vor dem Hintergrund unterschiedlicher Analysenbedingungen – lediglich Orientierungswerte darstellen. Die deutliche Benachteiligung der *halo*-FAPA-OES gegenüber dem FID oder TCD im Hinblick auf die analytische Leistungsfähigkeit lässt sich so erklären, dass die betrachteten Detektoren auf gänzlich unterschiedlichen Funktionsprinzipien basieren. Im Zuge der emissionsspektrometrischen Bestimmung organischer Substanzen mittels *halo*-FAPA-OES fungiert die *halo*-FAPA als Anregungsquelle. Diese basiert auf einem Niedrigleistungsplasma, welches sowohl die Fragmentierung der Probenbestandteile, als auch die Anregung der gebildeten biatomaren Fragmentmoleküle gewährleisten muss. Die limitierte Plasmaleistung führt dazu, dass zu kleine Analytkonzentrationen in der Probe ein vom spektralen Untergrund ununterscheidbares Signal liefern; im Falle zu großer Probenmengen wird dem Plasma hingegen zu viel Energie entzogen, um eine ausreichende Fragmentierung und Anregung zu gewährleisten. Dies resultiert in einem im Vergleich zum FID deutlich kleineren Arbeitsbereich der *halo*-FAPA-OES, dessen untere Grenze durch die ohnehin – aufgrund des zuvor erläuterten Sachverhaltes – hohe LOD festgelegt ist. Der FID zeichnet sich aufgrund der Tatsache, dass die zur Ionisierung der Analytbestandteile verwendete  $\text{H}_2$ /Luft-Flamme ein nur geringes Untergrundrauschen hervorruft, durch ein hohes Nachweisvermögen aus; die mittels FID erzielbaren Nachweisgrenzen liegen daher typischerweise – bezogen auf die in das GC-System eingebrachte Analytmenge – im pg-Bereich. Der TCD hingegen zeichnet sich dadurch aus, dass auch Analytmengen im unteren mg-Bereich bestimmt werden können, sodass der LR nach oben hin um etwa eine Größenordnung höher als beim FID ist.<sup>[6]</sup>

Der FID gilt zwar als universell einsetzbar im Rahmen der Bestimmung kohlenstoffbasierter Substanzen, allerdings ist seine Detektorantwort abhängig von den Struktureigenschaften organischer Analyten und dem Vorhandensein funktioneller Gruppen innerhalb

des Molekülverbundes.<sup>[460]</sup> Auch die *halo*-FAPA-OES zeigt unter Observation der optischen Emission von C<sub>2</sub> eine von Strukturmerkmalen abhängige Detektorantwort (Kapitel 5.1.5). Weiterhin hat sich gezeigt, dass eine selektive Bestimmung organischer Analyten mit Heteroatomen unter Verwendung von Emissionslinien kohlenstoffbasierter, heteroatomhaltiger Spezies auf Basis der in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse nicht möglich ist. Somit kann schlussgefolgert werden, dass der Einsatz der *halo*-FAPA-OES im Verbund mit der GC – ebenso wie im Falle des FID – auf kohlenstoffbasierte Moleküle begrenzt ist.

## 6 Zusammenfassung

Die *halo*-FAPA-Quelle (*halo-shaped flowing atmospheric-pressure afterglow*) basiert auf einer bei Atmosphärendruck realisierten Gleichspannungsglimmentladung zwischen zwei konzentrisch angeordneten Edelmetallkapillaren; durch die innere Kapillare und durch den Bereich zwischen den Kapillaren fließt das Arbeitsgas He.<sup>[1]</sup> Aufgrund der Anordnung der Kapillaren ist es möglich, Proben sowohl durch die innere Kapillare in den Bereich hinter der Entladung (Nachglühbereich, engl. *afterglow*) als auch über den äußeren Kanal zwischen den Kapillaren in die Entladungszone einzubringen. Im Falle des Probeneintrags in die Entladungszone, der durch eine höhere Zahl an metastabilen He-Atomen ( $\text{He}_m$ ), He-Kationen ( $\text{He}^+$ ) und Elektronen gekennzeichnet ist, erfahren organische Moleküle eine stärkere Fragmentierung, die sich in der Bildung biatomarer, kohlenstoffbasierter Radikale wie CH oder  $\text{C}_2$  niederschlägt. Biatomare Radikale wie die zuvor genannten können zur Strahlungsemission angeregt werden<sup>[3]</sup>, wobei deren molekülspezifische Strahlung in Verbindung mit der optischen Emissionsspektrometrie (OES) die Grundlage zur Analytdetektion und -quantifizierung für diese Arbeit bildet.

Um die Beständigkeit des *halo*-FAPA Körpers gegenüber Materialverschleiß zu verbessern, erfolgte eine Neukonzeptionierung des Körpers hinsichtlich des Aufbaus und der Materialauswahl. So wurde für das im direkten Kontakt mit den Elektroden stehende Material die temperaturstabile Glaskeramik MACOR® verwendet. Der MACOR®-Kern wurde in einen Messingmantel eingesetzt, um eine effektive Wärmeableitung an die Umgebungsluft zu gewährleisten. Der auf diese Weise konstruierte *halo*-FAPA-Körper ist vergleichsweise preisgünstig und erwies sich im Rahmen der durchgeführten Experimente als robust. Im Zuge des Eintrags organischer Analyten in die Entladungszone der *halo*-FAPA konnte die Bildung von Kohlenstoffablagerungen auf den Elektroden beobachtet werden. Zur Adressierung dieses Problems wurde eine Aerosol-assistierte Reinigungsstrategie entwickelt, welche durch die Zubringung eines feuchten, oxidativen Aerosols in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA realisiert wurde. Hierdurch konnte eine Alternative zu der bislang verwendeten zeit- und arbeitsaufwendigen mechanischen Elektrodenreinigung geschaffen werden.

Die Zuführung gasförmiger organischer Analyten in die Entladungszone der *halo*-FAPA wurde zunächst unter Zuhilfenahme der Methode der exponentiellen Verdünnung (engl. *exponential dilution*, ED)<sup>[317]</sup> (ED-*halo*-FAPA-OES) realisiert. Die ED stellt eine kostengünstige und technisch leicht umsetzbare Möglichkeit dar, um organische Substanzen im gasförmigen Zustand in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA einzubringen; darüber hinaus zeichnet sie sich durch eine eigenständige, ihr zugrundeliegende Kalibrationsstrategie aus, welche die schnelle Erzeugung einer analytischen Arbeitskurve auf Basis eines mit dem

Probeneintrag korrespondierenden transienten Signals und die Bestimmung analytischer Güteziiffern ermöglicht. Unter Ausnutzung dieses kombinierten Probenzuführungs- und Kalibrationsansatzes wurde im ersten Teil dieser Arbeit die Tauglichkeit der *halo*-FAPA als Anregungsquelle zur molekülemissionsspektrometrischen Bestimmung kohlenwasserstoffbasierter Analyten erprobt.

Zur Findung einer geeigneten biatomaren Spezies, welche die molekülemissionsspektrometrische Bestimmung organischer Analyten ermöglicht, wurde die *halo*-FAPA zunächst auf emissionsspektroskopischem Wege unter Verwendung von *n*-Hexan als Modellanalyt für organische Verbindungen charakterisiert. Vor dem Hintergrund einer vergleichenden Untersuchung von C<sub>2</sub> und CH waren für drei molekularstrukturell verschiedene Analyten unter Observation der optischen Emission zuvor genannter biatomarer Spezies auf einer definierten Wellenlänge (CH: 431,225 nm ( $A^2\Delta-X^2\Pi$ ); C<sub>2</sub>: 516,554 nm ( $d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ )) im Falle der Verwendung der Emissionslinie von C<sub>2</sub> im Vergleich zu CH für alle untersuchten Analyten höhere Empfindlichkeiten erzielbar.

Weiterhin wurde die *halo*-FAPA auf emissionsspektrometrischem Wege charakterisiert, indem Betriebsbedingungen und apparative Parameter im Hinblick auf die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten und deren Standardabweichungen für *n*-Hexan unter Observation der optischen Emission von C<sub>2</sub> optimiert wurden. Es zeigte sich, dass im Falle von Analytmengen zwischen 54 µg und 141 µg Kohlenstoff und niedriger Trägergasflussraten unterhalb von 40 mL · min<sup>-1</sup> die höchsten methodischen Empfindlichkeiten erzielt werden können. Weiterhin wurden Einflüsse dreier Verdampfungszellen mit nominellen Volumina von 5 mL, 10 mL und 20 mL untersucht, wobei im Falle eines Kolbenvolumens von 10 mL für kleine Analytmengen ein Kompromiss aus einer akzeptablen methodischen Empfindlichkeit und der Robustheit erzielt werden kann. Resultierend aus dem experimentellen Vergleich zweier *make-up*-Gasflussraten (20 mL · min<sup>-1</sup> und 600 mL · min<sup>-1</sup>) wurde eine Flussrate von 600 mL · min<sup>-1</sup> gewählt, da unter Wahl dieser Gasflussrate geringere Standardabweichungen erzielbar waren. Neben der Plasmagasflussrate stellt die Entladungsstromstärke einen wichtigen Parameter dar, mit Hilfe derer die analytische Leistungsfähigkeit der *halo*-FAPA verbessert werden kann. Da im Falle einer Stromstärke von 50 mA ein zufriedenstellender Kompromiss zwischen der erzielbaren methodischen Empfindlichkeit und einer moderaten Standardabweichung gefunden wurde, wurde dieser Wert gewählt. Die Länge der Kapillare ermöglicht eine Einflussnahme bezüglich der Plasmaleistungsdichte und bietet deshalb einen weiteren Freiheitsgrad im Rahmen der Parameteroptimierung. Im Falle der Untersuchung dreier Kapillaren mit Längen von 25,0 mm, 27,0 mm und 29,0 mm erfüllte diejenige mit einer Länge von 27,0 mm die Kompromissbedingungen

im Hinblick auf eine akzeptable erzielbare methodische Empfindlichkeit und eine moderate Standardabweichung.

Einen weiteren Teilaspekt dieser Arbeit stellte die chemische Charakterisierung der *halo*-FAPA dar, deren vordergründes Ziel es war, Zusammenhänge zwischen Strukturmerkmalen organischer Analyten und den mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten für eine Reihe verschiedener Analyten unter Observation der optischen Emission von C<sub>2</sub> zu untersuchen und zu ergründen, ob der Detektion eine Spezies-Abhängigkeit zugrundeliegt. Hierbei zeigte sich eine Korrelation zwischen den mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Empfindlichkeiten für 16 Analyten und den Verhältnissen zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen (C/H-Verhältnis). Die Zusammenhänge wurden im Rahmen von vier Analytstudien, welche die Einflüsse der C-C-Kettenlänge, der Molekülgeometrie und der Zahl an C-C-Doppelbindungen, der C-C-Bindungsordnung und dem Vorhandensein eines aromatischen Systems beleuchten, diskutiert. Weiterhin wurde ein Kreuzkalibrationsansatz auf die zuvor untersuchten Analyten angewendet, um die Möglichkeit einer Speziesunspezifischen Kalibration der ED-*halo*-FAPA-OES zu erproben. Es stellte sich heraus, dass die mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbaren Wiederfindungsraten (WFR) umso weiter außerhalb eines akzeptablen Rahmens lagen, je deutlicher sich die C/H-Verhältnisse der betrachteten Analyten voneinander unterschieden. Auf Basis dieser Erkenntnisse erwies sich der untersuchte Kreuzkalibrationsansatz als eingeschränkt tauglich. Weiterhin zeigte sich, dass eine emissionsspektroskopische Unterscheidung einzelner Komponenten in einem Analytgemisch unter Verwendung der ED-*halo*-FAPA-OES anhand der optischen Emission von C<sub>2</sub> nicht möglich ist.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Studien zur Verwendung der *halo*-FAPA-OES als Anregungs- und Detektionssystem für die GC (GC-*halo*-FAPA-OES) thematisiert. Um die Kopplung der *halo*-FAPA mit einem gaschromatographischen Trennsystem zu realisieren, erfolgte zunächst die praktische Umsetzung einer beheizten Transferlinie. Diese verfolgte im Wesentlichen das Ziel, einer Kondensation der gasförmigen Analyten in dem Teil der Trennsäule zwischen GC und FAPA vorzubeugen und daraus resultierende *memory*-Effekte zu minimieren. Die Tauglichkeit der GC-*halo*-FAPA-OES zur Trennung von organischen Substanzen und ihrer molekülemissionsspektrometrischen Detektion wurde zunächst erfolgreich am Beispiel eines Gemisches aus sechs kohlenwasserstoffbasierten Analyten demonstriert; in diesem Zuge wurde auch eine Optimierung der Trägergasflussrate und der Heizrate des Säulenofens im Hinblick auf die Analysenzeit vorgenommen. Um eine Grundlage für die Leistungsbewertung der GC-*halo*-FAPA-OES zu schaffen, wurden die erzielbaren methodischen Empfindlichkeiten, linearen Arbeitsbereiche, Nachweisgrenzen und WFR für vier Kohlenwasserstoffe – namentlich Benzol, 1,4-Cyclohexadien, Toluol und *n*-Octan –

ermittelt. Darüber hinaus wurden unter Verwendung des GC-*halo*-FAPA-OES-Systems Möglichkeiten zur selektiven emissionsspektrometrischen Bestimmung heteroatomhaltiger Analyten mit Hilfe von biatomaren, heteroatomhaltigen Radikalen wie CS, CCl und CN erprobt. Hierbei konnten keine mit der optischen Emission von CS und CCl korrespondierenden Emissionslinien observiert werden. Die im Zusammenhang mit der Untersuchung an CN stehenden Ergebnisse deuteten wiederum darauf hin, dass die betrachtete Emissionslinie nicht auf die Strahlungsemission von CN, sondern andere kohlenstoffbasierte Spezies zurückführbar ist. Unter Verwendung der GC als Probenzuführungs- und Trennsystem und mit dem Ziel eines Vergleichs der *halo*-FAPA-OES mit etablierten GC-Detektoren wurden die erzielbaren Nachweisgrenzen und linearen Arbeitsbereiche jenen mit Hilfe des Wärmeleitfähigkeits (TCD)- und des Flammenionisationsdetektors (FID) erzielbaren Güteziffern gegenübergestellt; hierbei zeigte sich, dass die *halo*-FAPA-OES dem TCD und dem FID im Hinblick auf die zuvor genannten quantitativen Leistungsparameter unterlegen ist. Zum gegenwärtigen Forschungsstand beschränkt sich die Verwendbarkeit der *halo*-FAPA-OES im Verbund mit der GC auf deren Einsatz als kohlenstoffspezifisches Detektionssystem.

## 7 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse demonstrieren die Tauglichkeit der *halo*-FAPA als Anregungsquelle für die organische Molekülspektrometrie (Molekül-OES) und die Einsatzfähigkeit der *halo*-FAPA-OES als kohlenstoffspezifisches Detektionssystem im Verbund mit der GC.

Eine chemische Charakterisierung der *halo*-FAPA zeigte, dass der Detektion organischer Analyten unter Observation der optischen Emission von  $C_2$  (516,554 nm; Termübergang:  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) eine Spezies-Abhängigkeit zugrundeliegt, wobei eine Korrelation zwischen den erzielbaren Empfindlichkeiten und dem C/H-Verhältnis beobachtet wurde. Perspektivisch wäre eine Ausdehnung der in dieser Arbeit untersuchten Strukturmerkmale auf weitere Analyten von Interesse, um zu überprüfen, ob die in dieser Arbeit observierte Korrelation bestätigt werden kann. Interessant wäre in diesem Zusammenhang die Untersuchung solcher Analyten, welche sich in molekularstruktureller Hinsicht voneinander unterscheiden, jedoch ähnliche C/H-Verhältnisse aufweisen. Weiterhin wäre die Einbindung heteroatomhaltiger Substanzen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen – darunter wären Alkohole, Aldehyde, Amine, Thiole oder halogenhaltige Komponenten zu nennen – in die Analytstudien ratsam, um Aussagen hinsichtlich der Einflüsse von Heteroatomen auf die unter Observation der optischen Emission von  $C_2$  erzielbaren Empfindlichkeiten treffen zu können. Die Massenspektrometrie könnte sich in diesem Zusammenhang als nützliches Instrument erweisen, um Einblicke in Fragmentierungswege organischer Analyten im Entladungsbereich der *halo*-FAPA zu erlangen; diese sollte herangezogen werden, um zu einem tiefergreifenden Verständnis in Bezug auf die Dissoziation organischer Analyten und mögliche Wege zur Bildung biatomarer, kohlenstoffbasierter Radikale im Entladungsbereich der *halo*-FAPA beizutragen.

Mit dem Ziel einer perspektivisch erwünschten selektiven Bestimmung heteroatomhaltiger Analyten unter Verwendung entsprechender heteroatomhaltiger, zur Strahlungsemission befähigter biatomarer Radikale sollten weitere Emissionslinien derartiger Spezies erprobt werden. Denkbare heteroatomhaltige Emissionsspezies wären im Falle stickstoffhaltiger Analyten CN oder NH; im Falle Brom- oder chlorhaltiger Analyten könnten beispielsweise Banden von CBr oder CCl von Interesse sein; auch sauerstoffhaltige Spezies wie CO sollten in Erwägung gezogen werden, um eine selektive Bestimmung sauerstoffhaltiger Komponenten zu ermöglichen. Weiterhin sollten Möglichkeiten zur Nutzung von Emissionsbanden phosphor- und schwefelhaltiger Spezies – darunter wären sowohl kohlenstoffbasierte Radikale wie CS oder auch kohlenstofffreie Radikale wie PO oder SO zu nennen – erprobt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde aufgezeigt, dass die analytische Leistungsfähigkeit der *halo*-FAPA im Falle molekulemissionsspektrometrischer Untersuchungen entscheidend durch deren Betriebsbedingungen – darunter die Plasmagasflussrate, die Stromstärke und die Länge der inneren Kapillare – beeinflusst wird. Um die Leistungsfähigkeit der *halo*-FAPA weiter zu erhöhen und somit eine höhere Ausbeute an zur Strahlungsemission befähigten biatomaren kohlenstoffbasierten Fragmentradikalen zu erzielen, sollte die *halo*-FAPA perspektivisch bei geringen Plasmagasflussraten betrieben werden. Damit einhergehend wäre es ratsam, technisch-apparative Änderungen vorzunehmen, um die Entladungsstabilität zu erhöhen. Dabei wäre eine Anpassung der Entladungsstromstärke und der Kapillarlänge denkbar. Die Wahl der Betriebsparameter sollte so erfolgen, dass die Entladungsstabilität maximiert wird, ohne dass die erzielbaren Güteziffern wie das Signal-zu-Untergrund, beziehungsweise -Rausch-Verhältnis oder die Empfindlichkeit eine zu starke Beeinträchtigung erleiden. Weiterhin wäre eine Verkleinerung der Elektroden eine denkbare Maßnahme, um das Entladungsvolumen zu verringern und die Plasmaleistungsdichte zu erhöhen; dies würde gegebenenfalls die Verwendung alternativer, elektrisch leitfähiger Kapillarmaterialien oder eine Neukonzeptionierung des *halo*-FAPA-Körpers erforderlich machen. Eine weitere Maßnahme zur Erhöhung der Plasmaleistungsdichte bestünde außerdem in einer Modifizierung des Hochspannungsnetzteils, sodass dieses den Betrieb bei höheren elektrischen Leistungen gestattet; in diesem Zusammenhang gilt jedoch zu beachten, dass die Modifizierungsmaßnahmen am Hochspannungsnetzteil darauf abzielen müssen, weiterhin eine Operation im erwünschten Glimmentladungsbereich – der durch eine konstante Spannung in Abhängigkeit der Stromstärke charakterisiert ist – zu ermöglichen. Es ist davon auszugehen, dass die zuvor genannten Maßnahmen auch zu einer höheren Zahl molekularer und atomarer Analyten in angeregten Zuständen führen; dies würde sich – neben einer Verbesserung der Leistungsparameter der *halo*-FAPA für die Molekül-OES – auch vorteilhaft im Hinblick auf atomemissionsspektrometrische Untersuchungen (Element-OES) auswirken. Plasmadiagnostische Untersuchungen an der *halo*-FAPA zeigten, dass die Rotationstemperatur ein geeigneter Parameter ist, um Einflüsse von apparativen Änderungen oder Betriebsbedingungen auf die im Entladungsbereich der *halo*-FAPA vorherrschenden Bedingungen zu observieren<sup>[15]</sup>; vor diesem Hintergrund wäre es ratsam, derartige Untersuchungen zukünftig begleitend zu den vorgeschlagenen Maßnahmen durchzuführen.

Die *halo*-FAPA hat sich auch im Falle der Probenzuführung in den Nachglühbereich als leistungsfähig erwiesen und deren Einsatz als Ionisationsquelle für die Molekül-MS begründet<sup>[1,13]</sup>; sie wurde bereits sowohl in Verbindung mit der GC als auch mit der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) zur Trennung und massenspektrometrischen Detektion organischer Analyten herangezogen.<sup>[16]</sup> Von analytischem Interesse wäre daneben die

Verwendung der *halo*-FAPA-MS im Verbund mit elektrophoretischen Trennsystemen, zu welchen die Kapillarelektrophorese (CE) zählt<sup>[461]</sup>; deren Trennprinzip beruht auf der Migration von Ionen in einem in einer Kapillare fließenden flüssigen Medium unter Einwirkung eines elektrischen Feldes und nimmt insbesondere im Bereich der Proteinanalyse eine tragende Rolle ein.<sup>[16]</sup>

Vor dem Hintergrund einer perspektivisch angestrebten Einsetzbarkeit der *halo*-FAPA als universelle Anregungs- und Ionisationsquelle für die Atom- und die Molekülspektrometrie sollte auch deren Eignung als Ionisationsquelle für die Elementionenmassenspektrometrie (Element-MS) erprobt werden. Während im Falle der Molekül-MS eine fragmentierungsarme Ionisierung erwünscht ist, so sollten zur Ionisation der Analytate solche Plasmabedingungen vorherrschen, welche die Atomisierung der Probe und die Ionisierung der Probenbestandteile fördern; derartige Bedingungen weist der Entladungsbereich der *halo*-FAPA auf, wobei die zuvor genannten Maßnahmen zur Erhöhung der analytischen Leistungsfähigkeit der *halo*-FAPA beitragen könnten. HEIDKE führte dem Entladungsbereich der *halo*-FAPA wässrige, Mg-haltige Lösungen zu, wobei Ionenlinien des Mg im Emissionsspektrum der *halo*-FAPA sichtbar wurden. Da sich die *halo*-FAPA im Falle des Eintrags größerer Lösungsmittelmengen in die Entladungszone als anfällig erweist, sollte der Probeneintrag durch ein System realisiert werden, welches die Lösungsmittelbeladung des Entladungsbereiches auf ein Minimum begrenzt<sup>[15]</sup>; ein hierfür geeignetes System ist der *drop-on-demand*-Aerosolgenerator (DOD), der bereits erfolgreich für den Eintrag wässriger, Hg-haltiger Lösungen in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA verwendet wurde.<sup>[15]</sup> Ein *on-chip*-DOD-System, welches perspektivisch auch die Kopplung mit Trennsystemen ermöglichen soll, wird gegenwärtig in der Arbeitsgruppe von BINGS entwickelt.<sup>[288,289]</sup>

Darüber hinaus wäre die Kopplung der *halo*-FAPA mit Systemen von Interesse, welche die Erzeugung trockener Aerosole und deren Überführung in die Entladungszone der *halo*-FAPA ermöglichen. In diesem Zusammenhang ist die Laserablation zu nennen, im Falle derer das trockene Aerosol durch die Bestrahlung einer Probenoberfläche mit einem Laser generiert wird.<sup>[462]</sup> Weiterhin existiert ein teilautomatisiertes Probenzuführungssystem auf Basis der elektrothermischen Verdampfung (ETV) mittels Wolframwendel (W-ETV), welches in der Arbeitsgruppe BINGS entwickelt wurde<sup>[463,464]</sup> und gegenwärtig im Rahmen von atomemissions- und -massenspektrometrischen Untersuchungen realer Proben Anwendung findet.<sup>[465]</sup> Auch eine Kopplung von *halo*-FAPA und W-ETV sollte angestrebt werden.

Die *halo*-FAPA zeichnet sich durch eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften aus: deren Aufbau ist kostengünstig, sie ist leicht bedienbar und aufgrund ihrer geringen Größe prinzipiell für Feldgänge geeignet (*on-site*-Analyse); deren Einsatzfähigkeit im Feld wird lediglich durch die zur Erzeugung und Aufrechterhaltung der Glimmentladung nötige

Hochspannungsversorgung und die He-Quelle limitiert. Die Eignung der *halo*-FAPA für Einsätze im Feld gilt dabei insbesondere im Falle ihrer Nutzung als Anregungsquelle in Verbindung mit miniaturisierten OES-Systemen.

Neben ihrer Verwendung als *ambient desorption/ionisation*-Quelle (ADI) zur massenspektrometrischen Analyse fester, flüssiger und gasförmiger Proben kann die Zufuhr der Probe auch als feuchtes oder trockenes Aerosol oder im gasförmigen Zustand im kontinuierlichen Gasfluss sowohl in die Entladungszone als auch in den Nachglühbereich erfolgen; hierdurch wird einerseits ein hohes Maß an Flexibilität in Bezug auf die Probenart gestattet, andererseits wird die *halo*-FAPA sowohl für den Einsatz als Anregungs- wie auch als Ionisationsquelle zugänglich. Vor dem Hintergrund der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse, aber auch unter Berücksichtigung vorangegangener Arbeiten<sup>[15,16]</sup>, bietet die *halo*-FAPA ein hohes Potenzial als universelle Anregungs- und Ionisationsquelle, die perspektivisch sowohl im Bereich der organischen Molekülanalytik als auch im Bereich der Elementspektrometrie Anwendung finden könnte.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] K. P. Pfeuffer, J. N. Schaper, J. T. Shelley, S. J. Ray, G. C. Y. Chan, N.-H. Bings und G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, 2013, **85**, 7512–7518.
- [2] S. P. Badal, S. D. Michalak, G. C. Y. Chan, Y. You und J. T. Shelley, *Anal. Chem.*, 2016, **88**, 3494–3503.
- [3] S. Winkler, *Orientierende Studien zur Eignung der halo-FAPA als Anregungsquelle für molekülspektrometrische Messungen*, Masterarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2019.
- [4] K. Cammann (Hrsg.), *Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung*, Spektrum, Heidelberg, 2010.
- [5] D. A. Skoog und J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [6] D. C. Harris, G. Werner (Hrsg.) und W. Werner (Hrsg.), *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [7] D. A. Skoog, F. J. Holler und S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Cengage Learning, Boston, 2018.
- [8] J. B. Fenn, *Angew. Chem.*, 2003, **42**, 3871–3894.
- [9] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida und T. Yoshida, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1988, **2**, 151–153.
- [10] M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr und F. Hillenkamp, *J. Mass Spectrom.*, 1987, **78**, 53–68.
- [11] J. T. Shelley, S. P. Badal, C. Engelhard und H. Hayen, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2018, **410**, 4061–4076.
- [12] A. Albert, J. T. Shelley und C. Engelhard, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, **406**, 6111–6127.
- [13] J. Fandino, J. Orejas, L. Chauvet, D. Blanco, P. Guillot, J. Pisonero und N. Bordel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020, **35**, 2002–2010.
- [14] F. J. Andrade, J. T. Shelley, W. C. Wetze, M. R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray und G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 2646–2653.
- [15] J. Heidke, *Weiterentwicklung und Charakterisierung der halo-FAPA als Anregungs- und Ionisationsquelle für die Massenspektrometrie*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2022.
- [16] N. Pilger, *Die halo-FAPA als Ionenquelle für die Massenspektrometrie gekoppelt mit verschiedenen Trennsystemen*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2021.
- [17] *Webpräsenz der Ocean Insight*, [https://www.oceaninsight.com/?utm\\_campaign=Z.+Global+++OO+branding&utm\\_term=ocean\\_optics&utm\\_medium=ppc&utm\\_source=adwords&hsa\\_kw=ocean\\_optics&hsa\\_mt=e&hsa\\_grp=135401276593&hsa\\_tgt=kwd-299324163738&hsa\\_net=adwords&hsa\\_cam=6445725285&hsa\\_ver=3&hsa\\_ac](https://www.oceaninsight.com/?utm_campaign=Z.+Global+++OO+branding&utm_term=ocean_optics&utm_medium=ppc&utm_source=adwords&hsa_kw=ocean_optics&hsa_mt=e&hsa_grp=135401276593&hsa_tgt=kwd-299324163738&hsa_net=adwords&hsa_cam=6445725285&hsa_ver=3&hsa_ac), (aufgerufen am 27.11.2022, 20.05 Uhr).
- [18] S. C. Terry, J. H. Jerman und J. B. Angell, *IEEE Trans. Electron Devices*, 1979, **26**, 1880–1886.
- [19] M. Akbar, M. Restaino und M. Agah, *Microsyst. Nanoeng.*, 2015, **1**, 1–8.
- [20] F. Haghghi, Z. Talebpour und A. Sanati-Nezhad, *Lab Chip*, 2015, **15**, 2559–2575.

- [21] R. S. Jian, Y. S. Huang, S. L. Lai, L. Y. Sung und C. J. Lu, *Microchem. J.*, 2013, **108**, 161–167.
- [22] I. Langmuir, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1928, **14**, 627–637.
- [23] R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2013.
- [24] J. H. Gross, *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*, Springer, Berlin, 2013.
- [25] J. Nölte, *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [26] E. C. Horning, M. G. Horning, D. I. Carroll, I. Dzidic und R. N. Stillwell, *Anal. Chem.*, 1973, **45**, 936–943.
- [27] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmanson und P. Leprince, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2006, **61**, 2–30.
- [28] P. W. J. M. Boumans, *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy: Methodology, Instrumentation and Performance - Part 1*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [29] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels und J. van der Mullen, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2002, **57**, 609–658.
- [30] D. C. Liang und M. W. Blades, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 1989, **44**, 1049–1057.
- [31] R. Guevremont und R. E. Sturgeon, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 37–42.
- [32] I. Sofer, J. Zhu, H.-S. Lee, W. Antos und D. M. Lubman, *Appl. Spectrosc.*, 1990, **44**, 1391–1398.
- [33] J. Zhao, J. Zhu und D. M. Lubman, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 1426–1433.
- [34] M. R. Winchester und R. Payling, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2004, **59**, 607–666.
- [35] R. K. Marcus, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 935–943.
- [36] R. K. Marcus, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 1029–1037.
- [37] R. K. Marcus, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 821–828.
- [38] R. K. Marcus, T. R. Harville, Y. Mei und C. R. Shick Jr, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 902A–911A.
- [39] J. Franzke, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, **395**, 549–557.
- [40] U. Kogelschatz, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2003, **23**, 1–46.
- [41] H. Hayen, A. Michels und J. Franzke, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 10239–10245.
- [42] M. F. Mirabelli, J.-C. Wolf und R. Zenobi, *Analyst*, 2017, **142**, 1909–1915.
- [43] G. C. Y. Chan, J. T. Shelley, A. U. Jackson, J. S. Wiley, C. Engelhard, R. G. Cooks und G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 1434–1444.
- [44] J. D. Harper, N. A. Charipar, C. C. Mulligan, X. Zhang, R. G. Cooks und Z. Ouyang, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 9097–9104.
- [45] A. Albert und C. Engelhard, *Anal. Chem.*, 2012, **84**, 10657–10664.
- [46] G. C. Y. Chan, J. T. Shelley, J. S. Wiley, C. Engelhard, A. U. Jackson, R. G. Cooks und G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 3675–3686.
- [47] A. M. Howatson, *An Introduction to Gas Discharges*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sidney, Paris, Frankfurt, 1965.
- [48] Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 1991.

- [49] B. M. Smirnov, *Theory of Gas Discharge Plasma*, Springer, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2015.
- [50] B. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1980.
- [51] P. M. Houpt, *Anal. Chim. Acta*, 1976, **86**, 129–138.
- [52] A. T. Zander und G. M. Hieftje, *Appl. Spectrosc.*, 1981, **35**, 357–371.
- [53] K. W. Busch und T. J. Vickers, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 1973, **28**, 85–104.
- [54] A. Montaser und D. W. Golightly (Hrsg.), *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapur, Toronto, 1992.
- [55] P. Brasseem und F. J. M. J. Maessen, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 1974, **29**, 203–210.
- [56] P. Brasseem, F. J. M. J. Maessen und L. de Galan, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 1976, **31**, 537–545.
- [57] C. I. M. Beenakker, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 1977, **32**, 173–187.
- [58] G. C. Y. Chan und G. M. Hieftje, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2006, **61**, 642–659.
- [59] A. Bogaerts, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 13–40.
- [60] P. W. J. M. Boumans, *Anal. Chem.*, 1972, **44**, 1219–1228.
- [61] T. Murakami, K. Niemi, T. Gans, D. O’Connell und W. G. Graham, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2012, **22**, 1–29.
- [62] R. S. Braman und A. Dynako, *Anal. Chem.*, 1968, **40**, 95–106.
- [63] F. M. Penning, *Sci. Nat.*, 1927, **15**, 818.
- [64] N. S. Kopeika, J. Rosenbaum und R. Kastner, *Appl. Opt.*, 1976, **15**, 1610–1615.
- [65] S. Flügge, *Handbuch der Physik: Gasentladungen II*, Springer, Berlin, 1956.
- [66] L. Heer, *Arch. Elektrotech.*, 1933, **27**, 196–205.
- [67] L. R. Layman und G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, 1975, **47**, 194–202.
- [68] R. B. Cody, J. A. Laramée und H. D. Durst, *Anal. Chem.*, 2005, **77**, 2297–2302.
- [69] R. B. Cody, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 1101–1107.
- [70] T. Cserfalvi, P. Mezeit und P. Apai, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1993, **26**, 2184–2188.
- [71] T. Cserfalvi und P. Mezei, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 345–349.
- [72] A. J. Schwartz, S. J. Ray, E. Elish, A. P. Storey, A. A. Rubinshtein, G. C. Y. Chan, K. P. Pfeuffer und G. M. Hieftje, *Talanta*, 2012, **102**, 26–33.
- [73] M. R. Webb, F. J. Andrade, G. Gamez, R. McCrindle und G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 1218–1225.
- [74] M. R. Webb, G. C. Y. Chan, F. J. Andrade, G. Gamez und G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, **21**, 525–530.
- [75] M. A. Mottaleb, Y. A. Woo und H. J. Kim, *Microchem. J.*, 2001, **69**, 219–230.
- [76] P. Mezei, T. Cserfalvi, H. J. Kim und M. A. Mottaleb, *Analyst*, 2001, **126**, 712–714.
- [77] T. Cserfalvi und P. Mezei, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 596–602.
- [78] M. R. Webb, F. J. Andrade und G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 7807–7812.
- [79] T. A. Doroski, A. M. King, M. P. Fritz und M. R. Webb, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, **28**, 1090–1095.

- [80] A. J. Schwartz, S. J. Ray und G. M. Hieftje, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2015, **105**, 77–83.
- [81] P. Zheng, H. Liu, J. Wang, M. Shi, X. Wang, B. Zhang und R. Yang, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 867–874.
- [82] Z. Cai, H. Zou, Y. Chen und Z. Wang, *Chin. Chem. Lett.*, 2022, **33**, 2692–2696.
- [83] Z. Wang, A. J. Schwartz, S. J. Ray und G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, **28**, 234–240.
- [84] Q. Li, Z. Zhang und Z. Wang, *Anal. Chim. Acta*, 2014, **845**, 7–14.
- [85] N. Hazel, J. Orejas und S. J. Ray, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2021, **176**, 106040.
- [86] C. L. Walton, A. J. Schwartz und J. T. Shelley, *J. Appl. Phys.*, 2021, **130**, 043305.
- [87] J. Orejas, N. Hazel und S. J. Ray, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2021, **181**, 1062091–10620911.
- [88] N. Hazel, J. Orejas und S. J. Ray, *J. Appl. Phys.*, 2021, **129**, 18330110–18330116.
- [89] J. L. Venzie und R. K. Marcus, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **381**, 96–98.
- [90] R. K. Marcus, C. D. Quarles, C. J. Barinaga, A. J. Carado und D. W. Koppenaal, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 2425–2429.
- [91] C. D. Quarles, A. J. Carado, C. J. Barinaga, D. W. Koppenaal und R. K. Marcus, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2012, **402**, 261–268.
- [92] R. K. Marcus, C. Q. Burdette, B. T. Manard und L. X. Zhang, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, **405**, 8171–8184.
- [93] E. D. Hoegg, C. J. Barinaga, G. J. Hager, G. L. Hart, D. W. Koppenaal und R. K. Marcus, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2016, **27**, 1393–1403.
- [94] R. K. Marcus, B. T. Manard und C. D. Quarles, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, **32**, 704–716.
- [95] E. D. Hoegg, S. Godin, J. Szpunar, R. Lobinski, D. W. Koppenaal und R. K. Marcus, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, **34**, 1387–1395.
- [96] M. R. Alves, J. S. Sauer, K. A. Prather, V. H. Grassian und C. L. Wilkins, *Anal. Chem.*, 2020, **92**, 8845–8851.
- [97] E. D. Hoegg, T. J. Williams, J. R. Bills, R. K. Marcus und D. W. Koppenaal, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020, **35**, 1969–1978.
- [98] A. A. Perkins, E. D. Hoegg und R. K. Marcus, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2021, **176**, 106044.
- [99] T. J. Williams und R. K. Marcus, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2021, **179**, 105994.
- [100] T. J. Williams und R. K. Marcus, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020, **35**, 1910–1921.
- [101] H. W. Paing, T. J. Bryant, C. D. Quarles und R. K. Marcus, *Anal. Chem.*, 2020, **92**, 12622–12629.
- [102] R. K. Marcus, E. D. Hoegg, K. A. Hall, T. J. Williams und D. W. Koppenaal, *Mass Spectrom. Rev.*, 2021, 1–22.
- [103] F. J. Andrade, W. C. Wetzel, G. C. Y. Chan, M. R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray und G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, **21**, 1175–1184.
- [104] J. N. Schaper, K. P. Pfeuffer, J. T. Shelley, N. H. Bings und G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, 2012, **84**, 9246–9252.
- [105] T. R. Covey, B. A. Thomson und B. B. Schneider, *Mass Spectrom. Rev.*, 2009, **28**, 870–897.

- [106] J. Orejas, K. P. Pfeuffer, S. J. Ray, J. Pisonero, A. Sanz-Medel und G. M. Hieftje, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, **406**, 7511–7521.
- [107] Z. Zhao, J. Pu, J. Dai, F. He, B. Ren, C. Zhang und Y. Duan, *Talanta*, 2019, **205**, 120090.
- [108] J. T. Shelley, J. S. Wiley und G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 5741–5748.
- [109] F. J. Andrade, J. T. Shelley, W. C. Wetzell, M. R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray und G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 2654–2663.
- [110] J. T. Shelley, J. S. Wiley, G. C. Y. Chan, G. D. Schilling, S. J. Ray und G. M. Hieftje, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2009, **20**, 837–844.
- [111] I. Ayodeji, T. Vazquez, L. Song, J. Donovan, T. Evans-Nguyen, S. P. Badal, G. M. MacLean und J. T. Shelley, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2019, **438**, 157–165.
- [112] M. Bouza, J. Orejas, S. López-Vidal, J. Pisonero, N. Bordel, R. Pereiro und A. Sanz-Medel, *Analyst*, 2016, **141**, 3437–3443.
- [113] M. C. Jecklin, G. Gamez und R. Zenobi, *Analyst*, 2009, **134**, 1629–1636.
- [114] M. C. Jecklin, G. Gamez, D. Touboul und R. Zenobi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2008, **22**, 2791–2798.
- [115] M. C. Jecklin, S. Schmid, P. L. Urban, A. Amantonico und R. Zenobi, *Electrophoresis*, 2010, **31**, 3597–3605.
- [116] G. D. Schilling, J. T. Shelley, J. H. Barnes, R. P. Sperline, M. B. Denton, C. J. Barinaga, D. W. Koppelaar und G. M. Hieftje, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2010, **21**, 97–103.
- [117] G. D. Schilling, J. T. Shelley, J. A. C. Broekaert, R. P. Sperline, M. B. Denton, C. J. Barinaga, D. W. Koppelaar und G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 34–40.
- [118] J. T. Shelley und G. M. Hieftje, *Analyst*, 2010, **135**, 682–687.
- [119] C. Wu, A. L. Dill, L. S. Eberlin, R. G. Cooks und D. R. Ifa, *Mass Spectrom. Rev.*, 2013, **32**, 218–243.
- [120] E. Handberg, K. Chingin, N. Wang, X. Dai und H. Chen, *Mass Spectrom. Rev.*, 2015, **34**, 641–658.
- [121] J. T. Shelley, S. J. Ray und G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 8308–8313.
- [122] J. T. Shelley, G. C. Y. Chan und G. M. Hieftje, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2012, **23**, 407–417.
- [123] J. T. Shelley und G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, **25**, 345–350.
- [124] S. P. Badal, P. B. Farnsworth, G. C. Y. Chan, B. T. Molnar, J. R. Hellinger und J. T. Shelley, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2021, **176**, 106043.
- [125] S. P. Badal, T. D. Ratcliff, Y. You, C. M. Breneman und J. T. Shelley, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2017, **28**, 1013–1020.
- [126] J. Orejas, J. Pisonero, N. Bordel, T. Nelis, P. Guillot und A. Sanz-Medel, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2012, **76**, 166–174.
- [127] A. P. Storey, O. M. Zeiri, S. J. Ray und G. M. Hieftje, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2017, **28**, 263–269.
- [128] A. P. Storey, O. M. Zeiri, S. J. Ray und G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, **30**, 2017–2023.
- [129] M. Oliva, D. Zhang, P. Prada-Tiedemann und G. Gamez, *Talanta*, 2021, **231**, 1–10.
- [130] M. Heide, C. C. Escobar-Carranza und C. Engelhard, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2022, **414**, 4481–4495.

- [131] C. Kuhlmann, M. Heide und C. Engelhard, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2019, **411**, 6213–6225.
- [132] D. Zhang, D. Zeldes und G. Gamez, *Anal. Chem.*, 2022, **94**, 3335–3342.
- [133] C. Kuhlmann, J. T. Shelley und C. Engelhard, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2019, **30**, 2101–2113.
- [134] M. Smoluch, P. Mielczarek, E. Reszke, G. M. Hieftje und J. Silberring, *Analyst*, 2014, **139**, 4350–4355.
- [135] M. Smoluch, E. Reszke, A. Ramsza, K. Labuz und J. Silberring, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2012, **26**, 1577–1580.
- [136] M. Smoluch, B. Gierczyk, E. Reszke, M. Babij, T. Gotszalk, G. Schroeder und J. Silberring, *Talanta*, 2016, **146**, 29–33.
- [137] M. Smoluch, J. Silberring, E. Reszke, J. Kuc und A. Grochowalski, *Talanta*, 2014, **128**, 58–62.
- [138] M. Smoluch, G. Bartkowiak und E. Reszke, *Curr. Issues Pharm. Med. Sci.*, 2014, **27**, 27–31.
- [139] P. Liu, Q. Zheng, H. D. Dewald, R. Zhou und H. Chen, *Trends Anal. Chem.*, 2015, **70**, 20–30.
- [140] D. Lewandowski, M. Cegłowski, M. Smoluch, E. Reszke, J. Silberring und G. Schroeder, *Microporous and Mesoporous Mat.*, 2017, **240**, 80–90.
- [141] M. Cegłowski, J. Kurczewska, M. Smoluch, E. Reszke, J. Silberring und G. Schroeder, *Analyst*, 2015, **140**, 6138–6144.
- [142] K. Labuz, P. Adamowicz, M. Kała, K. Pyrc, E. Reszke, P. Mielczarek, J. Silberring und M. Smoluch, *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.*, 2019, **125**, 253–258.
- [143] A. L. Lubrano, C. R. Field, G. A. Newsome, D. A. Rogers, B. C. Giordano und K. J. Johnson, *J. Chromatogr. A*, 2015, **1394**, 154–158.
- [144] D. Zhang, M. Latif und G. Gamez, *Anal. Chem.*, 2021, **93**, 9986–9994.
- [145] M. Brüggemann, E. Karu, T. Stelzer und T. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 2015, **49**, 5571–5578.
- [146] M. Brüggemann, E. Karu und T. Hoffmann, *J. Mass Spectrom.*, 2016, **51**, 141–149.
- [147] M. Latif, X. Chen, V. D. Gandhi, C. Larriba-Andaluz und G. Gamez, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2022, **33**, 635–648.
- [148] M. Latif, D. Zhang und G. Gamez, *Anal Chim Acta*, 2021, **1163**, 3385071–33885078.
- [149] J. Fandino, J. Orejas, J. Pisonero, P. Guillot, N. Bordel und A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, **31**, 2213–2222.
- [150] O. M. Zeiri, A. P. Storey, S. J. Ray und G. M. Hieftje, *Anal. Chim. Acta*, 2017, **952**, 1–8.
- [151] J. N. Schaper, *Entwicklung eines Pikoliter-Tropfengenerators für die massenspektrometrische Spuren- und Speziesanalytik*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2013.
- [152] I. Rörich, *Weiterentwicklung einer Desorptions-/Ionisationsquelle für die Molekülionenmassenspektrometrie*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2014.
- [153] J. Heidke, *Weiterentwicklung einer Niedrigfluss-Ionisationsquelle für die analytische Molekül- und Element-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2015.

- [154] N. Pilger, *Beitrag zur Charakterisierung der halo-FAPA als Ionenquelle für die Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2016.
- [155] R. Bleekrode und W. C. Nieuwpoort, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 3680–3687.
- [156] R. Guchardi und P. C. Hauser, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 945–949.
- [157] J. A. C. Broekaert, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1994.
- [158] M. J. Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
- [159] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, van Nostrand Co., New York, 1950.
- [160] Haken und Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [161] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1985.
- [162] G. M. Barrow, *Physikalische Chemie*, Bohmann-Verlag, Wien, 1977.
- [163] G. Herzberg, *Einführung in die Molekülspektroskopie: Die Spektren und Strukturen von einfachen freien Radikalen*, Dr. Dietrich Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1973.
- [164] R. M. Macrae, *Sci. Prog.*, 2016, **99**, 1–58.
- [165] J. M. Brown und A. Carrington, *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*, Cambridge University Press, New York, 2003.
- [166] F. W. Küster und A. Thiel, *Rechentafeln für die Chemische Analytik*, de Gruyter, Berlin, New York, 2008.
- [167] J. Franck, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1926, **21**, 536–542.
- [168] E. Condon, *Phys. Rev.*, 1926, **27**, 1182–1201.
- [169] J. Jovović und G. L. Majstorović, *Contrib. Plasma Phys.*, 2019, **59**, 1–11.
- [170] F. Hund, *Z. Phys.*, 1927, **42**, 93–120.
- [171] F. Hund, *Z. Phys.*, 1926, **36**, 657–674.
- [172] F. Hund, *Z. Phys.*, 1927, **40**, 742–764.
- [173] M. Quack und F. Merkt, *Handbook of High-Resolution Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 2011.
- [174] J. C. T. Eijkel, H. Stoeri und A. Manz, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 297–300.
- [175] C. Li, X. Jiang und X. Hou, *Microchem. J.*, 2015, **119**, 108–113.
- [176] A. J. McCormack, S. C. Tong und W. D. Cooke, *Anal. Chem.*, 1965, **37**, 1470–1476.
- [177] F. J. Leblanc, *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 1980–1984.
- [178] W. Jevons, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1926, **112**, 407–441.
- [179] A. E. Douglas und P. M. Routly, *Astrophys. J. Suppl.*, 1955, **1**, 295–317.
- [180] F. A. Jenkins, *Phys. Rev.*, 1928, **31**, 539–558.
- [181] J. A. Coxon, D. W. Setser und W. H. Duewer, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 2244–2257.
- [182] F. A. Jenkins und Y. K. Roots, *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 16–42.
- [183] R. J. Fallon, J. T. Vanderslice und R. D. Cloney, *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 1097–1100.
- [184] M. Costes, C. Nauun und G. Dorthe, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **113**, 569–572.
- [185] S. R. Federman, A. C. Danks und D. L. Lambert, *Astrophys. J.*, 1984, **287**, 219–227.
- [186] N. Fray, Y. Bénilan, H. Cottin, M. C. Gazeau und J. Crovisier, *Planet. Space Sci.*, 2005, **53**, 1243–1262.

- [187] Z. Qin, J. M. Zhao und L. H. Liu, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 2017, **202**, 286–301.
- [188] A. T. Wager, *Phys. Rev.*, 1943, **64**, 18–34.
- [189] A. L. Floyd und R. B. King, *J. Opt. Soc. Am.*, 1955, **45**, 249.
- [190] T. Iwai, M. I. Savadatti und H. P. Broida, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 3861–3874.
- [191] D. G. Sutton, K. R. Westberg und J. E. Melzer, *Anal. Chem.*, 1979, **51**, 1399–1401.
- [192] P. Pohl, I. J. Zapata, M. A. Amberger, N.-H. Bings und J. A. C. Broekaert, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2008, **63**, 415–421.
- [193] H. Nassar, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2012, **370**, 12–17.
- [194] A. M. González und P. C. Uden, *J. Chromatogr. A*, 2000, **898**, 201–210.
- [195] K. Sovová, K. Dryahina, P. Španěl, M. Kyncl und S. Civi, *Analyst*, 2010, **135**, 1106–1114.
- [196] P. F. Bernath, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 4838–4842.
- [197] T. Heurlinger, *Untersuchungen über die Struktur der Bandenspektren*, Dissertation, Universität Lund, 1918.
- [198] A. J. Sauval und N. Grevesse, *Astron. Exp.*, 1985, **1**, 153–158.
- [199] D. L. Lambert, *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, 1978, **182**, 249–272.
- [200] Y. Chmielewski, *Astron. Astrophys.*, 1984, **133**, 83–92.
- [201] C. E. Moore und H. P. Broida, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. A*, 1959, **63A**, 19–53.
- [202] S. T. Ridgway, D. F. Carbon, N. B. Hall und J. Jewell, *Astrophys. J. Suppl.*, 1984, **54**, 177.
- [203] D. L. Lambert, B. Gustafsson, K. Eriksson und K. H. Hinkle, *Astrophys. J. Suppl.*, 1986, **62**, 373–425.
- [204] C. Arpigny, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 1965, **3**, 351–376.
- [205] B. E. Turner und B. Zuckerman, *Astrophys. J.*, 1974, **187**, 59–L62.
- [206] D. J. Lien, *Astrophys. J.*, 1984, **284**, 578–588.
- [207] A. C. Danks, S. R. Federman und D. L. Lambert, *Astron. Astrophys.*, 1984, **130**, 62–66.
- [208] J. F. Griffiths, *Flame and Combustion*, Taylor & Francis, London, 1995.
- [209] D. E. Heard, J. B. Jeffries, G. P. Smith und D. R. Crosley, *Combust. Flame*, 1992, **88**, 137–148.
- [210] N. L. Garland und D. R. Crosley, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.*, 1985, **33**, 591–595.
- [211] Z. Jin, Y. Su und Y. Duan, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 360–365.
- [212] A. Gómez, P. G. Reyes, H. Martínez, J. Vergara, C. Torres und V. Contreras, *Radiat. Eff. Defects Solids*, 2019, **174**, 260–272.
- [213] M. Zachwieja, W. Szajna und R. Hakalla, *J. Mol. Spectrosc.*, 2012, **275**, 53–60.
- [214] M. Zachwieja, *J. Mol. Spectrosc.*, 1995, **170**, 285–309.
- [215] R. Kępa, A. Para, M. Rytel und M. Zachwieja, *J. Mol. Spectrosc.*, 1996, **178**, 189–193.
- [216] L. Gerö, *Z. Phys.*, 1941, **117**, 709–721.
- [217] Z. Bembenek, R. Kępa, A. Para, M. Rytel, M. Zachwieja, J. D. Janjić und E. Marx, *J. Mol. Spectrosc.*, 1990, **139**, 1–10.
- [218] M. Clerc und M. Schmidt, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1972, **53**, 217–229.
- [219] R. W. Nicholls, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 1977, **15**, 197–234.
- [220] J. Carozza und R. Anderson, *J. Opt. Soc. Am.*, 1977, **67**, 118.

- [221] N. Grevesse, *Rev. Mexicana Astron. Astrof.*, 1992, **23**, 71–77.
- [222] E. H. Fink und K. H. Welge, *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, 4315–4318.
- [223] A. Bengtson, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, 2008, **63**, 917–928.
- [224] J. C. T. Eijkel, H. Stoeri und A. Manz, *Anal Chem*, 1999, **71**, 2600–2606.
- [225] F. G. Bessoth, O. P. Naji, J. C. T. Eijkel und A. Manz, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 794–799.
- [226] J. C. T. Eijkel, H. Stoeri und A. Manz, *Anal. Chem.*, 2000, **72**, 2547–2552.
- [227] R. J. Locke, J. B. Morris, B. E. Forch und A. W. Miziolek, *App. Opt.*, 1990, **29**, 4987.
- [228] N. Grevesse und A. J. Sauval, *Astron. Astrophys.*, 1973, **27**, 29–43.
- [229] J. W. Brault, L. Delbouille, N. Grevesse, G. Roland, A. J. Sauval und L. Testerman, *Astron. Astrophys.*, 1982, **108**, 201–205.
- [230] F. Querci und M. Querci, *Astron. Astrophys.*, 1971, **15**, 256–274.
- [231] G. Tautvaišiene, B. Edvardsson, E. Puzeras und I. Ilyin, *Astron. Astrophys.*, 2000, **360**, 499–510.
- [232] B. E. Reddy, D. L. Lambert, G. Gonzalez und D. Yong, *Astrophys. J.*, 2002, **564**, 482–494.
- [233] J. H. Goebel, J. D. Bregman, D. M. Cooper, D. Goorvitch, S. R. Langhoff und F. C. Witterborn, *Astrophys. J.*, 1983, **270**, 190–199.
- [234] R. Gredel, *Astron. Astrophys.*, 1999, **351**, 657–668.
- [235] C. Cecchi-Pestellini und A. Dalgarno, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 2002, **331**, 31–34.
- [236] K. R. Sembach, A. C. Danks und D. L. Lambert, *Astrophys. J.*, 1996, **460**, L61–L64.
- [237] S. R. Federman und W. T. Jr. Huntress, *Astrophys. J.*, 1989, **338**, 140–146.
- [238] L. M. Hobbs, J. H. Black und E. F. van Dishoeck, *Astrophys. J.*, 1983, **271**, 95–99.
- [239] E. F. van Dishoeck und T. de Zeeuw, *Mon. Not. R. Astr. Soc.*, 1984, **206**, 383–406.
- [240] L. M. Hobbs, *Astrophys. J.*, 1981, **243**, 485–488.
- [241] L. M. Hobbs und B. Campbell, *Astrophys. J.*, 1982, **254**, 108–110.
- [242] F. Jr. Chaffee und B. L. Lutz, *Astrophys. J.*, 1978, **221**, 91–93.
- [243] S. P. Souza und B. L. Lutz, *Astrophys. J.*, 1977, **216**, 49–51.
- [244] U. Fink und M. D. Hicks, *Astrophys. J.*, 1996, **459**, 729–743.
- [245] R. Gredel, E. F. van Dishoeck und J. H. Black, *Astrophys. J.*, 1989, **338**, 1047–1070.
- [246] J. R. Johnson, U. Fink und H. P. Larson, *Astrophys. J.*, 1983, **270**, 769–777.
- [247] P. Mayer und C. R. O'Dell, *Astrophys. J.*, 1968, **153**, 951–962.
- [248] D. L. Lambert und A. C. Danks, *Astrophys. J.*, 1983, **268**, 428–446.
- [249] A. P. Baronavski und J. R. McDonald, *J. Chem. Phys.*, 1976, **66**, 3300–3301.
- [250] A. G. Gaydon, *The Spectroscopy of Flames*, John Wiley & Sons, New York, 1957.
- [251] F. Goulay, L. Nemes, P. E. Schrader und H. A. Michelsen, *Mol. Phys.*, 2010, **108**, 1013–1025.
- [252] M. Jeunehomme und R. P. Schwenker, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 2406–2408.
- [253] S. S. Harilal, R. C. Issac, C. v. Bindhu, V. P. N. Nampoori und C. P. G. Vallabhan, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1997, **30**, 1703–1709.
- [254] A. Tanabashi, T. Hirao, T. Amano und P. F. Bernath, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 2007, **170**, 261–261.

- [255] D. M. Cooper und R. W. Nicholls, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1975, **15**, 139–150.
- [256] W. Swan, *Trans. R. Soc. Edinb.*, 1857, **21**, 411–429.
- [257] E. Carbone, F. D’Isa, A. Hecimovic und U. Fantz, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2020, **29**, 055003–055028.
- [258] M. Heintze und M. Magureanu, *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**, 2276–2283.
- [259] M. Heintze, M. Magureanu und M. Kettlitz, *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**, 7022–7031.
- [260] H. Nassar, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2014, **511**, 012066–012072.
- [261] Q. Ma und P. J. Dagdigian, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, **400**, 3193–3205.
- [262] A. Portnov, S. Rosenwaks und I. Bar, *J. Lumin.*, 2003, **102–103**, 408–413.
- [263] A. Portnov, S. Rosenwaks und I. Bar, *Appl. Opt.*, 2003, **42**, 2835.
- [264] S. Rai und A. K. Rai, *AIP Adv.*, 2011, **1**, 0421031–04210311.
- [265] S. Sreedhar, E. Nageswara Rao, G. Manoj Kumar, S. P. Tewari und S. Venugopal Rao, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2013, **87**, 121–129.
- [266] P. Lucena, A. Doña, L. M. Tobaría und J. J. Laserna, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2011, **66**, 12–20.
- [267] M. Dong, J. Lu, S. Yao, Z. Zhong, J. Li, J. Li und W. Lu, *Opt. Express*, 2011, **19**, 17021.
- [268] M. Dong, X. Mao, J. J. Gonzalez, J. Lu und R. E. Russo, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 2066–2075.
- [269] L. St-Onge, R. Sing, S. Bécharde und M. Sabsabi, *Appl. Phys. A*, 1999, **69**, 913–916.
- [270] S. Grégoire, V. Motto-Ros, Q. L. Ma, W. Q. Lei, X. C. Wang, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle und J. Yu, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2012, **74–75**, 31–37.
- [271] S. Grégoire, M. Boudinet, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle und Y. Holl, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, **400**, 3331–3340.
- [272] F. C. de Lucia und J. L. Gottfried, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 9555–9563.
- [273] S. J. Mousavi, M. Hemati Farsani, S. M. R. Darbani, A. Mousaviazar, M. Soltanolkotabi und A. Eslami Majd, *Appl. Phys. B*, 2016, **122**, 1–16.
- [274] H. L. Xu, G. Méjean, W. Liu, Y. Kamali, J. F. Daigle, A. Azarm, P. T. Simard, P. Mathieu, G. Roy, J. R. Simard und S. L. Chin, *Appl. Phys. B*, 2007, **87**, 151–156.
- [275] A. Montaser, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1996.
- [276] J. L. Todolí und J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2006, **61**, 239–283.
- [277] N.-H. Bings, J. O. Orlandini von Niessen und J. N. Schaper, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2014, **100**, 14–37.
- [278] X. Hou und B. T. Jones, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2002, **57**, 659–688.
- [279] J. Mora, S. Maestre, V. Hernandis und J.-L. Todolí, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**, 903–910.
- [280] J.-L. Todolí und J.-M. Mermet, *Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry: A Practical Guide*, Elsevier, Amsterdam, 2011.
- [281] W.-L. Shen, J. A. Caruso, F. L. Fricke und R. D. Satzger, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**, 451–455.
- [282] J. O. Orlandini von Niessen, *Entwicklung und Charakterisierung eines drop-on-demand-Aerosolgenerators für die Probenzuführung kleinster Flüssigkeitsmengen in der*

- analytischen Atomspektroskopie*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2013.
- [283] *Webpräsenz der Burgener Research Inc.*, Burgener Research Inc., <https://burgener.com/> (aufgerufen am 27.11.2022, 15.03 Uhr).
- [284] B. L. Sharp, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3**, 939–963.
- [285] J. O. Orlandini von Niessen, K. M. Krone und N.-H. Bings, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2014, **92**, 51–59.
- [286] J. O. Orlandini von Niessen, J. N. Schaper, J. H. Petersen und N.-H. Bings, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, **26**, 1781–1789.
- [287] J. O. Orlandini von Niessen, J. H. Petersen, J. N. Schaper und N.-H. Bings, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 1234–1244.
- [288] J.-G. Deichmann, *Weiterentwicklung eines on-chip-drop-on-demand-Aerosolgenerators (Arbeitstitel)*, Dissertation (in Bearbeitung), Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2023.
- [289] D. Paszek, *Weiterentwicklung eines on-chip-drop-on-demand-Aerosolgenerators (Arbeitstitel)*, Dissertation (in Bearbeitung), Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2025.
- [290] J. O. Orlandini von Niessen, *Entwicklung und Charakterisierung eines drop-on-demand Aerosolgenerators für die Probenzuführung kleinster Flüssigkeitsmengen in der analytischen Atomspektroskopie*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2013.
- [291] M. Miclea, M. Okruss, K. Kunze, N. Ahlman und J. Franzke, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **388**, 1565–1572.
- [292] M. S. Tswett, *Ber. Dtsch. Botan. Ges.*, 1906, **24**, 316–323.
- [293] M. S. Tswett, *Ber. Dtsch. Botan. Ges.*, 1906, **24**, 384–393.
- [294] A. T. James und A. J. P. James, *Biochem. J.*, 1952, **50**, 679–690.
- [295] M. J. E. Golay, *Anal. Chem.*, 1957, **29**, 928–932.
- [296] K. Dettmer-Wilde (Hrsg.) und W. Engewald (Hrsg.), *Practical Gas Chromatography: A Comprehensive Reference*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [297] B. Kolb, *Gaschromatographie in Bildern*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [298] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1990.
- [299] D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 2000.
- [300] E. R. Adlard, *Chromatographia*, 1976, **9**, 586–586.
- [301] I. G. McWilliam und R. A. Dewar, *Nature*, 1958, **181**, 760.
- [302] D. G. Westmoreland und G. R. Rhodes, *Pure Appl. Chem.*, 1989, **61**, 1147–1160.
- [303] J. S. Zavahir, Y. Nolvachai und P. J. Marriott, *Trends Anal. Chem.*, 2018, **99**, 47–65.
- [304] D. G. Sutton, K. R. Westberg und J. E. Melzer, *Anal. Chem.*, 1979, **51**, 1399–1401.
- [305] N.-H. Bings, *Vorlesungsskript „Analytische Chemie“*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2018.
- [306] S. Tutschku, S. Mothes und K. Dittrich, *J. Chromatogr. A*, 1994, **683**, 269–276.
- [307] G. L. Long, G. R. Ducatte und E. D. Lancaster, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 1994, **49**, 75–87.
- [308] P. C. Uden, *J. Chromatogr. A*, 1995, **703**, 393–416.
- [309] P. C. Uden, Y. Yoo, T. Wang und Z. Cheng, *J. Chromatogr.*, 1989, **468**, 319–328.

- [310] L. L. P. van Stee, U. A. T. Brinkman und H. Bagheri, *Trends Anal. Chem.*, 2002, **21**, 618–626.
- [311] J. T. Andersson, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **373**, 344–355.
- [312] Y. Juillet, E. Gibert, A. Bégos und B. Bellier, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **383**, 848–856.
- [313] J. C. A. Wuilloud, R. G. Wuilloud, A. P. Vonderheide und J. A. Caruso, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2004, **59**, 755–792.
- [314] R. Waddell, C. Lewis, W. Hang, C. Hassell und V. Majidi, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2005, **40**, 33–69.
- [315] S. J. Hill, M. J. Bloxham und P. J. Worsfold, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 499–515.
- [316] J. E. Lovelock, *Anal. Chem.*, 1958, **1**, 35–46.
- [317] J. J. Ritter und N. K. Adams, *Anal. Chem.*, 1976, **48**, 612–619.
- [318] H. P. Williams und J. D. Winefordner, *J. Chromatogr. Sci.*, 1966, **4**, 271–272.
- [319] H. Nozoye, *Anal. Chem.*, 1978, **50**, 1727.
- [320] E. A. G. Zagatto, J. M. T. Carneiro, S. Vicente, P. R. Fortes, J. L. M. Santos und J. L. F. C. Lima, *J. Anal. Chem.*, 2009, **64**, 524–532.
- [321] L. J. Lorenz, R. A. Culp und R. T. Dixon, *Anal. Chem.*, 1970, **42**, 1119–1120.
- [322] R. S. Barratt, *Analyst*, 1981, **106**, 817–849.
- [323] C. H. Hartmann und K. P. Dimick, *J. Chromatogr. Sci.*, 1966, **4**, 163–167.
- [324] I. E. Santosa, *Eur. J. Phys.*, 2020, **41**, 1–15.
- [325] A. Cholette und L. Cloutier, *Can. J. Chem. Eng.*, 1959, **37**, 105–112.
- [326] T. R. Booher, R. C. Elser und J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, 1970, **42**, 1677–1679.
- [327] F. F. Andrawes, R. S. Brazell und E. K. Gibson, *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 891–896.
- [328] F. F. Andrawes, E. K. Gibson und D. A. Bafus, *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 1377–1379.
- [329] R. S. Brazell, F. F. Andrawes und E. K. Gibson, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 1981, **4**, 188–190.
- [330] S. Greenhouse und F. Andrawes, *Anal. Chim. Acta*, 1990, **236**, 221–226.
- [331] J. E. Lovelock, G. R. Shoemake und A. Zlatkis, *Anal. Chem.*, 1963, **35**, 460–465.
- [332] F. Bruner, C. Canulli und M. Possanzini, *Anal. Chem.*, 1973, **45**, 1790–1791.
- [333] F. Bruner, A. Liberti, M. Possanzini und I. Allegrini, *Anal. Chem.*, 1972, **44**, 2070–2074.
- [334] J. E. Oberholtzer und L. B. Rogers, *Anal. Chem.*, 1969, **41**, 1234–1240.
- [335] H. Engelhardt und C. Siffrin, *Chromatographia*, 1997, **45**, 35–43.
- [336] E. L. Inman, E. Voigtman und J. D. Winefordner, *Appl. Spectrosc.*, 1982, **36**, 99–102.
- [337] J. Posta und J. Lakatos, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 1980, **35**, 601–606.
- [338] T. K. Starn und G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, **7**, 335–338.
- [339] J. F. Tyson und J. M. H. Appleton, *Talanta*, 1984, **31**, 9–14.
- [340] L. Criado-García, R. Garrido-Delgado, L. Arce und M. Valcárcel, *Talanta*, 2013, **111**, 111–118.
- [341] H. Y. Han, H. M. Wang, H. H. Jiang, M. Stano, M. Sabo, S. Matejcik und Y. N. Chu, *Chinese J. Chem. Phys.*, 2009, **22**, 605–610.
- [342] T. Khayamian, M. Tabrizchi und N. Taj, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2001, **370**, 1114–1116.

- [343] S. Sielemann, J. I. Baumbach, H. Schmidt und P. Pilzecker, *Field Anal. Chem. Technol.*, 2000, **4**, 157–169.
- [344] C. A. Veasey und C. L. P. Thomas, *Analyst*, 2004, **129**, 198–204.
- [345] K. P. Pfeuffer, A. White, J. A. C. Broekaert und G. M. Hieftje, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2015, **103–104**, 43–48.
- [346] J. M. Brackett und T. J. Vickers, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 1983, **38**, 979–985.
- [347] R. Pereiro, T. K. Starn und G. M. Hieftje, *Appl. Spectrosc.*, 1995, **49**, 616–622.
- [348] T. K. Starn, R. Pereiro und G. M. Hieftje, *Appl. Spectrosc.*, 1993, **47**, 1555–1561.
- [349] J. P. Guzowski, J. A. C. Broekaert, S. J. Ray und G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 27–36.
- [350] J. P. Guzowski und G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 27–36.
- [351] I. Bertenyi und R. M. Barnes, *Anal. Chem.*, 1986, **58**, 1734–1738.
- [352] G. Ertas und J. A. Holcombe, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 878–883.
- [353] D. Langer und J. A. Holcombe, *Appl. Spectrosc.*, 1999, **53**, 1244–1250.
- [354] D. W. Taylor und T. A. Nieman, *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 593–595.
- [355] B. Warren, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1971, **23**, 170S–175S.
- [356] L. Aho und O. Wahlroos, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1967, **44**, 65–66.
- [357] M. M. F. Choi und D. Xiao, *Analyst*, 1999, **124**, 695–698.
- [358] A. Fontijn, A. J. Sabadell und R. J. Ronco, *Anal. Chem.*, 1970, **42**, 575–579.
- [359] P. J. Ke und R. G. Ackman, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1973, **50**, 429–435.
- [360] K. J. Bombaugh, *J. Chromatogr.*, 1975, **107**, 201–206.
- [361] S. Giannoukos, A. Marshall, S. Taylor und J. Smith, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2017, **28**, 2371–2383.
- [362] J. A. C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [363] G. Schlemmer, L. Balcaen, J.-L. Todolí und M. Hinds, *Elemental Analysis: An Introduction to Modern Spectrometric Techniques*, de Gruyter, Berlin, Boston, 2019.
- [364] M. Dressler, *Selective Gas Chromatographic Detectors*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1986.
- [365] E. H. Evans, J. Pisonero, C. M. M. Smith und R. N. Taylor, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020, **35**, 830–851.
- [366] D. Staack, B. Farouk, A. Gutsol und A. Fridman, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2008, **17**, 0250131–02501313.
- [367] T. Hasegawa und J. D. Winefordner, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 1987, **42**, 651–663.
- [368] M. Czerny und A. F. Turner, *Phys. J.*, 1930, **61**, 792–797.
- [369] W. G. Fastie, *J. Opt. Soc. Am.*, 1952, **42**, 647–651.
- [370] J. James, *Spectrograph Design Fundamentals*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Kapstadt, Singapur, Sao Paulo, 2007.
- [371] C. Palmer und E. G. Loewen, *Diffraction Grating Handbook*, Newport Corporation, New York, 2005.
- [372] X. Hou, R. S. Amais, B. T. Jones, G. L. Donati und R. A. Meyers (Hrsg.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2016.

- [373] E. G. Loewen und E. Popov, *Diffraction Gratings and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1997.
- [374] B. Welz und M. Sperling, *Atomabsorptionsspektroskopie*, Wiley VCH, Weinheim, 1997.
- [375] D. Noble, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 105A-109A.
- [376] J. A. C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [377] N. H. Bings, *Vertiefende Atomspektrometrie - Instrumentelle Elementanalytik (Teil 1)*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2015.
- [378] G. R. Harrison, *J. Opt. Soc. Am.*, 1949, **39**, 522-528.
- [379] H. Becker-Ross, S. Florek, H. Franken, B. Radziuk und M. Zeiher, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 851-861.
- [380] J. J. Thomson, *Philos. Mag.*, 1911, **21**, 225-229.
- [381] G. H. Dieke und H. M. Crosswhite, *J. Opt. Soc. Am.*, 1946, **36**, 192-195.
- [382] J. S. Allen, *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 966-971.
- [383] S. M. Nelms, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*, Wiley-Blackwell, Hoboken, 2005.
- [384] G. Gauglitz und T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [385] S. W. McGeorge, *Spectrosc. Int.*, 1987, **2**, 26-32.
- [386] K. W. Busch und M. A. Busch, *Multielement Detection Systems for Spectrochemical Analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [387] J. v. Sweedler, R. B. Bilhorn, P. M. Epperson, G. R. Sims und M. B. Denton, *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 282A-291A.
- [388] P. M. Epperson, J. v. Sweedler, R. B. Bilhorn, G. R. Sims und M. B. Denton, *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 327A-335A.
- [389] N. Wieberneit und P. Heitland, *Appl. Spectrosc.*, 2001, **55**, 598-603.
- [390] H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. D. Huang, M. Okruss und B. Radziuk, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2006, **61**, 1015-1030.
- [391] S. W. McGeorge und E. D. Salin, *Can. J. Spectrosc.*, 1982, **27**, 25-36.
- [392] J.-M. Mermet und J. C. Ivaldi, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 795-801.
- [393] D. Falkin und M. Vosloo, *Spectrosc. Eur.*, 1993, **5**, 16-22.
- [394] J. M. Harnly und R. E. Fields, *Appl. Spectrosc.*, 1997, **51**, 334A-351A.
- [395] Q. S. Hanley, C. W. Earle, F. M. Pennebaker, S. P. Madden und M. B. Denton, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 1-7.
- [396] F. M. Pennebaker, D. A. Jones, C. A. Gresham, R. H. Williams, R. E. Simon, M. F. Schapert und M. B. Denton, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 821-827.
- [397] R. B. Bilhorn, J. V. Sweedler, P. M. Epperson und M. B. Denton, *Appl. Phys. A*, 1987, **41**, 1114-1125.
- [398] G. E. Smith, *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. A*, 2009, **607**, 1.
- [399] *Technisches Datenblatt des „USB2000“-Spektrometers*, Ocean Optics Inc., <https://www.yumpu.com/en/document/read/50905530/usb2000-data-sheet-ocean-optics> (aufgerufen am 27.11.2022, 19.45 Uhr).
- [400] J. v. Sweedler, R. D. Jalkian, R. S. Pomeroy und M. B. Denton, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 1989, **44**, 683-692.

- [401] H. Kolanoski und N. Wermes, *Teilchendetektoren*, Springer, Berlin, 2016.
- [402] G. Rizzo, *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. A*, 2007, **576**, 103–108.
- [403] Eric. R. Fossum, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, 1992, **1900**, 2–14.
- [404] O. Yadid-Pecht (Hrsg.) und R. Etienne-Cummings (Hrsg.), *CMOS Imagers: From Phototransduction to Image Processing*, Springer, New York, 2004.
- [405] D. Litwiller, *Photonics Spectra*, 2001, **35**, 154–158.
- [406] P. M. Schwider, *Schr. Reihe Laser Tech.*, 2006, **3**, 52–55.
- [407] H. Krüger, *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. A*, 2005, **551**, 1–14.
- [408] N. Wermes, *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. A*, 2003, **512**, 277–288.
- [409] A. C. Konstantinidis, M. B. Szafraniec, R. D. Speller und A. Olivo, *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. A*, 2012, **689**, 12–21.
- [410] A. C. Milazzo, P. Leblanc, F. Duttweiler, L. Jin, J. C. Bouwer, S. Peltier, M. Ellisman, F. Bieser, H. S. Matis, H. Wieman, P. Denes, S. Kleinfelder und N. H. Xuong, *Ultra-microscopy*, 2005, **104**, 152–159.
- [411] K. R. Mallires, D. Wang, P. Wiktor und N. Tao, *Anal. Chem.*, 2020, **92**, 9362–9369.
- [412] C. González de Vega, C. Álvarez Llamas, N. Bordel, R. Pereiro und A. Sanz-Medel, *Anal. Chim. Acta*, 2015, **877**, 33–40.
- [413] D. Antonov, E. Silkis, D. Shilo, V. Krasheninnikov und B. Zuev, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 2022, **187**, 106332.
- [414] D. W. Koppenaal, C. J. Barinaga, M. B. Denton, R. P. Sperline, G. M. Hieftje, G. D. Schilling, F. J. Andrade und J. H. Barnes, *Anal. Chem.*, 2005, **77**, 419A–427A.
- [415] S. Fuerstenau, G. Soli, T. Cunningham, B. Hancock, B. Pain und M. Sinha, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2002, **215**, 101–111.
- [416] J. H. Jungmann und R. M. A. Heeren, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2013, **27**, 1–23.
- [417] G. Ehrlich und K. Danzer, *Nachweisvermögen von Analysenverfahren: Objektive Bewertung und Ergebnisinterpretation*, Springer, Berlin, 2006.
- [418] H. Kaiser, *Z. Anal. Chem.*, 1965, **209**, 1–18.
- [419] L. A. Currie, *Anal. Chem.*, 1968, **40**, 586–593.
- [420] G. L. Long und J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, 1983, **55**, 712–724.
- [421] H. Kaiser, *Anal. Chem.*, 1970, **42**, 26–59.
- [422] H. M. McNair und J. M. Miller, *Basic Gas Chromatography: Techniques in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Singapur, Toronto, 1998.
- [423] *Werkstoffdatenblatt „VespeI“*, DuPont de Nemours Inc., <http://www.dupont.de/produkte-und-dienstleistungen/plastics-polymers-resins/parts-shapes/brands/vespel-polyimide.html> (aufgerufen am 27.11.2022, 18.45 Uhr).
- [424] *Werkstoffdatenblatt „MACOR“*, Corning Inc, <https://www.corning.com/media/worldwide/csm/documents/ece8f0b2cadc4d60b2f5b26353ab379c.pdf> (aufgerufen am 27.11.2022, 14.05 Uhr).
- [425] *Werkstoffdatenblatt Edelstahl (V2A)*, Deutsche Edelstahlwerke GmbH, [https://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4301\\_de.pdf](https://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4301_de.pdf) (aufgerufen am 27.11.2022, 18.48 Uhr).

- [426] *Werkstoffdatenblatt Messing*, Deutsches Kupferinstitut e.V., <https://kupfer.de/wp-content/uploads/2019/11/CuZn39Pb3-1.pdf> (aufgerufen am 27.11.2022, 19.05 Uhr).
- [427] *Produktdatenblatt des „Activa M“-Spektrometers*, HORIBA GmbH, <https://pdf.direct-industry.com/pdf/horiba-scientific/icp-oes-activa-m/25366-77581.html> (aufgerufen am 27.11.2022, 16.44 Uhr).
- [428] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Florida, 2003.
- [429] J. McKinley und R. E. Majors, *Liquid Chromatogr. Gas Chromatogr. Eur.*, 2000, **18**, 1027–1033.
- [430] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, 2011.
- [431] P. Vollhardt und N. Schore, *Organic Chemistry: Structure and Function*, W. H. Freeman and Company, New York, 2014.
- [432] J. Clayden, N. Greeves und S. Warren, *Organische Chemie*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [433] R. M. I. Elsamra, S. Vranckx und S. A. Carl, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 10287–10293.
- [434] T. Kruse und P. Roth, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 2138–2146.
- [435] J. S. A. Brooke, P. F. Bernath, T. W. Schmidt und G. B. Bacskay, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 2013, **124**, 11–20.
- [436] W. H. Smith, *Chem. Phys.*, 1969, **157**, 111–121.
- [437] P. W. Atkins und J. de Paula, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2019.
- [438] P. Pyykkö und M. Atsumi, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 186–197.
- [439] P. Pyykkö und M. Atsumi, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 12770–12779.
- [440] P. Pyykkö, S. Riedel und M. Patzschke, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 3511–3520.
- [441] P. Bachhausen, N. Buchholz und H. Hartkamp, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1985, **322**, 336–342.
- [442] M. Aghaei und A. Bogaerts, *Anal. Chem.*, 2021, **93**, 6620–6628.
- [443] R. K. Marcus und J. A. C. Broekaert, *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [444] H. Detert, *Persönliche Mitteilung*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2022.
- [445] R. Zhong, M. Zhang, H. Xu und Z. Su, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 1028–1032.
- [446] M. Piris, X. Lopez und J. M. Ugalde, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 4109–4115.
- [447] S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P. Su, H. S. Rzepa und P. C. Hiberty, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 195–200.
- [448] C. Genovese und S. Sorella, *J. Chem. Phys.*, 2020, **153**, 1643011–1643018.
- [449] P. Su, J. Wu, J. Gu, W. Wu, S. Shaik und P. C. Hiberty, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 121–130.
- [450] B. A. Laws, S. T. Gibson, B. R. Lewis und R. W. Field, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 1–8.
- [451] M. Hermann und G. Frenking, *Chem. Pub. Soc. Eur.*, 2016, **22**, 4100–4108.
- [452] W. Koch und M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, New York, 2001.
- [453] M. Shanshal und M. M. Muala, *Jordan J. Chem.*, 2013, **8**, 113–124.
- [454] M. Shanshal und M. Muala, *Jordan J. Chem.*, 2011, **8**, 165–173.

- [455] D. J. van Hoomissen und S. Vyas, *J. Org. Chem.*, 2017, **82**, 5731–5742.
- [456] P. F. Bernath, C. R. Brazier, T. Olsen, R. Hailey, W. T. M. L. Fernando, C. Woods und J. L. Hardwick, *J. Mol. Spectrosc.*, 1991, **147**, 16–26.
- [457] F. Mélen, Y. Houbrechts, I. Dubois und H. Bredohl, *J. Phys. B*, 1983, **16**, 2523–2530.
- [458] R. D. Gordon und G. W. King, *Can. J. Phys.*, 1961, **39**, 252–262.
- [459] A. Tewarson und H. B. Palmer, *J. Mol. Spectrosc.*, 1968, **27**, 246–251.
- [460] J. T. Scanlon und D. E. Willis, *J. Chromatogr. A*, 1985, **23**, 333–340.
- [461] P. Jandik und G. Bonn, *Capillary Electrophoresis of Small Molecules and Ions*, Wiley-VCH, New York, 1993.
- [462] F. Kuczelinis, J. H. Petersen, P. Weis und N.-H. Bings, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020, **35**, 1922–1931.
- [463] A. Fels, *Entwicklung einer teilautomatisierten elektrothermischen Verdampfungseinheit auf Basis einer Wolframwendel für die quantitative Bestimmung von Nickel in Ölen mittels der induktiv gekoppelten Plasmaemissionsspektrometrie*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2017.
- [464] A. Fels, *Entwicklung einer teilautomatischen elektrothermischen Verdampfungseinheit auf Basis einer Wolframwendel für die quantitative Bestimmung von Spurenelementen in komplexen Matrices mittels der induktiv gekoppelten Plasmaemissionsspektrometrie (Arbeitstitel)*, Dissertation (in Bearbeitung), Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2023.
- [465] R. Klauer, *Erprobung einer elektrothermischen Verdampfungseinheit mit beheizbarer Wolframwendel für die Zuführung von komplexen Proben in der induktiv gekoppelten Plasmaemissions- und -massenspektrometrie (Arbeitstitel)*, Dissertation (in Bearbeitung), Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2025.

## 9 Anhang

### A1 Abbildungen

- Abbildung 3.1:** Vereinfachte schematische Darstellung der grundlegenden Prozesse in einer DCGD mit He als Arbeitsgas (modifiziert<sup>[29,59]</sup>)..... 11
- Abbildung 3.2:** Schematische Spannungs-Strom-Kennlinie einer Gleichspannungsentladung unter Kennzeichnung der fünf charakteristischen Entladungsbereiche (modifiziert<sup>[64]</sup>): (1) TOWNSEND-Bereich; (2) subnormale, (3) normale und (4) anomale Glimmentladung; (5) Bogenentladung. Der für den Betrieb der *halo*-FAPA relevante Bereich ist durch eine blaue Fläche markiert. .... 14
- Abbildung 3.3:** Schematischer Aufbau einer SCGD (modifiziert<sup>[72]</sup>)..... 16
- Abbildung 3.4:** Schematischer Aufbau der *pin-to-plate*-FAPA (modifiziert<sup>[14,108]</sup>)..... 20
- Abbildung 3.5:** Schematischer Aufbau der *pin-to-capillary*-FAPA (modifiziert<sup>[108]</sup>)..... 22
- Abbildung 3.6:** Schematischer Aufbau der *halo*-FAPA (modifiziert<sup>[1]</sup>)..... 24
- Abbildung 3.7:** Exemplarisches Termschema eines biatomaren Moleküls unter Angabe der Schwingungs- und Rotationszustände mit den Quantenzahlen  $\nu$  und  $J$  innerhalb des energetisch niedriger liegenden elektronischen Zustandes  $T_e''$  und des angeregten Elektronenzustandes  $T_e'$ . Die drei roten Pfeile repräsentieren mögliche Übergänge im a) Rotations-, b) Rotationsschwingungs- und c) Elektronenspektrum; der Doppelpfeil kennzeichnet, dass die Übergänge sowohl in Absorption als auch in Emission stattfinden können. .... 29
- Abbildung 3.8:** Schematische Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem Gleichgewichtsabstand  $r_G$  der Atome eines biatomaren Moleküls und den korrespondierenden Elektronenspektren im Falle einer vibronischen Relaxation des Moleküls aus dem angeregten elektronischen Zustand  $T_e'$  in den Grundzustand  $T_e''$  (modifiziert<sup>[160,161]</sup>). A) Potenzialkurven unter Indizierung der vibronischen Übergänge zwischen den interessierenden Schwingungsniveaus; B) Emissionsspektren mit den Banden der zugrundeliegenden vibronischen Übergänge; Fall 1: die Gleichgewichtsabstände der Kerne in beiden elektronischen Zuständen sind gleich groß; Fall 2: der Gleichgewichtsabstand im angeregten Zustand ist größer als im Grundzustand. Der rote Pfeil markiert den Übergang mit der höchsten Übergangswahrscheinlichkeit. Die grau gefärbten Flächen repräsentieren die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktionen  $\Psi^2$  des jeweiligen Schwingungszustandes. .... 32
- Abbildung 3.9:** Beispiele für vibronische Übergänge mit der gleichen Schwingungszahldifferenz  $\Delta\nu$  (Sequenzen, rot) und für solche, welche vom gleichen Schwingungsniveau des angeregten Elektronenzustandes  $\nu'$  ausgehen (Progressionen, blau) (modifiziert<sup>[160]</sup>)..... 34
- Abbildung 3.10:** FORTRAT-Diagramm für den Fall  $B' < B''$  (modifiziert<sup>[159]</sup>)..... 36
- Abbildung 3.11:** Darstellung des Emissionsspektrums von  $C_2$  (Termübergang:  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) im Spektralbereich, in dem die (0-0)-Bande lokalisiert ist (oben). Das korrespondierende FORTRAT-Diagramm unter Indizierung der *P*-, *Q*- und *R*-Zweige ist im unteren Abbildungsabschnitt gezeigt (modifiziert<sup>[169]</sup>). .... 37

- Abbildung 3.12:** Schematisches Diagramm zur Beschreibung der Vektorkopplung für den HUND-Fall (a). Die gestrichelten Linien kennzeichnen Präzessionsbewegungen von  $L$ ,  $S$  und dessen Summenvektor  $J$  (modifiziert<sup>[173]</sup>).....39
- Abbildung 3.13:** Schematische Darstellung des Ausschnittes der mit den elektronischen Zuständen  $B^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  und  $X^2\Sigma^+$  korrespondierenden Potenzialkurven von CN (modifiziert<sup>[183,184]</sup>). Die für diese Arbeit relevanten Zustände sind rot markiert.....42
- Abbildung 3.14:** Vereinfachtes Termschema von CH unter Angabe der drei im UV-vis-Bereich möglichen elektronischen Übergänge. Der für diese Arbeit relevante Übergang  $A^2\Delta-X^2\Pi$  ist rot indiziert (modifiziert<sup>[216]</sup>).....44
- Abbildung 3.15:** Vereinfachtes Termschema von  $C_2$  unter Angabe elektronischer Zustände, elektronischer Übergänge und des zugehörigen Bandensystem-Namens. Das für diese Arbeit relevante SWAN-System ist rot indiziert (modifiziert<sup>[254]</sup>).....46
- Abbildung 3.16:** Ausschnitt des Emissionsspektrums von  $C_2$  im Spektralbereich zwischen 400 nm und 650 nm; die fünf Bandensequenzen des SWAN-Systems ( $d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ) mit  $\Delta v = -2, -1, 0, +1, +2$  sind rot indiziert (modifiziert<sup>[164]</sup>).....47
- Abbildung 3.17:** Schematische Aufbauten eines konzentrischen Zerstäubers (links) und eines *cross-flow*-Zerstäubers (rechts) (modifiziert<sup>[278]</sup>).....50
- Abbildung 3.18:** Schematischer Aufbau einer Zyklonsprühkammer (modifiziert<sup>[280]</sup>).....51
- Abbildung 3.19:** Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Parallelpfadzestäubers (modifiziert<sup>[283]</sup>).....52
- Abbildung 3.20:** Schematischer Aufbau eines Gaschromatographiesystems (modifiziert<sup>[5]</sup>).....55
- Abbildung 3.21:** Schematischer Aufbau eines *split/splitless*-Injektionssystems (modifiziert<sup>[296]</sup>).....57
- Abbildung 3.22:** Schematische Querschnittsdarstellung einer gepackten Säule, einer Dünnschichtsäule (PLOT) und einer Dünnschichtsäule (WCOT).....59
- Abbildung 3.23:** Strukturausschnitt der Diphenyldimethylpolysiloxan-Phase (modifiziert<sup>[6]</sup>). Der mit  $x$  gekennzeichnete Parameter repräsentiert den Diphenylpolysiloxan-Anteil in der stationären Phase.....60
- Abbildung 3.24:** Strukturausschnitt der (Biscyanopropyl)<sub>0,9</sub>(cyanopropylphenyl)<sub>0,1</sub>-polysiloxan-Phase (modifiziert<sup>[6]</sup>). Die tiefgestellten Zahlen repräsentieren den Anteil des jeweiligen Monomers in der stationären Phase.....61
- Abbildung 3.25:** Graphische Darstellung der VAN-DEEMTER-Kurve (HETP; schwarz), deren Struktur durch die *eddy*-Diffusion (A-Term; rot), die Longitudinaldiffusion (B/ $\bar{u}$ -Term; grün) und den Massentransfer (C ·  $\bar{u}$ -Term; blau) beeinflusst wird (modifiziert<sup>[296]</sup>).....62
- Abbildung 3.26:** Schematische VAN-DEEMTER-Kurven für  $H_2$  (blau), He (schwarz) und  $N_2$  (rot) (modifiziert<sup>[296]</sup>).....63
- Abbildung 3.27:** Schematischer Aufbau eines TCD (modifiziert<sup>[6]</sup>).....65

- Abbildung 3.28:** Vereinfachte Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise eines GC-AED-Systems (modifiziert<sup>[305]</sup>). ..... 67
- Abbildung 3.29:** Schematische Darstellung eines EDF nach HARTMANN und DIMICK (modifiziert<sup>[323]</sup>). ..... 69
- Abbildung 3.30:** Schematischer Aufbau eines Gittermonochromators in der Anordnung nach CZERNY-TURNER am Beispiel der spektralen Separation eines polychromatischen Strahlenbündels;  $\lambda_2 > \lambda_1$  (modifiziert<sup>[6]</sup>). ..... 74
- Abbildung 3.31:** Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Reflexionsgitters mit Bezug zu Gleichung (3.56) (modifiziert<sup>[371]</sup>). Dargestellt ist der Fall zweier konstruktiv interferierender Strahlen.  $\alpha$ : Einfallswinkel,  $\beta$ : Beugungswinkel,  $d$ : Gitterkonstante. .... 76
- Abbildung 3.32:** Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise einer PMT (modifiziert<sup>[383]</sup>). ..... 79
- Abbildung 3.33:** Schematische Darstellung eines CCD-Detektors (modifiziert<sup>[6]</sup>). ..... 80
- Abbildung 3.34:** Foto eines Spektrometersystems des Modells „USB2000+“ der Ocean Optics GmbH.<sup>[399]</sup> ..... 81
- Abbildung 3.35:** Schematische Darstellung eines Mikrolinsen-arrays, mit Hilfe dessen eine Erhöhung des Füllfaktors im Falle von CMOS-Sensoren erzielt werden kann (modifiziert<sup>[403]</sup>)... 83
- Abbildung 3.36:** Beispielhaftes Chromatogramm zur Erläuterung der Totzeit  $t_T$ , der Bruttoretentionszeit  $t_R$ , der Nettoretentionszeit  $t_R'$  und der Basislinienbreite  $w_B$ , sowie darauf basierender chromatographischer Gütezeffern. T: Totzeitmarker. 1 und 2: Analytsignale ohne Signalverbreiterung; 3: Analytsignal mit *fronting*; 4: Analytsignal mit *tailing* (modifiziert<sup>[6]</sup>). ..... 90
- Abbildung 4.1:** Explosionsansicht des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *halo*-FAPA-Körpers unter Angabe wichtiger Bauteile. .... 102
- Abbildung 4.2:** Querschnittsdarstellung des *halo*-FAPA-Körpers unter Angabe von Längenmaßen der im Körper realisierten Bohrungen. Für die Führung der Kapillaren relevante Segmente und deren räumliche Maße sind rot markiert. .... 103
- Abbildung 4.3:** Querschnitt-Darstellung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *halo*-FAPA-Aufbaus (*halo*-FAPA-OES) unter Angabe der für die elektrische Kontaktierung relevanten Bauteile und unter Indizierung der Entladungszone. .... 106
- Abbildung 4.4:** Versuchsaufbau der GC-*halo*-FAPA-OES (nicht maßstabsgetreu). (1) He-Quelle; (2) MFCs und MFC-Steuereinheit; (3) gaschromatographisches Trennsystem (GC); (4) *transfer-line*; (5) Vorrichtung zur Beheizung des *make-up*-Gases; (6) Y-Stück; (7) *halo*-FAPA; (8) optische Bank; (9) Lichtleiter; (10) Emissionsspektrometer; (11) Auswerteeinheit; (12) System zur Realisierung einer Aerosol-assistierte Kapillarreinigung, bestehend aus elektronischer Spritzenpumpe, Zerstäuber, Sprühkammer und Abfallgefäß. .... 107
- Abbildung 4.5:** Querschnittsansicht der im Rahmen der GC-*halo*-FAPA-OES-Experimente verwendeten *transfer-line* (links) und der Vorrichtung zur Beheizung des *make-up*-Gases (rechts) unter Angabe relevanter Bauteile. Die Größenverhältnisse entsprechen nicht den realen Gegebenheiten. .... 108

- Abbildung 4.6:** Seitliche Querschnittansicht des zur Kopplung von GC und *halo*-FAPA verwendeten Y-Stückes unter Angabe relevanter Bauteile.....109
- Abbildung 4.7:** Frontalansicht des *halo*-FAPA-seitigen Endes des Y-Stückes, welches in dieser Arbeit zur Kopplung von GC und *halo*-FAPA verwendet wurde. ....110
- Abbildung 4.8:** Versuchsaufbau der ED-*halo*-FAPA-OES (nicht maßstabsgetreu). (1) He-Quelle; (2) MFCs und MFC-Steuereinheit; (3) Verdampfungszelle; (4) Sandbad; (5) Heizplatte; (6) Y-Stück; (7) *halo*-FAPA; (8) optische Bank; (9) Lichtleiter; (10) Emissionsspektrometer; (11) Auswertesystem; (12) System zur Realisierung einer Aerosol-assistierten Kapillarreinigung, bestehend aus elektronischer Spritzenpumpe, Zerstäuber, Sprühkammer und Abfallgefäß.....115
- Abbildung 4.9:** Schematische Darstellung einer im Rahmen des ED-*halo*-FAPA-OES-Aufbaus verwendeten Verdampfungszelle unter Angabe der für die jeweilige Verdampfungszelle repräsentativen Längenparameter *A*, *B*, *C*, *D* und *E* mit Bezug zu Tabelle 4.8.....116
- Abbildung 4.10:** Querschnittansicht des Y-förmigen Verbindungsstückes, das zur Kopplung von Verdampfungszelle und *halo*-FAPA im Falle der ED-*halo*-FAPA-OES-Experimente verwendet wurde. ....118
- Abbildung 4.11:** Exemplarisches Schema zur Erzeugung einer Regressionsgerade (rote Linie) auf Basis eines transienten Signals mit Hilfe der ED-*halo*-FAPA-OES. Die in den Signalen (1)–(4) dargestellten Signalfächen korrespondieren mit den farblich hervorgehobenen Datenpunkten (1)–(4) der Arbeitskurve. ....121
- Abbildung 5.1:** Emissionsspektrum der He-*halo*-FAPA in einem Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 520 nm unter Indikation der jeweiligen Spezies, welche der gekennzeichneten Emissionsbande zugehörig ist. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.....128
- Abbildung 5.2:** Emissionsspektren der *halo*-FAPA ohne den Eintrag („*halo*-FAPA-Untergrund“; blaue Linie) und im Falle des Eintrags von *n*-Hexan in den Entladungsbereich der *halo*-FAPA (rote Linie). Die Spektralbereiche der im Rahmen dieser Arbeit analytisch genutzten Banden von CH und C<sub>2</sub> unter Angabe des zugrundeliegenden Termüberganges sind durch eingefärbte Flächen (CH: blau; C<sub>2</sub>: grün) indiziert. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.....129
- Abbildung 5.3:** *halo*-FAPA-Emissionsspektrum in einem Spektralbereich zwischen 428,0 nm und 432,0 nm ohne den Eintrag („*halo*-FAPA-Untergrund“; blau) und im Falle des Eintrags von *n*-Hexan in die Entladungszone (rot). Die im letztgenannten Spektrum erkennbaren Linien gehören zur Sequenz  $\Delta v = 0$  ((0–0)-Bande) des Systems  $A^2\Delta - X^2\Pi$  von CH; der Bandenkopf liegt bei einer Wellenlänge von 431,265 nm. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen.....131
- Abbildung 5.4:** *halo*-FAPA-Emissionsspektrum in einem Spektralbereich zwischen 513,0 nm und 516,75 nm ohne den Eintrag („*halo*-FAPA-Untergrund“; blau) und im Falle des Eintrags von *n*-Hexan in die Entladungszone (rot). Die im letztgenannten Spektrum erkennbaren Linien gehören zur Sequenz  $\Delta v = 0$  im SWAN-System  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$  von C<sub>2</sub>; der Bandenkopf liegt bei 516,554 nm und entspricht dem (0–0)-Übergang in der Sequenz. Für eine Übersicht der verwendeten Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen. ....132

- Abbildung 5.5:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) im Falle der Bestimmung von *n*-Hexan, Cyclohexen und Benzol unter Observation verschiedener Wellenlängen. CH: 431,265 nm ( $A^2\Delta-X^2\Pi$ ; blau); C<sub>2</sub>: 516,554 nm ( $d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ; orange). Für eine Übersicht der verwendeten Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen. .... 133
- Abbildung 5.6:** Reaktionsschemata der Bildung von sechs CH- (links) und drei C<sub>2</sub>-Radikalen (rechts) ausgehend von *n*-Hexan. .... 134
- Abbildung 5.7:** Reaktionsschema zur Bildung eines Methyl- und eines Ethylradikals ausgehend von *n*-Hexan unter farblicher Indizierung der an der Spaltung beteiligten C-C-Bindungen im Zuge der Herauslösung des jeweiligen Radikals (blau: Methylradikal; rot: Ethylradikal). .... 135
- Abbildung 5.8:** Mikroskopische Aufnahme der inneren Kapillare mit Kohlenstoffablagerungen, die infolge des Eintrags gasförmiger organischer Substanzen in die Entladungszone der *halo*-FAPA auftraten. Der Bildausschnitt zeigt das plasmaseitige Ende der inneren Kapillare. .... 138
- Abbildung 5.9:** Mikroskopische Aufnahmen der inneren Kapillare vor Beginn (oben) und nach Beendigung (unten) der Aerosol-assistierten Kapillarreinigung. .... 140
- Abbildung 5.10:** Signalintensität unter Observation der Emissionswellenlänge 516,554 nm (C<sub>2</sub>;  $d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ) in Abhängigkeit des zeitlichen Verlaufs der Aerosol-assistierten Reinigung. Die vertikale, gestrichelte rote Linie markiert den zeitlichen Beginn der Aerosol-assistierten Reinigung; die horizontale, gestrichelte rote Linie repräsentiert die Signalintensität auf der betrachteten Linie vor Belegung der Kapillaren mit Kohlenstoff. .... 141
- Abbildung 5.11:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 7$ ) für *n*-Hexan nach mechanischer und Aerosol-assistierter Reinigung der Kapillaren (orange Balken). Die gestrichelte rote Linie repräsentiert die mittlere erzielbare Empfindlichkeit ( $n = 7$ ) und die durchgezogenen roten Linien repräsentieren die zugehörige obere und untere Fehlergrenze der Standardabweichung vor der Reinigung. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen. .... 142
- Abbildung 5.12:** Erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 7$ ) der ED-*halo*-FAPA-OES in Abhängigkeit verschiedener in die Verdampfungszelle eingebrachter Kohlenstoffmengen an *n*-Hexan. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen. .... 144
- Abbildung 5.13:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erhaltene transiente Signale, die mit dem Eintrag verschiedener Analytmengen an *n*-Hexan – bezogen auf die Kohlenstoffmenge – korrespondieren. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen. .... 145
- Abbildung 5.14:** Auftragung des für die lineare Regression bei der ED-*halo*-FAPA-OES nutzbaren Anteils der Gesamtsignalfäche und der Startmenge zu Beginn des exponentiellen Abfalls  $m_{\text{Beginn, ED}}$  in Abhängigkeit der in die Verdampfungszelle eingebrachten Analytmenge ( $n = 3$ ); die bezeichneten Mengen beziehen sich auf die Kohlenstoffmenge. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen. .... 147
- Abbildung 5.15:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erhaltene transiente Signale für *n*-Hexan im Falle verschiedener Trägergasflussraten. Die *make-up*-Gasflussrate wurde so angepasst, dass die

Gesamtflussrate aus Träger- und *make-up*-Gasflussrate stets bei  $620 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  lag. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen. ....149

**Abbildung 5.16:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten und nutzbarer Anteil der Gesamtfläche des transienten Signals ( $n = 3$ ) unter Variation der Trägergasflussrate im Falle des Eintrags von  $54 \mu\text{g}$ , bezogen auf die Kohlenstoffmenge an *n*-Hexan. Die *make-up*-Gasflussrate wurde so angepasst, dass die Gesamtflussrate aus Träger- und *make-up*-Gasflussrate bei  $620 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  lag. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen. ....150

**Abbildung 5.17:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) im Falle des Eintrags verschiedener Kohlenstoffmengen an *n*-Hexan unter Nutzung von Verdampfungszellen mit unterschiedlichen nominellen Volumina. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen. ....152

**Abbildung 5.18:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES zu Beginn des Verdünnungsprozesses innerhalb des Kolbens vorliegende Kohlenstoffmasse (oben) und der korrespondierende nutzbare Anteil der Gesamtsignalfäche (unten) in Abhängigkeit der gesamten in den Kolben eingebrachten Kohlenstoffmenge unter Nutzung verschiedener Kolbenvolumina ( $n = 3$ ). Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen. ....154

**Abbildung 5.19:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erhaltene transiente Signale im Falle des Eintrags von  $54 \mu\text{g}$  *n*-Hexan unter Verwendung von Verdampfungszellen mit unterschiedlichen nominellen Volumina. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen. ....155

**Abbildung 5.20:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) für *n*-Hexan unter Verwendung zweier *make-up*-Gasflussraten. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen. ....157

**Abbildung 5.21:** Darstellung der mit den *make-up*-Gasflussraten von  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  und  $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  korrespondierenden transienten Signale unter Einbeziehung von Fotos, welche die Entladung im Falle beider Flussraten zu unterschiedlichen Zeitpunkten abbilden: (1) 20 Sekunden vor, (2) sechs Sekunden nach, (3) 50 Sekunden nach, (4) 70 Sekunden und (5) 90 Sekunden nach dem Eintrag von *n*-Hexan. Die farblich hervorgehobenen Flächen repräsentieren die Standardabweichung der Signalintensität auf der Basis von fünf Messungen. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen. ....159

**Abbildung 5.22:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) für *n*-Hexan in Abhängigkeit der Stromstärke. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen. ....162

**Abbildung 5.23:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) bei der Bestimmung von *n*-Hexan unter Variation der Länge der inneren Kapillare mit Bezug zu Tabelle 5.1. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 4.7 sowie 4.11 verwiesen. ....164

**Abbildung 5.24:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erhaltener Spannungs-Zeit-Verlauf ( $n = 3$ ) und das zugehörige transiente Signal im Falle des Eintrags von 54  $\mu\text{g}$  Kohlenstoff – bezogen auf *n*-Hexan – in die Entladungszone. Der Probeneintrag erfolgte bei einem Abszissenwert von 30 Sekunden. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabelle 5.2 verwiesen..... 167

**Abbildung 5.25:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) unter Observation einer Emissionswellenlänge von 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) für verschiedene Analyten und deren C/H-Verhältnisse: 1) *n*-Pentan; 2) *n*-Hexan; 3) *n*-Heptan; 4) *n*-Octan; 5) 1-Penten; 6) 1-Hexen; 7) 1-Hepten; 8) Cyclohexan; 9) 1-Heptin; 10) 1-Hexin; 11) Cyclohexen; 12) 1,5-Hexadien; 13) 1-Pentin; 14) 1,4-Cyclohexadien; 15) Toluol; 16) Benzol. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabelle 5.2 verwiesen..... 170

**Abbildung 5.26:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) unter Observation einer Emissionswellenlänge von 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) und C/H-Verhältnisse für *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Octan. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabelle 5.2 verwiesen..... 172

**Abbildung 5.27:** Strukturformeln von *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Octan unter farblicher Markierung der Ethylengruppen..... 174

**Abbildung 5.28:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) unter Observation einer Emissionswellenlänge von 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) und C/H-Verhältnisse für *n*-Hexan, 1-Hexen, 1,5-Hexadien, Cyclohexan, Cyclohexen und 1,4-Cyclohexadien. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabelle 5.2 verwiesen..... 176

**Abbildung 5.29:** Mögliche Fragmentierungsrouten von Cyclohexan und *n*-Hexan unter farblicher Markierung der zu spaltenden C-C-Einfachbindungen..... 178

**Abbildung 5.30:** Mögliche Fragmentierungsrouten von 1-Hexen unter farblicher Markierung der zu spaltenden C-C-Einfachbindung (Reaktionsschema 1)–3)).<sup>[444]</sup> Die Spaltung endständiger C-C-Bindungen, in deren Zuge sich ein Methylradikal bilden würde, wurde nicht berücksichtigt. Auf die Darstellung weiterführender Fragmentierungsschritte zur Bildung von  $C_2$  wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet..... 179

**Abbildung 5.31:** Mögliche Fragmentierungsrouten von 1,5-Hexadien unter farblicher Markierung der zu spaltenden C-C-Einfachbindungen (Reaktionsschema 1) und 2)).<sup>[444]</sup> Auf die Darstellung weiterführender Fragmentierungsschritte zur Bildung von  $C_2$  wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet..... 179

**Abbildung 5.32:** Mögliche Fragmentierungsrouten von Cyclohexen unter farblicher Markierung der zu spaltenden C-C-Einfachbindungen (Reaktionsschema 1)–3)).<sup>[444]</sup> Auf die Darstellung weiterführender Fragmentierungsschritte zur Bildung von  $C_2$  wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet..... 180

**Abbildung 5.33:** Mögliche Fragmentierungsrouten von 1,4-Cyclohexadien unter farblicher Markierung der zu spaltenden C-C-Einfachbindung..... 181

**Abbildung 5.34:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten ( $n = 3$ ) unter Observation einer Emissionswellenlänge von 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ) und C/H-Verhältnisse für *n*-Pentan, 1-Penten, 1-Pentin, *n*-Hexan, 1-Hexen, 1-Hexin, *n*-Heptan, 1-Hepten und 1-Heptin.

- Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabelle 5.2 verwiesen. ....183
- Abbildung 5.35:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Wasserstoffsättigung der terminalen C–C-Bindung und der im Zuge der C<sub>2</sub>-Bildung zu spaltenden C–H-Bindungen am Beispiel von *n*-Hexan, 1-Hexen und 1-Hexin. ....184
- Abbildung 5.36:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten (*n* = 3) unter Observation einer Emissionswellenlänge von 516,554 nm (C<sub>2</sub>; *d*<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>–*a*<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) und C/H-Verhältnisse für 1,4-Cyclohexadien, Benzol und Toluol. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabelle 5.2 verwiesen. ....186
- Abbildung 5.37:** Mögliche Fragmentierungsrouten zur Bildung von drei C<sub>2</sub>-Radikalen aus einem Benzol-Molekül.<sup>[444]</sup>.....187
- Abbildung 5.38:** Mögliche Fragmentierungsrouten zur Bildung von drei C<sub>2</sub>-Radikalen aus einem 1,4-Cyclohexadien-Molekül.<sup>[444]</sup> .....187
- Abbildung 5.39:** Thermische [2+2+2]-Cycloreversion von Benzol zur Bildung dreier Acetylen-Moleküle sowie anschließender Dehydrierung hin zu drei C<sub>2</sub>-Molekülen.<sup>[444]</sup>.....188
- Abbildung 5.40:** Mögliche Fragmentierungsrouten zur Bildung von drei C<sub>2</sub>-Radikalen ausgehend von einem Toluol-Molekül am Beispiel einer benzylyischen C–H-Abstraktion.<sup>[444]</sup>.....190
- Abbildung 5.41:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erhaltene transiente Signale nach Einbringung von *n*-Hexan, 1-Hepten, Toluol, sowie eines aus den drei zuvor genannten Analyten bestehenden Gemisches in die Entladungszone der *halo*-FAPA unter Observation einer Emissionswellenlänge von 516,554 nm (C<sub>2</sub>; *d*<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>–*a*<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>). Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabelle 5.2 verwiesen.....199
- Abbildung 5.42:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten (*n* = 3) unter Observation einer Emissionswellenlänge von 516,554 nm (C<sub>2</sub>; *d*<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>–*a*<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) für verschiedene Analyten und deren Siedetemperaturen: 1) 1-Penten; 2) *n*-Pentan; 3) 1-Pentin; 4) 1,5-Hexadien; 5) 1-Hexen; 6) *n*-Hexan; 7) 1-Hexin; 8) Benzol; 9) Cyclohexan; 10) Cyclohexen; 11) 1,4-Cyclohexadien; 12) 1-Hepten; 13) *n*-Heptan; 14) 1-Heptin; 15) Toluol; 16) *n*-Octan. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des ED-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabelle 5.2 verwiesen.....201
- Abbildung 5.43:** Mittels GC-*halo*-FAPA-OES erhaltene Chromatogramme der Trennung eines Substanzgemisches, bestehend aus Benzol, Cyclohexen, 1-Heptin, Toluol und *n*-Octan in *n*-Hexan (10 % v/v) bei verschiedenen Trägergasflussraten. Heizrampe: 15 °C · min<sup>-1</sup>. Für eine Übersicht der weiteren GC- sowie *halo*-FAPA-seitigen Betriebsparameter wird auf die Tabelle 4.7 (Kapitel 4.3.1) verwiesen. ....207
- Abbildung 5.44:** Mittels GC-*halo*-FAPA-OES erhaltene Chromatogramme der Trennung eines Gemisches aus Benzol, Cyclohexen, 1-Heptin, Toluol und *n*-Octan in *n*-Hexan (10 % v/v) bei verschiedenen Heizraten. Für eine Übersicht der GC- sowie *halo*-FAPA-seitigen Betriebsparameter wird auf die Tabelle 4.7 (Kapitel 4.3.1) verwiesen. ....209
- Abbildung 5.45:** Mittels GC-*halo*-FAPA-OES erhaltene Arbeitskurven und Regressionsgeraden (*n* = 3) für (A) Benzol, (B) Cyclohexen, (C) Toluol und (D) *n*-Octan. Die Kohlenstoffmengen beziehen sich auf die in das GC-System eingebrachten Mengen des jeweiligen Analyten. Für eine

Übersicht der GC- sowie *halo*-FAPA-seitigen Betriebsparameter wird auf die Tabellen 5.13 und 5.17 verwiesen..... 212

**Abbildung 5.46:** *halo*-FAPA-Emissionsspektrum in einem Spektralbereich zwischen 385,2 nm und 388,8 nm ohne den Eintrag und im Zuge des Eintrags von Cyclohexylamin in die Entladungszone. Die markierte Emissionslinie bei einer Wellenlänge von 387,193 nm repräsentiert die Wellenlänge, welche im Rahmen des Vergleichs mit der Emissionslinie bei 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ) herangezogen wurde. Für eine Übersicht der Betriebsparameter des GC-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 5.13 sowie 5.17 verwiesen..... 216

**Abbildung 5.47:** Molekülstrukturformeln der mittels GC-*halo*-FAPA-OES untersuchten Analyten Benzol, Pyridin, Cyclohexan und Cyclohexylamin. Stickstoffatome oder stickstoffhaltige Molekülgruppen sind rot markiert ..... 217

**Abbildung 5.48:** Mittels GC-*halo*-FAPA-OES erzielbare S/U-Verhältnisse ( $n = 5$ ) für Benzol, Cyclohexan, Pyridin und Cyclohexylamin unter Observation der Wellenlängen von 516,554 nm (blau) und 387,193 nm (orange). Für eine Übersicht der Betriebsparameter des GC-*halo*-FAPA-OES-Systems wird auf die Tabellen 5.13 sowie 5.17 verwiesen..... 217

## A2 Tabellen

**Tabelle 4.1:** Im Rahmen der praktischen Arbeiten verwendete Gase und Chemikalien unter Angabe der Reinheit, der *Chemical Abstracts Service* (CAS)-Nummer und des Herstellers. .... 96

**Tabelle 4.2:** Im Rahmen der praktischen Arbeiten verwendete Geräte und Bauteile unter Angabe relevanter Kenndaten und der Herstellerbezeichnung..... 98

**Tabelle 4.3:** Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Software unter Angabe des Verwendungszwecks und des Herstellers..... 100

**Tabelle 4.4:** Stammlösung zur Herstellung der in Tabelle 4.5 angegebenen Standardlösungen. .... 112

**Tabelle 4.5:** Zur Kalibration der GC-*halo*-FAPA-OES verwendete Standardlösungen, die aus der Stammlösung mit den in Tabelle 4.4 aufgeführten Analytkonzentrationen hergestellt wurden. 1-Heptin diente als interner Standard und wurde den jeweiligen Standardlösungen zugesetzt.. 113

**Tabelle 4.6:** Probenlösung zur Bestimmung der mittels GC-*halo*-FAPA-OES erzielbaren WFR für Cyclohexen, Benzol, Toluol und *n*-Octan. .... 113

**Tabelle 4.7:** Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Betriebsparameter der GC-*halo*-FAPA-OES. .... 114

**Tabelle 4.8:** Werte der Längenparameter *A*, *B*, *C*, *D* und *E* des jeweiligen Kolbens unter Angabe des Nennvolumens  $V_{Nenn}$  und des mit Hilfe von Gleichung (4.8) berechneten Volumens  $V_C$  mit Bezug zu Abbildung 4.9..... 117

**Tabelle 4.9:** Parameter, die zur Berechnung der Kohlenstoffmasse im Falle der aufgeführten Analyten herangezogen wurden<sup>[428]</sup>, sowie die zugehörige Kohlenstoffkonzentration  $\beta_{C, Analyt}$ . 119

- Tabelle 4.10:** Volumina und korrespondierende, mit Hilfe von Gleichung (4.6) berechnete absolute Kohlenstoffmassen an *n*-Hexan, welche für die ED-*halo*-FAPA-OES-Experimente relevant waren.....120
- Tabelle 4.11:** Betriebsparameter der ED-*halo*-FAPA-OES unter Angabe der für die Probenzuführung relevanten Parameter sowie spektroskopischer Kenndaten. Für eine Übersicht *halo*-FAPA-seitiger Betriebsparameter wird auf die Tabelle 4.7 verwiesen.....123
- Tabelle 4.12:** Für die Aerosol-assistierte Kapillarreinigung gewählte Betriebsparameter.....124
- Tabelle 5.1:** Entladungslängen  $l_D$ , -volumina  $V_D$  und die mit den jeweiligen Werten korrespondierende Plasmaleistungsdichte  $\Phi_P$  für innere Kapillaren mit Längen von 25,0 mm, 27,0 mm und 29,0 mm.....163
- Tabelle 5.2:** Für *n*-Hexan optimierte apparative Parameter und Betriebsbedingungen der ED-*halo*-FAPA-OES unter Observation der Emissionswellenlänge von 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ).  
.....166
- Tabelle 5.3:** Im Rahmen der chemischen Charakterisierung der *halo*-FAPA untersuchte Analyten, deren C/H-Verhältnisse und die mit jedem Analyten korrespondierenden, in die Verdampfungszelle eingebrachten Kohlenstoffmengen; Emissionswellenlänge: 516,554 nm ( $C_2; d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ).....171
- Tabelle 5.4:** Summenformeln und C/H-Verhältnisse von *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Octan sowie die Zahl zu spaltender C-C-Bindungen  $N_{C-C}$  und generierbarer  $C_2$ -Moleküle  $NC_2$ . Darüber hinaus sind die Energiebeträge zur Freisetzung der entsprechenden Zahl an  $C_2$ -Radikalen  $\Delta E_f, C_2$  für die aufgeführten Analyten angegeben. ....173
- Tabelle 5.5:** Summenformeln, C/H-Verhältnisse sowie prozentuale Anteile der C-C-Doppelbindungen in Relation zur Gesamtzahl aller C-C-Bindungen im Falle der Analyten *n*-Hexan, 1-Hexin, 1,5-Hexadien, Cyclohexan, Cyclohexen und 1,4-Cyclohexadien.....176
- Tabelle 5.6:** Summenformeln und C/H-Verhältnisse der Analyten *n*-Pentan, 1-Penten, 1-Pentin, *n*-Hexan, 1-Hexen, 1-Hexin, *n*-Heptan, 1-Hepten und 1-Heptin.....182
- Tabelle 5.7:** Summenformeln, C/H-Verhältnisse und C-C-Doppelbindungsanteile von 1,4-Cyclohexadien, Benzol und Toluol; die Berechnung des C-C-Doppelbindungsanteils im Falle von Benzol und Toluol beruht auf der Annahme, dass die Hälfte der innerhalb des aromatischen Systems enthaltenen numerischen C-C-Bindungen Doppelbindungscharakter aufweisen.....185
- Tabelle 5.8:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare WFR ( $n = 3$ ) für *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Octan (Kapitel 5.1.5.1, C-C-Kettenlänge) unter Anwendung einer Kreuzkalibrationsstrategie. In der ersten Tabellenspalte von links sind die quantifizierten Analyten aufgeführt; in der zweiten Tabellenzeile von oben sind die Analyten angegeben, deren aus der Regression hervorgehende Kalibrierdaten zur Analytquantifizierung verwendet wurden.  
.....193
- Tabelle 5.9:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare WFR ( $n = 3$ ) für *n*-Hexan, 1-Hexen, 1,5-Hexadien, Cyclohexan, Cyclohexen und 1,4-Cyclohexadien (Kapitel 5.1.5.2, C-C-Doppelbindungszahl und Molekülgeometrie) unter Anwendung einer Kreuzkalibrationsstrategie. In der ersten Tabellenspalte von links sind die quantifizierten Analyten aufgeführt; in der zweiten

Tabellenzeile von oben sind die Analyten angegeben, deren aus der Regression hervorgehende Kalibrierdaten zur Analytquantifizierung verwendet wurden..... 194

**Tabelle 5.10:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare WFR ( $n = 3$ ) für *n*-Pentan, 1-Penten, 1-Pentin, *n*-Hexan, 1-Hexen, 1-Hexin, *n*-Heptan, 1-Hepten und 1-Heptin (Kapitel 5.1.5.4, C–C-Bindungstyp) unter Anwendung einer Kreuzkalibrationsstrategie. In der ersten Tabellenspalte von links sind die quantifizierten Analyten aufgeführt; in der zweiten Tabellenzeile von oben sind die Analyten angegeben, deren aus der Regression hervorgehende Kalibrierdaten zur Analytquantifizierung verwendet wurden..... 196

**Tabelle 5.11:** Mittels ED-*halo*-FAPA-OES erzielbare WFR ( $n = 3$ ) für 1,4-Cyclohexadien, Benzol und Toluol (Kapitel 5.1.5.5, aromatischer Charakter) unter Anwendung einer Kreuzkalibrationsstrategie. In der ersten Tabellenspalte von links sind die quantifizierten Analyten aufgeführt; in der zweiten Tabellenzeile von oben sind die Analyten angegeben, deren aus der Regression hervorgehende Kalibrierdaten zur Analytquantifizierung herangezogen wurden..... 197

**Tabelle 5.12:** Im Rahmen der chemischen Charakterisierung der ED-*halo*-FAPA-OES untersuchte Analyten und deren Siedetemperaturen  $\vartheta_B^{[428]}$ ; Emissionswellenlänge: 516,554 nm ( $C_2$ ;  $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ )..... 202

**Tabelle 5.13:** Betriebsparameter der *halo*-FAPA-OES zur gaschromatographischen Trennung und emissionsspektrometrischen Detektion von sechs kohlenwasserstoffbasierten Analyten. 205

**Tabelle 5.14:** Siedepunkte  $\vartheta_B$  der mittels GC-*halo*-FAPA-OES untersuchten Komponenten *n*-Hexan, Benzol, Cyclohexen, 1-Heptin, Toluol und *n*-Octan.<sup>[428]</sup>..... 206

**Tabelle 5.15:** Brutto-Retentionszeiten von *n*-Octan  $t_{R, n-Octan}$  in Abhängigkeit der verwendeten Trägergasflussrate..... 208

**Tabelle 5.16:** Brutto-Retentionszeiten von *n*-Octan  $t_{R, n-Octan}$  in Abhängigkeit der verwendeten Heizrate ..... 209

**Tabelle 5.17:** GC-seitige Betriebsbedingungen der GC-*halo*-FAPA-OES zur Trennung und Detektion von *n*-Hexan, Benzol, Cyclohexen, 1-Heptin, Toluol und *n*-Octan..... 211

**Tabelle 5.18:** Mittels GC-*halo*-FAPA-OES erzielbare Empfindlichkeiten, Nachweisgrenzen (LOD) und lineare Arbeitsbereiche (LR) für Benzol, Cyclohexen, Toluol und *n*-Octan..... 213

**Tabelle 5.19:** Mittels GC-*halo*-FAPA-OES erzielbare WFR im Zuge der Quantifizierung von Benzol, Cyclohexen, Toluol und *n*-Octan unter Verwendung von 1-Heptin als internem Standard..... 214

**Tabelle 5.20:** Mittels TCD, FID und *halo*-FAPA-OES erzielbare LR und LOD sowie deren Einsatzbereiche. Der Exponent  $x$  repräsentiert die Größenordnung, über den sich der lineare Arbeitsbereich – bezogen auf die in das GC-System eingebrachte Analytmasse – erstreckt..... 220

### A 3 Kontaktdaten

[REDACTED]



## A 5 Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Sven Marian Winkler, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und nur die ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Ich versichere, dass wortwörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut eindeutig kenntlich gemacht wurde.

---

(Ort, Datum)

---

(Unterschrift)