

Eine neuartige Metallelektrode als Alternative zur Quecksilberelektrode

Galinstan in der Voltammetrie

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Hanan Channaa, geb. Zeyat
aus Berlin

Mai 2008

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Surmann

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Rühl

Disputation am 07.08.2008

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 2003 bis Mai 2008 am Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin im Arbeitskreis Pharmazeutische Chemie von Herrn Prof. Dr. J.P. Surmann angefertigt.

Herrn Prof. Dr. J. P. Surmann danke ich für den mir gewährten Freiraum bei der Wahl des Themas und der Durchführung der Arbeit, sowie für seine stete Diskussionsbereitschaft.

Bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich mich für das nette und freundschaftliche Arbeitsklima bedanken. Besonders danken möchte ich Herrn Dr. Peter Witte und Herrn Carsten Gruhne für die Durchsicht der Arbeit. Frau Rita Falkenbach danke ich für die Hilfe bei der Einarbeitung in die Technik der Polarographie und Voltammetrie.

Herrn Dipl.-Chem. Heribert Schmitt und Frau Marion Alt von der Geratherm Medical AG danke ich für die stete Kooperationsbereitschaft und die freundliche Bereitstellung von Galinstan.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. W. Bohne vom HMI Berlin bedanken, der mir ermöglicht hat, ERDA-Messungen durchzuführen.

Herrn Dr. Esser und Frau Dipl.-Chem. H. Stephanowitz von der ISAS danke ich für die Durchführung der ICP-MS- und Laserablationsmessungen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mein Studium ermöglichten, es mit viel Interesse verfolgten und mich in jeder Lage unterstützten und aufmunterten. Meinen beiden Brüdern möchte ich ebenfalls danken.

Meinem Mann danke ich für das entgegengebrachte Verständnis. Meiner Tochter Hiyam verdanke ich schöne und ablenkende Spielstunden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielstellung	1
1.1. Definition der Polarographie/ Voltammetrie	1
1.2. Anwendung in der Analytik und Vergleich mit anderen instrumentell-analytischen Methoden	1
1.3. Die Elektrodenproblematik.....	3
1.4. Zielstellung	5
2. Theoretischer Teil.....	6
2.1.1. Geschichte der Polarographie/ Voltammetrie	6
2.1.2. Messprinzip der Polarographie/ Voltammetrie	7
2.1.3. Vorgänge an der Elektrodenoberfläche.....	7
2.2. Entwicklung voltammetrischer Methoden	9
2.2.1. Puls-Methoden	9
2.2.1.1. Differentielle Puls-Voltammetrie	10
2.2.1.2. Square Wave Voltammetrie	11
2.2.2. Cyclische Voltammetrie (CV).....	12
2.2.3. Wechselstromvoltammetrie (ACV)	13
2.2.4. Elektrochemische Stripping-Verfahren.....	14
2.2.4.1. Anodische Stripping Voltammetrie (ASV)	16
2.2.4.2. Adsorptions-Stripping Voltammetrie (AdSV)	18
2.2.5. Zusammenfassung der voltammetrischen Methoden.....	19
2.3. Entwicklung voltammetrischer Arbeitselektroden.....	20
2.3.1. Entwicklung voltammetrischer Hg-Elektroden.....	21
2.3.2. Entwicklung alternativer Elektroden.....	22
2.4. Zur Toxizität von Quecksilber	27
2.5. Entscheidung für eine flüssige Legierung als Arbeitselektrode - ein Lösungsansatz	30
2.5.1. Geratherm und Galinstan	30
2.5.2. Eigenschaften des Galinstans	31

2.6. Instrumentell-analytische Untersuchungen an Galinstan	33
2.6.1. Grundlagen des ERDA-Experiments	34
2.6.1.1. Aufbau des ERDA-Messplatzes	36
2.6.1.2. Datenerfassung und Datenauswertung	37
2.6.2. Grundlagen des LA-ICP-MS-Experiments	38
2.6.2.1. Grundlagen des ICP-MS	39
2.6.2.2. Grundlagen der Laserablation	42
3. Ergebnisse und Diskussion.....	45
3.1. Voltammetrische Aufnahme von Grundströmen	45
3.1.1. Grundströme im Acetatpuffer	46
3.1.2. Grundströme im Phosphatpuffer	48
3.1.3. Grundströme im Britton-Robinson-Puffer pH= 3.0	49
3.1.4. Grundströme im Ammoniumpuffer pH= 10.0	50
3.1.5. Grundströme im Boratpuffer pH= 11.5.....	51
3.1.6. Grundströme im Oxalatpuffer	52
3.1.7. Grundströme in 0.1 M Kaliumnitrat-Lösung	53
3.1.8. Grundströme in 0.1 M Kaliumthiocyanat-Lösung	54
3.1.9. Grundströme in 0.01 M Salzsäure.....	55
3.1.10. Grundströme in 0.02 M Natronlauge	56
3.1.11. Zusammenfassung der Ergebnisse zur	
Grundstromuntersuchung	57
3.2 Optimierung der Messparameter anhand von statistischer Versuchsplanung (factorial design)	57
3.3.Voltammetrische Bestimmung von Metallkationen.....	60
3.3.1. Allgemeines.....	60
3.3.2. Kupfer.....	60
3.3.2.1. Voltammetrische Bedingungen für Kupfer	61
3.3.2.2. Diskussion der Ergebnisse der Kupferuntersuchung	61
3.3.3.Cadmium	63
3.3.3.1. Voltammetrische Bedingungen für Cadmium.....	64
3.3.3.2. Diskussion der Ergebnisse der Cadmiumuntersuchung ...	64

3.3.4. Blei	69
3.3.4.1. Voltammetrische Bedingungen für Blei.....	69
3.3.4.2. Diskussion der Ergebnisse der Bleiuntersuchung	70
3.3.4.3. Simultanbestimmung von Pb und Cd.....	75
3.3.4.4. Diskussion der Ergebnisse der Simultanbestimmung	75
3.3.5. Zink	79
3.3.5.1. Diskussion der Ergebnisse der Zinkuntersuchung	79
3.3.6. Antimon.....	79
3.3.6.1. Voltammetrische Bedingungen für Antimon	79
3.3.6.2. Diskussion der Ergebnisse der Antimonuntersuchung.....	80
3.3.7. Bismut	82
3.3.7.1. Voltammetrische Bedingungen für Bismut.....	82
3.3.7.2. Diskussion der Ergebnisse der Bismutuntersuchung	83
3.3.8. Thallium	86
3.3.8.1. Voltammetrische Bedingungen für Thallium.....	87
3.3.8.2. Diskussion der Ergebnisse der Thalliumuntersuchung	87
3.3.9. Nachweis der Galinstan-Legierungskomponenten.....	88
3.3.9.1. Allgemeines.....	88
3.3.9.2. Voltammetrische Bedingungen	89
3.3.9.3. Gallium - Diskussion der Ergebnisse	89
3.3.9.4. Indium - Diskussion der Ergebnisse.....	89
3.3.9.5. Zinn - Diskussion der Ergebnisse.....	92
3.3.10. Quecksilber.....	93
3.3.10.1. Voltammetrische Bedingungen für Quecksilber	93
3.3.10.2. Diskussion der Ergebnisse der Hg-Untersuchung.....	94
3.3.11. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	95
3.3.11.1. Kathodische Verschiebung des Peakpotentials	
gegenüber der Messung mit konventionellen Hg-Elektroden.....	96
3.3.11.2. Geringere Empfindlichkeit.....	96
3.3.11.3. Erste Messung - stromstärkste Messung	97
3.3.11.4. Reproduzierbare Peakpotentiale - nicht-reproduzierbare...	

Peakhöhen	97
3.3.11.5. Anodische Peakverschiebung durch mehrere Effekte....	98
3.4. Voltammetrische Untersuchung ausgewählter Arzneistoffe.....	100
3.4.1. Benzodiazepine - eine Einführung	100
3.4.1.1 Voltammetrische Bestimmung von Chlordiazepoxid	103
3.4.1.1.1. Einführung zum Chlordiazepoxid.....	103
3.4.1.1.2. Voltammetrische Theorie des Chlordiazepoxids	104
3.4.1.1.3. Bedingungen bei der voltamm. Untersuchung...	105
3.4.1.1.4. Diskussion der Ergebnisse	105
3.4.1.2. Voltammetrische Bestimmung von Nitrazepam	108
3.4.1.2.1. Einführung zum Nitrazepam	108
3.4.1.2.2. Voltammetrische Theorie des Nitrazepams	109
3.4.1.2.3. Bedingungen bei der voltamm. Untersuchung...	110
3.4.1.2.4. Diskussion der Ergebnisse	110
3.4.1.3. Voltammetrische Bestimmung von Diazepam.....	111
3.4.1.3.1. Einführung zum Diazepam.....	111
3.4.1.3.2. Voltammetrische Theorie des Diazepams.....	112
3.4.1.3.3. Bedingungen bei der voltamm. Untersuchung...	112
3.4.1.3.4. Diskussion der Ergebnisse	113
3.4.2. Zusammenfassung zur voltammetrischen	
Untersuchung von 1,4-Benzodiazepinen.....	114
3.4.3. Voltammetrische Bestimmung von Nitrofurantoin.....	114
3.4.3.1. Einführung zum Nitrofurantoin.....	114
3.4.3.2. Voltammetrische Theorie des Nitrofurantoins	115
3.4.3.3. Bedingungen bei der voltammetrischen Untersuchung..	116
3.4.3.4. Diskussion der Ergebnisse	116
3.4.4. Voltammetrische Bestimmung von Phenazopyridin.....	118
3.4.4.1. Einführung zum Phenazopyridin.....	118
3.4.4.2. Voltammetrische Theorie des Phenazopyridins	118
3.4.4.3. Bedingungen bei der voltammetrischen Untersuchung..	118
3.4.4.4. Diskussion der Ergebnisse	119

3.4.4.5. Zusammenfassung zur voltammetrischen Untersuchung.....	
von Nitrofurantoin und Phenazopyridin.....	120
3.4.5. Voltammetrische Bestimmung von Menadion.....	121
3.4.5.1. Einführung zum Menadion.....	121
3.4.5.2. Voltammetrische Theorie des Menadions.....	121
3.4.5.3. Bedingungen bei der voltammetrischen Untersuchung..	122
3.4.5.4. Diskussion der Ergebnisse	122
3.4.5.5. Zusammenfassung zur voltammetrischen Untersuchung.....	
eines 1,4-Naphtochinons	123
3.4.6. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	124
3.5. ERDA.....	125
3.6. LA-ICP-MS	127
4. Zusammenfassung und Ausblick.....	130
4. Abstract and outlook	132
5. Experimenteller Teil.....	134
5.1. Messplatz.....	134
5.1.1. Elektroden	135
5.1.1.1. Arbeitselektrode	135
5.1.1.2. Referenzelektrode	135
5.1.1.3. Hilfselektrode	136
5.1.2. Elektrolytlösungen	137
5.1.3. Sauerstoffentfernung	137
5.1.4. Auswertung der Voltammogramme	138
5.2. Geräte.....	138
5.3. Chemikalien.....	139
5.4. Puffer und Probelösungen	140
5.5. Experimentelle Parameter.....	144
5.5.1. Voltammetrische Methoden	145
5.5.1.1. Differentielle Puls-Voltammetrie.....	145
5.5.1.2. Square Wave Voltammetrie	145
5.5.1.3. Cyclische Voltammetrie.....	146

5.5.1.4. Wechselstromvoltammetrie (AC1-Modus).....	146
5.5.1.5. Anodische Stripping-Voltammetrie	146
5.5.2. ERDA	147
5.5.3. ICP-MS.....	148
5.5.4. LA-ICP-MS	148
6. Literaturverzeichnis.....	150

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1: Europäischer Quecksilberverbrauch in Tonnen pro Jahr
- Abb. 2: Verschiedene Elektrodenmaterialien und ihre Potentialbereiche
- Abb. 3: Einer der ersten Polarographen von Heyrovský (1924)
- Abb. 4: Schema der elektrochemischen Doppelschicht
- Abb. 5: Einige voltammetrisch wichtige Elektrodenmaterialien
- Abb. 6: Aufbau der Multi-Mode-Elektrode der Metrohm AG
- Abb. 7: Beispiele leitender Polymere zur Beschichtung von CME's
- Abb. 8: globaler Hg-Kreislauf
- Abb. 9: Prinzip der ERDA-Messung
- Abb. 10: Schematischer Aufbau des ERDA-Messplatzes
- Abb. 11: Aufbau eines ELAN 6000 der Firma Perkin-Elmer
- Abb. 12: Schematischer Aufbau des Lasersamplers 320 (Perkin-Elmer)
- Abb. 13: Grundströme bei pH= 4.4 (links) und bei pH= 6.0 (rechts), DP50, 10 mV s^{-1}
- Abb. 14: 5 cyclische Grundströme pH= 4.4 (links), 100 mV s^{-1} pH= 6.0
- Abb. 15: 5 Grundströme bei pH= 4.6
- Abb. 16: 5 Grundströme im Phosphatpuffer pH= 3.0
- Abb. 17: 5 Grundströme im Phosphatpuffer pH= 7.0
- Abb. 18: 5 Grundströme im Phosphatpuffer pH= 8.6
- Abb. 19: 3 sukzessive Grundströme im Britton-Robinson-Puffer pH= 3.0
- Abb. 20: 3 sukzessive Grundströme, aufgenommen von +150 mV bis -1250 mV (rechts) und von -400 mV bis -1250 mV, DP50, 6 mV s^{-1}
- Abb. 21: 5 Grundströme im Boratpuffer pH= 11.5
- Abb. 22: 5 Grundströme im Oxalatpuffer pH= 2.0
- Abb. 23: Oxalatpuffer pH = 4.0, 2 mal 3 sukzessive Grundströme
- Abb. 24: 5 sukzessive Grundströme in 0.1 M KNO_3 -Lösung, DP50, 6 mV s^{-1}
- Abb. 25: 5 sukzessive Grundströme in 0.1 M KSCN -Lösung, aufgenommen von -100 bis -1000 mV (rechts) und von -500 bis -900 mV (links), DP60, 6 mV s^{-1}
- Abb. 26: 3 sukzessive Grundströme in 0.01 M HCl , aufgenommen von +150 bis -1100 mV (links) und von +250 bis -800 mV (rechts)
- Abb. 27: 3 sukzessive Grundströme in 0.02 M NaOH , aufgenommen von -500 bis -2000 mV (links) und von -500 bis -2100 mV
- Abb. 28: Jeweils 3 sukzessive DPV's von Cu^{2+}

- Abb. 29: ASV's von Kupfer (links: 10^{-4} M, rechts: $2 \cdot 10^{-4}$ M) bei unterschiedlicher Anreicherungszeit, Kurven von unten beginnend: Grundstrom, 90s, 180s, 270s, 360s, 450s, 540s
- Abb. 30: Abhängigkeit der Lage des Peakpotentials (links) und der Signalhöhe (rechts) von der Anreicherungsdauer bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen, $c = 10^{-4}$ M Cu^{2+} (schwarz), $c = 2 \cdot 10^{-4}$ M Cu^{2+} (rot), basierend auf Abb. 29
- Abb. 31: Typische DP Voltammogramme dreier sukzessiver Messungen von 10^{-4} M Cd^{2+} im Acetatpuffer pH= 4.6 bei U.start= -400 mV und 10 mV/s (links) und U.start= -700 mV und 2 mV/s (rechts)
- Abb. 32: Abhängigkeit des Peaklage (links) und der Peakhöhe (rechts) von verschiedenen Startpotentialen, DPV: rot, SWV: schwarz
- Abb. 33: Konzentrationsabhängige SW Voltammogramme (links) und DP Voltammogramme (rechts) bei einem langsamen Spannungsdurchlauf (2 mV/s), Kurven von unten beginnend: Grundstrom, 0.1 mM, 0.2 mM, 0.3 mM, 0.4 mM Cd^{2+} im Acetatpuffer pH= 4.6
- Abb. 34: Abhängigkeit des Peakpotentials von der Konzentration während eines schnellen Scans (links: 10 mV/s) und während eines langsamen Scans (rechts: 2 mV/s), DPV: rot, SWV: schwarz
- Abb. 35: Typisches DPASV von 10^{-6} M Cd^{2+} im Acetatpuffer pH= 4.6
- Abb.36: Abhängigkeit der Potentiallage von der Frequenz in der SWASV bei $c = 10^{-6}$ mol l^{-1} Cd^{2+} und $t_{\text{acc}} = 90$ s (links) und frequenzabhängige Messungen im Acetatpuffer pH= 4.6, Kurven von 10 Hz beginnend (unten) bis 70 Hz (oben)
- Abb. 37: Phasensensitive Wechselstromvoltammogramme einer $3.08 \cdot 10^{-5}$ molaren Cd^{2+} -Lösung im Acetatpuffer pH= 4.6
- Abb. 38: Abhängigkeit der Potentiallage (links) und der Peakhöhe (rechts) vom applizierten Phasenwinkel in der Wechselstromvoltammetrie (AC 1)
- Abb. 39: DP Voltammogramm dreier sukzessiver Messungen von 10^{-4} M Pb^{2+} im Acetatpuffer pH= 4.6 und 2 mV/s sweep (links) und typisches DPASV von 10^{-6} M Pb^{2+} (rechts)
- Abb. 40: Abhängigkeit des Peaklage (links) und der Peakhöhe (rechts) von verschiedenen Startpotentialen und unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten, DPV mit schnellem Scan (10 mV/s, schwarz) und mit langsamen Scan (2 mV/s, rot)

- Abb. 41: Konzentrationsabhängige DP Voltammogramme in unterschiedlichen Leitelektrolyten; Acetatpuffer pH= 4.4 (links), Acetatpuffer pH= 6.0 (rechts), Kurven von unten beginnend: Grundstrom, 0.25, 0.49, 0.74, (0.98, rechts) und $1.8 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$
- Abb. 42: Abhängigkeit der Peaklage (links) und der Peakhöhe (rechts) von der Konzentration an Pb^{2+} in der DPV im Acetatpuffer pH= 4.4 (schwarz) und im Acetatpuffer pH= 6.0 (rot)
- Abb. 43: Einfluss der Variation von U.ampl. auf die Höhe der Peaks bei einer Konzentration von $c= 7 \cdot 10^{-4} \text{ M Pb}^{2+}$ im Acetatpuffer pH= 6.0 (DPV), Kurven von unten beginnend: U.ampl= -10, -50, -100 mV
- Abb. 44: DPASV bei unterschiedlichen Anreicherungspotentialen U (Pb)= -532.67 mV (SDV: 6.03 mV, RSD: 1.13 %), Kurven von unten beginnend: $U_{\text{acc}} = -650, -800 \text{ mV}, -750$, Bedingungen: $c= 7.1 \cdot 10^{-5}$, $t_{\text{acc}}= 180 \text{ s}$ (links) und Abhängigkeit der Potentiallage von der Frequenz in der SWASV bei $c= 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ und $t_{\text{acc}}= 90 \text{ s}$ (rechts)
- Abb. 45: Cyclovoltammogramme dreier sukzessiver Messungen ($c= 0.5 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Pb}$, Acetatpuffer pH= 6.0) bei einem Spannungsdurchlauf von 10 mV/s (links) und 100 mV/s (rechts)
- Abb. 46: DP (links) und SW (rechts) Voltammogramme dreier sukzessiver Messungen im Acetatpuffer pH= 4.6, Konzentrationen je $10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ und Cd^{2+}
- Abb. 47: DPASV (links) und SWASV (rechts) dreier sukzessiver Messungen bei pH= 4.6 und jeweils $c= 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ und Cd^{2+}
- Abb. 48: Simultane Bestimmung von Pb (0.95 mmol l^{-1}) und Cd (0.47 mmol l^{-1}) bei pH= 4.4 (rot) und pH= 6.0 (schwarz), jeweils erster Scan
- Abb. 49: Stripping Voltammogramme von Pb^{2+} und Cd^{2+} (je $c= 10^{-6} \text{ mol/l}$) bei pH= 4.6 und unterschiedlichen Anreicherungszeiten: $t= 45 \text{ s}$ (rot) und $t= 90 \text{ s}$ (schwarz), links: DPASV, rechts: SWASV
- Abb. 50: DP Voltammogramme dreier sukzessiver Messungen bei $c= 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Sb}^{3+}$ und $U_{\text{start}}= -200 \text{ mV}$ (links) und bei $U_{\text{start}}= -100 \text{ mV}$ (rechts)
- Abb. 51: Abhängigkeit der Peaklage (links) und der Peakhöhe (rechts) von dem Startpotential in der DPV ($c= 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Sb}^{3+}$)
- Abb. 52: DPASV dreier sukzessiver Messungen bei $c= 5 \cdot 10^{-5} \text{ M Sb}^{3+}$ und $t= 90 \text{ s}$ im Acetatpuffer pH= 4.6, $U_{\text{acc}}= -800 \text{ mV}$ (links) und bei $t_{\text{acc}}= 45 \text{ s}$ (unten), $t_{\text{acc}}= 90 \text{ s}$ (Mitte), $t_{\text{acc}}= 135 \text{ s}$ (oben) und $U_{\text{acc}}= -600 \text{ mV}$ (rechts)

- Abb. 53: Auftragung des Peakpotentials gegen die Anreicherungszeit (links), Pseudovoltammogramm von $5 \cdot 10^{-5}$ M Sb^{3+} , Daten aus der DPASV bei $U_{\text{acc}} = -600$ mV
- Abb. 54: Drei sukzessive Messungen im DPV-Modus von $5 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} Bi^{3+} bei $U_{\text{start}} = 0$ V und $\text{pH} = 4.6$ (links) und von $c = 10^{-4}$ mol l^{-1} bei $U_{\text{start}} = 0$ V und Acetatpuffer $\text{pH} = 2.0$ (rechts)
- Abb. 55: Abhängigkeit der Peaklage (links) und der Peakhöhe (rechts) von Bi^{3+} vom angelegten Initialpotential
- Abb. 56: DP Voltammogramm von 10^{-4} M Bi^{3+} mit (rot) und ohne (schwarz) EDTA-Zugabe bei $\text{pH} = 2.0$ (links) und Stripping Voltammogramm (DPASV) von 10^{-6} M Bi^{3+} bei $t = 90$ s und $t = 180$ s bei $\text{pH} = 4.6$ (rechts)
- Abb. 57: DPASV von Bi^{3+} bei verschiedenen Anreicherungszeiten, Kurven von unten: 30, 45, 60, 90, 120 s für $c = 1.8 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} im Acetatpuffer $\text{pH} = 6.0$
- Abb. 58: Abhängigkeit der Peaklage (links) und der Peakhöhe (rechts) von der Anreicherungszeit für die DPASV von Bismut
- Abb. 59: Abhängigkeit der Potentiallage von der Frequenz in der SWASV bei $c = 10^{-6}$ mol l^{-1} Bi^{3+} und $t_{\text{acc}} = 90$ s und frequenzabhängige Messungen im Acetatpuffer $\text{pH} = 4.6$, Kurven von 10 Hz beginnend (unten) bis 60 Hz (oben)
- Abb. 60: Abhängigkeit der Peaklage (links) und der Peakhöhe (rechts) von dem Startpotential in der DPV ($c = 10^{-4}$ mol l^{-1} Tl^+)
- Abb. 61: Stripping Voltammogramme (DPASV) bei einer Anreicherungszeit von $t_{\text{acc}} = 45$ s (rot) und $t_{\text{acc}} = 90$ s (schwarz) (links) und normales DPV (fünf sukzessive Messungen, rechts), beide bei $c = 10^{-4}$ M Tl^+ und im Acetatpuffer $\text{pH} = 6.0$
- Abb. 62: Cyclovoltammogramm von 10^{-4} mol l^{-1} Tl^+ mit 100 mV/s
- Abb. 63: Drei sukzessive Messungen einer Lösung von $5 \cdot 10^{-6}$ M In^{3+} bei $\text{pH} = 4.6$ im DPV-Modus (links) mit Grundstrom und im SWASV-Modus (rechts) mit $f = 80$ Hz und $t = 90$ s
- Abb. 64: Frequenzabhängige Messungen in der SWASV von In^{3+} im Acetatpuffer (links), Kurven von 0 Hz beginnend (unterste Kurve) bis 70 Hz (oberste Kurve) und DPASV (rechts) von $5 \cdot 10^{-6}$ M In^{3+} bei drei verschiedenen Anreicherungszeiten: $t_{\text{acc}} = 90$ s (unten), $t_{\text{acc}} = 180$ s (Mitte), $t_{\text{acc}} = 270$ s (oben)
- Abb. 65: Abhängigkeit der Lage (links) und Höhe (rechts) des In-Peaks bei Änderung der Frequenz in der SWASV bei $c = 5 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} In^{3+} und $t_{\text{acc}} = 90$ s

- Abb. 66: CV von $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ In}^{3+}$ bei 10 mV/s
- Abb. 67: Drei sukzessive Messungen einer Lösung von $10^{-4} \text{ M Sn}^{2+}$ bei $\text{pH} = 4.6$ im DPV-Modus (links) und Darstellung der Abhängigkeit des Peakpotentials von Sn vom Startpotential (rechts)
- Abb. 68: Stripping Voltammogramme dreier sukzessiver Messungen im Acetatpuffer $\text{pH} = 4.6$, in der DPASV bei einer Konzentration von $10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ und $t_{\text{acc}} = 90 \text{ s}$ (links) und in der SWASV bei $c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$, $f = 10 \text{ Hz}$ und $t_{\text{acc}} = 90 \text{ s}$ (rechts)
- Abb. 69: CV von $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ bei 10 mV/s
- Abb. 70: DPASV von $8.25 \cdot 10^{-5} \text{ M Hg}^{2+}$ an der HGDE und im Acetatpuffer $\text{pH} = 4.4$ bei zwei Anreicherungszeiten, $t_{\text{acc}} = 180 \text{ s}$ und $t_{\text{acc}} = 900 \text{ s}$
- Abb. 71: Schema der GABA-Benzodiazepin-Koagulation am Neuron
- Abb. 72: Metabolisierung am Beispiel des Diazepams
- Abb. 73: Struktur des Chlordiazepoxids
- Abb. 74: Metabolisierung des Chlordiazepoxids
- Abb. 75: Elektrochemische Reduktion des Chlordiazepoxids
- Abb. 76: DP-Voltammogramm von 10^{-4} M Chlordiazepoxid im Acetatpuffer $\text{pH} = 4.6$
- Abb. 77: DP-Voltammogramm von 10^{-4} M Chlordiazepoxid in 0.1 M KNO_3 -Lösung
- Abb. 78: DP-Voltammogramm von $5.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Chlordiazepoxid in 0.1 M KNO_3 -Lösung
- Abb. 79: Struktur des Nitrazepams
- Abb. 80: Zersetzung des Nitrazepams
- Abb. 81: Elektrochemische Reduktion des Nitrazepams
- Abb. 82: DP Voltammogramm von 10^{-4} M Nitrazepam im Phosphatpuffer $\text{pH} = 7.0$, $U_{\text{Start}} = -400 \text{ mV}$
- Abb. 83: DP Voltammogramm zweier verschiedener Konzentrationen von Nitrazepam im Phosphatpuffer $\text{pH} = 7.0$
- Abb. 84: Abhängigkeit der Peaklage (links) und der Peakhöhe (rechts) vom Startpotential für zwei verschiedene Konzentrationen im Phosphatpuffer $\text{pH} = 7.0$, Nitrazepam-Konzentration (mol l^{-1}): 10^{-4} (schwarz), $2 \cdot 10^{-4}$ (rot)
- Abb. 85: Struktur des Diazepams
- Abb. 86: Elektrochemische Reduktion des Diazepams
- Abb. 87: DP Voltammogramm von Diazepam ($2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) in ethanolischem Acetatpuffer $\text{pH} = 4.6$, $U_{\text{Start}} = -700 \text{ mV}$

- Abb. 88: AdSV von Diazepam ($5.5 \cdot 10^{-5}$ M) im ethanolischen Acetatpuffer pH= 4.6, $U_{\text{Start}} = -600$ mV
- Abb. 89: AdSV von **28** unter gleichen Bed. wie bei Abb. 86, außer $t_{\text{acc}} = 180$ s
- Abb. 90: Struktur des Nitrofurantoins
- Abb. 91: Bildung des Nitrofurantoin-Radikalanions **30 a**
- Abb. 92: Elektrochemische Reduktion von Nitrofurantoin
- Abb. 93: DP Voltammogramm von $7 \cdot 10^{-7}$ M Nitrofurantoin in 0.1 M KNO_3 (1% DMF)
- Abb. 94: Abhängigkeit der Peakhöhe des Nitrofurantoins von der Konzentration
- Abb. 95: Struktur von Phenazopyridinhydrochlorid
- Abb. 96: Elektrochemische Reduktion von Phenazopyridinhydrochlorid
- Abb. 97: DP Voltammogramm von $6 \cdot 10^{-4}$ M Phenazopyridin HCl in 0.1 M KNO_3
- Abb. 98: DP Voltammogramm von $2 \cdot 10^{-4}$ M Phenazopyridin HCl im Phosphatpuffer pH= 8.6
- Abb. 99: Abhängigkeit der Peaklage (links) und des Peakstroms (rechts) vom Startpotential für zwei verschiedene Konzentrationen im Phosphatpuffer pH= 8.6, Phenazopyridin-Konzentration (mol l^{-1}): $5 \cdot 10^{-5}$ (schwarz), 10^{-4} (rot)
- Abb. 100: Struktur des Menadions
- Abb. 101: Elektrochemische Reduktion von Menadion
- Abb. 102: Konzentrationsabhängige DP Voltammogramme von Menadion im Acetatpuffer pH= 6.0, Kurven von unten beginnend; Grundstrom, 0.26 mM, 0.52 mM, 0.76 mM, 0.99 mM, $U_{\text{Start}} = -300$ mV
- Abb. 103: Konzentrationsabhängige DP Voltammogramme von Menadion im Acetatpuffer pH= 6.0, gleiche Bed. wie Abb. 102, $U_{\text{Start}} = -100$ mV
- Abb. 104: Abhängigkeit der Peakhöhe von der Menadion-Konzentration
- Abb. 105: DP Voltammogramme von 0.52 mM Menadion im Acetatpuffer pH= 6.0, $n = 8$
- Abb. 106: Scatterplot von Galinstan auf einem Silicium-Wafer bei der Bestrahlung mit 350 MeV $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Ionen
- Abb. 107: Auftragung der Peakintensitäten (links) und der normierten Intensitäten (rechts) von Ga, In und Sn der Galinstanlegierung gegen die Nummer der Krater
- Abb. 108: Blockschaltbild für verschiedene voltametrische bzw. polarographische Messtechniken des VA Trace Analyzers (Metrohm) [50]

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ACV	Wechselstromvoltammetrie (engl.: alternating current voltammetry)
AC 1	1. Harmonische der Wechselstrommessung
ADC	Analog-Digital-Wandler
AdSV	adsorptive Stripping-Voltammetrie (engl.: adsorptive stripping voltammetry)
ASV	anodische Stripping-Voltammetrie (engl.: anodic stripping voltammetry)
BCZ	Benzodiazepin
BIFE	Bismut-Film-Elektrode (engl.: bismuth-film electrode)
BtMG	Betäubungsmittelgesetz
CCD	Charged-coupled Device-Kamera
CFE	Kohlefaserelektrode (engl.: carbon fiber electrode)
CME	Chemisch modifizierte Elektrode (engl.: chemically modified electrode)
CPE	Graphit-Suspensionselektrode (engl.: carbon paste electrode)
cps	counts per second
CSV	kathodische Stripping-Voltammetrie (engl.: cathodic stripping voltammetry)
CV	Cyclovoltammetrie (engl.: cyclic voltammetry)
DAC	Digital-Analog-Wandler
DCV	Gleichstromvoltammetrie (engl.: direct current voltammetry)
DDEM	Elektronenvervielfacher mit diskreten Dynoden (engl.: discrete dynode electron multiplier)
DME	Quecksilbertropfelektrode (engl.: dropping mercury electrode)
DMF	Dimethylformamid
DPASV	Differentielle Puls-anodische Stripping Voltammetrie
DPV	Differentielle Puls-Voltammetrie (engl.: differential pulse voltammetry)
ERDA	elastische Rückstreuanalyse (engl.: elastic recoil detection analysis)
GABA	γ -Aminobuttersäure
GCE	Glaskarbonelektrode (engl.: glassy carbon electrode)
HGDE	hängende Galinstantropfenelektrode (engl.: hanging galinstan drop electrode)
HF	Hochfrequenz
HI	hochenergetische Schwerionen (engl.: heavy ions)
HMDE	hängende Quecksilbertropfenelektrode (engl.: hanging mercury drop electrode)
HMI	Hahn-Meitner-Institut

ICP	induktiv gekoppeltes Plasma (engl.: inductively coupled plasma)
IHP	innere Helmholtz-Schicht (engl.: inner helmholtz plane)
I_p	Peakstrom
ISAS	Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
LA	Laserablation
LSV	Linear Sweep Voltammetrie
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
MFE	Quecksilberfilmelektrode (engl.: mercury film electrode)
MME	Multi-Mode-Elektrode
MS	Massenspektrometrie
MW	Mittelwert
nA	Nanoampere
NADH	Nicotin-Adenin-dinukleotid
NPV	Normale Puls-Voltammetrie
NWG	Nachweisgrenze
OHP	äußere Helmholtz-Schicht (engl.: outer helmholtz plane)
pA	Pikoampere
PCFE	pyrolytische Kohlefilmelektrode (engl.: pyrolytic carbon film electrode)
RDE	Rotierende Scheibenelektrode (engl.: rotating disc electrode)
RRDE	Rotierende Ring-Scheibenelektrode (engl.: rotating ring disc electrode)
RSD	relative Standardabweichung
SDV	Standardabweichung
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode
Smp.	Schmelzpunkt
sog.	sogenannte/r
SWASV	Square Wave anodic Stripping Voltammetrie
TAF	Zeit-Amplituden-Konverter (engl.: time-to-amplitude converter)
TMFE	Dünne Quecksilberfilmelektrode (engl.: thin mercury film electrode)
TOF	Flugzeit (engl.: time of flight)
U_p	Peakpotential
ZNS	Zentrales Nervensystem

Tabellenverzeichnis

- Tab. 1: Vergleich der angewendeten voltammetrischen Methoden
- Tab. 2: Physikalische Eigenschaften von Galinstan und Quecksilber
- Tab. 3: Ergebnisse eines 3^3 -Versuchsplans am Beispiel des Acetatpuffers pH= 6.0 im DPV-Modus
- Tab. 4: Peaklage bei verschiedenen Anreicherungszeiten und einer Konzentration von $c = 6.1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ in der SWASV (n=3)
- Tab. 5: Peakpotentiale und Peakhöhen für Pb bei unterschiedlichen Anreicherungs-potentialen
- Tab. 6: Peaklage bei zwei verschiedenen pH-Werten für $c(\text{Pb}^{2+}) = 0.95 \text{ mmol l}^{-1}$ und $c(\text{Cd}^{2+}) = 0.47 \text{ mmol l}^{-1}$ in der DPV (n=3)
- Tab. 7: Peakhöhen (jeweils erste und zweite Messung) für Pb und Cd bei zwei verschiedenen Anreicherungszeiten und Konzentrationen, Index 1= DPASV bei $c = 10^{-5} \text{ M}$, 2= DPASV bei $c = 10^{-6} \text{ M}$, 3= SWASV bei $c = 10^{-5} \text{ M}$, 4= SWASV bei $c = 10^{-6} \text{ M}$
- Tab. 8: Peaklage bei verschiedenen Anreicherungszeiten und einer Konzentration von $c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ In}^{3+}$ in der DPASV (n=3)
- Tab. 9: Peakpotentiale der untersuchten Metallkationen
- Tab. 10: Vergleich der Peakpotentiale der untersuchten Metallkationen an Hg und deren Verschiebung an der HGDE
- Tab. 11: Einige wichtige Vertreter der 1,4-Benzodiazepine
- Tab. 12: Gegenüberstellung der Mittelwerte der Peakpotentiale und deren Standardabweichungen für die Bestimmung von Chlordiazepoxid
- Tab. 13: Peakpotentiale der untersuchten Arzneistoffe
- Tab. 14: Ergebnisse der ICP-MS-Messung von Galinstan

Strukturverzeichnis

- 1 Nafion
- 2 Polyvinylferrocen
- 3 Polyvinylpyridin
- 4 Polypyrrol
- 5 2,3-Dihydro-1*H*-1,4-Benzodiazepin
- 6 Diazepam
- 7 Nordazepam
- 8 Oxazepam
- 9 Oxazepam-Glucuronid
- 10 Temazepam
- 11 Chlordiazepoxid
- 12 7-Chlor-4-oxy-5-phenyl-3*H*-benzo[1,4]diazepin-2-ylamin
- 13 Demoxepam
- 14 ringoffenes Zwischenprodukt von 13
- 15 2-Amino-5-chlorbenzophenon
- 16 (7-Chlor-5-phenyl-3*H*-benzo[1,4]diazepin-2-yl)-methylamin
- 17 (7-Chlor-5-phenyl-4,5-dihydro-3*H*-benzo[1,4]diazepin-2-yl)-methylamin
- 18 6-Chlor-2-methyl-4-phenyl-3,4-dihydrochinazolin
- 19 Nitrazepam
- 20 7-Nitro-5-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[1,4]diazepin-2-olat
- 21 7-Nitro-2-oxo-5-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[1,4]diazepin-4-ium-Ion
- 22 2-Amino-N-(2-benzoyl-4-nitro-phenyl)-acetamid
- 23 3-Amino-6-nitro-4-phenyl-1*H*-chinolin-2-on
- 24 (2-Amino-5-nitro-phenyl)-phenylmethanon
- 25 7-Hydroxyamino-5-phenyl-1,3-dihydro-benzo[1,4]diazepin-2-on
- 26 7-Hydroxyamino-5-phenyl-1,3,4,5-tetrahydro-benzo[1,4]diazepin-2-on
- 27 7-Amino-5-phenyl-1,3,4,5-tetrahydro-benzo[1,4]diazepin-2-on
- 28 Diazepam
- 29 7-Chlor-1-methyl-5-phenyl-1,3,4,5-tetrahydro-benzo[1,4]diazepin-2-on
- 30 Nitrofurantoin
- 30 a Radikalanion von Nitrofurantoin
- 31 1-[(5-Hydroxyamino-furan-2-ylmethyl)-amino]-imidazolidin-2,4-dion
- 32 Hydantoin

- 33** N-(5-Iminomethyl-furan-2-yl)-hydroxylamin
- 34** N-(5-Aminomethyl-furan-2-yl)-hydroxylamin
- 35** protonierte Form von 34
- 36** 5-Aminomethyl-furan-2-ylamin
- 37** Phenazopyridin
- 38** 2,3,6-Triaminopyridin
- 39** Anilinhydrochlorid
- 40** Menadion
- 41** Semichinon von 40
- 42** Napthohydrochinon von 40

Symbole

A	Elektrodenoberfläche
a_{Ox}	Aktivität der oxidierten Spezies
a_{Red}	Aktivität der reduzierten Spezies
α	Einfallswinkel des Projektils
$b_{1/2}$	Peakhalbwertsbreite
c	Konzentration
C_{D}	Doppelschichtkapazität
$C_{\text{M(Hg)}}$	Konzentration des angereicherten Metalls in Hg
D	spezifischer Diffusionskoeffizient
DC	Gleichspannung
$D_{\text{M(Hg)}}$	Diffusionskoeffizient des angereicherten Metalls in Hg
e	Elementarladung
E^0	Standardpotential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
ΔE	Peakpotentialdifferenz
ΔE_{A}	Pulsamplitude
ΔE_{ac}	Pulsamplitude im AC1-Modus
E_{P}	Peakpotential
$E_{\text{P, Ox}}$	Peakpotential der Oxidation
$E_{\text{P, Red}}$	Peakpotential der Reduktion
F	Faradaykonstante
i_{acc}	Anreicherungsstrom
i_{C}	kapazitiver Stromanteil
i_{D}	mittlere Diffusionsgrenzstromstärke
i_{F}	faradayscher Stromanteil
i_{L}	Grenzstrom
i_{P}	Peakstrom
$i(t)$	zeitabhängiger Strom
k	Konstante
K	Kinematischer Faktor
m	Masse
M_{P}	Masse des Projektils

M_R	Masse des Targetatoms
N_0	Anzahl der Projektionen
N_r	Konzentration der Probenatome
N'_r	Zahl der detektierten Ejektile
n	Anzahl der Elektronen
Q	Analytmenge [mol]
r	Radius des Tropfens
r_0	Radius des Quadrupols
R	allgemeine Gaskonstante
R_E	Elektrolytwiderstand
RF	Wechselspannung
s_{bl}	Standardabweichung des Blanksignals
T	Temperatur [K]
t	Zeit
t_{acc}	Anreicherungsdauer
t_p	Pulsdauer
V	Volumen
f	Frequenz
ϑ	Dicke des Quecksilberfilms
v	Vorschubgeschwindigkeit
ν	kinematische Viskosität
ω	Rotationsrate
θ	Winkel des Projektils nach Streuung
ϕ	Winkel der herausgeschleuderten Probenatome
σ_r	rutherfordischer Wirkungsquerschnitt
$\Delta \Omega$	Raumwinkel des Detektors
y_{NWG}	Funktion der Nachweisgrenze
y_{bl}	Funktion des Blanksignals
Z_P	Ordnungszahl des Projektils
Z_r	Ordnungszahl der Ejektile

1 Einleitung und Zielstellung

1.1. Definition der Polarographie/ Voltammetrie

Laut IUPAC („International Union of Pure and Applied Chemistry“) ist die Polarographie die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven, die mit Hilfe einer periodisch bzw. kontinuierlich erneuerbaren, flüssigen Arbeitselektrode erhalten werden [1]. Nach dem heutigen Stand der Technik werden hierfür ausschließlich Quecksilberelektroden als Arbeitselektrode eingesetzt. Die Voltammetrie beruht auf dem gleichen Prinzip, jedoch werden hier stationäre oder bewegliche, feste Arbeitselektroden benutzt. Zur Signalbildung kommt es durch konzentrationsabhängige Stromänderung bei der Reduktion, Oxidation oder Adsorption des Analyten an der Elektrodenoberfläche. Die heute üblichen Potentiostaten für die Drei-Elektroden-Technik aus Arbeits-, Hilfs- und Gegenelektrode sind in der Lage, kleine Ströme im nA- bis pA-Bereich problemlos zu erfassen.

1.2. Anwendung in der Analytik und Vergleich mit anderen instrumentell-analytischen Methoden

Im Vergleich mit anderen instrumentell-analytischen Methoden ergeben sich für die Polarographie bzw. Voltammetrie folgende Vorteile. Mit der Polarographie/ Voltammetrie ist es möglich, innerhalb eines relativ weiten Konzentrationsbereichs zu agieren. So können Konzentrationen von $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ mit einfachen Messtechniken [2] bis hin zu $10^{-12} \text{ mol l}^{-1}$ und weniger mit Hilfe von Stripping-Verfahren bestimmt werden [3]. Eines der Hauptanwendungsgebiete der modernen Polarographie/ Voltammetrie ist die Quantifizierung von Schwermetallen in ökologischen und biologischen Matrices bis weit in den Ultraspurenbereich hinein.

Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der Möglichkeit, verschiedenartige Proben zu untersuchen. So kann man anorganische, organische und metallorganische Spezies sowohl in protischen als auch in aprotischen Medien voltammetrisch erfassen. Auch ist es möglich, zwischen den einzelnen Oxidationsstufen eines untersuchten Elements zu unterscheiden, so dass nicht nur eine elementspezifische, sondern oft auch eine speziesspezifische Analyse

möglich ist. Dies ist wahrscheinlich der größte Vorteil der Polarographie/ Voltammetrie, da alle anderen analytischen Methoden die Gesamtmenge eines Elements, nicht aber seine chemische Form bestimmen können. Beispielsweise gestattet die Polarographie/ Voltammetrie eine Unterscheidung zwischen Cr^{3+} und Cr^{6+} [4]. Da vor allem Cr^{6+} toxisch ist und zu erheblichen Gesundheitsschäden, wie Atemwegserkrankungen (auch karzinogener Art) und diversen Hauterkrankungen führen kann [5], stellt die quantitative Bestimmung dieser Oxidationsstufe einen enormen Vorteil dar.

Zusätzlich eignet sich die Polarographie/ Voltammetrie zur Multielement- bzw. Multispeziesanalyse, da jeder Analyt bei einem charakteristischen Potential reduziert, oxidiert oder adsorbiert wird. Dabei kann ein Voltammogramm innerhalb weniger Minuten erhalten werden, so dass die Schnelligkeit dieser Methode für sich spricht.

Weitere nicht zu vernachlässigende Vorteile sind die vergleichsweise geringen Kosten bei der Anschaffung und Inbetriebnahme, die leichte Bedienung automatisierter Geräte, die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die relativ geringe benötigte Probenmenge. Außerdem sind mit den kompakten und transportablen Geräten auch Feldmessungen vor Ort möglich.

Natürlich gibt es auch Nachteile, die sich beispielsweise bei der Analyse organischer Verbindungen ergeben. So ist die Pharmaka-Selektivität und -Spezifität nicht mit chromatographischen Methoden vergleichbar, speziell wenn sich das Grundgerüst des Moleküls nicht geändert hat. Die Methodenentwicklung gestaltet sich schwieriger und macht eine Automatisierung der Geräte aufwendiger. Zudem existieren in diesem Arbeitsgebiet weniger Fachleute als in anderen chemisch-analytischen Gebieten.

Trotz der zahlreichen Vorteile wird die Polarographie/ Voltammetrie kaum in industriellen Laboratorien angewendet. Vielmehr dient sie der Bestätigung der Messergebnisse anderer Methoden bzw. als deren Ergänzung oder wenn spektroskopische Methoden versagen. Diese Tatsache veranlasste Florence 1972 dazu, einen Artikel mit der Überschrift „Ist Polarographie tot?“ zu veröffentlichen [6]. Kurze Zeit später sprach man von einer Renaissance der Polarographie/ Voltammetrie.

Schaut man sich die Entwicklung der Polarographie/ Voltammetrie seit ihrer Entdeckung durch Heyrovský an, so fällt auf, dass zunächst mehr Wert auf die Entwicklung neuer Messverfahren gelegt wurde, die effizienter waren, d.h. die eine präzisere und schnellere Bestimmung ermöglichten und bei den vielfältigsten Problemstellungen eingesetzt werden konnten. Die Entwicklung neuer Arbeitselektroden wurde erst später in Betracht gezogen.

1.3. Die Elektrodenproblematik

In den 60er und 70er Jahren des letzten Jahrhunderts richtete man dann sein Augenmerk auf die Entwicklung neuer Elektrodenmaterialien. Ungeachtet davon galt Quecksilber schon von Anfang an als das Elektrodenmaterial schlechthin [7, 8]. Der flüssige Aggregatzustand ist eine der Ursachen für die Attraktivität dieses Elektrodenmaterials. Durch die leicht erneuerbare, glatte Elektrodenoberfläche werden hohe Reproduzierbarkeit gewährt und Kontaminationen vermieden. Auch das elektrochemische Verhalten, wie geringes Hintergrundrauschen, sowie hohe Wasserstoffüberspannung, die bisher von keinem anderen Elektrodenmaterial erreicht werden konnte, sprechen für die Verwendung von Quecksilber als Elektrodenmaterial und lassen polarographische bzw. voltammetrische Messungen innerhalb eines breiten Potentialfensters bei relativ negativen Potentialen und in sauren Elektrolytlösungen zu. Den positiven Bereich begrenzt die anodische Auflösung des Elektrodenquecksilbers. So ist es nicht verwunderlich, dass ein weiterer großer Entwicklungspfad eingeschlagen wurde, der sich der Optimierung von Quecksilberelektroden widmet.

Trotzdem schränkt die starke Toxizität des Quecksilbers seinen Umgang in vielen Ländern ein oder ist bereits untersagt [9]. Eine aktuelle Studie der EU strebt das Ziel an, den Quecksilberverbrauch so weit wie möglich einzuschränken und Alternativen zu finden [10]. Abb. 1 zeigt den Quecksilberverbrauch in Europa pro Jahr an [11]. Demnach wird die größte Menge an Quecksilber für die Chlor-Alkali-Elektrolyse verwendet. Es folgt die Verwendung von Quecksilber für Amalgamfüllungen und für medizinische und elektronische Mess- und Kontrollgeräte, wie z. B. Thermometer und Blutdruckmessgeräte. So ist absehbar, dass in naher Zukunft die Polarographie aus der chemischen Analytik verschwinden wird.

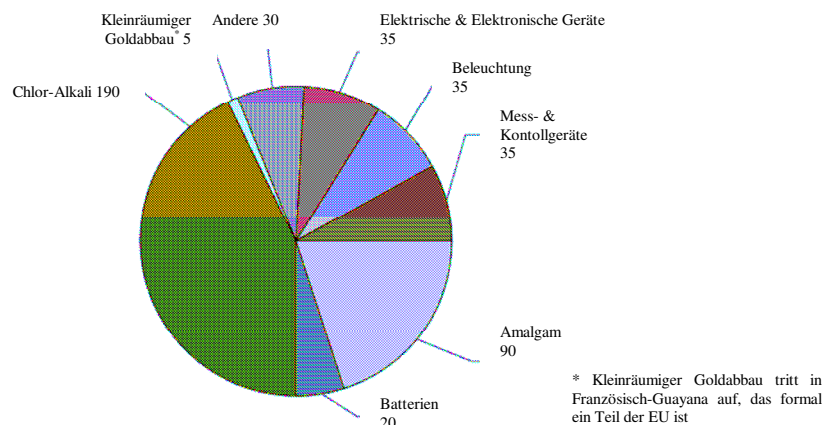


Abb. 1: Europäischer Quecksilberverbrauch in Tonnen pro Jahr [11]

Alle bisher verwendeten alternativen Elektrodenmaterialien sind nach dem Stand der Technik Festkörperelektroden. Ihre Entwicklung gestaltet sich, im Gegensatz zu Hg-Elektroden wesentlich anspruchsvoller. Eine ausgiebige Vorbehandlung und Regenerierung der Elektrodenoberfläche ist unumgänglich, da sie sauber und eben sein sollte, um möglichst gleiche Messbedingungen und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Dies wird einerseits durch mechanische und andererseits durch elektrochemische Vorbehandlung erreicht. Mechanisch lässt sich die Oberfläche durch Polieren mit Suspensionen aus Diamant- oder Al_2O_3 -Pulver glätten [12]. Eine elektrochemische Reinigung der Elektrode lässt sich durch Halten bei einem konstanten Potential bzw. durch Oxidation reinigen [13]. Dennoch bleibt die Elektrodenoberfläche von Festkörperelektroden eine Variable bei jeder einzelnen Messung.

Festkörperelektroden aus Edelmetallen oder Kohlenstoff werden für das Arbeiten bei positiven Potentialen benutzt (bis zu + 3 V), wo die Benutzung des Quecksilbers durch dessen anodische Auflösung beschränkt ist. Hier werden die Elektroden in wässrigen Lösungen partiell oxidiert, so dass sich an deren Oberfläche leicht dünne Oxidschichten bilden. Weitere Effekte, die sich auf der Elektrodenoberfläche abspielen können, wie z.B. die Bildung von H_2 und O_2 , erschweren die Nutzung solcher Elektroden. Zusätzlich treten sog. Memory-Effekte auf, eine Folge von Vergiftungs- und Ermüdungserscheinungen.

Im kathodischen Bereich ist der Einsatz von Festkörperelektroden stark beschränkt. Ein weiterer Nachteil dieser Elektroden ist, dass sie sich in der Stripping-Voltammetrie innerhalb eines Scans für die Analyse jeweils eines einzigen Metalls eignen, da sie keine Multikomponenten-Legierungen bilden können und die Abscheidung eines Metalls nicht homogen erfolgt. Im Vergleich zu massiven Edelmetallelektroden können Elektroden auf Kohlenstoffbasis sehr weit im anodischen Bereich eingesetzt werden. Zudem sind sie kostengünstig, chemisch inert, haben einen geringen Grundstrom und liefern relativ gut reproduzierbare Messergebnisse. Eine Kohlenstoffelektrode muss aber für den Einsatz in der Voltammetrie aufbereitet werden. Auch ist die Kinetik des Elektronentransfers etwas langsamer als bei Edelmetallelektroden. Die Elektronentransferrate wird entscheidend von strukturellen Effekten der Oberfläche der Kohlenstoffelektrode beeinflusst und ist daher von Elektrodentyp zu Elektrodentyp unterschiedlich [14, 15]. Eine Übersicht über drei verschiedene Elektrodenmaterialien und deren nutzbare Potentialbereiche in verschiedenen Grundlösungen ist in Abb. 2 zu sehen.

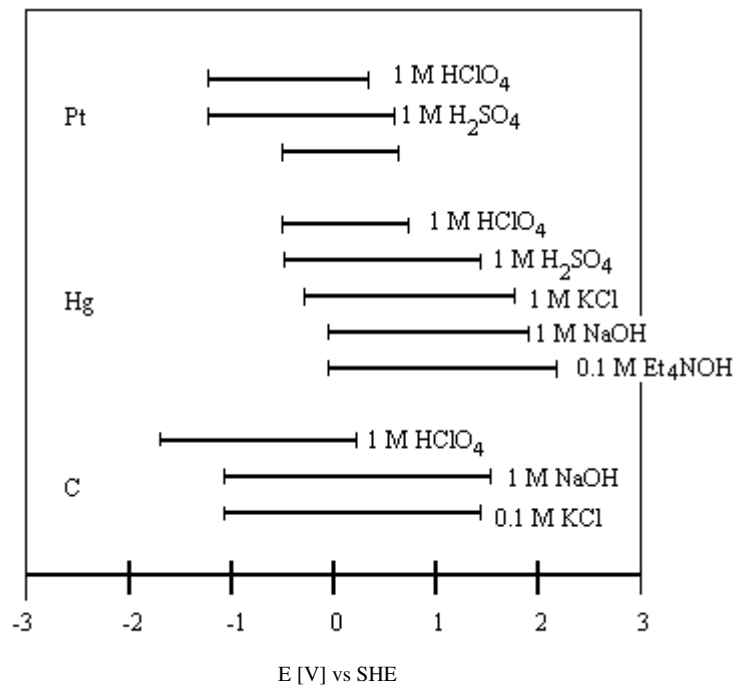


Abb. 2: Verschiedene Elektrodenmaterialien und ihre Potentialbereiche

1.4. Zielstellung

Die Suche nach alternativen Elektroden hat zu einer Fülle neuer Elektrodenmaterialien mit unterschiedlicher Elektrodengeometrie geführt, die heutzutage breite Anwendung in der Voltammetrie finden. Es fehlte jedoch nach wie vor ein unter Standardbedingungen flüssiges Elektrodenmaterial, das weniger toxisch ist als Quecksilber, ansonsten aber ähnliche elektrochemische Eigenschaften besitzen sollte. Das bedeutet, dass solch ein Material einen relativ breiten Potentialbereich besitzen sollte, in dem die Elektrode polarisierbar ist. Daher sollte dieses Elektrodenmaterial eine ähnlich große Wasserstoffüberspannung besitzen wie Quecksilber und erst bei hohen kathodischen bzw. anodischen Potentialen oxidiert bzw. reduziert werden. Weiterhin wird durch ein tropffähiges Material eine hochreproduzierbar erneuerbare Elektrodenoberfläche gewährt, die zusätzlich eben ist und keinen Vergiftungs- bzw. Ermüdungserscheinungen durch Kontamination der Elektrode unterworfen ist. Die Annäherung an eine flüssige Arbeitselektrode in Form einer Kohlepastelektrode wurde in der Arbeitsgruppe ausführlich untersucht, lieferte aber keine befriedigenden Ergebnisse [16].

Der Gedanke der Anwendung einer flüssigen Legierung als Arbeitselektrode, die gegenüber ihren Einzelkomponenten veränderte Redoxeeigenschaften besitzt, sollte in dieser Arbeit verfolgt werden. Ziel der Arbeit war es, den Einsatz einer flüssigen Metallelektrode als Arbeitselektrode in der Polarographie und Voltammetrie zu studieren.

2 Theoretischer Teil

2.1.1. Geschichte der Polarographie/ Voltammetrie

Im Jahre 1959 erhielt der tschechoslowakische Chemiker Jaroslav Heyrovský für seine Pionierarbeit auf dem Gebiet der Gleichstrompolarographie den Nobelpreis [17]. Bereits im Jahre 1922, also 37 Jahre zuvor, hat er die ersten polarographischen Experimente mit einer recht bescheidenen Apparatur durchgeführt (Abb. 3). Hierbei diente eine Quecksilbertropf-elektrode (DME) als Arbeitselektrode, während die Gegenelektrode der Quecksilber-Bodensatz (sog. Quecksilberpoelektrode) war, der sich auf dem Boden der Messzelle durch das zutropfende Quecksilber gebildet hat. Eine Glaskapillare, die über einem Schlauch mit einem Quecksilberreservoir verbunden war, wurde in die Analysenlösung eingetaucht und das Quecksilber langsam hinzutropft. Durch Anlegen einer Spannung an die Quecksilberelektroden kann der zwischen Anode und Kathode fließende Strom als Messsignal registriert werden [18].

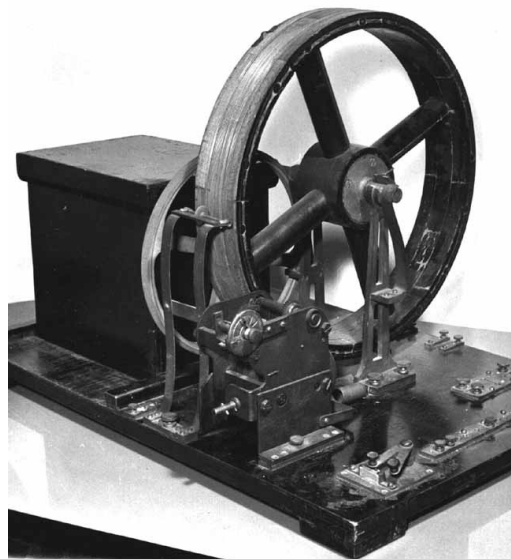


Abb. 3: Einer der ersten Polarographen von Heyrovský (1924) [19]

Im Jahre 1925 entwickelten Heyrovský und Shikata den ersten automatischen Polarographen zur Aufzeichnung von Strom-Spannungs-Kurven und ebneten damit den Weg für die Entwicklung moderner polarographischer und voltammetrischer Methoden [20].

2.1.2. Messprinzip der Polarographie/ Voltammetrie

Messsignale werden durch lineare Änderung der Spannung erhalten. Der Potentiostat liefert die Spannung, die an die Elektroden gelegt wird und monoton entweder nach mehr positiven oder negativen Werten verändert wird. Hierbei kann innerhalb des nutzbaren Potentialfensters das Potential für die Reduktion oder Oxidation der untersuchten Spezies erreicht werden. Dies führt zum Stromfluss zwischen Arbeitselektrode und Hilfselektrode, welcher als analytisches Signal gedeutet und aufgezeichnet wird. Zwischen Arbeitselektrode und Analyt kommt es also aufgrund eines heterogenen Ladungstransfers zum regen Austausch von Elektronen an der Phasengrenze, wo die sogenannte Durchtrittsreaktion („charge transfer reaction“) stattfindet. So werden im Falle einer Reduktion Elektronen von der Elektrode auf die elektrochemisch aktive Spezies übertragen. Durch die hierbei an der Elektrodenoberfläche entstehende Konzentrationsänderung kommt es zum diffusen Massentransport zur Elektrode hin bzw. von der Elektrode weg. Die Adsorption des Analyten an der Elektrodenoberfläche, wie sie etwa bei organischen Molekülen vorkommen kann, führt auch zu einem voltammetrischen Signal.

Nach der Nernst-Gleichung (1) kann bei reversiblen Prozessen das Potential der Elektrode zur Bestimmung der Konzentration des Analyten herangezogen werden.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (1)$$

2.1.3. Vorgänge an der Elektrodenoberfläche

Tritt die Arbeitselektrode mit der Elektrolytlösung in Kontakt, bildet sich aufgrund der Potentialdifferenz an der Phasengrenze Elektrolyt/Elektrode eine elektrochemische Doppelschicht aus. Deren Existenz wurde 1879 von Helmholtz postuliert [21]. Er nahm an, dass sich eine kompakte Schicht aus Ionen in Lösung bei Kontakt mit einer geladenen Metalloberfläche bildet. Ein anderes Modell, welches von Gouy und Chapman aufgestellt worden ist, beschreibt eine diffuse Doppelschicht, in welcher sich die Ionen einige Moleküllagen weiter entfernt von der Elektrodenoberfläche befinden [22].

Zur Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht werden heute nach dem Sternschen Modell (1924) beide vorher genannten Modelle kombiniert, was den wirklichen Verhältnissen zwischen Elektrode und Elektrolyt wesentlich näher kommt [23]. Die innere Helmholtz-

Schicht (IHP) befindet sich in unmittelbarer Nähe zur Elektrodenoberfläche und besteht aus einer Lage von Solvensmolekülen bzw. adsorbierten Ionen oder Molekülen, die in der sich anschließenden äußeren Helmholtz-Schicht (OHP) solvatisiert vorliegen. An ihr schließt sich die diffuse Gouy-Chapman-Schicht an, die aus den zu untersuchenden Ionen besteht (Abb. 4). Die gesamte elektrochemische Doppelschicht hat für Leitelektrolytkonzentrationen von 1 bis 0.001 mol/l eine Schichtdicke von bis zu hundert Ångström und wird durch Diffusion der Teilchen an die Elektrodenoberfläche gebildet. In der Gouy-Chapman-Schicht nimmt die Konzentration der Ionen mit zunehmendem Abstand zur Elektrodenoberfläche exponentiell ab. Während die Helmholtz-Schicht stationär und relativ stabil gegenüber Strömungen ist, wie sie z.B. durch Konvektion der Analysenlösung auftritt, ist die Gouy-Chapman-Schicht durch Strömung beeinflussbar. Ein Teil der Ionen würde mitgerissen werden. Somit käme es zum Ladungstransport und zum Stromfluss, der einen Spannungsabfall erzeugt. Die entstehende Potentialdifferenz nennt man Zeta-Potential. Durch die Drei-Elektroden-Technik wird jedoch der Ohmsche Spannungsabfall von der Gegenelektrode kompensiert.

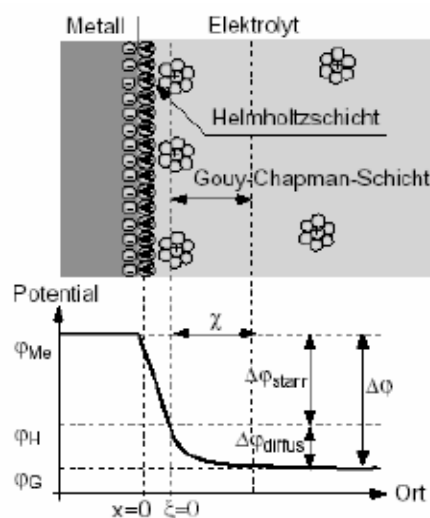


Abb. 4: Schema der elektrochemischen Doppelschicht [24]

Bei Redoxprozessen an der Elektrode kommt es zum Übergang einer Ionensorte aus der Lösung in die Elektrode oder umgekehrt. Wird das Elektrodenpotential durch den Ladungsdurchtritt beeinflusst, spricht man von ideal polarisierbaren Elektroden, der wesentlichsten Eigenschaft einer Arbeitselektrode. Der Strom, der dabei durch die Arbeitselektrode fließt, ist ein faradayscher Strom und proportional zur Konzentration des Analyten in der Analysenlösung.

2.2. Entwicklung voltammetrischer Methoden

Voltammetrie basiert auf der Betrachtung der sich einstellenden Ströme zwischen Arbeits- und Hilfselektrode bei monotoner Spannungsänderung; registriert werden Strom-Spannungskurven. Die Änderung der angelegten Spannung erfolgt linear, bei der heute verwendeten digitalen Messtechnik treppenförmig („stair case voltammetry“).

Bei allen Verfahren kann man aus der an der Arbeitselektrode stattfindenden Reaktion Rückschlüsse zur Konzentration des Analyten in der Probelösung ziehen, da der in der Zeit t gemessene Strom nach der Cottrell-Gleichung (2) proportional zur Konzentration ist:

$$i(t) = n F A c \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (2)$$

Entscheidend ist, dass der Stofftransport zur Arbeitselektrode diffusionskontrolliert erfolgt. Nach Ilkovič (3) kann man dann die mittlere Diffusionsgrenzstromstärke i_D , die der Höhe der polarographischen Stufe entspricht, berechnen zu:

$$i_D = 607 n c \sqrt{D} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} \quad (3)$$

Das Produkt ($m^{2/3} t^{1/6}$) wird als Kapillarkonstante bezeichnet, da es von der verwendeten Glaskapillare abhängig ist.

Die NWG voltammetrischer Methoden reichen von ca. 10^{-5} M bei der LSV, über etwa 10^{-8} M bei den Pulsmethoden und der ACV, bis hin zu 10^{-12} M bei der Stripping-Voltammetrie.

Nachfolgend sind die Messverfahren näher erläutert, die in der vorliegenden Arbeit Verwendung fanden.

2.2.1. Puls-Methoden

Barker [25, 26, 27] führte im Jahre 1958 die Puls-Voltammetrie mit dem Ziel der Erniedrigung der Nachweisgrenze ein. Sie erlaubt es, Konzentrationen im 10^{-8} M-Bereich bei sehr gutem Signal-Rausch-Verhältnis zu bestimmen. Hierbei wird der Effekt der Zunahme des Verhältnisses von faradayschem Strom i_F zum kapazitiven Strom i_C ausgenutzt. Der faradaysche Strom ist der Strom, der durch Reduktion bzw. Oxidation des Analyten zustande kommt. Er liefert das interessierende Signal. Der kapazitive Strom wird durch Auf- bzw. Entladung der elektrochemischen Doppelschicht auf der Oberfläche der Arbeitselektrode gebildet und ist eine Störkomponente, die das Rauschen produziert.

Die Überlagerung mit Spannungsimpulsen führt zum sprunghaften Anstieg des Potentials der Elektrode und somit zur Erhöhung von i_F und i_C . Beide Ströme nehmen zwar im Laufe der Pulszeit ab; die Abnahme erfolgt jedoch unterschiedlich schnell. Während der Kapazitätsstrom entsprechend der Kondensatorformel mit Entladungs- bzw. hier Elektrolytwiderstand R_E und Doppelschichtkapazität C_D in exponentieller Weise abnimmt (4), klingt der Faradaysche Strom mit $t^{1/2}$ ab.

$$i_C = \frac{\Delta E_A}{R} \cdot \exp\left(-\frac{t}{R_E \cdot C_D}\right) \quad (4)$$

Durch die Messung des Stromes gegen Ende der Pulszeit wird hauptsächlich der faradaysche Strom registriert. Zum Zeitpunkt der Messung ist i_C weitgehend abgeklungen und das Messsignal von der Störkomponente befreit. Die Dauer eines Pulses – in der Regel 50 ms – wird mit dem Tropfenleben bei Verwendung flüssiger, frei tropfender Arbeitselektroden synchronisiert, indem die Tropfzeit durch Abschlagen oder Abklopfen kontrolliert wird. Gegen Ende der Pulszeit und des Tropfenlebens, wenn die Tropfengröße maximal ist, erreicht der faradaysche Strom seinen Maximalwert, während die Störung durch den Kapazitätsstrom minimal ist.

Der Unterschied zwischen den einzelnen Puls-Methoden besteht im wesentlichen in der Pulsgenerierung und in der unterschiedlichen Messwertbildung.

2.2.1.1. Differenzielle Puls-Voltammetrie

Die Differenzielle Puls-Voltammetrie (DPV) wird zur Spurenanalyse von organischen und anorganischen Spezies eingesetzt und gilt als leistungsfähigste und am meisten angewandte direkte voltammetrische Methode [28]. Hier werden kleine Rechteckspannungspulse mit gleicher Pulsamplitude auf eine linear bzw. treppenförmig ansteigende Spannungsrampe gesetzt. Der Strom wird zweimal gemessen, einmal kurz vor jedem Puls und ein zweites Mal am Ende der Pulszeit, wobei die Messzeit für gewöhnlich jeweils 10 ms beträgt. Der erste Messwert wird vom zweiten abgezogen und diese Differenz gegen das angelegte Potential aufgetragen, daher die Bezeichnung „Differenzielle“ Puls-Voltammetrie. Die Differenzbildung führt zur Minimierung des störenden Ladestroms i_C . Bei Messung gegen Ende der Pulszeit hat man nämlich den faradayschen Strom, der durch den Rechteckimpuls verursacht wurde, aufgenommen, während der kapazitive Stromanteil weitgehend abgeklungen ist. Der durch den Spannungsanstieg noch bestehende, weitere Kapazitätsstrom

wird durch die Differenzbildung signifikant verringert bzw. eliminiert und es wird so eine weitere Empfindlichkeitssteigerung erreicht. Es ergeben sich peakförmige Signale, da im Bereich des Halbstufenpotentials die Differenz der Messwerte am größten ist, während bei Potentialen, bei denen keine Elektrodenreaktion abläuft, die Differenz gleich null ist. Generell ist die Auswertung von Peaks einfacher als z.B. die Auswertung der in der DCV erhaltenen Halbstufen. Für die Auswertung werden hier die Peakhöhen, nicht die Peakflächen benutzt, da für ein reversibles System die Peakhöhe bzw. die Peakstromstärke i_p linear von der Konzentration c des Analyten abhängt. Wählt man große Amplituden, muss man Einbußen in der Auflösung der Voltammogramme in Kauf nehmen, da die Peakbreite zunimmt. Eine ausreichende Auflösung zweier benachbarter Peaks erhält man bei Potentialunterschieden von bereits 50 mV. Die Auflösung ist somit auch von den Peakbreiten abhängig. Die Halbwertsbreite eines Peaks errechnet sich für kleine ΔE_A nach (5):

$$b_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF} \quad \text{bzw.} \quad b_{1/2} = \frac{90.4}{n} \quad [mV] \quad \text{unter Standardbedingungen (5)}$$

Aufgrund des peakförmigen Signals, des geringen Grundstroms und der Nachweisgrenze von $10^{-7} - 10^{-8}$ M eignet sich diese Methode besonders zur empfindlichen Messung von Analysenmischungen.

2.2.1.2. Square Wave Voltammetrie

Die in den 50er Jahren von Barker [29] entwickelten und anschließend von Osteryoung [30, 31] weiter ausgebauten Square Wave Voltammetrie arbeitet ähnlich wie die DPV. Der Vorteil der SWV im Vergleich zur DPV liegt in der sehr hohen Geschwindigkeit der Messung. Die relativ hohe Pulsfrequenz f , die in der Regel 50 Hz beträgt, ermöglicht eine relativ hohe Spannungs-Vorschubgeschwindigkeit v . So können pro Tropfen viele Pulse generiert werden. Die SWV eignet sich somit besonders für schnelle reversible Prozesse. Ein Voltammogramm kann so innerhalb weniger Sekunden aufgenommen werden, während die Elektrodenoberfläche der Analysenreaktion nur sehr kurz ausgesetzt ist. Störreaktionen, die irreversibel verlaufen, wie etwa die Sauerstoffreduktion, können diskriminiert werden. Ihre Schnelligkeit macht die SWV zur Methode der Wahl für Problemstellungen, die eine schnelle Voltammetrie erfordern, wie es z.B. bei der Durchflussmesstechnik bzw. in der Fließinjektionsanalyse der Fall sein kann.

Als Anregungssignal wird eine Rechteckwellenspannung benutzt, die der treppenförmig ansteigenden Gleichspannung aufgesetzt wird. Die rechteckförmige Wechselfspannung ermöglicht die Strommessung sowohl am positiven wie auch am negativen Puls, der die Rückreaktion des Vorwärtspulses darstellt. Gemessen wird jeweils am Ende des Vorwärts- und des Rückwärtspulses, um so die kapazitive Stromkomponente weitgehend auszuschalten. Die anschließende Differenzbildung und Auftragung gegen das Grundpotential führt zu peakförmigen Signalen, die drei- bis viermal höher sind als bei vergleichbaren Messungen mit DPV. Der Grund hierfür ist, dass der Strom nach Differenzbildung höher ist als die Stromkomponente des Vorwärts- und des Rückwärtspulses.

2.2.2. Cyclische Voltammetrie (CV)

Die Cyclische Voltammetrie, auch Cyclovoltammetrie genannt, eignet sich eher zur qualitativen Betrachtung von Elektronentransferprozessen („elektrochemische Spektroskopie“) [32, 33]. Mit ihr kann man schnell Informationen über das Redoxverhalten der untersuchten Spezies erhalten. So können Redoxpotentiale schnell lokalisiert und der Einfluss verschiedener Elektrolytlösungen auf diese Potentiale studiert werden. Aus der Anzahl, der Lage und der Form der Peaks lassen sich weitere Hinweise zur Anzahl der ausgetauschten Elektronen, zur Reversibilität sowie zur Kinetik der Elektrodenreaktion erhalten. Die CV wird daher meist dem eigentlichen elektrochemischen Experiment vorangestellt. So können Cyclovoltammogramme dazu dienen, Stripping-Voltammogramme und die Reversibilität der ihnen zugrunde liegenden Redoxprozesse besser zu verstehen.

Das Anregungssignal der Cyclischen Voltammetrie ist dreieckförmig. Das bedeutet, dass die Spannung zunächst linear anwächst, um einen Maximalwert zu erreichen. Ist dieser erreicht, wird das angelegte Potential wieder zurück zum Anfangswert mit konstanter Spannungsvorschubgeschwindigkeit v gefahren. Ein Cyclovoltammogramm weist somit bei einem einfachen reversibel verlaufenden Prozess zwei Peaks auf. Der im Hinlauf erhaltene Peak entspricht der Reduktion des untersuchten Depolarisators, während der im Rückwärtsscan erhaltene Peak der Oxidation entspricht oder umgekehrt, je nachdem in welcher Richtung das Potential gefahren wird.

Die Differenz zwischen den beiden Peakpotentialen für die Oxidation bzw. Reduktion ist bei reversiblen Ladungstransfer und unter Standardbedingungen gegeben durch folgende Gleichung (6):

$$\Delta E = E_{P,Ox} - E_{P,Red} = \frac{59}{n} [mV] \quad (6)$$

So ist die Anzahl n der ausgetauschten Elektronen maßgebend für die Peakseparation. Bei stufenweiser Reduktion bzw. Oxidation mit mehreren ausgetauschten Elektronen hätte das Cyclovoltammogramm mehrere Peaks und die Peakseparation müsste für jedes Redoxpaar einzeln betrachtet werden. Ein weiterer Fall für das Entstehen mehrerer Peaks im CV wäre die Bildung elektrochemisch aktiver Produkte bei der Oxidation bzw. Reduktion des ursprünglich untersuchten Analyten, welcher dann Informationen über den jeweiligen Reaktionsmechanismus liefert.

Bei adsorbierten Spezies, bei denen Diffusionsphänomene keine Rolle mehr spielen, beträgt die Differenz ΔE im Idealfall null.

Auch kann die Verwendung verschiedener Elektrodenmaterialien bzw. verschiedener Elektrodengeometrie, wie es z.B. bei Mikro- und Ultramikroelektroden der Fall ist, zu unterschiedlicher Peakseparation führen.

Tatsächlich sind die zuletzt genannten Spezialfälle von großem chemischen Interesse, weshalb die Cyclovoltammetrie eher zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen und anderer Sachverhalte benutzt wird, als für die rein quantitative Analytik.

2.2.3. Wechselstromvoltammetrie (ACV)

Diese von Breyer [34, 35] entwickelte und später von Smith [36] und Sluyters [37] optimierte Methode bedient sich einer sinusförmigen Wechselspannung mit konstanter Amplitude ($\Delta E = 5\text{-}20\text{ mV}$) und Frequenz ($f = 10\text{-}1000\text{ Hz}$), die der ansteigenden Gleichspannung überlagert wird. Hierbei handelt es sich um eine analoge Messtechnik, die ein phasenselektives Arbeiten ermöglicht, welches mit der üblichen digitalen Technik nicht durchführbar ist. Der durch die Zelle fließende Wechselstrom i wird gemessen und gegen die Gleichspannung aufgetragen. Die Wechselspannung ändert das Konzentrationsverhältnis der Redoxzustände des Analyten in unmittelbarer Nähe zur Arbeitselektrode. So überwiegt der Anteil der oxidierten Form in der positiven, sinusförmigen Halbperiode, während die reduzierte Form des Analyten in der negativen Halbperiode verstärkt auftritt. Da generell entlang der Spannungsrampe die ursprüngliche oxidierte Form des Analyten im Überschuss vorliegt und erst nach Erreichen des Halbstufenpotentials die reduzierte Form überwiegt, wird ein peakförmiges Signal bei $E_{1/2}$ erhalten. Die Änderung der Konzentrationsverhältnisse, die zusätzlich von der Wechselspannung herrühren, ist am Halbstufenpotential des Analyten am größten. Es gilt $E_p = E_{1/2}$.

Nun hat auch der gemessene Wechselstrom eine faradaysche und eine kapazitive Stromkomponente. Eine Verbesserung des Verhältnisses von faradayschem Strom zum Kapazitätsstrom kann mit modernen Geräten, die das unterschiedliche Verhalten von ohmschen und kapazitiven Widerständen im Wechselstromkreis berücksichtigen, durch die Wahl des Phasenwinkels erzielt werden. So ist die ohmsche Stromkomponente in Bezug auf das sinusförmige Anregungspotential um 45° phasenverschoben, während das kapazitive Störsignal eine Phasenverschiebung von 90° aufweist. Dadurch wird die Nachweisgrenze dieser Methode von 10^{-4} M (ohne Störkomponentenentfernung) auf $5 \cdot 10^{-7}$ M erniedrigt.

Eine Verringerung der Empfindlichkeit bei ACV-Messungen tritt auf, wenn langsame bzw. irreversible Elektronentransferprozesse ablaufen. Dies kann aber auch positiv ausgenutzt werden, um z.B. die irreversibel verlaufende Sauerstoffreduktion im Voltammogramm nicht erkennbar zu machen und den Arbeitsschritt der Entlüftung der Analysenlösung vor der Messung einzusparen.

Durch die sinusförmige Wechselspannung sind verschiedene Messmodi in der Wechselstromvoltammetrie möglich. Der AC1-Modus, der das Messen der sog. ersten Harmonischen entspricht, eignet sich für reversible Vorgänge, während die Messung der zweiten Harmonischen im AC2-Modus in manchen Fällen zur weiteren Kapazitätsstromerniedrigung und damit zur Empfindlichkeitserhöhung führt.

Ein besonderes Gebiet der Wechselstrompolarographie bzw. -voltammetrie ist die sog. Tensammetrie, auf die hier nur kurz eingegangen werden soll. Hierbei basiert die Entstehung des Messsignals nicht auf dem Ladungsaustausch zwischen Analyt und Elektrode, sondern auf der Adsorption bzw. Desorption von grenzflächenaktiven Stoffen („Tensiden“) an die Elektrodenoberfläche. Durch die Adsorption verändert sich die Doppelschichtkapazität an der Elektrode. Man registriert im optimalen Fall zwei tensammetrische Spitzen als Messsignale, jeweils ein Peak für die Adsorption und ein Peak für den Desorptionsvorgang, die den Potentialbereich der größten Adsorption eingrenzen.

2.2.4. Elektrochemische Stripping-Verfahren

Seit der Einführung der Stripping-Voltammetrie in den frühen 30er Jahren durch Zbinden [38] ist sie eine der empfindlichsten Methoden in der elektrochemischen Analytik für die Spurenanalyse von Metallen. Die sehr hohe Empfindlichkeit dieser Methode beruht darauf, dass vor der eigentlichen Bestimmung der Analyt an der Elektrode angereichert wird. An einer stationären Elektrode, meist eine HMDE oder eine MFE, wird der Analyt elektrolytisch

an der Elektrodenoberfläche abgeschieden. Die Anreicherung erfolgt an einem bestimmten Potential, dem Anreicherungspotential und unter stetigem Rühren der Analysenlösung, um den Massentransport zur Elektrode zu unterstützen. Das Anreicherungspotential kann frei gewählt werden, sollte aber etwa 200-400 mV negativer sein als das entsprechende Halbstufenpotential des Analyten. Die Anreicherung erfolgt innerhalb einer bestimmten Zeit, der sog. Anreicherungsdauer t_{acc} . Je länger man anreichert, desto mehr Analyt befindet sich auf der Elektrode. So ist die abgeschiedene Analytmenge Q (in mol) sowohl von der Konzentration in Lösung als auch von der Anreicherungsdauer abhängig und kann durch das Faradaysche Gesetz beschrieben werden (7):

$$Q = \frac{i_{acc} t_{acc}}{n F} \quad (7)$$

Auch das Volumen der Elektrode spielt eine entscheidende Rolle bezüglich der abgeschiedenen Analytmenge, da $Q = c \cdot V$ gilt. Im Falle der HMDE bzw. von sphärischen Tropfenelektroden errechnet sich das Volumen aus dem Radius (8), während bei Verwendung einer MFE die Oberfläche A sowie die Dicke ϑ des Quecksilberfilms zur Berechnung des Volumens berücksichtigt werden müssen (9).

$$V_{Hg(HMDE)} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad ; \quad V_{Hg(MFE)} = A \vartheta \quad (8, 9)$$

Voraussetzung für die Durchführung der Stripping-Voltammetrie ist die Fähigkeit des Analyten, eine Reaktion mit der Elektrode einzugehen. Vor dem eigentlichen Bestimmungsschritt muss sich die untersuchte Spezies an der Elektrodenoberfläche abscheiden. Dies kann durch Bildung eines Amalgams mit der Metallelektrode oder durch Bildung von Metallfilmen geschehen. Weitere Möglichkeiten wären die Bildung schwerlöslicher Salze bzw. schwerlöslicher Hg-Verbindungen und die adsorptive Anreicherung.

Wurde erfolgreich angereichert, erfolgt als zweiter Schritt der eigentliche Bestimmungsvorgang des Analyten. Hierbei wird das angereicherte Produkt von der Arbeitselektrode durch einen Reduktions- oder Oxidationsvorgang elektrolytisch abgelöst, daher der Name „stripping“ (engl.: abziehen, abstreifen) Voltammetrie.

Bei der Anreicherung sollte man beachten, dass die Anreicherungszeit so bemessen ist, dass man noch im linearen Bereich des Messsignals bleibt, dass es also nicht zu einer Sättigung der Elektrodenoberfläche durch den Analyten kommt, da dann keine quantitative Aussage zur

Analytkonzentration in der Probelösung gemacht werden kann. Die Bestimmung ist also der umgekehrte Vorgang zur Anreicherung, weshalb diese Methode auch inverse Voltammetrie genannt wird.

2.2.4.1. Anodische Stripping Voltammetrie (ASV)

Die ASV [39, 40] ist die am meisten genutzte Stripping-Methode und eignet sich zur Spurenanalyse von Schwermetallen. Zur Anreicherung wird bei einem konstanten Potential und über einem bestimmten Zeitraum das Metallion aus einer gerührten Probelösung an der Elektrode reduziert. Da meist Quecksilber als Arbeitselektrode eingesetzt wird, bildet sich ein Amalgam, d.h. das Metall reichert sich durch Lösen im Quecksilber an (10):



Die Anreicherungsdauer richtet sich nach der Analytkonzentration in Lösung und kann bei Konzentrationen im Bereich von 10^{-10} M mehrere Minuten betragen. Danach wird das Rühren gestoppt, und nach einer kurzen Ruhepause zur Gleichgewichtseinstellung wird das Potential in anodischer Richtung gefahren. Vorteilhaft ist es, Pulsmethoden bei der Änderung des Potentials zu nutzen, da unter diesen Bedingungen, wie bereits erwähnt, der Kapazitätsstrom niedrig gehalten wird. Durch den anodischen Scan werden die angereicherten Metalle reoxidiert und aus der Elektrode entfernt, so dass die Rückreaktion der Glg. (10) stattfindet.

Mehrere Faktoren beeinflussen den Peakstrom. So spielen experimentelle Parameter beider elektrochemischer Schritte, die Eigenschaften des Metallions und die Elektrodengeometrie entscheidende Rollen.

Generell erhält man mit Filmelektroden bessere Stripping-Voltammogramme mit hohen, schmalen Peaks und, bei Analysenmischungen, besseren Auftrennungen. Der Nachteil liegt aber in dem relativ hohen Grundstrom. Bei Verwendung der einfacher zu handhabenden HMDE sollte man relativ langsame Spannungsvorschubgeschwindigkeiten v wählen, um schmale Peaks zu erhalten. Der Grund hierfür liegt in dem langsameren Stofftransport des gelösten Metalls bei der Reoxidation aus der Elektrode heraus an die Elektrodenoberfläche.

Beobachtet man die Peakpotentiale der ASV fällt auf, dass diese im Vergleich zu den Peakpotentialen anderer voltammetrischer Methoden kathodisch verschoben sind und zwar immer um denselben Betrag (11). Dies liegt im Wesentlichen daran, dass die Konzentrationen

des Analyten in der Lösung und in der Elektrode sich während der Anreicherungszeit stetig ändern und der Gleichgewichtszustand somit gestört ist. Für einen reversiblen Prozess gilt:

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{29.5}{n} \quad [mV] \quad (11)$$

Das Peakpotential E_p ist also gegenüber dem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ um den Betrag $29.5/n$ mV negativer, wenn das Metall anodisch abgelöst wird. E_p ist um den gleichen Betrag positiver, wenn kathodische Elektrodenprozesse ablaufen.

Bestimmt man mehrere Metalle in einer Probe, so wird zunächst das unedelste Metall aus der Elektrode herausgelöst und als erstes im Voltammogramm erscheinen. Es folgen die edleren Metalle bis schließlich alle Metalle im Voltammogramm registriert worden sind, die unedler sind als das Elektrodenmaterial, im Allgemeinen als das Elektrodenquecksilber. Solche Metalle sind v.a. Kupfer, Blei, Cadmium, Zink, Antimon, Bismut, Thallium und Mangan, aber auch Gallium, Indium, Zinn und Germanium. Sind die untersuchten Metalle edler als Hg, können sie in manchen Fällen an Edelmetall- oder Kohlenstoffelektroden bestimmt werden. Kommt es bei der Analyse von Elementmischungen zu Interferenzen, wie z.B. Überlappungen von Peaks, gibt es mehrere Möglichkeiten diese zu umgehen. Der einfachste Fall zur besseren Auftrennung besteht im Austausch der Elektrolytlösung bzw. durch Veränderung des pH-Werts der Elektrolytlösung. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Zugabe von Komplexbildnern. Durch EDTA, Citrat oder Tartrat wird das elektrochemische Verhalten einiger Metallkationen verändert, so dass die Fähigkeit einiger Metalle zur Komplexbildung bzw. die unterschiedlichen Komplexbildungskonstanten der Analyte zu einer besseren Trennung führen. Auch die Bildung intermetallischer Verbindungen, sei es durch Zugabe eines weiteren Metalls, wie z.B. Kupfer oder Gold, oder durch Reaktion mit dem Elektrodenmaterial (i.a. Hg) kann ausgenutzt werden, um aufgrund unterschiedlicher Stabilitäten die interessierenden Kationen störungsfrei zu messen. In der Praxis werden überwiegend DP- und SW-Modi zur Darstellung von Stripping-Voltammogrammen herangezogen, da sie empfindlicher sind als andere Messmodi. Eine DPASV bezeichnet somit die Verwendung der differentiellen Puls-Voltammetrie bei der anodischen Ablösung des Analyten.

Kurz erläutert werden soll hier die kathodische Stripping-Voltammetrie (CSV) [41]. Die CSV bedient sich des umgekehrten Prinzips der ASV. Es handelt sich hierbei um eine anodische Anreicherung mit anschließender kathodischer Auflösung der untersuchten Spezies. Es ist hierfür notwendig, dass der Analyt als Anion vorliegt, wenn er direkt bestimmt werden soll.

Beispiele hierfür sind Cyanide, Halogenide und Sulfide. Bei der Anreicherung wird zunächst – falls man Hg-Elektroden verwendet – ein schwerlösliches Hg_2^{2+} -Salz generiert, welches dann bei der Bestimmung kathodisch reduziert wird. Auch organische Verbindungen, die mit Hg_2^{2+} -Ionen reagieren, können per CSV bestimmt werden. Selbst Arsen, Selen und Tellur, die in Hg schwer löslich sind, können über die Zwischenstufe der Bildung einer intermetallischen Verbindung mit Kupfer per CSV bestimmt werden.

2.2.4.2. Adsorptions-Stripping-Voltammetrie (AdSV)

Das Prinzip der Adsorptions-Stripping-Voltammetrie beruht auf der Anreicherung des Analyten an der Elektrodenoberfläche durch Adsorption und dessen anschließende Bestimmung [42, 43]. Sie eignet sich v.a. für die direkte Analyse von elektroaktiven organischen Verbindungen und Arzneistoffen. Aber auch Metallkationen, die aufgrund irreversibler Reaktionen oder fehlender Amalgambildung mit dem Elektrodenquecksilber mit der ASV nicht messbar sind, können über die Zwischenstufe der Bildung eines Chelatkomplexes nach der Zugabe grenzflächenaktiver Liganden quantifiziert werden. Diese sind u.a. Kobalt, Nickel, Eisen, Molybdän, Platin und Titan. Die Bestimmung der gebildeten Metallkomplexe erfolgt durch Reduktion des Zentralatoms mittels DPV oder SWV. Aber auch die Reduktion des Liganden im adsorbierten Komplex ist möglich. Ein anderes Prinzip für das Entstehen eines Messsignals ist die katalytische Wasserstoffentwicklung nach adsorptiver Anreicherung, anstelle der normalerweise verlaufenden Reduktion des Adsorbats. Ein Beispiel ist hier die Pt-Bestimmung mit Formazon.

Der Unterschied zur ASV und CSV liegt darin, dass durch die Adsorption des Analyten die Anreicherung nur an der Elektrodenoberfläche stattfindet, der Analyt also nicht in die Elektrode hinein diffundiert. Er liegt als Monolage auf der Elektrode vor, so dass die lokale Konzentration sehr hoch ist. Außerdem können höhere Scangeschwindigkeiten als bei den anderen voltammetrischen Methoden benutzt werden, da die Zeit für das Herausdiffundieren wegfällt. Es kann sehr schnell zu einer Überladung der Elektrode kommen, die durch kürzere Anreicherungszeiten oder Verdünnung der Probe verhindert werden kann. Die Adsorption gehorcht einer Langmuir-Adsorptionsisothermen. Bezüglich der analytischen Möglichkeiten ist die AdSV noch leistungsfähiger als die beiden anderen Stripping-Methoden. Sie gilt als eine der empfindlichsten Methoden der instrumentellen Analytik mit NWG's bis zu $10^{-12} \text{ mol l}^{-1}$.

Störungen können auftreten, wenn die Anreicherung von Metallkomplexen mit der von grenzflächenaktiven Verbindungen konkurriert. Solche Proben entstammen zumeist organischen Matrices, wie z.B. Meerwasser oder biologische Proben. Eine vorherige Behandlung, wie etwa ein UV-Aufschluss, wäre in solchen Fällen eine Lösung für eine störungsfreie Analyse.

2.2.5. Zusammenfassung der voltammetrischen Methoden

Nachfolgend sind in Tab. 1 die verwendeten voltammetrischen Methoden tabellarisch aufgelistet und miteinander verglichen. Hierbei wurden reversible Vorgänge betrachtet.

Tab. 1: Vergleich der angewendeten voltammetrischen Methoden

Verfahren	Form des Anregungssignals	Gebräuchliche Frequenz bzw. Pulszeit (Amplitude)	Berechnung des Peakstroms	NWG [M]	Besonderheit
DPV	rechteckig	60 ms (10 mV)	$i_p = n F A c \sqrt{\frac{D}{\pi t_p}} \cdot \left(\frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \right) \text{ mit}$ $\sigma = \exp\left(\frac{n F \Delta E_A}{2 R T}\right)$	10^{-8}	leistungsfähigste direkte Methode
SWV	rechteckig	50 Hz (20 mV)	$i_p = k n^2 \sqrt{D} \Delta E_A c$	10^{-8}	schnell, für rev. Prozesse geeignet
CV	dreieckig	50 ms (10 mV)	$i_p = 0,446 n F A c \sqrt{\frac{n F v D}{R_E C_D}}$		Aufklärung von elektrochem. Reaktionen
AC	sinusförmig	50 Hz (20 mV)	$i_p = n^2 F^2 A c \sqrt{2 \pi f D} \frac{\Delta E_{ac}}{4 R T}$	$5 \cdot 10^{-7}$	Phasenselektive Voltammetrie, analoge Technik
ASV	je nach Methode		$i_p = k n r^2 c_{M(Hg)} t_{acc} \sqrt{n D_{M(Hg)} v}$	$10^{-10} - 10^{-11}$	Anreicherung vor Bestimmung
AdSV			$i_p = \frac{n^2 F^2}{4 R T} v A c \left[\frac{D}{r} t_{acc} + 2 \sqrt{\frac{D}{\pi}} t_{acc}^2 \right]$	10^{-12}	Leistungsfähigste voltamm. Methode, bes. für org. Verb. geeignet

2.3. Entwicklung voltammetrischer Arbeitselektroden

An der Arbeitselektrode (Abb. 5) findet der eigentliche elektrochemische Prozess statt. Sie ist somit der wichtigste Teil der voltammetrischen Messanordnung. An der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt, deren Struktur und Stabilität von enormer Bedeutung ist, findet der Elektronentransfer oder die Adsorption von Teilchen statt. Reproduzierbarkeit, Selektivität, Empfindlichkeit und Nachweisgrenze werden wesentlich beeinflusst von dem Elektrodenmaterial, der Größe und Form sowie von der Oberflächenbeschaffenheit und –behandlung.

Eine ideale Arbeitselektrode für die Voltammetrie sollte demnach folgende Eigenschaften besitzen:

- Die Elektrode sollte einfach zu handhaben sein.
- Sie sollte chemisch inert sein, so dass sie in verschiedenen Elektrolytlösungen eingesetzt werden kann.
- Sie sollte eine glatte und reproduzierbare Oberfläche besitzen.
- Die Elektrode sollte stabil gegenüber Vergiftungs- oder Ermüdungserscheinungen sein.
- Die Messung sollte in einem möglichst großen Potentialbereich möglich sein. Hierfür ist eine relativ hohe Wasserstoffüberspannung für das Arbeiten im kathodischen Bereich sinnvoll.
- Der Grundstrom sollte relativ klein sein, um hohe Empfindlichkeiten zu erzielen.

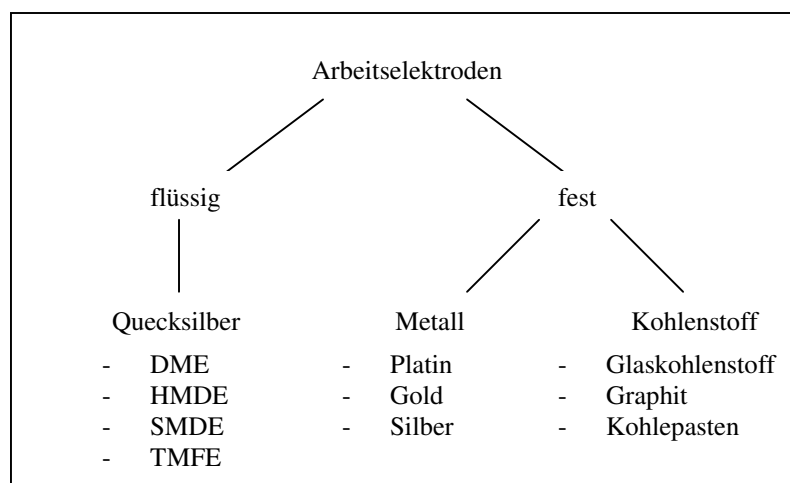


Abb. 5: Einige voltammetrisch wichtige Elektrodenmaterialien

2.3.1. Entwicklung voltammetrischer Hg-Elektroden

Die Quecksilberelektrode erfüllt die Bedingungen, die man an eine ideale Arbeitselektrode stellt.

Die Quecksilbertropfelektrode (DME) ist die erste Quecksilberelektrode, die bei der Einführung der Polarographie entwickelt wurde [44, 45]. Hierbei handelt es sich um eine nichtstationäre freitropfende Hg-Elektrode, die so ihre Oberfläche ständig erneuert, deren Nachteile aber in der ständig wachsenden Oberfläche und in der kurzen Lebensdauer eines Tropfens liegen. Um diese Nachteile zu umgehen, wurden Hg-Elektroden mit konstanter Oberfläche entwickelt. Hierzu gehört die hängende Quecksilbertropfenelektrode (HMDE), die sehr häufig in der Inversvoltammetrie eingesetzt wird [46, 47]. An der Kapillarmündung entsteht entweder durch kurzzeitiges Öffnen eines Ventils (bei der Multi-Mode-Elektrode der Metrohm AG, Abb. 6) oder durch Eindrehen eines Stahlstiftes bei Extrusionselektroden ein Quecksilbertropfen mit definierter Oberfläche und langer Lebensdauer. Eine Messung kann problemlos an einem Tropfen durchgeführt werden. Eine weitere Elektrode, die sowohl stationär als auch nichtstationär eingesetzt werden kann, ist die statische Quecksilbertropfenelektrode (SMDE), bei der ebenfalls ein Tropfen konstanter Oberfläche gebildet wird und die Tropfenbildung mit dem Messvorgang durch wiederholtes sehr schnelles (20-200 ms) Bilden und Abschlagen eines Tropfens synchronisiert werden kann [48, 49]. Die konstante Elektrodenoberfläche führt dazu, dass bei voltammetrischen Messungen der Kapazitätsstrom verringert und die Empfindlichkeit erhöht wird, da die Registrierung des Stroms immer im gleichen Messintervall stattfindet.

Mit der MME ist es gelungen, zwischen verschiedenen Arbeitselektroden wählen zu können. Durch die Wahl des entsprechenden Programms kann man entweder die DME, die HMDE oder die SMDE anwenden. Zudem ist es möglich, rechnergesteuert die Tropfengröße und –lebenszeit sowie das Tropfenwachstum zu bestimmen. Die sich bildenden Tropfen haben einstellbare Oberflächen von 0.1 bis 0.6 mm². Der Innendurchmesser der Kapillare der MME der Metrohm AG beträgt 50µm.

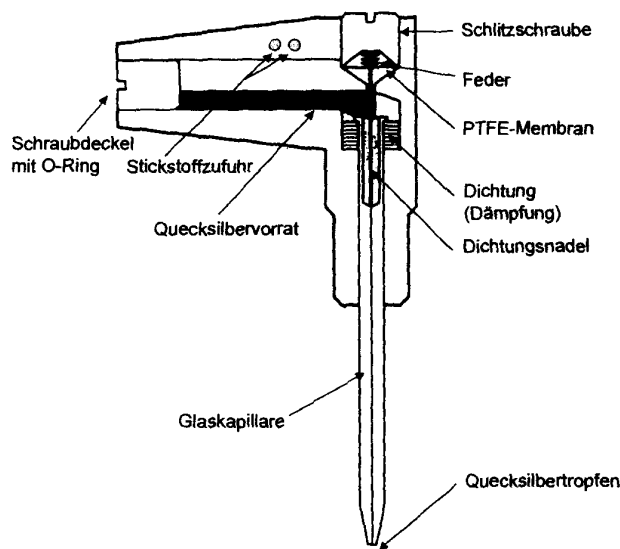


Abb. 6: Aufbau der Multi-Mode-Elektrode der Metrohm AG [50]

Hohe Empfindlichkeiten und sehr gute Peakaufösungen erreicht man auch beim Einsatz von Quecksilberfilmelektroden (TMFE), die für Bestimmungen im Ultraspurenbereich (< 0.01 ppb) in der Stripping-Voltammetrie geeignet sind [51, 52]. Hierbei wird ein sehr dünner Hg-Film auf einer Glaskohlenstoff- oder Iridiumunterlage aufgebracht. Der Film wird entweder während der Messung durch Zugabe eines Quecksilbersalzes zur Analysenlösung (in situ) oder separat bzw. vor der eigentlichen Messung erzeugt. Nachteile ergeben sich durch die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Filmdicke und der meist unebenen Schicht des abgeschiedenen Quecksilbers, sowie der schwierigen Handhabung dieser Elektrode. Daneben existiert noch eine hohe Anzahl weiterer Hg-Elektroden, wie Quecksilberamalgam-Elektroden [53], Hg-Mikroelektroden [54], chemisch modifizierte Hg-Elektroden [55], auf deren Oberflächen z.B. elektrisch leitende Polymere fixiert sind und Hg-Elektroden mit kontrolliertem Tropfenwachstum [56], die je nach interessierender Fragestellung zum Einsatz kommen können.

2.3.2. Entwicklung alternativer Elektroden

Die Toxizität des Quecksilbers und dessen zunehmende Verdrängung aus der Laborpraxis machen die Suche nach alternativen Elektrodenmaterialien immer dringender. Edelmetallelektroden aus Gold [57], Silber [58], Iridium [59] und Platin [60] finden ebenfalls Verwendung, erfüllen aber nicht die Erwartungen der Elektrochemiker, da sie nur begrenzt einsetzbar sind [61]. Von den alternativen Elektroden sind besonders die Elektroden auf Kohlenstoffbasis hervorzuheben. Einige wichtige Vertreter sind Glaskarbonelektroden (GCE:

engl.: glassy carbon electrodes) [62], Graphit-Suspensions-Elektroden (CPE: engl.: carbon paste electrodes) [63], pyrolytische Kohle-Film-Elektroden (PCFE: engl.: pyrolytic carbon film electrodes) [64, 65] und Kohlefaserelektroden (CFE: engl.: carbon fiber electrodes) [66]. Unter den genannten Kohlenstoffelektroden ist die Glaskohlenstoffelektrode die am häufigsten angewandte. Als Stab in einer Halterung aus Kunststoff wird die GCE sowohl als stationäre wie auch als rotierende Elektrode eingesetzt [67]. Die Herstellung des kommerziell erhältlichen glasartigen Kohlenstoffs ist ein aufwendiger Prozess. Hierfür wird ein Polymerharz unter Schutzatmosphäre langsam erhitzt, so dass der entstehende Glaskohlenstoff eine hohe Dichte und kleine Porengrößen besitzt [68].

Kohlepastelektroden bestehen aus einer Mischung aus reinem Graphitpulver und wasserunlöslichem, organischem Bindemittel, wie z.B. Paraffinöl, Silikonöl, α -Bromnaphthalin oder Ethylennaphthalin [69]. Das Bindemittel wird zuvor mit Aceton oder Petrolether verdünnt und mit dem Graphitpulver verrieben. Diese Graphitsuspension wird nach Verdampfen des Lösungsmittels in ein Glasrohr eingebracht und dient so als Elektrode. Durch Herausdrücken der Paste und nachfolgendes Abstreifen erhält man eine leicht erneuerbare Elektrodenoberfläche [70]. Der niedrige und sich schnell einstellende Grundstrom ist ein weiterer Vorteil dieses Elektrodentyps [71]. Die elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode sind jedoch sehr stark vom Mischungsverhältnis von Graphit zum Bindemittel abhängig [72]. So wird mit steigendem Bindemittelanteil die Kinetik des Elektronentransfers stärker gehemmt und der Grundstrom erhöht. Folglich sind Stromstärke und Potentiallage der voltammetrischen Antwort von der Zusammensetzung der Kohlepaste abhängig [73]. Bei Verwendung der Graphitsuspensionen in Analysenlösungen mit Anteilen an organischem Lösungsmittel tritt zusätzlich das Problem auf, dass die Elektrode zerfällt, weil sich das Bindemittel auflöst [74].

Im Jahre 2000 berichtete Wang [75] über eine vielversprechende Bismut-Film-Elektrode (BIFE: engl.: bismuth-film electrode) für ASV-Messungen von Schwermetallen. Der Bismutfilm war auf einer Glaskarbon- und auf Kohlefasersubstraten aufgebracht worden. Zeitgleich entwickelte man bismutummantelte Kohlepaste-Elektroden [76, 77]. Diese umweltfreundliche, Hg-freie Elektrode konnte erfolgreich angewandt werden und lieferte für einige Anwendungen bessere Ergebnisse als die in der Stripping-Analyse etablierte MFE [78]. Mit der BIFE ergab sich eine Verbesserung hinsichtlich der Reproduzierbarkeit, der Auflösung benachbarter Peaks, des nutzbaren kathodischen Potentialbereichs und des Signal-Rausch-Verhältnisses im Vergleich zu anderen Festkörperelektroden. Die Fähigkeit, Multikomponent-Legierungen zu bilden, ist wohl der aussagekräftigste Aspekt, der der BIFE

zu einer Monopolstellung unter den Festkörperelektroden verhilft [79]. Für Metalle, die sich nicht direkt elektrolytisch abscheiden lassen, wurde in letzter Zeit von Bobrowski [80] und Economou [81] die Verwendung von Bismut-Elektroden auf die adsorptive Stripping-Voltammetrie ausgeweitet.

Die Modifizierung der Elektrodenoberfläche ist ein weiterer interessanter Ansatz zur Entwicklung alternativer Elektrodensysteme. Als Elektrodenmaterial dienen Kohlenstoff- bzw. Edelmetallelektroden, auf deren Oberfläche sich beispielsweise leitende Polymere befinden [82]. Solche Polymerfilme werden durch in-situ-Elektropolymerisation aus einer Lösung des Monomers hergestellt [83]. Abb. 7 zeigt einige wichtige Vertreter elektrisch leitender Polymere, die an CME's (CME- engl.: chemically modified electrodes) aufgebracht werden. Die Möglichkeit zwischen leitender und nichtleitender Form zu wechseln, beruht auf der elektronischen Struktur, meist aufgrund delokalisierter π -Elektronen.

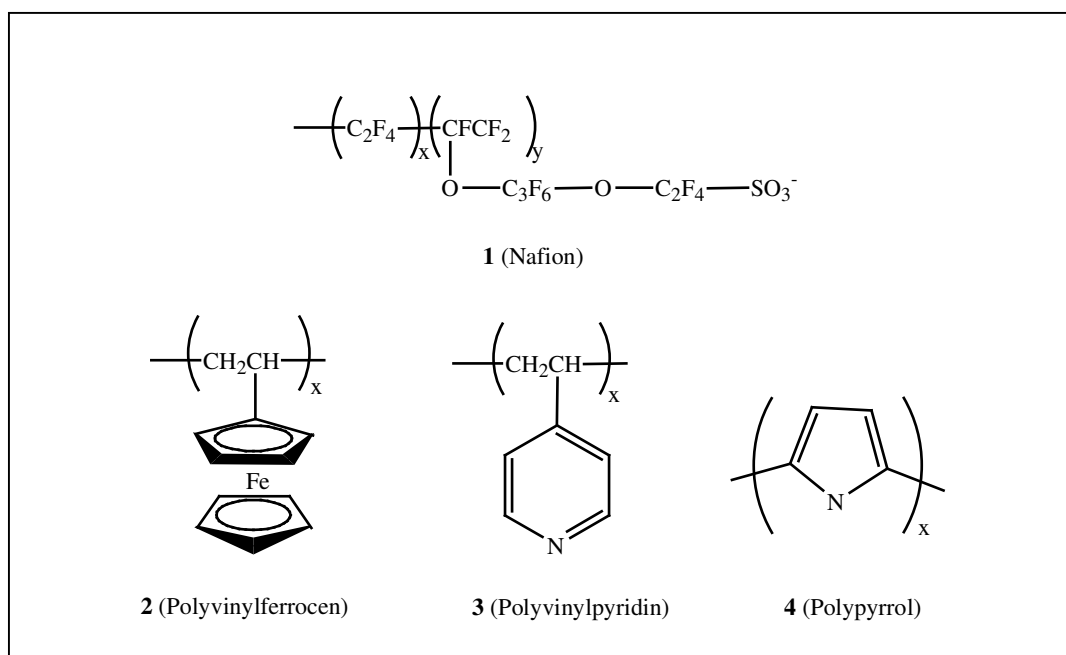


Abb. 7: Beispiele leitender Polymere zur Beschichtung von CME's

Chemisch modifizierte Elektroden können vielfältig eingesetzt werden. So eignen sie sich zur Katalyse elektrochemischer Charge-Transfer-Reaktionen, wenn z.B. die Elektronentransfer-Rate unter normalen Bedingungen zu langsam ist [84]. Durch das bewusste Design der Elektrodenoberfläche ist es auch möglich, selektive Membranpermeation an der Elektrode zuzulassen [85]. Ein Ausschluss unerwünschter Bestandteile der Matrix kann z.B. durch die unterschiedliche Größe von Matrixbestandteil und von der zu untersuchenden Spezies erfolgen, wenn man die Oberfläche beispielsweise mit Celluloseacetat- [86] oder mit Poly-

(1,2)-diaminobenzol-Filmen [87] überzieht. Weiterhin können durch Aufbringung einer hydrophoben Schicht auf der Elektrodenoberfläche hydrophile Bestandteile abgeschirmt werden [88].

Ein Durchbruch in der Voltammetrie mit Festkörperelektroden war die Einführung der rotierenden Scheibenelektrode (engl.: RDE, rotating disc electrode) [89] und später der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode (engl.: RRDE, rotating ring disc electrode) [90]. Die RDE besteht aus einer Scheibe aus dem Elektrodenmaterial (z. B. Au, Pt, GCE), welche in einen Stab aus Isoliermaterial (z.B. Teflon) eingekittet ist. Die Elektrode wird motorbetrieben und rotiert mit vorgegebener Frequenz. Hier dreht sich also die Elektrode selbst, anstatt die Analysenlösung zu rühren. Levich [91, 92] entdeckte, dass als Folge der Rotation der Massentransport zur Elektrode anders beschrieben werden muss. Die direkt an der Elektrodenoberfläche angrenzende Schicht des Analyten bewegt sich in radialer Weise vom Zentrum der Scheibe hinweg, während frische Analysenlösung laminar zur Elektrode hochströmt. Je schneller die Elektrode rotiert, desto dünner ist die angrenzende Schicht. Infolgedessen strömt mehr frische Analysenlösung zur Elektrode und das gemessene voltammetrische Signal wird größer. Dieses hydrodynamische Verhalten lieferte die Basis für die Entwicklung der Levich-Gleichung (12):

$$i_L = 0.62 n F A^3 D^{\frac{2}{3}} \omega^{\frac{1}{2}} \nu^{-\frac{1}{6}} c \quad (12)$$

Die RRDE besitzt zusätzlich zur Scheibenelektrode eine zweite Elektrode in Form eines konzentrischen Ringes, der die Scheibenelektrode umgibt. Beide Elektroden sind durch ein Isoliermaterial voneinander getrennt und werden an einem Bipotentiostaten betrieben. Ihre Potentiale lassen sich also unabhängig voneinander messen. Die RRDE wird hauptsächlich dann verwendet, wenn Reaktionsmechanismen aufgeklärt werden müssen oder instabile Zwischenprodukte und elektrochemische Folgereaktionen untersucht werden [93]. Wie bei der RDE wird durch die Rotation der Elektrolyt von der Scheibenelektrode radial nach außen geschleudert. So können auch kurzlebige Produkte, die aus einer elektrochemischen Reaktion an der Scheibenelektrode entstehen, an der Ringelektrode nachgewiesen werden.

Ein weiterer Meilenstein in der Entwicklung voltammetrischer Elektroden war die Einführung sog. Mikroelektroden [94] bzw. Ultramikroelektroden [95]. Durch die Verkleinerung der Elektrode mit Größen im μm -Bereich ($\leq 20 \mu\text{m}$) ergeben sich Abweichungen von der klassischen Theorie der Elektrodenkinetik. Die Verkleinerung der Elektrodenoberfläche hat zur Folge, dass der Massentransport zur Elektrode in sphärischer Art und Weise erfolgt. Im

Gegensatz zur planaren Diffusion bei den konventionellen Makroelektroden nähert sich die Größe der Elektrode der Größe der Diffusionsschicht an bzw. unterschreitet diese sogar. Ende der 70er Jahre entdeckte man, dass sehr hohe Stromdichten, aber geringe Ströme an solchen Elektroden herrschen [96]. So findet bei hohen Stromdichten ein schnellerer Massentransport statt, so dass sog. Steady-State-Voltammogramme als Cyclovoltammogramme erhalten werden, wobei die Strom-Spannungs-Kurve eine sigmoide Form hat [97]. Mit der sog. Fast-Scan-Technik, also der Cyclovoltammetrie mit sehr hohen Vorschubgeschwindigkeiten (z.B. 10^6 V/s) lassen sich reaktive Zwischenstufen [98] und kinetische Parameter, wie Geschwindigkeitskonstanten, für schnelle heterogene Ladungstransfers [99] bestimmen. Die geringen Ströme an den Mikroelektroden ermöglichen es sogar, in der Zwei-Elektroden-Technik zu arbeiten, da sich hier der ohmsche Spannungsabfall sehr stark verringert [100]. Praktisch bedeutet dies, dass neue Einsatzmöglichkeiten geöffnet werden. So ist es mit Mikroelektroden möglich, in schlecht leitenden Elektrolyten [101] oder sogar in elektrolytfreien Lösungen [102] zu messen. Voltammetrische Messungen in der Gasphase [103] und sogar im Festkörper [104] sind ebenfalls mit Mikroelektroden möglich. So werden in der Kryoelektrochemie gefrorene Elektrolytlösungen, wie beispielsweise gefrorenes Acetonitril [105] untersucht. Auch ist es aufgrund der Kleinheit solcher Mikroelektroden möglich, in-vivo-Messungen durchzuführen [106]. Berichte über in-vivo-Voltammetrie mit Kohlefaser-Mikroelektroden in Form einer Nadel zur Erfassung von Neurotransmittern, wie Catecholamin und dessen Metabolite im Gehirn und in Nervenzellen, wurden bereits veröffentlicht [107]. Als Elektrodenmaterialien für Mikroelektroden kommen alle bisher genannten Materialien, insbesondere Edelmetall- und Kohlenstoffelektroden zum Einsatz. Hinsichtlich der Elektrodengeometrie existieren für Mikroelektroden verschiedene Lösungen. Dabei ist die Scheibenelektrode [108] die meistverwendete Geometrie für Mikroelektroden. Weiterhin existieren Ring- [109], Band- [110], Kugel- [111], Zylinder- [112] bzw. Draht-Mikroelektroden [113]. Besonders erwähnenswert sind Mikroelektroden-Arrays, eine Anordnung mehrerer Einzelmikroelektroden, die eine effektive Vergrößerung des voltammetrischen Signals proportional zur Anzahl der Mikroelektroden bewirkt, so dass man letztendlich Peakhöhen von einigen μA erhalten kann [114]. Mittlerweile befinden sich sog. „disposable microelectrodes“ auf dem Markt [115]. Hierbei handelt es sich um Mikroelektrodenarrays, die nach einigen Messungen entsorgt werden. Es wird somit der Empfindlichkeit solcher Arrays gegenüber Kontaminationen der einzelnen Mikroelektrode Rechnung getragen, die schnell zu

Einbußen in der Qualität der Voltammogramme durch verändertes elektrochemisches Verhalten führen.

2.4. Zur Toxizität des Quecksilbers

Aufgrund des hohen Dampfdrucks des Quecksilbers bei Raumtemperatur und dem Fehlen von Warnzeichen bezüglich Geruch, Farbe, Geschmack, Irritationen der Augen oder der Atmungsorgane ist die Gefahr bei Exposition nicht zu unterschätzen. So wird der MAK-Wert von 0.1 mg m^{-3} schnell erreicht [116], wenn Quecksilber, z.B. zum Reinigen destilliert oder offen gelagert wird. Bei hohen Konzentrationen in der Luft wird Hg durch Inhalation absorbiert und in den Lungenbläschen durch die roten Blutkörperchen oxidiert. Von hier aus gelangt es als Neurotoxin in den gesamten Organismus [117]. Organische Hg(II)-Verbindungen gelten dabei als äußerst giftig. Deren MAK-Wert liegt bei 0.01 mg m^{-3} [118]. Im Allgemeinen sind Hg-Dämpfe giftiger als flüssiges Quecksilber und lösliche Hg-Verbindungen giftiger als unlösliche [119].

Eine akute Quecksilber-Vergiftung führt zu Zahnfleischbluten und einem schwarzen Saum aus HgS am Zahnfleisch; zudem treten noch Kopfschmerzen und Verdauungsstörungen auf [120]. Eine Langzeitexposition führt zur chronischen Hg-Vergiftung, die sich anfangs durch feines Zittern der Hände, dem sog. Quecksilber-Zittern, bemerkbar macht. Im Folgenden kommt es zu schweren Magen-Darm-Koliken, Nierenversagen, Gedächtnisschwäche, schwerer Schädigung des zentralen Nervensystems, Verblödung und schließlich zum Tod [121].

Quecksilber und seine Verbindungen sind durch natürliche und anthropogene Quellen aufgrund ihrer hohen Mobilität ubiquitär vorhanden [122]. Elementares Quecksilber, anorganische Hg(II)-Salze und die äußerst toxischen organischen Spezies Methylquecksilber CH_3Hg^+ und Dimethylquecksilber $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ werden stetig zwischen Erdatmosphäre und den Ozeanen ausgetauscht und ineinander umgewandelt [123]. So verdeutlicht der globale Quecksilberkreislauf, dass es durch Photolyse und durch Mikroorganismen, die im Wasser und im Sediment leben, zur Transformation des Quecksilbers kommt (Abb. 8).

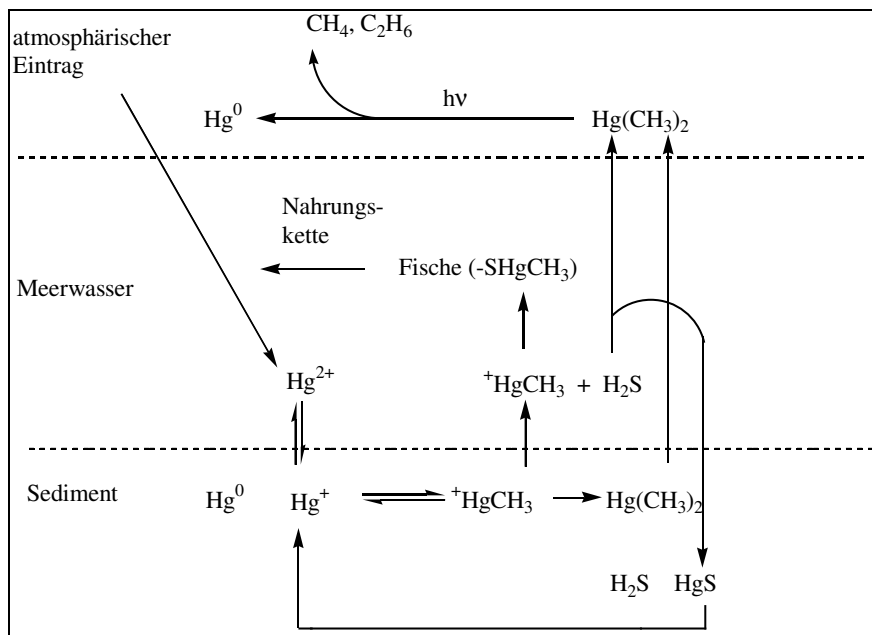


Abb. 8: globaler Hg-Kreislauf, gezeichnet nach [124]

So sind einige Mikroorganismen in der Lage, das in der Natur vorkommende Zinnober HgS durch Oxidation zum Sulfat löslich zu machen und Hg^{2+} durch NADH zum Hg zu reduzieren [125]. Dieses Hg gelangt dann durch den hohen Dampfdruck in die Atmosphäre.

Ein zweiter Mechanismus, der auch durch Mikroorganismen zustande kommt, ist die Methylierung des Hg^{2+} durch Methyl-Cobalamin (Coenzym B_{12}) [126]. Das dabei entstehende $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ist flüchtig und wird in der Erdatmosphäre durch die UV-Strahlung zum Hg reduziert [127]. Monomethylquecksilber dagegen verbleibt in großem Maße im Wasser bzw. im Sediment und wird von den dort lebenden Pflanzen und Tieren bioakkumuliert. So findet durch die Fische und durch marine Säugetiere eine Anreicherung um den Faktor 10^5 - 10^6 gegenüber dem umgebenden Wasser statt [128]. Die Gefahr für den Menschen als Endglied der Nahrungskette ist nicht zu vernachlässigen, zumal der Verzehr von Fisch den größten Eintrag von CH_3Hg^+ für den Menschen darstellt [129]. Die Massenvergiftung in Japan in der Minamata-Bucht machte in den 50er Jahren Schlagzeilen, als Fisch aus stark belasteten Gewässern verzehrt wurde, in die quecksilberhaltige Abwässer (u.a. auch Monomethylquecksilber) einer Acetaldehyd-Produktionsstätte eingeleitet wurde [130]. 1971 kam es im Irak während einer Hungerperiode zu einer weiteren Massenvergiftung u.a. durch Methylquecksilber, das als Saatbeizmittel in der Landwirtschaft verwendet wurde [131]. Seit 1988 ist die Verwendung solcher quecksilberhaltigen Saatbeizmittel und Fungizide in Deutschland verboten [132].

Die Giftwirkung des Methylquecksilbers im menschlichen Organismus beruht auf dem lipophilen Charakter des Methylquecksilberchlorids, welches sich im Magen bildet und an

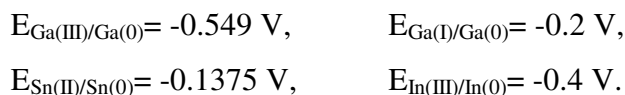
den Sulfhydrylgruppen des Hämoglobins bindet und so in den ganzen Körper verteilt wird [133]. So wird CH_3HgCl membrandurchgängig und ist dann in der Lage, Synapsen zu blockieren und die Blut-Hirn- sowie die Plazenta-Schranke zu durchdringen. Aufgrund der Thiophilie ist es zudem in der Lage, Enzyme und Proteine an dessen Thiolgruppen zu blockieren. Seine zellschädigende Eigenschaft ist eine Folge der Bindung an Nukleobasen wie Thymin und Uracil [134]. Anders als bei anorganischen Hg-Verbindungen ist es nicht ratsam zur Entgiftung schwefelhaltige Komplexbildner wie Dimercaptol oder Penicillinamin zu geben, da diese contraindizierend wirken und die Hg-Verbindungen erst recht durch Remobilisierung aus dem Gewebe im Organismus verteilt und in den Nervenzellen, speziell im Gehirn abgelagert werden [135]. Vielmehr wird zur Behandlung einer Vergiftung mit Methylquecksilber Selen eingesetzt, das mit dem Quecksilber Komplexe mit Plasma-Proteinen, sog. Metallothioneine bildet [136]. Einige Bakterienstämme sind in der Lage, dieses äußerst giftige Methylquecksilber durch ein Enzym, die Hg(II)-Reduktase, zu demethylieren und es in das für sie weniger giftige Hg zu überführen [137].

Quecksilber wurde früher in Arzneimittelpräparaten verwendet. Die „graue Salbe“ enthielt fein verteiltes Hg und wurde in der Dermatologie benutzt [138]. Währenddessen wurde in der Ophthalmologie die „gelbe Salbe“ aus HgO [139] und die „Quecksilberpräzipitatsalbe“ aus $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ eingesetzt [140]. HgCl_2 wurde als Antiseptikum verabreicht [141], während Hg_2Cl_2 ein Abführmittel war [142]. Inzwischen setzt man sich zum Ziel, Quecksilber vollständig aus der Pharmazie zu verbannen. Hier werden beispielsweise in der Ophthalmologie immer noch Augentropfen mit quecksilberhaltigen Konservierungsmitteln verwendet, da alternative Formulierungen unerwünschte Interaktionen mit dem Wirkstoff, wie z.B. Kristallisation, zur Folge haben [143]. Das in Impfstoffen verwendete organische Quecksilberderivat Thiomersal findet ebenfalls heute noch Verwendung, obwohl bereits Ende der Achtziger Jahre im Rahmen der Anforderungen des Europäischen Arzneibuchs die Verwendung des Thiomersals intensiv diskutiert wurde, mit dem Ergebnis, dass zwar in Einzeldosen auf Thiomersal verzichtet werden kann, aus Sicherheitsgründen es jedoch unerlässlich ist, in Multidosen ein Konservierungsmittel zu verwenden, das das Wachstum von Bakterien während der Lagerung und des Verbrauchs verhindert [144]. Da diese Anforderungen von Thiomersal hinreichend gut erfüllt werden, wird es nach wie vor nicht nur in Europa, sondern auf der ganzen Welt als Impfsatzstoff verwendet [145]. Jedoch wird u.a. durch die Europäische Kommission der Druck ausgeübt, Hg in allen Bereichen vollständig zu ersetzen.

2.5. Entscheidung für eine flüssige Legierung als Arbeitselektrode – ein Lösungsansatz

Schaut man sich die Elemente im Periodensystem an, so erkennt man, dass zwar die Metalle überwiegen, unter diesen aber nur Quecksilber bei Raumtemperatur flüssig ist. Gallium, als Element der 3. Hauptgruppe, besitzt den zweitniedrigsten Schmelzpunkt (Smp.: 29.76°C) und kann in Verbindung mit anderen Metallen eutektische Legierungen bilden, deren Schmelzpunkt niedriger liegt als beim reinen Metall. Galinstan ist eine solche niedrigschmelzende eutektische Legierung, wobei hier Gallium, Indium (ebenfalls aus der 3. Hauptgruppe) und Zinn (Element der 4. Hauptgruppe, in Periode zu Indium) Legierungsbestandteile sind.

Nun lag der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob sich Galinstan als flüssige Arbeitselektrode in der Polarographie bzw. Voltammetrie eignet. Der Einsatz schien zunächst fraglich, da die Standardpotentiale der Einzelkomponenten der Legierung in dem polarographisch wichtigen Potentialbereich, pH-abhängig zwischen -100 und -1000 mV liegen. Untersuchungen bezüglich der Größe des Potentialfensters von Galinstan in verschiedenen Leitelektrolyten (3.1) ergaben erstaunliche Ergebnisse. Die Tatsache, dass in vielen Fällen das Potentialfenster bei Verwendung einer Galinstanelektrode vergleichbar ist mit dem Potentialfenster, welches im entsprechenden Leitelektrolyten mit konventionellen Hg-Elektroden erhalten werden, führt zu der Annahme, dass die Oxidation der Legierungskomponenten anodisch verschoben ist, da Galinstan in anodischer Richtung ähnlich weit zu nutzen ist wie Quecksilber. Betrachtet man die Standardelektrodenpotentiale der einzelnen Metalle, so erkennt man, dass bei Potentialen über -0.8 V (vs Ag/AgCl/3 M KCl) die Oxidation der Legierung, bzw. von Gallium als edelstes Metall des Eutektikums, merklich geschehen soll, wenn man eine Aktivität von Ga^{3+} von $\geq 1 \text{ mol l}^{-1}$ annimmt. Folgende Standardelektrodenpotentiale ergeben sich für die einzelnen Metalle vs Ag/AgCl:



In und Sn sollten sich unter den gleichen Bedingungen bei Potentialen oberhalb von -0.34 V auflösen. Das Phänomen, dass In und Sn reduzierbar sind und auch CV's liefern, spricht für einen stark irreversiblen Elektronentransfer und das Vorhandensein verschiedener In(0)- und Sn(0)-Spezies auf bzw. in Galinstan. Die Hoffnung, dass Wechselwirkungen der Legierungskomponenten und Passivierungen der Oberfläche zu verändertem Redoxverhalten

führen, wurde gestützt durch oberflächensensitive Messungen an Galinstan und durch erste erfolgreiche voltammetrische Messungen.

2.5.1. Geratherm und Galinstan

Das Medizintechnikunternehmen Geratherm Medical AG, Geschwenda/ Thüringen, forscht im Bereich der medizinischen Diagnostik, wobei v.a. telemedizinische Lösungen entwickelt werden und Telemonitoring von Biodaten im Vordergrund steht. Geratherm unterhält drei wesentliche Geschäftsbereiche, die sich mit der analogen und digitalen Messung von Körpertemperatur, Herzfrequenz und Blutdruck befassen. Ursprüngliches Arbeitsgebiet war die medizinische Temperaturmessung der Geraberger Thermometerwerk GmbH, aus denen die Geratherm Medical AG hervorgegangen ist. Nach wie vor spielen die Entwicklung und Vermarktung von Produkten zur Körpertemperaturmessung eine tragende Rolle. So werden neben den klassischen Fieberthermometern in analoger und digitaler Messtechnik auch Temperaturmonitore, also Monitore zur kontinuierlichen Überwachung der Körpertemperatur und Speicherung dieser Daten, angeboten [146].

In der analogen Temperaturmesstechnik besitzt das Unternehmen mit der Einführung eines neuartigen Flüssigmetalls eine internationale Monopolstellung. Die eutektische Gallium-Legierung, Galinstan, wurde bereits 1993 entwickelt und patentrechtlich geschützt [147]. Sie besteht, wie das Kunstwort schon suggeriert, aus Gallium, Indium und Stannum (lat.: Zinn). Die ungiftige Legierung ist unter Normalbedingungen flüssig (Smp.: -19.5 °C). Seit 1995 wird Galinstan als Quecksilberersatzstoff vermarktet. Durch die außergewöhnlichen Eigenschaften des Galinstans gibt es eine Vielzahl weiterer Anwendungsmöglichkeiten, die jedoch in der Entwicklung stecken und noch keine Marktreife erreicht haben. Aktuelle Veröffentlichungen berichten u.a. über elektrochemisch induzierte Oszillationserscheinungen an Galinstan [148]. In der Medizintechnik wird Galinstan aufgrund seiner thermosensitiven Expansion auch als Mikroinjektionssystem für Zellen benutzt, das im Vergleich zu konventionellen Kapillaren eine geringere Zellschädigung und eine kontrollierte Injektion im Femto- und Attoliter-Bereich ermöglicht [149, 150]. Eine weitere medizintechnische Anwendung wird durch die effiziente Ultraschallübertragung des Galinstans ermöglicht, sodass man sich den Einsatz für ultraschallbetriebene Mikrowerkzeuge in der minimal-invasiven Chirurgie, beispielsweise in der Wirbelsäulenchirurgie, vorstellen kann [151]. Ein Medizin-Technik-Hersteller (Siemens MRT-CT) verwendet Galinstan als Hochleistungsschmiermittel für Kathodenstrahlröhren [152]. Im Bereich der Metallurgie wird

das dynamische Verhalten von Galinstan unter dem Einfluß hochfrequenter Magnetfelder untersucht [153, 154]. Des Weiteren kommt aufgrund hervorragender Wärmeleitfähigkeit der Einsatz als Kühlmittel für verschiedene Komponenten in Frage, wie z.B. in Röntgenstrahl-Monochromatoren [155]. Bisher sind jedoch keine Publikationen bekannt, die Galinstan als Elektrodenmaterial in der elektrochemischen Analytik verwenden.

2.5.2. Eigenschaften des Galinstans

Galinstan, eine flüssige, silberfarbene, metallisch glänzende Metalllegierung, stellt ein Eutektikum aus den Metallkomponenten Gallium, Indium und Zinn dar. Laut Patentschrift besteht die eutektische Legierung dabei aus 68-69 Masseprozent Gallium, 21-22 Masseprozent Indium und 9.5-10.5 Masseprozent Zinn. Mit diesem Gemisch und unter Normalbedingungen ist es möglich, einen relativ großen Temperaturbereich zu erhalten, in dem die Legierung in flüssiger Form vorliegt. So liegt der Schmelzpunkt dieser Substanz weit unter Raumtemperatur (-19.5 °C), während der Siedepunkt erst bei Temperaturen über 1800 °C erreicht wird. Weiterhin bemerkenswert ist der relativ niedrige Dampfdruck von Galinstan, während der hohe Dampfdruck von Quecksilber dafür verantwortlich ist, dass die MAK-Konzentration bei Exposition schnell erreicht wird. Außerdem besitzt die Legierung eine im Vergleich zu Quecksilber halb so hohe Dichte, die aber immer noch recht hoch ist. Eine Gegenüberstellung einiger physikalischer Eigenschaften von Galinstan und Quecksilber ist in Tab. 2 aufgeführt. Abweichend vom Galinstan wurden in der Patentschrift weitere Legierungen beschrieben, die jeweils höchstens zwei Masseprozent Bismut und Antimon besitzen, da sonst ein merklicher Anstieg der Schmelztemperatur erfolgt. Antimon erhöht hierbei die Oxidationsresistenz, während Bismut die Fluidität der Legierung positiv beeinflusst.

	Galinstan	Quecksilber
Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]	-19.5	-39
Siedepunkt [$^{\circ}\text{C}$]	> 1800	357
Dampfdruck [Pa]	$< 10^{-6}$ (bei 500 °C)	$16.3 \cdot 10^{-6}$ (bei RT)
Dichte [kg m^{-3}]	6440	13 546
Viskosität [Pa s]	0.0024	0.0015
Wärmeleitfähigkeit [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]	16.5	8.65
elektrischer Widerstand [Ω]	0.435	$0.96 \cdot 10^{-6}$

Tab. 2: Physikalische Eigenschaften von Galinstan und Quecksilber

Eine besondere Eigenschaft von Galinstan, die speziell für das Hauptanwendungsgebiet als Thermometerflüssigkeit von Vorteil ist, ist die starke Adhäsion an Grenzflächen wie z.B. Glas. Diese Adhäsionskräfte sind größer als die in der Flüssigkeit vorhandenen Kohäsionskräfte. Praktisch wird zur Anwendung als Thermometerflüssigkeit die Innenwand des Glases mit Galliumoxid beschichtet, welches durch die Reaktion des Galinstans mit der im Thermometer befindlichen dünnen Wasserschicht entsteht. Diese Vorgehensweise erwies sich als vorteilhaft, um ein besseres Ablesen der Temperatur zu ermöglichen.

Da in der vorliegenden Arbeit überwiegend am hängenden Tropfen gearbeitet wurde, stellt die starke Adhäsion des Galinstans an der Glaswand kein Hindernis dar, so dass keine weitere Beschichtung der Innenwand des Glases nötig war.

Zur Toxizität lässt sich laut Sicherheitsdatenblatt sagen, dass die zur Wirkung gelangenden Mengen auch bei angenommener vollständiger Resorption unterhalb des akut toxischen Bereichs liegen. Beim Verschlucken wird Galinstan laut Sicherheitsdatenblatt auf natürlichem Wege wieder ausgeschieden. Vermeiden sollte man den Kontakt mit Halogenen, Leichtmetalllegierungen und Aluminium, da eine exotherme Reaktion bei nachfolgender Wasserzugabe auftritt. Mit Metallen, wie Kupfer, Zinn, Blei, Zink, Gold und Silber bildet Galinstan oberflächliche Legierungen, vor allem wenn die Metalle oberflächenrein und frei von Oxiden sind. Bei wiederholtem Kontakt mit der Haut kann es zur Entfettung kommen. Deshalb ist die Benutzung von Handschuhen und einer rückfettenden Creme sinnvoll, wenn mit größeren Mengen gearbeitet wird.

Mittlerweile befinden sich ähnlich zusammengesetzte Flüssigmetalle auf dem Markt. So wird von der Firma Coollaboratory ein Flüssigmetall hergestellt, welches sehr ähnliche Eigenschaften besitzt wie Galinstan [156]. Diese Legierung besteht laut Sicherheitsdatenblatt aus Gallium, Indium, Rhodium, Zinn, Zink und Bismut, hat einen Schmelzpunkt von 8°C und wird als Wärmeleitpaste für Computerprozessoren (CPU's: engl: central processing unit, Hauptprozessor und VPU's: engl: visual processing unit, Grafikprozessor) verwendet und von der Firma Innovatec vertrieben.

Alfa Aesar, ein Anbieter von Laborchemikalien, bietet ebenfalls Gallium-Indium-Legierungen und eine Gallium-Indium-Zinn-Legierung mit von Galinstan nur unwesentlich veränderten Gewichtsanteilen an (62:22:16 Gew.%) [157]. Letztere hat einen Schmelzpunkt von 10.7°C und weist ähnliche Eigenschaften auf wie Galinstan.

2.6. Instrumentell-analytische Untersuchungen an Galinstan

Im Folgenden sind Methoden zur näheren Untersuchung von Galinstan vorgestellt. Es handelt sich dabei um oberflächensensitive Methoden, die an zwei außeruniversitären Einrichtungen angewendet worden sind. Da Galinstan in der Literatur nicht hinreichend untersucht worden ist, wurden speziell Verfahren angewendet, die Aussagen über die Zusammensetzung an der Oberfläche und in tieferen Schichten erlauben. Es ist nicht bekannt, ob und wie schnell sich bei der voltammetrischen Analyse in wässriger Probenlösung Oberflächenoxide bilden und wie die Legierungskomponenten an der Oberfläche angeordnet sind. So ist beispielsweise denkbar, dass sich Cluster bzw. Inseln von Atomverbänden von Ga, In oder Sn auf der Oberfläche bilden. Der flüssige Aggregatzustand des Galinstans schränkte die Benutzung einiger oberflächen-spezifischer Untersuchungen ein, die die Probe im Hochvakuum und eventuell bei erhöhter Temperatur analysieren.

Am Hahn-Meitner-Institut (HMI, Berlin, Dahlem) wurden ERDA-Messungen (engl.: elastic recoil detection analysis) an Galinstan durchgeführt. Es handelt sich hierbei um eine elastische Rückstreuanalyse mit hochenergetischen Schwerionen.

Am Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS, Berlin, Adlershof) wurden ICP-MS-Messungen ohne und mit vorangeschalteter Laserablation (LA) durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen.

2.6.1. Grundlagen des ERDA - Experiments

Das Prinzip dieser Methode beruht auf der elastischen Streuung von hochenergetischen Schwerionen an den Atomkernen einer Probe. Beim Beschuss der Probe mit den sog. Projektilen werden die aus der Probe herausgeschleuderten Atome, die sog. Ejektile, durch ihre Energie charakterisiert. Abb. 9 stellt das Prinzip der ERDA-Messung graphisch dar.

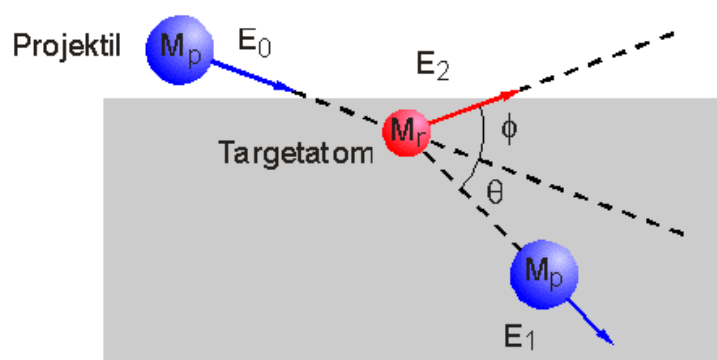


Abb. 9: Prinzip der ERDA-Messung [158]

Unter flachem Winkel ($\alpha = 58^\circ$) wird das Projektil mit der Masse M_P und der Energie E_0 auf die Probe, im Normalfall auf einen Festkörper, geschossen. Treffen die Schwerionen auf die Probe bzw. durchdringen sie diese, verlieren die Schwerionen an Energie und übertragen einen Teil ihrer Energie E_2 an die getroffenen Probenatome, die mit dem Winkel ϕ aus der Probe herausgeschlagen werden. Beim Zusammenstoß ändert sich nicht nur die Energie des Projektils in E_1 . Infolge der elastischen Streuung wird auch der Einfallswinkel des Projektils geändert in θ .

Der kinematische Faktor bezeichnet den Anteil der vom Projektil an das Probenatom übertragenen Energie und ist vom Streuwinkel abhängig (13). Es gilt:

$$K = \frac{E_2}{E_0} = \frac{4 M_P M_r \cos^2 \phi}{(M_P + M_r)^2} = \frac{4x}{(x+1)^2} \cos^2 \phi \quad \text{für } x = \frac{M_r}{M_P} \quad (13)$$

Entsprechend der $\cos^2 \phi$ -Abhängigkeit sinkt mit steigendem Streuwinkel die Energieübertragung von Projektil zu Probenatom. Daher werden ERDA-Messungen unter relativ kleinem Streuwinkeln durchgeführt, welches wiederum einen flachen Einfallswinkel beim Beschuss der Probe erfordert.

Der Streuprozess, der durch das Auftreffen des Projektils auf einen Atomverband der Probe mit anschließendem Herausschlagen eines Probenatoms stattfindet, wird als elastisch bezeichnet, wenn keine Reaktion zwischen den Atomkernen abläuft, also die Energie unterhalb des Coulombwalls liegt.

Das herausgelöste Ejektil kann durch dessen kinetische Energie und dessen Flugzeit identifiziert werden. Je träger das Ejektil, desto langsamer fliegt es und desto länger braucht es zum Passieren des Flugzeitleteleskops. Aus den Flugzeiten und aus der Energie der herausgeschlagenen Atome bzw. Ionen kann die Masse der Probenteilchen und damit das Vorhandensein der verschiedenen Elemente bestimmt werden. Diese beiden Parameter können also von einem ERDA-Detektor erfasst werden und geben Aufschluss über die Abläufe beim Beschuss der Probe, so dass man die Konzentration der Probenteilchen in der Probe Schicht für Schicht bestimmen kann. Aus den gemessenen Energiespektren kann ein konzentrationsabhängiges Bild einzelner Atomschichten, also ein Tiefenprofil, aufgenommen und die Zusammensetzung der Probe bestimmt werden. So ist es beispielsweise möglich, die Zusammensetzung von Legierungen in oberflächennahen Schichten zu untersuchen und eventuelle Oxidation von Legierungskomponenten zu zeigen.

Die Zahl der vorwärtsgestreuten Probenatome kann gemessen und die Konzentration eines Elements durch die Kenntnis der experimentellen Parameter bestimmt werden. Da der Raumwinkel des Detektors $\Delta\Omega$ und die Anzahl der Projektionen N_0 , die durch die Restgasionisation berührungslos gemessen werden kann, bekannt sind, kann man bei bekanntem Rutherford-Wirkungsquerschnitt σ_r und aus der Zahl der detektierten Ejektile N_r' die Konzentration der Probenatome bzw. -ionen N_r berechnen nach (14):

$$N_r = \frac{N_r'}{\sigma_r \Delta\Omega N_0} \quad (14)$$

Der differentielle Rutherford-Wirkungsquerschnitt $d\sigma_r$ für die Ejektile der Ordnungszahl Z_r kann wie folgt berechnet werden (15):

$$\frac{d\sigma_r}{d\Omega} = \left(\frac{Z_p Z_r e^2}{2 E_0} \right)^2 \left(\frac{M_p + M_r}{M_r} \right)^2 \frac{1}{\cos^3 \phi} \quad (15)$$

ERDA ist eine standardfreie Absolutmethode, da keine freien Parameter existieren. Da für die leichten bis mittelschweren Elemente näherungsweise $Z_r = \frac{1}{2} M_r$ gilt und $M_p \gg M_r$ ist, ist die Nachweiswahrscheinlichkeit für diese Isotope annähernd gleich. Nur für Wasserstoff ^1H ($Z_r = M_r$) ist die Nachweiswahrscheinlichkeit aufgrund des Quadrates um den Faktor 4 erhöht. Aus der Energiedifferenz der Ejektile bezogen auf die maximale Rückstreuenergie E_2 , die durch den kinematischen Faktor gegeben ist, kann man die Schichtdicken und die Konzentrationsprofile berechnen.

2.6.1.1. Aufbau des ERDA-Messplatzes

Seit 1996 existiert im Ionenstrahlabor des Hahn-Meitner-Instituts Berlin ein speziell entwickelter Messplatz für ERDA-Messungen. Die HI-TOF-ERDA-Anlage ist für die Benutzung schwerer Projektile (engl.: HI – heavy ions) ausgelegt. Nach dem Prinzip der Flugzeitmessung (engl.: TOF – time of flight) lassen sich die herausgeschlagenen Ejektile der untersuchten Probe charakterisieren.

Als Projektile können ^{86}Kr -Ionen mit einer Energie von 150 MeV, ^{129}Xe -Ionen mit einer Energie von 230 MeV oder ^{197}Au -Ionen mit einer Energie von 350 MeV eingesetzt werden. Über zwei Primärbeschleuniger und einen Zyklotron werden die Ionen beschleunigt und so Strahlströme von 0.3 TnA (Teilchen-Nanoampere) erzeugt. Der erzeugte Strahl liegt als

Strahlpaket von jeweils ca. 470 Projektilen vor. Als Puls mit Pulsabständen von ca. 250 ms und Pulslängen von ca. 500 ps passiert der Strahl, wie in Abb. 10 zu sehen ist, zunächst zur Messung des Strahlstromes einen Strahlstrommonitor und dann einen Faraday Cup, der zur Kalibrierung des Strahlstrommonitors dient.

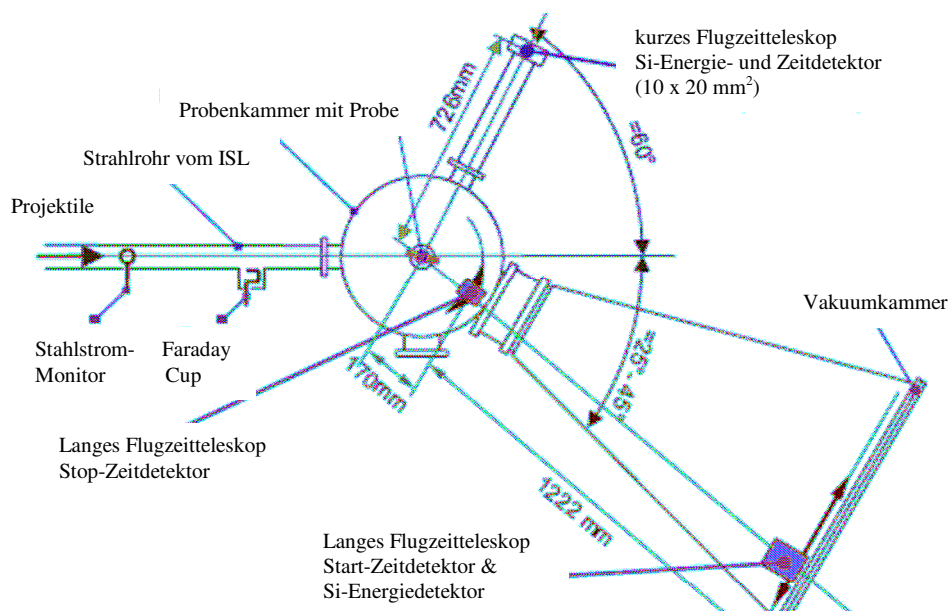


Abb. 10: Schematischer Aufbau des ERDA-Messplatzes [159]

In der Probenkammer treffen die Projektilen als Strahl mit einem Durchmesser von ≤ 2 mm auf die Probe, die sich meist auf einem inerten Silicium-Wafer befindet und eine Größe von 1×1 cm hat.

Der Probenhalter kann jeweils 6 Proben gleichzeitig in das Hochvakuum (ca. $2 \cdot 10^{-8}$ mbar) einbringen. Ein verschiebbarer Goniometer wird benutzt, um die einzelnen Proben auf den Probenhalter zu drehen und relativ zum Strahl zu positionieren.

Zwei unterschiedliche Flugzeitlekope, an deren Enden sich die Detektoren befinden, schließen an die Probenkammer an. Während das kurze Flugzeitleoskop in einer Entfernung von 726 mm von der Probe positioniert ist und einen festen Streuwinkel von 58° hat, befindet sich das lange Flugzeitleoskop in einer Entfernung von 1222 mm zur Probe, ermöglicht eine hohe Zeitauflösung und kann mit einem variablen Streuwinkel von $15-45^\circ$ betrieben werden. Je nach gewünschtem Streuwinkel wird eines der Teleskope benutzt.

2.6.1.2. Datenerfassung und Datenauswertung

Die Detektoren, die sich am Ende der Flugzeitleteleskope befinden, geben Auskunft über zwei wesentliche Größen, nämlich Flugzeit und Energie des Ejektils. An ihnen werden die jeweiligen Signale erzeugt und registriert.

Zwei Zeitdetektoren – ein Start- und ein Stopdetektor – liefern Informationen über die Flugzeit des Ejektils. Es werden zwei Zeitdetektoren benötigt, um die Totzeit der Anlage zu minimieren. Am Startdetektor wird die Zeitmessung ausgelöst, während die Signale des vorderen Zeitdetektors, des Stopdetektors, um einen konstanten Zeitbetrag t_0 verzögert sind. Im sog. Scatterplot wird daher an der Abszisse t_0 – TOF als Flugzeit aufgetragen. Dies ist notwendig, weil zur Detektion neuer Ereignisse $5 \mu\text{s}$ benötigt werden, die der sog. Zeit-Amplituden-Konverter (TAF – engl.: time-to-amplitude converter) braucht, um in den Ausgangszustand zurückzukehren.

Ein weiterer, in 24 Streifen unterteilter Silicium-Halbleiterdetektor nimmt die kinetische Energie der Ejektile auf. Im Scatterplot werden dann die Rohdaten von Energie und Flugzeit gegeneinander aufgetragen. Er liefert somit einen Überblick über die Zusammensetzung der Probe. Anhand der verschiedenen Farben im Scatterplot kann man die Anzahl eines bestimmten Ejektils mit gleichen Zeit- und Energiewerten angeben. Somit ist es möglich, die Anzahl eines Atoms in der untersuchten Probe prozentual zu bestimmen.

2.6.2. Grundlagen des LA-ICP-MS Experiments

Die Plasma-Massenspektrometrie stellt eine der leistungsfähigsten Methoden auf dem Gebiet der Spurenelementanalytik dar. Bei Verwendung eines induktiv gekoppelten Plasmas (ICP – engl.: inductively coupled plasma) können fast alle Elemente bei einer Nachweisgrenze von einigen pg/ml erfasst werden. Während ursprünglich Lösungsanalytik mit der ICP-MS betrieben wurde, kann nun mit Hilfe eines Laserstrahls die Probe direkt in ein Plasma überführt werden. Die Kopplung der Laserablation mit der ICP-MS kann so zur direkten Analyse z.B. von Festkörpern genutzt werden. Auch ist es nicht mehr maßgebend, ob es sich bei der Probe um ein leitendes oder ein nichtleitendes Material handelt, da die Energieübertragung durch Photonen erfolgt. Die direkte Analyse ohne Probenvorbereitung bringt einige Vorteile mit sich. So kann eine eventuelle Kontamination der Probe durch einen zusätzlichen Schritt, wie etwa einem Aufschluss, vermieden werden. Ferner bedeutet ein Aufschluss immer eine Verdünnung der Probe und die erhaltenen Ergebnisse beschreiben den

durchschnittlichen Gehalt in der aufgeschlossenen Probe. Beim Beschuss mit einem Laser ist es möglich, die dreidimensionale Verteilung des Analyten in einer Probe zu untersuchen und Tiefenprofile aufzunehmen.

Dennoch ist die Laserablation nicht die Methode der Wahl für Feststoffanalytik, wie es zunächst den Anschein erweckt. Zwar kann jeder Feststoff damit untersucht werden. Nachteile ergeben sich aber durch starke Matrixeffekte, die von der Zusammensetzung der Probe herrühren, da der Abtrag und damit das analytische Signal hiervon stark abhängt. Ein weiterer Nachteil liegt in der Natur eines Laserstrahls, der starken Signalschwankungen unterliegt und diese 100 % und mehr betragen können.

Zunächst soll hier das Analysenprinzip des ICP-MS beschrieben werden. Des Weiteren wird ein Überblick über die Technik der Laserablation bei Kopplung an ein ICP-MS (LA-ICP-MS) gegeben.

2.6.2.1. Grundlagen des ICP-MS

Mittels ICP-MS wird die Elementzusammensetzung einer Probe bestimmt, indem die Probe in ihre Atome zerlegt, ionisiert und diese dann massenspektrometrisch detektiert werden. Die hierfür verwendeten Geräte bestehen vereinfacht dargestellt aus einem Probeneinlasssystem, einem Plasma (ICP), einem Interface, einem Trennsystem (MS), einem Detektor und einer Datenerfassungseinheit. Abb. 11 veranschaulicht den Aufbau des verwendeten ICP-MS.

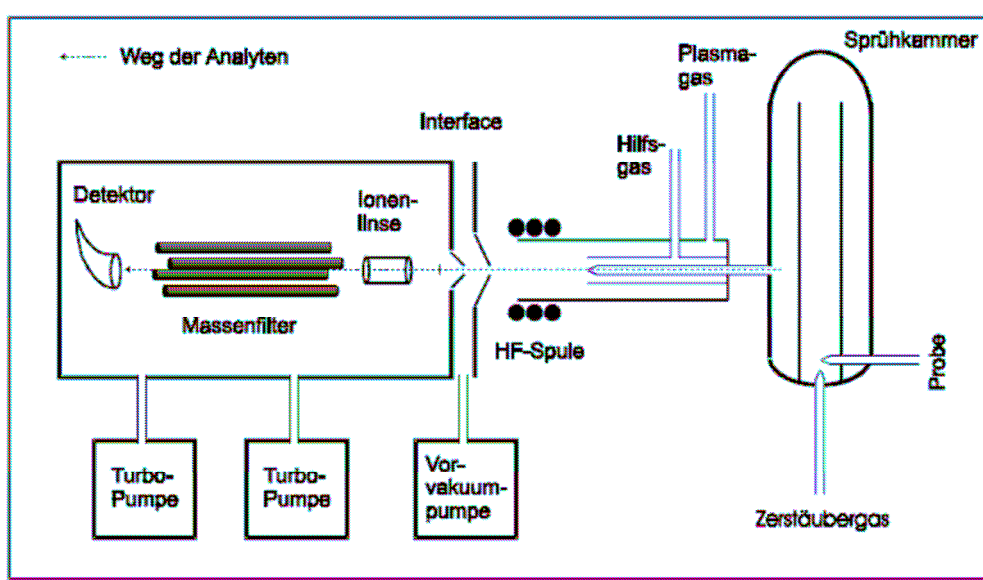


Abb. 11: Aufbau eines ELAN 6000 der Firma Perkin-Elmer [160]

Der ELAN 6000 ist mit einem Cross-flow-Zerstäuber ausgestattet. Durch die entstehende turbulente Strömung wird beim Zupumpen der flüssigen Probe ein Aerosol gebildet, das in

der Sprühkammer durch Sedimentation, Lösungsmittelverdampfung und Abscheidung durch Gravitation eingeengt bzw. verfeinert wird, so dass am Ende eine bestimmte Tropfengröße ($< 10 \mu\text{m}$) vorliegt. Dieses Aerosol wird nun zur Anregungsquelle, dem Plasma, durch ein Hilfs- und Plasmagas transportiert.

Im gasförmigen Plasma, das nach außen hin neutral ist, befinden sich Moleküle, Atome, Ionen und Elektronen im Gleichgewichtszustand. Hauptsächlich existieren dort neutrales Ar, Ar^+ und bei Zuführung wässriger Proben auch O^+ und H^+ . Das Plasma wird im sog. Torch gebildet. Dieser besteht aus drei konzentrisch angeordneten Quarzrohren. Im inneren Quarzrohr wird das Proben-aerosol mit einem Ar-Hilfsgas in die analytische Zone gebracht. Gleichzeitig wird dadurch verhindert, dass sich Tropfen im Innern ablagern. Ein äußeres Rohr führt weiteres Ar-Plasmagas mit hoher Fließgeschwindigkeit zu, welches zur eigentlichen Bildung des Plasmas dient und zusätzlich das Quarzrohr kühlt. Am Ende des Quarzrohrsystems, wo alle Gasströme zusammenfließen, befindet sich eine Induktionsspule, deren Hochfrequenzgenerator (40 MHz) mit einer Leistung von 500-1600 W betrieben werden kann. Beim Hochfahren wird durch einen Zündfunken hier Argon ionisiert. Das sich bildende, oszillierende Magnetfeld der dreiwindigen Spule des ELAN 6000 induziert nun Strom in dem zuströmenden Gas, welches wiederum weitere Ar-Atome durch die vorhandene hohe Temperatur ionisiert. So entsteht in diesem Bereich ein ortstabiles Plasma, wo bei 7000 K und unter Normaldruck sämtliche chemische Bindungen aufgebrochen werden.

Zwischen Plasma und MS befindet sich ein Interface zur Überführung der Probe in das Massenspektrometer. Ein Massenspektrometer arbeitet im Gegensatz zum ICP bei Raumtemperatur und im Hochvakuum, damit gewährleistet wird, dass sich die Ionen kollisionsfrei bewegen. Hierfür werden sie durch zwei kegelförmige Lochblenden geleitet. Mithilfe einer Drehschieberpumpe passieren die Ionen den Sampler Cone. Aus diesem Vorvakuumbereich (300-600 Pa) gelangen die sich mit Überschallgeschwindigkeit kegelförmig ausbreitenden Ionen beim Durchtritt durch eine zweite Lochblende, dem Skimmer Cone, in den für die MS nötigen Hochvakuumbereich (10^{-3} Pa).

Zur Fokussierung des Ionenstrahls befindet sich hinter dem Skimmer Cone eine Ionenoptik. Hier werden auch störende Photonen durch eine Stopblende aussortiert, da der Detektor diese auch erfassen würde.

Nach Passieren der Ionenoptik gelangt der Ionenstrahl zum Massenspektrometer. Das Quadrupol-Massenspektrometer besteht aus vier goldbeschichteten Keramikstäben, zwischen denen sich ein elektrisches Feld aufbaut. An den diagonal gegenüber liegenden Stäben liegt jeweils eine Gleichspannung mit gleichem Vorzeichen an. Zusätzlich wird an den beiden

gegenüberliegenden Stabpaaren eine um 180° phasenverschobene Hochfrequenzwechselfspannung angeschlossen.

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Energie und Masse haben die Ionen beim Eintritt in das Massenspektrometer unterschiedliche Geschwindigkeiten. Durch geeignete Variation beider Spannungen wird ermöglicht, dass nur Ionen mit einem bestimmten Masse-Ladungsverhältnis eine stabile, spirale Flugbahn ausbilden und zum Detektor gelangen. Ionen mit anderen m/z -Verhältnissen bilden spiralförmige Bahnen mit zunehmendem Radius aus, so dass sie letztendlich mit den Quadrupolstäben kollidieren und entladen werden, bevor sie den Detektor erreichen können. Also spielt auch der Radius des Quadrupols r_0 bei der Massentrennung eine Rolle. Schwerere Massen werden durch Erhöhung der Gleichspannung DC und der Wechselfspannung RF bei gleichbleibender Frequenz f extrahiert. Eine alleinige Erhöhung der Wechselfspannung würde dazu führen, dass Ionen mit ähnlichem Massenverhältnis ebenfalls gefiltert werden, also der erfasste Massenbereich breiter wird.

Die Mathieu-Beziehung (16) veranschaulicht die Abhängigkeit des m/z -Verhältnisses von den verschiedenen Geräteparametern:

$$\frac{m}{z} \propto \frac{DC \cdot RF \cdot r_0}{f} \quad (16)$$

Es besteht beim ELAN 6000 die Möglichkeit, gezielt ausgewählte Massen zu filtern statt den gesamten Massenbereich abzufahren. Da nur ein Punkt auf dem Peak, das Peakmaximum, gemessen wird und ein schnelles Springen von einer Masse auf die nächste möglich ist, wird ein im Peak-Hopping-Modus erhaltenes Spektrum viel übersichtlicher als ein Spektrum, das einen bestimmten Massenbereich kontinuierlich abfährt (Scanning Modus).

Als Detektor fungiert ein Elektronenvervielfacher mit mehreren diskreten Dynoden, die mit einer Metalloxidschicht bedeckt sind (DDEM-engl.: discrete dynode electron multiplier). Durch eine negativ anliegende Spannung am Eingang des Detektors werden die positiven Ionen angezogen und prallen auf die erste Dynode. Dort schlagen sie Sekundärelektronen heraus, die durch ein anliegendes Magnetfeld auf die nächste Dynode gelenkt werden und dort weitere Elektronen herausschlagen, so dass der Elektronenstrom von Dynode zu Dynode verstärkt wird. Im Dual-Mode-Modus wird auf der Hälfte der Dynodenreihe ein Teil des Ionenstroms als Analogsignal registriert. Der Rest-Ionenstrom wird verstärkt und am Ende des Detektors als Pulssignal registriert. Ist der Ionenstrom zu groß, liegt also die Zählrate am Detektor bei über 1 Mrd. cps (engl.: counts per second), wird nur das robustere Analogsignal gemessen und das Pulssignal durch Unterbrechung der Spannungsversorgung einer

nachgeschalteten Dynode abgeschaltet. So wird der Detektor vor Überlastung geschützt. Ein weiterer Vorteil dieser Konstruktion ist die bessere Kalibration beider Signale aufeinander. Die Kalibration ist stark von der Masse und Energie des Ions abhängig, da ein schwereres bzw. schnelleres Ion mehr Sekundärelektronen herauszuschlagen vermag.

Die Datenerfassung und Auswertung übernimmt ein dem Detektor nachgeschalteter Computer. In der ICP-MS ist es nicht möglich, zwischen einem einfach geladenen Ion und einem doppelt geladenen Ion mit doppelter Masse zu unterscheiden (Bsp: $^{68}\text{Zn}^+$ und $^{136}\text{Ba}^{2+}$). Diese spektrale Interferenz tritt auf, weil bei der Detektion das m/z -Verhältnis berücksichtigt wird, das in so einem Fall ja gleich ist. Auch können Molekül- oder Clusterionen mit gleicher Masse wie die Analytionen zu solchen spektralen Interferenzen führen (Bsp: $^{80}\text{Se}^+$ und $^{80}\text{Ar}_2^+$, $^{56}\text{Fe}^+$ und $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$). Weitere Störungen können durch Matrixeffekte bei der Aerosolbildung und Ionisierung unterschiedlicher Proben auftreten und werden als nichtspektrale Interferenzen bezeichnet.

2.6.2.2. Grundlagen der Laserablation

Der Einsatz von Lasern in der chemischen Analytik begann in den 60er Jahren [161]. Mit der Weiterentwicklung der Laser wurde auch das Einsatzgebiet größer und die Kombination mit anderen analytischen Geräten wurde möglich. Anfangs wurde der Laser auch als Anregungs- und Ionsationsquelle genutzt und das entstandene Plasma mit Emissions- oder Atomabsorptionsspektroskopie oder direkt mit der MS untersucht.

Im Jahre 1985 wurde die erste LA-ICP-MS-Anlage von Gray [162] mit einem Rubinlaser in Betrieb genommen, um Gesteinsproben zu untersuchen. 1987 folgte der Einsatz des Nd:YAG-Lasers (Neodym-Yttriumaluminiumgranat, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) in der LA-ICP-MS-Analyse zur Demonstration der Variabilität der untersuchten Materialien. So erstreckt sich das Einsatzgebiet der Laserablation auf chemische, biologische und geologische Proben. Glas [163], Keramik [164], Metalle [165], Zähne [166], Muscheln [167], Blätter [168] und Arktiseis [169] stellen nur eine kurze Aufzählung möglicher Probenmaterialien dar und konnten mittels LA-ICP-MS erfolgreich untersucht werden. Zum Abstimmen des Laserbetriebs auf die verschiedenartigen Proben werden die Geräteparameter wie Blitzlichtlampenenergie und Pulsmodus variiert.

Die LA ist eher für die Mikroanalyse geeignet, da durch Laserbeschuss sehr kleine Spotdurchmesser erhalten werden. Dabei gilt, je geringer die Laserenergie, desto kleiner der Kraterdurchmesser. Die heute verwendeten Laser in der Analytik sind hauptsächlich Nd-

YAG-Laser mit einer Basiswellenlänge von 1064 nm im nahen Infrarot-Bereich und Excimer-Laser mit verschiedenen Gasmischungen und Wellenlängen von 248 nm (KrF) und 193 nm (ArF) im Ultraviolett-Bereich. Durch die hohe Energiedichte können Excimer-Laser die Probe direkt verdampfen, während ein IR-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm im sog. Q-Switched-Modus dazu nicht in der Lage ist. Vielmehr induziert der Nd-YAG-Laser auf der Probenoberfläche ein Plasma. Durch den kontinuierlichen Laserbeschuss wird dieses Plasma aufrechterhalten und schirmt gleichzeitig die Probe gegen direkten Laserbeschuss ab. Es wird verhältnismäßig wenig Probenmaterial verdampft und die entstehenden Krater sind flach, gleichmäßig rund und groß. Arbeitet man im sog. Free-Running-Modus wird die Probe während der gesamten Beschussdauer direkt dem Laserstrahl ausgesetzt. Im Vergleich zum Q-Switched-Modus sind hier die Energiepulse zwar länger aber energieärmer. Der Laser wird also freilaufend betrieben und die Laserpulse können aufgrund ihrer geringen Energie kein Plasma an der Probenoberfläche ausbilden. Dennoch wird durch den direkten Laserbeschuss relativ viel Probenmaterial verdampft und man kann so tiefe Krater mit geringem Durchmesser erhalten. Dabei ist der Kraterdurchmesser eine Funktion der Wärmeleitfähigkeit des untersuchten Materials. Durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit entstehen tiefere Krater als bei schwach wärmeleitfähigen Proben. Da die Probe stärker erhitzt wird besteht das bei Verwendung eines IR-Lasers erhaltene Aerosol grundsätzlich aus größeren Partikeln als bei Verwendung eines UV-Lasers.

Ein Laserablationssystem besteht im wesentlichen aus einer Probenkammer, mehreren Linsen und Spiegeln, einem Laser und einem Videokamerasystem zur Beobachtung der Probe auf einem Bildschirm. In Abb. 12 ist der prinzipielle Aufbau des verwendeten Lasersamplers 320 (Perkin-Elmer) wiedergegeben.

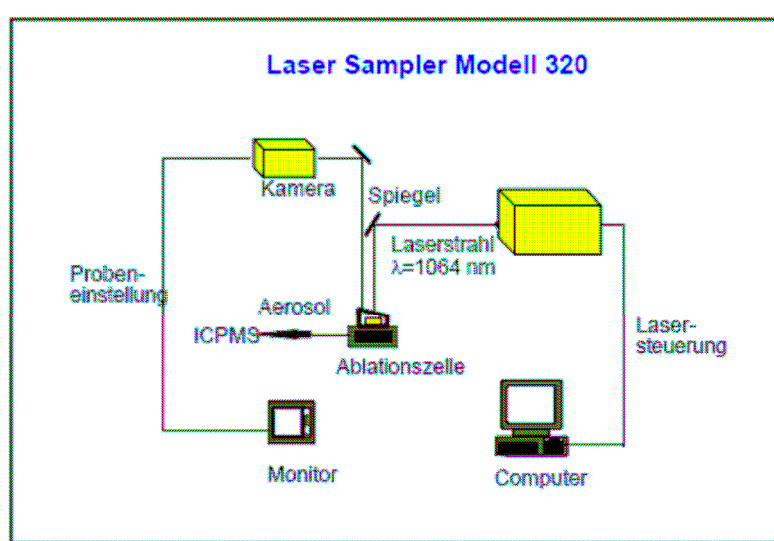


Abb. 12: Schematischer Aufbau des Lasersamplers 320 (Perkin-Elmer) [170]

Der Laserstrahl wird erzeugt durch einen blitzlampengepumpten Nd-YAG-Laser, der wie bereits erwähnt, bei einer Wellenlänge von 1064 nm arbeitet und bei einer Pulsfrequenz von 10 Hz Pulsenergien von maximal 500 mJ erzeugen kann. Je nach Betriebsmodus sind Pulsdauer und Pulsenergie variabel einstellbar. Im Q-Switched-Modus erhält man bei Pulslängen von 2-8 ns Maximalenergien von 350 mJ, während der freilaufende Betrieb mit Pulslängen bis zu 200 μ s und einer maximalen Energie von 500 mJ arbeitet. Über einen halbdurchlässigen Umlenkspiegel und eine Fokussierlinse gelangt der Laserstrahl auf die Probe, die sich in der Probenkammer befindet.

Die Probenkammer besteht aus Quarzglas, ist gasdicht abgeschlossen und wird kontinuierlich mit Ar als Trägergas durchströmt. Die Probe selbst liegt auf einem Probentisch, der durch Schrittmotoren in XYZ-Richtung bewegt werden kann. Durch Variation des Abstands zur Fokussierlinse (Z-Richtung, minimale Auflösung: 5 μ m) wird der Laserstrahl auf die Probenoberfläche positioniert. Hierfür ist es notwendig, dass die Probenoberfläche eben ist und ggf. poliert werden muss. Es können Kraterdurchmesser von 50-200 μ m entstehen und Tiefenprofile mit guter lateraler Auflösung von 25-50 μ m aufgenommen werden. Die Verschiebung des Probentisches in XY-Richtung mit einer minimalen Auflösung von 50 μ m ermöglicht es, die Probe entlang einer Reihe oder eine Fläche zu ablatieren, um beispielsweise eventuelle Inhomogenitäten in der Probe zu untersuchen. Die Steuerung des Lasers sowie des Probentisches erfolgen anhand eines Computers. Ein weiterer Spiegel lenkt den Strahl nach Passieren einer Okularlinse zu einer Videokamera. Über die CCD-Kamera wird die Probe beobachtet und in 80-facher Vergrößerung auf einem Monitor abgebildet. Die zu beschießende Stelle der Probe kann so über Bildschirm (Monitor mit Fadenkreuz) gewählt werden.

Nach Laserbeschuss und erfolgter Probenverdampfung gelangt das Aerosol mit dem Ar-Trägergas über eine 3 m lange Schlauchleitung zum ICP-MS. Das bei der Ablation entstehende heiße Aerosol wird mit dem Argongasstrom gemischt und schlagartig abgekühlt, so dass dabei durch Kondensation Cluster entstehen und ein Transport zum ICP im Anschluss erfolgt.

Die Kopplung der Laserablation mit der ICP-MS stellt eine effektive Methode zur Elementanalytik in Feststoffen dar, die in den letzten Jahren durch die technische Weiterentwicklung und Optimierung der Geräte breite Anwendung findet. Mit der LA-ICP-MS ist der Vorteil der direkten Probenzuführung ohne Vorbehandlung mit der hohen Nachweisgrenze der ICP-MS verbunden worden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1. Voltammetrische Aufnahme von Grundströmen

Im Folgenden sollen verschiedene Grundströme gezeigt werden, die mit Hilfe der HGDE als Arbeitselektrode und bei Anwendung der DPV erhalten wurden. Verschiedene Elektrolytlösungen mit unterschiedlichen pH-Werten, sowie unterschiedlicher Zusammensetzung wurden hierfür verwendet. Die Wahl einer geeigneten Elektrolytlösung bestimmt eine Vielzahl verschiedener Faktoren. So werden das Potentialfenster der Arbeitselektrode, die Potentiallage und die Höhe der Peaks, sowie die Reversibilität der Elektrodenreaktion entscheidend vom Leitelektrolyten mitbestimmt.

Zur Charakterisierung und zum möglichen Einsatz einer Elektrolytlösung wurden die Grundströme nach mehreren Kriterien ausgewertet. Hauptsächliches Kriterium bei der Untersuchung der verschiedenen Elektrolytlösungen war der nutzbare Potentialbereich. Wünschenswert ist hierbei, dass innerhalb des Potentialfensters möglichst viele Metallkationen bzw. Arzneistoffe detektiert werden können.

Weiterhin soll der Verlauf des Grundstroms reproduzierbar sein, d.h. dass bei mehreren aufeinanderfolgenden Messungen der Grundstrom hinreichend stabil bleiben und möglichst eben verlaufen soll, also ein geringes Hintergrundrauschen besitzen soll. In anodischer Richtung wird der Potentialbereich durch die Oxidation des Wassers bzw. der Anionen der Elektrolytlösung limitiert. Ebenfalls kann der anodische Bereich durch eine Oxidation des Elektrodenmaterials begrenzt sein. In kathodischer Richtung ist der Arbeitsbereich durch die Reduktion der in der Lösung befindlichen Kationen begrenzt, welches in erster Linie der Reduktion der Hydroniumionen unter Bildung von Wasserstoff entspricht, die bei Quecksilber im stark kathodischen Bereich liegt („hohe Wasserstoff-Überspannung“ des Quecksilbers). Zur Definition eines nutzbaren Potentialfensters wurde der Horizontalverlauf des Stroms betrachtet, so dass die Steigung dI/dU minimal ist. Zudem sollten ideale Grundströme keine Eigenpeaks aufweisen, die eventuell mit den Peaks der detektierten Kationen oder Arzneistoffe überlappen würden und damit eine quantitative Auswertung erschweren.

Weiterhin wichtig ist die Höhe des Grundstroms, da mit zunehmender Höhe die Empfindlichkeit einer Messung abnimmt. Die Basislinie sollte also im unteren nA-Bereich

verlaufen. Zur Bestimmung der niedrigsten Stelle der Basislinie wurde in Analogie zum elektrokapillaren Nullpunkt der Wert des Stroms bei einer Steigung von Null bestimmt. Puffer werden häufig zur Bestimmung der Peakpotentiale organischer Verbindungen eingesetzt, da diese oft pH-abhängig sind. Im Folgenden sind einige typische Puffersysteme neben den gebräuchlichen Leitsalzlösungen näher untersucht worden.

3.1.1. Grundströme im Acetatpuffer

Es wurden Acetatpuffer mit drei verschiedenen pH-Werten vermessen (pH= 4.4, 4.6 und 6.0). Acetatpuffer werden für gewöhnlich bei der voltammetrischen Bestimmung von Metallen mit pH-Werten zwischen 4 und 5 verwendet. Prinzipiell sind saure bis schwach saure Acetatpuffer herstellbar. In der vorliegenden Arbeit wurde überwiegend mit Acetatpuffer als Elektrolytlösung gearbeitet, da hiermit die besten Grundströme in der Reihe der untersuchten Leitelektrolyte erhalten wurden. Zur weiteren Charakterisierung wurden hier zusätzlich zu den DPV's (Abb. 13) auch CV's (Abb. 14) aufgenommen. Mit Acetatpuffern wurden auch SWV's, ASV's sowie AC1-Voltammogramme aufgenommen, die jedoch an entsprechender Stelle diskutiert werden.

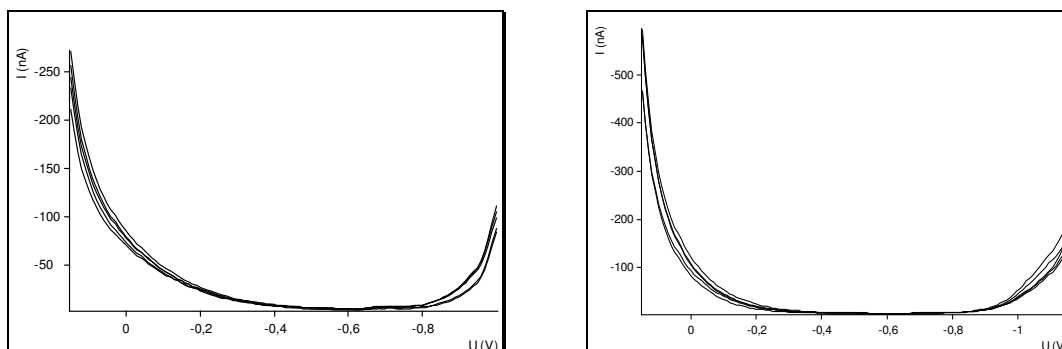


Abb. 13: 5 Grundströme bei pH= 4.4 (links) und bei pH= 6.0 (rechts), DP50, 10 mV s^{-1}

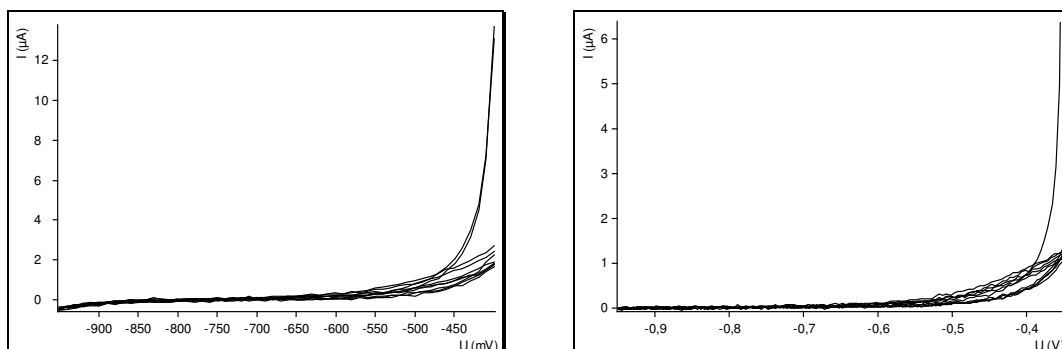
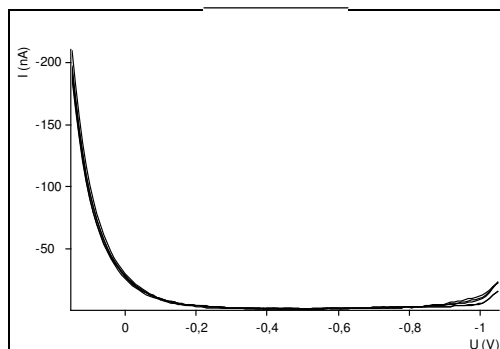


Abb. 14: 5 cyclische Grundströme pH= 4.4 (links) und bei pH= 6.0 (rechts), 100 mV s^{-1}

Die Grundströme in verschiedenen Acetatpuffer-Lösungen erwiesen sich als gut reproduzierbar. Sie zeigen alle einen ungestörten Verlauf. Angefangen bei 0V beobachtet man einen fast waagerechten Verlauf bis zum Ende des Potentialfensters bei ca. 1 V, wo ein plötzlich starkes Ansteigen des Stroms zu beobachten ist. Bei -600 mV, wo die Steigung den Wert Null annimmt, nehmen die Ströme bei einem pH-Wert von 4.4 folgende Werte an: -4.29 nA, -4.64 nA, -4.78 nA, -3.54 nA und -3.97 nA (MW: 4.24 nA, SDV: 0.5 nA, RSD: 11.88 %). Hierbei ist zu erwähnen, dass man keinen Trend innerhalb der Scans beobachten kann. So ist der erste Scan hier nicht gleich der strömstärkste, da die Basislinie innerhalb einer Messreihe minimal schwankt. Bei pH= 6.0 verläuft der Grundstrom ähnlich. Hier hat man jedoch eine minimale Erhöhung der Basislinie. Bei -600 mV beträgt der mittlere differentielle Grundstrom -5.35 nA (-5.69 nA, -5.59 nA, -5.74 nA, -4.89 nA, -4.84 nA, SDV: 0.45, RSD: 8.34 %).

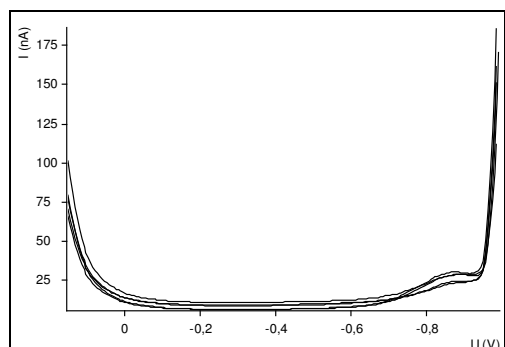
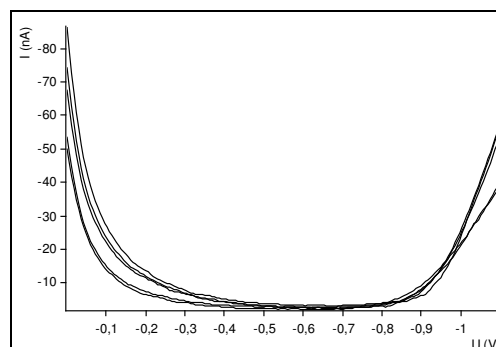
Auch die Grundströme, die in der CV erhalten werden, verlaufen geradlinig. Hier wurde nur der markante Bereich von -400 mV bis -950 mV betrachtet, da in der DPV in dem Potentialbereich ein nahezu waagerechter Grundlinienverlauf zu beobachten war. Man erkennt hierbei, dass der erste Scan viel stromstärker ist, der Grundstromverlauf aber nach dem ersten Scan wieder abflacht und reproduzierbar wird. Bei der Aufnahme von Grundströmen im CV-Modus fällt auf, dass die Basislinie im Bereich der Steigung Null (bei -700 mV) viel größere Werte annimmt als bei der Aufnahme von DPV's. Das liegt jedoch in der Natur von Cyclovoltammogrammen, da hier ein Voltammogramm mit hoher Geschwindigkeit aufgenommen wird. Die differentiellen Grundströme bei pH= 4.6 ergeben ein ähnliches Bild wie bei pH= 4.4, jedoch hat man hier eine weitere Optimierung hinsichtlich Höhe und Verlauf des Grundstroms (Abb. 15). Man erhält bei -600 mV Werte für den Grundstrom, die um 2 nA geringer sind als bei pH= 4.4, nämlich -2.11 nA, -2 nA, -2.15 nA, -2.07 nA und -2.27 nA (MW: -2.12 nA, SDV: 0.1 nA, RSD: 4.74%). Auch hat man am Ende des Potentialfensters keinen abrupten Knick, sondern die Grundlinie steigt nur langsam an. Aufgrund dieser Vorteile wurde der Acetatpuffer pH= 4.6 für den Großteil der durchgeführten voltammetrischen Messungen verwendet.

Generell erwies sich das Potentialfenster von Acetatpuffer-Lösungen als akzeptabel, so dass die meisten Schwermetalle als auch eine Reihe funktioneller Gruppen organischer Moleküle in dem Bereich reduziert werden können.

Abb. 15: 5 Grundströme bei pH= 4.6, DP50, 6 mV s⁻¹

3.1.2 Grundströme im Phosphatpuffer

Auch die in der Arbeit verwendeten Phosphatpuffer wurden in drei verschiedenen pH-Werten vermessen (pH= 3.0, 7.0 und 8.6). Vorteilhaft ist hier der große pH-Bereich, in dem man mit Phosphatpuffern arbeiten kann, ohne dass sich die Zusammensetzung der Lösung wesentlich ändert. Saure, neutrale und alkalische Pufferlösungen sind herstellbar.

Abb. 16: 5 Grundströme im Phosphatpuffer pH= 3.0
DP 50, 6 mV s⁻¹Abb. 17: 5 Grundströme im Phosphatpuffer pH= 7.0,
DP10, 6 mV s⁻¹

Auffällig an den Grundströmen bei pH= 3.0 ist, dass am Ende des Potentialfensters bei ca. -820 mV ein schwaches breites Signal zu erkennen ist (Abb. 16). Danach ist ein sehr steiler Anstieg des Grundstroms und damit das Ende des Potentialbereichs zu beobachten. Bei -400 mV, dem Bereich mit der geringsten Steigung, nimmt der Grundstrom folgende Werte an: 11.24 nA, 9.31 nA, 9.6 nA, 6.9 nA, 6.67 nA (MW: 8.74 nA, SDV: 1.94 nA, RSD: 22.14 %).

Der Grundstrom der Phosphatpuffer-Lösung pH= 7.0 verläuft geradliniger (Abb. 17). Hier ist kein zusätzlicher Peak innerhalb des Potentialfensters zu beobachten. Auch ist der Endanstieg des Grundstroms nicht so abrupt wie bei pH= 3.0. Zusätzlich ist zu bemerken, dass die Basislinie relativ niedrig verläuft und so die Werte für den Grundstrom bei -600 mV, dem

Bereich einer Steigung von Null, kleiner sind. So beträgt der mittlere differentielle Grundstrom hier -2.7 nA (einzelne Werte: -2.04 nA , -2.8 nA , -2.62 nA , -2.8 nA , -3.25 nA , SDV: 0.44 nA , RSD: 16.18%).

Bei $\text{pH} = 8.6$ erhält man die besten Grundströme in der Reihe der Phosphatpuffer (Abb. 18). Diese sind gekennzeichnet durch einen sehr gut reproduzierbaren, absolut ungestörten Verlauf bis tief in den kathodischen Bereich hinein. So endet das Potentialfenster erst bei -1250 mV durch einen scharfen Anstieg des Stroms. Bei -700 nA , am Punkt der geringsten Steigung, betragen die Grundströme $-6,87 \text{ nA}$, -6.81 nA , -6.57 nA , -6.57 nA , -6.46 nA (MW: 6.66 nA , SDV: 0.18 nA , RSD: 2.63%). Die sukzessiv aufgenommenen Grundströme zeigen so die geringste Standardabweichung in der Reihe der untersuchten Grundströme. Zu beachten ist hierbei, dass innerhalb der Messreihe die Werte der Ströme minimal abnehmen.

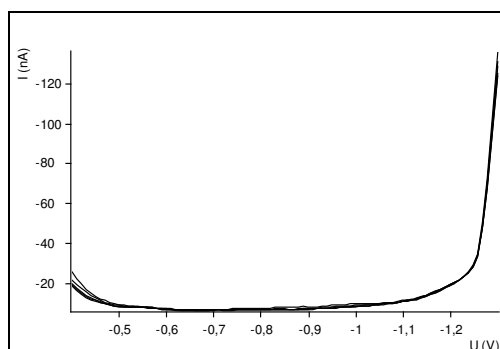


Abb. 18: 5 Grundströme im Phosphatpuffer $\text{pH} = 8.6$
DP10, 10 mV s^{-1}

Generell lässt sich sagen, dass beim Arbeiten mit Phosphatpuffern der nutzbare Arbeitsbereich mit steigendem pH -Wert in kathodischer Richtung weiter ausgedehnt wird. Die Potentialfenster fangen mit steigendem pH -Wert der Grundlösung bei positiveren Potentialen an, so dass man annehmen kann, dass die Oxidation des Elektrodenmaterials umso leichter passiert, je weniger sauer der Leitelektrolyt ist.

3.1.3. Grundströme im Britton-Robinson-Puffer $\text{pH} = 3.0$

Vorteilhaft an diesem Puffersystem ist, dass man mit der gleichen Zusammensetzung innerhalb eines großen pH -Bereichs (von $\text{pH} = 3$ bis $\text{pH} = 10$) agieren kann. Der hier gewählte Britton-Robinson-Puffer $\text{pH} = 3.0$ wurde neben dem Phosphatpuffer $\text{pH} = 3.0$ hergestellt und beide miteinander verglichen.

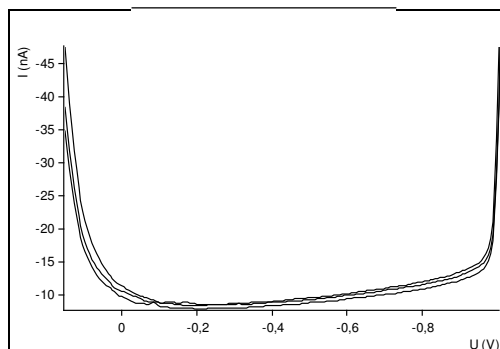


Abb. 19: 3 sukzessive Grundströme im Britton-Robinson-Puffer pH= 3.0,
DP 50, 10 mV s^{-1}

Die Grundströme des Britton-Robinson-Puffers pH= 3.0 sind frei von Interferenzen. Das Potentialfenster ist relativ groß und reicht von +150 mV bis –1000 mV (Abb. 19).

Im ersten Scan ist die Basislinie höher als in den nachfolgenden Scans. Es ergibt sich ein mittlerer differentieller Grundstrom von -8.44 nA (einzelne Werte: -8.73 nA , -8.58 nA , -8.01 nA , SDV: 0.38 nA , RSD: 4.5%), der bei -300 mV bestimmt wurde. Damit ist die Höhe des Grundstroms bei der Stelle einer Steigung von Null vergleichbar mit dem Grundstrom des Phosphatpuffers desselben pH-Werts (8.44 nA vs. 8.74 nA). Eine weitere Gemeinsamkeit ist der sehr starke Endanstieg des Grundstroms am Ende des Potentialfensters. Bei ca. -970 mV ist ein stark ausgeprägter Knick zu beobachten, der das Ende des Potentialfensters markiert. Ab diesem Wert steigt der Strom sprunghaft an und erreicht bei -1050 mV Werte von über -600 nA .

3.1.4. Grundströme im Ammoniumpuffer pH= 10.0

Um auch alkalische Puffersysteme zu untersuchen, wurde ein Ammoniumpuffer pH= 10.0 vermessen. Ammoniumpuffer eignen sich gut für Systeme, die säureempfindlich sind.

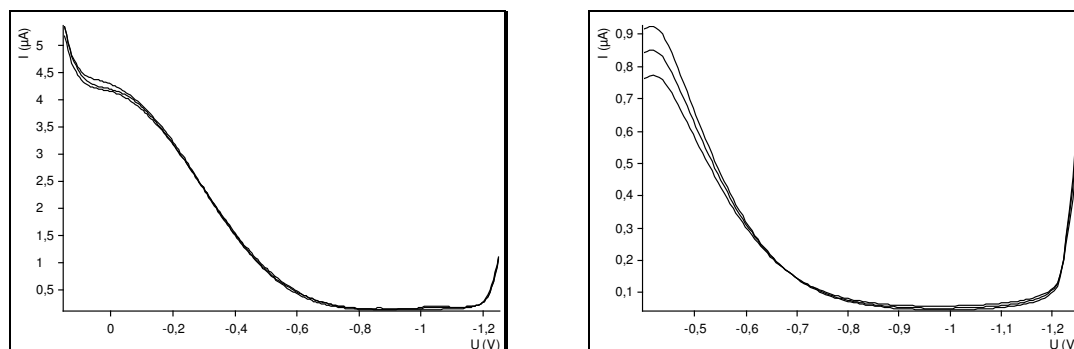


Abb. 20: 3 sukzessive Grundströme, aufgenommen von +150 mV bis -1250 mV (links) und von -400 mV bis -1250 mV (rechts), DP50, 6 mV s^{-1}

Der Arbeitsbereich des Ammoniumpuffers ist sehr klein und reicht von ca. -600 mV bis -1200 mV (Abb. 20). Nimmt man den Strom vorher auf, so erkennt man ein großes breites Signal zwischen -100 und -300 mV. Von da an sinkt der Grundstrom nur sehr langsam ab. Dieser Buckel erreicht „Peakhöhen“ von einigen μA und beeinflusst den weiteren Verlauf des Grundstroms. Der Grundstrom nimmt bei -950 mV folgende Werte an: 125.45 nA, 146.98 nA, 140.32 nA (MW: 137.58 nA, SDV: 11.02 nA, RSD: 8.01 %).

Nimmt man den Strom von -400 mV bis -1250 mV auf (Abb. 20, rechts), so werden die Werte bei -950 mV wesentlich kleiner; sie verringern sich auf ungefähr 38 % des Mittelwertes aus Abb. 20 (links) und betragen: 58.37 nA, 51.8 nA, 47.02 nA (MW: 52.4 nA, SDV: 5.7 nA, RSD: 10.88 %). Prinzipiell ist ein Arbeiten mit dem untersuchten Ammoniumpuffer möglich, jedoch muss man aufgrund des hohen Grundstroms Einbußen in der Empfindlichkeit der Messungen machen. Gegenüber sauren und neutralen Pufferlösungen hat man hier den Vorteil, dass der Potentialbereich in der kathodischen Richtung ausgedehnter ist, so dass auch Signale bis -1.2 V detektiert werden können. Diesen Trend hat man bereits bei der Untersuchung der Phosphatpuffer beobachten können.

3.1.5. Grundströme im Boratpuffer pH= 11.5

Mit Hilfe vom Boratpuffer pH= 11.5 wurde versucht, weiter in den kathodischen Bereich einzudringen, um die soeben erwähnte Beobachtung der Ausdehnung des Potentialfensters nach rechts mit steigendem pH-Wert zu verifizieren.

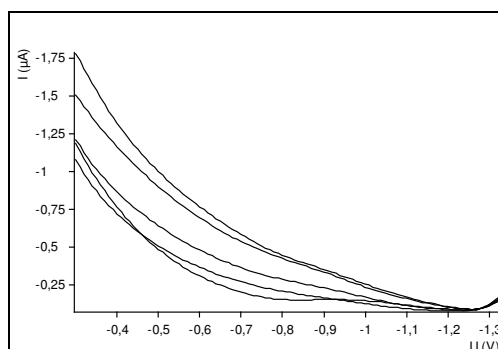


Abb. 21: 5 Grundströme im Boratpuffer pH= 11.5
DP10, 10 mV s^{-1}

Bei der Untersuchung stellte sich heraus, dass der Boratpuffer als Leitelektrolyt nicht besonders geeignet ist, da innerhalb des interessierenden Potentialbereichs kein flacher Grundstromverlauf zu erkennen ist (Abb. 21). Zwar zeigen die einzelnen Messungen einen

ähnlichen Verlauf, da er von hohen μA -Werten am Anfang des Potentialfensters sukzessive abnimmt, um dann bei -1250 mV wieder zuzunehmen, diese sind aber nicht reproduzierbar, da jede einzelne Messung stark von der vorherigen abweicht. Bei -1250 mV , am Punkt der geringsten Steigung werden folgende Werte erhalten: -87.33 nA , -88.18 nA , -80.07 nA , -80.61 nA , -83.08 nA (MW: -83.85 nA , SDV: 3.75 nA , RSD: 4.47%). Auch sind diese Werte die Höchsten in der Reihe der bisher untersuchten Elektrolytlösungen. Daher wurde auf die Verwendung dieses Puffers verzichtet.

3.1.6. Grundströme im Oxalatpuffer

Stark saure Puffer sind mit Hilfe von Oxalatpuffern herstellbar. Dieses Puffersystem findet oft bei der voltammetrischen Analyse von Metallen, wie z.B. Eisen, Antimon, Chrom und Cobalt Anwendung.

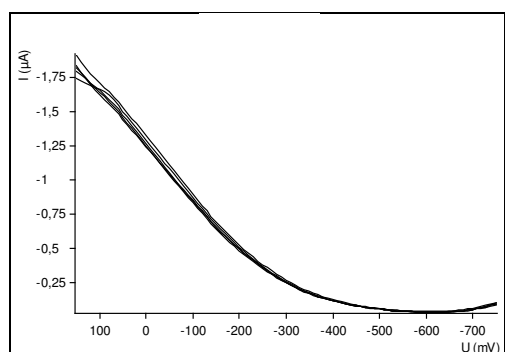


Abb. 22: 5 Grundströme im Oxalatpuffer pH= 2.0, DP10, 6 mV s^{-1}

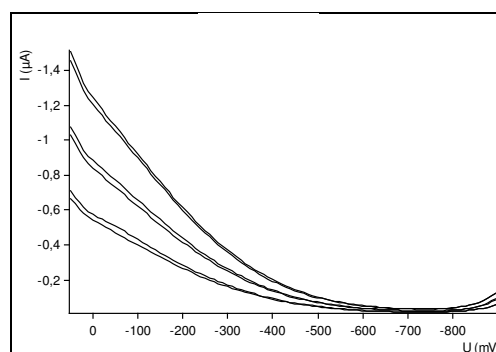


Abb. 23: Oxalatpuffer pH = 4.0, 2 mal 3 sukzessive Grundströme, DP10, 10 mV s^{-1}

Der Grundstrom, den man beim Vermessen des Oxalatpuffers bei pH= 2.0 erhält, ist gekennzeichnet durch ein sehr langsames Absinken des Stroms auf Werte unterhalb von -200 nA , die erst bei Potentialen von ungefähr -400 mV erhalten werden, so dass das nutzbare Potentialfenster klein wird (Abb. 22). Auch erfolgt die Abgrenzung in kathodischer Richtung bereits bei Potentialen von -800 mV . Der mittlere differentielle Grundstrom ist zudem groß und beträgt bei -600 mV -40.61 nA (einzelne Werte: -40.29 nA , -40.67 nA , -38.96 nA , -39.62 nA , -43.51 nA , SDV: 1.75 nA , RSD: 4.3%).

Vergleicht man die Grundströme bei pH= 2.0 mit denen bei pH= 4.0 (Abb. 23), so fällt auf, dass der Verlauf zwar ähnlich ist, die Einzelmessungen jedoch stark schwanken. So nimmt der Grundstrom bei -700 mV folgende Werte an: -15.69 nA , -15.29 nA , -22.86 nA , -22.86 nA , -31.6 nA , -31.6 nA (MW: -23.32 nA , SDV: 7.21 nA , RSD: 30.94%).

Innerhalb einer Messreihe sind die Ströme an einem Tropfen nicht reproduzierbar. Nimmt man jedoch zwei Messreihen an zwei verschiedenen Elektrodentropfen auf und vergleicht diese miteinander, so kann man doch gute Reproduzierbarkeit erkennen. Zwischen beiden Messreihen beträgt die Standardabweichung lediglich 0.13 nA (RSD: 0.85 %)

Für das praktische Arbeiten ist ein Oxalatpuffer aufgrund des sehr kleinen Potentialfensters nicht gut geeignet. Es kommen nur ausgewählte Applikationen in Frage, bei denen das voltammetrische Signal in dem vom Oxalatpuffer vorgegebenen Arbeitsbereich liegt und eine mögliche Komplexierung des Analyten durch Oxalationen berücksichtigt wird.

3.1.7. Grundströme in 0.1 M Kaliumnitrat-Lösung

Kaliumnitrat-Lösungen werden als Leitelektrolyte in der polarographischen und voltammetrischen Analyse oft eingesetzt, da diese bei Verwendung von Quecksilber-elektroden aufgrund der Anwesenheit der Ionen K^+ und NO_3^- ermöglichen, innerhalb eines großen Potentialbereichs zu arbeiten.

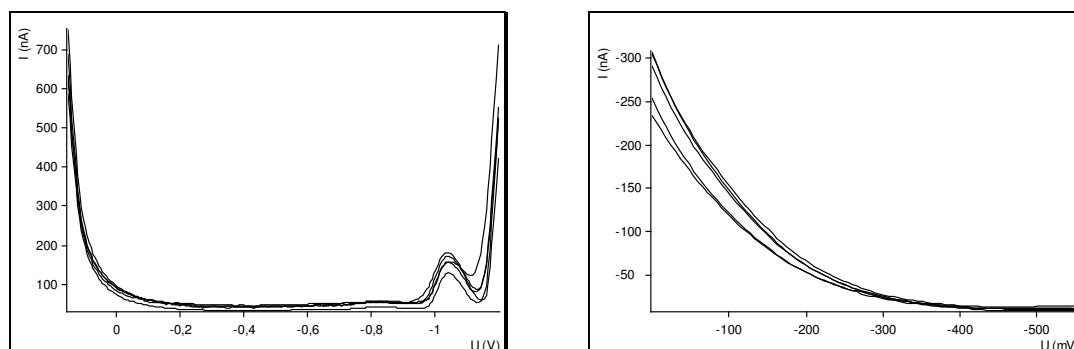


Abb. 24: 5 sukzessive Grundströme in 0.1 M KNO_3 -Lösung, DP50, 6 mV s^{-1} , aufgenommen von +150 bis -1200 mV (links) und von 0 bis -550 mV (rechts), DP50, 10 mV s^{-1}

Bei der Untersuchung des Grundstroms einer 0.1 M KNO_3 -Lösung beobachtet man am Ende des Potentialfensters einen symmetrischen Peak, der als Eigenpeak des Leitelektrolyten bestimmt wurde (Abb. 24). Es ist bekannt, dass bei Verwendung von 0.1 M KNO_3 -Lösung ein „Buckel“ im Grundstrom bei der Aufnahme von Wechselstrompolarogrammen und bei Verwendung der Quecksilberelektrode als Arbeitselektrode auftritt [171].

Hier wird dieser Eigenpeak auch bei der Aufnahme von DPV's erhalten und liegt genau bei Potentialen, an denen viele der zu vermessenden Analyten ihr voltammetrisches Signal geben, nämlich bei -1036 mV (einzelne Werte: -1036 mV , -1036 mV , -1035 mV , -1038 mV , -1037 mV , SDV: 1.14 MV, RSD: 0.11 %) und er besitzt eine Stromstärke von

durchschnittlich 99 nA (einzelne Werte: 108.47 nA, 91.24 nA, 67.28 nA, 116.37 nA, 114.88 nA, SDV: 20.66 nA, RSD: 20.74%). Während das Peakpotential hochreproduzierbar ist, unterscheiden sich die Ströme der Einzelmessungen deutlich voneinander. Beim Vermessen von Substanzen in 0.1 M KNO₃ erkennt man, dass der Eigenpeak weitestgehend vernachlässigt werden kann, da bei Adsorption eines Depolarisators an der Elektrodenoberfläche wahrscheinlich das Auftreten des Eigenpeaks unterdrückt wird. Die Basislinie des Grundstroms liegt bei hohen Stromwerten. Die Werte des Grundstroms betragen bei einem Potential von -550 mV: 39.64 nA, 45.06 nA, 44.55 nA, 42.22 nA, 48.08 nA (MW: 43.91 nA, SDV: 3.17 nA, RSD: 7.22 %). Nimmt man den Strom ab 0 V auf, so kann man ein Absinken des Grundstroms beobachten. Er liegt dann bei ungefähr -11.67 nA (einzelne Werte: -10.66 nA, -9.75 nA, -11.44 nA, -11.9 nA, -14.56 nA, SDV: 1.83 nA, RSD: 15.65%).

3.1.8. Grundströme in 0.1 M Kaliumthiocyanat-Lösung

Bei der voltammetrischen Analyse diverser Metallkationen werden auch KSCN-Lösungen als Leitelektrolyte in unterschiedlichen molaren Verhältnissen verwendet. Da wir mit Galinstan eine Elektrode haben, die auch Gallium enthält, wird die Auswirkung von Thiocyanationen auf das Verhalten der Arbeitselektrode untersucht.

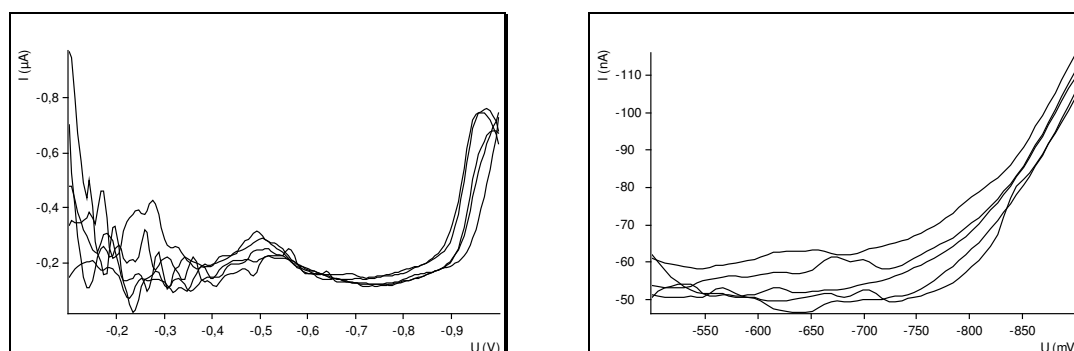


Abb. 25: 5 sukzessive Grundströme in 0.1 M KSCN-Lösung, aufgenommen von -100 bis -1000 mV (rechts) und von -500 bis -900 mV (links), DP50, 6 mV s⁻¹

Es ist bekannt, dass durch Thiocyanat-Ionen eine Katalyse der Reduktion vorhandener Ga³⁺-Ionen an der DME erfolgt [172, 173]. Da wir es hier mit einem komplexierendem Medium zu tun haben, erscheint die Hypothese der Komplexbildung von Ga-Ionen an der Oberfläche der Galinstan-Elektrode durch Thiocyanat-Ionen durchaus vertretbar.

Betrachtet man die Grundströme in 0.1 M KSCN-Lösung, so beobachtet man zunächst unebene, stark schwankende Strom-Spannungskurven, die jedoch ab -500 mV zunehmend harmonischer werden, um schließlich bei ca. -900 mV stark anzusteigen (Abb. 25). Innerhalb dieses engen Potentialfensters ist es prinzipiell möglich, voltammetrische Signale zu registrieren. Nachteilig ist hier jedoch die hohe Basislinie. Bei -700 mV, am Ort kleinster Steigung, nimmt der differentielle Grundstrom folgende Werte an: -126.59 nA, -129.38 nA, -127.35 nA, -158.26 nA und -143.06 nA (MW: 136.93 nA, SDV: 13.68 nA, RSD: 9.99 %), wenn man den Strom bei einem Startpotential von -100 mV aufnimmt. Beschränkt man sich jedoch auf die Aufnahme des Grundstroms innerhalb des nutzbaren Potentialfensters, so ergeben sich folgende Werte bei -700 mV: -50 nA, -52.52 nA, -54.22 nA, -60.6 nA, -63.2 nA (MW: 56.11 nA, SDV: 5.57 nA, RSD: 9.93 %). Zwar erniedrigt sich die Höhe der Basislinie auf ca. 41 %, die relative Standardabweichung bleibt jedoch nahezu unverändert und damit relativ hoch. Man beobachtet somit ein ausgeprägtes Rauschen der Basislinie, das in der Reihe der untersuchten Grundlösungen am Stärksten ist. Das starke Rauschen und die Unebenheit der Kurven jenseits von -500 mV sprechen für eine mögliche Komplexierung des Galliums des Elektrodenmaterials durch SCN^- -Ionen.

KSCN-Lösungen als Leitelektrolyten in der voltammetrischen Analyse sind wegen der schwerwiegenden Nachteile eher ungeeignet. Hauptsächlicher Nachteil ist der eng gefasste Arbeitsbereich, in dem nur wenige Analyte detektiert werden können.

3.1.9. Grundströme in 0.01 M Salzsäure

Für die voltammetrische Analyse von Anionen wie Sulfit, wird auch verdünnte Salzsäure als Grundelektrolyt verwendet. Um die Stabilität des Galinstans in Säuren zu untersuchen, wurde versucht, Grundströme in verdünnter Salzsäure aufzunehmen.

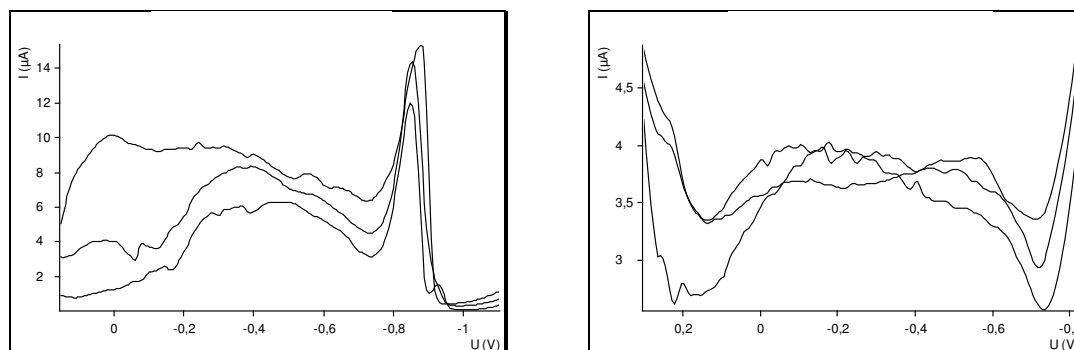


Abb. 26: 3 sukzessive Grundströme in 0.01 M HCl, aufgenommen von +150 bis -1100 mV (links) und von +250 bis -800 mV (rechts), DP 50, 6 mV s^{-1}

Es ist bewiesen worden, dass Galinstan in Salzsäure nicht beständig ist und von ihr angegriffen wird. Ein zuvor durchgeführtes Langzeitexperiment, bei dem ein Tropfen Galinstan in einem mit 0.1 M Salzsäure gefülltem Reagenzglas 72 h lang stehen gelassen wurde, bestätigt diese Aussage, da man beobachten konnte, dass sich der Tropfen langsam auflöste. Im Sicherheitsdatenblatt wird zum Reinigen kontaminierter Geräte 2%ige auf 60°C erwärmte Salzsäure empfohlen [146].

Die aufgenommenen Voltammogramme zeigen erwartungsgemäß nicht reproduzierbare Strom-Spannungskurven und Ausschläge von einigen μA (Abb. 26). Lediglich bei -866 mV (einzelne Werte: -855 mV , -857 mV , -886 mV , SDV: 17.35 mV , RSD: 2.00%) kann man einen ausgeprägten Peak erkennen, der wahrscheinlich durch Reduktion einer Legierungskomponente, die während des Laufes bei höherem Potential oxidativ in Lösung gegangen war, ausgebildet wird. Diese Behauptung wird durch die Tatsache unterstützt, dass der Peak mit über $11\text{ }\mu\text{A}$ sehr groß ist (einzelne Werte: $10.11\text{ }\mu\text{A}$, $11.69\text{ }\mu\text{A}$, $12.62\text{ }\mu\text{A}$, MW: $11.47\text{ }\mu\text{A}$, SDV: $1.27\text{ }\mu\text{A}$, RSD: 11.06%). Nimmt man den Strom von $+250\text{ mV}$ bis -800 mV auf, erkennt man ebenfalls kein einheitliches Bild. Auch hier sind die Voltammogramme nicht reproduzierbar und die Basislinie relativ hoch. Somit kann man beim Arbeiten mit Galinstan keine Salzsäure, selbst nicht in starker Verdünnung, benutzen.

3.1.10. Grundströme in 0.02 M Natronlauge

Natronlauge wird als alkalische Grundlösung für die voltammetrische Bestimmung sowohl von Metallen als auch von organischen Molekülen genutzt.

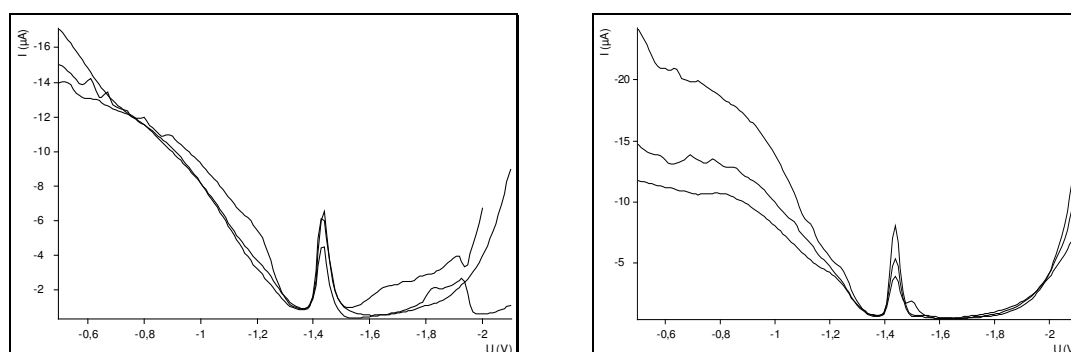


Abb. 27: 3 sukzessive Grundströme in 0.02 M NaOH, aufgenommen von -500 bis -2000 mV (links) und von -500 bis -2100 mV , DP50, 10 mV s^{-1}

Erwartungsgemäß sollte Galinstan auch von Laugen angegriffen werden. Die in verdünnter Natronlauge erhaltenen Grundströme zeigen, dass man diese Lösung nicht verwenden kann.

Innerhalb des untersuchten Potentialbereichs erkennt man keinen waagerechten Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve (Abb. 27). Vielmehr sinken die Kurven langsam ab bis zur Ausbildung eines scharfen Peaks bei ca. -1430 mV, um danach wieder anzusteigen. Generell lässt sich keine Reproduzierbarkeit erkennen. Lediglich die Lage des Peaks ist reproduzierbar. Er liegt bei -1434.67 mV (einzelne Werte: -1431 mV, -1433 mV, -1436 mV, -1435 mV, -1437 mV, -1436 mV, SDV: 2.25 mV, RSD: 0.16 %). Wie im vorherigen Beispiel entspricht dieser Peak wahrscheinlich der Reduktion eines Bestandteils der Galinstanlegierung. Die Peakhöhen sind weniger gut reproduzierbar und nehmen folgende Werte an: 5.22 μA , 3.76 μA , 4.84 μA , 2.03 μA , 4.64 μA , 5.82 μA , MW: 4.89 μA , SDV: 1.34 μA , RSD: 30.54 %). Von der Verwendung von NaOH als Grundelektrolyt ist abzuraten.

3.1.12 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Grundstromuntersuchung

In dieser Arbeit wurden überwiegend die unter 5.4 genannten Acetat- und Phosphatpuffer als Elektrolytlösung eingesetzt. Aber auch 0.1 M KNO_3 -Lösung wurde verwendet. Die Verwendung von Säuren, wie HCl, sowie von Basen, wie NaOH erwies sich als nicht geeignet, da das Elektrodenmaterial allmählich angegriffen wurde. Aber auch stark alkalische Puffer, wie z.B. der Ammoniumpuffer pH= 10.0 konnte nicht für voltammetrische Messungen eingesetzt werden, da der nutzbare Potentialbereich klein war.

3.2 Optimierung der Messparameter anhand von statistischer Versuchsplanung (factorial design)

Die Änderung der Messparameter des VA Trace Analyzers hat einen großen Einfluss auf die Höhe des Grundstroms. Da die Messparameter auf das Material und die Kinetik der Arbeitselektrode abgestimmt werden müssen, wird es bei der Arbeit mit einer neuen Elektrode erforderlich sein, abweichende Parameter zu benutzen als beim Messen mit Hg-Arbeitselektroden. Um die idealen Messparameter bei der Arbeit mit der Galinstanelektrode zu erhalten, wird eine statistische Versuchsplanung durchgeführt. Als Testsystem wurde der Acetatpuffer pH= 6.0 gewählt. Die Prozessparameter des Messprogramms werden dabei systematisch geändert und zwar so lange, bis ein möglichst niedriger Grundstrom erhalten wird, der willkürlich bei -700 mV bestimmt wird. Hierfür werden drei Messparameter der differentiellen Pulsvoltammetrie (also drei Faktoren) nämlich die Spannungsamplitude (U_{ampl}), die Messzeit (t.meas) und die Pulszeit (t.pulse) variiert und die Zielgröße, also die Höhe der Basislinie bei -700 mV bestimmt. Jedem Faktor werden drei Werte, sog. Niveaus zugeordnet, so dass 3^3 -Faktorenversuche durchzuführen sind. Jedes Experiment wird zweimal

wiederholt. So hat jede Variable drei mögliche Niveaus (hoch, mittel, niedrig). Die Versuchsbezeichnung wird so gewählt, dass 1 die Bezeichnung für den Versuch ist, bei dem alle drei Faktoren auf dem niedrigen Niveau untersucht werden. Die Bezeichnung a kennzeichnet den Versuch, bei dem der Faktor A, also U_{ampl} , auf das höchste Niveau und die Faktoren B (t.meas) und C (t.pulse) auf das niedrigste Niveau eingestellt werden. Stellt man auf ein mittleres Niveau ein, wird der Buchstabe des entsprechenden Faktors zweimal geschrieben. So ist bb die Standardbezeichnung für den Versuch, bei der t.meas die mittlere Stufe, also 10 ms annimmt und U_{ampl} mit t.pulse die niedrigsten Niveaus einnehmen. Es stehen zur Auswahl:

- Faktor A (U_{ampl}) mit -10, -25 und -50 mV
- Faktor B (t.meas) mit 5, 10 und 20 ms und
- Faktor C (t.pulse) mit 40, 50 und 60 ms.

Tabelle 3 gibt die Ergebnisse der Faktorenversuche an. Zunächst kann man den Trend erkennen, dass der Grundstrom bei -700 mV am höchsten ist, wenn in der Versuchsreihe eine Pulszeit von 40 ms gewählt wird und am niedrigsten bei einer Pulszeit von 60 ms. Außerdem erhält man die niedrigsten Grundströme, wenn man -10 mV als Spannungsamplitude wählt, wobei hier die relativ großen Standardabweichungen, die zwischen 1.33 und 9.22 % liegen, nachteilig sind. Die besten relativen Standardabweichungen erhält man bei $U_{\text{ampl}} = -50$ mV. Diese liegen zwischen 0.35 und 3.01 %.

Den niedrigsten Grundstrom erhält man mit folgenden Messparametern: $U_{\text{ampl}} = -10$ mV, t.meas= 5 ms und t.pulse= 60 ms. Diese Parameter entsprechen der Versuchsbezeichnung ac. In diesem Versuchsplan ist ungünstigerweise beim Versuch ac die größte relative Standardabweichung in der Lage der Basislinie zu verzeichnen. Zu beobachten ist jedoch auch, dass die relative Standardabweichung mit geringer werdendem Grundstrom zunimmt. Währenddessen hat man bei einer hohen Basislinie relativ geringe Standardabweichungen. Da für die voltammetrischen Messungen in erster Linie ein geringer Grundstrom wichtig ist, werden für die meisten in dieser Arbeit durchgeführten voltammetrischen Messungen die dafür optimalen Messparameter der Versuchsbezeichnung ac benutzt.

Tab. 3: Ergebnisse eines 3³-Versuchsplans am Beispiel des Acetatpuffers pH= 6.0 im DPV-Modus

Versuchsbezeichnung	U _{ampl} [mV]	t.meas. [ms]	t.pulse [ms]	GS700 [nA]	SDV [nA]	RSD [%]
ab	- 10	20	40	3,28	0,09	2,25
abc	- 10	20	60	2,3	0,03	1,33
abcc	- 10	20	50	2,49	0,07	2,81
abb	- 10	10	40	2,89	0,13	4,44
abbc	- 10	10	60	2,14	0,11	5,31
abbcc	- 10	10	50	2,57	0,08	2,94
a	- 10	5	40	2,18	0,2	8,96
ac	- 10	5	60	1,78	0,16	9,22
acc	- 10	5	50	2,13	0,05	5,27
aab	- 25	20	40	6,97	0,09	3,28
aabc	- 25	20	60	5,11	0,15	6,96
aabcc	- 25	20	50	6,21	0,27	4,37
aabb	- 25	10	40	6,55	0,15	2,3
aabbc	- 25	10	60	5,31	0,3	5,67
aabbcc	- 25	10	50	6,36	0,26	4,16
aa	- 25	5	40	7,38	0,27	3,61
aac	- 25	5	60	5,85	0,27	4,62
aacc	- 25	5	50	6,86	0,23	3,3
b	- 50	20	40	18,2	0,25	1,35
bc	- 50	20	60	13,21	0,26	1,94
bcc	- 50	20	50	15,98	0,15	0,91
bb	- 50	10	40	17,81	0,18	0,98
bbc	- 50	10	60	13,99	0,42	3,01
bbcc	- 50	10	50	16,25	0,06	0,35
l	- 50	5	40	18,88	0,23	1,22
c	- 50	5	60	14,81	0,18	1,25
cc	- 50	5	50	17	0,31	1,8

3.3. Voltammetrische Bestimmung von Metallkationen

3.3.1. Allgemeines

Bei den nachfolgenden Bestimmungen handelt es sich generell um Mehrfachbestimmungen ($n \geq 3$). Es wurden Metallkationen bestimmt, die direkt und indirekt resp. durch vorherige Anreicherung, erfasst werden konnten. Metallkationen, die aufgrund irreversibler Elektrodenreaktion bzw. fehlender Amalgambildung an der Galinstan-Elektrode weder anreicherbar noch direkt bestimmbar sind, wurden nicht bestimmt. Auf Komplexbildungsreaktionen auf der Elektrodenoberfläche und anschließende adsorptionsvoltammetrische Bestimmung wurde verzichtet. Zunächst wurde versucht, die vier relevanten Metallkationen Cu, Cd, Pb und Zn zu bestimmen, die in der Umweltanalytik von Trinkwasserproben von Bedeutung sind. Anschließend wurden weitere wichtige Metallkationen, wie Sb, Bi, Tl und Hg untersucht und dann versucht, die Legierungskomponenten Ga, In und Sn an der Galinstan-Elektrode in Form der HGDE zu erfassen.

Als Standardkonzentrationen wurde $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ bzw. $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ für die DPV und $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ bzw. $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ für die ASV gewählt. Für einige Elemente wurde die Nachweisgrenze ermittelt. Laut Definition wird hier das Signal-Rausch-Verhältnis betrachtet und die dreifache Standardabweichung des Rauschens miteinbezogen. Die Standardabweichung des Rauschens wurde im vorherigen Kapitel bereits behandelt.

$$y_{NWG} = y_{bl} + 3 s_{bl} \quad (17)$$

3.3.2. Kupfer

Kupfer wird reversibel zum Metall reduziert. Da man die Messungen in wässrigen Lösungen durchführt, kann man die Zwischenstufe des Cu(I)-Ions aufgrund der Instabilität in wässriger Lösung nicht erfassen, so dass nur ein Signal registriert werden kann.

Zudem ist bekannt, dass Kupfer eine Oberflächenlegierung an Galinstan bildet, vor allem dann, wenn die Oberfläche rein und frei von Oxiden ist, wie z.B. bei der Generierung neuer Galinstantropfen pro Messreihe. Intermetallische Verbindungen mit Gallium, Indium und Zinn sind nicht bekannt, so dass keine Interaktion in dieser Form an der Galinstan-Elektrode zu erwarten ist.

3.3.2.1. Voltammetrische Bedingungen für Kupfer

Es wurde die ASV im Acetatpuffer pH= 4.6 durchgeführt. DPV's wurden im Phosphatpuffer pH= 3.0 ausgeführt. Folgende Messparameter wurden in der DPV von Kupfer verwendet:

$U_{\text{ampl}}= 50 \text{ mV}$, $t_{\text{step}}= 1 \text{ s}$, $t_{\text{meas}}= 20 \text{ ms}$, $t_{\text{pulse}}= 30 \text{ ms}$, $U_{\text{step}}= 6 \text{ mV}$, $\text{Scan rate}= 6 \text{ mV s}^{-1}$, $U_{\text{meas}}= 200 \text{ mV}$, $U_{\text{start}}= 100 \text{ mV}$, $U_{\text{end}}= -950 \text{ mV}$.

Die DPASV wurde im Acetatpuffer mit folgenden Parametern durchgeführt:

Es wurden die unter **5.5.1.1.** genannten Parameter benutzt, jedoch mit $U_{\text{meas}}= -400 \text{ mV}$, $U_{\text{start}}= -400 \text{ mV}$ und $U_{\text{end}}= 150 \text{ mV}$. Die Anreicherungsdauer wurde in Abständen von 90 s variiert und zwar von 90s bis 540 s. Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wurde 900s lang bei der minimal quantifizierbaren Konzentration angereichert.

3.3.2.2. Diskussion der Ergebnisse der Kupferuntersuchung

Die Peakpotentiale der Kupferbestimmung liegen sehr weit im anodischen Bereich. Von den untersuchten Metallkationen besitzt Kupfer das zweitpositivste Potential. Es liegt bei der Messung mit direkten Methoden, wie der DPV bei ungefähr -0.37 V und ist somit um 120 mV negativer als bei der analogen Messung mit Hg-Elektroden.

Die Durchführung der DPV lieferte schwach ausgebildete, breite Peaks. Eine Verdopplung der Konzentration führt nicht zur Verdopplung der Signalintensität, sondern eher zur Erhöhung der Basislinie, wie in Abb. 28 zu sehen ist.

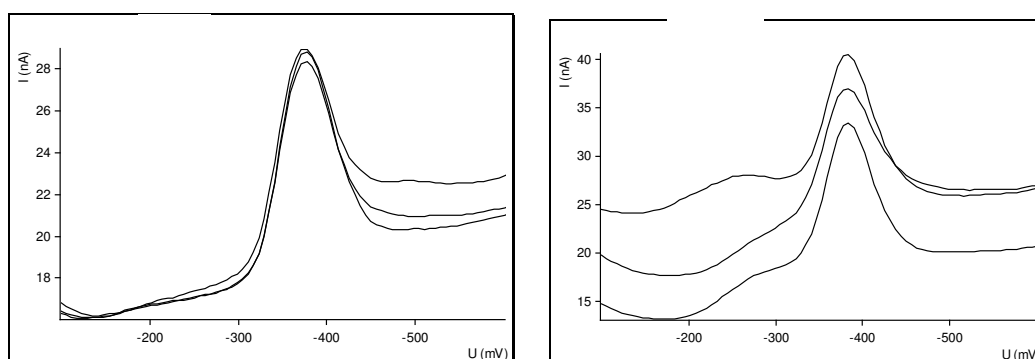


Abb. 28: Jeweils 3 sukzessive DPV's von Cu^{2+} [links: $c= 10^{-4} \text{ M}$, $U(\text{Cu})= -371.67 \text{ mV}$ (SDV: 1.53 mV, RSD: 0.41 %), $I(\text{Cu})= 9.32 \text{ nA}$ (SDV: 0.60 nA, RSD: 6.42 %)], [rechts: $c= 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $U(\text{Cu})= -380 \text{ mV}$ (SDV: 1.73 mV, RSD: 0.46 %), $I(\text{Cu})= 13.28 \text{ nA}$ (SDV: 0.83 nA, RSD: 6.28 %)]

Die Messung im Ammoniumpuffer zur Ausbildung eines Tetraminkupfer-Komplexes ist theoretisch und praktisch nicht möglich, da das voltammetrische Signal außerhalb des nutzbaren Potentialfensters liegt.

Bei der Bestimmung von Kupfer erhält man in der DPASV umso positivere Potentiale, je länger die Anreicherungsdauer bei einem konstanten Anreicherungspotential ist. Es tritt also eine anodische Peakverschiebung bei langer Anreicherungsdauer auf, die aus den Voltammogrammen in Abb. 29 und aus den Graphiken der Abb. 30 ersichtlich ist.

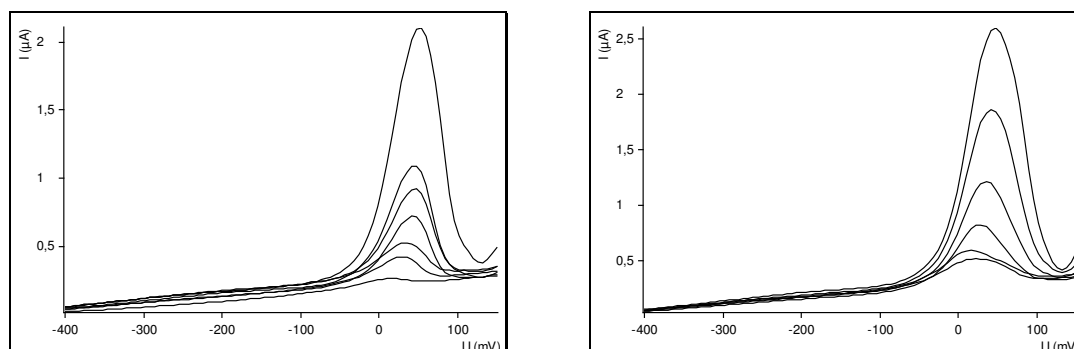


Abb. 29: ASV's von Kupfer (links: 10^{-4} M, rechts: $2 \cdot 10^{-4}$ M) bei unterschiedlicher Anreicherungszeit, Kurven von unten beginnend: Grundstrom (li.), 90s, 180s, 270s, 360s, 450s, 540s

Bei der Auftragung der Peaklage gegen die Anreicherungszeit erhält man logarithmische Zusammenhänge bei beiden untersuchten Konzentrationen. Hingegen zeigt das Pseudovoltammogramm, also die Auftragung der Peakhöhe gegen die Anreicherungszeit in Abb. 30, eine lineare Regressionsgerade für die Konzentration $c = 10^{-4}$ M Cu^{2+} , während eine Verdopplung der Konzentration bewirkt, dass der lineare Bereich verlassen wird, die Kurve exponentiell verläuft und die Peakintensität mit der Anreicherungsdauer exponentiell zunimmt (Abb. 30 rechts, rote Kurve).

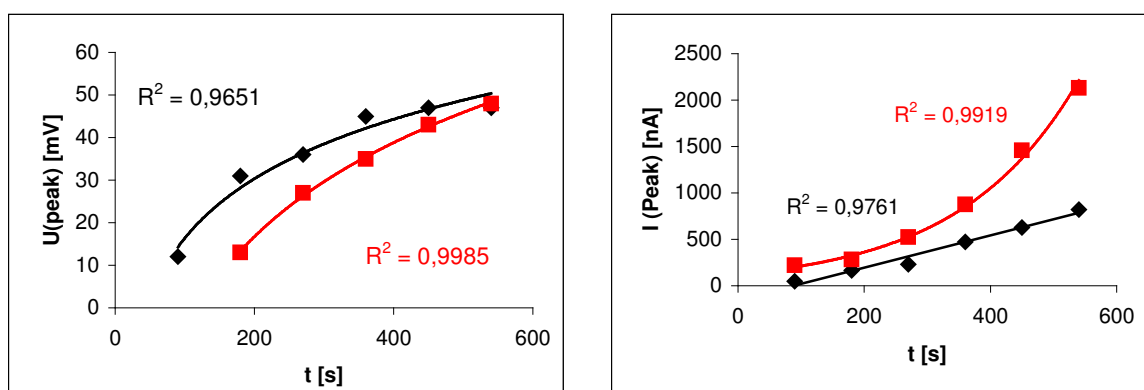


Abb. 30: Abhängigkeit der Lage des Peakpotentials (links) und der Signalthöhe (rechts) von der Anreicherungsdauer bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen, $c = 10^{-4}$ M Cu^{2+} (schwarz), $c = 2 \cdot 10^{-4}$ M Cu^{2+} (rot), basierend auf Abb. 29

An der Galinstanelektrode bildet sich, wie erwartet, ein Kupferamalgam. Jedoch wird vermutet, dass analog zum Quecksilber die Löslichkeit des Cu-Amalgams am Galinstan

gering ist, da selbst in der Stripping-Voltammetrie hohe Konzentrationen erforderlich sind, um voltammetrische Signale zu erhalten.

Die Nachweisgrenze des Cu^{2+} an Galinstan, welche bei einer maximalen Anreicherungsdauer von 900 s bestimmt wurde, beträgt 0.5 ppm ($7.2 \cdot 10^{-6}$ M) und ist im Vergleich zur Bestimmung an der Quecksilberelektrode relativ hoch. Erwähnenswert ist, dass bei Betrachtung des Galinstantropfens nach vollendeter Messung eine braune glänzende Schicht zu erkennen war. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um eine wenige Atomlagen dicke Schicht aus metallischem Kupfer handelt, dass sich an der Oberfläche des Galinstantropfens abscheidet. Auch nach längerem Stehenlassen (>72 h) konnte man keine Veränderung bzw. Abnahme der Bedeckung beobachten, so dass man annehmen kann, dass keine Diffusion des Kupfers in den Tropfen hinein erfolgt. Eine oxidative Ablösung durch Fahren des Potentials in negative Richtung führte bei ca. -400 mV zur kompletten Ablösung der Schicht. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, dass es sich bei dieser Schicht um eine Schicht aus reinem Kupfer handelt. Im Sicherheitsdatenblatt von Galinstan wird nach Herstellerangaben eine „oberflächliche Kupferlegierung“ bei Kontakt mit oberflächenreinem und oxidfreiem Kupfer gebildet. Der Versuch einer adsorptionsvoltammetrischen Bestimmung von Kupfer mittels frisch hergestellter Catechol-Lösung im Phosphatpuffer pH= 7.0 war erfolglos. Es konnte weder durch Erhöhung der Konzentration an Kupfer bzw. Catechol, noch durch Verlängerung der Anreicherungsdauer adsorptiv angereichert werden.

Es wurden Versuche unternommen, Arsen und Selen mit Hilfe von Kupfer als Lösungspartner durch kathodische Stripping-Voltammetrie (CSV) zu erfassen, da Arsen und Selen in Hg wie auch in Galinstan schwerlöslich sind, so dass die Metalle vor der Bestimmung mit Cu(II) als Lösungspartner als intermetallische Verbindung an der Elektrode abgeschieden und dann wieder aufgelöst werden. Diese Bestimmungen konnten nicht durchgeführt werden. Lediglich das Kupfer wurde hierbei nachgewiesen.

3.3.3. Cadmium

Cadmium wird reversibel reduziert und gehört zu den mittels DPASV am besten bestimmbaren Elementen. Zwar ist bekannt, dass in allen Grundlösungen die voltammetrische Bestimmung in Gegenwart von Indium (Galinstan-Komponente!) gestört wird und keine hinreichende Trennung der Peaks möglich ist; dennoch wurden Messungen aufgrund der Stabilität des Galinstans im Acetatpuffer durchgeführt. Zusätzlich ist besonders auf die Sauerstoffentfernung aus der Elektrolytlösung zu achten, da sonst unlösliches Cd(OH)_2 gebildet wird.

3.3.3.1. Voltammetrische Bedingungen für Cadmium

Cadmium wurde mit verschiedenen Messmodi vermessen. Sowohl Square Wave als auch Differentielle Puls-Voltammetrie wurden direkt appliziert bzw. auch nach vorheriger Anreicherung indirekt benutzt. Zusätzlich wurde im AC1-Modus gearbeitet, um Wechselstromvoltammogramme zu erhalten.

Es wurde aufgrund der genannten Vorteile ausschließlich im Acetatpuffer pH= 4.6 gearbeitet. In der DPV von Cadmium wurden die unter **5.5.1.1** genannten Messparameter verwendet. Das Startpotential und damit U.meas wurden variiert und nahmen folgende Werte an: 150 mV, -400 mV, -600 mV, -700 mV.

In der DPASV benutzte man die unter **5.5.1.5.** genannten Parameter. Hier wurde die Anreicherungsdauer zusätzlich geändert auf folgende Werte: 360 s, 600 s und 900 s.

In der SWV wurden die unter **5.5.1.2.** genannten Parameter verwendet, jedoch mit variierendem U.start und U.end, meist jedoch mit einem Startpotential von -700 mV und einem Endpotential von -950 mV. Die Frequenz wurde in 10 Hz-Schritten, angefangen von 10 Hz bis hin zu 80 Hz geändert.

Die SWASV wurde mit den unter **5.5.1.5.** genannten experimentellen Parametern durchgeführt (Sweep: 87 s).

Die unter **5.5.1.4.** genannten Bedingungen wurden größtenteils zur Durchführung von AC1-Messungen am Cadmium übernommen. Der Phasenwinkel wurde in 45°-Schritten, angefangen von 0 bis 360° variiert. Das Startpotential und damit U.meas lagen bei -300 mV, während U.end -950 mV betrug. Der Sweep war also 69 s lang.

3.3.3.2. Diskussion der Ergebnisse der Cadmiumuntersuchung

Die reversible Reduktion des Cadmiums zum Metall erfolgt abhängig von der angewendeten Methode bei Potentialen von ca. -0.81 V, also am Ende des Potentialfensters. Beim Vergleich mit dem Peakpotential, welches mit konventionellen Quecksilberelektroden erhalten wird, ergibt sich ein kathodischer Shift von ungefähr 200 mV.

Abb. 31 zeigt DP Voltammogramme dreier aufeinanderfolgender Messungen bei einem schnellen und einem langsamen Spannungsdurchlauf. Beim schnellen Scan erhält man präzisere Messungen hinsichtlich Lage und Höhe des Peaks, welches sich in den jeweiligen Standardabweichungen niederschlägt. Zusätzlich fällt auf, dass die Standardabweichungen der Peakpotentiale viel kleiner sind als die Standardabweichungen der Peakhöhe, so dass man

davon ausgehen kann, dass eine bessere Wiederholpräzision bei der Registrierung der Peakpotentiale vorliegt.

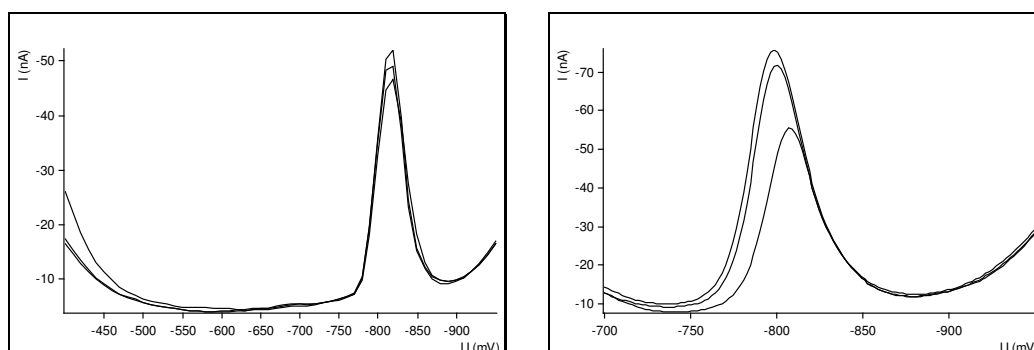


Abb. 31: Typische DP Voltammogramme dreier sukzessiver Messungen von 10^{-4} M Cd^{2+} im Acetatpuffer pH= 4.6 bei $U_{\text{start}} = -400$ mV und 10 mV/s, $U(\text{Cd}^{2+}) = -814.67$ mV (SDV= 0.58 mV, RSD= 0.07%), $I(\text{Cd}^{2+}) = 40.99$ nA (SDV= 2.38 mV, RSD: 5.82%) (links) und $U_{\text{start}} = -700$ mV und 2 mV/s, $U(\text{Cd}^{2+}) = -801$ mV (SDV: 5.29 mV, RSD: 0.66%), $I(\text{Cd}^{2+}) = 53.49$ nA (SDV: 10.44 mV, RSD: 19.53%) (rechts)

Generell unterscheiden sich die erhaltenen Voltammogramme der DPV und der SWV kaum voneinander. Bei beiden Methoden kann man eine Erhöhung der Signalintensität bei gleichbleibender Konzentration beobachten, je dichter U_{start} am Peakpotential ist. Gleichzeitig verschiebt sich das Peakpotential zu positiveren Werten. Wählt man $U_{\text{start}} = -0.7$ V und vergleicht das damit aufgenommene Voltammogramm mit dem bei $U_{\text{start}} = +0.15$ V, so verschiebt sich das Potential von Cd^{2+} um den Betrag von 19 mV, und zwar sowohl in der DPV als auch in der SWV. Die beiden Beobachtungen hinsichtlich Peakpotential und Peakhöhe werden in der Abb. 32 veranschaulicht. Man erkennt, dass sich bei der Variation des Initialpotentials polynomische Zusammenhänge ergeben, wobei die Messungen, die in der DPV erhalten werden, hiermit besser übereinstimmen, erkennbar an den jeweiligen Quadrate der Korrelationskoeffizienten ($R^2 = 0.9981$ für die Peaklage und $R^2 = 1$ für die Peakhöhe).

Auch die Geschwindigkeit der Messung gibt denselben Trend wieder, unabhängig davon ob es sich um eine DPV oder eine SWV handelt. So ergeben sich bei beiden Methoden sowohl im schnellen als auch im langsamen Scan vergleichbare lineare Zusammenhänge. Jedoch sind die im langsamen Scan erhaltenen Peakpotentiale im Allgemeinen positiver als beim schnellen Spannungsdurchlauf und nehmen mit steigender Konzentration positivere Werte an (Abb. 34).

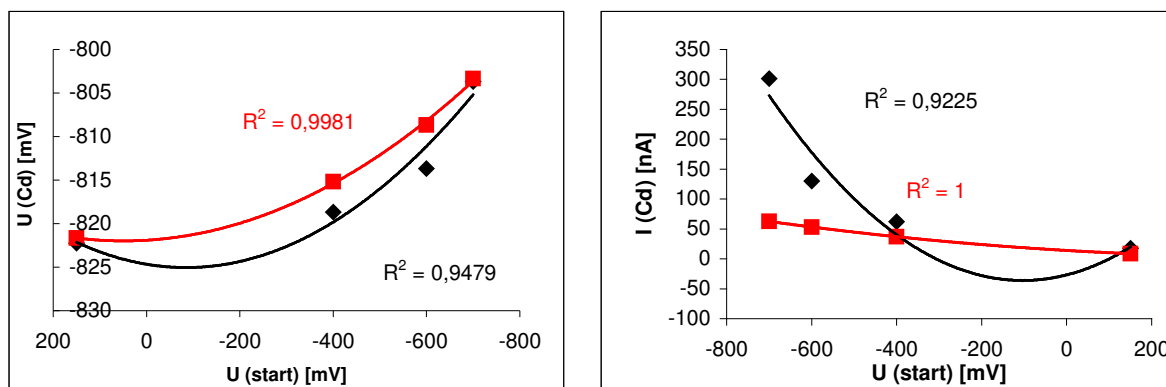


Abb. 32: Abhängigkeit des Peaklage (links) und der Peakhöhe (rechts) von verschiedenen Startpotentialen, DPV: rot, SWV: schwarz

Die Aufnahme konzentrationsabhängiger Voltammogramme (Abb. 33) zeigt eine Verschiebung der Peaklage zu positiveren Werten bei größer werdenden Konzentrationen. Diese Tatsache ist in der SWV stärker ausgeprägt als in der DPV. Es ergeben sich lineare Zusammenhänge bei der Auftragung des Peakpotentials gegen die Konzentration (Abb. 34). Beim Übergang der Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ zu $4 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹ ergibt sich bei einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s in der SWV ein Betrag von 35 mV vs. 24 mV in der DPV (bei 2 mV/s: 33 mV vs. 26 mV). Bei beiden Methoden wird eine Verbesserung der Präzision der Signalintensität bei Erhöhung der Konzentration beobachtet.

Einen wesentlichen Unterschied beobachtet man in der Empfindlichkeit der Messungen. Dabei erkennt man, dass die Signalintensitäten in der Square Wave Voltammetrie wesentlich größer sind als in der DPV. Beim direkten Vergleich ergibt sich ein Faktor von ungefähr fünf. Zur Erklärung dieses Phänomens sei auf 2.2.1.2. verwiesen. Diese Tatsache sollte für die Bestimmung der Nachweisgrenze ausgenutzt werden. Es kann also prinzipiell angenommen werden, dass die NWG in der SWASV niedriger liegt als in der DPASV.

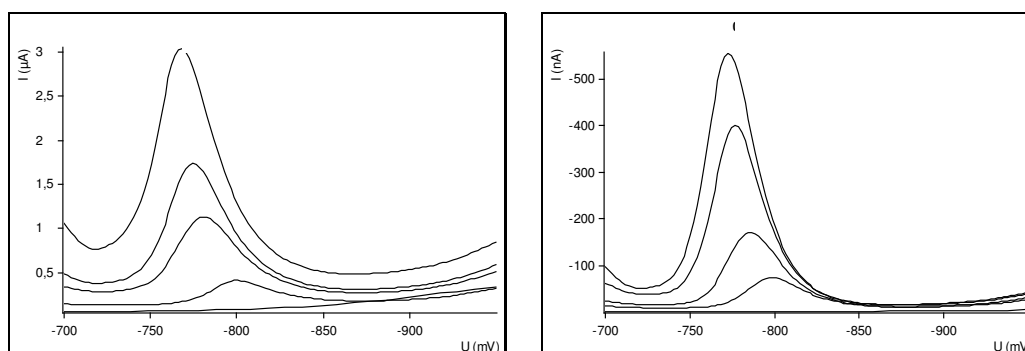


Abb. 33: Konzentrationsabhängige SW Voltammogramme (links) und DP Voltammogramme (rechts) bei einem langsamen Spannungsdurchlauf (2 mV/s), Kurven von unten beginnend: Grundstrom, 0.1 mM, 0.2 mM, 0.3 mM, 0.4 mM Cd²⁺ im Acetatpuffer pH= 4.6

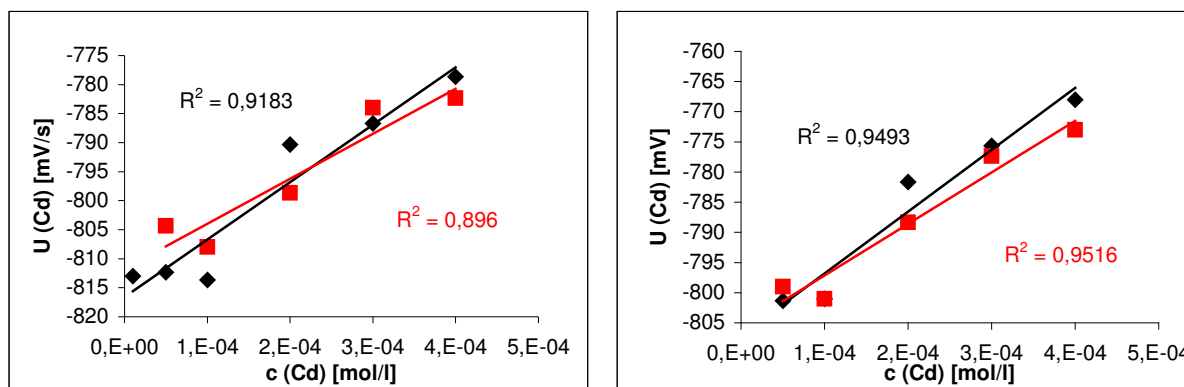


Abb. 34: Abhängigkeit des Peakpotentials von der Konzentration während eines schnellen Scans (links: 10 mV/s) und während eines langsamen Scans (rechts: 2 mV/s), DPV: rot, SWV: schwarz

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wurde die DPASV angewendet. Abb. 35 zeigt ein typisches Stripping Voltammogramm von Cd. Es wird zur Bestimmung der NWG bei einer Anreicherungszeit von 900 s in der DPASV eine Probelösung der Konzentration $7.7 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ vermessen. Man erhielt einen schwach ausgebildeten Peak, so dass man eine NWG von 8.6 ppb für Cd^{2+} annehmen kann. Die aktuelle Trinkwasserverordnung erlaubt einen Grenzwert von 10 ppb. Beim Versuch, dieselbe Probelösung im SWASV-Modus zu vermessen, erhielt man auch nach einer Anreicherungszeit von 900 s keine erkennbaren Peaks. Lediglich bei einer Konzentration von $6.1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ erhielt man auswertbare Voltammogramme. Dies entspricht einer NWG von 70 ppb in der SWASV. Somit hat sich die Hypothese, dass die SWASV empfindlicher ist als die DPASV, nicht bewahrheitet. Lediglich die Signalintensitäten sind im Square Wave Modus größer als im Differential Pulse Modus.

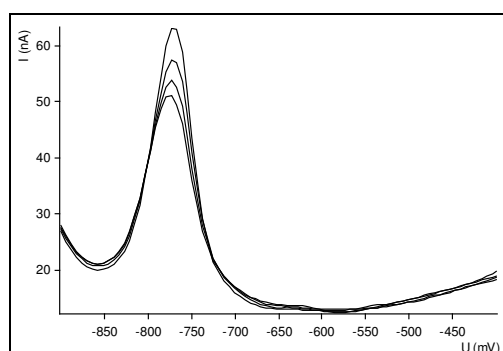


Abb. 35: Typisches DPASV von $10^{-6} \text{ M Cd}^{2+}$ im Acetatpuffer pH= 4.6, $U(\text{Cd}^{2+}) = -771.25 \text{ mV}$ (SDV: 2.22 mV, RSD: 0.29 %), $I(\text{Cd}^{2+}) = 38.12 \text{ nA}$ (SDV: 5.58 nA, RSD: 14.63 %)

Tab. 4: Peaklage bei verschiedenen Anreicherungszeiten und einer Konzentration von $c = 6.1 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ in der SWASV (n=3)

t_{acc} [s]	$U(\text{Cd}^{2+})$ [mV]	SDV [mV]	RSD [%]
90	-765.33	3.0551	0.3991
360	-752.33	0.5774	0.0767
900	-740	1.4142	0.1911

Nimmt man bei einer Anreicherungszeit von $t_{\text{acc}} = 90$ s und einer Konzentration von $c = 10^{-6}$ mol l⁻¹ frequenzabhängige Voltammogramme auf, so erkennt man, dass bei steigender Frequenz die Basislinie ebenfalls steigt, die Peakintensität aber nahezu konstant bleibt. Es ist ein polinomischer Zusammenhang zwischen Peaklage und Frequenz ersichtlich (Abb. 36). So hat man beim Übergang von 10 Hz zu 80 Hz eine Verschiebung des Peakpotentials in anodischer Richtung um den Betrag von 12 mV. Für die meisten Applikationen wird in der Literatur und bei Metrohm eine Modulationsfrequenz von 50 Hz empfohlen.

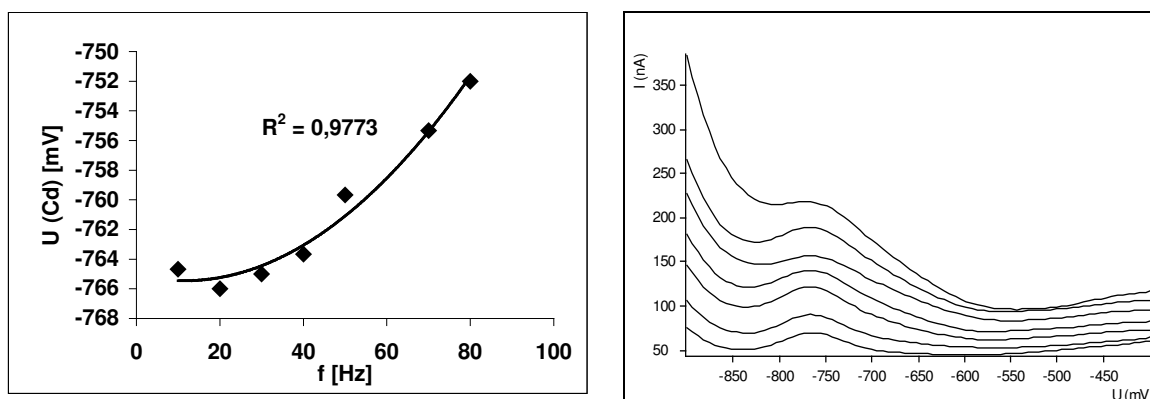


Abb. 36: Abhängigkeit der Potentiallage von der Frequenz in der SWASV bei $c = 10^{-6}$ mol l⁻¹ Cd²⁺ und $t_{\text{acc}} = 90$ s (links) und frequenzabhängige Messungen im Acetatpuffer pH= 4.6, Kurven von 10 Hz beginnend (unten) bis 70 Hz (oben)

Eine weitere Möglichkeit den kapazitiven Stromanteil zu eliminieren besteht in der Aufnahme von Wechselstromvoltammogrammen. Hierbei ist der Phasenwinkel frei wählbar. Abb. 37 zeigt AC1-Voltammogramme bei verschiedenen Phasenwinkeln, die in 45°-Abständen variiert worden sind. Hier erkennt man, dass die Ausrichtung der Kurven in positive oder in negative Richtung vom verwendeten Phasenwinkel abhängt. Während bei 0°, 45°, 90° und 225° die Kurven positiv sind, erhält man bei allen anderen Phasenwinkel eine negative Ausrichtung der Kurven, wobei die Kurven bei 180° und 360° nahezu deckungsgleich verlaufen. Generell existiert kein Trend in der Lage des Peakpotentials. Es liegt im Mittel bei -822.33 mV (SDV: 6.5 mV, RSD: 0.79%, n= 27). Hinsichtlich der Peakhöhe kann man jedoch beobachten, dass unterschiedlich große Peaks und somit unterschiedliche Empfindlichkeiten bei der phasenselektiven Stromregistrierung resultieren. In der Versuchsreihe hat man bei 315° und bei 360° die stromintensivsten Messungen erhalten ($I(\text{Cd}^{2+}) = 99.4$ nA bei $c = 3.08 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹), wobei die Messungen bei 360° präziser sind (SDV: 27.11 nA, RSD: 27.22% vs SDV: 13.44 nA, RSD: 13.52%) (Abb. 38).

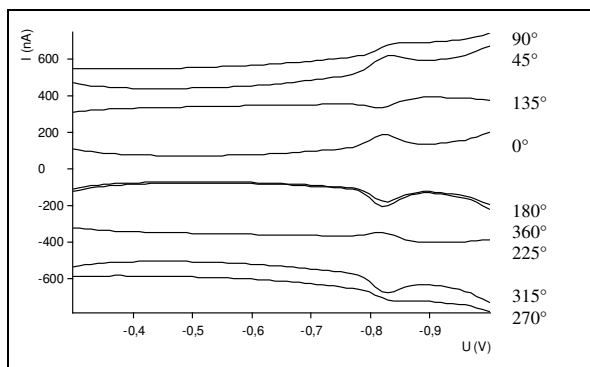


Abb. 37: Phasensensitive Wechselstromvoltammogramme einer $3.08 \cdot 10^{-5}$ molaren Cd^{2+} -Lösung im Acetatpuffer $\text{pH}= 4.6$

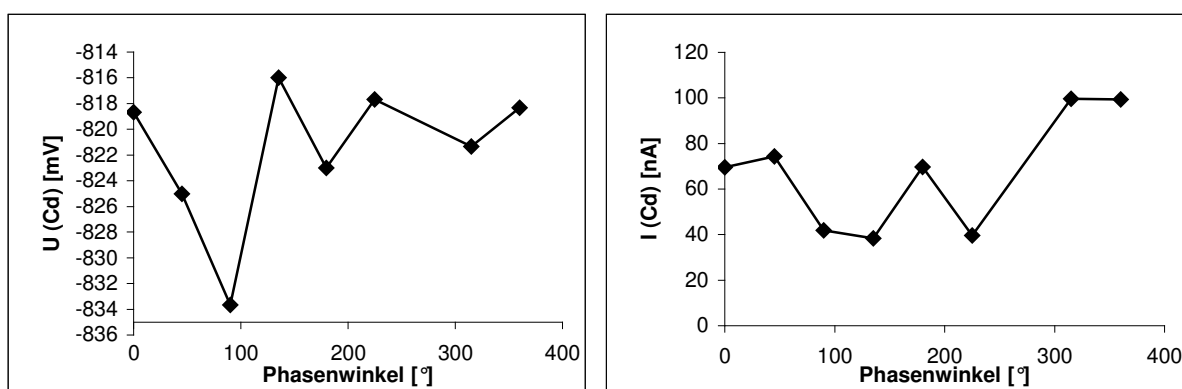


Abb. 38: Abhängigkeit der Potentiallage (links) und der Peakhöhe (rechts) vom applizierten Phasenwinkel in der Wechselstromvoltammetrie (AC1)

3.3.4. Blei

Blei lässt sich wie Cadmium reversibel zum Metall reduzieren. Dies sollte jedoch bei positiveren Potentialen aufgrund der jeweiligen Standardpotentiale passieren. Aufgrund der unterschiedlichen Peakpotentiale sollte es prinzipiell möglich sein, Blei und Cadmium nebeneinander in guter Auflösung zu bestimmen, da keine Interferenzen zu erwarten sind. Außerdem sind keine intermetallischen Verbindungen mit Blei bekannt, so dass bei der voltammetrischen Untersuchung keine Störungen auftreten sollten.

3.3.4.1. Voltammetrische Bedingungen für Blei

Blei wurde mit folgenden voltammetrischen Methoden untersucht. DPV und SWV wurden zum einen direkt und zum anderen nach vorheriger Anreicherung als DPASV und SWASV angewendet und beide Methodenpaare miteinander verglichen. Im Allgemeinen werden die unter 5.5.1. genannten experimentellen Parameter verwendet. In der DPV wurde das

Startpotential variiert und U_{meas} darauf abgeglichen. Es wurden folgende Initialpotentiale gewählt: -200, -300, -400, -450 mV. Zwei verschiedene Scangeschwindigkeiten (2 mV/s und 10 mV/s) wurden dabei verwendet. Bei den konzentrationsabhängigen Messungen wurden abweichende Parameter benutzt: $U_{\text{ampl}} = -50$ mV, $t_{\text{step}} = 1$ s, $t_{\text{meas}} = 20$ ms, $t_{\text{pulse}} = 40$ ms, $U_{\text{step}} = 10$ mV, $U_{\text{meas}} = 150$ mV, $U_{\text{start}} = 150$ mV, $U_{\text{end}} = -1000$ mV, sweep rate = 10 mV/s. Bei der Versuchsreihe der Variation von U_{ampl} wurden $t_{\text{meas}} = 20$ ms und $t_{\text{pulse}} = 50$ ms gesetzt. In der SWV wurde als U_{start} und damit auch U_{meas} gleich -400 mV gesetzt und bei -900 mV (U_{end}) die Messungen abgebrochen. In der DPASV wurde das Startpotential variiert (-750, -800, -900 mV) und das Endpotential war bei -200 mV erreicht, ebenso bei der SWASV. Die Messparameter der CV wurden wie unter 5.5.1.3. unverändert übernommen. Als Leitelektrolyten wurden Acetatpuffer mit drei unterschiedlichen pH-Werten (4.4, 4.6, 6.0) benutzt.

3.3.4.2. Diskussion der Ergebnisse der Bleiuntersuchung

Wie erwartet erfolgt die Reduktion des Bleis bei positiveren Potentialen als die Reduktion des Cadmiums. Sie findet bei ca. -0.55 V statt und ist damit um 80 mV negativer als die mit Hg-Elektroden erhaltenen Potentiale. Abb. 39 zeigt typische Voltammogramme im DP- und DPASV-Modus. Man erkennt, dass die Peaks im DP Voltammogramm asymmetrisch sind und am Peakende ein Tailing zu beobachten ist. Diese Asymmetrie wird in einem späteren Versuch erneut beobachtet und dort ausführlich behandelt. Dagegen sind die Peaks der DPASV symmetrisch. Die Peakpotentiale liegen hier sinngemäß bei etwas positiveren Werten als die Peakpotentiale der DPV (-562 mV in der DPV und -554 mV in der DPASV).

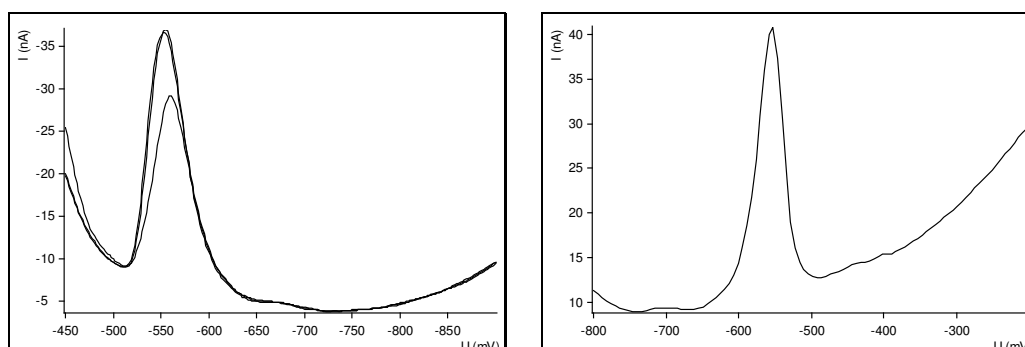


Abb. 39: DP Voltammogramm dreier sukzessiver Messungen von 10^{-4} M Pb^{2+} im Acetatpuffer pH= 4.6 und 2 mV/s sweep, $U(\text{Pb}^{2+}) = -562.33$ mV (SDV: 1.15 mV, RSD: 0.21 %), $I(\text{Pb}^{2+}) = 33.8$ nA (SDV: 1.78 nA, RSD: 5.27 %) (links) und typisches DPASV von 10^{-6} M Pb^{2+} ($U(\text{Pb}^{2+}) = -554$ mV, $I(\text{Pb}^{2+}) = 40.91$ nA) (rechts)

Wird das Startpotential so variiert, dass es in die Nähe des Peakpotentials gebracht wird, beobachtet man eine exponentielle Erhöhung der Signalintensität bei negativ werdenden Startpotentialen, die bei einem schnellen Scan stärker ausgeprägt ist als bei einem langsamen Scan. Wie in Abb. 40 weiter zu sehen ist, verschiebt sich die Peaklage bei der Variation von U_{start} zu mehr positiven Werten in linearer Art und Weise.

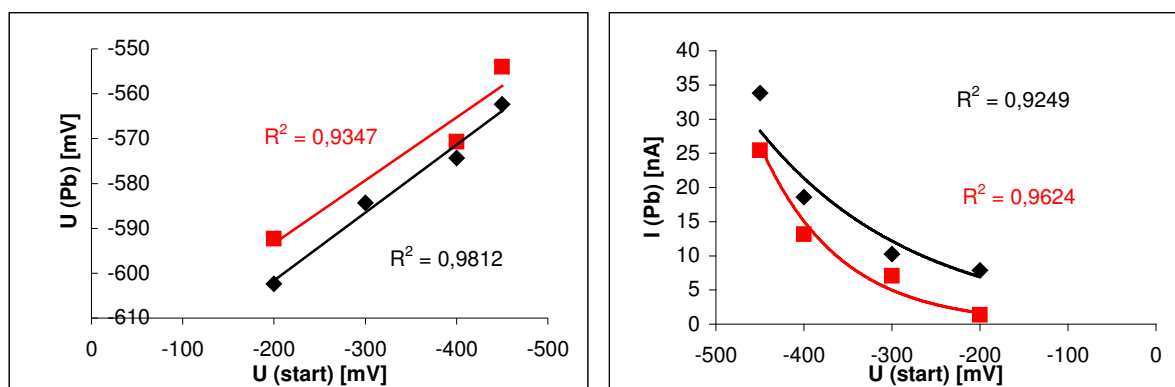


Abb. 40: Abhängigkeit des Peaklage (links) und der Peakhöhe (rechts) von verschiedenen Startpotentialen und unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten, DPV mit schnellem Scan (10 mV/s, schwarz) und mit langsamen Scan (2 mV/s, rot)

Die Aufnahme von Konzentrationsreihen in unterschiedlichen Leitelektrolyten hat ergeben, dass bei höheren Konzentrationen generell eine Verschiebung des Peakpotentials in anodischer Richtung auftritt, die im Acetatpuffer $\text{pH} = 4.4$ stärker ausgeprägt ist als im Acetatpuffer $\text{pH} = 6.0$. Außerdem erhöht sich die Basislinie bei größer werdenden Konzentrationen. Bei hohen Konzentrationen beobachtet man zusätzlich eine Abnahme der Peakbreiten. Bemerkenswert ist, dass im linken Voltammogramm der Abb. 41 die Peaks sehr asymmetrisch sind. Sie weisen am abfallenden Zweig des Peaks eine schwache Schulter auf. Dieses Tailing kann ein Hinweis für erschwerte Adsorptionsvorgänge an der Elektrodenoberfläche sein. Verblüffend ist, dass dieses Phänomen im schwach sauren Medium ($\text{pH} = 6.0$) nicht auftritt. Dieses Ergebnis weist auf eine leichtere Adsorption im schwach sauren Medium hin als bei einem pH von 4.4.

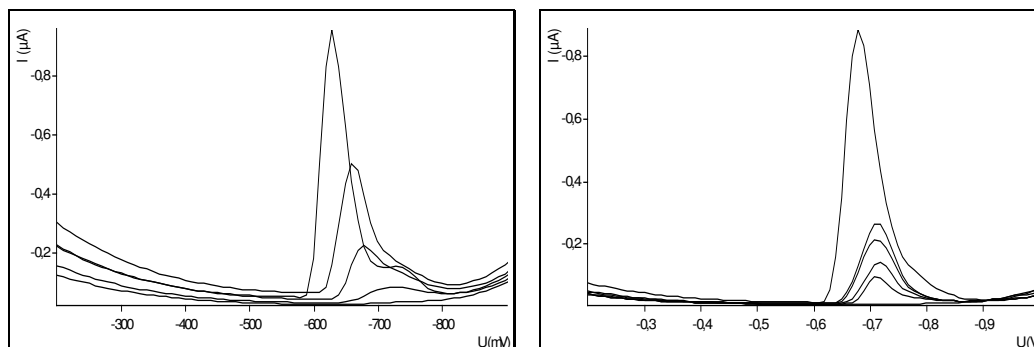


Abb. 41: Konzentrationsabhängige DP Voltammogramme in unterschiedlichen Leitelektrolyten; Acetatpuffer pH= 4.4 (links), Acetatpuffer pH= 6.0 (rechts), Kurven von unten beginnend: Grundstrom, 0.25, 0.49, 0.74, (0.98, rechts) und 1.8 mM Pb²⁺

Trägt man die Peaklage gegen die Konzentration auf, so erhält man bei der Auswertung einen logarithmischen Zusammenhang im Acetatpuffer pH= 4.4. Die Kurve geht in eine Sättigungskurve über, welches für eine Überladung der Elektrodenoberfläche bei Konzentrationen oberhalb von 1 mmol spricht. Dies würde auch das Tailing der Peaks und die in diesem Zusammenhang angenommene erschwerte Adsorption erklären. Anders sieht es jedoch im schwach sauren Acetatpuffer aus. Hier wird bei der Auswertung eine relativ gute Gerade erhalten ($R^2 = 0.9908$, Abb. 42). Es wird vermutet, dass es auf den pH-Wert der Grundlösung ankommt, ob bei einer bestimmten Konzentration die Oberfläche der Elektrode mit dem Analyten vollständig bedeckt ist oder nicht. Wahrscheinlich treten Konkurrenzreaktionen bei der Adsorption von Ionen der Grundlösung und bei der Elektrodenreaktion des Depolarisators auf. Hinsichtlich der Signalhöhe ergeben sich bei beiden pH-Werten lineare Zusammenhänge.

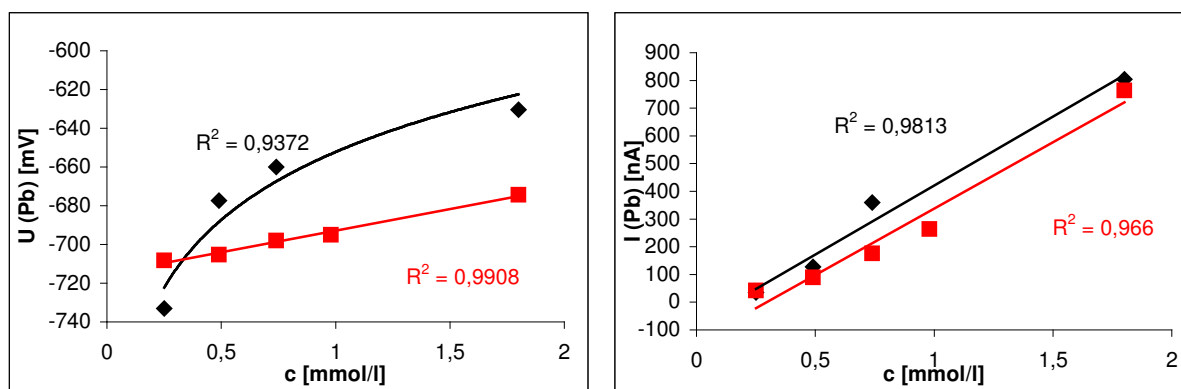


Abb. 42: Abhängigkeit der Peaklage (links) und der Peakhöhe (rechts) von der Konzentration an Pb²⁺ in der DPV im Acetatpuffer pH= 4.4 (schwarz) und im Acetatpuffer pH= 6.0 (rot)

Die Intensität des voltammetrischen Signals kann durch Variation der Messparameter verbessert werden. So kann durch Erhöhung der Spannungsamplitude auch eine Erhöhung des Peaks erzielt werden. Abb. 43 veranschaulicht diesen Einfluss. Hier ist ersichtlich, dass zwischen Peakhöhe und Spannungsamplitude ein linearer Zusammenhang besteht.

Ein Nachteil ergibt sich durch die enorme Erhöhung der Basislinie bei größer werdender Amplitude. Somit ist es nicht möglich, allein durch die Variation der Spannungsamplitude eine Empfindlichkeitssteigerung zu erhalten.

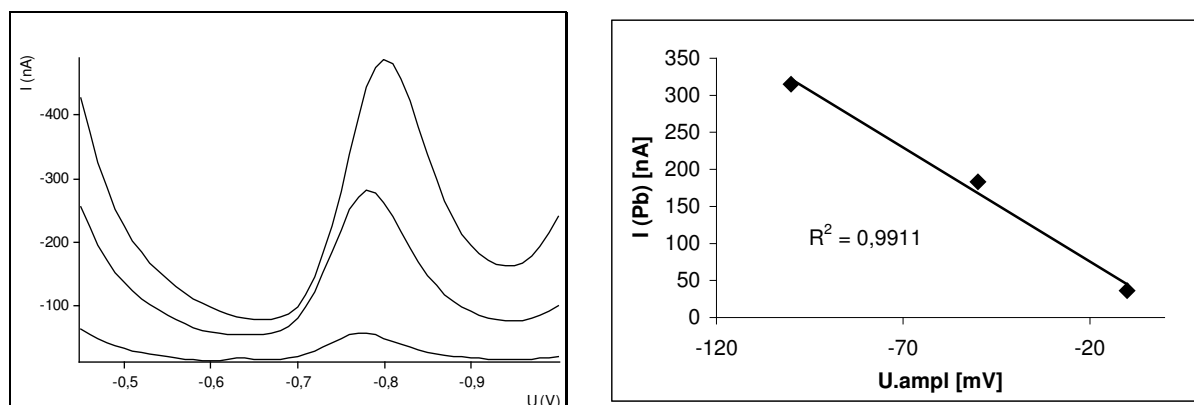


Abb. 43: Einfluss der Variation von U.ampl. auf die Höhe der Peaks bei einer Konzentration von $c = 7 \cdot 10^{-4}$ M Pb^{2+} im Acetatpuffer pH= 6.0 (DPV), Kurven von unten beginnend: U.ampl= -10, -50, -100 mV; $U(Pb^{2+})$ -770, -778, -797 mV, $I(Pb^{2+}) = 36.51, 183.17, 315.19$ nA

Abb. 44 gibt Stripping Voltammogramme von Pb^{2+} bei verschiedenen Anreicherungs-potentialen wieder. Durch die Variation von U_{acc} kommt es zu einer beträchtlichen Änderung der Signalintensität. Hier beobachtet man, dass ein Anreicherungs-potential von -750 mV ideal ist, um Blei in der DPASV nachzuweisen, da hiermit die höchsten Peaks erhalten werden (s. Tab. 5). Tatsächlich wird in der Literatur für die HMDE immer empfohlen, das Anreicherungs-potential so zu wählen, dass es um 200 mV negativer ist als das entsprechende Peakpotential. Diese Empfehlung kann man auch bei der Arbeit mit der HGDE aussprechen. Zur Bestimmung der NWG wurde die DPASV angewendet. Mit einer Anreicherungsdauer von 180 s konnte man bei -692 mV mit einer Konzentration von $c = 8.5 \cdot 10^{-9}$ mol l^{-1} einen schwach ausgebildeten Peak erkennen, so dass eine NWG von 2 ppb Pb erreicht wird.

Tab. 5: Peakpotentiale und Peakhöhen für Pb bei unterschiedlichen Anreicherungs-potentialen

U_{acc} [s]	$U(Pb^{2+})$ [mV]	$I(Pb^{2+})$ [μ A]
-650	-539	1.36
-750	-527	8.84
-800	-532	4.26

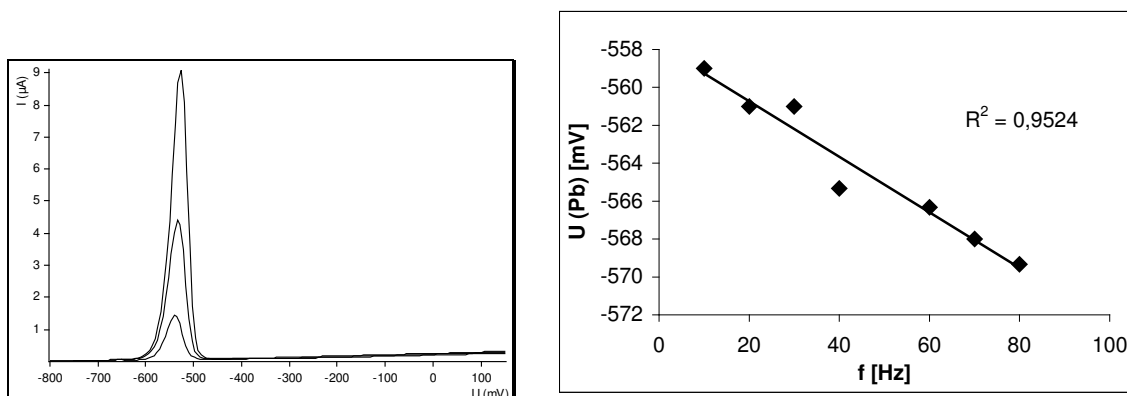


Abb. 44: DPASV bei unterschiedlichen Anreicherungspotentialen $U(\text{Pb}) = -532.67 \text{ mV}$ (SDV: 6.03 mV , RSD: 1.13%), Kurven von unten beginnend: $U_{\text{acc}} = -650, -800 \text{ mV}, -750$, Bedingungen: $c = 7.1 \cdot 10^{-5}$, $t_{\text{acc}} = 180 \text{ s}$ (links) und Abhängigkeit der Potentiallage von der Frequenz in der SWASV bei $c = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ und $t_{\text{acc}} = 90 \text{ s}$ (rechts)

Bei der frequenzabhängigen Stripping-Voltammetrie mittels SWASV wird beobachtet, dass die Peaklage mit steigender Frequenz eine kathodische Verschiebung in linearer Art und Weise erfährt. Ausgehend von einem Peakpotential von -559 mV bei 10 Hz erfährt es letztendlich eine Verschiebung um -11 mV bei 80 Hz .

Mit dem Cyclovoltammogrammen kann man Aussagen zur Kinetik der Elektrodenreaktion machen. In der Cylovoltammetrie beobachtet man enorme Unterschiede in der Ebenheit des Kurvenverlaufs und der Empfindlichkeit der Messungen, je nachdem welche Spannungsvorschubgeschwindigkeit man wählt. Während man bei einem langsamen Spannungsdurchlauf (10 mV/s) ein starkes Rauschen und kleine Peaks erhält, erreicht man bei einer höheren Scangeschwindigkeit (100 mV/s) eine starke Erhöhung des Peakstroms und ein geringes Rauschen (Abb. 45). Grund hierfür ist die Randles-Sevcik-Gleichung, da ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Scangeschwindigkeit und dem Peakstrom besteht.

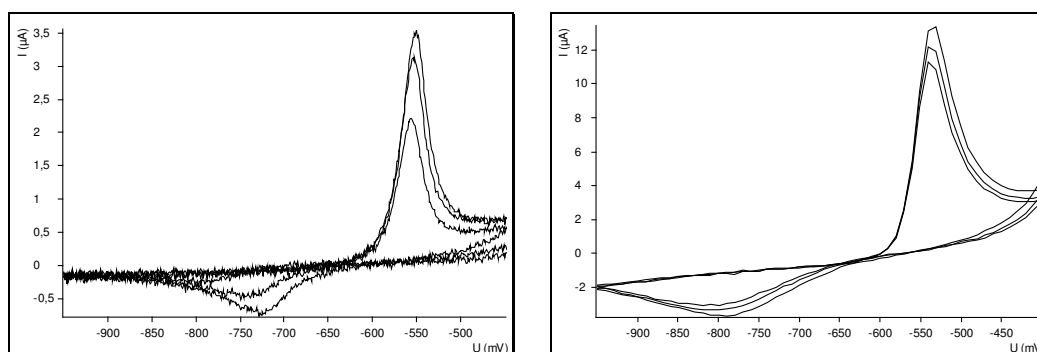


Abb. 45: Cyclovoltammogramme dreier sukzessiver Messungen ($c = 0.5 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Pb}$, Acetattuffer $\text{pH} = 6.0$) bei einem Spannungsdurchlauf von 10 mV/s (links) und 100 mV/s (rechts)

Die Kinetik am Galinstantropfen ist nicht mit der Kinetik am Quecksilbertropfen zu vergleichen. So erkennt man im CV, dass die Differenz zwischen beiden Peakpotentialen $E_{P,Ox}$ und $E_{P,Red}$ nicht der Gleichung (6)

$$E_{P,Red} - E_{P,Ox} = 57/n$$

folgt. Die Differenz ist um den Faktor 5 - 8 größer, d.h. die Kinetik ist im Vergleich zur Kinetik am Hg-Tropfen stark gehemmt. Dieses Phänomen kennt man bei irreversibel verlaufenden Prozessen. Hierbei wird die Differenz zwischen $E_{P,Ox}$ und $E_{P,Red}$ größer und von der Geschwindigkeit der Spannungsänderung bestimmt.

3.3.4.3. Simultanbestimmungen von Pb und Cd

Die simultane Bestimmung von Blei und Cadmium beweist, dass es mit Galinstan als Elektrodenmaterial durchaus möglich ist, Multikomponenten-Legierungen zu bilden. Diese Eigenschaft würde einen weiteren Fortschritt in der Verwendung von Galinstan als Elektrodenmaterial bedeuten, da so eine Multielementanalyse in einem Schritt ermöglicht wird.

Da hier dieselben Messparameter wie bei den Einzelbestimmungen verwendet werden, wird hierauf nicht gesondert eingegangen.

3.3.4.4. Diskussion der Ergebnisse der Simultanbestimmung

Eine direkte Analyse mittels DPV und SWV ist zum Nachweis von Blei neben Cadmium mit der HGDE als Arbeitselektrode möglich. Auffallend ist, dass die Peakhöhen beider Metalle trotz gleicher Konzentration unterschiedlich sind. So wird bei der direkten Analyse für Cd stets ein größerer Peak erhalten als für Pb (Faktor 5 in der DPV, Faktor 7 in der SWV). Dieses Phänomen beobachtet man allerdings auch bei der Arbeit mit Hg-Elektroden. Die in der DPV erhaltenen Voltammogramme sind im Allgemeinen „sauberer“ als die der SWV, d.h. Peaklage und Peakintensität sind hochreproduzierbar. Gemäß Abb. 46 sind die Peakparameter in der DPV für Pb: $U(Pb^{2+}) = -565.33$ mV (SDV: 2.08 mV, RSD: 0.36 %) und $I(Pb^{2+}) = 16.95$ nA (SDV: 0.24 nA, RSD: 1.42 %), während sie für Cd wie folgt sind: $U(Cd^{2+}) = -796$ mV (SDV: 0 mV) und $I(Cd^{2+}) = 84.57$ nA (SDV: 2.23, RSD: 2.64 %). Vor allem die Höhe des Blei-Peaks ist in der SWV nicht so gut reproduzierbar wie in der DPV. Auch ist die

Peakspitze nicht besonders gut ausgeprägt. Das rechte Voltammogramm der Abb. 46 macht dies deutlich. Hier liegt der Bleipeak bei $U(\text{Pb}^{2+}) = -561.67 \text{ mV}$ (SDV: 3.21 mV, RSD: 0.57 %) und hat eine Höhe von $I(\text{Pb}^{2+}) = 74.41 \text{ nA}$ (SDV: 20.54 nA, RSD: 27.6 %), während der Cd-Peak bei $U(\text{Cd}^{2+}) = -792 \text{ mV}$ (SDV: 0 mV) liegt und einen Peakstrom von $I(\text{Cd}^{2+}) = 550.51 \text{ nA}$ (SDV: 21.84 nA, RSD: 3.97 %) aufweist. Die Peaks, die in der DPV erhalten werden sind um 77.4 % (bei Pb) bzw. um 84.7 % (bei Cd) kleiner als die Peaks der SWV.

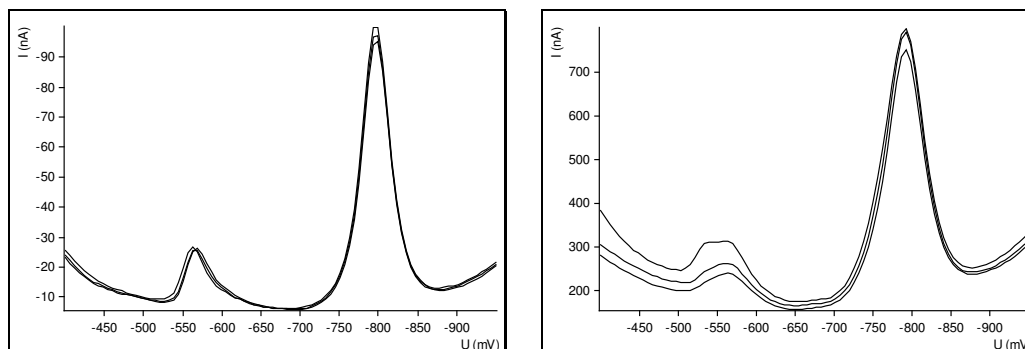


Abb. 46: DP (links) und SW (rechts) Voltammogramme dreier sukzessiver Messungen im Acetatpuffer pH= 4.6, Konzentrationen je $10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ und Cd^{2+}

Nimmt man hingegen Stripping Voltammogramme auf, so erkennt man, dass sich die Signalintensitäten verändern. Im Vergleich mit direkten voltametrischen Methoden erhält man hier eine Umkehrung der Peakverhältnisse. Dabei gibt es außer den Signalintensitäten keine markanten Unterschiede zwischen DPASV und SWASV.

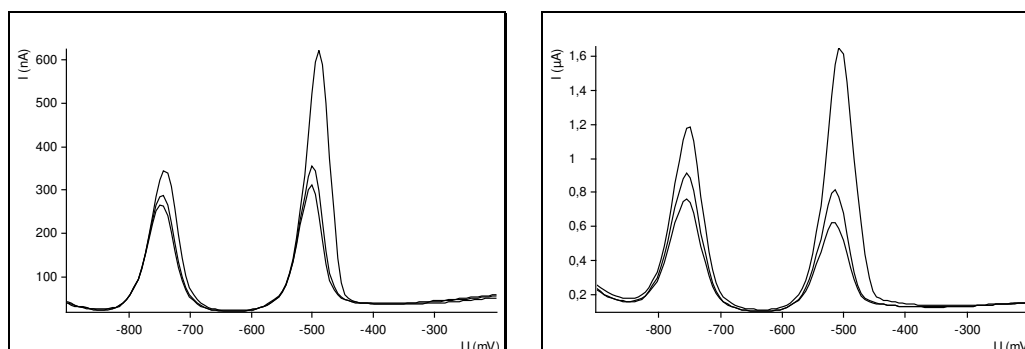


Abb. 47: DPASV (links) und SWASV (rechts) dreier sukzessiver Messungen bei pH= 4.6 und jeweils $c = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ und Cd^{2+}

In der Stripping Voltammetrie ist der Bleipeak in der ersten Messung stromintensiver als der Cd-Peak, während sie sich dann bei den folgenden Messungen angleichen (Abb. 47). Der Trend der Verringerung der Signalintensitäten könnte seine Ursache aufgrund von nicht leitfähigen Oxiden auf der Oberfläche des Galinstantropfens haben.

Bei der Untersuchung des Einflusses des pH-Werts auf die Lage der Peaks kann man eine nicht unwesentliche Verschiebung der voltammetrischen Signale von Pb und Cd erkennen (Abb. 48). Wird der pH-Wert um nur 1.6 Einheiten geändert, so beobachtet man eine Verlagerung der Peaks um ca. 40 mV (siehe Tab. 6). Es wird vermutet, dass sich die Signale verschieben, weil bei verschiedenen pH-Werten unterschiedliche Spezies von Pb- und Cd-Solvaten vorhanden sind. So sind in einem stark sauren Puffer überwiegend solvatisierte Metallionen (Aquakomplexe) vorhanden, während in einem basischen Puffersystem Hydroxo-aquo-Komplexe gebildet werden, deren Diffusionskoeffizient im allgemeinen kleiner ist als der der freien Metallkationen. Kleinere Diffusionskoeffizienten bewirken eine langsame Kinetik an der Elektrodenoberfläche, so dass eine Verschiebung der Peaks in kathodischer Richtung resultiert.

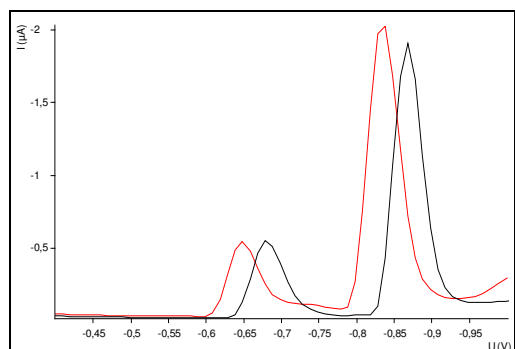


Abb. 48: Simultane Bestimmung von Pb (0.95 mmol l^{-1}) und Cd (0.47 mmol l^{-1}) bei pH= 4.4 (rot) und pH= 6.0 (schwarz), jeweils erster Scan

	U (Pb ²⁺) [mV]	U (Cd ²⁺) [mV]
pH= 4.4	-649.67	-832
SDV	3.21	0.58
RSD [%]	0.49	0.07
pH= 6.0	-690	-870
SDV	9.53	3.21
RSD [%]	1.38	0.37

Tab. 6: Peaklage bei zwei verschiedenen pH- Werten für $c(\text{Pb}^{2+})= 0.95 \text{ mmol l}^{-1}$ und $c(\text{Cd}^{2+})= 0.47 \text{ mmol l}^{-1}$ in der DPV ($n=3$)

Abb. 49 zeigt Stripping Voltammogramme von Pb und Cd für Konzentrationen von je $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ und Anreicherungszeiten von 45 s und 90 s. Bezüglich der Signalintensitäten von Blei und Cadmium kehren sich hier die Verhältnisse um, d.h. der Bleipeak ist hier stromstärker als der Cadmiumpeak. Generell ähneln aber die Stripping Voltammogramme im DPASV-Modus sehr den Voltammogrammen, die im SWASV-Modus erhalten werden. So unterscheidet sich die Peaklage beider Metalle in beiden Modi kaum voneinander. Im illustrierten Beispiel wird Cd bei einer Anreicherungszeit von 45 s bei -755 mV in der DPASV bzw. bei -761 mV in der SWASV und Pb bei -506 mV (DPASV) bzw. -518 mV registriert. Bei doppelter Anreicherungszeit wird Cd bei -752 mV (DPASV) bzw. bei -751 mV (SWASV) und Pb bei -496 mV im DPASV-Modus bzw. bei -506 mV in der SWASV von der Elektrodenoberfläche abgelöst. Zusammenfassend kann man also sagen,

dass das Peakpotential von Pb bei ungefähr -0.51 V liegt und damit analog zur Lage des Peaks ist, den man bei der Messung mit konventionellen Hg-Elektroden erhält. Währenddessen ist die Peaklage des Cd in negative Richtung verschoben und liegt ungefähr bei -0.75 mV. Dies bedeutet, dass die Peakauflösung hier besser ist als bei der Arbeit mit der HMDE oder der MFE. Bei Betrachtung der jeweiligen Signalintensitäten ergeben sich aber enorme Unterschiede. Während in der DPASV der Cd-Peakstrom bei 151.71 (45 s) bzw. 335.5 nA (90 s) liegt, erreicht er in der SWASV bei einer Anreicherungszeit von 90 s Werte im μ A-Bereich [385.46 nA (45 s) bzw. 1.02 μ A (90 s)]. Ähnlich verhält es sich bei der Aufnahme der Peakströme des Bleipeaks. Hier werden in der SWASV 501.96 nA (45 s) und 1.47 μ A (90 s) erreicht, während in der DPASV die Ströme bei 246.05 nA (45 s) und 660.33 nA (90 s) liegen. Tab. 7 listet die Ergebnisse der erhaltenen Peakströme für die jeweils erste und zweite Messung auf, so dass man den Trend der drastischen Reduzierung der Peakhöhen erkennen kann.

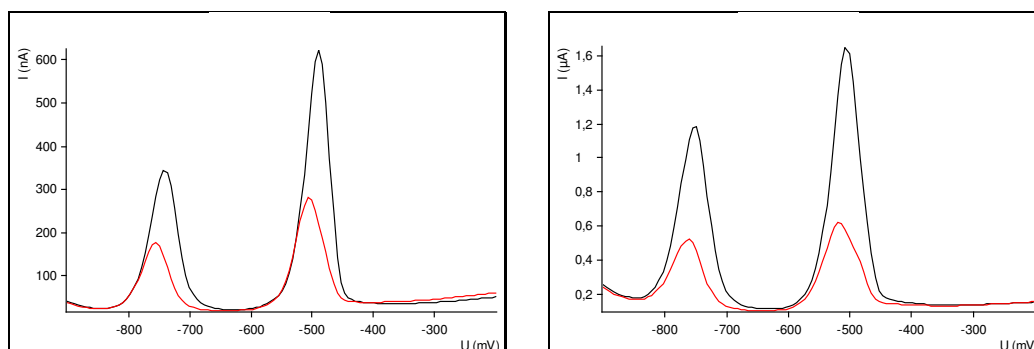


Abb. 49: Stripping Voltammogramme von Pb^{2+} und Cd^{2+} (je $c = 10^{-6}$ mol/l) bei $\text{pH} = 4.6$ und unterschiedlichen Anreicherungszeiten: $t = 45$ s (rot) und $t = 90$ s (schwarz), links: DPASV, rechts: SWASV

Tab. 7: Peakhöhen (jeweils erste und zweite Messung) für Pb und Cd bei zwei verschiedenen Anreicherungszeiten und Konzentrationen, Index 1= DPASV bei $c = 10^{-5}$ M, 2= DPASV, $c = 10^{-6}$ M, 3= SWASV, $c = 10^{-5}$ M, 4= SWASV, $c = 10^{-6}$ M

	1. I (Pb^{2+}) [nA]	2. I (Pb^{2+}) [nA]	1. I (Cd^{2+}) [nA]	2. I (Cd^{2+}) [nA]
1. $t = 45$ s	533.99	167.08	438.19	195.87
1. $t = 90$ s	940.47	565.62	695.54	554.59
2. $t = 45$ s	246.05	101.75	151.71	113.64
2. $t = 90$ s	660.33	313.77	335.5	259.3
3. $t = 45$ s	1320	597.85	1130	688.94
3. $t = 90$ s	1780	2170	1540	1960
4. $t = 45$ s	501.96	179.71	385.46	252.91
4. $t = 90$ s	1470	676.34	1020	764.45

3.3.5. Zink

3.3.5.1. Diskussion der Ergebnisse der Zinkuntersuchung

Zink kann an der HGDE mit den Puffersystemen, die unter **5.4.** beschrieben sind und mit den unter **5.5.1** genannten Methoden nicht nachgewiesen werden. In der Stripping Voltammetrie wurde sowohl die Konzentration (im 10^{-4} M-Bereich) als auch die Anreicherungszeiten hoch gewählt. Es wurde für Zn^{2+} jedoch kein Signal erhalten. Vermutlich kommt es hier, wie bei den untersuchten Metallkationen zu einem kathodischen Shift des Zn-Peakpotentials, wenn man die Peaklage bei voltammetrischen Messungen mit Hg-Arbeits Elektroden vergleicht, so dass die Zn-Reduktion bei Potentialen passiert, die im Bereich der Wasserstoffentwicklung liegt. Alle verwendeten Puffersysteme haben demnach keinen hinreichend großen kathodischen Potentialbereich, um die Zinkreduktion zu zeigen.

3.3.6. Antimon

Bei Antimon ist bekannt, dass es mit Indium intermetallische Verbindungen bilden kann. Wie bei Cd ist hier jedoch auszuschließen, dass es mit der Galinstan-Legierungskomponente wechselwirkt, da die Elektrode relativ inert ist. In dieser Arbeit beschränken wir uns auf die voltammetrische Bestimmung von Sb^{3+} . Die Bestimmung von Sb^{5+} erfordert relativ konzentrierte salzsaure Grundlösungen, die jedoch keine vernünftigen Grundströme liefern können (s. **3.1.9.**).

3.3.6.1. Voltammetrische Bedingungen für Antimon

Es wurde überwiegend im DP-Modus gearbeitet und die unter **5.5.1.** genannten Messparameter benutzt. Das Startpotential und parallel dazu U_{meas} wurden in 100 mV-Schritten in der DPV variiert, angefangen von +100 mV bis -300 mV. In der Stripping Voltammetrie wurden drei verschiedene Anreicherungszeiten $t_{\text{acc}} = 45, 90$ und 135 s gewählt und überwiegend bei -600 mV angereichert. Als Leitelektrolyt wurde der Acetatpuffer pH= 4.6 eingesetzt. Messungen im SW-Modus waren nicht gut reproduzierbar und werden im Folgenden nicht behandelt.

3.3.6.2. Diskussion der Ergebnisse der Antimonuntersuchung

Das Erste, was bei der direkten voltammetrischen Analyse von Antimon auffällt, ist die sehr große Abhängigkeit des Peakpotentials vom Initialpotential (Abb. 50). Innerhalb der Reihe der untersuchten Metallkationen findet man keine größere Abhängigkeit. Messungen mit Hg-Elektroden weisen bei vergleichbaren experimentellen Bedingungen ein Peakpotential von -0.49 V auf. Mit der Galinstanelektrode schwankt die Peaklage von -732 mV (SDV: 4.12 mV, RSD: 0.56 %, $n = 5$) bei $U_{\text{start}} = +100$ mV zu -464 mV (SDV: 14.04 mV, RSD: 3.02 %, $n = 5$) bei $U_{\text{start}} = -100$ mV. Beim Auftragen des Peakpotentials von Sb gegen das gewählte Startpotential wird eine polynomische Funktion erhalten (Abb. 51). Trägt man die Peakhöhe gegen U_{start} auf, so kann man keinen Trend erkennen. Lediglich der Wert -100 mV für U_{start} scheint optimal für eine hohe Signalintensität für Sb zu sein.

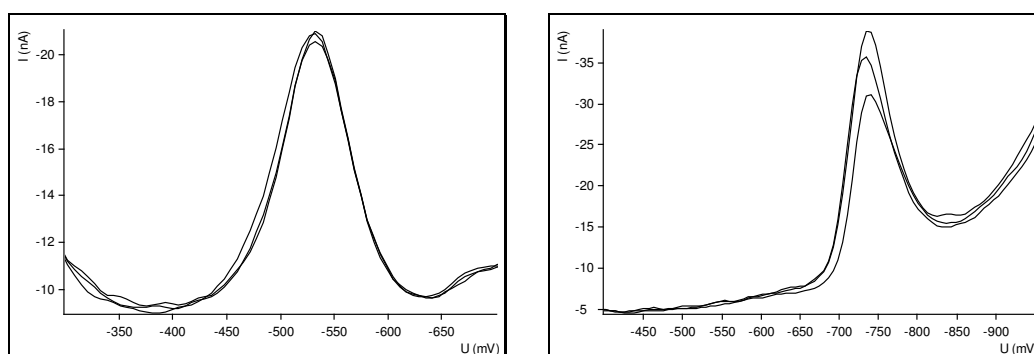


Abb. 50: DP Voltammogramme dreier sukzessiver Messungen bei $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Sb}^{3+}$ und $U_{\text{start}} = -200$ mV (links), $U(\text{Sb}^{3+}) = -532.33$ mV (SDV: 1.15 mV, RSD: 0.22 %) und bei $U_{\text{start}} = -100$ mV (rechts), $U(\text{Sb}^{3+}) = -724.33$ mV (SDV: 13.61 mV, RSD: 1.88 %)

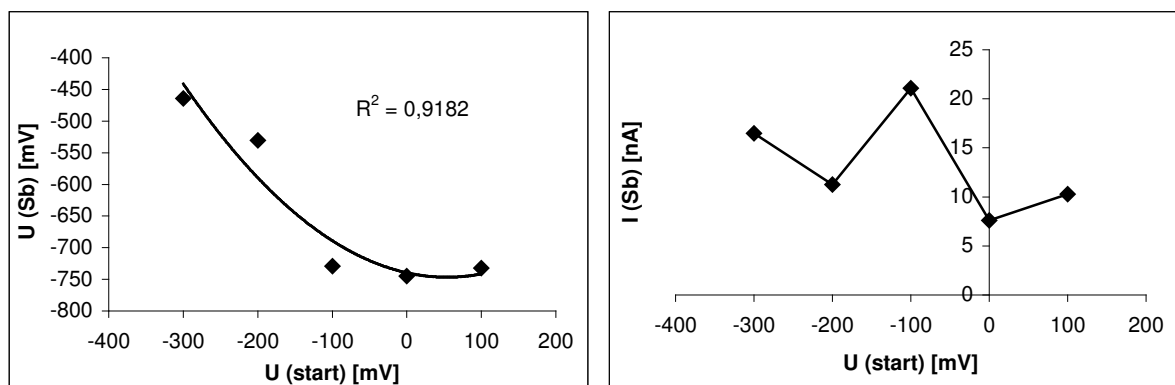


Abb. 51: Abhängigkeit der Peaklage (links) und der Peakhöhe (rechts) von dem Startpotential in der DPV ($c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ Sb}^{3+}$)

Bei der Bestimmung von Sb^{3+} nach vorheriger Anreicherung liegen die Peaks unabhängig vom verwendeten Anreicherungspotential bei einem nahezu konstanten Wert von -0.21 V.

Mit Hg-Elektroden würde man bei gleichartigen Bedingungen ein Peakpotential von -0.11 V erhalten. Allerdings ist für die Stripping Analyse verhältnismäßig viel Analyt notwendig, um Peaks registrieren zu können. Erst bei einer Konzentration von $c = 5 \cdot 10^{-5}$ M Sb^{3+} kann man gut ausgebildete Peaks erhalten ($t_{\text{acc}} = 90$ s). Dies spricht für eine geringe Löslichkeit von Antimon in Galinstan. Legierungen aus Sb und Galinstan sind also schwer formulierbar. Die geringe Löslichkeit in Quecksilber ist bekannt.

Obwohl sich die Peaklagen bei $U_{\text{acc}} = -800$ mV und $U_{\text{acc}} = -600$ mV nicht sonderlich unterscheiden, erkennt man doch einen Unterschied in den Stripping Voltammogrammen. Wählt man ein Anreicherungspotential von -800 mV, so erhält man symmetrische und schmale Peaks, während die voltammetrische Antwort, die man bei $U_{\text{acc}} = -600$ mV erhält, so aussieht, dass die Peaks kleiner erscheinen und etwas breiter sind. Bei $t = 90$ s erhält man einerseits $U(\text{Sb}^{3+}) = -183.33$ mV (SDV: 0.58 mV, RSD: 0.31 %) und $I(\text{Sb}^{3+}) = 137.87$ nA (SDV: 13.91 nA, RSD: 10.09 %) im linken Voltammogramm der Abb. 52, während man im rechten Bild bei gleicher Anreicherungszeit folgende Werte erhält: $U(\text{Sb}^{3+}) = -215$ mV (SDV: 3.37 mV, RSD: 1.57 %), $I(\text{Sb}^{3+}) = 129.83$ nA (SDV: 8.82 nA, RSD: 6.79 %).

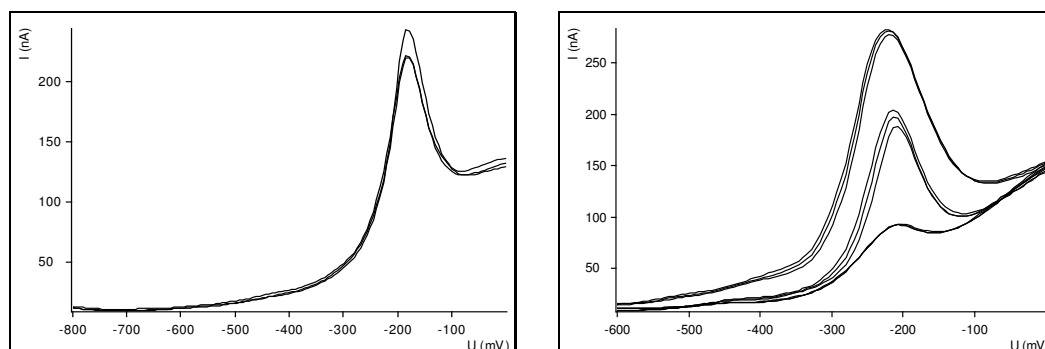


Abb. 52: DPASV dreier sukzessiver Messungen bei $c = 5 \cdot 10^{-5}$ M Sb^{3+} und $t = 90$ s im Acetatpuffer $\text{pH} = 4.6$, $U_{\text{acc}} = -800$ mV (links) und bei $t_{\text{acc}} = 45$ s (unten), $t_{\text{acc}} = 90$ s (Mitte), $t_{\text{acc}} = 135$ s (oben) und $U_{\text{acc}} = -600$ mV (rechts)

Die Auftragung von der Peaklage gegen die verschiedenen Anreicherungszeiten ergibt einen polynomischen Zusammenhang. Bei längerer Anreicherungszeit verschiebt sich der Peak zu negativeren Werten. Ein guter linearer Zusammenhang ($R^2 = 0.9873$) ergibt sich im sog. Pseudovoltammogramm, wo die Peakhöhe gegen die Anreicherungszeit aufgetragen wird (Abb. 53).

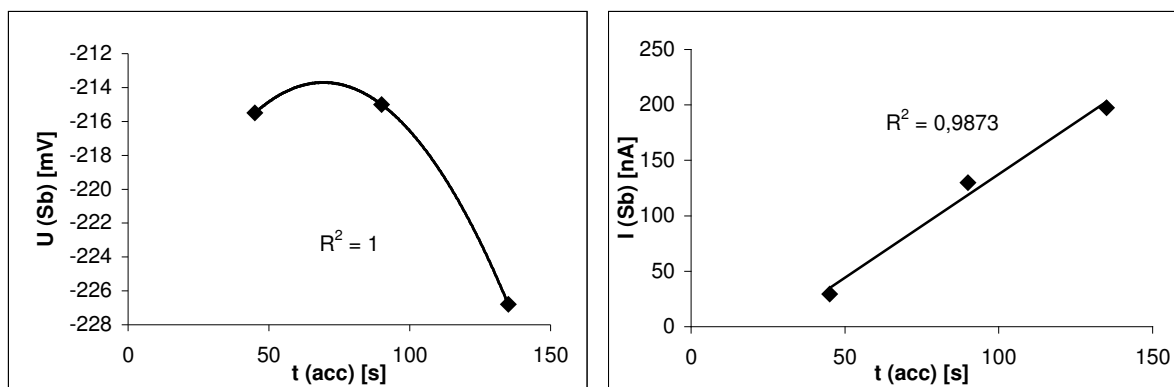


Abb. 53: Auftragung des Peakpotentials gegen die Anreicherungszeit (links), Pseudovoltammogramm von $5 \cdot 10^{-5} \text{ M Sb}^{3+}$, Daten aus der DPASV bei $U_{\text{acc}} = -600 \text{ mV}$

3.3.7. Bismut

Um auch im anodischen Bereich Peaks zu erhalten, wurde versucht Bi^{3+} zu bestimmen. Dieses Metallkation sollte bei ca. -300 mV zum Metall reduziert werden. Dieser Wert wird erwartet, wenn man die Peakpotentiale der untersuchten Metallkationen an der Quecksilberelektrode in der Literatur vergleicht. Demnach ergibt sich meist eine Differenz von ca. -100 mV .

3.3.7.1. Voltammetrische Bedingungen für Bismut

Die Bestimmung wurde mit basischem Bismutnitrat durchgeführt. Um $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$ in Lösung zu bekommen, wurde in anfänglichen Versuchen mit H_2SO_4 angesäuert. Um einen möglichen Effekt von SO_4^{2-} -Ionen auszuschließen, wurden dieselben Bestimmungen später auch in HNO_3 durchgeführt.

Bei der voltammetrischen Bestimmung von Bismut wurden überwiegend die unter **5.5.1.1.** genannten Messparameter für die Differenzielle Puls-Voltammetrie benutzt. Leitelektrolyt war hier ein Acetatpuffer $\text{pH} = 4.6$. Wurde eine Konzentration von 10^{-4} M in der DPV vermessen, war aufgrund eines großen Volumens an Probelösung die Pufferwirkung des Acetatpuffers verloren gegangen, so dass man letztendlich auf einen pH -Wert von 2 kam. In der ASV verwendete man die unter **5.5.1.5.** genannten experimentellen Parameter. Handelte es sich bei der Grundlösung um einen Acetatpuffer $\text{pH} = 6.0$, wurden in der DPASV folgende Veränderungen vorgenommen: $U_{\text{ampl}} = 50 \text{ mV}$, $t_{\text{meas}} = 20 \text{ ms}$, $t_{\text{pulse}} = 40 \text{ ms}$, $U_{\text{meas}} = -800 \text{ mV}$, $U_{\text{start}} = -800 \text{ mV}$, $U_{\text{end}} = 150 \text{ mV}$, $U_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $\text{sweep rate} = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Die Anreicherungsdauer wurde variiert auf 30, 45, 60, 90 und 120 s. In der SWASV wurde die Frequenz in 10 Hz-Schritten von 10 Hz bis hin zu 80 Hz variiert.

3.3.7.2. Diskussion der Ergebnisse der Bismutbestimmung

Bei der direkten voltammetrischen Analyse von Bi^{3+} erhält man wie erwartet Peakpotentiale, die weit im anodischen Bereich liegen, also am Anfang des Potentialfensters. Das bedeutet, dass Bismut auch an der Galinstan-Elektrode relativ leicht zum Metall reduziert werden kann. Von den untersuchten Metallen ist Bismut das Metall, welches sich am leichtesten an der HGDE reduzieren lässt. Nichtsdestotrotz ergibt sich auch hier eine kathodische Verschiebung der Peaklage, wenn man ähnliche Bedingungen bei der Analyse von Bi^{3+} an der HMDE schafft (-0.27 V vs. -0.20 V). Abb. 54 zeigt Differenzielle Puls-Voltammogramme von Bi bei verschiedenen Bedingungen. Während man generell eine gute Reproduzierbarkeit der Peaklagen hat, sind die Peakhöhen weniger reproduzierbar. So liegt das Peakpotential von Bi im Acetatpuffer pH= 4.6 bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ bei $U(\text{Bi}) = -266 \text{ mV}$ (SDV: 0 mV, RSD: 0 %), während die Peakhöhe eine Standardabweichung von 2.94 mV (RSD: 13.05 %) aufweist und einen Wert von 22.56 nA besitzt. Interessant ist die anodische Peakverschiebung bei Erniedrigung des pH-Werts. Das rechte Diagramm der Abb. 54 gibt ein DP Voltammogramm wieder, welches für eine 10^{-4} molare Bi^{3+} -Lösung bei einem pH-Wert von zwei erhalten wurde. Hier liegt der Peak bei -70.33 mV (SDV: 2.52 mV, RSD: 3.58 %).

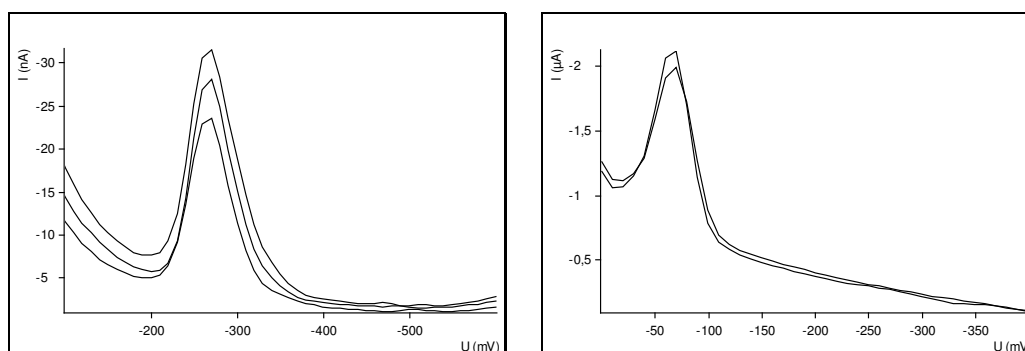


Abb. 54: Drei sukzessive Messungen im DPV-Modus von $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ bei $U_{\text{start}} = 0 \text{ V}$ und $\text{pH} = 4.6$ (links) und von $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ bei $U_{\text{start}} = 0 \text{ V}$ und Acetatpuffer $\text{pH} = 2.0$ (rechts)

Betrachtet man die Abhängigkeit der Peaklage bzw. -höhe von dem angelegten Potential, so erhält man beiderseits lineare Zusammenhänge. Wie auch bei anderen untersuchten Metallkationen verändert sich die Lage des Peaks zu positiveren Potentialen hin, je negativer das Startpotential gewählt wird. Bemerkenswert ist die hohe Übereinstimmung der Regressionsgeraden mit den experimentellen Werten der Peakpotentiale ($R^2 = 0.9999$, $n = 4-10$). Aber auch die Peakhöhen bei verschiedenen Initialpotentialen ergeben eine gute Übereinstimmung mit der Regressionsgeraden ($R^2 = 0.9688$, s. Abb. 55). Hier erkennt man,

dass eine Annäherung des Startpotentials an das Peakpotential von Bi eine erhöhte Intensität des Bi-Peaks zur Folge hat.

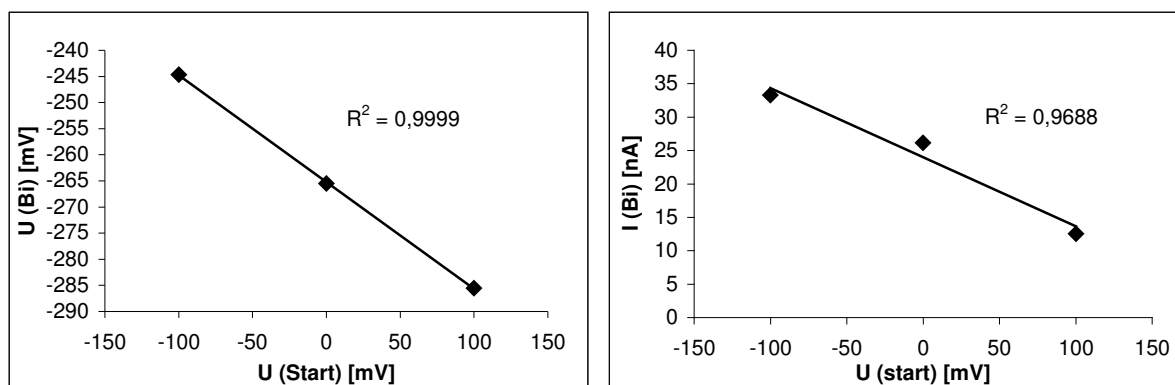


Abb. 55: Abhängigkeit der Peaklage (links) und der Peakhöhe (rechts) von Bi^{3+} vom angelegten Initialpotential

Die gleichzeitige Bestimmung von Cu und Bi erschien zunächst schwierig, da die jeweiligen Peakpotentiale nahe beieinander liegen und die Peaks überlappen würden. Es stellt sich daher die Frage, ob sich die Lage des Bi-Peaks an der HGDE durch Komplexbildner, wie z.B. EDTA, verschieben lässt. Diese Vorgehensweise wird in der konventionellen Voltammetrie zur indirekten Unterscheidung unterschiedlicher Polyaminocarbonsäuren herangezogen. Abb. 56 zeigt im linken Diagramm die erhaltenen Kurven mit und ohne EDTA-Zugabe. Tatsächlich erhält man bei einem pH-Wert von 2 eine merkliche Verschiebung des Bi-Peaks nach rechts, also zu kathodischen Potentialen hin. Weiterhin erkennt man, dass durch die Bildung des stabilen Bi-EDTA-Komplexes die Peakintensität deutlich abnimmt und der Peak breiter wird. Durch die Bildung des Komplexes ist wahrscheinlich in Elektrodennähe der Diffusionskoeffizient kleiner, da die EDTA-Moleküle einen großen Raum einnehmen. Dadurch könnte die Breite des Bi-Peaks zunehmen, da dies bedeutet, dass in einem fiktiven Gleichstromvoltammogramm die Steigung der Halbwertsstufe aufgrund der kleineren Kinetik relativ gering ist. Im Differentiellen Pulsvoltammogramm, welches ja die erste Ableitung des Gleichstromvoltammogramms darstellt, spiegelt sich dies in breiteren Signalen wider. Die Aufnahme von Stripping Voltammogrammen im DPASV-Modus wird im rechten Bild der Abb. 56 illustriert. Man erhält gut ausgebildete und symmetrische Signale bei Potentialen von ca. -0.16 V im Acetatpuffer $\text{pH}=4.6$. Verlängert man die Anreicherungszeit auf das Doppelte von 90 s auf 180 s, erhält man ebenfalls eine Verdoppelung (188 %) der Peakintensität.

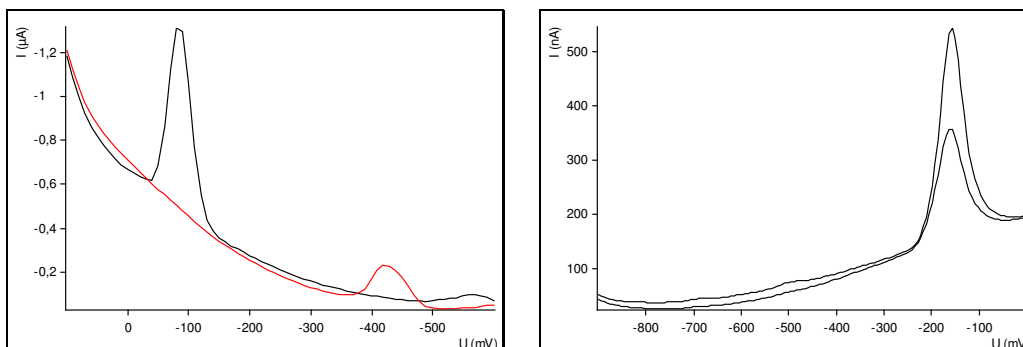


Abb. 56: DP Voltammogramm von 10^{-4} M Bi^{3+} mit (rot, $U(\text{Bi}) = -74$ mV, $I(\text{Bi}) = 781$ nA) und ohne (schwarz, $U(\text{Bi}) = -404$ mV, $I(\text{Bi}) = 179$ nA) EDTA-Zugabe bei pH= 2.0, (links) und Stripping Voltammogramm (DPASV) von 10^{-6} M Bi^{3+} bei $t = 90$ s ($U(\text{Bi}) = -161$ mV, $I(\text{Bi}) = 189.89$ nA, untere Kurve) und $t = 180$ s ($U(\text{Bi}) = -158$ mV, $I(\text{Bi}) = 357$ nA, obere Kurve) bei pH= 4.6 (rechts)

Die Variation der Anreicherungszeit wird in Abb. 57 und 58 ersichtlich. Das Stripping Voltammogramm der Abb. 57 zeigt, dass selbst bei hohen Konzentrationen an Bi^{3+} sehr symmetrische Peaks erhalten werden.

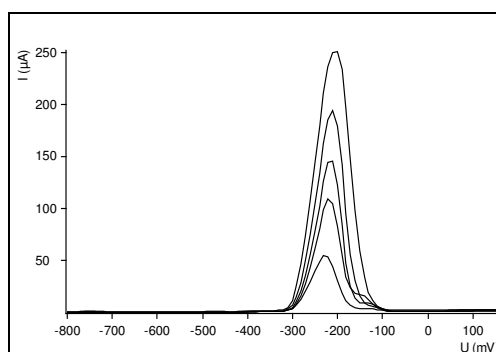


Abb. 57: DPASV von Bi^{3+} bei verschiedenen Anreicherungszeiten, Kurven von unten beginnend: 30, 45, 60, 90, 120 s für $c = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ im Acetatpuffer pH= 6.0

So zeigt die Auftragung der Peaklage gegen die Anreicherungszeit, dass eine Verschiebung zu positiven Werten erfolgt, wenn die Dauer der Anreicherung zunimmt. Das Pseudovoltammogramm in Abb. 58 (rechts) zeigt ebenfalls einen guten linearen Verlauf der Regressionsgeraden ($R^2 = 0.9859$), so dass man annehmen kann, dass man selbst bei hohen Konzentrationen von $1.8 \cdot 10^{-4}$ M den linearen Bereich nicht verlässt, selbst wenn man über 120 s lang anreichert.

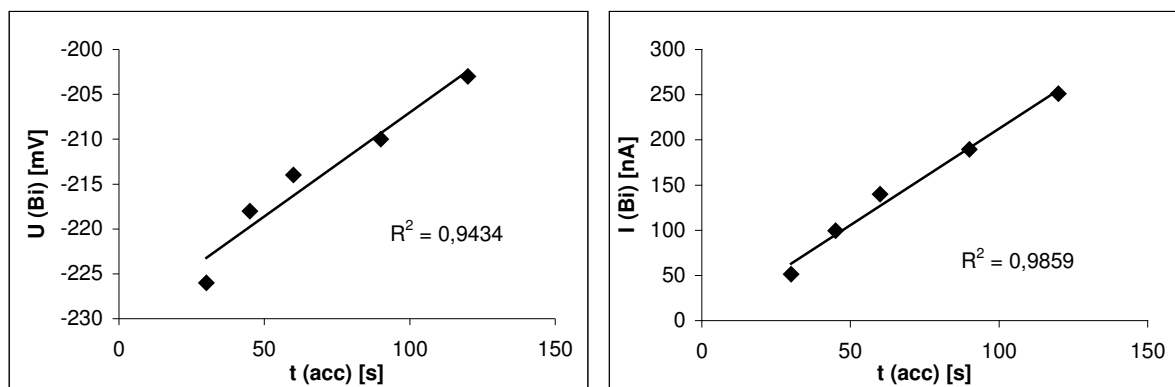


Abb. 58: Abhängigkeit der Peaklage (links) und der Peakhöhe (rechts) von der Anreicherungszeit für die DPASV von Bismut

Frequenzabhängige Messungen in der SWASV zeigen den allgemeinen Trend, dass sich die Basislinie erhöht, je größer die Frequenz wird. Auf die Peakhöhe hat die Variation der Modulationsfrequenz keinen großen Einfluss. Bezüglich der Peaklage wird laut Abb. 59 eine polynomische Funktion bei der Auftragung gegen die Frequenz erhalten, jedoch in schlechter Übereinstimmung ($R^2 = 0,8201$). Aufgrund der geringen Veränderung der Peaklage von einigen wenigen mV, kann man hier eine gewisse Konstanz formulieren.

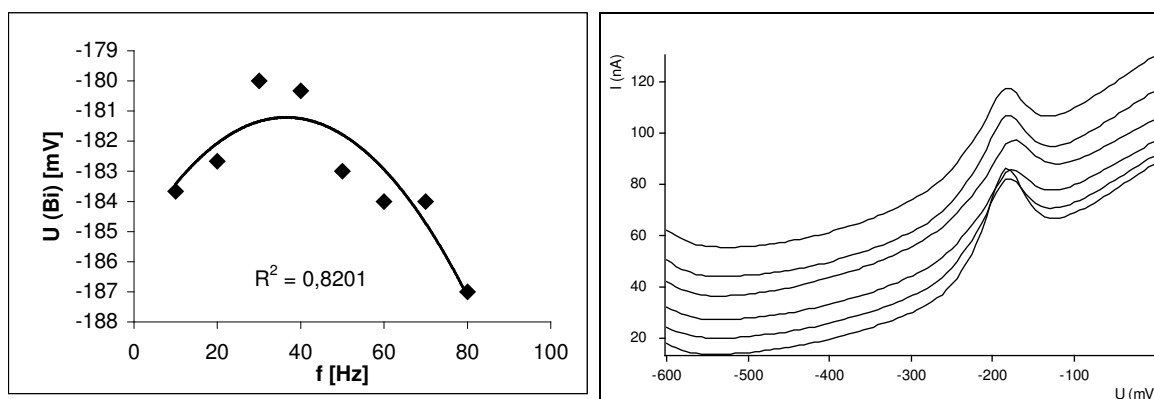


Abb. 59: Abhängigkeit der Potentiallage von der Frequenz in der SWASV bei $c = 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ und $t_{\text{acc}} = 90 \text{ s}$ und frequenzabhängige Messungen im Acetattpuffer pH= 4.6, Kurven von 10 Hz beginnend (unten) bis 60 Hz (oben)

3.3.8. Thallium

Thallium sollte problemlos voltammetrisch erfassbar sein, da keine intermetallischen Verbindungen mit Tl bekannt sind. Weiterhin wird eine gute Löslichkeit des Tl in Galinstan erwartet, da vergleichbare Löslichkeiten einiger untersuchter Elemente in Galinstan und in Hg zu beobachten waren und Tl sich gut in Hg löst.

3.3.8.1. Voltammetrische Bedingungen für Thallium

Thallium wurde mit drei unterschiedlichen voltammetrischen Methoden untersucht. Leitelektrolyt war stets ein Acetatpuffer pH= 6.0. In der DPV wurden überwiegend die unter 5.5.1.1. genannten Bedingungen übernommen, jedoch mit einer geringeren Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 6 mV/s. Zusätzlich wurde das Initialpotential von -400 in 100 mV-Schritten bis zu -700 mV variiert. Stripping Voltammetrie wurde mit den unter 5.5.1.5. genannten Bedingungen durchgeführt, während in der CV einige Änderungen durchgeführt worden sind. Hier wurde eine Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s gewählt und die Messung bei $U_{\text{start}} = -600$ mV angefangen und bei $U_{\text{end}} = -1050$ mV abgebrochen.

3.3.8.2. Diskussion der Ergebnisse der Thalliumuntersuchung

Thallium wird in der DPV bei Potentialen von ca. -0.88 V zum Metall reduziert. Gegenüber den Peakpotentialen, die mit den üblichen Hg-Elektroden erhalten werden, resultiert hier ein starker kathodischer Shift von 440 mV.

Illustriert man die Abhängigkeit der Peaklage bzw. Peakhöhe vom verwendeten Initialpotential in der DPV, so ergibt sich beiderseits ein polynomischer Zusammenhang (Abb. 60). Bei gleicher Konzentration erhält man mit $U_{\text{start}} = -400$ mV die höchsten Peaks in der Versuchsreihe.

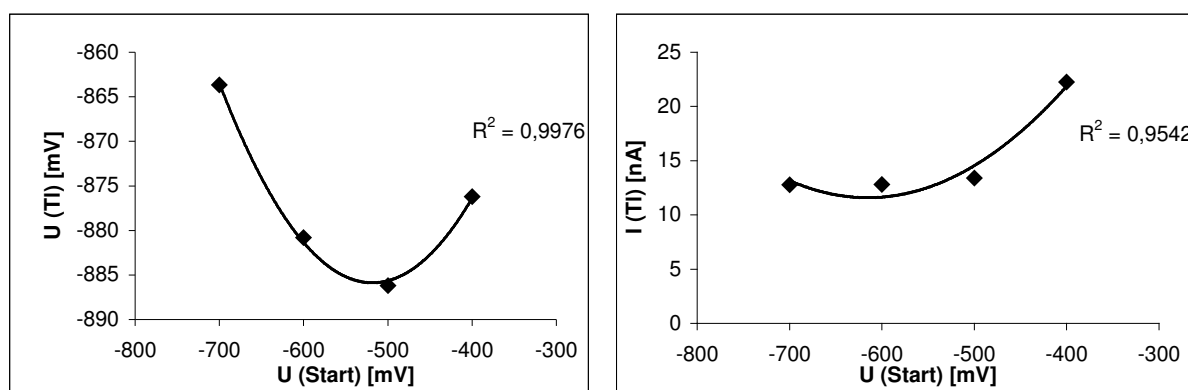


Abb. 60: Abhängigkeit der Peaklage (links) und der Peakhöhe (rechts) von dem Startpotential in der DPV ($c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ TI}^+$)

Die Signale der DPASV sind in Abb. 61 gezeigt. Während das Peakpotential mit Hg-Elektroden und vergleichbaren Bedingungen bei ca. -0.43 V erreicht ist, liegt hier der Peak

bei ca. -0.77 V. Das bedeutet, dass der kathodische Shift bei Thallium stark ausgebildet ist, wenn man die voltammetrische Analyse mit Hg bzw. Galinstan als Arbeitselektrode vergleicht. Solch ein großer Shift kann aber auch vorteilhaft sein, wenn man z.B. Blei neben Thallium bestimmen möchte, da sich dies mit der HMDE aufgrund der Überlappung beider Peaks schwierig gestaltet.

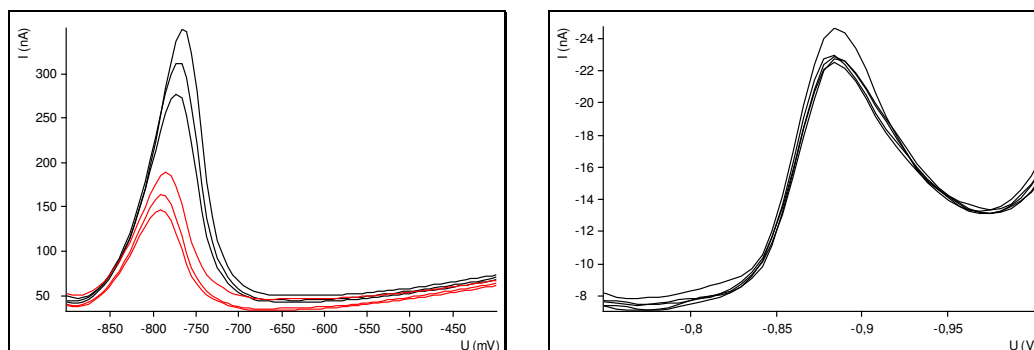


Abb. 61: Stripping Voltammogramme (DPASV) bei einer Anreicherungszeit von $t_{acc} = 45$ s (rot) und $t_{acc} = 90$ s (schwarz) (links) und normales DPV (fünf sukzessive Messungen, rechts), beide bei $c = 10^{-4}$ M Tl^+ und im Acetatpuffer pH= 6.0

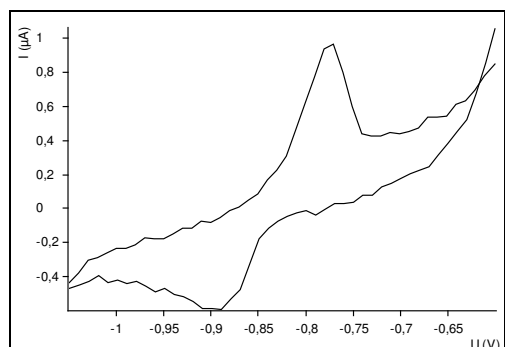


Abb. 62: Cyclovoltammogramm von 10^{-4} mol l^{-1} Tl^+ mit 100 mV/s

Das Cyclovoltammogramm von Tl (Abb. 62) ist eher unauffällig. Man beobachtet, wie schon bei den CV's von Pb eine größere Differenz zwischen dem Peakpotential der Reduktion und dem der Oxidation, welches auf eine erschwerte Kinetik an der HGDE hindeutet.

3.3.9. Nachweis der Galinstan-Legierungskomponenten

3.3.9.1. Allgemeines

Im Folgenden werden Versuche unternommen, die Legierungskomponenten Gallium, Indium und Zinn am Galinstantropfen nachzuweisen, mit dem Ziel Aufschluss darüber zu erhalten, an welchen Atomen die Elektrodenreaktion stattfindet. Bei Enelementelektroden, wie bei der HMDE oder den Edelmetallelektroden, findet die Elektrodenreaktion ja ausschließlich an den Elementatomen statt, aus denen die Elektrode besteht. Es stellt sich die Frage, wie es aussieht, wenn die Elektrode aus mehreren Elementen besteht.

3.3.9.2. Voltammetrische Bedingungen

Für die voltammetrische Bestimmung aller drei Legierungskomponenten wurden die unter **5.5.1.** beschriebenen Messparameter benutzt. Jedoch sind einige Messparameter innerhalb einer Versuchsreihe variiert worden, so z.B. die Frequenz in der SWASV und zwar in 10 Hz-Schritten. Weitere Variationen werden am konkreten Beispiel diskutiert. Als Leitelektrolyt wurde ausschließlich der Acetatpuffer pH= 4.6 benutzt.

3.3.9.3. Gallium - Diskussion der Ergebnisse

Gallium kann an der HGDE nicht nachgewiesen werden. Von den drei Legierungskomponenten ist Ga das edelste Metall und sollte daher bei negativeren Potentialen als In oder Sn reduziert werden. Unter der Annahme eines Shifts von -200 mV gegenüber dem Peakpotential an der HMDE sollte hier der Peak bei ca. -1 V liegen. Stripping voltammetrische Messungen im DPASV- und SWASV-Modus in verschiedenen Grundlösungen führten nicht zur Registrierung von Ga^{3+} -Peaks. Hier wurde jeweils mit und ohne Analyt gemessen und keine Änderung der Voltammogramme beobachtet.

Da Indium und Zinn weitere Bestandteile der Legierung Galinstan sind, diese aber wie folgt nachgewiesen werden können, wird angenommen, dass auf der Tropfenoberfläche überwiegend Galliumatome vorhanden sind, an denen die elektrochemische Reaktion stattfindet. Zur Untersuchung dieser Annahme ist es sinnvoll, Oberflächenanalyse zu betreiben (siehe dazu **3.5.** und **3.6.**).

3.3.9.4. Indium - Diskussion der Ergebnisse

Es ist möglich, Indium an der Galinstanelektrode sowohl direkt als auch nach vorheriger Anreicherung zu bestimmen. Bei der direkten Analyse wird Indium reversibel zum Metall reduziert bei Potentialen von ca. -0.85 mV. Beim Vergleich mit Hg-Elektroden und unter ähnlichen Versuchsbedingungen entspricht dies einem um 200 mV negativeren Potential. Abb. 63 zeigt im linken Bild ein typisches Voltammogramm einer Dreifachmessung von In^{3+} . Erstaunlich ist, dass man bereits bei einer relativ geringen Konzentration von $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ In^{3+} auswertbare Peaks im DPV-Modus erhält, die jedoch sehr breit sind.

Die Bestimmung nach vorheriger Anreicherung wird im rechten Bild der Abb. 60 veranschaulicht. Es zeigt gut ausgebildete Signale bei einer Dreifachmessung im SWASV-Modus von $5 \cdot 10^{-6} \text{ M In}^{3+}$ bei einer Modulationsfrequenz von 80 Hz.

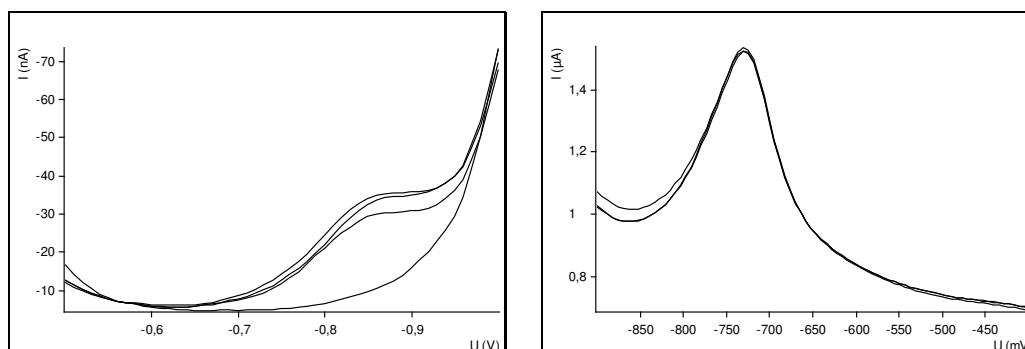


Abb. 63: Drei sukzessive Messungen einer Lösung von $5 \cdot 10^{-6} \text{ M In}^{3+}$ bei $\text{pH} = 4.6$ im DPV-Modus (links) mit Grundstrom und im SWASV-Modus (rechts) mit $f = 80 \text{ Hz}$ und $t = 90 \text{ s}$

Die Versuchsreihe der SWASV-Messungen ist so angelegt, dass bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ In}^{3+}$, einer Anreicherungszeit von $t_{\text{acc}} = 90 \text{ s}$ und einem Anreicherungspotential von -900 mV die Frequenz in 10 Hz – Schritten, angefangen von 10 Hz bis hin zu 80 Hz , variiert wird. Bis 60 Hz unterscheiden sich die resultierenden Voltammogramme hinsichtlich Peakhöhe und –lage kaum voneinander. Lediglich die Basislinie wird bei steigender Frequenz höher. Bei 70 Hz und stärker ausgeprägt bei 80 Hz sind die Voltammogramme jedoch abweichend. In beiden Versuchen steigt sowohl die Basislinie als auch die Peakhöhe abnorm an. In Abb. 64 sind die frequenzabhängigen Voltammogramme links aufgezeigt, wobei hier das Voltammogramm bei 80 Hz nicht mit aufgeführt wird, da dann aufgrund der Neuskalierung der Ordinate die anderen Voltammogramme verzerrt und klein erscheinen würden.

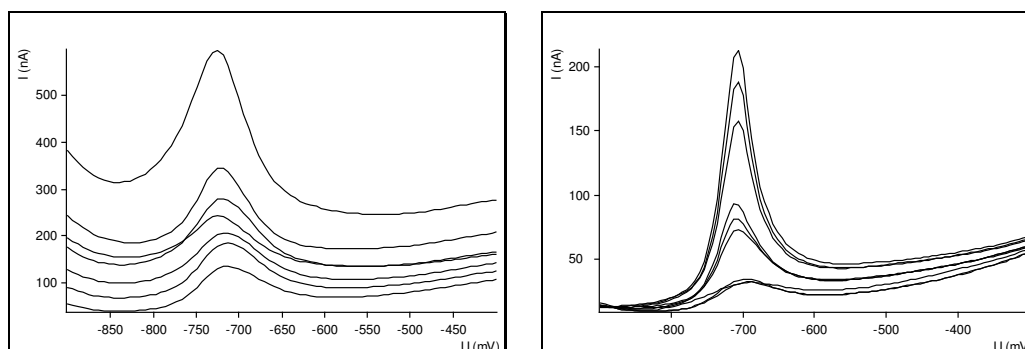


Abb. 64: Frequenzabhängige Messungen in der SWASV von In^{3+} im Acetatpuffer (links), Kurven von 10 Hz beginnend (unterste Kurve) bis 70 Hz (oberste Kurve) und DPASV (rechts) von $5 \cdot 10^{-6} \text{ M In}^{3+}$ bei drei verschiedenen Anreicherungszeiten: $t_{\text{acc}} = 90 \text{ s}$ (unten), $t_{\text{acc}} = 180 \text{ s}$ (Mitte), $t_{\text{acc}} = 270 \text{ s}$ (oben)

Tab. 8: Peaklage bei verschiedenen Anreicherungszeiten und einer Konzentration von $c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ In}^{3+}$ in der DPASV ($n=3$)

t_{acc} [s]	$U(\text{In}^{3+})$ [mV]	SDV [mV]	RSD [%]
90 s	-700	2.83	0.40
180 s	-712	1	0.14
270 s	-709	0	0

In der SWASV werden bei der Variation der Frequenz zwei Trends erkennbar. Zum einen verschiebt sich die Peaklage in linearer Art und Weise mit steigender Frequenz zu negativeren Werten. Ausgehend von -719.33 mV (SDV: 0.58 mV , RSD: 0.08%) bei 10 Hz erreicht sie letztendlich ein Potential von -726.67 mV (SDV: 0.58 mV , RSD: 0.08%). Aufgrund dieser geringen Abweichung kann man jedoch sagen, dass die Lage des Peaks nahezu konstant ist. Zum anderen steigt die Peakintensität mit steigender Frequenz, besonders bei 70 Hz und 80 Hz . Dieser Anstieg wird in Abb. 65 illustriert und gleicht einer Exponentialfunktion, wobei hiermit nur eine mäßige Übereinstimmung ($R^2 = 0.7874$) erhalten wird.

Bei der DPASV beobachtet man auch bei In, dass die Voltammogramme sehr symmetrisch und von der Peaklage her hochreproduzierbar sind. Messungen bei verschiedenen Anreicherungszeiten belegen diese Aussage (s. auch Tab. 8). Das rechte Bild der Abb. 64 zeigt jeweils drei sukzessive Messungen bei drei verschiedenen Anreicherungszeiten. Erwähnenswert ist hier auch der relativ geringe Grundstrom am Anfang der Messung, der jedoch nach Erreichen des Peakpotentials merklich zunimmt.

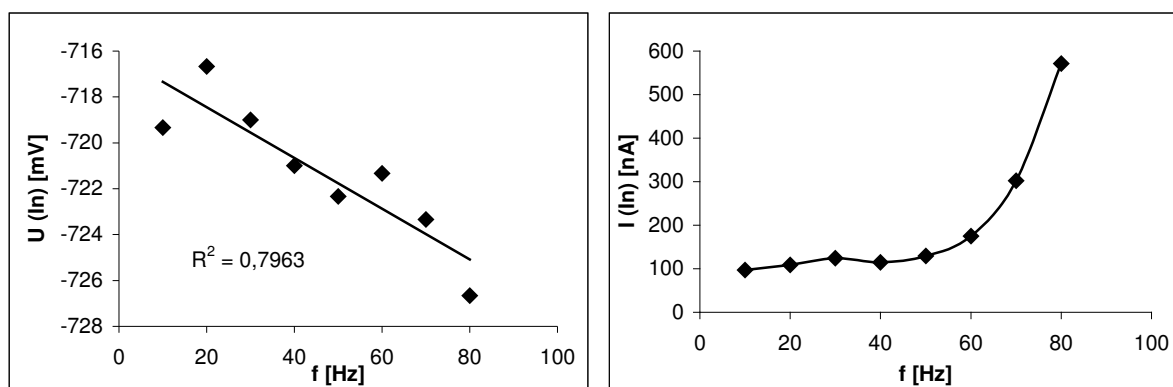


Abb. 65: Abhängigkeit der Lage (links) und Höhe (rechts) des Indiumpeaks bei Änderung der Frequenz in der SWASV bei $c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ In}^{3+}$ und $t_{\text{acc}} = 90 \text{ s}$

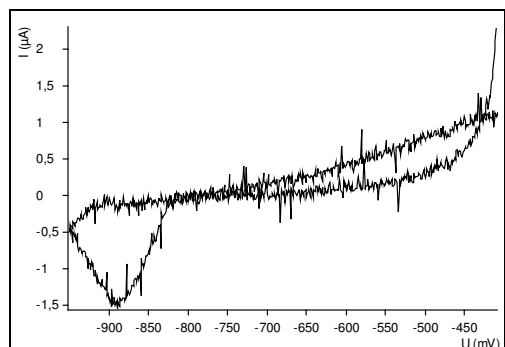


Abb. 66: CV von $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ In}^{3+}$ bei 10 mV/s
 des Indiums könnte an Galinstan deshalb möglich sein, weil die Elektrodenreaktion des Indiums vor allem an Galliumatomen abläuft, da diese den größten Anteil in der Legierung bilden.

Das Cyclovoltammogramm von Indium (Abb. 66) zeigt einen stark ausgeprägten Reduktionspeak, während der Oxidationspeak nur schwach ausgebildet ist. Besonders auffallend ist, dass die Differenz zwischen beiden Peaks sehr groß ist, was auf einen stark irreversiblen Prozess deutet.

Die Reduktion und anschließende Reoxidation

des Indiums könnte an Galinstan deshalb möglich sein, weil die Elektrodenreaktion des Indiums vor allem an Galliumatomen abläuft, da diese den größten Anteil in der Legierung bilden.

3.3.9.5. Zinn - Diskussion der Ergebnisse

In dieser Arbeit beschränken wir uns auf die voltammetrische Bestimmung von Sn^{2+} . Die Bestimmung von Sn^{4+} erfordert wie die Bestimmung von Sb^{5+} relativ konzentrierte salzsaure Grundlösungen, die jedoch keine auswertbaren Grundströme liefern können (s. 3.1.9).

Zinn wird in der DPV bei Potentialen von ca. -0.67 V reversibel an der HGDE reduziert. Auch hier findet eine geringe kathodische Verschiebung des Peaks um ca. 40 mV statt, wenn man die Lage des Peaks mit dem Wert vergleicht, den man bei der voltammetrischen Analyse mit Hg-Elektroden und unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen erhält. Schaut man sich das Differenzielle Puls-Voltammogramm an, so kann man schmale und symmetrische Peaks beobachten. Bei Wiederholungsmessungen, wie sie in Abb. 67 wiedergegeben sind, beobachtet man hinsichtlich Peaklage und -höhe eine hohe Präzision. Zu bemerken ist, dass die jeweils erste Messung die stromintensivste Messung ist und die Peakintensität bei den nachfolgenden Messungen geringfügig abnimmt. Diesen Trend kann man oft beobachten. Es wird vermutet, dass es mit der Zeit zur Passivierung der Elektrodenoberfläche, z.B. durch Oxidbildung kommt. Hierdurch würde weniger freie Elektrodenoberfläche zur Verfügung stehen, an denen die Charge-Transfer-Reaktion stattfinden kann. Dies würde zu immer kleiner werdenden Signalen führen. Verändert man das Startpotential in der DPV, beobachtet man, wie bei vorher besprochenen Metallkationen, dass sich auch das Peakpotential verändert und zwar in der Hinsicht, dass es bei negativeren Initialpotentialen zu einem anodischen Shift von einigen mV kommt [von -686 mV (SDV: 0 mV , RSD: 0%) bei $U_{\text{start}} = -400 \text{ mV}$ zu -674.67 mV (SDV: 0.58 mV , RSD: 0.09%) bei $U_{\text{start}} = -550 \text{ mV}$].

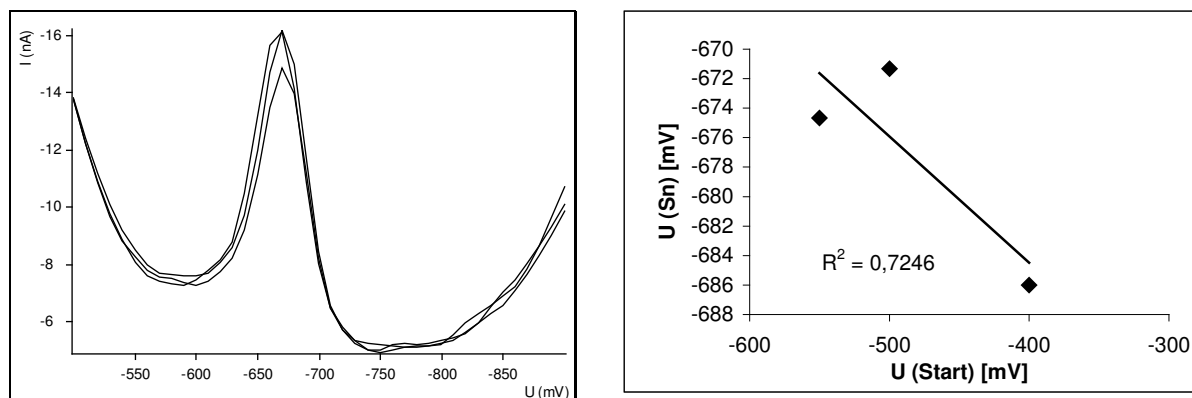


Abb. 67: Drei sukzessive Messungen einer Lösung von 10^{-4} M Sn^{2+} bei $\text{pH} = 4.6$ im DPV-Modus, $U(\text{Sn}) = 669.4$ mV (SDV: 2.79 mV, RSD: 0.42 %) (links) und Darstellung der Abhängigkeit des Peakpotentials von Sn vom Startpotential (rechts)

In Abb. 68 sind Stripping Voltammogramme von Zinn wiedergegeben. Sowohl in der DPASV als auch in der SWASV erhält man gut ausgebildete Peaks, deren Lage und Höhe in beiden Messmodi hochreproduzierbar sind (s. entsprechende Standardabweichungen). Allerdings beobachtet man einen Unterschied in der Peaklage, wenn man die Voltammogramme beider Methoden miteinander vergleicht. Während in der DPASV das an der Galinstanelektrode angereicherte Zinn bei Potentialen von ca. -0.66 V anodisch aufgelöst wird, passiert dies in der SWASV erst bei Potentialen von ca. -0.60 V. Einen geringen anodischen Shift des Peakpotentials beobachtet man jedoch auch, wenn die Konzentration erhöht wird. So ist es in Abb. 68 nicht ohne weiteres möglich, nur die Peaklage nicht aber die Konzentrationen zu betrachten.

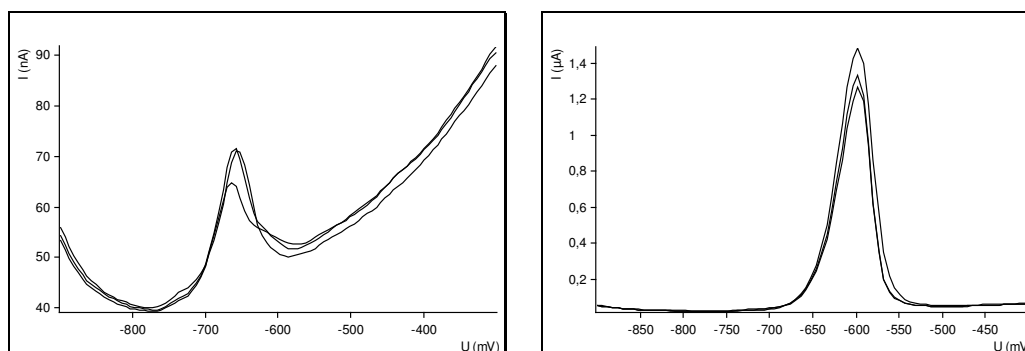


Abb. 68: Stripping Voltammogramme dreier sukzessiver Messungen im Acetatpuffer $\text{pH} = 4.6$, in der DPASV bei einer Konzentration von 10^{-6} mol l^{-1} Sn^{2+} und $t_{\text{acc}} = 90$ s, $U(\text{Sn}) = 661$ mV (SDV: 5 mV, RSD: 0.77 %) (links) und in der SWASV bei $c = 2 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} Sn^{2+} , $f = 10$ Hz und $t_{\text{acc}} = 90$ s $U(\text{Sn}) = -597.33$ mV (SDV: 0.58 mV, RSD: 0.10 %) (rechts)

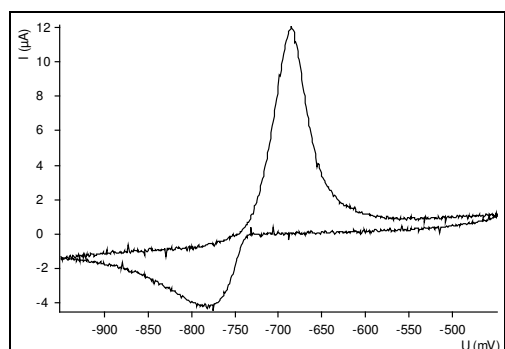


Abb. 69: CV von $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Sn}^{2+}$ bei 10 mV/s

Im Cyclovoltammogramm von Zinn (Abb. 69) erkennt man sehr deutlich die jeweiligen Reduktions- und Oxidationspeaks, so dass man davon ausgehen kann, dass Zinn in Lösung reduzierbar und aus der Galinstan-Elektrode reoxidierbar ist, obwohl es ein Bestandteil der Legierung ist. Eine Erklärung hierfür gestaltet sich schwierig. Jedoch kann man annehmen,

dass das Sn, welches sich auf Gallium- bzw. Indiumatomen befindet, reoxidiert wird. Hierfür spricht die Tatsache, dass Sn die Komponente mit dem geringsten Anteil im Galinstan ist.

3.3.10. Quecksilber

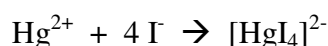
Hier wird erstmals der Versuch unternommen, Quecksilber an einer flüssigen tropfenbildenden Arbeitselektrode zu untersuchen. Hierfür wird ein Tetraiodomercurat gebildet, damit man das Peakpotential in den anodischen Bereich hinein verschiebt.

3.3.10.1. Voltammetrische Bedingungen für Quecksilber

Es wurden Stripping Voltammogramme im DPASV-Modus aufgenommen. Folgende Messparameter wurden in der ASV von Quecksilber verwendet:

$U_{\text{amp}} = 10 \text{ mV}$, $t_{\text{step}} = 1 \text{ s}$, $t_{\text{meas}} = 20 \text{ ms}$, $t_{\text{pulse}} = 50 \text{ ms}$, $U_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $\text{Scan rate} = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $U_{\text{meas}} = -550 \text{ mV}$, $U_{\text{start}} = -550 \text{ mV}$, $U_{\text{end}} = 150 \text{ mV}$. Die Anreicherungsdauer wurde variiert. Es wurde im Acetatpuffer $\text{pH} = 4.4$ gearbeitet.

Es wird ein Tetraiodomercurat gebildet und voltammetrisch untersucht. Dafür verwendet man eine 0.1 M KI -Standardlösung. Ins Probengefäß werden nur $100 \mu\text{l}$ einpipettiert, so dass die Konzentration an KI lediglich $3.3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ beträgt und maximal $8.25 \cdot 10^{-5} \text{ M Hg}^{2+}$ gebunden werden können, da folgende Reaktionsgleichung gilt:



3.3.10.2. Diskussion der Ergebnisse der Hg-Untersuchung

Mit der HGDE ist es erstmals gelungen, Quecksilber an einer tropfenförmigen, flüssigen Arbeitselektrode voltammetrisch nachzuweisen. Durch DPASV konnte Hg am hängenden Galinstan-Tropfen durch vorherige Anreicherung und Bildung eines Amalgams bestimmt werden. Abb. 70 gibt das Stripping Voltammogramm von Hg^{2+} bei zwei verschiedenen Anreicherungszeiten wieder.

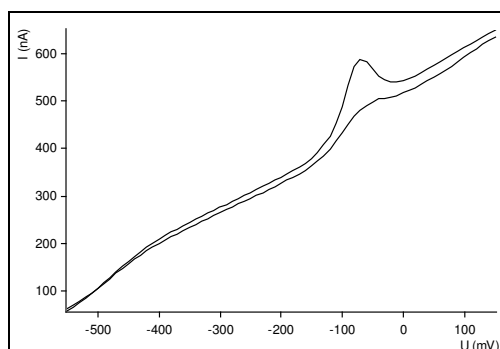


Abb. 70: DPASV von $8.25 \cdot 10^{-5} \text{ M Hg}^{2+}$ an der HGDE und im Acetatpuffer pH= 4.4 bei zwei Anreicherungszeiten, $t_{\text{acc}} = 180 \text{ s}$ [$U(\text{Hg}) = -68 \text{ mV}$, $I(\text{Hg}) = 42.47 \text{ nA}$], und $t_{\text{acc}} = 900 \text{ s}$ ($U(\text{Hg}) = -74 \text{ mV}$, $I(\text{Hg}) = 124.41 \text{ nA}$)

Trotz relativ hoher Konzentration von $8.25 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ am Hg^{2+} , das als Tetraiodomercurat vorliegt, wird auch nach einer Anreicherungszeit von 180 s ein schwacher und breiter Peak erhalten. Durch Erhöhung der Anreicherungszeit um ein Fünffaches ($t_{\text{acc}} = 900 \text{ s}$), sollte man auch eine ebenso große Erhöhung der Peakintensität erhalten. Hierdurch wird jedoch nur eine Erhöhung des Signals um den Faktor drei erzielt. Wahrscheinlich tritt hier als Konkurrenzreaktion die Bildung des schwerlöslichen HgI_2 ein. Auch die Erhöhung der Iodidionenkonzentration führte nicht zu einer Signalerhöhung. Zu vermerken ist, dass Quecksilber nur als Komplex voltammetrisch nachweisbar war. Alle Versuche, Quecksilbersalze, wie z.B. Quecksilber(II)nitrat-Dihydrat oder Quecksilber(II)-acetat nachzuweisen, scheiterten.

3.3.11. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

An den verschiedensten Metallkationen konnte bewiesen werden, dass an der Galinstanelektrode elektrochemische Prozesse ablaufen können. Anhand voltammetrischer Messungen können Strom-Spannungs-Kurven mit der Galinstanelektrode als Arbeitselektrode aufgenommen werden.

Im Folgenden sind die Ergebnisse bei der voltammetrischen Bestimmung der Metallkationen in Tab. 9 dargestellt:

Tab. 9: Peakpotentiale der untersuchten Metallkationen

Metallkation	DPV [V]	DPASV [V]
Cu	-0.37	+0.01
Cd	-0.81	-0.71
Pb	-0.61	-0.59
In	-0.85	-0.70
Sn	-0.67	-0.66
Bi	-0.26	-0.15
Sb	-0.74	-0.22
Tl	-0.88	-0.65
Hg	---	-0.07

Man hat eine Reihe von Trends bei der Arbeit mit der HGDE beobachten können. Diese sollen im Folgenden diskutiert werden.

3.3.11.1. Kathodische Verschiebung des Peakpotentials gegenüber der Messung mit konventionellen Hg-Elektroden

Bei der Aufnahme der Peakpotentiale der untersuchten Metallkationen konnte man ausnahmslos feststellen, dass die erhaltenen Peakpotentiale eine kathodische Verschiebung gegenüber der Arbeit unter vergleichbaren Bedingungen und mit konventionellen Hg-Elektroden erfahren. Am stärksten ausgeprägt ist dieser Shift bei der Untersuchung von Thallium, während er bei Zinn am schwächsten ist. Tab. 10 gibt die Peakpotentiale der untersuchten Metallkationen und ihre Peakpotentiale beim Messen mit der HMDE in einem 2 molaren Essigsäure/ Ammoniumacetat-Puffersystem wieder.

Tab. 10: Vergleich der Peakpotentiale der untersuchten Metallkationen an Hg und deren Verschiebung an der HGDE

Metallkation	Peakpotential [V] bei Hg in CH ₃ COOH/ NH ₄ OAc	Peakpotential [V] bei der HGDE in Acetatpuffer pH= 4.6	Peakverschiebung [V] bei Benutzung der HGDE
Cu	- 0.25	-0.37	-0.12
Cd	- 0.63	-0.81	- 0.18
Pb	- 0.47	-0.61	- 0.08
In	- 0.67	-0.85	- 0.18
Sn	- 0.63	-0.67	- 0.04
Bi	- 0.21	-0.26	- 0.07
Sb	- 0.50	-0.74	- 0.24
Tl	- 0.44	-0.88	- 0.44

Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der langsameren Kinetik der Elektrodenreaktion am Galinstan-Tropfen im Vergleich zur Elektrodenkinetik an der Quecksilberelektrode. Auch die „Amalgam“-Bildung bzw. andere Wechselwirkungen mit Ga, In und Sn können zum selben Effekt führen.

3.3.11.2. Geringere Empfindlichkeit

Ein weiterer Trend ist die geringe Empfindlichkeit der Messungen gegenüber dem Arbeiten mit Hg-Elektroden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Hg- und Galinstan-Elektroden besteht in der Größe des gebildeten Tropfens. Je kleiner der Tropfen, desto höher die Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze. Hierauf beruht auch das Prinzip der Mikroelektroden, mit denen man ein ausgezeichnetes Signal/ Rausch-Verhältnis erhält. Da man mit der sehr einfachen Elektrodenkonstruktion der Galinstanelektrode Tropfen mit einer Oberfläche von ungefähr 1 mm² generieren kann, erkennt man einen deutlichen Unterschied z.B. zur Tropfengröße an der MME. Bei der MME sind die Tropfengrößen frei wählbar mit einer Oberfläche von 0.1 bis 0.6 mm², so dass sie um ein Vielfaches kleiner sind, als die Elektrodenoberfläche der Galinstanelektrode.

3.3.11.3. Erste Messung - stromstärkste Messung

Diese Beobachtung macht man auch an Graphitelektroden, daher ist eine Konditionierung solcher Elektroden nötig. Aufgrund von Reaktionen an der Oberfläche der Elektrode kann es zur Passivierung dieser kommen, so dass die zur Elektrodenreaktion zur Verfügung stehende

Fläche mit der Zeit kleiner wird. Eine Passivierung ist z.B. durch Oxidschichten an der Oberfläche denkbar. Da solche Schichten nicht nachweisbar waren, sollten weitere Effekte, die an der Elektrodenoberfläche stattfinden, diskutiert werden. Eine Passivierung der Oberfläche kann auch durch Adsorption von Matrixbestandteilen geschehen. Ferner ist auch eine Adsorption der Anionen bzw. eine Komplexierung durch die Anionen der Pufferbestandteile denkbar. Als Folge einer Passivierung der Elektrodenoberfläche registriert man immer kleiner werdende Signale.

3.3.11.4. Reproduzierbare Peakpotentiale - nicht-reproduzierbare Peakhöhen

Peakpotentiale sind Stoffkonstanten und sollten für einen untersuchten Stoff sehr gut reproduzierbar sein, ganz gleich welche Elektroden man verwendet. An der Galinstan-Elektrode erhält man für die jeweiligen Peakpotentiale hochreproduzierbare Werte mit geringen Standardabweichungen. Hingegen sind die Standardabweichungen der Peakströme relativ groß. Die Ursache kann wieder in der Elektrodenkonstruktion liegen. Aufgrund der manuellen Arbeitsweise (Abschlagen des Tropfens durch Gegenklopfen) ist es nahezu unmöglich, bei der Generierung neuer Tropfen eine konstante Oberfläche zu bilden, so dass unmittelbar nacheinanderfolgende Messungen immer Abweichungen in der Signalintensität ergeben. Die Fläche der Elektrode verändert sich aufgrund der Erdanziehung einerseits mit der Zeit und andererseits durch das manuelle Abschlagen. Selbst in der Elektrodengeometrie können Abweichungen von einem ideal geformten kugelrunden Tropfen vorkommen, die ihre Ursachen in der starken Adhäsion des Galinstans an der Glaskapillarwand haben.

Frühere Versuche, die Multi-Mode-Elektrode mit Galinstan zu füllen, um so die verschiedenen Tropfformen in Analogie zu Quecksilberelektroden anzuwenden, scheiterten, da nach ungefähr zwei Stunden die Kapillare verstopfte. Ein Grund sind einerseits die hohen Adhäsionskräfte zur Glaswand. Andererseits kann die Dichtungsnadel der MME, die aus Stahl besteht, mit Galinstan eine Oberflächenlegierung mit schlechten Fließeigenschaften bilden. Der Versuch, die Glaskapillare durch eine Kunststoffkapillare zu ersetzen, um so eine frei tropfende Elektrode zu schaffen, scheiterte, da auch zum Kunststoff große Adhäsion besteht.

3.3.11.5. Anodische Peakverschiebung durch mehrere Effekte

Man konnte mehrmals eine signifikante Verschiebung des Peakpotentials zu positiveren Potentialen hin beobachten, die durch mehrere Effekte ausgelöst wurden.

So kam es

- durch längere Anreicherungszeiten in der Stripping-Voltammetrie
- durch Wahl negativerer Startpotentiale in der DPV
- und durch Erhöhung der Konzentration bei der Aufnahme konzentrationsabhängiger Messung

zur anodischen Peakverschiebung, die je nach untersuchtem Metallkation unterschiedlich stark ausgeprägt war. Prinzipiell ist es durchaus vorstellbar, dass bei der Anreicherung an der Elektrode Reduktionen von Störkomponenten ablaufen, so dass indirekt die Elektrodenoberfläche hierdurch gereinigt wird. Dadurch steht mehr Reaktionsfläche zur Verfügung. Dieses wiederum macht sich durch einen minimal schnelleren Elektronendurchtritt bemerkbar, und das Peakpotential wird bei positiveren Werten aufgenommen. Eine ähnliche Erklärung könnte man zur Beschreibung des Effekts des Initialpotentials machen. Wählt man Startpotentiale, die in der Nähe des Peakpotentials liegen, wird das Potential zur Reduktion des Analyten schnell erreicht, so dass an der Elektrodenoberfläche keine Adsorptionen von Störkomponenten stattfinden konnten. Zusätzlich beobachtet man eine signifikante Erhöhung der Signalintensität bei negativeren Startpotentialen, so dass man feststellen kann, dass die Messungen empfindlicher werden, je dichter U_{start} an U_{Peak} ist.

3.4 Voltammetrische Untersuchungen ausgewählter Arzneistoffe

Im Folgenden wird das elektrochemische Verhalten einiger Arzneistoffe an der hängenden Galinstantropfenelektrode untersucht. Besonders interessant ist hier die Gruppe der 1,4-Benzodiazepine, die alle eine C=N-Gruppe in Position 4 besitzen, die sich irreversibel auf der Elektrodenoberfläche reduzieren lässt. Als Leitelektrolyten wurden 0.1 M KNO₃-Lösung, Acetatpuffer pH= 4.4, 4.6, 6.0 und Phosphatpuffer pH= 7.0 benutzt. Diese Lösungen wurden aufgrund der Aziditätskonstante der Azomethin-Gruppierung gewählt. Zudem ist die Peakhöhe der Signale in diesen Lösungen und in diesen pH-Bereichen konstant.

3.4.1. Benzodiazepine – eine Einführung

Benzodiazepine sind Psychopharmaka und gehören der Gruppe der Transquillantien und Hypnotika mit anxiolytischer und antikonvulsiver Wirkung an. Sie werden bevorzugt in der Psychiatrie zur Behandlung von Angst- und Unruhezuständen und zur Behandlung epileptischer Anfälle benutzt. Präventiv werden sie zur Entspannung vor Operationen gegeben. Benzodiazepine sind wegen ihrer guten Verträglichkeit und ihrer hohen Wirksamkeit die weltweit am meisten verordneten Arzneimittel. Sie besitzen aber hohes Suchtpotential, weshalb sie dem BtMG unterliegen.

Benzodiazepine verstärken die Funktion des wichtigsten hemmenden Neurotransmitters des ZNS, der γ -Aminobuttersäure (GABA), da am selben Neuron sowohl die Rezeptoren für GABA als auch spezifische Bindungsstellen für Benzodiazepine vorhanden sind. Zusätzlich enthält das Neuron in der postsynaptischen Membran einen Chlorid-Ionenkanal. Abb. 71 veranschaulicht die Interaktion von Benzodiazepinen (BCZ) mit GABA.

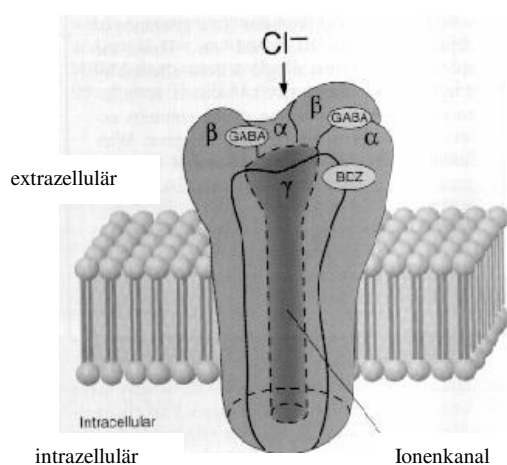
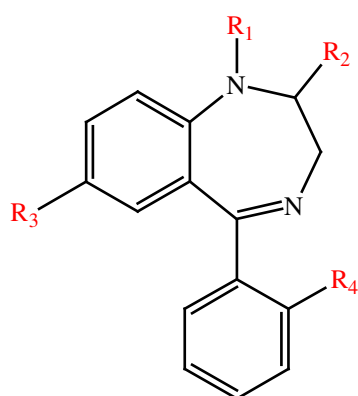


Abb. 71: Schema der GABA-Benzodiazepin-Koagulation am Neuron [174]

Es kommt zum verstärkten Ioneneinstrom, wenn das Benzodiazepin mit der entsprechenden Bindungsstelle wechselwirkt, selbst wenn die GABA-Konzentration alleine nicht ausreicht, um ein Öffnen des Chlorid-Ionenkanals zu bewirken. Durch die Öffnung des Ionenkanals kommt es zur sog. Hyperpolarisation und damit zur verminderten Erregbarkeit der Nervenzelle. Die gute Verträglichkeit der Benzodiazepine lässt sich dadurch erklären, dass diese spezifischen Bindungsstellen für Benzodiazepine nur im ZNS lokalisiert sind und daher keine Nebenwirkungen auf wichtige Organe, wie Herz, Leber und Nieren, auftreten können.

Chemisch betrachtet sind Benzodiazepine bicyklische Verbindungen aus einem Benzolring, der mit einem Diazacycloheptenring anneliert ist. Je nach Position der N-Atome unterscheidet man zwischen 1,4- und 1,5-Benzodiazepinen, wobei die 1,4-Benzodiazepine vermehrt therapeutisch eingesetzt werden. Tab. 11 zeigt einige wichtige Vertreter der 1,4-Benzodiazepine, die sich überwiegend vom 2,3-Dihydro-1*H*-1,4-Benzodiazepin **5** ableiten, wenn $R_1 - R_4 = H$ sind.

Tab. 11: Einige wichtige Vertreter der 1,4-Benzodiazepine

**5**

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Name
CH ₃	O	Cl	H	Diazepam 6
H	O	NO ₂	H	Nitrazepam 19
H	O	Cl	H	Nordazepam 7
H	O	Cl	Cl	Lorazepam
H	O	NO ₂	Cl	Clonazepam
CH ₃	O	NO ₂	F	Flunitrazepam

Eine Methylgruppe in Position 1 erhöht den lipophilen Charakter der Verbindung, was zu einer schnellen Resorption und schneller Passage der Blut-Hirn-Barriere führt. Dabei ist eine Methylgruppe günstiger als anspruchsvollere Alkylsubstituenten, da dann eine erschwerte Desalkylierung im Organismus stattfindet. Die Hydrophilie wird durch Einführung einer Hydroxylgruppe in Position 3 gesteigert. Eine Erhöhung der Wirksamkeit der Benzodiazepine wird erzielt, wenn man elektronenziehende Substituenten in Position 7 einführt. Ferner führt die Einführung von Halogensubstituenten in ortho-Stellung im Phenylrest zu einer Steigerung der Aktivität. Für die schwach basischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse ist das N4-Atom der Azomethingruppierung verantwortlich.

Unter dem Gesichtspunkt der Untersuchung von Benzodiazepinen in Körperflüssigkeiten sind natürlich auch deren Metabolite von enormer Bedeutung, da deren pharmakologische Wirksamkeit z.T. eine längere Wirkungsdauer (s. Plasmahalbwertszeit) haben als die ursprünglich eingenommene Substanz. So befassen sich mehrere Arbeitsgruppen mit der voltammetrischen Bestimmung von Benzodiazepinen und deren Metabolite in Körperflüssigkeiten [175, 176].

Die Metabolisierung verläuft im Allgemeinen unter Desalkylierung und anschließender Hydroxylierung unter Erhalt des Benzodiazepin-Ringsystems. Am Beispiel von Diazepam **6** soll die oxidative Metabolisierung der Benzodiazepine erläutert werden (Abb. 72). In Klammern sind die Plasmahalbwertszeiten des aktiven Metaboliten im Organismus, abhängig von Alter, Gewicht und Geschlecht, vermerkt. Hieraus ist ersichtlich, dass es bei täglicher Einnahme von Benzodiazepinen zu einer erheblichen Kumulation kommen kann.

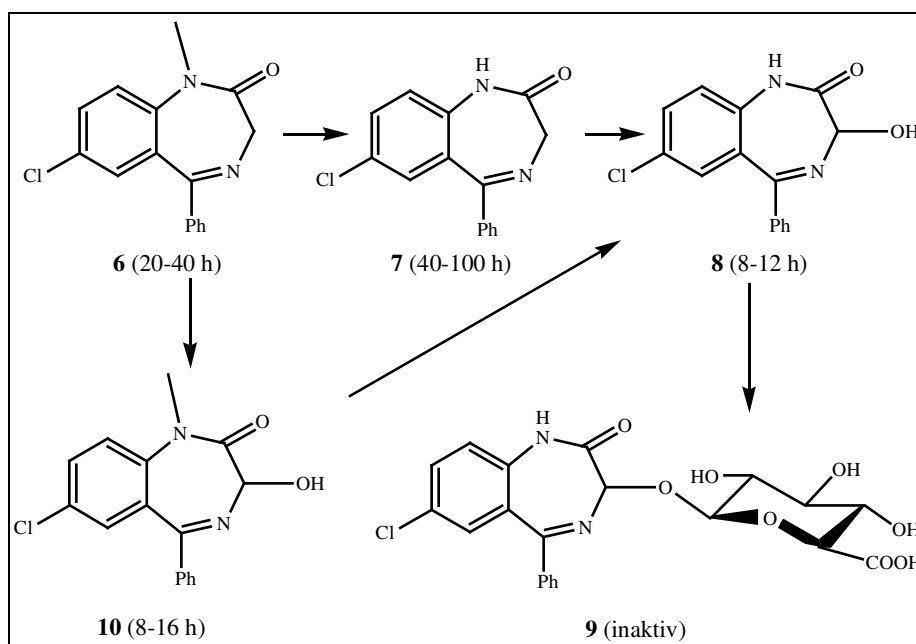


Abb. 72: Metabolisierung am Beispiel des Diazepams

Nach Demethylierung zum Nordazepam **7** wird die Position 3 unter Bildung von Oxazepam **8** hydrolysiert, um anschließend das wasserlösliche Oxazepam-Glucuronid **9** zu bilden, welches durch Niere und Leber ausgeschieden werden kann. Die Demethylierung kann aber auch nach der Hydrolyse unter Bildung von Temazepam **10** erfolgen.

Der Nachweis geringer Konzentrationen – nicht nur in pharmazeutischen Produkten, sondern auch in Körperflüssigkeiten - ist aufgrund der weit verbreiteten Nutzung dieser Arzneistoffe und der Tatsache, dass es sich hierbei um das Produkt mit der höchsten Abhängigkeitsrate

weltweit handelt, nötig geworden, nicht zuletzt, um adäquate Dosierung zu ermöglichen und toxische Dosen zu bestimmen.

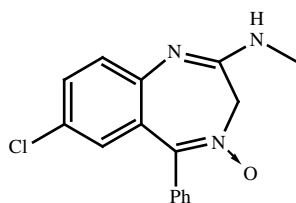
Elektrochemische Untersuchungen erlauben eine gute quantitative Bestimmung in relativ kurzer Zeit. So sind in der Literatur zahlreiche Beispiele an Quecksilber- und Festkörperelektroden bekannt. Sowohl die elektrochemische Reduktion als auch die Oxidation sind beschrieben, wobei in dieser Arbeit nur auf die Reduktion eingegangen werden soll. Hier wird erstmals die HGDE zur voltammetrischen Bestimmung ausgewählter Benzodiazepine eingesetzt.

Die Azomethingruppierung in Position 4 lässt sich relativ leicht via eines 2-Elektronen-Transfers reduzieren. Außerdem besitzen Benzodiazepine aufgrund der Phenylreste die Fähigkeit an der Elektrodenoberfläche zu adsorbieren bei Potentialen, die positiver sind als das entsprechende Reduktionspotential. Die Bestimmung kann somit mittels adsorptiver Stripping-Voltammetrie erfolgen.

3.4.1.1. Voltammetrische Bestimmung von Chlordiazepoxid

3.4.1.1.1. Einführung zum Chlordiazepoxid

Chlordiazepoxid **11**, 7-Chlor-2-methylamino-5-phenyl-3*H*-1,4-benzodiazepin-4-oxid (Abb. 73), wurde im Jahre 1960 von Sternbach synthetisiert und von Hoffmann-LaRoche als Hydrochlorid unter dem Namen Librium[®] vertrieben. Es war somit das erste Benzodiazepin, das Marktreife erlang. Chlordiazepoxid **11** ist das einzige Benzodiazepin mit einer N-Oxid-Gruppe und mit einer Amidin-Struktur. Zudem ist es photochemisch instabil und kann durch Lichteinwirkung ein Oxaziridin-Derivat bilden.



11

Abb. 73: Struktur des Chlordiazepoxids

Die Metabolisierung von **11** erfolgt etwas komplizierter (Abb. 74). Im Organismus wird Chlordiazepoxid unter Abspaltung der Methylaminogruppe und anschließender Oxidation in das Lactam Demoxepam **13** überführt. Nach Reduktion des N-Oxids zum Nordazepam **7** wird die bereits beschriebene Route zum Glucuronid **9** eingeschlagen. Ein weiterer

Metabolisierungsweg führt zu einem ringoffenen Zwischenprodukt **14**, welches schließlich zum 2-Amino-5-chlorbenzophenon **15** abgebaut wird und im Urin nachgewiesen werden kann. Die Halbwertszeit des Chlordiazepoxids beträgt etwa 10-15 h, die der Metaboliten 14-100 h.

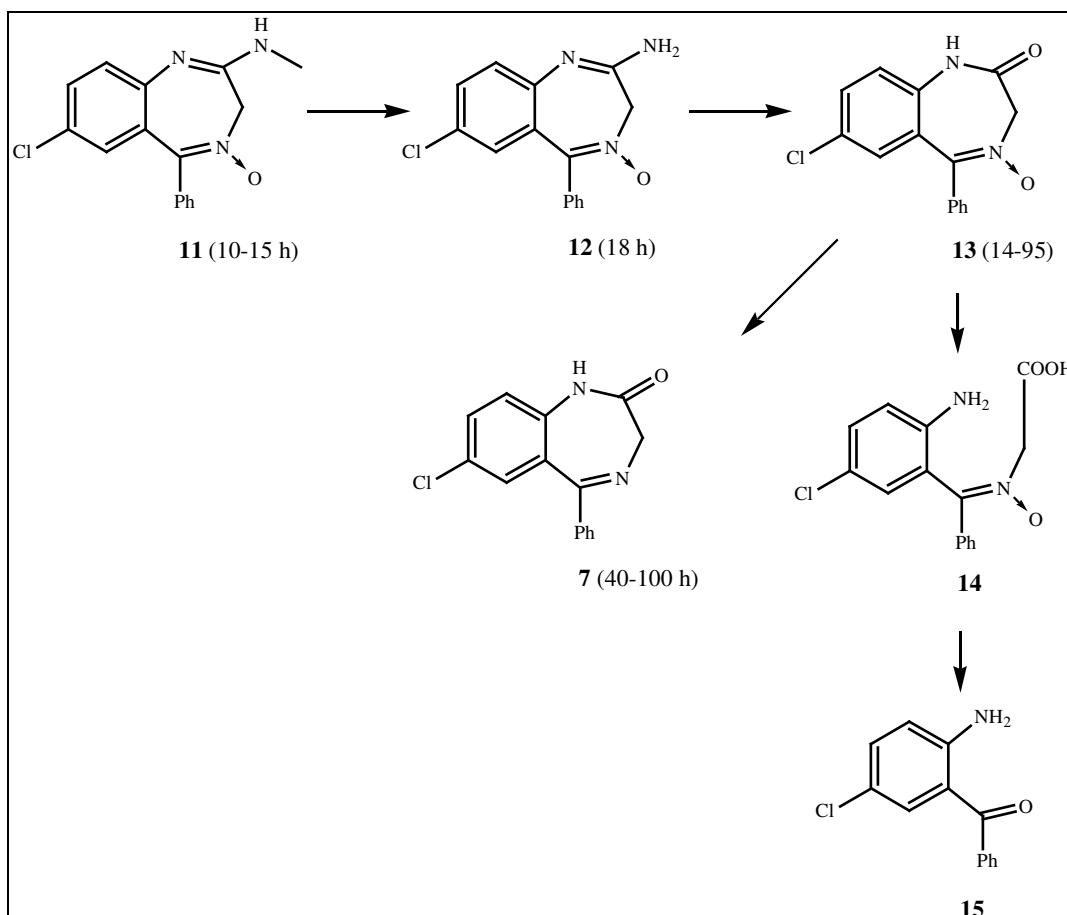


Abb. 74: Metabolisierung des Chlordiazepoxids

3.1.1.2. Voltammetrische Theorie des Chlordiazepoxids

Mehrere Arbeitsgruppen befassten sich mit der voltammetrischen Bestimmung von **11** und der N-Desmethyl- **12** und Lactam-Metaboliten **13** und **7** unter Verwendung der DPP [177], der AdSV [178] und der SWV [179].

Die voltammetrische Reduktion verläuft dabei über drei Stufen (Abb. 75). Zunächst erfolgt die Reduktion des N-Oxids zu **16**. In einem zweiten Schritt wird die 4-5-Azomethin-Gruppierung unter Bildung von **17** reduziert. Schließlich erfolgt in einem dritten Schritt die Reduktion der zweiten Azomethin-Gruppe in Position 1, so dass unter Ringverengung das Dihydrochinazolin **18** gebildet wird.

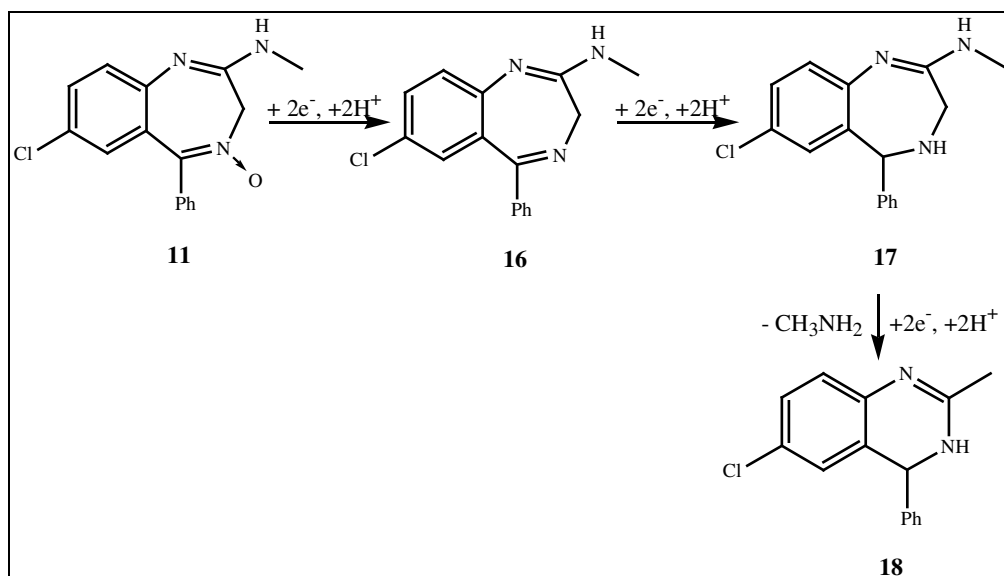


Abb. 75: Elektrochemische Reduktion des Chlordiazepoxids

3.1.1.3. Bedingungen bei der voltammetrischen Untersuchung

Die voltammetrische Untersuchung von Chlordiazepoxid wurde durchgeführt unter Benutzung von 0.05 M HCl als Analysenlösung. Da zur voltammetrischen Bestimmung die freie Base verwendet wurde und diese im Wasser nur schwer löslich ist, war der HCl-Zusatz zur Erhöhung der Löslichkeit notwendig. Die Analysenlösung wurde für jeden Versuchstag frisch hergestellt und dunkel gelagert, da **11** wie bereits erwähnt photochemisch abgebaut werden kann. Als Probenlösung diente u.a. eine Acetatpuffer-Lösung pH= 4.6. Weitere voltammetrische Untersuchungen wurden in 0.1 M KNO₃-Lösung als Leitelektrolyten durchgeführt, wobei hier die Analysenlösung 0.1 M HCl zum Lösen der Substanz enthielt.

Es wurde die DPV als voltammetrische Methode angewendet mit den unter **5.5.1.1.** genannten Messparametern. Als Startpotentiale wurden 0 mV, -400 mV und -500 mV gewählt. Davon war auch die Wahl von U.meas abhängig, die wie das entsprechende Initialpotential U.start gewählt wurde.

3.1.1.4. Diskussion der Ergebnisse

Zunächst wurde als Analysenlösung ein Acetatpuffer pH= 4.6 verwendet und die Methode der differentiellen Puls-Voltammetrie angewendet. Beim Vermessen einer 10⁻⁴ M Lösung von **11** erhielt man lediglich zwei Reduktionspeaks, wobei der erste Peak bei ca. -690 mV aufgrund der Reduktion des N-Oxids zu **16** liegt. Der zweite Reduktionspeak resultiert aus der Elektronenaufnahme der 4-5-Azomethin-Gruppe und liegt bei ca. -900 mV (Abb. 76).

Innerhalb des nutzbaren Potentialfensters konnte kein weiterer Peak im Voltammogramm beobachtet werden, der die Reduktion von **17** zu **18** beschreibt.

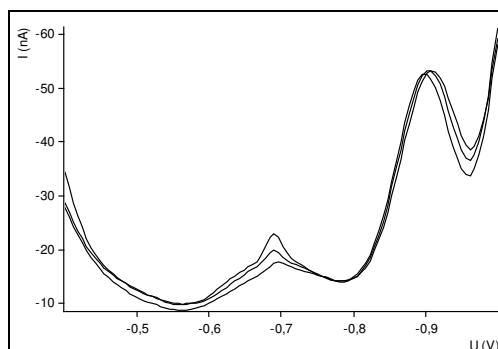


Abb. 76: DP-Voltammogramm von 10^{-4} M Chlordiazepoxid in Acetatpuffer-Lösung pH= 4.6

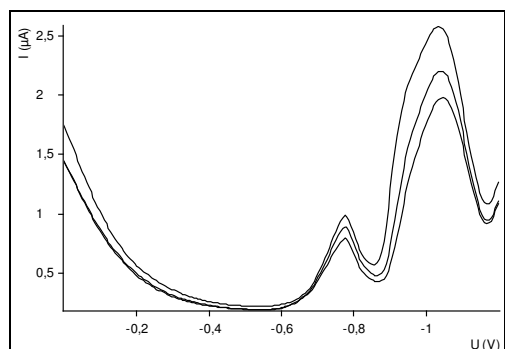


Abb. 77: DP-Voltammogramm von 10^{-4} M Chlordiazepoxid in 0.1 M KNO_3 -Lösung

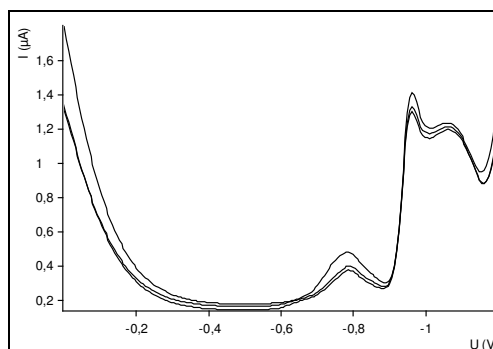


Abb. 78: DP-Voltammogramm von $5.6 \cdot 10^{-5}$ M Chlordiazepoxid in 0.1 M KNO_3 -Lösung

Generell ist das erste voltammetrische Signal viel kleiner als das Zweite. Der erste Reduktionspeak im Acetatpuffer ist dabei relativ breit und man beobachtet trotz des sehr breiten Signals eine ausgeprägte Spitze. Im Vergleich hierzu ist das erste voltammetrische Signal in 0.1 M KNO_3 -Lösung relativ symmetrisch und wesentlich schmäler, während die Differenz zwischen beiden Peaks kleiner ist (Abb. 77 und 78). Für eine bessere Peakseparation scheint also ein Acetatpuffer als Leitelektrolyt besser geeignet zu sein.

Die dritte Stufe der Reduktion konnte bei Verwendung des Acetatpuffers pH= 4.6 als Leitelektrolyten, wie bereits erwähnt, nicht beobachtet werden (Abb. 76). Es wird angenommen, dass der jeweilige Potentialbereich des verwendeten Leitelektrolyten nicht ausreicht, um die bei negativeren Potentialen auftretende Reduktion der zweiten Azomethin-Gruppe in Position 1 beobachten zu können. Beim Vergleich der Peakpotentiale, die mit konventionellen Quecksilberelektroden erhalten werden, erfährt der erste Peak einen Shift um ca. 330 mV in negativer Richtung, während der zweite Peak nur halb so stark in kathodischer

Richtung verschoben ist. So würde der dritte Reduktionspeak bei noch negativeren Potentialen liegen und wäre somit außerhalb des nutzbaren Potentialfensters.

Die voltammetrische Bestimmung mit 0.1 M KNO₃ als Elektrolytlösung scheint zunächst problematisch, da diese Lösung bei ca. –800 mV einen stark ausgebildeten Eigenpeak besitzt, der aber bei einer hohen Konzentration an Analyt vernachlässigt werden kann. Es wurde trotzdem versucht, diese Grundlösung zu benutzen, da das nutzbare Potentialfenster hier größer ist, um somit möglicherweise die dritte Reduktionsstufe beobachten zu können. Nimmt man die gleiche Konzentration an Chlordiazepoxid und vermisst sie in 0.1 M KNO₃, so beobachtet man zunächst, dass die Signale stromintensiver sind und zwar mindestens um den Faktor 50. Ferner erscheinen die Reduktionspeaks bei negativeren Potentialen als bei Verwendung des Acetatpuffers. Jedoch tritt bei solchen Konzentrationen noch das Problem auf, dass wahrscheinlich die zwei letzten Reduktionspeaks überlappen, da das letzte voltammetrische Signal ungewöhnlich breit und asymmetrisch ist. Für die postulierte Überlappung spricht auch die soeben besprochene, geringe Peakdifferenz zwischen erstem und zweitem Signal. Es wurde darauf die halbe Konzentration vermessen (Abb. 78) und beobachtet, dass eine Schulterbildung und zwei Peakmaxima zu erkennen sind, was ein Indiz dafür ist, dass im Kaliumnitrat-Leitelektrolyten die dritte Stufe der Reduktion zum Dihydrochinazolin **18** durchaus beobachtbar ist. Zu verbessern wäre die Auflösung der beiden letzten Peaks.

Auffällig an der voltammetrischen Bestimmung von Chlordiazepoxid war, dass zwischen der Reduktionsstufe des ersten Schritts und der des zweiten Schritts ein linearer Zusammenhang besteht, den die empirisch erhaltene Gleichung (18) näher beschreibt.

$$\text{Signal 2} = x \cdot \text{Signal 1} \quad (18)$$

Hierbei ist x abhängig vom verwendeten Leitelektrolyten. Während im Acetatpuffer x einen größeren Wert (x= 4.8) annimmt, kann der Faktor aufgrund der Peaküberlappung in der KNO₃-Lösung nur unzureichend bestimmt werden. Hier beträgt der Faktor x lediglich 3.

Die Mittelwerte der Peakpotentiale sowie die der Peakhöhen mit ihren jeweiligen Standardabweichungen sind in der folgenden Tabelle 12 dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind gleiche Konzentrationen in Abb. 76 und 77 betrachtet worden.

Tab. 12: Gegenüberstellung der Mittelwerte der Peakpotentiale und deren Standardabweichungen für die Bestimmung von Chlordiazepoxid

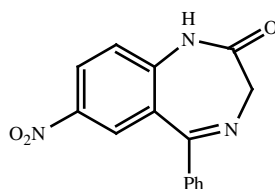
	1. Signal				2.Signal			
	U _P [mV]	SDV [mV]	I _P [nA]	SDV [nA]	U _P [mV]	SDV [mV]	I _P [nA]	SDV [nA]
Abb. 76	690.67	2.89 (0.4%)	5.19	1.64 (31.6%)	901	4.58 (0.5%)	24.92	1.56 (6.3%)
Abb. 77	776.67	0.58 (0.07%)	485.16	40.96 (8.4%)	1031	11.79 (1.1%)	1430	240.6 (16.8%)
Abb. 78	784.67	4.04 (0.5%)	171.46	43.43 (25.3%)	954.33	0.58 (0.06%)	613.13	45.19 (7.4%)

Während im Allgemeinen die Peakpotentiale recht gut reproduzierbar sind, sind die Standardabweichungen der Peakströme relativ groß. Dabei fällt auf, dass die jeweils erste Messung am Galinstantropfen die stromstärkste Messung ist und die darauf nachfolgenden Messungen durchaus eine akzeptable Reproduzierbarkeit besitzen. Zum Chlordiazepoxid lässt sich sagen, dass der lineare Zusammenhang zwischen erstem und zweitem Reduktionspeak an der Quecksilberelektrode auch von anderen Arbeitsgruppen beobachtet wurde [180].

3.4.1.2. Voltammetrische Bestimmung von Nitrazepam

3.4.1.2.1. Einführung zum Nitrazepam

Nitrazepam **19**, 7-nitro-5-phenyl-2,3-Dihydro-1*H*-1,4-benzodiazepin-2-on (Abb. 79), ist ein lang wirkendes Benzodiazepin und besitzt hohe hypnotische und antikonvulsive Wirksamkeit. Unter dem Namen Mogadon[®] wurde es erstmals 1965 von Hoffmann-LaRoche als Arzneimittel gegen Einschlaf- und Durchschlafstörungen vertrieben.



19

Abb. 79: Struktur des Nitrazepams

Durch die Nitrogruppe, die einen –M-Effekt ausübt und durch den elektronegativen Charakter der Carbonylgruppe kommt es zur Acidifizierung der N1-Position. Außerdem wird Nitrazepam in saurer wie in alkalischer Lösung zersetzt. Eine Bestimmung ist also nur in

neutralen Medien gewährleistet. In wässrigen Lösungen findet eine Hydrolyse zum ringoffenen Produkt **22** bzw. zum Aminobenzophenon **24** statt (Abb. 80). Durch eine Aldolkondensation kann **19** unter Ringverengung zum Chinolin-Derivat **23** reagieren.

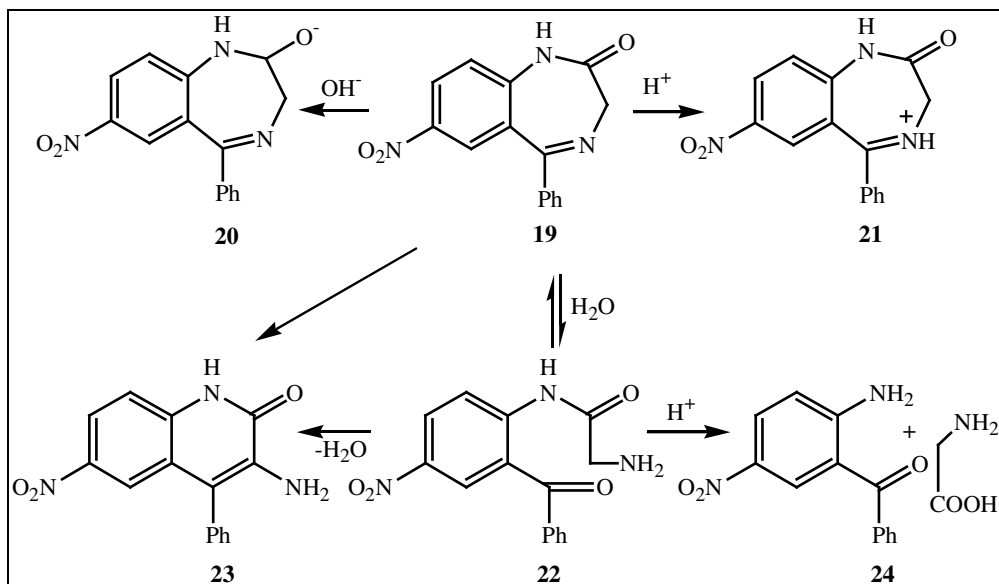


Abb. 80: Zersetzung des Nitrazepams

3.4.1.2.2. Voltammetrische Theorie des Nitrazepams

Nitrazepam **19** wird zweistufig reduziert (Abb. 81). Erst erfolgt die Reduktion der Nitrogruppe in Position 7 des Benzodiazepin-Ringsystems über die Zwischenstufe eines Hydroxylamins **25**, welcher über einen Vier-Elektronen-Reduktionsschritt gebildet wird. Die zweite Reduktion der Azomethin-Gruppe erfolgt je nach pH-Wert entweder unter Erhalt der Hydroxylamin-Gruppe zu **26** oder unter Bildung des Amins **27**.

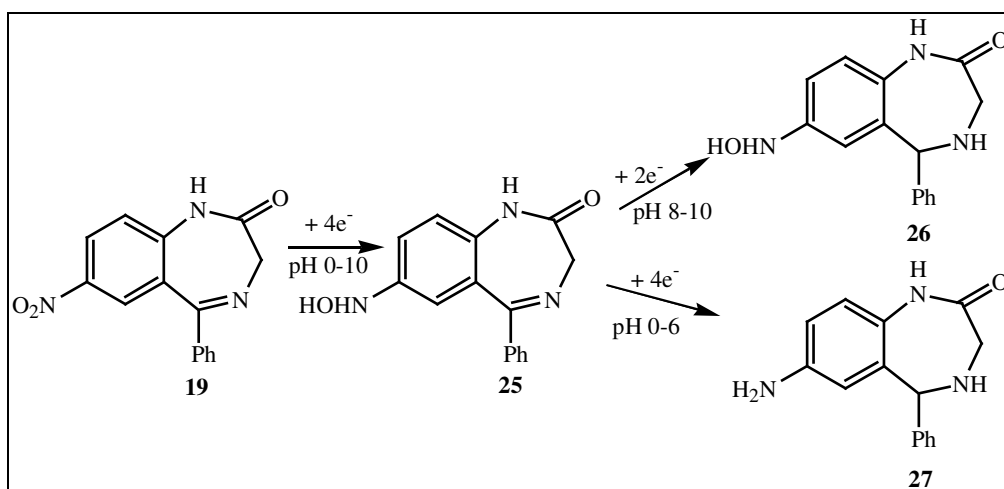


Abb. 81: Elektrochemische Reduktion des Nitrazepams

3.4.1.2.3. Bedingungen bei der voltammetrischen Untersuchung

Als Leitelektrolyt wurde hier ein neutraler Phosphatpuffer pH= 7.0 verwendet, um einer Zersetzung, wie sie Abb. 75 veranschaulicht, entgegen zu wirken. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in Wasser wurden die gelben Kristalle in Ethanol gelöst und die Probelösung an jedem Versuchstag frisch angesetzt.

Als voltammetrische Methode wurde die DPV mit den unter **5.5.1.1.** genannten Messparametern angewendet. Die Startpotentiale wurden variiert, angefangen von -200 mV in 100 mV-Schritten bis -700 mV. Die Wahl von U_{meas} war demnach von U_{start} abhängig.

3.4.1.2.4. Diskussion der Ergebnisse

Beim Vermessen einer Konzentration von 10^{-4} M Nitrazepam im Phosphatpuffer pH= 7.0 erhielt man nur einen Peak, der die Reduktion von **19** zu **25** beschreibt (Abb. 82). Wie auch beim Chlordiazepoxid wird hier aufgrund des im kathodischen Bereich beschränkten Potentialfensters die zweite Reduktionsstufe nicht sichtbar.

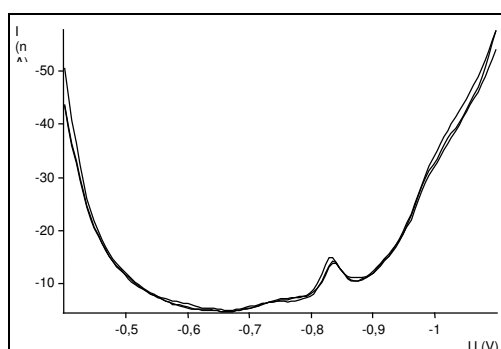


Abb. 82: DP Voltammogramm von 10^{-4} mol l^{-1} Nitrazepam im Phosphatpuffer pH= 7.0, $U_{\text{Start}} = -400$ mV, $U_p = -834$ mV (SDV= 2.66 mV, RSD= 0.3 %), $I_p = 5.17$ nA (SDV= 0.48 mV, RSD= 9.3 %)

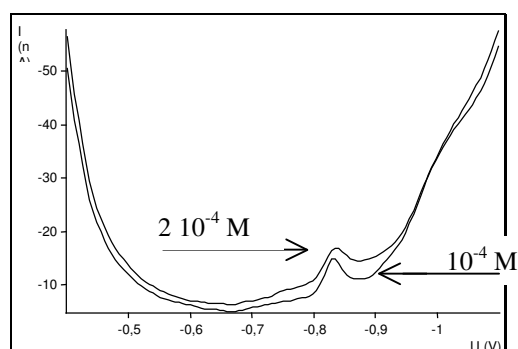


Abb. 83: DP Voltammogramm zweier verschiedener Konzentrationen von Nitrazepam im Phosphatpuffer pH= 7.0

Stellt man jedoch das Voltammogramm mit der doppelten Konzentration ($2 \cdot 10^{-4}$ M) dar, so erkennt man, dass es nicht zur doppelten Signalintensität kommt ($U_p = -837$ mV, SDV= 1.86 mV, RSD: 0.2 %, $I_p = 4.36$ nA, SDV= 0.29 nA, RSD: 6.7%, Abb. 83). Vielmehr bleibt die Peakhöhe gleich, jedoch erhöht sich die Basislinie um ungefähr 2 nA. Eine Erklärung hierfür könnte die Überladung der Elektrodenoberfläche mit Nitrazepam sein. Bei solchen Konzentrationen kann es vorkommen, dass die Oberfläche der Elektrode komplett mit Nitrazepam bedeckt ist und eine weitere Erhöhung der Konzentration keine adäquate

Erhöhung der Peaks zur Folge hat. Hier kommt man aus dem Linearitätsbereich heraus, der den Zusammenhang zwischen Konzentration und Peakhöhe zeigt.

Auffällig an der voltammetrischen Untersuchung von **19** war die relativ große Abhängigkeit des Initialpotentials zur Peaklage und zur Peakhöhe, die in der folgenden Abbildung 84 ersichtlich wird.

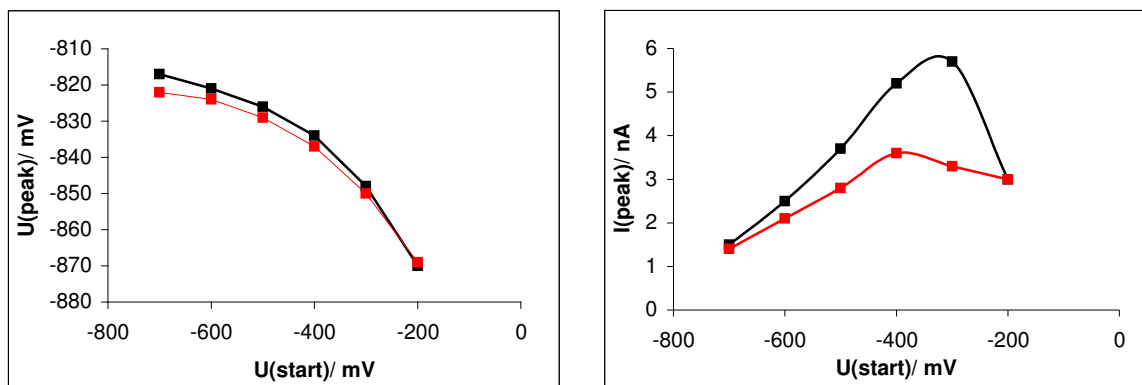


Abb. 84: Abhängigkeit der Peaklage (links) und der Peakhöhe (rechts) vom Startpotential für zwei verschiedene Konzentrationen im Phosphatpuffer pH= 7.0, Nitrazepam-Konzentration (mol l^{-1}): 10^{-4} (schwarz), $2 \cdot 10^{-4}$ (rot)

Bei der Variation des Startpotentials beobachtet man, dass die Peakpotentiale mit negativeren U_{start} eine anodische Verschiebung erfahren und zwischen -820 und -870 mV liegen.

Bemerkenswert ist noch, dass die Peakhöhen ein Maximum erreichen bei Startpotentialen, die zwischen -300 und -400 mV liegen. Anscheinend ist ein Wert dazwischen vorteilhaft zur Registrierung optimaler Peakhöhen.

3.4.1.3. Voltammetrische Bestimmung von Diazepam

3.4.1.3.1. Einführung zum Diazepam

Diazepam **28**, 7-Chlor-1-Methyl-2-oxo-5-phenyl-3H-1,4-benzodiazepin (Abb. 85), ist unter dem Handelsnamen Valium[®] als Beruhigungs- und Schlafmittel bekannt. Das langwirkende Diazepam wirkt stark muskelrelaxierend und wird oft als Antiepileptikum verabreicht. Es ist das zweite Benzodiazepin nach **11**, welches ebenfalls nach Synthetisierung durch Sternbach im Jahre 1963 von Hoffmann-LaRoche vermarktet wurde.

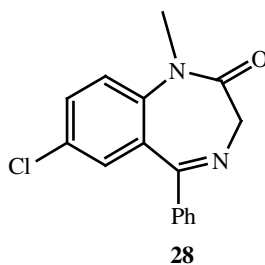


Abb. 85: Struktur des Diazepams

3.4.1.3.2. Voltammetrische Theorie des Diazepams

Diazepam besitzt nur eine Möglichkeit elektrochemisch reduziert zu werden, nämlich an der für Benzodiazepine typischen Azomethin-Gruppe unter Aufnahme von zwei Elektronen (Abb. 86).

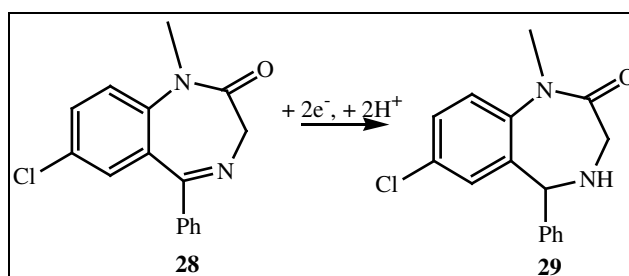


Abb. 86: Elektrochemische Reduktion des Diazepams

3.4.1.3.3. Bedingungen bei der voltammetrischen Untersuchung

Durch die schlechte Löslichkeit des Diazepams in Wasser war es nötig, den Leitelektrolyten so zu wählen, dass einerseits eine gute Löslichkeit erzielt wird, andererseits keine unerwünschte Hydrolyse stattfindet, wie sie bei verdünnten Säuren als Leitelektrolyt auftreten kann. Diazepam wurde in 96% Ethanol gelöst und dann in die Probenlösung einpipettiert, so dass die Konzentration an Ethanol in der Untersuchungslösung bei 1% lag. Als Leitelektrolyt wurde ein Acetatpuffer pH= 4.6 verwendet.

Es wurde sowohl die DPV als auch die AdSV angewendet mit den unter **5.5.1.** beschriebenen Parametern.

3.4.1.3.4. Diskussion der Ergebnisse

Die elektrochemische Reduktion der Azomethin-Gruppierung von **28** erfolgt an der Galinstan-Elektrode bei Potentialen von ca. -0.87 V, abhängig vom gewählten Startpotential. Es werden relativ breite, jedoch symmetrische Peaks erhalten (Abb. 87). Hier beobachtet man, dass sich bei der adsorptiven Stripping-Voltammetrie trotz doppelter Anreicherungszeit die Peakhöhe nicht wesentlich verändert. Vergleicht man Abb. 88 und Abb. 89 miteinander, so erkennt man sogar, dass die Peakhöhen bei einer Anreicherungszeit von 180 s etwas kleiner sind als die Peakhöhen, die man bei einer Anreicherung innerhalb von 90 s erhält. Dies kann man ebenfalls damit begründen, dass hier eine Überladung der Elektrode erfolgt. Hieraus folgt, dass Diazepam zwar an der Elektrode adsorbiert werden kann, sich aber nicht adsorptiv anreichern lässt, wenn man in diesen Konzentrationsbereichen agiert.

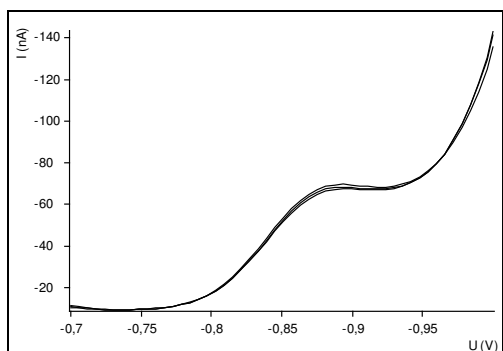


Abb. 87: DP Voltammogramm von Diazepam ($2 \cdot 10^{-5}$ M) in ethanolischem Acetatpuffer pH= 4.6
 $U_p = -872$ mV (SDV= 0 mV), $I_p = 20.61$ nA,
 (SDV= 0.93 nA, RSD= 4.5%), $U_{\text{Start}} = -700$ mV

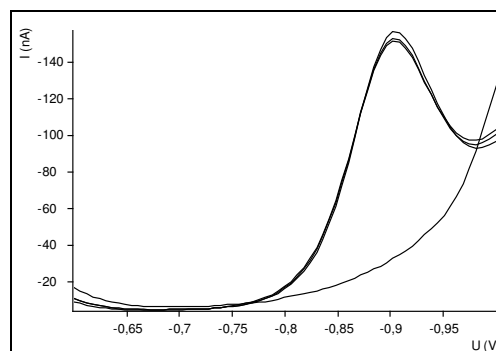


Abb. 88: AdSV von Diazepam ($5.5 \cdot 10^{-5}$ M) im ethanolischen Acetatpuffer pH= 4.6, $U_p = -899$ mV (SDV= 1 mV, RSD= 0.1 %), $I_p = 89.83$ nA, (SDV= 3.73 nA, RSD= 4.1 %), $t_{\text{acc}} = 90$ s, $U_{\text{Start}} = -600$ mV

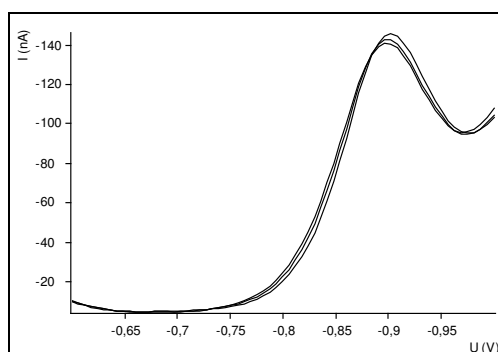


Abb. 89: AdSV von **28** unter gleichen Bed. wie bei Abb. 88, außer $t_{\text{acc}} = 180$ s,
 $U_p = -894$ mV (SDV= 2 mV, RSD= 0.2 %),
 $I_p = 79.58$ nA (SDV= 2.24 nA, RSD= 2.8 %)

3.4.2. Zusammenfassung zur voltammetrischen Untersuchung von 1,4-Benzodiazepinen

Die voltammetrische Bestimmung von 1,4-Benzodiazepinen wurde von mehreren Gruppen bereits intensiv diskutiert und untersucht [181, 182], wobei als Arbeitselektrode konventionelle Quecksilberelektroden oder Feststoffelektroden, wie GCE und Edelmetallelektroden verwendet wurden. Eine Reduktion an der Galinstan-Elektrode ist prinzipiell möglich, da auch hiermit Signale erhalten werden, die der Reduktion der im Molekül vorhandenen funktionellen Gruppen entsprechen. Hier erfährt aber der Peak der an Quecksilberelektroden leicht reduzierbaren Azomethingruppierung einen kathodischen Shift, was auf eine stärkere kinetische Hemmung bzw. auf einen erschwerten Elektronendurchtritt hinweist. Erwartet man mehrere voltammetrische Signale, wie es z.B. beim Chlordiazepoxid der Fall ist, so erfahren alle weiteren Signale eine Verschiebung in negativer Richtung, so dass es letztendlich aufgrund des begrenzten Potentialfensters nicht möglich ist, alle Reduktionsstufen zu registrieren bzw. die Peaks hinreichend gut aufzulösen.

Bemerkenswert ist die unterschiedliche Empfindlichkeit der Messungen in unterschiedlichen Leitelektrolyten. Auch wenn man keine besonders großen Peakströme erhält, so zeigt sich, dass bei Konzentrationen im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-5} mol l⁻¹ sehr schnell eine vollständige Sättigung der Elektrodenoberfläche erfolgt und eine quantitative Auswertung nicht mehr möglich ist. Die Anreicherung kleinerer Konzentrationen ergab oft keine Signale, so dass man zwischen Signalerkennung und Sättigung der Elektrodenoberfläche nur in einem kleinen Konzentrationsbereich arbeiten kann.

3.4.3. Voltammetrische Bestimmung von Nitrofurantoin

3.4.3.1. Einführung zum Nitrofurantoin

Nitrofurantoin **30**, 1-[(5-nitro-2-furyl)3-methylidenamino]imidazolin-2,4-dion (Abb. 90), ist ein Vertreter der Nitrofurantoin-Antibiotika. Diese werden, wie viele andere Nitro-Verbindungen, gegen bakterielle Infektionskrankheiten, speziell gegen Harnwegsinfektionen eingesetzt. Aufgrund der schlechten Verträglichkeit (häufige allergische Reaktionen, Blutbildveränderungen), der raschen Ausscheidung und des Vorhandenseins inzwischen wirksamerer Medikamente wird Nitrofurantoin nur begrenzt verordnet.

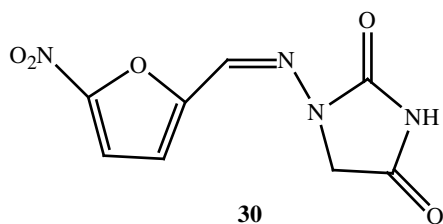
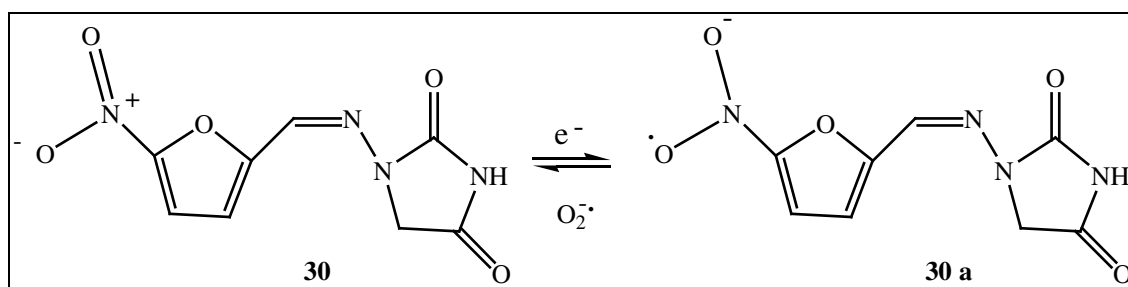


Abb. 90: Struktur des Nitrofurantoins

Nitrofurane, u.a. auch Nitrofurantoin, wurden auch zur Wachstumsbeschleunigung in der Viehzucht eingesetzt. Nach dem EU-Verbot von 1993 zur Verwendung von Nitrofurantoin als Futterzusatzstoff für lebensmittelliefernde Tiere herrscht eine große Nachfrage nach empfindlichen Methoden zur Detektion sehr kleiner Konzentrationen. Das Verbot wurde nötig, da man das mutagene und karzinogene Potential von Nitrofuranen und deren Metabolite erkannte. Bei der Biotransformation entsteht nämlich bei Reduktion der Nitrogruppe ein Radikal-Anion **30 a**, welches unter Bildung eines zytotoxischen Sauerstoff-Radikal-Anions $O_2^{\cdot-}$ rückoxidiert werden kann (Abb. 91).

Abb. 91: Bildung des Nitrofurantoin-Radikalanions **30 a**

3.4.3.2. Voltammetrische Theorie des Nitrofurantoins

Aromatische Nitrogruppen werden generell über die Zwischenstufe eines Hydroxylamins in zwei Schritten zum entsprechenden Amin reduziert. So wird Nitrofurantoin **30** zunächst mittels eines Vier-Elektronen-Übergangs in das korrespondierende Hydroxylamin **31** überführt. Dieses wird zunächst wegen der Existenz einer weiteren elektroaktiven funktionellen Gruppe, nämlich der Azomethingruppierung, weiter reduziert. Burmicz, Smyth und Palmer [183] postulierten für Nitrofurantoin einen Reduktionsmechanismus (Abb. 92) und zeigten, dass **30** auf der Stufe des Hydroxylamins **31** via eines Zwei-Elektronen-Übergangs in zwei Moleküle gespalten wird. Es bilden sich Hydantoin **32** und N-(5-Iminomethyl-furan-2-yl)hydroxylamin **33**. Letzteres wird in zwei Schritten, an denen je zwei

Elektronen an der Reduktion beteiligt sind, vom N-(5-Aminomethyl-furan-2-yl)hydroxylamin **34** über **35** zum 5-Aminomethyl-furan-2-ylamin **36** überführt.

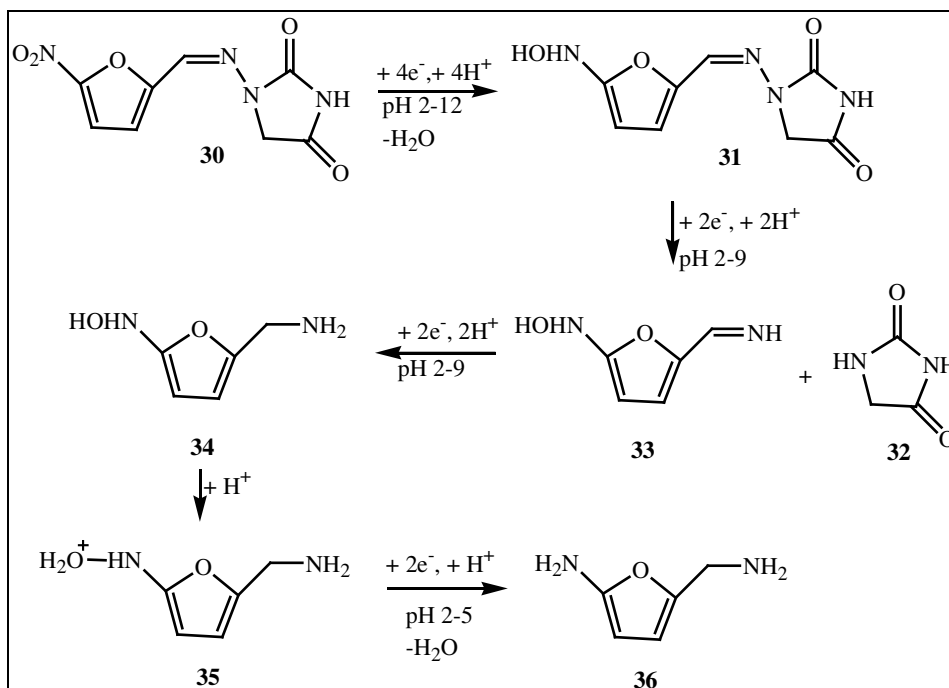


Abb. 92: Elektrochemische Reduktion von Nitrofurantoin

3.4.3.3. Bedingungen bei der voltammetrischen Untersuchung

Die gelben, in Wasser schwerlöslichen Kristalle der Verbindung **30** wurden in 10% DMF gelöst. Da es sich hierbei um eine lichtempfindliche Substanz handelt, wurde die Analysenlösung, die sich in einem Reagenzglas mit Schliff befand, dunkel aufbewahrt, indem das Reagenzglas mit Alufolie umwickelt wurde. Leitelektrolyten waren hier Britton-Robinson-Puffer pH= 3.0 und 0.1 M KNO_3 -Lösung (1 % DMF). Es wurde die DPV mit folgenden Parametern angewendet:

$U_{\text{ampl}} = -50 \text{ mV}$, $t_{\text{step}} = 1 \text{ s}$, $t_{\text{meas}} = 20 \text{ s}$, $t_{\text{pulse}} = 40 \text{ ms}$, $U_{\text{step}} = 6 \text{ mV}$, $\text{Scan rate} = 6 \text{ mV s}^{-1}$
 $U_{\text{start}} = 150 \text{ mV}$, $U_{\text{end}} = -1190 \text{ mV}$, Sweep: 226 s.

3.4.3.4. Diskussion der Ergebnisse

Bemerkenswert ist hierbei, dass wir mit Nitrofurantoin ein System haben, das sehr sensitiv voltammetrisch erfasst werden kann. Hier ist es möglich mit der normalen DPV Konzentrationen von $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$, also im Mikrogramm pro Liter – Bereich zu messen, wobei man sehr symmetrische Signale erhält und somit eine gute Adsorption an der

Elektrodenoberfläche angenommen werden kann. Der erste Vier-Elektronen-Reduktionsschritt zum Hydroxylaminderivat **31** findet bei Potentialen von -1024 mV statt und ist der stromstärkste Schritt (Abb. 93). Die anderen Schritte sind stark in negativer Richtung verschoben. Bei analoger Betrachtung der Peakpotentiale, die man mit herkömmlichen Quecksilberelektroden erhält, würden die beiden nächsten Peaks bei Potentialen kommen, die um 800 mV negativer sind als der Hauptpeak und wären somit außerhalb des nutzbaren Potentialfensters der verwendeten Kaliumnitrat-Lösung.

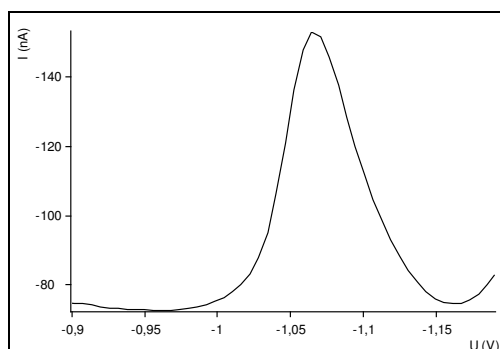


Abb. 93: DP Voltammogramm von $7 \cdot 10^{-7}$ M Nitrofurantoin in 0.1 M KNO_3 (1% DMF), $U_p = -1062$ mV (SDV= 2 mV, RSD= 0.2 %), $I_p = 89.8$ nA (SDV= 18.8 nA, RSD= 21 %)

Abb. 94 veranschaulicht den Zusammenhang der Konzentration an Nitrofurantoin mit der Peakhöhe. Das Diagramm zeigt eine Kurve, die bei Konzentrationen von ca. 10^{-5} M in eine Sättigungskurve übergeht.

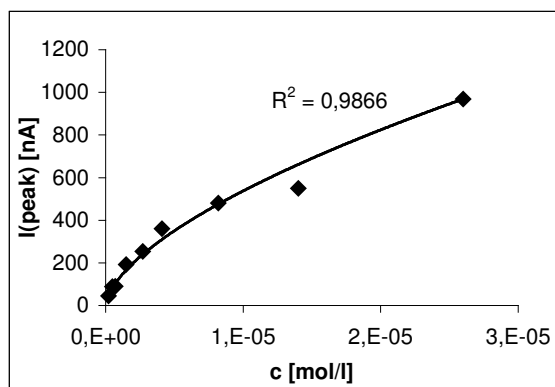


Abb. 94: Abhängigkeit der Peakhöhe des Nitrofurantoins von der Konzentration

3.4.4. Voltammetrische Bestimmung von Phenazopyridin

3.4.4.1. Einführung zum Phenazopyridin

Phenazopyridin **37** 3-Phenyldiazenylpyridin-2,6-diamin (Abb. 95), wurde früher als Hydrochlorid oft in Kombination mit Nitrofurantoin **36** als Harnwegsanalgetikum benutzt. Die simultane polarographische Bestimmung von **36** und **37** wurde in der Arbeitsgruppe bereits ausführlich behandelt [184]. Der Azofarbstoff ist aufgrund mutagener und karzinogener Wirkung nicht mehr im Handel und gilt als überholt.

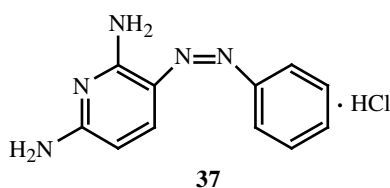


Abb. 95: Struktur von Phenazopyridinhydrochlorid

3.4.4.2. Voltammetrische Theorie des Phenazopyridins

Die Azogruppierung stellt die einzige elektrochemisch aktive Gruppe im Molekül dar. Diese wird im Sinne eines Vier-Elektronen-Transfers irreversibel reduziert, so dass aus **37** unter Bindungsbruch zwei neue Moleküle, nämlich 2,3,6-Triaminopyridin **38** und Anilinhydrochlorid **39** entstehen (Abb. 96).

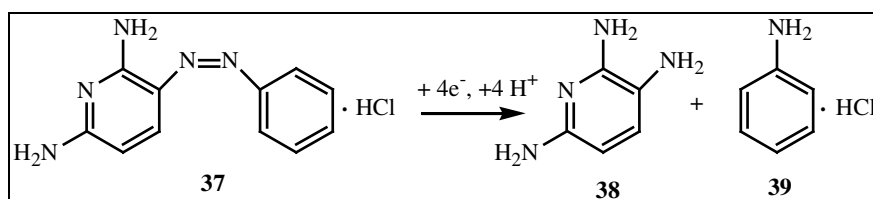


Abb. 96: Elektrochemische Reduktion von Phenazopyridinhydrochlorid

3.4.4.3. Bedingungen bei der voltammetrischen Untersuchung

Das eingesetzte Hydrochlorid des Phenazopyridins lässt sich gut in Wasser lösen. Daher wurde eine wässrige Analysenlösung angesetzt, die in den Leitelektrolyten einpipetiert wurde. Dieser war eine 0.1 M KNO₃-Lösung bzw. ein Phosphatpuffer pH= 8.6.

Folgende Parameter wurden in der DPV bei Verwendung der 0.1 M KNO₃-Lösung angewendet:

$U_{\text{ampl}} = -50 \text{ mV}$, $t_{\text{step}} = 1 \text{ s}$, $t_{\text{meas}} = 20 \text{ s}$, $t_{\text{pulse}} = 40 \text{ ms}$, $U_{\text{step}} = 6 \text{ mV}$, $\text{Scan rate} = 6 \text{ mV s}^{-1}$
 $U_{\text{start}} = 150 \text{ mV}$, $U_{\text{end}} = -1190 \text{ mV}$, Sweep: 226 s.

Bei Verwendung des Phosphatpuffers $\text{pH} = 8.6$ wurden folgende Parameter verwendet:

$U_{\text{ampl}} = -10 \text{ mV}$, $t_{\text{step}} = 1 \text{ s}$, $t_{\text{meas}} = 5 \text{ s}$, $t_{\text{pulse}} = 60 \text{ ms}$, $U_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $\text{Scan rate} = 10 \text{ mV s}^{-1}$
 U_{start} variabel von -400 mV bis -600 mV , $U_{\text{end}} = -1300 \text{ mV}$.

3.4.4.4. Diskussion der Ergebnisse

Im Folgenden ist das Differentielle Puls-Voltammogramm von **37** in 0.1 M KNO_3 – Lösung dargestellt (Abb. 97). Es wird ein relativ scharfes Signal erhalten. Zu beobachten ist eine Schulter bei ca. -800 mV vor dem eigentlichen Peak, der wahrscheinlich vom Eigenpeak des Leitelektrolyten herrührt. Daher sind Lage und Intensität des Peaks mit Vorsicht zu betrachten, da der ansteigende Ast des Peaks vom Eigenpeak des Grundelektrolyten beeinflusst wird und nicht sehr reproduzierbar ist.

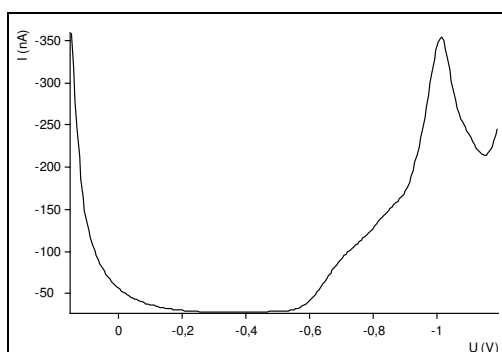


Abb. 97: DP Voltammogramm von $6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Phenazopyridin HCl in 0.1 M KNO_3 , $U_p = -1013 \text{ mV}$, $I_p = 130.81 \text{ nA}$

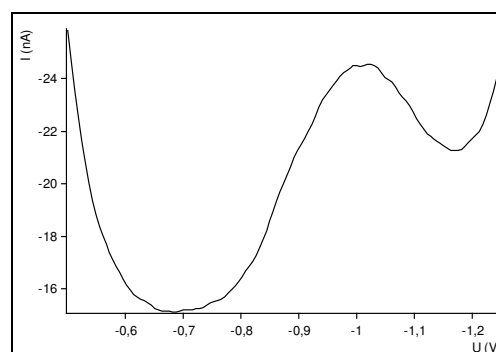


Abb. 98: DP Voltammogramm von $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Phenazopyridin HCl im Phosphatpuffer $\text{pH} = 8.6$, $U_p = -1031 \text{ mV}$ (SDV= 15.62 mV, RSD= 1.5 %), $I_p = 1.04 \text{ nA}$ (SDV= 1.68 nA, RSD= 56.4 %)

Im Vergleich hierzu liefert die Messung im Phosphatpuffer $\text{pH} = 8.6$ ein relativ breites Signal bei annähernd gleicher Potentiallage (Abb. 98). Zu bemerken ist jedoch, dass aufgrund des breiten Signals der Peakstrom nur unzureichend ausgewertet werden kann, da die Peakauswertungs-Software nicht genau bestimmen kann, wo der Peak anfängt und wie die Basislinie verläuft. Die manuelle Änderung, also das Setzen von Cursors am Anfang und am Ende des Peaks, brachte keine besseren Ergebnisse. Außerdem ist der Peakstrom im Phosphatpuffer $\text{pH} = 8.6$ sehr schwach, auch wenn man hier im Vergleich zum Voltammogramm der Abb. 97 ein Drittel der Konzentration vorzuliegen hat.

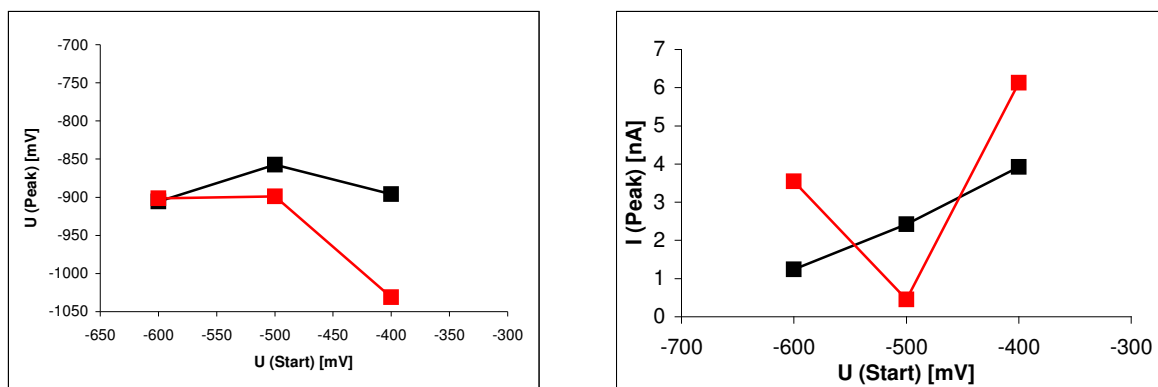


Abb. 99: Abhängigkeit der Peaklage (links) und des Peakstroms (rechts) vom Startpotential für zwei verschiedene Konzentrationen im Phosphatpuffer pH= 8,6, Phenazopyridin-Konzentration (mol l^{-1}): $5 \cdot 10^{-5}$ (schwarz), 10^{-4} (rot)

Betrachtet man die Abhängigkeit des Peakpotentials vom Startpotential bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, so kann man keinen eindeutigen Trend erkennen. Vielmehr sind die Peakpotentiale bei Startpotentialen von -400 und -600 mV annähernd gleich, während sich die Peakhöhen linear verhalten. Je näher das Startpotential am Peakpotential ist, desto kleiner werden die Peaks.

Bei der doppelten Konzentration beobachtet man, dass zwischen Startpotentialen von -400 und -500 mV die Peaks eine relativ starke anodische Verschiebung erfahren, während man hier beim Peakstrom keinen allgemeinen Trend erkennen kann (Abb. 99).

3.4.4.5. Zusammenfassung zur voltammetrischen Untersuchung von Nitrofurantoin und Phenazopyridin

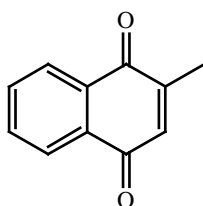
Mit Nitrofurantoin und Phenazopyridin liegen zwei Systeme vor, die früher oft als Kombinationspräparate benutzt wurden. Bei der simultanen voltammetrischen Bestimmung ist bekannt, dass sie sich gegenseitig beeinflussen und katalytisch wirksam sind [185]. Der Versuch einer simultanen Untersuchung schlug fehl, da die Signale der Reduktion der Nitro- bzw. Azogruppe überlappen. Eine Anreicherung durch AdSV in Anwesenheit beider Arzneistoffe lieferte keine befriedigenden Voltammogramme.

Generell sind beide funktionelle Gruppen leicht reduzierbar. An der Galinstanelektrode erhält man jedoch Signale, die weit im kathodischen Bereich liegen, nämlich bei Potentialen von ca. -1000 mV , abhängig vom pH-Wert und vom verwendeten Leitelektrolyten.

3.4.5. Voltammetrische Bestimmung von Menadion

3.4.5.1 Einführung zum Menadion

Menadion **40**, 2-Methyl-1,4-naphtochinon (Abb. 100), gehört zur Gruppe der antihämorrhagisch wirksamen K-Vitamine. Das Vitamin K₃ ist das einzige rein synthetische K-Vitamin, während Vitamin K₁ und K₂ in der Natur vorkommen und am C3 isoprenoide Seitenketten besitzen. Menadion kann zum 1,4-Diglucuronid und zum 4-Hydroxy-2-methyl-1-naphtylsulfat metabolisiert werden.



40

Abb. 100: Struktur des Menadions

3.4.5.2 Voltammetrische Theorie des Menadions

Bei der elektrochemischen Reaktion des Menadions **40** erfolgt eine einstufige Reduktion. Die Elektrodenreaktion ist pH-abhängig und verläuft reversibel über die Zwischenstufe eines Semichinons **41** zum Naphtohydrochinon **42** (Abb. 101).

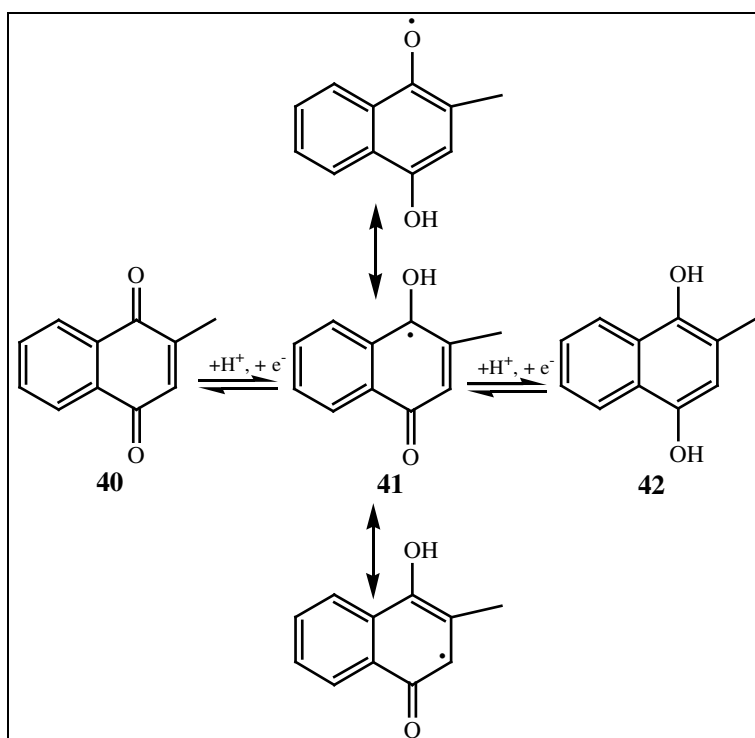


Abb. 101: Elektrochemische Reduktion von Menadion

3.4.5.3. Bedingungen bei der voltammetrischen Untersuchung

Die gelbe, in Wasser unlösliche Substanz wird in Ethanol gelöst. Als Leitelektrolyten wurden Acetatpuffer mit drei verschiedenen pH-Werten benutzt.

Es wurde die DPV mit folgenden experimentellen Parametern angewandt:

$U_{\text{ampl}} = -10 \text{ mV}$, $t_{\text{step}} = 1 \text{ s}$, $t_{\text{meas}} = 20 \text{ s}$, $t_{\text{pulse}} = 50 \text{ ms}$, $U_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $\text{Scan rate} = 10 \text{ mV s}^{-1}$

U_{Start} variabel und damit auch U_{meas} , $U_{\text{end}} = -1000 \text{ mV}$, Sweep: 96 s (für pH= 4.4 und 6.0).

$U_{\text{ampl}} = -10 \text{ mV}$, $t_{\text{step}} = 1 \text{ s}$, $t_{\text{meas}} = 5 \text{ s}$, $t_{\text{pulse}} = 60 \text{ ms}$, $U_{\text{step}} = 10 \text{ mV}$, $\text{Scan rate} = 10 \text{ mV s}^{-1}$

$U_{\text{Start}} = -200 \text{ mV}$, $U_{\text{end}} = -1000 \text{ mV}$, Sweep: 84 s (für pH= 4.6).

3.4.5.4. Diskussion der Ergebnisse

Nimmt man eine Konzentrationsreihe von Menadion im Acetatpuffer pH= 6.0 auf, so erkennt man, dass die Peakhöhe abhängig ist vom angelegten Startpotential. Es wurden Konzentrationen von 0.26 bis 0.99 mM Menadion aufgenommen und die Peakhöhen bei Startpotentialen von -100 mV (Abb. 103) und -300 mV (Abb. 102) verglichen. Die Peakströme sind bei $U_{\text{Start}} = -100 \text{ mV}$ generell höher als bei einem Initialpotential von -300 mV, was in der Graphik in Abb. 104 sichtbar wird.

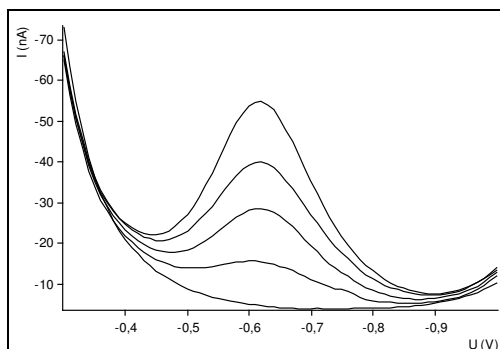


Abb. 102: Konzentrationsabhängige DP Voltammogramme von Menadion im Acetatpuffer pH= 6.0, Kurven von unten beginnend; Grundstrom, 0.26 mM, 0.52 mM, 0.76 mM, 0.99 mM, $U_{\text{Start}} = -300 \text{ mV}$

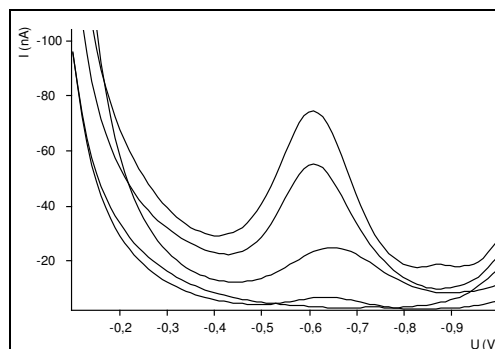


Abb. 103: Konzentrationsabhängige DP Voltammogramme von Menadion im Acetatpuffer pH= 6.0, gleiche Bed. wie Abb. 102, $U_{\text{Start}} = -100 \text{ mV}$

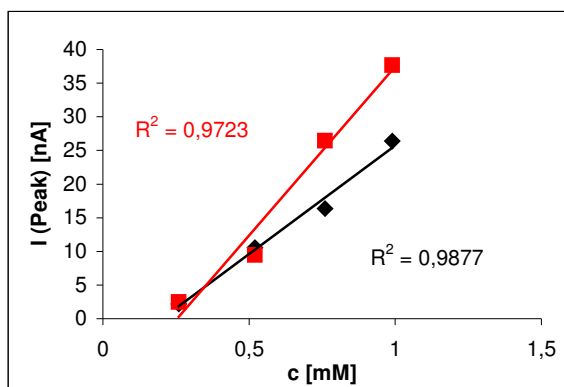


Abb. 104: Abhängigkeit der Peakhöhe von der Menadion-Konzentration, basierend auf Abb. 102 (schwarz) und 103 (rot)

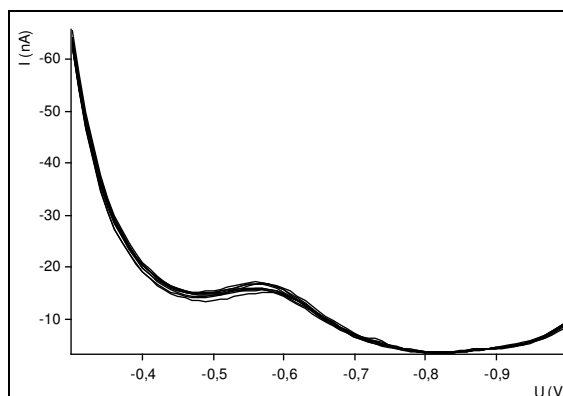


Abb. 105: DP Voltammogramme von 0,52 mM Menadion im Acetatpuffer pH= 6,0, n= 8, $U_{\text{Peak}} = -583$ mV (SDV: 3,68, RSD= 0,6 %), $I_{\text{Peak}} = 2,45$ nA (SDV: 0,49, RSD= 20 %)

Dies erkennt man an den Steigungen der Regressionsgeraden in Abb. 104, die bei $U_{\text{start}} = -300$ mV mit 50,263 größer ist als die Steigung bei $U_{\text{start}} = -100$ mV mit 32,24. Jedoch ist auch zu erkennen, dass man bei -300 mV Initialpotential reproduzierbarere Peakhöhen erhält, da R^2 annähernd 1 ist. Abb. 105 zeigt ein typisches DPV von Menadion bei einem Initialpotential von -300 mV.

3.4.5.5. Zusammenfassung zur voltammetrischen Untersuchung eines 1,4-Naphtochinons

Von den untersuchten Arzneistoffen ist Menadion der Arzneistoff, der sich am leichtesten an der Galinstanelektrode reduzieren lässt. Dies wird ersichtlich, wenn man die Lage der Reduktionspeaks vergleicht. Im Acetatpuffer pH= 6,0 erfolgt die reversible Reduktion von **40** zum Naphtohydrochinon **42** bereits bei Potentialen von ca. -600 mV (vs Ag/AgCl). Dieser Wert ist damit der positivste Wert, den man bei der voltammetrischen Reduktion der untersuchten Arzneistoffe erhalten hat. So kann man postulieren, dass die Reduktion eines Chinons leichter erfolgt als die Reduktion N-haltiger funktioneller Gruppen, wie die untersuchten Azomethin-, Nitro- und Azogruppen.

3.4.6. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Im Folgenden sind die Ergebnisse tabellarisch aufgelistet:

Tab. 13: Peakpotentiale der untersuchten Arzneistoffe

Arzneistoff	Versuchsbedingungen	U_{Peak} [mV]
Chlordiazepoxid	DPV Acetatpuffer pH= 4.6	-0.70, -0.92
Nitrazepam	DPV Phosphatpuffer pH= 7.0	-0.85
Diazepam	AdSV Acetatpuffer pH= 4.6	-0.86
Nitrofurantoin	DPV 0.1 M KNO_3	-1.06
Phenazopyridin	DPV 0.1 M KNO_3	-0.99
Menadion	DPV Acetatpuffer pH= 4.6	-0.61

Prinzipiell sind die gleichen Trends wie bei der voltammetrischen Untersuchung von Metallkationen zu beobachten (s. **3.3.11.**).

Bei der voltammetrischen Untersuchung von Arzneistoffen kann man jedoch nur die elektroaktiven funktionellen Gruppen nachweisen. Also ist, wie eingangs erwähnt, die Pharmaka-Selektivität der Voltammetrie nicht besonders günstig, so dass diese Methode nur in Kombination mit einer anderen analytischen Methode sinnvoll ist, wenn man keine Kenntnis über die Struktur des zu untersuchenden Arzneistoffs besitzt.

3.5. ERDA

Um die Elementzusammensetzung an der Oberfläche des Galinstantropfens und eventuelle Oxidation zu untersuchen, wurden ERDA-Messungen durchgeführt, bei der Goldionen mit einer Energie von 350 MeV unter flachem Winkel auf die Probe geschossen und die Anzahl und Energie der aus der Galinstanprobe herausgestreuten Atome unter einem Nachweiswinkel von 58° gemessen wurde.

Zwischen den verschiedenen Elementen bzw. Legierungskomponenten kann man bei dieser Methode durch die gleichzeitige Messung der Energie und der Flugzeit unterscheiden. Da die Teilchen in der Probe abgebremst werden, kann man aus den gemessenen Energiespektren die Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe berechnen. Näheres ist unter **2.6.1.** und **5.5.2.** beschrieben.

In der Probenkammer werden 6 Proben mit je einer 1 cm^2 großen Schicht aus Galinstan auf einem inerten Silicium-Wafer aufgebracht und nacheinander beschossen. Die Zuordnung der Einzelinformationen zu einem bestimmten Ejektil erfolgt hier durch ein Zeitfenster, das durch ein Zeitsignal des Energiedetektors ausgelöst wird. Durch die chronologische Ordnung der gespeicherten Ereignisse kann man Rückschlüsse auf die zeitliche Abfolge der Ejektile ziehen. Die Daten aus Energie und Flugzeit (bzw. der Differenz der Zeitverschiebung t_0 und der Flugzeit) der einzelnen Ionen der Probe können nun gegeneinander aufgetragen werden. Abb. 106 zeigt die Auftragung in einem sogenannten Scatterplot.

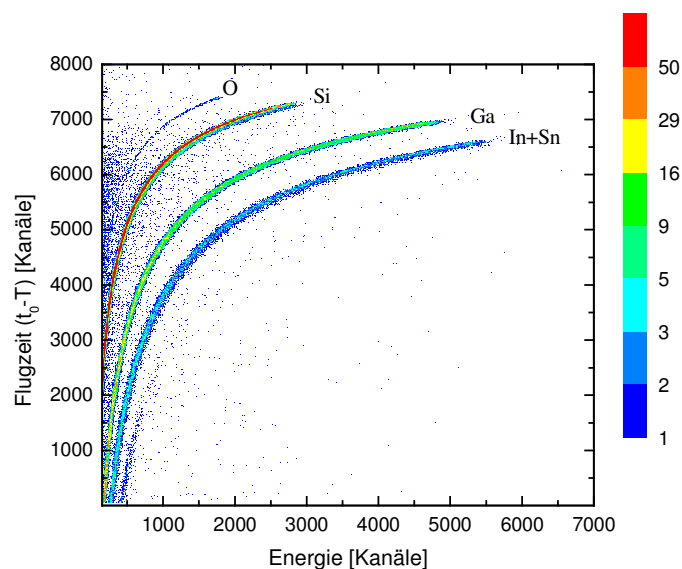


Abb. 106: Scatterplot von Galinstan auf einem Silicium-Wafer bei der Bestrahlung mit $350 \text{ MeV } ^{197}\text{Au}^{26+}$ -Ionen

Dieser steht während der Messung zur Verfügung und gibt einen fortwährend aktualisierten Überblick über die Zusammensetzung der Probe. Aus den verschiedenfarbigen Punkten im Scatterplot kann auf die Anzahl der Ejektile mit den Kanalpaaren bzw. den gleichen Zeit- und Energiewerten geschlossen werden. Zur Orientierung befindet sich rechts neben dem Scatterplot eine Farbskala, aus der die Ausbeute, d.h. die Anzahl der Ereignisse je Kanalpaar ersichtlich wird. Jede Ejektilmasse bildet im Scatterplot einen sog. Massenast, auf dem sich die für die jeweilige Masse zugehörigen Datenpaare befinden. Im Scatterplot der Abb. 106 sind diese Massenäste mit dem zugehörigen chemischen Element beschriftet.

Man erkennt, dass der erste relativ steile Massenast eine sehr geringe Ausbeute besitzt und dem Sauerstoff in der Probe zugeordnet wird. So bedeutet die Auftragung in dunkelblauer Farbe, dass nur ein Ereignis pro Kanalpaar stattgefunden hat. Der zweite Massenast stellt die Datenpaare des Siliziums mit der größten Ausbeute dar (rote, neben grünen und blauen Punkten). Hier sind über 50 Ereignisse pro Kanalpaar registriert worden, was einer relativ hohen Ausbeute entspricht. Gallium wird im dritten Massenast dargestellt und besitzt eine mäßige Ausbeute, während Indium und Zinn im vierten Massenast angegeben sind. Aufgrund sehr ähnlicher Isotopenverhältnisse sind sie nicht trennbar und ergeben beide zusammen eine geringere Ausbeute als Gallium. Damit kann man erkennen, dass die Massenverhältnisse in der Galinstanlegierung richtig wiedergegeben werden.

Bei der Messung zeigt sich zudem, dass der eingesetzte Silicium-Wafer mit der Galinstan-Schicht anscheinend nicht vollständig bedeckt war, da sofort mit Beginn der Bestrahlung Si zu sehen war. Die Metallschicht aus Galinstan hat trotz größter Sorgfalt bei der Auftragung Löcher gebildet. Diese Löcher werden im Laufe der Bestrahlung offenbar größer, da der Si-Anteil ansteigt und der Anteil der Probenmetalle abnimmt. Trotzdem ist die mittlere Schichtdicke (ohne Löcher) größer als die maximale Nachweistiefe von 2 μm . Nach Auswertung des Scatterplots ergibt sich für Galinstan folgende Stöchiometrie:

Ga: 78 % In + Sn: 21 % H < 0.6 % O < 0.4 %

Diese Prozentangaben sind Atomprozente. Die Prozentangaben für die Verunreinigungen aus H und O sind eher als obere Grenzen anzusehen, da ja auch Si zu sehen ist und Si-Wafer erfahrungsgemäß an der Oberfläche etwas H und insbesondere O tragen. Zudem korreliert die O-Intensität mit der von Si, so dass Oxide auf der Galinstan-Oberfläche wenig wahrscheinlich erscheinen. Andere Verunreinigungen sind nicht beobachtet worden, wobei hier die Grenzkonzentration bei 0.01 % liegt. Zusammenfassend kann man sagen, dass man hier keinen Anhaltspunkt auf eine rasche Oxidation des Galinstans hat, da man fast keine

Verunreinigungen in Form von Oxiden auf der Oberfläche nachweisen kann. Man kann also davon ausgehen, dass auch an der Oberfläche der Galinstanlegierung die Galliumatome im Überschuss vorliegen. Es befinden sich jedoch auch Indium- und Zinnatome in den oben angegebenen Verhältnissen auf der Legierungsoberfläche, so dass man vermuten kann, dass das eutektische Gemisch homogen verteilt ist und keine Clusterbildung einzelner Atome beobachtet werden kann. Auch kann man davon ausgehen, dass die Legierung über einen längeren Zeitraum oxidationsstabil ist, besonders wenn man in sauerstoffarmer Atmosphäre oder in wässrigen Lösungen arbeitet. Für die Arbeit mit Galinstan als Arbeitselektrode kann man schlussfolgern, dass die elektrochemische Reaktion überwiegend an den Galliumatomen stattfindet und die Legierung langzeitstabil gegenüber Oxidation ist. Für die weitere Bestätigung dieser Aussagen sind jedoch weiterführende Messungen notwendig.

3.6. LA-ICP-MS

Die LA-ICP-MS wurde durchgeführt, um die im ERDA-Experiment erhaltenen Daten mit einer anderen Methode zu verifizieren. Durch die Laserablation erhoffte man sich, den Galinstantropfen direkt analysieren zu können, um die erhaltenen Ergebnisse auf die Verhältnisse im Galinstantropfen übertragen zu können.

Vor dem eigentlichen Laserablationsversuch wurde eine ICP-MS-Analyse mit Galinstan durchgeführt. Für die Probenpräparation wurden fünf Proben mit je 15-30 mg Galinstan in 2 ml konz. HCl gelöst und 1:1000 verdünnt. Die Kalibration erfolgte mittels Einelement-Standardlösungen. Das Ergebnis der ICP-MS-Messung ist in Tab. 14 ersichtlich.

Tab. 14: Ergebnisse der ICP-MS-Messung von Galinstan

Element	Masseprozent	RSD [%]
Ga	68.6	1.6
In	21.9	0.8
Sn	9.5	0.5

Die Ergebnisse der ICP-MS-Analyse stimmen mit den Angaben in der Patentschrift überein. Nun bleibt zu prüfen, ob die Zusammensetzung an der Oberfläche des Galinstantropfens von den Angaben in der Tabelle abweicht z.B. als Folge der Bildung von Oxidschichten in Form von Ga_2O_3 , In_2O_3 bzw. SnO oder SnO_2 . Hierzu wird der Tropfen zunächst direkt untersucht. Als Probenunterlage wurde ein handelsüblicher Objektträger aus Glas benutzt, da dieser bei der Ablation annähernd inert ist, also nicht angegriffen wird. Auf Si wurde nicht untersucht.

Zunächst wurde versucht, einen Galinstantropfen auf den Objektträger zu bringen und diesen mit dem Laser zu beschießen, so dass gezielt nur die obere Schicht des Galinstantropfens ablatiert wird. Hiermit wollte man ähnliche Bedingungen wie bei der Arbeit mit der HGDE schaffen, bei der ja auch ein Tropfen gebildet wird, an dem die Elektrodenreaktion stattfindet. Dieser Versuch war so nicht möglich, da keine Signale am Monitor beobachtet werden konnten und es zu einem sog. Overlay kam. Eine Ursache könnte die metallisch glänzende Oberfläche des Galinstans sein, da eine starke Reflexion beim Laserbeschuss zu beobachten war, so dass sehr schnell ein heißes Plasma gebildet und relativ viel Probenmaterial ablatiert wurde. Auch die hohe Wärmeleitfähigkeit des Galinstans hat die selben Folgen. Daher überlegte man sich, um trotzdem Messungen ermöglichen zu können, eine dünne Schicht des Galinstans auf dem Objektträger zu bringen und hiermit das Laserablationsexperiment durchzuführen. Die hierfür verwendeten experimentellen Parameter können unter **5.5.4.** nachgelesen werden. Die Rohdaten, die man nach dem Laserablationsversuch erhält, sind im linken Bild der Abb. 107 dargestellt. Im Diagramm wird die Peakhöhe, gemessen in cps (counts per second), gegen die Kraternummer aufgetragen. Man erkennt zwar, dass die Atomverhältnisse richtig dargestellt sind, dass also Gallium den größten Teil und Sn den geringsten Teil der Legierung ausmacht, das resultierende analytische Signal schwankt jedoch stark und Abweichungen von über 100 % werden von Krater zu Krater beobachtet. Diese Beobachtung ist jedoch für Laserablationsmessungen nicht ungewöhnlich. Man behilft sich in solch einem Fall, indem man eine interne Standardisierung des analytischen Signals vornimmt. Dabei werden die Peakintensitäten der einzelnen Atome normiert auf die Gesamtintensität und die normierten Intensitäten auf der Ordinate aufgetragen. Erst dann wird eine Reproduzierbarkeit der Messungen deutlich. Ca. 10 % der Versuche ergaben Ausreißer, da die Werte außerhalb eines Vertrauensbereichs von 90 % lagen.

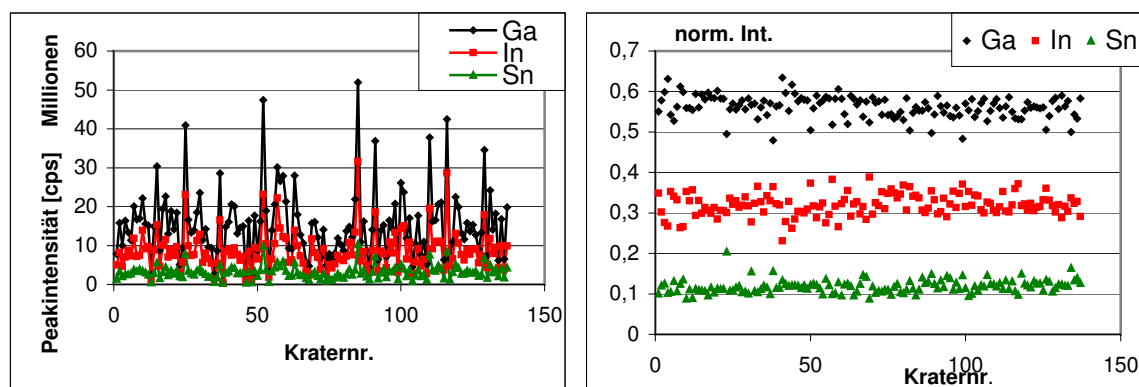


Abb. 107: Auftragung der Peakintensitäten (links) und der normierten Intensitäten (rechts) von Ga, In und Sn der Galinstanlegierung gegen die Nummer der Krater

Im rechten Bild der Abb. 107 ist zu erkennen, dass die Konzentration des entsprechenden Atoms bzw. Isotops von Krater zu Krater nahezu konstant ist. Die lineare Regression unseres untersuchten Bereichs ergibt folgende Funktionen: $y = -0.0002 x + 0.5751$ für Ga, $y = 0.0001 x + 0.3129$ für In und $y = 0.00009 x + 0.112$ für Sn.

Die Ergebnisse der Laserablation der dünnen Schicht aus Galinstan zeigen keine Inhomogenitäten. Alle Elemente scheinen gleichmäßig verteilt zu sein. Es sind jedoch keine Aussagen über die Oberflächenverteilung der Elemente möglich, da die Probe vollständig ablatiert wurde. Dies hat man daran beobachten können, weil nach vollendetem Versuch die Galinstanschicht auf dem Objektträger Löcher aufwies und man das Glas des Objektträgers sehen konnte. Die Ergebnisse geben also die Massenverhältnisse in der Legierung wieder.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, eine neuartige, flüssige Metallelektrode mit hochreproduzierbarer erneuerbarer Oberfläche als Arbeitselektrode in der Polarographie bzw. Voltammetrie einzusetzen, die zudem weniger toxisch ist als Quecksilber.

Das von uns zum Patent angemeldete „Verfahren zum voltammetrischen Messen einer Messsubstanz und Vorrichtung für eine voltammetrische Messung“ konnte die Verwendung einer Flüssigmetallelektrode anhand ausführlicher Beispiele belegen. Anfängliche Zweifel bezüglich des Einsatzes der tropffähigen Legierung „Galinstan“ als Elektrodenmaterial in der Polarographie bzw. Voltammetrie, die aufgrund der Standardpotentiale der Einzelkomponenten des Galinstans aufkamen, konnten beseitigt werden.

Zunächst wurde für verschiedene Elektrolytlösungen der nutzbare Potentialbereich bestimmt. Hierdurch ergab sich eine relativ weite Nutzung im negativen Potentialbereich, da die Wasserstoffüberspannung des Galinstans in Analogie zum Quecksilber vergleichbar hoch und der Basisstrom relativ niedrig ist.

Mit Hilfe verschiedener voltammetrischer Messmethoden, wie DPV, SWV, CV und ACV konnten am hängenden Galinstantropfen eine Reihe pharmazeutisch und ökologisch relevanter Metallkationen erfasst werden. So konnten Kupfer, Cadmium, Blei, Indium, Zinn, Antimon, Bismut und Thallium in verschiedenen Elektrolytlösungen detektiert werden. Besonders hervorzuheben ist die Möglichkeit des Nachweises der Elemente Indium und Zinn, zumal sie Bestandteile der Legierung sind. Auch konnte Quecksilber erstmals mit Hilfe einer flüssigen Elektrode voltammetrisch erfasst werden, jedoch nicht sehr empfindlich.

Die anodische Stripping-Voltammetrie in Form der DPASV und der SWASV konnte erfolgreich zur Messung von Konzentrationen im ppm- und ppb-Bereich angewendet werden. Da hierbei dem eigentlichen Bestimmungsschritt eine vorherige Anreicherung des Analyten am Galinstantropfen vorgelagert ist, scheint eine Amalgambildung, wie sie üblicherweise bei Quecksilberelektroden eintritt, hier ebenfalls stattzufinden. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde weiterhin der Einfluss verschiedener Parameter, wie Anreicherungspotential, Anreicherungszeit und in der SWASV auch der Einfluss der Frequenz auf die voltammetrische Antwort studiert.

Die voltammetrische Bestimmung von Arzneistoffen konzentrierte sich auf stickstoffhaltige, organische Verbindungen. Ausgewählte 1,4-Benzodiazepine, wie Chlordiazepoxid,

Nitrazepam und Diazepam mit der reduzierbaren 4-5-Azomethin-Gruppierung, sowie weitere elektroaktive funktionelle Gruppen, wie das N-Oxid im Chlordiazepoxid und die Nitro-Gruppe im Nitrazepam und im Nitrofurantoin konnten ebenfalls voltammetrisch untersucht werden. Als Testsubstanz zur Detektion der Azogruppierung wurde Phenazopyridin verwendet. Menadion, ein Vertreter der 1,4-Naphthochinone, konnte ebenfalls mit der Galinstanelektrode voltammetrisch erfasst werden.

Zusätzlich wurden zur besseren Charakterisierung von Galinstan ERDA-, ICP-MS- und Laserablationsmessungen durchgeführt.

Generell lässt sich sagen, dass Galinstan in Form der HGDE das erste flüssige Elektrodenmaterial nach Quecksilber darstellt, welches in der Voltammetrie erfolgreich eingesetzt werden kann. Aufgrund des flüssigen Aggregatzustands dieser nicht-giftigen Flüssigmetall-Elektrode ist die Elektrodenoberfläche einfach zu erneuern und hoch reproduzierbar. Nachteilig sind die im Vergleich zum Quecksilber langsame Elektrodenkinetik und die im Allgemeinen weniger empfindlichen Messungen. Durch die hohen Adhäsionskräfte des Galinstans an der Oberfläche von Glas und Kunststoff ist es zudem nicht gelungen, eine geeignete Elektrodenkonstruktion zur leichten Tropfenbildung mit konstanter Oberfläche zu entwickeln.

Ausblickend könnten Schwierigkeiten bezüglich der langsamen Kinetik der Elektronentransferreaktion durch Katalyse mit einem Elektronentransfer-Mediator, wie z.B. das Anbringen von reversiblen Redoxmediatoren auf der Elektrodenoberfläche, behoben werden, wie es vor allem bei Kohlenstoffelektroden praktiziert wird. Eine weitere Optimierung der Empfindlichkeit der Messungen könnte z.B. durch kleinere Tropfengrößen, in Analogie zu Mikroelektroden, erreicht werden.

Galinstan in Form einer tropfenden oder einer stationären tropfenförmigen Elektrode kann den Einsatz von Quecksilber in der Polarographie und Voltammetrie weitgehend überflüssig machen, zumal der Ersatz von Quecksilber eine zunehmend dringlichere Angelegenheit ist.

Neben dem Einsatz im Bereich der Arzneimittelanalytik kann man sich im Bereich der Umweltanalytik den Einsatz vor Ort mit mobilen Geräten vorstellen, da für die schnelle Untersuchung auf toxische Metallionen die Inversvoltammetrie eine etablierte, anerkannte und bisher unverzichtbare Methode darstellt. Zudem bietet die Verwendung der Polarographie bzw. Voltammetrie mit einer Galinstanelektrode eine wertvolle unabhängige Methode zur Validierung der Richtigkeit häufig genutzter analytischer Verfahren, zum anderen ist eine schnelle Quantifizierung ohne große Probenvorbereitung möglich.

Abstract and outlook

The aim of this thesis was to provide a novel, liquid electrode material with highly reproducible and renewable surface as working electrode in polarography and voltammetry, which is besides less toxic than mercury.

Our patent pending "procedure of voltammetric measuring of a measuring substance and a device for a voltammetric measurement" could demonstrate the use of a liquid metal electrode on the basis of detailed examples. Initial doubts concerning the employment of the droppable alloy "galinstan" as electrode material in polarography and voltammetry, which arose due to the standard potentials of the individual components of galinstan, could be eliminated.

First the usable potential range for different electrolyte solutions was defined. Thereby a relatively far use resulted within the negative potential range, because the hydrogen overvoltage of galinstan is comparably high and the base current is relatively low (analogous to Hg).

With the help of different voltammetric measuring methods, like DPV, SWV, CV and ACV a number of pharmaceutically and ecologically relevant metal cations could be proved at the hanging galinstan drop. Hence, copper, cadmium, lead, indium, tin, antimony, bismuth and thallium could be detected in different supporting electrolytes. Especially the possibility of the determination of the elements indium and tin is noticeable, since they are components of the alloy. For the first time, mercury could be seized voltammetrically with a liquid electrode, but not very sensitively.

The anodic stripping voltammetry could be used successfully in form of the DPASV and the SWASV for recording concentrations in the range of ppm and ppb. Since here a previous accumulation of the analyte at the galinstan drop is made before the determination step, an amalgam formation seems to take place like it is generally known for mercury electrodes. In the context of these investigations the influence of different parameters on the voltammetric response, like accumulation potential, accumulation time and in the SWASV the influence of the frequency, were studied.

The voltammetric determination of drugs was concentrated on N-containing, organic compounds. Selected 1,4-benzodiazepines, like Chlordiazepoxid, Nitrazepam and diazepam with their reducible 4-5-azomethine-group, as well as other electroactive functional groups, as

the N-oxide in the chlordiazepoxide and the nitro-group in the nitrazepam and in the nitrofurantoin could be detected definitely. Phenazopyridine was used as test substance for the detection of the azo-group. Menadion, a representative of the 1,4-naphthochinones, could also be seized voltametrically with the galinstan electrode.

Additionally and for better characterisation of galinstan, ERDA, ICP-MS and laser ablation measurements were performed.

It can general be said that galinstan in form of the HGDE represents the first liquid electrode material after mercury, which can be used successfully in voltammetry. Due to the liquid state of aggregation of this non-toxic liquid metal electrode the electrode surface is simple to renew and highly reproducible. In comparison to mercury the electrode kinetics and the generally less sensitive measurements are unfavourable. Because of the high adhesive forces of galinstan at the surface of glass and plastic the development of a suitable electrode construction for easy drop formation with constant surface area did not succeed. Future prospects concerning slow kinetics of the electron transfer reaction could be eliminated by catalysis with an electron transfer mediator, e.g. the attachment of reversible redox mediators at the electrode surface like it is being practiced particularly with carbon electrodes.

A further optimization of the sensitivity of the measurements could be achieved e.g. by smaller drop sizes, in analogy to microelectrodes.

Galinstan in form of a dropping or a stationary drop electrode can make the use of mercury in the polarography and voltammetry considerably dispensable, especially since the replacement of mercury is an increasingly more urgent affair.

Apart from the employment concerning drug analysis it is possible to imagine local environmental analysis with mobile devices, since for the fast investigation on toxic metal ions the inverse voltammetry represents an established, recognized and indispensable method. Besides, the use of polarography and voltammetry with a galinstan electrode offers a valuable independent method for validating the correctness of frequently used analytic procedures, on the other hand a fast quantification without large sample preparation is possible.

5 Experimenteller Teil

5.1. Messplatz

Für die Ausführung der voltammetrischen Messungen wurden Metrohm-Messzellen (Artikelnr.: 6.1415.210) aus Quarzglas mit einem Probenvolumen von 20 ml eingesetzt. Eine Messzelle sollte demnach nicht zu groß sein, um lange Entlüftungszeiten und große Probenvolumina zu verhindern. In sie ragen Arbeits-, Referenz- und eine großflächige Gegenelektrode - im Sinne der Dreielektroden-Technik -, Schläuche zur Gasein- und Überleitung, sowie eine Rührvorrichtung aus Teflon hinein. Weitere Bauelemente sind:

- ein in analoger Technik gehaltener Potentiostat im VA Stand 747
- ein Stromverstärker
- je ein Digital-Analog (DAC) und Analog-Digital-Wandler (ADC)
- Steuerfunktionen für Gasventile und Rührung
- ein Interface mit Mikroprozessor
- ein Computer, hier ein VA Trace Analyzer 746

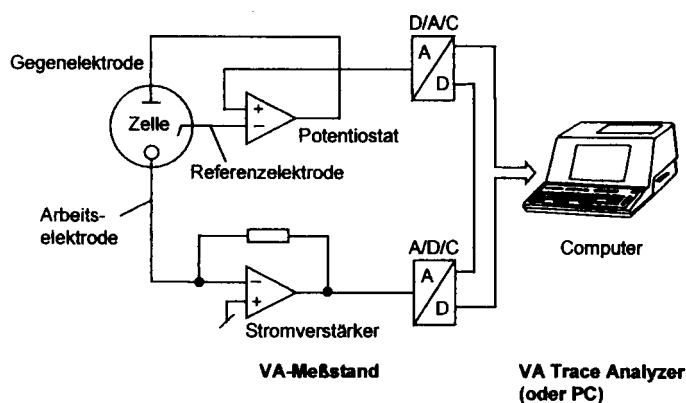


Abb. 108: Blockschaltbild für verschiedene voltammetrische bzw. polarographische Messtechniken des VA Trace Analyzers (Metrohm) [50]

Der Elektronik des Potentiostaten befindet sich hier direkt im VA-Stand, so dass Signalerfassung und Signalverstärkung unmittelbar am Messplatz erfolgen, was sich vorteilhaft auf das Signal-Rausch-Verhältnis auswirkt.

5.1.1. Elektroden

5.1.1.1. Arbeitselektrode

Die in der vorliegenden Arbeit erstmals verwendete flüssige Arbeitselektrode, die Galinstan-Elektrode, wurde wie folgt hergestellt. Ein beidseitig offenes Schmelzpunkt-Kapillarröhrchen mit einem Innendurchmesser von 1mm diente als Glaskapillare, die mit Hilfe einer Spritze mit der Legierung 1 cm hoch befüllt wurde. Am oberen Ende der Glaskapillare wurde ein dünner Kupferdraht eingeführt und in die Legierung eingetaucht. Der elektrische Kontakt zum VA Stand wurde durch Befestigung des Kupferdrahts mit Hilfe einer Krokodilklemme hergestellt. Diese Konstruktion diente als Galinstan-Arbeitselektrode, wobei die Elektrodenoberfläche ungefähr 1 mm^2 betrug. Für alle voltammetrischen Messungen wurde die hängende Galinstantropfenelektrode (HGDE: hanging galinstan drop electrode) verwendet.

5.1.1.2. Referenzelektrode

Die üblichen Referenzelektroden sind Elektroden zweiter Art. Sie bestehen aus einem Metall bzw. Metalldraht, der wegen des unmittelbaren Kontakts mit der Referenzlösung mit einer Metallhalogenid-Schicht überzogen ist. Es wurde hauptsächlich eine Silber/Silberchlorid-Elektrode (Metrohm 6.0726.100) in Double-Junction-Bauweise eingesetzt, da die früher alternativ verwendeten Kalomel-Elektroden ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) aufgrund der zusätzlichen unnötigen Quecksilberbelastung bei ihrer Verwendung zunehmend aus den Laboratorien entfernt werden. Die Ag/AgCl-Referenzelektrode steht durch eine mit 3 M KCl-Lösung gefüllte Elektrolytbrücke mit der Elektrolytlösung in Kontakt. Analysen- und Referenzlösung (3 M KCl) sind durch ein Keramik-Diaphragma ($\text{Ø} 3 \text{ mm}$) am unteren Ende der Elektrode voneinander getrennt. Hier ist darauf zu achten, dass das Diaphragma nicht durch Kristallisation des Kaliumchlorids verstopft wird und sich dadurch ein hoher Widerstand aufbaut, der die Strom-Spannungs-Kurven verfälscht. Kaliumchlorid wird bevorzugt als Referenzlösung eingesetzt, da die Beweglichkeit der Kaliumionen ($76.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) in

wässrigen Lösungen bei 25 °C ähnlich der von Chloridionen ($79.1 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ist. Ähnliche Beweglichkeiten gewährleisten ein relativ kleines Diffusionspotential. Das Elektrodenpotential der verwendeten Ag/AgCl (3 M KCl)-Referenzelektrode beträgt gemessen bei 25 °C gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE) + 0.208 V und bleibt auch bei Stromfluss unverändert. Die Referenzelektrode ist also unpolarisierbar. Alle in der Arbeit angegebenen Peakpotentiale beziehen sich auf das Potential dieser Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Die Referenzelektrode arbeitet in der hier verwendeten Dreielektrode-Technik praktisch stromlos. Sie dient zur Potentialeinstellung der Arbeitselektrode auf ihren Sollwert. Die anliegende Spannung zwischen Arbeits- und Hilfselektrode wird mit der Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode abgestimmt. Die früher verwendete Zweielektroden-Technik beanspruchte die Referenzelektrode als Gegenelektrode zur Arbeitselektrode. Bei dieser Konstruktion fand also ein Stromfluss zwischen Arbeits- und Referenzelektrode statt, wodurch der Ohmsche Spannungsabfall $i \cdot R$ nicht vollständig kompensiert wurde und es dadurch zu Verfälschungen bei der Registrierung von Strom-Spannungs-Kurven kam (verschobene Peak-, Halbstufenpotentiale, Peakverbreiterung). Moderne Polarographen, wie der VA Trace Analyzer 746, arbeiten deshalb in der Dreielektroden-Technik mit Potentiostaten, die die $i \cdot R$ -Korrektur übernehmen.

Die in der Arbeit verwendete Ag/AgCl (3 M KCl)-Referenzelektrode der Metrohm AG ist insgesamt 8.5 cm (Elektrodenschaft: 5.3 cm) lang und kann bei Temperaturen von 0-60 °C betrieben werden.

5.1.1.3. Hilfselektrode

Als Hilfs- bzw. Gegenelektrode wird ein Platin-Stab (Artikelnr.: 6.0343.000) eingesetzt. Alternativ kann ein Kohle-Stab verwendet werden. Die Hilfselektrode hat im Vergleich zur Arbeitselektrode eine wesentlich größere Fläche, die die Stromdichten klein hält. An ihr sollen keine elektrochemischen Reaktionen stattfinden. Finden sie doch statt, sollten sie den Messstrom nicht beeinflussen. Ferner darf die Hilfselektrode bei Stromfluss keine Substanzen, z.B. durch Elektrolyse bilden, die dann möglicherweise mit der Arbeitselektrode agieren. Ihre Aufgabe ist es, den durch die Arbeitselektrode fließenden Strom zu empfangen.

Die verwendete Pt-Hilfselektrode lässt sich in wässrigen Lösungen im Potentialbereich von -2 bis +2 V polarisieren. Laut Metrohm ist sie bei einem Durchmesser von 0.5 cm 8.6 cm (Pt-

Stab: 6.7 cm) lang und kann im Temperaturbereich von 0-80 °C eingesetzt werden. Die Fläche der Hilfselektrode beträgt ca. 10.72 cm² (Mantelfläche + Grundfläche).

5.1.2. Elektrolytlösungen

Hauptsächliche Aufgabe der Elektrolytlösung ist es, für die erforderliche Leitfähigkeit der Grundlösung zu sorgen und den Ohmschen Spannungsabfall zu minimieren. Dazu ist es nötig, Konzentrationen zwischen 0.1 und 1 mol/l zu wählen, mindestens aber in einem 100 bis 1000-fachen Überschuss zur Konzentration des Analyten zu arbeiten. Auch darf die Konzentration und somit die Viskosität der Elektrolytlösung nicht zu hoch sein, da sonst die Diffusion zur Elektrodenoberfläche beeinträchtigt wird.

Für voltammetrische Messungen eignen sich folgende Elektrolytlösungen:

- anorganische Salze, z.B. aus Li⁺, Na⁺, K⁺ und Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻
- Säuren und Basen, z.B. HCl, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, KOH, NaOH, NH₃
- Pufferlösungen, z.B. Acetat-, Borat-, Citrat-, Phosphatpuffer, mit denen gleichzeitig der pH-Wert der Lösung eingestellt wird

5.1.3. Sauerstoffentfernung

Es wurde ausschließlich in wässrigen Elektrolytlösungen gearbeitet und zur Herstellung der Lösungen tridestilliertes Wasser verwendet. Hier muss der gelöste Sauerstoff vor jeder voltammetrischen Messung entfernt werden, da er ebenfalls reduziert und der Grundstrom dadurch erhöht wird. Als Konsequenz verschlechtert sich die Empfindlichkeit der Messung. Die Konzentration des Sauerstoffs in wässriger Lösung kann bis zu 1 mmol l⁻¹ betragen und kann über die Zwischenstufe des Wasserstoffperoxids reduziert werden.

Das Peakpotential für die erste Stufe, die Bildung des Wasserstoffperoxids, liegt zwischen -0.1 und -0.3 V. Die weitere Reduktion findet, abhängig von der verwendeten Elektrolytlösung, bei Potentialen zwischen -0.9 und -1.3 V statt.

Die einfachste Methode den gelösten Sauerstoff zu entfernen besteht in der Austreibung durch ein inertes Gas, wie z.B. Stickstoff.

In der Arbeit wurde zum Entlüften hochreiner Stickstoff der Reinheit N 5 (99.999 %, Firma Praxair, Berlin) verwendet. Es wurde 10 min lang, bei aufeinanderfolgenden Messungen jeweils 1 min lang, Stickstoff in die Analysenlösung eingeleitet, der vorher mit Pyrogallol

5.3. Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien waren p.a. Qualität und wurden von den Firmen Merck (Darmstadt, D), Fagron (Barsbüttel, D), Ferak (Berlin, D), Fluka Chemie GmbH (Seelze, D), Riedel de Haën, Sigma Aldrich (Steinheim, D) und VEB Laborchemie Apolda bezogen. Wässrige Lösungen, wie Puffer und Leitelektrolyte, wurden mit tridestilliertem Wasser angesetzt.

- 25 %ige Ammoniak-Lösung Ferak
- Ammoniumacetat Merck
- Ammoniumchlorid VEB Laborchemie Apolda
- Ammoniumoxalat-Monohydrat Merck
- Antimonchlorid Merck
- basisches Bismutnitrat Merck
- Bleinitrat Merck
- Borsäure Merck
- Cadmiumacetat-Dihydrat Merck
- Chlordiazepoxid Sigma Aldrich
- Diazepam Fagron
- Dimethylformamid Merck
- Essigsäure 98% Merck
- Ethanol Fluka
- Ga-, In-, Sn- Einelement-Standardlösungen (1000 mg/l) Merck
- Ga-, In- Atomspektroskopie-Standardlösung (1000 mg/l) Fluka
- 3 M Kaliumchlorid-Lösung Metrohm
- Kaliumhydroxid Ferak
- Kaliumiodid Merck
- Kaliumnitrat Merck
- Kupfersulfat Merck
- Menadion (Vit. K₃) Sigma Aldrich
- Natriumacetat-Trihydrat Merck
- Natriumhydroxid Ferak
- Natriummonohydrogenphosphat VEB Laborchemie Apolda

• Natriumtetraborat-Decahydrat (Borax)	Merck
• Nitrazepam	Sigma Aldrich
• Nitrofurantoin	Sigma Aldrich
• Phenazopyridinhydrochlorid	Sigma Aldrich
• Phosphorsäure	Merck
• Pyrogallol	Fluka
• Quecksilbernitrat-Monohydrat	Merck
• 99.999 Vol% Stickstoff	Praxair
• Thalliumnitrat	Fluka
• Zinknitrat-Hexahydrat	Fluka
• Zinnchlorid	Merck
• Zitronensäure	Riedel de Haën

5.4. Puffer und Probelösungen

Die verwendeten Puffersysteme wurden nach Arzneibuchvorschrift (Eu.AB 2006) hergestellt. Es wurde stets Aqua tridest. zum Ansetzen der Pufferlösungen und zur Herstellung der Probelösungen benutzt. Die Probelösungen wurden so angesetzt, dass man durch Einpipettieren kleiner Volumina zwischen 0.1 und 2 ml auf eine Endkonzentration von 10^{-4} mol l⁻¹ in der Analysenlösung kam, da man dies als Standardkonzentration in der DPV wählte.

- Acetatpuffer pH 4.4

136 g Natriumacetat und 77 g Ammoniumacetat werden in Wasser zu 1000.0 ml gelöst. Die Lösung wird mit 250.0 ml Essigsäure 98 % gemischt.

- Acetatpuffer pH 4.6

5.4 g Natriumacetat werden in 50 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 2.4 g Essigsäure 98 % versetzt und mit Wasser zu 100.0 ml verdünnt. Der pH-Wert wird, falls erforderlich, eingestellt.

- Acetatpuffer pH 6.0

100 g Ammoniumacetat werden in 300 ml Wasser gelöst. Nach Zusatz von 4.1 ml Essigsäure 98 % wird der pH-Wert, falls erforderlich, mit Ammoniak-Lösung 25 % oder Essigsäure eingestellt. Die Lösung wird mit Wasser zu 500.0 ml verdünnt.

- Ammoniumchlorid-Pufferlösung pH= 10.0

5.4 g Ammoniumchlorid werden in 20 ml Wasser gelöst. Nach Zusatz von 35.0 ml Ammoniak-Lösung 25 % wird mit Wasser zu 100.0 ml verdünnt.

- Boratpuffer pH= 11.5

Nach Sørensen wird eine 1:1-Mischung aus einer 0.05 molaren Boratlösung aus Natriumtetraborat-Decahydrat (Borax) und einer 0.1 M NaOH-Lösung zur Herstellung des Puffers angesetzt und der pH-Wert geprüft.

- Britton-Robinson-Pufferlösung pH 3.0

Es werden jeweils 0.04 mol Essigsäure 98 % (2.29 ml), Phosphorsäure 85 % (2.31 ml) und Borsäure (2.47 g) vorgelegt und mit tridestilliertem Wasser zu 1000 ml verdünnt. Der pH-Wert wird mit 180 ml 0.2 molarer NaOH-Lösung auf 3.0 eingestellt.

- Oxalatpuffer pH= 2.0 und 4.0

Es wird eine 0.1 M Ammoniumoxalat-Lösung durch Lösen von 7.106 g Ammoniumoxalat-Monohydrat in 500 ml Wasser hergestellt und der pH-Wert mit 0.5 M H_2SO_4 eingestellt.

- Phosphat-Pufferlösung pH 3.0

0.7 ml Phosphorsäure 85 % werden mit 100 ml Wasser gemischt. Die Mischung wird mit Wasser zu 900 ml verdünnt und mit konzentrierter Natriumhydroxid-Lösung der pH-Wert auf 3.0 eingestellt. Die Lösung wird mit Wasser zu 1000 ml verdünnt.

- Phosphat-Pufferlösung pH 7.0

82.4 ml einer Lösung Natriummonohydrogenphosphat (71.5 g/l) und 17.6 ml einer Lösung von Zitronensäure (21 g/l) werden gemischt.

- Phosphat-Pufferlösung pH 8.6

Die Pufferlösung wird nach der selben Vorschrift wie für pH= 7.0 hergestellt, jedoch wird der pH-Wert mit konzentrierter Natriumhydroxid-Lösung auf 8.6 eingestellt.

- Cu^{2+} -Probelösung

Cu^{2+} -Ionen erhielt man durch Lösen von 13.1 mg Kupfersulfat [159.6] auf 10 ml tridestilliertes Wasser. Diese Stammlösung ($8.2 \cdot 10^{-3} \text{ M Cu}^{2+}$) wurde benutzt, um durch Pipetieren von 250 μl in 20 ml Acetatpuffer eine 10^{-4} M Lösung zu erhalten.

- Cd^{2+} -Probelösung

Cd^{2+} -Ionen erhielt man durch Lösen von 16.5 mg Cadmiumacetat Dihydrat [266.52] auf 10 ml tridestilliertes Wasser. Durch Pipetieren von 330 μl der Stammlösung ($6.2 \cdot 10^{-3} \text{ M Cd}^{2+}$) in 20 ml erhält man eine 10^{-4} molare Lösung.

- Pb^{2+} -Probelösung

Pb^{2+} -Ionen erhielt man durch Lösen von 15.5 mg Bleinitrat [331.21] auf 10 ml tridestilliertes Wasser. Durch Einpipettieren von 440 μl der Stammlösung ($4.68 \cdot 10^{-3} \text{ M Pb}^{2+}$) in 20 ml erhält man eine 10^{-4} molare Lösung.

- Sb^{3+} -Probelösung

Sb^{3+} -Ionen wurden erhalten durch Lösen von 26.7 mg Antimonchlorid [228.13] in 10 ml Ethanol, da es im Wasser hydrolyseempfindlich ist. Diese Stammlösung ($1.17 \cdot 10^{-2} \text{ M Sb}^{3+}$) wurde benutzt, um durch Einpipettieren von 200 μl in 20 ml Analysenlösung eine 10^{-4} molare Lösung zu erhalten.

- Bi^{3+} -Probelösung

Man erhielt Bi^{3+} -Ionen durch Lösen von 28 mg basischem Bismutnitrat [1461.99] in 10 ml schwach salpetersaurer Lösung. 0.86 ml dieser Stammlösung ($1.91 \cdot 10^{-3} \text{ M Bi}^{3+}$) werden in 20 ml einpipettiert, um eine $10^{-4} \text{ M Bi}^{3+}$ -Lösung zu erhalten.

- Tl^{+} -Probelösung

Tl^{+} -Ionen erhielt man durch Lösen von 50.3 mg Thalliumnitrat [266.38] in 10 ml tridestilliertem Wasser. 110 μl dieser Stammlösung ($1.89 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ Tl}^{+}$) wurden in 20 ml einpipettiert, um eine 10^{-4} molare Lösung zu erhalten.

- In³⁺-Probelösung

Bei In war eine kommerziell erhältliche Standardlösung verfügbar, die bei In eine Konzentration von $8.71 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ hatte. Die Standardlösung besteht aus Indiumnitrat in HNO₃. Durch Einpipettieren von 233 µl in 20 ml erhielt man eine 10⁻⁴ molare Lösung.

- Sn²⁺-Probelösung

Um Sn²⁺-Ionen zu erhalten, wurden 21 mg Zinnchlorid [189.61] in 10 ml 0.05 molarer HCl gelöst. Die Stammlösung ($1.1 \cdot 10^{-2} \text{ M Sn}^{2+}$) wurde benutzt, um durch Einpipettieren von 190 µl in 20 ml Analysenlösung eine 10⁻⁴ molare Lösung zu erhalten.

- Hg²⁺-Probelösung

Hg²⁺-Ionen erhielt man durch Lösen von 80.3 mg Quecksilbernitrats-Monohydrat [342.62] in 10 ml tridestilliertem Wasser. Diese Stammlösung enthielt $2.3 \cdot 10^{-2} \text{ M Hg}^{2+}$. Zusätzlich wurde eine 0.1 molare KI-Lösung angesetzt und 100 µl dieser Lösung in 30 ml einpipettiert, so dass letztendlich $3.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ KI vorhanden waren, die maximal $8.25 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$ zu binden vermochten.

- Chlordiazepoxid-Probelösung

Da die freie Base verwendet wurde, musste in salzsaurer Lösung angesetzt werden. Hierfür wurden 50 mg Chlordiazepoxid [299.8] in 10 ml 0.1 molarer HCl gelöst. Diese Stammlösung ($1.6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) wurde benutzt, um durch Einpipettieren von 125 µl in 20 ml eine 10⁻⁴ molare Lösung zu erhalten.

- Nitrazepam-Probelösung

9.5 mg Nitrazepam [281.3] wurden in 10 ml Ethanol gelöst und 610 µl dieser Stammlösung ($3.38 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) in 20 ml einpipettiert, um eine 10⁻⁴ molare Lösung zu erhalten.

- Diazepam-Probelösung

12 mg Diazepam [284.7] wurden in 10 ml Ethanol gelöst. Aus dieser Stammlösung ($4.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) wurden 0.5 ml entnommen und in 20 ml einpipettiert, um eine 10⁻⁴ molare Lösung zu erhalten.

- Nitrofurantoin-Probeklösung

13 mg Nitrofurantoin [238.16] wurden entweder in 50 ml eines 1:1 Gemisches aus Aceton und tridestilliertem Wasser oder in 10 % DMF gelöst. Aus dieser Stammlösung ($1.09 \cdot 10^{-3}$ M) wurden 2 ml zur Herstellung einer 10^{-4} molaren Lösung entnommen und in 20 ml einpipettiert.

- Phenazopyridin-Probeklösung

18 mg Phenazopyridinhydrochlorid [249.7] wurden in 50 ml tridest. Wasser gelöst und 1.5 ml dieser Stammlösung ($1.44 \cdot 10^{-3}$ M) in 20 ml einpipettiert, um eine 10^{-4} molare Lösung zu erhalten.

- Menadion-Probeklösung

11.1 mg Menadion [172.2] wurden in 10 ml Ethanol gelöst. Die Stammlösung ($6.45 \cdot 10^{-3}$ M) wurde benutzt, um durch Einpipettieren von 135 μ l in 20 ml eine 10^{-4} molare Lösung zu erhalten.

5.5. Experimentelle Parameter

Im Folgenden sind die experimentellen Parameter genannt, die in den einzelnen Versuchen gewählt worden sind. Sind Spannen angegeben, werden sie im konkreten Fall am Beispiel eingegrenzt. Elektrodenart und Rührgeschwindigkeit sind immer gleich und werden nur in der ersten Methode angegeben.

5.5.1. Voltammetrische Methoden

5.5.1.1. Differentielle Puls-Voltammetrie

Elektrodenart:	HMDE
Rührgeschwindigkeit (rot.speed):	2000 U min ⁻¹
Spannungsamplitude (U.ampl.):	-10 mV
Spannungsmessung (U.meas.):	150 mV
Messzeit (t. meas.):	5 ms
Pulszeit (t.pulse):	60 ms
Tropfzeit (t.step):	1.00 s
Ruhezeit (NOP):	10 s
Startpotential (U.start):	150 mV
Endpotential (U.end):	-1050 mV
Spannungsschritt (U.step):	10 mV
Vorschubgeschwindigkeit (sweep rate):	10 mV s ⁻¹

5.5.1.2. Square Wave Voltammetrie

Spannungsamplitude (U.ampl.):	20 mV
Spannungsmessung (U.meas.):	150 mV
Messzeit (t. meas.):	2 ms
Tropfzeit (t.step):	1.00 s
Startpotential (U.start):	150 mV
Endpotential (U.end):	-950 mV
Modulationsfrequenz (Modul.freq.):	50 Hz
Vorbereitende Cyclen (Prep.cycles):	0
Messcyclen (meas.cycles):	4
Spannungsschritt (U.step):	10 mV
Vorschubgeschwindigkeit (sweep rate):	10 mV s ⁻¹

5.5.1.3. Cyclische Voltammetrie

Strombereich (I.range):	14 μA
Startpotential (U.start):	-400 mV
Endpotential (U.end):	-950 mV
jeweils:	
Spannungsschritt (U.step):	1 mV
Tropfzeit (t.step):	0.10 s
Vorschubgeschwindigkeit (sweep rate):	10 mV s ⁻¹
oder:	
Spannungsschritt (U.step):	10 mV
Tropfzeit (t.step):	0.10 s
Vorschubgeschwindigkeit (sweep rate):	100 mV s ⁻¹

5.5.1.4. Wechselstromvoltammetrie (AC1-Modus)

Spannungsamplitude (U.ampl.):	-20 mV
Tropfzeit (t.step):	1.00 s
Phasenwinkel (Ph.angle)	0°-360°
Spannungsmessung (U.meas.):	200 mV
Startpotential (U.start):	150 mV
Endpotential (U.end):	-1050 mV
Modulationsfrequenz (Modul.freq.):	50 Hz
Vorbereitende Cyclen (Prep.cycles):	0
Messcyclen (meas.cycles):	2
Spannungsschritt (U.step):	10 mV
Vorschubgeschwindigkeit (sweep rate):	10 mV s ⁻¹

5.5.1.5. Anodische Stripping-Voltammetrie

DPASV:

Spannungsamplitude (U.ampl.):	10 mV
Tropfzeit (t.step):	1.00 s
Spannungsmessung (U.meas.):	-900 mV

Messzeit (t. meas.):	5 ms
Pulszeit (t.pulse):	60 ms
Ruhezeit (NOP):	10 s
Anreicherungsdauer (t.acc):	0-900 s
Startpotential (U.start):	-900 mV
Endpotential (U.end):	-400 mV
Standby-Potential (U.standby):	--- mV
Spannungsschritt (U.step):	6 mV
Vorschubgeschwindigkeit (sweep rate):	6 mV s ⁻¹

SWASV:

Spannungsamplitude (U.ampl.):	10 mV
Spannungsmessung (U.meas.):	-900 mV
Messzeit (t. meas.):	5 ms
Tropfzeit (t.step):	1.00 s
Anreicherungsdauer (t.acc):	0-900 s
Startpotential (U.start):	-900 mV
Endpotential (U.end):	-400 mV
Standby-Potential (U.standby):	--- mV
Modulationsfrequenz (Modul.freq.):	50 Hz
Vorbereitende Cyclen (Prep.cycles):	0
Messcyclen (meas.cycles):	4
Spannungsschritt (U.step):	6 mV
Vorschubgeschwindigkeit (sweep rate):	6 mV s ⁻¹

5.5.2. ERDA

Probengröße:	1 x 1 cm
Probenschleuse:	6 Proben je Targetleiter
Streuwinkel:	$\phi = 58^\circ$ für kurzes Flugzeitleleskop, 15-45° für langes Flugzeitleleskop
HL-Detektor:	72 mm x 60 mm, 24 Streifen je 3 mm breit
Detektoröffnung:	$\Delta\phi = \pm 1.45^\circ$
Raumwinkel:	$\Delta\Omega = 2.1 \text{ ms}$

Flugstrecke:	d= 1222 mm
Zeitauflösung:	$\Delta t = 150$ ps
Analysestrahl:	350 MeV $^{197}\text{Au}^{26+}$, ca. 0.3 TnA
Messzeit:	10-100 min
Empfindlichkeit:	einige ppm für H und schwere Elemente, maximal 10 ppm für alle anderen, abhängig von der Probenstruktur
Tiefenauflösung:	ca. 10 nm im oberflächennahen Bereich, mit zunehmender Tiefe schlechter
max. Analysentiefe:	ca. 2 μm , abhängig vom Material

5.5.3. ICP-MS

ELAN 6000, Perkin Elmer:

Ionenquelle:	induktiv gekoppeltes Ar-Plasma
Quadrupol:	4 Stäbe, je 20 cm lang, goldbeschichteter Keramikquadrupol
Detektor:	DDEM: dual stage discrete dimode electron multiplier
Zerstäuber:	Sprühkammersystem, 1.05 l/min
Vakuum:	2 Turbomolekularpumpen, $1.94 \cdot 10^{-5}$ Torr
ICP-RF-Leistung:	1000 W
Plasmagas (flow rate):	15 l/min Ar
Hilfsgas (flow rate):	1.6 l/min Ar
Zerstäubergas (flow rate):	1.0 l/min
Probenpräparation:	0.015-0.03 g Probe in 2 ml konz. HCl gelöst
Verdünnung:	1:1000
Kalibrierung:	Einelement-Standardlösungen der Firma Merck

5.5.4. LA-ICP-MS

Laser sampler 320, Perkin Elmer:

Laser:	Nd:YAG-Laser
Wellenlänge:	1064 nm
Pulslänge:	10 ns

Betriebsart:	free running
Energie pro Schuss:	44 J
Frequenz pro Schuss:	1 Hz, 10 Schuss pro Krater
Scan speed:	10µm/s
Spot size:	300 µm
Probe:	12 Reihen à 12 Krater
Abstand zwischen den Kratern:	520 µm
Fokussierung:	1-2 mm über der Probe
Isotope:	Ga ⁶⁹ , Ga ⁷¹ , In ¹¹³ , In ¹¹⁵ , Sn ¹¹⁶ , Sn ¹¹⁸ , Sn ¹¹⁹ , Sn ¹²⁰

6 Literaturverzeichnis

- [1] Irving H, Freiser H, West, T (1978) International Union of Pure and Applied Chemistry, Compendium of analytical nomenclature, Pergamon Press, Oxford.
- [2] Heyrovský J, Kuta J (1966) Principles of Polarography, Academic Press, New York.
- [3] Wang J (1994) Analytical electrochemistry, VCH Publishers, New York.
- [4] Boussemart M, van den Berg CMG, Ghaddaf M (1992) The Determination of the Chromium Speciation in Sea Water using Catalytic Cathodic Stripping Voltammetry, Anal Chim Acta, 262, 103-115.
- [5] Costa M (1997) Toxicity and carcinogenicity of cr(IV) in animal models and humans, Crit Rev Toxicol, 27, 431-432.
- [6] Florence TM (1972) Is Polarography dead?, Proc Roy Australian Chem Inst, 39,211-218.
- [7] Heyrovsky J (1960) Polarographisches Praktikum, Springer Verlag, Berlin
- [8] Zuman P (2000) Role of Mercury Electrodes in Contemporary Analytical Chemistry, Electroanalysis 12, 1187-1194.
- [9] UNEP (2002) Global Mercury Assesment, December 2002, Summary, Absätze 11-14, <http://www.chem.unep.ch/MERCURY/PROGRESS.htm>, 23. Mai 2007
- [10] European Commission SEC (2005) 101 Communication from the Commission to the Council and the European Parliament on Community Strategy concerning Mercury Extended Impact Assesment (COM (2005) final) 28.01.2005
- [11] Maxson P (2006) Mercury Flows and Safe Storage of Surplus Mercury, Concorde Sprl. For EU Commission, DG Environment, August 2006, http://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/pdf/hg_flows_safe_storage.pdf

- [12] Parker RE, Adams RN (1956) Voltammetry with solid electrodes, *Anal Chem* 28, 828-832.
- [13] Wang J, Lin MS (1988) In Situ Electrochemical Renewal of Glassy Carbon Electrodes, *Anal Chem* 60, 499-502.
- [14] Banks CE, Compton RG (2006) New electrodes for old: from carbon nanotubes to edge plane pyrolytic graphite, *Analyst* 131, 15-21.
- [15] McCreery RL (1991) Carbon Electrodes: Structural Effects on Electron Transfer Kinetics in: *Electroanalytical Chemistry*, Bard AJ (Ed.), Marcel Dekker, New York
- [16] Weilandt B (1987) Untersuchung von Elektroden auf Kohlenstoffbasis. Charakterisierung und Optimierung der Oberfläche, Dissertation, Marburg
- [17] Zuman P (2001) Electroanalysis with a Dropping Mercury Electrode: Jaroslav Heyrovský's Contribution to Electrochemistry, *Crit Rev Anal Chem* 31, 281-289.
- [18] Heyrovský J (1922) Electrolysa so rtufovou kapkovou katkoudou, *J Chem Listy* 16, 256-264.
- [19] www.jh-inst.cas.cz/history/polarogr.html, 24. August 2006
- [20] Heyrovský J, Shikata M (1925) *Rec Trav Chim Pays-Bas*, 44, 496
- [21] Helmholtz H von (1879) Studien über elektrochemische Grenzschichten, *Ann Physik und Chemie* 7, 337
- [22] Torrie GM, Valteau JP (1982) Electrical Double Layers.4. Limitations of the Gouy-Chapman Theory, *J Phys Chem* 86, 3251-3257.
- [23] Stern O, (1924) Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht, *Z Elektrochem*, 30, 508-516.
- [24] Hamann CH, Vielstich W *Elektrochemie*, Wiley VCH, 3. Auflage (Weinheim), 1998

- [25] Barker GC (1958) Square wave polarography and some related techniques, *Anal Chim Acta*, 18:118-131.
- [26] Barker GC (1959) *Fres J Anal Chem*, 165, 442
- [27] Barker GC, Gardner AW (1960) Pulse polarography, *Z Anal Chem*, 173, 79-83.
- [28] Parry EP, Osteryoung RA (1965) Evaluation of Analytical Pulse Polarography, *Anal Chem*, 37, 1634-1637.
- [29] Barker GC, Jenkins IL (1952) Square-wave polarography, *Analyst*, 77, 685-696.
- [30] Osteryoung JG, Osteryoung RA (1985) Square wave Voltammetry, *Anal Chem*, 57, 101A-110A.
- [31] Zachowski EJ, Wojciechowski M, Osteryoung JG (1986) The analytical application of square-wave voltammetry, *Anal Chim Acta*, 183, 47-57.
- [32] Heinze J (1984) Cyclovoltammetrie – die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers *Angew Chem*, 96, 823-840.
- [33] Gosser DK (1993) *Cyclic Voltammetry – Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VCH, New York.
- [34] Breyer B, Gutmann F (1946) Reversible electrode reactions in alternating fields, *Trans Faraday Soc*, 42, 645-654.
- [35] Breyer B, Bauer HH (1963) *Alternating Current Polarography and Tensammetry*, Interscience, New York.
- [36] Smith DE (1971) *Recent Developments in Alternating Current Polarography and Tensammetry*, John Wiley & Sons, New York.

- [37] Sluyters JH, Breukel JSMC, Sluyters-Rehbach M (1971) A.c. polarography with superimposed triangular voltage; An alternative way for eliminating the capacity current, *J Electroanal Chem*, 31, 201-210.
- [38] Zbinden C (1931) *Bull Soc Chim Biol* 13, 35
- [39] De Mars RD, Shain I (1957) Anodic Stripping Voltammetry Using the Hanging Mercury Drop Electrode, *Anal Chem*, 29, 1825-1827.
- [40] Mamantov G, Papoff P, Delahay P (1957) Anodic Stripping Voltammetry with Mercury Electrodes – Potential-step and Current-step Methods, *J Am Chem Soc*, 79, 4034-4040.
- [41] Colovos G, Wilson GS, Moyers JL (1974) Simultaneous determination of bromide and chloride using cathodic stripping voltammetry, *Anal Chem*, 46, 1051-1054.
- [42] Wang J, Luo DB, Farias PAM, Mahmoud JS (1985) Adsorptive stripping voltammetry of riboflavin and other flavin analogs at the static mercury drop electrode, *Anal Chem*, 57, 158-162.
- [43] Xu G, O’Dea JJ, Mahoney LA, Osteryoung JG (1994) Adsorptive square wave stripping voltammetry for determination of azobenzene at trace levels, *Anal Chem*, 66, 808-812.
- [44] Müller RH, Petras JF (1938) A Rapid Method for Traces of Metals by the Dropping Mercury Electrode, *J Am Chem Soc* 60, 2990-2993.
- [45] Lingane JJ, Kolthoff IM (1939) Fundamental Studies with the Dropping Mercury Electrode. I. The Ilkovic Equation of Polarographic Diffusion Currents, *J Am Chem Soc* 61, 825-834.
- [46] Kemula W, Kublik K (1958) *Z Anal Chim Acta* 18, 81-82
- [47] Peterson WM (1979) *Am Lab (Fairfield Conn)* 11, 69-78

- [48] Henze G (2001) Polarographie und Voltammetrie – Grundlagen und analytische Praxis, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- [49] Anderson JE, Bond AM, Jones RD (1981) Differential pulse polarography at the static mercury drop electrode, *Anal Chem* 53, 1016-1020.
- [50] Henze G (2003), Einführung in die Polarographie und Voltammetrie, Metrohm-Monographie, Herisau, Schweiz
- [51] Copeland TR, Christie JH, Skogerboe RK, Osteryoung RA (1973) Effect of supporting electrolyte concentration in pulsed stripping voltammetry at the film mercury electrode, *Anal Chem* 45, 995-996.
- [52] Moros SA (1962) Mercury-Film Electrode for Precision Voltammetry, *Anal Chem* 34, 1584-1587.
- [53] Yosypchuk B, Novotny L (2002) Nontoxic Electrodes of Solid Amalgams, *Crit Rev Anal Chem* 32, 141-151.
- [54] Murray RW in *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 13 (Bard AJ (ed.)), Marcel Dekker, New York, 1984
- [55] Vasakua A (1991) *Electroanalysis* 3, 247
- [56] Kowalski Z, Migdalski J (1992) Stripping analysis on controlled-growth mercury drop electrode, *Electroanalysis* 4, 915-919.
- [57] Watson DM, Dwyer DJ, Andle JC, Bruce AE, Bruce MRM (1999) Stripping Analysis of Mercury using Gold Electrodes: Irreversible Adsorption of Mercury, *Anal Chem* 71, 3181-3186.
- [58] Brand M, Eshkenazi I, Kirowa-Eisner E (1997) The Silver Electrode in Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry. Determination of Pb^{2+} without Removal of Oxygen, *Anal Chem* 69, 4660-4664.

- [59] Pajkossy T, Kibler LA, Kolb DM (2002) Voltammetry and impedance measurements of Ir(111) electrodes in aqueous solutions, *J electroanal chem.* 582, 69-75.
- [60] Adhoum N, Monser L, Toumi M, Boujlel K (2000) Determination of naproxen in pharmaceuticals by differential pulse voltammetry at a platinum electrode, *Anal chim acta* 495, 69-75.
- [61] Adams RN (1969) *Electrochemistry at solid electrodes*, Marcel Dekker
- [62] Yamada S, Sato H (1962) Some Physical Properties of Glassy Carbon, *Nature* 193, 261-262.
- [63] Adams RN (1958) Carbon Paste Electrodes, *Anal Chem* 30, 1576-1576.
- [64] Surmann JP, Wenders G (1993) Pyrolytic carbon film electrodes, preparation and properties, *Fres Z Anal Chem* 346, 914-918.
- [65] Surmann JP, Wenders G (1996) Pyrolytic carbon film electrodes 2. Voltammetric properties, *Fres J Anal Chem* 354, 296-298.
- [66] Edmonds T (1985) Electroanalytical applications of carbon fibre electrodes, *Anal Chim Acta* 175, 1-22.
- [67] van der Linden WE, Dieker JW (1980) Glassy carbon as electrode material in electroanalytical chemistry, *Anal Chim Acta* 119, 1-24.
- [68] Bokros JC (1977) Carbon Biomedical Devices, *Carbon*, 15, 355-371.
- [69] Olson C, Adams RN (1960) Carbon paste electrodes application to anodic voltammetry, *Anal Chim Acta* 22, 582-589.
- [70] Urbaniczky C, Lundstrom K (1984) Voltammetric studies on carbon paste electrodes, *J Electroanal Chem* 176, 169-182.

- [71] Kalcher K, Kauffmann JM, Wang J, Svancara L, Vytras K, Neuhold C, Yang Z (1995) Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis: A review with particular emphasis on the period 1990-1993, *Electroanalysis*, 7, 5-22.
- [72] Wang J, Deshmukh BK, Bonakdar M (1985) Solvent extraction studies with carbon paste electrodes, *J electroanal chem*, 194, 339-353.
- [73] Rice M, Galus Z, Adams RN (1983) Graphite paste electrodes, *J Electroanal Chem* 143, 89-102.
- [74] Marcoux LS, Prater KG, Prater BG, Adams RN (1965) A Nonaqueous Carbon Paste Electrode, *Anal Chem*, 37, 1446-1447.
- [75] Wang J, Lu J, Hocevar S, Farias P, Ogorevc B (2000) Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry, *Anal Chem* 72, 3218-3222.
- [76] Krolicka A, Paulinkaite R, Svancara I, Metelka R, Bobrowski A, Norkus E, Kalcher K, Vytras K (2002) Bismuth-film-plated carbon paste electrodes, *Eletrochem Commun* 4, 193-196.
- [77] Vytras K, Svancara I, Metelka R (2002) A Novelty in Potentiometric Stripping Analysis: Total Replacement of Mercury by Bismuth, *Electroanalysis* 14, 1359-1364.
- [78] Charalambous A, Economou A (2005) A study on the utility of bismuth-film electrodes for the determination of In(III) in the presence of Pb(II) and Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry, *Anal Chim Acta* 547, 53-58.
- [79] Krueger J, Winkler P, Luderitz E, Luek M (1978) Bismuth Alloys and Bismuth Compounds, in: *Ullman's Encyclopedia of Industrial Technology*, Grayson M (ed.) Vol. 3, Wiley, New York
- [80] Krolicka A, Bobrowski A, Kalcher K, Mocak J, Svancara I, Vytras K (2003) Study on Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry of Trace Cobalt at Bismuth Film Electrodes, *Electroanalysis* 15, 1859-1863.

- [81] Morfobos M, Economou A, Voulgaropoulos A (2004) Simultaneous determination of nickel(II) and cobalt(II) by square wave adsorptive stripping voltammetry on a rotating-disc bismuth-film electrode, *Anal Chim Acta* 519, 57-64.
- [82] Arrigan DWM (1994) Voltammetric determination of trace metals and organics after accumulation at modified electrodes, *Analyst* 119, 1953-1966.
- [83] Luo X, Killard AJ, Morrin A, Smyth MR (2007) In-situ electropolymerised silica-polyaniline core-shell structures: Electrode modification and enzyme biosensor enhancement, *Electrochim Acta* 52, 1865-1870.
- [84] Wang J (1991) Modified electrodes for electrochemical sensors, *Electroanalysis* 3, 255-259.
- [85] Ohsaka T, Hirokawa T, Miyamoto H, Oyama N (1987) Permselectivity of films prepared by electropolymerisation of 2,6-dimethylphenol, *Anal Chem* 59, 1758-1761.
- [86] Christensen MK, Hoyer B (2000) Comparative Study of Conventional and Cellulose Acetate-Coated Mercury Film Electrodes for Speciation of Lead in the Presence of Humic Acid, *Electroanalysis* 12, 35-38.
- [87] Sasso RV, Pierce RJ, Walla R, Yacynnych AM (1990) Electropolymerized 1,2-diaminobenzene as a means to prevent interferences and fouling and to stabilize immobilized enzyme in electrochemical biosensors, *Anal Chem* 62, 1111-1117.
- [88] Wang J, Lu Z (1990) Highly stable phospholipid/ cholesterol electrode coatings for amperometric monitoring of hydrophobic substances in flowing streams, *Anal Chem* 62, 826-829.
- [89] Albery WJ, Hitchman M (1971) *Ring-Disk Electrodes*, Clarendon Press, Oxford
- [90] Bruckenstein S, Miller B (1977) Unraveling reactions with rotating electrodes, *Acc Chem Res* 10, 54-61.

- [91] Levich B (1942) *Electrochemistry, hydrodynamic of RDE*, Acta Phys-Chim USRR, 17, 257
- [92] Galus Z, Olson C, Lee HY, Adams RN (1962) *Rotating Disc Electrodes*, Anal Chem 62, 164-166.
- [93] Endo K, Katayama Y, Miura T (2005) *A rotating disc electrode study on the ammonia oxidation*, Electrochim Acta 50, 2181-2185.
- [94] Wightman RM (1981) Anal Chem 53, 1125A
- [95] Fleischmann M, Pons S, Rolison DR in: *Ultramicroelectrodes*, Schmidt HH (Ed.), Datatech Systems, Inc. Morganton, 1987
- [96] Swan PN, Dissertation, University of Southampton, 1980
- [97] Fleischmann M, Lasserre F, Robinson J (1984) *The application of microelectrodes to the study of homogeneous processes coupled to electrode reactions*, J electroanal chem 177, 97-127.
- [98] Howell JO, Goncalves J, Amatore C, Klasinc L, Kochi J, Wightman RM (1984) *Electron transfer from aromatic hydrocarbons and their pi-complexes with metals. Comparison of the standard oxidation potentials and vertical ionisation potentials*, J Am Chem Soc 106, 3968-3976.
- [99] Montenegro MI, Pletcher D (1986) *The determination of the kinetics of electron transfer using fast sweep cyclic voltammetry at microdisc electrodes*, J Electroanal Chem 200, 371-374.
- [100] Imbeaux JC, Saveant JM (1970) *Linear sweep voltammetry. Effect of uncompensated cell resistance and double layer charging on polarization curves*, J Electroanal Chem 28, 325-338.
- [101] Bond AM, Man TF (1987) Electrochim Acta 32, 863

- [102] Cooper JB, Bond AM (1991) Microelectrode studies in the absence of deliberately added supporting electrolyte: solvent dependence for a neutral and singly charged species, *J Electroanal Chem* 315, 143-160.
- [103] Choroghchian J, Sarfarazi F, Dibble T, Cassidy J, Smith JJ, Russel A, Dunmore G, Fleischmann M, Pons S (1986) Electrochemistry in the gas phase. Use of ultramicroelectrodes for the analysis of electroactive species in gas mixtures, *Anal Chem* 58, 2278-2282.
- [104] Bond AM, Fleischmann M, Robinson J (1984) *J Electroanal Chem* 180, 257-?
- [105] Bond AM, Svestka M (1991) Changes in the iron(III)/iron(II) redox process at a gold microelectrode in liquid and frozen low temperature perchloric and sulfuric acid electrolyte media, *J Electroanal Chem* 301, 139-154.
- [106] Baumgärtl H in: *Clinical Oxygen Measurement*, Ehrly AM, Hauss J, Huch R (eds.) (1987), Springer Verlag, Heidelberg, 17-42
- [107] Wightman RM, Strope E, Plotsky PM, Adams RN (1976) Monitoring of transmitter metabolites by voltammetry in cerebrospinal fluid following neural pathway stimulation, *Nature* 262, 145-146.
- [108] Lingane PJ (1964) Chronopotentiometry and Chronoamperometry with Unshielded Planar Electrodes, *Anal Chem* 36, 1723-1726.
- [109] MacFarlane DR, Wong DKY (1985) *J Electroanal Chem* 185, 197?
- [110] Wehmeyer KR, Deakin MR, Wightman RM (1985) Electroanalytical properties of band electrodes of submicrometer width, *Anal Chem* 57, 1913-1916.
- [111] Wehmeyer KR, Wightman RM (1985) Cyclic voltammetry and anodic stripping voltammetry with mercury ultramicroelectrodes, *Anal Chem* 57, 1989-1993.

- [112] Ponchon JL, Cespuglio R, Gonon F, Jouvét M, Pujol JF (1979) Normal pulse polarography with carbon fiber electrodes and in vivo determination of catecholamines, *Anal Chem* 51, 1483-1486.
- [113] Kovach PM, Candill WL, Peters DG, Wightman RM (1985) *J Electroanal Chem* 185, 285?
- [114] Gueshi T, Tokuda K, Matsuda H (1978) Voltammetry at partially covered electrodes, *J Electroanal Chem* 89, 247-260.
- [115] Fa. Ecossensor
- [116] Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (« MAK-Werte-Kommission »), Mitteilung 36 (01.07.2000), MAK- und BAT-Werte-Liste 2000 – Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstoff-Toleranzwerte
- [117] von Burg R, Greenwood MR, Quecksilber in: Merian E (Ed.) *Metalle in der Umwelt*, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, 511-539.
- [118] Falbe J, Regritz M (1992) *Römpp Chemie Lexikon*, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- [119] Holleman AF, Wiberg E (1995) *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York
- [120] Marquard H (1994) *Lehrbuch der Toxikologie*, BI Wissenschaftsverlag Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich
- [121] Hua MS, Huang CC, Yang YJ (1996) Chronic elemental mercury intoxication: neurophysiological follow-up case study, *Brain Injury*, 10, 377-384.
- [122] Slemr F, Langer E (1992) Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean, *Nature* 335, 434-437.

- [123] Mason RP, Fitzgerald WF (1993) The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean, *Deep Sea Res* 40, 1897-1924.
- [124] Kaim W, Schwederski B (2005) *Bioanorganische Chemie: Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*, 4. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden
- [125] Mason RP, Morel FMM, Hemond HF (1995) The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters, *Water, Air and Soil Pollution* 80:775-787.
- [126] Thayer JS, Brinckman FE (1982) The biological methylation of metals and metalloids, *Adv Organom Chem* 20, 313-357.
- [127] Sellers P, Kelly CA, Rudd JWM, MacHutchon AR (1996) Photodegradation of methylmercury in lakes, *Nature* 380, 694-697.
- [128] Craig PJ (1996) *Organometallic Compounds in the Environment*, Longman Harlow
- [129] Clarkson TW, Hamada R, Amin-Zaki L (1984) *Mercury: Changing Metal Cycles and Human Health*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 285-309
- [130] Takizawa Y (1979) Epidemiology of mercury poisoning in: Nriagu JO (Ed.), *The biochemistry of mercury in the environment*, Elsevier, North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, New York, Oxford, 325-365.
- [131] Bakir F, Al-Shahristani H, Al-Rawi NY, Khadouri A, Al-Mufti AW (1976) Indirect sources of mercury poisoning in the Iraqi epidemic, *Bull World Health Organ*, 53, 129-132.
- [132] Bundesverordnung zur Pflanzenschutzanwendung vom 27.07.1988, BGBl.I, 1196
- [133] Eccles CU, Annau Z (1987) *The toxicity of methyl mercury*, Johns Hopkins University Press.

- [134] Elschenbroich C, Salzer A (1990) Organometallchemie, Teubner Studienbücher, Stuttgart, 71-73
- [135] Thayer JS (1988) Organometallic chemistry – an overview, VCH-Verlag, Weinheim
- [136] Yoneda S, Suzuki T (1997) Toxicology and Applied Pharmacology 143, 274-280.
- [137] Spangler WJ, Spiragelli JL, Rose JM, Miller HM (1973) Methylmercury: Bacterial Degradation in Lake Sediments, Science 180, 192-193.
- [138] Vasil'ev TV, Vinokurov IN, Toporovskii LM (1975) Use of grey mercury ointment on the emulsion base in dermato-venereological practice, Vestn Dermatol Venerol, 5, 81-83.
- [139] De Bont B, Lauwerys R, Govaerts H, Moulin D (1986) Yellow mercuric oxide ointment and mercury intoxication, Eur J Pediatr, 145, 217-218.
- [140] Pelclová D, Lukás E, Urban P, Preiss J, Rysáva R, Lebenhart P, Okrouhlík B, Fenclová Z, Lebedová J, Stejskalová A, Ridzon P (2002) Mercury intoxication from skin ointment containing mercuric ammonium chloride, Int Arch Occup Environ Health, 75, 54-59.
- [141] Bass AD (1939) An experimental comparison of certain "skin-sterilising" agents, J Pharmacol Exp Ther, 66, 279-288.
- [142] Magos L, Mercury in: Seiler HG, Siegel H (eds.) (1988) Handbook of Toxicity of Inorganic Compounds, Marcel Dekker, New York, 419-436
- [143] Totsi A, Totsi G (1988) Thiomerosal: a hidden allergen in ophthalmology, Contact Dermatitis, 18, 268-273.
- [144] The European Agency for the Evaluation of Medicinal Products, Points to consider on the reduction, elimination or substitution of thiomersal in vaccines, Committee for Proprietary Medicinal Products (CPMP), London, 26 April 2001

- [145] Bigham M, Copes R (2005) Thiomersal in Vaccines: Balancing the Risk of Adverse Effects with the Risk of Vaccine-Preventable Disease, *Drug Safety* 28, 89-101.
- [146] www.geratherm.de
- [147] Speckbrock G, Kamitz S, Alt M, Schmitt H (1994) PCT, Internationales Aktenzeichen PCT/DE93/00736
- [148] Möllencamp H, Huntemann H, Jansen W (1999) Oszillationserscheinungen an einer bei Raumtemperatur flüssigen Galliumlegierung, *Monatshefte für Chemie* 130, 741-751.
- [149] Karlsson M, Nolkrantz K, Davidson MJ, Strömbberg A, Ryttsen F, Akerman B, Orwar O (2000) Electroinjection of Colloid Particles and Biopolymers into Single Unilamellar Liposomes and Cells for Bioanalytical Applications, *Anal Chem* 72, 5857-5862.
- [150] Knoblauch M, Hibberd JM, Gray JC, van Bel AJE (1999) A galinstan expansion femtosyringe for microinjection of eukaryotic organelles and procaryotes, *Nature Biotechnology* 17, 906-909.
- [151] Qiao F (2003) Biologisch inspirierte mikrotechnische Werkzeuge für die Mikromontage und die Minimal-Invasive Chirurgie, Dissertation, Ilmenau.
- [152] Oppelt A (Ed.) (2005) *Imaging Systems for Medical Diagnostics*, Siemens AG, Berlin und München
- [153] Mohring JU, Karcher C, Schulze D (2005) *Phys Rev E* 71, 047301 (4 pages)
- [154] Men S, Resagk C, Ziolkowski M, Kuilekov M, Brauer H (2004) Measurement of magnetic flux density on a rotating distorted electrolyte-metal interface, *Meas Sci Technol* 15, 1323-1326.

- [155] Zaeper R, Richwin M, Lützenkirchen-Hecht D, Frahm R (2002) A novel crystal bender for x-ray synchrotron radiation monochromators, *Review of scientific instruments* 73, 1564-1567.
- [156] www.coollaboratory.com
- [157] www.alfa-chemcat.com, Produktnummer: 14634
- [158] www.hmi.de/bereiche/SF/SF8/arbeitsg/analytik/erda_messprinzip.html, 22. April 2005
- [159] Bohne W, Röhrich J, Röscher G (1998) The new time-of-flight ERDA setup at the HMI-Berlin, *Nucl. Instr. and Methods in Physics Research B* 139, 219-224.
- [160] ELAN 6000 Application Training: Kursmappe 1997, Perkin Elmer
- [161] Inaba H, Kobayashi T (1969) Laser-Raman Radar for Chemical Analysis of Polluted Air, *Nature* 224, 170-172.
- [162] Gray AL (1985) Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry, *Analyst* 110, 551-556.
- [163] Schmidt T, Surmann JP, Stephanowitz H, Hoffmann E (2001) Identification of pharmaceutical glasses by laser ablation ICP-MS, *Pharmazie* 56, 852-856.
- [164] Westheide JT, Becker JS, Jäger R, Dietze HJ, Broekaert JAC (1996) Analysis of ceramic layers for solid oxide fuel cells by laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy, *J Anal At Spectrom*, 11, 661-666.
- [165] Arrowsmith P (1987) Laser ablation of solids for elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal Chem* 59, 1437-1444

- [166] Hoffmann E, Stephanowitz H, Ullrich E, Skole J, Lüdke C, Hoffmann B (2000) investigation of mercury migration in human teeth using spatially resolved analysis by laser ablation-ICP-MS, *J Anal At Spectrom*, 15, 663-667.
- [167] Bellotto VR, Miekeley (2000) Improvements in calibration procedures for the quantitative determination of trace elements in carbonate material (mussel shells) by laser ablation ICP-MS, *Fresenius J Anal Chem* 367, 635-640.
- [168] Hoffmann E, Lüdke C, Skole J, Stephanowitz H, Ullrich E, Colditz D (2000) Spatial determination of elements in green leaves of oak trees (*Quercus robur*) by laser ablation-ICP-MS, *Fresenius J Anal Chem* 355, 579-585.
- [169] Reinhardt H, Kriews M, Miller H, Lüdke C, Hoffmann E, Skole J (2003) Application of LA-ICP-MS in polar ice core studies, *Anal Bioanal Chem* 375, 1265-1275
- [170] Lasersampler Perkin-Elmer
- [171] Jehring H, *Elektrosorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie*, Akademie Verlag, Berlin, 1974
- [172] Moorhead ED, Frank GM (1968) Polarography of gallium in acid media: separation of the effects due to anion interaction and ionic strength, *Anal Chem*, 280.
- [173] Iwansinska A, Stojek Z, Kublik Z, Osteryoung J (1984) Electrochemistry of gallium in thiocyanate solutions of high ionic strength, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* 179, 141-153.
- [174] www.psyche.knu.ac.kr, 12. Februar 2008
- [175] Brooks MA, de Silva JAF (1975) Determination of 1, 4-benzodiazepines in biological fluids by differential pulse polarography, *Talanta* 22, 844.

- [176] Dos Santos CM, Famila V, Gonçalves SM (2002) Square-wave voltammetric techniques for determination of psychoactive 1,4-benzodiazepine drugs, *Anal Bioanal Chem* 374:1074-1081
- [177] Hackman MR, Brooks MA, De Silva JA, Ma TS (1974) Determination of chlordiazepoxide hydrochloride (Librium) and its major metabolites in plasma by Differential Pulse Polarography, *Anal Chem* 46:1075-1082
- [178] Lorenzo E, Hernandez L (1987) *Anal Chim Acta* 201:275-280
- [179] Yarnitzky C, Smyth WF (1991) An analytical study of drug adsorption at mercury electrodes using square wave polarography, *Int J Pharm* 75:161-169
- [180] Jacobsen E, Jacobsen TV (1971) Electrochemical reduction of chlordiazepoxide at mercury electrodes, *Anal Chim Acta* 55:293-301
- [181] Smyth WF, Ivaska AA (1985) A study of the electrochemical oxidation of some 1,4-benzodiazepines, *Analyst* 110:1377-1379
- [182] Arenaza MJ, Gallo B, Berrueta LA, Vicente F (1995) Electrooxidation and determination of the 1, 4- benzodiazepine loprazolam at the carbon paste electrode, *Anal Chim Acta* 305:91-95
- [183] Burmicz JS, Smyth WF, Palmer RF (1976) An ultraviolet spectral and polarographic study of nitrofurantoin, a urinary-tract antibiotic, *Analyst* 101:986-991
- [184] Surmann P, Aswakun P (1985) Polarographische Simultanbestimmung von Nitrofurantoin und Phenazopyridin in Tabletten, *Arch Pharm* 318, 14-21.
- [185] Kiechle P, Über die Katalyse des Phenazopyridins bei der elektrochemischen Reduktion von Nitrofurantoin (1986), Würzburg, Dissertation

Publikationsverzeichnis

Veröffentlichungen:

- Patentschrift, Veröffentlichungsdatum: 16.02.2006, Aktenzeichen: DE 102004035245A1
- Surmann P, Zeyat H (2005) Voltammetric analysis using a self-renewable non-mercury electrode, Anal Bioanal Chem 383, 1009-1013.
- Channaa H, Surmann P (2008) Voltammetric analysis of N-containing drugs using the hanging galinstan drop electrode (HGDE), in Druck
- Channaa H, Surmann P (2008) Stripping Voltammetry using the hanging galinstan drop electrode, in Druck

Posterbeiträge:

- Channaa H, Surmann P, DPhG 2006 „Der wissenschaftliche Nachwuchs stellt sich vor“, Galinstan- eine neuartige Metallelektrode als Alternative zur Quecksilber-elektrode in der Polarographie/ Voltammetrie, Juni 2006, Berlin
- Channaa H, Surmann P, The 11th scientific congress of the association of the colleges of pharmacy in the arab world 2007, Voltammetric analysis of pharmaceutical drugs and environmentally critical metal ions using a new self-renewable non-mercury electrode, Tripoli, 7. - 9. Dezember 2007, Libyen
- Channaa H, Surmann P, Laser optics Berlin 2008, Laser ablation of an liquid alloy (Galinstan ®), 17. - 19. März 2008, Berlin

Bescheinigung

gem. § 5 Abs. 4 und Abs. 2b der Promotionsordnung des
Fachbereichs Biologie, Chemie, Pharmazie

Hiermit versichere ich, dass ich meine Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe.

Hanan Channaa

Berlin, den 30.05.08