

„Zum Ionentransfer an der Grenzfläche wenig mischbarer Elektrolytlösungen  
und dessen analytischer Anwendung“

**HABILITATIONSSCHRIFT**

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat. habil.

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Dr. rer. nat. Stefan Wilke

geb. am 17. Mai 1960 in Mirow

Gutachter:

Prof. Dr. Helmut Müller

Prof. Dr. Peter Gründler

Prof. Dr. Fritz Scholz

Halle (Saale), 09. September 2002

**urn:nbn:de:gbv:3-000004588**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000004588>]

**Meiner lieben Frau Dorit**

Die vorliegende kumulative Habilitationsschrift umfasst bereits veröffentlichte Arbeiten als auch bisher unveröffentlichte Ergebnisse. Auf die bereits veröffentlichten Arbeiten wird im Text mit [Wi-*i*] (*i*=1, 2 ... 10) Bezug genommen.

Kopien der betreffenden Veröffentlichungen wurden jeweils am Ende des betreffenden Abschnitts eingefügt, aus Gründen des Copyrights jedoch nur bei den für die Gutachter und für den Fachbereich bestimmten Exemplaren.

# Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der für diese Arbeit relevanten eigenen Veröffentlichungen	iii
Verwendete Abkürzungen	iv
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2 Einordnung des Gebiets und Überblick</b>	<b>5</b>
2.1 Was ist eine Elektrode?	5
2.2 Arten und Einteilung: IE-Elektroden und II-Elektroden	6
2.3 Historischer Überblick zur Elektrochemie an II-Elektroden	9
<b>3 Ionentransfer an Flüssig-Flüssig-Mikrogrenzflächen (<math>\mu</math>FFG)</b>	<b>11</b>
3.1 Literaturübersicht zu Flüssig-Flüssig-Mikrogrenzflächen	11
3.2 Bestimmung von freien Standardverteilungsenthalpien an Mikroloch-gestützten Flüssig-Flüssig-Mikrogrenzflächen	12
3.3 Voltammetrie ohne Leitelektrolyt in der wässrigen Phase	16
3.4 2-Nitrophenyl-n-octylether (NPOE) als organische Phase für elektrochemische Sensoren	18
3.5 Durch Ionophore erleichterter Transfer von Schwermetall-Kationen	21
<b>4 Amperometrische Detektion in FIA und HPIC</b>	<b>23</b>
4.1 Mechanische Stabilisierung von Flüssig-Flüssig-Grenzflächen	24
4.2 Detektion in der Fließinjektionsanalyse	25
4.3 Dynamisches Ansprechen des Detektors	27
4.4 Herstellung und Charakterisierung von Mikroelektroden-Arrays	29
4.5 Detektion in der Ionenchromatographie	32
<b>5 Amperometrische Detektion in der Kapillarelektrophorese</b>	<b>35</b>
5.1 Besonderheiten bei der <i>End-Capillary</i> -Detektion	36
5.1.1 <i>Strömungsverhältnisse bei der End-Capillary-Detektion</i>	36
5.1.2 <i>Das Problem der elektrischen Kopplung von Trenn- und Detektionssystem</i>	38
5.2 Allgemeine Untersuchungen zur Charakterisierung des Detektors	43

5.3 Einfluss geometrischer Parameter des Detektors auf das Signal	46
5.3.1 Abstand Kapillare - Elektrode	46
5.3.2 Exzentrizität Kapillare - Elektrode	47
5.3.3 Durchmesser der Arbeitselektrode	48
5.3.4 Durchmesser der Trennkapillare	49
5.4 Detektion von ionischen Tensiden, Phenolen und Metall-Kationen	49
5.4.1 Kationische Tenside	50
5.4.2 Anionische Tenside	53
5.4.3 Phenole	55
5.4.4 Metall-Kationen	57
5.5 Einfluss des CE-Systems auf das Rauschen des Detektors	59
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>65</b>
Literaturverzeichnis	71

## Verzeichnis der für diese Arbeit relevanten eigenen Veröffentlichungen

- [Wi-1] S. Wilke und T. Zerihun:  
„Diffusion effects at microhole supported liquid/liquid interfaces.“  
Electrochim. Acta 44 (1998) 15.
- [Wi-2] S. Wilke:  
„Current-potential curves for liquid | liquid microinterfaces with no added supporting electrolyte in the water phase.“  
J. Electroanal. Chem. 504 (2001) 184.
- [Wi-3] S. Wilke und T. Zerihun:  
„Standard Gibbs energies of ion transfer across the water | 2-nitrophenyl octyl ether interface.“  
J. Electroanal. Chem. 515 (2001) 52.
- [Wi-4] S. Wilke und H. Wang:  
„Transfer of heavy metal ions across the water | nitrobenzene microinterface facilitated by the cadmium selective ionophore ETH1062.“  
J. Electroanal. Chem. 475 (1999) 9.
- [Wi-5] S. Wilke, H. Franzke und H. Müller:  
„Simultaneous determination of nitrate and chloride by means of flow-injection amperometry at the membrane-stabilized water/nitrobenzene interface.“  
Anal. Chim. Acta 268 (1992) 285.
- [Wi-6] S. Wilke und R. Picht:  
„Impulse-Response Functions of Flow-Through Detectors Based on the Membrane-Stabilized Liquid-Liquid Interface. 1. Mathematical Treatment.“  
Anal. Chim. Acta 291 (1994) 41.
- [Wi-7] S. Wilke:  
„Impulse-Response Functions of Flow-Through Detectors Based on the Membrane-Stabilized Liquid-Liquid Interface. 2. Experimental Verification.“  
Anal. Chim. Acta 295 (1994) 165.
- [Wi-8] S. Wilke, M.D. Osborne und H.H. Girault:  
„Electrochemical characterisation of liquid/liquid microinterface arrays.“  
J. Electroanal. Chem. 436 (1997) 53.
- [Wi-9] S. Wilke, H. Wang, M. Muraczewska und H. Müller:  
„Amperometric Detection of Heavy Metal Ions in Ion Pair Chromatography at an Array of Water/Nitrobenzene Micro Interfaces.“  
Fresenius J. Anal. Chem. 356 (1996) 233.
- [Wi-10] S. Wilke, R. Schürz und H. Wang:  
„Amperometric Ion Detection in Capillary Zone Electrophoresis by Ion Transfer across a Liquid-Liquid Microinterface.“  
Anal. Chem. 73 (2001) 1146.

## Verwendete Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
CE	Kapillaronenelektrophorese
FFG, $\mu$ FFG	Flüssig-Flüssig-Grenzfläche, Flüssig-Flüssig-Mikrogrenzfläche
FIA	Fließinjektionsanalyse
HPIC	Hochleistungs-Ionenchromatographie
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma
IE-Elektrode	Ionenleiter   Elektronenleiter-Elektrode
II-Elektrode	Ionenleiter   Ionenleiter-Elektrode
ISE	ionenselektive Elektrode
MBDPO	Methylenbis(diphenylphosphinoxid)
NPOE	2-Nitrophenyl-n-octylether
PVC	Polyvinylchlorid
TEA <sup>+</sup>	Tetraethylammonium-Ion
TMA <sup>+</sup>	Tetramethylammonium-Ion
TPAs <sup>+</sup>	Tetraphenylarsonium-Ion
TPB <sup>-</sup>	Tetraphenylborat-Ion
TPrA <sup>+</sup>	Tetrapropylammonium-Ion

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Elektrochemie und Elektroanalytik beschränkten sich bisher hauptsächlich auf solche Elektroden, bei denen an einer Phasengrenze zwischen einem Metall (oder einem anderen Elektronenleiter) und einer Elektrolytphase Redoxvorgänge ablaufen. Der Ionen transfer an Elektroden, die aus zwei Ionenleitern bestehen, fand bisher nur im Rahmen des potentiometrischen Messprinzips Eingang in den Kreis der elektrochemischen Analysenverfahren. Dabei ist weitgehend unbekannt, dass die ersten Arbeiten zur Verteilung und zum Transfer von Ionen an der Grenzfläche zwischen zwei wenig mischbaren Lösungsmitteln bereits mehr als einhundert Jahre zurückliegen [1-4]. Doch erst seit etwa 30 Jahren, beginnend mit den Arbeiten von GAVACHE [5] und KORYTA [6], wurde dieses Gebiet erneut Gegenstand zahlreicher, vor allem voltammetrischer und in zunehmendem Maße spektroskopischer, Untersuchungen. Da dieses Teilgebiet der Elektrochemie auch bei vielen Elektrochemikern relativ unbekannt ist, und sogar gelegentlich Zweifel ob der elektrochemischen Natur dieser Vorgänge erhoben werden, soll hier zunächst eine kurze Einführung in dieses Gebiet gegeben werden.

Anders als bei den allgemein bekannten Elektroden, bei denen Elektronen zwischen einer Elektronen leitenden Phase und einer elektrochemisch aktiven Spezies übertragen werden, findet beim Ionen transfer über die Grenzfläche wenig mischbarer Elektrolytlösungen keine Reduktion oder Oxydation des Depolarisators statt. Die Elektrodenreaktion besteht im einfachsten Falle im Transfer eines Ions aus einer wässrigen Phase ( $w$ ) in eine andere Phase ( $o$ ) (z. B. Nitrobenzol oder Chloroform), was durch die Reaktionsgleichung



ausgedrückt werden kann. Da der Transfer von Ionen untrennbar mit einem Transfer von Ladungen über die  $w | o$ -Phasengrenze verbunden ist, stellt dieser Vorgang eine Elektrodenreaktion dar. Bei den meisten Ionen muss für den Transfer in eine organische Phase Arbeit aufgewendet werden. Das kann, wie in der Elektrochemie üblich, durch Anlegen einer äußeren Spannung mit Hilfe eines Potentiostaten geschehen. Diese elektrische Arbeit entspricht der Differenz der elektrochemischen Potentiale des betrachteten Ions in den beiden Phasen und wird durch die unterschiedliche Solvation bestimmt. Die oben angegebene Elektrodenreaktion kann auch als Potential-gesteuerte Ionenverteilung aufgefasst werden, wobei die den Gleichgewichtsfall beschreibende Verteilungskonstante  $K_{p,i} = a_i(o)/a_i(w)$  des

Ions  $i$  (mit der Ladung  $z_i$ ) zwischen der wässrigen und der organischen Phase gemäß der NERNSTschen Gleichung

$$\Delta_o^w \varphi = \Delta_o^w \varphi_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i(o)}{a_i(w)} \quad (1-2)$$

vom angelegten Elektrodenpotential  $\Delta_o^w \varphi$  abhängt. Die Größen  $R$ ,  $T$  und  $F$  sind die allgemeine Gaskonstante, die absolute Temperatur und die FARADAY-Konstante. Das Standardpotential  $\Delta_o^w \varphi_i^0$  ist gemäß

$$\Delta_o^w \varphi_i^0 = \Delta_w^o G_{p,i}^0 / z_i F \quad (1-3)$$

nichts Anderes als der elektrochemische Ausdruck der freien Standardverteilungsenthalpie  $\Delta_w^o G_{p,i}^0$  des Ions  $i$ .

Der mit dem Transport von Ladungsträgern über die Phasengrenze hinweg verbundene FARADAYSche Strom hat vereinbarungsgemäß ein positives Vorzeichen, wenn positive Ladungen von der wässrigen in die organische Phase<sup>1</sup> übergehen. Nach dem FARADAYSchen Gesetz

$$I = z_i F \, dn_i/dt \quad (1-4)$$

ist die Stromstärke proportional dem Teilchenfluss  $dn_i/dt$  und damit letztendlich auch der Konzentration  $c_i$  des übergehenden Ions. Im einfachen Fall planarer Diffusion gilt die Beziehung

$$I = z_i F A D_i c_i / \delta \quad (1-5)$$

wobei  $D_i$  der Diffusionskoeffizient,  $A$  die Fläche der Elektrode, und  $\delta$  die Dicke der Diffusionsschicht ist.

Die Standardgeschwindigkeitskonstanten des Ionentransfers liegen etwa in der Größenordnung von 0,1 cm/s, so dass der Ionentransfer im Allgemeinen als elektrochemisch reversibel betrachtet werden kann. Unter den üblichen experimentellen Bedingungen wird die Geschwindigkeit des Ionentransfers durch die Diffusion der Ionen bestimmt, und die

---

<sup>1</sup> oder negative Ladungen in die Gegenrichtung

Konzentrationsverhältnisse an der Flüssig-Flüssig-Phasengrenze können auch für  $I \neq 0$  in guter Näherung durch die NERNSTsche Gleichung (1-2) beschrieben werden.

Für die analytische Chemie bietet der Ionentransfer die prinzipielle Möglichkeit, auch solche Spezies mit Hilfe elektroanalytischer Verfahren bestimmen zu können, die im herkömmlichen Sinne elektrochemisch inaktiv sind, also nicht elektrochemisch reduziert oder oxydiert werden können. Dafür müssen die zu überführenden Spezies zum Einen ionischer Natur sein und zum Anderen auch eine ausreichende Lipophilie aufweisen. Neben An- und Kationen können auch neutrale Spezies überführt und somit bestimmt werden, wenn sie durch eine vorgelagerte chemische Reaktion (z. B. Protonierung, Deprotonierung, Komplexbildung) in eine ionische Form umgewandelt werden können. Die analytische Anwendung des Transfers bzw. der Verteilung von Ionen zwischen zwei Elektrolytlösungen ist jedoch keineswegs neu. Vielmehr werden bei den 1967 erstmals von ROSS [7] beschriebenen ionenselektiven Elektroden (ISE) mit flüssigen Membranen Verteilungsgleichgewichte von Ionen an der Grenzfläche zwischen Flüssigmembran und Messlösung ausgenutzt. Indem bei diesen Elektroden durch Lösen eines geeigneten Salzes in der organischen Phase  $o$  die Aktivität  $a_i(o)$  fest vorgegeben wird, kann die zu messende Aktivität  $a_i(w)$  innerhalb gewisser Grenzen unmittelbar über die Gl. (1-2) ausgewertet werden. Auch die heute gebräuchlichen ISE auf der Grundlage von PVC-Gel-Membranen entsprechen in ihrem Wesen vollkommen diesen Flüssigmembran-ISE<sup>2</sup>.

Bereits frühzeitig wurde von KORYTA [8] die Idee geäußert, den Ionentransfer in Form einer „Organischen Polarographie“ für die Analyse von redox-inaktiven Anionen zu nutzen. Das Quecksilber sollte dabei durch ein organisches Lösungsmittel ersetzt werden, in welches die zu bestimmenden Anionen überführt werden. Zwar wurde die sogenannte „tropfende Elektrollyttropfen-Elektrode“ erfolgreich zur Untersuchung des Ionentransfers selbst angewendet [9, 10], doch standen einer Anwendung als universeller elektrochemischer Analysenmethode für z. B. Anionen einige grundsätzliche Probleme entgegen:

(I) Die Differenzen zwischen den Halbstufenpotentialen der verbreitetsten einwertigen Anionen sind mit wenigen hundert mV deutlich geringer als bei den typischerweise gemeinsam bestimmbaren Metall-Kationen, wie z. B.  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$ .

---

<sup>2</sup> Der Begriff „Flüssigmembran-ISE“ wird hier deswegen als Oberbegriff gebraucht.

(II) Die durch  $|z_i|$  bestimmte Signalbreite ist für einwertige Anionen doppelt so groß wie bei den meist in einem Zweielektronenschritt reduzierten Metall-Ionen. Ausreichend voneinander getrennte voltammetrische Signale können also nur für relativ wenige Kombinationen von Anionen erhalten werden, die ihrerseits wiederum nur zum Teil von analytischem Interesse sind.

(III) Einige wichtige Anionen wie z. B. Sulfat, alle Phosphate, Fluorid, Acetat, und Chlorid liefern innerhalb des verfügbaren Polarisationsbereichs wegen zu negativer Standardpotentiale keine oder nur stark vom Grundstrom überlagerte Signale, so dass sie einer Bestimmung kaum oder überhaupt nicht zugänglich sind.

Ungeachtet dieser Probleme bezüglich zugänglicher Ionen und Selektivität, die den Methoden mit und ohne Stromfluss im Wesentlichen gemeinsam sind, hat sich die direkt-potentiometrische Bestimmung von Ionen mit Hilfe von Flüssigmembran-ISE in bestimmten Gebieten der analytischen Chemie etabliert. Da auch die elektroanalytischen Methoden mit Stromfluss über bestimmte Vorteile wie z. B. Nachweisstärke und Geschwindigkeit des Ansprechens verfügen, kann angenommen werden, dass auch den Methoden mit Stromfluss ein analytisches Potential innewohnt. Die Aufgabe dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Erschließung dieses Potentials zu leisten. Da für analytische Konzentrationsbestimmungen miniaturisierte Flüssig-Flüssig-Grenzflächen besonders geeignet sein sollten, nehmen sie in dieser Arbeit eine besondere Rolle ein.

## 2 Einordnung des Gebiets und Überblick

### 2.1 Was ist eine Elektrode?

Anhand der aktuellen Lehrbücher der Elektrochemie, der analytischen und der physikalischen Chemie lässt sich leicht nachweisen, dass unter einer Elektrode üblicherweise das konventionelle System Elektronenleiter | Elektrolyt verstanden wird. Wenn man anerkennt, dass es sich z. B. bei der allgemein bekannten pH-Glaselektrode auch um eine Elektrode handelt, so wird die Beschränktheit dieses Elektrodenverständnisses augenfällig – spielen doch Elektronen leitende Phasen bei der Entstehung des pH-abhängigen Messsignals bei der Glaselektrode überhaupt keine Rolle.

Wie auch die anderen ionenselektiven Elektroden, so beruht die pH-Glaselektrode auf dem Transfer von Ionen über Elektrolyt | Elektrolyt-Grenzflächen. Hierbei handelt es sich um einen thermodynamisch beschreibbaren Vorgang, in dessen Verlauf ein elektrochemisches Gleichgewicht angestrebt wird. Er unterscheidet sich somit grundsätzlich von der Ausbildung von Diffusionspotentialen in der Diffusionszone zwischen zwei mischbaren Elektrolyten. Dieser Ionentransfer stellt gewissermaßen das Gegenstück zum Elektronentransfer an den geläufigen Elektronenleiter | Elektrolyt-Elektroden dar. Von den beiden genannten Systemen spielen zweifellos die bekannten Elektronenleiter | Elektrolyt-Elektroden in der Technik die vorherrschende Rolle. In der Natur, insbesondere in lebenden Organismen, dominieren jedoch Ladungstransferprozesse an Grenzflächen zwischen wässrig-polaren und relativ unpolaren Medien, wie sie auch an biologischen Membranen anzutreffen sind. Die Grenzfläche zwischen zwei wenig mischbaren Elektrolytlösungen kann daher als einfachstes Modell zur Beschreibung der Vorgänge an derartigen Membranen dienen. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion von Metallen, die Phasentransferkatalyse und die Emulsionspolymerisation stellen neben den bereits erwähnten ionenselektiven Elektroden Beispiele dar, die zeigen, dass Ladungstransferprozesse an Elektrolyt | Elektrolyt-Grenzflächen in Technik und Wissenschaft eine nicht unerhebliche Rolle spielen. Eine wichtige jüngere Anwendung ist die voltammetrische Untersuchung von Verteilungsgleichgewichten von ionischen pharmazeutischen Wirkstoffen im System Wasser | 1,2-Dichlorethan [11]. Die so ermittelten Daten sind erheblich aussagefähiger als die herkömmlichen Wasser-Octanol-Verteilungskoeffizienten. Der aktuelle Stand der Wissenschaft gebietet es also, den Begriff „Elektrode“ im elektrochemischen Sinne weiter zu fassen als nur auf die allgemein bekannten Elektronenleiter | Elektrolyt-Grenzflächen

bezogen. Die in der Überschrift gestellte Frage nach dem Wesen einer Elektrode wird wohl am umfassendsten und präzisesten durch den von MÖBIUS [12] bereits in den 1970er Jahren formulierten Satz

*„Elektroden sind mehrphasige Systeme, in denen zwischen zwei den elektrischen Strom leitenden und elektrisch hintereinander geschalteten Phasen durch Stoffumsätze elektrochemische Gleichgewichte eingestellt oder angestrebt werden.“ (S. 61)*

beantwortet. Einerseits ist diese Definition offen genug, um z. B. die pH-Glaselektrode einzuschließen, andererseits ermöglicht sie eine sinnvolle Abgrenzung der elektrochemischen Elektroden von allen anderen Arten von Elektroden, wie sie beispielsweise in der Elektrotechnik vorkommen.

## 2.2 Arten und Einteilung: IE-Elektroden und II-Elektroden

Elektroden lassen sich hinsichtlich der verschiedensten Kriterien, wie z. B. Funktion, Größe oder Polarisierbarkeit, klassifizieren. Nahezu allen Lehrbüchern gemeinsam ist die traditionelle Unterteilung in Redoxelektroden (Elektroden 0. Art) sowie Elektroden erster und zweiter Art. Hinzu kommen bei einigen Autoren noch Gaselektroden [13, 14], Elektroden dritter Art sowie Membranelektroden<sup>3</sup> [12, 15]. Bei dem Versuch, aus zwei Ionenleitern bestehende Elektroden in die bestehenden Schemata sinnvoll einzuordnen, offenbaren sich jedoch die Mängel dieser bisherigen Konzepte aufgrund ihrer einseitigen Ausrichtung auf die geläufigen Ionenleiter|Elektronenleiter-Elektroden. Lösungen werden durch die grundsätzliche Unterscheidung zwischen „klassischen“ und „ionenselektiven“ Elektroden [16] sowie die allgemeine Einteilung in Redox- und Ionen-Elektroden [12] angedeutet. Diese beiden letztgenannten Lösungsansätze sollen im Folgenden zu einem logischen und in sich geschlossenen Konzept für die grundlegende Einteilung von Elektroden nach möglichst grundsätzlichen physikalischen Prinzipien weiterentwickelt werden.

Der Ausgangspunkt der hier entwickelten Elektroden-Einteilung ist die bekannte Tatsache, dass der elektrische Strom von zwei verschiedenen Arten von Ladungsträgern transportiert werden kann, nämlich von Elektronen und von Ionen.

---

<sup>3</sup> Insbesondere in Lehrbüchern der physikalischen Chemie sprechen verschiedene Autoren nicht von „Membranelektroden“, sondern von auf Gleichgewichten beruhenden „Spannungen an Membranen“.

Die Kriterien für die Einteilung ergeben sich nun aus zwei Fragestellungen:

1. Welche Art von Ladungsträgern transportiert den elektrischen Strom *innerhalb der beiden Phasen?*

Hieraus ergibt sich die Einteilung in

- *Ionenleiter* | *Elektronenleiter* - Elektroden
- *Ionenleiter* / *Ionenleiter* - Elektroden

Die Kombination *Elektronenleiter* | *Elektronenleiter* braucht hier nicht betrachtet zu werden, da an derartigen Phasengrenzen keine stofflichen Umsätze ablaufen können und sie deshalb keine Elektroden im elektrochemischen Sinne darstellen.

Im Unterschied zur ersten ist die zweite Fragestellung

2. Welche Art von Ladungsträgern transportiert den elektrischen Strom *über die Phasengrenze hinweg?*

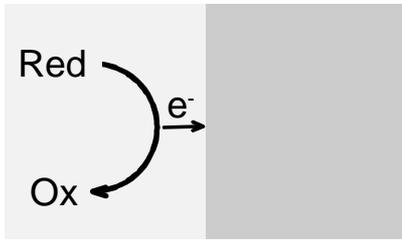
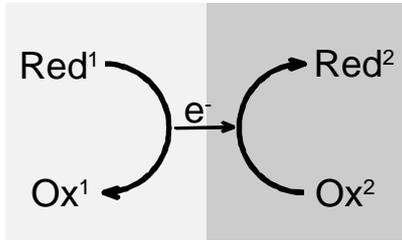
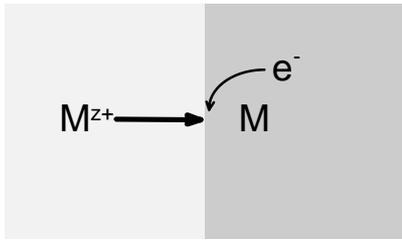
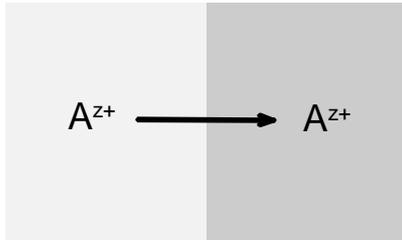
nicht neu, aus ihrer Beantwortung leitet sich bekanntlich die Art der Durchtrittsreaktion ab:

- *Elektronentransfer*
- *Ionentransfer*

In Tabelle 2-1 ist die aus der Kombination der beiden Fragestellungen hervorgehende Einteilung schematisch dargestellt und mit jeweils einem Beispiel illustriert.

Es liegt in der Natur der Sache, dass ein Schema, welches im Sinne einer übersichtlichen Darstellung stets auf Vereinfachungen angewiesen ist, die Realität nur eingeschränkt abbilden kann. So ist, genau genommen, der Begriff „Ionentransfer“ bei Ionenleiter | Elektronenleiter-Elektroden nicht wirklich zutreffend, da ein Ion beim Passieren der Phasengrenze seine Ladung verliert und nur in der Elektrolytphase wirklich als Ion existiert. Außerdem ist diese Art des Ionentransfers stets mit einer an der Phasengrenze ablaufenden Redoxreaktion gekoppelt, also einem Elektronentransfer zwischen dem Inneren der Elektronen leitenden Phase und der Grenzfläche. Insofern ist ein „reiner“ Ionentransfer nur an Ionenleiter | Ionenleiter-Elektroden möglich. In Tabelle 2-1 wurden außerdem solche Phasen nicht besonders aufgeführt, in denen sowohl Ionen als auch Elektronen zur Leitfähigkeit beitragen. Selbstverständlich

Tabelle 2-1: Schema zur Einteilung von Elektroden hinsichtlich der beteiligten Ladungsträger.

	<b>Ionenleiter   Elektronenleiter</b> (IE-Elektroden)	<b>Ionenleiter   Ionenleiter</b> (II-Elektroden)
<b>Elektronen- transfer</b> (Redox- Elektroden)	 <p style="text-align: center;"><math>\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-</math></p>	 <p style="text-align: center;"><math>\text{Ce}^{3+}(\text{w}) + \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)^+(\text{o}) \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}(\text{w}) + \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{o})</math></p>
<b>Ionentransfer</b> (Ionen- Elektroden)	 <p style="text-align: center;"><math>\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} (\text{Hg})</math></p>	 <p style="text-align: center;"><math>\text{NO}_3^-(\text{w}) \rightleftharpoons \text{NO}_3^-(\text{o})</math></p>

können die vier im Schema aufgeführten Gruppen von Elektroden weiteren, spezifischen Einteilungen unterworfen werden.

Nachfolgend werden die **Ionenleiter | Ionenleiter-Elektroden** kurz als **II-Elektroden**, die geläufigen **Ionenleiter | Elektronenleiter-Elektroden** als **IE-Elektroden** bezeichnet.

### 2.3 Historischer Überblick zur Elektrochemie an II-Elektroden

Wenn man davon ausgeht, dass die Grenzfläche zwischen zwei wenig mischbaren Elektrolytlösungen als einfaches Modell für biologische Membranen angesehen werden kann, dann ist die Elektrochemie der Ionenleiter | Ionenleiter-Grenzflächen eben so alt wie die Elektrochemie der metallischen Elektroden (Froschschenkel-Versuche GALVANIS, 1789). Auch wenn man die natürlichen biologischen Systeme außer Acht lässt und nur künstlich geschaffene, modellhafte Ionenleiter | Ionenleiter-Elektroden betrachtet, erweist sich ihre theoretische Behandlung und experimentelle Untersuchung keineswegs als neu. Bereits 1889 berichtete KROUCHKOLL [17] über Untersuchungen der elektrokapillaren Eigenschaften von Wasser | Öl-Grenzflächen. Im Jahre 1892 wurde von NERNST [18] eine elektrische Potentialdifferenz zwischen Thalliumchlorat-Kaliumchlorat-Mischkristallen und deren gesättigter Lösung vorhergesagt. Wegen der Bedingung der Sättigung entzog sich dieses System jedoch einer experimentellen quantitativen Bestätigung. Diese gelang erst HABER und BEUTNER [4] im Jahre 1908 durch die Verwendung von Silberchlorid und anderen schwerlöslichen Salzen, die mit Elektrolytlösungen und auch anderen festen elektrolytischen Leitern zu verschiedenen galvanischen Zellen zusammengestellt wurden. Zwischen Glasoberflächen und wässrigen Elektrolytlösungen auftretende Potentialdifferenzen wurden 1906 von CREMER [3] entdeckt und 1909 von HABER und KLEMENSIEWICZ [19] näher untersucht und thermodynamisch erklärt. Die erste und außerdem bemerkenswert modern formulierte theoretische Behandlung der Verteilungsgleichgewichte an der Grenzfläche zwischen zwei wenig mischbaren Elektrolytlösungen wurde 1896 von LUTHER in seiner Schrift „Elektromotorische Kraft und Verteilungsgleichgewicht“ [1] veröffentlicht. Darin leitet er nicht nur den NERNSTschen Verteilungssatz sowie die NERNSTsche Gleichung erstmals mit Hilfe der von GIBBS eingeführten freien Enthalpie ab, sondern gibt auch Gleichungen für das (Konzentrations-unabhängige) Verteilungspotential und den Verteilungskoeffizienten eines Elektrolyten zwischen zwei wenig mischbaren Lösungsmitteln an. NERNST und RIESENFELD [2] untersuchten 1901 die Vorgänge beim Stromdurchgang durch eine Zelle der Art Wasser | Phenol | Wasser. Die Konzentrationsgradienten der gelösten Ionen an den beiden Grenzflächen konnten sowohl beobachtet als auch mathematisch beschrieben werden.

Ein besonderes Anliegen derartiger „Ölketten“, bei der zwei wässrige Elektrolytlösungen durch eine elektrolytische „Ölphase“ (z. B. Nitrobenzol, Benzol, Chloroform, Salicylaldehyd)

---

voneinander getrennt wurden, war die Aufklärung der Ursache der „thierischen Electricität“, zu deren Erklärung die bekannten Elektroden der Art Metall | Elektrolytlösung offensichtlich völlig ungeeignet waren. Die wohl bedeutsamsten Beiträge wurden von CREMER (1906) [3], HABER und KLEMENSIEWICZ [19], sowie BEUTNER [20] geliefert. Ihnen ist gemeinsam, dass die Abhängigkeit der gemessenen Zellspannungen von der Konzentration nicht den von Metall- oder Glaselektroden bekannten Verlauf von etwa 58 mV/Konzentrationsdekade zeigte und quantitativ nur unbefriedigend modelliert werden konnte. Als Ursache für dieses scheinbar Nicht-NERNSTsche Verhalten bei den untersuchten „Ölketten“ wurde von HABER [19] erkannt, dass sich die Konzentrationen in der nicht-wässrigen Phase durch Salzverteilung selbst ändern können. Anders als bei Glas- oder Festelektrolyt-Elektroden, in denen üblicherweise nur eine Ionensorte durch die Phasengrenze hindurchtreten kann, stehen an der Grenzfläche zwischen zwei Lösungsmitteln alle gelösten Ionen miteinander im Gleichgewicht. Die Modellierung der Spannung über der Phasengrenze gestaltet sich dadurch erheblich komplizierter und blieb über mehrere Jahrzehnte weitgehend ungelöst.

### 3 Ionentransfer an Flüssig-Flüssig-Mikrogrenzflächen ( $\mu$ FFG)

#### 3.1 Literaturübersicht zu Flüssig-Flüssig-Mikrogrenzflächen

Nach der Entwicklung der ersten Flüssigmembran-ISE im Jahre 1967 erfuhr die Theorie der Potentialbildung an Flüssigmembranen eine intensive Bearbeitung. Jedoch blieb die in ihrer Aussagefähigkeit beschränkte Potentiometrie die dominierende elektrochemische Methode zur Untersuchung der Flüssig-Flüssig-Grenzflächen (FFG). Mit der Anwendung der Chronopotentiometrie durch GAVACHE und HENRY im Jahre 1972 [5] und wenige Jahre später der „Organischen Polarographie“ durch KORYTA und Mitarbeiter [6] wurde eine dauerhafte Renaissance dieses Gebiets der Elektrochemie eingeleitet [21-25]. Die zunehmende Anwendung von unterschiedlichen optischen Verfahren sowie von Methoden des „Molecular Modelling“ während der letzten zehn Jahre gewährte neue Einblicke in den Aufbau der Flüssig-Flüssig-Phasengrenze und die Natur der daran ablaufenden Ladungstransfer-Vorgänge.

Seit den 1990er Jahren richtet sich die Aufmerksamkeit bei elektrochemischen Untersuchungen an Flüssig-Flüssig-Grenzflächen in zunehmendem Maße auf miniaturisierte Grenzflächen. Diese weisen, analog zu den geläufigen Mikroelektroden, einige bemerkenswerte Eigenschaften auf, die sowohl von grundlegendem als auch von analytisch-chemischem Interesse sind [26, 27]:

1. stark reduzierter und oftmals vernachlässigbare OHMScher Spannungsabfall in den beiden Elektrolytlösungen
2. verbessertes Verhältnis von FARADAYSchem und kapazitivem Strom
3. hohe mechanische Stabilität und gute Handhabbarkeit der Flüssig-Flüssig-Phasengrenze
4. Stufenform der erhaltenen Strom-Spannungs-Kurven, daher gute Auswertbarkeit mittels logarithmischer Analyse oder nichtlinearer Regression
5. Zugang zu kinetischen Untersuchungen des Ionen- und Elektronentransfers [28] aufgrund hoher realisierbarer Stromdichten
6. geringer Einfluss der Konvektion auf die Dicke der Diffusionsschicht und somit auf die Signalintensität
7. Eignung als voltammetrische „Mikrosonde“

Die ersten  $\mu$ FFG wurden 1986 von TAYLOR und GIRAULT [29] und von SENDA *et al.* [30] unabhängig voneinander an der Spitze von Mikropipetten realisiert und untersucht. Andere

Möglichkeiten zur Realisierung von  $\mu$ FFG wurden von CAMPBELL und GIRAULT [31] sowie von VANYSEK und HERNANDEZ [32] beschrieben. CAMPBELL und GIRAULT trennten die wässrige und die organische Phase durch eine 12  $\mu\text{m}$  dicke Polyesterfolie, in die zuvor mit Hilfe eines UV-Lasers ein Loch von 20  $\mu\text{m}$  Durchmesser gebohrt wurde. An diesem Mikroloch bildete sich dann eine  $\mu$ FFG mit dem Durchmesser des Loches aus. Von OSBORNE *et al.* [26] wurde gezeigt, dass das Loch in der Polymerfolie mit der organischen Phase ausgefüllt ist und das voltammetrische Signal, bezogen auf Ionen in der wässrigen Phase, dem einer planaren *Inlaid-Disk*-Mikroelektrode entspricht.

Auch für Konzentrationsbestimmungen wurden  $\mu$ FFG erfolgreich genutzt. Bereits SENDA *et al.* [30] schlugen die an einer Pipettenspitze realisierte  $\mu$ FFG als Arbeitselektrode für die amperometrische Bestimmung von Acetylcholin vor. OSBORNE *et al.* nutzten die Mikroloch-stabilisierte  $\mu$ FFG als  $\text{NH}_4^+$ -empfindlichen Transducer für die enzymatische Bestimmung von Harnstoff [33] und Creatinin [34].

Arrays von einigen Dutzend  $\mu$ FFG wurden für analytisch orientierte Untersuchungen mit Hilfe der Square-Wave-Voltammetrie [35, 36], der Stripping-Voltammetrie [37] sowie der amperometrischen Ionentransfer-Detektion [38] in der Hochleistungs-Ionenchromatographie (HPIC) [39, 40] verwendet. Die erstmalige Anwendung eines Arrays von  $\mu$ FFG für die amperometrische Ionentransfer-Detektion in der HPIC [41] war Gegenstand einer eigenen Veröffentlichung [Wi-9]. Dabei waren 110  $\mu$ FFG von jeweils 8  $\mu\text{m}$  Durchmesser in einem hexagonalen Raster von 80  $\mu\text{m}$  Abstand angeordnet. Detektiert wurden u. a. Schwer- und Übergangsmetalle. In einer früheren eigenen Veröffentlichung [42] wurden für die Stabilisierung der Flüssig-Flüssig-Phasengrenze Kernspurmembranen genutzt, die ebenfalls Arrays von (statistisch verteilten)  $\mu$ FFG darstellen. In einer neueren eigenen Arbeit [Wi-10] wurde erstmals über die Nutzung des Ionentransfers für die Detektion in der Kapillarzonen-elektrophorese berichtet, wobei eine einzelne  $\mu$ FFG als „Mikrosonde“ verwendet wurde.

### **3.2 Bestimmung von freien Standardverteilungsenthalpien an Mikroloch-gestützten Flüssig-Flüssig-Mikrogrenzflächen**

Das elektrochemische Verteilungsgleichgewicht eines Ions  $i$  an der Phasengrenze zwischen zwei wenig mischbaren, miteinander im Gleichgewicht stehenden Lösungsmitteln  $w$  und  $o$  wird durch die freie Standardverteilungsenthalpie  $\Delta_w^o G_{p,i}^0$  dieses Ions quantitativ beschrieben.

Bei elektroanalytischen Anwendungen des Ionentransfers bestimmt diese thermodynamische Größe, die über Gl. (1-3) mit dem Standardpotential der Reaktion verknüpft ist, die mit den verschiedenen Messverfahren erreichbaren Selektivitäten und Sensitivitäten. Freie Standardverteilungsenthalpien wurden bisher durch Extraktionsuntersuchungen [43, 44] sowie durch voltammetrische [45] und potentiometrische [46] Messungen an FFG bestimmt. Auch Transportuntersuchungen an flüssigen Membranen [47] sowie voltammetrische Messungen im Grenzgebiet dreier Phasen [48] wurden für die Bestimmung von freien Standardverteilungsenthalpien vorgeschlagen. Jedoch weichen die mit Hilfe dieser beiden letztgenannten Methoden bestimmten Werte erheblich von denjenigen ab, die als gesichert angesehen werden können. Eine umfangreiche Datensammlung mit Literaturangaben ist im Internet unter <http://dcwww.epfl.ch/cgi-bin/LE/DB/InterrDB.pl> (Management: H.H. GIRAULT) allgemein zugänglich.

Grundsätzlich sind durch Messungen, unabhängig von der Methode, nur die freien Standardverteilungsenthalpien von elektrisch neutralen Verbindungen, wie z. B. Salzen, zugänglich. Für die Zerlegung in einen kationischen und einen anionischen Anteil muss deshalb eine nicht-thermodynamische Annahme herangezogen werden. Die wohl bewährteste und verbreitetste Annahme, die auch in dieser Arbeit genutzt wird, ist die von PARKER [49, 50] formulierte TPAsTPB-Annahme<sup>4</sup>. Sie besagt, dass das Tetraphenylarsoniumkation ( $\text{TPAs}^+$ ) und das Tetraphenylboratanion ( $\text{TPB}^-$ ) wegen ihrer sehr ähnlichen Größe und Struktur in verschiedenen Lösungsmitteln in jeweils gleichem Maße solvatisiert werden, so dass ihre freien Standardverteilungsenthalpien<sup>5</sup> für ein bestimmtes Lösungsmittelpaar  $\alpha | \beta$  jeweils gleich sind, d. h., es gilt  $\Delta_{\beta}^{\alpha} G_{p, \text{TPAs}^+}^0 = \Delta_{\beta}^{\alpha} G_{p, \text{TPB}^-}^0 = \Delta_{\beta}^{\alpha} G_{p, \text{TPAsTPB}}^0 / 2$ . Obwohl verschiedene Autoren [51, 52] auf die unterschiedliche Solvation des  $\text{TPAs}^+$  und des  $\text{TPB}^-$ -Ions hingen, konnte sich die von KIM [51] vorgeschlagene unsymmetrische Aufteilung der freien Standardverteilungsenthalpie des TPAsTPB auf die beiden Ionen nicht durchsetzen. Bei der üblichen Aufspaltung von  $\Delta_{\beta}^{\alpha} G_{p, \text{TPAsTPB}}^0$  in zwei gleich große Beträge ist deshalb mit einem geringen systematischen Fehler<sup>6</sup> zu rechnen.

---

<sup>4</sup> auch TATB-Annahme

<sup>5</sup> wie auch alle anderen thermodynamischen Größen der Verteilung wie z. B. Entropie und Wärmekapazität

<sup>6</sup> bis zu etwa 1 kJ/mol im System Wasser | Nitrobenzol

Die bereits genannten Vorteile von miniaturisierten FFG ließen diese auch für die voltammetrische Bestimmung von freien Standardverteilungsenthalpien als besonders geeignet erscheinen. Dabei war von besonderem Interesse, dass auf eine elektronische Kompensation des OHMschen Spannungsabfalls besonders in der organischen Phase verzichtet werden kann. Obwohl derartige  $\mu$ FFG bereits 1989 eingeführt wurden, und die an anderen Mikroelektroden geltenden formalen Beziehungen im Wesentlichen auf  $\mu$ FFG übertragen werden können, offenbarten sich während der eigenen Untersuchungen Lücken hinsichtlich des bisherigen Kenntnisstandes. Bei ersten eigenen Untersuchungen mit Mikroloch-gestützten  $\mu$ FFG fiel auf, dass der Potentialbereich, in dem die Grenzfläche als polarisiert angesehen werden kann, größer ist als bei „großen“ FFG. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits bei früheren eigenen Arbeiten gemacht, bei denen die FFG mit Hilfe von Kernspurmembranen stabilisiert wurde. Die Vermutung, dass das Halbstufenpotential bei  $\mu$ FFG von der Größe der Elektrode abhängt, war der Anlass zu einer theoretischen Analyse der Diffusionsverhältnisse an solchen Mikroloch-gestützten FFG. Die Ergebnisse dieser theoretischen und experimentellen Untersuchungen sind in der Veröffentlichung [Wi-1] dargestellt. Dabei wurde von der vereinfachten Vorstellung ausgegangen, dass die Konzentrationsfelder in den beiden Phasen an einem zylindrischen Mikroloch durch hemisphärische Diffusion außerhalb und durch annähernd planare Diffusion innerhalb des Lochs gekennzeichnet sind. Die ungleichmäßige Stromdichte an einer planaren *Inlaid-Disk*-Mikroelektrode und auch die in Wirklichkeit leicht konische Form des Mikrolochs wurden vernachlässigt. Für den Zusammenhang zwischen Standard- ( $\Delta_o^w \varphi^o$ ) und Halbstufenpotential ( $\Delta_o^w \varphi_{1/2}$ ) eines Ions wurde die Gleichung

$$\Delta_o^w \varphi_{1/2} = \Delta_o^w \varphi^o + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{D_w \gamma_o}{D_o \gamma_w} \right) + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{4d}{\pi r} + 1 \right) \quad (3-6)$$

hergeleitet, in der Radius  $r$  und Tiefe  $d$  des als zylindrisch angenommenen Mikrolochs als Parameter auftreten. Wenn die Tiefe des Mikrolochs (also die Dicke der Folie mit dem Mikroloch) im Verhältnis zum Radius gering ist, verschwindet der letzte Term in Gl. (3-6), und die Gleichung nimmt die für IE-Mikroelektroden bekannte Form an. Die Gültigkeit der abgeleiteten Theorie wurde durch Messungen mit verschiedenen Lochdurchmessern experimentell bestätigt. Für die Ionen  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , Pikrat,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{TMA}^+$ ,  $\text{TEA}^+$ ,  $\text{TPAs}^+$  und  $\text{TPB}^-$  wurden die freien Standardverteilungsenthalpien für die Verteilung zwischen Wasser und Nitrobenzol bestimmt. Die gute Übereinstimmung der eigenen Ergebnisse mit

Werten, welche durch voltammetrische Messungen an „großen“ FFG und durch Extraktionsexperimente gefunden wurden, kann als weiterer Hinweis auf die Gültigkeit von Gl. (3-6) gewertet werden.

Es offenbarten sich jedoch auch Probleme, welche die Anwendung von Mikroloch-gestützten FFG einschränken können. Durch die annähernd planare Diffusion im Inneren des Lochs kann es bei langen, engen Löchern zu relativ hohen Konzentrationen des überführten Ions auf der organischen Seite der FFG kommen. Der Effekt wird verstärkt, wenn die Diffusionskoeffizienten in der organischen Phase sehr klein sind, wie z. B. beim Lösungsmittel NPOE. In der Folge derartig hoher Konzentrationen können die Ionenassoziation sowie die ionische Migration erheblich zunehmen. Im ungünstigsten Fall kann es zu Ausfällungen mit Gegenionen des organischen Leitelektrolyten kommen, die das Mikroloch dauerhaft verstopfen und unbrauchbar machen können. Bei der Verwendung von relativ viskosen organischen Lösungsmitteln sollten deshalb dünne Stützfolien und nicht zu geringe Lochdurchmesser gewählt werden.

### 3.3 Voltammetrie ohne Leitelektrolyt in der wässrigen Phase

Um den Transfer von Ionen mit voltammetrischen Methoden untersuchen zu können, müssen die Halbstufenpotentiale dieser Ionen innerhalb jenes Potentialbereichs liegen, der als „polarisiert“ bezeichnet wird. Die Grenzen dieses Potentialfensters werden durch die Überführung der Leitelektrolyt-Ionen in die jeweils andere Phase bestimmt. Während in der wässrigen Phase meist Salze aus zwei sehr hydrophilen Ionen wie z. B.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , Sulfat, Phosphate oder Fluorid Verwendung finden, kommen in der organischen Phase vorzugsweise sehr hydrophobe Ionen (z. B. Tetraalkylammonium-Kationen und Tetraphenylborat-Anionen) zum Einsatz. Diese besonders hydrophilen bzw. hydrophoben Ionen sind ihrerseits einer voltammetrischen Untersuchung nicht ohne Weiteres zugänglich, da für sie noch deutlich hydrophilere Leitelektrolyt-Ionen in der wässrigen Phase verfügbar sein müssten. Eine Lösung des Problems liegt im Verzicht auf einen Leitelektrolyten in dieser Phase. Bei Messungen mit Elektroden gewöhnlicher Dimensionen kommt es allerdings zu gewissen Schwierigkeiten, da der Spannungsabfall und die ionische Migration in der Regel nicht mehr in der üblichen Weise vernachlässigt werden können [53]. Einen Ausweg bietet die Verwendung von Mikroelektroden. Die resultierenden Strom-Spannungs-Kurven wurden von OLDHAM [54, 55] für zahlreiche, auf IE-Elektroden bezogene Fälle, berechnet und diskutiert. Dabei wurde auch gefunden, dass der Strom ungeachtet der Wirkung der Migration in den meisten Fällen einem Grenzstrom zustrebt.

An einer  $\mu$ FFG untersuchten SHAO *et al.* den Transfer von  $\text{Na}^+$ -Ionen in eine Leitelektrolyt-freie organische Phase, die nur einen Kronenether als neutralen Ionophor enthielt [56]. Die Konzentration des Ionophors war geringer als die Salzkonzentration in der wässrigen Phase, so dass die Geschwindigkeit der Reaktion durch die Diffusion des Ionophors begrenzt wurde. Dieser Fall ist dadurch gekennzeichnet, dass nur das Produkt der Elektrodenreaktion, nämlich der gebildete Komplex, dem Einfluss der Migration unterliegt. Ein formales Analogon dazu fanden SHAO *et al.* in der von OLDHAM behandelten Oxydation von Ferrocen zu Ferricenium-Ionen [54], was ihnen die unmittelbare Anwendung der betreffenden Gleichungen auf den von ihnen studierten Ionentransfer ermöglichte.

Bei dem in dieser Arbeit interessierenden Fall, der in der Veröffentlichung [Wi-2] eingehend behandelt wurde, ist die Situation gerade umgekehrt: Die wässrige Phase enthält nur das zu untersuchende Ion einschließlich eines Gegenions, aber keine weiteren Elektrolyte. In dieser

Phase tritt dann neben der Diffusion noch Migration auf. In der anderen, organischen Phase wird die Migration durch einen ausreichend hydrophoben Leitelektrolyten unterdrückt. Basierend auf einem von OLDHAM [55] formulierten Lösungsansatz für hemisphärische Mikroelektroden wurden für stationäre Bedingungen Ausdrücke für den Grenzstrom, das Halbstufenpotential sowie den Zusammenhang zwischen Strom und Spannung abgeleitet. Prinzipiell stimmen die von uns erhaltenen Ergebnisse mit dem von OLDHAM beschriebenen Fall der „Ladungsneutralisation“ überein. Jedoch wurden in unserer Arbeit die spezifischen Bedingungen des Ladungstransfers an FFG berücksichtigt, so dass die Veröffentlichung [Wi-2] auch hinsichtlich der abgeleiteten Gleichungen über die ursprüngliche, breiter angelegte Veröffentlichung von OLDHAM [55] deutlich hinausgeht. So wurde z. B. in [Wi-2] eine logarithmische Analyse für die Auswertung von experimentell erhaltenen Kurven erarbeitet. Für den speziellen, experimentell aber vielfach leicht realisierbaren Fall, dass die Beträge der Ladungszahlen von Kat- und Anion in der wässrigen Phase gleich sind, konnte sogar ein analytischer Ausdruck für den Strom als Funktion der Spannung angegeben werden (Gl. 19 in [Wi-2]). Experimentelle Untersuchungen führten zu einer Bestätigung der abgeleiteten Beziehungen. Messungen ohne Leitelektrolyt in der wässrigen Phase wurden daraufhin genutzt, freie Standardverteilungsenthalpien von verschiedenen hydrophilen Kationen wie  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ag^+$ ,  $K^+$  und  $Tl^+$  im Modellsystem Wasser | Nitrobenzol zu bestimmen. Bei den Ionen, für die bereits freie Standardverteilungsenthalpien bekannt waren, wurde eine gute Übereinstimmung mit den eigenen Werten gefunden. Es konnte somit gezeigt werden, dass die Voltammetrie ohne Leitelektrolyt in der wässrigen Phase prinzipiell für die Bestimmung von freien Standardverteilungsenthalpien relativ hydrophiler Ionen genutzt werden kann. Bei noch hydrophileren Ionen, sowie insbesondere bei relativ unpolaren organischen Lösungsmitteln, muss allerdings mit Einschränkungen durch den entgegengesetzten Transfer von hydrophoben Ionen aus der organischen Phase gerechnet werden [57].

Bei relativ unpolaren organischen Lösungsmitteln als organische Phase ist zu erwarten, dass unter Verzicht auf einen Leitelektrolyten in der organischen Phase freie Standardverteilungsenthalpien relativ hydrophober Ionen bestimmt werden können. Diese Möglichkeit, die für die Untersuchung relativ hydrophober Ionen von Interesse wäre, wurde jedoch experimentell nicht weiter verfolgt und überprüft.

### 3.4 2-Nitrophenyl-n-octylether (NPOE) als organische Phase für elektrochemische Sensoren

Das organische Lösungsmittel NPOE wird seit etwa 30 Jahren für die Herstellung von PVC-Gel-Membranen für ionenselektive Elektroden verwendet. Derartige Membranen bestehen üblicherweise aus zwei Masseteilen NPOE und einem Masseteil Polyvinylchlorid (PVC), wobei das PVC zusammen mit dem Lösungsmittel NPOE ein Lyogel bildet. Außerdem enthalten die Membranen noch Ionophore und Salze, die zusammen aber nur etwa 1% der Gesamtmasse der Membran ausmachen. Hinsichtlich ihrer physikochemischen Eigenschaften können diese Gele, ungeachtet ihrer gummielastischen Konsistenz, als Lösungen von PVC (und der weiteren Zusätze) im Lösungsmittel NPOE angesehen werden. Aus Untersuchungen des Ionentransfers über die Grenzfläche Wasser | NPOE sollten deshalb wichtige Schlüsse auf das System Wasser | (NPOE-PVC-Gel) gezogen werden können. In der Tat geht aus den wenigen dazu bekannt gewordenen Arbeiten [46, 58] hervor, dass sich die freien Standardverteilungsenthalpien des Ionentransfers selbst bei einem Zusatz von 33% PVC zur NPOE-Phase nicht signifikant verändern.

Auch für die Entwicklung von neuartigen voltammetrischen und amperometrischen Sensoren und Detektoren für Ionen ist NPOE ein sehr interessantes organisches Lösungsmittel [Wi-10] [33, 36, 40, 59, 60]. Gegenüber den bisher üblichen, gesundheitlich nicht unbedenklichen Lösungsmitteln Nitrobenzol und 1,2-Dichlorethan zeichnet sich NPOE dadurch aus, dass der Dampfdruck und die Löslichkeit in Wasser deutlich niedriger sind. Dadurch wird nicht nur eine höhere Standzeit der organischen Phase erreicht, sondern auch eine wesentlich geringere Beeinträchtigung der Umgebungsluft und der wässrigen Analysenlösung durch das organische Lösungsmittel. Ein Nachteil ist die Neigung des NPOE zur Bildung von Hydroperoxiden. Auch die hohe Viskosität von  $13,8 \text{ mPa s}^7$ , die für verringerte Diffusionskoeffizienten in NPOE verantwortlich ist, kann besonders beim „erleichterten“ Ionentransfer Probleme bereiten.

Im Abschnitt 3.2 wurde bereits darauf hingewiesen, dass die freien Standardverteilungsenthalpien der Ionen einen großen Einfluss sowohl auf die Selektivität als auch auf die Sensitivität von Sensoren haben, die auf der Verteilung von Ionen an FFG beruhen. Besonders

---

<sup>7</sup> Nitrobenzol  $1,8 \text{ mPa s}$ , 1,2-Dichlorethan  $0,78 \text{ mPa s}$

im Hinblick auf bereits existierende potentiometrische Sensoren (ionenselektive Elektroden) und neu zu entwickelnde voltammetrische Sensoren ergab sich also die Aufgabe, freie Standardverteilungsenthalpien im System Wasser | NPOE zu bestimmen.

Bereits 1987 wurde der Transfer von Ionen über die Wasser | NPOE-Grenzfläche von VALENT, PANOCH und KORYTA [61] erstmals untersucht. Jedoch beschränkten sich diese voltammetrischen Messungen auf einige wenige Ionen. Da bis 1995 keine weiteren Arbeiten zur Bestimmung von freien Standardverteilungsenthalpien in diesem System bekannt wurden, wurde bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft ein Projekt zu dieser Thematik beantragt und von 1996-1998 bearbeitet. Dabei wurde die in der früheren Arbeit [Wi-1] beschriebene Mikroloch-Technik angewendet, insbesondere um eine stabile Phasengrenze zu erzielen<sup>8</sup> und den OHMschen Spannungsabfall in der NPOE-Phase auf einen vernachlässigbaren Wert zu reduzieren. Für die Untersuchung besonders hydrophiler Ionen wurde die in [Wi-2] dargestellte Technik der Voltammetrie ohne Leitelektrolyt in der wässrigen Phase genutzt. Die Ergebnisse der voltammetrischen Untersuchungen an Wasser | NPOE-Mikrogrenzflächen sind in der Veröffentlichung [Wi-3] zusammengefasst.

Während der Bearbeitung des Projekts wurden die Untersuchungsergebnisse von SAMEC *et al.* zur Thermodynamik [62] und Kinetik [63] des Ionentransfers an Wasser | NPOE-Grenzflächen bekannt. Neben der zyklischen Voltammetrie wurden von SAMEC *et al.* auch Löslichkeitsuntersuchungen für die Bestimmung der freien Standardverteilungsenthalpien herangezogen. Im Unterschied zu den eigenen Arbeiten wurden von ihnen vorzugsweise verhältnismäßig lipophile Ionen untersucht, so dass der Zweck der eigenen Arbeiten dadurch nicht in Frage gestellt wurde. Nur wenige Ionen ( $\text{TPAs}^+$ ,  $\text{TPB}^-$ ,  $\text{TEA}^+$ ,  $\text{TMA}^+$  und  $\text{Cs}^+$ ) wurden sowohl von uns als auch von SAMEC *et al.* gemessen. Die gefundenen Werte stimmen, abgesehen von  $\text{Cs}^+$ , sehr gut miteinander überein. Auch der Vergleich der eigenen Werte mit denen von PANOCH *et al.* [61] ergibt eine recht gute Übereinstimmung, wenn einige Rechen- und Vorzeichenfehler in dieser früheren Arbeit berücksichtigt werden [62]. Demgegenüber sind die von CHRISTOFFELS *et al.* [47] mit Hilfe von Transportuntersuchungen ermittelten Werte recht kritisch zu beurteilen. Zwar korrelieren sie sehr gut mit den anderen bisher veröffentlichten Werten, doch ist ihr Betrag durchweg um fast 20% geringer.

---

<sup>8</sup> Großflächige Wasser | NPOE - Phasengrenzen lassen sich nicht besonders gut handhaben, da die Dichten der beiden Flüssigkeiten recht ähnlich sind.

Bei den eigenen Messungen zeigten sich gewisse Grenzen und Nachteile des Arbeitens mit Mikroloch-gestützten FFG. Begünstigt durch die im Vergleich zu Nitrobenzol und 1,2-Dichlorethan relativ geringen Diffusionskoeffizienten in NPOE kann es, besonders in sehr kleinen Mikrolöchern und bei größeren Dicken der Stützmembran, zu Ausfällungen in der NPOE-Phase im Mikroloch kommen. Die Ursache dafür sind die in [Wi-1] beschriebenen Diffusionseffekte. Diese Ausfällungen können das Mikroloch verstopfen und die Grenzfläche verändern, so dass das betroffene Mikroloch im Zweifelsfall verworfen werden muss. Als zweckmäßig erwies sich die Verwendung von nicht zu kleinen Löchern (vorzugsweise 20  $\mu$ m Durchmesser) in nur 3  $\mu$ m dünnen Polyesterfilmen. Der Anteil der unerwünschten planaren Diffusion, der zu den hohen Konzentrationen der überführten Ionen in der NPOE-Phase im Mikroloch führt, kann dadurch praktisch eliminiert werden.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit für NPOE bestimmten freien Standardverteilungsenthalpien mit Werten für andere organische Phasen ergab eine bemerkenswerte Korrelation (Abbildung 3-1). Derartige Beziehungen innerhalb von bestimmten Gruppen von Lösungsmitteln wurden bereits von anderen Autoren beschrieben [47, 64, 65]. Die ausgezeichnete Korrelation zwischen den eigenen, für NPOE bestimmten Werten mit Literaturdaten für Nitrobenzol, 1,2-Dichlorethan und o-Dichlorbenzol ist für sich genommen noch kein Beweis für die Richtigkeit der in dieser Arbeit für das System Wasser | NPOE ermittelten freien Standardverteilungsenthalpien. Zusammen mit der guten Übereinstimmung der eigenen Werte mit denen von SAMEC *et al.* weist dies aber doch auf eine bestimmte Vertrauenswürdigkeit und Präzision der eigenen Ergebnisse hin.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit für NPOE bestimmten freien Standardverteilungsenthalpien mit Werten für andere organische Phasen ergab eine bemerkenswerte Korrelation (Abbildung 3-1). Derartige Beziehungen innerhalb von bestimmten Gruppen von Lösungsmitteln wurden bereits von anderen Autoren beschrieben [47, 64, 65]. Die ausgezeichnete Korrelation zwischen den eigenen, für NPOE bestimmten Werten mit Literaturdaten für Nitrobenzol, 1,2-Dichlorethan und o-Dichlorbenzol ist für sich genommen noch kein Beweis für die Richtigkeit der in dieser Arbeit für das System Wasser | NPOE ermittelten freien Standardverteilungsenthalpien. Zusammen mit der guten Übereinstimmung der eigenen Werte mit denen von SAMEC *et al.* weist dies aber doch auf eine bestimmte Vertrauenswürdigkeit und Präzision der eigenen Ergebnisse hin.

Eine ganz praktische Konsequenz der gezeigten Korrelation liegt in der Möglichkeit, die freien Standardverteilungsenthalpien von Ionen leicht abschätzen zu können, wenn entsprechende Daten für andere, vergleichbare organische Lösungsmittel vorliegen.

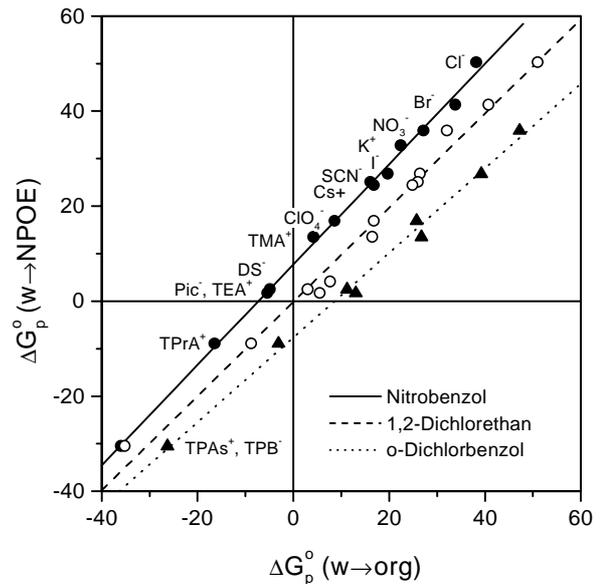


Abbildung 3-1: Korrelation der freien Standardverteilungsenthalpien für den Transfer Wasser  $\rightarrow$  NPOE mit Werten für den Transfer in andere organische Lösungsmittel. (Fig. 3 in [Wi-3])

### 3.5 Durch Ionophore erleichterter Transfer von Schwermetall-Kationen

Bei der Entwicklung von selektiven und sensitiven elektrochemischen Sensoren für Ionen, die auf dem Ionentransfer beruhen, spielen Ionophore eine Schlüsselrolle. Hierbei haben sie zwei wichtige Aufgaben zu erfüllen. Die erste Aufgabe besteht darin, die Entstehung eines Sensorsignals im Falle sehr hydrophiler Ionen überhaupt erst zu ermöglichen. Ionen mit einer sehr hohen Ladungsdichte, wie z. B. viele Metall-Kationen, lassen sich wegen ihrer starken Hydratation üblicherweise nicht ohne weiteres aus einer wässrigen in eine organische Phase überführen. Setzt man der organischen Phase jedoch geeignete Ionophore zu, die mit den Metall-Kationen starke Komplexe bilden, dann wird der Ionentransfer durch die freiwerdende Komplexbildungsenergie stark erleichtert. Die zweite wichtige Aufgabe von Ionophoren besteht in der Realisierung der erforderlichen Selektivität, d. h., in der „chemischen Erkennung“ der Analyt-Ionen auf der Grundlage selektiver Wechselwirkungen mit dem Ionophor. Wegen der herausragenden Bedeutung dieses chemischen Erkennungsschritts ist die Verfügbarkeit von geeigneten Ionophoren eine unerlässliche Grundlage für die Entwicklung von nachweisstarken und selektiven Sensoren auf der Grundlage des Ionentransfers.

Unter dem Einfluss der richtungsweisenden Arbeiten von PEDERSEN [66, 67] konzentrierte sich das allgemeine Interesse über viele Jahre auf Ionophore und darauf basierenden Flüssigmembran-ISE für Alkali- und Erdalkali-Ionen. Voltammetrische Untersuchungen an FFG lieferten dabei wichtige und grundlegende Erkenntnisse bezüglich Thermodynamik und Kinetik des erleichterten Ionentransfers sowie der Komplexbildung und -dissoziation an diesen Phasengrenzen. Dabei versteht man unter dem durch Ionophore „erleichterten Ionentransfer“ einen Ionentransfer aus einer wässrigen in eine organische Phase, der durch eine an der Phasengrenze stattfindende Komplexbildungsreaktion mit dem in der organischen Phase gelösten Ionophor thermodynamisch erleichtert wird. Die Reaktionsgleichung lässt sich folgendermaßen formulieren:



Untersuchungen zum durch Ionophore erleichterten Ionentransfer beschränkten sich bis 1991 hauptsächlich auf Alkali- und Erdalkali-Ionen. Nur drei Veröffentlichungen beschäftigten sich bis dahin mit dem erleichterten Transfer der Kationen des Cadmiums [68-70] sowie einiger Lanthanide [69]. Im Rahmen eines von der DFG geförderten Forschungsvorhabens wurde deshalb mit der Suche nach Ionophoren begonnen, die Schwer- und Übergangsmetalle mit

hoher Selektivität komplexieren und so deren voltammetrische oder amperometrische Bestimmung an FFG ermöglichen. Zwar stehen für die Bestimmung solcher Ionen zahlreiche leistungsfähige instrumentelle Analysenverfahren und -geräte zur Verfügung, doch sind die Möglichkeiten zur Bestimmung dieser Metalle mit kleinen und einfach einzusetzenden Sensoren eher als bescheiden einzuschätzen. Deshalb wandten sich während der letzten zehn Jahre auch mehrere andere Arbeitsgruppen der Entwicklung von voltammetrischen und amperometrischen Sensoren für Schwermetalle auf der Grundlage des Ionophor-erleichterten Ionentransfers zu<sup>9</sup>. In diesem Zeitraum wurde auch eine ganze Reihe von neuen Schwermetall-Ionophoren auf dem Markt verfügbar.

Die eigenen Ergebnisse zum Transfer von Schwermetall-Ionen wurden in zwei Arbeiten veröffentlicht. Während die amperometrische Detektion in der Ionenchromatographie, als Beispiel für eine analytische Anwendungsmöglichkeit, in der Arbeit [Wi-9] dargestellt wurde, fanden die Grundlagenuntersuchungen zum Transfer von verschiedenen Schwermetall-Ionen ihren Niederschlag in der Veröffentlichung [Wi-4]. Der in dieser Arbeit untersuchte Ionophor ETH1062 wurde letztlich zwar nicht für die amperometrische Ionendetektion verwendet, jedoch können die an ihm durchgeführten Untersuchungen als beispielhaft für derartige Untersuchungen angesehen werden. Besonderes Augenmerk wurde der Bestimmung der Komplexstöchiometrie gewidmet, da ihre Kenntnis die Voraussetzung für eine korrekte Behandlung von Thermodynamik und Kinetik des Ionentransfers ist. Es wurde gefunden, dass der Ionophor ETH1062 mit  $Zn^{2+}$ ,  $Ag^+$  and  $Tl^+$  Komplexe der Art  $ML^{z+}$  bildet, mit  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  und  $Pb^{2+}$  hingegen der Art  $ML_2^{2+}$ . Neben Standardpotentialen des erleichterten Ionentransfers an der Phasengrenze Wasser | Nitrobenzol wurden Komplexstabilitätskonstanten zwischen Metall-Ion und Ionophor in Nitrobenzol bestimmt. Die Kinetik des erleichterten Ionentransfers erwies sich für alle untersuchten Fälle als reversibel oder quasireversibel. Obwohl der Ionophor ETH1062 als Cadmium-selektiv bezeichnet wird, bestätigten die eigenen Arbeiten die Ergebnisse spektroskopischer [71] und potentiometrischer Untersuchungen [72, 73], nach denen dieser Ionophor auch eine hohe Affinität gegenüber  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  zeigt. Er wäre deshalb z. B. dazu geeignet, einen elektrochemischen Sensors für das Screening von wässrigen Proben hinsichtlich relativ „weicher“ Schwermetalle zu realisieren.

---

<sup>9</sup> für eine ausführliche Literaturübersicht siehe [Wi-4]

## 4 Amperometrische Detektion in FIA und HPIC

Um Ionen oder ionisierbare Substanzen auf der Grundlage des Ionentransfers zwischen zwei wenig mischbaren Elektrolyten elektrochemisch zu bestimmen, gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten. Wie auch bei den geläufigen IE-Elektroden beruhen diese entweder auf der Einstellung eines elektrochemischen Gleichgewichtszustandes oder dem Ablaufen eines stofflichen Umsatzes. Im ersten Fall wird die Elektroden- bzw. Zellenspannung (Potentiometrie, üblicherweise  $I=0$ ), im zweiten Fall dagegen die Stromstärke (Amperometrie, Voltammetrie) bzw. die Ladung (Coulometrie) gemessen ( $I\neq 0$ ). Die zugrunde liegende elektrochemische Durchtrittsreaktion nach Gl. (1-1) ist bei allen diesen Möglichkeiten identisch. Wenn nicht bestimmte Gegebenheiten entgegenstehen (z. B. langsame Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts, Beeinflussung des Gleichgewichts durch mehrere Ionen, hoher Widerstand der Messzelle), sollte sich ein bestimmter Analyt nach beiden Möglichkeiten elektrochemisch bestimmen lassen. Als Beispiel dafür sei hier das Nitrat-Ion aufgeführt. Die potentiometrische Nitratbestimmung mit Hilfe von Flüssigmembran-ISE ist seit etwa 30 Jahren bekannt. Nitrat-Ionen können aber beispielsweise auch amperometrisch [Wi-5] bestimmt werden, wobei beide elektrochemischen Messtechniken Vor- und Nachteile aufweisen. Zu den Vorteilen z. B. der Amperometrie gegenüber der Potentiometrie gehören nach den bisherigen Erfahrungen ein verbessertes Nachweisvermögen, ein schnelleres Ansprechen sowie ein linearer Zusammenhang zwischen Messsignal und Konzentration selbst nahe der Nachweisgrenze. Tatsächlich in der chemischen Analytik angewendet wird bisher jedoch nur die Potentiometrie mit ISE. Daher soll in dieser Arbeit untersucht werden, inwiefern auch die elektroanalytischen Methoden mit Stromfluss für Konzentrationsbestimmungen an FFG genutzt werden können.

Obwohl im Rahmen dieser Arbeit auch Versuche mit der Voltammetrie und der Coulometrie durchgeführt wurden, wird in der vorliegenden Abhandlung nur auf die Amperometrie eingegangen. Zwar vermögen voltammetrische Messtechniken theoretisch zusätzlich qualitative Informationen zu liefern, jedoch ist deren tatsächlicher Wert wegen der auf Seite 3 dargestellten Selektivitätsproblematik unerheblich. Diesem vernachlässigbaren Informationsgewinn steht jedoch eine erheblich kompliziertere Auswertbarkeit der Signale und ein geringeres Nachweisvermögen entgegen. Außerdem ist die Anwendung eines variablen Anregungssignals bei der Detektion in Durchflusssystemen wegen des Zeitfaktors nicht unproblematisch. Die Coulometrie als analytische „Absolutmethode“ erscheint schon eher interessant, jedoch ist

die Realisierung eines praktisch vollständigen Umsatzes in kurzen Zeiten an FFG nur schwer zu erreichen.

#### 4.1 Mechanische Stabilisierung von Flüssig-Flüssig-Grenzflächen

An sich ist die Grenzfläche zwischen zwei flüssigen Phasen für Sensor- und Detektor-Anwendungen zunächst wenig geeignet. Bei den ersten Versuchen zur Bestimmung von Konzentrationen bedienten sich MARECEK und SAMEC [74] noch eines hängenden Elektrolyttropfens, ähnlich der hängenden Quecksilbertropfen-Elektrode. Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität der FFG und zur Verbesserung ihrer Handhabbarkeit bei analytischen Anwendungen wurden ab 1984 Konzepte angewendet, die sich bereits beim Bau von Flüssigmembran-ISE bewährt hatten. Dazu gehören die Verfestigung der organischen Phase durch den Zusatz von PVC (Bildung eines Lyogels) [75], die Realisierung von Mikrorenzflächen (fixiert an der Spitze von Mikropipetten) [29, 30] sowie die Verwendung von porösen Stützmembranen [42, 76]. Auf der Basis eines Nitrobenzol-PVC-Gels wurde schließlich auch die erste „Flüssig-Flüssig“-Durchflussmesszelle realisiert [77] und in FIA [77] und HPLC [78] eingesetzt. Wesentlich verbesserte Gele wurden von OSBORNE *et al.* [38] durch die Verwendung von NPOE anstatt des bis dahin üblichen Lösungsmittels Nitrobenzol erhalten. Im Unterschied zu den typischerweise für ISE verwendeten Membranen (33% PVC) betrug der PVC-Anteil der Membran nur etwa 3%, so dass dieses Gel bedeutend bessere elektrische Eigenschaften aufwies. Im Ergebnis negativer Erfahrungen bei unabhängigen eigenen Versuchen mit Nitrobenzol-PVC-Gelen wurden anfangs hydrophobierte Glasfritten und hydrophobe Kernspurmembranen aus Polyester [42] zur mechanischen Stabilisierung der FFG verwendet. Später [Wi-5] kamen schließlich die bereits von HUNDHAMMER *et al.* vorgeschlagenen hydrophilen Zellulosemembranen [76] zur Anwendung, die sich gegenüber den hydrophoben Kernspurmembranen durch eine einfachere Handhabung auszeichneten. Von CAMPBELL und GIRAULT [31] sowie von VANYSEK und HERNANDEZ [32] wurden erstmals Mikroloch-gestützte FFG beschrieben. CAMPBELL und GIRAULT trennten die wässrige und die organische Phase durch eine 12  $\mu\text{m}$  dicke Polyesterfolie, in die zuvor ein Loch von 20  $\mu\text{m}$  Durchmesser gebohrt wurde. In Folge der Grenzflächenspannung bildet sich an diesem Mikroloch eine mechanisch relativ stabile Flüssig-Flüssig-Phasengrenze aus. Eine derartige  $\mu\text{FFG}$  wurde in einer neueren eigenen Arbeit [Wi-10] erstmals als „Mikrosonde“ für die amperometrische Ionentransfer-Detektion in der Kapillarzonenelektrophorese verwendet. Mit

Hilfe von UV-Lasern lassen sich auch relativ einfach Arrays von einigen Dutzend Mikrolöchern in einer Polyesterfolie herstellen. An den so realisierbaren Arrays aus mehreren  $\mu$ FFG können höhere Stromsignale erhalten werden. Solche Arrays wurden für analytisch ausgerichtete Untersuchungen mit Hilfe der Square-Wave-Voltammetrie [35] und der Stripping-Voltammetrie [37] verwendet. Die erste Anwendung solcher Arrays für die amperometrische Bestimmung von Ionen und auch für die Detektion in der Ionenchromatographie wurde in der eigenen Veröffentlichung [Wi-9] beschrieben. In einer weiteren Arbeit [Wi-8] wurden solche Arrays eingehend elektrochemisch charakterisiert, wobei dem Ansprechen in der Chronoamperometrie und der Abhängigkeit des Stroms von der Konvektion besondere Aufmerksamkeit gewidmet wurde.

#### 4.2 Detektion in der Fließinjektionsanalyse

Bei den ersten eigenen Experimenten zur amperometrischen Bestimmung von Ionen wurde die Fließinjektionstechnik genutzt. Ein Grund dafür war, dass das Fließinjektionssystem die Handhabung und Behandlung der Probe- bzw. Testlösungen sehr vereinfachte. Umständliche Arbeitsschritte wie z. B. das Füllen und Spülen der Messzelle konnten entfallen; die für eine Messung benötigte Zeit betrug nur etwa eine Minute. Ein weiterer Grund für die Nutzung der Fließinjektionstechnik ergab sich aus der Notwendigkeit, die bei den ersten Untersuchungen noch unzureichend stabilisierte und kompliziert handhabbare FFG möglichst wenigen mechanischen Manipulationen auszusetzen. Die Integration der FFG in eine Durchflussmesszelle erwies sich dabei als die am besten geeignete Lösung.

In der Veröffentlichung [Wi-5] wurde gezeigt, dass mit Hilfe der Amperometrie an einer Membran-stabilisierten Wasser | Nitrobenzol-Grenzfläche Nitratkonzentrationen in Oberflächengewässern bestimmt werden können. Die Durchflussmesszelle wurde dabei in ein einfaches Fließinjektionssystem integriert, welches Dosierung und Transport der Probe ebenso wie deren erforderliche Vermischung mit dem Grundelektrolyten übernahm. Die Wasser | Nitrobenzol-Grenzfläche wurde durch eine einfach zu handhabende hydrophile Membran (Membranfilter aus regenerierter Zellulose) mechanisch stabilisiert. Gegenüber den vorher verwendeten hydrophoben Membranen [42] trat zwar eine geringfügige Verbreiterung der Peaks ein, die bei der Bestimmung anorganischer Anionen jedoch nicht störte. Die bei größeren Ionen, wie z. B. Dodecylsulfat, beobachtete Verkleinerung und Verbreiterung des Signals kann bei der Bestimmung kleiner, beweglicher Ionen sogar von Vorteil sein, da sie die

Selektivität erhöht. Im Vergleich zu den hydrophoben Kernspurmembranen waren die Signale kleiner, jedoch wurde dies durch ein ebenfalls verringertes Grundstromrauschen mehr als kompensiert. Ein Vorteil der Zellulosemembranen ist, dass in realen Proben möglicherweise vorhandene höhermolekulare Substanzen von der FFG fern gehalten und eventuelle Störungen vermieden werden. Die aufeinanderfolgende Anwendung von zwei um 100 mV verschiedenen Arbeitspotentialen in Kombination mit einem einfachen mathematischen Auswerteverfahren ermöglichte eine Steigerung der Selektivität gegenüber den störenden Chlorid-Ionen. Zwar wurde die Chlorid-Konzentration bei diesem Verfahren gleichzeitig „mitbestimmt“, jedoch ist dieser Wert wegen seiner wenig befriedigenden Präzision ohne analytische Bedeutung. Die amperometrisch bestimmten Nitrat-Konzentrationen stimmten gut mit ionenchromatographisch bestimmten Vergleichswerten überein. Aus der heutigen Sicht ist die unmittelbare Relevanz dieser Arbeiten für die Bestimmung von Nitrat-Ionen als vernachlässigbar einzustufen, steht doch dem Analytiker insbesondere mit der Hochleistungs-Ionenchromatographie (HPIC) eine verbreitete und universelle Analysenmethode zur Verfügung. Jedoch wurde mit der Veröffentlichung [Wi-5] die Ionentransfer-Amperometrie erstmals und vor allem erfolgreich auf solche Wasserproben<sup>10</sup> angewendet, die teilweise erheblich durch kommunale und industrielle Abwässer belastet waren. Damit konnte der Nachweis erbracht werden, dass die Ionentransfer-Amperometrie in der Tat als Grundlage für neue, Matrix-unempfindliche Analysenverfahren dienen kann. Außerdem wurden wichtige Grundlagen für eine Anwendung der Ionentransfer-Amperometrie als Detektionsverfahren in der HPIC gelegt.

---

<sup>10</sup> Saale und verschiedene Nebenflüsse

### 4.3 Dynamisches Ansprechen des Detektors

Die Motivation für die Veröffentlichungen [Wi-6] und [Wi-7] zum dynamischen Ansprechen von Elektroden ergab sich aus der zunächst offenen Frage nach der prinzipiellen Eignung von hydrophilen Membranen für die Realisierung von Durchflusselektroden. So wurde zunächst erwartet, dass die Elektroden mit einer hydrophilen Membran für die Detektion in der FIA oder gar in der HPLC ein viel zu langsames Ansprechen zeigen. Die Ergebnisse in [Wi-5] widerlegten zwar diese Annahme, wenigstens im Hinblick auf die FIA, doch erschien eine tiefergehende Bearbeitung dieser Problematik wegen ihrer allgemeinen Bedeutung für die Durchflussdetektion lohnenswert. So wurde das dynamische Ansprechen in [Wi-6] zwar für die speziellen Verhältnisse an Elektroden auf der Grundlage des Ionentransfers an FFG abgeleitet, jedoch lassen sich die wichtigsten Ergebnisse unmittelbar auf andere amperometrisch und potentiometrisch betriebene Durchflusselektroden übertragen.

Das dynamische Ansprechen eines elektrochemischen Sensors kann durch eine ganze Reihe von Ursachen beeinflusst werden. Während die meisten der verlangsamenden Einflüsse durch geeignete experimentelle Bedingungen minimiert werden können, bleibt die Diffusion der zu detektierenden Spezies durch eine „Diffusionsschicht“ als unvermeidlicher und oftmals bestimmender Faktor erhalten. Zwar lässt sich durch eine verstärkte Konvektion an der Elektrodenoberfläche prinzipiell auch dieser Einfluss verringern, doch wird davon in der Praxis üblicherweise kein Gebrauch gemacht.

Wenn eine hydrophile Membran aus Zellulose zwischen einer wässrigen und einer organischen Phase angeordnet wird, dann nimmt die Membran wässrige Elektrolytlösung auf und quillt. Im Hinblick auf den Ionentransfer (inneres elektrisches Potential, chemisches Potential von Ionen<sup>11</sup> und Neutralteilchen) verhält sich die Membran als Teil der wässrigen Phase. Jedoch sind die Beweglichkeiten der gelösten Teilchen in der Membran geringer als in der freien wässrigen Phase. Adsorption und Ionenaustausch an der Membran – diese Effekte hängen stark von Art und Alter der Membran ab – werden hier vernachlässigt. Da ein Stofftransport durch Konvektion innerhalb der Membran ausgeschlossen werden kann, stellt sie eine zusätzliche Diffusionsbarriere dar, die das statische und auch das dynamische Ansprechen des Ionendetektors beeinflusst. Im Hinblick auf die Diffusionsverhältnisse ist die hier

---

<sup>11</sup> kleine, niedermolekulare Ionen

beschriebene Situation mit anderen Membran-bedeckten Elektroden [7, 79-81] vergleichbar, insbesondere mit Membran-bedeckten Quecksilber-Elektroden [80]. Bei einer genügend großen Membrandicke bzw. relativ kleinen Diffusionskoeffizienten in der Membran kann die hydrodynamische Grenzschicht vernachlässigt und die Membran als alleinige Diffusionsbarriere angenommen werden, was die mathematische Beschreibung erheblich vereinfacht. Bei Durchflusselektroden ohne eine hydrophile Membran stellt sich die Situation ähnlich dar. An die Stelle einer geometrisch genau definierten hydrophilen Membran tritt dann die hydrodynamische Grenzschicht, deren Dicke von der Fließgeschwindigkeit und gegebenenfalls auch von der räumlichen Position in der Durchflussmesszelle abhängt.

Für die Beschreibung des dynamischen Ansprechens von potentiometrischen und amperometrischen Sensoren wurde bisher eine ganze Reihe von Modellen angegeben, von denen die meisten von einer stufenförmigen Konzentrationsänderung ausgehen. Dies entspricht den Verhältnissen in FIA und HPLC nur wenig, da hier peakförmige Konzentrationsänderungen typisch sind. Ein geeignetes Konzept wurde von STERNBERG [82] für die Signalverbreiterung in der Gaschromatographie vorgeschlagen und später von POPPE [83] auf Flüssigchromatographie und Fließinjektionstechnik übertragen. Danach ergibt sich das Mess- oder Ausgangssignal  $s(t)$  aus einer Faltung des ursprünglichen Konzentrationssignals  $c(t)$  mit den Impulsantworten  $f_1(t) \dots f_n(t)$  aller  $n$  das Signal übertragenden und es beeinflussenden Komponenten (wie z. B. Verbindungskapillaren, Trennsäulen, Detektor usw.):

$$s(t) = c(t) * f_1(t) * f_2(t) * \dots * f_n(t) \quad (4-8)$$

Bei bekannten Impulsantworten lässt sich dann das Messsignal für beliebige Anregungsfunktionen  $c(t)$  berechnen. In der Arbeit [Wi-6] wurden Impulsantwort-Funktionen unter den Bedingungen von Gleichstrom-Amperometrie, Potentiometrie und Wechselstrom-Amperometrie berechnet. Angenommen wurde dabei, dass das dynamische Ansprechen durch die Diffusion in einer einzigen Diffusionsschicht gleichförmiger Dicke bestimmt wird. Die Berechnungen zeigten, dass unter sonst gleichen Bedingungen das Ansprechen bei der Gleichstrom-Amperometrie fast doppelt so schnell ist wie bei der Potentiometrie und der Wechselstrom-Amperometrie. Außerdem liegt das Maximum der Impulsantwort der Gleichstrom-Amperometrie gegenüber den anderen beiden Methoden näher am Wert für den stationären Zustand. Der Vergleich von berechneten und im Rahmen der Veröffentlichung [Wi-7] gemessenen Impulsantworten ergab eine ausgezeichnete Übereinstimmung.

#### 4.4 Herstellung und Charakterisierung von Mikroelektroden-Arrays

Im Abschnitt 3.1 wurde bereits dargestellt, dass  $\mu$ FFG eine Reihe von interessanten Eigenschaften aufweisen. Besonders beim Arbeiten mit kleinen Konzentrationen des Depolarisators können jedoch die an einer einzelnen Mikroelektrode fließenden Ströme sehr gering sein, so dass sich z. B. das Rauschen des Messverstärkers unangenehm bemerkbar macht. Daraus ergab sich die Überlegung, mit Hilfe von Arrays aus gleichartigen, elektrisch parallel geschalteten  $\mu$ FFG größere Ströme zu erzielen und trotzdem von den Vorteilen der Mikroelektroden zu profitieren. Die zur Herstellung von einzelnen Mikrolöchern verwendete Technologie der Laserabtragung [84, 85] ist für Arrays von Mikrolöchern gleichermaßen geeignet.

Die beiden zentralen Fragestellungen in der Veröffentlichung [Wi-8] zur Herstellung und Charakterisierung von  $\mu$ FFG-Arrays waren:

Wie weit müssen die einzelnen Mikroelektroden eines Arrays bei einem bestimmten Elektrodenradius voneinander entfernt sein, damit sie sich scheinbar wie unabhängig voneinander verhalten, d. h.

- dass sich der für Mikroelektroden typische *Steady-state*-Zustand einstellt?
- dass der *Steady-state*-Strom von der Konvektion unabhängig ist?

Um den Einfluss von Abstand und Radius systematisch untersuchen zu können, wurden mittels Laserablation [84, 85] verschiedene Arrays hergestellt. Als hauptsächliche Untersuchungsmethode wurde die Chronopotentiometrie angewendet. Die Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Untersuchungen können wie folgt zusammengefasst werden:

1. Zur Herstellung von Arrays von Mikrolöchern mit einer definierten Geometrie ist die UV-Laser-Ablation sehr gut geeignet, solange der Radius nicht unter ca. 2  $\mu\text{m}$  liegen soll. Zur Realisierung von Arrays mit kleineren Löchern ( $<1 \mu\text{m}$ ) stellen Kernspurmembranen eine bessere Lösung dar.
2. Chronoamperometrische Messungen zeigten, dass die einzelnen  $\mu$ FFG zu keinem Zeitpunkt der Messung, nach Anlegen einer Spannung im Diffusionsgrenzstromgebiet, sich wirklich unabhängig voneinander verhielten. Bereits nach weniger als 1 s war eine Stromabnahme zu beobachten, die auf die zunehmende Überlappung der Diffusionsfelder zurückzuführen ist. Diese zeitliche Stromabnahme war um so stärker, desto größer der Radius  $r$  der einzelnen Elektroden und um so geringer der Abstand  $d$  zwischen ihnen war.

Wegen der natürlichen Konvektion in der Messzelle blieb der Strom nach einigen zehn Sekunden ungefähr konstant. Ein für sehr kurze Zeiten zu erwartendes COTTRELL-ähnliches Verhalten konnte experimentell nicht beobachtet werden.

3. Es wurde ein einfaches Modell entwickelt, welches die gemessenen Ströme vor allem im experimentell besonders wichtigen Gebiet des Übergangs von der hemisphärischen zur vorwiegend planaren Diffusion korrekt wiedergibt. In diesem Gebiet von etwa 1...20 Sekunden nimmt  $I^1$  proportional mit  $t^{1/2}$  zu. Diese zeitliche Abnahme des Stromes in Folge der gegenseitigen Überlagerung der Diffusionsfelder wird maßgeblich durch das Verhältnis  $r/d^2$  bestimmt. Während ein kleiner Elektrodenradius  $r$  in erster Linie für ein schnelles Kurzzeit-Ansprechen (Ausbildung des hemisphärischen Diffusionsfeldes) erforderlich ist, kann dem nachfolgenden Stromabfall durch Überlagerung der Diffusionsfelder am wirkungsvollsten durch einen großen Elektrodenabstand  $d$  entgegen gewirkt werden.

Eine erneute Beschäftigung mit Gl. (9) in [Wi-8] zeigte, dass diese für ein geringes Verhältnis  $d/r$  nicht ganz exakt ist. In revidierter Form lautet die Gleichung (9) für den gesamten Strom eines Arrays

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_{ss}} \left( 1 - \frac{2r}{d} \right) + \frac{\pi^{1/2}}{zFAD^{1/2}c} t^{1/2}$$

In der Tat gibt sie die experimentell bestimmten Werte bei geringen  $d/r$  wesentlich besser wieder. Wenn der Strom auf eine einzelne Mikroelektrode bezogen wird ( $I_i$ ), entfällt die Fläche  $A$  und es verbleiben nur noch die geometrischen Größen Radius  $r$  und Abstand  $d$ :

$$\frac{1}{I_i} = \frac{1}{I_{i,ss}} \left( 1 - \frac{2r}{d} \right) + \frac{\pi^{1/2}}{zFd^2D^{1/2}c} t^{1/2}$$

4. Besonders bei den Arrays mit relativ dicht beisammen liegenden Elektroden riefen „Kanteneffekte“ deutliche Abweichungen zwischen Modell und Messergebnissen hervor. Ihr nicht unbeträchtlicher Einfluss resultiert aus der Tatsache, dass bei einem quadratischen Array von  $10 \times 10$  Elektroden allein 36 Elektroden eine Randposition einnehmen.
5. Bei praktisch allen untersuchten Arrays war eine Abhängigkeit des Diffusionsgrenzstromes von der Fließgeschwindigkeit in der Durchflussmesszelle (*Impinging-Jet*-Typ) zu beobachten. Die erwartete Unabhängigkeit des Stromes von der Fließgeschwindigkeit wurde nur bei einem Array mit nur  $0,5 \mu\text{m}$  Elektrodendurchmesser und  $100 \mu\text{m}$  Elektrodenabstand bei Fließgeschwindigkeiten  $\leq 1 \text{ mL/s}$  gefunden. Bei einer Kernspurmembran mit nur

120.000 Poren pro  $\text{cm}^2$  (0,04% Anteil der Porenfläche an der Gesamtfläche, bei  $0,65 \mu\text{m}$  Porendurchmesser), auf die in der Veröffentlichung nicht eingegangen wurde, blieb der Strom sogar bis wenigstens  $6 \text{ mL/s}$  unabhängig vom Volumenstrom.

6. Gegenstand der Untersuchungen und Modelle waren Arrays von  $\mu\text{FFG}$ . Da die Diffusion an die Mikrorenzflächen von der Art des Elektrodenprozesses unabhängig sind, können die Ergebnisse unmittelbar auf andere Mikroelektrodenarrays vergleichbarer Geometrie übertragen werden.

In diesem Zusammenhang soll auch eine frühere Veröffentlichung erwähnt werden, in der die Wasser | Nitrobenzol-Grenzfläche durch eine hydrophobe Kernspurmembra stabilisiert wurde [42]. Bei dem verwendeten Membrantyp hatten die Löcher oder Poren eine exakt zylindrische Form und waren statistisch über die Gesamtfläche verteilt. Die Porendichte betrug  $10^8$  pro  $\text{cm}^2$ , was einem Anteil der freien Porenfläche von der Gesamtfläche von nur 2% entsprach. Diese Kernspurmembranen können deshalb als Arrays mit statistisch verteilten Löchern aufgefasst werden. Hinsichtlich der Ströme verhielten sie sich jedoch nicht wie viele einzelne Mikroelektroden, sondern eher wie gewöhnliche „Makro“-Elektroden, was mit der gegenseitigen Überlagerung der einzelnen hemisphärischen Diffusionsfelder bei einem zu geringen Elektrodenabstand zu erklären ist [86-91].

#### 4.5 Detektion in der Ionenchromatographie

Ziel der Arbeiten war die Nutzung des durch Ionophore erleichterten Ionentransfers für die Detektion von Schwer- und Übergangsmetallen nach ionenchromatographischer Trennung. Der Ausgangspunkt der Untersuchungen war die bekannte photometrische Detektion dieser Ionen z. B. mit Pyridylazoresorcin (PAR) als Derivatisierungsreagens. Hierbei wird der Eluent mit einer wässrigen Lösung des Reagens vermischt (Nachsäulenderivatisierung) und die Lichtabsorption der gebildeten Metallkomplexe gemessen. Nachteilig ist dabei das Auftreten einer zusätzlichen Bandenverbreiterung, die ihren Ursprung in der Mischstrecke hat.

Die Grundidee der Arbeit bestand nun darin, Nachsäulenderivatisierung und photometrische Detektion durch eine amperometrische Detektion auf der Grundlage des Ionentransfers zu ersetzen. Die unerwünschte Signalverbreiterung durch eine Mischstrecke würde entfallen. Da außerdem die Amperometrie zu den recht nachweisstarken Methoden gehört, sollte sie hinsichtlich der zu erreichenden Nachweisgrenzen mit der Photometrie konkurrieren können.

Auch beim erleichterten Ionentransfer ist ein selektives Reagens nötig, nämlich der Ionophor in der organischen Phase. Im Unterschied zur Nachsäulenderivatisierung ist ein hydrophober Ionophor in der organischen Phase dort jedoch fixiert und wird praktisch nicht verbraucht. An einen solchen Ionophor werden folgende Anforderungen gestellt:

1. starke Komplexbildung mit den zu bestimmenden Metall-Ionen, schwache Komplexbildung mit „allgegenwärtigen“ anderen Ionen, um deren Transfer möglichst zu vermeiden
2. geringe Brönstedt-Basizität, um auch bei der Verwendung von sauren Eluenten einen Transfer von  $H^+$ -Ionen (der zu einem Grundstrom führen würde) zu vermeiden
3. möglichst keine elektrische Ladung, um seinen elektrochemischen Transfer zu vermeiden
4. möglichst hydrophob, um Verluste durch Wasserlöslichkeit zu vermeiden

In Voruntersuchungen ohne Trennsäule wurde eine ganze Reihe von potentiellen Ionophoren hinsichtlich der Anforderungen 1 und 2 untersucht. Für die Detektion in der Ionenchromatographie erwies sich schließlich der zweizählige Ligand Methylenbis(diphenylphosphinoxid) (MBDPO) als am besten geeignet. Der bereits beschriebene Ionophor ETH1062 wurde nicht verwendet, da er nicht die geforderte Selektivität gegenüber Übergangsmetallen zeigte. Nachteilig war die relativ hohe Selektivität des MBDPO gegenüber Alkali- und Erdalkali-Ionen sowie seine nicht unbeträchtliche Basizität, die einer Verwendung relativ saurer Eluenten

Grenzen setzte. MBDPO wird u. a. bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion von Seltenerdmetallen und anderen „harten“ Metall-Ionen verwendet.

Im Durchflussdetektor vom *Impinging-Jet*-Typ kam ein Array aus 110 hexagonal angeordneten Wasser | Nitrobenzol-Mikrogrenzflächen (Durchmesser 8  $\mu\text{m}$ , Abstand 80  $\mu\text{m}$ ) zur Verwendung. Die Messungen wurden amperometrisch bei einem konstanten Elektrodenpotential durchgeführt. Die Voruntersuchungen zur Auswahl eines geeigneten Liganden wurden zunächst ohne Trennsäule und ohne Elutionskomplexbildner<sup>12</sup> (EKB) in der wässrigen „Eluent“-Phase durchgeführt. Nach der Zugabe dieser EKB, die für eine gute Auftrennung der an sich recht ähnlichen Metall-Kationen in der Ionenchromatographie von entscheidender Bedeutung sind, waren die voltammetrischen Signale der meisten Metall-Kationen stark zu positiveren Potentialen hin verschoben bzw. ganz „verschwunden“. Die Konzentration der EKB wurde deshalb stark verringert. Außerdem wurde hauptsächlich der relativ schwache Ligand Tartrat verwendet, ergänzt durch geringe Konzentrationen des stärkeren Liganden Oxalat. Da diese gering konzentrierten EKB nun nicht mehr in der Lage waren, die Metall-Ionen von einer kommerziellen Kationen-Trennsäule zu eluieren, war es erforderlich eine Trennsäule mit einer stark verringerten Austauscherkapazität zu verwenden. Da derartige Säulen nicht verfügbar waren, wurde auf die sogenannte Ionenpaar-Chromatographie<sup>13</sup> ausgewichen. Zu diesem Zweck wurde eine gewöhnliche RP18-Trennsäule mit Hilfe des „Ionenpaar-Reagens“ N-Octylsulfonat dynamisch beschichtet, indem das Natrium-Octylsulfonat dem Eluenten ständig in geringer Konzentration zugesetzt wurde. Durch die Adsorption von Octylsulfonat-Anionen auf dem Säulenmaterial entstehen dort negative Oberflächenladungen, und die Trennsäule verhält sich ähnlich wie eine niedrig-kapazitive Kationen-Austauschersäule. Nach der Optimierung des Eluenten war die Trennung und die Detektion von  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Li}^+$  innerhalb von 15 min möglich. Die Kalibrierkurven verliefen bis etwa 2 mg/L linear, die Nachweisgrenzen lagen etwa zwischen 2  $\mu\text{g/L}$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ) und 100  $\mu\text{g/L}$  ( $\text{Co}^{2+}$ ). Die Ionen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  konnten nur sehr unempfindlich detektiert werden. Diese beiden Ionen bilden mit den EKB besonders starke Komplexe, wodurch ihre voltammetrischen Signale aus dem Polarisationsbereich herausgeschoben werden.

---

<sup>12</sup> auch „Hilfskomplexbildner“

<sup>13</sup> Die Bezeichnung ist insofern irreführend, da Ionenpaare in wässrigen Medien bei dieser Methode praktisch nicht vorkommen.

Die Anwendbarkeit der Methode wurde anhand von Oberflächen- und Sickerwässern aus einem langjährigen Standort der Buntmetallurgie (Mansfeld) untersucht. In diesen Proben konnte die Anwesenheit verschiedener Schwermetalle in messbaren Konzentrationen erwartet werden. In den Fällen, in denen Konzentrationen bestimmt werden konnten, war eine gute Übereinstimmung mit atomspektroskopisch (ICP-OES) bestimmten Vergleichswerten zu verzeichnen. Die Wasserproben offenbarten jedoch auch das Hauptproblem der Methode, nämlich die große Anfälligkeit der niedrig-kapazitiven Trennsäule gegen Überladung. Bereits der in normalen Oberflächenwässern vorhandene Gehalt an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen führt zu einer Überladung der Säule, was in Form und Breite des Peaks zum Ausdruck kommt. Besonders die dicht am Ca-Peak liegenden Metalle wie Mn und Cd „verschwinden“ deshalb leicht unter diesem stets sehr großen Peak. Eine gewisse Abhilfe konnte durch Verdünnen der Proben erzielt werden, jedoch lagen bei fast allen Proben die Konzentrationen der meisten Metalle außer Zn dann bereits unterhalb der Nachweisgrenze.

Im Ergebnis der Untersuchungen kann geschlossen werden, dass eine Ionentransfer-Detektion von Übergangs- und Schwermetallen in der Ionenchromatographie nur dann sinnvoll möglich ist, wenn wesentlich bessere Ionophore zum Einsatz kommen. Das heißt insbesondere, dass die Stärke der Komplexbildung mit den interessierenden Ionen erheblich größer, die Basizität und die Stärke der Komplexbildung mit anderen Ionen hingegen gleich oder sogar geringer sein muss. Denkbar ist, dass diese Aufgabe mit Hilfe von drei oder vierzähligen „maßgeschneiderten“ Ionophoren gelöst werden kann. Solche stärkeren Ionophore würden dann die Anwendung von kommerziellen Trennsäulen (mit ausreichender Kapazität) mit den üblichen Eluenten ermöglichen. Eine die Trennung beeinträchtigende Überladung der Trennsäule und das die Empfindlichkeit verringernde Verdünnen der Probe könnten dann vermieden werden. Auch die Detektion von anderen wichtigen Metallen, wie z. B.  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$ , sollte mit Hilfe maßgeschneiderter Ionophore möglich sein. Die verbleibende Frage ist allerdings, um wie viele Größenordnungen (z. B. hinsichtlich des Nachweisvermögens) ein spezieller elektrochemischer Detektor besser sein müsste, um sich neben einer anspruchlosen, universellen und allgemein verfügbaren Detektionsart wie der Photometrie überhaupt etablieren zu können. Hinzu kommt, dass gerade für die Elementanalytik von Metallen eine Vielzahl leistungsfähiger instrumenteller Analysenverfahren verfügbar ist.

## 5 Amperometrische Detektion in der Kapillarelektrophorese

Mit der Kapillaronenelektrophorese (CE) steht der analytischen Chemie eine leistungsfähige Trennmethode vorzugsweise für wässrige Medien zur Verfügung. Aufgrund ihrer Vorteile und besonderen Eigenschaften gegenüber anderen Methoden zur Trennung von ionischen oder ionisierbaren Analyten hat sie in den letzten Jahren eine zunehmende Verbreitung gefunden. Obwohl die CE besondere Vorteile bei der Trennung von geladenen Makromolekülen zeigt, können mit ihr auch gewöhnliche kleinere Ionen schnell und effektiv getrennt werden. Bei einer Reihe von Anwendungsfällen stellt sie eine Alternative zur Ionenchromatographie dar. Von besonderem Interesse sind die hohe Trennleistung, der Wegfall gepackter Säulen, kurze Analysenzeiten und das gegenüber der HPLC andere Trennprinzip. Für die Detektion werden zur Zeit hauptsächlich optische Methoden eingesetzt, vereinzelt ergänzt durch die Konduktometrie und in zunehmendem Maße die Massenspektrometrie. Die außerordentlich geringen Elutionsvolumina in der CE stellen besondere Anforderungen an die Detektion. Im Unterschied zur HPLC kann das Nachweisvermögen der photometrischen Detektion in der CE wegen der geringen durchstrahlten optischen Schichtdicke oft nicht befriedigen, insbesondere bei sehr kleinen molaren Absorptionskoeffizienten des Analyten. Bei einer weiteren Verringerung des Kapillarendurchmessers, z. B. zur weiteren Erhöhung der Trennleistung, wird die optische Detektion zunehmend problematischer. Zum Teil extrem hohe Nachweisempfindlichkeiten lassen sich für einige Substanzen, wie z. B. Catecholamine, mit Hilfe der amperometrischen Detektion an Mikroelektroden erzielen [92, 93]. Mit Hilfe der klassischen IE-Elektroden sind allerdings nur oxydierbare oder reduzierbare Spezies detektierbar. Auf der Grundlage des Ionentransfers an II-Elektroden lassen sich auch redox-inaktive Substanzen in der CE detektieren, doch gingen diesbezügliche Vorschläge bisher nicht über die Potentiometrie mit ionenselektiven Mikroelektroden hinaus [94, 95]. Eine neuere Übersicht zur elektrochemischen Detektion in der CE wird in Ref. [96] gegeben.

Die Grundidee der Arbeiten bestand darin, die vorhandene  $\mu$ FFG für die amperometrische Detektion von Ionen und ionisierbaren Substanzen in der CE zu nutzen. Die geringen, mit der CE kompatiblen Abmessungen einer  $\mu$ FFG machen sie gewissermaßen zu einer idealen elektrochemischen Mikrosonde für hydrophobe ionische Spezies. Im Vergleich zur ionenselektiven Potentiometrie versprach die Anwendung der Amperometrie ein konzentrations-

proportionales, nachweisstärkeres und schnelleres Ansprechen des Detektors. Es wurden drei Hauptziele verfolgt:

1. Nachweis der prinzipiellen Anwendbarkeit des neuen Detektionsverfahrens in der CE
2. Untersuchung einiger grundlegender, im Hinblick auf eine Optimierung wichtiger Zusammenhänge, insbesondere zum Einfluss geometrischer Parameter des Detektors auf wichtige Kenngrößen wie Signal/Rausch-Verhältnis und Peakverbreiterung
3. Charakterisierung der Leistungsfähigkeit anhand ausgewählter Substanzklassen

### 5.1 Besonderheiten bei der *End-Capillary-Detektion*

Die Anwendung einer planaren, Mikroloch-gestützten Flüssig-Flüssig-Mikrogrenzfläche für die Detektion in der CE mit einer konventionellen Quarzkapillare führte zwangsläufig zu einer Detektorgestaltung vom *End-Capillary*-Typ. Bei dieser von HUANG *et al.* [97] erstmals verwendeten Bauform ist eine planare und vorzugsweise kreisrunde Mikroelektrode in einiger Entfernung vor der Auslassöffnung der Trennkapillare angeordnet. Ein experimenteller Vorzug der *End-Capillary*-Anordnung ist ihre relativ einfache konstruktive Realisierbarkeit. Ein für die Anwendung in der CE wichtiger Vorzug besteht darin, dass bei ihr eine gewisse Entkopplung von Elektrophorese- und Detektionsstromkreis erfolgt.

#### 5.1.1 Strömungsverhältnisse bei der *End-Capillary-Detektion*

Die *End-Capillary*-Anordnung ähnelt hinsichtlich ihres geometrischen Aufbaus der *Wall-Jet* oder *Impinging-Jet*-Anordnung, die z. B. bei der elektrochemischen Detektion in FIA und HPLC angewendet wird. Wegen der um Größenordnungen geringeren Volumenströme, der kleineren Innendurchmesser (50  $\mu\text{m}$  gegenüber 500  $\mu\text{m}$ ) und des flachen Strömungsprofils in der CE-Trennkapillare war jedoch zu vermuten, dass sich die Strömungsverhältnisse zwischen dem Ende der Kapillare und der gegenüberliegenden Elektrode grundsätzlich von denen unterscheiden, die in ähnlich gebauten Durchflussmesszellen für die HPLC oder FIA anzutreffen sind. So ist die klassische *Wall-Jet*-Anordnung beispielsweise durch einen freien Flüssigkeitsstrahl gekennzeichnet, der sich über eine Länge von mehreren Millimetern erstreckt. Der Abstand zwischen der Kapillare („Düse“) und der Elektrode ist innerhalb gewisser Grenzen unerheblich. Unter den Bedingungen der CE ist hingegen sehr fraglich, ob sich hier ebenfalls ein derartiger Strahl ausbildet. Zur Klärung dieser Frage wurde die Strömung zwischen dem Ende

der Trennkapillare und einer gegenüberliegenden Wand (Arbeitselektrode) mit Hilfe des Computerprogramms *Fluent* (Version 4.48) der Firma *Fluent Inc.* berechnet<sup>14</sup>.

Das Hauptziel der Berechnungen bestand darin, das Wesen der Strömung

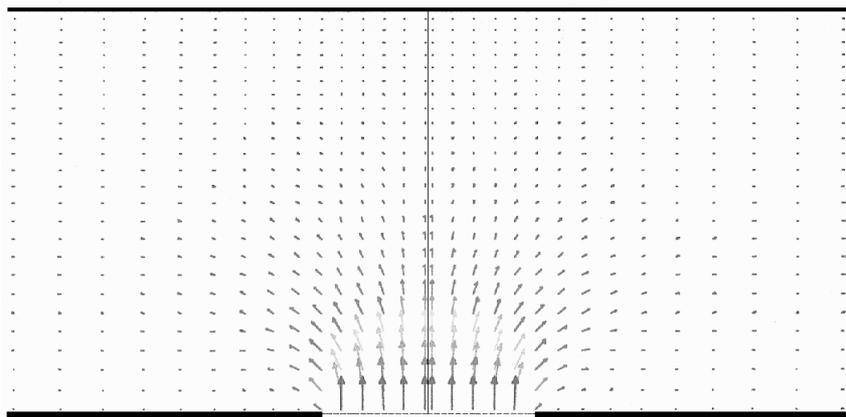


Abbildung 5-1: Schema der aus dem Ende der Kapillare austretenden Strömung. Die Länge der Pfeile entspricht der Fließgeschwindigkeit.

zwischen dem Ende der Kapillare und der Ebene der Elektrode (Polymerfolie mit  $\mu$ FFG) aufzuklären und möglichst anschaulich darzustellen. Für die Berechnungen wurde angenommen, dass der Abstand zwischen Kapillare und Elektrode (z. B. 100  $\mu\text{m}$ ) doppelt so groß ist wie der Innendurchmesser der Kapillare (z. B. 50  $\mu\text{m}$ ). Im Inneren der Kapillare wurde die für die CE typische laminare Pfropfenströmung angenommen.

Die Ergebnisse der Berechnung sind in der Abbildung 5-1 dargestellt. Geschwindigkeit und Richtung der Strömung wurden als Vektoren dargestellt, wobei die Länge eines Vektors der Strömungsgeschwindigkeit im Startpunkt des Vektors entspricht. Alle Größen sind dimensionslos. Aus dem Bild geht deutlich hervor, dass man praktisch nicht von einem „Strahl“ außerhalb der Kapillare sprechen kann. Damit unterscheidet sich die berechnete Strömung in der Tat wesentlich von den Strömungsverhältnissen bei der *Wall-Jet*-Detektion in der FIA oder HPLC. Vielmehr tritt die Strömung etwa halbkugelförmig aus dem Ende der Kapillare aus, wobei die Geschwindigkeit rasch abnimmt. Da der an der Arbeitselektrode entstehende Strom durch konvektive Diffusion bestimmt wird, muss bei größeren Abständen wegen der rasch abfallenden Strömungsgeschwindigkeit mit einer verringerten Signalintensität und gegebenenfalls einer unerwünschten Signalverbreiterung durch lange Diffusionswege gerechnet werden – was im Abschnitt 5.3.1 auch seine experimentelle Bestätigung findet. Es kann also geschlussfolgert werden, dass der Abstand zwischen Kapillare und Elektrode möglichst gering

<sup>14</sup> Die Berechnungen wurden dankenswerterweise von Frau Dr. L. Bergmann, Institut für Strömungsmechanik am FB Ingenieurwissenschaften, ausgeführt.

sein sollte. Da jedoch auch Rücksicht auf andere Einflüsse genommen werden muss, sind letztendlich nur Kompromisse möglich.

### 5.1.2 Das Problem der elektrischen Kopplung von Trenn- und Detektionssystem

Bei der CE sind Spannungen von etwa 25 kV und Feldstärken in der Trennkapillare von nahezu 50 V/mm nichts Ungewöhnliches. Diese Hochspannung kann wegen der galvanischen Kopplung über den Elektrolyten die Arbeitselektrode erheblich beeinflussen und zu einer Störung der Detektion führen. Ein konstanter Einfluss der Elektrophoresespannung kann elektrisch kompensiert werden, nicht jedoch seine zeitlichen Schwankungen, welche sich letztendlich als Detektorrauschen bemerkbar machen. Zur weitgehenden Entkopplung der beiden Stromkreise sind deshalb diverse „Entkoppler“ vorgeschlagen worden, denen jedoch eine komplizierte Herstellung und Handhabung gemeinsam ist. Auch die in der eigenen Veröffentlichung [Wi-10] dargestellten Ergebnisse wurden unter Verwendung eines solchen Entkopplers erhalten. Wie bereits erwähnt, kommt bei der *End-Capillary*-Detektion eine gewisse Entkopplung dadurch zustande, dass das elektrische Feld am Ende der Kapillare relativ schnell abnimmt [97]. Der Einfluss dieses Feldes auf die Arbeitselektrode des Detektors wurde von LU und CASSIDY [98] für verschiedene Kapillarendurchmesser und für verschiedene Abstände zwischen Kapillare und Elektrode gemessen, jedoch nicht an einem *End-Capillary*-Detektor. Die Potentialverteilung bei der *End-Capillary*-Detektion wurde offensichtlich bisher noch nicht in systematischer Weise untersucht, weder theoretisch noch experimentell. Da sie bei verschiedenen elektrochemischen Detektoren eine nicht geringe Rolle spielt, soll im Folgenden näher darauf eingegangen werden. Das Ziel der Betrachtungen ist, den Einfluss der Hochspannung auf die Arbeitselektrode abschätzen zu können und entsprechende Schlussfolgerungen zu ziehen.

Grundsätzlich können an einer Kapillare drei Bereiche des Spannungsabfalls unterschieden werden, nämlich das Innere der Kapillare (Widerstand  $R_c$ ) und deren beiden Enden (jeweils  $R_{\text{end}}$ ). In Abbildung 5-2 sind die Widerstands- und Spannungsverhältnisse an einer Trennkapillare schematisch

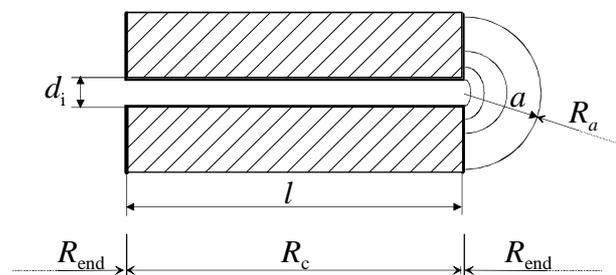


Abbildung 5-2: Schematische Darstellung der Widerstands- und Spannungsverhältnisse an einer CE-Kapillare. Am rechten Ende der Kapillare (Detektor-Seite) ist der Verlauf der Feldlinien angedeutet.

dargestellt. Dabei wurde angenommen, dass die Detektorelektrode vom entsprechenden (rechten) Ende der Kapillare weit genug entfernt ist und sich ein annähernd hemisphärisches Spannungsfeld außerhalb der Kapillare ausbildet. Die zusätzlich zu  $R_c$  und  $R_{\text{end}}$  vorhandenen Polarisationswiderstände an den beiden Elektroden des Elektrophorese-Stromkreises können unberücksichtigt bleiben. Der Widerstand im zylindrischen Innenraum der Kapillare ist

$$R_c = 4\rho l (\pi d_i^2)^{-1} \quad (5-9)$$

wobei  $d_i$  der Innendurchmesser und  $l$  die Länge der Kapillare sind,  $\rho$  ist der spezifische Widerstand der Elektrolytlösung in der Kapillare. Für den Widerstand  $R_a$  zwischen einer hemisphärischen Fläche im Abstand  $a$  von der Kapillare und dem Inneren der Lösung ( $a \rightarrow \infty$ ) lässt sich leicht die Gleichung

$$R_a = \rho (2\pi a)^{-1} \quad (5-10)$$

ableiten. Der Widerstand an einem Ende der Kapillare kann allerdings nicht unmittelbar aus Gl. (5-10) ermittelt werden. Aus dem Verhältnis der Diffusionsgrenzströme an planaren und hemisphärischen Mikroelektroden mit dem gleichen Radius kann jedoch auf die Beziehung

$$R_{\text{end}} = \rho (2d_i)^{-1} \quad (5-11)$$

geschlossen werden. Für die an einem Ende außerhalb der Kapillare abfallende Spannung  $E_{\text{end}}$  ergibt sich dann

$$E_{\text{end}} = \frac{R_{\text{end}}}{R_c + 2R_{\text{end}}} E_{\text{HV}} \quad (5-12)$$

wobei  $E_{\text{HV}}$  die Elektrophoresespannung ist. Wegen  $l \gg d_i/2$  für die in der CE üblichen Kapillaren gilt  $R_c \gg R_{\text{end}}$ , so dass man  $2R_{\text{end}}$  vernachlässigen kann. Nach dem Einsetzen der Gleichungen (5-9) und (5-11) erhält man

$$E_{\text{end}} = \frac{\pi d_i}{8l} E_{\text{HV}} \quad (5-13)$$

Diese theoretisch abgeleitete Gleichung bestätigt die von HUANG *et al.* [97] gemachte Erfahrung, dass der außerhalb der Kapillare abfallende Spannungsanteil  $E_{\text{end}}$  mit geringer werdendem Kapillarendurchmesser ebenfalls abnimmt, so dass bei engen Kapillaren gegebenenfalls auf eine besondere galvanische Entkopplung verzichtet werden kann. Für eine Elektrophorese-

spannung von 25 kV und eine typische Kapillare mit einer Länge von 60 cm bei einem Innendurchmesser von 50  $\mu\text{m}$  ergibt sich  $E_{\text{end}}$  zu 0,82 V. Wenn mit einer geerdeten Elektrode im Auslassgefäß gearbeitet wird, dann liegt diese Spannung etwa in der Ebene an, welche den zylinderförmigen Innenraum der Kapillare auf der Auslassseite begrenzt. In der *End-Capillary*-Detektion befindet sich die Elektrode jedoch in einem gewissen Abstand  $a$  von dieser Ebene entfernt. Für die in einer Entfernung  $a$  vom Ende der Kapillare anliegenden Spannung  $E_a$  gilt nach der Spannungsteiler-Regel

$$E_a = \frac{R_a}{R_{\text{end}}} E_{\text{end}} \quad (5-14)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (5-10), (5-11) und (5-13) folgt für nicht zu kleine  $a$  ( $a > d_i/2$ )

$$E_a = \frac{d_i}{\pi a} E_{\text{end}} \quad (5-15)$$

oder

$$E_a = \frac{2d_i^2}{a l} E_{\text{HV}} \quad (5-16)$$

Wenn der Abstand  $a$ , wie in dieser Arbeit, gleich dem Durchmesser der Kapillare  $d_i$  gewählt wird, dann liegt noch etwa 1/3 von  $E_{\text{end}}$  an. Bezogen auf das obige Beispiel wären das 0,26 V. Bei zahlreichen eigenen Versuchen wurden ca. 0,4 V gemessen, was etwas über dem berechneten Wert liegt. Wenn jedoch berücksichtigt wird, dass die Arbeitselektrode und ihre elektrisch isolierende Umgebung (Polymerfolie) das als hemisphärisch angenommene Feld deformiert, dann ist ein gewisser Überbefund durchaus verständlich. Außerdem können sich die Widerstände  $R_c$  und  $R_{\text{end}}$  aufgrund einer ungleichmäßigen Erwärmung des Elektrolyten in unterschiedlichem Maße verändern, worauf im Abschnitt 5.5 eingegangen werden soll.

Wenn man von einem möglichst konstanten Verhältnis  $d_i/a$  ausgeht, dann liefert Gl. (5-16) eine theoretische Begründung für die von HUANG *et al.* [97] aufgestellte These, dass der Hochspannungseinfluss mit abnehmendem Durchmesser der Trennkapillare abnimmt und bei genügend kleinen Kapillarendurchmessern auf einen Entkoppler verzichtet werden kann. So sollte für  $d_i/a=1$  der Einfluss der Elektrophoresespannung auf die Arbeitselektrode bei den in Ref. [97] verwendeten Kapillaren von 5  $\mu\text{m}$  Innendurchmesser nur noch etwa 26 mV betra-

gen, was in der Tat einen sehr geringen und in der Praxis nahezu vernachlässigbaren Spannungseinfluss darstellt.

Der gemessene und berechnete Einfluss der Elektrophoresespannung auf die Arbeitselektrode in Abhängigkeit von deren Abstand zur Kapillare ist in Abbildung 5-3 gezeigt. Verwendet wurde eine Kapillare mit einem Innendurchmesser von  $50\ \mu\text{m}$  und einer Länge von  $58\ \text{cm}$ . Als Sonde für die Potentialmessung diente ein Mikroloch

von  $20\ \mu\text{m}$  Durchmesser. Die Folie mit dem Mikroloch trennte den Auslasselektrolyten von dem Innenelektrolyten der Sonde, in den ein Silberdraht als innere Ableitelektrode eintauchte. Eine zweite, identische Ableitelektrode tauchte in das CE-Auslassgefäß ein. Die Elektrophoresespannung betrug  $25\ \text{kV}$ . Anstelle des Abstandes  $a$  in Kugelkoordinaten wurde der Abstand  $z$  in kartesischen Koordinaten verwendet, wobei die  $z$ -Achse mit der Mittelachse der Kapillare übereinstimmt.

Die Modellkurve in Abbildung 5-3 wurde nicht nach Gl. (5-16) aus den geometrischen Größen und  $E_{\text{HV}}$  berechnet, vielmehr wurde  $E_{\text{end}}$  in Gl. (5-15) so angepasst, dass eine gute Übereinstimmung zwischen der Modellkurve und den Messwerten erreicht wurde. Der so bestimmte Wert für  $E_{\text{end}}$  liegt mit  $1,42\ \text{V}$  höher als der aus Gl. (5-13) berechnete Wert von  $0,85\ \text{V}$ . Der beobachtete Einfluss der Hochspannung ist demnach größer als erwartet. Die Ursache für diese Abweichung könnte aus der abschirmenden Wirkung der Sonde (ebene, große Folie mit Mikroloch) resultieren, durch die das Messobjekt (elektrische Potentialverteilung) beeinflusst wird. Andererseits spiegelt diese „nichtideale“ Sonde die tatsächlichen Verhältnisse bei der elektrochemischen Detektion exakt wieder. Ungeachtet der voneinander abweichenden Werte für  $E_{\text{end}}$  wird bei einem Abstand  $z \geq d_i$  eine hervorragende Übereinstimmung zwischen der berechneten und der gemessenen Kurvenform beobachtet. Die Abweichungen bei Abständen unter  $40\ \mu\text{m}$  sind dadurch zu erklären, dass das Feld in unmittelbarer Nähe des Kapillarenendes nicht dem einfachen hemispherischen Modell entspricht. Dieser

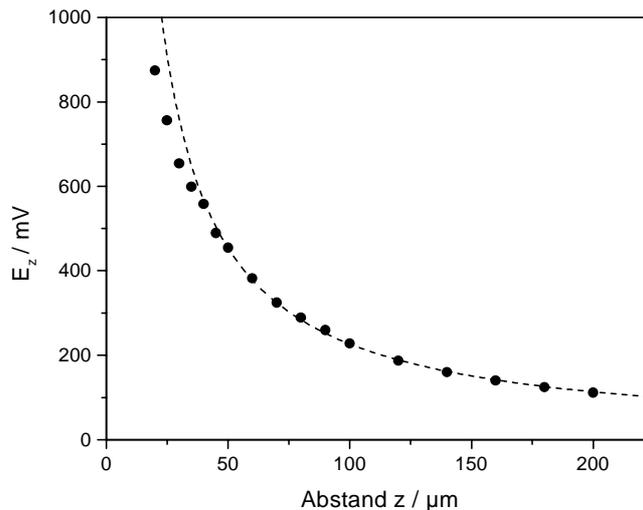


Abbildung 5-3: Gemessener und berechneter Einfluss der Elektrophoresespannung auf die Arbeitselektrode in Abhängigkeit von ihrem axialen Abstand zum Ende der Kapillare.

Bereich ist vielmehr durch einen Übergang zwischen einem planaren Feld innerhalb der Kapillare zu dem erwähnten hemisphärischen Feld gekennzeichnet.

Neben dem Abstand  $z$  wurde auch die Exzentrizität  $r_{xy}$  zwischen Kapillare und Mikroloch bei konstantem Abstand  $z$  variiert. Die Exzentrizität gibt die senkrechte Abweichung zwischen den zueinander parallelen Achsen von Kapillare und Mikroloch an. Der Abstand  $z$  und die Exzentrizität  $r_{xy}$  spannen ein Zylinderkoordinatensystem auf, wobei sich der Zusammenhang mit dem radialen Abstand  $a$  im Kugelkoordinatensystem aus der Beziehung  $a^2 = r_{xy}^2 + z^2$  ergibt. Durch Einsetzen in Gl. (5-16) ergibt sich

$$E_z = \pi^{-1} d_i (r_{xy}^2 + z^2)^{-1/2} E_{\text{end}} \quad (5-17)$$

Die für zwei verschiedene Abstände (50 und 100  $\mu\text{m}$ ) gemessenen und nach der Gleichung (5-17) berechneten Potentialverläufe sind in Abbildung 5-4 dargestellt. Wenn für  $E_{\text{end}}$  der aus

Abbildung 5-3 ermittelte Wert von 1,42 V verwendet wird, stimmen die berechneten und die gemessenen Kurvenverläufe recht gut überein. Bei beiden Abständen (50 und 100  $\mu\text{m}$ ) ist erkennbar, dass die Breite der gemessenen Kurven die der jeweils zugehörigen Modellkurve etwas übersteigt. Diese Abweichung im mittleren Bereich der Peakflanken ist tatsächlich zu erwarten, da sowohl das Ende der Kapillare (die Endfläche des Innenraumes) als auch das Mikroloch als Sonde eine nicht unbeträchtliche radiale Ausdehnung besitzen, diese beiden Flächen in den Rechnungen jedoch vereinfacht als Punkte angenommen wurden.

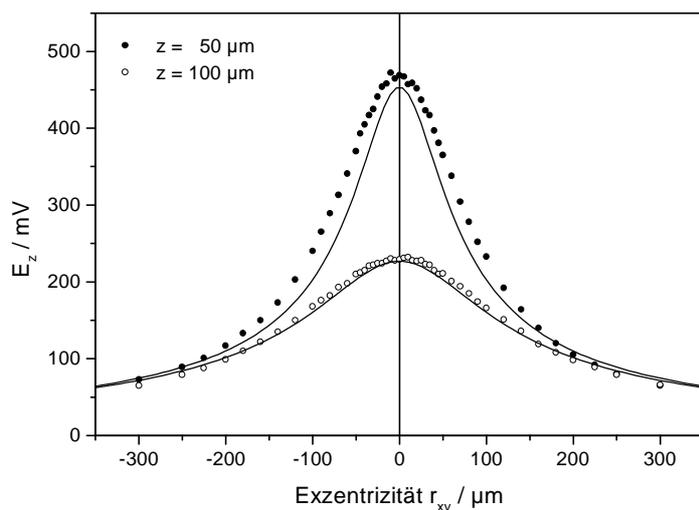


Abbildung 5-4: Gemessener und berechneter Einfluss der Elektrophoresespannung auf die Arbeitselektrode in Abhängigkeit von der Exzentrizität  $r_{xy}$ . Der Abstand zwischen Kapillare und Elektrode betrug 50 und 100  $\mu\text{m}$ .

Die peakförmigen Kurvenverläufe in Abbildung 5-4 haben in dieser Arbeit eine besondere praktische Bedeutung, da sie eine einfache Justierung des Mikrolochs bezüglich der Achse der Kapillare ermöglichen ( $r_{xy} \rightarrow 0$ ). Mit Hilfe eines  $x$ - $y$ - $z$ -Mikromanipulators wird die relative

Position des Mikrolochs in  $x$ - und  $y$ -Position so lange verändert, bis die Spannung am Mikroloch ein Maximum erreicht hat. Die Reproduzierbarkeit der Einstellung liegt im Bereich weniger Mikrometer.

## 5.2 Allgemeine Untersuchungen zur Charakterisierung des Detektors

Zur allgemeinen Charakterisierung des mit dem CE-System gekoppelten Detektors wurden zunächst Messungen mit den Kationen Cholin ( $\text{Ch}^+$ ) und Acetylcholin ( $\text{ACh}^+$ ) durchgeführt [Wi-10]. Diese Ionen haben eine relativ hohe Mobilität und wandern mit dem elektroosmotischen Fluss, so dass sie nur kurz im Detektor verweilen und eine gute Beurteilung seines

dynamischen Ansprechens

ermöglichen. Außerdem lassen sie sich schon bei mäßigen positiven Potentialen in die organische Phase überführen. Ein Elektrophoreogramm für  $0,1 \text{ mM Ch}^+$  und verschiedene  $\text{ACh}^+$ -Konzentrationen ( $0,02\text{-}0,1 \text{ mM}$ , Dreifachinjektionen) ist in Abbildung 5-5 gezeigt. Es

wurde unter Verwendung eines Entkopplers erhalten. Bei dem gewählten Arbeits-

potential werden beide Ionen mit dem Diffusionsgrenzstrom überführt. Die mittleren Migrationszeiten betragen  $127,0 \text{ s (Ch}^+)$  und  $132,7 \text{ s (ACh}^+)$ , was einer Ionenbeweglichkeit (Mobilität) von  $0,40$  und  $0,35 \text{ cm}^2/\text{kVs}$  entspricht. Die gemessenen Zeiten schwanken um etwa  $0,3 \text{ Sekunden (0,2\% \text{ relativ})}$ . Um trotzdem alle Peaks in *einem* Diagramm übersichtlich darstellen zu können, wurden die Zeitskalen der einzelnen Phoreogramme vor ihrer Darstellung in Abbildung 5-5 so normiert, dass danach die Migrationszeit des  $\text{Ch}^+$  stets genau bei  $127,0 \text{ s}$  liegt. Dazu wurde die Transformation

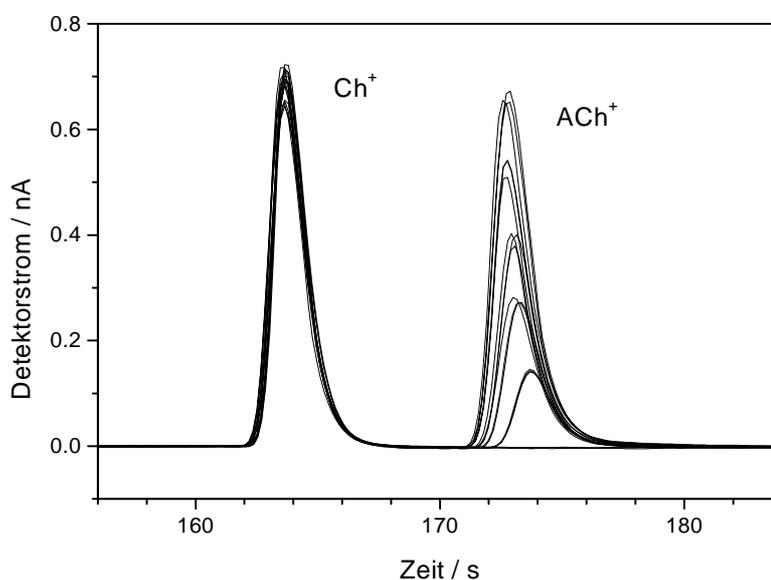


Abbildung 5-5: Elektrophoreogramm (Ausschnitt) für je  $100 \mu\text{M Ch}^+$  und  $0, 20, 40, 60, 80$  und  $100 \mu\text{M ACh}^+$ . Puffer:  $13 \text{ mM Natriumtetraborat} + 18 \text{ mM NaOH (pH=10)}$ . Kapillare:  $60 \text{ cm} \times 50 \mu\text{m}$ . Injektion:  $120 \text{ mbar} \times 6 \text{ s}$ . Elektrophoresespannung:  $25 \text{ kV}$ . Elektrodendurchmesser:  $20 \mu\text{m}$ .

$$\frac{1}{\hat{t}_i} = \frac{1}{t_i} + \frac{1}{\hat{t}_{\max}} - \frac{1}{t_{\max}} \quad (5-18)$$

angewendet. Dabei sind  $\hat{t}_i$ ,  $t_i$ ,  $\hat{t}_{\max}$  und  $t_{\max}$  die neu berechneten Zeitwerte, die tatsächlichen Zeitwerte, die vorgegebene Migrationszeit (hier 127 s) und die tatsächlich gemessene Migrationszeit. Aus den 18 Peaks für  $\text{Ch}^+$  ergibt sich für die Peakhöhe eine relative Standardabweichung von knapp 4%. Die Höhen und Flächen der  $\text{ACh}^+$ -Peaks sind proportional der Konzentration, wobei die Reststandardabweichung mit etwa 2,6% (bezogen auf die jeweilige Konzentration) angegeben werden kann. Die Peaks wurden, obwohl in HPLC und CE eher unüblich, vorzugsweise über die Peakhöhe ausgewertet. Der Grund dafür ist die bessere Reproduzierbarkeit, da insbesondere bei kleinen und verrauschten Signalen die Peakfläche stark von den Integrationsgrenzen abhängt.

Zur Angabe der Peakbreite wurde die Wurzel aus dem zweiten statistischen Moment, also die Standardabweichung des Peaks, herangezogen. Im Unterschied etwa zur Halbpeakbreite ist das zweite Moment besser in der Lage, ein etwaiges Tailing des Peaks wiederzuspiegeln. Die Wurzel aus dem zweiten Moment beträgt 0,5 s für  $\text{Ch}^+$  und 0,6 s für  $\text{ACh}^+$  und ist unabhängig von der Konzentration im untersuchten Bereich. Dies entspricht 100.000 (170.000  $\text{m}^{-1}$ ) bzw. 80.000 (130.000  $\text{m}^{-1}$ ) theoretischen Böden für die beiden Ionen und stellt einen üblichen Wert für schnell wandernde Kationen dar. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Peakverbreiterung nicht oder höchstens geringfügig durch das dynamische Ansprechen des amperometrischen Detektors beeinflusst wird. Das ist insofern plausibel, da durch den geringen Abstand zwischen dem Ende der Kapillare und der  $\mu\text{FFG}$  von nur 50  $\mu\text{m}$  die möglichen Diffusionswege nicht sehr groß sein können.

Zur Charakterisierung des Grundlinienrauschens wurde in einem Abschnitt der Grundlinie die Standardabweichung über die einzelnen Stromwerte berechnet. Eine eventuelle Drift der Grundlinie wurde gegebenenfalls zuvor korrigiert. Die so berechnete Standardabweichung der Grundlinie betrug 0,3 pA. Das sollte einem Peak-Peak-Rauschen von etwa  $6 \times 0,3 \approx 2$  pA entsprechen. Bei einem Signal/Rausch-Verhältnis von 3 sollte die Nachweisgrenze etwa im Bereich von 1  $\mu\text{M}$  zu finden sein. Der Grundstrom selbst war mit 80 pA bereits relativ hoch. Bei dem verwendeten Arbeitspotential von  $E = 50$  mV wuchs er bereits recht stark mit dem Potential an.

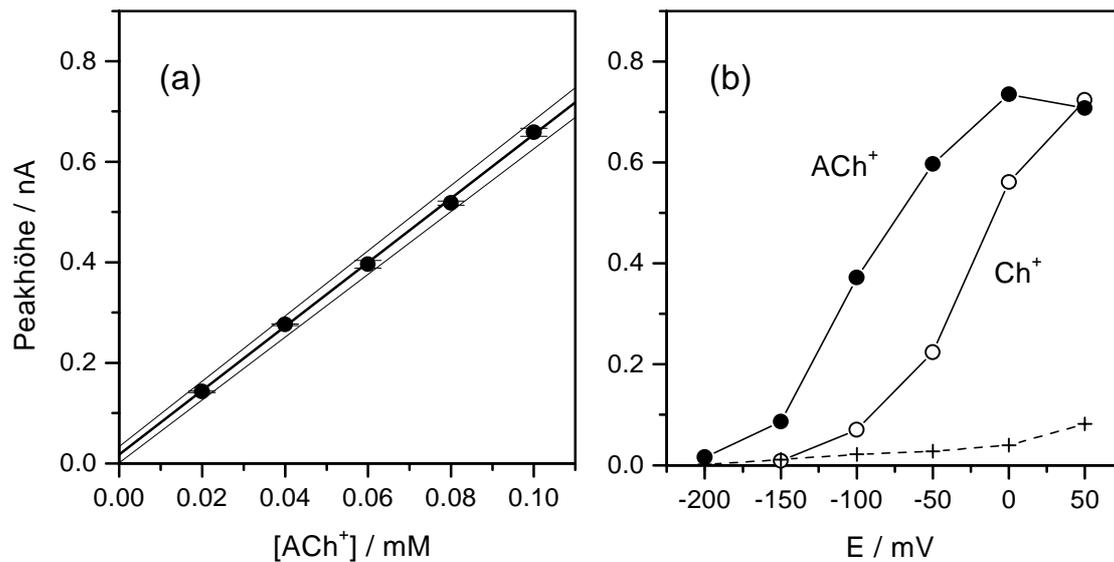


Abbildung 5-6: Abhängigkeit der Peakhöhe von (a) der Analytkonzentration ( $E = 50 \text{ mV}$ ) und (b) dem angelegten Arbeitspotential ( $c = 0,1 \text{ mM}$ ). Der Detektorgrundstrom ist in (b) gestrichelt dargestellt.

Die Abhängigkeit der Peakhöhe von der ACh<sup>+</sup>-Konzentration ist in Abbildung 5-6 (a) gezeigt. In Abbildung 5-6 (b) sind die Peakhöhen für ACh<sup>+</sup> und ACh<sup>+</sup> sowie der Grundstrom als Funktion des Elektrodenpotentials dargestellt. Im untersuchten Konzentrationsbereich ist das Signal der Konzentration proportional, wie für die Amperometrie auch zu erwarten ist. Dieser lineare Zusammenhang geht für ACh<sup>+</sup>-Konzentrationen über 1 mM verloren. Da die Peakbreite zunimmt und der lineare Zusammenhang zwischen Peakfläche und Konzentration bestehen bleibt, ist die Ursache der Nichtlinearität in der zusätzlichen Peakdispersion infolge Überladung der Trennkapillare zu suchen.

Die Strom-Spannungs-Kurven in Abbildung 5-6 (b) entsprechen in ihrer Form polarographischen Stufen. Die daraus bestimmten Halbstufenpotentiale für ACh<sup>+</sup> (-99 mV) und Ch<sup>+</sup> (-26 mV) stimmen gut mit den Werten überein, wie sie durch zyklische Voltammetrie bestimmt wurden (-80 mV bzw. 0 mV). Die geringe systematische Abweichung von 20 mV kann auf das unterschiedliche Diffusionsregime (stationär/instationär) und differierende Lochdurchmesser (20 bzw. 31  $\mu\text{m}$ ) zurückgeführt werden.

### 5.3 Einfluss geometrischer Parameter des Detektors auf das Signal

#### 5.3.1 Abstand Kapillare - Elektrode

Der Einfluss des Abstandes zwischen dem Ende der Kapillare und der  $\mu$ FPG auf das Signal ist in Abbildung 5-7 und Abbildung 5-8 gezeigt. Als Test-Ion diente wieder das  $\text{Ch}^+$ -Kation. Es wurde ein elektrischer Entkoppler verwendet, um eine Änderung des Hochspannungseinflusses auf die Arbeitselektrode infolge der Veränderung des Abstandes zu vermeiden. Messungen, die mit n-Octylsulfonat und ohne Entkoppler durchgeführt wurden, lieferten vergleichbare Ergebnisse. Aus den Abbildungen geht hervor, dass sich die Peakhöhe erwartungsgemäß mit zunehmendem Abstand verringert. Das Verhalten bei geringen Abständen ( $<30 \mu\text{m}$ ) kann allerdings nicht zuverlässig beschrieben werden, da zum einen die Angabe des Abstandes mit einer experimentell begründeten Unsicherheit von etwa  $\pm 10 \mu\text{m}$  behaftet ist, und zum anderen eine unebene Bruchfläche der Kapillare zu einer zusätzlichen Unschärfe führt. Auch ein geringer restlicher Hochspannungseinfluss kann nicht ausgeschlossen werden. Es konnte daher nicht sicher geklärt werden, ob der Strom bei immer geringer

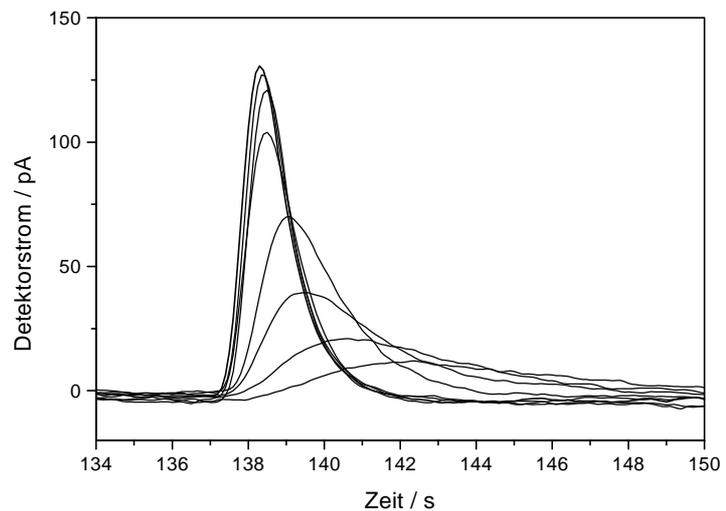


Abbildung 5-7: Elektrophoreogramm (Ausschnitt) für 0,1 mM  $\text{Ch}^+$ , Druckinjektion 40 mbar  $\times$  6 s. Abstand zwischen Elektrode und Kapillare (mit abnehmender Peakhöhe): 10, 30, 50, 80, 130, 180, 230, 280  $\mu\text{m}$ . Sonstige Bedingungen wie in Abbildung 5-5.

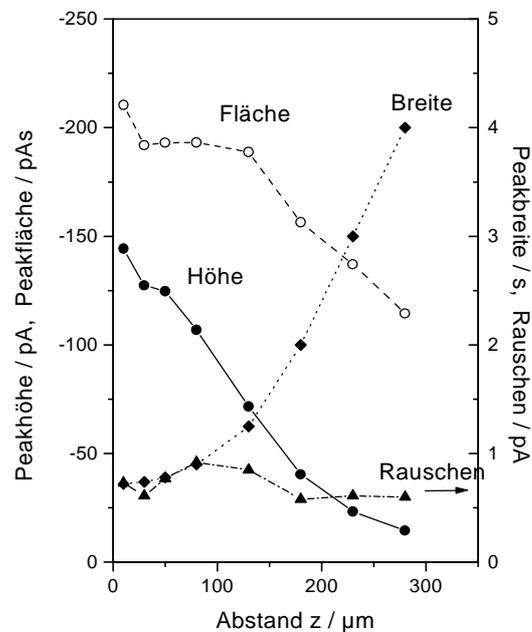


Abbildung 5-8: Peakhöhe, -fläche und -breite sowie Grundlinienrauschen in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Kapillare und  $\mu$ FPG. Angabe der Peakbreite als Wurzel aus dem zweiten statistischen Moment des Peaks.

werdenden Abständen immer weiter zunimmt, oder, ähnlich wie die Peakbreite, einem Grenzwert zustrebt.

Das Rauschen zeigt keine wesentliche Abhängigkeit vom Abstand. Das heißt, dass bei geringen Abständen das beste Signal-Rausch-Verhältnis erzielt wird. Allerdings sind sehr geringe Abstände in praktischer Hinsicht problematisch, da sie sich nicht genau und reproduzierbar einstellen lassen. Die Breite der Peaks ändert sich bei geringen Abständen nur wenig. Bis zu einem Abstand von etwa 50  $\mu\text{m}$  findet praktisch keine zusätzliche Peakverbreiterung statt. Offenbar wird die Peakbreite bei geringen Abständen durch die Länge der Analyt-Zone in der Kapillare bestimmt. Erreicht der Abstand ungefähr 100  $\mu\text{m}$ , wird auch eine Zunahme der Peakbreite erkennbar. Die Signalverbreiterung wird dann durch den relativ großen Diffusionsweg bis zur Elektrodenoberfläche bestimmt. Unter Berücksichtigung einer möglichst hohen Signalintensität, niedriger Signalverbreiterung, geringem Hochspannungseinfluss und guter Reproduzierbarkeit der Einstellung wurde für die weiteren Messungen, die mit Kapillaren von 50  $\mu\text{m}$  Innendurchmesser erfolgten, ein Abstand von 50  $\mu\text{m}$  zwischen Kapillare und Elektrode festgelegt ( $d_i/x = 1$ ).

### 5.3.2 Exzentrizität Kapillare - Elektrode

Weiterhin wurde untersucht, wie entscheidend eine genaue Flucht der Mittelachsen von Kapillare und  $\mu\text{FFG}$  ist. Dies erschien insofern von Bedeutung, als dass im praktischen Einsatz die in der Literatur beschriebene Positionierung der Elektrode unter einem Mikroskop nicht in Betracht kommt. Zweckmäßig wäre eine möglichst große Toleranz, so dass die nötige Ausrichtung zwischen  $\mu\text{FFG}$  und Kapillare mit einfachen konstruktiven Maßnahmen erreicht werden kann. Der Einfluss dieser Exzentrizität auf das Detektor-

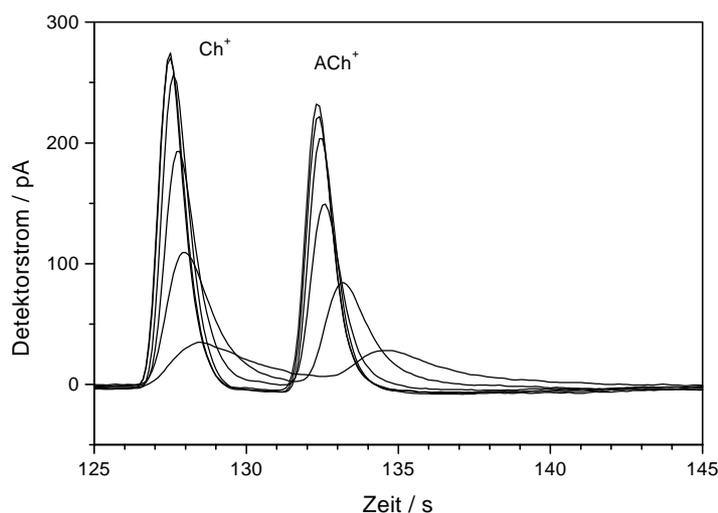


Abbildung 5-9: Elektrophoreogramme für verschiedene Exzentrizitäten (mit abnehmender Peakhöhe): 0, 25, 50, 100, 150, 200  $\mu\text{m}$ . Abstand zwischen Kapillare und  $\mu\text{FFG}$ : 50  $\mu\text{m}$ . Sonstige Bedingungen wie in Abbildung 5-5.

signal ist in Abbildung 5-9 und Abbildung 5-10 gezeigt. Erwartungsgemäß führt eine zunehmende Exzentrizität zu einer Verringerung der Peakhöhe und zu einer Zunahme der Peakbreite. Den Abbildungen ist jedoch auch zu entnehmen, dass eine Exzentrizität von bis zu 50  $\mu\text{m}$  toleriert werden kann, da sie nur zu unbedeutenden Peakverbreiterungen und Verlusten an Peakhöhe führt.

Anstelle einzelner  $\mu\text{FFG}$  wurden auch Arrays aus sechs kreisförmig angeordneten Elektroden untersucht, welche speziell für diese Untersuchungen hergestellt wurden. Sie erfüllten die in sie gesetzten Erwartungen jedoch nicht. Im Gegenteil, die an den Arrays gemessenen Signal/Rausch-Verhältnisse waren sogar deutlich höher als für einzelne Mikroelektroden. Deshalb soll auf diese Ergebnisse nicht weiter eingegangen werden.

### 5.3.3 Durchmesser der Arbeitselektrode

Der Einfluss des Elektrodendurchmessers auf das Ansprechen des Detektors wurde im Rahmen dieser Arbeit nur andeutungsweise untersucht. Da jedoch bisher noch keine ähnlichen Studien bekannt geworden sind, sollen die eigenen Ergebnisse hier kurz vorgestellt werden. Alle Untersuchungen beziehen sich auf planare, kreisrunde Mikroelektroden vom *Inlaid-Disk*-Typ. Ob es sich bei dem „Elektrodenmaterial“ um einen Elektronenleiter oder – wie in dieser Arbeit – um eine organische Phase handelt, ist hinsichtlich der zu untersuchenden Abhängigkeiten irrelevant. Wie

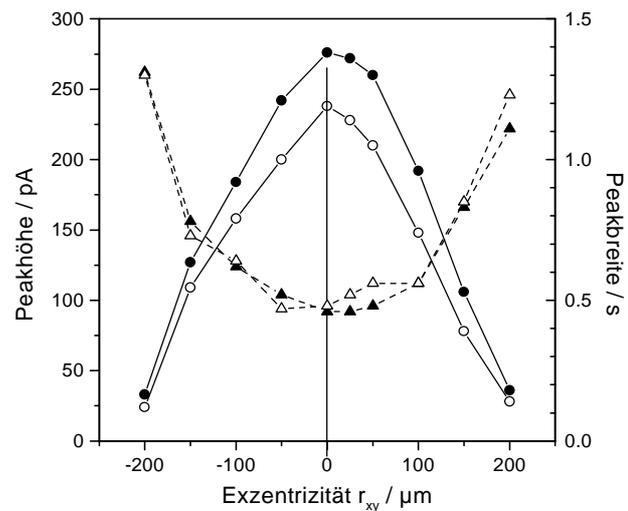


Abbildung 5-10: Peakhöhe (Kreise) und -breite (Dreiecke) von Acetylcholin (offene Symbole) und Cholin (volle Symbole) in Abhängigkeit von der Exzentrizität. Experimentelle Bedingungen wie in Abbildung 5-9.

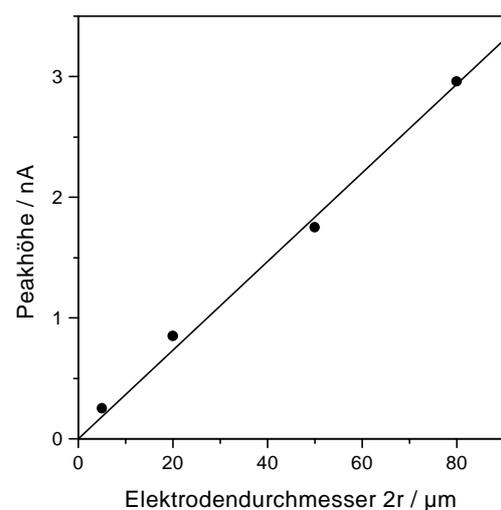


Abbildung 5-11: Abhängigkeit der Peakhöhe vom Durchmesser  $2r$  der  $\mu\text{FFG}$ .

aus Abbildung 5-11 ersichtlich ist, wächst der Detektorstrom bis wenigstens 80  $\mu\text{m}$  proportional mit dem verwendeten Elektrodendurchmesser an. Sowohl der Innendurchmesser der Kapillare als auch der Abstand zwischen Kapillare und Elektrode betrug 50  $\mu\text{m}$ . Allerdings wuchs das Rauschen des Detektors in ähnlichem Maße, so dass für das letztlich entscheidende Signal/Rausch-Verhältnis bei diesen Messungen keine signifikante Abhängigkeit vom Elektrodendurchmesser nachweisbar war. Da bei sehr kleinen  $\mu\text{FFG}$  die Löcher in der Polymerfolie leicht durch Niederschläge verstopft werden können, und bei sehr großen Löchern wiederum die Gefahr des Durchlaufens der organischen Phase besteht, wurden mittelgroße Elektroden mit einem Durchmesser von etwa 20  $\mu\text{m}$  bevorzugt.

#### 5.3.4 Durchmesser der Trennkapillare

Üblicherweise wurden in dieser Arbeit Kapillaren mit 50  $\mu\text{m}$  Innendurchmesser verwendet. Der Versuch, den Einfluss des Durchmessers der Trennkapillare auf die Detektion näher zu untersuchen, scheiterte an der vermutlich ungeeigneten Auswahl der Test-Ionen (n-Alkylsulfonate). So wiesen die Peaks bei der Verwendung einer Kapillare mit einem Innendurchmesser von 25  $\mu\text{m}$  ein relativ starkes Tailing auf, was mögliche Vorteile der engeren Kapillare kompensierte oder verdeckte. Da aus späteren Untersuchungen mit anionischen Tensiden hervorging, dass diese Ionen an der Innenwand der Kapillare adsorbiert werden, kann die bei der engeren Kapillare beobachtete Zunahme des Tailings auf das größere Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, und damit einen stärkeren Einfluss der Wandadsorption, zurückgeführt werden. Auch die Signalintensität war geringer als bei einem Innendurchmesser von 50 oder 75  $\mu\text{m}$ . Wegen des störenden Tailings und des zunächst nicht absehbaren Nutzens der Kapillare mit 25  $\mu\text{m}$  Innendurchmesser wurden keine weiteren Untersuchungen angestellt. Die theoretisch zu erwartenden Vorteile bei engeren Kapillaren wie auch die positiven Resultate anderer Autoren sollten jedoch Veranlassung geben, sich in zukünftigen Untersuchungen erneut dem Einfluss des Kapillarendurchmessers zuzuwenden – unter Nutzung geeigneter Test-Ionen.

### 5.4 Detektion von ionischen Tensiden, Phenolen und Metall-Kationen

Aufgrund seines Wirkungsprinzips spricht der vorgestellte Detektor besonders auf solche Ionen an, die relativ hydrophob sind und sich schon bei geringen Spannungsbeträgen in die organische Phase überführen lassen. Tenside mit ihrem hydrophoben Fettsäurerest stellen da-

her eine geeignete „Zielgruppe“ für die Anwendung dieses Detektors dar. Ähnliches gilt für Phenole, welche durch den Phenylring ebenfalls über eine gewisse Lipophilie verfügen. Die überführbare Spezies ist das Phenolat-Ion. Relativ saure Phenole ( $pK_a < pH_{\text{Puffer}}$ ) liegen im Elektrophoresepuffer bereits weitgehend in der Phenolat-Form vor. Bei weniger sauren Phenolen geht dem Ionentransfer eine Deprotonierung in der wässrigen Reaktionsschicht der Elektrode voraus. Auch Metall-Kationen lassen sich gut überführen, wenn ihr Transfer durch geeignete Ionophore erleichtert wird. Nachfolgend soll auf die Trennung und Detektion von Vertretern der genannten Substanzklassen eingegangen werden. Von den hier beschriebenen Untersuchungen wurden bisher nur die Ergebnisse zu den anionischen Tensiden veröffentlicht [Wi-10].

#### 5.4.1 Kationische Tenside

In den 1990er Jahren wurde eine ganze Anzahl von Arbeiten zur Bestimmung von kationischen Tensiden mit Hilfe der CE bekannt [99-106]. Bei den untersuchten Substanzen handelte es sich meistens um n-Alkyltrimethyl- oder Alkylbenzyltrimethyl-Ammoniumsalze. Für die eigenen Untersuchungen wurden n-Alkyltrimethylammonium-Ionen (Chloride, Alkyl = C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>) ausgewählt. Insbesondere bei Substanzen mit relativ langen Alkylketten<sup>15</sup> wurden niedrige und schlecht aufgetrennte Signale erhalten. Das ausgeprägte Tailing der betreffenden Peaks wies auf eine starke Adsorption der Kationen an der Wandung der Kapillare hin, was auch aus der Literatur bekannt ist. Um diese Wandadsorption zu unterdrücken, wurde zunächst in einem relativ sauren Puffer ( $pH \approx 3$ ) gearbeitet. Bei diesem pH-Wert liegen die Silanolgruppen weitgehend undissoziiert vor, und die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den zu trennenden Kationen und der Oberfläche sollte relativ gering sein. Von Nachteil ist der große Elektrophoresestrom infolge der hohen Leitfähigkeit des Puffers, was zu einer übermäßigen Erwärmung der Kapillare führen kann. Das in Abbildung 5-12 gezeigte Elektrophoreogramm scheint dennoch den Nutzen eines geringen pH-Werts zu bestätigen. Alle Peaks sind Grundlinien-aufgelöst voneinander getrennt. Jedoch werden die Peaks mit zunehmender Kettenlänge kleiner, breiter und schiefer. Dies deutet nicht nur auf eine unvollständig unterdrückte Wandadsorption hin, sondern auch auf Mobilitätsunterschiede zwischen den sehr beweglichen Puffer-Kationen (Hydroniumionen) und den langsamen Analyt-

---

<sup>15</sup> siehe z. B. C<sub>14</sub>-Peak in Abbildung 5-12

Kationen (Tenside). Bei einigen technisch wichtigen Tensiden mit noch längeren Alkylketten ( $\geq C_{16}$ ), wie auch bei Tensiden mit zwei langen Alkylketten (z. B. Ditalgdimethylammoniumionen), ist die Adsorption an der Kapillare trotz des niedrigen pH-Werts so groß, dass ihre Signale mehr oder weniger ausbleiben.

Eine andere Möglichkeit zur Unterdrückung der Adsorption

besteht darin, mit nichtwässrigen Trennelektrolyten zu arbeiten [105, 107], oder dem Trennpuffer organische Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran (THF) [100, 102, 105], Methanol (MeOH) [99] oder Acetonitril (ACN) [99, 105, 106] zuzusetzen. Da der Detektor auf den Vorgängen an einer Flüssig-Flüssig-Phasengrenze beruht, kommt von diesen Möglichkeiten nur der Zusatz eines begrenzten Anteils eines organischen Lösungsmittels zum wässrigen Elektrophoresepuffer in Betracht. Versuche ergaben, dass bei einem Volumenanteil von 50% MeOH, 50% THF oder 30% ACN in der wässrigen Phase noch ein polarisierter Bereich im zyklischen Voltammogramm erhalten wird. Jedoch reduzierte sich die Größe des Polarisationsbereichs. Außerdem verschoben sich die Halbstufenpotentiale. In Abbildung 5-13 ist ein Elektrophoreogramm gezeigt, bei dem der Trennpuffer 40% THF enthielt. Das Tailing der Peaks ist tatsächlich gering, zwischen den Peaks wird die Grundlinie erreicht. Auffällig ist aber auch ein stark vergrößertes Rauschen, welches wahrscheinlich auf den THF-Zusatz zurückzuführen ist. Weiterhin sind die Peaks für die Homologen  $C_8$  und  $C_{10}$  verhältnismäßig klein, obwohl ihre Diffusionskoeffizienten größer als für  $C_{12}$  und  $C_{14}$  sind. Dies deutet darauf hin, dass für diese Ionen der Diffusionsgrenzstrom bei dem gewählten Arbeitspotential nicht erreicht wird. Zwar könnte ein höheres Arbeitspotential angewendet werden, jedoch müsste

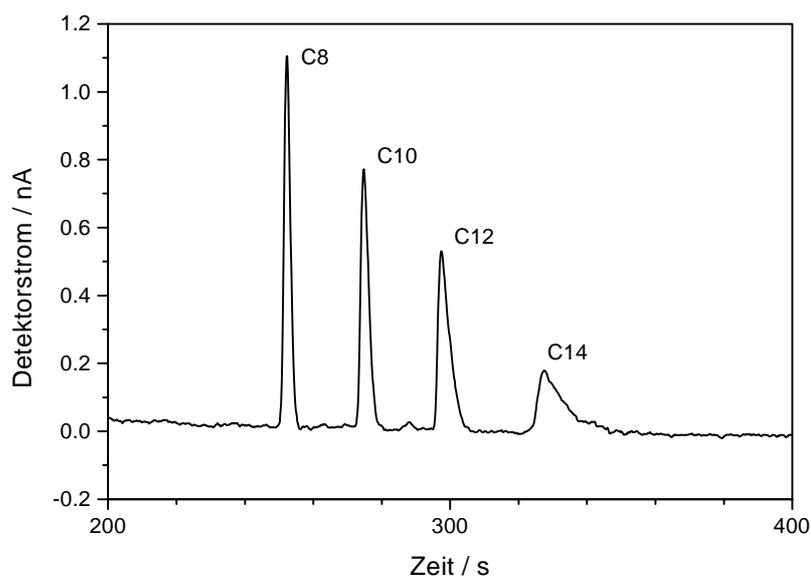


Abbildung 5-12: Elektrophoreogramm von n-Alkyltrimethylammoniumionen ( $C_8$ - $C_{14}$ , je  $10 \mu\text{M}$ ) in Phosphatpuffer (pH=3, je  $6 \text{ mM}$   $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 / \text{H}_3\text{PO}_4$ ). Kapillare:  $55 \text{ cm} \times 50 \mu\text{m}$ . Injektion  $100 \text{ mbar} \times 6 \text{ s}$ . Elektrophoresespannung:  $25 \text{ kV}$ .

dann auch ein größerer Grundstrom und somit ein höheres Grundstromrauschen in Kauf genommen werden.

Ein weiterer Ansatzpunkt für die Unterdrückung der Adsorption von Analyt-Ionen an der Innenwand der Trennkapillare ist die Verwendung von Kapillaren, welche adsorptiv mit

Polyethylenglykolen [108], Polyethylenimin [109], zwitterionischen Tensiden [110] oder einfach Diaminopropan beschichtet sind. Die Grundidee besteht darin, die dissoziierten Silanolgruppen durch (Poly-)Kationen, Zwitterionen oder nichtionische Schichten abzuschirmen, und so ihre elektrostatische Wechselwirkung mit den zu trennenden Kationentensiden zu verringern. Jedoch gibt es in der Fachliteratur bisher keine Angaben zur Anwendbarkeit derartiger Modifizierungsmittel für kationische Tenside, so dass hier weitere Experimente notwendig sind.

Eine für Octyltrimethylammonium-Ionen im Bereich 1-3  $\mu\text{M}$  aufgenommene Kalibrierkurve zeigte einen linearen Verlauf. Mit Hilfe der Kalibrierkurvenmethode nach DIN 32645 wurde eine Nachweisgrenze von etwa 1  $\mu\text{M}$  (0,17 mg/L) ermittelt. Da die Adsorption dieses Ions recht gering ist, wurde ein Puffer ohne organische Lösungsmittelzusätze verwendet. Für Ionen mit mehr als 10 C-Atomen sind jedoch höhere Nachweisgrenzen zu erwarten, da dann organische Lösungsmittelzusätze erforderlich sind, welche das Rauschen erhöhen. Je nach Analyt-Ion und Bedingungen weist der Detektor hinsichtlich der Nachweisgrenze nur geringe oder keine Vorteile gegenüber der indirekten UV-Detektion (<1 mg/L [100, 111]) auf. Zwar sollte sich einerseits das Nachweisvermögen bei der amperometrischen Detektion sowohl durch eine Verbesserung der Peakform als auch eine Verbesserung des Detektors noch steigern lassen, jedoch wird andererseits die Verwendung von organischen Lösungsmitteln und anderen, die Trennung verbessernden Zusätzen zum Puffer stets gewissen Einschränkungen unterliegen.

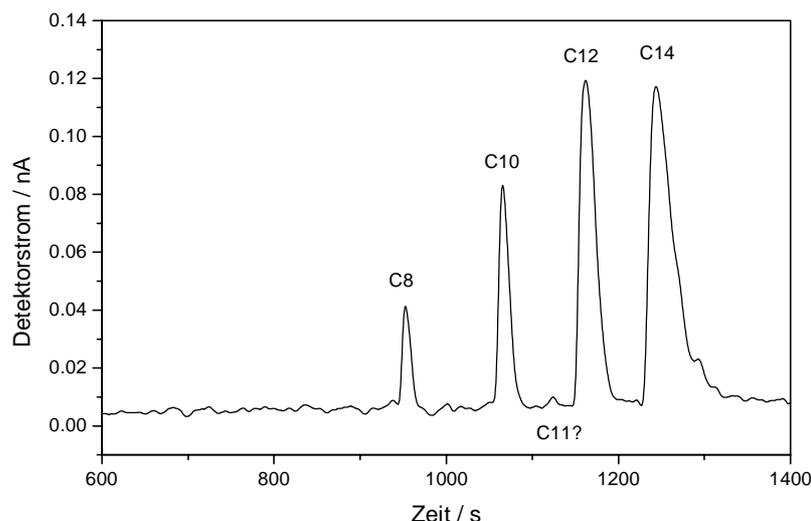


Abbildung 5-13: Einfluss von 40% THF auf das Elektrophoreogramm von n-Alkyltrimethylammoniumionen ( $\text{C}_8\text{-C}_{14}$ , je 10  $\mu\text{M}$ ). Sonstige Bedingungen: Siehe Abbildung 5-12.

### 5.4.2 Anionische Tenside

Die wichtigsten Ergebnisse zur Trennung und Detektion anionischer Tenside liegen als Zeitschriftenveröffentlichung [Wi-10] vor und werden hier nur kurz zusammengefasst.

1. Alle untersuchten Anionentenside konnten schon bei relativ geringen Arbeitspotentialen in die organische Phase überführt werden. Getestet wurden sowohl rein vorliegende Einzelsubstanzen (n-Alkylsulfonate und n-Alkylsulfate), als auch Produkte, die nur als Homologen- bzw. Isomerengemische verfügbar waren (Cocoyl-Isethionat, n-Alkyl-Ethersulfate und n-Alkyl-Sulfosuccinat, sekundäre Alkansulfonate und lineare Alkylbenzolsulfonate).
2. Am besten konnten Anionentenside mittlerer Kettenlänge (etwa C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>) bestimmt werden. Bei längerkettigen Substanzen verschlechterte sich im Allgemeinen die Trennung benachbarter Peaks, außerdem wurden die Peaks durch Adsorption an der Kapillarwand kleiner und breiter. Bei relativ kurzkettigen Substanzen ergaben sich Einbußen bei der Signalintensität, da sie wegen zu negativer Halbstufenpotentiale nicht mehr mit dem Diffusionsgrenzstrom überführt wurden.
3. Adsorptionseffekte sowie schlechte Trennungen konnten in den meisten Fällen durch den Zusatz von organischen Lösungsmitteln wie Methanol oder besser Acetonitril überwunden werden. Aufgrund der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche des Detektors war der maximale Anteil an Acetonitril im Trennpuffer auf etwa 30% begrenzt. Noch höhere Gehalte führten schließlich zu einer Aufhebung des Polarisationsbereichs der Elektrode. Gute Ergebnisse wurden mit 20% Acetonitril erzielt. Methanol erwies sich als weniger effektiv als Acetonitril, außerdem vergrößerten sich die Migrationszeiten in übermäßiger Weise.
4. Anhand von zweifach sulfonierten Paraffinen (Alkandisulfonate) und Sulfosuccinaten wurde gezeigt, dass der Detektor auch zweifach negativ geladene Ionen zu detektieren vermag. Dies ist insofern neu und interessant, da der Transfer solcher Ionen bis dahin noch nicht beschrieben wurde.
5. Technische Tenside wie z. B. Marlon<sup>®</sup> PS65 (Gemisch sekundärer Alkansulfonate) und Marlon<sup>®</sup> A390 (Gemisch linearer Alkylbenzolsulfonate) bestehen aus verschiedenen Homologen und Isomeren. Diese komplexen Gemische konnten mit der CE nicht vollständig aufgetrennt werden. Wegen der fehlenden Einzelstandards ist auch eine Zuordnung der erhaltenen Peaks nur in einzelnen Fällen möglich [112]. Außerdem liegen die Signale

der beiden genannten technischen Produkte im wesentlichen übereinander, so dass ihre Trennung mit Hilfe der CE nicht möglich ist. Wie bei der Untersuchung von Reinigungs- und Körperpflegemitteln gefunden wurde, kann bei einer Reihe von Produkten der tensidische Hauptbestandteil über sein charakteristisches Muster identifiziert werden. Tensidische Nebenbestandteile können jedoch nur dann erkannt werden, wenn ihr Signal deutlich getrennt vom Hauptbestandteil erscheint (z. B. kann Dodecylsulfat neben linearen Alkylbenzolsulfonaten (LAS) identifiziert werden).

6. Entsprechend einer Veröffentlichung von VOGT *et al.* [112] kann eine weitgehende Trennung der LAS-Isomeren durch  $\alpha$ -Cyclodextrin im Trennpuffer erreicht werden. Anhand von Marlon A390 und Marlon PS65 wurde gezeigt, dass  $\alpha$ -Cyclodextrin auch bei der amperometrischen Detektion angewendet werden kann. Dabei zeigte sich, dass im Falle einer offensichtlich starken Komplexbildung zwischen  $\alpha$ -Cyclodextrin und Tensid (z. B. bei Dodecylsulfat) die Signalintensität stark abnimmt. Als Ursache dafür kann eine Verschiebung des Halbstufenpotentials angenommen werden, ähnlich wie bei der polarographischen Reduktion von Metall-Ionen mit und ohne Komplexbildnern. Zur Verringerung der Wechselwirkung zwischen  $\alpha$ -Cyclodextrin und Tensid erwies sich der Zusatz von Acetonitril als erforderlich.
7. Prinzipiell können die Möglichkeiten der CE durch die Umkehrung des elektroosmotischen Flusses erweitert werden. Für das Polykation Hexadimethrin konnte gezeigt werden, dass es die Ionentransfer-Detektion nicht stört, da es selbst erst bei relativ stark positiven Arbeitspotentialen überführt wird, Anionen aber meist negative Arbeitspotentiale erfordern. Jedoch erwies sich im konkreten Falle anionischer Tenside die Anwendung von Hexadimethrin als unzweckmäßig, da insbesondere die längerkettigen Anionentenside mit dem Hexadimethrin-Polykation Komplexe bilden, was sich in stark verbreiterten und erniedrigten Peaks dieser Ionen äußert. Dennoch kann die Verwendung von Hexadimethrin oder anderen Polykationen für die Trennung anderer Analyte von Vorteil sein.
8. Die anhand von reinen Standards bestimmten Nachweisgrenzen (DIN 32645) lagen im Bereich von 0,1-1  $\mu\text{M}$  für n-Alkylsulfate und -sulfonate ( $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ ), was etwa 0,025-0,2 mg/L entspricht. Das ist etwas besser als die mittels indirekter UV-Detektion erreichbare Nachweisgrenze für Dodecylsulfat von etwa 1 mg/L [111, 113, 114].

Die Peakhöhe war bis mindestens 0,1 mM proportional zur Dodecylsulfat-Konzentration.

Bei höheren Konzentrationen begannen die Peaks sich auf Kosten der Peakhöhe zu verbreitern (Dispersion in der Kapillare durch Überladung). Der proportionale Zusammenhang zwischen Peakfläche und Konzentration blieb bis zu einer Dodecylsulfat-Konzentration von 1 mM erhalten.

Abschließend wurde der Gehalt an linearen Alkylbenzolsulfonaten in der Weißen Elster mittels CE und Massenspektrometrie bestimmt<sup>16</sup>. Die Wasserproben wurden nach der Probenahme auf einer RP18-Kartusche angereichert und mit Methanol eluiert. Der Anreicherungs-faktor betrug fünf. Für beide Bestimmungsmethoden wurde jeweils das gleiche Eluat verwendet. Der Vergleich der Analysenwerte (Tabelle 5-1) zeigt eine gute Übereinstimmung für die beiden Methoden. Allerdings liegen die elektrophoretisch bestimmten Werte alle etwas höher als die Vergleichswerte. Wegen der geringen Anzahl der Proben und Messungen erübrigt sich jedoch eine Diskussion dieser Differenzen.

Tabelle 5-1: Vergleich der mittels Massenspektrometrie und CE (mit Ionentransfer-Detektion) bestimmten Gehalte an linearen Alkylbenzolsulfonaten in Wasserproben (Weiße Elster). Alle Gehaltsangaben in mg/L.

Probe Nr.	1	2	3
MS (mg/L)	4,8	7,6	8,4
CE (mg/L)	5,2	7,8	8,8

#### 5.4.3 Phenole

Die kapillarelektrophoretische Trennung der 11 besonders umweltrelevanten „EPA-Phenole“ (*eleven priority pollutant phenols*) wurde bereits mehrfach beschrieben [115-119]. Der optimale pH-Wert des Trennpuffers liegt bei etwa 10. Bei der Trennung werden Unterschiede der Mobilität und der Protonierungskonstanten der einzelnen Phenolat-Ionen ausgenutzt. Die Hauptziele unserer Untersuchungen zu den Phenolen bestanden darin, (a) die Anwendbarkeit des neuen Detektionsprinzips für die ausgewählten Phenole zu überprüfen, und (b) festzustellen, ob die Ionentransfer-Detektion andere Detektionsmöglichkeiten wie UV-Absorption und Redox-Amperometrie an Nachweisvermögen übertrifft.

<sup>16</sup> Die massenspektrometrischen Bestimmungen wurden dankenswerterweise von Herrn Dr. Scheduling, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, ausgeführt.

Ein Elektrophoreogramm für die 11 EPA-Phenole ist in Abbildung 5-14 gezeigt. Wie auch in bisherigen Arbeiten beschrieben [116, 117], war die Anwendung einer relativ geringen Elektrophoresespannung von nur 10 kV erforderlich, um eine gute Qualität der Trennung zu erhalten. Verwendet wurde ein üblicher Boratpuffer. Das Phoreogramm und die erzielte Güte der Trennung ist mit den bisher publizierten Ergebnissen [116-118] vergleichbar. Es fällt jedoch auf, dass insbesondere die beiden methylierten Phenole, das unsubstituierte Phenol und das 2-Chlorphenol mit der geringsten massebezogenen Empfindlichkeit detektiert werden. Diese vier Substanzen besitzen auch die geringsten Säure-

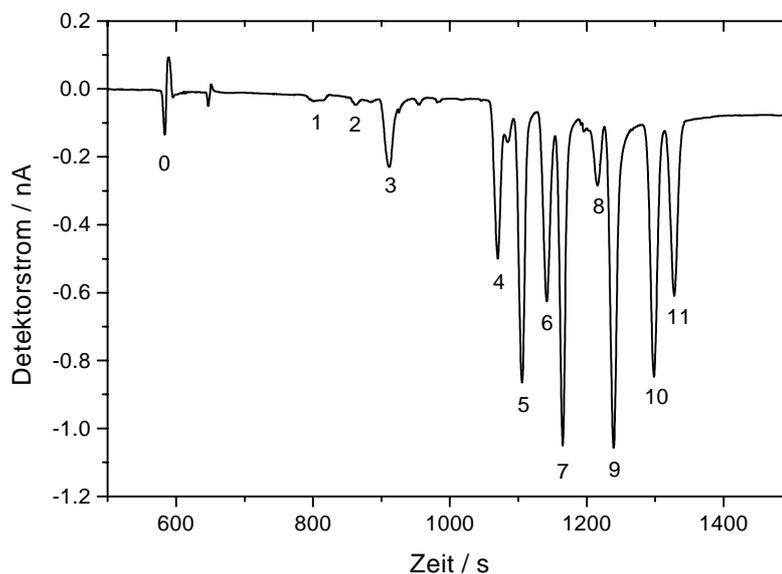


Abbildung 5-14: Elektrophoreogramm der 11 EPA-Phenole. Konzentration: je 25 mg/L; Puffer: 20 mM Borat/NaOH (pH= 10). Kapillare: 60 cm  $\times$  50  $\mu$ m. Injektion: 50 mbar  $\times$  6 s. Elektrophoresespannung: 10 kV. Peak-Zuordnung: (0) Systempeak, (1) 2,4-Dimethylphenol, (2) Phenol, (3) 4-Chlor-3-methylphenol, (4) Pentachlorphenol, (5) 2,4,6-Trichlorphenol, (6) 2,4-Dichlorphenol, (7) 2-Methyl-4,6-Dinitrophenol, (8) 2-Chlorphenol, (9) 2,4-Dinitrophenol, (10) 4-Nitrophenol, (11) 2-Nitrophenol.

konstanten. Die niedrige partielle Empfindlichkeit bei diesen Derivaten kann daher teilweise damit erklärt werden, dass die Phenole im Puffer nur teilweise deprotoniert vorliegen. Die Halbstufenpotentiale sind deshalb gegenüber dem jeweiligen Phenolat zu negativeren Werten verschoben. Bei gegebenem Arbeitspotential wird daher für diese Analyte der Diffusionsgrenzstrom nicht erreicht. Eine Ausnahme bildet das 2-Chlorphenol, dessen  $pK_a$  von 8,5 schon deutlich unter dem pH-Wert des Puffers von 10,0 liegt.

Der Zusammenhang zwischen Signalhöhe und Konzentration war für alle untersuchten Phenole über den gesamten Kalibrierbereich linear. Die erzielten Nachweisgrenzen (Kalibrierkurvenmodell nach DIN 32645) lagen mit 0,5 und 5 mg/L teilweise um Größenordnungen über den Werten, die mit anderen Detektoren in der CE gefunden wurden (UV-Absorption 0,4 mg/L, konventionelle amperometrische Detektion 0,04 mg/L, Fluoreszenz 0,001 mg/L).

Damit stellt sich die Detektion von Phenolen auf der Grundlage des Ionentransfers für die Analytik dieser Verbindungen als uninteressant dar.

#### 5.4.4 Metall-Kationen

Die hier gezeigten Untersuchungen bauen auf der bereits dargestellten Detektion von Übergangs- und Schwermetallen in der HPIC auf [Wi-9]. Als Ionophor im CE-Detektor wurde, wie bereits in der HPIC, das Methylenbis(diphenylphosphinoxid), MBDPO, verwendet. Es erleichtert allerdings nicht nur den Transfer von Übergangs- und Schwermetall-Ionen, sondern auch von Erdalkali- und Alkalimetall-Ionen. Weitere von uns getestete Ionophore, wie z. B. das 3-(2-Pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazin, brachten gegenüber dem MBDPO keine erkennbare Verbesserung. Damit konnte ein wesentlicher Mangel des MBDPO und der anderen bisher verwendeten Ionophore nicht überwunden werden, nämlich die nur relativ schwache Komplexbildung mit den interessierenden Metallen (insbesondere Kupfer und Nickel). Zusammen mit der teilweise recht starken Komplexbildung der Metalle durch das Anion der 2-Hydroxyisobuttersäure im Trennpuffer bedeutet das, dass die Halbstufenpotentiale der meisten interessierenden Metall-Ionen relativ dicht am positiven Rand des Polarisationsbereichs liegen. Möchte man maximale Signale im Diffusionsgrenzstrombereich erhalten, muss man entsprechend positive Spannungen an die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche anlegen, und entsprechend große Grundströme (d. h. auch ein entsprechend großes Grundstromrauschen) in Kauf nehmen. Begnügt man sich mit moderaten Detektorspannungen ( $E < E_{1/2}$ ) erreicht man den Diffusionsgrenzstrom des betreffenden Ions nicht, und das Signal ist relativ klein. In beiden Fällen ist das Signal-Rausch-Verhältnis nicht befriedigend.

Bei dem von uns verwendeten Puffer auf der Basis von 2-Hydroxyisobuttersäure war im Falle des  $\text{Cu}^{2+}$ - und des  $\text{Pb}^{2+}$ -Ions nicht nur die Detektion, sondern auch die Trennung unbefriedigend. Wie auch aus anderen Arbeiten hervorgeht [120], gibt  $\text{Cu}^{2+}$  oft nur ein kleines und breites Signal nach einer großen Migrationszeit. Dies liegt möglicherweise daran, dass die vorliegenden Cu(II)-Spezies besonders stark an der Wand der Kapillare adsorbiert werden. Auch ist denkbar, dass die Umwandlung der verschiedenen Cu-Komplexe untereinander zum Teil kinetisch gehemmt ist. Ähnliches wird für  $\text{Pb}^{2+}$  vermutet, welches nur einen niedrigen und abnormal geformten Peak liefert [120]. Wie in einer neueren Veröffentlichung gefunden wurde, könnten die beschriebenen Probleme möglicherweise gelöst werden, indem dem Trennpuffer ein Ligand wie z. B. 1,8-Phenanthrolin oder N,N'-Bipyridyl zugesetzt wird [121].

Die Komplexe dieser Liganden mit verschiedenen Metallen könnten unmittelbar, also ohne Zuhilfenahme von Ionophoren in der organischen Phase, in die organische Phase überführt werden. Jedoch wurde diesem Weg im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgegangen.

Der anhand von  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen untersuchte Zusammenhang zwischen Peakhöhe und Analyt-Konzentration war erwartungsgemäß linear. Ähnlich wie bei den Phenolen

war das Nachweisvermögen auch für die untersuchten Metall-Kationen  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  recht bescheiden.  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen konnten praktisch nicht detektiert werden. Die Nachweisgrenzen für Mangan und Cadmium, für beide Metalle wurden sehr scharfe Peaks erhalten, lag bei 0,5 und 0,8 mg/L (Kalibrierkurvenmethode nach DIN 32645). Diese Werte liegen weit oberhalb der Nachweisgrenzen zahlreicher anderer Methoden, weshalb die Nutzung des Detektors für die Spurenanalytik von Übergangs- und Schwermetallen nicht in Betracht kommt.

Ungeachtet der hohen Nachweisgrenzen sollte zum Abschluss dieser Untersuchungen getestet werden, ob mit der Ionentransfer-Detektion richtige Ergebnisse bei Realproben mit ausreichend hohen Konzentrationen erhalten werden können. Dazu wurden zwei Aufschlüssen von Klärschlämmen vermessen, die in der Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft als Labor-interne Referenzmaterialien dienen, und die u. a. hohe Gehalte an Cadmium und Mangan aufweisen. Bis auf einen Wert stimmen die von uns gefundenen Gehalte gut mit dem zertifizierten und mit dem mittels ICP-OES gefundenen Wert überein (Tabelle 5-2).

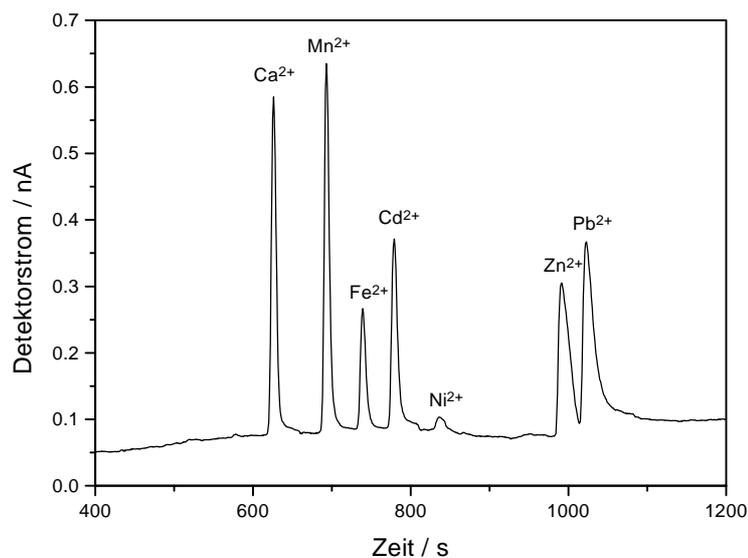


Abbildung 5-15: Elektrophoreogramm von verschiedenen Metall-Ionen (in mg/L: 0,5 Ca, 2,5 Mn, 10 Fe(III), 2,5 Cd, 20 Ni, 5 Zn, 10 Pb). Puffer: 15 mM 2-Hydroxybuttersäure + 15 mM Essigsäure + Ammoniak (pH=4,6). Kapillare: 40 cm  $\times$  50  $\mu\text{m}$ . Trenn- und Injektionsspannung: 4 kV, 5 s Injektionszeit. Detektor: Wasser | Nitrobenzol-Mikrogrenzfläche, 50  $\mu\text{m}$  Durchmesser (10 mM MBDPO als Ionophor in der Nitrobenzol-Phase).

Tabelle 5-2: Vergleich der mittels ICP-OES und CE (mit Ionentransfer-Detektion) gemessenen sowie der zertifizierten Gehalte an Mn und Cd in Klärschlamm-Auflösungslösungen. Alle Gehaltsangaben in mg/L.

Probe	Mangan			Cadmium		
	zertifizierter	ICP-OES	CE	zertifizierter	ICP-OES	CE
	Gehalt			Gehalt		
1	10.0	9.9	10.2	16.0	15.8	15.9
2	14.0	14.1	13.8	18.0	17.6	18.1
3	18.0	17.8	15.8	12.0	11.9	11.1

Es bleibt zu überlegen, ob der Detektor in höheren Gehaltsbereichen sinnvoll eingesetzt werden kann. Vorstellbar wäre beispielsweise die Bestimmung von Alkali- und Erdalkali-Ionen in wässrigen Proben mit Hilfe eines auf einem Chip realisierten CE-Systems, bei dem der  $\mu$ FFG-Detektor mit integriert ist. Derartige Anordnungen sind bereits jetzt mit Hilfe von Polymerfilmen und UV-Lasern herstellbar und wurden bereits vorgestellt [122], jedoch nicht mit der in dieser Arbeit beschriebenen Art der Detektion.  $Mg^{2+}$ - und  $Ca^{2+}$ -Ionen sind als Härtebildner von einigem Interesse, außerdem liegen sie in natürlichen Wässern in ausreichend hohen Konzentrationen vor. Auch lassen sich Ionen wie  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  und  $Li^+$  mit Hilfe des verfügbaren Ionophors MBDPO gut überführen. Andererseits stünde ein solches Mikro-Elektrophoresesystem für nur wenige Analyte im Wettbewerb mit Mikro-Analysensystemen, die auf mehreren selektiven Einzelsensoren (z. B. auf der Basis von selektiven Ionophoren für  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$  usw.) beruhen.

### 5.5 Einfluss des CE-Systems auf das Rauschen des Detektors

Das Rauschen eines amperometrischen Detektors äußert sich in zufälligen, in einem bestimmten Frequenzbereich liegenden Schwankungen des Messsignals „Detektorstrom“. Prinzipiell sind verschiedene Verursacher des Rauschens denkbar, z. B. die Arbeitselektrode selbst, das CE-System (Kapillare, Hochspannungsquelle, Elektroden und Elektrolytgefäße) oder das Eigenrauschen des Messverstärkers. Bei amperometrischen Messungen zeigte sich, dass das Rauschen mit dem Anlegen der Elektrophoresespannung deutlich anstieg. Das CE-System, einschließlich der Hochspannungsquelle, stellt offenbar eine wesentliche Quelle des Rauschens dar. Es kann in verschiedener Art und Weise zum Rauschen des amperometrischen

Detektors beitragen. Wenn kein Entkoppler verwendet wird, sind unmittelbare elektrische Auswirkungen durch die galvanische Kopplung von Elektrophorese- und Detektionsstromkreis zu erwarten, die zu einer Veränderung der effektiven Spannung an der Arbeitselektrode führen und durch die Gl. (5-16) beschreibbar sein sollten. Ein konstanter Einfluss der Elektrophoresespannung ist zwar kompensierbar, nicht jedoch dessen zufällige zeitliche Schwankungen (Rauschen) – die wiederum zu Stromschwankungen FARADAYScher wie kapazitiver Natur führen.

Selbst bei der Verwendung eines elektrischen Entkopplers sind mittelbare Einflüsse des Elektrophoresestromes wegen der JOULESchen Wärmeentwicklung in der Kapillare zu erwarten. Von optischen Detektoren ist bekannt, dass durch die Wärmeentwicklung in der Kapillare optische Schlieren entstehen, die sich als Detektorrauschen bemerkbar machen. Vergleichbare thermische Rauscheffekte können auch bei der amperometrischen Detektion vermutet werden, da praktisch alle chemischen Vorgänge und Gleichgewichte temperaturabhängig sind. Diese allgemeine Temperaturabhängigkeit gilt aber nicht nur für die Detektion, sondern auch für die sich in der Kapillare abspielenden Gleichgewichte und Prozesse. So wie es einerseits zu selbstregulierenden Vorgängen in der CE-Kapillare kommen kann [123], ist andererseits zu erwarten, dass sich in der Kapillare auch „chaotische“ oder dissipative Strukturen im Hinblick auf Temperatur, Geschwindigkeit und Zusammensetzung des Elektrolyten ausbilden.

Da die über einer Kapillare anliegende Elektrophoresespannung  $E_{HV}$  immer mit einem Stromfluss  $I_{HV}$  durch diese Kapillare verknüpft ist, wurde zunächst dieser Zusammenhang gemessen und das Ergebnis in Abbildung 5-16 dargestellt. Bei Spannungen bis 15 kV kann der Verlauf der Messpunkte als annähernd linear betrachtet werden. Bei höheren Spannungen wird jedoch ein überproportionales Anwachsen des Stromes deutlich. Dieser Sachverhalt geht auf die

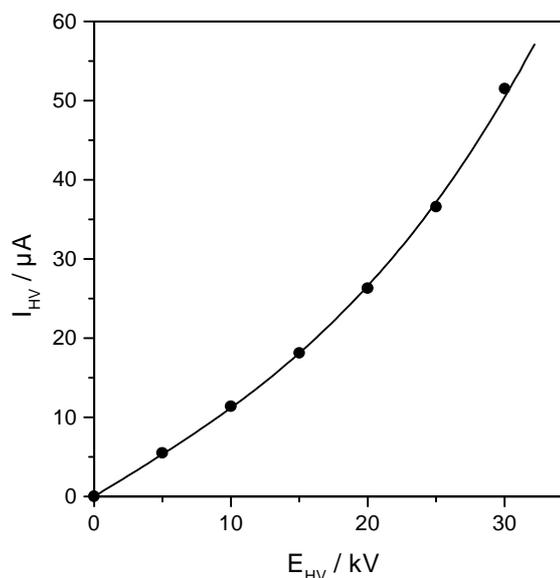


Abbildung 5-16: Abhängigkeit des Elektrophoresestromes von der angelegten Elektrophoresespannung. Puffer: 13 mM Natriumtetraborat + 18 mM NaOH (pH=10). Kapillare: 60 cm × 50 μm.

zunehmende Erwärmung der Kapillare (die wiederum zu einer Erhöhung der elektrolytischen Leitfähigkeit führt) zurück und ist bekannt. Der Verlauf der in Abbildung 5-16 gezeigten Messpunkte lässt sich durch ein Polynom 3. Grades ( $1.05 x + 0.0007 x^3$ ) annähern, wobei der kubische Term die Temperaturerhöhung in der Kapillare widerspiegelt. Da der verwendete apparative Aufbau im Unterschied zu kommerziellen Instrumenten keine intensive Kühlung zuließ, muss hier von einem vergleichsweise starken Temperaturanstieg ausgegangen werden.

Wie aus Abbildung 5-17 ersichtlich ist, nehmen der Hochspannungseinfluss  $E_z$  wie auch dessen Rauschen (ausgedrückt durch die Standardabweichung  $sd(E_z)$ ) mit der Elektrophoresespannung zu. Beide Größen steigen

überproportional an, wobei der durch das Polynom  $14 x + 0,0068 x^3$  angenäherte Verlauf von  $E_z$  dem von  $I_{HV}$  recht ähnlich ist. Für die näherungsweise Beschreibung von  $sd(E_z)$  genügt die einfache kubische Beziehung  $0,0005 x^3$ . Gedanklich kann sie in einen linearen,  $E_z$  entsprechenden Faktor und in einen quadratisch mit  $E_{HV}$  anwachsenden Faktor (Temperatureffekt) zerlegt werden. Aus dem nichtlinearen, von Gleichung (5-16) abweichenden Verlauf von  $E_z$  geht hervor, dass sich das Verhältnis der

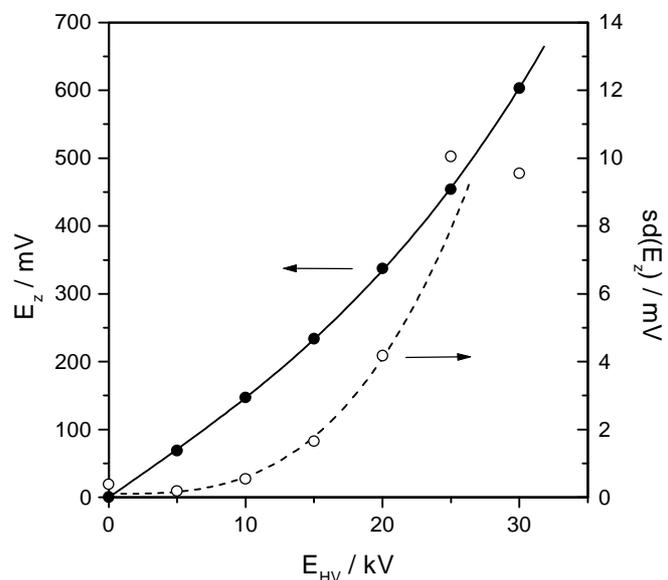


Abbildung 5-17: Einfluss der Elektrophoresespannung auf die Verschiebung des effektiven Elektrodenpotential der Arbeitselektrode sowie auf die Schwankungen dieser Verschiebung. Es wurde kein elektrischer Entkoppler verwendet.

Widerstände in der Kapillare ( $R_c$ ) und an deren Ende ( $R_{end}$  und  $R_z$ ) offenbar ändert.

Die Ähnlichkeit der Verläufe von  $I_{HV}$  und  $E_z$  in Abhängigkeit von der Elektrophoresespannung weist darauf hin, dass  $E_z$  in erster Linie als eine Funktion des Stromes  $I_{HV}$  gesehen werden sollte. In der Tat zeigt die Auftragung von  $E_z$  gegen  $I_{HV}$  in der Abbildung 5-18 eine deutlich geringere Nichtlinearität als die in Abbildung 5-17 gezeigte Auftragung gegen  $E_{HV}$ . Auch anhand des Rauschens von  $E_z$  wird deutlich, dass der Hochspannungseinfluss  $E_z$  auf die Arbeitselektrode in erster Linie vom Strom bestimmt wird. Wird der CE-Kapillare nämlich ein konstanter Strom aufgeprägt, dann ist das Rauschen von  $E_z$  deutlich verringert – obwohl

die über der Kapillare anliegende Hochspannung  $E_{HV}$  nunmehr deutlich schwankt. Dieser *Constant-Current*-Betriebsmodus wäre für die Minimierung des Rauschens zwar recht vorteilhaft, jedoch ist er für die elektrophoretische Trennung wenig geeignet. In der Abbildung 5-19 ist für eine konstante Elektrophoresespannung von 30 kV gezeigt, dass  $E_z$  und  $I_{HV}$  im zeitlichen Verlauf deutliche Schwankungen zeigen und dabei eindeutig korrelieren. Die Amplitude (Spitze-Spitze) der Schwankungen ist mit bis zu 50 mV beträchtlich, sie entspricht einer Standardabweichung von  $E_z$  von 9 mV.

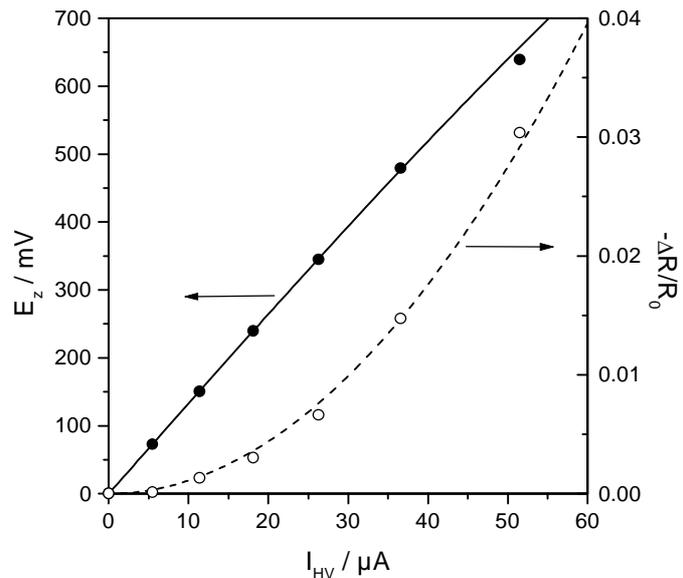


Abbildung 5-18: Einfluss des Elektrophoresestromes auf die Verschiebung des effektiven Elektrodenpotential der Arbeitselektrode  $E_z$  sowie auf die relative Veränderung der Leitfähigkeit im Elektrolyten ( $\Delta R/R_0$ ) am Austrittsende der Kapillare (ohne Entkoppler).

Da die vom CE-Instrument gelieferte Elektrophoresespannung stabil war, können die Schwankungen des Stromes nur auf Widerstandsschwankungen in der Kapillare zurückgeführt werden. Zwar kann sich der Widerstand  $R_{end}$  ebenfalls ändern, doch vermag er wegen seines nur geringen Betrages den Elektrophoresestrom nicht zu beeinflussen. Die Schwankungen von  $R_c$  hängen sehr wahrscheinlich mit der Erwärmung des darin befindlichen Elektrolyten zusammen, was durch die fehlende aktive Kühlung begünstigt wird. Die zur „Heizleistung“ und somit auch zur Temperatur etwa proportionale Verringerung von  $R_c$  erklärt auch das überproportionale Wachstum von  $I_{HV}$  und  $E_z$  in Abbildung 5-16 und Abbildung 5-17. Örtliche und zeitliche Temperaturschwankungen in der Kapillare werden also mit entsprechenden Schwankungen der Leitfähigkeit, aber auch anderer physikalischer und physikochemischer Größen einhergehen (Viskosität, Ionenbeweglichkeiten, Protonierungskonstanten der oberflächlichen Silanolgruppen, usw.). Wenn der integrale Widerstand über die gesamte Länge der Kapillare betrachtet wird, dann sollten sich die räumlichen Unterschiede der Leitfähigkeit wenigstens teilweise aufheben. Die gemessenen Schwankungen des Elektrophoresestromes in Abbildung

5-19 zeigen jedoch deutlich, dass dieser Ausgleich über die gesamte Kapillare nur als unvollkommen bezeichnet werden kann.

Durch den elektroosmotischen Fluss wird bei angelegter Elektrophoresespannung erwärmter Elektrolyt aus der Kapillare in den Bereich zwischen Kapillare und Arbeitselektrode transportiert. Es ist deshalb zu vermuten, dass es dort zu einer Temperaturerhöhung und auch zu Schwankungen der Temperatur kommt. Da die spezifi-

sche Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung stark von der Temperatur abhängt, wurde zur Überprüfung dieser Annahme der Widerstand eines vor dem Ende der Kapillare angeordneten Mikrolochs in Abhängigkeit von  $E_{HV}$  und Zeit verfolgt. Die in Abbildung 5-18 wiedergegebenen Messwerte bestätigen die Vermutung, dass die Leitfähigkeit ungefähr mit dem (der Heizleistung der Kapillare entsprechenden) Quadrat des Elektrophoresestromes anwächst. Diese durch die Temperaturerhöhung am Ende der Kapillare hervorgerufene Verringerung von  $R_{end}$  erklärt auch, warum in Abbildung 5-18  $E_z$  nicht streng proportional mit  $I_{HV}$  ansteigt, sondern bei hohen Strömen etwas kleiner als erwartet ist. Mit Hilfe dieser Leitfähigkeitsmessungen gelang es jedoch nicht, Schwankungen der Temperatur am Kapillarenausgang direkt nachzuweisen. Einerseits ist in diesem Bereich ein starker Temperatúrausgleich mit der umgebenden Lösung zu erwarten, andererseits war die Empfindlichkeit der Leitfähigkeitsmessung für diese Aufgabe möglicherweise zu gering.

Bei Vergleichen zwischen dem Rauschen mit und ohne Verwendung eines Entkopplers ergab sich in überraschender Weise, dass die Werte teilweise sehr ähnlich waren. Wie ist zu erklären, dass die Verwendung eines Entkopplers zu keiner wesentlichen Verringerung des Rauschens führt? Die Antwort ist offenbar darin zu suchen, dass das Rauschen des Detektorstromes in der Amperometrie nur zu einem gewissen Teil durch den direkten Einfluss der Hochspannung auf die Arbeitselektrode bestimmt wird. Vielmehr müssen noch andere

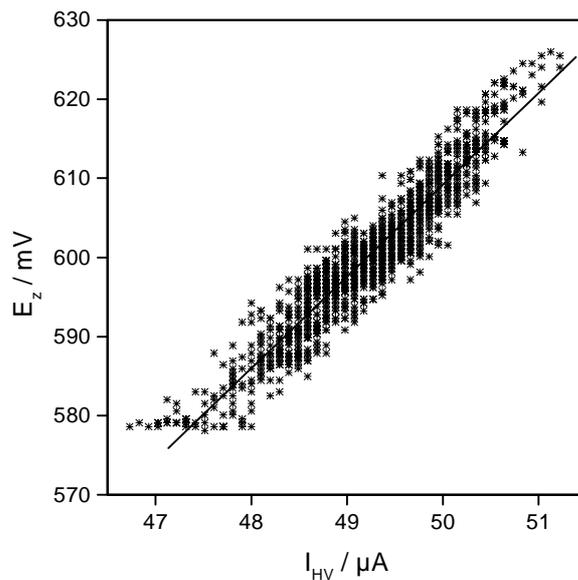


Abbildung 5-19: Korrelation der Schwankungen von Elektrophoresestrom und  $E_z$  bei einer Elektrophoresespannung von 30 kV (ohne Entkoppler).

wesentliche Quellen des Rauschen vorhanden sein. Wegen des erwiesenen Zusammenhangs zwischen Rauschen und Elektrophoresestrom bzw. -spannung kommen als vorherrschende Ursache des Rauschens nur solche Erscheinungen in Betracht, die auf den Elektrophoresestrom bzw. -spannung zurückgehen: Schwankungen von Temperatur, Fließgeschwindigkeit, Viskosität, Ionenbeweglichkeit usw.

Daraus können folgende Ansätze und Vorschläge zur Verringerung des Detektorrauschens abgeleitet werden:

- Realisierung einer effektiven Kühlung der Kapillare (z. B. kühlende Ummantelung)
- Übergang zu Kapillaren mit geringerem Innendurchmesser
- Verwendung von Elektrolyten mit geringer Leitfähigkeit
- Verringerung der Elektrophoresespannung auf 15 oder maximal 20 kV<sup>17</sup> (aber: längere Analysenzeiten und möglicherweise eine etwas verringerte Trennleistung)

Die erstgenannten drei Maßnahmen sind in jeder Monographie zur CE zu finden, allerdings in Bezug auf die Verbesserung der Trennleistung oder die Verringerung des Rauschens bei der UV-Detektion (optische Schlieren). Die experimentelle Berücksichtigung dieser Maßnahmen wird aber, wenn überhaupt, oft nur im Rahmen von Kompromissen möglich sein.

---

<sup>17</sup> Besonders bei der Trennung von Phenolen wurden in der Literatur teilweise Spannungen von nur 9 kV angewendet [116, 117], vermutlich wegen der hohen Empfindlichkeit der Auftrennung gegenüber temperaturbedingten Schwankungen der Säurekonstanten der zu trennenden Phenole.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Elektrochemische Elektroden lassen sich hinsichtlich der den elektrischen Strom in den beiden Phasen transportierenden Ladungsträger einteilen in Ionenleiter | Elektronenleiter- (IE-) und Ionenleiter | Ionenleiter-Elektroden (II-Elektroden). In Bezug auf die Ladungsträger, welche die Elektrodenoberfläche passieren, wird in Ionentransfer und Elektronentransfer unterschieden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Ionentransfer an Ionenleiter | Ionenleiter-Elektroden, speziell Flüssig-Flüssig-Grenzflächen, sowie den über die bekannte „ionenselektive Potentiometrie“ hinausgehenden Möglichkeiten zu seiner Anwendung in der analytischen Chemie.

Bei den Experimenten wurden vorzugsweise miniaturisierte, Mikroloch-gestützte Flüssig-Flüssig-Grenzflächen verwendet, deren Radien im Bereich von etwa 10  $\mu\text{m}$  lagen. Hinsichtlich ihrer Vorteile und besonderen Eigenschaften entsprechen diese Flüssig-Flüssig-Mikro-grenzflächen den üblichen voltammetrischen Ionenleiter | Elektronenleiter-Mikroelektroden.

### *Bestimmung von freien Standardverteilungsenthalpien*

So wie auch bei den klassischen IE-Elektroden ist das elektrochemische Standardpotential einer bestimmten Ionentransfer-Reaktion die wichtigste elektrochemische Kenngröße. In der Elektrochemie der Flüssig-Flüssig-Grenzflächen ist es jedoch üblich, die freie Standardverteilungsenthalpie als entsprechenden thermodynamischen Ausdruck zu verwenden. Deren Kenntnis ist für die Entwicklung von Sensoren auf der Grundlage von Flüssig-Flüssig-Grenzflächen außerordentlich wichtig, da sie Sensitivität und Selektivität in entscheidendem Maße mitbestimmt.

In dieser Arbeit wurden freie Standardverteilungsenthalpien in den Systemen Wasser | Nitrobenzol und Wasser | NPOE bestimmt, wofür erstmals Flüssig-Flüssig-Mikro-grenzflächen angewendet wurden. Die für „normale“ Mikroelektroden geltenden Gleichungen konnten nur bedingt übernommen werden, vielmehr wurden neue Gleichungen zur Berücksichtigung der speziellen Diffusionsverhältnisse an Mikroloch-gestützten Flüssig-Flüssig-Mikro-grenzflächen abgeleitet und experimentell bestätigt. Für das Lösungsmittel NPOE, welches häufig in ionenselektiven Elektroden Anwendung findet, wurden freie Standardverteilungsenthalpien für eine größere Anzahl von Ionen bestimmt. Mit Hilfe von voltammetrischen Messungen ohne Leitelektrolyt in der wässrigen Phase, wofür auch die entsprechenden Gleichungen abgeleitet

wurden, konnte auch der Transfer von recht hydrophilen Ionen wie z. B.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Cl}^-$  untersucht werden.

Unter dem Aspekt der Bestimmung von Schwermetall-Ionen wurde der durch den Ionophor ETH1062 erleichterte Transfer der Ionen  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Tl}^+$  über die Wasser | Nitrobenzol-Grenzfläche eingehend mit voltammetrischen Methoden untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass Flüssig-Flüssig-Mikrogrenzflächen vorteilhaft auch für das Studium des erleichterten Ionentransfers verwendet werden können. Für die untersuchten Ionen wurden die Zusammensetzungen und die Stabilitätskonstanten der Komplexe in Nitrobenzol bestimmt.

#### *Grundlagenuntersuchungen für Detektor- und Sensor-Anwendungen*

Zum Zwecke analytischer Konzentrationsbestimmungen wird der Ionentransfer an Flüssig-Flüssig-Grenzflächen bisher nur einseitig in Form der Potentiometrie mit ionenselektiven Flüssigmembran-Elektroden angewendet. Von der Anwendung elektroanalytischer Methoden mit Stromfluss, z. B. der Voltammetrie, Amperometrie und Coulometrie, können einige analytische Vorteile erwartet werden: Niedrigere Nachweisgrenzen, schnelleres Ansprechen, Proportionalität von gemessenem Signal und Konzentration auch nahe der Nachweisgrenze, Beeinflussung der Selektivität innerhalb gewisser Grenzen. In dieser Arbeit wurde die Amperometrie angewendet, da sie bei der hier ausschließlich verwendeten Detektion in Durchfluss-Systemen eine einfachere Auswertung der Daten erlaubt. Außerdem ist sie erfahrungsgemäß nachweisstärker als die voltammetrischen Methoden mit variablem Anregungssignal.

Um in der Fließinjektionsanalyse, der Ionenchromatographie oder der Kapillaronenelektrophorese den Einfluss eines amperometrischen Detektors auf die Peakverbreiterung abschätzen zu können, wurde ein Modell für sein dynamisches Ansprechen auf einen Konzentrationspeak aufgestellt und berechnet. Angenommen wurde dabei, dass das zeitliche Ansprechen allein durch die Diffusion der Ionen durch eine Diffusionsschicht konstanter Dicke bestimmt wird. Theoretische und experimentelle Ergebnisse zeigten eine sehr gute Übereinstimmung. Zum Vergleich wurde auch das Ansprechen in der Potentiometrie berechnet und gemessen. Dabei wurde gefunden, dass unter den gemachten Voraussetzungen das Ansprechen bei der Amperometrie etwa doppelt so schnell erfolgt wie bei der Potentiometrie. Es ist zu bemerken, dass die

abgeleitete Theorie nicht nur für Flüssig-Flüssig-Grenzflächen gilt, sondern auch für beliebige andere Elektroden.

Um Nutzen aus den Vorteilen von Mikroelektroden ziehen zu können, dabei aber nicht nur „Mikroströme“ zu erhalten, wurden Arrays aus regelmäßig angeordneten, elektrisch parallel geschalteten Mikroelektroden (Flüssig-Flüssig-Mikrogrenzflächen) hergestellt und charakterisiert. Es zeigte sich, dass selbst bei einem Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$  und einem gegenseitigen Abstand von 200  $\mu\text{m}$  die einzelnen Mikroelektroden nicht wirklich als voneinander unabhängig betrachtet werden können, da ihre Diffusionsfelder überlappen. Bei einer einzelnen Mikroelektrode ist der Strom von der Zeit und der Konvektion in der Lösung weitgehend unabhängig. Um ein vergleichbares Verhalten bei Arrays von regelmäßig angeordneten Mikroelektroden zu erzielen, sind ausreichend große Elektrodenabstände von mehreren Hundert  $\mu\text{m}$  und Elektrodendurchmesser von weniger als 1  $\mu\text{m}$  erforderlich. Auch diese Ergebnisse sind völlig unabhängig davon, ob Flüssig-Flüssig-Grenzflächen oder z. B. metallische Elektroden betrachtet werden.

#### *Detektion in FIA und HPIC*

Bei den ersten Untersuchungen, die unmittelbar auf die Bestimmung von Konzentrationen ausgerichtet waren, wurde die Fließinjektionstechnik angewendet. Mit Hilfe der Amperometrie an einer Membran-stabilisierten Wasser | Nitrobenzol-Grenzfläche wurden erfolgreich Nitratkonzentrationen in Oberflächengewässern bestimmt. Diese Arbeiten hatten einen eher grundlegenden Charakter. In erster Linie dienten sie dazu, einen amperometrischen Durchflusdetektor aufzubauen und in elektrochemischer wie analytischer Hinsicht zu charakterisieren. Die Ionentransfer-Amperometrie wurde erstmals und vor allem erfolgreich auf solche Wasserproben angewendet, die teilweise stark durch kommunale und industrielle Abwässer belastet waren. Damit wurde auch gezeigt, dass die amperometrische Detektion in der Fließinjektionsanalyse eine interessante und vorteilhafte Alternative zu ihrem potentiometrischen Pendant ist. Die bestimmten Nachweisgrenzen lagen unter 1  $\mu\text{mol/L}$ . Nahezu unabhängig davon, ob die Amperometrie oder die herkömmliche Potentiometrie zur Anwendung kommt, wird die Selektivität des Detektors durch die freien Standardverteilungsenthalpien von Mess- und Störionen und gegebenenfalls durch die Komplexbildung mit einem Ionophor in der organischen Phase bestimmt. Eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit der amperometri-

schen Detektion in der Fließinjektionsanalyse ist deshalb, dass bei dem konkreten Analysenproblem eine ausreichende elektrochemische Selektivität erreicht werden kann. Eine Steigerung der Selektivität der Elektrode ist im Wesentlichen nur durch die Verwendung von selektiveren Ionophoren möglich.

In dieser Arbeit wurde eine andere Möglichkeit der Erhöhung der Selektivität verfolgt, nämlich die Kopplung mit Trennmethoden. Die amperometrische Ionentransfer-Detektion wurde mit der Ionenchromatographie und erstmals auch mit der Kapillarzonenelktrophorese gekoppelt.

Mit Hilfe der Ionenpaarchromatographie wurden Schwermetall-Ionen an einer adsorptiv funktionalisierten RP18-Säule getrennt und anschließend amperometrisch an einem Array von 110 Wasser | Nitrobenzol-Mikrogrenzflächen detektiert, wobei der Ionentransfer durch den Ionophor Methylenbis(diphenylphosphinoxid) erleichtert wurde. Die auf diese Weise in belasteten Wasserproben bestimmten Metallgehalte stimmten recht gut mit atomspektrometrisch erhaltenen Werten überein. Die Nachweisgrenze war für verschiedene Metalle recht unterschiedlich, der niedrigste Wert betrug  $2 \mu\text{g/L}$  (für  $\text{Mn}^{2+}$ ). Das Hauptproblem der Methode bestand in der Anfälligkeit der niedrig-kapazitiven Trennsäule gegen Überladung. Prinzipiell kann es durch die Verwendung besser geeigneter, vor allem stärkerer Ionophore gelöst werden. Die Frage ist, wie viel nachweisstärker ein spezieller elektrochemischer Detektor sein müsste, um sich neben einer anspruchslosen, universellen und allgemein verfügbaren Detektionsart wie der Photometrie überhaupt etablieren zu können. Hinzu kommt, dass gerade für die Elementanalytik von Metallen eine Vielzahl leistungsfähiger instrumenteller Analyseverfahren verfügbar ist.

#### *Detektion in der Kapillarelektrophorese*

Bei der amperometrischen Detektion in der Kapillarelektrophorese diene eine einzelne Flüssig-Flüssig-Mikrogrenzfläche als Arbeitselektrode. Um zunächst grundlegende, für eine Optimierung des Detektors erforderliche Kenntnisse zu gewinnen, wurde anhand der Modell-Ionen Acetylcholin und Cholin untersucht, in welcher Art und Weise verschiedene geometrische Parameter des Detektors wichtige Kenngrößen des Ansprechens (z. B. Peakhöhe, Peakverbreiterung) beeinflussen. Damit wurde zugleich ein allgemeiner, über die Elektrochemie von Flüssig-Flüssig-Grenzflächen hinausgehender Beitrag zur amperometrischen Detektion in

der Kapillarzonenoelektrophorese geleistet. Neben dem elektrischen Einfluss der Elektrophorese-Hochspannung auf die Arbeitselektrode wurden auch die Strömungsverhältnisse in einem Mikro-Durchflussdetektor modelliert.

Anhand von anionischen und kationischen Tensiden, Phenolen und Schwermetall-Kationen wurden schließlich die Kompatibilität mit dem elektrophoretischen System, die Anwendbarkeit sowie die Leistungsfähigkeit des Detektors im Zusammenhang mit der elektrophoretischen Trennung untersucht.

Die 11 EPA-Phenole konnten nach bekannten Analysenvorschriften sehr gut getrennt werden. Jedoch lagen die Nachweisgrenzen mit ungefähr 0,5-5 mg/L deutlich, teilweise sogar um Größenordnungen über denen anderer Detektionsverfahren wie Laser-induzierter Fluoreszenz und Amperometrie an Kohlenstoffelektroden. Für Phenole ist die beschriebene Kopplung daher analytisch uninteressant.

Bei den Metall-Kationen lag die Nachweisgrenze im günstigsten Fall bei 0,5 mg/L. Wie auch bei der HPIC ist hier einzuschätzen, dass es möglich sein sollte, mit Hilfe von maßgeschneiderten Ionophoren diesen Wert noch zu verbessern. Allerdings existieren gerade für die Elementanalytik von Metallen besonders viele leistungsfähige und etablierte instrumentelle Methoden, insofern es nicht um die Bestimmung von Metallen in bestimmten Oxydationsstufen oder Bindungsformen geht.

Bei n-Alkylsulfaten und -sulfonaten (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) stellt sich das Nachweisvermögen bei der neu entwickelten amperometrischen Detektion etwas günstiger dar. Die amperometrisch bestimmten Nachweisgrenzen liegen im Bereich von 0,025-0,2 mg/L (0,1-1 µM). Nicht zuletzt auch wegen der relativ schlechten Voraussetzungen von aliphatischen Tensiden für die photometrische Detektion liegen die Nachweisgrenzen für das neue Detektionsverfahren um eine Größenordnung niedriger als bei der indirekten UV-Detektion. Andererseits ist ein optischer Detektor, der ohnehin in fast jedem kommerziellen CE-Instrument bereits eingebaut ist, an Einfachheit bezüglich Handhabung und Wartung kaum zu übertreffen. Weiterhin ist ein optischer Detektor universeller anwendbar und unterliegt kaum Beschränkungen hinsichtlich organischer Lösungsmittel und anderer Pufferzusätze, wie z. B. Mizellbildner. Es ist daher anzunehmen, dass der amperometrische Detektor um einige Größenordnungen niedrigere Nachweisgrenzen aufweisen müsste, um sich neben optischen Detektionsverfahren etablieren zu können. Für kompliziertere Aufgaben, die nicht durch die Messung von Absorptions- oder

Fluoreszenzintensität gelöst werden können, stehen mittlerweile relativ preiswerte Massenspektrometer als Detektoren oder eigenständige Analysengeräte zur Verfügung. Wenn ein spezielles Detektionsverfahren – wie das hier vorgestellte – gegenüber den etablierten nicht durch besondere Vorteile „bestechen“ kann, dann muss sein Anwendungspotential in Labor-Analysengeräten als sehr gering eingeschätzt werden.

Eine gewisse Perspektive könnte das neue Detektionsprinzip im Zusammenhang mit miniaturisierten Analysensystemen „auf einem Chip“ ( $\mu$ TAS) haben. Mikroloch-gestützte Flüssig-Flüssig-Grenzflächen sind auf Grund ihrer geringen Abmessungen für die Anwendung in miniaturisierten Transport- und Trennsystemen gut geeignet. Die Kompatibilität mit Mikrosystemen beschränkt sich jedoch nicht auf die räumlichen Dimensionen, sondern erstreckt sich auch auf die Herstellungstechnologie. Mit Hilfe der Laser-Ablation lassen sich sowohl das Trenn- oder Transportsystem als auch der Detektor auf einem gemeinsamen Substrat in gleicher Weise herstellen.

Wegen der Miniaturisierbarkeit und der teilweise sehr hohen Selektivität<sup>18</sup> von Flüssig-Flüssig-Grenzflächen liegen ihre analytischen Anwendungspotentiale möglicherweise weniger in der – in dieser Arbeit verfolgten – Kopplung mit apparativ aufwendigen Trennmethode, sondern wahrscheinlich eher auf dem Gebiet der elektrochemischen Sensorik. Auf der Grundlage von Flüssig-Flüssig-Mikrogrenzflächen und maßgeschneiderten Ionophoren sollte es gelingen, ausreichend selektive, robuste, kleine und relativ preiswerte Sensoren zu realisieren, die ein anderes analytisches Aufgabengebiet erschließen als die Labor-gebundene, apparativ aufwendige instrumentelle Analytik. Die oben genannten miniaturisierten Analysensysteme mit integrierter Trennoperation sollen wegen ihrer Sensor-ähnlichen Eigenschaften hier ausdrücklich mit eingeschlossen werden.

---

<sup>18</sup> z. B. auf der Grundlage von maßgeschneiderten selektiven Ionophoren

## Literaturverzeichnis

- [1] R. Luther, Z. Phys. Chem. 19 (1896) 529.
- [2] W. Nernst und E.H. Riesenfeld, Ann. Phys. 8 (1902) 600.
- [3] M. Cremer, Z. Biol. 47 (1906) 562.
- [4] F. Haber und R. Beutner, Ann. Physik 26 (1908) 947.
- [5] C. Gavach und F. Henry, C. R. Acad. Sci., Ser. C 274 (1972) 1545.
- [6] J. Koryta, P. Vanysek und M. Brezina, J. Electroanal. Chem. 67 (1976) 263.
- [7] J.W. Ross, Science 156 (1967) 1378.
- [8] J. Koryta, Vesmir 58 (1979) 357.
- [9] J. Koryta, P. Vanysek und M. Brezina, J. Electroanal. Chem. 75 (1977) 211.
- [10] S. Kihara, Z. Yoshida und T. Fujinaga, Bunseki Kagaku 31 (1982) E297.
- [11] F. Reymond, V. Chopineaux-Courtois, G. Steyaert, G. Bouchard, P.-A. Carrupt, B. Testa und H.H. Girault, J. Electroanal. Chem. 462 (1999) 235.
- [12] H.-H. Möbius, in E. Hoyer und J. Finster (Hrsg.): Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie, Bd. 5, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1977, pp. 60.
- [13] K. Schwabe, Elektrochemie, Bd. 2, Akademie-Verlag, Berlin 1986.
- [14] P.W. Atkins, Physikalische Chemie, VCH, Weinheim 1990.
- [15] C. Dumschat und K. Cammann, in K. Cammann (Hrsg.): Instrumentelle Analytische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 2001, pp. 7.2.
- [16] K. Toth, in R. Kellner, J. M. Mermet, M. Otto und H. M. Widmer (Hrsg.): Analytical Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim 1998.
- [17] M.M. Krouchkoll, Ann. Chim. Phys., Ser. VI XVII (1889) 150.
- [18] W. Nernst, Z. phys. Chem. 9 (1892) 137.
- [19] F. Haber und Z. Klemensiewicz, Z. phys. Chem. 67 (1909) 385.
- [20] R. Beutner, Z. Elektrochem. 19 (1913) 319.
- [21] J. Koryta, Electrochim. Acta 33 (1988) 189.
- [22] H.H. Girault, Mod. Aspects Electrochem. 25 (1993) 1.
- [23] P. Vanysek, Anal. Chem. 62 (1990) 827A.
- [24] Z. Samec, in A. G. Volkov und D. W. Deamer (Hrsg.): Liquid-Liquid Interfaces, CRC, Boca Raton, Fla. 1996, pp. 155.
- [25] S. Kihara, Y. Yoshida, O. Shirai und K. Maeda, Mem. Fac. Eng. Des., Kyoto Inst. Technol., Ser. Sci. Technol. 44 (1996) 33.
- [26] M.C. Osborne, Y. Shao, C.M. Pereira und H.H. Girault, J. Electroanal. Chem. 364 (1994) 155.

- 
- [27] C.G. Zoski, in P. Vanysek (Hrsg.): *Modern Techniques in Electroanalysis*, Wiley, New York 1996, pp. 243.
- [28] P.D. Beattie, A. Delay und H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 380 (1995) 167.
- [29] G. Taylor und H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 208 (1986) 179.
- [30] M. Senda, T. Kakutani, T. Osakai und T. Ohkouchi, *Proc. Bioanalysis 1*, Matrafüred, Hungary, October 6-8, 1986.
- [31] J.A. Campbell und H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 266 (1989) 465.
- [32] P. Vanysek und I.C. Hernandez, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2763.
- [33] M.D. Osborne und H.H. Girault, *Electroanalysis* 7 (1995) 714.
- [34] M.D. Osborne und H.H. Girault, *Mikrochim. Acta* 117 (1995) 175.
- [35] C.M. Pereira und F. Silva, *Electroanalysis* 6 (1994) 1034.
- [36] C.M. Pereira, N. Tirilly, M.C. Martins und F. Silva, *Fresenius J. Anal. Chem.* 369 (2001) 609.
- [37] H.J. Lee, C. Beriet und H.H. Girault, *Anal. Sciences* 14 (1998) 71.
- [38] H.J. Lee, P.D. Beattie, B.J. Seddon, M.D. Osborne und H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 440 (1997) 73.
- [39] H.J. Lee und H.H. Girault, *Anal. Chem.* 70 (1998) 4280.
- [40] H.J. Lee, C. Beriet und H.H. Girault, *J. Electroanal. Chemistry* 453 (1998) 211.
- [41] S. Wilke, H. Wang, M. Muraczewska und H. Müller, *Fresenius J. Anal. Chem.* 356 (1996) 233.
- [42] B. Hundhammer und S. Wilke, *J. Electroanal. Chem.* 266 (1989) 133.
- [43] J. Rais, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 36 (1971) 3253.
- [44] J. Rais, P. Selucky und M. Kyrs, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38 (1976) 1376.
- [45] J. Koryta, *Ion-selective Electrode Rev.* 5 (1983) 131.
- [46] R.D. Armstrong und M.L. Marcos, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1021.
- [47] L.A.J. Christoffels, F. de Jong und D.N. Reinhoud, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 1376.
- [48] F. Scholz, S. Komorsky-Lovric und M. Lovric, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 112.
- [49] A.J. Parker, *Chem. Revs.* 69 (1969) 1.
- [50] A.J. Parker, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 671.
- [51] J.I. Kim, *Z. Phys. Chem. (N.F.)* 113 (1978) 129.
- [52] R. Schurhammer und G. Wipff, *New Journal of Chemistry* 23 (1999) 381.
- [53] A.K. Kontturi, K. Kontturi, L. Murtomäki und D.J. Schiffrin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 819.
- [54] K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* 250 (1988) 1.
- [55] K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* 337 (1992) 91.

- 
- [56] Y. Shao und H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 334 (1992) 203.
- [57] B. Quinn, R. Lahtinen und L. Murtomäki, *J. Electroanal. Chem.* 460 (1999) 149.
- [58] J. Langmaier, K. Stejskalova und Z. Samec, *J. Electroanal. Chem.* 496 (2001) 143.
- [59] S. Sawada, T. Osakai und M. Senda, *Bunseki Kagaku* 39 (1990) 539.
- [60] V. Horvath, G. Horvai und E. Pungor, *Mikrochim. Acta* (1990) 217.
- [61] O. Valent, J. Koryta und M. Panoch, *J. Electroanal. Chem.* 226 (1987) 21.
- [62] Z. Samec, J. Langmaier und A. Trojanek, *J. Electroanal. Chem.* 409 (1996) 1.
- [63] Z. Samec, J. Langmaier und A. Trojanek, *J. Electroanal. Chem.* 426 (1997) 37.
- [64] R. Alexander, E.C.F. Ko, Y.C. Mac und A.J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3703.
- [65] T. Solomon, *J. Electroanal. Chem.* 313 (1991) 29.
- [66] C.J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 7017.
- [67] C.J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 386.
- [68] D. Homolka, K. Holub und V. Marecek, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 29.
- [69] W. Yu und H. Freiser, *Anal. Sci.* 3 (1987) 401.
- [70] A.C. Stevens und H. Freiser, *Anal. Chim. Acta* 248 (1991) 315.
- [71] P. Hofstetter, E. Pretsch und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 2103.
- [72] P.L.H.M. Cobben, R.J.M. Egberink, J.G. Bomer, J.R. Haak, P. Bergveld und D.N. Reinhoud, *Sens. Actuators B* 6 (1992) 304.
- [73] A. Borraccino, L. Campanella, M.P. Sammartino, M. Tomassetti und M. Battilotti, *Sens. Actuators B* 7 (1992) 535.
- [74] V. Marecek und Z. Samec, *Anal. Chim. Acta* 141 (1982) 65.
- [75] T. Osakai, T. Kakutani und M. Senda, *Bunseki Kagaku* 33 (1984) E371.
- [76] B. Hundhammer, S.K. Dhawan, A. Bekele und H.J. Seidlitz, *J. Electroanal. Chem.* 217 (1987) 253.
- [77] V. Marecek, H. Jänchenova, M.P. Colombini und P. Papoff, *J. Electroanal. Chem.* 217 (1987) 213.
- [78] E. Wang und H. Ji, *Electroanalysis* 1 (1989) 75.
- [79] L.C. Clark, R. Wolf, D. Granger und Z. Taylor, *J. Appl. Physiol.* 6 (1953) 189.
- [80] R.C. Bowers und A.M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 2968.
- [81] O. Fischer, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 27 (1962) 1119.
- [82] J.C. Sternberg, in J. C. Giddings und R. A. Keller (Hrsg.): *Advances in Chromatography*, Bd. 2, Dekker, New York 1966, pp. 205.
- [83] H. Poppe, *Anal. Chim. Acta* 114 (1980) 59.
- [84] D.W. Thomas, C. Foulkes-Williams, P.T. Rumsby und M.C. Gower, in E. Fogarassy und S. Lazare (Hrsg.): *Laser Ablation of Electronic Materials*, Elsevier, Lausanne 1992.

- 
- [85] M.C. Gower, in R. C. Crafer und P. J. Oakley (Hrsg.): Laser Processing in Manufacturing, Chapman and Hall, London 1993, pp. 189.
- [86] J. Lindemann und R. Landsberg, *J. Electroanal. Chem.* 30 (1971) 79.
- [87] T. Gueshi, K. Tokuda und H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.* 89 (1978) 247.
- [88] H. Reller, E. Kirowa-Eisner und E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 65.
- [89] D. Shoup und A. Szabo, *J. Electroanal. Chem.* 160 (1984) 19.
- [90] B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 240 (1988) 61.
- [91] S.D. Kolev, J.H.M. Simons und W.E. van der Linden, *Anal. Chim. Acta* 273 (1993) 71.
- [92] R.A. Wallingford und A.G. Ewing, *Anal. Chem.* 59 (1987) 1762.
- [93] A.G. Ewing, R.A. Wallingford und T.M. Olefirowicz, *Anal. Chem.* 61 (1989) 292A.
- [94] C. Haber, I. Silvestri, S. Rössli und W. Simon, *Chimia* 45 (1991) 117.
- [95] P.C. Hauser, N.D. Renner und A.P.C. Hong, *Anal. Chim. Acta* 295 (1994) 181.
- [96] T. Kappes und P.C. Hauser, *J. Chromatogr. A* 834 (1999) 89.
- [97] X. Huang, R.N. Zare, S. Sloss und A.G. Ewing, *Anal. Chem.* 63 (1991) 189.
- [98] W. Lu und R.M. Cassidy, *Anal. Chem.* 66 (1994) 200.
- [99] C.E. Lin, W.C. Chiou und W.C. Lin, *J. Chromatogr. A* 723 (1996) 189.
- [100] C.S. Weiss, J.S. Hazlett, M.H. Datta und M.H. Danzer, *J. Chromatogr.* 608 (1992) 325.
- [101] S.A. Shamsi und N.D. Danielson, *J. Chromatogr. A* 739 (1996) 405.
- [102] E. Piera, P. Erra und M.R. Infante, *J. Chromatogr. A* 757 (1997) 275.
- [103] K. Heinig, C. Vogt und G. Werner, *Fresenius J. Anal. Chem.* 358 (1997) 500.
- [104] P.A. Gallagher und N.D. Danielson, *J. Chromatogr. A* 781 (1997) 533.
- [105] K. Heinig, C. Vogt und G. Werner, *J. Chromatogr. A* 781 (1997) 17.
- [106] R.B. Taylor, S. Toasaksiri und R.G. Reid, *J. Chromatogr. A* 798 (1998) 335.
- [107] C. Vogt und K. Heinig, *Tenside Surfactants Detergents* 35 (1998) 470.
- [108] M. Macka, P. Nesterenko und P.R. Haddad, *J. Microcolumn Sep.* 11 (1999) 1.
- [109] F.B. Erim, *J. Chromatogr. A* 768 (1997) 161.
- [110] K.K.-C. Yeung und C.A. Lucy, *Anal. Chem.* 69 (1997) 3435.
- [111] S.A. Shamsi und N.D. Danielson, *Anal. Chem.* 67 (1995) 4210.
- [112] C. Vogt, K. Heinig, B. Langer, J. Mattusch und G. Werner, *Fresenius J. Anal. Chem.* 352 (1995) 508.
- [113] J.M. Gibbons und S.H. Hoke, *J. High Resolut. Chromatogr.* 17 (1994) 665.
- [114] K. Heinig, C. Vogt und G. Werner, *J. Capillary Electrophor.* 3 (1996) 261.
- [115] S.C. Smith und M.G. Khaledi, *Anal. Chem.* 65 (1993) 193.
- [116] Y.-C. Chao und C.-W. Whang, *J. Chromatogr. A* 663 (1994) 229.

- 
- [117] I.-C. Chen und C.-W. Whang, *J. Chin. Chem. Soc.* 41 (1994) 419.
- [118] G. Li und D.C. Locke, *J. Chromatogr. B* 669 (1995) 93.
- [119] A. Zemmann und D. Volgger, *Anal. Chem.* 69 (1997) 3243.
- [120] C. Francois, P. Morin und M. Dreux, *J. Chromatogr. A* 717 (1995) 393.
- [121] Y.-S. Fung und H.-S. Tung, *Electrophoresis* 20 (1999) 1832.
- [122] J.S. Rossier, A. Schwarz, F. Reymond, R. Ferrigno, F. Bianchi und H.H. Girault, *Electrophoresis* 20 (1999) 727.
- [123] H.-T. Chang und E.S. Yeung, *Anal. Chem.* 65 (1993) 650.

## **Danksagung**

Mein Dank gilt Herrn Professor Dr. H. MÜLLER und allen Mitarbeitern des Instituts für Analytik und Umweltchemie, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen ehemaligen Mitarbeitern Dr. Hanming WANG und Dr. Tadesse ZERIHUN für die experimentelle Unterstützung und zahlreiche anregende Diskussionen. Auch bei Frau Diplomchemikerin H. FRANZKE, Frau Diplomchemikerin M. MURACZEWSKA, sowie Herrn Diplomchemiker R. SCHÜRZ möchte ich mich auf diesem Wege bedanken.

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. Hubert GIRAULT und seinen Mitarbeitern vom Laboratoire d'Electrochimie der École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Ohne die großzügig gewährten Gastaufenthalte an seinem Institut, das fortgesetzte Interesse an meiner Arbeit und die stets interessanten Diskussionen wäre diese Schrift nicht entstanden.

Frau Dr. Ch. DUMSCHAT, Institut für Chemo- und Biosensorik Münster, verdanke ich die Beschäftigung mit dem NPOE im Rahmen des von ihr initiierten DFG-Gemeinschaftsprojekts.

Frau Dr. BERGMANN vom Fachbereich Ingenieurwissenschaften möchte ich für die Berechnung von Strömungen ganz herzlich danken. Mein Dank geht auch an Herrn Dr. TREMPER (Fachbereich Ingenieurwissenschaften) und an Herrn Dr. HAHNE (Institut für Anorganische Chemie) für die Anfertigung von mikroskopischen Aufnahmen.

Für die Überlassung von Substanzproben bin ich zahlreichen Personen zu Dank verpflichtet. Stellvertretend für alle möchte ich Herrn Dr. LANG (Wella AG Darmstadt) und Frau Dr. VOGT (Institut für Materialforschung Dresden) nennen.

Schließlich möchte ich meiner lieben Frau Dorit für ihre Unterstützung und ihr Verständnis beim Abfassen dieser Arbeit ganz herzlich danken.

Die hier vorgestellten Arbeiten wurden im Rahmen von mehreren Sach- und Reisebeihilfen seitens der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT in großzügiger Weise gefördert.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Habilitationsschrift selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe.

Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel wurden nicht benutzt. Die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen wurden als solche kenntlich gemacht.

Halle, 16. November 2001

## Lebenslauf

17. Mai 1960 geboren in Mirow (Mecklenburg)
- 1966 - 1978 Besuch der Polytechnischen und ab 1974 der Erweiterten Oberschule in Halle (Saale) und Halle-Neustadt
- 1978 Abitur, Prädikat „gut“
- 1978 und 1980 jeweils zweimonatige Tätigkeit im VEB Chemische Werke Buna
- 1978 - 1980 Grundwehrdienst
- 1980 - 1985 Chemiestudium an der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, Fachrichtung Verfahrenchemie
- 1984 dreimonatiges Betriebspraktikum im Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf
- 1984 - 1985 achtmonatiges Teilstudium am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie (Prof. E. Pungor / Prof. K. Toth) der Technischen Universität Budapest zur Durchführung der praktischen und theoretischen Untersuchungen im Rahmen des Diplomverfahrens
- August 1985 Diplom mit der Arbeit „Zur simultanen Nitrat- und Chloridbestimmung mittels ionenselektiver Elektroden unter Fließinjektionsbedingungen“ bei Prof. H. Müller, Prädikat „sehr gut“
- seit 1985 wissenschaftlicher Assistent bei Prof. H. Müller, Institut für Analytik und Umweltchemie am Fachbereich Chemie der TH "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg (seit 1993 zur Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg gehörig)
- April 1990 Promotion mit der Arbeit „Untersuchungen zum Ionentransfer an der membranstabilisierten Wasser/Nitrobenzol-Grenzfläche“ (Prof. H. Müller / Dr. B. Hundhammer), Prädikat „magna cum laude“
- 1989 und 1991 einmonatige Forschungsaufenthalte am Moskauer Chemisch-Technologischen Institut „D.I. Mendelejew“, Lehrstuhl für Analytische Chemie (Prof. O.M. Petrukhin)
- 1994 einmonatiger, durch die DFG geförderter Forschungsaufenthalt am Institut für Physikalische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Lausanne (Prof. H.H. Girault); Arbeiten zu Mikroloch-gestützten Flüssig-Flüssig-Mikrogrenzflächen und Arrays
- Persönliches verheiratet, drei Kinder

Halle, 16. November 2001