

Selektives Ätzen von Silizium/Germanium und Germanium

Selektive Analysemethoden für die aktive Ätzspezies
Peressigsäure und Einflüsse auf die Kinetik sowie das
Gleichgewicht der in situ-Bildung

Diplomarbeit von Mathias Guder

Arbeitskreis Prof. Dr. Bernd O. Kolbesen

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Fachbereich für Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften (FB 14)

Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

Frankfurt 2005

Danksagung

Mein Dank gilt allen voran Herrn Prof. Dr. B. O. Kolbesen, der mir diese Diplomarbeit erst ermöglicht hat und mir immer mit Ideen und fachlichem Rat zur Seite stand. Ich danke ihm dafür, daß er mich mit vielen Leuten und besonders der Firma SEZ in Kontakt gebracht und Vieles schnell und unkompliziert ermöglicht hat. Hierbei wurde nicht nur „Unmögliches“ realisiert und sofort erledigt, sondern auch „Wunder“, die ja bekanntlich im besten Fall etwas länger dauern.

Ein besonderer Dank gilt der Firma SEZ, mit der zusammen dieses Projekt durchgeführt wurde und ohne deren Vertrauen in meine Arbeit und natürlich deren finanzieller Unterstützung das Projekt in dem Rahmen sicherlich schwerer oder unmöglich gewesen wäre. Herrn Dr. Gerald Wagner (Director, Process Development) und Herrn Dr. Axel Wittershagen möchte ich als meine direkten Ansprechpartner bei SEZ dabei noch mal gesondert hervor heben.

Für die zur Verfügungstellung verschiedener Geräte außerhalb des Arbeitskreises danke ich:

IR-Spektrometer: Herrn Dr. Pickel aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Wachtveitl

UV-Vis-Spektrometer: Herrn Prof. Dr. Engels

NMR-Geräte und Service-Messungen: Herrn Dr. Zimmermann aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Schwalbe

Für die gute Arbeitsatmosphäre und die allgemeine Unterstützung sowie den moralischen Aufbau danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises.

Ich bedanke mich bei Jochen Mähliß und Regina Mertens für die Mühe die ich ihnen mit dem Korrekturlesen dieser Arbeit bereitet habe.

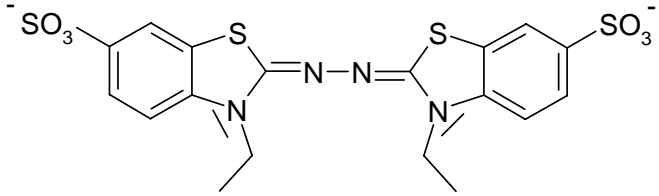
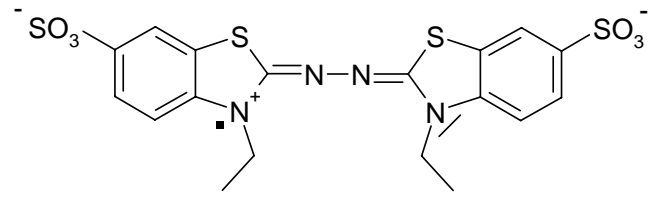
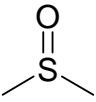
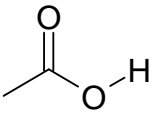
Nicht zu letzt gilt mein Dank meinen Eltern, die mir nicht nur durch ihre finanzielle Unterstützung mein Studium und meine Diplomarbeit sehr erleichtert haben, sondern für mich immer einen Rückhalt bei allen Problemen darstellen.

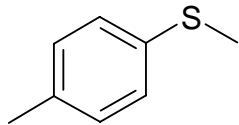
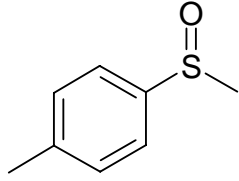
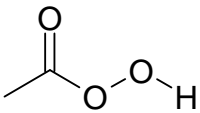
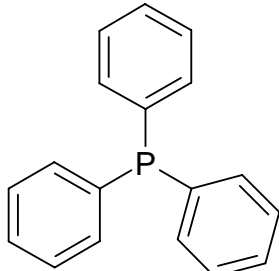
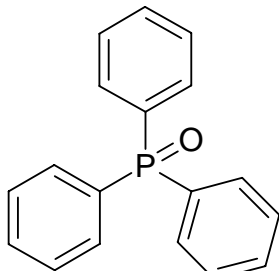
Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	1
Inhaltsverzeichnis.....	2
1 Abkürzungen.....	4
2 Einleitung und Motivation.....	6
3 Zielsetzung.....	11
4 Andere Anwendungen von Peressigsäure.....	12
5 Grundsätzliche Methoden und deren Theorie.....	13
5.1 NMR-Spektroskopie.....	13
5.2 IR-Spektroskopie ^[3]	16
5.3 Titrimetrische Methoden ^[4]	20
5.3.1 Oxidimetrie mit Permanganat.....	21
5.3.2 Iodometrie mit Katalase ^[4]	23
5.4 UV-Vis-Photometrie ^[5; 6]	25
5.4.1 ABTS-Methode ^[5]	27
5.4.2 MTS & TPP-Methode ^[6]	29
5.5 Elektrochemische Methoden.....	31
5.5.1 Amperometrie ^[2]	31
6 Evaluierung ausgewählter Methoden.....	32
6.1 NMR-Spektroskopie.....	32
6.1.1 ¹³ C-NMR.....	32
6.1.2 ¹ H-NMR.....	39
6.2 IR-Spektroskopie ^[3]	42
6.3 Titrimetrische Methoden.....	62
6.3.1 Oxidimetrie mit Permanganat.....	62
6.3.2 Iodometrie mit Katalase ^[4]	65
6.4 UV-Vis-Photometrie – ABTS-Methode ^[5]	73

7	Kinetik der in situ-Bildung von Peressigsäure.....	81
7.1	Einfluß von H ₂ O.....	82
7.2	Einfluß von Säuren.....	83
7.2.1	Einfluß von Metallverunreinigungen.....	86
7.3	Einfluß der Temperatur	87
7.4	Einfluß der Zugabereihenfolge.....	88
7.5	Einfluß von UV-Bestrahlung	90
7.6	Einfluß von Ultraschall	93
8	Gleichgewichtslage der in situ-Bildung von Peressigsäure	94
9	Diskussion	97
9.1	Methoden.....	97
9.2	Einflüsse auf die Kinetik	98
9.3	Einflüsse auf das Gleichgewicht	99
10	Zusammenfassung.....	102
10.1	Methoden.....	102
10.2	Einflüsse auf die Kinetik und das Gleichgewicht	103
10.2.1	Einflüsse auf die Kinetik	103
10.2.2	Einflüsse auf das Gleichgewicht.....	103
11	Ausblick	104
12	Literaturverzeichnis.....	105
13	Anhang	107
13.1	Tabellen zur Gleichgewichtsbestimmung	107
13.2	Geräte	114
13.3	Chemikalien	115
13.4	Lebenslauf	117
13.5	Eidesstattliche Erklärung.....	119

1 Abkürzungen

<u>Abkürzung</u>	<u>volle Bezeichnung</u>	<u>chemische Struktur</u>
[Substanz]	Konzentration der Substanz $\left[\frac{mol}{l} \right]$	
ABTS	2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazolin)-6-sulfonat	
ABTS ^{•+}	Radikal-Kation von ABTS	
ATR	Attenuated Total Reflectance; abgeschwächte Totalreflexion	
DMSO	Dimethylsulfoxid	
Ext.	Extinktion	
FT-IR	Fourier transform Infrarot-Spektroskopie	
HAc	Essigsäure	

MTS	Methyl-p-tolyl-sulfid	
MTSO	Methyl-p-tolyl-sulfoxid	
PAA, PES	Peressigsäure; peracetic acid; peroxyacetic acid	
RT	Raumtemperatur 25°C	
SOI	silicon on insulator	
sSi	strained silicon; Silizium mit erhöhter Gitterkonstante	
TPP	Triphenylphosphin	
TPPO	Triphenylphosphan-oxid	

2 Einleitung und Motivation

Da die benötigte Rechenleistung heute zu Tage stark gestiegen ist, ist es immer wichtiger schnelle Schaltungen und Transistoren zu erzeugen. Dabei gelangt man langsam an eine physikalische Grenze welche einerseits bedingt ist durch die Größe der verwendeten Strukturen und andererseits viel fundamentaler durch die Schaltzeit des verwendeten Transistormaterials Silizium (Si). Die Beweglichkeit der Elektronen im normalen Silizium bildet eine Einschränkung für die Leistungsfähigkeit der Transistoren auf Si-Basis. Um diese Beweglichkeit zu erhöhen, ist es mittelfristig notwendig auf andere Halbleitermaterialien umzusteigen. Ein Halbleiter, der sich dafür anbietet ist das Germanium (Ge), das zwar mit dem Silizium über die Mitgliedschaft zur selben Hauptgruppe verwandt ist, doch durch seine Zugehörigkeit zur nächst höheren Periode einen größeren Radius aufweist. Dies führt unter anderem zu einer größeren Gitterkonstante im Germaniumkristall. Sowohl beim Siliziumdioxid (SiO_2) als auch beim Germaniumdioxid (GeO_2) handelt es sich um Isolatoren. Leider ist GeO_2 , im Vergleich zu SiO_2 leichter wasserlöslich, was bei der Prozessierung zu großen Schwierigkeiten führt und eine komplette Neuentwicklung des Produktionsprozesses zur Folge hat.

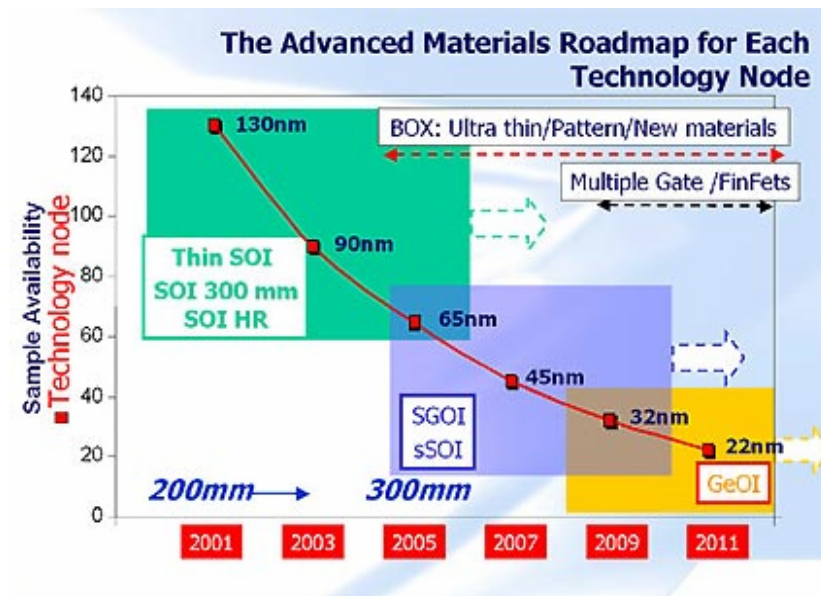


Abbildung 2.1 – Roadmap der Firma AMD für die Chip-Technologie [7]

Da Germanium als Ersatz für Silizium noch nicht einsatzreif ist, wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem es möglich ist Silizium mit einer größeren Gitterkonstante (Streckung um 1% in X- und Y-Richtung) zu erhalten. Dies führt, zuerst unerwartet, zu einer erhöhten Ladungsträgerbeweglichkeit in diesem „strained silicon“ (sSi). Die höhere Ladungsträgerbeweglichkeit führt neben einer kürzeren Schaltzeit auch zu einer geringeren Leistungsaufnahme in den Prozessoren.

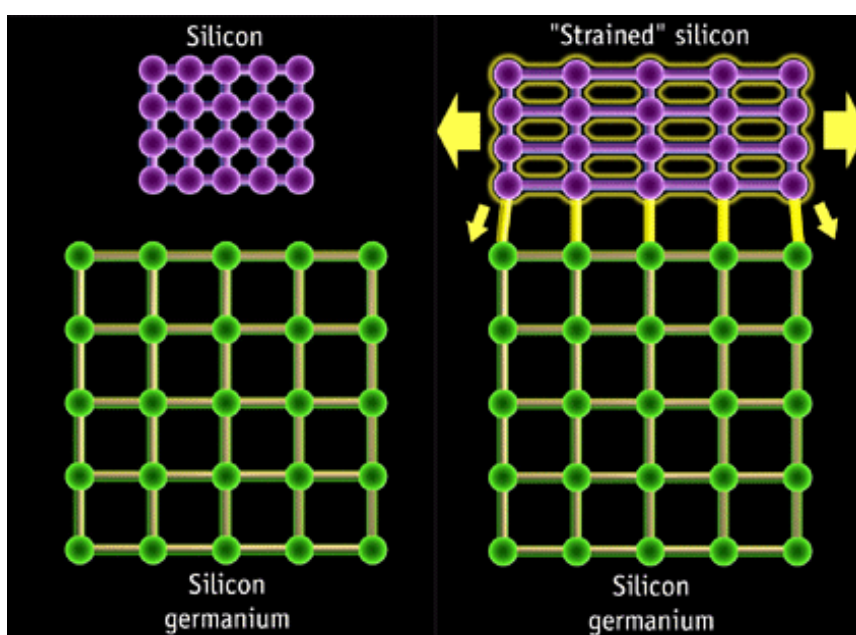


Abbildung 2.2 - grafische Darstellung von sSi [7]

Mit einem speziellen Verfahren wird sSi erzeugt, welches z.B. in den aktuellen Computer-Prozessoren von Intel und AMD in der 90nm-Technologie seine Anwendung findet¹. Dabei wird hochreines Halbleiter-Silizium auf einem Wafer aus Silizium, der mit Ge legiert ist

($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) abgeschieden. Der Austausch von Si-Atomen im Gitter durch Ge-Atome führt zu einer Vergrößerung der Gitterkonstante des als Unterlage dienenden Wafers, wodurch das auf diese Weise abgeschiedene Silizium mit der gewünschten größeren Gitterkonstante aufwächst. Dadurch erhält man einen Wafer aus $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ mit einer dünnen Schicht sSi auf der Oberfläche. Dieser Wafer eignet sich allerdings noch nicht für die Chipfertigung, da es zwischen dem sSi und dem $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ keine isolierende Schicht gibt und die Legierung

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ an sich für das Aufbringen von Transistorstrukturen ungeeignet ist.

¹ Intel: Prescott, Dothan; AMD: Athlon 64, Opteron [7]

Der nächste Schritt besteht nun darin, daß der Wafer mit dem sSi auf die SiO₂-Oberfläche eines gängigen Silizium-Wafers „aufgeklebt“ wird, welcher die nötigen Eigenschaften für die Prozessierung nach dem Standardverfahren aufweist. Dieses Verfahren wird auch als SOI-Verfahren (silicon on insulator) bezeichnet, da sich danach das sSi auf der Isolatorschicht SiO₂ des Si-Wafers befindet. Diese Isolatorschicht (vergrabenes Oxid) ist sehr wichtig, da sie die elektrische Kapazität reduziert, was ein schnelleres Umladen der Transistoren bewirkt und somit zu einer bis zu 30% höheren Schaltrate führt. Die Entwicklung dieses Verfahrens geht auf die Firma SOITEC in Grenoble zurück.

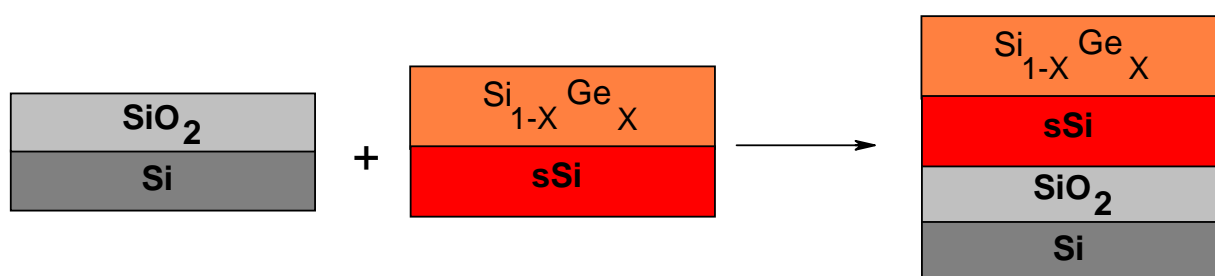


Abbildung 2.3 - SOI-Verfahren

Nun stellt sich dabei das Problem wie man die Schicht von Si_{1-x}Ge_x wieder entfernt, um das sSi für die Prozessierung an der Oberfläche zu haben. Vor dem Aufbringen der sSi-Schicht wird zu diesem Zweck in den Si_{1-x}Ge_x-Wafer H⁺ implementiert, indem dieser mit H⁺ beschossen wird, wobei sich die H⁺, gemäß der Gaus-Verteilung, an einer definierten Tiefe im Metall agglomerieren und sich beim Erhitzen daraus H₂ bildet, das den größten Teil des unerwünschten Si_{1-x}Ge_x zum Abplatzen bringt. Diese Methode bezeichnet SOITEC als „Smart-Cut“. Damit ist zwar die größte Menge entfernt, allerdings ist immer noch ein genügend großer Rest übrig, der zu alledem auch noch eine unebene Oberfläche aufweist. Um diesen Rest Si_{1-x}Ge_x zu entfernen wird die Oberfläche entweder glatt poliert oder mit einer Ätzlösung aus HF/HNO₃/HAc entfernt. Diese Ätzlösung weist als aktive Ätzspezies das HNO₃ auf, welches die Oberfläche oxidiert. Das HF dient in der Lösung dazu das oxidierte Si⁴⁺ als SiF₄ aufzulösen. Die Reaktivität dieser Ätzlösung ist sehr hoch und die Ge-Atome bieten, durch ihre leichtere Oxidierbarkeit, sogar einen besseren Angriffspunkt als die Si- oder sSi-Atome. Dies hat eine schnellere Auflösung der Si_{1-x}Ge_x-Legierung gegenüber Si oder sSi zur Folge.

Leider ist die Selektivität zwischen dem unerwünschten $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ und dem mit viel Aufwand und Kosten erzeugten sSi nur etwa 10/1, so daß es schwierig ist, das $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ vollständig zu entfernen ohne das teure sSi dabei ebenfalls anzugreifen. In der Praxis führt diese geringe Selektivität daher immer zu einem teilweisen Verlust von sSi.

Um diesen Verlust an sSi zu vermeiden, ist es also notwendig die Selektivität einer Ätzlösung deutlich zu erhöhen. Dies ist durch die Wahl einer anderen Ätzlösung, genauer gesagt eines daraus resultierenden anderen Oxidationsmittels möglich, wobei die neue Ätzlösung nunmehr aus einer Mischung aus 50% HF/30% H_2O_2 /100% HAc besteht.

Es konnte von Wang, Tanner, Carns^[1] gezeigt werden, daß eine derartige Ätzlösung sowohl in der Lage ist mit unterschiedlichen Anteilen X von Ge als auch mit n-dotiertem und p-dotiertem $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nicht nur hohe Ätzraten von bis zu 2900 [$\text{\AA}/\text{min}$] zu erreichen, sondern auch eine Selektivität von über 1000/1. Als optimale Lösung aus Ätzrate und Selektivität sowohl für n- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ als auch p- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ergibt sich experimentell eine Mischung von 50% HF/30% H_2O_2 /100% HAc mit einem Volumenverhältnis von 1/2/3.

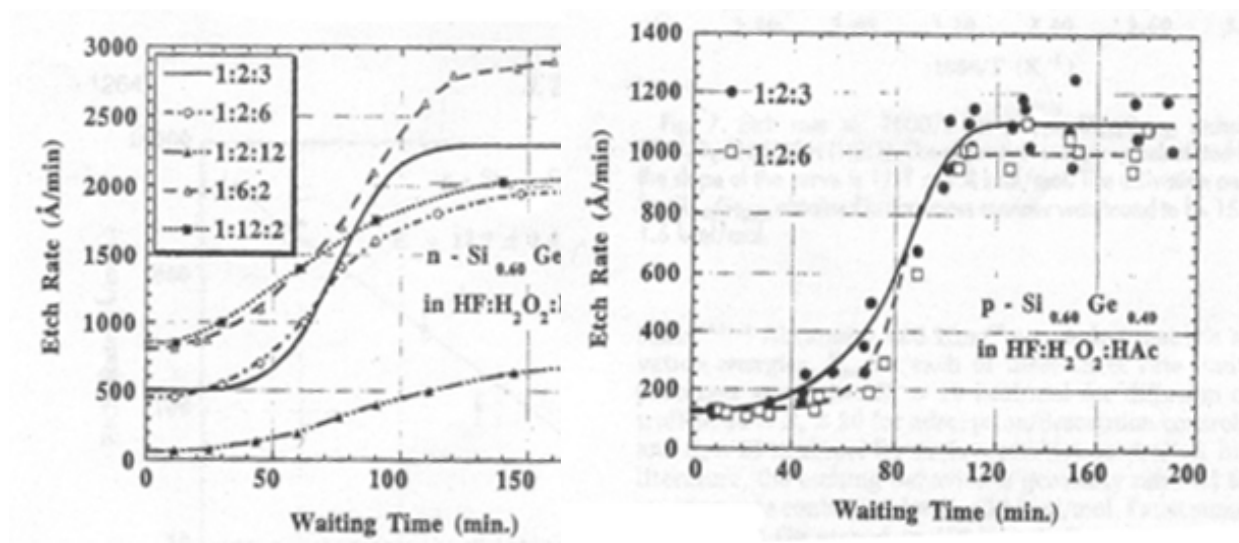


Abbildung 2.4 - Ätzraten auf $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ bei verschiedenen Mischungen

In dieser neuen Ätzlösung ist nicht das H_2O_2 die oxidierende Substanz, sondern die Peressigsäure (PAA), die erst in situ durch die Reaktion von H_2O_2 und HAc zu H_2O und PAA gebildet wird.

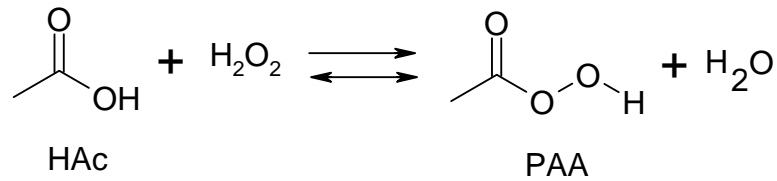


Abbildung 2.5 - Gleichgewichtsreaktion von H_2O_2 mit HAc zu H_2O und PAA

Die PAA als aktive Ätzespezies bewirkt dabei eine deutlich erhöhte Selektivität, die in diesem Fall bei ca. 200/1 liegt. Damit ist es nun möglich selektiv den Rest des $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Wafers zu entfernen, ohne das sSi anzugreifen.

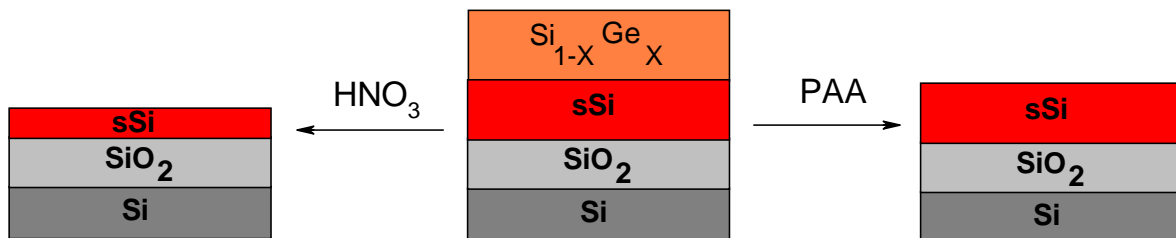


Abbildung 2.6 - Selektives Ätzen von $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ auf sSi

Trotz all dieser Ergebnisse gibt es bei dieser Ätzmischung auch Nachteile. Wie schon in Abbildung 2.4 zu sehen ist, gibt es, je nach Wartezeit, unterschiedliche Plateaus in der Ätzrate. Dieses ist auf die in situ-Bildung der PAA zurück zu führen und bewirkt eine nicht konstante Konzentration. Um allerdings eine genaue Ätzung durchführen zu können, muß die Ätzrate bekannt und stabil sein, um so die Ätzdauer genau wählen zu können. Auch bei der erhöhten Selektivität von 200/1 würde eine zu lange Ätzzeit zum Verlust des sSi führen, eine zu kurze Reste des $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ zurücklassen. Da die Ätzrate von der Konzentration an PAA abhängt, spielt die genaue Bestimmung dieser Konzentration eine entscheidende Rolle bei der Kontrolle des Ätzzvorgangs.

Ebenso von Interesse ist die Kinetik sowie die Gleichgewichtslage der PAA-Bildung, und damit die Beeinflussung beider hin zu einem Optimum bzw. Maximum, so daß möglichst schnell ein Gleichgewicht mit starker Verschiebung zur PAA erreicht wird.

3 Zielsetzung

Die Zielsetzung meiner Diplomarbeit ist inhaltlich zweigeteilt. Dabei ist der erste Teil unabdingbar und bildet die Grundlage für den zweiten Teil der Arbeit.

Im ersten Teil sollen geeignete Methoden zur selektiven Quantifizierung der PAA gefunden werden. Dazu ist es notwendig, Wege zu finden, um den Einfluß anderer oxidierender Substanzen, wie in diesem Fall das H_2O_2 , auch in Konzentrationen, die deutlich über der von PAA liegen, auszuschalten. Ferner muß sichergestellt werden, daß sich diese Nachweismethoden weder durch die Anwesenheit starker Säuren noch durch Fluoridionen (F^-) stören lassen. Eine nicht zu unterschätzende Problematik stellen dabei auch die verwendeten Materialien von Gefäßen oder Apparaturen dar, die ihrerseits optimiert werden müssen, um den stark sauren und oxidativen Bedingungen standzuhalten. Hinzu kommt eine notwendige Beständigkeit gegen F^- .

Im zweiten Teil sollen nun mit den gefundenen Methoden reale Ätzlösungen untersucht werden, wobei der Fokus auf der Kinetik der in situ-Bildung und dem Gleichgewicht der aktiven Ätzspezies PAA liegt. Ziel hierbei ist es, Einflüsse auf die Kinetik der in situ-Bildung der aktiven Ätzspezies PAA zu erforschen und durch Variation chemischer und auch physikalischer Parameter die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, sowie die Gleichgewichtslage hin zur PAA zu verschieben.

4 Andere Anwendungen von Peressigsäure

Um einen Einstieg in diese Problematik zu finden, bietet sich an, nach anderen Anwendungsbereichen von PAA zu suchen und dortige Lösungen auf ihre Übertragbarkeit auf die hier vorliegende Problemstellung hin zu analysieren.

Führt man eine Literatursuche nach Peressigsäure, PAA, PES, peracetic acid, peroxyacetic acid durch, so stößt man auf Anwendungsgebiete, die nichts mit der eigentlichen Problemstellung zu tun haben. PAA wird hauptsächlich zur Reinigung, Desinfektion, als Zusatz in der Lebensmittelindustrie und zum Bleichen verwendet. In all diesen Einsatzgebieten wird es in deutlich niedrigerer Konzentration verwendet, als bei der zu untersuchenden Ätzlösung. Hinzu kommt noch, daß die Lösungen allgemein weniger konzentriert und vor allem nicht so aggressiv sind. Ein Beispiel für eine solche Anwendung ist ein Patent der Henkel KGaA in Düsseldorf auf ein Analyseverfahren zur Desinfektionsmittelerfassung und Dosierung in einer Textilwaschanlage, in der PAA eingesetzt wird ^[2]. Oft werden auch Schnelltests² in Form von Teststäbchen verwendet. Diese messen allerdings sehr kleine Konzentrationen $5\text{-}500\text{mg/l} \cong 6 \cdot 10^{-5}\text{-}6 \cdot 10^{-3}$ [mol/l] und unter ganz anderen Bedingungen.

Obwohl sich keine dieser Anwendungen direkt auf die Problemstellung bezieht, liefern die gefundenen Artikel doch ein breites Spektrum von prinzipiellen Analysemethoden für die Quantifizierung von PAA und zeigen verschiedene Wege zum Ausschluß anderer oxidierender Substanzen.

² Peressigsäure-Tests von Merck, Produkt-Nummern: 110001; 110084

5 Grundsätzliche Methoden und deren Theorie

Betrachtet man sich die grundsätzlichen Analysemethoden zur selektiven Quantifizierung von PAA, so kann man diese in fünf Gruppen unterteilen. Dies sind:

- NMR-Spektroskopie
- IR-Spektroskopie
- Titrimetrische Methoden
- UV-Vis-Photometrie
- Elektrochemische Methoden

5.1 NMR-Spektroskopie

Obwohl die NMR einige Probleme bzgl. der Quantifizierung aufweist, soll sie, da sie zu den etablierten Analysemethoden zählt, auch hier angesprochen und untersucht werden.

Bei der NMR macht man sich den Kernspin von Atomen zu nutze. Der Spin im allgemeinen ist eine Eigenschaft von sowohl Elektronen und Protonen als auch Neutronen. Der Kernspin stellt dabei den Spin der Protonen und Neutronen dar. Dieser Spin kann nur zwei Ausrichtungen, d.h. Werte annehmen, die genau entgegengesetzt sind. Liegt eine gerade Gesamtanzahl von Protonen und Neutronen vor, so paaren sich immer zwei Spins mit entgegengesetzter Ausrichtung und neutralisieren somit nach außen hin den Gesamtspin. Liegt allerdings eine ungerade Gesamtanzahl von Protonen und Neutronen vor, so bleibt nach außen hin, durch den ungepaarten Spin, ein meßbarer Gesamtspin übrig. Damit eignen sich grundsätzlich alle Atomkerne mit ungerader Zahl an Kernbausteinen für eine NMR-Messung. Als Einschränkung muß allerdings gelten, das die Kerne nicht paramagnetisch sind, da der Paramagnetismus, als sehr starker Effekt, den schwächeren Effekt des Kernspins überdeckt und damit eine NMR-Messung unbrauchbar macht.

Bringt man nun einen NMR-aktiven Kern in ein starkes Magnetfeld, so richtet sich der Spin entlang des äußeren Magnetfeldes in der Z-Ebene aus. Damit ist die Ausgangseinstellung für ein NMR-Experiment gegeben.

Das eigentliche Experiment besteht nun darin, daß man eine Radiofrequenz senkrecht zur Magnetfeldrichtung einstrahlt, die den Kern dazu bewegt die Z-Ebene zu verlassen und in die X-Y-Ebene zu klappen, die als Detektorebene dient. Über die Wahl der Frequenz der eingestrahlten Radiowellen läßt sich selektiv eine Art von Kernen – ein Element – anregen. Befindet sich dieses selektierte Element nun in der Detektionsebene, so kommt es dazu, daß es zu präzidieren beginnt. Die Frequenz dieser Präzession erlaubt nun Rückschlüsse auf die chemische Umgebung des selektierten Elements. Da diese Frequenz allerdings auch von dem angelegten Magnetfeld in Z-Richtung abhängig ist, ist die absolute Frequenz keine charakteristische Größe, allerdings die relative Frequenzänderung. Diese wird als chemische Verschiebung δ bezeichnet und in ppm der Frequenz des verwendeten NMR-Spektrometers angegeben. Damit weisen Kerne des selben Elements, die alle gleichzeitig angeregt werden, in Abhängigkeit ihrer chemischen Umgebung, unterschiedliche chemische Verschiebungen δ auf, so daß diese als Peaks unterscheidbar sind. Das Verhältnis der Integrale der einzelnen Peaks zueinander zeigt direkt das Verhältnis der chemischen Gruppen, denen die jeweiligen Kerne angehören, im Molekül an.

Für die vorliegende Fragestellung gibt es drei grundsätzliche Atom-Kerne auf die die NMR angewendet werden kann. Es handelt sich dabei um die ^{13}C -NMR, die ^1H -NMR und die ^{17}O -NMR.

Für die hier gegebene Fragestellung ist, auf den ersten Blick, die ^{17}O -NMR die naheliegenste, da sie direkt den Kern untersucht in dem sich HAc und PAA unterscheiden. In der Praxis erweist sich das allerdings als schwieriger, da der Anteil an natürlichem ^{17}O so gering ist, daß die Empfindlichkeit extrem darunter leidet. Dies führt zu langen Meßzeiten und erhöhten Fehlern.

Demnach ergibt sich die ^{13}C -NMR als nächste Methode, da sich die Kohlenstoffe am nächsten zum variierten Sauerstoffzentrum befinden. Mit der ^{13}C -NMR sollte es möglich sein, zu mindest den Carbonyl-Kohlenstoff von HAc und PAA unterscheiden zu können. Reicht die Kopplung weit genug, so kann ebenfalls der Methyl-Kohlenstoff unterschieden werden.

Da ^{13}C -NMR allerdings, wegen der geringen Anzahl natürlich vorkommender ^{13}C -Atome (jedoch bei weitem nicht so gering wie ^{17}O), eine langwierigere Methode (ca. 30 Minuten) ist, wäre es von Interesse, ob sich mit der ^1H -NMR die dritte Sorte von in HAc und PAA vorkommenden Kernen – die Wasserstoffatome (H's) – unterscheiden lassen. Dabei kommen allerdings nur die Methyl-H's in Frage, da die Säure-H's von HAc und PAA als austauschende Protonen mit denen des Wassers und der H_2O_2 zusammenfallen und damit nicht unterscheidbar sind.

Wie oben geschildert ist zwar über die Integrale eine Quantifizierung einzelner chemischer Gruppen möglich, allerdings gelingt dies nur als Verhältnis innerhalb eines Moleküls und nicht als Absolutmenge. Damit ist ein Vergleich von Mengen oder Konzentrationen zwischen verschiedenen Substanzen auf diese Weise nicht möglich. Ebenso ist es nicht möglich zwei Messungen der selben Substanz absolut miteinander zu vergleichen, so daß auch die Möglichkeit des Aufbaus einer Kalibriergeraden ausscheidet. Somit gilt es einen anderen Weg der Quantifizierung zu finden. Dafür kommen der Zusatz eines internen Standards und die Methode der konstanten Summe in Frage. Sollte eine Methode gelingen, ist es mit der NMR-Spektroskopie möglich, PAA und HAc simultan zu bestimmen. Eine Bestimmung von H_2O_2 ist allerdings prinzipiell ausgeschlossen, da die H's als austauschende Protonen mit denen von H_2O in der Mischung zusammenfallen.

5.2 IR-Spektroskopie^[3]

Genau wie die NMR-Spektroskopie gehört die IR-Spektroskopie zu den etablierten Analysemethoden. Die IR-Spektroskopie beruht auf der Absorption elektromagnetischer Wellen durch einen Dipol, der dabei die absorbierte Energie in Schwingungen umwandelt. Damit eignet sich die IR-Spektroskopie nur für Moleküle, die einen Dipol aufweisen. Die einfachsten Moleküle sind dabei zweiatomige Moleküle. Diese können durch die Energieaufnahme zu einer Schwingung entlang der Bindung angeregt werden, wobei diese gedehnt und gestaucht wird. Diese Form der Schwingung bezeichnet man als symmetrische Valenzschwingung ν_s . Ihre Frequenz ist die Eigenfrequenz, die am einfachsten über den harmonischen Oszillator angenähert werden kann. Die Energie dieser Eigenfrequenz entspricht nun genau der Energie der absorbierten Wellenlänge des eingestrahnten IR-Spektrums. Damit kann man über eine Transmissions- oder Absorptionsmessung die entsprechende Gruppe charakterisieren. Bei höheren Molekülen kommen zu dieser einfachsten symmetrischen Valenzschwingung weitere Schwingungen hinzu. Diese bilden die Gruppe der Normalschwingungen:

- Valenzschwingungen
 - symmetrische Valenzschwingungen ν_s
 - asymmetrische Valenzschwingungen ν_{as}
- Deformationsschwingungen
 - Deformationsschwingungen in der Ebene δ
 - Deformationsschwingung aus der Ebene $\gamma(+/-)$
 - Pendelschwingungen in der Ebene ρ
 - Kippschwingungen aus der Ebene $\chi(+/-)$
 - Torsionsschwingungen aus der Ebene τ









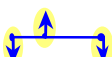





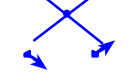
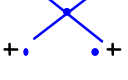

HCl		ν	= 2886 cm ⁻¹	V. S.
H ₂ O		ν_s	= 3654 cm ⁻¹	V. S.
		δ	= 1595 cm ⁻¹	D. S.
		ν_{as}	= 3756 cm ⁻¹	V. S.
CO ₂		ν_s	= 1337 cm ⁻¹	V. S.
		δ	= 668 cm ⁻¹	D. S.
		ν_{as}	= 2350 cm ⁻¹	V. S.
N ₂ O		$\nu_{N=O}$	= 1285 cm ⁻¹	V. S.
		δ	= 589 cm ⁻¹	D. S.
		$\nu_{N\equiv N}$	= 2224 cm ⁻¹	V. S.
CH ₂		ν_s		V. S.
		ν_{as}		V. S.
		δ		D. S.
		ρ		D. S.
		χ		D. S.
		τ		D. S.
CH		γ		D. S.

Abbildung 5.1 - Normalschwingungen (Römpp Lexikon der Chemie)

Jede dieser Normalschwingungen hat eine spezifische Energie, die abhängig ist von der jeweiligen Masse der beteiligten Atome sowie den Bindungen, genauer den Bindungskonstanten zwischen diesen. Kennt man die beteiligten Atome sowie die Bindungskonstanten, kann man die Eigenenergie der jeweiligen Schwingung berechnen.

Sind diese Berechnungen einmal durchgeführt worden, kann man bei Kenntnis des zu untersuchenden Moleküls jeden Peak im IR-Spektrum genau einer Schwingung zuordnen. Die Lage der Peaks gibt man dabei über die Energie, bei der eine Absorption stattgefunden hat, an. Die Energie wird dabei üblicherweise in Wellenzahlen ($\tilde{\nu}$ [=1/cm]) angegeben und liegt im Bereich von ca. 400-4000 $\tilde{\nu}$.

Die Integration eines selektiven Peaks bietet zusätzlich die theoretische Möglichkeit über eine Kalibriergerade die Konzentration einer Substanz zu bestimmen.

In diesem konkret zu untersuchenden Fall macht man sich den Unterschied zwischen PAA und HAc zu nutze, der in den Deformationsschwingungen $\delta(\text{C-O}) = 1276 \tilde{\nu}$ der HAc und $\delta(\text{C-O-O}) = 1217 \tilde{\nu}$ der PAA zum Tragen kommt. Mit einer Peakintegration und einer Kalibriergeraden sollte es mit der IR-Spektroskopie sogar möglich sein, sowohl die PAA als auch die HAc zu quantifizieren. Damit bietet die IR-Spektroskopie das Potential zur Simultanbestimmung von PAA und HAc.

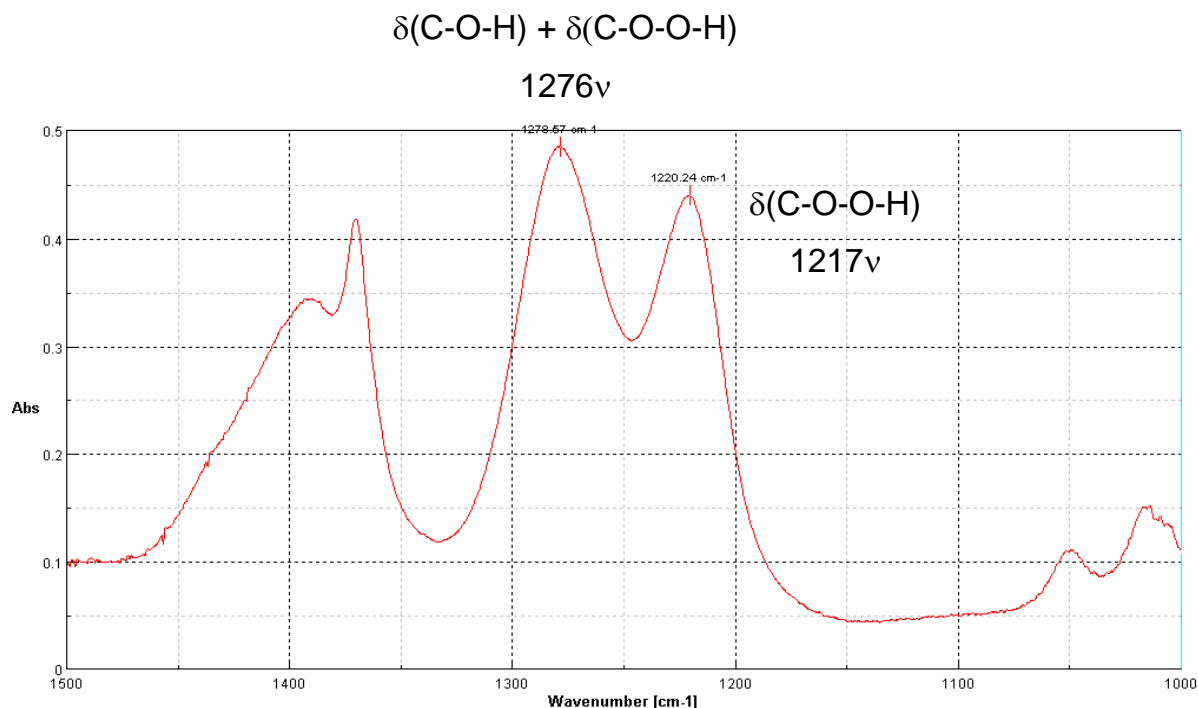


Abbildung 5.2 - IR-Spektrum einer Mischung von HAc und PAA

Zusätzlich bietet die IR-Spektroskopie durch den Einsatz moderner Fourier transformations-Infrarot-Spektrometer (FT-IR-Spektrometer), mit ihrer kurzen Meßzeit von einigen Sekunden, die Möglichkeit zur Online-Analyse mit einer Durchflußzelle. Alternativ zur Durchflußzelle kann auch die ATR-IR-Spektroskopie (abgeschwächte Totalreflexions-IR-Spektroskopie) angewandt werden, bei der der IR-Strahl in einen Kristall eingespiegelt wird, den er unter mehrfacher Totalreflexion im Inneren durchläuft und erst danach in den Detektor gelangt. Beim Durchlaufen des Kristalls tritt der IR-Strahl mit der Probe auf der Kristalloberfläche in Wechselwirkung und ermöglicht auf diese Weise die Analyse. Der größte Vorteil dieser Methode besteht in ihrer stark erhöhten Empfindlichkeit, hervorgerufen durch die Mehrfach-Wechselwirkung des IR-Strahls mit der Probe bei der Totalreflexion. Dieser Vorteil läßt sich allerdings bei konzentrierten Lösungen nicht ausspielen. Da der Kristall allerdings direkt in die Wandung des Reaktionsgefäßes integriert werden kann, weist die ATR-IR-Spektroskopie ebenfalls die Vorteile einer Durchflußzelle auf. Diese Vorteile führen dazu, daß für mich die IR-Spektroskopie zu den bevorzugten Methoden für die Evaluierung gehört. Leider besteht mit der IR-Spektroskopie keine Möglichkeit die Konzentration von H_2O_2 zu bestimmen, da die Absorption von H_2O_2 im UV-Bereich bei ca. $310\text{nm} \cong 32258 \tilde{\nu}$ liegt (siehe Abbildung 7.7).

5.3 Titrimetrische Methoden^[4]

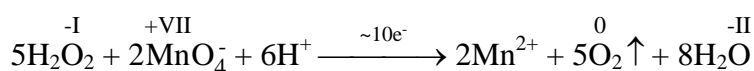
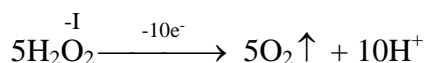
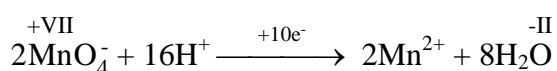
Die titrimetrischen Methoden sind die einzigen Methoden mit denen es möglich ist eine direkte Bestimmung der Konzentration durchzuführen. Prinzipiell existieren zwei Möglichkeiten der Bestimmung, nämlich durch Titration mit einem Reduktionsmittel wie Thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$) bei der Iodometrie, oder mit einem Oxidationsmittels wie Permanganat (MnO_4^-) bei der Oxidimetrie. Das grundsätzliche Problem bei den titrimetrischen Methoden liegt in der Unterscheidung der beiden oxidieren Substanzen PAA und H_2O_2 . Um dieses Problem zu lösen, gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten. Man macht sich entweder den Unterschied im Oxidationspotential zu nutze, um mit einem geeigneten Reagenz selektiv eine Substanz zu oxidieren bzw. zu reduzieren, oder man versucht eine der beiden Substanzen selektiv zu zerstören.

Wenn eine dieser Vorgehensweisen funktioniert, sollte sich eine titrimetrische Methode zur direkten Bestimmung der Gesamtkonzentration an oxidierenden Substanzen - [oxidierende Substanzen]=[PAA]+[H_2O_2] - sowie der Konzentration einer der beiden Substanzen eignen, wobei durch Differenzbildung die andere Substanz indirekt mitbestimmt wird, so daß sich die Titrations prinzipiell zur Bestimmung dreier Aspekte eignen. Zwar sind die Titrations langwieriger und eignen sich daher nicht zur Online-Bestimmung, allerdings weisen sie den sehr wichtigen Vorteil einer direkten Methode auf und spielen daher als Ergänzung und Kontrolle für die indirekten Methoden eine wichtige Rolle.

5.3.1 Oxidimetrie mit Permanganat

Die Oxidimetrie ist ein Mittel mit der es z.B. möglich ist H_2O_2 zu bestimmen. Hier wird das H_2O_2 nicht reduziert, sondern oxidiert. Dazu benötigt man ein starkes Oxidationsmittel wie Permanganat (MnO_4^-) um das H_2O_2 zu O_2 zu oxidieren.

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 = 1,49V; E_{O_2 / H_2O_2}^0 = 0,68V$$



$$\text{Red.: } E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{10} * \log \frac{[MnO_4^-]^2 * [H^+]^6}{[Mn^{2+}]^2}$$

$$\text{Ox.: } E_{O_2 / H_2O_2} = E_{O_2 / H_2O_2}^0 + \frac{0,059}{10} * \log ([H_2O_2]^5 * [H^+]^{10})$$

$$\Delta E = E_{\text{Red.}} - E_{\text{Ox.}} = E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} - E_{O_2 / H_2O_2}$$

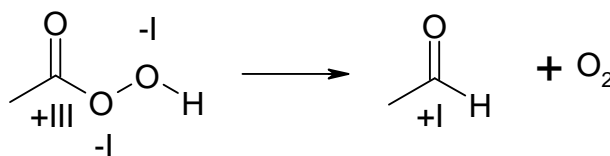
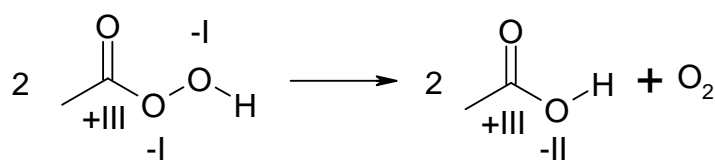
$$\Delta E = E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 - E_{O_2 / H_2O_2}^0 + \frac{0,059}{10} * \frac{[MnO_4^-]^2 * [H^+]^6}{[Mn^{2+}]^2 * [H_2O_2]^5}$$

Das Permanganat ist dabei sowohl Oxidationsmittel als auch Farbindikator. So lange eine Umsetzung von Permanganat zu Mn^{2+} erfolgt, entfärbt sich das violette Permanganat in der Analysenlösung. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn sich eine leichte Violettfärbung durch nicht mehr reduziertes Permanganat einstellt.

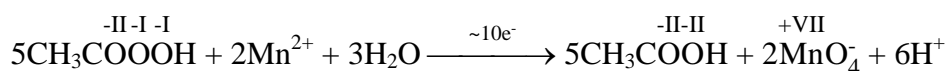
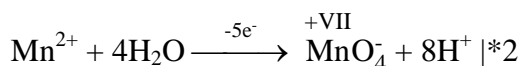
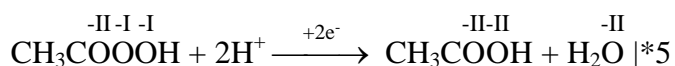
Aus dem Verbrauch an Permanganat-Maßlösung und dem Probenvolumen kann man die Konzentration berechnen.

$$H_2O_2[mol] = \frac{MnO_4^- [mol] * 5}{2}$$

Bei PAA sieht die Sache anders aus. PAA kann nur als Oxidationsmittel wirken, da es schon in der höchst möglichen Oxidationsstufe vorliegt. Eine Oxidation des peroxidischen O_2^{2-} zu O_2 wäre nur eine Disproportionierung.



Das stellt einen Vorteil dar, da auf diese Weise PAA keine Konkurrenz zu H_2O_2 ist. Die einzige Gefahr stellt die Tatsache dar, daß sich PAA als stärkeres Oxidationsmittel als Permanganat erweisen könnte und somit das entstandene Mn^{2+} wieder zu Permanganat oxidiert, was eine Bestimmung unmöglich machen würde.

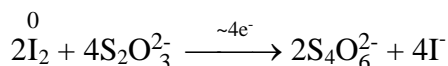
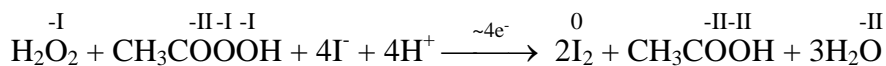
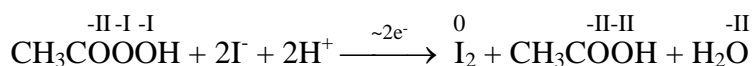
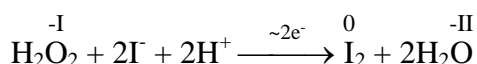


5.3.2 Iodometrie mit Katalase^[4]

Die Iodometrie stellt ein klassisches titrimetrisches Verfahren zur direkten Bestimmung von oxidativen Substanzen dar. Dabei wird die Probe mit einer I⁻-Lösung im Überschuß versetzt, so daß das I⁻ quantitativ zu I₂ oxidiert wird, wobei sich die Lösung braun färbt. Die eigentliche Bestimmung erfolgt durch Rücktitration des I₂ mit einer S₂O₃²⁻-Maßlösung, wobei deren Verbrauch auf die absolute Menge an oxidierenden Substanzen in der Probe schließen läßt. Mit Hilfe des bekannten Probenvolumens ist es möglich auf die Konzentration zurück zu rechnen.

[ox. Substanz.] = [H₂O₂] + [PAA]-Bestimmung:

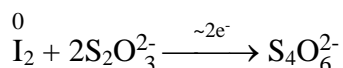
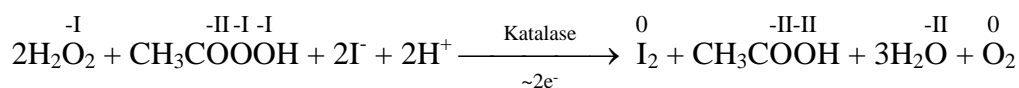
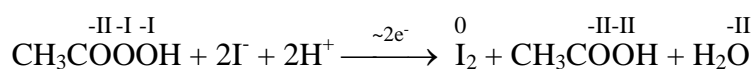
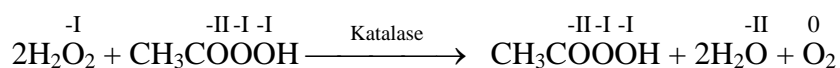
klassisch über Titration mit Thiosulfat



$$\boxed{(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PAA})[\text{mol}] = \frac{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}[\text{mol}]}{2}}$$

Das entscheidend Neue an der hier dargestellten Methode der Iodometrie ist der Einsatz von Katalase. Diese ist in der Lage, das H₂O₂ selektiv und quantitativ zu H₂O und O₂ zu zersetzen und damit aus der Bestimmung zu entfernen. Damit ergibt sich nun die Möglichkeit sowohl die Gesamtkonzentration - [ox. Substanz.] = [PAA] + [H₂O₂] - durch Titration ohne Katalase, als auch die Konzentration von PAA durch Titration mit Katalase zu bestimmen, sowie auf die Konzentration von H₂O₂ - [ox. Substanz.] - [PAA] - zurück zu rechnen.

PAA-Bestimmung mit Katalase:



$$\boxed{PAA[mol] = \frac{S_2O_3^{2-}[mol]}{2}}$$

Da PAA das stärkere Oxidationsmittel im Vergleich zu H₂O₂ ist, und es kein selektives Reagenz zur Zersetzung von PAA gibt, ist eine direkte Titration von H₂O₂ nicht möglich, so daß H₂O₂ nur indirekt bestimmt werden kann.

Trotzdem stellt die Iodometrie mit Katalase eine gute Methode dar, da sie variabel ist und für PAA als Einfachbestimmung funktioniert, zusätzlich aber als Doppelbestimmung sowohl die Gesamtkonzentration PAA+H₂O₂ als auch die Konzentration H₂O₂ zugänglich macht.

5.4 UV-Vis-Photometrie^[5; 6]

Die UV-Vis-Photometrie beruht auf der Messung der Extinktion (Ext.) bei einer bestimmten Wellenlänge λ . Die Wellenlänge λ bei der gemessen wird, ist abhängig von der Absorptionseigenschaft der zu untersuchenden Spezies. Es ist sinnvoll eine Wellenlänge zu wählen, bei der eine starke Absorption gegeben ist und bei der andere vorhandene Stoffe möglichst nicht absorbieren, um so die Selektivität der Methode auf die zu untersuchenden Spezies zu gewährleisten. Hat man eine geeignete Wellenlänge λ gefunden, so ist es mit der Photometrie möglich, über Extinktionsmessung – gegen eine Nullprobe – mittels Lambert-Beer'schem-Gesetz die Konzentration einer Substanz zu bestimmen.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon * c * d$$

Formel 5.1 - Lambert-Beersches-Gesetz

A=dekadisches Absorptionsvermögen; I_0 =Ausgangsintensität beim Eintritt in die Probe;
I=Intensität nach Durchlauf der Probe; ε =molarer dekadischer Absorptionskoeffizient;
c=Konzentration; d=Schichtdicke

Eine andere Möglichkeit besteht darin eine Kalibriergerade zu erstellen bei der die gemessene Extinktion gegen die Konzentration aufgetragen wird, wobei die Steigung x eine charakteristische Größe für die jeweilige Analysensubstanz und die Analysebedingungen darstellt.

$$\boxed{Ext. = Konz. \cdot x}$$

Formel 5.2 - Beziehung zwischen Extinktion und Konzentration bei einer Kalibriergeraden

Ext.=gemessene Extinktion gegen Blindprobe; Konz.=Konzentration

x=Steigung der Kalibriergeraden

Die Steigung x der Kalibriergeraden ermittelt man durch lineare Regression der verschiedenen gemessenen Wertepaare Ext. und Konz. der Kalibrierlösungen.

Analysiert man nun eine Probe unbekannter Konzentration, so bestimmt man die Extinktion Ext., dividiert diese durch die ermittelte Steigung x der Kalibriergeraden und erhält somit die gesuchte Konzentration der Probe.

Oft ist es nicht möglich die gesuchte Substanz direkt zu messen, da sie entweder überhaupt keine geeignete Absorptionswellenlänge λ aufweist, oder sich diese mit anderen Substanzen in der Probe überschneiden, so daß keine Selektivität der Messung gegeben ist. Um dieses Problem zu lösen, verwendet man oft Reagenzien, die selektiv mit der Analysesubstanz umgesetzt werden und dabei einen Farbstoff bilden, der eine charakteristische starke Absorptionswellenlänge λ aufweist, die dann stellvertretend gemessen wird.

Für die hier gegebene Fragestellung scheinen zwei Methoden geeignet zu sein, die auf einer selektiven Umsetzung eines Reagenzes über eine Oxidation durch den Analyten beruhen, wobei sich ein Farbstoff bildet, dessen Extinktion bestimmt wird.

Der Trick besteht darin, daß das Reagenz jeweils nur selektiv durch das stärkere Oxidationsmittel PAA oxidiert und nicht durch die Anwesenheit von H_2O_2 beeinflusst werden darf.

5.4.1 ABTS-Methode^[5]

Die ABTS-Methode beruht auf der selektiven Oxidation des Nachweisreagenzes ABTS

(2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazolin)-6-sulfonat) durch PAA zum Radikal $\text{ABTS}^{\bullet+}$.

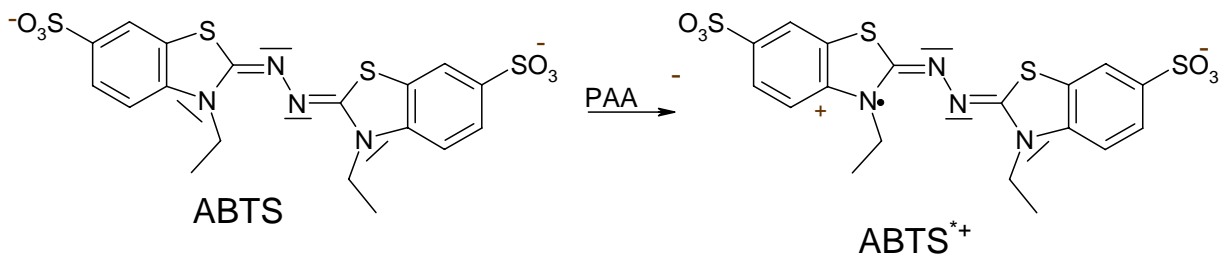


Abbildung 5.3 - Oxidation von ABTS zu $\text{ABTS}^{\bullet+}$

Das ABTS selbst hat nur ein sehr leichtes fahles Grün, allerdings weist das $\text{ABTS}^{\bullet+}$ eine starke Grünfärbung mit einer Absorptionsbande bei 415 nm auf, die man sich zu nutze macht.

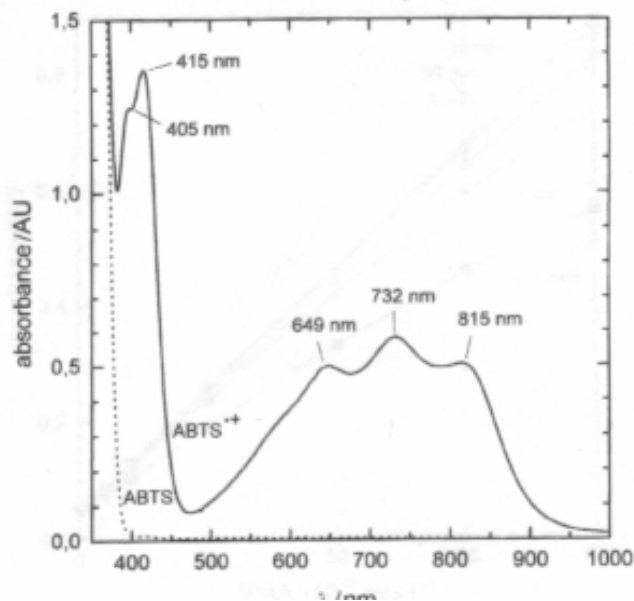


Abbildung 5.4 - UV-Spektrum von ABTS und ABTS^{•+}

Wie man sieht, absorbiert das nicht oxidierte ABTS bei dieser Wellenlänge praktisch nicht. Zu diesen schon genannten positiven Eigenschaften kommt noch eine weitere hinzu, nämlich die Tatsache, daß die ABTS-Methode sehr empfindlich ist. Diese Empfindlichkeit führt dazu, daß die ABTS-Methode nur für Konzentrationen von PAA im Bereich $1 \cdot 10^{-6}$ [mol/l]- $1 \cdot 10^{-4}$ [mol/l] angewendet werden kann. Damit ist dieser Vorteil für geringe Mengen und Spuren von PAA gleichzeitig ein Nachteil für die hier zu erwartenden höheren Konzentrationen, den es auszuschalten gilt. Mit einer geeigneten Verdünnung der Probe sollte das allerdings möglich sein.

Ein weiterer Nachteil der ABTS-Methode liegt nicht direkt in dem Nachweis selbst, sondern in der Empfindlichkeit der ABTS-Lösung gegenüber Luft und Licht. Dies betrifft vor allem die Lagerung, die unter Schutzgas im Dunkeln zu erfolgen hat. Aufgrund des Artikels ist allerdings davon auszugehen, daß diese Empfindlichkeit nicht so hoch ist, daß sie im kurzen Zeitraum zwischen Zugabe der ABTS-Lösung zur Probe und der Messung (ca. 10 Minuten) nennenswert zum Tragen kommt, da kein Schutzgas erwähnt wird. Sollten sich keine Einflüsse durch H₂O₂ und HF sowie HAc in den hier vorkommenden Konzentrationen auf den Nachweis zeigen und sich dieser für höhere Probenkonzentrationen modifizieren lassen, stellt die ABTS-Methode eine selektive Nachweismethode für PAA in Gegenwart anderer oxidierender Substanzen, wie dem H₂O₂, dar.

5.4.2 MTS & TPP-Methode^[6]

Die MTS & TPP-Methode funktioniert im Prinzip wie die ABTS-Methode. Als selektives Reagenz für PAA fungiert MTS (Methyl-p-tolyl-sulfid), das nur durch das stärkere Oxidationsmittel PAA und nicht durch H_2O_2 zu MTSO (Methyl-p-tolyl-sulfoxid) oxidiert wird.

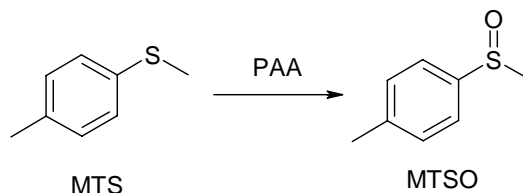


Abbildung 5.5 - Umsetzung von MTS mit PAA zu MTSO

Das MTSO weist ein Absorptionsmaximum bei 225 nm auf. Will man gleichzeitig auch H_2O_2 bestimmen, so kann man nach der Umsetzung von PAA mit MTS TPP (Triphenylphosphin) hinzugeben, das sich mit dem verbliebenen H_2O_2 zu TPPO (Triphenylphosphanoxid) umsetzt, welches ebenfalls bei 225 nm ein Absorptionsmaximum aufweist.

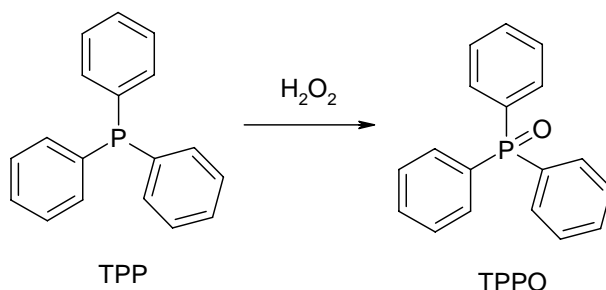


Abbildung 5.6 - Umsetzung von TPP mit H_2O_2 zu TPPO

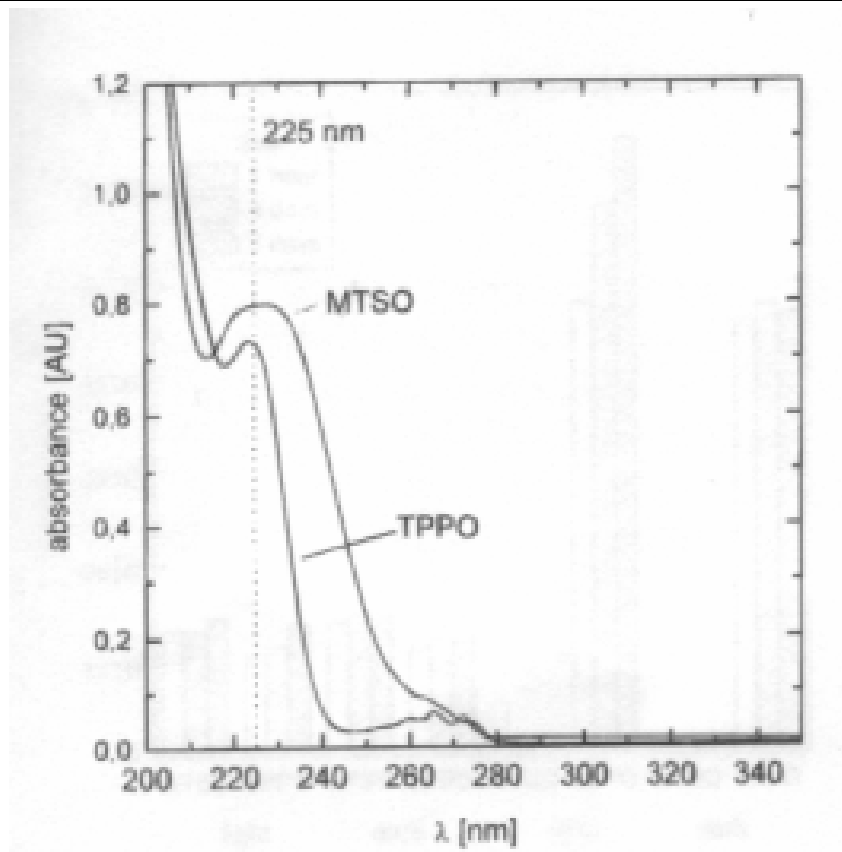


Abbildung 5.7 - UV-Spektrum von MTSO und TPPO

Will man nur PAA bestimmen, so stellt die Tatsache, daß MTSO und TPPO ein gleiches Absorptionsmaximum aufweisen, kein Problem dar, da nur MTS verwendet wird. Bei dem Simultannachweis von PAA und H_2O_2 muß allerdings eine Trennung von MTSO und TPPO vor der Detektion erfolgen. Diese Trennung geschieht mittels HPLC, an die ein UV-Detektor gekoppelt ist, welcher dann bei den getrennten Reagenzien jeweils bei 225 nm die Extinktion bestimmt. Aus dieser kann mittels Kalibriergerade die Konzentration berechnet werden.

Für die gegebene Fragestellung läßt sich allerdings die Simultanbestimmung von PAA und H_2O_2 nicht anwenden, da die HF in der Analysenlösung eine Trennung mit der HPLC – aufgrund des Kieselgels der Säule - unmöglich macht. Damit beinhaltet die MTS & TPP-Methode für die Fragestellung nichts mehr prinzipiell Neues.

Wegen ihrer zusätzlichen starken Geruchsbelästigung stellt die MTS & TPP-Methode daher für mich nur eine Sicherheitsreserve dar.

5.5 Elektrochemische Methoden

Grundsätzlich gilt für alle elektrochemischen Methoden der Vorteil, daß sie sehr schnell sind, d.h. für Online-Messungen geeignet, und gleichzeitig ein elektrisches Feedback liefern, das man zur Steuerung und Regelung verwenden kann. Hinzu kommt, daß sie wegen ihrer Automatisierbarkeit sehr elegant sind und vor allem eine hohe Reproduzierbarkeit bieten. Obwohl diese Methoden aus Zeitgründen sowie dem Fehlen der nötigen Apparaturen nicht untersucht werden konnten, soll hier trotzdem die Amperometrie als vielversprechendste genannt werden, da sie schon in der Praxis für die Bestimmung von PAA eingesetzt wird und sicherlich auch für derartige Anwendungen großes Potential aufweist.

5.5.1 Amperometrie^[2]

Bei der Amperometrie bestimmt man den Stromfluß durch eine Lösung. Dabei ist der Diffusionsgrenzstrom proportional zur Konzentration einer Substanz. Mittels einer Kalibriergeraden erfolgt dann die Konzentrationsbestimmung der unbekannt Probe. Die Selektivität der Bestimmung wird durch die Wahl des Potentials an der Elektrode gesteuert, welches auf das Potential des Analyten eingestellt wird und im Plateau des Diffusionsgrenzstroms liegt. Es ist ggf. möglich durch die Verwendung einer selektiv permeablen Membran die geforderte Selektivität zu gewährleisten bzw. zu verbessern. Damit die Proportionalität zwischen Strom und Konzentration gewährleistet bleibt, muß ein konstanter Stromfluß herrschen und es muß sichergestellt sein, daß die Diffusionsgrenzschicht an der Arbeitselektrode durch konstante Strömungsverhältnisse konstant bleibt. Der konstante Strom führt zu einer partiellen Umsetzung des Agens an der Arbeitselektrode, so daß sich deren Eigenschaften ändern. Um dies zu verhindern wird das Verfahren der gepulsten Amperometrie angewandt, bei dem in regelmäßigen Abständen eine Potentialumkehr erfolgt, die für eine Regenerierung der Arbeitselektrode und eine Entfernung von Ablagerungen sorgt.

6 Evaluierung ausgewählter Methoden

Nachdem im letzten Abschnitt grundsätzliche Methoden für die Analyse von PAA in Gegenwart von H₂O₂ dargestellt wurden, erfolgt hier eine Evaluierung einiger ausgewählter Verfahren. Hinter der Wahl der Methoden liegt die Absicht ein möglichst breites Spektrum abzudecken. Hinzu kommt die Verfügbarkeit der Geräte. Das Ziel der Evaluierung besteht darin festzustellen, ob die Methoden in der hier vorliegenden stark konzentrierten, stark sauren und aggressiven Lösung in Gegenwart von F⁻ funktionieren oder entsprechend variiert werden können.

6.1 NMR-Spektroskopie

Der erste Schritt bei der Evaluierung der NMR-Spektroskopie besteht in der Überprüfung der Detektierbarkeit und der Unterscheidbarkeit der in der Ätzlösung vorhandenen Komponenten. Dabei ist von Interesse in welchen Varianten der NMR, sei es ¹³C-NMR oder ¹H-NMR eine Unterscheidung von PAA und HAc möglich ist. Die Detektion von H₂O₂ ist durch die Gegenwart von Wasser unmöglich. HF könnte theoretisch mit ¹⁹F-NMR bestimmt werden.

6.1.1 ¹³C-NMR

Das erste Experiment ist ein ¹³C-NMR und soll zeigen, daß PAA und HAc zu unterscheiden sind. Dazu wird gekaufte, bereits spezifizierte PAA-Lösung analysiert. Diese besteht aus:

32% PAA + 40-45% HAc + 3,75% H₂O₂

$$4,755 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{PAA} + 8 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{HAc} + 1,25 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{H}_2\text{O}_2$$

Man gibt die pure, unverdünnte PAA-Lsg. in ein NMR-Röhrchen und mißt die Probe ohne weitere Zugabe eines deuterierten Lösungsmittels, um alle Einflüsse durch Fremdchemikalien zu vermeiden, ohne "lock" (Stabilisierung und Test der Homogenität des Magnetfelds durch Signalkorrelation mit einem deuterierten Standard – meist d^6 -DMSO, $CDCl_3$ oder D_2O) und "shim" (Methode zur Verbesserung der Homogenität des Magnetfeldes) mit einem 250 MHz-NMR mit einer Meßdauer von ca. 30 Minuten im Bereich von 0-200 ppm.

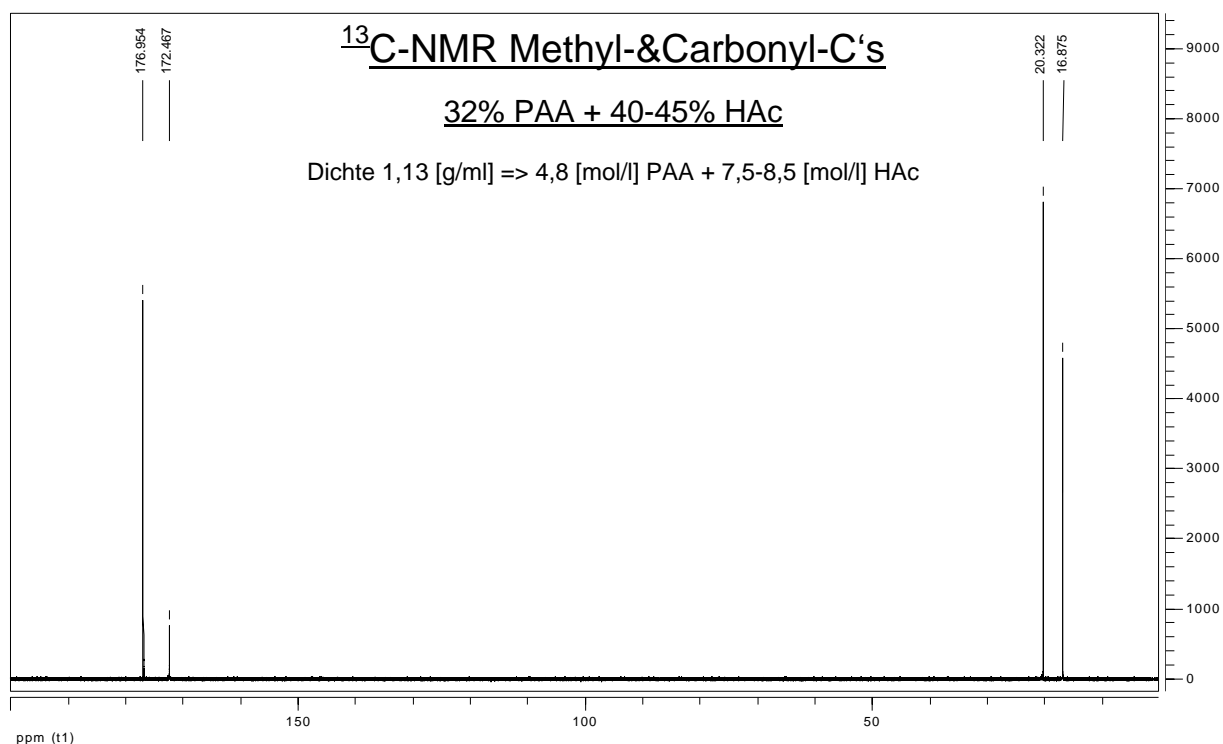


Abbildung 6.1 - ¹³C-NMR PAA+HAc Methyl- & Carbonyl-C's

Wie an dem Übersichtsspektrum (Abbildung 6.1) zu sehen ist, existieren zwei Bereiche, einer von 170-180 ppm, der den Carbonylkohlenstoffen zuzuordnen ist, und ein anderer im Bereich von 10-30 ppm, der den Methylkohlenstoffen zugewiesen werden kann. Wie man schon in der Übersicht sieht, existieren in jedem dieser Bereiche zwei Peaks, so daß man sowohl die Carbonylkohlenstoffe, die direkt am variierenden Zentrum hängen, als auch die eine Bindung weiter entfernten Methylkohlenstoffe unterscheiden kann. Um eine Zuordnung zu treffen und um zu sehen, ob eine Quantifizierung möglich ist, ist es sinnvoll die jeweiligen Bereiche vergrößert zu betrachten.

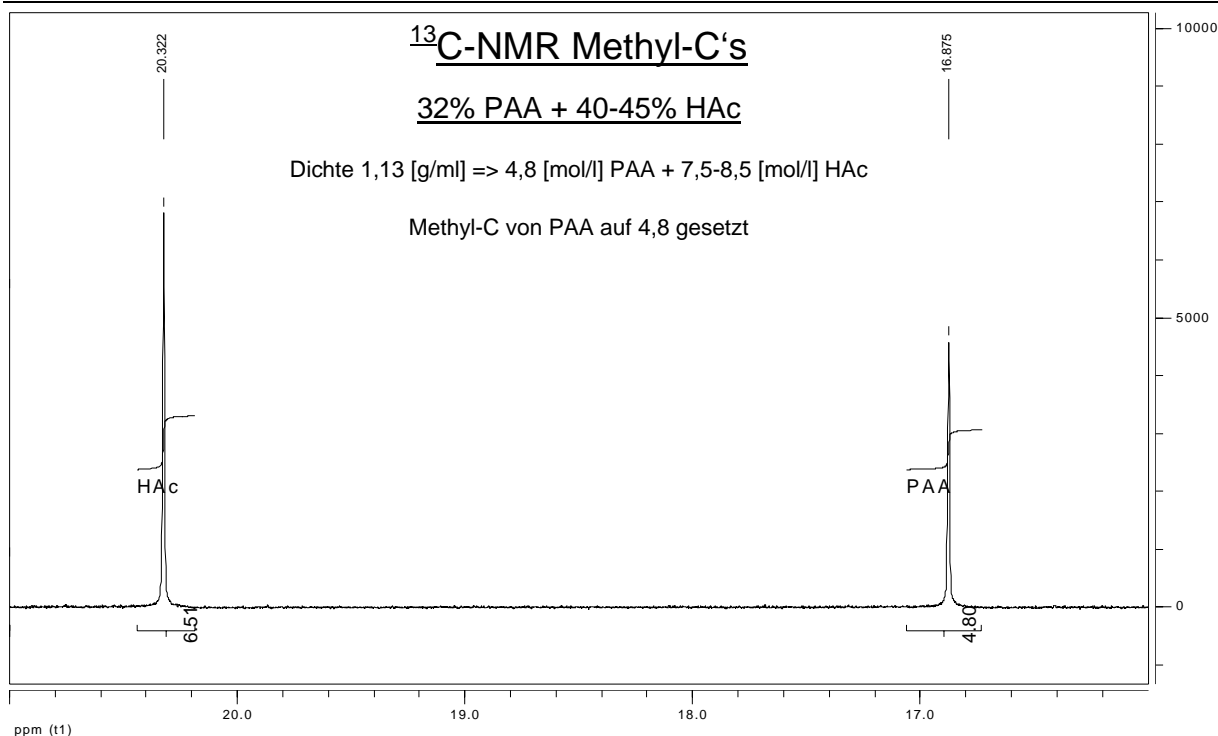


Abbildung 6.2 - ^{13}C -NMR PAA+HAc Methyl-C's

In Abbildung 6.2 ist der Bereich der Methyl-Kohlenstoffe (Me-C's) von 16-21 ppm vergrößert dargestellt. In ihm kann man die Peaks klar zuordnen:

δ 16,875 (Me-PAA); δ 20,322 (Me-HAc).

Im nächsten Schritt werden die Peaks integriert. Da der Wert des Integrals nicht direkt etwas über die Konzentration aussagt, wird dem Me-PAA-Peak, gemäß der vorhandenen Konzentration der Wert 4,8 zugeordnet. Darauf hin ergibt sich das Integral für Me-HAc als 6,51.

Damit lautet die vollständige Zuordnung:

δ 16,875 \int 4,8 (Me-PAA); δ 20,322 \int 6,51 (Me-HAc).

Vergleicht man dieses Ergebnis mit der Theorie, so stellt man erwartungsgemäß fest, daß aufgrund der chemischen Verschiebung sowie der Integrale (unterschiedliche Größe bei gleicher Kohlenstoffzahl von 1) eine eindeutige Unterscheidung und Zuordnung der Methyl-C's zur PAA und zur HAc möglich ist. Leider liegt die bestimmte Konzentration für HAc um 1 [mol/l] unter der vorhandenen Mindestkonzentration von 7,5 [mol/l].

Das ist damit zu erklären, daß nicht alle Kerne bei gleicher Menge ein gleich großes Integral liefern. Diese Tatsache verdeutlicht sich, wenn man den Carbonyl-Bereich bei 172-178 ppm betrachtet.

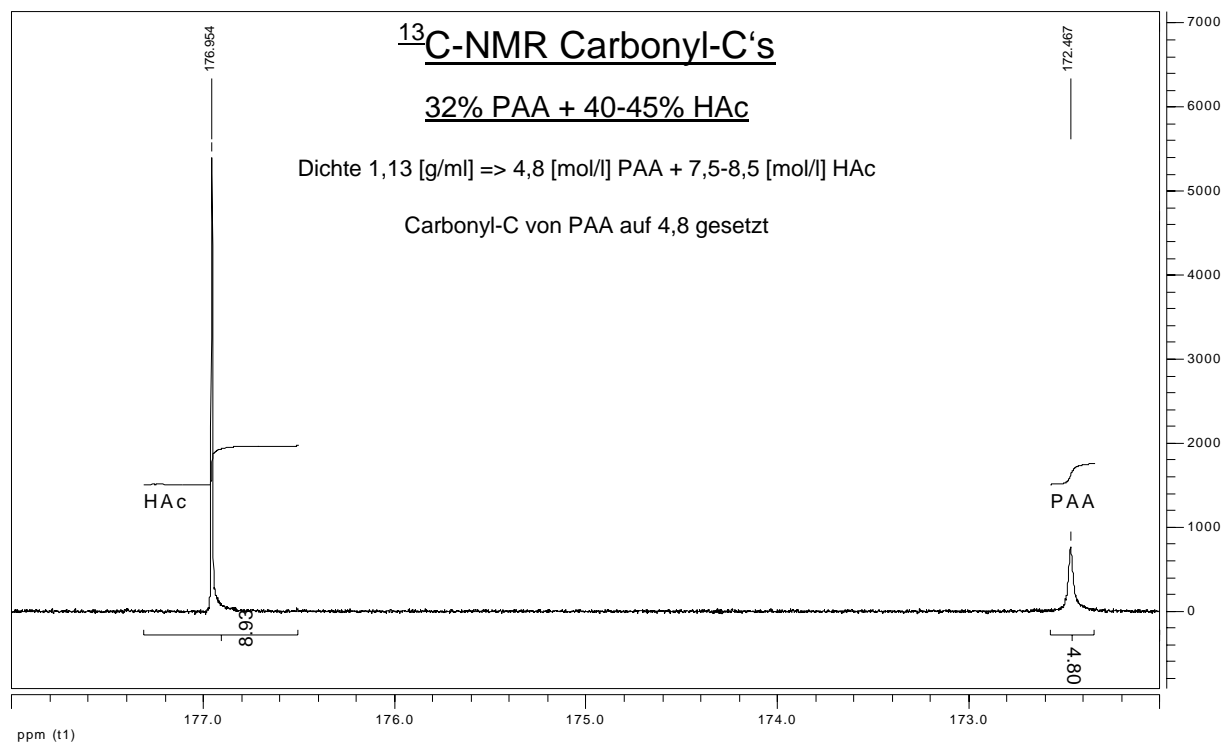


Abbildung 6.3 - $^{13}\text{C-NMR}$ PAA+HAc Carbonyl-C's

Auch hier sind das Carbonyl-C der PAA und der HAc sowohl durch ihre chemische Verschiebung als auch durch ihr Integral eindeutig zu unterscheiden und zuzuordnen:

δ 172,467 \int 4,8 (Carbonyl-C PAA); δ 176,954 \int 8,93 (Carbonyl-C HAc).

Doch während die im Methyl-Bereich bestimmte Konzentration von HAc unter der tatsächlichen liegt, führt die Bestimmung im Carbonyl-Bereich zu einer Konzentration von 0,43 [mol/l] über der vorhandenen Höchstkonzentration von 8,5 [mol/l]. Damit ergibt sich im gleichen Spektrum eine Differenz von 2,42 [mol/l] zwischen der Bestimmung im Methyl-Bereich und im Carbonyl-Bereich. Hinzu kommt noch, daß beide Bereiche außerhalb des möglichen Konzentrationsbereichs von 7,5-8,5 [mol/l] liegen. Mit ihren ca. 30 Minuten pro Messung ist die $^{13}\text{C-NMR}$ darüber hinaus schlecht zur Online-Messung geeignet.

Das zweite Experiment besteht in der Untersuchung einer richtigen Reaktionslösung aus

50% HF/30% H₂O₂/100% HAc 1/2/3

$$4,69 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{ HF} / 3,26 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{ H}_2\text{O}_2 / 8,75 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{ HAc}$$

die bis zur Gleichgewichtseinstellung reagiert hat und daher eine unbekannte Konzentration an PAA und HAc beinhaltet. Somit ist es nicht wie vorher möglich das Integral einer Komponente auf einen festen Wert zu setzen um so das andere Integral zu kalibrieren. Um dennoch zu Ergebnissen zu kommen, wendet man die Methode der konstanten Summe an, d.h. die Summe der beiden Integrale von HAc und PAA wird auf die Ausgangskonzentration von 8,75 [mol/l] der HAc gesetzt, da alles was an HAc verschwindet als PAA wieder auftauchen muß, so daß die Summe immer konstant bleibt.

Die Abbildung 6.4 zeigt das Übersichtsspektrum der Mischung. Man erkennt wieder die beiden Bereiche mit jeweils zwei Peaks pro Bereich.

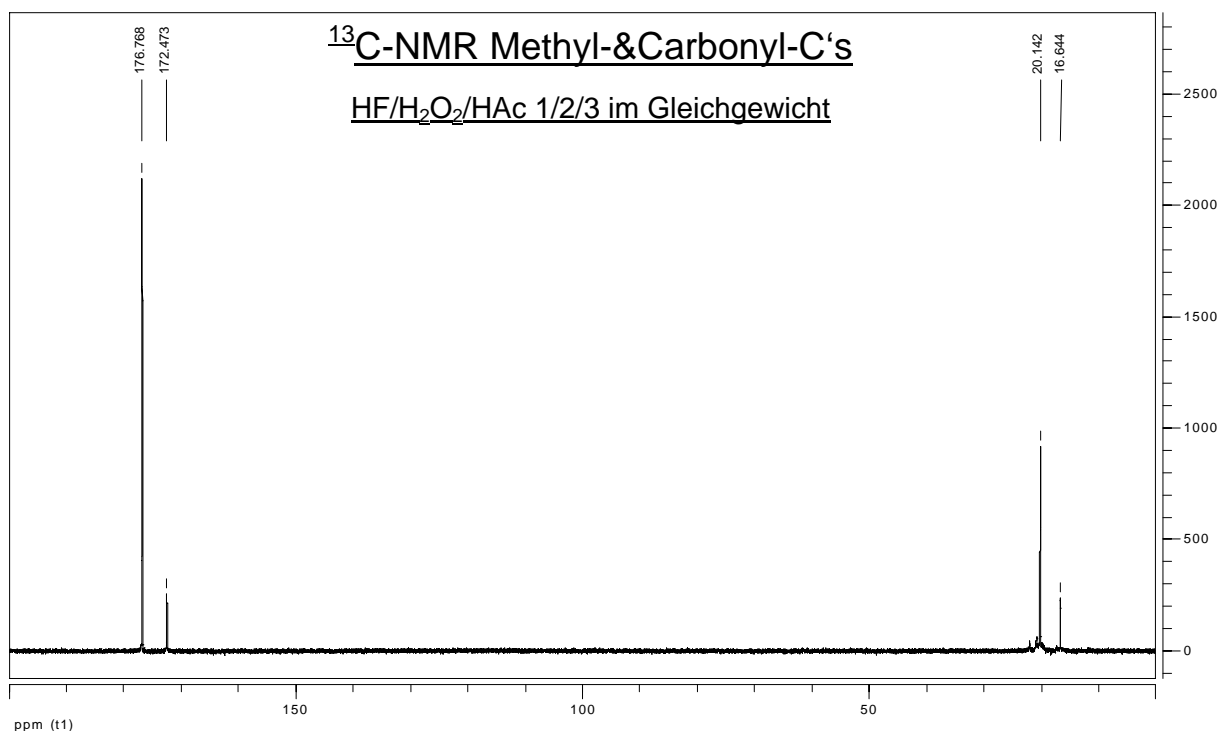


Abbildung 6.4 - ¹³C-NMR Übersichtsspektrum HF/H₂O₂/HAc im Gleichgewicht

Um allerdings genauere Aussagen machen zu können, muß man sich die einzelnen Bereiche vergrößert ansehen. Deshalb wird mit dem Bereich der Methyl-C's bei 16-21 ppm (Abbildung 6.5) begonnen.

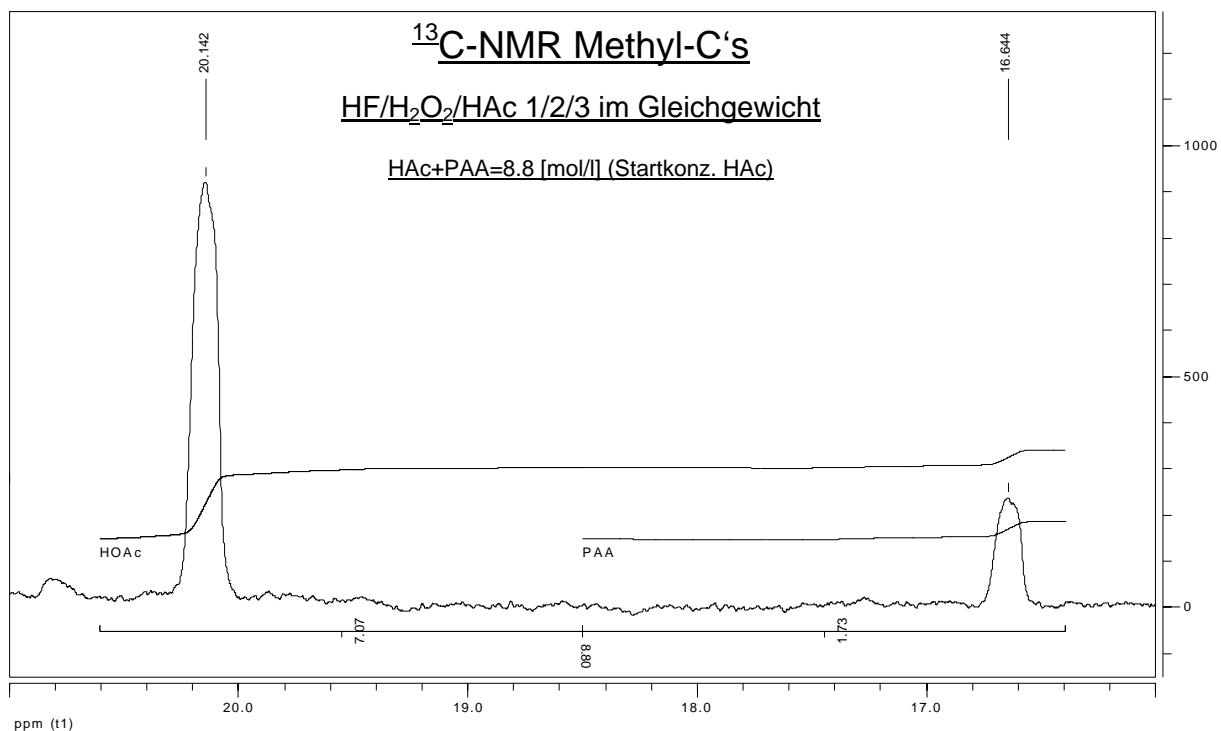


Abbildung 6.5 - ¹³C-NMR Methylbereich HF/H₂O₂/HAc im Gleichgewicht

Im Methylbereich bildet man zuerst das Integral über den Bereich der beiden Peaks von 16,4-20,6 ppm und setzt dieses gleich der Ausgangskonzentration von HAc=8,8 [mol/l]. Bildet man nun die beiden Einzelintegrale von PAA und HAc, so ergibt sich für PAA der Wert 1,73 [mol/l] und für HAc der Wert von 7,07 [mol/l].

Verfährt man im Carbonylbereich (Abbildung 6.6) auf die selbe Weise, so ergibt sich für PAA ein Wert von 1,54 [mol/l] und für HAc ein Wert von 7,26 [mol/l].

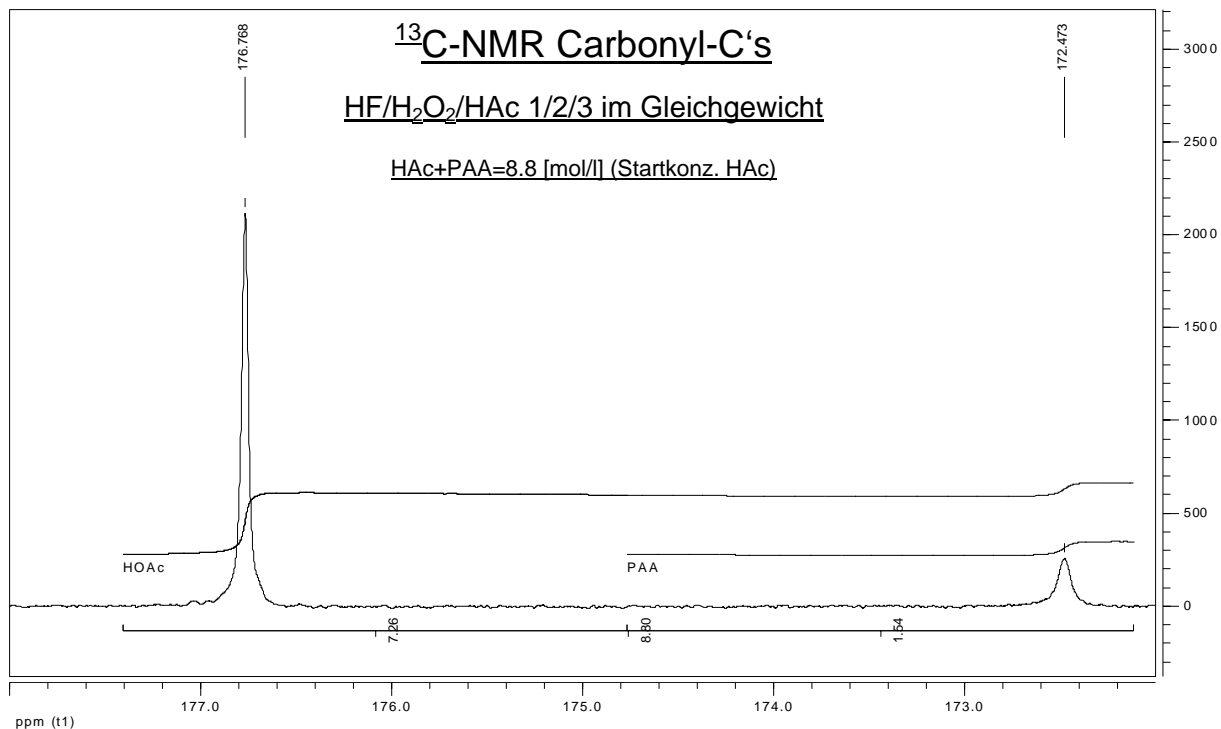


Abbildung 6.6 - ¹³C-NMR Carbonylbereich HF/H₂O₂/HAc im Gleichgewicht

Dies bedeutet innerhalb der beiden Bereiche einen Unterschied von 0,19 [mol/l] für PAA und HAc.

Dieser Unterschied in den Werten der Integrale zwischen den beiden Bereichen (Methyl-C's und Carbonyl-C's) ist nicht nur viel kleiner als bei der vorherigen Methode mit PAA als einer festen Kalibrierungskonzentration, sondern stimmt auch mit den Werten von 1,6 [mol/l] für PAA überein, die mit der ABTS-Methode (Kapitel 5.4.1/6.4) und der Iodometrie mit Katalase (Kapitel 5.3.2/6.3.2) bestimmt wurden. Dies gibt großen Anlaß zur Hoffnung, daß es mittels dieser Methode prinzipiell möglich sein sollte eine Bestimmung durchzuführen. Messungen mit deuterierten Zusätzen zur Verwendung von „lock“ und „shim“ sind, aus Bedenken wegen Nebenreaktionen mit d⁶-DMSO, sowie einer Gleichgewichtsverschiebung durch D₂O, nicht gemacht worden und stehen daher noch aus. Dazu ist noch zu klären ob sich DMSO inert bzgl. der Lösung verhält.

6.1.2 $^1\text{H-NMR}$

Die $^1\text{H-NMR}$ stellt die schnellste NMR-Methode dar und ist deshalb für die Evaluierung von Interesse. Auch hier besteht der erste Schritt in einer Überprüfung der Unterscheidbarkeit von PAA und HAc. Während es bei der $^{13}\text{C-NMR}$ zwei mögliche unterscheidbare Kerne gibt, existieren für die $^1\text{H-NMR}$ nur die Protonen der Methylgruppe. Das Experiment verläuft analog zum ^{13}C -Experiment mit der gekauften PAA-Lösung:

$$32\% \text{ PAA} + 40\text{-}45\% \text{ HAc} + 3,75\% \text{ H}_2\text{O}_2$$

$$4,755 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{ PAA} + 8 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{ HAc} + 1,25 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{ H}_2\text{O}_2.$$

Die Messung erfolgt im Bereich von 0-9 ppm.

Auf dem nachfolgen Übersichtsspektrum sind zwei Bereiche zu erkennen. Einer von 8-9 ppm, der allen austauschenden Protonen von H_2O , H_2O_2 , PAA und HAc zugeordnet werden kann und der Andere von 2-3 ppm, indem sich die Methyl-H's befinden.

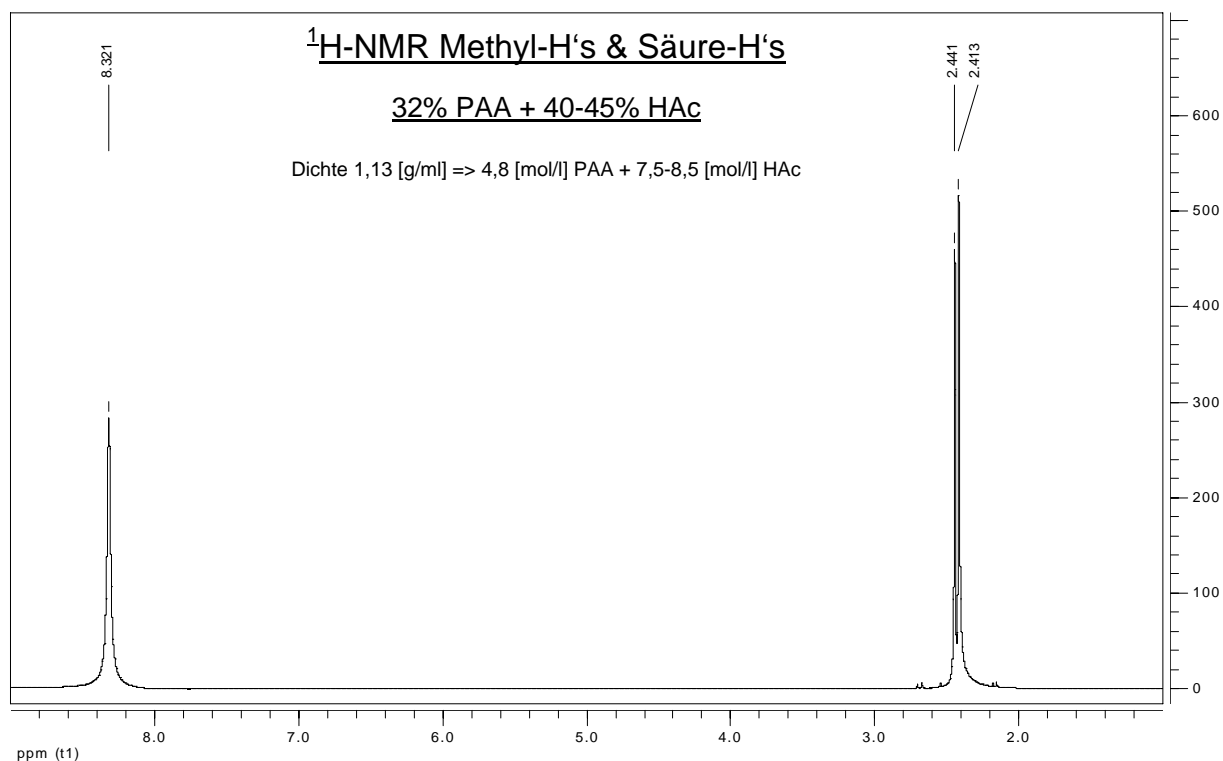


Abbildung 6.7 - $^1\text{H-NMR}$ PAA+HAc alle H's

Nachfolgend betrachten wir den interessanten Methyl-Bereich von 2,32-2,52 ppm, um zu versuchen, PAA und HAc voneinander zu unterscheiden.

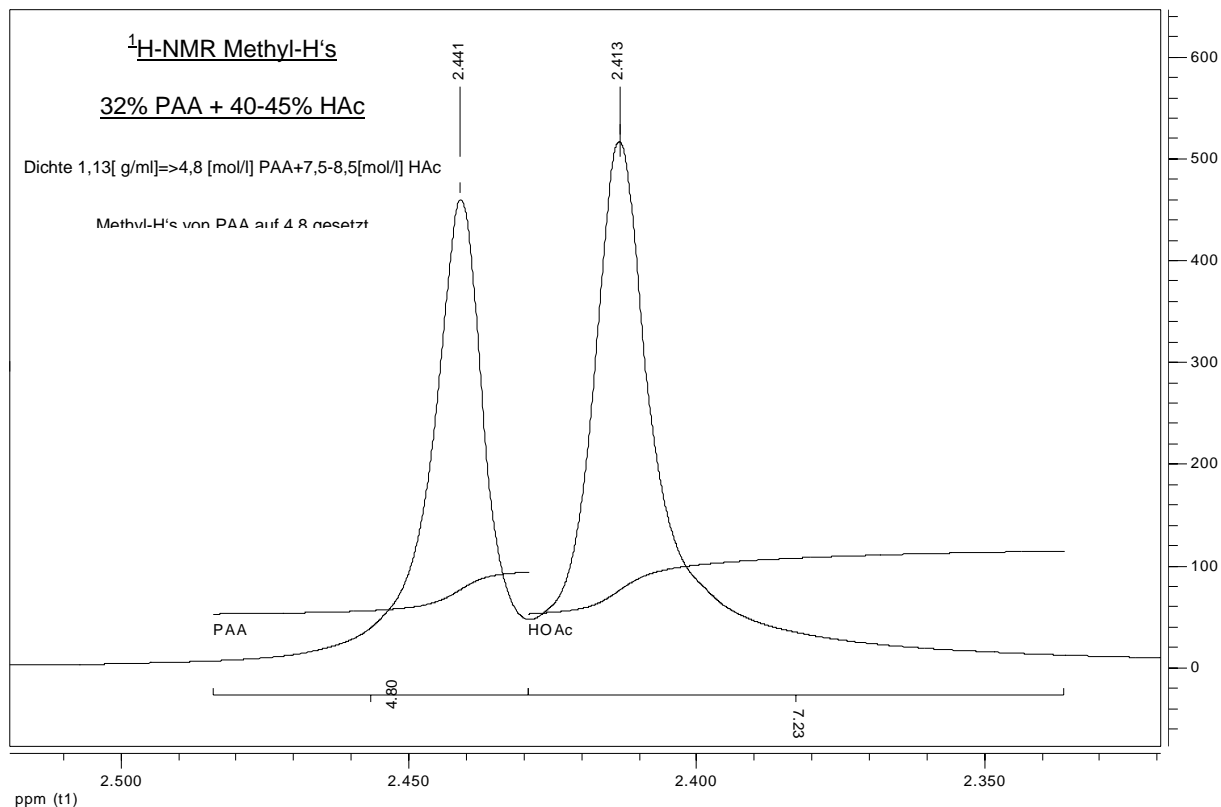


Abbildung 6.8 - $^1\text{H-NMR}$ PAA+HAc Methyl-H's

Wie in Abbildung 6.8 zu sehen ist, existieren zwei Peaks im Methyl-Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von PAA und HAc. Diese liegen zwar eng beieinander und überlappen in der Basis leicht, sind allerdings deutlich zu unterscheiden und aufgrund ihrer chemischen Verschiebung sowie ihres Integrals genau zuzuordnen. Es ergibt sich folgende Zuordnung: δ 2,413 (Me-H's HAc); δ 2,441 (Me-H's PAA).

Setzt man das Integral von PAA auf 4,8, so ergibt sich für HAc ein Integral von 7,23, so daß die endgültige Zuordnung wie folgt aussieht:

$$\delta$$
 2,413 \int 7,23 (Me-H's HAc); δ 2,441 \int 4,8 (Me-H's PAA).

Vergleicht man die Integrale und damit die Konzentration mit dem Sollwert für HAc, so liegt dieser nur knapp unter dem Minimalwert von 7,5 [mol/l] und ist deutlich näher dran als bei der selben Variante in der $^{13}\text{C-NMR}$.

So scheint in diesem ersten Versuch die ^1H -NMR nicht nur die schnellere, sondern auch die genauere Methode zu sein, allerdings fehlt ein interner Vergleich zwischen zwei Bereichen im selben Spektrum wie bei der ^{13}C -NMR. Sollten sich die Ergebnisse reproduzieren lassen, wäre die ^1H -NMR grundsätzlich der ^{13}C -NMR vorzuziehen, da sie die selben Ergebnisse liefert und zu dem schneller und kostengünstiger ist.

6.2 IR-Spektroskopie^[3]

Die IR-Spektroskopie stellt, wie in Kapitel 5.2 erläutert, eine der elegantesten Methoden zur Lösung dieses Problems dar.

Vor den eigentlichen Vorbereitungen und Messungen gilt es allerdings ein geeignetes Material für die Zellenfenster der IR-Flüssigkeitszelle zu finden, da einige Anforderungen an diese gestellt werden:

- hohe Transparenz im Bereich $1500 \tilde{\nu}$ - $1000 \tilde{\nu}$
- Säurebeständigkeit
- unlöslich in H_2O
- beständig gegen F^-
- nicht oxidierbar

Unter Beachtung dieser Kriterien ergeben sich zwei mögliche Materialien, nämlich CaF_2 und BaF_2 .

- Ca^{2+} und Ba^{2+} befinden sich schon in der höchsten Oxidationsstufe
- F^- ist chemisch nicht oxidierbar
- CaF_2 ist in Wasser nur sehr schwer löslich (0,0017 g/100 ml bei 20 °C)
- BaF_2 ist in Wasser deutlich besser löslich als CaF_2 (0,17 g/100 ml bei 23 °C)
- CaF_2 und BaF_2 sind gegen F^- unempfindlich, da die Anwesenheit von HF die Löslichkeit weiter zurück drängt
- BaF_2 weist eine geringfügig bessere optische Transparenz besonders am unteren Bereich zu $1000 \tilde{\nu}$ hin auf als CaF_2

(physikalische Daten von Korth Kristalle GmbH; www.korth.de)

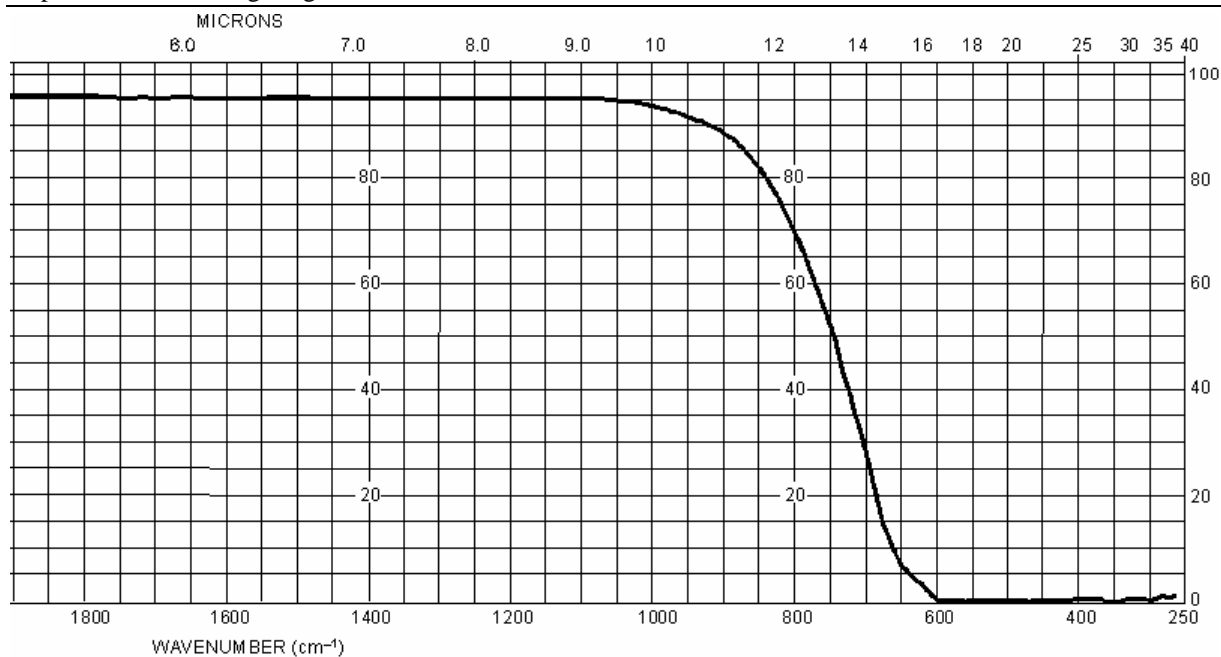


Abbildung 6.9 - optische Transparenz von BaF₂

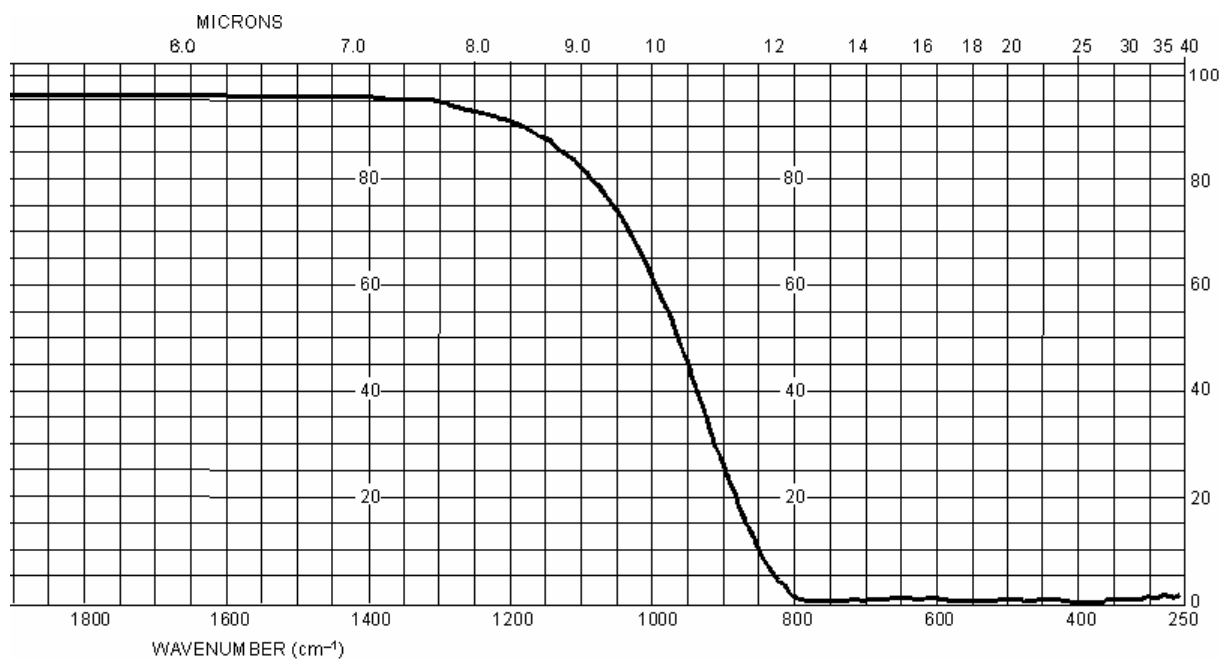


Abbildung 6.10 - optische Transparenz von CaF₂

Aufgrund der nur geringfügig schlechteren optischen Eigenschaften von CaF₂ gegenüber BaF₂, erweist sich CaF₂ wegen seiner deutlich geringeren Löslichkeit in H₂O als das bessere Fenstermaterial.

Nach der Wahl der geeigneten Materialien steht nun der erste Punkt der Messung an. Es gilt, die geeignete Schichtdicke zu bestimmen. Dies geschieht mit dem Hintergrund der Probe, der hier H₂O ist. Die Schichtdicke muß so gering gewählt werden, daß es im zu messenden Bereich von 1500-1000 $\tilde{\nu}$ eine möglichst geringe Absorption durch den Hintergrund gibt. Die Schichtdicke wird mittels eines Teflon-Spacers zwischen den beiden IR-Fenstern variiert. Der geringst mögliche Abstand beträgt dabei 0,0125 mm, was sich allerdings in der Praxis nur extrem schlecht handhaben läßt. Somit erfolgt der Vergleich der beiden nächst dickeren Schichten von 0,025 mm und 0,05 mm mittels einer Transmissionsmessung (SB).

Vergleich der Hintergrundkurven von H₂O zur Wahl der geeigneten Schichtdicke (0,05mm & 0,025mm)

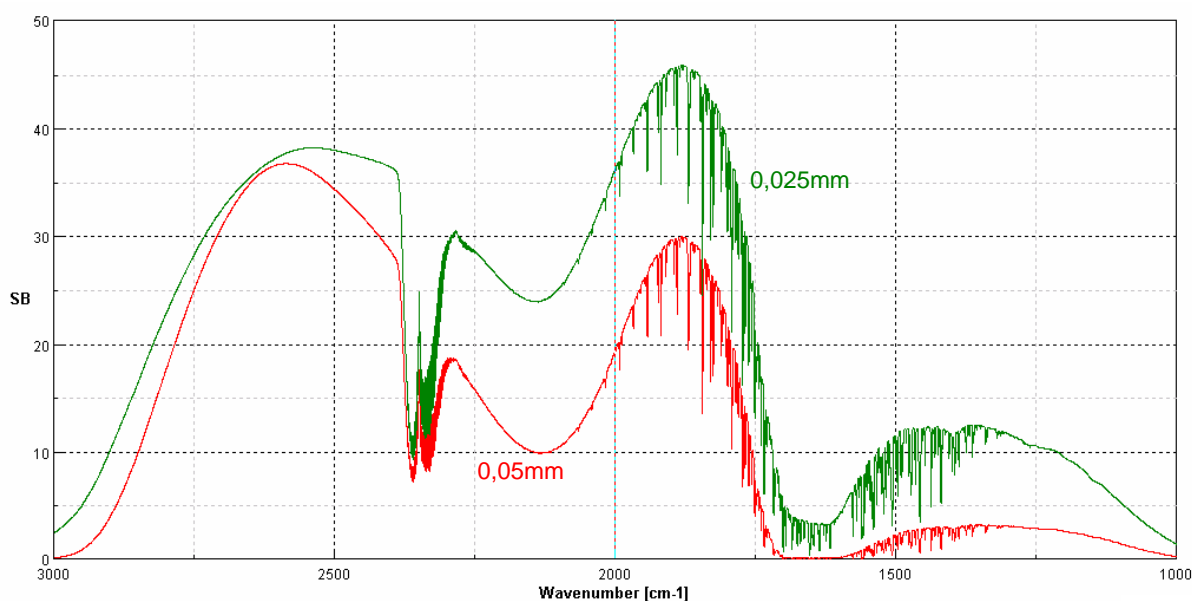


Abbildung 6.11 - Wahl der geeigneten Schichtdicke für die IR-Messungen

Wie sich klar zeigt, liegt die Transmission bei beiden Schichtdicken deutlich unter 20%, allerdings ist sie bei 0,025 mm mit ca. 12-13% etwa viermal so groß wie bei 0,05 mm mit ca. 3-4%. Daraus ergibt sich, daß eine Schichtdicke von 0,025 mm einen guten Kompromiß zwischen einer möglichst hohen Transmission und der Handhabbarkeit darstellt.

Nachdem auch dieses Grundproblem geklärt ist, kann nun mit den ersten Messungen begonnen werden. Dazu wird die gekaufte 32%ige PAA mit 40-45% HAc genommen.

Von dieser Substanz werden Proben unterschiedlicher Konzentrationen von 10 µl/1 ml bis zu 350 µl/1 ml erstellt:

- $10 \mu\text{l} \hat{=} 0,00004755 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 0,04755 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ PAA & $0,00008 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 0,08 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ HAc
- $50 \mu\text{l} \hat{=} 0,002375 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 0,23775 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ PAA & $0,0004 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 0,4 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ HAc
- $100 \mu\text{l} \hat{=} 0,0004755 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 0,4755 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ PAA & $0,0008 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 0,8 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ HAc
- $150 \mu\text{l} \hat{=} 0,00071325 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 0,71325 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ PAA & $0,0012 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 1,2 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ HAc
- $200 \mu\text{l} \hat{=} 0,000951 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 0,9951 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ PAA & $0,0016 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 1,6 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ HAc
- $250 \mu\text{l} \hat{=} 0,00118875 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 1,18875 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ PAA & $0,002 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 2,0 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ HAc
- $300 \mu\text{l} \hat{=} 0,0014265 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 1,4265 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ PAA & $0,0024 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 2,4 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ HAc
- $350 \mu\text{l} \hat{=} 0,00166425 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 1,66425 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ PAA & $0,0028 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 2,8 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ HAc
- $400 \mu\text{l} \hat{=} 0,001902 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 1,902 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ PAA & $0,0032 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 3,2 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ HAc

mit H₂O auf 1 ml auffüllen, was einem Konzentrationsbereich von 0,04755-1,902 [mol/l] an PAA und 0,08-3,2 [mol/l] an HAc entspricht. Das Verhältnis HAc/PAA bleibt dabei konstant bei 1,68/1.

Diese Proben werden nun mittels Absorptionsmessung gegen H₂O als Hintergrund gemessen.

Vergleich 32% PAA + 40-45% HAc gegen H₂O; 0,025mm

32% PAA + 40-45% HAc 10-400µl/ml als Probe

0,04755-1,902 [mol/l] PAA + 0,08559-3,4236 [mol/l] HAc

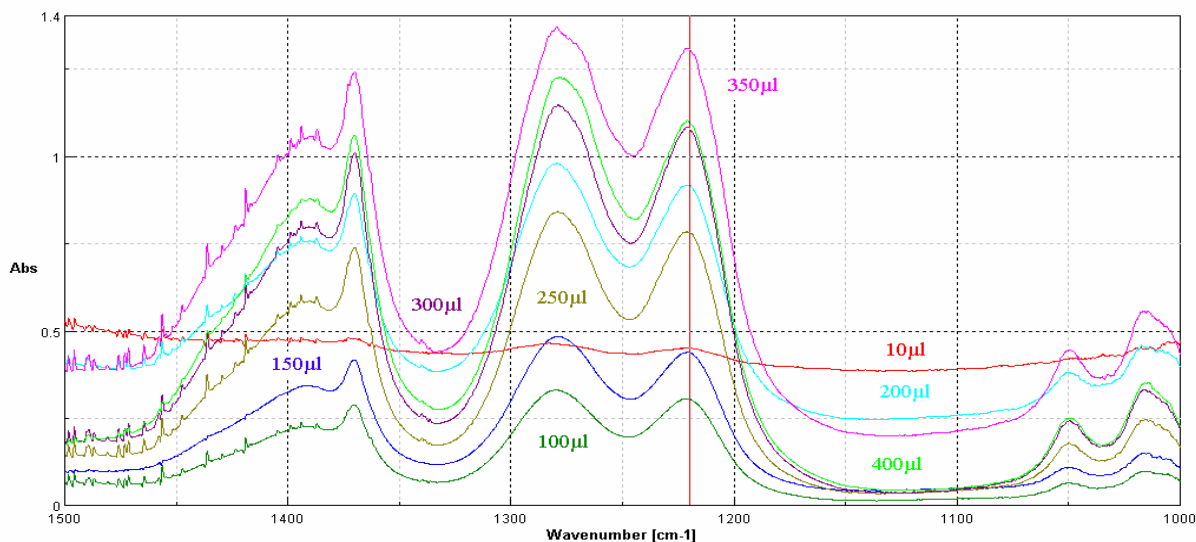


Abbildung 6.12 - Vergleich der IR-Kurven von 32% PAA in 40-45% HAc gegen H₂O bei unterschiedlichen Konzentrationen

Wie in der obigen Abbildung klar zu sehen ist, lassen sich bei allen Proben die Deformationsschwingung $\delta(\text{C-O})$ von HAc bei $1276\tilde{\nu}$ und $\delta(\text{C-O-O})$ von PAA bei $1217\tilde{\nu}$ deutlich unterscheiden.

Für die Integration gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Eine Methode zeigt der Artikel^[3] auf. Diese läßt allerdings bei der Festlegung des Peakintegrals Spielräume offen (siehe Abbildung 6.13/Abbildung 6.14).

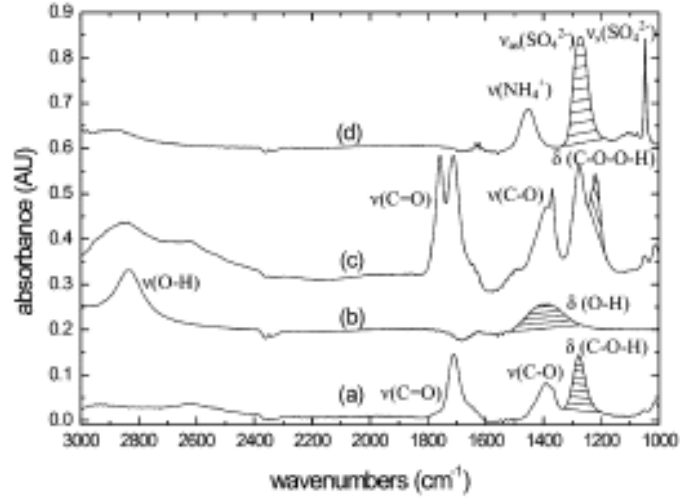
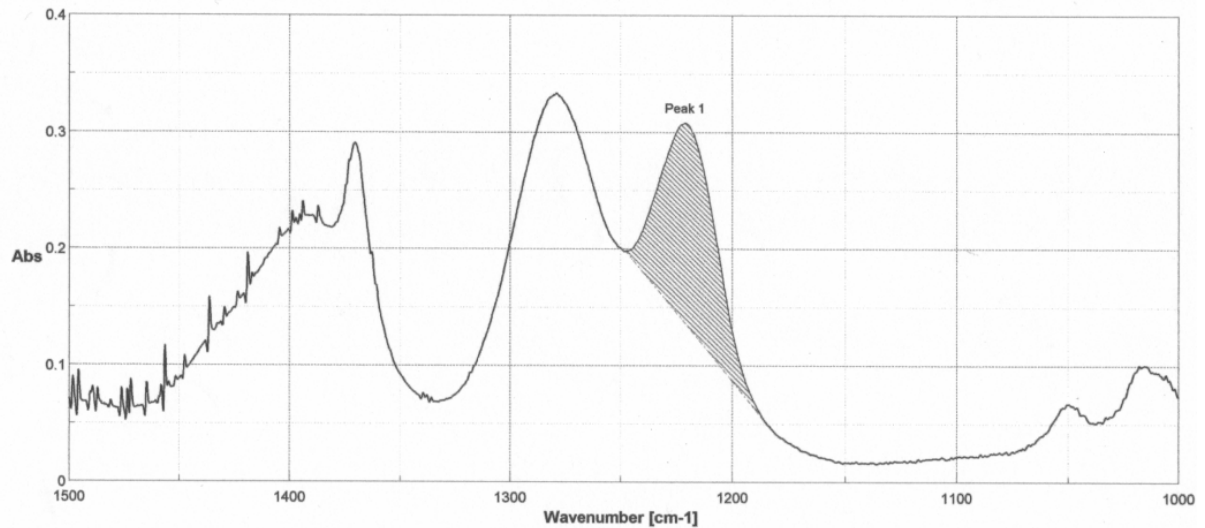


Figure 5. IR absorbance spectra of aqueous analyte solution (5% v/v) of (a) acetic acid, (b) hydrogen peroxide, (c) peracetic acid, and (d) peroxydisulfuric acid (water absorbance compensated via reference spectrum).

Abbildung 6.13 - Integrationsmethode für IR-Spektrometrie der PAA (Graph c ist wichtig) [3]



Accumulation	Auto (43)	Resolution	1 cm-1
Zero Filling	ON	Apodization	Cosine
Gain	Auto (4)	Scanning Speed	Auto (2 mm/sec)
Date/Time	20.01.2005 13:50	Update	26.01.2005 17:23
Operator	Mathias Guder		
File Name	100µl 32%PAA+40-45%HOAc unverdünnt gegen H2O 0,025mm.jws		
Sample Name	100µl 32%PAA+40-45%HOAc/ml 0,025mm gegen H2O		
Comment	PAA-Eichgerade		

Peak	Range(Area)	Range(Baseline)	Area	Ratio
Peak 1	---	1247.48 1184.32	4.96873	---

Abbildung 6.14 - Beispiel einer Peakintegration in der IR-Methode (Peak 1 stellt den PAA-Peak dar) – Integration wie in Ursprungsartikel[3] ebenfalls durchgeführt.

Die andere Methode besteht in einer Annäherung der beiden Peaks durch eine Gaus-Funktion und der Integration der daraus erhaltenen Peaks.

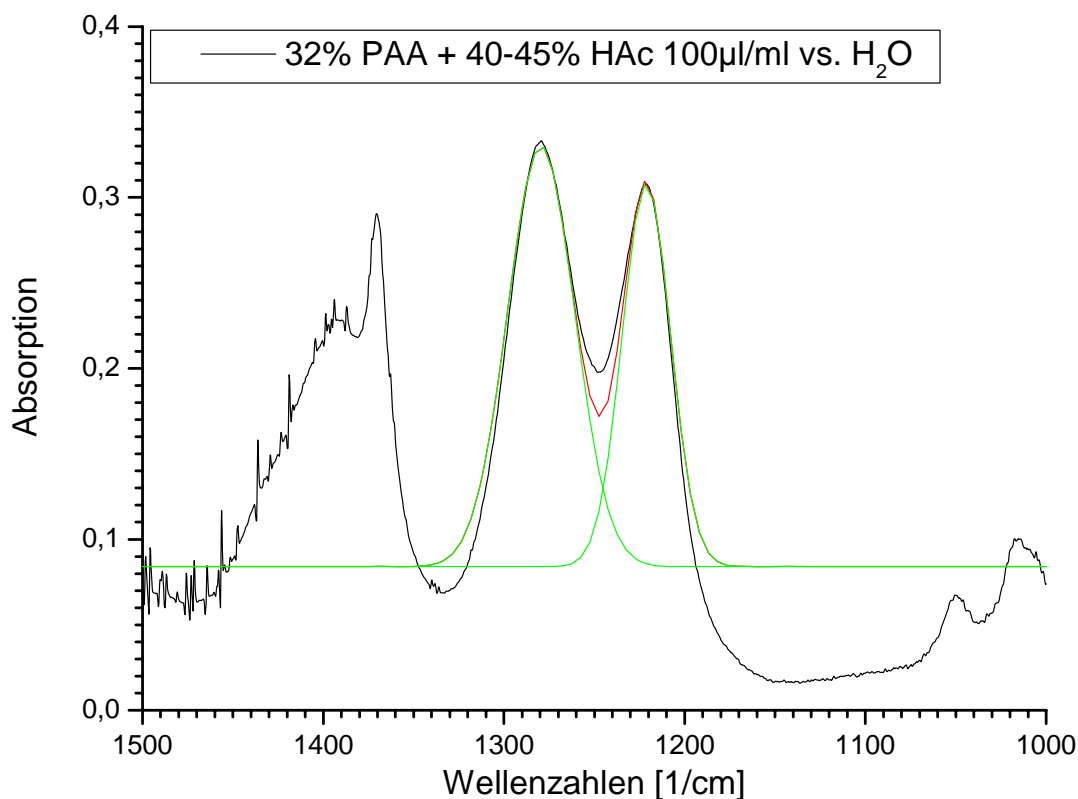


Abbildung 6.15 - Integration durch Gaus-Annäherung

Tabelle 6.1 - Integrale der IR-Kalibriergeraden für 32% PAA+40-45% HAc gegen H₂O

Konz. PAA $\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$	Integral $\delta(\text{C-O-O})$ direkt	Integral $\delta(\text{C-O-O})$ durch Gaus angenähert
0	0	0
0,048	0,8895	0,22
0,238	2,1738	/
0,476	4,9687	7,49
0,713	6,4910	10,36
0,951	11,1389	16,71
1,189	12,3696	19,87
1,427	16,8521	28,53
1,664	17,2365	29,18
1,902	15,2186	27,86

Führt man eine Peakintegration von $\delta(\text{C-O-O})$ durch und trägt die Integrale gegen die Konzentration auf, so ergibt sich eine Kalibriergerade.

IR-Methode - Absorptionsmessung des C-O-O-Peaks at 1217 [1/cm]

32% PAA + 40-45% HAc vs. H₂O; 0,025mm

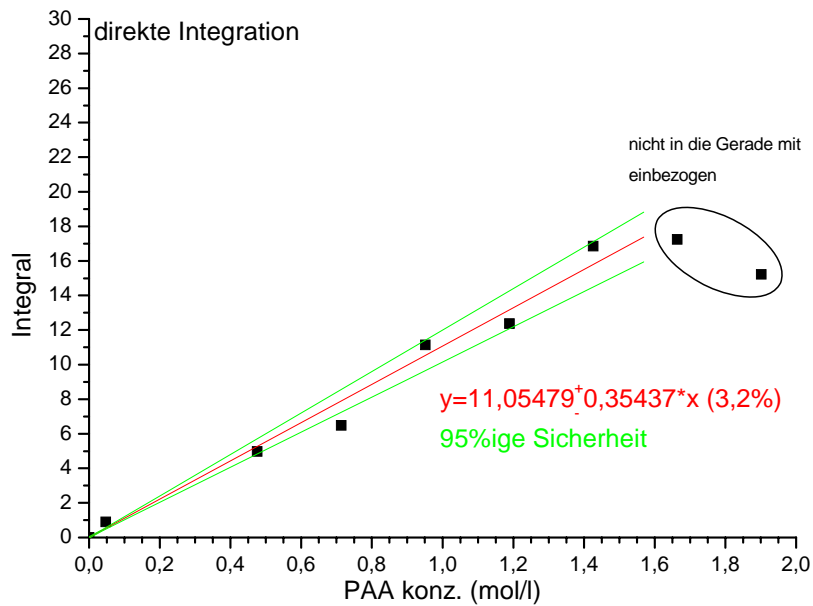


Abbildung 6.16 - Kalibriergerade aus den Integralen der IR-Messung der C-O-O-H-Bande 32% PAA+40-45% HAc gegen H₂O (direkte Messung)

IR-Methode - Absorptionsmessung des C-O-O-Peaks at 1217 [1/cm]

32% PAA + 40-45% HAc vs. H₂O; 0,025mm

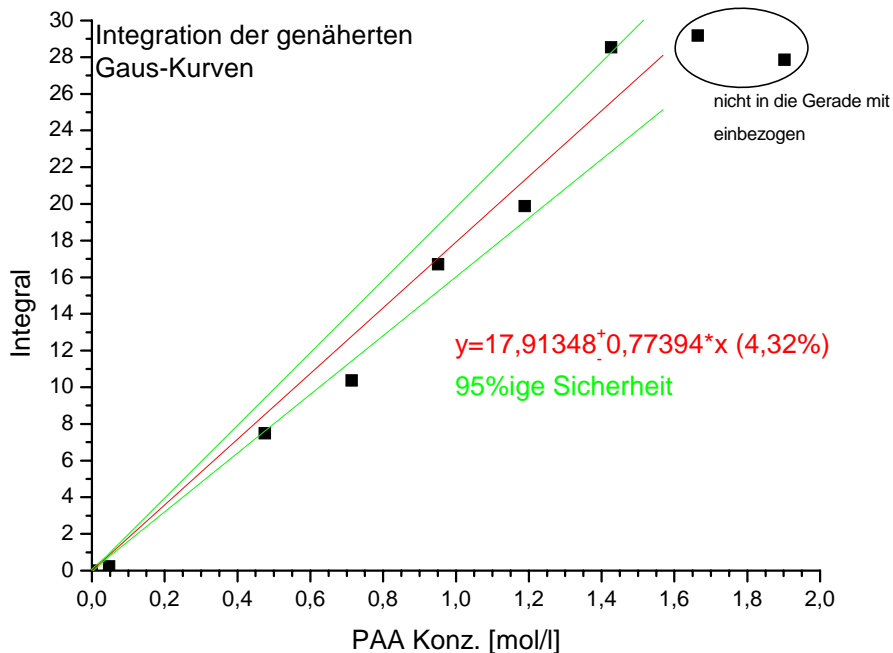


Abbildung 6.17 - Kalibriergerade aus den Integralen der IR-Messung der C-O-O-H-Bande 32% PAA+40-45% HAc gegen H₂O (angenäherte Peaks)

Schon bei der Integration und jetzt auch in den Kalibriergeraden, sieht man bei beiden Methoden der Integration, daß ab 350 µl/1 ml $\hat{=}$ 1,66 [mol/l] PAA die Absorption in eine Sättigung läuft, so daß bei höherer Konzentration keine Linearität mehr gewährleistet ist. Dies läßt sich allerdings umgehen, indem man höher konzentrierte Proben vor der Messung verdünnt. Ansonsten weisen beide Integrationsmethoden eine gute Kalibriergerade auf.

Der nächste Schritt besteht darin, die HAc-Konzentration auf das Niveau von 8,75M zu erhöhen, welches maximal in der Ätzlösung vorliegt, um zu sehen, ob sich ein anderes Verhältnis von PAA zu HAc auf den Nachweis auswirkt. Dazu werden neue Proben von 0-300 µl/1 ml der PAA Lösung in 8,75M HAc angesetzt.

- 10 µl $\hat{=}$ 0,00004755 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 0,04755 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ PAA & 0,00008 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 0,08 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ HAc
 $\underline{+ 496 \mu\text{l } 100\% \text{ HAc} \hat{=} 8,675504 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] = 8,76; \text{HAc/PAA} = 184/1 \quad + 494 \mu\text{l H}_2\text{O}}$
- 50 µl $\hat{=}$ 0,002375 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 0,23775 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ PAA & 0,0004 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 0,4 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ HAc
 $\underline{+ 478 \mu\text{l } 100\% \text{ HAc} \hat{=} 8,36 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] = 8,76; \text{HAc/PAA} = 37/1 \quad + 472 \mu\text{l H}_2\text{O}}$
- 100 µl $\hat{=}$ 0,0004755 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 0,4755 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ PAA & 0,0008 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 0,8 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ HAc
 $\underline{+ 455 \mu\text{l } 100\% \text{ HAc} \hat{=} 7,95795 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] = 8,76; \text{HAc/PAA} = 18/1 \quad + 445 \mu\text{l H}_2\text{O}}$
- 150 µl $\hat{=}$ 0,00071325 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 0,71325 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ PAA & 0,0012 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 1,2 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ HAc
 $\underline{+ 432 \mu\text{l } 100\% \text{ HAc} \hat{=} 7,55568 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] = 8,76; \text{HAc/PAA} = 12/1 \quad + 418 \mu\text{l H}_2\text{O}}$
- 200 µl $\hat{=}$ 0,000951 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 0,9951 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ PAA & 0,0016 $\left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 1,6 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ HAc
 $\underline{+ 409 \mu\text{l } 100\% \text{ HAc} \hat{=} 7,15341 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] = 8,76; \text{HAc/PAA} = 9/1 \quad + 391 \mu\text{l H}_2\text{O}}$

- $$250 \mu\text{l} \hat{=} 0,00118875 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 1,18875 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{PAA} \ \& \ 0,002 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 2,0 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{HAc}$$

$$+ \underline{386 \mu\text{l} \ 100\% \ \text{HAc} \hat{=} 6,75114 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] = 8,76; \text{HAc/PAA}=7/1} \quad + 364 \mu\text{l} \ \text{H}_2\text{O}$$

- $$300 \mu\text{l} \hat{=} 0,0014265 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 1,4265 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{PAA} \ \& \ 0,0024 \left[\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right] = 2,4 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{HAc}$$

$$+ \underline{363 \mu\text{l} \ 100\% \ \text{HAc} \hat{=} 6,34887 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] = 8,76; \text{HAc/PAA}=6/1} \quad + 337 \mu\text{l} \ \text{H}_2\text{O}$$

Dabei variiert das Verhältnis von HAc/PAA von 168/1 bis zu 6/1, liegt also im Vergleich deutlich zu Gunsten von HAc verschoben. Führt man nun Absorptionsmessungen durch, so fällt auf, daß die beiden Peaks $\delta(\text{C-O})$ 1276 $\tilde{\nu}$ und $\delta(\text{C-O-O})$ 1217 $\tilde{\nu}$ nicht mehr sauber zu trennen sind, da der $\delta(\text{C-O-O})$ -Peak der PAA zu einer Schulter des $\delta(\text{C-O})$ -Peaks der HAc geworden ist.

Vergleich 32% PAA in 8,75M HAc gegen H₂O; 0,025mm

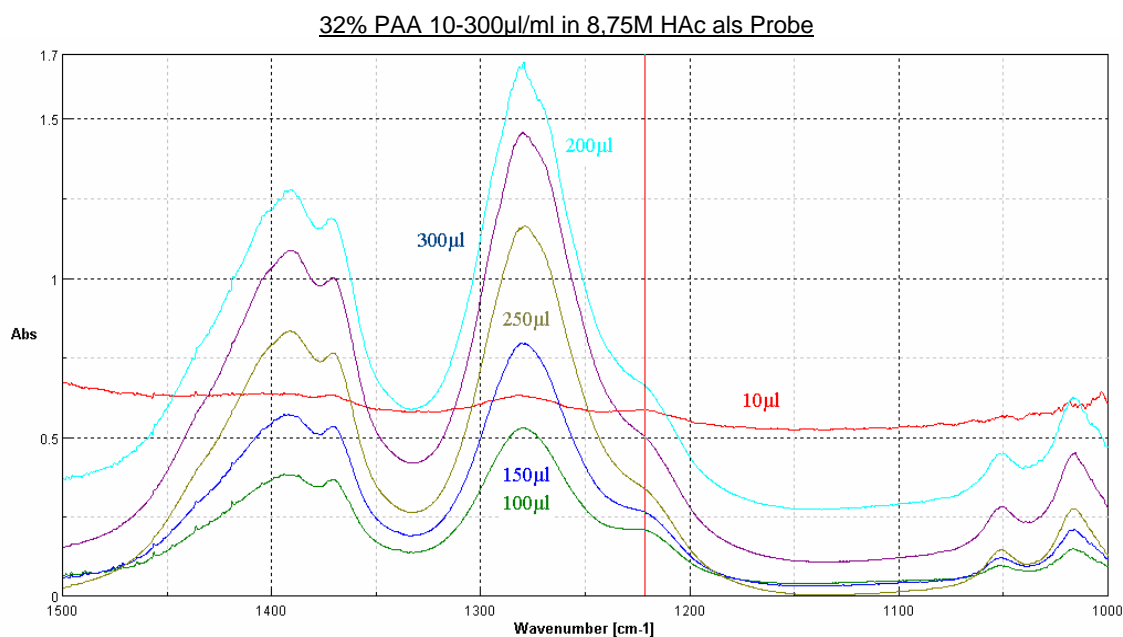


Abbildung 6.18 - Vergleich der IR-Kurven von 32% PAA in 8,75M HAc gegen H₂O bei unterschiedlichen Konzentrationen

Dies macht sich auch beim Versuch der Bestimmung der Integrale bemerkbar.

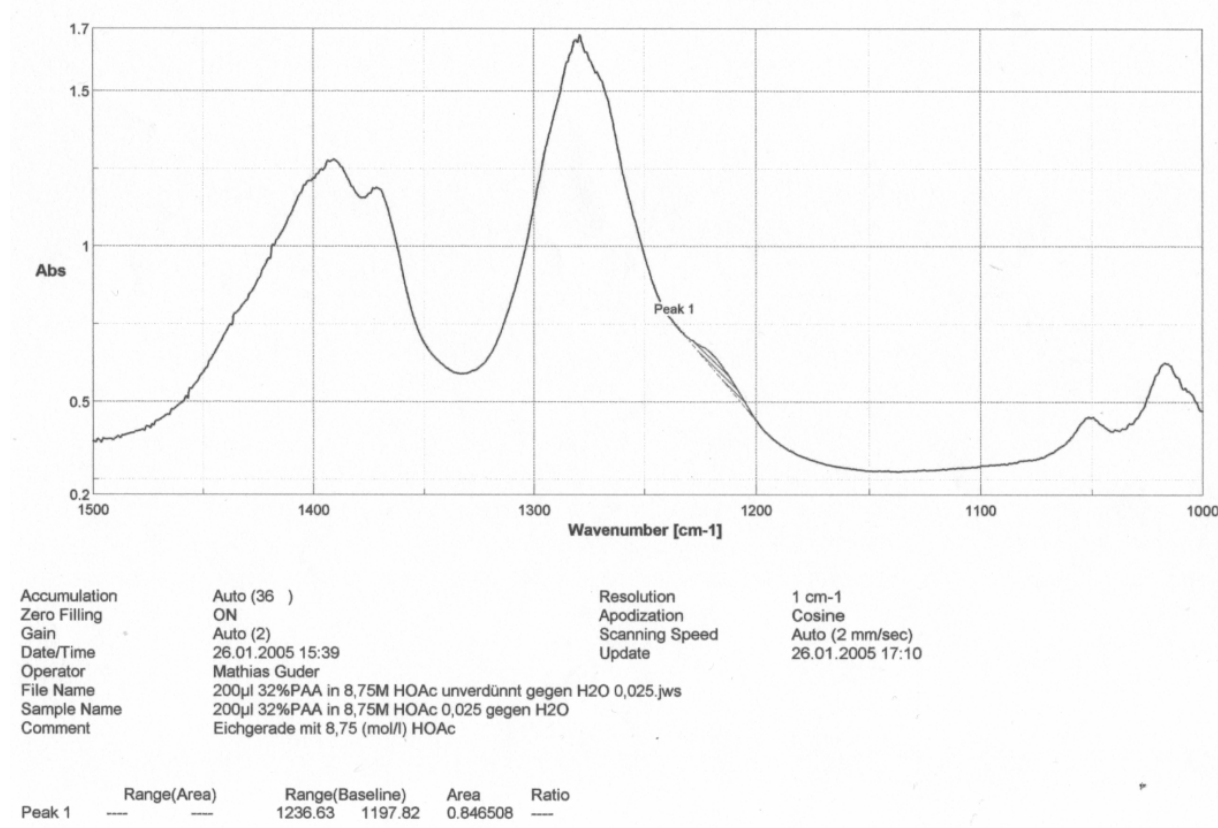


Abbildung 6.19 - Direkte Peakintegration bei 200µl/ml 32%PAA in 8,75M HAc vs. H₂O

Diese schlechte Integrierbarkeit des PAA-Peaks und die Tatsache, daß Schultern allgemein nicht zu quantifizieren sind, führt auch dazu, daß sich bei diesen Verhältnissen von HAc/PAA keine Kalibriergerade erstellen läßt. Da hilft leider auch die Annäherung über eine Gauskurve für die beiden Peaks nicht.

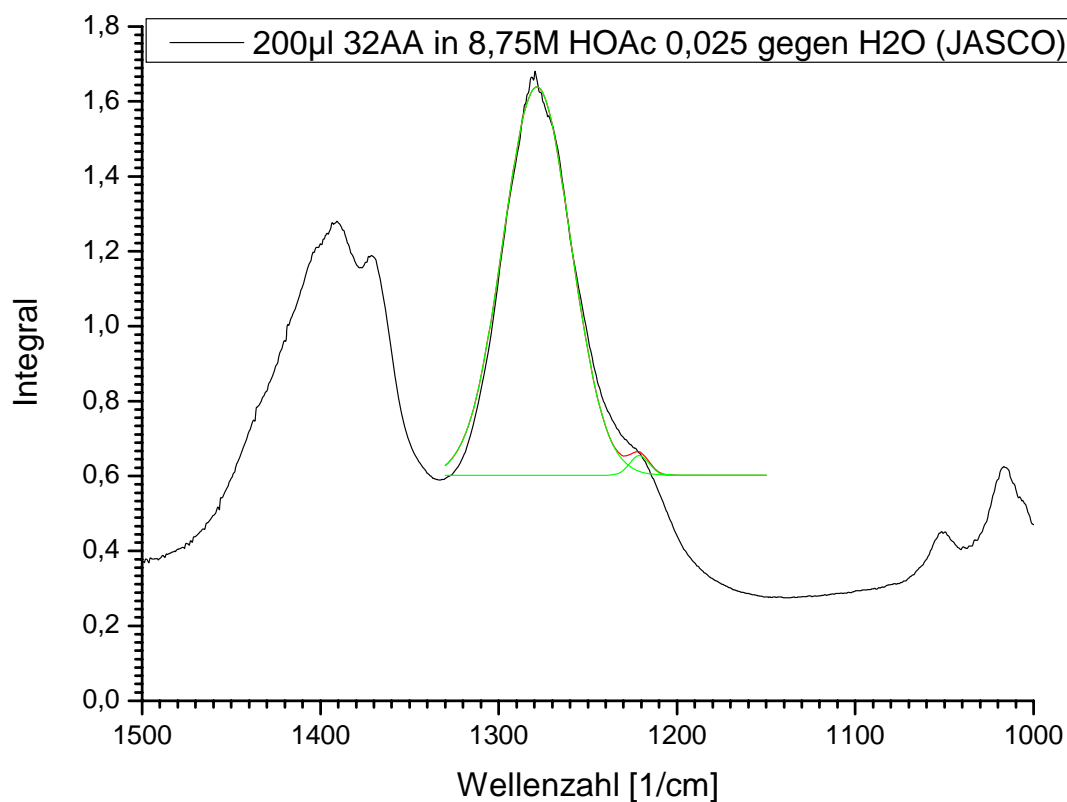


Abbildung 6.20 - Integration der genäherten Peaks bei 200µl/ml 32%PAA in 8,75M HAc vs. H₂O

Tabelle 6.2 - Integrale der IR-Kalibriergeraden für 32% PAA in 8,75M HAc gegen H₂O

Konz. PAA $\left[\frac{mol}{l} \right]$	Integral $\delta(C-O-O)$ direkt	Integral $\delta(C-O-O)$ durch Gaus angenähert
0	0	0
0,048	0,5728	3,88
0,476	0,7654	1,21
0,713	0,8358	1,04
0,951	0,8465	0,71
1,189	0,6279	0,87
1,427	0,6873	1,41

IR-Methode - Absorptionsmessung des C-O-O-Peaks bei 1217_v

PAA in 8,75M HAc Probe gegen H₂O; 0,025mm

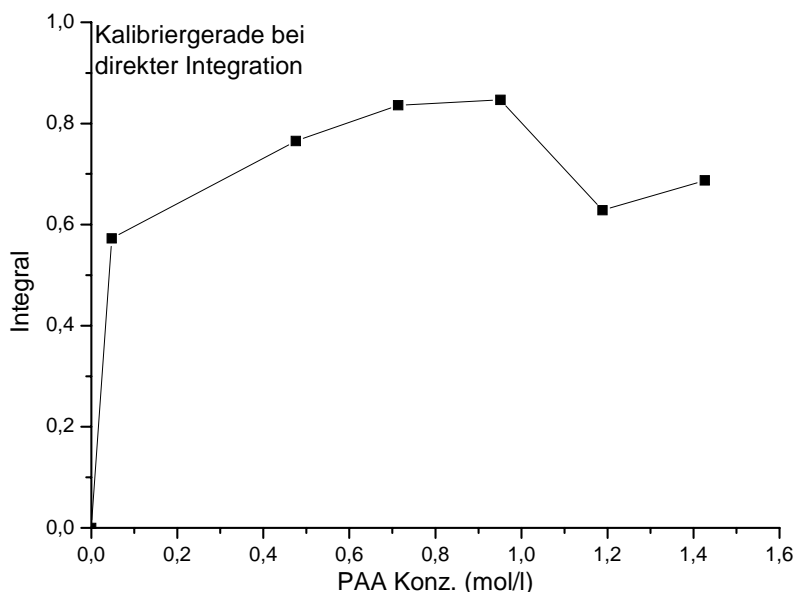


Abbildung 6.21 - Kalibriergerade 32% PAA in 8,75M HAc gegen H₂O

aus den Integralen der IR-Messung der C-O-O-H-Bande (direkte Integration)

IR-Methode - Absorptionsmessung des C-O-O-Peaks bei 1217_v

PAA in 8,75M HAc Probe gegen H₂O; 0,025mm

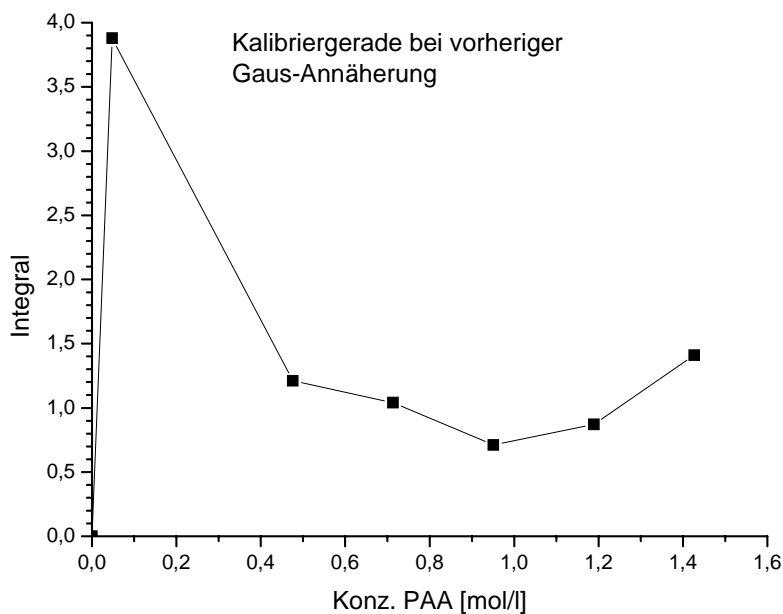


Abbildung 6.22 - Kalibriergerade 32% PAA in 8,75M HAc gegen H₂O aus den Integralen der IR-Messung der C-O-O-H-Bande (Integration der genäherten Gaus-Kurven)

Wie klar zu sehen ist, entspricht das Ergebnis beider Integrationswege nicht annähernd einer Geraden, so daß keine Kalibrierung möglich ist.

Eine Möglichkeit der Lösung dieses Problems besteht im Wechsel des Hintergrunds von H_2O zu 8,75M HAc, um so den $\delta(\text{C-O})$ -Peak der HAc eliminieren zu können. Führt man allerdings eine Transmissionsmessung des 8,75M HAc Hintergrunds durch, so sieht man als erstes, daß die HAc im entscheidenden Bereich zwischen 1500-1000 $\tilde{\nu}$ praktisch keine Transmission aufweist, was die Absorptionsmessungen der Proben stark erschwert.

Hintergrund 8,75M HAc; 0,025mm

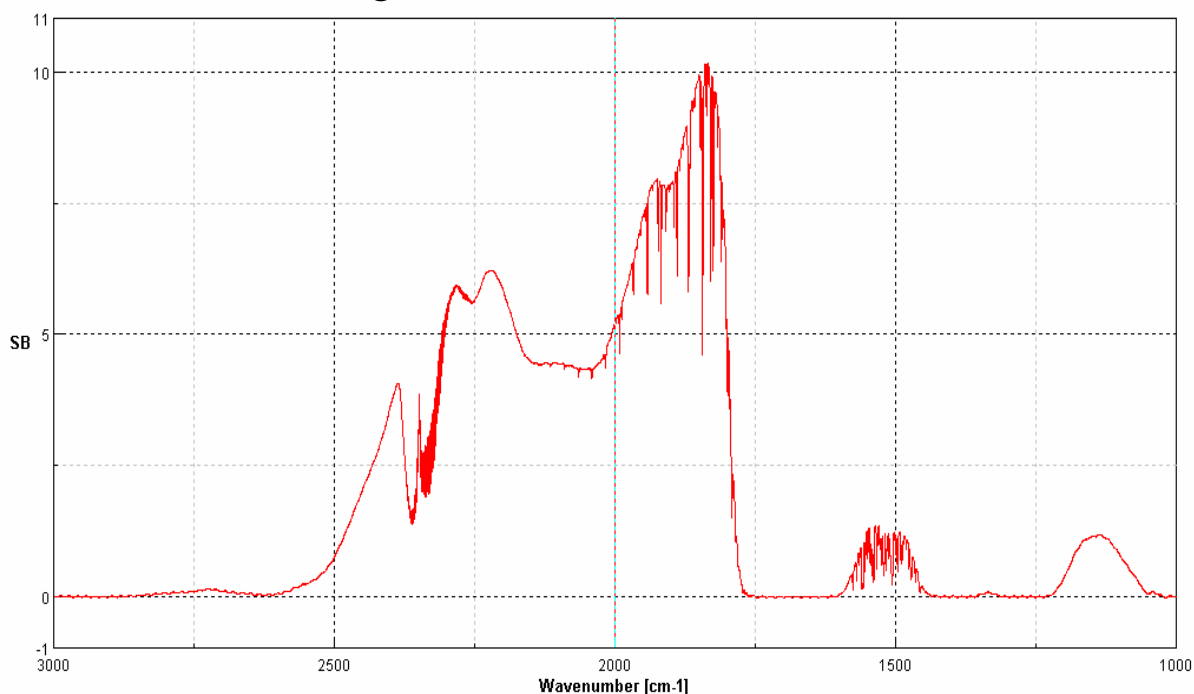


Abbildung 6.23 - Hintergrund 8,75M HAc

Trotzdem gelingt eine Probenmessung der vorherigen Proben in 8,75M HAc gegen 8,75M HAc. Allerdings zeigt sich überhaupt keine Verbesserung, da der $\delta(\text{C-O})$ -Peak der HAc bei 1280 $\tilde{\nu}$ durch den HAc-Hintergrund nicht heraus gerechnet wurde.

Vergleich 32% PAA in 8,75M HAc gegen 8,75M HAc; 0,025mm

32% PAA 10-300µl/ml in 8,75M HAc als Probe

0,04755-1,426 [mol/l] PAA + 8,75 [mol/l] HAc; HAc/PAA=184/1-6/1

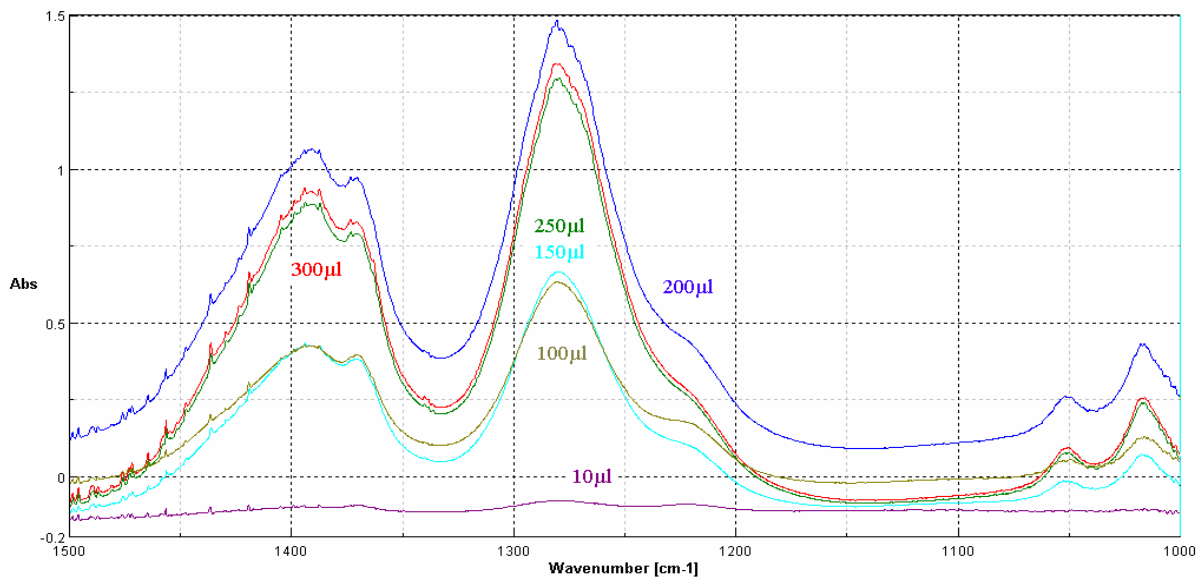


Abbildung 6.24 - Vergleich der IR-Kurven von 32% PAA in 8,75M HAc gegen 8,75M HAc bei unterschiedlichen Konzentrationen

Demnach sehen auch die Integrale der Peaks gegen 8,75M HAc ähnlich schlecht aus wie die gegen H₂O.

Tabelle 6.3 - Integrale der IR-Kalibriergeraden für 32% PAA in 8,75M HAc gegen 8,75M HAc

Konz. PAA $\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$	Integral $\delta(\text{C-O-O})$ direkte Integration	Integral $\delta(\text{C-O-O})$ durch Gaus angenähert
0	0	0
0,048	0,3455	/
0,476	0,8527	0,45
0,713	0,5462	0,13
0,951	0,5535	0,4
1,189	0,4441	0,05
1,427	0,4428	0,04

IR-Methode - Absorptionsmessung des C-O-O-Peaks bei 1217 ν

PAA in 8,75M HAc Probe; unverdünnt gemessen gegen HAc; 0,025mm

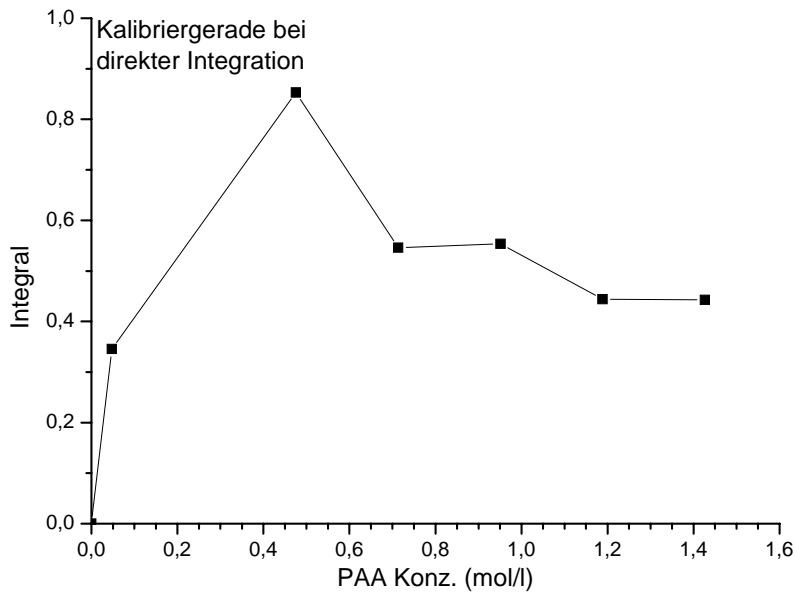


Abbildung 6.25 - Kalibriergerade aus den Integralen der IR-Messung der C-O-O-H-Bande 32% PAA in 8,75M HAc gegen 8,75M HAc (direkte Integration)

IR-Methode - Absorptionsmessung des C-O-O-Peaks bei 1217 ν

PAA in 8,75M HAc Probe; unverdünnt gemessen gegen HAc; 0,025mm

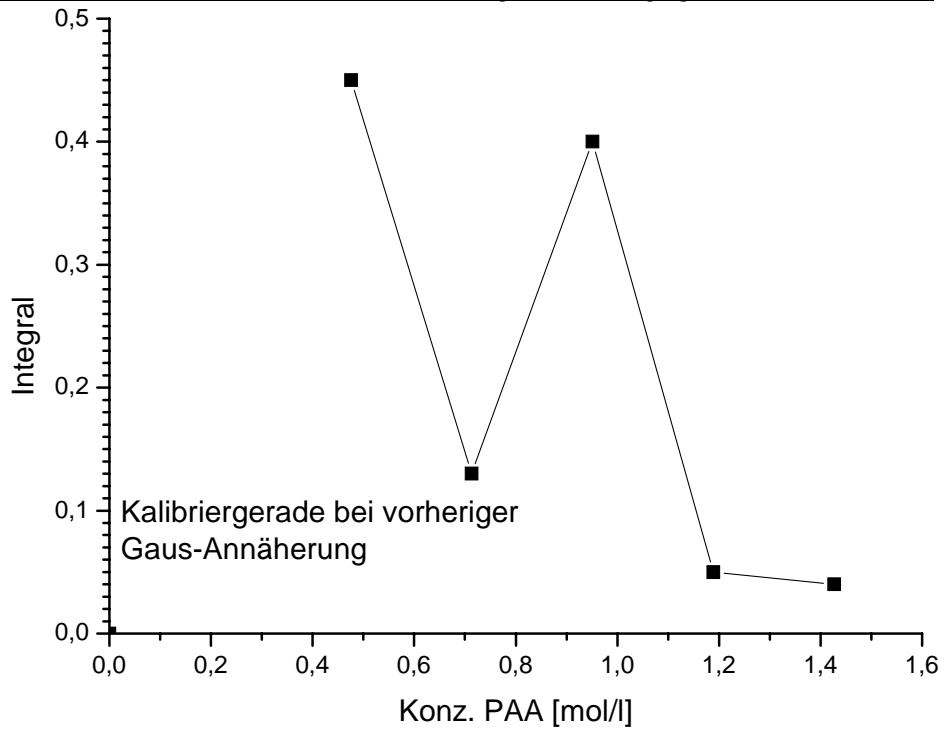


Abbildung 6.26 - Kalibriergerade aus den Integralen der IR-Messung der C-O-O-H-Bande 32% PAA in 8,75M HAc gegen 8,75M HAc (Integration der genäherten Peaks)

Es stellt sich also die Frage, warum der HAc-Peak durch den HAc-Hintergrund nicht herausgerechnet werden konnte. Ein Grund dafür kann im unterschiedlichen Dissoziationsgrad der schwachen Säure HAc liegen, der sich im reinem Zustand von dem in der Probe mit PAA unterscheidet. Dies kann zu einer Verschiebung des Peaks führen.

Um dies zu testen, wird ein Vergleich zwischen reiner HAc, HAc, die mit 37% HCl vollständig protoniert ist, und HAc, die mit 10M NaOH vollständig deprotoniert ist, durchgeführt.

Vergleich HAc pur, protoniert, deprotoniert gegen H₂O; 0,025mm

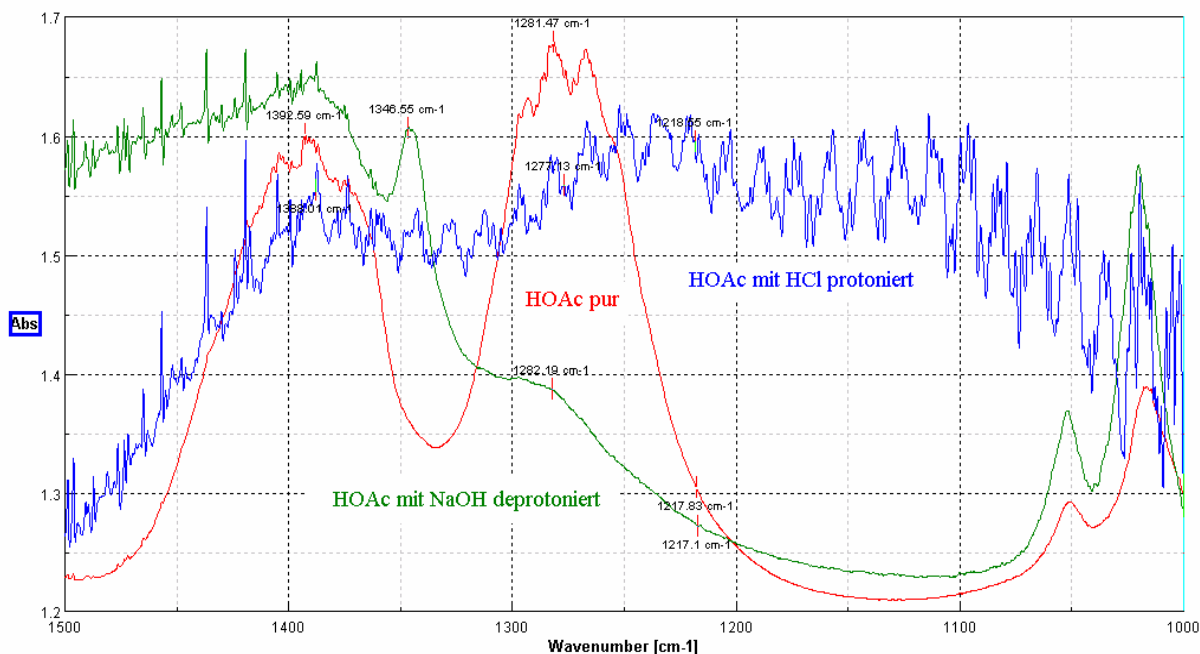


Abbildung 6.27 - Vergleich HAc pur, protoniert, deprotoniert gegen H₂O

Wie man sieht, hat der Dissoziationsgrad einen deutlichen Einfluß auf das Spektrum. Viel entscheidender als die HCl-Kurve (mögliche Überlagerung mit dem HCl-Rotations-Schwingungs-Spektrum in Flüssigkeiten – Spektrum von HCl(g) liegt allerdings außerhalb des Bereichs bei 2600-3100 $\tilde{\nu}$) ist die Kurve mit NaOH. Was daran auffällt ist die Tatsache, daß sich der Peak von 1280 $\tilde{\nu}$ nach 1348 $\tilde{\nu}$ verschoben hat.

Die Deprotonierung führt durch Delokalisierung der negativen Ladung zu einem erhöhten Doppelbindungscharakter in der C-O-Bindung und damit einer erhöhten Kraftkonstante. Dies bewirkt eine Schwingung bei höherer Wellenzahl. Der verbleibende, abgeschwächte Peak bei $1280\tilde{\nu}$ ist wahrscheinlich auf einen Rest nicht deprotonierter HAc zurück zu führen.

Es stellt sich also nun die Frage, wie dieses Ergebnis zum Vorteil genutzt werden kann.

Da HAc mit $pK_S=4,75$ im Vergleich zu PAA mit $pK_S=8,2$ die stärkere Säure ist, ist es möglich, durch eine äquimolare Zugabe von NaOH die HAc vollständig zu deprotonieren, ohne die PAA anzugreifen. Führt man diese Methode bei drei unterschiedlichen Konzentrationen durch, so sieht man, daß der PAA-Peak wieder vom HAc-Peak getrennt ist (Abbildung 6.28).

Bei der praktischen Durchführung der Neutralisation ist allerdings auf die sehr starke Neutralisationswärme zu achten, die bis zum Aufkochen der Lösung, und damit der Zersetzung von PAA führen kann. Auch bei der hier vorgenommenen Neutralisierung im Eisbad erwärmt sich die Lösung deutlich, so daß auch hier der Effekt der thermischen Zersetzung von PAA nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, der natürlich zu Ungenauigkeiten führt.

Vergleich 50µl, 100µl, 200µl 32% PAA in 8,75M HAc in 1,5ml
deprotoniert mit NaOH gegen H₂O; 0,025mm

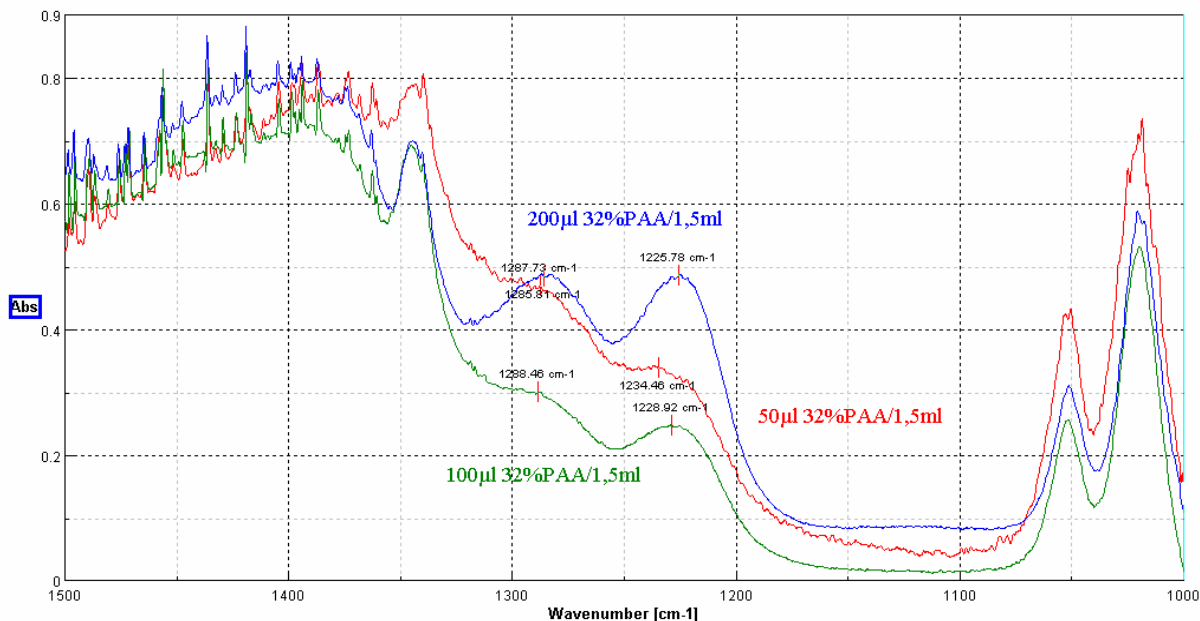


Abbildung 6.28 - Vergleich der IR-Kurven von 32% PAA in 8,75M HAc deprotoniert gegen H₂O bei unterschiedlichen Konzentrationen

Trotzdem scheint eine Integration möglich zu sein. Die daraus entstehende Kalibriergerade ist zusätzlich aufgrund ihrer wenigen Meßpunkte noch ungenau, weist aber eine deutlich positive Tendenz auf.

IR-Methode - Absorptionsmessung des C-O-O-Peaks bei 1217_v
PAA in 8,75M HAc neutralisiert mit NaOH Probe vs. H₂O; 0,025mm

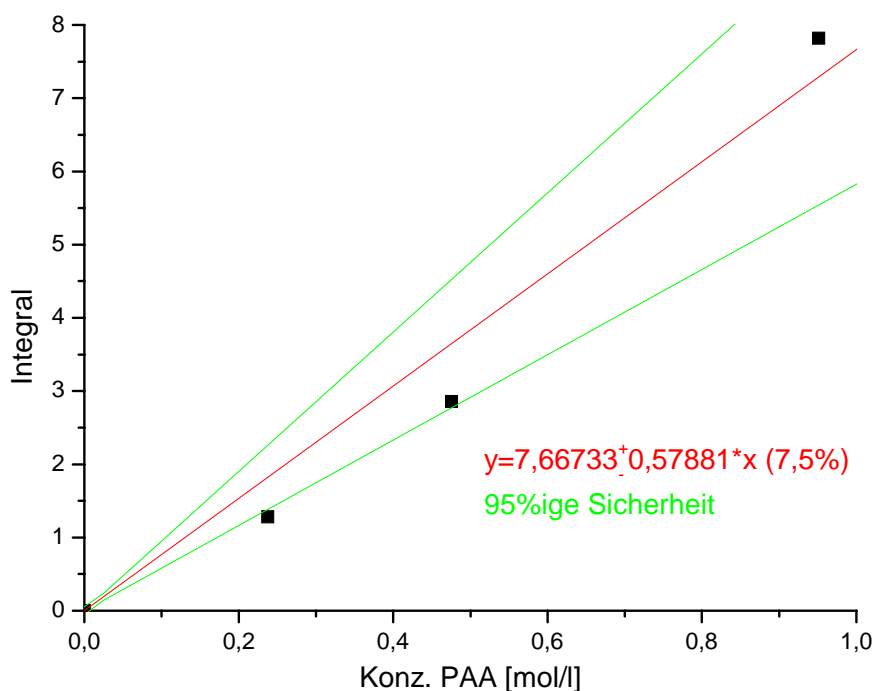


Abbildung 6.29 - Kalibriergerade der neutralisierten Proben

Um diese zu klären, sind weitere Messungen angebracht. Von besonderem Interesse ist die Überprüfung der unteren Detektionsgrenze, ab der die beiden Peaks so sauber getrennt sind, daß die Integration ohne Fehler erfolgen kann. Bei der praktischen Durchführung gilt es, eine bessere Kühlung zu finden, oder die Neutralisation entsprechend langsamer durchzuführen um die thermische Zersetzung sicher auszuschließen.

Das größere und generelle Problem bei dieser Variante ist, daß die NaOH-Menge auf die Konzentration an HAc abgestimmt sein muß um eine Kompensation zu bewirken, die in den normalen Proben allerdings nicht bekannt ist. Hinzu kommt, daß dabei eine Messung direkt in dem späteren Reaktionsgefäß ausscheidet und eine Probe genommen werden muß die entsprechend behandelt wird. Dies führt dazu, daß die IR-Spektroskopie in dieser Variante ihre beiden größten Vorteile, nämlich die Messung direkt in dem Reaktionsgefäß sowie die Online-Messung verliert.

6.3 Titrimetrische Methoden

6.3.1 Oxidimetrie mit Permanganat

Wie in der Theorie zur Oxidimetrie (Kapitel 5.3.1) schon angedeutet wurde, besteht das Hauptproblem in der Frage, ob das Mn^{2+} durch die PAA wieder zu Permanganat oxidiert wird.

Der erste Versuch besteht in einer Bestimmung von H_2O_2 . Dazu wird eine Probe von 333 μl 30% H_2O_2 , entsprechend der Menge in einem ml der Ätzlösung, genommen und wie folgt vorgegangen.

30% H_2O_2 333 μl :

0,00326 mol H_2O_2

auf 250 ml auffüllen

0,00326 mol H_2O_2

25 ml entnehmen

0,000326 mol H_2O_2

Katalase zugeben

$$10 \mu l \text{ Katalase } 192000 \left[\frac{U}{ml} \right] = 1920 \text{ U}; 1 \text{ U} = 1 \left[\frac{\mu mol}{min} \right]; \frac{300 \mu mol}{1920 \frac{\mu mol}{min}} = 10 \text{ s}$$

5 min. warten

2 ml 7 N H_2SO_4 zugeben (pH<2)

mit 0,02 N MnO_4^- titrieren

theoretisch: $0,0001304 \text{ mol MnO}_4^- = 6,52 \text{ ml } 0,02 \text{ N MnO}_4^-$

Tabelle 6.4 – Oxidimetrie mit und ohne Katalase bei H_2O_2

	1. Titr. ml	2. Titr. ml	3. Titr. ml	Mittel ml	Standardabw. ml	%
pH<2						
ohne Katalase	6,61	6,60	6,58	6,60	0,01528	0,23
10 µl Katalase 5 min. warten	0	0	0	0	0	0

Der Versuch zeigt, daß sowohl die Oxidimetrie mit Permanganat wie erwartet funktioniert, als auch daß die Katalase die gewünschte Wirkung auf das H_2O_2 hat.

Der zweite und viel entscheidendere Versuch wird mit 500 µl der gekauften 32% PAA-Lösung durchgeführt. Da die Lösung durch ihren Anteil an HAc sauer ist, wird sie vor Zugabe von Katalase mittels eines pH-Puffers auf pH=7 gebracht, der für die Katalase ideal ist.

32% PAA+3,75% H_2O_2 +40-45% HAc 500 µl:

$2,377383 \cdot 10^{-3} \text{ mol PAA} + 6,22978 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{O}_2 = 3,000361 \cdot 10^{-3} \text{ mol ox. Substanzen} + 6,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}^+$

auf 250 ml auffüllen; 25 ml Probe entnehmen

$2,377383 \cdot 10^{-4} \text{ mol PAA} + 6,22978 \cdot 10^{-5} \text{ mol H}_2\text{O}_2 = 3,000361 \cdot 10^{-3} \text{ mol ox. Substanzen} + 6,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}^+$

pH 7-Phosphatpuffer zugeben

Katalase zugeben

10 µl Katalase 192000 [U/ml] = 1920 U; 1 U=1 [µmol/min]; $\frac{300 \mu\text{mol}}{1920 \frac{\mu\text{mol}}{\text{min}}} = 10 \text{ s}$

5 min. warten

2 ml 7 N H₂SO₄ zugeben (pH<2)

mit 0,02 N MnO₄⁻ titrieren

theoretisch: ohne Katalase: 0,00012mol MnO₄⁻=6ml 0,02N MnO₄⁻

mit Katalase: 0,0000951mol MnO₄⁻=4,75ml

Tabelle 6.5 - Oxidimetrie mit und ohne Katalase bei PAA

	1. Titr ml= $\left[\frac{mol}{l}\right]$	2. Titr ml= $\left[\frac{mol}{l}\right]$	3. Titr ml= $\left[\frac{mol}{l}\right]$	Mittelw. ml= $\left[\frac{mol}{l}\right]$	Standardabw. ml= $\left[\frac{mol}{l}\right]$	%
pH7-Phosphatpuffer; bei pH<2 titriert						
ohne Katalase	0	0	0	0	0	0
10 µl Katalase 5 min. warten	0	0	0	0	0	0

Hier sieht man sowohl ohne Katalase als auch mit Katalase schon beim ersten Tropfen Permanganat eine bleibende Violettfärbung, was zeigt, daß die Bedenken bzgl. PAA als stärkeres Oxidationsmittel im Vergleich zu Permanganat aus der Theorie (Kapitel 5.3.1) leider gerechtfertigt sind. Das Permanganat stellt das schwächere Oxidationsmittel als PAA dar, und ist daher in Gegenwart von PAA nicht in der Lage H₂O₂ zu oxidieren, bzw. das entstandene Mn²⁺ wird sofort wieder durch PAA zu MnO₄⁻ oxidiert. Da es keinen Weg gibt die PAA selektiv zu zersetzen, scheidet die Oxidimetrie als Nachweismethode aus.

6.3.2 Iodometrie mit Katalase^[4]

Wie schon in der Theorie in Kapitel 5.3.2 ausgeführt, gehört die Iodometrie zu den klassischen Methoden der Bestimmung von oxidativen Substanzen. Das Neue an dieser Methode ist der Einsatz des Enzyms Katalase, die in der Lage ist selektiv H₂O₂ zu zersetzen ohne andere Substanzen zu beeinflussen. Hier ist nun zuerst von Interesse, ob dies auch praktisch gelingt. Um dies zu überprüfen, wird zuerst 30% H₂O₂ bestimmt, um die Wirkung der Katalase zu testen.

Es werden 333 µl der 30%igen H₂O₂ $\hat{=}$ $3,26 \cdot 10^{-3}$ mol in einem 250ml Meßkolben mit H₂O auf 250ml aufgefüllt. Zur Titration wird ein Aliquot von 25ml $\hat{=}$ 326 µmol entnommen. Diese Probe wird mit 10 µl der Katalase versetzt um die Zersetzung zu bewirken. Es wird die notwendige theoretische Wartezeit für die Zersetzung der H₂O₂ berechnet:

$$10 \mu\text{l Katalase } 192000 \left[\frac{\text{U}}{\text{ml}} \right] = 1920 \text{ U}; 1 \text{ U} = 1 \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{min}} \right]; \frac{326 \mu\text{mol}}{1920 \frac{\mu\text{mol}}{\text{min}}} = 11 \text{ s.}$$

Zur Sicherheit wird 5 Minuten gewartet. Danach wird die Lösung zur Titration mit 2 ml 7 N H₂SO₄ auf einen pH-Wert < 2 angesäuert. Nun erfolgt die Zugabe von 10 ml einer 0,1M KI-Lsg. Um eine schnelle und quantitative Umsetzung der H₂O₂ zu gewährleisten wird ein Tropfen einer gesättigten (NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O-Lsg. als Katalysator zugegeben. Nun erfolgt die Rücktitration des gebildeten Iods mit einer 0,1 N S₂O₃²⁻-Lsg. bis zur vollständigen Entfärbung. Um die Genauigkeit zu erhöhen ist es möglich einige Tropfen einer gesättigten Stärkelösung zuzugeben, um über den stark farbigen Iod-Stärke-Komplex den Umschlagspunkt genauer bestimmen zu können.

Gemäß der Reaktionsgleichung aus Kapitel 5.3.2 entspricht die eingesetzte Menge an H₂O₂ einem Verbrauch von 6,52 ml der 0,1 N S₂O₃²⁻-Lsg.

Dabei werden pro Probe drei Bestimmungen ohne Katalase und drei Bestimmungen mit Katalase durchgeführt.

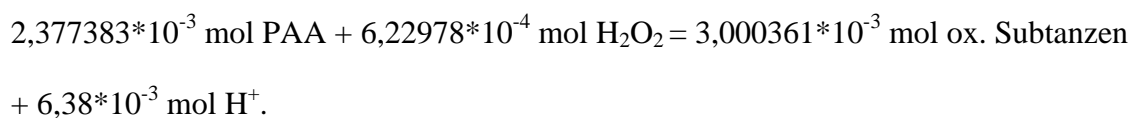
Tabelle 6.6 - Titrationsergebnisse der 30% H₂O₂

	1. Titr. ml	2. Titr. ml	3. Titr. ml	Mittel ml	Standardabw. ml	%	Faktor Ist/Soll
pH<2							
ohne Katalase	6,54	6,48	6,52	6,51	0,03055	0,47	1
10 µl Katalase 5 min. warten	0	0	0	0	0	0	1

Es ist deutlich zu sehen, daß die ermittelten Ergebnisse sehr gut mit den theoretischen Ergebnissen übereinstimmen, und vor allem, daß mit der Katalase kein H₂O₂ mehr nachzuweisen ist.

Der nächste Versuch besteht in der Analyse der gekauften PAA mit 32% PAA $\hat{=}$ 4,755 [mol/l] und 3,75% H₂O₂ $\hat{=}$ 1,25 [mol/l].

Es werden 500µl der gekauften 32%igen PAA-Lösung in einen 250ml Meßzylinder gegeben und mit H₂O aufgefüllt. Gemäß der Spezifikationen der Lösung ergibt sich daraus:



Von dieser Lösung werden 25ml für die Titration entnommen, so das sich eine zu titrierende Menge von:

$2,377383 \cdot 10^{-4} \text{ mol PAA} + 6,22978 \cdot 10^{-5} \text{ mol H}_2\text{O}_2 = 3,000361 \cdot 10^{-4} \text{ mol ox. Substanzen} \\ + 6,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}^+$ ergibt. Dieses Aliquot wird auf pH=7 gebracht, wobei dies einmal durch einen Phosphatpuffer und zum anderen durch 50,5 µl 25%ige NH₃ $\hat{=}$ 6,3832*10⁻⁴ mol NH₃ geschieht. Danach wird zur Zerstörung der H₂O₂ Katalase zugesetzt. Um den Einfluß der Katalasemenge zu testen werden dabei 3 Mengen variiert, nämlich 10 µl, 50 µl und 100 µl. Da, laut Artikel^[4], die Katalase keine Säure verträgt, bzw. deren Selektivität im basischen besser sein soll, werden zusätzlich drei pH-Werte von 7, 10,5 und 12 vor der Zugabe der Katalase eingestellt. Dies geschieht für pH=7 einmal mit einem Phosphatpuffer und zum Anderen durch Neutralisation mit 25%iger NH₃. Für pH=10,5 und 12 wird ebenfalls 25%ige NH₃ verwendet.

Gemäß folgender Betrachtung ergeben sich die theoretisch notwendigen Wartezeiten für die Zerstörung der H_2O_2 :

$$\blacksquare 10 \mu\text{l Katalase } 192000 \left[\frac{\text{U}}{\text{ml}} \right] = 1920 \text{ U}; 1 \text{ U} = 1 \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{min}} \right]; \frac{62,3 \mu\text{mol}}{1920 \frac{\mu\text{mol}}{\text{min}}} = 2 \text{ s}$$

$$\blacksquare 50 \mu\text{l Katalase } 192000 \left[\frac{\text{U}}{\text{ml}} \right] = 9600 \text{ U}; 1 \text{ U} = 1 \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{min}} \right]; \frac{62,3 \mu\text{mol}}{9600 \frac{\mu\text{mol}}{\text{min}}} = 0,4 \text{ s}$$

$$\blacksquare 100 \mu\text{l Katalase } 192000 \left[\frac{\text{U}}{\text{ml}} \right] = 19200 \text{ U}; 1 \text{ U} = 1 \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{min}} \right]; \frac{62,3 \mu\text{mol}}{19200 \frac{\mu\text{mol}}{\text{min}}} = 0,2 \text{ s}$$

Wie im vorherigen Versuch wird 5 Minuten gewartet.

Des weiteren wird wie im ersten Versuch verfahren. Als theoretischer Verbrauch an 0,1N Thiosulfat ergeben sich 6 ml=6 [mol/l] ohne Katalase und 4,75 ml=4,75 [mol/l] mit Katalase.

Tabelle 6.7 - Evaluierung der Titration mit verschiedenen pH-Werten und Menge an Katalase

pH7- Phosphatpuffer bei pH<2 titriert	1. Titr ml	2. Titr ml	3. Titr ml	Mittelw. ml	Stdabw. ml	%	Faktor Ist/Soll
ohne Katalase	7,4	7,38	7,34	7,37	0,03	0,41	1,23
10 µl Katalase 5 min. warten	5,62	5,7	5,72	5,68	0,05	0,93	1,19
50 µl Katalase 5 min. warten	5,56	5,69	5,62	5,62	0,07	1,16	1,18
100 µl 5min.	5,62	5,69	5,66	5,66	0,04	0,62	1,19
mit NH ₃ neutralisiert bei pH<2 titriert							
ohne Katalase	6,92	6,91	6,95	6,93	0,02	0,30	1,15
10 µl Katalase 5 min. warten	5,52	5,62	5,55	5,56	0,05	0,92	1,17
50 µl Katalase 5 min. warten	5,44	5,50	5,49	5,48	0,03	0,59	1,15
100 µl Katalase 5 min. warten	5,58	5,50	5,60	5,56	0,05	0,95	1,17
mit NH ₃ auf pH=10,5 bei pH<2 titriert							
ohne Katalase	7,01	7,09	7,2	7,1	0,10	1,34	1,18
10 µl Katalase 5 min. warten	5,06	5,22	5,02	5,1	0,11	2,08	1,07
mit NH ₃ auf pH=12 bei pH<2 titriert							
ohne Katalase	7,15	7,25	7,26	7,22	0,06	0,84	1,20
10 µl Katalase 5 min. warten	6,03	5,75	5,76	5,85	0,16	2,72	1,23
100 µl Katalase 5 min. warten	5,7	5,64	5,72	5,69	0,04	0,73	1,20

Betrachtet man sich die Werte, sowie die folgende Grafik daraus, so fällt auf, daß die Werte systematisch zu hoch liegen, sowohl ohne Katalase, als auch mit Katalase.

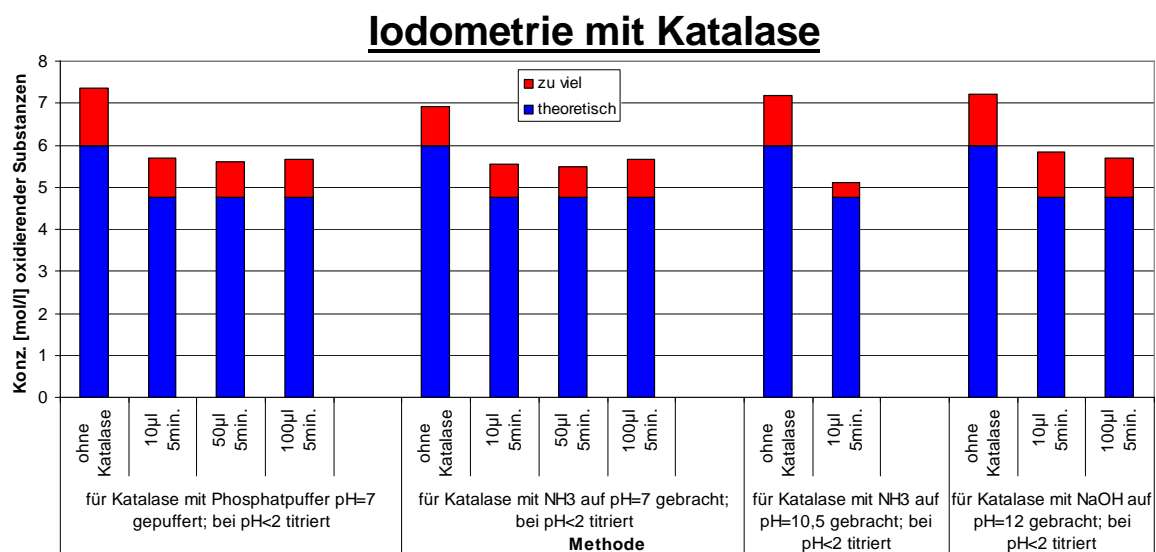


Abbildung 6.30 - Einflüsse der Art des Puffers und der Katalasemenge auf die iodometrische Titration 4,76M PAA + 1,25M H₂O₂

Ein zu hoher Wert mit Katalase würde auf einen erhöhten PAA-Gehalt als den angegebenen schließen lassen. Um diese Werte statistisch abzusichern, werden vier Proben über drei Tage hinweg angesetzt und jede dieser Proben viermal ohne Katalase und viermal mit Katalase bestimmt.

Tabelle 6.8 - Statistische Absicherung der Iodometrie mit Katalase

	1. Probennahme				2. Probennahme			
	1. Titr. ml	2. Titr. ml	3. Titr. ml	4. Titr. ml	5. Titr. ml	6. Titr. ml	7. Titr. ml	8. Titr. ml
ohne Katalase	6,91	6,84	6,98	6,98	6,92	6,9	6,91	6,85
10 µl Katalase 2 min. warten	5,26	5,52	5,46	5,44	5,33	5,38	5,4	5,4

	3. Probennahme				4. Probennahme			
	9. Titr. ml	10. Titr. ml	11. Titr. ml	12. Titr. ml	13. Titr. ml	14. Titr. ml	15. Titr. ml	16. Titr. ml
ohne Katalase	6,78	7,08	7,03	7,09	6,94	6,86	6,91	6,92
10 µl Katalase; 2 min. warten	5,53	5,58	5,63	5,57	5,52	5,38	5,32	5,40

<[ox. Substanz.]> 6,93 [mol/l] \pm 0,08 [mol/l] (1,22%)
<[PAA]> 5,45 [mol/l] \pm 0,10 [mol/l] (1,92%)
<[H ₂ O ₂]> 1,49 [mol/l] \pm 0,10 [mol/l] (6,80%)

<Faktor ox. Substanz.> 1,16 \pm 0,01 (1,22%)
<Faktor PAA> 1,14 \pm 0,02 (1,92%)
<Faktor H ₂ O ₂ > 1,19 \pm 0,08 (6,80%)

Statistische Absicherung [ox. Substanzen]; [PAA]; [H₂O₂]

32% PAA + 3,75% H₂O₂ 500µl Probe/250ml; 25ml Aliquot zur Titration; Phosphatpuffer; 10µl Katalase 2min.

6 [mol/l] ox. Substanzen; 4,76 [mol/l] PAA; 1,25 [mol/l] H₂O₂

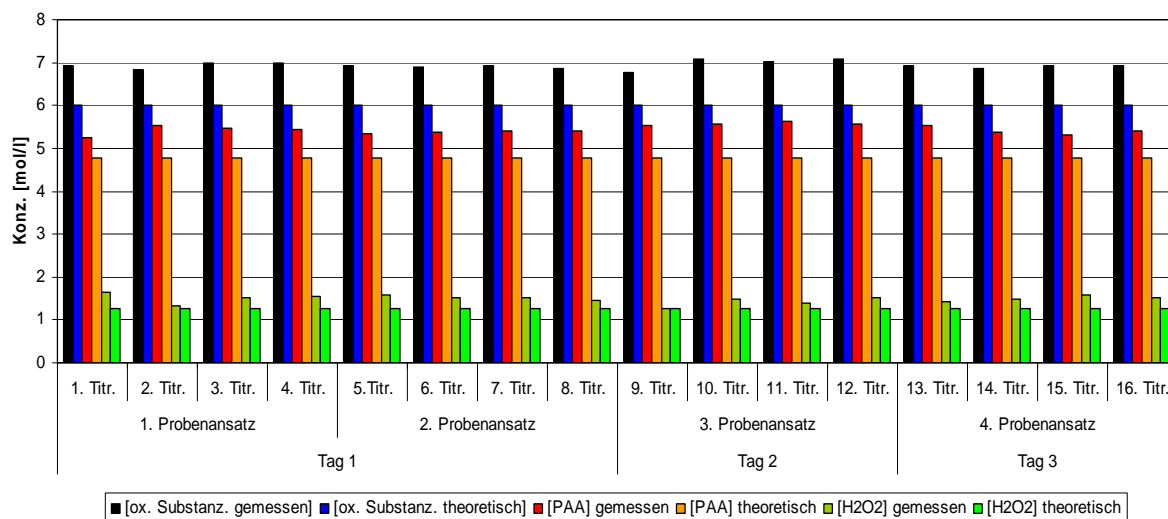


Abbildung 6.31 - Statistik zur Iodometrie 6M oxidierende Substanzen; 4,76M PAA; 1,25M H₂O₂

Statistische Absicherung [ox. Substanzen]; [PAA]; [H₂O₂]

32% PAA + 3,75% H₂O₂ 500µl Probe/250ml; 25ml Aliquot zur Titration; Phosphatpuffer; 10µl Katalase 2min.

6 [mol/l] ox. Substanzen; 4,76 [mol/l] PAA; 1,25 [mol/l] H₂O₂

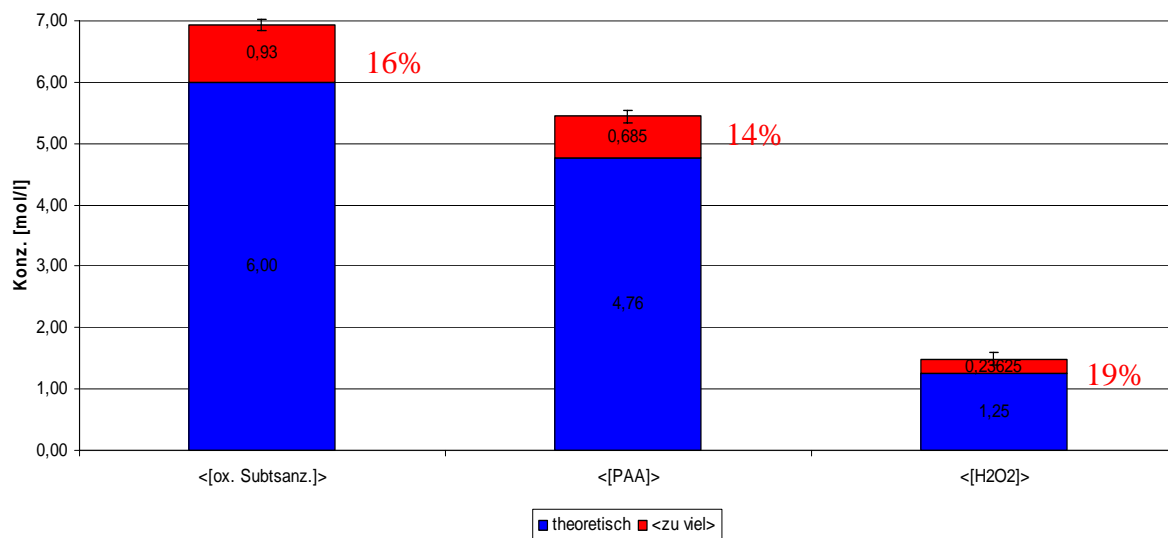


Abbildung 6.32 - Mittelwerte der Statistik für 6M oxidierenden Substanzen; 4,76M PAA; 1,25M H₂O₂

Wie Tabelle 6.8 und die daraus resultierende Grafik (Abbildung 6.31) zeigen, besteht ein systematischer Fehler, sowohl bei der PAA als auch bei H_2O_2 , der sich natürlich entsprechend auf die Summe aller oxidierenden Substanzen auswirkt. Die Mittelwerte sind in Abbildung 6.32 und Tabelle 6.8 wiedergegeben. Der Grund für diesen systematischen Fehler konnte bisher nicht ermittelt werden, könnte aber entweder an einer ungenauen Lösung liegen, oder an möglichen Stabilisatoren in der gekauften 32% PAA-Lösung, die die Titration beeinflussen. Wie sich später bei der Gleichgewichtsbestimmung (Kapitel 8) realer Proben der Ätzlösung zeigen wird, besteht bei diesen eine gute Übereinstimmung zwischen der ABTS-Methode (Kapitel 5.4.1) und der iodometrischen Titration, und das ohne Verwendung eines Korrekturfaktors. Die Gründe dafür sind leider auch nicht geklärt, deuten dann aber eher auf eine Beeinflussung der Titration durch Stabilisatoren hin. Da ja auch die Kalibrierung der ABTS-Methode mit der gekauften 32% PAA vorgenommen wird.

Als positives Ergebnis ist zu sehen, daß die Katalasemenge keinen Einfluß hat, und somit die geringste Menge von 10 µl bei einer Reaktionszeit von 5 min. mehr als ausreichend ist. Hinzu kommt noch, daß der pH-Wert oberhalb von pH=7 keinen Einfluß aufweist, so daß als Standardbedingungen ein Phosphatpuffer mit pH=7 verwendet wird. Somit sieht die zusammenfassende Vorgehensweise für die Probenanalyse wie folgt aus:

1 ml Probe auf 250 ml verdünnen; 25ml Aliquot entnehmen

mit Phosphatpuffer (ca. 5 ml) auf pH=7 bringen (für Gesamtbestimmung weglassen)

10 µl Katalase 192000 [U/ml] zur Entfernung von H_2O_2 zusetzen (ggf. weglassen)

5 min. warten; mit 2 ml/4 ml 7 N H_2SO_4 (ohne Puffer/mit Puffer) auf pH<2 ansäuern

10 ml 0,1 M KI-Lsg. 1 Tropfen gesättigte $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ -Lsg. zugeben

mit 0,1 N Thiosulfat-Maßlösung titrieren.

$$\boxed{ox. Subst. \left[\frac{mol}{l} \right] = \frac{0,1 N S_2O_3^{2-} [ml Verbrauch]}{2}}$$

6.4 UV-Vis-Photometrie – ABTS-Methode^[5]

Da, wie schon in der Theorie (Kapitel 5.4.1) angesprochen, der Farbstoffnachweis mittels ABTS sehr empfindlich ist und sich der nachweisbare Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ [mol/l] befindet, ist der erste Schritt die Etablierung einer geeigneten Verdünnungsmethode. Zu diesem Zweck muß man zuerst den erwarteten maximalen Konzentrationsbereich an PAA bestimmen. Da die Lösung zwar 8,75 [mol/l] HAc enthält, allerdings nur 3,3 [mol/l] H_2O_2 , ist die maximal erreichbare Konzentration bei der Umsetzung des gesamten H_2O_2 's zu PAA 3,3 [mol/l]. Um nun in den bestimmbaren Bereich zu kommen, muß eine Verdünnung um den Faktor 10^5 erfolgen, so daß sich ein theoretisches Maximum von $3,3 \cdot 10^{-5}$ [mol/l] ergibt. Dies liegt im oberen Drittel des Nachweisbereichs und ermöglicht damit nach unten hin eine Detektion bis zu 0,1 [mol/l] als Ausgangskonzentration und läßt nach oben hin einen ausreichenden Spielraum. Um nun diese Gesamtverdünnung zu erreichen ist eine Verdünnungsreihe notwendig, bei der berücksichtigt werden muß, daß so wenige Verdünnungsschritte wie möglich durchgeführt werden, dabei aber die mögliche Maximalmenge der verwendeten Eppendorf-Pipetten ausgenutzt wird. Berücksichtigt man beides, so ergibt sich eine Verdünnungsreihe von:

100 µl Probe auf 1 ml => 10^{-1}

davon 10 µl auf 1 ml => 10^{-3}

davon 10 µl auf 1 ml => 10^{-5}

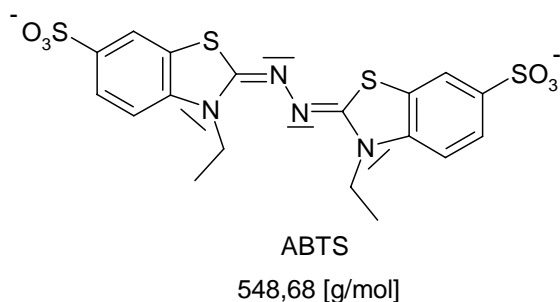
Für die Nachweisreaktion müssen nun zwei Lösungen angesetzt werden:

$$\text{KI-Lösung } 0,00012 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] = 0,02 \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] :$$

$$\text{KI} = 166 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$$

0,005g KI in 250 ml H₂O

$$\text{ABTS-Lösung } 0,000911277 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] = 0,5 \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] :$$



125mg ABTS in 250ml H₂O

Die ABTS-Lösung muß wegen ihrer Licht- und besonders Luftempfindlichkeit bei längerer Verwendung über Tage hinweg unter Schutzgas im Dunkeln gelagert werden.

Zu einem ml der verdünnten Probenlösung werden nun 333 µl 0,12 mM KI-Lsg., als Katalysator und Stabilisierung für die Farbentwicklung gegeben, und 267 µl ABTS-Lösung.

Der erste Test besteht nun darin herauszufinden, wie lange man warten muß, bis die Farbentwicklung vollständig abgeschlossen ist. Zu diesem Zweck werden mit der gekauften 32% PAA drei Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen über den ganzen zu erwartenden Bereich angesetzt:

$$3,3285 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{ PAA; } 0,4755 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{ PAA; } 0,04755 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \text{ PAA.}$$

Diese werden gegen H₂O als Referenz gemessen, wobei die Extinktion direkt nach der Zugabe der ABTS-Lösung im Abstand von einer Minute gemessen wird.

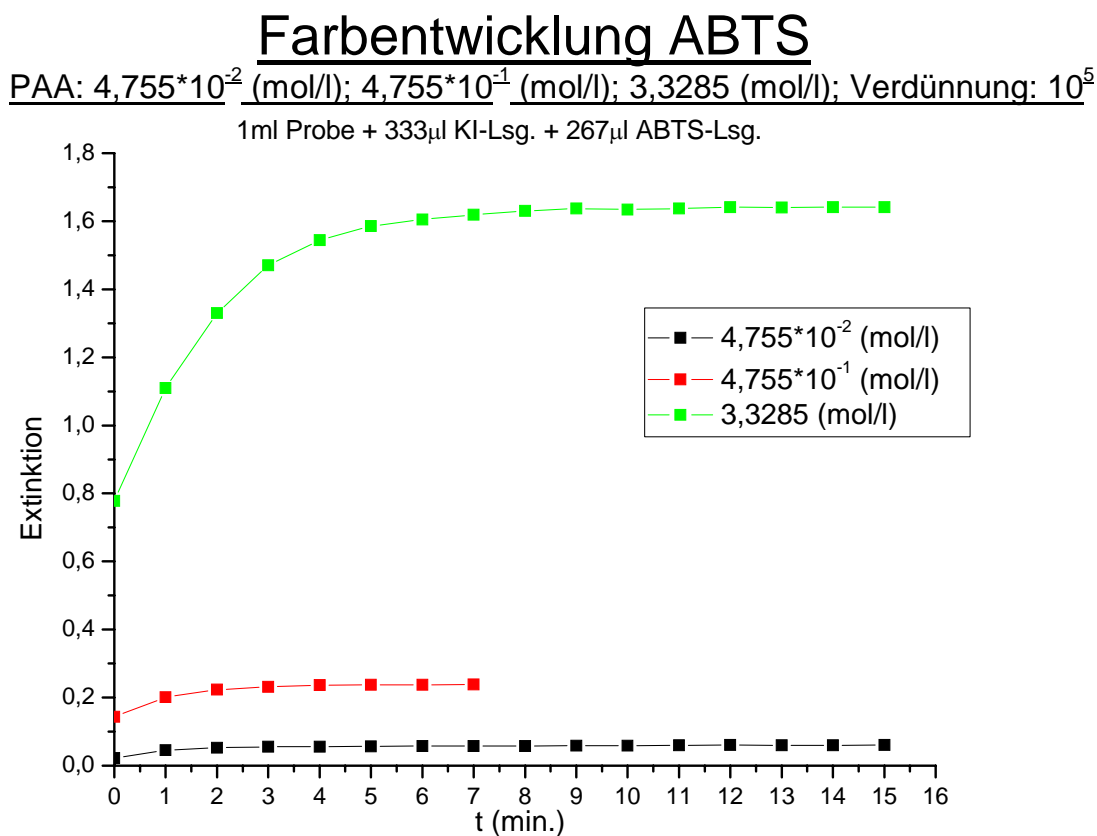


Abbildung 6.33 - Farbentwicklung der ABTS-Lösung

Man sieht deutlich, daß die Dauer der Farbentwicklung von der Konzentration abhängig ist und mit zunehmender Konzentration länger wird. Um auf Nummer sicher zu gehen, empfiehlt sich eine Wartezeit von 10 Minuten. Ist die Farbe erst einmal stabil, macht ihr in einem begrenzten Zeitraum von mindestens 20 Minuten der Luftsauerstoff nicht merklich etwas aus. Bei längerer Lagerung der ABTS-Lösung ohne Schutzgas gelingt es dem Sauerstoff allerdings doch das ABTS langsam zu oxidieren. Zur Sicherheit sollte nach der Zugabe der ABTS-Lsg. bis zur Messung die Reaktion an einem abgedunkelten Ort stattfinden. Die Verwendung eines verschließbaren Gefäßes wie eines Eppendorf-Caps in möglichst kleiner Größe verringert die Gefahr durch Luftoxidation. Schutzgas, oder gar die Entgasung des Wassers hat sich für diesen Zeitraum als unnötig erwiesen.

Nachdem die Frage der Dauer der Farbentwicklung beantwortet ist, gilt es nun festzustellen, ob die Extinktion linear zur Konzentration ist. Dazu werden über den gesamten Konzentrationsbereich acht Proben angesetzt, die nach der Verdünnungsreihe gegen eine Blindprobe von H₂O gemessen werden.

Tabelle 6.9 - Probenkonzentrationen für PAA-Kalibriergerade

µl PAA 32% pro ml	Ausgangskonz. $\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$	Verdünnung	Konzentration $\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ nach Verdünnung
10	$4,76 \cdot 10^{-2}$	$1/10^5$	$4,76 \cdot 10^{-7}$
100	$4,76 \cdot 10^{-1}$	$1/10^5$	$4,76 \cdot 10^{-6}$
200	$9,51 \cdot 10^{-1}$	$1/10^5$	$9,51 \cdot 10^{-6}$
300	1,43	$1/10^5$	$1,43 \cdot 10^{-5}$
400	1,90	$1/10^5$	$1,90 \cdot 10^{-5}$
500	2,38	$1/10^5$	$2,38 \cdot 10^{-5}$
600	2,85	$1/10^5$	$2,85 \cdot 10^{-5}$
700	3,33	$1/10^5$	$3,33 \cdot 10^{-5}$

Die ganze Vorgehensweise, inklusive Ansatz und Verdünnungsreihe wird dreimal durchgeführt, um sowohl die Fehler in der Messung als auch die Fehler im Ansatz sowie in der Verdünnungsreihe, zu dokumentieren. Von diesen genannten Fehlern dürften die Fehler in der Verdünnungsreihe die größten sein.

ABTS-Messung nur PAA Mittelwerte über 3 Verdünnungsreihen

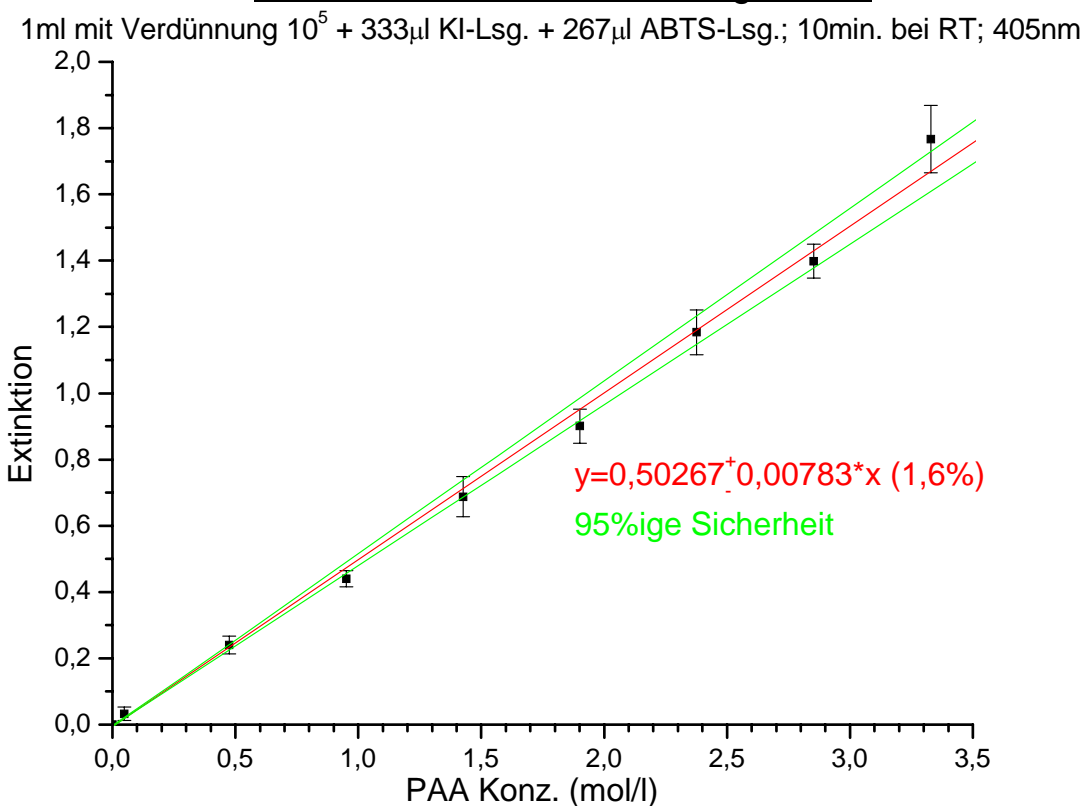


Abbildung 6.34 - Kalibriergerade für ABTS-Methode

Wie in der Grafik zu sehen ist, ist das Ergebnis eine Kalibriergerade mit nur geringer Abweichung, d.h. es existiert ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration.

Der zweite Schritt besteht in der Untersuchung der Einflüsse auf den ABTS-Nachweis durch andere Komponenten der Lösung.

Dazu werden jeweils Proben der selben Konzentrationen an PAA hergestellt und einzeln einmal mit 30% H_2O_2 , mit 100% HAc und mit 50% HF versetzt, wie diese in der eigentlichen Lösung vorkommen.

Einfluß von H₂O₂:

Tabelle 6.10 – Proben für die Überprüfung auf den Einfluß von H₂O₂

µl PAA 32% pro ml	Ausgangskonz. $\left[\frac{mol}{l} \right]$	30% H ₂ O ₂ $\left[\frac{\mu l}{ml} \right]$
10	4,76*10 ⁻²	333
100	4,76*10 ⁻¹	333
200	9,51*10 ⁻¹	333
300	1,43	333
400	1,90	333
500	2,38	333
600	2,85	333

Einfluß von HAc:

Tabelle 6.11 - Proben für die Überprüfung auf den Einfluß von HAc

µl PAA 32% pro ml	Ausgangskonz. $\left[\frac{mol}{l} \right]$	100% HAc $\left[\frac{\mu l}{ml} \right]$
10	4,76*10 ⁻²	500
100	4,76*10 ⁻¹	500
200	9,51*10 ⁻¹	500
300	1,43	500
400	1,90	500
500	2,38	500

Einfluß von HF:

Tabelle 6.12 - Proben für die Überprüfung auf den Einfluß von HF

µl PAA 32% pro ml	Ausgangskonz. $\left[\frac{mol}{l} \right]$	50% HF $\left[\frac{\mu l}{ml} \right]$
10	$4,76 \cdot 10^{-2}$	167
100	$4,76 \cdot 10^{-1}$	167
200	$9,51 \cdot 10^{-1}$	167
300	1,43	167
400	1,90	167
500	2,38	167
600	2,85	167

Besonders von Bedeutung ist der Einfluß von H₂O₂ als ebenfalls stark oxidatives Reagenz, das möglicher Weise ABTS oxidieren könnte.

ABTS-Messungen - Einflüsse auf den Nachweis Vergleich der linearen Regressionen über die Mittelwerte

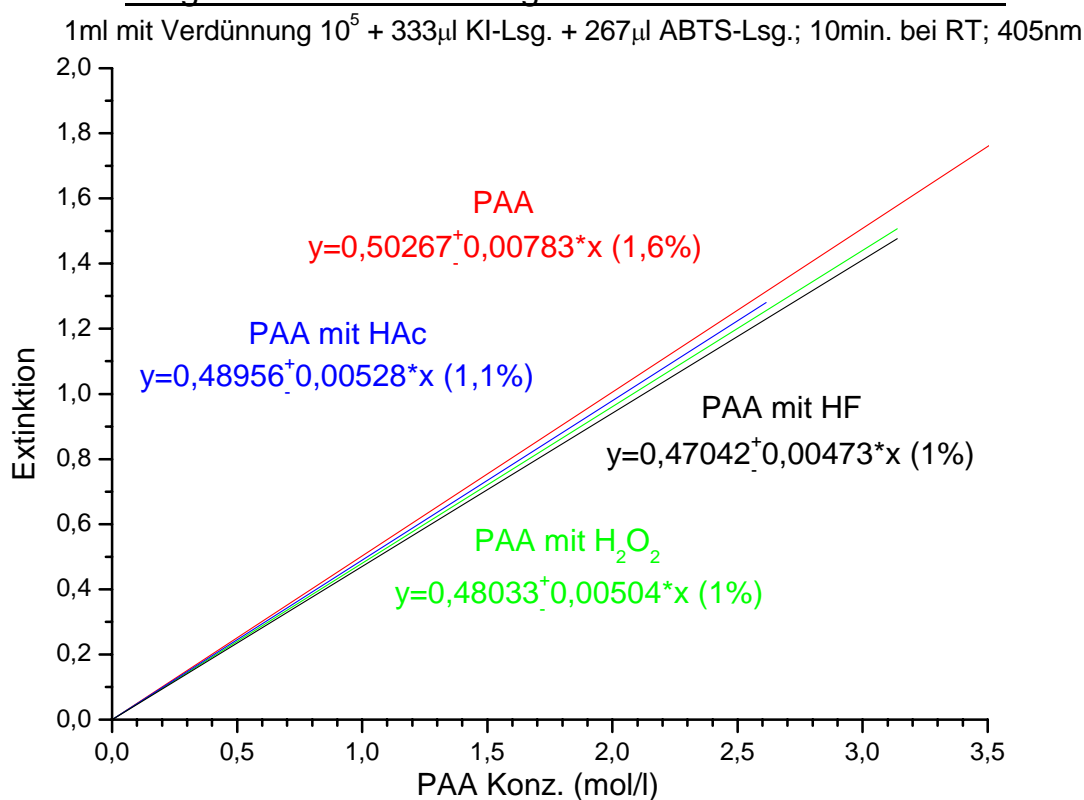


Abbildung 6.35 - Einflüsse der Mischungskomponenten der Ätzlösung auf den Nachweis

Beim Vergleich der Kalibriergeraden mit verschiedenen Zusätzen, zeigt sich, daß keine der Substanzen, auch nicht H₂O₂, den PAA-Nachweis beeinflusst.

Somit ist die UV-Vis-Photometrie mit ABTS als Nachweisreagenz gut geeignet. Hinzu kommt noch, daß eine Messung von der Probenahme bis zur Messung nur etwa 20 Minuten dauert. Damit eignet sich die ABTS-Methode für später folgende Kinetikmessungen der Ätzlösung.

7 Kinetik der in situ-Bildung von Peressigsäure

Da die aktive Ätzspezies PAA nicht direkt zugegeben wird, sondern erst durch eine in situ-Reaktion gebildet, ist es von großem Interesse, die Kinetik dieser Bildung sowie die Lage des Gleichgewichts zu kennen. Ferner ist von Interesse, wie man die Bildung beschleunigen und das Gleichgewicht zu Gunsten der PAA verschieben kann. Die Variation erfolgt immer bei der HF, um das Verhältnis von H_2O_2 zu HAc nicht zu beeinflussen, da wie in der Einleitung beschrieben, das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$ von 2/3 optimale Ätzergebnisse liefert. Die Variationen sind so gewählt, daß ein möglichst großer Effekt erzielt wird und gleichzeitig die Konzentration von H_2O_2 und HAc nicht beeinflußt wird, d.h. alle anderen Reagenzien dürfen zusammen nur einen Volumenanteil ausmachen. Die Bestimmung der Kinetik erfolgt mittels ABTS-Methode (Kapitel 5.4.1/6.4), die Gleichgewichtsbestimmung wird sowohl mit der ABTS-Methode als auch mit der iodometrischen Titration mit Katalase (Kapitel 5.3.2/6.3.2) durchgeführt, um eine Möglichkeit zu haben, beide Methoden miteinander zu vergleichen. Es werden jeweils drei Proben in verschraubbaren Polypropylengefäßen angesetzt, die nur zur Probennahme geöffnet werden.

7.1 Einfluß von H₂O

Aufgrund der Reaktionsgleichung (siehe Abbildung 2.5) bei der neben PAA auch H₂O gebildet wird, besteht der naheliegende Variationsschritt in einer Variation des Wasseranteils der Ätzlösung. Diese Variation geschieht in zwei Stufen, wobei HF einmal zu 50% durch H₂O und dann zu 100% durch H₂O ersetzt wird. Zum Vergleich wird die Original-Lösung ohne Zusatz von H₂O gemessen. Die Probenmenge für die Kinetik-Messungen mit der ABTS-Methode sind 100 µl. Die ABTS-Messungen erfolgen anfangs alle 30 Minuten, wobei nach zwei Stunden das Intervall auf eine Stunde erhöht wird.

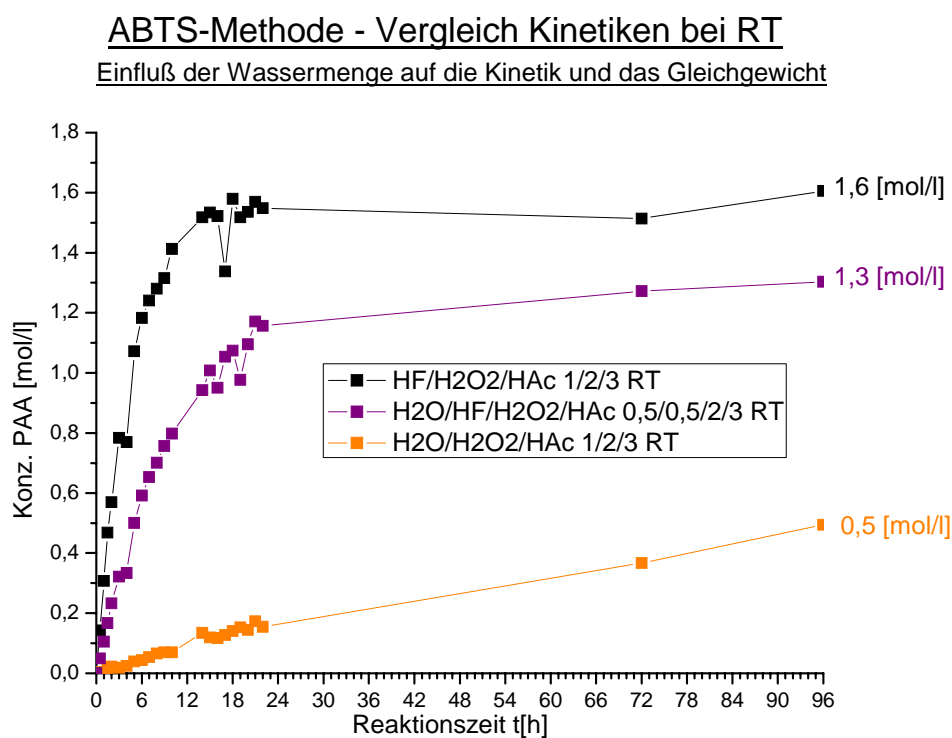


Abbildung 7.1 – Einfluß von H₂O auf die Kinetik

Wie in der grafischen Aufbereitung der Meßergebnisse zu sehen ist, verläuft die Kinetik erwartungsgemäß. Es ist klar zu erkennen, daß die Wassermenge nicht nur einen starken Einfluß auf die Gleichgewichtslage, sondern auch auf die Kinetik ausübt. Je geringer der Wasseranteil, desto schneller und desto mehr wird PAA gebildet. Demnach sollte die Zugabe eines wasserentziehenden Mittels eine Beschleunigung der Kinetik hervorrufen.

7.2 Einfluß von Säuren

Da die Kinetik und das Gleichgewicht, wie oben gezeigt, stark vom Wassergehalt der Lösung abhängig sind, besteht der nächste Schritt nun in der Zugabe von H_2SO_4 als stark wasserziehendes Mittel. Dabei wird die 50% HF im gleichen Volumenanteil durch 96% H_2SO_4 ersetzt, was natürlich die H^+ -Konzentration stark verändert. Die ABTS-Messungen erfolgen anfangs alle 30 Minuten, wobei nach zwei Stunden das Intervall auf eine Stunde erhöht wird.

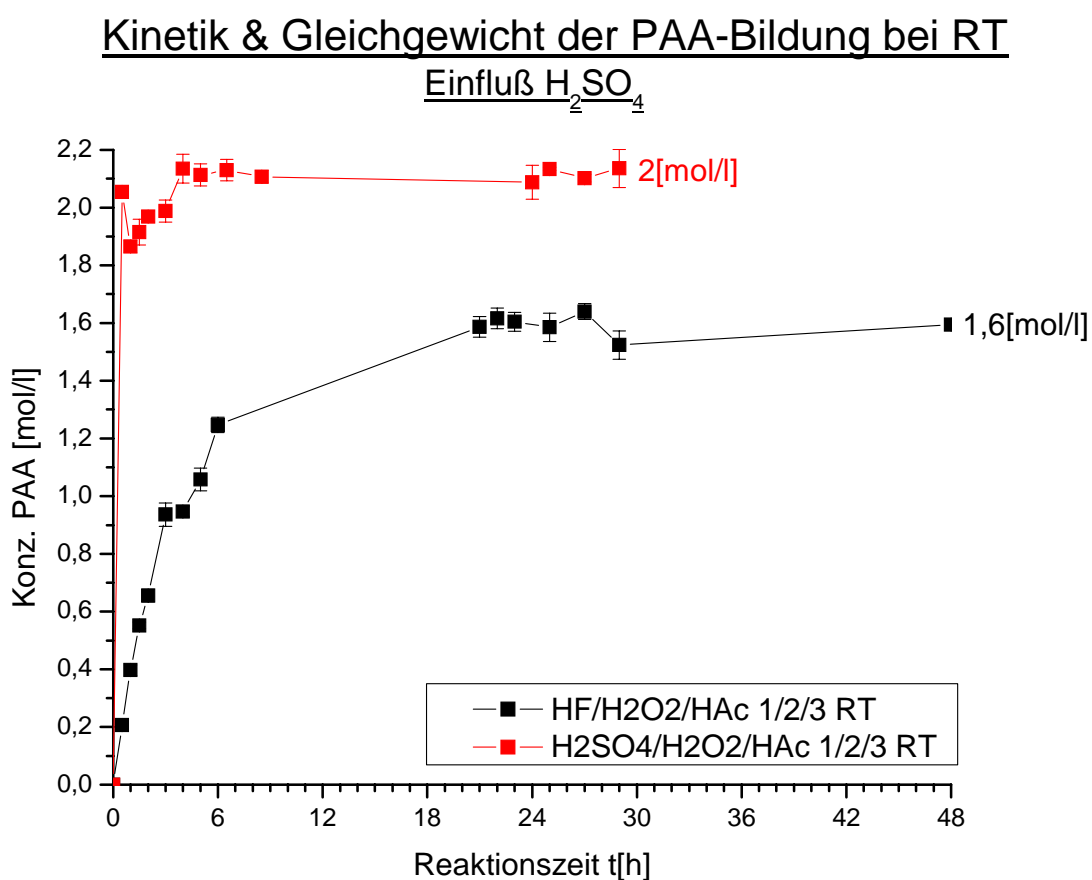


Abbildung 7.2 - Einfluß von H_2SO_4 auf die Kinetik und das Gleichgewicht

Das Ergebnis dieses Experiments ist eine klare und extrem starke Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit von 20 Stunden bis zum Gleichgewicht hin zu drei Stunden, und eine deutliche Verschiebung des Gleichgewichts von 1,6 [mol/l] zu 2 [mol/l]. Was dabei auffällt, ist eine anfängliche Überreaktion in der Lösung.

Ein Grund dafür kann die Verdünnungsenthalpie bei der H_2SO_4 -Zugabe sein, die zu einer deutlichen Erwärmung der Lösung führt. Dieser Faktor soll bei der Überprüfung der Temperaturabhängigkeit (Kapitel 7.3) mit untersucht werden.

Neben der wasserentziehenden Eigenschaft weist die H_2SO_4 noch andere Eigenschaften auf, die den Effekt bewirken können. Dies sind:

- starke Säure
- mögliche Bildung der Caro'schen Säure als Katalysator
- eventuelle Verunreinigungen durch Metalle, besonders Fe und Cu die die Aktivierung von H_2O_2 bewirken

Um diese Effekte zu untersuchen, wird einmal HF ohne Ersatz ganz weggelassen und es werden 37% HCl und 85% H_3PO_4 zum Vergleich eingesetzt.

ABTS-Methode - Kinetiken bei RT

Einfluß der Säure auf die Kinetik und das Gleichgewicht

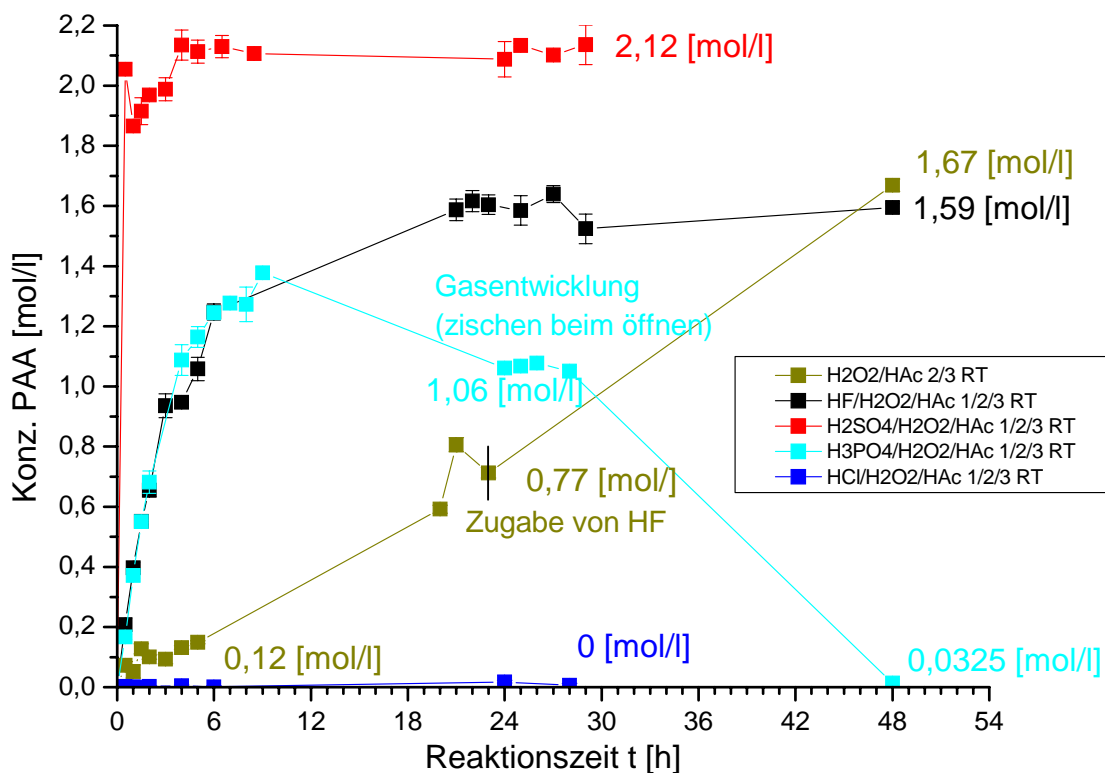


Abbildung 7.3 - Einfluß von Säuren auf die Kinetik

Der Vergleich zeigt, daß H₃PO₄ (pK_S=2,1; 7,21; 12,32) als ebenfalls stärkere Säure im Vergleich zu HAc, allerdings mit nur geringen wasserziehenden Eigenschaften, keinen Einfluß auf die Kinetik hat, es allerdings ab einer Reaktionszeit von acht Stunden und einem gewissen Maximalwert von ca. 1,4 [mol/l] an PAA zu einer Zersetzungsreaktion mit deutlicher Gasentwicklung beim Öffnen des Gefäßes kommt. Ein Grund dafür ist in der allgemeinen erhöhten Verunreinigung der H₃PO₄ mit Fe zu sehen (Fe als Katalysator für die H₂O₂-Zersetzung), die für diese eher „dreckige“ Säure nahezu unvermeidbar ist.

Um den Einfluß der Säurestärke beurteilen zu können, muß man sich zusätzlich die Reaktion ohne Zusatz einer anderen Säure als HAc ansehen, also H₂O₂/HAc 2/3. Diese Reaktion verläuft im Vergleich sehr langsam und weist auch eine andere Gleichgewichtslage auf.

Erst nach Zugabe von HF verschiebt sich das Gleichgewicht weiter. Aus diesen beiden Befunden kann man schließen, daß die Säurestärke eine Rolle spielt, wobei nur sichergestellt sein muß, daß die andere Säure stärker ist als HAc und somit deren Dissoziationsgrad zurückdrängt. Dies ist bei HF mit $pK_S(\text{HF})=3,14$ gegenüber HAc mit $pK_S(\text{HAc})=4,75$ gegeben.

Die Lösung mit HCl weist schon beim ersten Öffnen nach 30 Minuten eine extreme Gasentwicklung auf und von Anfang an ist keine PAA nachweisbar. Der Grund dafür liegt in der Anwesenheit von H_2O_2 als starkem Oxidationsmittel ($E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0=1,78\text{V}$; $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0=1,36\text{V}$), das Cl^- zu Cl_2 oxidiert und selbst dabei zu H_2O reduziert wird, so daß die eigentliche Reaktion mit HAc nicht mehr stattfinden kann.

7.2.1 Einfluß von Metallverunreinigungen

Da bekannt ist, daß Metalle die Zersetzung von H_2O_2 katalysieren können und damit zu einer Aktivierung der Reaktion führen, ist ein wichtiger Punkt die Reinheit der Chemikalien und dabei besonders der H_2SO_4 , die bisher von allen verwendeten Chemikalien die geringste Reinheit aufweist. Die verwendete 95-97% H_2SO_4 p.a. weist dabei eine Verunreinigung an Fe von 0,1 ppm und an Cu von 0,01 ppm auf. Die höhere Qualität VLSI Selectipur ist um den Faktor 1000 reiner und weist Fe von 0,1 ppb und Cu von 0,01 ppb auf. Leider konnte dieser Einfluß nicht mehr überprüft werden, da die benötigte Schwefelsäure höherer Qualität nicht mehr rechtzeitig zugänglich war.

Allerdings konnte mir diese Vermutung von Herrn Kraus von der Firma SEZ in einem informellen Gespräch bestätigt werden, der bei reineren Chemikalien eine Verlängerung der Reaktionszeit festgestellt hat.

7.3 Einfluß der Temperatur

Ein anderer ganz entscheidender Einfluß für die Kinetik ist die Reaktionstemperatur. Um diesen Einfluß zu bestimmen, wird eine Betrachtung bei drei unterschiedlichen Temperaturen RT=25 °C; 35 °C und 45 °C durchgeführt.

ABTS-Methode - Vergleich Kinetiken bei RT, 35°C, 45°C

Einfluß der Temperatur auf die Kinetik und das Gleichgewicht

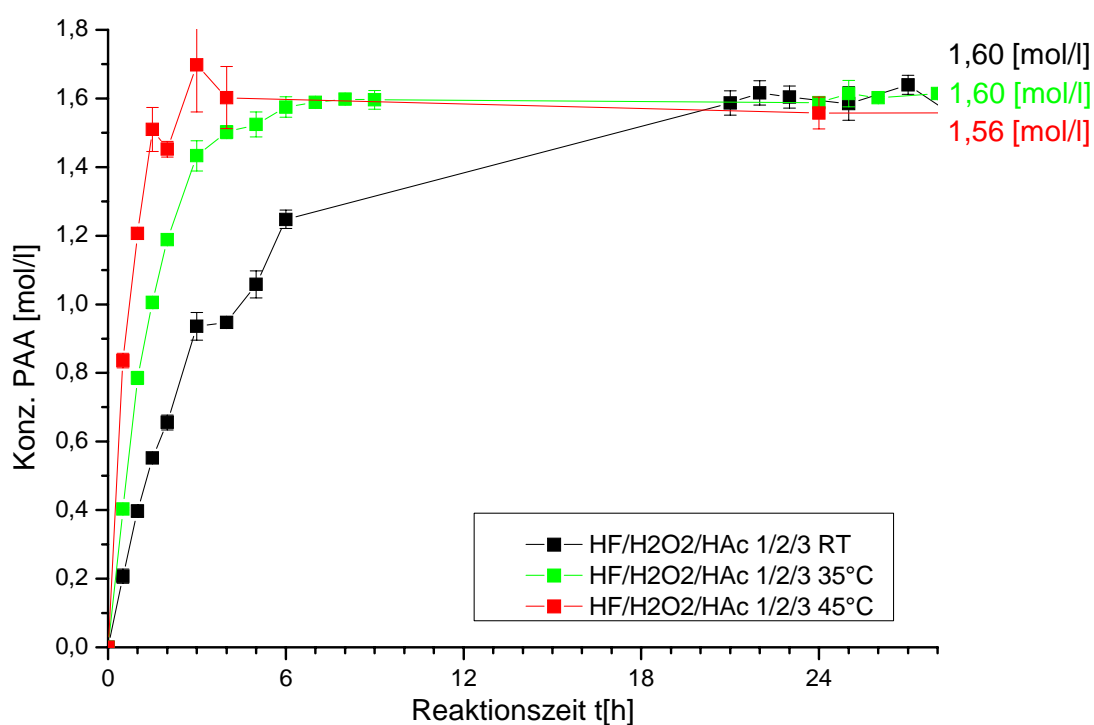


Abbildung 7.4 - Einfluß der Temperatur auf die Kinetik

Die Ergebnisse zeigen, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur erwartungsgemäß erhöht. Während bei RT das Gleichgewicht erst nach über 20 Stunden erreicht ist, ist dies bei 35 °C nach etwa 10 Stunden und bei 45 °C nach ca. fünf Stunden erreicht. Hier zeigt sich, daß die generelle, grobe Abschätzung bei der sich bei einer Temperaturerhöhung von 10 °C die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt, gut hinkommt. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ist daher die Reaktionsgeschwindigkeit stark zu beeinflussen.

7.4 Einfluß der Zugabereihenfolge

Hier wird untersucht, welchen Einfluß die Reihenfolge der Zugabe der HF auf die Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Es können dabei drei Effekte zum Tragen kommen, eine Verringerung der Wassermenge (bewirkt wie in Kapitel 7.1 gesehen eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit), das Fehlen einer stärkeren Säure als HAc (bewirkt wie in Kapitel 7.2 gesehen eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit) und eine Erhöhung der Konzentration (H_2O_2 : 3,26 [mol/l] \rightarrow 3,80 [mol/l]; HAc: 8,75 [mol/l] \rightarrow 10,21 [mol/l]) der an der Reaktion beteiligten Substanzen durch eine Volumenreduktion auf 5/6 des Ursprungsvolumens (sollte eine Erhöhung der Geschwindigkeit bewirken).

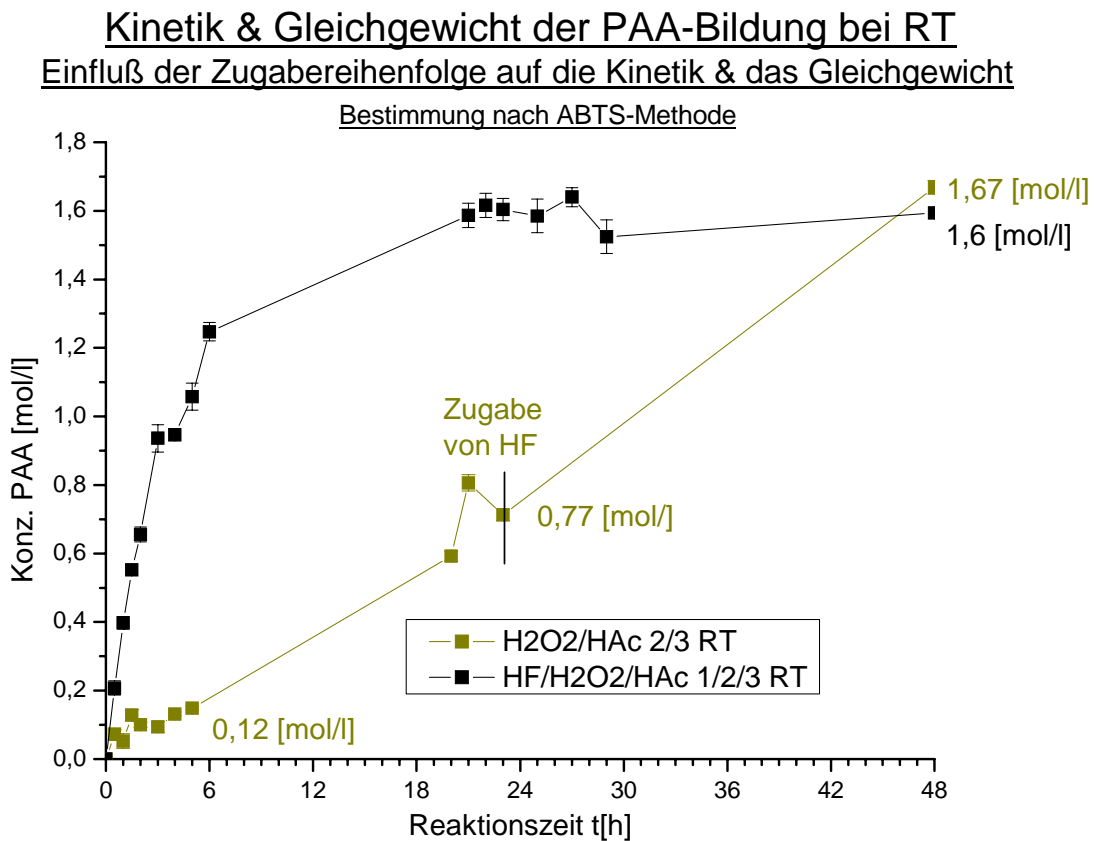


Abbildung 7.5 - Einfluß der Zugabereihenfolge von HF auf die Kinetik

Bei der Interpretation der Reaktionsgeschwindigkeit muß man allerdings vorsichtig sein. Zwar ist nach 24 Stunden erst die Hälfte der PAA-Konzentration der HF-haltigen Mischung erreicht, aber diese Konzentration stellt, wie in Kapitel 8 gezeigt wird, die Gleichgewichtskonzentration dar. Somit ist die Reaktion absolut gesehen langsamer, relativ allerdings erreicht sie genauso schnell ihre Gleichgewichtslage wie die Reaktion mit HF. Die Zugabe von HF zu diesem Gleichgewicht bewirkt dann eine Weiterreaktion zum gewohnten Gleichgewicht mit HF.

7.5 Einfluß von UV-Bestrahlung

Nachdem die chemischen Aktivierungsmöglichkeiten sowie die Temperatur als physikalische Aktivierungsmethode untersucht wurden, soll hier nun der Einfluß einer weiteren physikalischen Aktivierung des H_2O_2 's durch UV-Bestrahlung während der Reaktion untersucht werden. Zu diesem Zweck wird die Lösung mit einer UV-Lampe im Bereich von 310 nm bestrahlt. In diesem Bereich weist das H_2O_2 eine starke Absorption auf (siehe Abbildung 7.7).

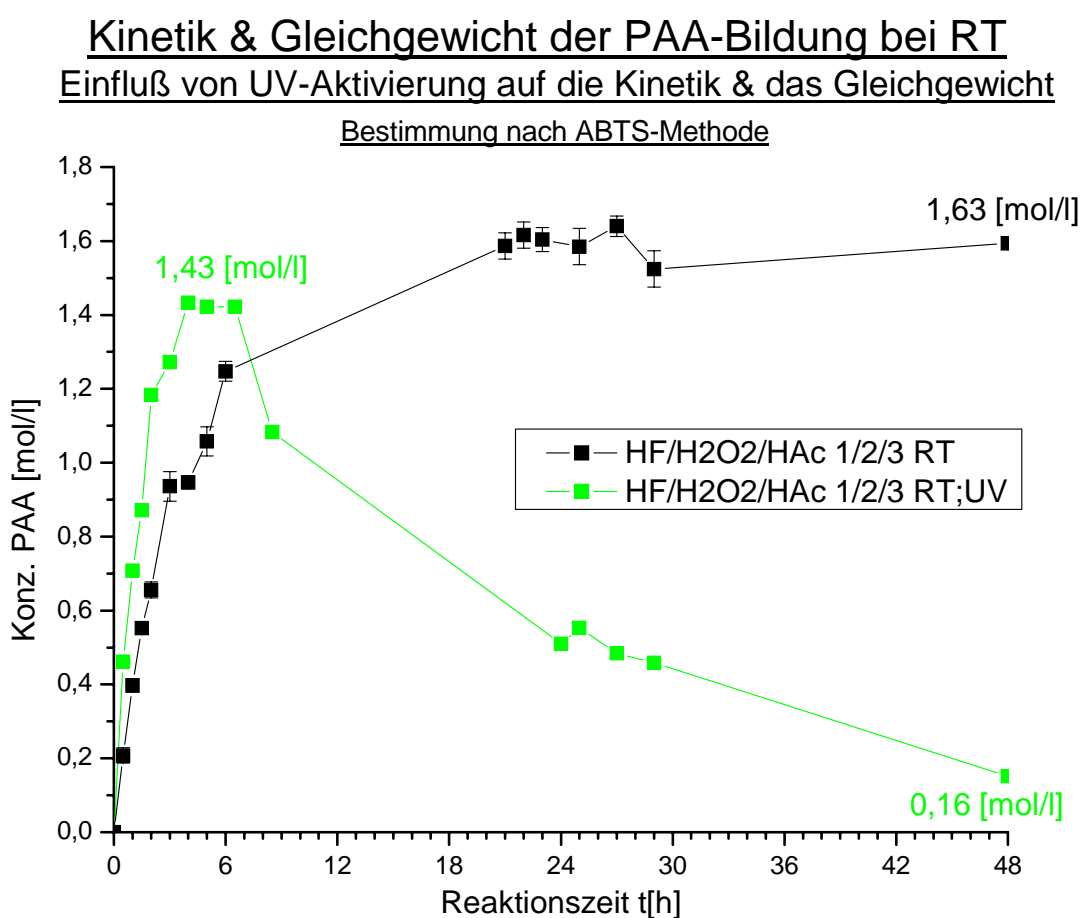


Abbildung 7.6 - Einfluß von UV-Bestrahlung auf die Kinetik

Wie erhofft, weist die UV-Bestrahlung einen positiven Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit auf. Leider tritt bei längerer Bestrahlung über sechs Stunden und einer Maximalkonzentration von 1,43 [mol/l] eine Umkehrung des Effekts auf und die PAA baut sich wieder ab, bis am Ende nichts mehr vorhanden ist. Untersuchungen mittels Iodometrie zeigen, daß im Gleichgewicht (Kapitel 8) ebenfalls kein H_2O_2 mehr vorhanden ist. Um diesen Effekt erklären zu können, muß man sich die UV-Spektren von H_2O_2 und PAA ansehen.

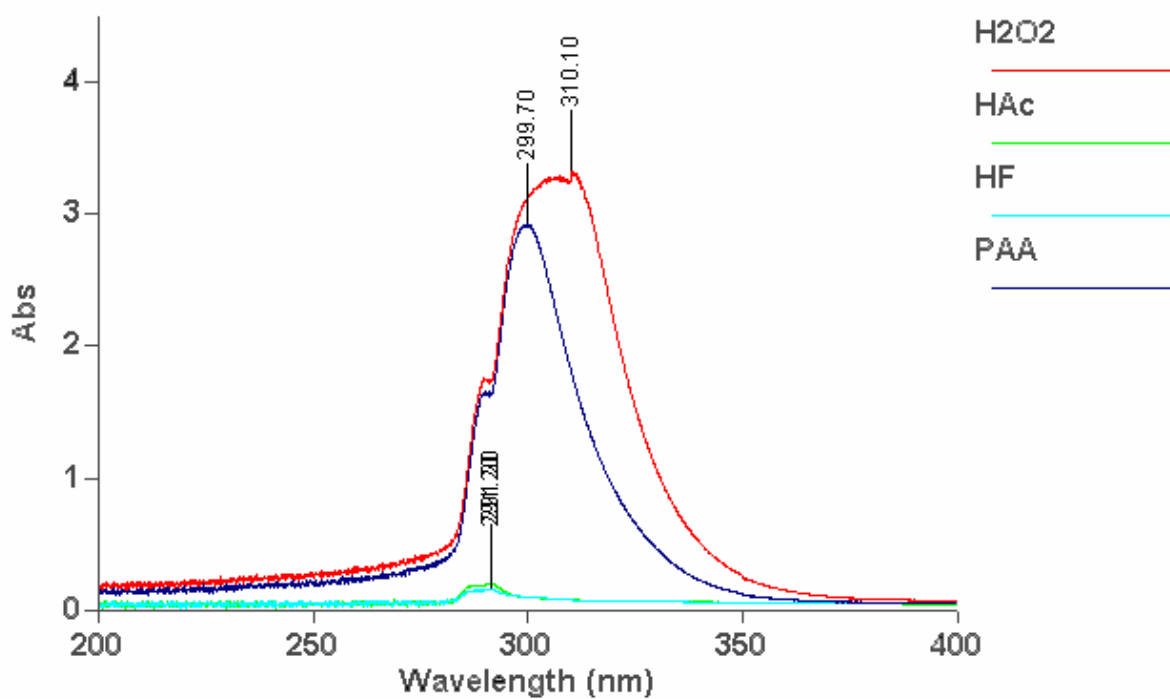


Abbildung 7.7 - UV-Spektren zur Erklärung der Aktivierung von H_2O_2 und Zerstörung von PAA durch UV

Wie erwartet, weist H_2O_2 eine starke Absorption im Bereich von 310 nm auf, HF und HAc absorbieren im UV-Bereich nur unmerklich. Auffallend ist, dass PAA eine sehr starke Absorption, genau wie H_2O_2 , im Bereich von 300 nm aufweist. Dies erklärt den Verlauf der PAA-Konzentration. Anfangs absorbiert nur das H_2O_2 das UV-Licht und wird dadurch aktiviert, was zu einer Beschleunigung der Reaktion führt. Mit steigendem PAA-Gehalt und sinkendem H_2O_2 -Gehalt wird immer mehr UV-Strahlung von der PAA absorbiert, die sich dadurch zersetzt.

Diese weitere UV-Bestrahlung führt zuerst zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, wobei weiterhin H_2O_2 aktiviert und nun zusätzlich die gebildete PAA zersetzt wird. Letztendlich führt die UV-Bestrahlung zu einer vollständigen Zersetzung der H_2O_2 sowie der PAA.

Wenn man diesen Effekt kennt, eignet sich die UV-Bestrahlung als physikalische Aktivierung sehr gut, da durch eine anfängliche Bestrahlung die Reaktion beschleunigt werden kann und die Zersetzung durch rechtzeitiges Abschalten verhindert wird. Ein großer Vorteil dieser Aktivierung liegt darin, daß es zu keinen Verunreinigungen oder Rückständen in der Lösung kommt.

7.6 Einfluß von Ultraschall

Neben der Aktivierung durch UV-Bestrahlung bietet sich die Aktivierung durch Ultraschall mittels Ultraschallbad an.

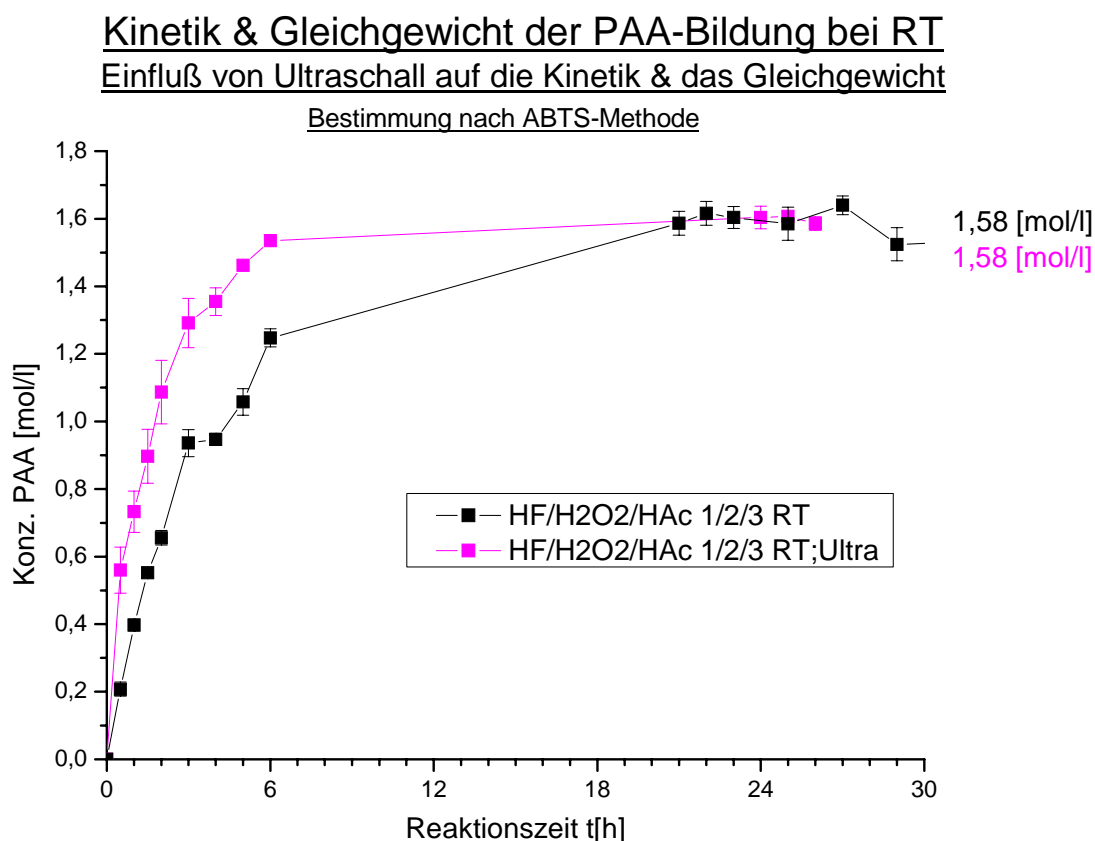


Abbildung 7.8 - Einfluß von Ultraschall auf die Kinetik

Genauso wie bei der UV-Aktivierung sieht man auch hier eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. Was auffällt ist, daß hier kein negativer Effekt durch weitere Beschallung auftritt, sondern sich ganz normal das Gleichgewicht einstellt. Ein Faktor, der das Ergebnis trüben oder unbrauchbar machen kann, ist die fehlende Kühlmöglichkeit des verwendeten Ultraschallbades, das sich während des Betriebs erwärmt. Eine Kühlung konnte nur durch Zugabe von Eis in gewissen Abständen erreicht werden, so daß ein Temperatureinfluß, wie in Kapitel 7.3 gezeigt, leider nicht ausgeschlossen werden kann. Hier besteht zur Sicherung der Ergebnisse ein Wiederholungsbedarf mit einem geeigneten Ultraschallbad bzw. geeigneter Kühlung.

8 Gleichgewichtslage der in situ-Bildung von Peressigsäure

Nachdem bisher die Kinetik im Mittelpunkt der Betrachtungen stand, soll nun das Gleichgewicht genauer betrachtet werden. Hierzu werden die Ergebnisse der Kinetikmessungen mittels ABTS-Methode (Kapitel 5.4.1/7), in deren Verlauf immer auch die Gleichgewichtslage bestimmt wurde, mit einer iodometrischen Bestimmung (Kapitel 5.3.2/6.3.2) der Gleichgewichtslage verglichen. Dadurch ist es möglich, beide Methoden auf ihre Vergleichbarkeit hin zu überprüfen und das Ergebnis bzgl. PAA doppelt abzusichern. Zusätzlich bietet die Iodometrie die Möglichkeit nicht nur die Konzentration von PAA im Gleichgewicht, sondern auch der Gesamtmenge an oxidierenden Substanzen zu bestimmen und damit auch auf die Konzentration von H_2O_2 zurückzurechnen. In der Abbildung 8.1 werden zuerst die Gleichgewichtslagen der unterschiedlichen Aktivierungsmethoden bei RT miteinander verglichen. Die zugehörigen Meßwerttabellen sind im Anhang-Tabellen (Kapitel 13) zu finden (fehlende Balken bedeuten, es wurde keine Messung durchgeführt, die 0 bedeutet, es wurde gemessen, aber es konnte keine Substanz nachgewiesen werden).

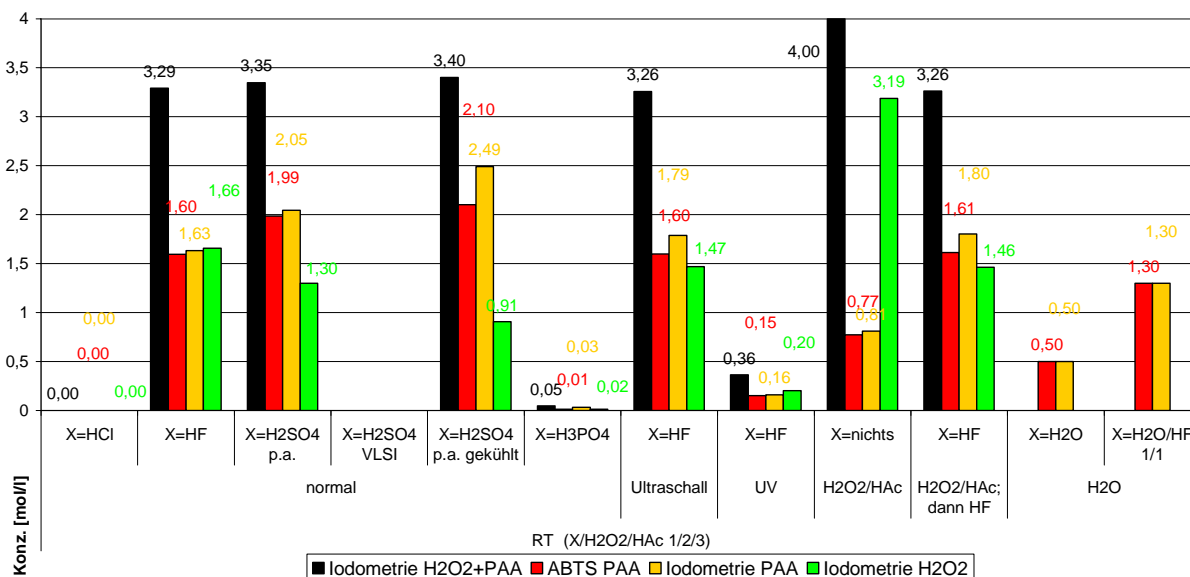


Abbildung 8.1 - Übersicht über Einflüsse auf das Gleichgewicht bei RT (fehlende Balken zeigen eine nicht durchgeführte Bestimmung)

Das Erste was bei diesem Vergleich auffällt, ist die erfreuliche Tatsache, daß die ABTS-Methode und die iodometrische Titration zu sehr ähnlichen Ergebnissen kommen. Dazu gilt es zu bemerken, daß hier bei den Titrations nicht der in Kapitel 6.3.2 ermittelte Korrekturfaktor (ox. Substanz:1,16; PAA: 1,14; H₂O₂: 1,19) benutzt wurde, da die Übereinstimmung beider Methoden ohne die Korrektur deutlich besser ist als mit der Korrektur. Wie schon dort spekuliert, deutet das auf eine Beeinflussung der Titration durch einen Bestandteil (wie z.B. einen Stabilisator) in der gekaufte PAA und nicht durch eine fehlerhafte Konzentration der PAA-Lösung hin, da die Kalibrierung der ABTS-Methode ebenfalls mit der gekauften PAA-Lösung erfolgt ist.

Der erhöhte Wert in der Gesamtkonzentration an oxidierenden Substanzen bei der Mischung H₂O₂/HAc 2/3 ist darauf zurück zu führen, das die selbe absolute Gesamtmenge (H₂O₂+PAA) an oxidierenden Substanzen wie bei allen anderen Messungen vorliegt, allerdings bei 5/6 des eigentlichen Gesamtvolumens, hervorgerufen durch das Fehlen der dritten Komponente mit einem Volumenanteil.

Die nächsten beiden Abbildungen (Abbildung 8.2 und Abbildung 8.3) stellen die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur dar.

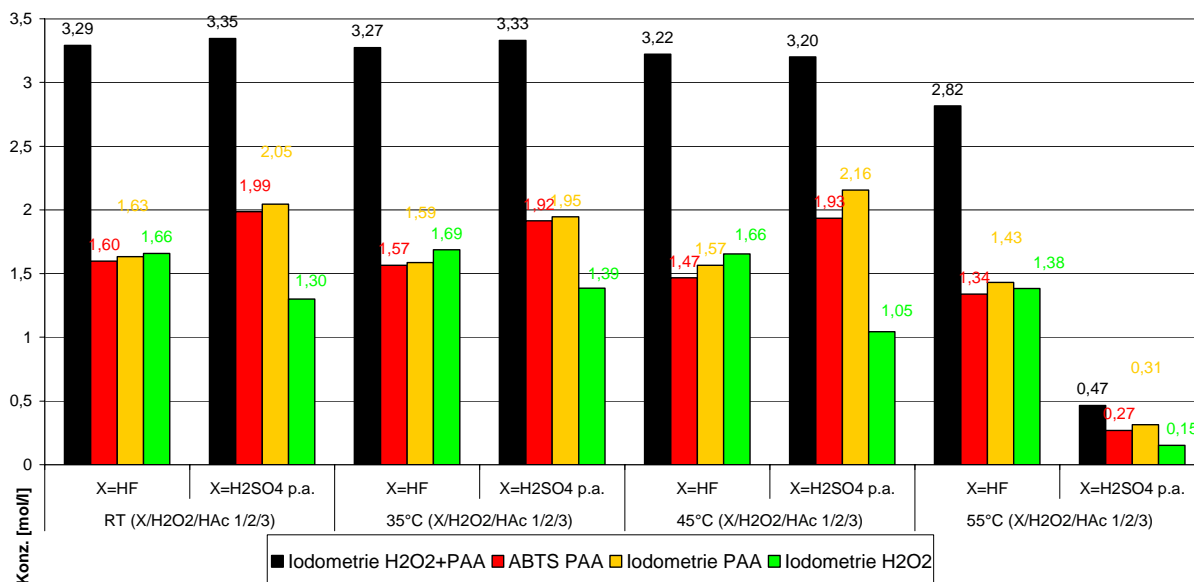


Abbildung 8.2 - Übersicht über den Temperatureinfluß auf das Gleichgewicht

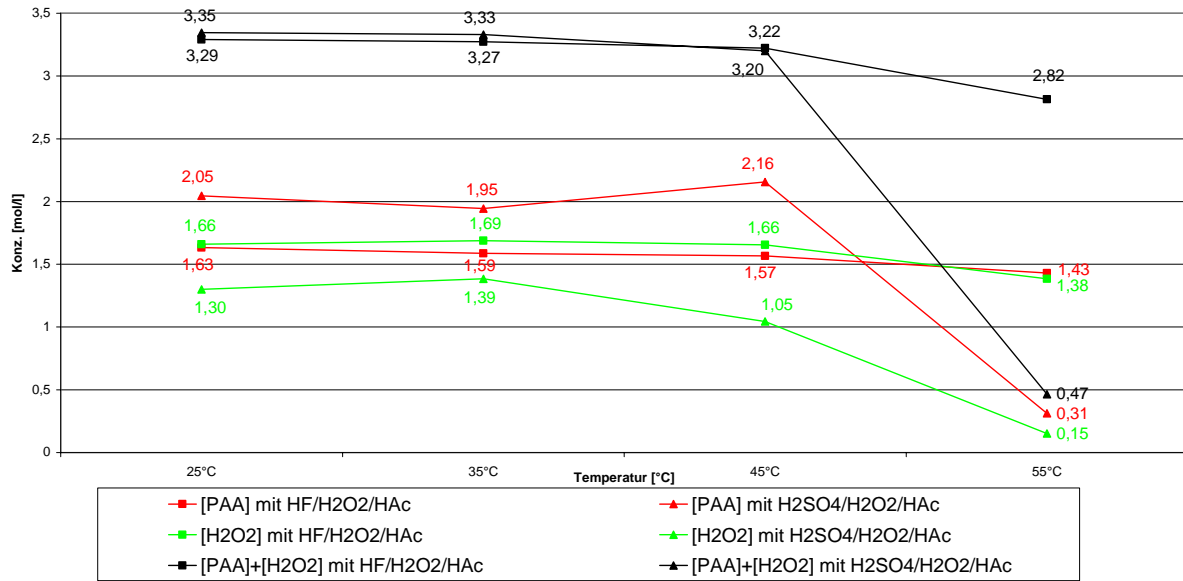


Abbildung 8.3 - Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur

Wie erwartet zeigen die Meßergebnisse, daß der untersuchte Temperaturbereich keinen Einfluß auf die Gleichgewichtslage hat. Wie schon vorher erläutert, liegt die PAA-Konzentration bei H_2SO_4 höher als bei HF, was sich entsprechend auf die korrespondierende H_2O_2 -Konzentration auswirkt.

Was allerdings auffällt, ist der massive Rückgang der Konzentration aller oxidierenden Substanzen in den Proben mit H_2SO_4 bei 55 °C, wobei mit HF statt H_2SO_4 auch ein Rückgang zu bemerken ist, dieser aber deutlich geringer ausfällt. Dieser Rückgang geht bei der H_2SO_4 -Lösung einher mit der Beobachtung der Braunfärbung der Lösungen unter gleichzeitiger leichter Gasentwicklung. Die hier gewählte Probe stellt dabei noch die am wenigsten gefärbte Probe dar. Bei HF tritt keine Färbung auf und die Gasentwicklung ist deutlich geringer. Demnach bewirkt zu hohe Temperatur eine Zersetzung von H_2O_2 (Siedepunkt: 107 °C) und PAA (Siedepunkt: 105 °C).

9 Diskussion

9.1 Methoden

Ausgehend von der Evaluierung der Methoden der selektiven PAA-Bestimmung, erweisen sich nur zwei für die Fragestellung als sinnvoll und praktikabel, nämlich die ABTS-Methode und die iodometrische Methode, wobei beide ihre Vor- und Nachteile haben, die sich allerdings gut ergänzen. Während für Messungen in kurzen Abständen die ABTS-Methode besser geeignet ist, weist die Iodometrie mit Katalase den Vorteil auf, beide Substanzen sowohl PAA als auch H_2O_2 bestimmen zu können, mit dem Nachteil, daß sie langwieriger ist. Dafür gewährleistet die Iodometrie mit Katalase eine Kontrolle der ABTS-Methode, da sie die einzige direkte Bestimmungsmethode darstellt.

Die NMR-Methode hat ihre prinzipielle Einsetzbarkeit unter Beweis gestellt, zeigt allerdings noch Ungenauigkeiten in der Bestimmung auf. Überraschend dabei ist, daß sich neben der ^{13}C -NMR auch die ^1H -NMR für eine Unterscheidung von HAc und PAA eignet, obwohl ein Abstand von zwei Atomen zwischen den H's und der unterschiedlichen Gruppe liegt.

Die IR-Spektroskopie macht prinzipiell nicht nur die Unterscheidung der beiden Spezies möglich, sondern erlaubt auch ihre Quantifizierung. Der entscheidende Faktor dabei liegt im Verhältnis von HAc zu PAA, das nicht zu groß sein darf, da sonst der HAc-Peak den PAA-Peak überlagert oder bestenfalls zu einer Schulter reduziert, die dann nicht mehr ausmeßbar ist. Es scheint, durch Deprotonierung der HAc als stärkerer Säure im Vergleich zu PAA ($\text{pK}_s \text{HAc}=4,75$; $\text{pK}_s \text{PAA}=8,2$), allerdings möglich zu sein den HAc-Peak zu verringern, so daß es wieder zu einer Trennung der beiden Peaks kommt. Diese Vorbehandlung der Probe nimmt der IR-Methode allerdings ihren größten Vorteil, nämlich den der Online-Messung direkt im Reaktionsgefäß.

9.2 Einflüsse auf die Kinetik

Der Einfluß der verschiedenen Effekte auf die Kinetik, die in Kapitel 7 einzeln betrachtet wurden, sollen hier noch mal als Übersicht dargestellt werden. Dabei zeigt sich gleichzeitig das breite Spektrum an Gleichgewichten, die im nachfolgenden Kapitel genauer erörtert werden sollen.

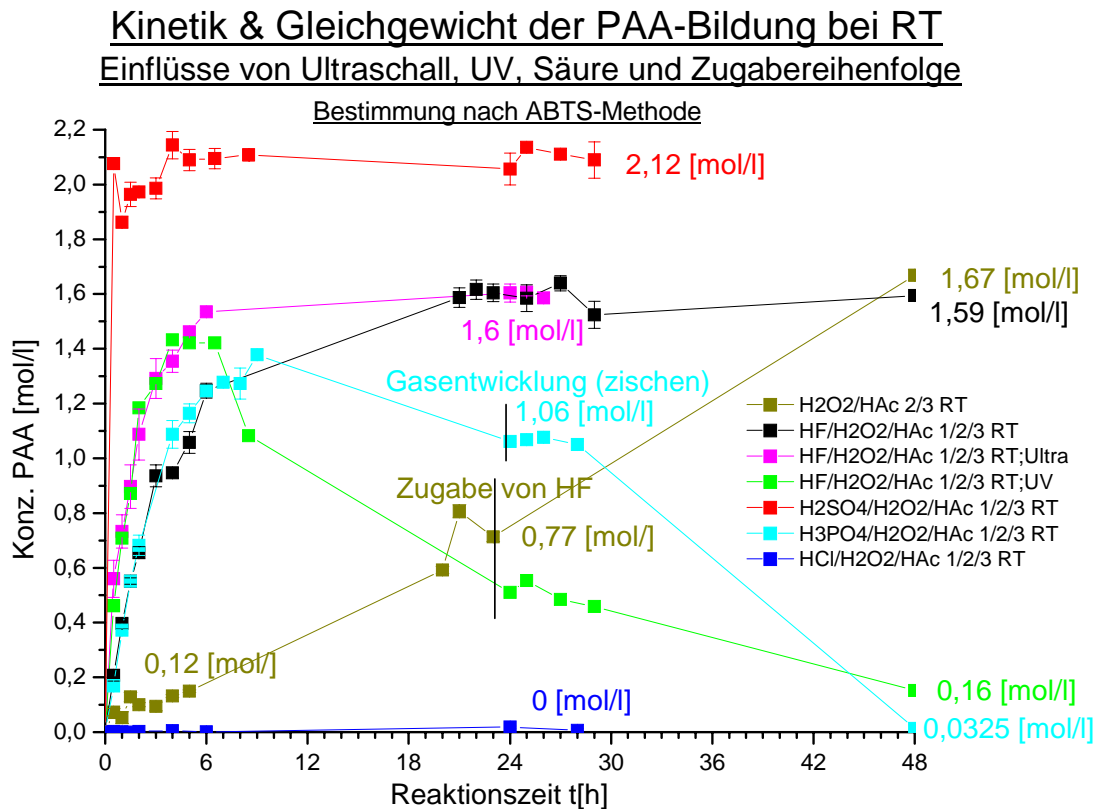


Abbildung 9.1 - Übersicht über Einflüsse auf die Kinetik bei RT

Betrachtet man alle Effekte, so kommt man zu dem Schluß, daß von den chemischen Effekten der Wasserentzug (z.B. durch H₂SO₄) den stärksten Effekt darstellt. Von den physikalischen Methoden erweist sich die Temperaturerhöhung als am geeignetsten, gefolgt von Ultraschall und UV-Bestrahlung, wobei eine zu lange UV-Bestrahlung das Risiko der Zersetzung von PAA beinhaltet. Generell halte ich die physikalischen Aktivierungsmethoden für besser, und davon besonders die Temperaturerhöhung, da sie keinerlei Einfluß auf die Chemie und die Aktivität der fertigen Ätzlösung haben.

9.3 Einflüsse auf das Gleichgewicht

Im allgemeinen liegt das Gleichgewicht bei HF/H₂O₂/HAc mit 49% in der Mitte.

Die weitere Betrachtung soll gemäß der zu betrachtenden Substanzen in drei Gruppen gegliedert werden.

Summe aller oxidierenden Substanzen [ox. Substanz.]=[PAA]+[H₂O₂]:

Wie erwartet bleibt die Summe von [PAA]+[H₂O₂] gemäß der Reaktionsgleichung (Abbildung 2.5) konstant, da sich H₂O₂ 1/1 in PAA umwandelt. Eine Ausnahme stellen die Reaktionen dar, bei denen schon in der Kinetik Unregelmäßigkeiten beobachtet wurden, die alle mit starker Gasentwicklung einhergingen.

Bei HCl/H₂O₂/HAc läßt sich diese komplette Zersetzung aller oxidativen Substanzen durch die in Kapitel 7.2 dargelegte Oxidation von Cl⁻ zu Cl₂ unter Verbrauch der H₂O₂ erklären, wobei PAA erst gar nicht gebildet wird oder gebildetes PAA seinerseits Cl⁻ zu Cl₂ oxidiert und damit sofort wieder abgebaut wird.

Bei H₃PO₄/H₂O₂/HAc tritt ebenfalls ein Effekt auf, der dazu führt, daß sowohl H₂O₂ als auch PAA fast vollständig zersetzt werden. Eine mögliche Erklärung stellt die Tatsache dar, daß es sich bei H₃PO₄ naturgemäß um eine relative „dreckige“ Säure mit Fe-Verunreinigungen handelt, die auch nur sehr schwer zu entfernen sind. Das Fe wirkt dabei als Katalysator für die Zersetzung von H₂O₂ und PAA.

Bei H₂O₂/HAc fällt die Erklärung für die erhöhte Konzentration an oxidierenden Substanzen leicht, da sich die Menge an H₂O₂ und HAc bei geringerem Gesamtvolumen (5/6 des Ursprungsvolumens) nicht verringert hat. Der Kurvenverlauf bei der UV-Bestrahlung läßt sich durch die Zersetzung von H₂O₂ und PAA erklären (siehe Kapitel 7.5 und Abbildung 7.7).

[PAA]:

Wie erwartet beeinflusst die Zugabe von H_2SO_4 das Gleichgewicht hin zu den Produkten (Produkt/Edukt 60%). Eine Variation des Wassergehalts zu höherem Wasseranteil bewirkt eine Verschiebung zu den Edukten bis hin zu Produkt/Edukt 15%. Dies ist auch nicht überraschend. Eine zu lange UV-Bestrahlung, wie in Kapitel 7.5 beschrieben, führt zur Zersetzung aller peroxidischen Verbindungen, da nicht nur H_2O_2 aktiviert wird, sondern auch PAA.

Das Fehlen einer stärkeren Säure als HAc verschiebt die Gleichgewichtslage hin zu den Edukten bis zu einem Verhältnis von Produkt/Edukt 18%. Dies stellt eine Überraschung dar, da sich die Konzentrationen der Edukte durch das verringerte Volumen erhöht haben, was eigentlich zu einer Erhöhung der absoluten Produktkonzentration bei gleichem Verhältnis Produkt/Edukt 49% führen sollte. Als Spekulation für diesen Befund kann man einen höheren Dissoziationsgrad der HAc durch das Fehlen einer stärkeren Säure anführen, der sich in irgendeiner Form entweder auf den Mechanismus der Reaktion oder auf die elektrochemischen Potentiale auswirken muß. Geht man davon aus, das ein negativer Sauerstoff des H_2O_2 's als Nukleophil den Carbonylkohlenstoff der HAc angreift und die ehemalige OH-Gruppe der HAc als H_2O das Molekül verläßt, so führt die Anwesenheit einer stärkeren Säure als HAc dazu, daß HAc entweder undissoziiert oder gar protoniert vorliegt, was die positive Partiaalladung am Carbonylkohlenstoff erhöht und damit die Reaktion begünstigt.

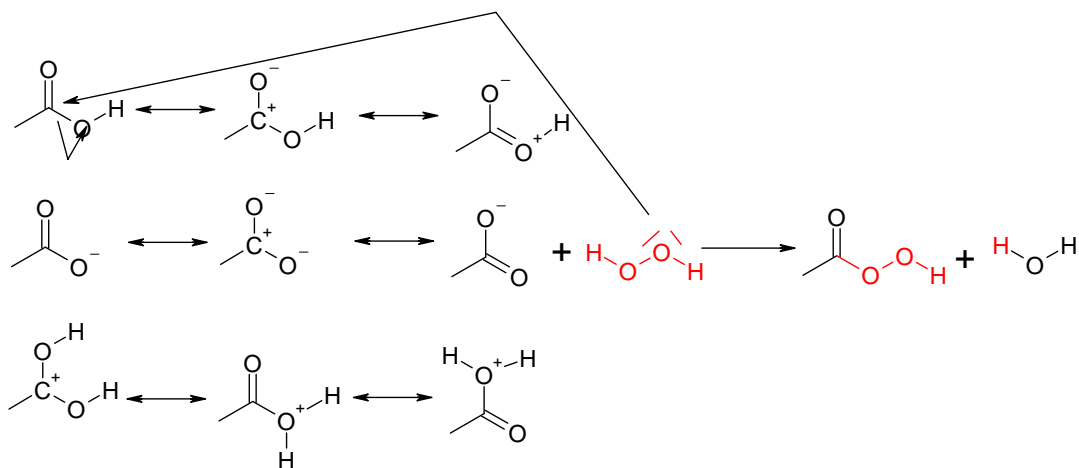


Abbildung 9.2 - Möglicher Mechanismus der Reaktion von H_2O_2 mit HAc zu PAA

[H₂O₂]:

Für die Zersetzung von H₂O₂ gilt im Prinzip das selbe wie für PAA. Mit steigendem PAA-Gehalt sinkt dabei allerdings natürlich der H₂O₂-Gehalt proportional.

Im Allgemeinen liegt das Gleichgewicht Produkt/Edukt bei fast 50% in der Mitte und kann nur leicht durch Zugabe von H₂SO₄ auf 60% erhöht werden. Alle anderen chemischen Zusätze erweisen sich als nachteilig für das Gleichgewicht.

Die Zersetzung aller Substanzen bei 55 °C, besonders in Gegenwart von H₂SO₄, ist bis jetzt nicht eindeutig erklärbar, da die 55 °C weit unter den jeweiligen Siedetemperaturen liegen (Siedepunkt H₂O₂: 107 °C; Siedepunkt PAA: 105 °C). Als Möglichkeit kommt ein Zusammenspiel der erhöhten Temperatur mit der Fe-Verunreinigung der H₂SO₄ in Form einer Art Autokatalyse in Frage. Das ist allerdings spekulativ.

10 Zusammenfassung

Da, Aufgrund immer höherer Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Transistoren, Silizium als Transistormaterial immer weiter an seine Grenzen stößt, bedarf es neuer Materialien. Während der mittelfristige Weg hin zum Germanium führen muß, behilft man sich im Moment mit einer Variante des Siliziums dem strained silicon sSi. Dieses wird mit dem SOI-Verfahren der Firma SOITEC auf einer $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Unterlage gezüchtet und dann auf die SiO_2 -Schicht eines Si-Wafers aufgeklebt. Um die Reste des unerwünschten

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ zu entfernen bedarf es leistungsfähiger, und besonders selektiver Ätzverfahren. Eines davon ist die Ätzung mit Peressigsäure (PAA). Hier ist nun gezeigt worden mit welchen Methoden man die PAA auch in Gegenwart von H_2O_2 quantifizieren kann, und wie es möglich ist die Kinetik der in situ PAA-Bildung sowie die Gleichgewichtslage zu beeinflussen.

10.1 Methoden

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich von den vielen möglichen Methoden der selektiven PAA-Bestimmung für die Fragestellung nur zwei Methoden als sinnvoll und praktikabel erwiesen haben, nämlich die ABTS-Methode und die iodometrische Methode, wobei beide ihre Vor- und Nachteile haben, die sich allerdings gut ergänzen, so daß die Iodometrie als Kontrollmethode geeignet ist.

Die NMR-Methode hat ihre prinzipielle Einsetzbarkeit in der Unterscheidung unter Beweis gestellt, zeigt allerdings noch Ungenauigkeiten in der Quantifizierung auf. Es eignen sich sowohl die ^{13}C -NMR als auch die ^1H -NMR.

Die IR-Spektroskopie macht prinzipiell nicht nur die Unterscheidung der beiden Spezies möglich, sondern erlaubt auch ihre Quantifizierung. Der entscheidende Faktor dabei liegt im Verhältnis von HAc zu PAA, das nicht zu groß sein darf, da sonst der HAc-Peak den PAA-Peak überlagert oder bestenfalls zu einer Schulter reduziert, die dann nicht mehr ausmeßbar ist.

Vorbehandlungen der Lösung (wie hier durch Neutralisation mit NaOH – siehe Kapitel 6.2) können zu einer Unterdrückung des HAc-Peaks führen so daß eine Messung wieder möglich wird.

10.2 Einflüsse auf die Kinetik und das Gleichgewicht

10.2.1 Einflüsse auf die Kinetik

Die Untersuchungen der Kinetik der PAA-Bildung in der Ätzlösung haben aufgezeigt, daß diese durch viele verschiedene chemische Substanzen und physikalische Größen beeinflusst werden kann. Dies gelingt sowohl in die positive als auch in die negative Richtung.

Zu den ausschließlich positiven Einflüssen zählen die Erhöhung der Temperatur und der Entzug von Wasser.

Bedingt positiv ist die Aktivierung durch UV-Bestrahlung zu sehen, die am Anfang eine leichte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt, bei zu langer Anwendung aber zur Zersetzung der PAA führt.

Negative Einflüsse auf die Kinetik zeigen sich bei einer Erhöhung des Wassergehalts, dem Weglassen einer stärkeren Säure als HAc und der Anwesenheit von durch H_2O_2 und/oder PAA oxidierbarer Substanzen wie Cl^- .

10.2.2 Einflüsse auf das Gleichgewicht

Die Lage des Gleichgewichts ist weitestgehend unbeeinflussbar, außer natürlich durch eine Änderung des Mischungsverhältnisses von $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$ und der Menge an Wasser in der Reaktion, wie dies z.B. durch die wasserentziehende H_2SO_4 erreicht wird. Die Temperatur sowie eine physikalische Aktivierung wirken sich nicht auf das Gleichgewicht aus, so lange die PAA nicht ebenfalls aktiviert wird.

Einige Effekte (wie z.B. der Einfluß der Verunreinigungen oder die sehr starke Zersetzung bei $55\text{ }^\circ\text{C}$ in Anwesenheit von H_2SO_4) konnten leider während dieser Diplomarbeit nicht aufgeklärt werden und bieten daher reichlich Möglichkeiten für weitere Untersuchungen.

11 Ausblick

Einen Ausblick möchte ich in zwei Bereiche unterteilen, nämlich den der noch zu untersuchenden Methoden und den der zu untersuchenden Aspekte bzgl. der Ätzlösung.

Bei den Methoden wäre sicherlich die Betrachtung der elektrochemischen Methoden zu nennen, und dabei besonders die Amperometrie, da diese eine sehr elegante, schnelle und automatisierbare Methode mit zusätzlicher Rückkopplungsfunktion darstellt. Dies geht aus dem Patent der Firma Henkel^[2] klar hervor. Hinzu käme eine weitere Evaluierung der IR-Methode, die für sich gesehen auch ein großes Potential aufweist, sofern die geschilderten Probleme zu beheben sind. Im Speziellen sollte der Ansatz der Unterdrückung/Verschiebung des HAc-Peaks weiter verfolgt werden.

Den zweiten Teil des Ausblicks stellen die weiteren Untersuchungen des Verhaltens der Ätzlösung dar. Dabei wäre zuerst das Verhalten der PAA-Konzentration beim Ätzvorgang selbst zu untersuchen, um herauszufinden, wie lange und unter welchen Bedingungen die PAA-Konzentration konstant bleibt. Dies hängt einmal mit der Geschwindigkeit der Neueinstellung des Gleichgewichts, und zum Anderen mit der steigenden Verunreinigung des Ätzbades zusammen. Es wäre zu klären, inwieweit eine Nachdosierung der Edukte hilft, das Gleichgewicht stabil zu halten bzw. wann eine vollständige Erneuerung des Ätzbades notwendig wird. Nicht zu vernachlässigen ist überhaupt die Frage, wie sich die PAA-Konzentration genau auf die Ätzrate und die Selektivität auswirkt, um einen Konzentrationsbereich für sicheres, reproduzierbares und selektives Ätzen zu haben. Hinzu kommen Lagerversuche zur Langzeitstabilität einer auf Vorrat angesetzten Ätzlösung, sowie Versuche durch Zugabe von z.B. Komplexbildnern die Ätzlösung weniger anfällig gegen Verunreinigungen zu machen und damit ggf. ihre Lebens- und Lagerdauer zu erhöhen.

12 Literaturverzeichnis

- [1] T.K. Carns, M.O. Tanner, and K.L. Wang
Chemical Etching of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ in $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{CH}_3\text{COOH}$
J. Electrochem. Soc., Vol 142, No. 4, April 1995
- [2] H. Bonnekamp
Sensorsystem zur Desinfektionsmittelerfassung und Dosierung in Textilwaschanlagen
(Senking-Anlagen)
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE
Deutsches Patentamt; Offenlegungsschrift DE 4412576 A1
- [3] Wolfgang Waldhauser; Markus Janotta et al.
Direct Analysis of Oxidizing Agents in Aqueous Solution with Attenuated Total
Reflectance Mid-Infrared Spectroscopy and Diamond-like Carbon Protected
Waveguides
Anal. Chem. **2004**, 76, 384-391
- [4] A. Fred Heitfeld; Susan A. Anderson
Method for quantitating organic oxidants using catalase
The Clorox Company; 1221 Broadway; Oakland California 94612 (US)
European Patent Application 0 452 120 A1

- [5] Uwe Karst; Ulrich Pinkernell; Hans-Joachim Lüke
Selective Photometric Determination of Peroxycarboxylic Acids in the Presence of Hydrogen Peroxide
Analyst, **June 1997**, *Vol. 122* (567-571)
- [6] Uwe Karst; Stefan Effkemann
Reagent for the high-performance liquid chromatography determination of peroxycarboxylic acids
Analyst, **August 1998**, *Vol. 123* (1761-1765)
- [7] Frank Völkel
Behind The Closed Doors Of AMD's Chip Production
Tom's hardware guide; Business Reports; vom 19.04.2005
<http://www6.tomshardware.com/business/20050419/index.html>

13 Anhang

13.1 Tabellen zur Gleichgewichtsbestimmung

ABTS-Test nach Methode; Ext=0,36612*x; T=25 °C=RT; 1 ml Probe/250 ml; 25 ml Aliquot => Konz.=ml/2

Tabelle 13.1 - Gleichgewichtsbestimmung bei RT

	ABTS-Test				iodometrische Titrationsen mit 0,1N $S_2O_3^{2-}$				
	ABTS 1 Ext	ABTS 2 Ext	ABTS 3 Ext		Titr. 1 [ml]	Titr. 2 [ml]	Titr. 3 [ml]	Titr. 4 [ml]	
HF/H ₂ O ₂ /HAc	0,579	0,589	0,583	HF/H ₂ O ₂ /HAc	ohne Katalase	6,50	6,56	6,60	6,64
					mit Katalase	3,26	3,30	3,23	3,27
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HAc H ₂ SO ₄ p.a. mit 0,1ppm Fe 0,01ppm Cu	0,747	0,736	0,727	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HAc	ohne Katalase	6,68	6,74	6,65	6,70
					mit Katalase	4,10	3,95	4,14	4,18
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HAc H ₂ SO ₄ VLSI mit Fe <0,3ppb				H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HAc H ₂ SO ₄ VLSI mit Fe < 0,3ppb	ohne Katalase				
					mit Katalase				

$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$ H_2SO_4 p.a.; Mischung unter Eiskühlung	0,766	0,771	0,761	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$ H_2SO_4 p.a.; Mischung unter Eiskühlung	ohne Katalase	6,84	6,80	6,78	6,78
					mit Katalase	5,04	5,00	4,90	5,00
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$ 2/3	0,288	0,281	0,280	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$ 2/3	ohne Katalase	7,93	8,06	7,98	8,02
					mit Katalase	1,62	1,62	1,64	1,61
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$ Zugabe von HF nach Gleichgewichtseinstellung $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$ 1/2/3	0,593	0,596	0,584	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$ Zugabe von HF nach Einstellung des oberen Gleichgewichts	ohne Katalase	6,57	6,52	6,56	6,46
					mit Katalase	3,63	3,60	3,64	3,54
$\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$	0,005	0	0,002	$\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$	ohne Katalase	0	0	0	0
					mit Katalase	0	0	0	0
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$ 24 h	0,389	0,380	0,355	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$ 24h	ohne Katalase	3,94	3,94	3,92	3,91
					mit Katalase	2,24	2,26	2,24	2,24
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$ 96 h	0,009	0,006	0	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}$ 96h	ohne Katalase	0,1	0,1	0,08	0,1
					mit Katalase	0,08	0,06	0,04	0,08

T=25 °C=RT; Ultraschallbad

ABTS-Test nach Methode; Titration: 1ml Probe/250ml; 25ml Aliquot => Konz.=ml/2

Tabelle 13.2 - Gleichgewichtsbestimmung bei RT im Ultraschallbad

	ABTS-Test				iodometrische Titrationsen mit 0,1N $S_2O_3^{2-}$				
	ABTS 1 Ext	ABTS 2 Ext	ABTS 3 Ext		Tit. 1 [ml]	Tit. 2 [ml]	Tit. 3 [ml]	Tit. 4 [ml]	
HF/H ₂ O ₂ /HAc	0,552	0,561	0,560	HF/H ₂ O ₂ /HAc	ohne Katalase	6,55	6,50	6,54	6,46
					mit Katalase	3,56	3,58	3,58	3,58
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HAc H ₂ SO ₄ p.a. mit 0,1ppm Fe 0,01ppm Cu	/	/	/	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HAc	ohne Katalase	/	/	/	/
					mit Katalase	/	/	/	/

T=25 °C; UV; ABTS-Test nach Methode; Ext=0,34894*x; Titration: 1 ml Probe/250 ml; 25 ml Aliquot => Konz.=ml/2

Tabelle 13.3 - Gleichgewichtsbestimmung bei RT mit UV-Bestrahlung

	ABTS-Test		iodometrische Titrationsen mit 0,1N $S_2O_3^{2-}$				
	ABTS Ext		Tit. 1 [ml]	Tit. 2 [ml]	Tit. 3 [ml]	Tit. 4 [ml]	
HF/H ₂ O ₂ /HAc	0,053	HF/H ₂ O ₂ /HAc	ohne Katalase	0,74	0,72	0,72	0,73
			mit Katalase	0,34	0,33	0,32	0,3

T=35 °C

ABTS-Test nach Methode; Ext=0,36612*x; Titration: 1 ml Probe/250 ml; 25 ml Aliquot => Konz.=ml/2

Tabelle 13.4 - Gleichgewichtsbestimmung bei 35°C

	ABTS-Test				iodometrische Titrationsen mit 0,1N $S_2O_3^{2-}$				
	ABTS 1 Ext	ABTS 2 Ext	ABTS 3 Ext		Tit. 1 [ml]	Tit. 2 [ml]	Tit. 3 [ml]	Tit. 4 [ml]	
HF/H ₂ O ₂ /HAc	0,570	0,584	0,565	HF/H ₂ O ₂ /HAc	ohne Katalase	6,53	6,57	6,54	6,55
					mit Katalase	3,14	3,12	3,22	3,21
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HAc H ₂ SO ₄ p.a. mit 0,1ppm Fe 0,01ppm Cu	0,716	0,629	0,759	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HAc	ohne Katalase	6,68	6,68	6,59	6,69
						mit Katalase	3,95	3,88	3,88

T=45 °C; ABTS-Test nach Methode; Ext=0,34894*x; Titration: 1 ml Probe/250 ml; 25 ml Aliquot => Konz.=ml/2

Tabelle 13.5 - Gleichgewichtsbestimmung bei 45°C

	ABTS-Test				iodometrische Titrationsen mit 0,1N $S_2O_3^{2-}$				
	ABTS 1 Ext	ABTS 2 Ext	ABTS 3 Ext		Titration 1 [ml]	Titration 2 [ml]	Titration 3 [ml]	Titration 4 [ml]	
HF/H ₂ O ₂ /HAc	0,487	0,516	0,491	HF/H ₂ O ₂ /HAc	ohne Katalase	6,42	6,45	6,42	6,48
					mit Katalase	3,24	(1,86)	2,94	3,35
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HAc H ₂ SO ₄ p.a. mit 0,1ppm Fe 0,01ppm Cu	0,604	0,659 (0,36612*x)	0,638	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HAc	ohne Katalase				
						mit Katalase	4,34	4,33	4,30

T=55 °C; ABTS-Test nach Methode; Ext=0,34894*x Titration: 1 ml Probe/250 ml; 25 ml Aliquot => Konz.=ml/2

Tabelle 13.6 - Gleichgewichtsbestimmung bei 55°C

	ABTS-Test				iodometrische Titrationsen mit 0,1N $S_2O_3^{2-}$				
	ABTS 1 Ext	ABTS 2 Ext	ABTS 3 Ext		Tit. 1 [ml]	Tit. 2 [ml]	Tit. 3 [ml]	Tit. 4 [ml]	
HF/H ₂ O ₂ /HAc	0,445	0,479	0,479	HF/H ₂ O ₂ /HAc	ohne Katalase	5,53	5,65	5,68	5,66
					mit Katalase	2,85	2,86	2,90	2,84
H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HAc H ₂ SO ₄ p.a. mit 0,1ppm Fe 0,01ppm Cu	0,018 Lösung braun; starkes zwischen beim öffnen	0,093	0,019 Lösung braun; starkes zwischen beim öffnen	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HAc	ohne Katalase	0,94	0,94	0,92	0,92
					mit Katalase	0,62	0,64	0,63	0,62

13.2 Geräte

- Eppendorfpipetten 0,1-10 μ l; 10-100 μ l; 100-1000 μ l
- Eppendorf-Caps 1,5 ml
- Bruker Avance 250 250 MHz NMR-Spektrometer
- Bruker Avance 400 400 MHz NMR-Spektrometer
- Jasco FT/IR 470 Plus Spektrometer
- Demountable liquid cell kit von Sigma-Aldrich
Produkt-Nummer: Z112003
- 32 mm round cell windows CaF₂ undrilled von Sigma-Aldrich
Produkt-Nummer: Z26,758-9
- 32 mm round cell windows CaF₂ drilled von Sigma-Aldrich
Produkt-Nummer: Z26,759-7
- 5 ml Bürette
- Vollpipetten 5 ml; 10 ml \pm 0,02 ml; 25 ml \pm 0,04 ml
- pH-Glaselektrode pH90 von WTW
- UV-Vis-Photometer Merck SQ118 V1.21
- 2,5 ml Polystyrol Einweg-Küvetten; Schichtdicke 10 mm von Roth
- 1,5 ml Polystyrol Einweg-Küvetten; Schichtdicke 10 mm von Roth
- verschraubbare Polypropylen-Gefäße
- pH-Glaselektrode pH90 von WTW
- UV-Visible-Spektrophotometer Cary Varian
- Ultraschallbad Sonorex Bandelin RK100H
- 5 ml Bürette

13.3 Chemikalien

- H₂O mit Halbleiterqualität (Millipore-Anlage)
- 32% Peressigsäure von Aldrich 500 ml
Produkt-Nummer: 26,933-6; Charge: S18880-264
- 50% HF VLSI Selectipur von Merck 2,5 L
Produkt-Nummer: 1.00373.2500; Charge: B905673 133
- 30% H₂O₂ GigaBit von Ashland 1 gal=3,78 L
Produkt-Nummer: 3472320; Charge: 8110045D
- 100% Eisessig VLSI Selectipur von Merck 2,5 L
Produkt-Nummer: 1.00183.2500; Charge: K26932883
- NaOH p.a. 1 kg von Acros Organics
Produkt-Nummer: 206060010; Charge: 83753/1
- 37% HCl Analytical reagent grade von Fisher Scientific 1 L
Produkt-Nummer: 124630025; Charge: P028956C
- Katalase aus *Micrococcus lysodeikticus* 192000 $\left[\frac{U}{ml} \right]$ von Fluka
Produkt-Nummer: 60634; Charge: 407620/1
- 0,02 M KMnO₄ Titrisol von Merck
Produkt-Nummer: 109935
- 25% NH₃ VLSI Selectipur von Merck 2,5 L
Produkt-Nummer: 1.11868.2500; Charge: ZU470968 227
- KI p.a. 100 g von Acros Organics
Produkt-Nummer: 37365-0000; Charge: A020802800
- 0,1 N Thiosulfat Titrisol Maßlösung von Merck
Produkt-Nummer: 109950

- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ puriss p.a.; Ph Eur $\geq 99\%$ 100 g von Riedel-de Haen

Produkt-Nummer: 31402; Charge: 00940

- H_2SO_4 95-97% p.a. 1 L von Merck

Produkt-Nummer: 1.00731.1000; Charge: K32091131323

- 2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazolin)-6-sulfonat Diammonium-Salz

BioChemica purum $>99\%$ (HPLC) 1 g von Fluka

Produkt-Nummer: 11557; Charge: 1135552

- 85% H_3PO_4 reinst von Roth 2,5L

Produkt-Nummer: 9079.2; Charge: 30466279

13.4 Lebenslauf

Persönliche

- Name: Mathias Guder

Information

- Familienstand: ledig
- Staatsangehörigkeit: deutsch
- Geburtsdatum: 17.09.1976
- Geburtsort: Frankfurt a.M. Höchst
- Eltern: Hans-Joachim Guder; Anita Guder

Ausbildung

- Grundschule: Schuljahr 1983/84-1986/87 Berthold-Otto Schule Frankfurt
- Schuljahr 1987/88 – 1995/96 Goethe-Gymnasium Frankfurt
Abschluß: 1996 mit dem Abitur
(Leistungskurse: Mathematik&Chemie)
- Immatrikulation: 11.03.1998 Matrikelnummer: 1654280
- Studienbeginn: Sommersemester 1998
- Vordiplom 04.10.2000
- Betreuung des Chemie-Praktikums für Biologen (SS2001)
- Besuchte Vorlesungen: Mathematik für Chemiker I (WS98/99)
Mathematik für Chemiker II (SS98)
anorganische Chemie I (SS98)
Analytik (SS98)
physikalische Chemie I (SS99)
physikalische Chemie II (WS99/2000)
organische Chemie I (WS99/2000)
organische Chemie II (SS2000)
organische Chemie III (WS2000/1)
physikalische Chemie III (WS2000/1)
physikalische Chemie IV (SS2002)
Praxis der forensischen Toxikologie (SS2003)
anorganische Chemie II (WS2003/4)
anorganische Chemie IV (WS2003/4)

- absolvierte Praktika: anorganisches Grundpraktikum (SS98-WS98/99)
 - physikalisches Praktikum I (WS98/99)
 - physikalisches Praktikum II (SS99)
 - physikalisch-chemisches Praktikum I (SS99)
 - organisches Praktikum I (SS2000)
 - physikalisch-chemische Praktikum II (WS2000/1-SS2001)
 - anorganisches Fortgeschrittenenpraktikum A (05.11.2001-13.12.2001)
 - anorganisches Fortgeschrittenenpraktikum B (07.01.2002-01.02.2002)
 - forensische Toxikologie (30.09.2002-25.10.2002)
 - organische Chemie II/A (WS2000/1-WS2001/2)
 - organische Chemie II/B (WS2000/1-SS2004)

Akademische
Lehrer

Prof. Dr. E. Egert, Prof. Dr. J. Engels, Prof. Dr. M. Göbel,
Prof. Dr. C. Griesinger, Prof. Dr. S. Hashmi, Prof. Dr. K. Hensen,
Prof. Dr. C. Jochum, Prof. Dr. G. Kauert, Prof. Dr. G. Kohlmaier,
Prof. Dr. B. O. Kolbesen, Prof. Dr. T. F. Prisner, Prof. Dr. D. Rehm,
Prof. Dr. H. Roskos, Prof. Dr. H. Schmidt-Böcking,
Prof. Dr. F. Schüth, Prof. Dr. M. Wagner,

Tätigkeiten neben
dem Studium

- unregelmäßige Tätigkeit als ehrenamtlicher Mitarbeiter
im christlichen Verein junger Menschen (CVJM)
- keine erwerbsmäßigen Nebentätigkeiten

Ersatzdienst

- vom 04.11.1996 bis zum 30.11.1997

Arbeiterwohlfahrt Kreisverband Frankfurt am Main E.V. (AWO)

Geschäftsstelle: Neue Kräme 26

60311 Frankfurt

Arbeitsort: Altentagesstätte/Altencclubs Kohlbrandstraße 24

60385 Frankfurt

13.5 Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß ich die vorgelegte Diplomarbeit selbstständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, daß aus Schriften Entlehnungen, soweit sie in der Diplomarbeit nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der betreffenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben.

Frankfurt am Main

Mathias Guder