



**Elektrochemische und ionenchromatographische Untersuchung von
Chloroxospezies und Viologen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

vorgelegt dem Fachbereich 14 – Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Michael Rudolph

Geb. am 18.08.1991 in Bad Homburg v. d. H.

Frankfurt am Main (2023)

(D 30)

Vom Fachbereich 14 – Biochemie, Chemie und Pharmazie der
Johann Wolfgang-Goethe-Universität als Dissertation angenommen

Dekan: Prof. Dr. Clemens Glaubitz

Gutachter: Prof. Dr. Andreas Terfort

Zweitgutachter: Prof. Dr. Michael Göbel

Datum der Disputation: 08.02.2024

„Wenn die Menschen nur über das sprächen, was sie begreifen,
dann würde es sehr still auf der Welt sein.“

(Albert Einstein)

Vorwort und Danksagung

Zu Beginn möchte ich im Besonderen meiner Freundin Katharina danken; ihre Liebe, Geduld Unterstützung und ihr Vertrauen haben mich stets durch meine Promotion begleitet und diese maßgeblich unterstützt.

Auch bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Andreas Terfort möchte ich mich an dieser Stelle herzlich für die Unterstützung bei der Planung und Durchführung der Projekte und der zugestandenen Freiheiten bedanken. Die Diskussionen waren immer von Wertschätzung und Respekt geprägt und haben mir in vielen Bereichen sehr weitergeholfen - vielen Dank dafür. Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Michael Göbel für die anregenden Gespräche über meine Doktorarbeit und die Übernahme meines Zweitgutachtens.

Den (ehemaligen) Mitgliedern der Arbeitsgruppen Terfort und Auner, Dr. Christoph Partes, Dr. Julian Scherr, Dr. Tarek Abu-Husein, Dr. Michael Gärtner, Dr. Felix Klockmann, Dr. Sebastian Schneider, Thaleia Vavaleskou, Ulrich Koch, Dr. Martin Kind, Claudia Rittmeyer, Franco Di Gregorio, Dr. Gordon Keitl, Philipp Werner, Dr. Tobias Santowski, Marc Zeplichal, Adrian Wiesner, Dr. Alexander Sturm, Dr. Larissa Zherlitsyna, Christian Fischer, Mathias Röbling, Andre Herbert, Sonja Katzbach, Ise Uecker, Sebastian Balser, Joshua Gies, Torsten Hanf, Simon Mundinger und Johannes Bernd danke ich für Ihre Hilfsbereitschaft, das stets konstruktive und tolle Arbeitsklima (besonders auch nach Feierabend) und den guten Zusammenhalt innerhalb der Arbeitsgruppe.

Mein besonderer Dank gilt zudem der Gruppe des ehemaligen Masteranden-Seminars. Durch den ständigen konstruktiven Austausch kamen viele neue Ideen zu Stande, die letztendlich viele, während der Promotion auftretenden Probleme, lösen konnten - vielen Dank dafür.

Für die Synthesen, Aufreinigungen und Überlassung der zu untersuchenden Verbindungen in den verschiedenen Projekten, im Besonderen im Rahmen dieser Doktorarbeit und die darüber hinaus sehr gute Zusammenarbeit an diversen Manuskripten, Anträgen und Projektberichten, möchte ich mich bei Christian Fischer, Mathias Röbling, Andre Herbert, Johannes Bernd und Dr. Timo Weinrich bedanken.

Auch meine Masterstudenten und Praktikanten sollen an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben: Sebastian Lenz, Simon Wittemann, Christina Muhs, Robin Kupec, Johannes Bernd, Omar Ouadoudi, Franziska Kramer, Sylvia Reibeling, Dariusz Bebej und Stefan Dressel. Ihr habt viel ausprobiert, habt hoffentlich auch viel gelernt. Vielen Dank, dass ihr meine Projekte mit mir zusammen weiter vorangetrieben habt. Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle nochmals meiner Bachelor-Studentin und HiWi Franziska Kramer, die in den letzten zwei Jahren tapfer an meiner Seite geforscht und auch durch große Eigenleistung einige Projekte entscheidend vorgebracht hat; mir werden die konstruktiven Mittagspausen Gespräche fehlen.

Darüber hinaus möchte ich mich bei den Mitarbeitern außerhalb des Arbeitskreises Terfort bedanken, Ohne Bernhard Klug, Jochen Feldhaar, die Glasbläserei des Fachbereichs sowie Herrn Müller und Herrn Schmidt von der Institutswerkstatt wären viele Experimente nicht möglich gewesen - vielen Dank für Ihre dauerhafte Unterstützung meiner Projekte.

Auch meinen zahlreichen Projekt-/Kooperationspartnern sei an dieser Stelle gedankt. Im Besonderen der Dechema e.V. und Frau Dr. Claudia Weidlich, Dr. Markus Stöckl und Jürgen Schuster für die zahlreichen kleineren und größeren gemeinsamen Projekte, sowie der GalvoSurge AG für die konstruktive Zusammenarbeit und den positiven Projektabschluss. Auch der Metrohm Deutschland/Schweiz, insbesondere Aaron Kohn, Thomas Kolb und Katinka Ruth bei der Unterstützung und Umsetzung zahlreicher ionenchromatographischer Projekte und der schnellen Unterstützung bei auftretenden Problemen der Anlage.

Meiner Mutter und meinen Großeltern möchte ich auch von Herzen für die Unterstützung während meiner Promotion danken. Auch meiner Freundin Katharina und ihrer Tochter Leonie möchte ich für die stetige Unterstützung während meiner Promotion danken - ich liebe euch beide. Zuletzt möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken, die während meines gesamten Studiums und der nachfolgenden Promotionszeit viel Verständnis aufbrachten und immer an meiner Seite blieben.

*Für meine Partnerin Katharina
und unsere Kinder
Für meine Mutter Andrea und
meine Großeltern Brunhilde und Reiner*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Anwendungsgebiete moderner elektrochemischer Analytik.....	1
1.2	Wasser – wichtigste Ressource des 21. Jahrhunderts	2
1.3	Entwicklungen im Bereich Implantologie.....	4
2	Grundlagen.....	9
2.1	Selbstanordnende Monolagen (SAMs)	9
2.2	Methoden zur Oberflächencharakterisierung	11
2.2.1	Ellipsometrie	11
2.2.2	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)	14
2.3	Elektrochemische Methoden zur Sensorentwicklung	17
2.3.1	Cyclovoltammetrie (CV)	17
2.3.2	Spektroelektrochemie (SEC)	24
2.3.3	Kinetikmessungen unter Verwendung einer rotierenden Scheiben-elektrode (RDE).....	26
2.3.4	Impedanzspektroskopie (EIS).....	29
2.4	Methoden in der Wasseranalytik.....	37
2.4.1	Ionenchromatographie (IC).....	37
2.4.2	Indikator-basierte Methoden	45
2.4.3	Differentielle-Puls-Voltammetrie (DPV).....	48
3	Entwicklung eines Sensors unter Verwendung der Viologen-Grundstruktur auf metallischen Oberflächen.....	57
3.1	Projektmotivation	57
3.1.1	Polyaromatische Kohlenwasserstoff (PAK)	59
3.1.2	Viologene	60
3.1.3	Anwendungsgebiete der Viologene	62
3.2	Optimierung des Viologen-Motivs auf Oberflächen.....	64
3.2.1	Elektrochemische Charakterisierung der Viologen-Grundkörper	64

3.2.2	Untersuchung Thiol-basierter Viologen-Bausteine	76
3.3	Variation der Ankergruppe und Metalloberfläche	83
3.4	Diskussion der Ergebnisse	91
3.5	Materialien und Methoden	93
3.5.1	Chemikalien und Material.....	93
3.5.2	Elektrochemische Messungen.....	94
3.5.3	Spektroelektrochemie	95
3.5.4	Kalibrierung der Referenzelektroden.....	95
3.5.5	Reinigung der Elektroden	96
3.5.6	Substratfabrikation.....	97
3.5.7	Präparation der Elektroden und Wafer	97
3.5.8	Ionentauscher	98
3.5.9	Ellipsometrie.....	98
3.5.10	Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie	99
3.6	Zusammenfassung.....	100
4	Einfache elektrochemische Methode zur Bestimmung von Chlorit in wässrigen und nicht-wässrigen Systemen.....	107
4.1	Projektmotivation.....	107
4.1.1	Desinfektionsmittel.....	108
4.1.2	Chlor-basierte Desinfektionsmittel.....	110
4.1.3	Ionische Flüssigkeiten.....	112
4.2	Elektrochemie der Chloroxospezies in wässrigen und nicht-wässrigen Umgebungen	113
4.2.1	Literaturbekannte Elektrodenreaktionen.....	113
4.2.2	Reaktionen in nicht-wässrigen Systemen	119
4.2.3	Kinetische Messungen unter Verwendung einer rotierenden Scheibenelektrode	124
4.3	Entwicklung einer DPV-Methode zur Quantifizierung von Chlorit.....	127

4.3.1	Methodenentwicklung und Validierung in Li[NTf ₂]	128
4.3.2	Methodenvalidierung in [BmPyrr][NTf ₂]	131
4.4	Anwendungen der neu-entwickelten DPV-Methode	133
4.5	Diskussion der Ergebnisse	135
4.6	Materialien und Methoden	138
4.6.1	Chemikalien	138
4.6.2	pH-Messungen	138
4.6.3	Elektrochemische Messungen	138
4.6.4	Spektroelektrochemie	139
4.6.5	Anionenchromatographie	139
4.6.6	Bestimmung des Rest-Wassergehaltes	140
4.6.7	Rückgewinnung ionischer Flüssigkeiten	140
4.6.8	Probenvorbereitung	140
4.7	Zusammenfassung	142
4.8	Veröffentlichungen zu dem Projekt	144
5	Entwicklung ionenchromatographischer Methoden zur Detektion von Chloroxospezies	151
5.1	Projektmotivation	151
5.1.1	Moderne Abwasserdesinfektion	152
5.1.2	Zerfallsprozesse des Hypochlorits	154
5.1.3	Detektionsmethoden zur Gehaltsbestimmung von Hypochlorit/ freiem Chlor	156
5.2	Neuartige Methode zur Detektion von Chloroxo-Anionen	158
5.2.1	Methodenentwicklung und Optimierung	158
5.2.2	Validierung der chromatographischen Basisparameter	163
5.2.3	Anwendung der neu entwickelten Chromatographie-Methode	166
5.3	Ionenchromatographische Methode zur Detektion von Hypochlorit mittels Nachsäulenderivatisierung	170

5.3.1	Entwicklung einer photometrischen zur Detektion von Hypochlorit	170
5.3.2	Übertragung der Methode auf die Ionenchromatographie.....	179
5.4	Diskussion der Ergebnisse	194
5.5	Materialien und Methoden	196
5.5.1	Chemikalien und Standards	196
5.5.2	Prüfmittel	196
5.5.3	pH-Messungen	197
5.5.4	Leitfähigkeitsmessungen.....	197
5.5.5	Iodometrische Titration.....	197
5.5.6	UV/VIS-Spektroskopie	197
5.5.7	Anionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion	198
5.5.8	Anionenchromatographie mit PCR-Detektion.....	199
5.5.9	Aktivchlorbestimmung mittels DPD-Methodik.....	200
5.6	Zusammenfassung	201
5.7	Veröffentlichungen zu dem Projekt	204
6	Zusammenfassung.....	211
7	Anhang.....	218
7.1	Ergänzungen Kapitel 3	218
7.2	Ergänzungen Kapitel 4	220
7.3	Ergänzungen Kapitel 5	223
8	Abkürzungsverzeichnis.....	228

1 Einleitung

1.1 Anwendungsgebiete moderner elektrochemischer Analytik

Im 21. Jhd. fand ein starker gesellschaftlicher Wandel weg von fossilen Brennstoffen hin zu erneuerbaren Energien [1], Elektromobilität [2], Nachhaltigkeit, Umweltschutz und „green chemistry“ [3,4] statt. Parallel dazu wurden flexible Analysemethoden gesucht, um die einzelnen Entwicklungsprozesse in diesen Bereichen besser zu verstehen und deren Qualität durch kostengünstige und ressourcenschonende Kontrollen dauerhaft zu gewährleisten. Diese können durch moderne elektrochemische Analysemethoden erfüllt werden; die Analytik kann dabei nicht nur ein unglaublich breites Anwendungsgebiet abdecken, sondern auch durch den Einsatz unterschiedlicher Elektrodenmaterialien und deren Modifikationen [5,6,7] jederzeit flexibel (durch Variation zahlreicher Parameter) an neue Aufgabenstellungen angepasst werden. Dabei ist die Elektrochemie und deren Analytik als Teilgebiet der physikalischen Chemie zu verstehen, welche im Besonderen die Vorgänge an unterschiedlichen Phasengrenzen zwischen Elektroden (als klassischer Elektronenleiter) und dem Elektrolyten (Ionenleiter) umfasst. Bei der Entwicklung von Brennstoffzellen [8], Akkumulatoren [9] und Batterien [10,11], kommt elektrochemische (EC)-Analytik zum Einsatz und liefert wichtige Erkenntnisse bei der Weiterentwicklung der einzelnen Produkte. Zudem findet diese Analytik auch Anwendung im Bereich der Elektrosynthese und deren Prozesskontrolle [12,13]. Somit ist die Elektroanalytik als prägender und wichtiger Teil der „green lab“-Industrie zu verstehen, welche dabei helfen soll, aktuelle und zukünftige Fragestellungen schnell und effizient zu bearbeiten [12,14].

Ein weiterer wichtiger Teilaspekt im Bereich der elektrochemischen Analytik ist die Entwicklung neuer Sensoren, um neue Grenzwerte einzuhalten und schwierig nachzuweisende Verunreinigungen in unterschiedlichsten Matrices durch die vielfältigen Modifizierungsmöglichkeiten von Elektrodenoberflächen [6,14,15] in Kombination mit Experimentalparametern (Wahl der Untersuchungsparameter, Elektrolyten, Bedingungen) zu ermöglichen. Dabei kann die Elektrode nicht nur zur reinen Analytik wie im Bereich der Ionenchromatographie [16] oder der HPLC [17] verwendet werden, sondern kann durch die Modifizierung von selbst-anordnenden Monolagen (SAMs) [18], *Metall-Organic-Frameworks* (MOFs) [19], Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. *carbon-nano-tubes*, CNT) [20], auch dazu dienen Verunreinigungen aus bestehenden Systemen zu entfernen.

Durch diese Möglichkeit Oberflächen und deren Wechselwirkungen massiv zu beeinflussen, wird diesem Wissenschaftsgebiet auch in Zukunft im Bereich der Forschung und Entwicklung, sowohl im reinen universitären Umfeld als auch in der Industrie eine bedeutende Rolle zur Lösung künftiger Fragestellungen zukommen.

1.2 Wasser – wichtigste Ressource des 21. Jahrhunderts

In Zeiten, in denen Umweltkatastrophen und der Klimawandel eine immer größere Bedeutung im Alltag vieler Menschen einnehmen, wird auch die Ressource Wasser global gesehen immer bedeutender [21]. In den letzten beiden Jahrzehnten wurde der Zugang zu Wasser in einigen Regionen der Welt stark eingeschränkt [22]; zudem hat die Wasserqualität durch Industrialisierungsprozesse weiter abgenommen, sodass ein größerer Aufwand zur Beschaffung, Qualitätssicherung und Aufreinigung von Wasser betrieben werden muss als noch vor wenigen Jahren [23]. Bereits im Jahr 2040 wird in großen Teilen der Welt ein massiver Wassermangel herrschen, wenn nicht aktiv gegen diese Problematik vorgegangen wird (vgl. Abb. 1).

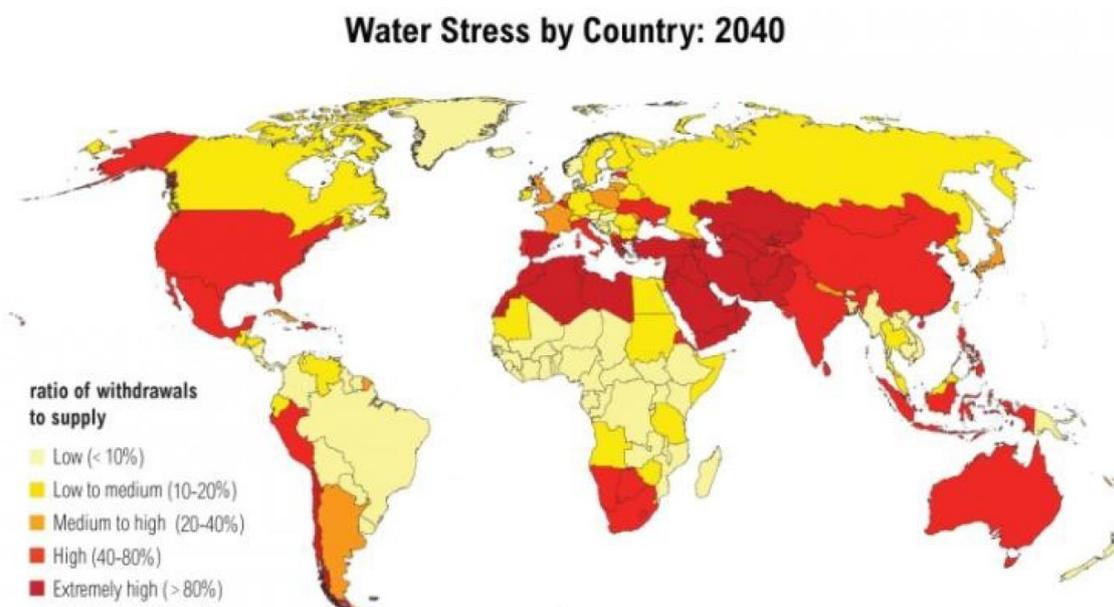


Abb. 1 – Voraussage des weltweiten Wasserstress (Mangel an Wasser, gemessen an der benötigten Grundversorgung) im Jahre 2040. Entnommen aus [24] und nachträglich modifiziert.

Neben der Verunreinigung durch Pharmazeutika und deren Abbauprodukte [25], spielen vor allem, auch pandemiebedingt, Desinfektionsmittel und deren Abbauprodukte eine nicht

unwesentlichen Rolle in Prozess der Wasserqualitätssicherung [26]. Daneben wurde erst vor kurzem das Thema Mikroplastik und dessen Anreicherung in Trinkwasser zum globalen Thema erklärt. In zahlreichen Studien konnte Mikroplastik nicht nur in Wasser, sondern auch in Spuren im menschlichen Körper nachgewiesen werden [27]. Die Folgen dieser Anreicherungen im menschlichen Körper sind dabei noch nicht absehbar [27]. Daneben reichern sich, auch bedingt durch mangelnde Filteranlagen, andere Ionen bzw. Elemente (wie z. B. Arsen) weiter im Grundwasser an und Messungen überschreiten bereits regelmäßig vorgegebene Grenzwerte in unterschiedlichen Regionen der Erde [28]. Die unterschiedlichen Gesundheitsorganisationen, angeführt von der WHO (*World Health Organisation*), versuchen, durch die Einführung neuer Grenzwerte und die Neu-Einordnung bereits bekannter Gefahrenstoffe diesem Vorgang Einhalt zu gebieten und somit die Förderung neuer, innovativer Reinigungsmethoden von Wasser und Methoden zur Analyse von Wasserverunreinigungen voran zu treiben [29].

Neben den klassischen, mechanischen Verfahren, welche unterschiedliche Formen von Filtrationsschritten beinhalten [30], werden im Besonderen chemische Verfahren, wie die Oxidation [31], Elektrodeionisation [32] und verschiedenste Ionentauschprozesse [33] angewendet. Zudem kommen, durch neue Fragestellung in diesem Bereich, gehäuft Membranverfahren zur Aufreinigung von mikroplastik-belastetem Wasser zum Einsatz, was jedoch aktuell noch mit massiven Kosten verbunden ist. Neben der klassischen Anionenanalytik zur Bestimmung von Spurenverunreinigungen [34] und der Analytik von Arsen (III und V)[35] und Nitrat in Grundwasser [36], kommen dabei häufig die unterschiedlichsten chromatographischen Methoden zum Einsatz. Neueste Forschungsansätze setzen neben den klassischen chromatographischen Systemen aus dem Bereich der HPLC und IC [37] auf die Verwendung von Kombinationsmethoden (ICP-MS, IC-MS, Combustion IC [35,38] oder setzen auf spezifische elektrochemische Methoden, welche sich durch die Verwendung modifizierter Elektroden oder spezieller Leitsalze auszeichnen [34,39]. Ziel ist es dabei, bessere Nachweisgrenzen bei einem zugleich ressourcenschonendem Verfahren zu erreichen, um die immer strengeren Regularien im Bereich der Analytik und Spurenanalytik erfüllen zu können [4,29].

Daneben wurden in den letzten Jahre viele neue Methoden zur Identifikation und Gehaltsbestimmung von Spurenverunreinigungen entwickelt, welche neben Raman- und FTIR-Spektroskopie auch unterschiedliche Sedimentationstechniken [40] umfasst.

Daneben werden auch neue, umweltschonende Techniken entwickelt, um die Wassergewinnung gerade in kritischen Gebieten, wie in Wüstenzonen [40] voranzutreiben, um der gesamten Menschheit auf Dauer einen sicheren Zugang zu sauberen Wasserquellen zu gewährleisten.

1.3 Entwicklungen im Bereich Implantologie

Neben der Möglichkeit metallische Oberflächen zu verändern (z. B. durch den Einsatz von Sensoren oder Polymeren zur elektrochemischen Analytik), kann auch die Leitfähigkeit solcher Werkstoffe wirksam im Bereich der Biologie bzw. Medizin genutzt werden. Bakterien bilden häufig auf Festkörperoberflächen Kolonien aus, welche die Oberflächeneigenschaften nachhaltig beeinflussen und sogar zur Zerstörung des Materials führen können [41]. Diese Koloniebildung wird in der Literatur durch einen zweistufigen Mechanismus beschrieben [41]. Durch haftungsvermittelnde Proteine kommt es zur Anlagerung der Bakterien auf die jeweilige Oberfläche. Im weiteren Verlauf bilden sich Netzstrukturen und mehrschichtige Systeme, welche als Biofilm oder biogene Struktur bezeichnet werden [42]. Nach Ausbildung dieser Überstruktur ist eine rein mechanische Entfernung von der Oberfläche nicht mehr rückstandlos möglich, was zu Komplikationen [43] oder Ausbildung weiterer Infektionskrankheiten führen kann. Daneben ist die Bildung von Bakterienkolonien auch für eine Vielzahl von wirtschaftlichen Schäden verantwortlich, indem sie z.B. dauerhaft den Reinigungsaufwand in Trinkwasserfilteranlagen erhöhen [26].

Ein möglicher Ansatz, dieses Biofilmwachstum zu verhindern, liegt in der Entwicklung so genannter biorepulsiver Oberflächen, welche von vornherein ein solches Wachstum verhindern bzw. im Falle einer minimalen Besiedelung leicht zu entfernen sind [44]. Daneben werden zahlreiche neue, innovative Methoden zur Reinigung von Implantaten und Oberflächen entwickelt [45], wobei auch elektrochemische Methoden aufgrund der Schonung der Metalloberfläche immer häufiger Anwendung in diesem Gebiet finden [46]. Ziel muss es dabei sein, Methoden zu entwickeln, welche das Implantat nachhaltig reinigen und zeitgleich das Material so wenig wie möglich beschädigen.

- [1] S. Kolosok, Y. Bilan, T. Vasylieva, A. Wojciechowski, M. Morawaski, *A Scoping review of renewable energy, sustainability and the environmental energies*, **14** (2021), S. 4490 – 4509.
- [2] B. Frenzel, P. Kurzweil, H. Rönnebeck, *Electromobility concept for racing cars based on lithium-ion batteries and supercapacitors*, *J. Power Source*, **196** (2021), S. 5364 – 5376.
- [3] L. J. J. Janssen, I. Koene, *The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection*, *Chem. Eng. J.*, **85** (2002), S. 137 – 146.
- [4] M. A. Matthews, *Green electrochemistry. Examples and challenges.*, *Pure. Appl. Chem.*, **73** (2001), S. 1305 – 1308.
- [5] R. Zhao, S. Zhang, J. Liu, J. Gu, *A review of thermal performance improving methods of lithium-ion battery: Electrode modification and thermal management system*, *J. Power Source*, **291** (2015), S. 557 – 577.
- [6] M. Opallo, A. Lesniewski, *A review on electrodes modified with ionic liquids*, *J. Electroanal. Chem*, **656** (2011), S. 2 – 16.
- [7] W. Putzbach, N. J. Ronkainen, *Immobilization Techniques in the fabrication of nanomaterials-based electrochemical Biosensors. A review.*, *Sensors*, **13** (2013), S. 4811 – 4840.
- [8] K. Oibileke, H. Onyeaka, E. L. Meyer, N. Nwokolo, *Microbial fuel cells, a renewable energy technology for bio-electricity generation: A mini review*, *Electrochem. Commun.*, **125** (2021), 107003.
- [9] H. Ibrahim, A. Ilinca, J. Perron, *Energy storage systems – characteristics and comparison*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **12** (2008), S. 1221 – 1250.
- [10] J. Liu, W. Zhou, R. Zhao, Z. Yang, W. Li, D. Chao, S.-Z. Qiao, D. Zhao, *Sulfur-based aqueous batteries: Electrochemistry and strategies*, *JACS*, **143** (2021), S. 15475 – 15489.
- [11] K. Chen, D. – Y. Yang, G. Huang, X. – B. Zhang, *Lithium-air batteries: Air-Electrochemistry and anode stabilization*, *Acc. Chem. Res.*, **54** (2021), S. 632 – 641.
- [12] D. Pletcher, *Organic electrosynthesis – A road to greater application. A mini review.* *Electrochem. Commun.*, **88** (2018), S. 1 – 4.
- [13] M. C. Leech, A. D. Garcia, A. Petti, A. D. Dobbs, K. Lam, *Organic electrosynthesis: from academia to industry*, *React. Chem. Eng.*, **5** (2020), S. 977 – 990.
- [14] A. Kraft, *Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material*, *Int. J. Electrochem. Sci*, **2** (2007), S. 355 – 385.
- [15] C. Kumunda, A. S. Adekunle, B. B. Mamba, N. W. Hlongwa, T. T. I. Nkumbule, *Electrochemical detection of environmental pollutants based on graphene derivatives: a review.*, *Front. Mater.*, **7** (2021), 616787.
- [16] T. D. Amore, A. Di Taranto, G. Berardi, V. Vita, M. Iammarino, *Going green in food analysis: A rapid and accurate method for the determination of sorbic acid and benzoic acid in food by capillary ion chromatography with conductive detection*, *LWT*, **141** (2021), 110841.
- [17] I M. Hwang, H. Min, H.-W. Lee, J.-H. Jung, E. W. Moon, N. Khan, S. H. Kim, *Determination of toxic elements and arsenic species in salted foods and sea salt by ICP-MS and HPLC-ICP-MS*, *ACS Omega*, **6** (2021), S. 19427 – 19434.

- [18] Z. Wang, A. V. Mohammadi, L. Ouyang, J. Erlandsson, C. W. Tai, L. Wagberg, M. M. Hamed, *Layer-by-Layer self-assembled nanostructured electrodes for lithium-ion batteries*, *Small*, **17** (2021), 2006434.
- [19] A. Gupta, S. K. Sharma, V. Pochauri, S. Ingebrandt, S. Singh, A. L. Shama, A. Deep, *Sensitive impedimetric detection of troponin I with metal-organic framework composite electrode*, *ACS Adv.*, **11** (2021), S. 2167 – 2174.
- [20] L. Agüi, P. Yanez-Sedeno, J. M. Pingarron, *Role of carbon nanotubes in electroanalytical chemistry: a review*, *Anal. Chim. Acta.*, **622** (2008), S. 11 – 47.
- [21] B. Chellaney, *Water, Peace and War – confronting the global water crisis*, 1. Auflage, Rowman & Littlefield Publishers, Plymouth, 2013.
- [22] T. B. Cetrulo, D. F. C. Ferreira, R. C. Marque, T. F. Mslheiros, *Water utilities performance analysis in developing countries: On a adequate model for universal access*, *J. Environ. Manag.*, **268** (2020), 110662.
- [23] M. D. Uddin, S. Nash, A. I. Olbert, *A review of water quality index models and their use for assessing surface water quality*, *Ecol. Indic.*, **122** (2021), 107218.
- [24] T. Luo, R. S. Young, P. Reig, *Aqueduct projected water stress country ratings*, WRI, 2015.
- [25] S. V. Saibaba, M. S. Kumar, B. Ramu, *Pharmaceutical impurities and their characterization: A review*, *Ejpmr*, **3** (2016), S. 190 – 196.
- [26] M. Salehi, *Global water shortage and portable water safety: Today's concern and tomorrow's crisis*, *Environ. Int.*, **158** (2022), 106936.
- [27] Z. Wang, Y. Zhang, S. Kang, L. Yang, H. Shi, L. Tripathee, T. Gao, *Research progress of microplastic pollution in freshwater systems*, *Sci. Total. Environ.*, **15** (2021), 148888.
- [28] WHO, *Progress on drinking-water, sanitation and hygiene: 2017 update and SDG baseline*, 2018.
- [29] D. Liu, J. Cabrera, L. Zhang, W. Wang, D. Duan, X. Wang, S. Liu, Y. F. Xie, *Using loose nanofiltration membrane for lake water treatment: A pilot study*, *Front. Environ. Sci. Eng.*, **15** (2021), S. 69 – 80.
- [30] S. Liu, M. J. Buehler, *Mechanics and molecular filtration performance graphyne nanoweb membranes for selective water purification*, *Nanoscale*, **5** (2013), S. 11801 – 11807.
- [31] M. Diab, K. Shretch, N. Afik, M. Volokh, S. Abramovich, U. Abdu, T. Mokari, *Design of hierarchal 3D Metal oxide structure for water oxidation and purification*. *Adv. Sustainable Syst.*, **4** (2018), S. 1800001-1800008.
- [32] J. Wood, J. Gifford, J. Arba, M. Shaw, *Production of ultrapure water by continuous electrodeionization*, *Desalination*, **250** (2010), S. 973 – 976.
- [33] Y. Tanaka, *Water dissociation reaction generated in an ion-exchange membrane*, *J. Membr. Sci.*, **350** (2010), S. 347 – 360.
- [34] G. Schminke, A. Seubert, *Simultaneous determination of inorganic disinfection by-products and the seven standard anions by ion chromatography*, *J. Chromatogr. A*, **890** (2000), S. 295 – 301.
- [35] D. Q. Hung, O. Nekrassova, R. G. Compton, *Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review*, *Talanta*, **2** (2004), S. 269 -277.
- [36] M. E. E. E. Alahi, S. C. Mukhopadhyay, *Detection methods for nitrate in water: A review*, *Sens. Actuators A*, **280** (2018), S. 210 -221.

- [37] A. Stafiej, K. Pyrzyska, F. Regan, *Determination of anti-inflammatory drugs and estrogens in water by HPLC with UV-detection*, J. Sep. Sci., **30** (2007), S. 985 – 991.
- [38] J. Vidmar, P. Oprckal, R. Milacic, A. Mladenovic, J. Scancar, *Investigation of the behaviour of zero-valent iron nanoparticles and their interactions with Cd (+II) in wastewater by single particle ICP-MS*, Sci. Total. Environ., **634** (2018), S. 1259 – 1268.
- [39] T. K. Sari, F. Takahashi, J. Jin, R. Zein, E. Munaf, *Electrochemical determination of Chromium (VI) in river water with gold nanoparticles-graphene nanocomposite modified electrodes*, Anal. Sci., **34** (2018), S. 155 – 160.
- [40] W. J. Shim, S. H. Hong, S. Eo Eo, *Identification methods in microplastic analysis: a review*, Anal. Methods, **9** (2017), S. 1384 – 1391.
- [41] D. C. Gheorghe, A. Ilie, A.-G. Niculescu, A. M. Grumezescu, *Preventing biofilm formation and development on ear, nose and throat medical devices*, Biomedicines, **9** (2021), S. 1025 – 1043.
- [42] R. M. Donlan, *Biofilm formation; A clinically relevant microbiological process*, CID, **33** (2001), S. 1387 – 1393.
- [43] B. Dannewitz, B. Holtfreter, P. Eickholz, *Parodontitis – Therapie einer Volkskrankheit*, Bundesgesundheitsblatt – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz, **64** (2021), S. 931 -940.
- [44] K. Glinel, P. Thebault, V. Humblot, C. M. Pradier, T. Javenne, *Antibacterial surfaces developed from bio-inspired approaches*, Acta Biomater., **8** (2012), S. 1670 – 1684.
- [45] N. Vyas, M. Grewel, S. A. Kuehne, R. L. Sammons, A. D. Walmsley, *High speed imaging of biofilm removal from a dental implant model using ultrasonic cavitation*, Dent. Mater., **36** (2020), S. 733 – 743.
- [46] M. Koch, M. Göltz, M. Xiangjum, M. Karl, S. Rosiwal, A. Burkowksi, *Electrochemical disinfection of dental implants experimentally contaminated with microorganisms as a model of periimplantitis*, J. Clin. Med., **9** (2020), S. 475 – 482.

2 Grundlagen

2.1 Selbstanordnende Monolagen (SAMs)

In der letzten Dekade des 21. Jahrhunderts hat die Miniaturisierung und Oberflächenmodifizierung im Bereich der industriellen Elektronik (Sensorik [47], Mikroelektronik [48], Nanotechnologie [49]) massiv an Bedeutung gewonnen. Durch die systematische Verkleinerung von Bauteilen wird das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen deutlich vergrößert, wodurch Oberflächenmodifizierung und daraus resultierende Oberflächeneigenschaften immer stärker in den Fokus der Forschung rücken. Da die Miniaturisierung bei der Fertigung von Bauteilen durch physikalische Einschränkungen in absehbarer Zeit an ihre Grenzen stoßen wird, werden die Schwerpunkte immer mehr in den Bereich der Oberflächenmodifikation verschoben [50]. Das Moore'sche Gesetz, welches postuliert, dass es durch Verbesserung in der Technologie etwa alle zwei Jahre zu einer Verdopplung der Transistordichte auf einer integrierten Schaltoberfläche kommt, wird in den nächsten 10 Jahren an seine Grenzen stoßen [51, 52, 53]. Bietet eine gezielte Größenmodifikation der einzelnen Bauelemente nicht mehr die gewünschte Verbesserung, kann eine Optimierung der Eigenschaften z.B. durch den Einsatz von neuen, speziell entwickelten Materialien umgesetzt werden.

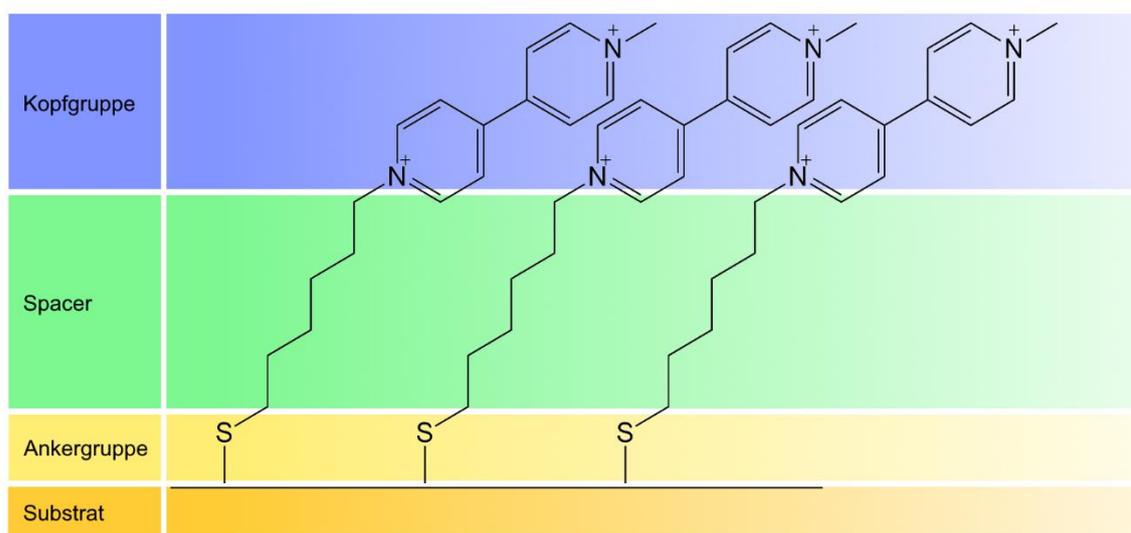
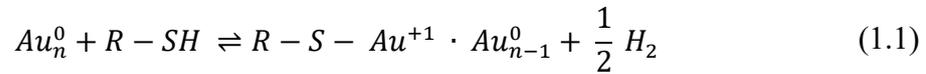


Abb. 2 - Schematische Darstellung einer selbstanordnenden, monomolekularen Schicht (SAM), Ankergruppe (gelb), Spacer (grün), Kopfgruppe (blau), Substrat (orange). Im vorliegenden Fall handelt es sich um eine Methyl-Viologen-Kopfgruppe mit Thiol-Ankergruppe und C₆-Spacer auf einem Gold-Substrat. Abbildung in Anlehnung an [54].

Eine Option, Oberflächen gezielt zu modifizieren und optimieren, liegt in der Verwendung von selbst-anordnenden Monolagen (engl. *self-assembled monolayers*, SAMs) [55,56]. Eine solche monomolekulare Schicht kann sich spontan beim Eintauchen von metallischen Substraten in Lösung durch adsorbierbare Moleküle ausbilden.

Als Substrat (vgl. Abb. 2) werden meist Edelmetalle wie Gold [57,58], Silber [59], Kupfer [60], Titan [61] und Platin [62] verwendet. Die Ankergruppe (vgl. Abb. 2 gelb) chemisorbiert an der Substratoberfläche; die Ausbildung der eigentlichen Oberflächenstruktur erfolgt jedoch zum großen Teil durch die intermolekularen Wechselwirkungen des Spacers (vgl. Abb. 2 grün) [63]. Durch die entstehende chemische Bindung oder Van-der-Waals Wechselwirkungen bzw. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Oberfläche und der Ankergruppe werden die Moleküle auf der Oberfläche immobilisiert. Eine der am häufigsten in der SAM-Chemie verwendete funktionelle Gruppen zur Bindung an metallische Oberflächen stellen Thiole und deren Derivate (Disulfide, Thioacetate) dar [64,65]. Daneben finden vor allem Selenolat [66] bzw. Phosphat-[67] oder Carboxylat- [68] Anker Anwendung. Letztere im Besonderen im Bereich des Korrosionsschutzes. Der Spacer besteht meist aus aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffbausteinen, die wesentlich die Schichtdicke bestimmen, welche in der Regel zwischen 1 bis 3 nm anzusiedeln ist. Die eigentliche Chemie hinter der SAM-Schicht bildet die Kopfgruppe (vgl. Abb. 2 blau), welche die makroskopischen Oberflächeneigenschaften [54,69,], wie den Oberflächenwiderstand (Korrosionsschutz) [70], Benetzungseigenschaften (*anti-fouling*) [71] oder Reflexionsverhalten massiv beeinflusst. Als Modellsystem werden in der Literatur häufig Alkanthiole auf Gold verwendet, da diese schnell gut reproduzierbare, hoch geordnete Monoschichten bilden. Darüber hinaus wurde das System bereits in zahlreichen Applikationen etabliert und auf zahlreiche andere Oberflächen, wie z.B. Siliziumdioxid übertragen [72]. Die Bildung einer selbst-anordnenden Monolage (im Falle von Thiol-basierten SAMs) lässt sich dabei in vier Teilschritte unterteilen. Zunächst erfolgt die Physisorption einzelner Moleküle auf die Substratoberfläche. Durch Adsorption weiterer Moleküle kommt es zur Ausbildung von isolierten Inselstrukturen aus SAM-Präkursormolekülen auf dem Substrat. Anschließend erfolgt durch weitere Adsorption ein Wachstum der einzelnen Inselstrukturen an der Substratoberfläche, bis diese nahezu vollständig mit einer ungeordneten Schicht an Molekülen bedeckt ist. In einem letzten, kinetisch langsamen Schritt kommt es zu einer regelmäßigen Anordnung der Moleküle, wodurch im Idealfall eine energetisch bevorzugte,

stehende bzw. leicht gekippte Ausrichtung erreicht wird [57]. Die Bindung solcher thiolhaltiger SAM-Präkursormoleküle an die Substratoberfläche (Gold) läuft gemäß Gleichung 1.1. durch die Ausbildung einer kovalenten Bindung ab [69].



Die Wechselwirkungen der einzelnen Moleküle untereinander innerhalb der gebildeten 2-dimensionalen Schicht erhöht deren Stabilität nochmals deutlich. Die gesamte Kinetik des Prozesses und die Bildung der Struktur auf der Substratoberfläche hängt dabei von der Temperatur, der Reinheit und chemischen Beschaffenheit des gewählten Solvens und der zu adsorbierenden Substanz, der Konzentration der adsorbierenden Substanz und der Beschaffenheit des Substrats ab [69].

2.2 Methoden zur Oberflächencharakterisierung

2.2.1 Ellipsometrie

Eine zerstörungsfreie Methode zur Bestimmung von Schichtdicken und Brechungsindices dünner Schichte ist die Ellipsometrie. Dabei wird die Änderung des Polarisationszustandes des eingestrahnten Lichts bei Reflexion an einer Substratoberfläche detektiert [73]. Unter Zuhilfenahme geeigneter Modelle können optische Konstanten (Brechungsindex n , Extinktionskoeffizient k , Dielektrizitätskonstante ϵ) und strukturelle Parameter (Kippwinkel, Bedeckungsgrad) indirekt bestimmt werden [74]. Polarisiertes Licht lässt sich gemäß der Welleninterpretation von Strahlung als Superposition zweier senkrecht zueinanderstehender Wellen interpretieren, deren elektrischer Feldvektor parallel (\vec{E}_p) bzw. senkrecht (\vec{E}_s) zur Einfallsebene ausgerichtet ist (vgl. Abb. 3). Ein beliebig polarisierter Lichtstrahl lässt sich somit über die p- bzw. s-Anteile der beiden Vektoren im \vec{E}_s - Feld nach dem komplexen Jones-Vektor (vgl. Gleichung 2.2.1) bestimmen [73]. Zudem wird die Änderung der einzelnen Feldvektoren Δ (vgl. Gleichung 2.2.2) und die Änderung der Amplituden $\tan(\Psi)$ gemessen, welche mit dem Fresnel'schen Reflexionskoeffizienten R_s und R_p sowie über das Verhältnis des eingestrahnten \vec{E} -Feldes zum reflektierten \vec{E} -Feld im Zusammenhang stehen (vgl. Gleichung 2.2.3).

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} |E_p| & e^{i\delta_p} \\ |E_s| & e^{i\delta_s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix} \quad (2.2.1)$$

$$\Delta = (\delta_{p,aus} - \delta_{s,aus}) - (\delta_{p,ein} - \delta_{s,ein}) \quad (2.2.2)$$

$$\rho = \frac{|E_{p,ein}|}{|E_{p,aus}|} \cdot \frac{|E_{s,ein}|}{|E_{s,aus}|} = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\psi) \cdot e^{i\Delta} \quad (2.2.3)$$

Im Rahmen einer Messung trifft ein linear polarisierter Lichtstrahl auf die Oberfläche einer dünnen, zu untersuchenden Schicht. Hierbei werden die Amplitude und die Phase der Komponenten des Strahls aufgrund von auftretender Brechung, Absorption und Reflexion verändert. Der reflektierte Strahl ist demnach meist elliptisch polarisiert; die Änderung der Phase und Amplitude der ein- bzw. ausfallenden Lichtstrahlen wird dabei durch Gleichung 2.2.2 und 2.2.3 beschrieben.

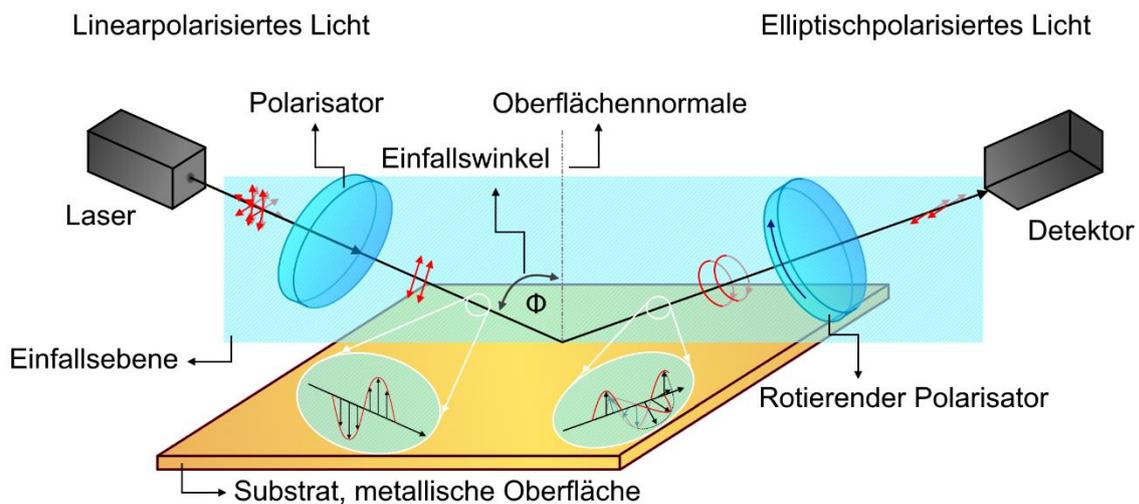


Abb. 3 – Schematische Darstellung eines ellipsometrischen Messaufbaus, mit Laser-Quelle, Polarisator, Probensubstrat, rotierendem Analysator und Detektor, angelehnt an [75,76].

In einem Mehrschichtensystem (vgl. Abb. 4) können Brechungs- und Reflexionseffekte eines Lichtstrahls an allen durchlaufenen Grenzflächen beobachtet werden. An der obersten Grenzfläche kommt es zur Reflexion eines Teils des eingestrahlt Lichts; der nicht adsorbierte Teil wird gebrochen.

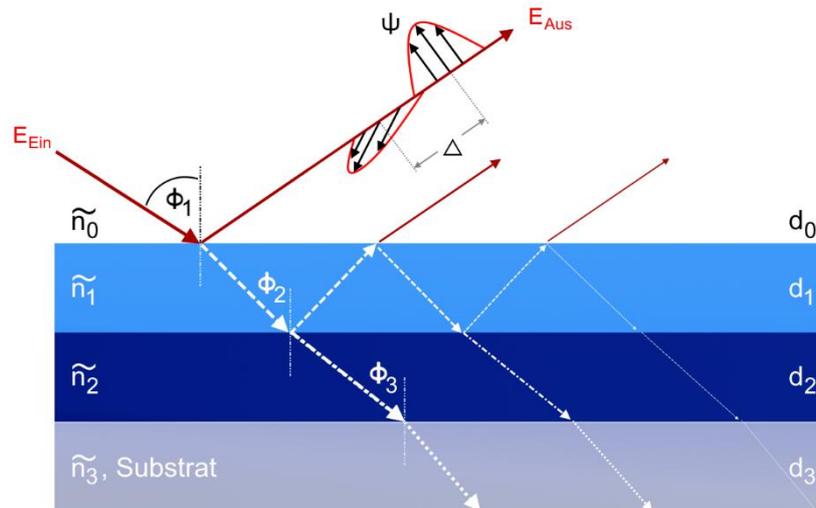


Abb. 4 – Schematische Darstellung der Reflexion von zirkular polarisiertem Licht an einer beschichteten Oberfläche (Mehrschichtensystem). Durch die entstandenen Reflexionen ergeben sich bei einem bestimmten Einfallswinkel Φ Polarisationsunterschiede der Amplitude ψ und Phase Δ , welche zur Bestimmung der Schichtdicke d verwendet werden können

Dies wiederholt sich in allen tieferliegenden Grenzflächen, sodass es zu einer Interferenzbildung aus allen reflektierten Strahlen kommt. Die Brechungseigenschaften der beteiligten Schichten werden durch die komplexen Brechungsindices \tilde{n} beschrieben, welche sich aus den Realteilen n_r und den komplexen Absorptionskoeffizienten k zusammensetzen (vgl. Gleichung 2.2.4).

$$\tilde{n} = n_r - i \cdot k \quad (2.2.4)$$

Fällt der imaginäre Anteil des komplexen Brechungsindex nicht weg ($k \neq 0$), so kommt es zu einem exponentiellen Abfall der Amplitude der Welle mit der Ausbreitung in dem Medium. Dadurch ist es möglich die Eindringtiefe D_p (engl. *penetration depth*) zu bestimmen. Die Eindringtiefe bezeichnet die wellenlängenabhängige Weglänge, welche ein Lichtstrahl zurückgelegt hat, bis seine Amplitude noch $1/e$ der Anfangsamplitude entspricht (vgl. Gleichung 2.2.5) [73]. Dabei stellt die Eindringtiefe gleichzeitig einen begrenzenden Faktor bei den ellipsometrischen Messungen dar. Bei einer Messung muss der Lichtstrahl auf die Probe treffen und in diese eindringen; nach dem Austritt erfolgt die Detektion.

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi k} \quad (2.2.5)$$

Kommt es nun zu einer starken Abschwächung des eingedrungenen Lichtstrahls durch einen hohen Extinktionskoeffizienten, ist eine Messung des Signals nicht mehr möglich.

Im Rahmen der Arbeit wurde ein Aufbau gemäß Abb. 4 verwendet; dabei wird linear polarisiertes Licht aus einer Laser-Quelle ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) mittels eines Polarisators elliptisch polarisiert. Nach Reflexion auf der Probenoberfläche (Änderung der Polarisation zu rein elliptisch), wandelt ein rotierender Polarisator die Strahlung in linear polarisiertes Licht um. Diese oszillierende Lichtintensität wird im Anschluss von der Photodiode des Detektors gemessen. Ist die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes deutlich größer als die zu untersuchende Schichtdicke, hängen Ψ und Δ linear von der Schichtdicke d ab, sodass die Drude Näherung Anwendung finden kann (vgl. Gleichung 2.2.6 und 2.2.7) [77].

$$\Delta_{\text{beschichtet}} - \Delta_{\text{unbeschichtet}} = C_{\Delta} \cdot d \quad (2.2.6)$$

$$C_{\Delta} = \left(\frac{180}{\pi}\right) \cdot \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \cdot \frac{\cos \varphi_1 \cdot \sin^2 \varphi_1 \cdot (\cos^2 \varphi_1 - \alpha) \cdot \left(1 - \frac{1}{n_2^2}\right)}{(\cos^2 \varphi_1 - \alpha)^2 + \alpha_1^2} \quad (2.2.7.)$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{n_3^2 - k_3^2}{(n_3^2 + k_3^2)^2} \text{ und } \alpha_1 = \frac{2n_3 \cdot k_3}{(n_3^2 + k_3^2)^2}$$

Diese Näherung findet Anwendung, da sich die Ψ -Werte ändern können, sobald an dünnen Schichten (SAMs) eine Reflexion stattfindet. Somit kann Ψ bei der Bestimmung der Schichtdicke vernachlässigt werden, sodass sich die zu bestimmende Schichtdicke lediglich auf die Phasenverschiebung Δ bezieht [78].

2.2.2 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)

Bei der Verwendung von infrarotspektroskopischen Verfahren kommt es zur Anregung von Schwingungszuständen in Molekülen. Die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) gehört dabei zu den leistungsstarken und zugleich komplett zerstörungsfreien Untersuchungsmethoden, mit deren Hilfe die Charakterisierung von

Molekülen auf Oberflächen möglich ist [79]. Das Messprinzip basiert dabei auf der Anregung von Molekülschwingungen durch Bestrahlung mit infrarotem Licht. Die resultierenden Schwingungsbanden können genutzt werden, um Rückschlüsse auf die Strukturmerkmale und molekulare Orientierung der adsorbierten Spezies auf der Probenoberfläche zu ziehen [80]. Alternativen zur IRRAS liefert eine Kombination aus Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (engl. *near edge X-ray absorption fine structure*, NEXAFS [81]) und der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (engl. *X-Ray photoelectron spectroscopy* XPS [82]), welche jedoch kostenintensiv sind (durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung) und nicht zerstörungsfrei ablaufen.

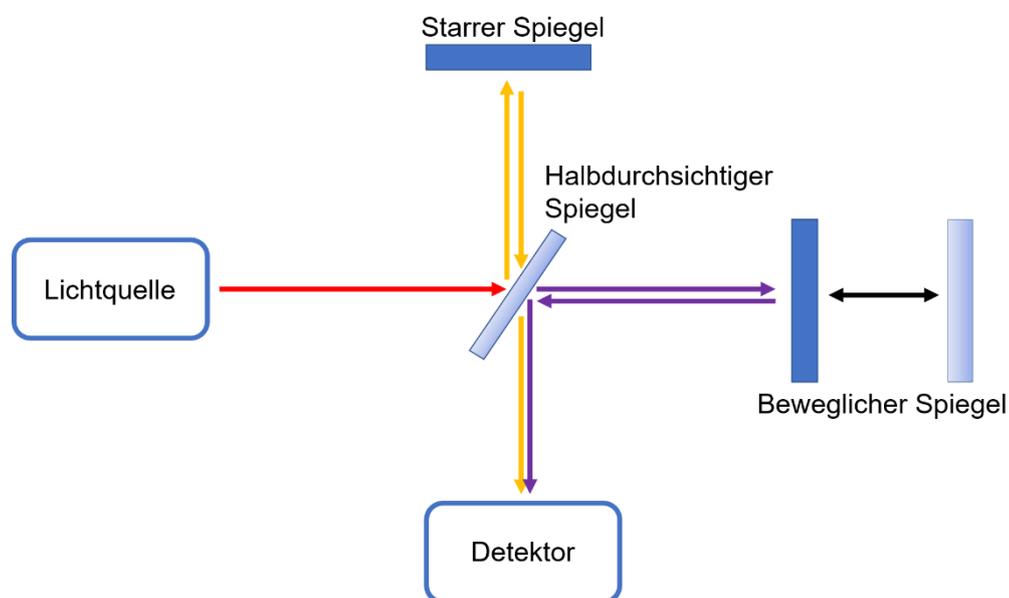


Abb. 5 – Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers. Durch den beweglichen Spiegel wird die IR-Strahlung zur Interferenz gebracht und über eine Probe (nicht gezeigt) zum Detektor geleitet. Aus dem entstehenden Interferogramm wird mittels Fourier-Transformation das Spektrum erzeugt. Abbildung angelehnt an [80].

Zu Beginn einer Messung wird in einem Infrarot (IR)-Spektrometer IR-Strahlung erzeugt, mit Hilfe eines Michelson-Interferometers (vgl. Abb. 5) zur Autointerferenz gebracht und anschließend durch die zu untersuchende Probe geleitet oder an dieser reflektiert [80]. In der Probe wird nun ein Teil der Strahlung absorbiert, da es zu einer Anregung von Schwingungen innerhalb des Molekülgerüsts kommt. Dabei fällt die Absorption stärker aus, je größer das Übergangs-Dipolmoment (engl. *transition dipole moment*, TDM) der Schwingung ist. Der Detektor nimmt ein Interferogramm auf, die Umwandlung erfolgt unter zur Hilfenahme einer Fourier-Transformation. Um äußere Einflüsse und Eigenabsorption innerhalb des Systems zu korrigieren, sollte vor jeder Messreihe eine

blanke, gesäuberte Probe (Referenzmessung) gemessen und von der beschichteten Probe subtrahiert werden; zusätzlich kann nach Beendigung einer Messreihe eine Basislinienkorrektur vorgenommen werden. Zur Detektion des Lichtes wird i. d. R. ein Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Halbleiter (engl. *Mercury-Cadmium-Telluride*, MCT) verwendet, wobei die Detektion mittels eines Valenz-Leitungsband-Mechanismus erfolgt, wodurch in diesem Zusammenhang von einer intrinsischen Photoleitung gesprochen werden kann [83]. Der MCT-Detektor besitzt eine sehr hohe Empfindlichkeit, welche selbst kleinste Änderung der Photoleitfähigkeit detektieren kann, wodurch es möglich wird monomolekulare Schichten im Bereich von Nanometern zu untersuchen.

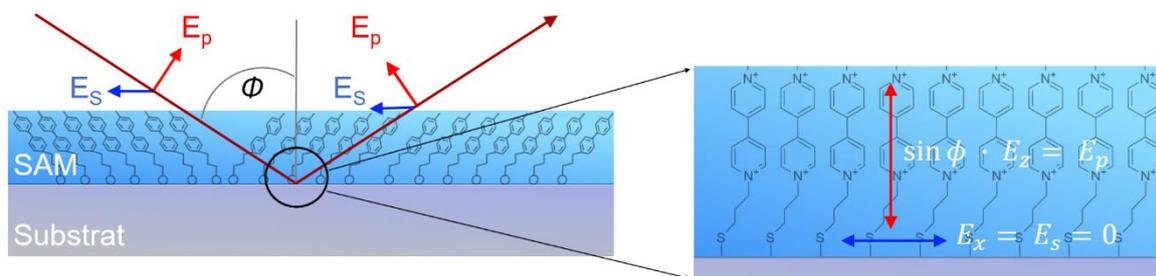


Abb. 6 – Schematische Darstellung einer Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie-Messung (IRRAS) mit Erläuterung der IR-Auswahlregeln auf metallischen Oberflächen. Inset: Vergrößerung der Substratoberfläche. Infrarotstrahlung \vec{E} , mit den Feldvektoren parallel (\vec{E}_p) und senkrecht (\vec{E}_s) zur Einfallsebene, trifft auf eine Probenoberfläche, wird reflektiert und anschließend detektiert. Entnommen [76] und nachträglich modifiziert.

Die Intensität der elektromagnetischen Welle, welche nach Reflexion an der Probe vom Detektor erfasst wird, hängt im Wesentlichen von der Art der Polarisation des eingestrahlt Lichts ab. Trifft diese Welle auf die zu untersuchende Probe, tritt diese in Wechselwirkungen mit den Molekülen an der Substratoberfläche, wodurch es zu einer Verschiebung der Elektronendichte innerhalb der Moleküle kommt. Die eingestrahlte, elektromagnetische polarisierte Welle \vec{E} setzt sich aus zwei elektrischen Feldvektoren \vec{E}_s und \vec{E}_p zusammen. Der elektrische Feldvektor \vec{E}_p , welcher parallel zur Einfallsebene polarisiert ist, besteht wiederum aus einem Anteil $E_z \cdot \sin \Phi$, der Feldvektor \vec{E}_s aus einem Anteil E_x . Der E_x -Anteil ist dabei in Bezug auf die Oberflächennormale in x-Richtung orientiert, der E_z -Anteil in z-Richtung. Durch das Auftreffen einer elektromagnetischen Welle auf eine Oberfläche, kommt es zu einer Änderung der Elektronendichte. Dabei führt die Wechselwirkung mit E_x zu einer Verschiebung der Elektronendichte im Metallsubstrat

entgegen zu E_x , wodurch sich das entstehende elektrische Feld der Verschiebung und E_x gegenseitig auslöschen. Im Gegensatz dazu tritt eine Verstärkung von E_z durch das induzierte elektrische Feld in z-Richtung auf. Der s-polarisierte Anteil der elektromagnetischen Welle \vec{E}_s besitzt keinen Anteil in z-Richtung, wodurch es lediglich durch den auftretenden x-Anteil zu einer Aufhebung des Feldes des s-polarisierten Anteils des Lichts kommt [80].

Somit ergeben sich folgende Auswahlregeln für oberflächen-gebundene Moleküle, welche mittels IR-Spektroskopie charakterisiert werden. Zum einen können nur solche Übergangsschwingungszustände von gebundenen Molekülen an der Metalloberfläche durch IR-Strahlung angeregt werden, welche ein Dipolmoment in z-Richtung besitzen, zum anderen sind alle Schwingungen mit einem Dipolmoment parallel zur Oberfläche im IRRAS nicht sichtbar. Zusätzlich ist es mittels IRRAS möglich, die Orientierung des Moleküls auf der Substratoberfläche zu bestimmen. Dabei kann auf die Relativmethode nach Debe *et al.* [83] zurückgegriffen werden, nach welcher folgende Voraussetzungen zur Bestimmung der Orientierung der SAM auf Oberflächen erfüllt sein müssen: Sowohl im isotropen Spektrum (engl. *attenuated total reflection*, ATR) als auch im IRRA-Spektrum müssen zwei voneinander unabhängige Schwingungen sichtbar sein, welche eine ausreichend hohe Intensität besitzen.

2.3 Elektrochemische Methoden zur Sensorentwicklung

2.3.1 Cyclovoltammetrie (CV)

Bei der Cyclovoltammetrie (engl. *cyclic voltammetry*, CV), auch Dreiecksspannungsmethode genannt, handelt es sich um eine stationäre, elektrochemische Analysemethode, welche häufig zur Untersuchung von Redox-Ereignissen bzw. Aufklärung von Reaktionsmechanismen, Optimierung von Parametern in der Elektrosynthese oder zur Charakterisierung reaktiver Zwischenstufen verwendet wird [84,85]. Im Rahmen dieses Kapitels werden die Grundlagen dieser Methode ausführlich dargestellt, wobei bei der Darstellung der Theorie vor allem auf bekannte Lehrbücher aus der Elektrochemie bzw. Elektroanalytik Bezug genommen wird [86,87,88,89,90,91,92].

Im klassischen Drei-Elektroden-Aufbau (vgl. Abb. 7) wird der Strom I , welcher zwischen der Arbeitselektrode (engl. *working electrode*, WE) und der Gegenelektrode (engl. *counter electrode* CE) auftritt, gegen ein vorgegebenes Soll-Potential E gemessen [93], wobei der anodische Strom nach IUPAC positiv und der kathodische Strom als negativ angesehen wird [94]. Das Potential wird dabei entweder gegen einen internen Standard (z. B. Ferrocen) oder eine stromlose Referenzelektrode gemessen. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wird in der Regel auf die Standardwasserstoffelektrode (engl. *standard hydrogen electrode* SHE) referenziert.

Ausgehend von einem Startpotential E_{Start} wird linear unter Verwendung einer definierten Vorschubgeschwindigkeit v (vgl. Gleichung 2.3.1) ein fest definiertes Potentialfenster charakterisiert [93]. Wird E_{Switch} erreicht, kommt es zur Umkehr des Potentials bis E_{Ende} (i. d. R. $E_{\text{Ende}} = E_{\text{Start}}$, (vgl. Abb.7)). Dabei ist das elektrochemische Messfenster von Parametern wie der Stabilität des Elektrolyten (Leitsalz, Lösungsmittel) und der Wahl des Elektrodenmaterials abhängig. E_{Start} wird dabei meist so gewählt, dass kein Strom (eingestelltes Gleichgewicht E_{OCP} , offenes Zellpotential, eng. *open cell potential*) fließt und somit keine elektrochemischen Vorgänge an der Elektrodenoberfläche stattfinden. Je nach Schwerpunkt der Untersuchungen ist die Wahl von v entscheidend. Bei niedrigen Scanraten ($< 100 \text{ mV s}^{-1}$) wird die Gleichgewichtseinstellung an der Oberfläche begünstigt, sodass elektrochemische Prozesse genauer untersucht werden können. Bei höheren Geschwindigkeiten tritt dieser Faktor in den Hintergrund, sodass kinetische Messungen möglich sind [95].

$$v = \frac{dE}{dt} = \frac{E - E_{\text{Start}}}{t - t_{\text{Start}}} \quad (2.3.1)$$

Durch die Variation des Potentials kann der Analyt zu einem gewissen Zeitpunkt oxidiert bzw. reduziert werden, je nachdem wie die Potentialrichtung gewählt wurde. Zu Beginn der Messung ist lediglich das offene Zellpotential durch die Ionenbewegung in Lösung messbar. Wird nun E erhöht, kommt es zu einem Konzentrationsgefälle an der Elektrodenoberfläche [93]. Beim Oxidationssignal sinkt dabei die Analytkonzentration c_{OX} ab, bis diese 0 erreicht (vgl. Abb.7); parallel dazu steigt der Strom mit Änderung des Potentials aufgrund des Konzentrationsgradienten weiter an.

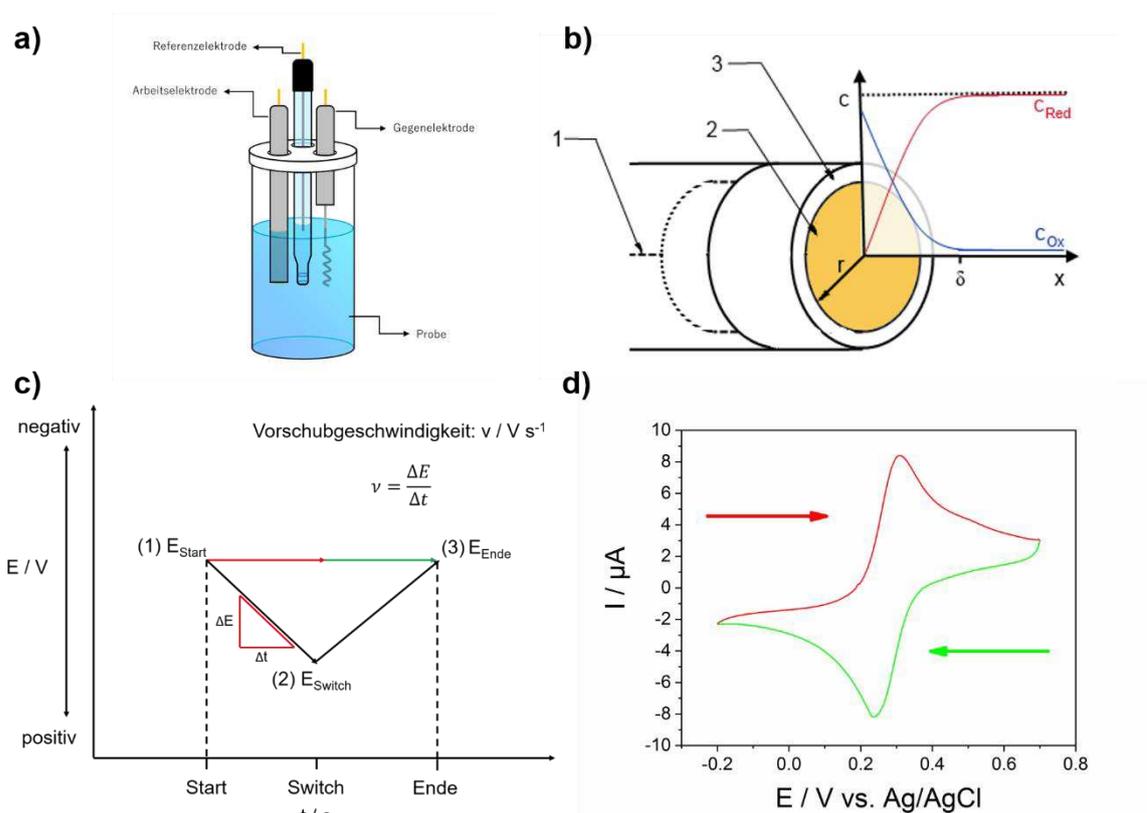


Abb. 7 – a) Klassischer Drei-Elektrodenaufbau. Die Stromänderung wird dabei zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode gemessen und auf die stromlose Referenzelektrode bezogen, entnommen aus [76] und nachträglich modifiziert. **b)** Aufbau einer stationären Festkörperelektrode: 1) Leitende Verbindung zur Spannungsquelle/ zum Potentiostaten, 2) Elektrodenoberfläche (Au, Pt, GC, BDD) 3) Ummantelung (nichtleitendes Material der Elektrode). Der Radius der Elektrodenoberfläche wird mit r angegeben. Der Graphik-Inset zeigt ein typisches Konzentrationsprofil vor einer stationären Arbeitselektrode. Die Konzentration der elektroaktiven Spezies wird gegen den Abstand zur Elektrodenoberfläche aufgetragen. Die Dicke der sich ausbildenden Diffusionsschicht δ ist dabei abhängig von der Leitfähigkeit und Viskosität des zu untersuchenden Systems und der gewählten Scanrate v . Abbildung entnommen aus [88] und nachträglich modifiziert. **c)** Darstellung der Dreiecksspannungsmethode, das Potential E wird ausgehend von E_{Start} über E_{Switch} zum Ausgangspotential zurückgeführt. Abbildung in Anlehnung an [88]. **d)** Cyclovoltammogramm des literaturbekannten, reversiblen Redox-Systems $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ an einer Gold Arbeitselektrode ($\varnothing = 1.6 \text{ mm}$) gemäß dem in c) dargestellten zeitlichen Verlauf; je 1 mmol L^{-1} je Spezies in 1 mol L^{-1} KCl, CE: Pt, RE: Ag/AgCl, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ $E_{\text{Step}} = 1 \text{ mV}$.

Der somit erhaltene, messbare Strom ist direkt von der Konzentration der redoxaktiven Spezies an der Oberfläche (Abstand $x=0$) [96] abhängig. Im Fall einer reversiblen Reaktion und gleichen Aktivitätskoeffizienten bzw. Diffusionskoeffizienten ($D_{\text{ox}} = D_{\text{red}}$), kann auf die Nernst'sche Gleichung zurückgegriffen werden [97]

$$\left(\frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{red}}}\right)_{x=0} = \exp\left(\frac{zF}{RT}(E - E_{1/2})\right) \quad (2.3.2)$$

Die Dicke δ der sich während der Reaktion ausbreitende Diffusionsschicht ist zeitlich nicht konstant und breitet sich in der Lösung aus, sodass ein Konzentrationsgefälle zwischen der Elektrodenoberfläche und der Lösung entsteht (vgl. Abb. 7 b und d).

$$j = n \cdot F \cdot D \cdot \left(\frac{\partial c(x)}{\partial x} \right) \quad (2.3.3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.3.4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (2.3.5)$$

Unter Berücksichtigung des 2. Fickschen Gesetzes (Gleichung 2.3.4, im eindimensionalen Fall, Gleichung 2.3.5, im kartesischen, dreidimensionalen Fall), welches den Massentransport umfasst, ergibt sich folgende Gleichung zur Beschreibung des Transports [98]:

$$j(x) = -D \frac{\partial c(x)}{\partial x} - \frac{zF}{RT} \cdot Dc \frac{\partial \theta(x)}{\partial x} + cv(x) \quad (2.3.6)$$

Bei einer cyclovoltammetrischen Messung wird lediglich stationär, d.h. bei ruhender Lösung mit konstanter Temperatur gemessen, sodass der Konvektionsterm ($cv(x)$) vernachlässigt werden kann. Zudem wird ein hoher Überschuss an nicht elektroaktiven Ionen (Elektrolyt, Verhältnis 1:100 zu elektroaktiver Substanz) verwendet, um Migrationseffekte zu unterdrücken. Somit kann der Transportprozess während einer solchen Messung vollständig durch den auftretenden Diffusionsprozess beschrieben werden [89].

Die Diffusionsschicht wächst dabei mit \sqrt{t} an und wirkt somit der Erhöhung des Konzentrationsgefälles entgegen. Im Grenzstrombereich kann das Verhalten durch die Cottrell-Gleichung [97] beschrieben werden und der erhaltene Strom fällt mit \sqrt{t} ab. Aus diesem Modell ergibt sich, dass der Stofftransport zur Oberfläche proportional zum Konzentrationsgradienten an der Oberfläche (Nach dem 1. Fickschen Gesetz) ist.

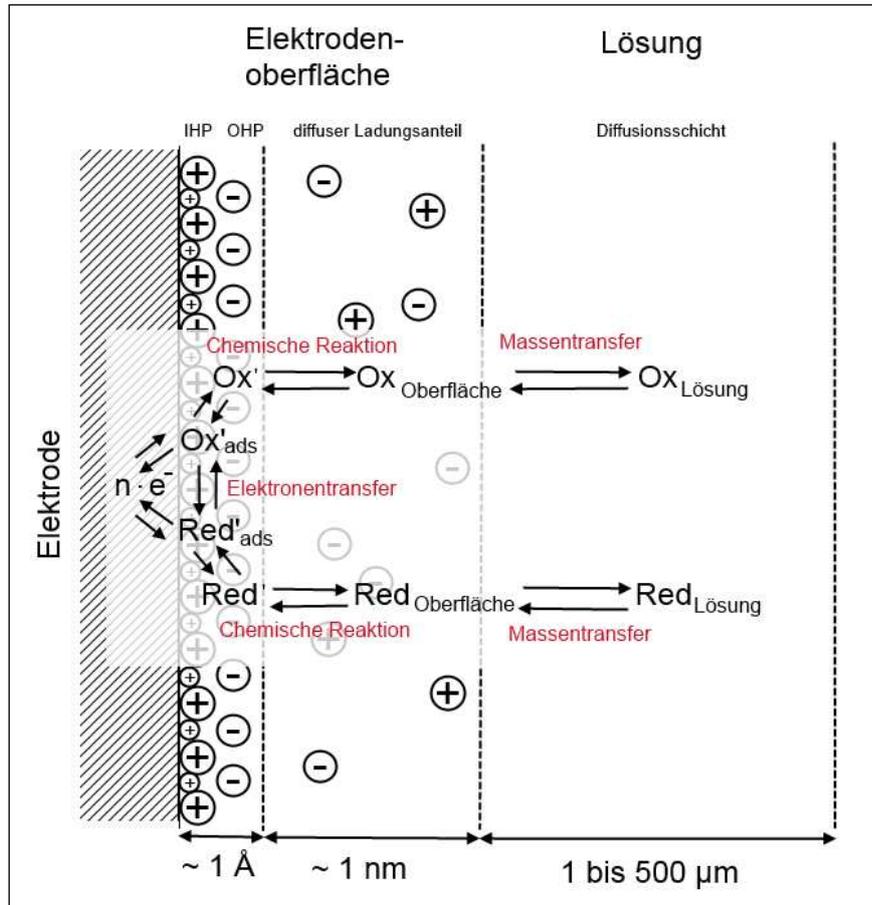


Abb. 8 – Vereinfachtes Doppelschichtmodell (nach Helmholtz) der Phasengrenzfläche zwischen Elektrode und Lösung [88]. Die Darstellung der Längenskalierung erfolgt nicht linear; IHP – Innere Helmholtzschicht, OHP – Äußere Helmholtzschicht, ads: adsorbierte Spezies an der Oberfläche). Äquivalente Menge an Ladungsträger auf der Elektrodenoberfläche (negativ polarisiert) und entgegengesetzt geladenen Ionen auf der Elektrolytseite (Lösung). Sich abstoßende Aufladung werden als Kapazitäten definitiv, die Beschreibung der Helmholtzschicht kann auch über die Beschreibung als „Doppelschichtkapazität“ beschrieben werden [88]. Bei einer definierten Elektrolytmenge beträgt die Dicke δ_E der elektrischen Doppelschicht ca. 1 nm (entspricht dem Tunnelabstand der Elektronen; Abstand bezogen auf die Elektrodenoberfläche). Entnommen und nachträglich modifiziert aus [97].

Dadurch ergibt sich für einen reversiblen Prozess eine proportionale Abhängigkeit des gemessenen Peakstroms I_p von der Vorschubgeschwindigkeit v nach der Gleichung von Randles-Sevcik [99,100] (vgl. Gleichung 2.3.7, eine Erweiterung erfolgte später durch Nicholson und Shain [101]). Für eine Ein-Elektronen-Übertragungsreaktion (mit $z = 1$) bei 25 °C ($T = 298$ K) ergibt sich folgender Term (Gleichung 2.3.8):

$$I_p = 0.446 \cdot z \cdot F \cdot A_{elec} \cdot c_{Lsg} \cdot \sqrt{\frac{zFvD}{RT}} \quad (2.3.7)$$

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot A_{elec} \cdot \sqrt{D} \cdot c_{Lsg} \cdot \sqrt{v} \quad (2.3.8)$$

Ein Beispiel für einen klassischen, literaturbekannten reversiblen Ein-Elektronenprozess liefert das System Fc/Fc^+ (Ferrocen, vgl. Abb. 9), welches häufig als interner Standard in der Elektrochemie Anwendung findet [102]. Der Verlauf bzw. die Form des Cyclovoltammogramms kann sich drastisch durch das Verhältnis der Massentransferrate zur Elektronentransferrate verändern.

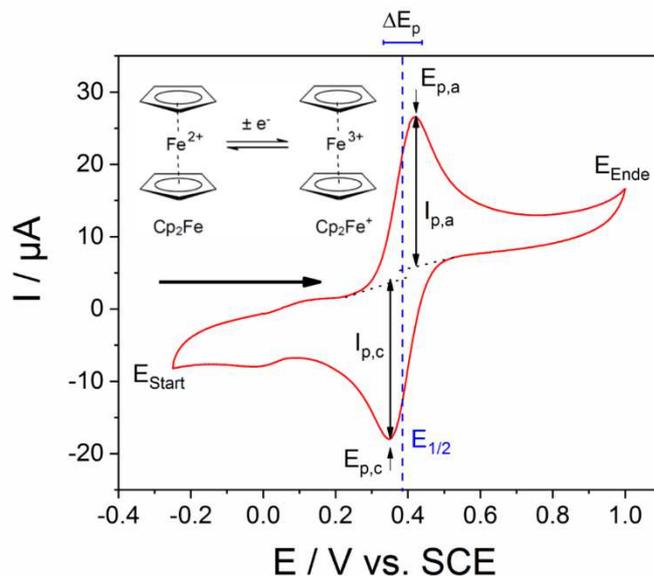


Abb. 9 – Cyclovoltammogramm von 1 mmol L^{-1} Ferrocen in 0.1 mol L^{-1} Tetrabutylammoniumhexafluoridophosphat (TBAHFP) in MeCN, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{Step}} = 1 \text{ mV}$, 10 Scan, $T = 298 \text{ K}$, Pt: 3 mm, CE: Pt, RE: SCE. Reversibler Prozess des Standards Ferrocen/Ferrocinium-Ion (rev). Ausgewählte Messgrößen: Peakstromhöhen: $I_{p,a}/I_{p,c}$, Peakpotentiale $E_{p,c}/E_{p,a}$, Peakpotentialdifferenz: $\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c}$, mittleres Peakpotential $E_{1/2} = 0.5 \cdot (E_{p,a} + E_{p,c})$, bei reversiblen Prozessen entspricht dies dem Redox-Potential, bei breiten Signalen wird häufig auf das Halbpeak Potential $E_{p/2}$ bei der Hälfte des Peakstroms I_p zurückgegriffen [87].

Bei groß gewählten Vorschubgeschwindigkeiten erhöht sich der Massentransferkoeffizient, was zu einer deutlichen Verbreiterung des Signals führt. Auch die Vergrößerung der Peakpotentialdifferenz ΔE_p führt zu diesem Effekt, da eine höhere Überspannung benötigt wird, um die Elektronentransferrate zu erreichen. Bei extrem geringen Transferraten kann es zu einem vollständigen Verschwinden des Umkehrpeaks kommen; in einem solchen Fall spricht man von einer irreversiblen Reaktion [88]. Neben dem Fall einer irreversiblen Reaktion können jedoch noch weitere, häufig mehrstufige Mechanismen diesen Verlauf im CV erklären. So kann auf eine elektrochemische Reaktion eine rein chemische Folgereaktion folgen, sodass die einzelnen Zusammenhänge immer individuell in einzelnen Systemen untersucht werden müssen. Anhand der in Tab. 1 dargestellten Kriterien ist eine Zuordnung in reversibel und irreversibel möglich; bei keiner

eindeutigen Einordnung kann es sich auch um ein quasireversibles System oder einen mehrstufigen Mechanismus handeln.

Tab. 1 – Kriterien zur Unterscheidung eines reversiblen und irreversiblen Redox-Prozesses, die Erklärungen der einzelnen Basiskenngrößen sind Abb. 9 zu entnehmen. α – Transferkoeffizient.

Reversible Prozesse (rev)	Irreversible Prozesse (irrev)
Diffusionskontrollierte, thermodynamisch plausible Redox-Reaktion.	Kinetisch-kontrollierte elektrochemische und/oder rein chemische Reaktion bzw. deren Kopplungen .
$I_p \sim \sqrt{v}$	$I_{p,c} \sim \sqrt{v}$
$ E_p - E_{p/2} = 59/n \text{ mV}$ bei 298 K	$ E_p - E_{p/2} = 48/(\alpha n) \text{ mV}$ für Reduktionen bei 298 K, $ E_p - E_{p/2} = 1,86 (RT/\beta F) \text{ mV}$ für Oxidationen bei 298 K
E_p ist unabhängig von v	$E_{p,c}$ shiftet zu höheren Überspannungen mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit v
$\Delta E_p \approx 57 \text{ mV}$ bei 298 K	Kein Umkehrpeak

Aus den physikalischen Basiskenngrößen einer cyclovoltammetrischen Messreihe lassen sich zahlreiche weitere Parameter bestimmen.

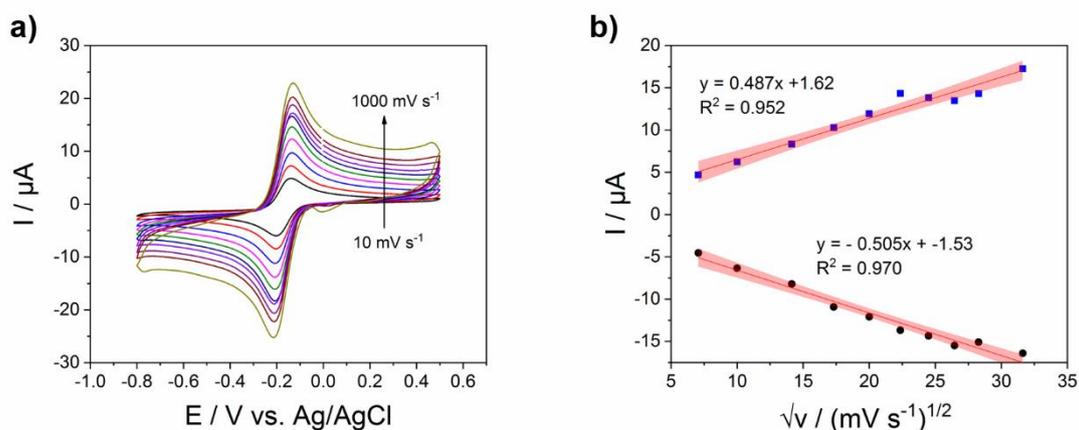


Abb. 10 - a) CV von $1 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ unter Verwendung unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeiten, b) Auftragung des Peakstroms gegen die \sqrt{v} .

So ist es möglich, bei einem bekannten, reversiblen Redoxpaar (mit bekannten Diffusionskoeffizienten D) [103] durch Umstellung von Gl. 2.3.7 die elektroaktive Fläche der verwendeten Elektrode zu bestimmen [104]; umgekehrt ist es bei bekannter Fläche möglich, den Diffusionskoeffizienten des zu untersuchenden Paares zu bestimmen. Über die Variation der Vorschubgeschwindigkeit ist es zudem möglich, nach Randles-Sevcik die Reversibilität einer Reaktion zu bestimmen, wobei ein linearer Zusammenhang (Korrelationskoeffizient nahe 1) zwischen dem Peakstrom und der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit bestehen muss (vgl. Abb. 10). Daneben kann diese Art der Experimente zur Gewinnung mechanistischer Informationen gewonnen werden. Neben der klassischen elektrochemischen Reaktion kann es im Rahmen der Untersuchungen auch zu Polymerisationen oder elektrochemischen (E) Reaktionen mit chemischen Folgereaktionen (C) kommen (EC-Mechanismus).



Nach der elektrochemischen Reaktion von A zu A^+ erfolgte die chemische Reaktion zu B mit einer Geschwindigkeitskonstante k_0 . Ist die gewählte Vorschubgeschwindigkeit v während der elektrochemischen Untersuchung größer als die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion, reagiert A^+ vollständig zu A zurück und es kommt nicht zur Bildung von B durch die chemische Reaktion. Tritt jedoch der umgekehrte Fall ein, dann reagiert A^+ ab einem gewissen Zeitpunkt vollständig zu B weiter, was ein typisches Voltammogramm zur Folge hat. Durch die Variation von v in Kombination mit literaturbekannten Transferparametern ist somit eine Abschätzung der elektrochemischen und chemischen Reaktion möglich [97].

2.3.2 Spektroelektrochemie (SEC)

Die Spektroelektrochemie (SEC) vereint die Spektroskopie mit elektrochemischen Untersuchungsmethoden und deckt damit einen breiten Anwendungsbereich ab. Die Elektrochemie wird dabei häufig im Bereich der Sensorentwicklung, der Bestimmung von Energiedaten (Redox-Potentialen), sowie zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen oder Kinetiken eingesetzt. Ein Schwachpunkt besteht dabei in der Identifizierung unbekannter Spezies, welche als Zwischen- oder Endprodukt in Redox-Reaktionen auftreten können [105]. Durch die Kombination mit spektroskopischen Methoden ist die

Identifikation solcher Spezies durch Veränderung in den aufgenommenen Spektren möglich [106] (vgl. Abb. 11).

Daneben findet die Methode häufig Anwendung in der Halbleiterindustrie zur Bestimmung des HOMOs bzw. LUMOs und dem dazwischenliegenden Band-Gap [107]. Neben den klassischen UV/VIS bzw. NIR Anwendungen [108], wird die SEC vor allem in Kombination mit Raman [109], NMR [110] und EPR [111] eingesetzt.

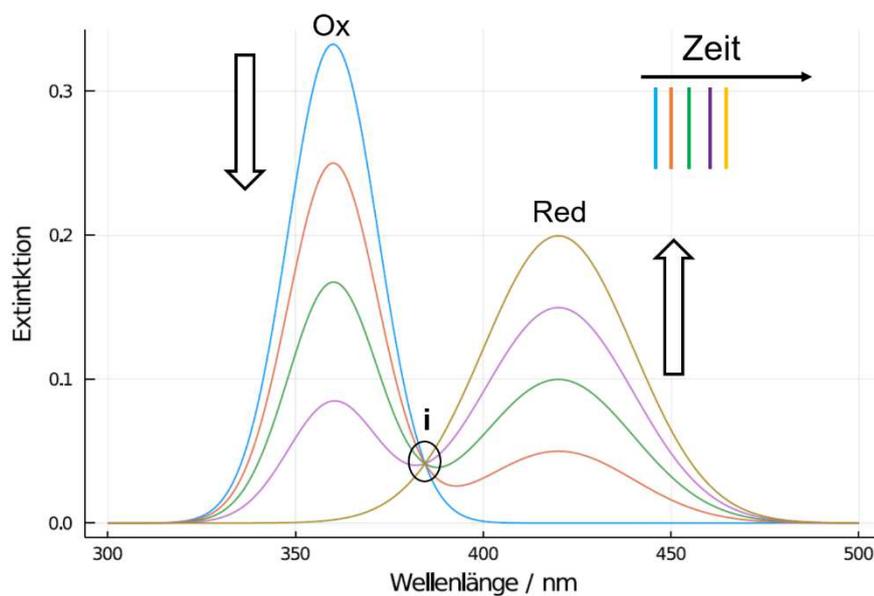


Abb. 11 – Schematische Darstellung von Absorptionsspektren für die zeitabhängige Umwandlung einer oxidierten Spezies (Ox) zu einer reduzierten Spezies (Red). Der isosbestische Punkt i zeigt die Wellenlänge, bei welcher sich die Absorption nicht ändert. Erstellt mit Distributions Package (Programmiersprache: Julia), angelehnt an [112].

Kommt es im Rahmen einer spektroelektrochemischen Charakterisierung zu einer Redox-Reaktion, ist ein Absorptionsspektrum, wie in Abb. 11 skizziert, zu erwarten. Voraussetzung dafür ist, dass sowohl die oxidierte als auch die reduzierte Spezies Licht im untersuchten Wellenlängenbereich absorbiert. Durch Ladungsübertragung nimmt das Signal der oxidierten Spezies ab, wobei gleichzeitig das der reduzierten zunimmt. Dabei kann es zur Ausbildung eines isosbestischen Punktes kommen. An diesem Punkt ändert sich die Gesamtintensität der Absorption (bei einer bestimmten Wellenlänge) im Verlauf der Reaktion nicht. Voraussetzung dafür ist, dass die Summe der Extinktionskoeffizienten der Edukte (e) und Produkte (p) am isosbestischen Punkt identisch sind (vgl. 2.3.10) [107].

$$\sum_e \varepsilon_e(\lambda) = \sum_p \varepsilon_p(\lambda) \quad (2.3.10)$$

Dabei impliziert das Auftreten eines isosbestischen Punktes nicht automatisch die Umwandlung zweier Spezies im Verhältnis 1:1, sondern gibt lediglich an, dass sich die Stöchiometrie im beobachteten Zeitrahmen der Reaktion nicht ändert.

2.3.3 Kinetikmessungen unter Verwendung einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE)

Die rotierende Scheibenelektrode dient häufig dazu, einen kontrollierten, berechenbaren Massentransport einer elektrochemisch aktiven Substanz im Elektrolyten an die Elektrodenoberfläche zu erzeugen, um so kinetische Kenndaten wie den Diffusionskoeffizienten D und die Geschwindigkeit k zu ermitteln. Im rein stationären Fall lässt sich die Nernstsche Diffusionsschicht über das 2. Ficksche Gesetz und der daraus resultierende Grenzstrom aus der Cottrell-Gleichung ableiten (vgl. Kapitel 2.3.1 und Gleichung 2.3.4). Für die rotierende Scheibenelektrode müssen die Betrachtungen zum Diffusionsgrenzstrom für eine gerührte Lösung erweitert werden, sodass das 2. Ficksche Gesetz um einen Konvektionsterm erweitert werden muss, welcher den Massentransport der elektroaktiven Spezies zur Elektrodenoberfläche beschreibt [87]:

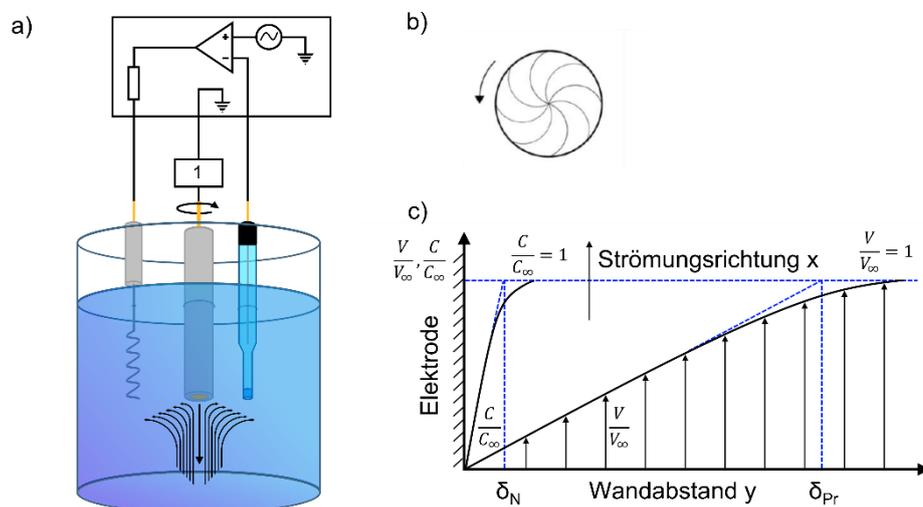


Abb. 12 – a) Schematische Darstellung einer rotierenden Scheibenelektrode mit Strömungsprofil im klassischen Dreielektroden-Aufbau, 1) Rotator b) Stark vereinfachter Strömungsquerschnitt an einer rotierenden Scheibenelektrode (Aufsicht) c) Überlagerung von Strömungs- und Konzentrationsprofilen bei einer laminar angeströmten Elektrode unter Grenzstrombedingungen δ_N = Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht, δ_{Pr} = Dicke der Prandtl'schen Strömungsgrenzschicht.

Unter Anwendung der bereits im stationären Fall geltenden Randbedingungen erhält man schließlich Gleichung 2.3.12, welche nun die Nernstsche Diffusionsschicht unter Einfluss der Konvektion hinreichend beschreibt. Daneben bildet sich jedoch während der Messung an der Wand unter Einfluss der Wandreibung eine dünne Schicht aus, in welcher die Geschwindigkeit der Strömung von der im Inneren der Flüssigkeit v_{Bulk} auf $v_{x=0} = 0$ abfällt.

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \cdot C(x, t) - v_y(x) \cdot \frac{\partial c}{\partial y} \quad (2.3.11)$$

$$D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \cdot C(x, t) = v_y(x) \cdot \frac{\partial c}{\partial y} \quad (2.3.12)$$

Diese Grenzschicht, bei welcher der Impuls aus der Strömung zur Wand übertragen wird, wird als Prandtl'sche Strömungsgrenzschicht (vgl. Abb. 12) bezeichnet. Vielstich leitete 1953 folgenden Zusammenhang zwischen der Dicke der Prandtl'schen Strömungsgrenzschicht δ_{Pr} und der Nernstschen Diffusionsschicht δ_N bei laminaren Strömungen her [113]:

$$\delta_N = \delta_{Pr} \cdot \left(\frac{v}{D}\right)^{-\frac{1}{3}} \quad (2.3.13)$$

$$\delta_N = 1.61 \omega^{-\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{6}} \cdot D^{\frac{1}{3}} \quad (2.3.14)$$

Die Prandtl'sche Strömungsgrenzschicht ist jedoch von der Elektrodengeometrie abhängig; wird diese und das daraus resultierende Geschwindigkeitsprofil der RDE, unter Berücksichtigung der Rotationsgeschwindigkeit ω , mit einbezogen, erhält man zur Beschreibung von δ_N Gleichung 2.3.14. Auf Grundlage dieser Arbeiten konnten Levich und Koutecky eine Gleichung zur Beschreibung des Diffusionsgrenzstromes in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit herleiten [114]:

$$j_{lim} = 0.62 \cdot n \cdot F \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot v^{-\frac{1}{6}} \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \cdot c_0 \quad (2.3.15)$$

$$\frac{1}{j_{lim}} = \frac{1}{j_D} + \frac{1}{j_D} \cdot \frac{konst}{\sqrt{\omega}} \quad (2.3.16)$$

Des Weiteren ist es möglich, mit dem bestimmten Diffusionsgrenzstrom die Durchtrittsströmdichte j_D zu bestimmen (vgl. Gleichung 2.3.16). Der erste Term der Gleichung entspricht dabei der Durchtrittskinetik; der zweite dem Stofftransport im Elektrolyten. Durch die Auftragung von $1/j_{lim}$ gegen $1/\sqrt{\omega}$ ergibt sich der Wert $1/j_D$ als Achsenabschnitt aus der Geradengleichung. Ist nun eine Messreihe bei verschiedenen Elektrodenpotentialen bzw. Rotationsgeschwindigkeiten vorhanden, ist es möglich, eine Durchtrittsstrom-Spannungskurve und eine Tafel-Auftragung zu erstellen, aus welcher man Austauschstromdichte j_0 und Durchtrittsfaktor α einer Reaktion bestimmen kann. Letzterer kann Auskunft darüber geben, ob eher der oxidative Reaktionspfad (Wert nahe 1) oder der reduktive Pfad (Wert nahe 0) der untersuchten Spezies bevorzugt wird. Die Untersuchung der Kinetik eines Redox-Prozesses wird in der Praxis unter Verwendung der Koutecky-Levich-Gleichung durchgeführt; bei dieser ist es durch Umstellung nach k_f möglich, die Kinetik eines Prozesses zu bestimmen (vgl. Gleichung 2.3.17).

$$\frac{1}{j_{ges}} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{lim}} \quad (2.3.17)$$

$$\text{mit } j_k = n \cdot F \cdot A \cdot k_f \cdot c_0$$

2.3.4 Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (engl. *electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) ist eine wichtige Methode in der Elektrochemie und Festkörperphysik und wird meist zur Untersuchung von Ionen- und Elektronentransportvorgängen in Festkörpern oder an Oberflächen eingesetzt. Die Methode beruht dabei auf der Aufzeichnung des Antwortverhaltens einer Probe bei Anlegen einer Wechselspannung; durch Variation der Frequenz der angelegten oszillierenden Wechselspannungen können dabei einzelne Teilprozesse ausgeschaltet werden, wenn sich diese Prozesse innerhalb einer langsameren Zeitskala bewegen [87]. Dadurch liefert die EIS-Messung präzise Ergebnisse über große Leitfähigkeitsbereiche und lässt Rückschlüsse auf die Beweglichkeit von Ionen in Festkörpern und deren Transportmechanismen zu. Die EIS findet häufig Anwendung im Bereich der Korrosionsuntersuchungen [115], Bestimmung von Grenzflächenprozessen [116], Materialcharakterisierung [117] und Untersuchungen von Kristallisationsprozessen [118]. Ähnlich wie in Kapitel 1.3.1 wurde die dargestellte Theorie zur Impedanzspektroskopie zum großen Teil der bestehenden Fachliteratur [119] entnommen.

Unter Verwendung einer direkten Strommessung können Spannungen und Ströme über das Ohm'sche Gesetz beschrieben und bestimmt werden. Dieses Gesetz kann im Wechselstromfall nur Anwendung finden, wenn ideale Widerstände im System vorhanden sind. Sobald in einem System Kapazitäten (Kondensatoren) und Induktivitäten (Spulen) auftreten, resultiert aus verwendetem Wechselstrom eine oszillierende Spannung, welche nicht mehr mit dem Strom in Phase liegt (vgl. Abb. 13). Die Widerstände der Kapazitäten sowie der Induktivitäten liegen unter Anlegen eines Wechselstroms frequenzabhängig vor. Um die resultierenden Ströme und Spannungen während einer EIS-Messung korrekt zu beschreiben, müssen die vorliegenden Frequenz- und Zeitabhängigkeiten des Systems berücksichtigt werden. Diese treten im Gleichstromfall nicht auf.

$$U(t) = U_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (2.3.18)$$

$$I(t) = I_0 \cdot e^{i\omega t + i\varphi} \quad (2.3.19)$$

Wenn durch Gleichung 2.3.18 eine Spannung U vorgegeben wird, kommt es zu einem resultierendem Antwortstrom (Gleichung 2.3.19). Besitzt dabei die vorgegebene

Wechselspannung eine Frequenz $f = \frac{\omega}{2\pi}$, so besitzt der resultierende Strom die gleiche Frequenz.

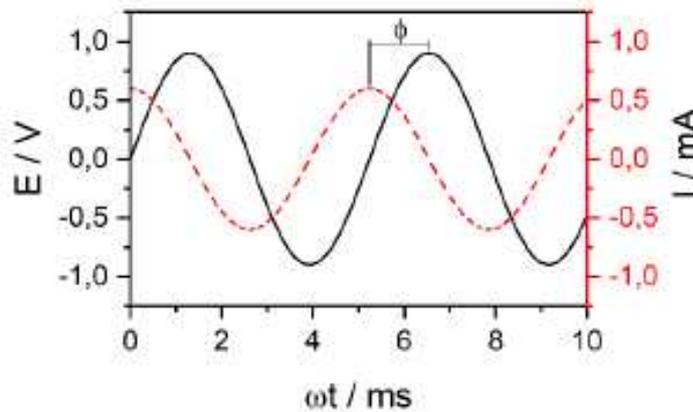


Abb. 13 – Schematische Darstellung der gegenseitigen Abhängigkeit des Wechselstroms I , der Wechselspannung (Arbeitspotential) an der Arbeitselektrode E gegen die Zeit mit der Verschiebung der Phase (Phasenwinkel Φ). Entnommen aus [76] und nachträglich modifiziert.

Die dargestellten Gleichungen können jedoch nur bei einem linearen Antwortverhalten zwischen Spannung und Strom verwendet werden; wobei Störungen nur in einem kleinen Bereich (Amplitude 10 mV) stattfinden dürfen. Die Darstellung von ohmschen, induktiven und kapazitiven Widerständen sind in der nachfolgenden Tab. 2 zur Übersicht im Gleichstrom und Wechselstromfall dargestellt.

Tab. 2 – Mathematische Darstellung der Einzelbauteile im Gleichstrom und Wechselstromfall [87]. Im Gleichstromfall gilt $dt \rightarrow \infty$.

Bauteil	Gleichstromfall DC	Wechselstromfall AC
Ohmscher Widerstand R	$U = R \cdot I$	$\hat{Z}_R = R$
Spule, Induktivität L	$U = L \cdot \frac{dI}{dt}$	$\hat{Z}_L = \frac{\hat{U}_L}{\hat{I}_L} = j\omega L$
Kondensator, Kapazität C	$U = \frac{1}{C} \int I dt$	$\hat{Z}_C = \frac{\hat{U}_L}{\hat{I}_L} = \frac{1}{j\omega C}$

Für die Zusammensetzung von Stromkreisen gelten sowohl im DC als auch im AC-Fall die Kirchhoffschen Gesetze [91], welche ermöglichen über ein System von Differentialgleichungen die zu untersuchende Fragestellung zu lösen. Hierfür stehen mehrere Lösungswege parat: 1) Über die direkte Lösung (Kalkulation im Reellen) 2) komplexe Lösung 3) graphische Lösung durch Zeigerdarstellung.

2.3.4.1 Direkte Lösung

Wird an einen Kondensator der Kapazität C (Plattenkondensator vgl. Gleichung 2.3.20) eine sinusförmige Wechselspannung angelegt, ruft dies nach Gleichung 2.3.21 folgenden Wechselstrom hervor:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_r A}{d} \quad (2.3.20)$$

$$I = C \cdot \frac{dU_c}{dt} = C \cdot U_o \cdot \omega \cdot \sin\left(\omega \cdot t + \phi_U + \frac{\pi}{2}\right) \quad (2.3.21)$$

$$I = I_o \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi_1) \quad (2.3.22)$$

Auf Grundlage der oben beschriebenen Gleichungen eilt der Strom der Spannung um $\pi/2$ voraus. Zwischen den Amplituden besteht folglich eine Relation:

$$\frac{U_o}{I_o} = \frac{1}{\omega C} \quad (2.3.23)$$

Für den Fall einer Spule L innerhalb des Stromkreis erhält man durch Integration der Formeln im Gleichstromfall (vgl. Tab. 2) nach Variablentrennung folgenden Zusammenhang:

$$I(t_2) - I(t_1) = \int_{t_1}^{t_2} \frac{U}{L} dt = \frac{U_o}{L} \int_{t_1}^{t_2} \sin(\omega \cdot t + \phi_U) dt \quad (2.3.24)$$

$$I(t_2) - I(t_1) = -\frac{U_0}{\omega L} \cdot [\cos(\omega \cdot t + \phi_U)]_{t_1}^{t_2} \quad (2.3.25)$$

$$I(t_2) - I(t_1) = \frac{U_0}{\omega L} \cdot \left[\sin\left(\omega \cdot t + \phi_U - \frac{\pi}{2}\right) \right]_{t_1}^{t_2} \quad (2.3.26)$$

Nun wird t_1 so gewählt, dass $I(t_1) = 0$ gilt, daraus ergibt sich für den zeitabhängigen Strom folgende Gleichung:

$$I = I_0 \cdot \sin\left(\omega \cdot t + \phi_U - \frac{\pi}{2}\right) = I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi_1) \quad (2.3.27)$$

In diesem Fall eilt die Spannung dem Strom um $\pi/2$ voraus (vgl. Gleichung 2.3.27). Handelt es sich um einen rein Ohm'schen Widerstand, sind Strom und Spannung in Phase:

$$\frac{U_0}{I_0} = \omega L \quad (2.3.28)$$

$$\frac{U_0}{I_0} = R \quad (2.3.29)$$

2.3.4.2 Komplexe Lösung

Die komplexe Darstellung von Wechselstromrechnungen ermöglicht eine einfachere mathematische Behandlung der zeitabhängigen Größen. Unter Anwendungen unterschiedlicher Transformationsvorschriften gemäß Gleichung 2.3.30, kann mit Hilfe der Euler'schen Form (vgl. Gleichung 2.3.31) der komplexe Widerstand in Realteil und Imaginärteil aufgespalten werden [120].

$$e^{[i \cdot (\omega \cdot t + \phi)]} = \cos(\omega \cdot t + \phi) + i \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi) \quad (2.3.30)$$

$$U = U_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi_U) \rightarrow \hat{U} = U_0 \cdot e^{(\omega \cdot t + \phi_U)} \quad (2.3.31)$$

$$I = I_0 \cdot \cos(\omega \cdot t + \phi_I) \rightarrow \hat{I} = I_0 \cdot e^{(\omega \cdot t + \phi_I)} \quad (2.3.32)$$

$$Z = \operatorname{Re}(Z) \cdot i \cdot \operatorname{Im}(Z) \quad (2.3.33)$$

$$\text{mit } \operatorname{Re}(Z) = \frac{U_0}{I_0} \cdot \cos(\phi_u - \phi_I) \text{ und } \operatorname{Im}(Z) = -\frac{U_0}{I_0} \cdot \sin(\phi_u - \phi_I)$$

Durch die Einführung der komplexen Widerstände (Impedanzen) Z_R , Z_C , Z_L in Kombination mit den komplexen Spannungen und Strömen für Wechselspannungen, kann ein analoger Formalismus zum Gleichstromfall geschaffen werden (vgl. Tab. 2).

2.3.4.3 Graphische Lösung

Durch die Wahl einer cartesischen Darstellung der komplexen Zahlen ist es möglich, die Spannung und den Strom in einem Zeigerdiagramm graphisch aufzutragen und zu interpretieren. Die Amplitude lässt sich dabei über den Betrag der Länge eines Zeigers darstellen. Der Winkel eines Zeigers zur Bezugsachse entspricht dem Nullphasenwinkel. Betrag und Phasenwinkel werden typischerweise in einem sog. Bode Diagramm dargestellt (vgl. Abb. 14 a), bei welchem der Logarithmus der Frequenz gegen den Logarithmus der Impedanz bzw. gegen den Phasenwinkel aufgetragen wird.

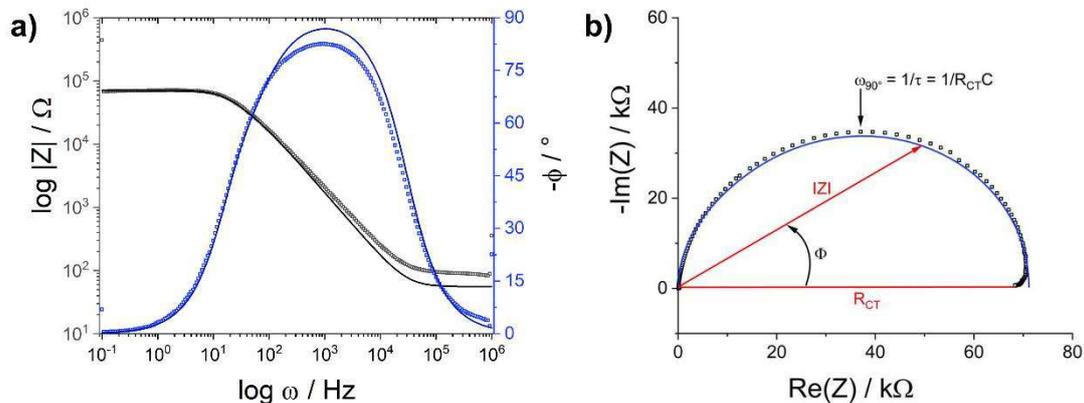


Abb. 14 – a) Bode-Diagramm mit doppell logarithmischer Auftragung des Betrages der Impedanz Z gegen die Frequenz (■, schwarz) und die Auftragung des Phasenwinkels gegen die Frequenz (■, blau), **b)** Nyquist-Diagramm eines RC-Gliedes, Darstellung der Auftragung des Realteils $\operatorname{Re}(Z)$ gegen den Imaginärteil $-\operatorname{Im}(Z)$ (■, fit blau).

Die Projektion in der $Z'(Re)-Z''(Im)$ -Ebene, welche auch Nyquist-Plot genannt wird, wird am häufigsten in der Literatur verwendet (vgl. Abb. 14 b). Bei einer RC-Schaltung, wie in

Abb. 14 b dargestellt, kann von der Projektion der Wert des Widerstandes R_{CT} als Kreisdurchmesser des Halbkreises abgelesen werden.

$$\omega_p = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{R_{CT}C} \quad (2.3.34)$$

Am Scheitelpunkt des Kreises im Nyquist-Diagramm kann durch Gleichung 2.3.34 die Kapazität C bzw. bei bekannter Kapazität die Zeitkonstante τ bestimmt werden; letztere kann Informationen über die Ladungsträgermobilität liefern.

2.3.4.4 Schaltkreiselemente

Um die erhaltenen impedanzspektroskopischen Daten vollständig auswerten zu können, wird eine nicht-lineare Regression zwischen den erhaltenen Messdaten und einem mathematischen Modell (Ersatzschaltbild) vorgenommen und die Güte der Anpassung bzw. die Fehlerabweichungen der Einzelbauteile bewertet. Grundvoraussetzung für diese Vorgehensweise ist die Erstellung eines Modells, welches im physikalischem Sinne die Realität sinnvoll widerspiegelt. Bei Impedanzspektren, welche im klassischen Drei-Elektroden-Aufbau in Elektrolytlösungen aufgenommen werden, muss zunächst die Leitfähigkeit der Lösung durch den Elektrolytlösungswiderstand R_{Sol} berücksichtigt werden. Dieser ist abhängig von der Ionenkonzentration bzw. -art, der Temperatur der Lösung, sowie der Geometrie der Strom-Transport-Fläche. Daneben ist die elektrochemische Doppelschichtkapazität C_{DL} an der Arbeitselektrodenoberfläche zu beachten, welche durch Ladungstrennung im \AA -Bereich auftritt. Diese ist abhängig von der Temperatur, der Ionenkonzentration, Oxid- bzw. Passivierungsschichten auf der Elektrodenoberfläche und deren Rauigkeit.

$$Z_w = \frac{\Delta U}{\Delta I} = \frac{\frac{1}{F} \left(\frac{d\mu}{dc} \right)_{c_0} \cdot c_0 \cdot e^{(i \cdot \omega \cdot t)} \cdot \left(1 - \frac{\cosh \left[-k(\omega) \cdot \frac{L}{2} \right]}{\cosh \left[k(\omega) \cdot \frac{L}{2} \right]} \right)}{-\frac{A \cdot F \cdot D}{t_e} \cdot \left(\frac{\delta c}{\delta y} \right)_{y=0,L}} \quad (2.3.35)$$

$$Z_{0,x} = \frac{L}{A \cdot \sigma_x} \quad (2.3.36)$$

Die an der Elektrodenoberfläche stattfindende Elektronentransferreaktion wird durch den Ladungstransferwiderstand R_{CT} beschrieben und spiegelt näherungsweise die Redox-Reaktion an der Oberfläche wider. Die genaue Herleitung des Warburg-Elements sei der Literatur zu entnehmen [121].

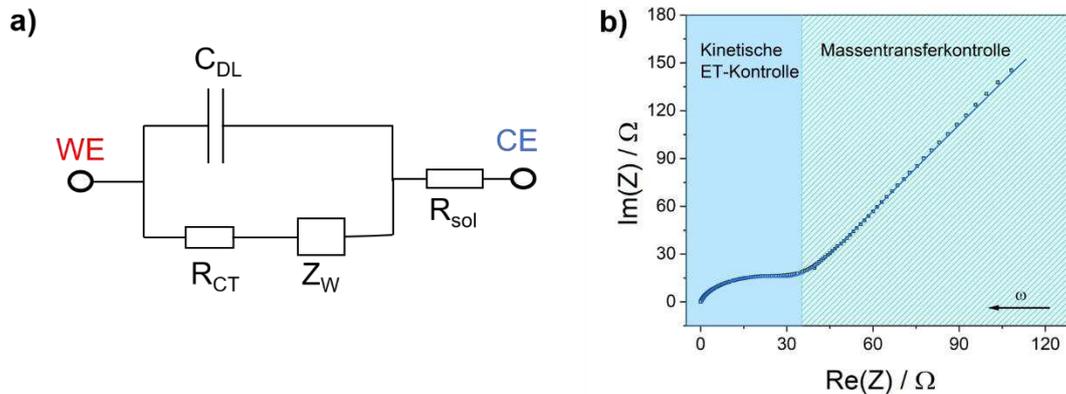


Abb. 15 a) Ersatzschaltbild nach Randles [122] zur Modellierung von Diffusionsprozessen an bedeckten (modifizierten) Elektrodenoberflächen; WE: Arbeitselektrode, CE: Gegenelektrode/Referenzelektrode, C_{DL} : Kapazität der Doppelschicht, R_{CT} : Ladungstransferwiderstand, Z_W : Warburg-Impedanz, R_{sol} : Widerstand der verwendeten Elektrolytlösung. **b)** Nyquist-Plot einer Impedanzmessung einer ODT-bedeckten Cu-Arbeits Elektrode in 3.5% NaCl, E_{Start} : -0.23 V vs. SCE, 10 mV Amplitude, 10 mHz bis 100 kHz, 211 Frequenzen. Die gekennzeichneten Bereich stellen den massentransferkontrollierten Bereich (Diffusion) und den kinetischen elektronentransportkontrollierten Reaktionspfad dar. Angelehnt an [87].

Das Element Z_W beschreibt den diffusionskontrollierten Anteil einer elektrochemischen Reaktion, welche i. d. R. im Niederfrequenzbereich abläuft. Als Randbedingung gilt, dass das Elektrodenpotential die Konzentration der Spezies an der Elektrodengrenzfläche festlegt und in größerem Abstand zur Elektrodenoberfläche die Konzentration der mobilen Spezies konstant wird. In Gleichung 2.3.35 stellt t_e die Überführungszahl der Ionen bzw. Elektronen dar; L steht für die Dicke der Diffusionsschicht, ausgehend von der Elektrodenoberfläche. Handelt es sich um ein System mit gegenüberliegenden Elektroden (symmetrischer Fall), kann auf die vereinfachte Gleichung 2.3.36 zurückgegriffen werden.

Auf Grundlage der physikalischen Beschreibung wurde von Randles ein Modell (Ersatzschaltbild) entwickelt (vgl. Abb. 15 a), welches die Impedanz einer beschichteten Arbeitselektrodenoberfläche beschreibt, die verschiedenen Diffusionsvorgängen ($L \rightarrow \infty$) ausgesetzt ist [122]. In sehr hohen Frequenzbereichen überwiegt die Kinetik des Elektronentransfer gegenüber der Diffusion ($v_{Diff} \ll v_{ET}$), weswegen der

Äquivalenzschaltkreis ohne Warburg-Element betrachtet und das System ausschließlich über eine RC-Schaltung beschrieben werden kann.

$$Z = \frac{1}{(j\omega)^\alpha \cdot C} \quad (2.3.37)$$

$$\frac{1}{Q} = Y_{CPE} = Y_0 \cdot (j\omega)^\alpha = Y_0 \cdot \omega^\alpha \cdot \left[\cos \frac{\alpha\pi}{2} + j \cdot \sin \frac{\alpha\pi}{2} \right] \quad (2.3.38)$$

$$\alpha = 1 \quad \text{Kapazität} \quad C = Y_0$$

$$\alpha = 0.5 \quad \text{Warburg-Element} \quad \sigma = Y_0$$

$$\alpha = 0 \quad \text{Ohmscher Widerstand} \quad R = \frac{1}{Y_0}$$

$$\alpha = 1 \quad \text{Induktivität} \quad L = \frac{1}{Y_0}$$

Bei sehr niedrigen Frequenzen wiederum überwiegt der Widerstand aus der Diffusion von geladenen Teilchen sämtlichen anderen Termen. Somit ist eine Zusammenfassung aller Widerstände möglich (Kondensatoren besitzen keine eigenen Widerstände). Dies äußert sich im Nyquist Diagramm als linearer Verlauf mit einem Steigungswinkel von idealerweise 45°. Bei nicht idealen Doppelschichten lässt sich auf das Schaltkreiselement eines Konstantphasenelements CPE (engl. *constant phase element*) zurückgreifen [123], welches neben der nicht-idealen Doppelschicht auch die Rauigkeit der Oberfläche berücksichtigt [124]. Dabei kann das CPE sowohl in Abhängigkeit der Leitfähigkeit als auch, wie üblicher, über die komplexe Leitfähigkeit 1/Z (Admittanz) beschrieben werden.

2.4 Methoden in der Wasseranalytik

2.4.1 Ionenchromatographie (IC)

2.4.1.1 Grundlagen der Ionenchromatographie

Die Chromatographie bezeichnet im Allgemeinen eine große Anzahl unterschiedlicher physikochemischer Trennverfahren, bei welchen schwierig zu trennende Stoffgemische durch Wechselwirkungen mit einer mobilen Phase und einer stationären Phase voneinander getrennt werden können [125,126]. Meist ist die Trennung dieser Stoffgemische durch einen einfachen Trennungsschritt nicht möglich, weswegen wiederholte Trennschritte durchgeführt werden. In jedem einzelnen dieser Schritte werden die sich auf der stationären Phase befindlichen Komponenten je nach Stärke der Wechselwirkung im System unterschiedlich lange zurückgehalten, bevor es zu einem Austausch mit der entsprechenden Eluentenkomponente kommt. Im Fall der Ionenaustauschchromatographie (IC) werden unter Verwendung von Trennsäulen, welche überwiegend organische Polymere (hohe pH-Stabilität, fixierte Ladungen) als Trennmateriale verwenden, komplexe Matrices bestehend aus Kationen und Anionen aufgetrennt und analysiert.

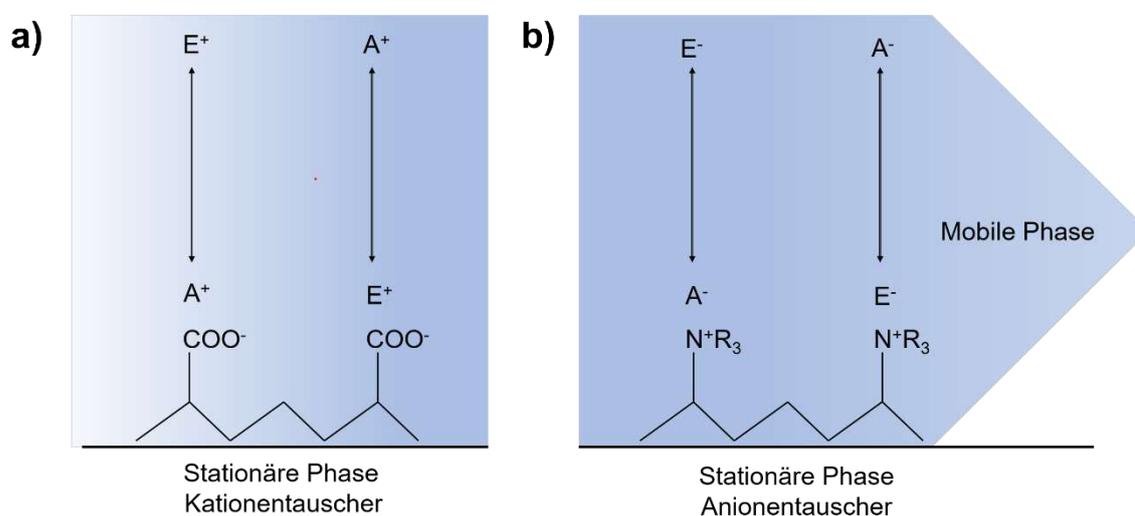


Abb. 16 – Darstellung des Austauschprozesses des Analyt-Ions (A^+ , A^-) mit dem Eluent-Ion (E^+ , E^-) an der stationären Phase, a) Kationentauscher, b) Anionentauscher) innerhalb der Trennsäule. Abbildung angelehnt an [125].

Durch die fixierten Ladungen der stationären Phase in Kombinationen mit den jeweiligen Gegen-Ionen der mobilen Phase (Eluent, E^+ bzw. E^-) wirken diese Gruppen von außen betrachtet vollkommen neutral [127]. Man unterscheidet zwei Arten der

Ionenchromatographie: die Kationenchromatographie und die Anionenchromatographie. Bei der Kationenchromatographie wechselwirken die Analyt-Kationen mit anionischen funktionellen Gruppen (meist Carboxylate); bei der Anionenchromatographie die entsprechenden Anionen mit kationischen funktionellen Gruppen (meist quartäre Ammoniumgruppen).

Dabei stehen die coulombschen Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen der mobilen Phase und der stationären Phase des Analytmoleküls A in ständiger Konkurrenz mit denen des Eluent-Ions E. Wird beispielsweise eine Probe mit dem Anion A^- auf die Säule gebracht, verdrängt dieses das Eluent-Anion E^- und wird für eine gewisse Zeit (Retentionszeit) an das Trägerharz gebunden, bevor es wiederum zu einem Austausch mit E kommt (vgl. Abb. 16). Zusätzlich werden diese Wechselwirkungen durch Diffusionseffekte beeinflusst. Dabei entsteht die Eddy-Diffusion (auch Streu- oder Verwirbelungsdiffusion genannt) aufgrund unterschiedlicher Wege einzelner Partikel innerhalb der Säule; die longitudinale Diffusion ist eine zufällige Diffusion und hängt im Wesentlichen von der Viskosität der mobilen Phase innerhalb der Säule ab; zuletzt ist der Massentransfer zu nennen, welcher von der Größe und Beschaffenheit der einzelnen Analyten abhängt.

Die in Abb. 16 dargestellten reversiblen Austauschprozesse mit dem jeweiligen Trägerharz lassen sich über folgende Gleichungen (beispielhaft für den Anionentauscher) beschreiben:



Das entstehende Gleichgewicht in diesem System lässt sich durch den Nernstschen Verteilungskoeffizienten K darstellen, welcher als Verhältnis der Konzentration eines Analyten A in der mobilen und stationären Phase definiert ist [127].

$$K = \frac{c(\text{Harz} - NR_3^+ A^-) \cdot c(E^-)}{c(\text{Harz} - NR_3^+ E^-) \cdot c(A^-)} = \frac{c(A_s^-) \cdot c(E^-)}{c(E_s^-) \cdot c(A^-)} \quad (2.4.3)$$

Analyten, welche einen großen Verteilungskoeffizienten K erreichen, werden stärker auf der Säule zurückgehalten, da sie länger mit dem Säulenmaterial wechselwirken; bei

kleineren Werten für K finden entsprechend weniger Wechselwirkungen mit der Oberfläche statt (kürzere Retentionszeiten). Der Koeffizient ist einerseits invers proportional zur Ionengröße, andererseits auch proportional, sodass die Retentionszeit u. A. vom Ladungs-Radius des Ions abhängig ist [128]. Die Ergebnisse aus den ionenchromatographischen Messreihen werden in Chromatogrammen dargestellt, wobei das Detektorsignal (Leitfähigkeit/Absorbanz) als Funktion gegen die Zeit aufgetragen wird. Dabei sollte die Konzentration eines Analyten ein reproduzierbares Detektorsignal liefern, um eine Kalibrierung zu ermöglichen.

2.4.1.2 Chromatographie Basiskenngrößen

Für die Aufnahme eines idealen Chromatogramms zur Trennung der einzelnen Komponenten spielen die chromatographischen Basiskenngrößen eine entscheidende Rolle. Als einer der wichtigsten Kenngrößen ist die Nettoretentionszeit t_S zu nennen, welche den Zeitraum angibt, die der Analyt länger auf der Trennsäule verbleibt als eine nicht wechselwirkende Substanz (Eluent, vgl. Abb. 17 a). Die Zeit, die der Eluent benötigt, um das komplette System, bestehend aus Schläuchen, Ventilen, Vorsäule, Säule und Detektor, vollständig zu durchlaufen, bezeichnet man als Totzeit t_m .

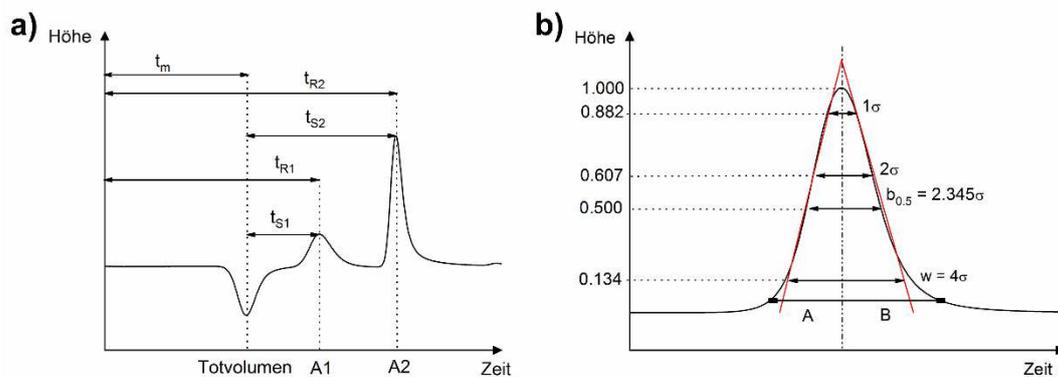


Abb. 17 - a) Beispieldiagramm mit einigen wichtigen ionenchromatographischen Basiskenngrößen, t_m = Totzeit, t_{R1} bzw. t_{R2} = Retentionszeit von Analyt A1 und A2, t_{S1} bzw. t_{S2} = Nettoretentionszeit von A1 und A2. **b)** Schematische Darstellung der Gaußverteilung mit den wichtigsten Kenngrößen $w_{0.1}$ = Peakbreite, $b_{0.5}$ = FWHM (*Full Width Half Maximum*), A = Peakbreite links der Mitte, B = Peakbreite rechts der Mitte. Angelehnt an [127].

Die Totzeit hängt direkt von der gewählten Flussrate ab. Über diesen Faktor lässt sich die Bruttoretentionszeit t_R bestimmen; die Zeit, welche als Summenparameter aus Totzeit und Nettoretentionszeit beschrieben wird [127].

$$t_R = t_m + t_s \quad (2.4.4)$$

Dabei werden keine scharfen Einzelsignale, sondern Kurven (sog. Peaks) erhalten. Diese entstehen durch Diffusionseffekte und Gleichgewichtseinstellungen zwischen mobiler und stationärer Phase und entsprechen idealerweise einer gaußförmigen Verteilung. Aus dem erhaltenen Signal lassen sich mathematische Parameter zur Qualität der Trennung und zur Symmetrie des erhaltenen Peaks gewinnen (vgl. Abb. 17 b).

Als Halbwertsbreite $b_{0,5}$ bezeichnet man die Breite des gaußförmigen Peaks auf halber Höhe; in Bezug auf die σ -Verteilung entspricht dies der 2.354-fachen Varianz. Ein weiterer Parameter ist die Basisbreite w , welche durch die Schnittpunkte der Wendetangenten mit der Abszisse (entspricht 4σ) definiert ist. Um die Abweichung von der idealen Gaußkurve zu bestimmen, kann auf den Symmetriefaktor T zurückgegriffen werden; dabei wird durch den Mittelpunkt des Peaksignals eine Senkrechte gelegt und das Verhältnis der Peakbreiten (A und B) bei 10% der Höhe ermittelt [127, 129]. Im Idealfall sollte dieser Wert bei 1 liegen, in der Realität sind Ergebnisse bis 2 als akzeptabel anzusehen.

$$T = \frac{B}{A}; 1 \leq T \leq 2 \quad (2.4.5)$$

Über den Retentionsfaktor k' lassen sich qualitativen Aussagen über die Retentionszeiten eines Analyten unter vergleichbaren Bedingungen treffen. Da die Verweildauer eines Analyten auf der stationären Phase und damit auch die Retentionszeit von den chromatographischen Eigenschaften abhängt, ist eine Standardisierung notwendig, um eine Vergleichbarkeit unterschiedlicher Chromatographie-Anlagen zu gewährleisten. Der Retentionsfaktor gibt dabei an, in welchem Verhältnis sich der Analyt länger auf der stationären als in der mobilen Phase befindet. Definiert wird der Retentionsfaktor über das Produkt des Nernst'schen Koeffizienten K und dem Verhältnis des Phasenvolumens der mobilen (V_m) zur stationären (V_s) Phase, was dem Verhältnis von Nettoretentionszeit zu

Totzeit entspricht. Auch eine Darstellung aus dem Quotienten aus der Länge der Trennstrecke L und der Durchflussgeschwindigkeit (engl. *flow rate*) der mobilen Phase u ist möglich [128]. Wird ein Faktor k' nahe 1 erhalten, eluiert der Analyt nahe an der Totzeit des Systems; große Werte wiederum sprechen für lange Elutionszeiten. Es werden Werte für k' zwischen 2 und 5 angestrebt.

$$2 \leq k' \leq 5$$

$$k' = K \cdot \frac{V_S}{V_m} = K \cdot \frac{m_S}{V_m} = \frac{t_S}{t_m} = \frac{u \cdot t_R}{L} - 1 \quad (2.4.6)$$

Bei der Untersuchung von Mehrkomponentenmischungen ist neben dem Retentionsfaktor zur Unterscheidung der Güte der Trennung der einzelnen Signale zudem der Selektivitätskoeffizient α entscheidend. Dieser wird auch als relativer Trennfaktor definiert und gilt als Maß für die Trennung zweier Analyten [130].

$$\alpha = \frac{t_{S2}}{t_{S1}} = \frac{k'_2}{k'_1} \quad \text{mit } k'_2 > k'_1 \quad (2.4.7)$$

Liegen im Chromatogramm die Signale mehrerer Analyten übereinander, besitzen diese eine identische Retentionszeit t_R (mit $\alpha \approx 1$). Diese Signale gelten somit als nicht getrennt und es kommt zu einer Koelution. Bei der Trennung zweier Signale wird $\alpha \approx 1.5$ angestrebt, da bei zu großen Koeffizienten eine lange Retentionszeit innerhalb des Systems erwartet werden kann. Jedoch kann es auch bei großen α -Werten zu Koelutionseffekten kommen, da bei diesen Werten die Breite des erhaltenen Signals nicht berücksichtigt wird [129]. Aus diesem Grund ist es notwendig, einen weiteren Faktor für die Beurteilung einer Trennung heranzuziehen. Die Auflösung R berücksichtigt nicht nur die relative Lage der Signale zueinander, sondern auch die Signalbreiten, welche durch Wechselwirkungen und Diffusionsprozesse entstanden sein können.

Aus der Differenz der Retentionszeiten im Verhältnis zu der Signal-Halbwerts- bzw. Basisbreiten erhält man den Wert für die Auflösung. Unter der Annahme einer idealen Verteilung der Signale (hohe Symmetrie, scharfe Signale) ist eine Identifizierung zweier

Signale (Analyten) noch bei einem $R = 0.5$ möglich. Für eine qualitative Auftrennung werden R-Werte von 1 angestrebt; Quantifizierungen sind zwischen 1.1 bis 1.5 möglich. Werte darüber sollten vermieden werden, da der Zeitaufwand der Analytik zu groß wird [127].

$$0.5 \leq R \leq 1.5$$

$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\frac{w_{0.1_1} - w_{0.1_2}}{2}} = \frac{2 \Delta t_R}{w_{0.1_1} - w_{0.1_2}} = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{h_1} - w_{h_2}} \quad (2.4.8)$$

Die Präzision einer Methode kann nach ICH-Guidelines (engl. *International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use*) über die statistische Abweichung einer 6fach-Messung bestimmt werden, wobei eine relative Standardabweichung ($RSD(t_R) \leq 1\%$) anzustreben ist. Die Faktoren R, α und k' können dabei direkt durch die Wahl der Temperatur, der Flussrate, des Säulenmaterials und des pH-Wertes beeinflusst werden. Der Symmetriefaktor T ist in der Regel lediglich vom Säulenmaterial und dem pH-Wert beeinflussbar [131].

2.4.1.3 Theorie der chromatographischen Trennung

Das Modell der theoretischen Trennstufen N, welches ursprünglich ein Konzept der Destillation darstellt, wurde auch auf zahlreiche chromatographische Prozesse übertragen [132]. In diesem Konzept wird die stationäre Phase in einzelne Trennstufe unterteilt; in jeder findet dabei eine reversible und unendlich schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen der mobilen und der stationären Phase statt. In der Destillation wird mit der Anzahl der theoretischen Trennstufen die Effizienz der Trennung bestimmt. Moderne IC-Programme geben diesen Faktor als Indikator für die Güte der Trennung und die Qualität der Säule (Lebensdauer) an.

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = 8 \cdot \ln(2) \cdot \left(\frac{t_R}{b_{0.5}} \right)^2 = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2 \quad (2.4.9)$$

$$N = 41.7 \cdot \frac{\left[\frac{t_R}{b_{0.5}} \right]^2}{A_s + 1.25} \quad (2.4.10)$$

Die Trennung zweier Analyten lässt sich hinreichend über den Selektivitätskoeffizienten und den Retentionsfaktor beschreiben. Eine weitere Möglichkeit ist die Berechnung der benötigten Trennstufenzahlen oder Trennstufenhöhe (HETP, engl. *Height equivalent to a theoretical plate*), um die vollständige Separation der beiden Signale zu beschreiben. Das Modell geht vom Auftreten idealer, gaußförmiger Signale aus. Zusätzlich wird angenommen, dass Strömungs- und Diffusionsprozesse nur in einer endlichen schnellen und unvollständigen Gleichgewichtseinstellung zwischen beiden Phasen erfolgen, wodurch es zu einer Signalverbreiterung bei längeren Retentionszeiten kommt [133].

$$HETP = \frac{L}{N} = \frac{\sigma^2}{L} = \frac{L}{8 \cdot \ln(2)} \cdot \left(\frac{b_{0.5}}{t_R} \right)^2 = \frac{L}{16} \cdot \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 \quad (2.4.11)$$

Um die reale Trennleistung zu bestimmen, wird der Retentionsfaktor k verwendet und damit die reale Trennstufenzahl n bestimmt.

$$n = N \cdot \left(\frac{k'}{k' + 1} \right)^2 \quad (2.4.12)$$

Eine Erweiterung für das Konzept der Trennstufenzahl liefert die dynamische Theorie, welche durch die Van-Deemter Gleichung beschrieben wird. Diese berücksichtigt weitere Faktoren innerhalb des chromatographischen Trennsystems wie die Flussrate der mobilen Phase, die Schichtdicke von Oberflächenfilmen auf dem Trägermaterial und den Partikeldurchmesser der stationären Phase [134]. Zusätzlich geht die Van-Deemter-Theorie von einer gehemmten Gleichgewichtseinstellung und einem verzögertem Massentransport durch beide Phasen (stationär/mobil) aus. Auch inhomogene Flussverteilung innerhalb der Säule, sowie Effekte durch Streudiffusion und Ausbildung von Kanälen, werden durch die einzelnen Parameter genauso beschrieben wie die von der Retentionszeit des Analyten abhängige Longitudinaldiffusion. Die genaue Herleitung der Gleichung ist [135] zu entnehmen.

$$HETP = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (2.4.13)$$

In der Van-Deemter-Gleichung wird die Streudiffusion (Eddy-Diffusion) als Term A bezeichnet. Dieser beschreibt unterschiedliche zurückgelegte Wege der mobilen Phase innerhalb des Säulensystems, was zur Bandenverbreiterung führt. Die Streudiffusion einer Säule ist i. d. R. fertigungsbedingt festgelegt, wobei λ die statistische Unregelmäßigkeit der stationären Phase und d_p den mittleren Teilchendurchmesser beschreibt.

$$A = 2 \cdot \lambda \cdot d_p \quad (2.4.14)$$

$$B = 2 \cdot \gamma \cdot D_M \quad (2.4.15)$$

Durch geringe Teilchendurchmesser innerhalb der stationären Phase lassen sich, unabhängig von der Flussrate u , bessere Trennleistungen bzw. geringe HETP erzielen.

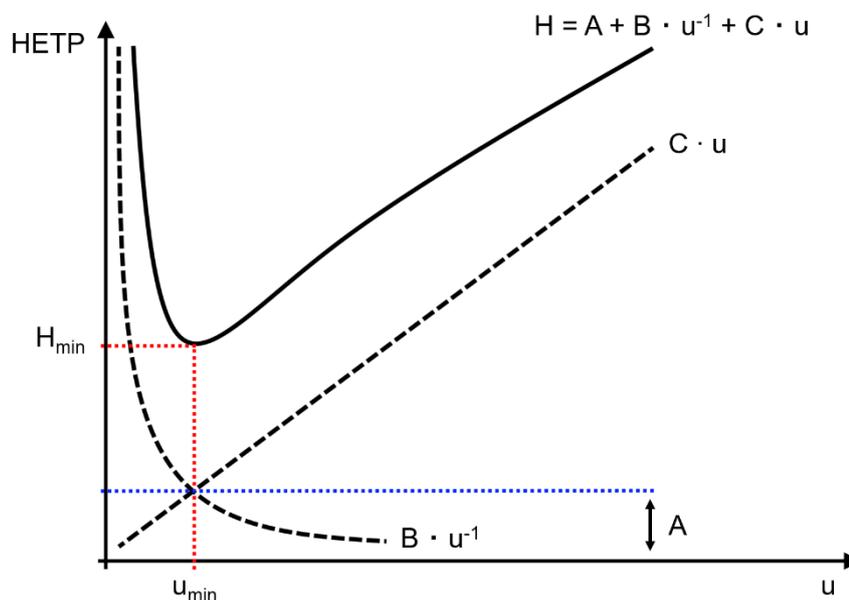


Abb. 18 – Graphische Darstellung der Van-Deemter-Gleichung mit Darstellung der Einzelparameter und der idealen Trennstufenzahl (Schnittpunkt der roten Linien). Einheiten: HETP: mm, u : ml h⁻¹. Angelehnt an [135].

Der Term B beschreibt die Longitudinaldiffusion in Strömungsrichtung und wird über das Produkt aus Diffusionskoeffizienten D_M und dem Labyrinthfaktor γ berechnet; letzterer

beschreibt die Porosität der stationären Phase. Die Longitudinaldiffusion ist direkt antiproportional zur Flussrate u .

Term C beschreibt den Massenübergang innerhalb der Van-Deemter-Gleichung. Der Massentransfer kann nicht unendlich schnell vollzogen werden, sodass eine vollständige Gleichgewichtseinstellung innerhalb der Säule nicht möglich ist, was direkt zu einer Bandenverbreiterung beiträgt. Da dieser Effekt direkt proportional zur gewählten Flussrate ist, steigt die Störung des Systems mit höherer Flussrate. Der Massentransfer wird dabei zum einen durch unterschiedliche Diffusionskoeffizienten in mobiler und stationärer Phase gehemmt, zum anderen durch eine geringe Porenzahl auf der Oberfläche der stationären Phase, was den Austausch nochmals verzögert und zu unsymmetrischen Signalen führen kann.

$$C = \frac{16 \cdot k'}{\pi \cdot (1 + k')} \cdot \frac{d_p^2}{D_s} \quad (2.4.16)$$

Die graphische Darstellung der Van-Deemter-Gleichung zeigt einen hyperbelartigen Kurvenverlauf, welcher sich aus den beschriebenen drei Termen zusammensetzt (vgl. Abb. 18). Das dargestellte Minimum innerhalb der Kurve ergibt bei minimaler Trennstufenhöhe die maximale Trennleistung bei der für ein ideales System gewählten optimalen Flussrate (säulenabhängig). Die einzelnen Terme der Van-Deemter-Gleichung sind allerdings nicht vollkommen unabhängig voneinander, sodass eine ideale Trennleistung in der Realität nur schwierig zu erreichen ist. Bei einer zu starken Longitudinaldiffusion (Term B) innerhalb der Säule finden zu geringe Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial statt, sodass es zu keiner idealen Trennung kommen kann. Kommt es wiederum zu keiner Gleichgewichtseinstellung (Extremfall Term C) innerhalb der Säule, können keine scharfen Peaks zur Trennung erreicht werden.

2.4.2 Indikator-basierte Methoden

2.4.2.1 *N,N*-Diethyl-1,4-phenylendiamin (DPD)

Phenylendiamine, wie *N,N*-Diethyl-1,4-phenylendiamin (DPD), werden häufig als colorimetrische bzw. photometrische Indikatoren in der Redox-Chemie eingesetzt. Dabei

ist DPD extrem empfindlich gegenüber Spuren von Metallkatalysatoren, Aminverbindungen und freiem Chlor. Letzteres oxidiert den DPD Farbstoff (vgl. Abb. 19 und Gleichung 2.4.17) zu einem stabilen -Kationenradikal, welches eine starke Bande bei 515 nm besitzt [136,137].

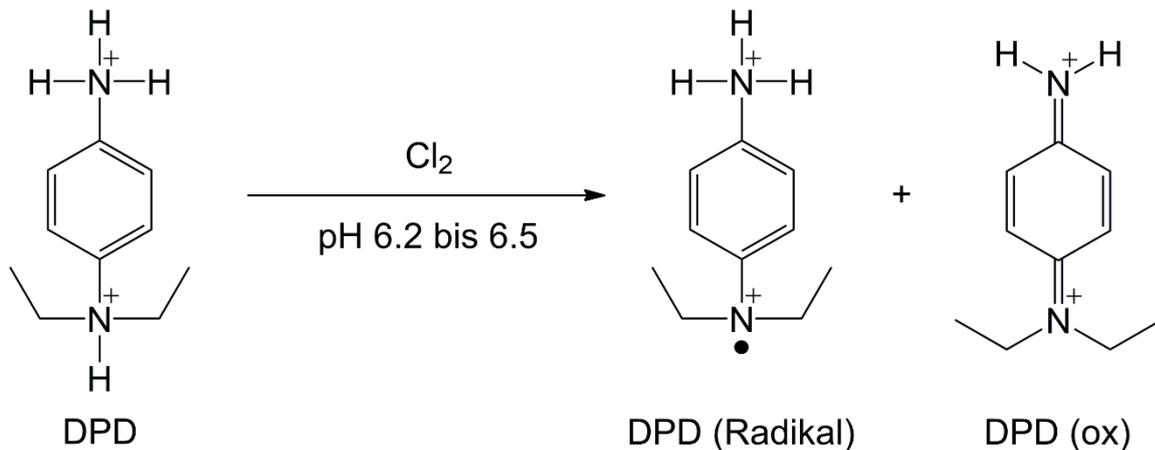
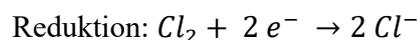
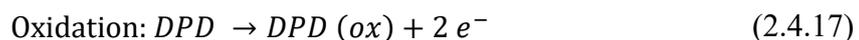


Abb. 19 – Reaktion von *N,N*-Diethyl-1,4-phenylenediamin (DPD) mit freiem Chlor im pH-Bereich 6.2 bis 6.5.

Bei der Detektion von freiem Chlor wird ein PBS-basiertes Puffersystem verwendet, um unerwünschte Nebenwirkungen mit anderen Halogeniden (Bromid, Iodid) zu vermeiden; zusätzlich wird der Lösung Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA) hinzugegeben, um mögliche Reaktionen mit metallischen Verunreinigungen auszuschließen. Um Reaktionen mit Aminen und Ozon zu unterdrücken, kann, wenn nötig, Thioacetat bzw. Thiosulfat bei der Untersuchung des jeweiligen Systems hinzugefügt werden [138,139].

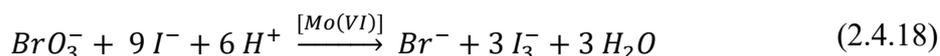
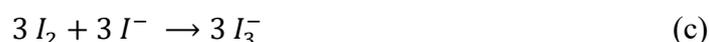
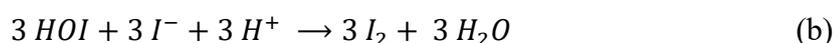


Die Kalibrierung erfolgt mittels einer Kaliumpermanganat-Lösung. Die einzelnen Konzentrationslevel können dabei in freie Chlor-Äquivalente umgerechnet werden. Von Literaturseite ist bisher nicht bekannt, inwieweit andere Chloroxospezies die Reaktion beeinflussen. Jedoch kann angesichts der Struktur des DPD davon ausgegangen werden, dass auch die höher oxidierten Chloroxospezies (außer Perchlorat) zur Reaktion mit dem Farbstoff neigen.

2.4.2.2 Triiodid-Methode

Die WHO legte in der letzten Dekade einen strengeren Grenzwert für Bromat im Trinkwasser von $1 \mu\text{g L}^{-1}$ fest, da Bromat als reproduktionstoxisch und krebserregend gilt [140]. Auch aus diesem Grund sind für die Detektion für Bromat zahlreiche Methoden in der Literatur bekannt [141,142,143]. Die klassische Detektionsmethode beruht auf der photometrischen Detektion von Bromat durch die Reaktion mit Iodid unter sauren Bedingungen und der anschließenden Detektion des entstandenen Iods bei 353 nm [144]. Auf dieser Grundlage wurde von der US-EPA Behörde eine Methode zur Spurenbestimmung von Bromat in Wasserproben entwickelt, welche mittels einer ionenchromatographischen Trennungsmethode in Kombination mit einer Nachsäulenderivatisierung Bromat in minimalen Konzentrationen nachweisbar macht.

Bei der Nachsäulenderivatisierungsreaktion wird Iodid mit Schwefelsäure und Ammoniummolybdat gemischt und mit dem Bromat zur Reaktion gebracht, wobei Triiodid nach Gleichung 2.4.18 entsteht. Die Detektion erfolgt anschließend mittels eines UV/VIS-Detektors bei 352 nm [145]. Die katalytische Wirkung von Ammoniummolybdat während der Reaktion verstärkt das Bromat-Signal; die hohe Konzentration an Schwefelsäure sorgt wiederum für eine kinetische Beschleunigung der Reaktion und erweitert den linearen Kalibrationsbereich deutlich.



Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte die bestehende Triiodid-Methode zur Detektion auf Hypochlorit übertragen werden. Die photometrischen Ergebnisse sollten anschließend zur Entwicklung einer ionenchromatographischen Methode herangezogen werden (vgl. Kap. 5)

2.4.3 Differentielle-Puls-Voltammetrie (DPV)

Bei der Verwendung linearer voltammetrischer Messmethoden (CV, linearer Sweep) kommt es während der Messung zur Bildung eines kapazitiven Stroms aus der Veränderung der Doppelschicht, welcher den Diffusionsgrenzstrom an der Elektrodenoberfläche überlagert. Der kapazitive Strom kommt durch den Auf- bzw. Abbau der Doppelschicht an der Elektrode zu Stande und wirkt kondensatorähnlich auf das System [88]. Wird nun ein externes Potential an das System angelegt, fließt zunächst ein hoher kapazitiver Strom, welcher jedoch rasch abnimmt, während der Diffusionsgrenzstrom bis zum Erreichen des Gleichgewichts eine gewisse Zeit t_{GG} benötigt [88]. Somit wird bei linearen, un gepulsten Methoden lediglich der Summenstrom gemessen; um den reinen Diffusionsgrenzstrom zu erfassen, muss dieser im Vergleich zum kapazitiven Strom deutlich größer sein, wobei bei den Messungen gewisse Voreinstellungen [89] beim verwendeten Potentiostaten gewählt werden können, um den Anteil am kapazitiven Strom zu verringern [91], was die Sensitivität leicht verbessert; jedoch sind diese Methoden von der Empfindlichkeit nicht mit gepulsten Methoden zu vergleichen.

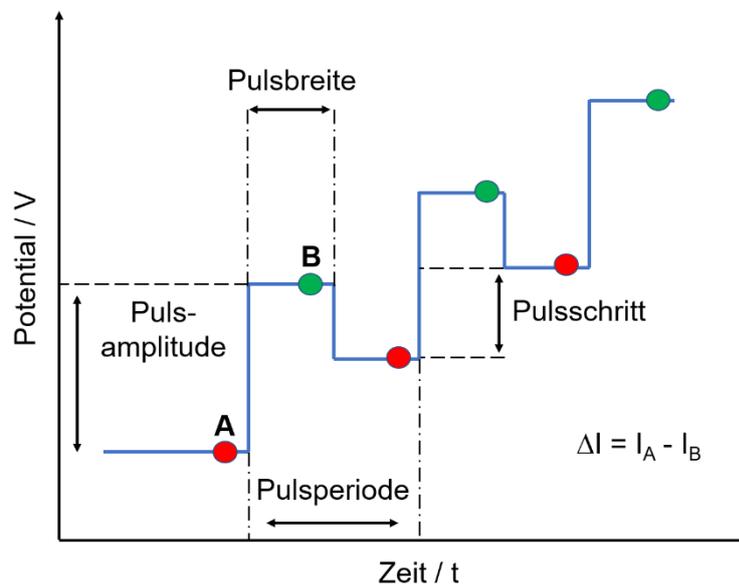


Abb. 20 – Typische Pulssequenz bei einer differentiellen Puls-Voltammetrie, die einzelnen abgetrennten Bereiche stellen jeweils die typischen Methodenparameter dar. Die Abbildung wurde in Anlehnung an [91] erstellt.

Bei der differentiellen Puls-Voltammetrie (DPV) wird die lineare Potentialänderung durch periodische Spannungsimpulse (im ms-Bereich) überlagert. Dabei wird zu Beginn der Messung ein definiertes Potential E_{Start} an die Arbeitselektrode angelegt. Nach der

Equilibrierungszeit wird der Strom zum Zeitpunkt A gemessen. Anschließend erfolgt eine unmittelbare (gepulste) Erhöhung bzw. Erniedrigung des Potentials; der daraus resultierende Strom wird zum Zeitpunkt B gemessen (vgl. Abb. 20) [146,147]. Dabei sollten die einzelnen Parameter so gewählt werden, dass der kapazitive Strom nahezu vollständig abgeklungen ist und nur noch der faradaysche Strom gemessen werden kann. Die Auftragung im Voltammogramm erfolgt aus der Differenz der beiden gewählten Messpunkte A und B. Durch diese Methode wird ein Stufenvoltammogramm erhalten, welches lediglich den Diffusionsgrenzstrom berücksichtigt und eine Nachweisgrenze im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-8} g mL⁻¹ ermöglicht [148].

- [47] K. Iniewski, *Smart Sensors for industrial applications*, 1. Auflage, CRC-Press, Boca Raton, 2013.
- [48] J. C. Whitaker, *Microelectronics*, 2. Auflage, CRC-Press, Boca Raton, 2006.
- [49] M. T. Bohr, *Nanotechnology goals and challenges for electronic applications*, IEEE Trans. Nanotechnol. **1** (2002), S. 56 – 62.
- [50] G. E. Moore, *Progress in digital integrated electronics*, IEEE, **11** (1975), S. 11 – 13.
- [51] G. E. Moore, *Lithography and the future of Moore's Law*, Proc. SPIE, **2437** (1995), S. 2 – 17.
- [52] G. E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, Electronics, **38** (1965), S. 114 – 117.
- [53] T.C. Chen, *Where CMOS is Going: Trendy Hype vs. Real Technology*, IEEE SSCS Newsletter, **20** (2006), S. 5 – 9.
- [54] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*, Chem. Rev., **105** (2005), S. 1103 – 1169.
- [55] E. B. Troughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, D. L. Allara, and M. D. Porter: *Monolayer films prepared by the spontaneous self-assembly of symmetrical and unsymmetrical dialkyl sulfides from solution onto gold substrates: Structure, properties, and reactivity of constituent functional groups*, Langmuir, **4** (1988), S. 365 – 385.
- [56] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo: *Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold*, JACS, **111** (1989), S. 321 – 335.
- [57] G. E. Poirier, E. D. Pylant, *The self-assembly mechanism of alkanethiols on Au(111)*, Science, **272** (1996), S. 1145 – 1147.
- [58] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces*, J. Am. Chem. Soc., **105** (1983), S. 4481 – 4483.
- [59] M. M. Walczak, C. Chung, S. M. Stole, C. A. Widrig, M. D. Porter, *Structure and Interfacial Properties of Spontaneously Adsorbed n-Alkanethiolate Monolayers on Evaporated Silver Surfaces*, J. Am. Chem. Soc., **113** (1991), S. 2370 – 2378.
- [60] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y.-T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, *Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Cu, Ag, Au*, J. Am. Chem. Soc., **113** (1991), S. 7152 – 7167.
- [61] G. Mani, D. M. Johnson, D. Marton, V. L. Dougherty, M. D. Feldman, D. Pater, A. A. Ayon, C. M. Agrawal, *Stability of self-assembled monolayers on titanium and gold*, Langmuir, **24** (2008), S. 6774 – 6784.
- [62] Z. Li, S.-C. Chang, R. S. Williams, *Self-Assembly of alkanethiol molecules onto platinum and platinum oxide surfaces*, Langmuir, **19** (2003), S. 6744 – 6749.
- [63] C. D. Bain, G. M. Whitesides: *Formation of monolayers by the coadsorption of thiols on gold: Variation in the length of the alkyl chain*, JACS, **111** (1989), S. 7164 – 7175.
- [64] J. Müller, *Optimierung der organisch-anorganischen Grenzschichten in organischen Feldeffekttransistoren mit selbstanordnenden Monoschichten höherer Chalkogenide*, Dissertation Hamburg, 2007.

- [65] J. Jin, W.-J. Zhou, Y. Chen, Y.-L. Liu, X.- Q. Sun, H.- T. Xi, *The Thioacetate-Functionalized Self-Assembled Monolayers on Au: Toward High-Performance Ion-Selective Electrode for Ag⁺*, Bull. Korean Chem. Soc., **35** (2014), S. 602 – 604.
- [66] J. Ossowski, T. Wächter, L. Silies, M. Kind, A. Noworolska, F. Blobner, D. Gnatek, J. Rysz, M. Bolte, P. Feulner, A. Terfort, P. Cyganik, M. Zharnikov, *Thiolate versus Selenolate: Structure, Stability and Charge Transfer Properties*, ACS Nano, **9** (2015), S. 4508 – 4526.
- [67] R. Hofer, M. Textor, N. D. Spencer, *Alkyl phosphate monolayers, self-assembled in aqueous solution onto metal oxide surfaces*, Langmuir, **17** (2001), S. 4014 – 4020.
- [68] T. Bauer, T. Schmaltz, T. Lenz, M. Halik, B. Meyer, T. Clark, *Phosphonate- and Carbonate-based self-assembled monolayers for organic devices: A theoretical study of surface binding on aluminium oxide with experimental support*, ACS App. Mater. Interfaces, **5** (2013), S. 6073 – 6080.
- [69] A. Ulman: *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*. Chem. Rev., **96** (1996), S. 1533 – 1554.
- [70] G. K. Jennings, P. E. Laibinis, *Self-assembled monolayers of alkanethiols on copper provide corrosion resistance in aqueous environments*, Colloids Surf. A Physicochem Eng. App., **116** (1996), S. 105 – 114.
- [71] T. Böcking, K. A. Kilian, K. Gaus, J. J. Gooding, *Single-step DNA immobilization on antifouling self-assembled monolayers covalently bound to silicon (111)*, Langmuir, **22** (2006), S. 3494 – 3496.
- [72] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza: *Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system*, Chem. Soc. Rev., **39** (2010), S. 1805 – 1834.
- [73] H. G. Tompkins, E. A. Irene (Hrsg.): *Handbook of Ellipsometry*, 1 Auflage, William Andrew Publishing Inc., Norwich, 2005.
- [74] K. Riedling, *Ellipsometry for industrial applications*, 3. Auflage, Springer, Wien, 2012.
- [75] B. Schüpbach: *Synthese von Arylalkanthiolen zur Darstellung gezielt funktionalisierter Oberflächen*, Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2011.
- [76] F. Kramer, *Elektrochemische Untersuchungen von Viologen-haltigen Oberflächenschichten*, Bachelorarbeit, Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2019.
- [77] P. Drude: *Über Oberflächenschichten, II. Theil*, Annalen der Physik, **36** (1889), S. 865 – 897.
- [78] D. den Engelsen: *Transmission ellipsometry and polarization spectrometry of thin layers*, J. Phys. Chem., **76** (1972), S. 3390 – 3397.
- [79] Y. J. Chabal, *Surface infrared spectroscopy*, Surf. Sci. Rep., **8** (198), S. 211 – 357.
- [80] V. A. Skryshevsky, I. Chernyshova, V. P. Tolstoy, *Handbook of Infrared Spectroscopy of ultrathin films*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [81] J. Stöhr (Hrsg.), *NEXAFS Spectroscopy*, 1. Auflage, Springer, Heidelberg, 1992.
- [82] P. van der Heide (Hrsg.), *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to principles and practices*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [83] M. K. Debe, *Extracting physical structure information from thin organic films with reflection absorption infrared spectroscopy*, J. Appl. Phys., **55** (1984), S. 3354 – 3366.

- [84] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *A practical beginner's guide to cyclic voltammetry*, J. Chem. Edu., **95** (2018), S. 197 – 206.
- [85] M. C. Leech, A. D. Garcia, A. Petti, A. P. Dobbs, K. Lam, *Organic electrosynthesis: from academia to industry*, React. Chem. Eng., **5** (2020), S. 977 – 990.
- [86] C. G. Zoski (Hrsg.): *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier B.V., Amsterdam, 2007.
- [87] A. J. Bard, L. R. Faulkner: *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, 2. Auflage, John Wiley & Sons Inc., New York, 2001.
- [88] C. H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*, 5. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2007.
- [89] R. G. Compton, C. E. Banks, *Understanding Voltammetry*, 2. Auflage, Imperial College Press, London, 2011.
- [90] K. Izutsu (Hrsg.), *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [91] E. Gileadi (Hrsg.), *Physical Electrochemistry, Fundamentals, Techniques and Applications*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2011
- [92] R. Holze (Hrsg.), *Experimental Electrochemistry A Laboratory Textbook*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2009
- [93] B. Speiser: *Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie*, ChiuZ, **15** (1981), S. 62 – 67.
- [94] J. Inczédy (Hrsg.), T. Lengyel (Hrsg.), A. M. Ure (Hrsg.), A. Gelencsér, A. Hulanicki: *IUPAC Compendium of Analytical Nomenclature – IUPAC Orange Book*, 3. Auflage, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [95] G. A. Mabbott, *An introduction to cyclic voltammetry*, J. Chem. Educ., **60** (1983), S. 697 – 702.
- [96] S. Licht, V. Cammarata, M. S. Wrighton, *Direct measurements of the physical diffusion of redox active species microelectrochemical experiments and their simulations*, J. Phys. Chem., **94** (1990), S. 6133 – 6140.
- [97] W. S. W. Vielstich, *Elektrochemie II: Kinetik elektrochemischer Systeme; Grundzüge der Physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen*; Steinkopff: Heidelberg, 1976.
- [98] D. T. Miles, Run-D.M.C.: *A mnemonic aid for explaining mass transfer in electrochemical systems*, J. Chem. Educ., **90** (2013), S. 1649 – 1653.
- [99] J. E. B. Randles: *A cathode ray polarograph. Part II. — The current-voltage curves*, Trans. Faraday Soc., **44** (1948), S. 327 – 338.
- [100] A. Ševčík: *Oscillographic polarography with periodical triangular voltage*, Collect. Czech. Chem. Comm., **13** (1948), S. 349 – 377.
- [101] R. S. Nicholson, I. Shain: *Theory of Stationary Electrode Polarography – Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible and Kinetic Systems*, Anal. Chem., **36** (1964), S. 706–723.
- [102] S.- Y. Kim, T. Asakura, Y. Monita, G. Uchiyama, Y. Ikeda, *Electrochemical redox reaction of uranium (VI) complexes with multidentate ligands in dimethyl sulfoxide*, Radiochim. Acta, **93** (2005), S. 75 – 81.
- [103] S. J. Konopka, B. McDuffie: *Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry*, Anal. Chem., **42** (1970), S. 1741 – 1746.

- [104] S. Trasatti, O. A. Petrii: *Real surface area measurements in electrochemistry*, Pure & Appl. Chem., **63** (1991), S. 711 – 734.
- [105] W. Kaim, J. Fiedler, *Spectroelectrochemistry: the best of two worlds*, Chem. Soc. Rev. **38** (2009), S. 3373 – 3382.
- [106] L. M. Kiefer, L. B. Michocki, K. J. Kubarych, *Transmission Mode 2D-IR Spectroelectrochemistry of in situ electrocatalytic intermediates*, J. Phys. Chem. Lett., **12** (2021), S. 3712 – 3717.
- [107] A. V. Volkov, S. K. Singh, E. Stavrinič, R. Gabrielsson, J. F. Franco-Gonzalez, A. Cruce, W. M. Chen, D. T. Simon, M. Berggren, I. V. Zozoulenko, *Spectroelectrochemistry and nature of charge carriers in self-doped conducting polymers*, Adv. Electron. Mater., **3** (2017), S. 170096 – 170104.
- [108] E. Vaneckova, M. Bousa, F. Vivaldi, M. Gal, J. Raitausky, V. Kolivoska, T. Sebechlebska, *UV/VIS Spectroelectrochemistry with 3D printed electrodes*, J. Electroanal. Chem., **857** (2020), 113760.
- [109] T. Shegai, A. Vaskevich, I. Rubinstein, G. Haran, *Raman Spectroelectrochemistry of molecules with individual electromagnetic hot spots*, J. Am. Chem. Soc., **131** (2009), S. 14390 – 14398.
- [110] S. Klod, F. Ziegls, L. Dunsch, *In situ NMR spectroelectrochemistry of higher sensitivity by large scale electrodes*, Anal. Chem, **81** (2009), S. 10262 – 10267.
- [111] A. Petr. L. Dunsch, A. Nerdeck, *In situ UV-vis EPR spectroelectrochemistry*, J. Electroanal. Chem., **412** (1996), A. 153 – 158.
- [112] H. E. H. E. Hartleb, *Spektroelektrochemische Untersuchung von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhrchen*, Dissertation Würzburg, 2015.
- [113] W. Vielstich, *Der Zusammenhang zwischen Nernstscher Diffusionsschicht und Prandtlscher Strömungsgrenzschicht*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **57** (1953), S. 646 – 655.
- [114] V. G. Levich (Hrsg.), *Physicochemical hydrodynamics*, 1. Auflage, Prentice Hall: Englewood Cliffs, New York, 1962.
- [115] F. Mansfield, *Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings*, J. Appl. Electrochem., **25** (1995), S. 187 – 202.
- [116] L. V. Protsaile, W. R. Fawcett, *Electrochemical characterization of the alkaneselenol-based SAMs on Au(111) single crystal electrode*, Langmuir, **18** (2002), S. 9432 – 94349.
- [117] B.-Y. Chang, S.-M. Moon, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Annu. Rev. Anal. Chem., **3** (2010), S. 207 – 229.
- [118] C. Eder, H. Briesen, *Impedance spectroscopy as a process analytical technology tool for online monitoring of sucrose crystallization*, Food Control, **101** (2019), S. 251 – 260.
- [119] D. Ende, K.-M. Mangold, *Impedanzspektroskopie, Chemie in unserer Zeit*, 1. Auflage Wiley-VCH Weinheim, 1993.
- [120] S. Schneider, M. Rudolph, *Moderne elektrochemische Analytik – Praktikumsordnung und Skriptum*, Version 3.3. Frankfurt am Main, 2019.
- [121] E. Warburg, *Über das Verhalten sogenannter unpolarisierter Elektroden gegen Wechselstrom*, Wie. Ann. Phys., **67** (1899), S. 493 – 499.
- [122] J. E. B. Randles: *Kinetics of rapid electrode reactions*, Discuss. Faraday Soc., **1** (1947), S. 11 – 19.

- [123] G. J. Brug, A. L. G. van der Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters: *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*, J. Electroanal. Chem., **176** (1984), S. 275 – 295.
- [124] Z. Kerner, T. Pajkossy: *On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes*, Electrochim. Acta, **46** (2000), S. 207 – 211.
- [125] J. S. Fritz (Hrsg.), D. T. Gjerde (Hrsg.), *Ion chromatography*, 4te Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [126] R. E. Smith (Hrsg.), *Ion chromatography applications*, 3. Auflage, CRC Press, Boston, 1990.
- [127] J. Weiss (Hrsg.), *Ionenchromatographie*; Wiley-VCH: Hoboken, 2008.
- [128] P. Hatsis, C. A. Lucy, *Effect of temperature in retention time and selectivity in ion chromatography of anions*, J. Chromatogr. A., **920** (2001), S. 3 – 11.
- [129] *European pharmacopoeia*, 5. Auflage.; Council of Europe: Strasbourg, 2005.
- [130] C. A. Pohl, J. R. Stillian, P. E. Jackson, *Factors controlling ion-exchange selectivity in suppressed ion chromatography*, J. Chromatogr. A, **789** (1997), S. 29 – 41.
- [131] N. Gowda, P. Kumar, S. Panghal, M. Rajshree, *ICH-guidance in practice: validated reversed-phase HPLC methode for the determination of active mangiferin from extracts of mangiferin indica linn*, J. Chromatogr. Sci., **48** (2010), S. 156 – 160.
- [132] K. Sattler, *Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [133] J. M. Coulson, J. F. Richardson, *Chemical engineering particle technology and separation processes*, 5. Auflage, Butterworth Heinemann, Oxford, 2002.
- [134] J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg, *Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography*, Chem. Eng. Sci., **5** (1956), S. 271 – 289.
- [135] J. Anderson, A. Berthod, V. Pino, A. M. Stalcup, *Analytical separation science*, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2016.
- [136] American Public Health Association. *APHA Method 4500-CL: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 1992 (21 CFR 165.110(b)(4)).
- [137] A. T. Palin, *The Determination of free and combined chlorine in water by the use of diethyl-p-phenylen diamine*, J. AWWA, **49** (1957), S. 873 – 880.
- [138] A. T. Palin, *Current DPD methods for residual halogen compounds and ozon in water*, J. A. W. W. A., **67** (1975), S. 32 – 33.
- [139] J. N. Jensen, J. D. Johnson, *Specificity of the DPD and amperometric titration methods for free available chlorine: A review*, J. A. W. W. A., **81** (1984), S. 59 – 64.
- [140] WHO, *Guidelines for drinking-water quality – Bromate in drinking water*, 2005.
- [141] J. T. Creed, M. L. Magnuson, J. D. Pfaff, R. Bruckhoff, *Determinaton of bromate in drinking waters by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection*, J. Chromatogr. A, **753** (1996), S. 261 – 267.

- [142] R. J. Joyce, H. S. Dhillon, *Trace level determination of bromate in ozonated drinking water using ion chromatography*, J. Chromatogr. A., **671** (1994), S. 165 – 171.
- [143] Z. Li, J. Chen, D. Pan, W. Tao, L. Nie, S. Yao, *A sensitive amperometric bromate sensor based on multi-walled carbon nanotubes/phosphomolybdic acid composite film*, Electrochim. Acta, **51** (2006), S. 4255 – 4261.
- [144] C. R. Chinake, R. H. Simoy, *Kinetics and mechanism of the complex bromate-iodine reaction*, J. Phys. Chem., **100** (1990), S. 1643 – 1656.
- [145] V. M. Matsis, E. C. Nikolaou, *Determination of inorganic oxyhalide disinfection by products in bottled water by EPA method 326.0 for trace bromate analysis*, Desalination, **224** (2008), S. 231 – 239.
- [146] K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, *Theory of differential pulse voltammetry at stationary planar electrodes*, J. Electroanal. Chem., **175** (1984), S. 1 – 13.
- [147] S. Sujaritvanichpong, K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, *Voltammetry at microcylinder electrodes Part IV, normal and differential pulse voltammetry*, J. Electroanal. Chem., **199** (186), S. 271 – 283.
- [148] J. Wang, B. A. Freiha, *Evaluation of differential pulse voltammetry at carbon electrodes*, Talanta, **30** (1983), S. 317 – 322.

3 Entwicklung eines Sensors unter Verwendung der Viologen-Grundstruktur auf metallischen Oberflächen

3.1 Projektmotivation

Seit Jahren verfolgt die moderne Elektronikindustrie die Miniaturisierung und Optimierung ihrer Produkte und die damit verbundenen Prozesse. Ziel ist dabei eine Erhöhung der Transistoranzahl auf einem gegebenen Halbleitersubstrat bei maximaler Leistungsoptimierung sowie bei minimalem Material- und Kostenaufwand pro Bauteil zu erreichen [149,150]. In Herstellungsprozessen verschiedener Halbleiter- und Mikrochips spielen mikro- und nanoskopische Oberflächen eine zunehmend wichtige Rolle. Eine vielseitige und effektive Methode, um Oberflächeneigenschaften nachhaltig zu beeinflussen, ist die Verwendung von organischen Molekülen in Form von selbstanordnenden Monoschichten (engl. *self-assembled-monolayers*, SAMs) [55,151]. Diese Verbindungen bilden durch effiziente Anordnung und Ausrichtung auf geeigneten Oberflächen dünne Schichten, wodurch es aktiv möglich ist durch chemische Variation der SAM-bildenden Moleküle die Oberflächeneigenschaften zu modifizieren (vgl. Kapitel 2.2). Insbesondere die Modifikation und Steuerung von Elektroden in organischen Elektromikrobauteilen (u.a. Organische Feldeffekttransistoren, OFETS [152], organische Leuchtdioden, OLEDs [153], organische Solarzellen, DSSC [154,155]) und in der Sensorik [156] sind in den Fokus aktueller Forschungsvorhaben gerückt. So war es durch SAM-Präkursoren mit unterschiedlich gerichteten Dipolmomenten möglich, die Austrittsarbeit (*work function*) der zu Grunde liegende Elektrodenoberfläche signifikant zu verändern [157], was man zur Beeinflussung von elektrischen Schaltvorgängen in Transistoren nutzen kann. Zudem war es möglich, die Austrittsarbeit weiterhin durch stöchiometrische Anpassungen der SAM-Präkursor-Moleküle weiter zu optimieren (Struktur-Wirkungskorrelation) [158, 159]. Die dynamische Veränderung von Metalloberflächen kann durch den Einsatz von ansteuerbaren Schaltern realisiert werden, welche über SAM-Präkursor-Strukturen eingebaut werden können [160]. Eine Möglichkeit Moleküle als Schalter zu verwenden, ist der Einsatz von Aryl-N=N-Aryl Einheiten als sog. Azo-Schalter [161], welche durch Photoaktivierung im Bereich von 180-780 nm effektiv Anwendung finden [162]. Hierbei besitzen Oberflächen, welche mit solchen Verbindungen beschichtet wurden, in Abhängigkeit der Wellenlänge des Lichtes beim photochemischen Schaltvorgang, unterschiedliche Eigenschaften (sog. „On“- und „Off“-States). In der

Entwicklung von Sensorvorrichtungen gilt für diese Schaltzustände, dass einer der beiden Zustände das Signal eines Analytmoleküls drastisch verbessert. Ein bislang wenig untersuchter Ansatz zur Verbesserung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für die Detektion von (poly)aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs, z.B. Benzol, Toluol, Naphthalin, Phenol, Biphenyl, Pyren, Anthracen, Coronen) ist die Verwendung elektrochemisch schaltbarer Einheiten. Ein elegantes Beispiel hierfür liefern π -dimerisierbare Viologen-Derivate, wie sie 2015 von Kahlfuss *et al.* [163] beschrieben wurden.

Viologene sind chemisch und elektrochemisch gut untersucht und bilden aufgrund ihrer Konjugation leitfähige Systeme [164]. Zusätzlich besteht der Vorteil, dass durch ein großes Spektrum an bekannten synthetischen Bausteinen und Derivaten das Dipolmoment auf der Oberfläche und damit auch die Optimierung der Austrittsarbeit sehr gut beeinflussbar wäre. Des Weiteren wäre es möglich, durch die Verwendung von Viologen-Derivaten elektrochemische Polymerisationsprozesse auf der Oberfläche zu ermöglichen und zu untersuchen. Die Verwendung von Alkanthiolaten bzw. Arenthiolaten als Ankergruppen bildet dabei eine weitere wichtige Grundlage und erlaubt den Vergleich zu bekannten Systemen [66, 157]. Die Derivatisierung des Viologen-Grundkörpers mit Methylgruppen, Halogenatomen und Pseudohalogeniden in asymmetrischer Weise könnte eine massive Änderung des Dipolmoments bewirken und die Sensoreigenschaften nachhaltig verbessern. Um die Leitfähigkeit der Viologen-Einheit untersuchen zu können, wäre zudem ein Disulfid-Derivat als Ziel der vorliegenden Arbeit zu sehen. Durch die Wahl monodentater Ankergruppen auf der Oberfläche wäre bei einer dichten Packung ein Abstand durch die Wechselwirkungen der Viologen-Strukturen untereinander gegeben, sodass ein „*Trapping*“ potentieller Moleküle (z. B. polyaromatischer Kohlenwasserstoffe) während des elektrochemischen Schaltvorganges umsetzbar wäre. Eine mögliche Anwendung bestünde darin, den Schalter als aktives Sensormaterial für aromatische Schadstoffe in einem CC-FET/Kelvin-Sonden-Aufbau zu verwenden. Zudem besitzen Viologene meist redoxaktive und herbizide Eigenschaften, womit auch ein Einsatz in einem ionenchromatographischen Aufbau, in Redox-Flow-Batterien (zur Erhöhung der Leitfähigkeit oder zur Modifizierung des Kathoden bzw. Anodenmaterials) oder im Bereich der Desinfektion von Oberflächen zu untersuchen ist.

3.1.1 Polyaromatische Kohlenwasserstoff (PAK)

Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind eine Gruppe organischer Verbindungen, welche zwei oder mehr kondensierte aromatische Kohlenstoffringe enthalten. Diese organischen Verbindungen entstehen hauptsächlich bei unvollständigen Verbrennungsprozessen und beim Erhitzen von organischem Material unter Luftausschluss [165]. Durch Umweltkatastrophen wie Waldbrände, Trockenheiten und Vulkaneruptionen, findet diese Stoffklasse häufig Eintrag in Gewässer und landwirtschaftliche Nutzungsflächen [166]. Allerdings können diese Verbindungen auch im Rahmen verschiedener Herstellungsprozesse in der Lebensmittelindustrie entstehen [167]. Neben Benzol, welches als Grundbaustein für alle weiteren polyaromatischen Kohlenwasserstoffsysteme gilt, wurden von der EPA insgesamt 16 Verbindungen in das Cluster der umweltgefährdenden Stoffe aufgenommen [168].

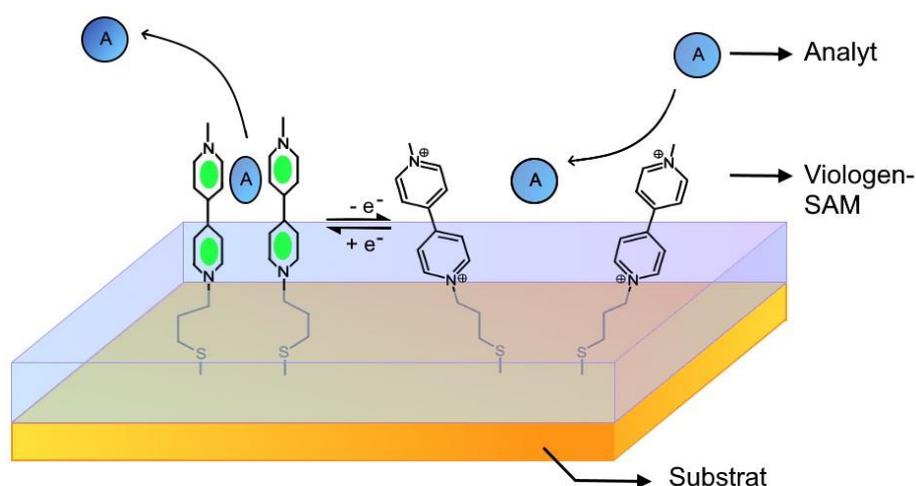


Abb. 21 – Schematische Darstellung eines Viologen-Sensor-Motivs auf einer metallischen Oberfläche (Goldsubstrat). Der Analyt (z. B. Benzol) reagiert mit dem π -System des Viologens, es kommt zu einem Elektronentransfer, welche mittels elektrochemischer Analytik messbar sein sollte. Abbildung angelehnt an [76].

Die Analytik erfolgt meist über Gaschromatographie (GC, GC-MS, *GC-Headspace*), wobei meist aufwändige Reinigungsverfahren vorgeschaltet werden müssen, um die entsprechende Matrix für die Analyse vorzubereiten [169,170]. Insbesondere die Detektion von Benzol hat in den vergangenen 10 Jahren durch die Verschärfung der Grenzwerte im Bereich der Luft- bzw. Abwasseranalytik von Seiten der WHO massiv an Bedeutung

gewonnen [171]. In den letzten Jahren wurden zahlreiche Sensoren für Benzol entwickelt [172,173], welche jedoch entweder eine unbefriedigende Nachweisgrenze aufwiesen oder unselektiv bei spezifischen PAKs waren, sodass weiterhin großer Forschungsbedarf in diesem Bereich besteht. Durch die Verwendung eines Viologen-Bausteins in Kombination mit einer großen Auswahl an Substituenten an der Stickstoffposition, sollte es möglich sein, ein Sensor-Motiv zu entwickeln (vgl. Abb. 21), welches neben einer hohen Empfindlichkeit auch ein breites Selektivitätsspektrum ermöglichen kann.

3.1.2 Viologene

Als Viologene werden N,N' -disubstituierte 4,4' bzw. 2,2'- Bipyridylverbindungen bezeichnet, wobei die Bipyridin-Einheit als das zentrale Motiv des Systems definiert wird. Die Anwendungsgebiete der Viologene sind zahlreich: Aufgrund ihrer Farbigkeit (Photoaktivität) und des äußerst stabilen Redoxverhaltens (2 Redox-Prozesse) werden diese vor allem im Bereich der elektrochromen Bauteile (*electrochromic devices, EDCs*) [174,175], der Redox-Fluss-Batterien (RFB) [176,177] als Energiespeicher und in der Sensorik [178,179] eingesetzt. Der Name der Verbindungsklasse ist auf die intensiv violette Farbe des Radikal Kations $\text{Vio}^{\bullet+}$ (vgl. Abb. 22) zurückzuführen, welche erstmals von *Michaelis et al.* [180] im Rahmen der Untersuchung des 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium (Methylviologen, MV) Radikals charakterisiert wurde. Die Synthese der Viologene erfolgt über die zweifache Quaternisierung von 4,4'-Bipyridin [181]. Die erhaltenen 1,1' disubstituierten 4,4'-Bipyridinium Salze können durch die Wahl unterschiedlicher N,N' -Substituenten modifiziert werden; Löslichkeitseigenschaften können durch geeigneter Gegenionen (Halogenide, PF_6^-) beeinflusst werden [163]. Im Rahmen der elektrochemischen Charakterisierung können drei Redox-Zustände der Viologene auftreten: das Dikation (Vio^{2+}), das Radikal-Kation ($\text{Vio}^{\bullet+}$) und die neutrale Spezies (Vio^0). Die Positionen der einzelnen Redox-Signale im CV sind dabei abhängig von dem jeweiligen Viologen-Derivat, dem gewählten Gegenion, dem Elektrolyten und der verwendeten Arbeitselektrode [182]. In der Literatur ist bekannt, dass die Reaktion von Vio^{2+} zu $\text{Vio}^{\bullet+}$ über eine hohe Anzahl von Messzyklen nahezu vollständig reversibel ist, wohingegen der zweite Reduktionsschritt von $\text{Vio}^{\bullet+}$ zu Vio^0 als quasi-reversible Reaktion verläuft, was häufig mit einer verminderten Löslichkeit der Neutralspezies im entsprechenden Medium begründet wird [183]. Die Ladung des Viologen-Kations ist über das gesamte Ringsystem verteilt, wobei die höchste Ladungsdichte auf den jeweiligen

Stickstoffatomen des Ringsystems lokalisiert ist [174]. Üblicherweise liegen Viologene als Vio^{2+} -Spezies mit entsprechenden Anionen als Feststoffe vor. Durch die Wahl geeigneter Substituenten können diese Feststoffe jedoch in Flüssigkristalle überführt werden, welche u.a. als ionische Flüssigkeiten Anwendung finden [184].

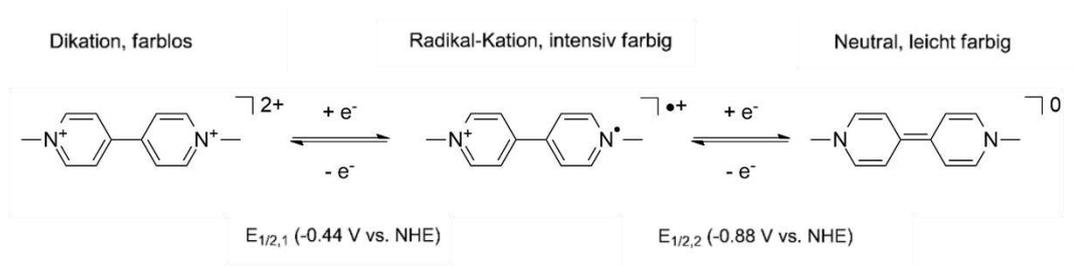
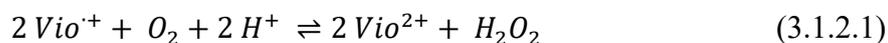


Abb. 22 – Redox-Zustände des Viologen-Grundkörpers, entsprechende Anionen wurden der Übersicht halber nicht gezeigt. Abbildung angelehnt an [185].

Kommt es zur Übertragung eines Elektrons auf das Dikation, wird das Radikal $\text{Vio}^{\bullet+}$ gebildet, wobei das genaue Potential von vielen Faktoren (u.a. Elektrodenmaterial) abhängig ist. Das Radikal ist in der Applikation der mit Abstand spannendste Oxidationszustand, da die Farbigkeit häufig im Bereich ECDs eingesetzt wird [175]. Der Oxidationszustand ist äußerst stabil und kann über einen langen Zeitraum vorliegen, solange keine weiteren Oxidationsmittel zugegen sind. Die außergewöhnliche Stabilität von $\text{Vio}^{\bullet+}$ ist durch die Delokalisierung des Radikal-Elektrons über das gesamte π -Elektronenringsystem erklärbar [176]; durch den auftretenden Charge-Transfer-Effekt zwischen dem einfach positiv geladenen Stickstoffatom und dem formal neutralen Stickstoff innerhalb des Ringsystems kann die intensive Färbung des Radikal-Zustandes ($\epsilon (\text{MV in H}_2\text{O}) = 13700 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [175]) erklärt werden, welche durch die Wahl geeigneter Substituenten in beide Spektralrichtungen (Änderung des Energiemaximums) verschoben werden kann [175, 176]. Neben der Farbigkeit kann durch die Wahl des Substituenten auch die Lage der einzelnen Oxidationspotentiale im CV zwischen wenigen hundert mV bis hin zu tausend mV verschoben werden, was insbesondere im Bereich der Batterieentwicklung [186] und bei der Entwicklung von ECDs [175] Anwendung findet. Bei der Verwendung von Viologen-basierten Bausteinen muss allerdings immer der Einfluss des elementaren Sauerstoffs auf das Molekül beachtet werden; das Radikal-Kation kann bei Anwesenheit von Sauerstoff unter Entstehung von Peroxid-Verbindungen zum Dikation Vio^{2+} zurückreagieren (vgl. Gleichung 3.1.2.1) [187]. Durch diese Reaktion kann

es zu einer massiven Verschiebung bzw. zu einer Unterdrückung des $\text{Vio}^{\bullet+}$ Signals innerhalb des Cyclovoltammogramms kommen, auch die Dimerbildung (über π -Wechselwirkungen) kann durch diese Rückreaktion gefördert werden [182].



Deswegen sollte bei der Untersuchung dieser Bausteine unter Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet werden, was durch Einbringen einer Argon-Atmosphäre in die Lösung und damit einer Verdrängung des Luftsauerstoffes gewährleistet werden kann. Zusätzlich können trockene Lösungsmittel Anwendung finden.

3.1.3 Anwendungsgebiete der Viologene

Die Einsatzgebiete der Viologene sind vielfältig [174-179, 186]. Häufig werden diese auf Grund ihrer Farbigkeit im Bereich der elektrochromen Devices und Smart Windows eingesetzt [175, 176]. Hierbei wird die intensive Farbigkeit des Viologen-Grundgerüsts genutzt, welches durch die Wahl geeigneter Substituenten verändert und somit der Absorptionsbereich direkt angepasst werden kann. Beim Durchlaufen eines gewählten Potentialfensters ändern sich die Redox-Zustände der Viologen-Spezies und dadurch auch die Absorptionsbanden (Elektrochromie). Zur Herstellung dieser ECDs werden in der Regel zwei unterschiedliche Aufbauten verwendet. In Transmissions-ECD wird die elektrochrome Schicht zwischen zwei transparenten Elektroden aufgetragen und kann von Licht durchdrungen werden [178]; Anwendung finden diese T-ECD insbesondere im Bereich von Scheiben (Auto, Flugzeug) [188] und im Bereich der Bildschirmtechnologien [189]. Bei der Verwendung einer Reflexion-ECD wird die transparente Schicht zwischen den Elektroden oder eine Elektrode selbst durch eine reflektierende Schicht ersetzt; Anwendung findet diese Technik bei EC-Spiegeln oder bei Systemen, welche partiell abgedunkelt werden müssen [190]. Ein anderes bedeutsames Forschungsgebiet, in welchem Viologene immer mehr an Bedeutung gewinnen, ist die Verwendung dieser Strukturen im organischen Elektrolyten für Redox-Fluss-Batterien (engl. *Redox-flow-batteries*, RFBs). RFBs sind eine junge und vielversprechende Technologie zur kostengünstigen Speicherung von Strom aus z.B. regenerativen Energien.

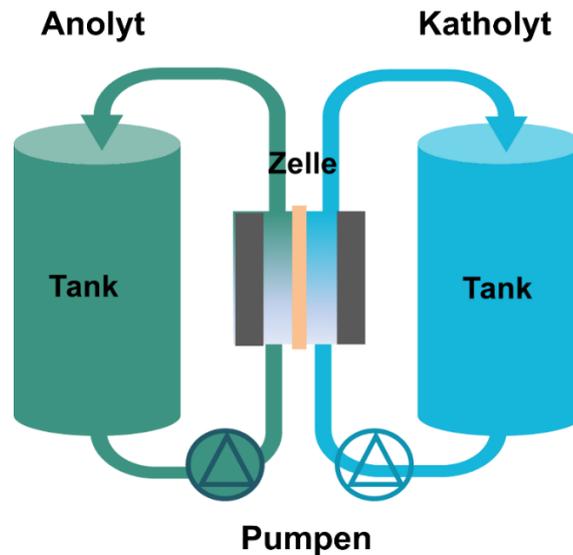


Abb. 23 – Schematische Darstellung einer Redox-Fluss-Batterie mit Anolyt und Katholyt. Die Abbildung wurde [191] entnommen und nachträglich modifiziert.

Die elektrochemische Speicherung der erzeugten Energie erfolgt in zwei, durch Ionen-selektive Membranen getrennte Tanks. Diese sind mit den jeweiligen Elektrolyten befüllt, welche durch Pumpen in die Hauptkammern befördert werden und dort in Verbindung mit den eingesetzten Elektroden als Speichermedien fungieren (vgl. Abb. 23).

Als Industriestandard gilt aktuell die Vandadium-Redox-Fluss-Batterie, wobei Vanadium-Ionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen Anwendung finden [192]. Aufgrund der hohen Korrosivität des Elektrolyten, in Kombination mit einer vermuteten Cancerogenität (KMR Kat. 2) [193], wurden in der ersten Dekade des 21. Jhd. die Bemühungen intensiviert, alternative RFBs zu entwickeln. Dabei wurde in der Vergangenheit häufig auf Viologen-basierte Anolyten zurückgegriffen [194,195]; aber auch eine Weiterentwicklung solcher Elektrolyte ist Teil aktueller Forschung [194]. *Liu et al.* [196] entwickelten eine RFB mit Viologen als Anolyt und 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyloxyl (TEMPO)-Derivaten als Katholyt. Beide Verbindungen zeigen eine hohe elektrochemische Reversibilität beim Durchlaufen eines Schaltereignisses (i.d.R. ein Redox-Ereignis) in Verbindung mit einer schnellen Reaktionskinetik und niedrigen Kosten. Während des Ladezykluses der Batterie wird das Viologen-Dikation zum Viologen-Radikal umgesetzt, wobei gleichzeitig TEMPO• zu TEMPO⁺ oxidiert wird. Wird die gespeicherte Energie im Rahmen einer Entladung entnommen, finden die entsprechenden Rückreaktionen statt. Je nach Wahl der entsprechenden Derivate sind Spannungen zwischen 1.2 und 1.4 V möglich. Als Beispiel

für die Verwendung des Viologen-Motivs im Bereich der Sensorik bzw. als Elektronen-Mediator, kann die Anwendung als Glucose-Sensor herangezogen werden [197,198]. In diesem Fall wird auf eine Ionen-selektive Elektrode zurückgegriffen, welche aufgrund der Veränderung in der unmittelbaren Umgebung der Elektrodenoberfläche ein Signal liefert. Bei der Glucose-Detektion muss dabei i. d. R. auf einen Elektronenmediator zurückgegriffen werden, da Glucose nicht direkt mit der Elektrodenoberfläche reagiert. Im vorliegenden Fall reagiert die Glucose unmittelbar mit dem Viologen. Die entsprechende Redox-Reaktion wird mittels der Elektrode detektiert [179].

3.2 Optimierung des Viologen-Motivs auf Oberflächen

3.2.1 Elektrochemische Charakterisierung der Viologen-Grundkörper

3.2.1.1 Cyclovoltammetrie in Lösung

Zu Beginn des Projektes wurden zunächst unterschiedliche unmodifizierte Viologen-Bausteine (Methylviologen (MV), Ethylviologen (EV), Benzylviologen (BZV), Monomethylviologen (mMV)) an zwei unterschiedlichen Elektrodenmaterialien (Au, GC) in einem organischen System (Acetonitril, entgast mit Argon; Leitsalz: 0.1 mol L⁻¹ TBAHFP) elektrochemisch mittels CV, EIS und SEC charakterisiert, um den vielversprechendsten Grundkörper bzw. Substituenten für die Entwicklung eines ersten Sensors zu identifizieren, wobei als Referenzsystem das literaturbekannte Methylviologen-diodi MVI₂ verwendet wurde.

Zunächst erfolgte dessen Charakterisierung (vgl. Abb. 23) an einer Goldelektrode, wobei für das erste Redox-Ereignis $E_{1/2,1} = -0.842$ V vs. SCE (Lit. $E_{1/2,1} = -0.88$ V vs. NHE [182]) für die Reaktion von $\text{Vio}^{\bullet+}$ zu Vio^0 identifiziert werden konnte (vgl. Abb. 24 und Tab. 3). Für das zweite Ereignis, die Reaktion von $\text{Vio}^{\bullet+}$ zu Vio^{2+} , konnte $E_{1/2,2} = -0.422$ V vs. SCE (Lit. $E_{1/2,2} = -0.446$ V vs. NHE [182]) festgestellt werden. Zusätzlich konnte ein schwaches Reduktionssignal bei -0.3 V beobachtet werden, welches der Reaktion des Viologens mit Sauerstoff zuzuordnen ist, da trotz entgaster Lösung die Anwesenheit von Sauerstoff nicht vollständig ausgeschlossen werden konnte. Die Signale im oxidativen Bereich konnten der Reaktion von Iodid zu Triiodid ($E_{p,1} = 0.39$ vs. SCE) bzw. der Reaktion von Triiodid zu Iod zugeordnet werden ($E_{p,2} = 0.80$ V vs. SCE) [199]. Im Vergleich zu den Ergebnissen mit der Goldelektrode zeigte die GC lediglich minimale Abweichungen in Bezug auf die

Redox-Ereignisse des Viologen-Grundkörpers (vgl. Abb. 24); es konnte lediglich eine deutliche Abnahme der Anionen-Reaktionen (Triiodid-Bildung, Iod-Bildung) aufgrund unterschiedlicher Polarisierbarkeit und Kinetik der Glaskohlenstoff-Elektrode festgestellt werden. Beide Redox-Ereignisse des Viologens zeigten an der Au-WE einen linearen Zusammenhang im Randles-Sevcik-Diagramm mit Korrelationskoeffizienten zwischen 0.95 bis 0.99, sodass davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei beiden Vorgängen um diffusionskontrollierte Prozesse handelt; ähnlich verhielt es sich bei der GC-Elektrode, wobei minimal niedrigere R^2 -Werte für die beiden Prozesse erhalten werden konnten.

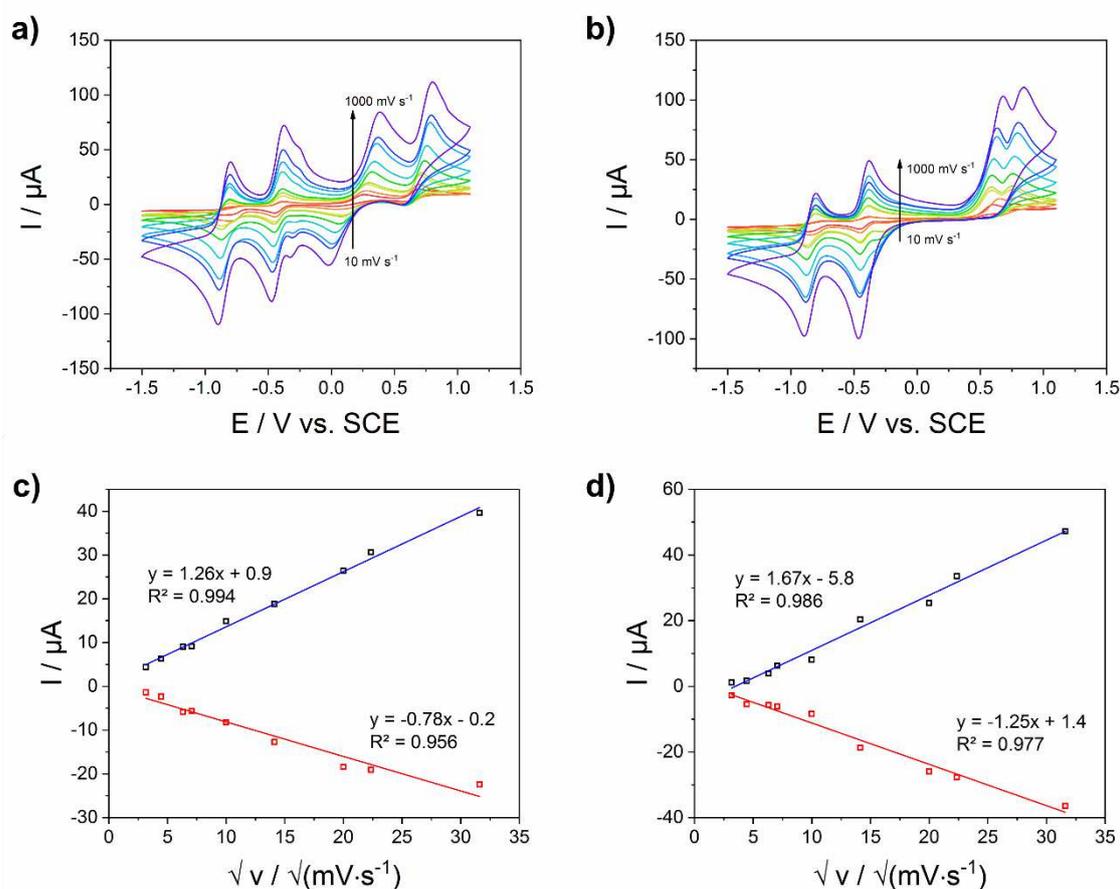


Abb. 24 - a) Cyclovoltammogramm einer 1 mmol L⁻¹ MVI₂-Lösung in 0.1 mol L⁻¹ TBAHFP in MeCN, WE: Au, CE: Pt, RE: SCE, Eq-time: 30s, Vorschubgeschwindigkeit: variabel, **b)** CV einer 1 mmol L⁻¹ MVI₂ in 0.1 mol L⁻¹ TBAHFP in MeCN, WE: GC, CE: Pt, RE: SCE, Eq-time: 30s, Vorschubgeschwindigkeit: variabel, **c)** Randles-Sevcik-Diagramm der Reaktion $V^{\bullet+}$ zu V^0 an Gold, **d)** Randles-Sevcik-Diagramm der Reaktion $V^{\bullet+}$ zu V^{2+} an Gold.

Beide Elektrodenmaterialien eignen sich für die Charakterisierung von Viologen-Derivaten; im Folgenden wird lediglich auf die Ergebnisse an Au eingegangen, da die Abscheidungen der modifizierten Viologene auf diesen stattfinden sollte. Für Ethylviologen diiodid konnte für die Reaktion des Radikals zur Neutralspezies an Gold ein

$E_{1/2,1} = -0.823$ V vs. SCE (Lit. $E_{1/2,1} = -0.864$ V vs. NHE [182]) erhalten werden; für die zweite Reaktion wurde $E_{1/2,2} = 0.413$ V vs. SCE (Lit. $E_{1/2,2} = 0.435$ V vs. NHE [182]) identifiziert (vgl. Tab. 3).

Tab. 3 – Basiskenngrößen des Methyviologendiodids (MVI₂) in 0.1 mol L⁻¹ TBAHFP in MeCN vs. SCE.

WE	Reaktion	$E_{1/2} / \text{V}$	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	$\Delta E_p / \text{mV}$
Au	$\text{Vio}^0 \rightleftharpoons \text{Vio}^{\bullet+}$	-0.842 ± 0.001	1.0 ± 0.2	75 ± 2
	$\text{Vio}^{\bullet+} \rightleftharpoons \text{Vio}^{2+}$	-0.422 ± 0.003	1.2 ± 0.4	77 ± 2
GC	$\text{Vio}^0 \rightleftharpoons \text{Vio}^{\bullet+}$	-0.840 ± 0.004	0.95 ± 0.02	76 ± 1
	$\text{Vio}^{\bullet+} \rightleftharpoons \text{Vio}^{2+}$	-0.418 ± 0.003	1.11 ± 0.02	70 ± 1

Die Auftragung der Randles-Sevcik-Diagramme ergab sowohl im Fall der Reaktion von $\text{Vio}^{\bullet+}$ zu Vio^0 ($R^2 = 0.88$ bzw. 0.91) als auch bei der Reaktion von $\text{Vio}^{\bullet+}$ zur Vio^{2+} -Spezies ($R^2 = 0.70$ bzw. 0.77) deutlich schlechtere Korrelationskoeffizienten, was durch den Ethylsubstituenten erklärbar ist, welcher durch seine Struktur destabilisierend auf das Radikal wirkt. Ebenfalls konnte für alle untersuchten Prozesse kein Peakstromverhältnis nahe 1 erhalten werden, was für keinen reversiblen Prozess spricht.

Bei der Untersuchung von Benzylviologen dichlorid konnte $E_{1/2,1} = -0.732$ V vs. SCE (Lit. $E_{1/2,1} = -0.773$ V vs. NHE [182]) für die Reaktion des Radikals zur Neutralspezies bestimmt werden. Für die weitere Reaktion wurde $E_{1/2,2} = -0.315$ vs. SCE (Lit. $E_{1/2,2} = -0.343$ V vs. NHE [182]) erhalten. Die Korrelationskoeffizienten im Randles-Sevcik-Plot ($R^2 = 0.98$ bzw. 0.97) für beide Redox-Ereignisse sprechen für rein diffusionskontrollierte Prozesse; auch die Chlorid/Chlor Reaktion bei 0.52 V konnte eindeutig zugeordnet werden [182,200] (vgl. Tab. 4).

Tab. 4 – Basiskenngrößen von Ethylviologen diiodid (EVI₂) und Benzylviologen dichlorid (BVCl₂) in 0.1 mol L⁻¹ TBAHFP in MeCN vs. SCE. Die Messungen fanden an einer Goldarbeitsselektrode statt.

Spezies	Reaktion	E _{1/2} / V	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	ΔE _p / mV
EV	$Vio^0 \rightleftharpoons Vio^+$	-0.823 ± 0.001	0.67 ± 0.05	102 ± 3
	$Vio^+ \rightleftharpoons Vio^{2+}$	-0.413 ± 0.005	1.24 ± 0.02	35 ± 1
BV	$Vio^0 \rightleftharpoons Vio^+$	-0.732 ± 0.005	0.75 ± 0.03	90 ± 2
	$Vio^+ \rightleftharpoons Vio^{2+}$	-0.316 ± 0.004	0.83 ± 0.04	70 ± 1

Zuletzt wurde mit Monomethylviologen-Nitrat (mMVNO₃) ein asymmetrischer Viologen-Körper untersucht, um zum einen den Einfluss der Symmetrie auf das CV zu untersuchen und zum anderen die Wechselwirkung zwischen Nitrat (als mögliches Anionen auf der späteren Sensoroberfläche) zu Gold zu charakterisieren.

Tab. 5 – Basiskenngrößen von Monomethylviologen-Nitrat bzw. Iodid an einer Au-Arbeitsselektrode, alle Werte vs. SCE.

Spezies	Reaktion	E _{1/2} / V	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	ΔE _p / mV
mMVNO ₃	$Vio^0 \rightleftharpoons Vio^+$	-0.963 ± 0.005	1.0 ± 0.6	77 ± 3
	$Vio^+ \rightleftharpoons Vio^{2+}$	-	-	-
mMVI	$Vio^0 \rightleftharpoons Vio^+$	-0.960 ± 0.008	1.2 ± 0.7	69 ± 3
	$Vio^+ \rightleftharpoons Vio^{2+}$	-	-	-
MVI ₂	$Vio^0 \rightleftharpoons Vio^+$	-0.842 ± 0.001	1.0 ± 0.2	75 ± 2
	$Vio^+ \rightleftharpoons Vio^{2+}$	-0.422 ± 0.003	1.2 ± 0.4	77 ± 2

Anders als Halogenide gehen Nitrate keine direkten Verbindungen mit Gold ein, sodass eine spätere halogenidfreie Abscheidung auf Gold von Vorteil sein sollte [65,66]. Das Monomethylviologen-Nitrat zeigte Signale für die Reaktion des Radikals zur Neutralspezies bei $E_{1/2,1} = -0.963$ V (Monomethylviologen-Iodid (mMVI: $E_{1/2,1} = -0.960$ V), wobei keine Anionen-spezifische Verschiebung zu erkennen war (vgl. Abb. 25). Ein weiterer Ansatz könnte die geringe Stabilisierung des Radikal-Zustandes durch das Nitrat-Anion im Vergleich zum Iodid sein. Die übrigen Basiskenngrößen (vgl. Tab. 5) zeigten keine großen Unterschiede, sodass ein aktiver Einfluss des Anions auf diese nahezu ausgeschlossen werden kann. Die Auftragungen der jeweiligen Randles-Sevcik-Diagramme für die Reaktion des Radikals zur Neutralspezies ergaben für beide Derivate Korrelationskoeffizienten zwischen 0.83 bis 0.995 (vgl. Abb. 25 c).

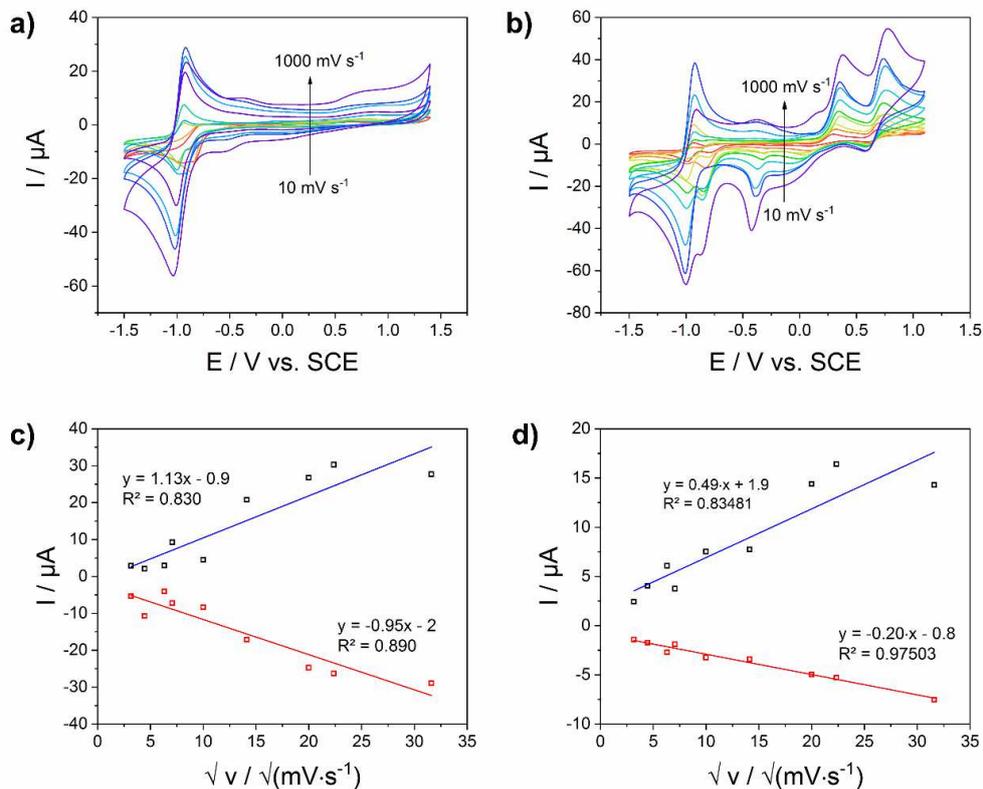


Abb. 25 - a) Cyclovoltammogramm einer 1 mmol L^{-1} mMVNO₃-Lösung in 0.1 mol L^{-1} TBAHFP in MeCN, WE: Au, CE: Pt, RE: SCE, Eq-time: 30s, Vorschubgeschwindigkeit: variabel, **b)** CV einer 1 mmol L^{-1} mMVI in 0.1 mol L^{-1} TBAHFP in MeCN, WE: GC, CE: Pt, RE: SCE, Eq-time: 30s, Vorschubgeschwindigkeit: variabel, **c)** Randles-Sevcik-Diagramm der Reaktion $V^{\bullet+}$ zu V^0 an Gold zu a), **d)** Randles-Sevcik-Diagramm der Reaktion $V^{\bullet+}$ zu V^0 an Gold zu b).

Anders stellt sich die Situation beim mMVI dar; bei diesem finden sich die typischen Iod/Iodid/Triiodid-Reaktionen im Bereich zwischen 0.5 – 1.2 V vs. SCE, welche sich auch beim MVI₂ zeigen. Auch die Reaktion der ungeladenen Spezies zum positiven Kation-Radikal (vgl. Abb. 24 b) ist klar zu erkennen (vgl. Tab. 5); ist jedoch im Vergleich zum MVI₂ um ca. 120 mV verschoben [182]. Zusätzlich ist ein deutlicher Reduktionspeak bei -0.482 V vs. SCE erkennbar, welcher einer Reduktion des Moleküls durch Sauerstoff zuzuordnen ist (auch mehrfaches Entgasen konnte diese Reaktion nicht unterdrücken). Mit jedem Zyklusdurchlauf reagiert ein Teil der Spezies ab. Dieser Trend ist auch deutlich im Randles-Sevcik-Plot (vgl. Abb. 24 d) zu erkennen, welcher insbesondere im oxidativen Ast einen deutlich geringeren diffusen Anteil ($R^2 = 0.83$) aufzeigt als im reduktiven Ast ($R^2 = 0.97$).

3.2.1.2 Impedanzspektroskopie

Nach der cyclovoltammetrischen Charakterisierung wurden im Anschluss das literaturbekannte Methylviologen diiodid mit dem als Grundkörper zur Ankerentwicklung dienenden Monomethylviologennitrat durch Impedanzmessungen verglichen. Die Messungen wurden dabei an Gold durchgeführt; die einzelnen Untersuchungen erfolgten jeweils an den Halbstufenpotentialen der beiden Verbindungen. Für MVI₂ wurden an den Halbstufenpotentialen $E_{1/2.1} = -0.842$ V und $E_{1/2.2} = -0.422$ V gemessen. Für das Redox-Ereignis von $\text{Vio}^{\bullet+}$ zu Vio^0 ($E_{1/2.1}$) trat zunächst ein Phasenwinkel von etwa 45° bei 0.2 Hz im Bode-Plot auf (Abb. 26 a, b), welcher jedoch bei niedrigen Frequenzen abfiel, was bei diesem Vorgang auf einen teil-diffusionskontrollierten Prozess (Z_w) schließen lässt. Dies kann nochmals durch den Nyquist-Plot bestätigt werden, welcher eine deutlich verkürzte Gerade (im Bereich $\text{Re}(Z)$ 12 – 20 k Ω , geringerer diffusiver Anteil) aufweist, was auf einen kinetisch (bis ca. 12 Ω) und diffusionskontrollierten Prozess schließen lässt. Im Bode-Diagramm ist zudem ein ausgeprägtes Maximum bei der Phasenverschiebung zu erkennen, was typischerweise für ein parallel geschaltetes RC-Glied und damit für einen kinetisch kontrollierten Prozess spricht; auch der ausgeprägte Halbkreis im Nyquist-Plot zwischen 0 und 10 k Ω spricht dafür. Abschließend lässt sich sagen, dass die Reaktion des Radikal-Kations zur Neutralspezies stark vom Ladungstransferwiderstand des Systems abhängt.

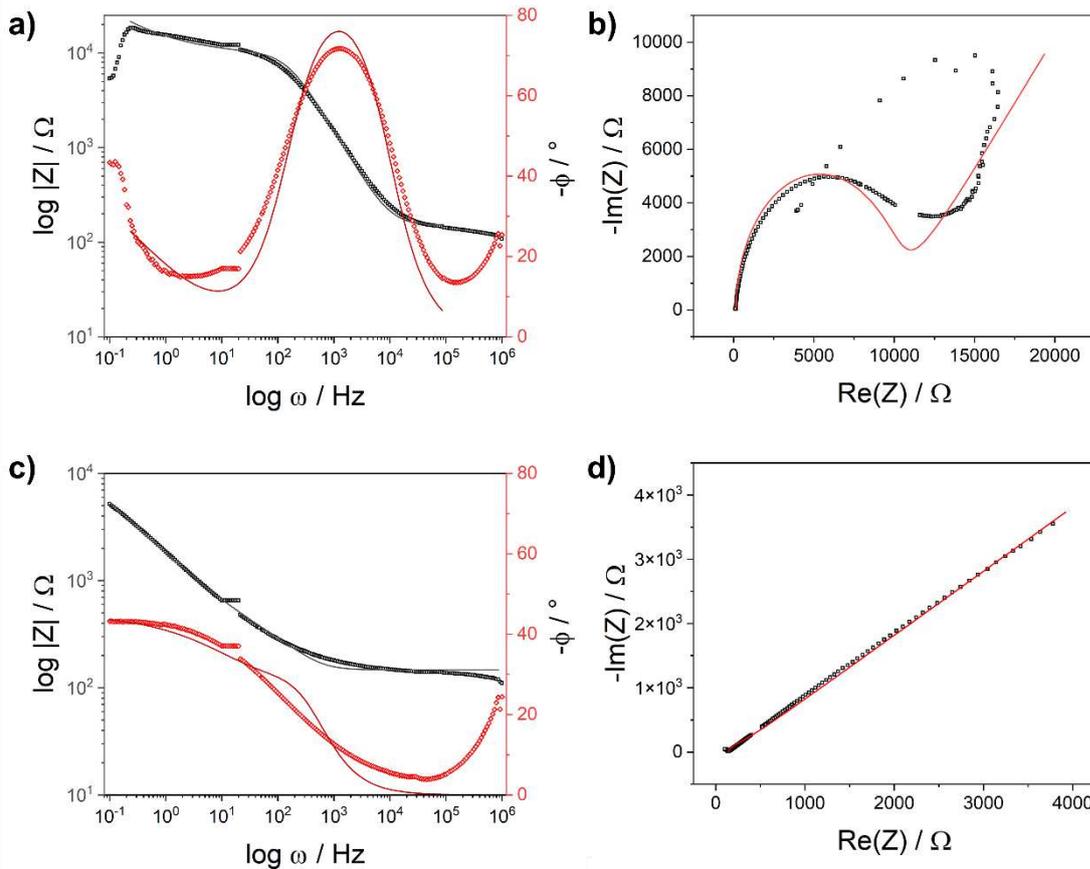


Abb. 26 – EIS-Messung einer 1 mmol L⁻¹ MVI₂-Lösung in 0.1 mol L⁻¹ TBAHFP in MeCN, WE: Au, CE:Pt, RE: SCE a) Auftragung des Bode-Plots, b) Auftragung des Nyquist-Plots, a) und b) bei E_{1/2} = -0.842 V, c) Auftragung des Bode-Plots, d) Auftragung des Nyquist-Plots, c) und d) bei E_{1/2} = -0.422 V Für die Bode-Plots: □: gemessene Datenpunkte und Kurve (grau): Daten-Fit für die Impedanz, ◇: gemessene Datenpunkte und Kurve (rot): Daten-Fit des Phasenwinkels. Nyquist-Plot: □: Datenpunkte und Kurve (rot): Daten-Fit. Für den Fit wurde der Randles-Sevcik-Schaltkreis verwendet. Parameter: 30 Frequenzen pro Dekade, 10 mV Amplitude sowie 1.0 s noise reduction. Frequenzbereich: 0.1 Hz bis 1000 kHz.

Im Bereich der Reaktion des Viologen-Radikals hin zur dikationischen Spezies konnte im Bode-Diagramm (vgl. Abb. 26 c, d) zunächst ein konstanter Frequenzverlauf bei einem Phasenwinkel von 40° identifiziert werden, welcher bei höheren Frequenzen auf 0° abfiel. Zudem war eine Phasenverschiebung zu erkennen, was auf das Vorhandensein eines Warburg-Elements und damit auf einen diffusionskontrollierten Prozess hindeutet. Unterstützt wird diese Argumentation durch die Gerade im Nyquist-Diagramm (Steigung nahezu 1); dieses Verhalten spricht ebenfalls für einen diffusionskontrollierten Prozess. Da im Nyquist-Plot keine Halbkreise auftraten, scheint die Elektronenübertragung ohne nennenswerten Ladungstransferwiderstand abzulaufen. Für den Daten-Fit an beiden

Halbstufenpotentialen wurde auf den Randles-Sevcik-Äquivalenzschaltkreis zurückgegriffen [122].

Der Fit ergab eine hohe Übereinstimmung für die Reaktion des Radikals zum Dikation mit den gemessenen Werten. Lediglich die Kapazität der Doppelschicht von $(4.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$ F wies einen hohen, jedoch akzeptablen Fehler auf. Die Daten bestätigen die cyclovoltammetrischen Messungen (Randles-Sevcik), wobei durch die EIS-Messungen zusätzliche Adsorptionsprozesse bei -0.842 V und -0.422 V vs. SCE ausgeschlossen werden konnten. Bei der Reaktion des Radikals zur Neutralspezies konnte ebenfalls ein guter Fit erreicht werden.

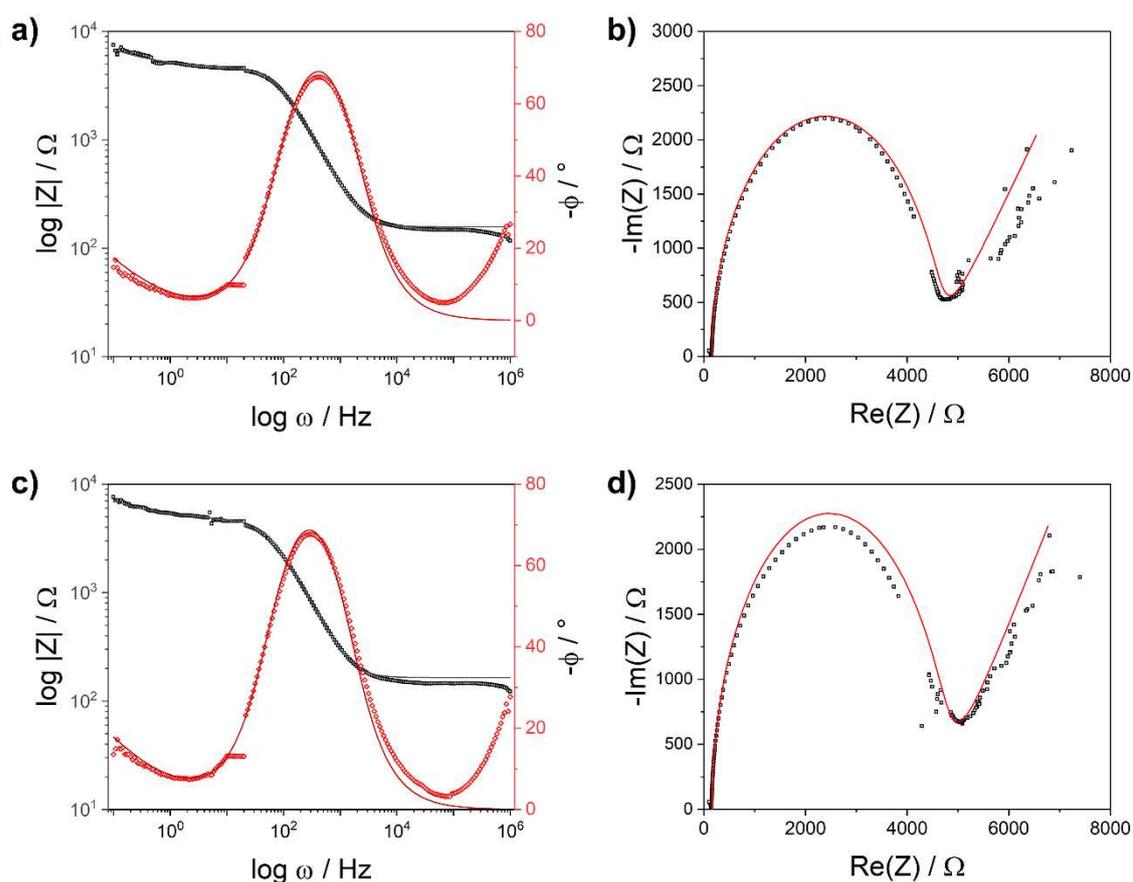


Abb. 27 - EIS-Messung einer 1 mmol L^{-1} mMVI-Lösung in 0.1 mol L^{-1} TBAHFP in MeCN, WE: Au, CE:Pt, RE: SCE a) Auftragung des Bode-Plots, b) Auftragung des Nyquist-Plots bei $E_{1/2} = -0.9603$ V vs. SCE, EIS-Messung einer 1 mmol L^{-1} mMVNO₃-Lösung in 0.1 mol L^{-1} TBAHFP in MeCN, WE: Au, CE:Pt, RE: SCE c) Bode-Plot, d) Nyquist-Plot bei $E_{1/2} = -0.963$ V. Für die Bode-Plots: □: gemessene Datenpunkte und Kurve (grau): Daten-Fit für die Impedanz, ◇: gemessene Datenpunkte und Kurve (rot): Daten-Fit des Phasenwinkels. Nyquist-Plot: □: Datenpunkte und Kurve (rot): Daten-Fit. Für den Fit wurde auf der Randles-Sevcik-Schaltkreis verwendet. Parameter: 30 Frequenzen pro Dekade, 10 mV Amplitude sowie 1.0 s noise reduction. Frequenzbereich: 0.1 Hz bis 1000 kHz.

Der kinetisch kontrollierte Anteil der Reaktion könnte dabei durch die schlechtere Löslichkeit der entstehenden Neutralspezies V^0 erklärt werden, welche ab einer gewissen Konzentration an der Elektrode ausfällt und den Diffusionsprozess im Rahmen der Messung beeinträchtigen könnte [200].

Anschließend erfolgte die Messung von $mMVNO_3$ und der direkte Vergleich mit $mMVI$ bzw. MVI_2 an Gold. Für die beiden monosubstituierten Grundkörper konnte ein ähnlicher Verlauf der Plots bei der Reaktion des Viologen-Radikals zur Neutralspezies beobachtet werden (vgl. Abb. 27). Die Reaktion an Gold zeigte einen typischen Verlauf in der Phasenverschiebung (a und c) und einen für ein parallel geschaltetes RC typischen Verlauf im Nyquist-Diagramm. Beides deckte sich mit den Ergebnissen, welche bereits bei MVI_2 erhalten werden konnten, sodass auch in diesem Fall von einem kinetisch kontrollierten Prozess ausgegangen werden kann.

Tab. 6 - Impedanzspektroskopische Daten der einzelnen Bauteile für $mMVNO_3$ ($E_{1/2} = -0.9603$ V) und $mMVI$ ($E_{1/2} = -0.916$ V) vs. SCE. Als Grundlage des Fits wurde ein Randles-Sevcik-Äquivalenzschaltkreis verwendet. Der Fit der Daten erfolgte mittels IviumSoft.

Spezies	Schaltkreiselement	Wert	Fehler	Einheit
$mMVNO_3$	R_S	$1.6 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^1$	Ω
	R_{CT}	$4.45 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^1$	Ω
	C_{DL}	$6.5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	F
	Z_w	$4.12 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$(\Omega \cdot Hz^{0.5})^{-1}$
$mMVI$	R_S	$1.5 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^1$	Ω
	R_{CT}	$4.36 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^1$	Ω
	C_{DL}	$4.68 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-9}$	F
	Z_w	$4.39 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$(\Omega \cdot Hz^{0.5})^{-1}$

Wie bei den Messungen des MVI_2 findet sich bei beiden Spezies im Niederfrequenzbereich ein ausgeprägter Halbkreis, welcher auf einen gewissen Massentransferanteil bedingt durch die schlechte Löslichkeit der Neutralspezies und damit eine Erhöhung des Ladungstransferwiderstandes R_{CT} schließen lässt. Auch im vorliegenden Fall wurde für beide Spezies der Randles-Sevcik-Äquivalenzschaltkreis verwendet, um eine nicht lineare Regression vorzunehmen.

Da für beide Moleküle ein ähnlicher Verlauf erhalten wurde, wird im Folgenden lediglich das $mMVNO_3$ diskutiert. Sowohl für den Lösungswiderstand als auch für den Ladungstransferwiderstand konnten Werte mit akzeptablen Fehlerwerten erhalten werden, welche auch die hohe Übereinstimmung durch die nicht lineare Regression widerspiegeln (vgl. Tab. 6). Die Doppelschichtkapazität lag mit $6.5 \cdot 10^{-7} \pm 1 \cdot 10^{-8}$ F etwa eine Dimension niedriger als bei der literaturbekannten Verbindung MVI_2 , was durch die veränderte Ladungsstruktur innerhalb des Grundkörpers erklärbar ist. Auch konnte eine Warburg-Impedanz in der gleichen Dimension erhalten werden (MVI_2 : $2.39 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot Hz^{0.5}$), sodass die untersuchten Strukturen vom impedanzspektroskopischen Verhalten sehr ähnlich zueinander sind.

3.2.1.3 Spektroelektrochemie

Auch die SEC-Messungen wurden zunächst unter Verwendung des Methylviologendiiodids zum Vergleich für alle übrigen Viologene in TBAHFP in MeCN an einer Gold-Netz-Arbeits Elektrode aufgezeichnet. Dabei fiel bei allen durchgeführten Messreihen auf, dass die erhaltenen Cyclovoltammogramme deutlich schwächer ausgeprägte Peaks aufwiesen, was zum einen mit dem kleineren Probenvolumen bzw. der schlechteren Elektrodengeometrie innerhalb des Aufbaus zusammenhängen kann. Zum anderen kam es häufiger zur Gasblasenentwicklung während der Messungen, was die Qualität der Spektren zusätzlich beeinträchtigte. In den gemessenen CVs wurden die Potentiale, an welchen die Aufnahme und Auftragung der Absorptionsspektren erfolgte, jeweils farblich markiert (vgl. Abb. 28 a und b). Im Absorptionsspektrum traten zunächst drei erkennbare Hauptbanden ($\lambda_1 = 244$ nm, $\lambda_2 = 396$ nm und $\lambda_3 = 604$ nm) und zwei weitere Nebenbanden bei $\lambda_4 = 353$ nm und $\lambda_5 = 292$ nm auf, welche dem Gegenion Iodid bzw. der Triiodid/Iod-Reaktion zugeordnet werden konnten [201]. Vom reduktiven Potential bei -1.35 V vs. Ag/AgCl (1) ausgehend, konnte zunächst keine Änderung hin zu positiveren Potentialen (3, 0.55 V) festgestellt werden, obwohl das Halbstufenpotential der Reaktion

von Vio^0 zu $\text{Vio}^{\bullet+}$ überschritten wurde, sodass folglich nur noch die Radikal-Kation-Spezies des Viologen-Radikals vorliegen sollte.

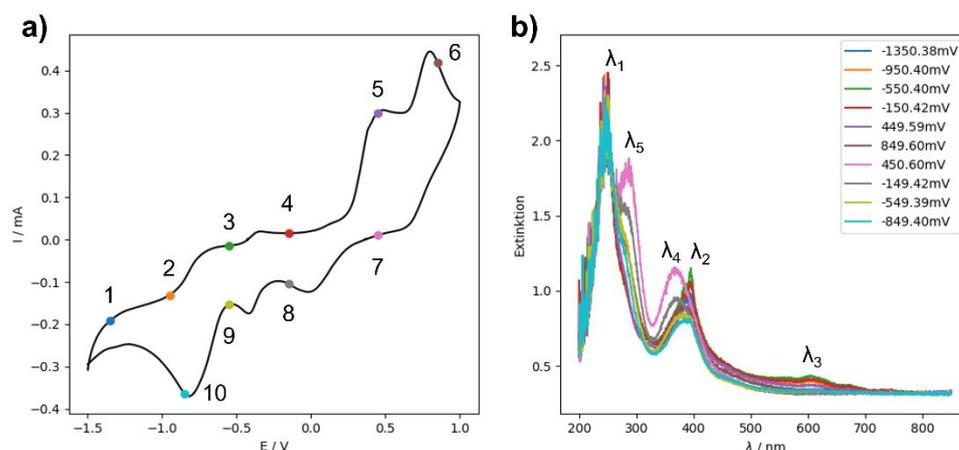


Abb. 28 – SEC Messung einer 1 mmol L^{-1} MVI₂-Lösung in 0.1 mol L^{-1} TBAHFP in MeCN, WE: Au-Netz, CE: Pt-Stift, RE: Ag/AgCl, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ $E_{\text{Step}} = 0.5 \text{ mV}$. **a)** Aufgezeichnetes Cyclovoltammogramm, **b)** in-situ gemessenes UV/VIS-Spektrum, die Daten kennzeichnen jeweils die Punkte im CV an denen UV/VIS gemessen wurde.

Nach Überschreitung des zweiten Oxidationsereignisses ($\text{Vio}^{\bullet+}$ zu Vio^{2+} , 4) konnte eine deutliche Abnahme der Banden λ_1 und λ_2 festgestellt werden. Eine weitere Erhöhung des Oxidationspotentials förderte die Bildung von Triiodid (+0.84 V, 5), welches schließlich im Rahmen der Rückreaktion bei ca. 0.45 V (6) sein Maximum bei 353 nm erreichte. Im Verlauf dieser Reaktion konnte zusätzlich eine Abnahme von λ_2 sowie parallel dazu eine Zunahme von λ_1 beobachtet werden. Erst bei der Reduktion des Viologen-Radikal-Kations zur Neutralspezies (-0.85 V, 10) nahm die Bande bei 396 nm wieder leicht zu, wobei zeitgleich eine Abnahme bei 244 nm erfolgte. Zudem bildete sich eine Bande bei ca. 604 nm aus. Die erste Absorptionsbande bei $\lambda_1 = 258 \text{ nm}$ kann aufgrund der Zunahme der Extinktion nach Durchlaufen der Reaktion des Radikal-Kations zum Dikation eindeutig letzterem zugeordnet werden, was auch mit der Literatur im Einklang steht ($\lambda_1, \text{MVC12} = 258 \text{ nm}$) [202]. Die zweite Bande bei $\lambda_2 = 396 \text{ nm}$ kann der Radikal-Kation-Spezies zugeordnet werden, wobei es möglich ist, dass in diesem Absorptionsbandenbereich auch die Bildung des $(\text{V}^{\bullet+})_2$ -Dimers liegen kann [201]. Die am schwächsten ausgeprägte Bande bei $\lambda_3 = 604 \text{ nm}$ sollte ebenfalls dem Radikal-Kation zugeordnet werden können [203]. Eine mögliche Erklärung, warum diese Bande so schwach ausfällt, könnte an der Reaktion des Radikals mit Luftsauerstoffs innerhalb des Versuchsaufbaus liegen.

Da bei der Charakterisierung der beiden Monomethylspezies lediglich Unterschiede beim Verhalten des Anions festgestellt werden konnten, wird nachfolgend nur mMVI diskutiert, da mit diesem Molekül ein eindeutiges UV/VIS-Spektrum erhalten werden konnte. Das Spektrum (vgl. Abb. 29) zeigte drei Hauptbanden bei $\lambda_1 = 250$ nm, $\lambda_2 = 372$ nm und $\lambda_3 = 537$ nm (mMVNO₃: $\lambda_1 = 256$ nm, $\lambda_2 = 365$ nm).

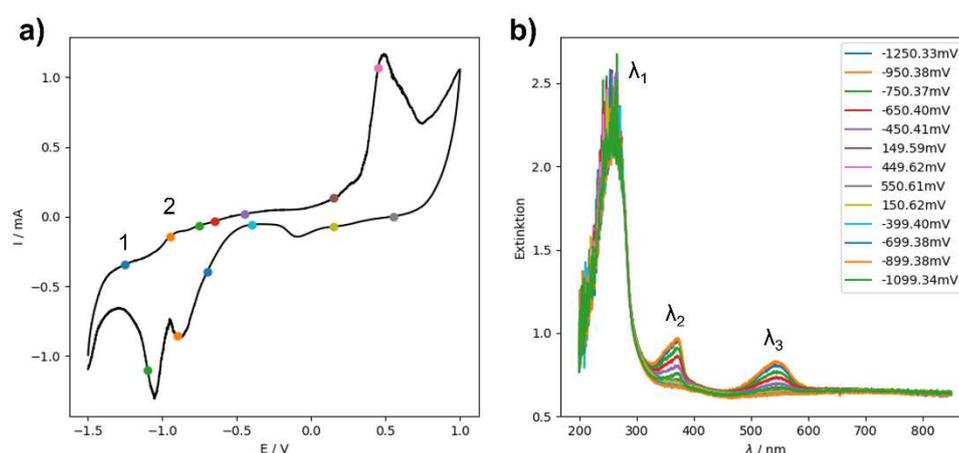


Abb. 29 - SEC Messung einer 1 mmol L⁻¹ mMVI-Lösung in 0.1 mol L⁻¹ TBAHFP in MeCN, WE: Au-Netz, CE: Pt-Stift, RE: Ag/AgCl, $v = 50$ mV s⁻¹ $E_{\text{Step}} = 0.5$ mV. **a)** Aufgezeichnetes Cyclovoltammogramm, **b)** in-situ gemessenes UV/VIS-Spektrum, die Daten kennzeichnen jeweils die Punkte im CV an denen UV/VIS gemessen wurde.

Beim Durchlaufen der Reaktion von mMVI⁰ zu mMVI^{•+} im Bereich zwischen -1.25 V (1) zu -0.89 V (2) kommt es zu einer sichtbaren Abnahme der Banden λ_2 und λ_3 . Diese Banden können der Neutralspezies zugeordnet werden. Gleichzeitig sei jedoch erwähnt, dass es sich bei der Bande $\lambda_3 = 537$ nm auch um eine Komplexbildung zwischen dem Monomethylradikal und dem Iodid-Anion handeln könnte, was bereits *Lezna et al.* in einer früheren Untersuchung (Bande bei 545 nm) zeigen konnten [203]. Für diese Tatsache würde ebenfalls sprechen, dass keinerlei Triiodid-Bildung bei 353 nm, wie bei der Untersuchung des MVI₂, beobachtet werden konnte. Das entstehende Iod bei 0.44 V könnte der Bande bei 250 nm zugeordnet werden, da im Falle des Monomethylviologens kein Dikation entstehen kann. Abschließend lässt sich sagen, dass im Fall des MVI₂ eine eindeutige Zuordnung der Absorptionsbanden zum Verlauf des CVs möglich war; wohingegen eine Klärung des Verlaufs im Falle des mMVI auch unter Zuhilfenahme von Literaturdaten nicht eindeutig möglich war. Somit wäre auch eine Veränderung der Struktur bzw. ein mögliches Schaltereignis in Lösung oder später auf einer Oberfläche durch diese Methodik nachweisbar, womit auch die Entwicklung eines transparenten Gold-

Sensors nach Abscheidung des SAMs auf der Oberfläche möglich wäre. Das Schaltereignis könnte dabei über die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes [202], eines möglichen Dimers oder der Veränderung der Farbigkeit durch UV/VIS Messungen detektiert werden.

3.2.2 Untersuchung Thiol-basierter Viologen-Bausteine

3.2.2.1 Elektrochemische Charakterisierung

Nach vollständiger elektrochemischer Charakterisierung der Viologen-Grundkörper wurde im Anschluss mit der Analytik der Alkanthiol-basierten Ankergruppen der Kettenlänge C₃, C₅, C₆ (Synthese durch C. Fischer, vgl. Kapitel 7.1 S.1 und Abb. 30) begonnen.

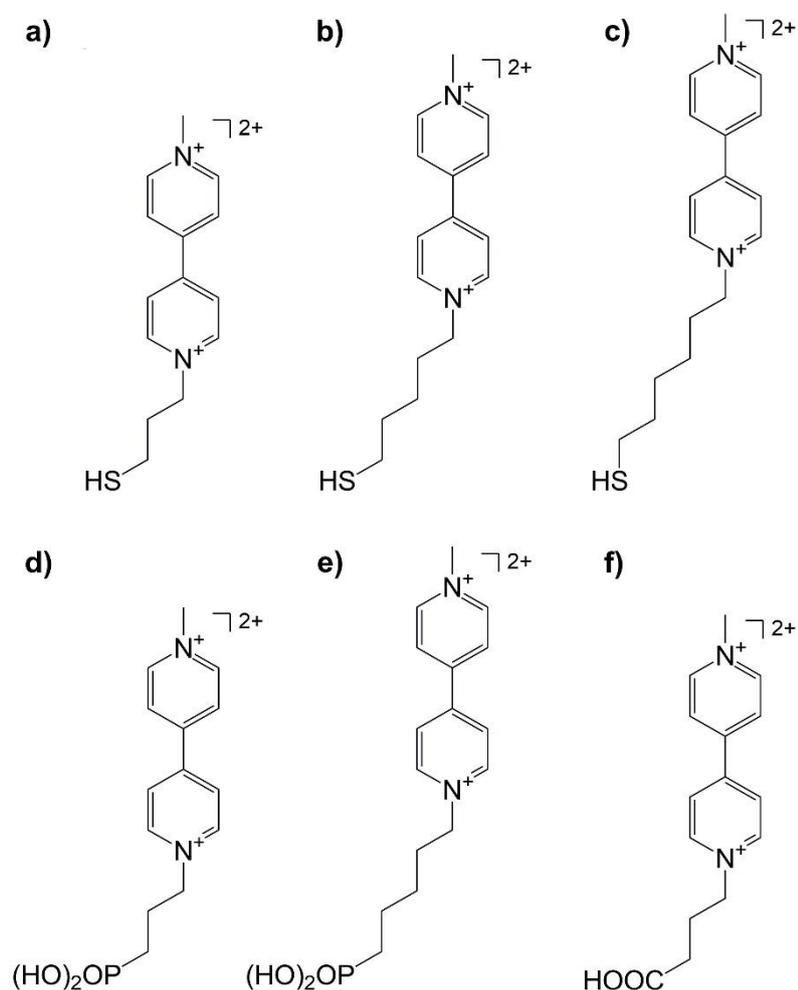


Abb. 30 - Übersicht der erfolgreich abgeschiedenen Viologen-Anker Moleküle **a)** 1-(3-Mercaptopropyl)-1'-methylviologen, **b)** 1-(3-Mercaptopentyl)-1'-methylviologen, **c)** 1-(3-Mercaptohexyl)-1'-methylviologen, **d)** 1-(3-Phosphopropyl)-1'-methylviologen, **e)** 1-(3-Phosphopentyl)-1'-methylviologen, **f)** 1-(3-Carboxypropyl)-1'-methylviologen. Aus Übersichtsgründen wurde auf die Gegenionen verzichtet.

Im Rahmen der Arbeit wird lediglich die Charakterisierung von C₃ (im organischen) und C₆ (im wässrigen) an Gold diskutiert, da zu den längeren Alkylketten ($n \geq 8$) kein großer Unterschied bestand. Dies lässt sich damit begründen, dass die Alkylkette an sich keinen großen Einfluss auf das Redox-Ereignis im Viologen-Grundkörper ausübt. Eine Synthese des C₄-Ankers war zum Zeitpunkt der Untersuchungen nicht möglich. Die Einführung einer Alkylkette in Kombination mit einer SAc-Gruppe führte zu einer deutlich schlechteren Auflösung und Intensität der Viologen-Signale im organischen System ($E_{1/2,1} = -0.868$ V, $E_{1/2,2} = -0.504$ V vs. SCE, für C₃mMVI₂ in TBAHFP in MeCN, Abb. 31) im Falle des 1-(3-Mercaptopropyl)-1'-methylviologen diiodid (im Folgenden C₃mMVI₂) und bei den langkettigen Derivaten. Auch nahm die Stabilität der Signale bei niedrigeren Scan-Raten (< 50 mV s⁻¹) deutlich ab, sodass Messungen in diesem Bereich nicht weiter fortgeführt wurden. Zudem konnte kein linearer Zusammenhang in den Randles-Sevcik-Auftragungen für beide Redox-Potentiale gefunden werden. Eine mögliche Erklärung für die verringerte Signalstabilität und die Signal-Shifts innerhalb der Messreihe könnten Adsorptions- und Desorptionseffekte an der Goldoberfläche durch die Thiol-Gruppe sein. Dies zeigt sich im Besonderen durch die geringen Peaksplits (61 mV bzw. 51 mV), welche diese Theorie unterstreichen. Auch handelt es sich bei dem hier charakterisierten Viologen um einen unsymmetrischen Grundkörper, was direkten Einfluss auf die Signalstabilität und die Peakposition haben könnte. Studien zeigten jedoch, dass die Symmetrie bei einem Bipyridylgrundkörper keinen direkten Einfluss auf die Oxidations- bzw. Reduktionssignale hat, da die Delokalisierung weiterhin über das gesamte Ringsystem verteilt vorliegt [182]. Ein Literaturvergleich dieser neu hergestellten Viologen-Derivate war nicht möglich, da bisher lediglich Derivate mit einer Kettenlänge von mindestens 12-Kohlenstoffeinheiten bekannt waren, welche jedoch bislang noch nicht elektrochemisch charakterisiert worden sind [185]. Allerdings ist bekannt, dass eine Verlängerung des Alkylrestes zu einem Shift in den Potentialen und zu einer Verschlechterung der Löslichkeit führen kann [204]. Im Vergleich zu den literaturbekannten Verbindungen konnte $E_{1/2,1}$ eindeutig der Reaktion der Neutralspezies zum Radikal-Kation zugeordnet werden, $E_{1/2,2}$ der Reaktion des Radikal-Kations zur Neutralspezies. Nach Abschluss der Messungen in TBAHFP konnten Verfärbungen an der verwendeten Gold-Arbeits Elektrode festgestellt werden, welche wahrscheinlich auf Wechselwirkungen zwischen dem Gold und dem Iod beruhen und zu einer Veränderung der Oberfläche (Aufrauhung durch Komplexbildung) führten [66]. Nachfolgend wurden weitere Anker-Moleküle mit Nitrat bzw. Hexafluorophosphat als

Gegenion unter Verwendung einer Anionentauscher-Säule hergestellt, um die Reaktion der Halogenide mit der Goldoberfläche zu unterbinden.

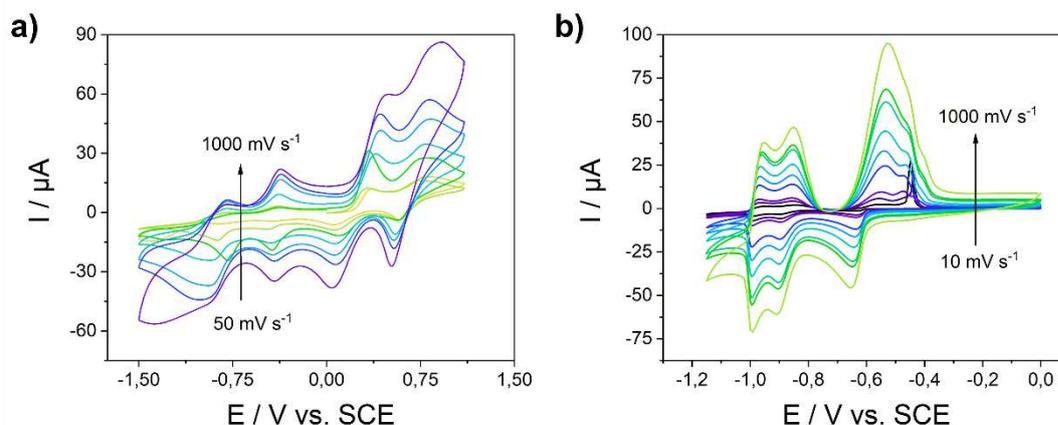


Abb. 31 - a) Cyclovoltammogramm einer 1 mmol L⁻¹ C₃mMVl₂-Lösung in 0.1 mol L⁻¹ TBAHFP in MeCN, WE: Au, CE: Pt, RE: SCE, Eq-time: 30s, Vorschubgeschwindigkeit: variabel, **b)** CV einer 1 mmol L⁻¹ C₆mMV(PF₆)₂-Lösung (1-(3-Mercaptohexyl)-1'-methylviologen hexafluoridophosphat) in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ in H₂O, WE: Au, CE: Pt, RE: SCE, Eq-time: 30 s, Vorschubgeschwindigkeit: variabel.

Die Untersuchungen der hergestellten Anker-moleküle in Acetonitril unter Verwendung von TBAHFP als Leitsalz brachten keine Signalverbesserungen, weswegen zusätzliche Messungen im wässrigen Elektrolyten notwendig waren. Hierbei konnte die höchste Signalstabilität bei der Untersuchung von 1-(3-Mercaptohexyl)-1'-methylviologen hexafluorophosphat (nachfolgend C₆mMV(PF₆)₂) erzielt werden. Auch das C₆mMV(PF₆)₂ Salz zeigte in entgaster, wässriger Natriumsulfatlösung die beiden literaturbekannten Viologen-Signale, wobei es bei der Reaktion der Neutralspezies zur Kation-Radikal-Spezies zu einer Aufspaltung des Redox-Signals kam. Die Redox-Potentiale der Reaktion von der Viologen-Neutralspezies zum Viologen-Kation-Radikal waren bei $E_{1/2,1} = -0.97$ V und $E_{1/2,2} = -0.87$ V vs. SCE zu finden. Die Aufspaltung der Reaktion lässt sich durch mögliche Adsorptions- bzw. Desorptionseffekte an der Goldoberfläche erklären, da die bestimmten Peaksplits mit $\Delta E_{p,1} = 35$ mV bzw. $\Delta E_{p,2} = 40$ mV sehr gering ($\Delta E_p < 59$ mV) ausfielen. Das Peakstromverhältnis sprach mit einem Wert nahe 2 (1.72) für einen nicht-reversiblen Prozess. Auch bei dem zweiten Viologen-Signal, welches der Reaktion des Kation-Radikals zur dikationischen Spezies zugeordnet werden konnte ($E_{1/2,3} = -0.5925$ V vs. SCE), zeigte sich bei einem Peaksplit von 101 mV ein deutlich ausgeprägteres Oxidationssignal im Verhältnis zur Reduktion (Peakstromverhältnis: 2.09). Im Rahmen von impedanzspektroskopischen Messungen konnten keine eindeutig erklärbaren

Schaltkreise durch nicht lineare Regression erzeugt werden (Grenzen der Software), sodass keine weitere Messungen in diese Richtung durchgeführt wurden (vgl. Kapitel 7.1 S 2). Auch die spektroelektrochemischen Charakterisierungen brachten keinerlei neue Erkenntnisse zur Aufklärung möglicher Adsorptionseffekte.

3.2.2.2 Oberflächencharakterisierung

In einem ersten Schritt wurden zunächst verschiedene Abscheidebedingungen für die Viologene mit Thiol-Ankergruppe (Kettenlänge C3, C5, C6) systematisch untersucht und optimiert. Dafür wurden unterschiedliche Lösungsmittel (THF, MeCN, EtOH, MeOH, Wasser) verwendet, sowie Temperatur (0°C, RT, 65°C) und Einlegezeit (24 h, 12 h, 3 h, 2 h) variiert; zusätzlich wurde zur Abscheidung auf eine Hochtemperaturmethode als Vergleich zurückgegriffen. Die Bildung der Monoschicht auf den Goldsubstraten wurde mittels Ellipsometrie und IRRAS überprüft; die Optimierung fand zunächst an C₃mMVI₂ und C₃mMV(NO₃)₂ statt. Für die wässrigen Untersuchungen wurden diese noch auf C₆mMV(PF₆)₂ erweitert. Die Abscheidungen in THF und Acetonitril zeigten lediglich stark schwankende Schichtdicken und die Bildung von Multilag (THF: 43.2 Å, MeCN 27.9 Å). Ähnlich verhielt es sich bei Ethanol, wobei hier keine Reproduktion der Ergebnisse möglich war. Die vielversprechendsten Ergebnisse wurden in Methanol bei RT erhalten. Die Temperatur zur weiteren Optimierung wurde variiert (0°C, 65°C) und zusätzlich auf die Abscheidung mittels Hochtemperatur (in einem druckbeständigen Abscheidegläschen bei 65 °C; Siedetemperatur des MeOH) zurückgegriffen. Ohne Verwendung der druckbeständigen Abscheidegläschen war eine Abscheidung von C₃-mmVI₂ bzw. C₃mMV(NO₃)₂ nach 24 h möglich; unter Verwendung der „vapor“-Methode war sogar eine Verkürzung der Einlegezeit auf 2 h möglich. Mittels ellipsometrischer Messungen konnten Schichtdicken von 11.0 Å für C₃mMV(NO₃)₂ (kalkuliert: 16.4 Å) und 14.9 Å für C₃mMVI₂ (kalkuliert: 16.5 Å) erhalten werden. Die niedrigeren Schichtdicken im Vergleich zu den kalkulierten Werten lassen sich dadurch erklären, dass die Moleküle nicht senkrecht auf der Oberfläche stehen, sondern durch ihre vorgegebene Struktur gewinkelt auf dem Goldsubstrat anhaften; aus den erhaltenen Schichtdicken konnten Kippwinkel bestimmt werden; für C₃mMVI₂ konnte ein Kippwinkel von $\varphi = 48^\circ$, für C₃mMV(NO₃)₂ von $\varphi = 44^\circ$ abgeschätzt werden (vgl. 3.2.2.2.1).

$$\cos^{-1} \left(\frac{\text{Berechnete Moleküllänge}}{\text{Ermittelte Schichtdicke}} \right) = \varphi \quad (3.2.2.2.1)$$

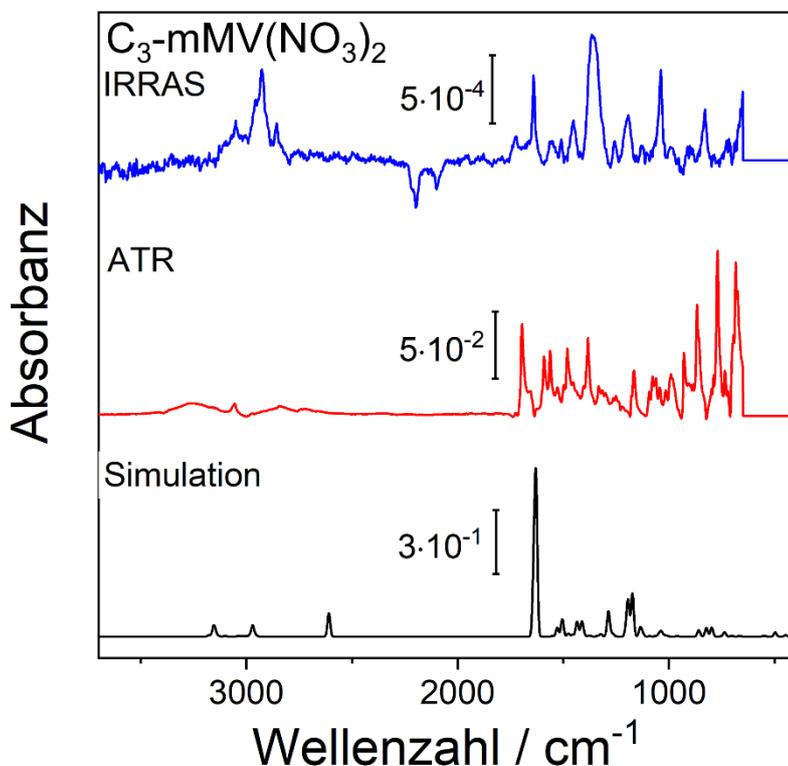


Abb. 32 – Vergleich der IRRA-Spektrum (blau) für ein $C_3\text{mMV}(\text{NO}_3)_2$ modifiziertes Goldsubstrat mit der ATR-Messung der Reinsubstanz (rot), sowie dem berechneten DFT-Spektrum (schwarz). Abscheidebedingungen: Lösungsmittel: MeOH, $1 \text{ mmol L}^{-1} C_3\text{mMV}(\text{NO}_3)_2$, Temperatur: $65 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h Einlegezeit.

Zusätzlich wurden die beschichteten Goldsubstrate mittels IRRA-Spektroskopie vermessen, wobei lediglich die Nitrat-Spezies ein verwertbares Spektrum lieferte und eine Signalzuordnung eindeutig möglich war; das Gegenion Iodid reagierte bei der Abscheidung des Viologens direkt mit der Goldoberfläche, was eine Auswertung der Daten unmöglich machte. Zur Bandenzuordnung wurden DFT-kalkulierte IR-Spektren mit den IRRA- und dem ATR-Spektren des pulverförmigen Bulk-Materials des jeweiligen Moleküls verglichen. Die erhaltenen IRRA-Daten des $C_3\text{mMV}(\text{NO}_3)_2$ wurden mit dem ATR-Spektrum und der entsprechenden DFT-Rechnung verglichen. Im vorliegenden Spektrum (vgl. Abb. 32) konnte die Bande bei 3200 cm^{-1} einer aromatischen und bei 2900 cm^{-1} einer aliphatischen Bande (Methyl- bzw. Propyl-Seitenkette) zugeordnet werden. In der DFT-Kalkulation wurde für 2609 cm^{-1} eine SH-Streckschwingung berechnet, welche sich im

IRRA-Spektrum nicht wiederfand, was für eine Bindung der Thiol-Gruppe an die Goldoberfläche sprach.

Tab- 7 – Auflistung und Zuordnung der Schwingungsbanden aus ATR und IRRAS-Messungen von $C_{3mm}V(NO_3)_2$ zu den jeweiligen Schwingungsmoden. Mit: ν = Streckschwingungen; δ = *in plane*-Deformationsschwingungen; γ = out-of-plane-Deformationsschwingungen, ω = Kombinationsschwingungen, sowie den Übergangsdipolmoment / = gekippt (vertikal), || = parallel. \perp = senkrecht und oop = out-of-plane zur Hauptachse des Moleküls. Einheit: ν / cm^{-1} .

Mode	$V_{IRRAS, C_{3mm}V(NO_3)_2}$	$V_{ATR, C_{3mm}V(NO_3)_2}$	V_{DFT}	TDM
$\nu_{CH, arom.}$	3150	3258	3154	
$\nu_{CH_2, aliph.}$	2927	3056	2970	
	2858			
ν_{SH}	-	2721	2609	
$\nu_{CC, ring} + \delta_{CH}$	1550	1591	1528	\perp
δ_{CH}	1508	1562	1504	
	1452	1481	1475	
	-	1454	1435	\perp
	-	-	1411	\perp
ν_{NO_3}	1365	1375	-	
δ_{CH}	-	1382	1321	
	1255	1322	1286	
$\delta_{CH} + \nu_{ring}$	1191	1251	1193	
	1178	-	1173	
	1130	1164	1134	
$\delta_{CH} + \nu_{ring}$	1037	1062	1038	
δ_{CSH}	-	867	859	
ω_{CH}	829	-	822	oop, \perp
		769	797	
ν_{CS}	727	734	736	\perp

Alle drei Spektren wiesen einen deutlichen Peak bei 1640 cm^{-1} auf, welcher einer aromatischen ν_{CC} -Schwingung mit einer CH-Deformation δ_{CH} zugeordnet werden konnte. Diese Schwingung innerhalb des Moleküls lag parallel zur Molekülachse, weswegen davon ausgegangen werden konnte, dass die Viologen-Moleküle entweder vollständig aufrecht oder leicht gewinkelt auf der Goldoberfläche stehen. Die Banden zwischen 1550 cm^{-1} bis

1030 cm^{-1} konnten aliphatischen Schwingungsbanden zugeordnet werden. Laut DFT-Kalkulation sollte eine δ_{CSH} *in-plane* Deformationsschwingung bei 859 cm^{-1} vorliegen (ATR: 867 cm^{-1}), welche jedoch im IRRA-Spektrum nicht auffindbar war, was die Bindung der Thiol-Gruppe an die Goldoberfläche nochmals untermauerte. Im niedrigeren Schwingungsbereich zwischen 850 – 750 cm^{-1} gestaltete sich die Zuordnung der Banden aufgrund der geringen Auflösung (Grenze des Messsystems) äußerst schwierig. Die bei 829 cm^{-1} auftretende ω_{CH} *out-of-plane*-Mode ist dem Bipyridyl-Grundgerüst zuzuordnen und spricht dafür, dass der Viologen-Grundkörper gekippt zur Goldoberfläche steht. Auch die CS-Streckschwingung bei 797 cm^{-1} , welche senkrecht zur Molekülhauptachse steht, unterstreicht diese Vermutung nochmals.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die fehlende Absorptionsbande der Streck- und Deformationsschwingung der SH-Bindung für eine Anbindung des Moleküls an die Oberfläche spricht; unterstrichen wird dies durch die bestimmte Schichtdicke von 11.0 Å und einem abgeschätzten Kippwinkel von ca. 48 °. Zur genauen Bestimmung des Kippwinkels müsste dieser mittels XPS/NEXAFS bestimmt werden. Nach erfolgreicher Abscheidung und Charakterisierung wurden Anstrengungen unternommen, die abgeschiedenen Viologen-Anker (Kettenlänge C5 und C6) elektrochemisch zu charakterisieren. Jedoch konnten keine typischen Viologen-Signale identifiziert werden (vgl. Kapitel 7.1 S 3), sodass keine weiteren Anstrengungen mehr auf Gold unternommen und im Anschluss Anker und Metalloberfläche variiert wurden.

3.3 Variation der Ankergruppe und Metalloberfläche

Die Abscheidung der Thiol-basierten Viologen-Ankersysteme auf Gold konnte zwar erfolgreich durchgeführt werden; jedoch war eine elektrochemische Charakterisierung bzw. Anwendung auf Gold aufgrund der geringen Packungsdichte des Moleküls nicht möglich, weswegen weitere Ankergruppen (-COOH [205], -SO₃H [206], -PO(OH)₂ [207]) auf verschiedenen Metalloberflächen (Cu [208], Ti [209], Al [210], Ag [211]) untersucht wurden, um einen stabilen Viologen-Anker zu identifizieren.

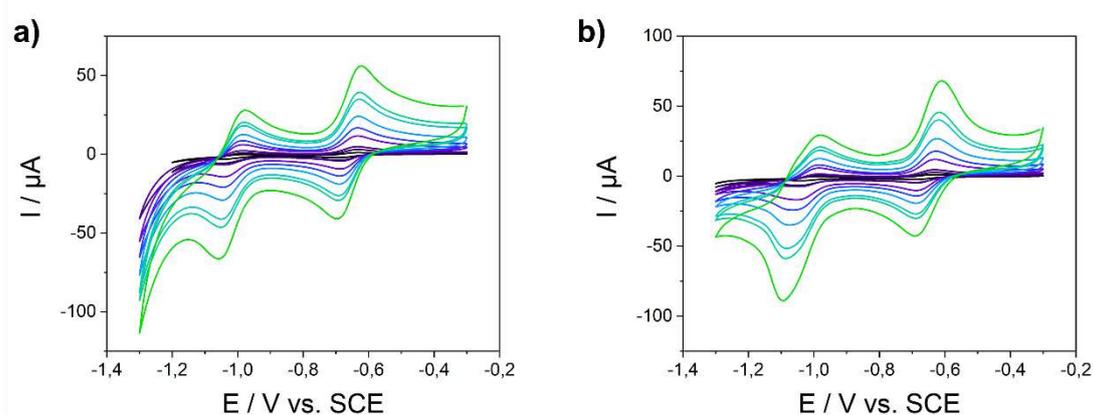


Abb. 33 - CV von 1 mmol L⁻¹ SO₃HC₃mMV(PF₆)₂ in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ in H₂O, **a)** WE: Au, CE: Pt, RE: SCE, Eq-time: 30 s, Vorschubgeschwindigkeit: 10, 50, 200, 400, 500, 1000 mV s⁻¹, **b)** WE: Cu, CE: Pt, RE: SCE, Eq-time: 30s, Vorschubgeschwindigkeit: 10, 50, 200, 400, 500, 1000 mV s⁻¹.

Zunächst wurde mit der Untersuchung von SO₃HC₃mMV(PF₆)₂ 1-(3-Sulfopropyl)-1'-methylviologen hexafluoridophosphat an vier unterschiedlichen Oberflächen (Au, Cu, Ag, GC) in Na₂SO₄ begonnen (vgl. Abb. 33). Nachfolgend werden nur die Ergebnisse an Gold und Kupfer vorgestellt, da diese in Bezug auf die Signalschärfe als am vielversprechendsten einzuordnen waren. An Gold konnte die typische Redox-Reaktion des Radikal-Kations zur Neutralspezies bei einem $E_{1/2,1} = -1.01$ V vs. SCE ($\Delta E_p = 76.5$ mV) beobachtet werden; hierbei war eine deutliche Verschiebung des Potentials zu niedrigeren Potentialen zu erkennen, was bereits aus der Literatur durch die SO₃H-Gruppe bekannt war [206]. Ähnlich verhielt es sich bei der Reaktion des Kation-Radikals hin zum Dikation ($E_{1/2,2} = -0.66$ vs. SCE, $\Delta E_p = 70$ mV); für beide Reaktionen konnte ein Peakstromverhältnis von nahezu 1 (1.04 bzw. 1.06) erreicht werden; auch der Randles-Sevcik-Graph zeigte einen linearen Zusammenhang, was in beiden Fällen für einen diffusionskontrollierten Prozess spricht, sodass davon auszugehen ist, dass nahezu keine Adsorptionseffekte während der

Messungen auftraten. Die impedanzspektroskopischen und spektroelektrochemischen Untersuchungen brachten ebenfalls keine neuen Erkenntnisse im Vergleich zum reinen Viologen-Grundkörper. Nach Charakterisierung der Grundverbindung wurden im Anschluss unterschiedliche Abscheidebedingungen für Gold und Kupfer untersucht, wobei Lösungsmittel (MeCN, MeOH, H₂O), Einlegezeit (1, 6, 12, 24 h) und Temperatur (RT, 60 °C, +4 °C) variiert wurden. Die erhaltenen Daten an Gold und Kupfer entsprachen nicht den Erwartungen des kalkulierten Modells; auch die IRRAS-Daten ließen keine eindeutige Zuordnung der Banden zu; zudem sprachen die gemessenen relativen Absorbanzen für die Ausbildung von Multilagenn bzw. Domänen, sodass die Experimentalreihe an dieser Stelle abgebrochen wurde. Die Synthese weiterer SO₃H-Bausteine war nicht möglich.

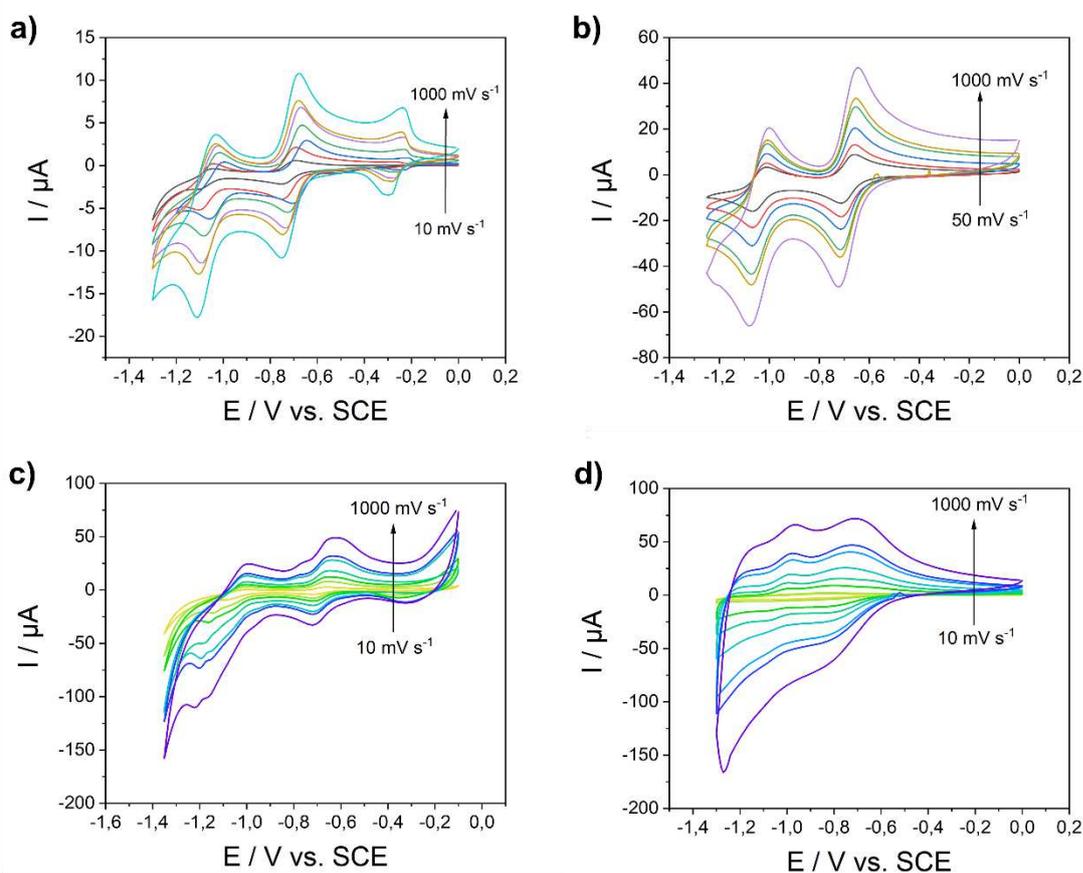


Abb. 34 - CV von 1 mmol L⁻¹ COOHC₃mMV(PF₆)₂ in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ in H₂O, **a)** WE: Au, **b)** GC, **c)** Cu, **d)** Ti, CE: Pt, RE: SCE, Eq-time: 30 s, Vorschubgeschwindigkeit: 10, 50, 200, 400, 500, 1000 mV s⁻¹

Im Anschluss daran wurde ein weiterer Ankertyp, basierend auf einem Carbonsäure-Ankersystem an Gold, GC, BDD, Ti, Al, Cu vermessen bzw. abgeschieden. Dabei war nur eine Synthese von 1-(3-Carboxylpentyl)-1'-methylviologen hexafluoridophosphat

(Synthese durch C. Fischer, vgl. Kapitel 7.1 S4) zugänglich, welche an den oben beschriebenen Elektrodenmaterialien cyclovoltammetrisch charakterisiert wurde. An einer Goldarbeitselektrode konnten die typischen Viologen-Signale bei $E_{1/2,1} = -1.07$ V vs. SCE ($\Delta E_p = 82$ mV) und $E_{1/2,2} = -0.71$ V ($\Delta E_p = 64$ mV) erhalten werden. Ähnliche Signale für den Viologen-Grundkörper konnten auch an der Glaskohlenstoffelektrode vermessen werden (vgl. Abb. 34 b).

Nach erfolgreicher elektrochemischer Charakterisierung des $C_5COOHmMV(PF_6)_2$ an unterschiedlichen Elektrodenmaterialien in Natriumsulfat, wurden impedanzspektroskopische Untersuchungen durchgeführt (vgl. Abb. 35). An Titan und Aluminium konnten dabei kein Redox-Potential von Viologen identifiziert werden, sodass auf ein Standardpotential von -0.2 V vs. SCE aus der Literatur zurückgegriffen werden musste [88], wobei die erhaltenen Messdaten keinem sinnvollen Schaltbild zugeordnet werden konnten. An der Kupferarbeitselektrode wurde am Redox-Potential $E_{1/2} = -0.68$ V vs. SCE eine impedanzspektroskopische Messung durchgeführt. Für die Auswertung der Daten wurde ein Randles-Sevcik-Schaltkreis vorgegeben, wobei lediglich ein starker Diffusionsanteil ohne die Ausbildung eines Halbkreises identifiziert werden konnte.

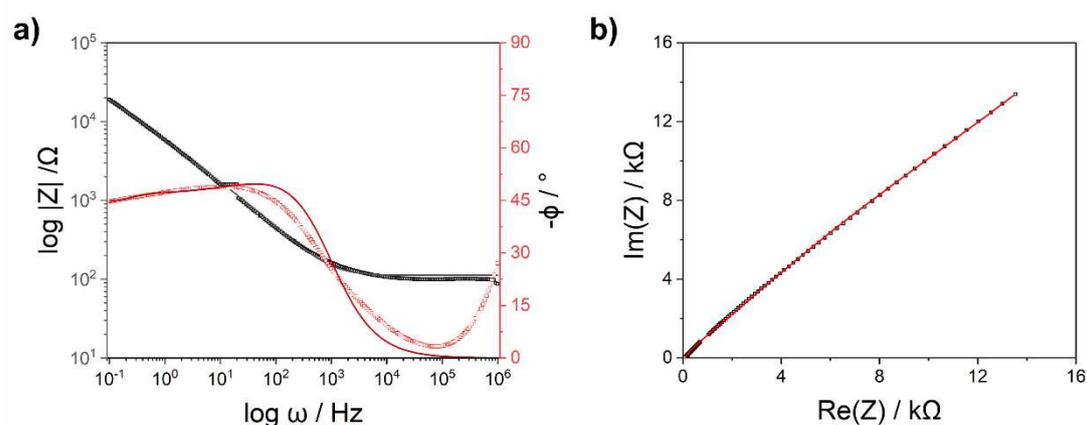


Abb. 35 - EIS-Messung einer $1 \text{ mmol L}^{-1} C_5COOHmMV(PF_6)_2$ -Lösung in $0.1 \text{ mol L}^{-1} Na_2SO_4$ in H_2O , WE: Cu, CE:Pt, RE: SCE a) Auftragung des Bode-Plots, b) Auftragung des Nyquist-Plots bei $E_{1/2} = -0.68$ V vs. SCE. Für die Bode-Plots: \square : gemessene Datenpunkte und Kurve (grau): Daten-Fit für die Impedanz, \diamond : gemessene Datenpunkte und Kurve (rot): Daten-Fit des Phasenwinkels. Nyquist-Plot: \square : Datenpunkte und Kurve (rot): Daten-Fit. Parameter: 30 Frequenzen pro Dekade, 10 mV Amplitude sowie 1.0 s noise reduction. Frequenzbereich: 0.1 Hz bis 1000 kHz.

Ähnlich stellte sich die Situation an der Gold-Arbeitselektrode dar. Hier zeigten alle drei Redox-Ereignisse einen ähnlichen Verlauf im Bode- bzw. Nyquist-Diagramm.

Tab. 8 Unterschiedliche Abscheidebedingungen auf Au, Cu, Ti, Al mit je 0.25 mmol L⁻¹ C₅COOHmMV(PF₆)₂, die Lösungen wurden vorher jeweils 15 Minuten entgast, ✓: erfolgreiche Abscheidung, ✗ = fehlgeschlagene Abscheidung oder Ausbildung von Multilag.

Metall	Lösemittel	Temperatur / °C	Zeit / h	Ergebnis
Au	EtOH	RT	24	✓
			2	✗
Cu	Wasser	RT	6	✗
			12	✗
Cu	Wasser	60	12	✗
Cu	EtOH	RT	1.5	✓
Cu	MeCN	RT	24	✗
Al	Wasser	RT	24	✗
Al	Wasser	60	24	✗
Al	EtOH	60	24	✗
Ti	Wasser	60	2	✗
Ti	EtOH	60	2	✓
Ti	MeOH	60	2	✗

Der Fit erfolgte auf Grundlage eines Randles-Sevcik-Äquivalenzschaltkreises, wobei dieser um einen weiteren Kondensator parallel zum Widerstand der Elektrodenoberfläche erweitert wurde. Für alle Messreihen wurden Lösungsmittelwiderstände in der gleichen Dimension erhalten; ebenso unterschieden sich die gemessenen Doppelschichtwiderstände

bzw. Warburg-Impedanzen zur Beschreibung der Reaktion an der Elektrodenoberfläche nur minimal. Auch konnten in keinem der Nyquist-Diagramme ausgeprägte Halbkreise identifiziert werden, welche für Adsorptionseffekte der Spezies an die Elektrodenoberfläche sprechen würden. Nach Untersuchung der einzelnen Redox-Potentiale an den jeweiligen unterschiedlichen Elektrodenmaterialien wurden im Anschluss spektroelektrochemische Experimente unter Verwendung einer Goldelektrode gestartet, um weitere Informationen über die einzelnen Redox-Reaktionen zu gewinnen.

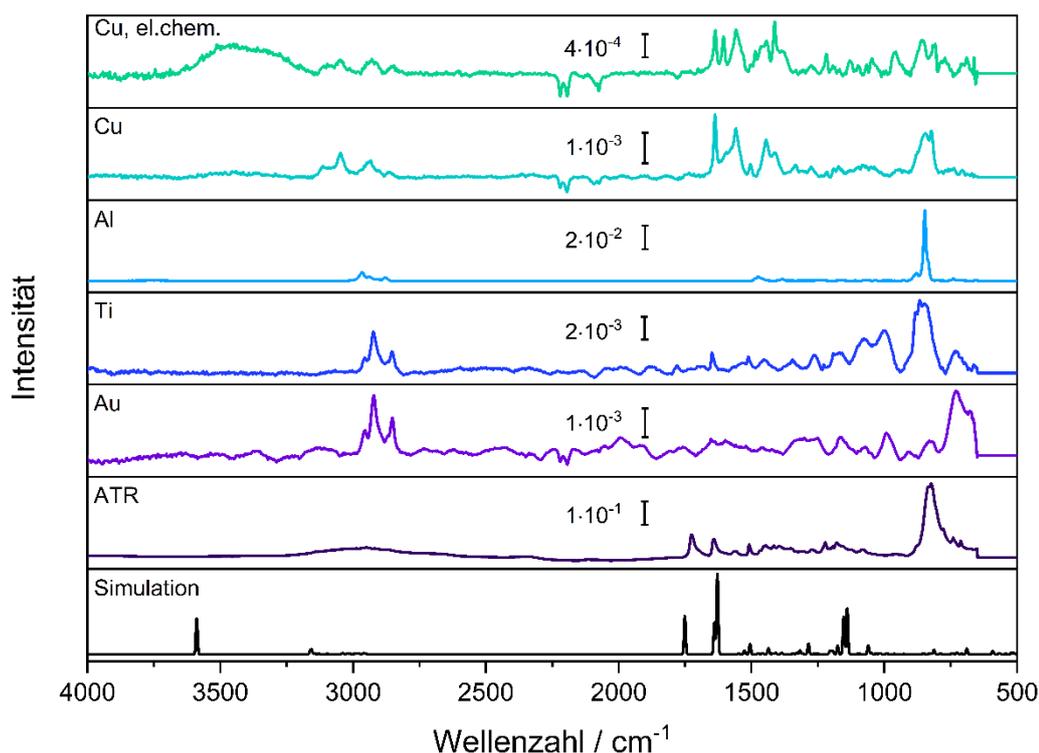


Abb. 36 - Vergleich der IRRA-Spektrum für $C_5COOHmMV(PF_6)_2$ auf unterschiedlichen metallischen Oberflächen, Messung der Reinsubstanz (violett), sowie dem berechneten DFT-Spektrum (schwarz). Abscheidebedingungen: Cu (el. Chem (grün), 1200 s bei -0.5 V in 0.1 mol L^{-1} TBAHFP in MeCN, Cu (mintgrün):EtOH, RT, 1.5 h, Al (hellblau): EtOH, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h, Ti (blau): EtOH, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, Au (lila): EtOH, RT, 24 h.

Es gelang jedoch aufgrund massiver Blasenbildung während den elektrochemischen Messungen nicht, sinnvolle Ergebnisse zu erzielen, weswegen nachfolgend mit den Optimierungen zur Abscheidung der Spezies auf die unterschiedlichen Oberflächen begonnen wurde.

Die Bedingungen aus früheren Abscheidungen an Gold konnten übernommen werden. Nach 24 h war eine mögliche Monolage mittels IRRA-Spektroskopie zu identifizieren (vgl.

Abb. 36), wobei starke Interferenzen die Auswertung deutlich erschwerten. Anders verhielt sich die Situation auf Kupfer. Für die Abscheidungen bei RT bei Variation des Lösemittels wurden lediglich undefinierte Multilagen erhalten; auch eine weitere Reduktion der Einlegezeit führte zu einer deutlichen Verbesserung der Monolagen (1.5 h). Die Erhöhung der Temperatur führte lediglich zu einer Verfärbung der Oberfläche; eine Signalidentifizierung war nicht möglich. Zusätzlich wurde eine elektrochemische Abscheidung mittels Chronoamperometrie [88] (2 Elektrodenaufbau, Pt-Gegenelektrode, 0.5 mmol L^{-1} Viologen-Spezies in 0.1 mol L^{-1} TBAHPF in MeCN, 1200 s bei -0.5 V) versucht. Auch hier gelang die Ausbildung einer Monolage (vgl. Abb. 34). Für die Abscheidung auf Aluminium konnten mit herkömmlichen Methoden keine Monolagen erreicht werden. Erst durch eine Vorbehandlung des Wafer für 2 h bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ofen und anschließender chronoamperometrischer Messung für 1200 s bei -1.0 V konnte die Ausbildung einer Monolage festgestellt werden (vgl. Abb. 36). Eine Optimierung der Bedingungen gelang zudem für Titan bei 60°C unter Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel (vgl. Abb. 36). Um eine Zuordnung der Banden eindeutig zu ermöglichen, wurde neben der DFT-Simulation auch ein ATR-Messung des getrockneten Feststoffes ($\text{C}_5\text{COOHmMV}(\text{PF}_6)_2$) durchgeführt. Dabei konnte die Bande bei 3652 cm^{-1} der OH-Bande an der Carboxyl-Funktion zugeordnet werden. Diese ist in allen weiteren IRRA-Spektren lediglich bei der elektrochemischen Abscheidung auf Kupfer als breiter „Berg“ im Bereich von 3400 bis 3300 cm^{-1} zu erkennen. In allen Spektren sind eindeutig die $\nu\text{-CH}_3$ bzw. $\nu\text{-CH}_2$ -Banden im Bereich zwischen 3122 und 2912 cm^{-1} zu erkennen; die $\text{C}=\text{O}$ Streckschwingung bei 1730 cm^{-1} taucht hingegen lediglich im ATR und im simulierten DFT-Spektrum auf. Die Banden im Bereich zwischen 1700 und 1150 cm^{-1} waren verschiedenen CH_3/CH_2 -Schwingungen aus dem Viologen-Ringsystem zuzuordnen. Die Bande bei 855 cm^{-1} war der $\delta \text{ C-OH}$ -Schwingung zuzuordnen; diese war mehr oder weniger ausgeprägt in allen untersuchten Spektren vorhanden. Die breite und hohe Bande im Bereich 765 cm^{-1} bei der DFT-Rechnung bzw. zwischen $733\text{-}680 \text{ cm}^{-1}$ bei den Abscheidungsexperimenten war dem Gegenion PF_6^- zuzuschreiben. Zuletzt sei die oop (*out of plane*)-Bande von $\delta_{\text{C}=\text{O}}$ bei 687 cm^{-1} zu nennen.

Die elektrochemischen Experimente mit der abgeschiedenen Spezies auf Gold, Titan und Aluminium zeigten lediglich eine kurze Stabilität der Spezies auf der Oberfläche, sodass auch dieser Anker nicht für langfristige Messungen in wässrigen und organischen Systemen geeignet war.

Anders stellte sich die Situation bei Kupfer dar. Sowohl bei elektrochemischen Abscheidung als auch unter Verwendung eines klassischen Lösungsmittels waren Messungen bis hinauf zu -0.1 V vs. SCE möglich; da die klassischen PAKs erst bei ca. $+1.2$ V vs. SCE Signale zeigen [173], war diese Oberfläche jedoch nicht für die Analytik dieser Moleküle geeignet, wobei es in diesem Stadium der Entwicklung zunächst um die Entwicklung eines stabilen Ankers auf der Oberfläche ging. Der entwickelte Baustein könnte in einem zukünftigen Projekt zur Entwicklung eines möglichen Korrosionsschutzes auf Viologen-Basis verwendet werden, wobei im besonderen mögliche Abbauprodukte untersucht werden müssten.

Zuletzt wurde das Phosphat-basierte Ankersystem (1-(3-Phosphopropyl)-1'-methylviologen hexafluoridophosphat (Synthese durch C. Fischer, vgl. Kapitel 7.1 S5) $C_3PO(OH)_2mMV(PF_6)_2$ elektrochemisch an Gold, BDD, GC, Ti, Cu und Al charakterisiert.

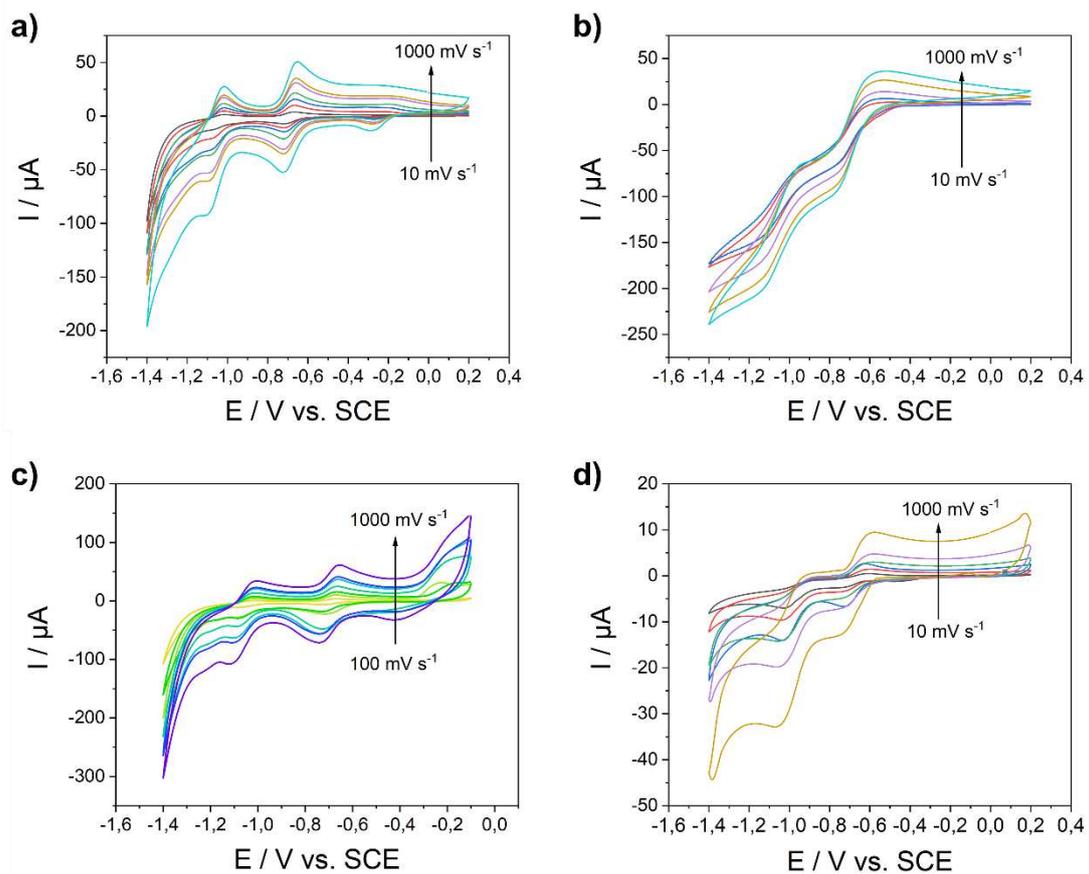


Abb. 37 - CV von $1 \text{ mmol L}^{-1} PO(OH)_2C_3mMV(PF_6)_2$ in $0.1 \text{ mol L}^{-1} Na_2SO_4$ in H_2O , **a)** WE: Au, **b)** BDD, **c)** Cu, **d)** GC, CE: Pt, RE: SCE, Eq-time: 30s, Vorschubgeschwindigkeit: 10, 50, 200, 400, 500, 1000 mV s^{-1}

An der Glaskohlenstoffelektrode und am Bor-dotierten Diamanten konnten keine stabilen Redox-Signale für die Redox-Prozesse erhalten werden (vgl. Abb. 37 b und d). Anders stellte sich die Situation an der Gold- und Kupfer-Arbeits Elektrode dar. Beide Signale waren eindeutig zuzuordnen. Das Redox-Ereignis bei $E_{1/2} = -1.092$ V (Au) bzw. -1.086 V vs. SCE war der Reaktion des Radikal-Kations zur Neutralspezies des Viologens zuzuordnen. Auch die zweite Reaktion des Viologens vom Kation-Radikal zum Dikation bei -0.72 V vs. SCE (Au) bzw. 0.64 V vs. SCE (Cu) war im Vergleich zur reinen Viologen-Spezies um nahezu 200 mV verschoben, aber trotz der Verschiebung dieser Redox-Reaktion zuzuordnen. Nach erfolgreicher Charakterisierung wurden im Anschluss impedanzspektroskopische Experimente an Gold und Cu gestartet, um die jeweilig stattfindenden Redox-Ereignisse eindeutig zuordnen zu können (vgl. Abb. 38).

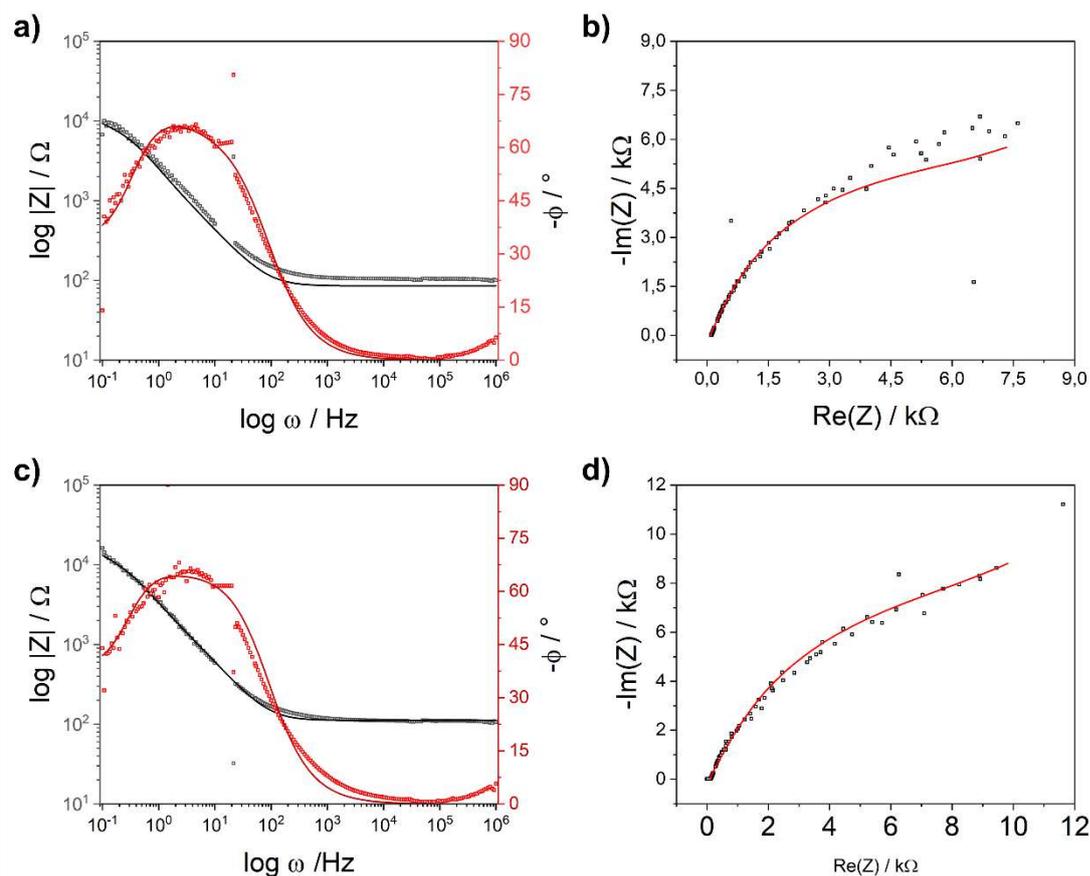


Abb. 38 - EIS-Messung einer $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ PO(OH)}_2\text{C}_3\text{mMV(PF}_6)_2$ -Lösung in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ in H_2O , WE: Cu, CE: Pt, RE: SCE a) Auftragung des Bode-Plots, b) Auftragung des Nyquist-Plots bei $E_{1/2} = -0.63$ V vs. SCE, c) Bode-Plot, d) Nyquist-Plot bei $E_{1/2} = -1,089$ V. Für die Bode-Plots: \square : gemessene Datenpunkte und Kurve (schwarz): Daten-Fit für die Impedanz, \diamond : gemessene Datenpunkte und Kurve (rot): Daten-Fit des Phasenwinkels. Nyquist-Plot: \square : Datenpunkte und Kurve (rot): Daten-Fit. Parameter: 30 Frequenzen pro Dekade, 10 mV Amplitude sowie 1.0 s noise reduction. Frequenzbereich: 0.1 Hz bis 1000 kHz.

Überraschenderweise war die Zuordnung eines Ersatzschaltkreis-Bildes an die Redox-Potentiale an Gold nicht möglich, jedoch gelang dies für beide Redox-Ereignisse an Kupfer. Für beide Redox-Ereignisse konnte zum Fitten der Rohdaten jeweils ein Randles-Sevcik-Äquivalenzschaltkreis herangezogen werden; auch im niederen Frequenzbereich konnte kein Halbkreis an beiden Ereignissen identifiziert werden, sodass davon auszugehen ist, dass keine Anbindung der Phosphat-Gruppe an die Kupfer-Oberfläche stattfindet. Spektroelektrochemische Experimente wurden im Rahmen der Untersuchungen nicht durchgeführt. Im Anschluss an die elektrochemische Charakterisierungen wurden Bemühungen unternommen, das Phosphat-basierte Ankersystem auf eine metallische Oberfläche abzuscheiden (Au, Ti, Cu, Al). In keinem Fall gelang die Abscheidung einer Monolage, sodass die Experimente an dieser Stelle nicht weiter fortgesetzt wurden.

3.4 Diskussion der Ergebnisse

Ziel des vorliegenden Projektes war die Entwicklung eines Viologen-basierten Sensorsystems auf einer metallischen Oberfläche zur Detektion polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs). Zu Beginn des Projektes konnte dabei zunächst erfolgreich bekannte Literaturdaten an den Systemen Methylviologen, Ethylviologen und Benzylviologen an unterschiedlichen Elektrodenmaterialien (Au, Pt, GC) reproduziert werden, wobei sich Gold durch seine hohe Signalstabilität in Kombination mit ausgeprägten Signalhöhen als am besten geeignetes Elektrodenmaterial herauskristallisierte (vgl. Abb. 24,25). Im weiteren Verlauf der Untersuchungen konnten dabei Ersatzschaltbilder für die einzelnen Elektronenübertragungsprozesse an Gold ermittelt und entsprechend nicht lineare Regressionsberechnungen durchgeführt werden (vgl. Abb. 26,27). Zuletzt gelang es erfolgreich die einzelnen elektrochemischen Übergänge zusätzlich spektroskopisch zu charakterisieren, sodass eine vollständige Charakterisierung möglich war (vgl. Abb. 28,29). Im Rahmen der Arbeit gelang die erfolgreiche Synthese von C₃, C₅ und C₆ Thiol-basierten Viologen-Bausteinen (vgl. Abb. 30). Die Synthese von C₂, C₄ und bidentaten Ankern konnte im vorgegebenen Zeitrahmen nicht verwirklicht werden. In einem nächsten Schritt wurden diese Bausteine an Gold in Lösung vollständig charakterisiert, wobei die Ergebnisse nur minimal vom untersuchten Viologen-Grundkörper abwichen (vgl. Abb. 31). Nach erfolgreicher elektrochemischer Charakterisierung wurde versucht, den C₃-Viologen-Baustein auf eine Goldoberfläche abzuscheiden, wobei ein Austausch des Gegenions von Halogenid zu Nitrat notwendig

wurde, da insbesondere Chlorid und Iodid die Goldoberfläche stark angriffen. Unter Verwendung von 1-(3-Mercaptopropyl)-1'-methylviologen dinitrat $C_3mMV(NO_3)_2$ konnte eine erfolgreiche Abscheidung auf Gold durchgeführt werden (vgl. Tab. 7). Es gelang sowohl die Bestimmung der Schichtdicke als auch die Zuordnung einzelner Banden mittels IRRA-Spektroskopie (vgl. Abb. 32). Auf Grundlage dieser Ergebnisse konnte von einer Monolage auf Gold ausgegangen werden. Zusätzlich wurde neben Nitrat noch Hexafluoridophosphat als Anion getestet, wobei auch in diesem Fall eine Abscheidung möglich war. Neben einem C_3 -Anker wurden auch längere Ketten (C_5 , C_6) getestet. Eine erfolgreiche Abscheidung als Monolage war jedoch in beiden Fällen nicht eindeutig möglich. Mit den abgeschiedenen Mono- bzw. Multilagen wurden im Anschluss elektrochemische Experimente mit dem abgeschiedenen SAM auf der Oberfläche durchgeführt, jedoch war eine eindeutige Identifikation der Signale aufgrund der sich stark verändernden Oberfläche (u.a. Desorptionseffekte) während den Messungen nicht möglich.

Auf Grundlage der bisherigen Ergebnisse wurden im Anschluss an die Thiol-basierten Ankersysteme weitere Ankergruppen ($COOH$, SO_3H , $PO(OH)_2$) in Kombination mit unterschiedlichen metallischen Oberflächen (Cu , Al , Ti , Au , Ag) getestet, welche sich gut als mögliche Sensoroberfläche eignen würden. Eine elektrochemische Charakterisierung des SO_3H -Ankersystems (1-(3-Sulfopropyl)-1'-methylviologen hexafluoridophosphat) war an vier unterschiedlichen Elektrodenmaterialien möglich (vgl. Abb. 33); jedoch gelang es im Rahmen von Abscheidungsexperimenten nicht, Monolagen auf den einzelnen metallischen Oberflächen zu erzeugen, da die Banden im Rahmen der IRRAS-Messungen nicht zuzuordnen waren.

Anders stellte sich die Situation bei der Untersuchung der Carbonyl-Viologen-Spezies 1-(3-Carboxypentyl)-1'-methylviologen hexafluoridophosphat dar; es war sowohl möglich die Spezies an verschiedenen Elektrodenmaterialien zu charakterisieren (vgl. Abb. 34,35), als auch erfolgreich unter Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel bzw. elektrochemisch auf Gold, Kupfer und Ti abzuscheiden (vgl. Tab. 8 und Abb. 36). Elektrochemische Untersuchungen zeigten jedoch ebenfalls Stabilitätsprobleme in diesem System. Ähnliches war für das Phosphor-basierte System zu berichten.

Tab. 9 - Darstellung der erfolgreichen Abscheidung der einzelnen Anker auf unterschiedliche metallische Oberflächen und GC. Die Indizes geben jeweils die Alkyl-Kettenlänge an. Eine Abscheidung des C₃-Derivates des SO₃H-Bausteins sowie die Abscheidung des C₅-carboxyl-basierten Derivates war auf keiner der gewählten Oberflächen möglich.

	Au	Ag	Cu	Ti	GC
SH	C ₃ , C ₅ , C ₆	x	x	x	-
COOH	C ₃	x	C ₃	C ₃	x
SO ₃ H	x	x	x	x	x
PO(OH) ₂	C ₃ /C ₅	x	C ₃ /C ₅	x	x

Zur Weiterführung des Projekts wäre es daher sinnvoll entweder ein adamantyl-basiertes tripodales System auf den unterschiedlichen Metalloberflächen zu testen oder die Thiol-basierten Ankersysteme an Silber zu charakterisieren. Zuletzt könnte nach erfolgreicher Abscheidung auf Kupfer eventuell ein Viologen-basierter Korrosionsschutz entwickelt werden, wobei hier im Besonderen die Abbauprodukte des Herbizids im Auge behalten werden müssten.

3.5 Materialien und Methoden

3.5.1 Chemikalien und Material

Die verwendeten Chemikalien waren von analytischer Reinheit (Ph. Eur.) und wurden ohne weitere Aufreinigung direkt verwendet. Für die Einwaagen über 1000 mg wurde eine Präzisionswaage Kern 440-35 N (± 0.01 g) verwendet. Für Einwaagen darunter wurde auf eine Analysenwaage AND GC202 (± 0.1 mg) zurückgegriffen. Zum Ansetzen von Lösungen wurden Messkolben (1000, 500, 250, 100, 50, 25, 10 mL) der Firma Witeg nach ISO1642 verwendet. Für Volumina bis 5000 μ L wurden Eppendorf Research Pipetten (500-5000 μ L, 100-1000 μ L, 10-100 μ L) mit entsprechenden Pipettenspitzen verwendet.

3.5.2 Elektrochemische Messungen

Die elektrochemischen Messungen (CV, EIS) wurden mit einem Drei-Elektroden-Messaufbau und einem Ivium Vertex.100mA.EIS Potentiostaten (Ivium Technologies) durchgeführt. Die Aufnahme und erste Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm IviumSoft (Version 2.587(3)). Jegliche weitere Verarbeitung der Messdaten wurde mit dem Programm OriginPro 2019b vorgenommen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und, falls nicht anders vermerkt, wurden sämtliche Lösungen direkt vor dem Beginn der Messung für 5 Minuten mit Argon entgast. Das Probenvolumen betrug pro Messung 20 mL. Als Arbeitselektroden wurden neben Au (Scheibenelektroden $\varnothing = 1.6$ mm, 3.0 mm), Ag, Ti, Cu, Pt, GC (Scheibenelektroden $\varnothing = 3.0$ mm, alle ALS Co. Ltd.) verwendet, als Gegenelektrode diente ein Pt-Draht ($\varnothing = 0.2$ mm, 99,9995% Good Fellows), als Referenzelektrode kam eine SCE (gesättigte KCl, ALS Co. Ltd.) zum Einsatz.

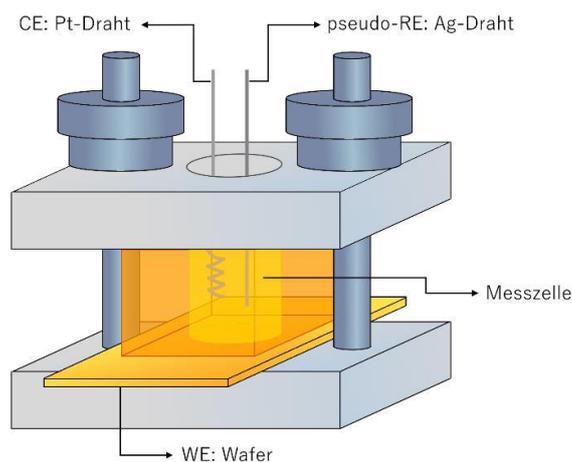


Abb. 39 - Schematische Darstellung des verwendeten Messaufbaus zur cyclovoltammetrischen Untersuchung der modifizierten Wafer. Entnommen und nachträglich modifiziert aus [76].

Unmodifizierte und modifizierte Wafer wurden elektrochemisch in einem Wafer-Messaufbau (vgl. Abb. 39) vermessen. Als Gegenelektrode diente ein Pt-Draht ($\varnothing = 0.1$ mm, Good Fellows). Als Referenzelektrode kam aus Platzgründen ein Silberdraht ($\varnothing = 0.1$ mm, Good Fellows) als Pseudo-Referenzelektrode zum Einsatz, welcher regelmäßig gewechselt wurde. Die Referenzierung erfolgte gegen eine SCE-Referenzelektrode.

Für die impedanzspektroskopischen Messungen wurde eine Sinus-Modulation mit einer Amplitude von ± 10 mV auf ein konstantes Gleichspannungssignal superpositioniert (jeweils am $E_{\text{Start}} = E_{1/2, \text{Viologen}}$). Die Spektren wurden im Bereich 100 mHz bis 100 kHz mit einer logarithmisch verteilten Gesamtanzahl an 181 Frequenzen aufgezeichnet. Die entstandenen Roh-Daten wurden mit Hilfe einer nicht linearen Regression anhand geeigneter Ersatzschaltbilder ausgewertet. Alle EIS-Messungen wurden unter Einstellung des $E_{1/2}$ (30s) bei RT durchgeführt.

3.5.3 Spektroelektrochemie

Die spektroelektrochemischen Messungen wurden mit einem Gamry Instruments (1000B, 11126) Potentiostaten mit Gamry Instruments Framework (Version 7.05) durchgeführt. Die Messung erfolgte in einem Drei-Elektroden-Aufbau. Als Arbeitselektrode kam eine Gold-80-Mesh-Elektrode (ALS Electrochemistry, 012017), als Gegenelektrode ein Platin-Stift (ALS Electrochemistry, 012906) und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl 3 mol L⁻¹ KCl-Elektrode (ALS Electrochemistry RE-1B, 012167, TH547) zum Einsatz. Als Bedingung für die elektrochemischen Messungen wurde $v = 10$ mV s⁻¹ bei einem $E_{\text{Step}} = 1$ mV mit einer Vorlaufzeit von 30 s (*equilib. time*) gewählt. Für die spektroskopischen Messungen wurde ein UV/VIS Deuterium/Tungsten LightSom BW Tec DDS100 (Firma BWTek) in Kombination mit einem LS BWTEC (Firma BWTek) und das Programm BWSpec (Version 4.04.00, Firma BWTek) verwendet. Als Standardbedingungen wurde eine Integrationszeit von 32.000 μ s mit 10 Messungen pro Einzelspektrum in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 850 nm gewählt; dabei kam eine 1 mm SEC-C-Dünnquartzküvette (ALS Electrochemistry, 015511) zum Einsatz. Für die Auswertung der erhaltenen Datensätze wurde auf die Programme Gamry EChem Analyst (Version 7.05) und den SEC Helper (Version 1.3) zurückgegriffen.

3.5.4 Kalibrierung der Referenzelektroden

Die Kalibrierung der verwendeten Referenzelektroden erfolgte gegen eine Master-RE (Metrohm, (6.0726.107, 01062691), Double-Junction, Ag/AgCl, 3 mol L⁻¹ KCl) im Rahmen eines 2 Elektrodenaufbaus. Die Messung erfolgte mit IviumSoft (Version 2.786 (3)) mit $E_{\text{oc}} = 0.1$ s, Laufzeit: 300 s, Äquilibrationszeit: 30 s; der erhaltene Mittelwert wurde

für die Umrechnung gegen SHE verwendet, wenn notwendig. Als Elektrolyt wurde 3 mol L⁻¹ KCl (gesättigt) verwendet.

3.5.5 Reinigung der Elektroden

Nach jeder Einzelmessung erfolgte eine Reinigung der Arbeitselektrode durch mehrfaches Abspülen mit Milli-Q-Wasser, bzw. organischen Lösungsmitteln. Nach Beendigung jeder Messreihe wurden die Au-Arbeitselektroden nach einem Reinigungsprotokoll (Tabelle 9) gereinigt [212,213]. Im ersten Reinigungsschritt wurde die Elektrode über 200 Zyklen mittels 0.1 mol L⁻¹ NaOH gereinigt, um organische Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend erfolgte die Polierung der Elektrodenoberfläche; im ersten Schritt wurde dafür eine Al₂O₃ MasterPrep Polishing Suspension (0.05 µm) auf einem Aluminium Polishing Pad (ALS Electrochemistry, 012600) verwendet. Der zweite Polierungsschritt erfolgte unter Verwendung einer Diamond Polishing Suspension (0.01 µm). Nach jedem Polierschritt wurde die Oberfläche gründlich mit Milli-Q-Wasser gereinigt. Anschließend wurde die Au-Goldoberfläche für 20 Zyklen in 0.1 mol L⁻¹ H₂SO₄ oxidiert bzw. reduziert. Dieser Schritt diente dazu, die Reinheit der Oberfläche anhand der Ausprägung der Oxidationspeaks (Facettierung), bzw. die Höhe des Reduktionspeaks zu bewerten. Der letzte Schritt der Reinigung diente dazu, die Kapazität der Goldoberfläche zu überprüfen.

Tab. 10 – Reinigungsprotokoll zur Reinigung einer Au-Arbeitselektrode.

Schritt	Elektrolyt	V / mV s ⁻¹	Zyklen	Potential / V vs. SHE
1	0.1 mol L ⁻¹ NaOH	1000	200	-0.50 – 1.50
2	0.1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	100	20	1.67 - -0.13
3	0.1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	100	15	0.72 – 0.17

Platin, Titan, Silber sowie GC-Arbeitselektroden wurden zur Reinigung für 15 Minuten in einem Ultraschallbad (Bandelin Sonorex RK100H) in Ethanol behandelt. Zur Reinigung der Gegenelektroden wurden diese mehrfach mit Milli-Q-Wasser gespült und ebenfalls im Ultraschallbad gesäubert. Bei größerer Verunreinigung wurden die Pt-Gegenelektroden über einem Bunsenbrenner ausgeglüht (20 Minuten). Die Reinigung der Referenzelektroden erfolgte ausschließlich mit Milli-Q-Wasser.

3.5.6 Substratfabrikation

Die unterschiedlichen Substrate wurden mit Hilfe einer konventionellen Mehrtaschen-Elektronenstrahlverdampfungskammer (Pfeiffer Vacuum 50 Classic) mit einem Quarz-Mikrowaagen-Monitor und einer Meissner Kühlfalle im Reinraum Klasse X47 hergestellt. Silicium (100) - Wafer (Active Business Company) wurden in die Halterung eingebracht und 20 cm über der Elektronenquelle auf gleicher Höhe des QCM-Elements befestigt. Die Bedampfung der Silicium-Oberfläche erfolgte bei ca. 10^{-5} Pa, während der Wafer auf dem Halter rotierte. Es wurde eine Schicht von 10 nm Titan (99.999%, Alfa Aesar) als Haftvermittler mit einer Rate von 0.5 \AA s^{-1} auf den Wafern aufgebracht. Anschließend wurde das jeweilige Metall abgeschieden (Au, 370 nm, 99.999% Heraeus, Ag, 320 nm, 99.999% Heraeus; Al, 280 nm, 99.999% Heraeus, Cu, 312 nm 99.999% Heraeus, Ti 280 nm, 99.999% Alfa Aesar, ohne Haftvermittler). Die Substrate wurden nach der Fertigung in $10 \times 25 \text{ mm}^2$ Proben geschnitten, mehrfach mit Milli-Q-Wasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

3.5.7 Präparation der Elektroden und Wafer

Für die Abscheidung von Viologen mit einer Ankergruppe auf diverse Metallelektroden, wurde die Oberfläche entsprechend dem Reinigungsprotokoll aus Abschnitt 3.4.5 gesäubert und anschließend in eine 1 mmol L^{-1} Ethanol-Lösung des jeweiligen Viologen-Derivates eingelegt. Es wurden je nach verwendetem Ankergruppe unterschiedliche Behandlungen und Einlegebedingungen der Lösungen gewählt. Für die Abscheidung der SAM-Präkursor-moleküle mittels Hochtemperaturmethode wurden lediglich ein paar Tropfen ($< 0.5 \text{ mL}$) der jeweiligen viologenhaltigen Lösung in das Reaktionsgefäß mit der zuvor gesäuberten Elektrode überführt. Hierbei wurde die Elektrode nicht in die Lösung eingetaucht. Das Reaktionsgefäß samt Inhalt wurde an den Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt ($65 \text{ }^\circ\text{C}$) und für 2 h bis 3 h auf dieser Temperatur gehalten. Im Anschluss erfolgte die Entnahme der Elektrode aus dem Gefäß sowie eine gründliche Reinigung durch Abspülen mit Ethanol. Die Elektrode wurde zuletzt im Argon-Strom getrocknet.

Zur Beschichtung der Wafer mit Thiolen wurden diese zunächst jeweils in etwa $10 \times 25 \text{ mm}^2$ große Stücke geschnitten und gründlich mit Ethanol gereinigt, um grobe Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wurden die Wafer-Stücke für zwei Minuten

in einem H₂-Plasma (Harrick PDC-32) gereinigt. Nach der Reinigung wurden die Wafer ellipsometrisch zur Ermittlung der Brechungsindices n sowie der Extinktionskoeffizienten k vermessen. Im Anschluss erfolgte das Einlegen der Wafer-Stücke in die jeweilige Abscheidelösungen. Für die zuletzt durchgeführten Abscheidungsexperimente wurde eine Anpassung der Hochtemperaturmethode durchgeführt. Es wurde eine größere Menge an Lösungsmittel verwendet (≈ 5 mL) und die Substrate in die Lösung eingetaucht. Weiterhin wurde über die gesamte Einlegezeit das Reaktionsgefäß auf den Siedepunkt des Lösungsmittels (65 °C) erhitzt. Anschließend wurden die Substrate aus dem Gefäß entfernt, mit Methanol abgespült und im Argon-Strom getrocknet. Die jeweils optimierten Abscheidebedingungen sind in den jeweiligen Abschnitten diskutiert.

3.5.8 Ionentauscher

In der vorliegenden Arbeit wurde der Ionentauscher Dowex 1x8 der Firma DOW Chemical Company verwendet, da dieser sich besonders gut in die Nitrat-Form (und später andere Ionen) überführen ließ und in dieser Form selektiv Iodid aus den Proben entfernen sollte. Die präparative Glasrohrfiltersäule wurde hierfür mit 20 g Ionentauscher (Dowex 1x8, 100-200 mesh) gefüllt. Anschließend wurden 50 mL 1 mol·L⁻¹ NaOH für 1 Stunde über die Säule laufen gelassen, um diese in die Hydroxid-Form zu überführen. Die Säule wurde mit 150 mL Milli-Q-Wasser neutral (pH 7.0) gespült. Daraufhin wurde die Säule mit 200 mL verdünnter Salpetersäure (25%) gespült und in die Nitrat-Form überführt. Im Anschluss wurde die Säule nochmals mit 150 mL Milli-Q-Wasser gespült und neutral gewaschen. Zuletzt wurden 300 mg des jeweiligen Viologen-Derivates gelöst in 50 mL MeCN über den Zeitraum von einer Stunde über die Säule gegeben, mehrfach mit MeCN nachgespült und das Filtrat ionenchromatographisch untersucht. Anschließend wurde der Ionentauscher erneut mit insgesamt 200 ml Milli-Q-Wasser neutral gespült und mit 50 mL 0.1 mol L⁻¹ HCl in seine ursprüngliche Chlorid-Form zur Lagerung überführt.

3.5.9 Ellipsometrie

Alle ellipsometrischen Messungen wurden mit einem Ellipsometer SE 400 (Firma SENTECH) bei einer Wellenlänge von 632.8 nm (HeNe-Laser) durchgeführt. Für die Messungen der Goldsubstrate wurde der Laserstrahl in einem Winkel von 70° zur Oberflächennormalen auf die Oberfläche eingestrahlt. Die Substratparameter n und k sind

vor dem Einlegen der Substrate in die jeweiligen thiolhaltigen Lösungen im unbeschichteten Zustand mit Hilfe des Ellipsometers an 6 Punkten auf dem jeweiligen Goldsubstrat bestimmt worden. Nach Abscheidung der Moleküle auf die Goldoberfläche der Wafer wurde die resultierende Schicht ebenfalls ellipsometrisch an 6 Punkten je doppelt vermessen, wobei hierfür auf einen Brechungsindex von $n = 1.55$ [77] zurückgegriffen wurde.

3.5.10 Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie

Die modifizierten Substrate wurden mit einem Thermo Fisher Scientific Nicolet 6700 FT-IR Spektrometer (HeNe-Laser, λ : 632.8 nm; *IRRAS: infrared reflection-absorption unit Smart SAGA, using p-polarized IR radiation*, der Einfallswinkel betrug 80° bezogen auf die Oberflächennormale) mit Stickstoff gekühltem Hg/Cd-Detektor infrarotspektroskopisch vermessen. Der Strahlengang des Spektrometers wurde mit trockener und CO₂-freier Luft gespült. Die Korrektur der Basislinie erfolgte unter Verwendung der Software Omnic (Version 8.0.380); die Auftragung der Spektren mit Hilfe von Origin2019b. Als Background wurde ein perdeuterierter Dodecanthiolat-SAM auf dem jeweiligen Metall verwendet. Wenn nicht anders angegeben, wurde eine 16 mm Blendenöffnung bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} mit 256 Scans verwendet. Die Spektren der untersuchten Moleküle wurden am gleichen Spektrometer mit Hilfe einer ATR-Einheit (Smart Performer, 32 Scans) gemessen.

3.6 Zusammenfassung

Im Rahmen des vorliegenden Projektes sollte ein einfacher und kostengünstiger Sensor auf Viologen-Basis entwickelt werden, welcher durch Bindung auf metallische Oberflächen als Sensormolekül Anwendung zur Detektion unterschiedlicher Molekülklassen (u. A. PAK) Anwendung finden sollte. Dabei sollten zunächst die Viologen-Grundkörper vollständig elektrochemisch charakterisiert werden. Im Anschluss sollten die entsprechenden Grundkörper mit unterschiedlichen Thiol-Ankern modifiziert und auf metallischen Oberflächen abgeschieden werden. Sollten die Abscheidungen auf metallische Oberflächen nicht erfolgreich sein, sollten entsprechend weitere Ankergruppen getestet werden.

Ausgehend vom literaturbekannten Methylviologen und dessen Derivaten (Ethylviologen, Benzylviologen) wurden diese erfolgreich an unterschiedlichen metallischen Oberflächen (Au, Pt) vollständig elektrochemisch mittels Cyclovoltammetrie, Impedanzspektroskopie und Spektroelektrochemie charakterisiert. Im Rahmen der Arbeit gelang die Synthese des C₃, C₅ und C₆-Thiol-Ankers. Eine Darstellung des C₂- bzw. C₄-Thiol-Ankers war zu diesem Zeitpunkt nicht möglich. Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese der Thiol-Anker erfolgte die Modifikation des Viologen-Grundkörpers mit unterschiedlich Thiol-Ankern (C₃, C₅, C₆); nach Anpassung des Gegenions (Halogenid gegen Nitrat bzw. Hexafluoridophosphat) gelang eine Abscheidung auf Gold und eine Charakterisierung mittels IRRAS-Spektroskopie. Elektrochemische Messungen zeigten jedoch eine geringe Stabilität auf der Oberfläche, sodass andere Ankergruppen (Phosphon, Carboxyl, Sulfonat) in Kombination mit weiteren metallischen Oberflächen (Ti, Cu, Al, Ag) im Rahmen des Projektes untersucht wurden.

Bei der Herstellung Sulfonat-basierter Ankersysteme gelang lediglich die Herstellung von 1-(3-Sulfopropyl)-1'-methylviologen hexafluoridophosphat. Dieses konnte vollständig an vier unterschiedlichen Elektrodenmaterialien elektrochemisch mittels CV, EIS und SEC charakterisiert werden. Jedoch war eine Abscheidung und eindeutige Identifikation der Monolage nicht möglich, sodass keine weiteren Experimente in dieser Richtung unternommen wurden. Anders stellte sich die Situation beim Carboxyl-basierten Ankersystem dar: Hier gelang neben der Synthese des C₃COOH-Bausteins (1-(3-carboxylpentyl)-1'-methylviologen hexafluoridophosphat) auch die Darstellung des C₅-Derivats. Im Falle des C₃-Derivats wurde eine vollständige elektrochemische

Charakterisierung durchgeführt, um die Daten mit den bisher untersuchten Systemen vergleichbar zu machen. Die Abscheidung des C₃-Systems gelang im Anschluss auf Gold, Titan und Kupfer. Sowohl auf Gold als auch Titan zeigte sich jedoch nur eine geringe Langzeitstabilität bei elektrochemischen Messungen. Anders stellte sich die Situation bei Kupfer dar: das System konnte zwar nicht als Sensor-System verwendet werden, es konnten jedoch vielversprechende Korrosionsinhibitionseigenschaften charakterisiert werden, welche in einem Folge-Projekt genauer untersucht werden müssten. Zuletzt wurden ein Phosphonat-basiertes C₃-Derivat (1-(3-Phosphopropyl)-1'-methylviologen hexafluoridophosphat untersucht. Auch in diesem Fall war die elektrochemische Charakterisierung an unterschiedlichen Materialien erfolgreich; jedoch gelang es nicht, auf den verschiedenen Metallen eine Monolage abzuscheiden, sodass an dieser Stelle das Projekt mit dem entsprechenden Anker nicht weitergeführt wurde.

Abschließend lässt sich sagen, dass es in einem ersten Schritt gelang, die bekannten Viologen-Grundkörper Methylviologen, Ethylviologen und Benzylviologen erfolgreich an unterschiedlichen Elektrodenmaterialien zu charakterisieren (Au, GC, Pt); die erhaltenen Ergebnisse waren dabei im Einklang mit der Literatur. In weiteren Verlauf der Arbeit gelang die Darstellung von C₃, C₅ und C₆-Thiol-Viologen-Bausteinen, welche an Au vollständig charakterisiert und abgeschieden werden konnten. Eine erfolgreiche Untersuchung von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen in Lösung gelang aufgrund der geringen Stabilität der Monoschichten nicht. Hier wäre im nächsten Schritt die Synthese von bidentaten- oder tripodalen Ankerbausteinen nach dem Vorbild von Adamantan denkbar, um die Stabilität des Ankers zu erhöhen, wobei die Wechselwirkungen der Viologen-Bausteine bei größerem Abstand (π -Wechselwirkungen) zu untersuchen wären.

Nachdem eine Darstellung bidentater Anker bzw. eines Tripods nicht möglich war, wurden andere Anker getestet, wobei sich der Carboxyl-basierte Viologen-Anker als am vielversprechendsten herausstellte. Es gelang, sowohl den C₃- als auch C₅-Anker zu synthetisieren und auf Gold, Kupfer und Titan abzuscheiden. Auch in diesem Fall zeigte sich eine geringe elektrochemische Stabilität. Eine mögliche Anwendung dieses Bausteins läge im Bereich des Korrosionsschutzes, insbesondere von Kupfer und Titan, da der Viologen-Baustein diese schützen könnte und zuerst in möglichen Redox-Reaktion mit der Umgebung abreagieren könnte.

- [149] I. Omae, *Application of the five-membered ring blue light-emitting iridium products of cyclometalation reactions as OLEDs*, *Coord. Chem. Rev.*, **310** (2016), S. 154 – 169.
- [150] P. Song, Z. Ma, J. Ma, L. Yang, J. Wie, Y. Zhao, M. Zhang, F. Yang, X. Wang, *Recent progress of miniature MEMS pressure sensors*, *Micromachines*, **11** (2020), S. 1 – 38.
- [151] P.-Y. Blanchard, G. T. Kenfack, E. Levillain, C. Gautier, *Self-assembled monolayers prepared from alkanethiols or dialkyl disulfides on Au, Evidence of influence of the anchoring group*, *Chem Select.*, **1** (2016), S. 3171 – 3174.
- [152] S. Faraji, E. Danesh, D. J. Tate, M. L. Turner, L. A. Majewski, *Cyanoethyl cellulose-based nanocomposite dielectric for low-voltage, solution-processed organic field-effect transistors (OFETs)*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **49** (2016), 185102.
- [153] Y. Seino, S. Inomata, H. Sasebe, Y.-J. Pu, J. Kido, *Organic light-emitting devices high performance green OLEDs using thermally activated delayed fluorescence with a power efficiency of over 100 lm W⁻¹*, *Adv. Mater.*, **28** (2016), S. 2651.
- [154] S. Solak, P. W. Blom, H. G. A. Wetzelaer, *Effect of non-ohmic contacts on the light-intensity dependence of the open-circuit voltage in organic solar cells*, *Appl. Phys. Lett.*, **109** (2016), 53302.
- [155] R. Cisneros, M. Beley, F. A. Lapicque, *A study of the impact of co-adsorbents on DSSC electron transfer processes: anti- π -stacking vs. shield effect*. *PCCP*, **18** (2016), S. 9645 – 9651.
- [156] K. Ozoemena, T. Nyokong, *Voltammetric characterization of the self-assembled monolayers (SAM) of octabutylthiophthalocyaninatoiran (II): a potential electrochemical sensor*, *Electrochim. Acta*, **47** (2002), S. 4035 – 4043.
- [157] T. Abu-Husein, S. Schuster, D. A. Egger, M. Kind, T. Santowski, A. Wiesner, R. Chiechi, E. Zojer, A. Terfort, M. Zharnikov, *The effects of embedded dipoles in aromatic self-assembled monolayers*, *Adv. Funct. Mater.*, **25** (2015), S. 3943 – 3957.
- [158] Z. Zhang, T. Wächter, M. Kind, S. Schuster, J. W. Bats, A. Nefedov, M. Zharnikov, A. Terfort, *Self-assembled monolayers of perfluoroanthracenylaminoalkane thiolates on gold as potential electron injection layers*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** (2016), S. 7308 – 7319.
- [159] H. L. Skriver, N. M. Rosengaard, *Surface energy and work function of element metals*, *Phys. Rev. B.*, **46** (1992), 7157 – 7168.
- [160] D. Gnatek, S. Schuster, J. Ossowski, M. Khan, J. Rysz, S. Krakert, A. Terfort, M. Zharnikov, P. Cyganik, *Odd-even effects in the structure and stability of azobenzene-substituted alkanethiolates on Au (111) and Ag (111) substrates*, *J. Phys. Chem. C.*, **119** (2015), S. 25929 – 25944.
- [161] K. Scheil, T. G. Gopakumar, J. Bahrenburg, F. Temps, R. J. Maurer, K. Reuter, R. Berndt, *Switching of an Azobenzene-tripod molecule on Ag (111)*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (2016), S. 2080 – 2084.
- [162] E. Sarailou, A. Gharavi, S. Javadpour, V. Shkunov, *Grating based electro-optic switch with azo nonlinear optical polymers*, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006), 171114.

- [163] C. Kahlfuss, E. Metay, M.-C. Duclos, M. Lemaire, A. Milet, E. Saint-Aman, C. Bucher, *Chemically and electrochemically triggered assembly of viologen radicals: Towards multiaddressable molecular switches*, *Chem.*, **21** (2015), S. 2090 – 2106.
- [164] B. Barroso-Fernandez, T. M. T. Lee-Alvarez, C. J. Seliskar, W. R. Heinemann, *Electrochemical behavior of methyl viologen at graphite electrodes modified with nafion sol gel composites*, *Anal. Chim. Acta*, **370** (1998), S. 221 – 230.
- [165] S. E. Stein, R. L. Brown, *π -Electron properties of large condensed polyaromatic hydrocarbons*, *JACS*, **109** (1987), S. 3721 – 3729.
- [166] C. R. Marris, S. N. Kompella, M. R. Miller, J. P. Incardona, F. Brette, J. C. Hancox, E. Sorhus, H. A. Shiels, *Polyaromatic hydrocarbons in pollution: a heart-breaking matter*, *J. Physiol.*, **598** (2020), S. 227 – 247.
- [167] J. W. Howard, T. Fazio, *Analytical methodology and reported findings of polycyclic aromatic hydrocarbons in food*, *J. A. O. A. C.*, **63** (1980), S. 1077 – 1104.
- [168] Z. Zelinkova, T. Wenzl, *The occurrence of the 16 EPA PAHs in food – A review*, *Polycycl. Aromat. Compd.*, **35** (2015), S. 248 – 284.
- [169] L. L. P. van Stee, J. Beens, R. J. J. Vreuls, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography with atomic emission detection and correlation with mass spectrometric detection: principles and application in petrochemical analysis*, *J. Chromatogr. A*, **1019** (2003), S. 89 – 99.
- [170] Z. Khan, J. Troquet, C. Vachelard, *Sample preparation and analytical techniques for determination of polyaromatic hydrocarbons in soils*, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **2** (2005), S. 275 – 286.
- [171] WHO, WHO guidelines for indoor air quality – selective pollutants, 2010.
- [172] M. Leidinger, M. Rieger, T. Sauerwald, C. Alepee, A. Schütze, *Integrated pre-concentrator gas sensor microsystem for ppb level benzene detection*, *Sens. Actuators B. Chem.*, **236** (2016), S. 988 – 996.
- [173] J.-H. Kim, H. W. Kim, S. S. Kim, *Ultra-sensitive benzene detection by a novel approach: Core-shell nanowires combined with Pd-functionalization*, *Sens. Actuators B. Chem.*, **239** (2017), S. 578 – 585.
- [174] Y. Shi, G. Wang, Q. Chen, J. Zheng, C. Xu, *Electrochromism and electrochromic devices of new extended viologen derivatives with various substituent benzene*, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, **208** (2020), 110443.
- [175] J. Palenzuela, A. Vinuales, I. Odriozola, G. Cabanero, H. J. Grande, V. Ruiz, *Flexible viologen electrochromic devices with low operational voltages using reduced graphene oxide electrodes*, *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, **6** (2014), S. 14562 – 14567.
- [176] C. DeBruiler, B. Hu, J. Moss, X. Liu, J. Luo, Y. Sun, T. L. Liu, *Designer two-electron storage viologen anolyte materials for neutral aqueous organic redox flow batteries*, *Chem.*, **3** (2017), S. 961 – 978.
- [177] B. Hu, Y. Tang, J. Luo, G. Grove, Y. Guo, T. L. Liu, *Improved radical stability of viologen anolytes in aqueous organic redox flow batteries*, *Chem. Commun*, **54** (2018), S. 6871 – 6874.
- [178] M.-S. Gong, M.-H. Lee, H.-W. Rhee, *Humidity sensor using cross-linked copolymer containing viologen moiety*, *Sens. Actuators B. Chem.*, **73** (2001), S. 185 – 191.

- [179] B. J. Brownlee, M. Bahari, J. N. Harb, J. C. Claussen, B. D. Iverson, *Electrochemical glucose sensors enhanced methyl viologen and vertically aligned carbon nanotube channels*, ACS Appl. Mater. Interfaces, **10** (2018), S. 28351 – 28360.
- [180] L. Michaelis, E. S. Hill, *The viologen indicators*, J. Gen. Physiol. **16** (1933), S. 859 – 873.
- [181] P. M. S. Monk, *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*, Wiley-VCH Weinheim, 1. Auflage, 1998.
- [182] C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Electrochemistry of the viologens*, Chem. Soc. Rev., **10** (1981), S. 49 – 82.
- [183] D. R. Rosseinsky, P. M. S. Monk, *Electrochromic Materials and Devices*, Wiley-VCH Weinheim, 1. Auflage, 2015.
- [184] P. K. Bhowmik, H. Han, I. N. Ndedelchev, J. J. Cebe, S.-W. Kang, S. Kumar, *Synthesis and characterization of ionic liquids: viologen bis {tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate} salts*, Liq. Cryst., **33** (2006), S. 891 – 906.
- [185] K. W. Shah, S.-X. Wang, D. X. Yun Soo, J. Xu, *Viologen-based electrochromic materials: From small molecules polymers and composites to their applications*, Polymers, **11** (2019), S. 1839 – 1864.
- [186] B. Hu, Y. Tang, J. Luo, G. Grove, Y. Guo, T. L. Lio, *Improved radical stability of viologen anolytes in aqueous organic redox flow batteries*, Chem. Comm., **54** (2018), S. 6871 – 6874.
- [187] A. Beneduci, G. Chidichimo, *The Influence of Oxygen Impurities on the Electrochromic Response of Viologen Based Plastic Films*, J. Phys. Chem. C, **118** (2014), S. 13484 – 13492.
- [188] D. R. Rosseinsky, R. J. Mortimer, *Electrochromic systems and the prospects for devices*, Adv. Mater., **13** (2001), S. 783 – 793.
- [189] D. Corr, U. Bach, D. Fay, M. Kinsella, C. McAtamney, F. Reilly, S. Rao, N. Stobie, *Coloured electrochromic “paper-quality” displays based on modified mesoporous electrodes*, Solid State Ion., **165** (2003), S. 315 – 321.
- [190] J.-H. Ryu, D.-O. Shin, K.-D. Suh, *Preparation of a reflective-type electrochromic device based on monodisperse, micrometer-size range polymeric microspheres and viologen pedants*, J. Polym. Sci. A. Polym. Chem., **43** (2005), S. 6562 – 6572.
- [191] AiF Antrag, RedoxVioBat – Entwicklung einer Redox-Flow-Batterie basierend auf Viologen-Derivaten und Peroxodisulfat, 2021
- [192] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. G. Robins, A. G. Fane, M. A. Green, *All-Vanadium-Redox Flow cell*, J. Electrochem. Soc., **133** (1986), S. 1057 – 1058.
- [193] C. Minke, T. Turek, *Materials, system designs and modelling approaches in techno-economic assessment of all-vanadium redox flow batteries – A review*, J. Power Sources, **376** (2018), S. 66 – 81.
- [194] T. Janoschka, N. Martin, U. Martin, C. Friebe, S. Morgenstern, H. Hiller, M. D. Hager & U. S. Schubert, *An aqueous, polymer-based redox-flow battery using non-corrosive, safe, and low-cost materials*, Nature, **527** (2015), S. 78 – 81.
- [195] T. Janoschka, N. Martin, M. D. Hager, U. S. Schubert, *An Aqueous Redox-Flow Battery with High Capacity and Power: The TEMPTMA/MV System*, Angew. Chem. Int. Ed., **15** (2016), S. 14427 – 14431.

- [196] T. Liu, X. Wie, Z. Nie, V. Sprenkle, W. Wang, *A Total Organic Aqueous Redox Flow Battery Employing a Low Cost and Sustainable Methyl Viologen Anolyte and 4-HO-TEMPO Catholyte*, *Adv. Energy Mater.*, **6** (2016), S. 1 – 8.
- [197] P. D. Hale, L. I. Boguslavsky, H. I. Karan, H. L. Lan, *Investigation of viologen derivatives as electron-transfer mediators in amperometric glucose sensors*, *Analyt. Chim. Acta*, **248** (1991), S. 155 – 161.
- [198] J.-M. Zen, C.-W. Lo, *A glucose sensor made of an enzymatic clay-modified electrode and methyl viologen mediator*, *Anal. Chem.*, **68** (1996), S. 2635 – 2640.
- [199] A. Ejigu, K. R. J. Lovelock, P. Licence, D. A. Walsh, *Iodide/triiodide electrochemistry in ionic liquids: Effect of viscosity on mass transport, voltammetry and scanning electrochemical microscopy*, *Electr. Chem. Acta*, **56** (2011), S. 10313 – 10320.
- [200] E. E. Engelman, D. H. Evans, *Investigation of the nature of electrodeposited neutral viologens formed by reduction of the dications*, *J. Electroanal. Chem.*, **349** (1993), S. 141 – 158.
- [201] A. D. Awtrey, R. E. Cornick, *The absorption spectra of I_2 , I_3^- , I^- , IO_3^- , $S_4O_6^{2-}$ and $S_2O_3^{2-}$. Heat of reaction $I_3^- = I_2 + I^-$* , *JACS*, **73** (1951), S. 1842 – 1843.
- [202] J. F. Stargardt, F. M. Hawkridge, *Computer decomposition of the ultraviolet-visible absorption spectrum of the methyl viologen cation radical and its dimer in solution*, *Anal. Chim. Acta*, **146** (1983), S. 1 – 8.
- [203] R. O. Lezna, S. A. Centeno, *Spectroelectrochemistry of Methyl Viologen/Iodide Solutions at Mercury Film Electrodes*, *Langmuir*, **12** (1996), S. 4905 – 4908.
- [204] M. Passon, A. Ruff, P. Schuler, *Redox behaviour of some asymmetrically substituted viologens and an alkyl bridged bis-viologen in non-aqueous solvents: a voltammetric and spectroscopic investigation*, *J. Solid State Electrochem.*, **19** (2015), S. 85 – 101.
- [205] A. J. Sushilikumar, *Self-assembled monolayers (SAMs) of carboxylic acids: an overview*, *Cent. Eur. J. Chem.*, **9** (2011), S. 369 – 378.
- [206] S. P. Pujuri, L. Scheres, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, *Covalent surface modification of oxide surfaces*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53** (2014), S. 6322 – 6356.
- [207] G. Hähner, R. Hofer, I. Klingenfuss, *Order and orientation in self-assembled long chain alkanephosphate monolayers adsorbed on metal oxide surfaces*, *Langmuir*, **17** (2001), S. 7047 – 7052.
- [208] E. L. Smith, *Characterization of self-assembled carboxylate monolayers and multilayers at copper and silver*, Dissertation, Iowa, 1992
- [209] Y. Paz, *Self-assembled monolayers and titanium dioxide_ From surface patterning to potential applications*, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2** (2011), S. 845 – 861.
- [210] Y.-T. Tao, *Structural comparison of self-assembled monolayers of n-alkanoic acids on the surfaces silver, copper and aluminum*, *JACS*, **115** (1993), S. 4350 – 4358.
- [211] M. H. Schoenfisch, J. E. Pemberton, *Air stability of alkanethiol self-assembled monolayers on silver and gold surfaces*, *JACS*, **120** (1998), S. 4502 – 4513.

[212] C. A. Widrig, C. Chung, M. D. Porter: *The electrochemical desorption of n-alkanethiol monolayers from polycrystalline Au and Ag electrodes*, J. Electroanal. Chem., **310** (1991), S. 335 – 359.

[213] R. F. Carvalhal, R. Sanches Freire, L. T. Kubota: *Polycrystalline Gold Electrodes: A Comparative Study of Pretreatment Procedures Used for Cleaning and Thiol Self-Assembly Monolayer Formation*, Electroanalysis, **17** (2005), Nr. 14, S. 1251 – 1259.

4 Einfache elektrochemische Methode zur Bestimmung von Chlorit in wässrigen und nicht-wässrigen Systemen

4.1 Projektmotivation

In den letzten beiden Dekaden des 21. Jahrhunderts hat die Zahl an lokalen Epidemien [214,215,216] und die Entwicklung resistenter Keime [217] massiv zugenommen. Parallel dazu wurden die Produktion neuartiger Desinfektionsmittel und die Ausarbeitung neuer Reinigungs- und Hygienekonzepte vorangetrieben [218]. Den größten Anwendungsbereich liefern die Chlor-basierten Desinfektionsmittel (vgl. Abb. 40), in Form von reinem Chlor (Cl_2), Hypochlorit und Chlordioxid (ClO_2) [219]. Daneben werden in der Industrie hauptsächlich quartäre Ammoniumverbindungen [220], Desinfektionsmittel auf Basis von Oxidationsmitteln [221], sowie Alkohol- und Chlorhexidin-basierte Lösungen [222] zur Reinigung von Abwässern und Oberflächen verwendet.

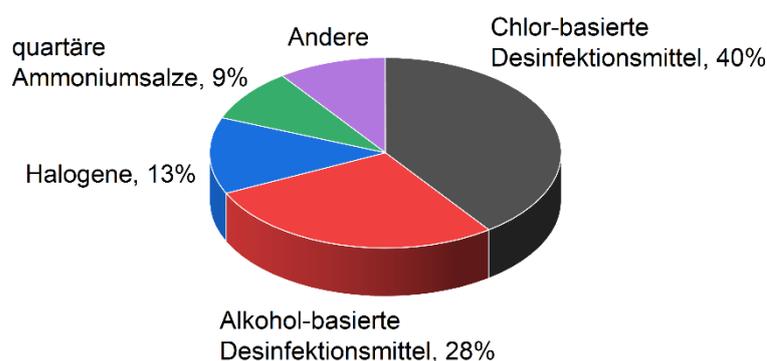


Abb. 40 – Statistik zur weltweiten Verwendung verschiedener Desinfektionsmittel im Jahr 2019, angelehnt an [223]. Die Halogene umfassen in diesem Fall kein Chlor oder Chloroxospezies.

Insbesondere die Chlor-basierten Desinfektionsmittel sind äußerst potent (bakterientötend) um Krankheiten durch ihren bakteriziden Effekt nachhaltig zu verhindern und Flächen langfristig keimfrei zu halten [223]. Dabei können jedoch bei der Lagerung bzw. Anwendung insbesondere im Bereich der Trinkwasser- und Abwasserdesinfektion unerwünschte Nebenprodukte (*disinfection-by-products*, *DBP*) entstehen, welche strikt überwacht werden müssen [224,225]. Eines dieser DBPs ist Chlorit (ClO_2^-), welches hochtoxisch für das menschliche Nervensystem, krebserregend für viele Tierarten und zudem stark umweltgefährdend ist [226,227]. Die WHO legte auf Grundlage dieser

Eigenschaften den Grenzwert für Chlorit in wässrigen Umgebungen auf 0.7 mg L^{-1} fest [228].

Daneben wird Chlorit auch in der Industrie als Oxidationsmittel in der organischen Synthese von allylischen und benzyllischen CH_2 -Gruppen [229], Abietanen [230], Aldehyden [231], Piperazinen und Morpholinen [232] verwendet. Diese Moleküle finden häufig Anwendung in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie, weswegen es notwendig ist, auch Spuren von Chlorit in den Endprodukten nachweisbar zu machen. Zudem werden Produkte mittels unterschiedlicher Chlorierungsreaktionen in organischen Medien umgesetzt. Dabei können z. B. durch Sauerstoff Spuren von Chlorit entstehen, welche aufgrund der organischen Umgebung bisher nicht mit klassischen Methoden wie z. B. Ionenchromatographie nachgewiesen werden können.

Im Rahmen des Projekts sollte eine einfache und schnelle elektrochemische Methode zur Detektion von Chlorit in wässrigen und organischen Systemen, unter Einhaltung der gängigen Grenzwerte der WHO, entwickelt werden. Darüber hinaus sollte die Methode robust gegen die gängigen Standardanionen und die weiteren Chloroxospezies sein, um somit ein breites Probenspektrum abdecken zu können.

4.1.1 Desinfektionsmittel

In vielen Wirtschaftszweigen spielen unterschiedliche Desinfektionsmethoden eine entscheidende Rolle, um der Kolonialisierung durch Keime Einhalt zu gebieten. Zu den Methoden zählen dabei die Desinfektion mittels UV-Strahlung, die Verwendung von Ozon, der Einsatz von Halogen-basierten Systemen, sowie Alkohol-basierte Desinfektionsmittel, welche u. A. bei SARS-COV-2 zum Einsatz kamen [216, 233]. Insbesondere die Desinfektion mittels UV-Strahlung ist schon seit dem 19. Jahrhundert bekannt und wird in den europäischen Ländern hauptsächlich zur Abwasserreinigung oder Oberflächendesinfektion eingesetzt. Der desinfizierende Effekt beruht dabei darauf, dass die Bakterien nachhaltig reproduktionstoxisch geschädigt werden. Die Schädigung des Systems findet dabei, nicht wie bisher angenommen, im Bereich der Zellmembran oder ATP-Synthase statt, sondern greift direkt an der DNA bzw. RNA an und sorgt für Basenpaaraufspaltung bzw. Bildung von Dimeren [234,235]. Ein großer Vorteil bei der Verwendung dieser Methode liegt im Vergleich zu anderen, z.B. der Chlorierung, darin

begründet, dass durch den Einsatz von UV-Strahlung nicht der pH-Wert des zu reinigenden Systems beeinflusst wird.

Ozon (O_3) wird häufig in der Abwasseraufbereitung, zur Reinigung von Oberflächen und als Oxidationsmittel in der organischen Synthese verwendet. Der Wirkmechanismus des Ozons zur Desinfektion besteht darin, dass in einem ersten Schritt die Zellmembran des Mikroorganismus durchdrungen bzw. zerstört wird. Im zweiten Schritt greift das Ozon verschiedene Typen von Proteinen bzw. Aminosäuren an, wodurch die ATP-Synthase eingeschränkt wird; zudem wirkt es stark erbgutverändernd. Eine Kombination dieser Faktoren führt zum Absterben des Mikroorganismus und damit zur Reinigung (Desinfektion) des Systems [236]. Der größte Vorteil dieser Methode liegt darin, dass Ozon eine schnelle und langanhaltende Wirkung garantiert und auf ein breites Spektrum von Mikroorganismen anwendbar ist [237,238]. Ozon selbst wirkt jedoch stark korrosiv, ist krebserregend und erbgutverändernd und nur mittels aufwendiger Methoden aus dem jeweiligen Medium zu entfernen [239]. Zudem kann Ozon im Rahmen des Reinigungsprozesses andere Moleküle und Ionen durch sein hohes Oxidationspotential zu z.B. krebserregenden Stoffen (Bromid zu Bromat) oxidieren, was den Einsatz insbesondere im europäischen Raum durch strenge Grenzwerte ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ für Bromat) stark einschränkt [240].

Durch die pandemische Situation rund um SARS-COV-2 haben auch die Alkohol-basierten Desinfektionsmittel insbesondere im klinischen Umfeld und im Alltag in den letzten zwei Jahren wieder enorm an Bedeutung gewonnen. Der Hauptbestandteil dieser Desinfektionsmittel ist Propanol, welches durch unterschiedliche Angriffspunkte gegenüber Bakterien und Viren wirkt, wobei beide Mechanismen nicht genau bekannt sind [241]. Studien zeigten, dass durch die Einwirkung des Alkohols auf Bakterien die Zellmembran nachhaltig geschädigt und die Proteinbiosynthese negativ beeinflusst wird [242]. Bei einigen Bakterienstämmen kam es sogar zur vollständigen Proteindegeneration. Im Falle von viralen Strukturen greift der Alkohol direkt in den Biosyntheszyklus und den Wachstumskreislauf des Virus ein und zerstört diesen nachhaltig. Zusätzlich verändert es die äußere Struktur der Viren, sodass diese leichter von Oberflächen, insbesondere Glas und Metall, zu entfernen sind [243]. Bei den Halogen-basierten Desinfektionsmitteln spielen vor allem die iodhaltigen und Chlor-basierten Desinfektionsmittel eine große Rolle bei der Reinigung von Oberflächen und im Bereich des öffentlichen Lebens (Schwimmbäder, Poolsysteme, Wundreinigung).

4.1.2 Chlor-basierte Desinfektionsmittel

Beim Einsatz chlorhaltiger Desinfektionsmethoden unterscheidet man die Verwendung von Chlordioxid (ClO_2), welches hauptsächlich im Bereich der Wasseraufbereitung verwendet wird und Chlor bzw. Hypochlorit (Cl_2 , HClO , ClO^-), welches ein deutlich breiteres Anwendungsspektrum insbesondere im Bereich der Oberflächendesinfektion und Reinigung besitzt [244]. ClO_2 liegt in der Regel als Gas vor und ist in hohen Konzentrationen äußerst instabil: Ab 10 Vol%-Anteil kann es explosionsartig in Chlor und Sauerstoff zerfallen. Aus diesem Grund wird Chlordioxid meist frisch und vor Ort mit Hilfe des Chlor-Chlorit-Verfahrens (4.1.1) oder des Salzsäure-Chlor-Verfahrens (4.1.2) hergestellt [245].



Neueste Studien zeigen, dass Chlordioxid durch seine Struktur die semipermeable Zellmembran durchdringen bzw. zerstören kann.

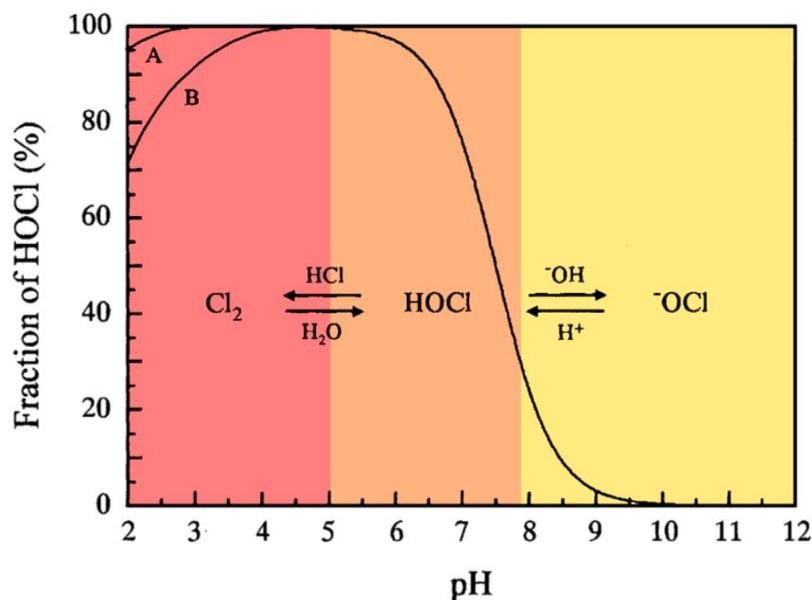
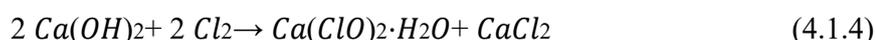
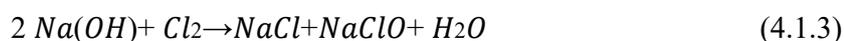


Abb. 41 – Anteil des Hypochlorit-Gehaltes (HOCl) als Funktion des pH-Wertes. Die Kurve wurde auf Grundlage des pK_A -Wertes (7.5) von HOCl erstellt. Kurve A in Gegenwart von $100 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaCl}$, Kurve B ohne Zugabe von NaCl . Entnommen und nachträglich modifiziert aus [249].

Innerhalb der Zelle greift Chlordioxid vor allem β -D-Galacto-Oxidase und unterschiedliche Proteine an, was den Glucose-Oxidase-Zyklus nachhaltig beeinflusst und schließlich zum Zelltod führen kann [246]. Chlordioxid besitzt den großen Vorteil, dass es im Rahmen des Reinigungsprozesses nur in sehr geringem Maße Trihalomethane und halogenierte Essigsäureverbindungen bildet. Auch kommt es, bedingt durch den stabilen pH-Wert während der Reinigung, zu keinerlei Bildung von Chloraminen bzw. Nitrosaminen [247]. Jedoch weist die Methode auch zahlreiche Nachteile auf: So ist der Transport des ClO_2 teuer und aufwendig, auch können während des Oxidationsprozesses zahlreiche Nebenprodukte wie Chlorit (ClO_2^-), Chlorat (ClO_3^-), Perchlorat (ClO_4^-) und weitere so genannte *reactive-oxygen-species (ROS)* entstehen, welche im Verdacht stehen Krebs und Alzheimer zu fördern [248].

Eine Alternative zur Verwendung von Chlordioxid liefern chlorhaltige Lösungen, wie sie in der Abwasser-, Pool- und Oberflächenreinigung verwendet werden. Die Herstellung solcher Lösungen erfolgt meist über das sog. Chlorungsverfahren (4.1.3) (4.1.4), bei welchem neben reinem Chlorgas (Cl_2), vor allem Natriumhypochlorit zum Einsatz kommt.



In wässrigen Systemen bildet Chlor bzw. Hypochlorit unmittelbar die hypochlorige Säure (HClO) und je nach pH-Wert das Hypochlorit-Anion (OCl^-). Diese drei Spezies stehen in einem Gleichgewicht zueinander, sodass Chlor-basierte Desinfektionsmittel meist zusätzliche Stabilisierung durch ein Puffersystem benötigen. Die Spezies lassen sich innerhalb des Gleichgewichts klaren pH-Bereichen zuordnen. So liegt Chlor lediglich im pH Bereich unterhalb von 5 vor (vgl. Abb. 41 roter Bereich). In dieser Form kann es die maximale bakterizide Wirkung entfalten, gleichzeitig ist Chlor stark flüchtig, sodass die Wirksamkeit des Desinfektionsmittels über die Zeit stark nachlässt [249].

Im Bereich zwischen 5 und 7.9 liegt hauptsächlich die hypochlorige Säure im wässrigen Medium vor (vgl. Abb. 41 oranger Bereich), welche zum einen eine deutlich geringere bakterizide Wirkung als das reine Chlor aufweist und zum anderen nicht dauerhaft stabil in reinen wässrigen Medien ist. Ab einem pH-Wert von 7.9 (vgl. Abb. 41 gelber Bereich) liegt

lediglich OCl^- in Lösung vor. Auf Grund der Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls kann dieses nicht die Lipid-Doppelschicht von Bakterien durchdringen, weswegen es im Vergleich zu den übrigen Spezies eine deutlich geringere bakterizide Wirkung aufweist. Im Gegensatz dazu kann HOCl die Doppelschicht durchdringen und das innere der Zellstrukturen nachhaltig schädigen. So kann HOCl die oxidative Phosphorylierungsreaktion unterbrechen und somit die ATP-Bildung stark einschränken; zudem können Chlorierungsreaktionen an verschiedenen Bausteinen der DNA stattfinden, was über einen längeren Zeitraum zur Apoptose führt [248]. Ein großer Vorteil in der Verwendung dieser Chlorspezies liegt darin begründet, dass diese äußerst gut untersucht und kostengünstig sind. Auch das Wirkungsspektrum, sowie die Desinfektionswirkung sind in diesem Zusammenhang positiv hervorzuheben [250]. Jedoch hat die Verwendung Chlor-basierter Desinfektionsmittel auch einige Nachteile. So können anorganische und organische Verbindungen direkt mit dem Chlor reagieren, was zu einer Chlorzehrung und damit einhergehend einem Verlust der Desinfektionswirkung führt. Durch diese Reaktionen kann es zur Bildung schädlicher Desinfektionsnebenprodukte (z.B. Chloramine) kommen, welche aufwendig durch spezielle Filter aus dem System entfernt werden müssen [251]. Mittlerweile hat sich zudem eine gewisse Toleranz, bis hin zur Resistenz, gegen Chlor bei einigen Bakterienstämmen (*chlorine-resistant bacteria*, *CBR*) entwickelt, sodass die eingesetzte Chlormenge nicht mehr ausreicht, um die Organismen zu schädigen bzw. abzutöten [249, 252], weswegen es notwendig ist, bestehende Desinfektionsmittel weiterzuentwickeln bzw. neue Reinigungsarten zu erforschen.

4.1.3 Ionische Flüssigkeiten

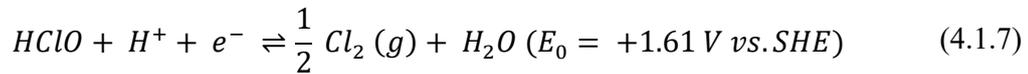
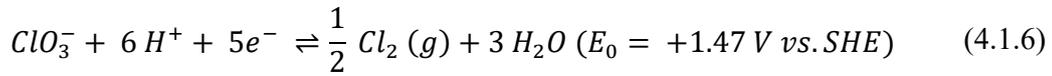
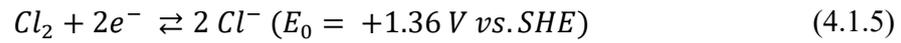
In Zeiten, in denen Ressourcenschonung und Recycling von Chemikalien eine größere Rolle im Alltag und in der Industrie spielen, ist die Verwendung von sog. *green chemicals* von immer größerer Bedeutung. Zu dieser Klasse zählen unter anderem die ionischen Flüssigkeiten (*room temperature ionic liquids* (RTILs)), welche als ionische Verbindungen unterhalb von $100\text{ }^\circ\text{C}$ im flüssigen Aggregatzustand vorliegen und in den meisten Fällen vollständig recyclebar sind [253]. Die Entwicklung der ionischen Flüssigkeiten gehen auf die Arbeiten von *Walden et al.* zurück, die in den frühen 1920ern $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3][\text{NO}_3]$ synthetisierten, welches sich durch einen besonders niedrigen Schmelzpunkt ($12\text{ }^\circ\text{C}$) auszeichnete [254]. Diese besondere Eigenschaft der ionischen Flüssigkeiten hängt sowohl von der Gitterenergie des gebildeten Ionenkristalls ab als auch von der Wahl komplexer

Kationen mit herkömmlichen Anionen (wie z.B. NTf_2^- , Bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imid), welche bedingt durch ihre Komplexität keine ideale Kugelpackung bilden, was zu einer Absenkung des Schmelzpunktes führen kann [253]. Ein häufiges Anwendungsgebiet für ionische Flüssigkeiten (z.B. als Leitsalze) bietet dabei die Elektrochemie, da diese Salze eine hohe Variabilität bezüglich der Leitfähigkeit besitzen und sich durch ihren Einsatz als reine ionische Flüssigkeiten oder in Kombination mit Lösungsmitteln deutlich von herkömmlichen Leitsalzen wie 29.4% KOH ($\sigma = 540 \text{ mS cm}^{-1}$) und $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Et}_4\text{NBF}_4$ in Acetonitril ($\sigma = 60 \text{ mS cm}^{-1}$) unterscheiden [255]. Die Leitfähigkeit der Lösung lässt sich durch die Konzentration der gewählten Salzkombination (Wahl der Anionen und Kationen) im Vergleich zu herkömmlichen Leitsalzen sehr genau einstellen, was einen weiteren großen Vorteil darstellt. Darüber hinaus zeigen die meisten ILs eine hohe Stabilität, besonders gegen Chlor und Chloroxospezies [256], und sind mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Elektroden u. a. Gold [257], Platin, Wolfram, GC und Graphit [258], kombinierbar. Durch den Einsatz ionischer Flüssigkeiten können Potentialfenster zwischen -2.0 V bis $+6.0 \text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+) erreicht werden, was insbesondere bei der Untersuchung von Redox-Prozessen oder HOMO-LUMO-Messungen von großem Vorteil ist [255]. Im Rahmen dieses Projektes wurde hauptsächlich auf Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid-basierte ionische Flüssigkeiten zurückgegriffen, da diese sowohl in wässrigen als auch organischen Lösungsmitteln ein breites Potentialfenster besitzen [259] und zudem bereits in der Industrie Anwendung im Bereich der Batterieentwicklung finden. [260,261].

4.2 Elektrochemie der Chloroxospezies in wässrigen und nicht-wässrigen Umgebungen

4.2.1 Literaturbekannte Elektrodenreaktionen

In der Literatur ist die Elektrochemie der Chloroxospezies in reinen, wässrigen Systemen gut untersucht [262]. Chlor wird dabei in der Industrie durch Oxidation von Chlorid im Rahmen der Chloralkali-Elektrolyse gewonnen (4.1.5). Elementares Chlor kann durch die Wahl des entsprechenden Elektrodenmaterials und eines geeigneten Potentials entweder zum Chlorat-Anion (4.1.6) oder zu Hypochlorit (4.1.7) umgesetzt werden, wobei letzteres in der Industrie vor allem über die Elektrolyse von NaCl-Lösungen für den Desinfektionsmittel-Sektor generiert wird.



Um die einzelnen Redox-Prozesse genau zu untersuchen, ist die Wahl der Arbeitselektrode, des Potentialfensters, sowie der Lösungsmittel/Leitsalz-Kombination entscheidend, um eindeutige Prozesse an der Elektrodenoberfläche, bzw. innerhalb des Systems identifizieren zu können. Nachfolgend sind die wichtigsten, literaturbekanntesten Redox-Prozesse aufgeführt.

Tab. 11 – Literaturbekannte Redox-Reaktionen der Chloroxospezies. Potentiale vs. SHE [263].

Spezies	Reaktionsgleichung	Potential / V vs. SHE
ClO^-	$\text{HClO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.64
ClO_2	$\text{ClO}_3^- + 2 \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.15
ClO_2^-	$\text{ClO}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	+ 0.95
ClO_2^-	$\text{ClO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.21
ClO_3^-	$\text{ClO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.18

Im Rahmen des Projektes wurden die Redox-Reaktionen an Chlorid und den unterschiedlichen Chloroxospezies (Oxidationsstufe + 1, + 3, + 5, + 7 in OCl^- , ClO_2^- , ClO_3^- und ClO_4^-) an drei unterschiedlichen Elektrodenmaterialien (Pt, GC, BDD) untersucht; auf die Charakterisierung an Gold wurde dabei verzichtet, da aus der Literatur die Bildung von Chlorido-Gold-Komplexen bekannt war [264]. Als Elektrolyt wurde auf 0.1 mol L^{-1} Na_2SO_4 zurückgegriffen, da dieses bereits in der Vergangenheit erfolgreich zur Untersuchung dieser Spezies verwendet wurde [265,266]. In den Arbeiten von Sinkaset et

al. [265] und Gordon et al. [266] konnten an Pt keine eindeutigen Signale für die Chloroxo-Anionen identifiziert werden, was im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden konnte. Für Chlorid, Hypochlorit, Chlorat und Perchlorat konnten schwache, breite Oxidationssignale ohne erkennbares Reduktionssignal erhalten werden [vgl. Abb. 42 linke Spalte].

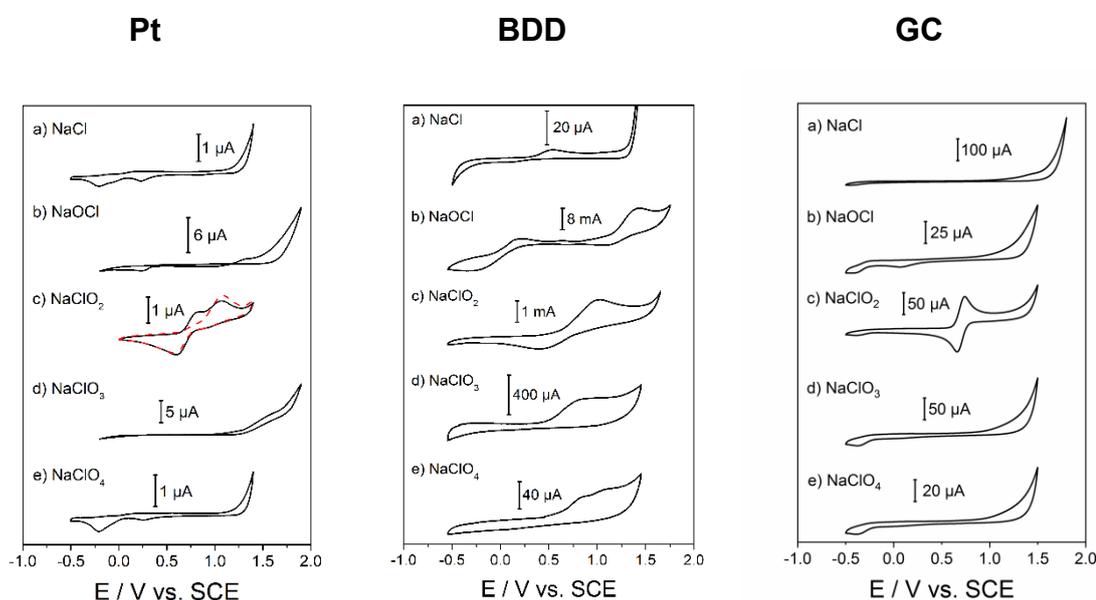


Abb. 42 – Cyclovoltammogramme von Chlorid und den übrigen Chloroxo-Anionen in 100 mmol L⁻¹ wässriger Na₂SO₄ an Pt (links), BDD (Mitte) und GC (rechts) als Arbeitselektrode, CE: Pt, RE: SCE, 10 mmol L⁻¹. Analyten-Konzentration $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, es wird jeweils der dritte Zyklus gezeigt (schwarz). Für ClO₂⁻ an Pt wurde zudem der erste Zyklus (rote Linie) gezeigt, um den Shift während der Messungen zu verdeutlichen.

Lediglich Chlorit zeigte ein quasi-reversibles Signal, welches sich jedoch über die Anzahl der Messungen zu positiven Potentialen verschob und zudem an Intensität abnahm (vgl. Abb. 42 linke Spalte c).

Bei Untersuchungen an BDD konnte ein quasi-reversibles Signal bei 0.96 vs. SHE für Chlorit identifiziert werden; bei diesem Redox-Ereignis handelt es sich um die Umsetzung von Chlorit zu Chlordioxid (Abb. 42 Mitte c) [265]. Zudem wurde die Oxidation von Hypochlorit zu Chlorit bei 1.67 V vs. SHE beobachtet (Abb. 42 Mitte b); für eine mögliche Methodenentwicklung zur Identifikation von Hypochlorit wurde eine Konzentrationsreihe gestartet. Es konnte jedoch keine Korrelation zwischen der Konzentration und Peakfläche festgestellt werden; zudem zeigte der Randles-Sevcik-Plot einen niedrigen Korrelationskoeffizienten ($R^2 = 0.852$) und die Signale shiftet zwischen den einzelnen Messreihen, weswegen auf eine weitere Methodenentwicklung verzichtet wurde. Für die Charakterisierung der Chloroxospezies an GC konnte ein klares Redox-Ereignis für die Oxidation von Chlorit zu Chlordioxid bei einem $E_{1/2} = 698 \text{ mV vs. SCE}$ (942 mV vs. SHE)

und einem Peaksplit $\Delta E_p = 77$ mV bei pH 9.5 (vgl. Tab. 12) ermittelt werden. Das Peakstromverhältnis ergab einen Wert von 0.93, was einen quasi-reversiblen Elektronenprozess vermuten ließ. Die Auftragung aus dem Randles-Sevcik-Graphen zeigte einen diffusionskontrollierten Prozess (vgl. Abb. 43 a). Über die Steigung der Geraden konnten die jeweiligen Diffusionskoeffizienten bestimmt werden.

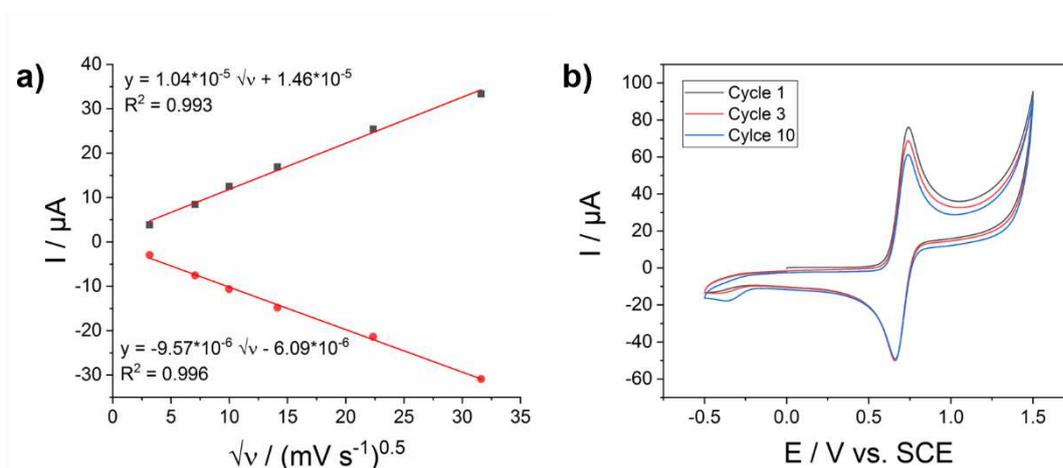


Abb. 43 – a) Randles-Sevcik-Plot: Peakhöhe vs. Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit. Bedingungen: 10 mmol L⁻¹ Chlorit in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄, WE: GC, CE: Pt, RE: SCE **b)** Signalstabilität (10 Zyklen) bei cyclovoltammetrischen Messungen von 1 mmol L⁻¹ Chlorit in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄/H₂O an GC, CE: Pt, RE: SCE, $v = 100$ mV s⁻¹.

Für beide Prozesse (Ox. bzw. Red.) konnten vergleichbare Werte ($D_{ox} = 1.10 \cdot 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $D_{red} = 9.6 \cdot 10^{-6}$ cm² s⁻¹) bei einem Korrelationskoeffizienten nahe 1 ($R^2 = 0.993$ und $R^2 = 0.996$) erhalten werden, was dafürspricht, dass beide Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen. Nichtsdestotrotz nahm das Signal mit steigender Anzahl der Zyklen über die Zeit deutlich ab (Abb. 43 b). Eine mögliche Erklärung könnte der Austritt von ClO₂ aus der Lösung oder die Weiterreaktion dieser Spezies zu Chlorat sein [267,268]. Zuletzt wurden die Chloroxospezies spektroelektrochemisch in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄-Lösung charakterisiert. Dabei konnte für Chlorid, Chlorat und Perchlorat keine spektroskopischen Umsetzungen der Spezies identifiziert werden. Dafür konnte die an BDD vermutete Umsetzung von Hypochlorit zu Chlorit mittels spektroskopischer Daten bestätigt werden. Im Falle des Chlorits konnte die Reaktion von Chlorit zu Chlordioxid eindeutig bestätigt werden (vgl. Abb. 44). Zu Beginn der Messung ist lediglich Chlorit in Lösung durch seine Absorptionsbande bei 260 nm zu erkennen [269]. Mit steigendem, positivem Potential bildet sich eine Bande bei 359 nm [269], welche als Chlordioxid-Bande zu identifizieren ist und bei einem Potential von ca. 824 mV vs. Ag/AgCl ihr Absorptionsmaximum erreichte. Anschließend erfolgt die Rückreaktion zu Chlorit, sodass bei ca. 600 mV

Chlordioxid vollständig zurückreagiert war. Da jedoch die ursprüngliche Signalintensität in den nachfolgenden Messungen sowohl im CV als auch im UV/VIS nicht erreicht werden konnte (nicht gezeigt), ist davon auszugehen, dass auch hier Chlordioxid aus der Lösung entweicht, was durch beobachtete Blasenbildung an der Arbeitselektrode als wahrscheinlich angesehen werden kann.

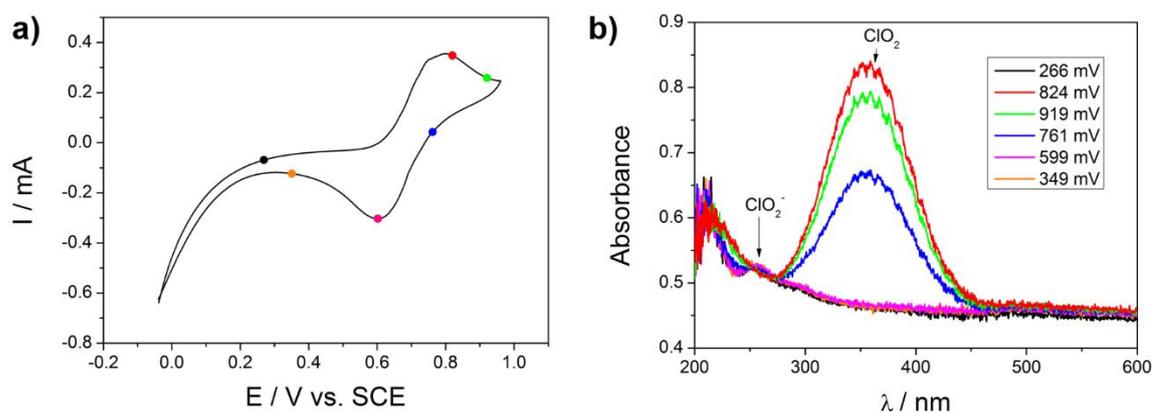


Abb. 44 – Spektroelektrochemische Messungen von 10 mmol L⁻¹ NaClO₂ in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ **a)** CV: WE: Au-Netz, CE: Pt-Stift, RE: Ag/AgCl 3 mol L⁻¹ KCl, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, zweiter Zyklus, **b)** UV/VIS Spektrum, welches parallel zum CV aufgenommen wurde, Integrationszeit: 32.000 μs , 10 Scans pro Spektrum, Wellenlängenbereich: 200 – 850 nm.

Durch die mangelnde Langzeitstabilität des Natriumsulfat-basierten Elektrolyten wurde im Folgenden auf ein NTf₂-basiertes Leitsalz zurückgegriffen, da dieses bereits erfolgreich in der Batterieentwicklung eingesetzt wurde und dort herausragende Langzeitstabilität während der Ladungszyklen zeigte [260].

Tab. 12 – Elektrochemische Basiskenngrößen für 10 mmol L⁻¹ NaClO₂ in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄/H₂O bzw. 0.01 mol L⁻¹ LiNTf₂/H₂O, WE: GC, CE: Pt, RE: SCE.

$\nu / \text{mV s}^{-1}$	Na _s SO ₄			LiNTf ₂		
	$E_{1/2} / \text{mV}$	$\Delta E_p / \text{mV}$	I_{pc}/I_{pa}	$E_{1/2} / \text{mV}$	$\Delta E_p / \text{mV}$	I_{pc}/I_{pa}
10	703	71	0.90	695	86	0.96
50	695	72	0.90	690	144	0.98
100	698	77	0.93	687	199	0.92
200	699	78	0.85	696	210	0.95
400	702	80	0.91	705	220	1.09
500	703	75	0.86	700	250	1.05
1000	710	75	0.93	715	285	1.12

Die ersten Messungen in LiNTf₂ an Pt und BDD ergaben, ähnlich wie im Natriumsulfat-basierten Elektrolyten, keine eindeutigen Redox-Signale für die untersuchten Chloroxo-Spezies, sodass diese für eine weitere Methodenentwicklung ungeeignet waren.

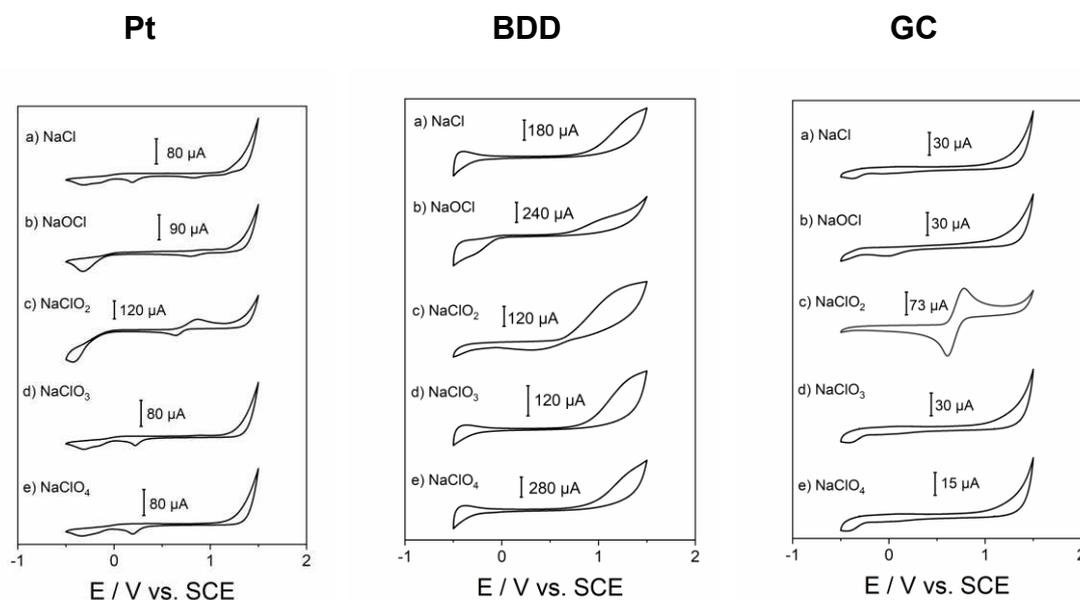


Abb. 45 – Cyclovoltammogramme von Chlorid und den Chloroxo-Anionen in 100 mmol L⁻¹ wässriger LiNTf₂-Lösung, an Pt (links), BDD (Mitte) und GC (rechts) als Arbeitselektrode, CE: Pt, RE: SCE, Analytenkonzentration: 10 mmol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, es wurde der jeweils dritte Zyklus gezeigt.

Ein eindeutiges Redox-Signal konnte lediglich für Chlorit an der GC-Elektrode erhalten werden. Dabei konnte ein $E_{1/2} = 687 \text{ mV vs. SCE}$ (931 mV vs. SCE) mit einem Peaksplit von $\Delta E_p = 199 \text{ mV}$ erhalten werden (vgl. Tab. 11 und Abb. 45 rechts); das Peakstromverhältnis von $I_{pc}/I_{pa} = 0.92$ spricht für einen quasi-reversiblen Elektronentransfer. Im Vergleich zum Natriumsulfat-basierten Elektrolyten fällt auf, dass insbesondere der Peaksplit von 199 mV vs. SCE deutlich breiter ausfällt, wohingegen das mittlere Peakpotential und das Peakstromverhältnis vergleichbar sind; dies kann damit zusammenhängen, dass der Lösungswiderstand durch die niedrigere Leitsalzkonzentration deutlich höher ausfällt oder es zu Inhibitionseffekten des Ladungsübertrages an der GC-Elektrode kommt. Mögliche Effekte sollten aus der Auftragung des Randles-Sevcik-Plots erkennbar sein. Die Auftragung beider Graphen ergab für beide Ereignisse ähnliche Steigungen bei exzellenten Korrelationskoeffizienten (Oxidation: Steigung: $8.38 \cdot 10^{-5} \mu\text{A s}^{1/2}/\text{mV}^{1/2}$, $R^2 = 0.989$; Reduktion: Steigung: $7.83 \cdot 10^{-5} \mu\text{A s}^{1/2}/\text{mV}^{1/2}$, $R^2 = 0.988$), was für einen diffusionskontrollierten Prozess mit ähnlichen Mobilitäten für beide Spezies spricht (vgl. Abb. 46). Dagegen sprechen die Tatsachen, dass sowohl das

I_{pc}/I_{pa} -Verhältnis als auch der Peaksplit mit steigender Vorschubgeschwindigkeit größer werden.

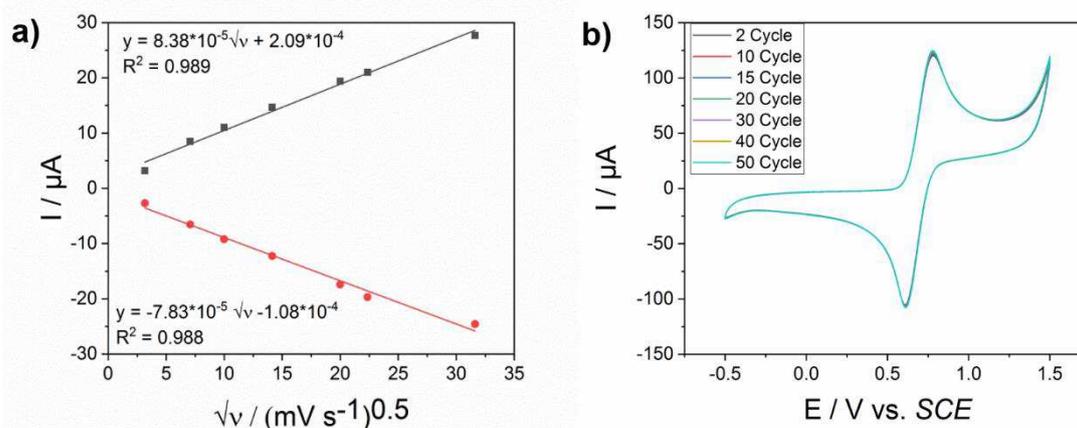


Abb. 46 – Randles-Sevcik-Plot: Peakhöhe vs. Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit. Bedingungen: 10 mmol L⁻¹ Chlorit in 0.1 mol L⁻¹ LiNTf₂, WE: GC, CE: Pt, RE: SCE **b)** Signalstabilität (50 Zyklen) bei cyclovoltammetrischen Messungen von 1 mmol L⁻¹ Chlorit in 0.1 mol L⁻¹ LiNTf₂/H₂O an GC, CE: Pt, RE: SCE, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Die Langzeitmessungen im NTf₂-basierten Elektrolyten ergaben eine hohe Stabilität über mindestens 50 Zyklen, sodass dieses System in Verbindung mit den übrigen Parametern für die nachfolgende Methodenentwicklung verwendet wurde.

4.2.2 Reaktionen in nicht-wässrigen Systemen

In wässriger Umgebung tritt Chlorit häufig als unerwünschtes Nebenprodukt im Rahmen der Desinfektionsmittelherstellung bzw. bei Reinigungsprozessen auf, wohingegen es als Reagenz in der organischen Synthese u.a. bei Oxidationsreaktion (z. B. Pinnick Reaktionen [270]) verwendet wird. Da diese Reaktionen häufig bei der Synthese von Pharmazeutika bzw. Konservierungsmitteln in der Lebensmittelindustrie zum Einsatz kommen [271], dürfen keinerlei Chlorit-Rückstände im Endprodukt verbleiben, sodass eine valide Analytik der Reaktionsprodukte unabdingbar ist. Neben Li[NTf₂] wurden weitere ionische Flüssigkeiten auf NTf₂-Basis und zum Vergleich [BmPyr][B(CN)₄] in Kombination mit organischen Lösungsmitteln (MeOH, MeCN) getestet. Hier sollte der Einfluss von Kation und Anion auf das Chlorit-Signal untersucht und das vielversprechendste Leitsalz identifiziert werden. Zunächst zeigte Li[NTf₂] bei der Untersuchung von Chlorit ein eindeutiges Redox-Signal bei einem $E_{1/2} = 400 \text{ mV vs. SCE}$. Jedoch wurde ein großer Peaksplit von $\Delta E_p = 344 \text{ mV}$ und ein Peakstromverhältnis von 0.66 festgestellt, d.h. der Prozess läuft nicht vollständig reversibel ab (vgl. Tab. 13). Im Vergleich dazu konnten in

MeCN keine stabilen Signale erhalten werden, weswegen alle nachfolgenden Messungen in MeOH durchgeführt wurden.

Tab. 13 – Elektrochemische Basiskenngrößen von 10 mmol L⁻¹ Chlorit in unterschiedlichen Elektrolyten in MeOH.

Elektrolyt	E_{1/2} mV vs. SCE	ΔE_p mV	I μA	I_{p,c}/I_{p,a} 1	R²
LiNTf ₂	400	344	149	0.66	0.977
[BmPyrr][NTf ₂]	470	292	155	0.79	0.998
[Bmim][NTf ₂]	424	293	151	0.69	0.976
[BmPyrr]B(CN) ₄	457	256	143	0.74	0.811

Für die Elektrolyten [Bmim][NTf₂] und [BmPyrr][B(CN)₄] konnten ähnliche Basiskenngrößen erhalten werden (vgl. Tab. 13). Jedoch konnte im Verlauf der Cyclovoltammogramme die deutliche Ausbildung von Nebensignalen bei gleichzeitiger Abnahme des Chlorit-Signals identifiziert werden (vgl. Abb. 47), sodass diese Elektrolyten für die Methodenentwicklung nicht in Frage kamen. Dies lässt darauf schließen, dass die gewählten Kationen Li⁺ bzw. [Bmim]⁺ das Chlorit-Anion im wässrigen nicht hinreichend stabilisieren, was sich zusätzlich in einem deutlichen Shift im E_{1/2} bei steigender Vorschubgeschwindigkeit des Li-basierten Elektrolyten zeigte (vgl. Tab. 14).

Tab. 14 - Elektrochemische Basiskenngrößen von 10 mmol L⁻¹ ClO₂⁻ in 0.01 mmol L⁻¹ LiNTf₂/MeOH bzw. [BmPyrr][NTf₂]/MeOH, WE: GC, CE: Pt, RE: SCE.

v / mV s⁻¹	LiNTf₂			[BmPyrr][NTf₂]		
	E_{1/2} / mV	ΔE_p / mV	I_{pc}/I_{pa}	E_{1/2} / mV	ΔE_p / mV	I_{pc}/I_{pa}
10	386	292	0.80	461	190	0.80
50	388	300	0.71	465	250	0.81
100	400	344	0.66	470	292	0.79
200	422	488	0.72	466	320	0.76
400	454	671	0.75	462	490	0.71
500	459	675	0.77	475	580	0.73
1000	465	850	0.72	463	690	0.70

Dagegen konnten vielversprechende Ergebnisse für [BmPyrr][NTf₂] erzielt werden. Bei einem E_{1/2} = 470 mV vs. SCE konnte, verglichen zu Li[NTf₂], ein deutlich kleinerer

Peaksplit von $\Delta E_p = 292$ mV bei höherem Peakstromverhältnis (0.79) und höherem Stromsignal erhalten werden. Für alle untersuchten ILs konnten niedrigere Peaksplits als für den Li^+ -basierten Elektrolyt in organischen Medien bestimmt werden, was mit den starken Polarisations-/Solvatationseffekten des Li^+ -Kations im Vergleich zu den weichen, organischen Kationen der Elektrolyten (*hard and soft acids and bases principle*, HSAB-Prinzip), welche weniger Diffusionseffekten unterliegen, zusammenhängen könnte [272]. Um diese Hypothese zu validieren, wurde eine Reihe unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeiten für $\text{Li}[\text{NTf}_2]/\text{MeOH}$ und $[\text{BmPyrr}][\text{NTf}_2]$ gemessen und miteinander verglichen (vgl. Tab. 14).

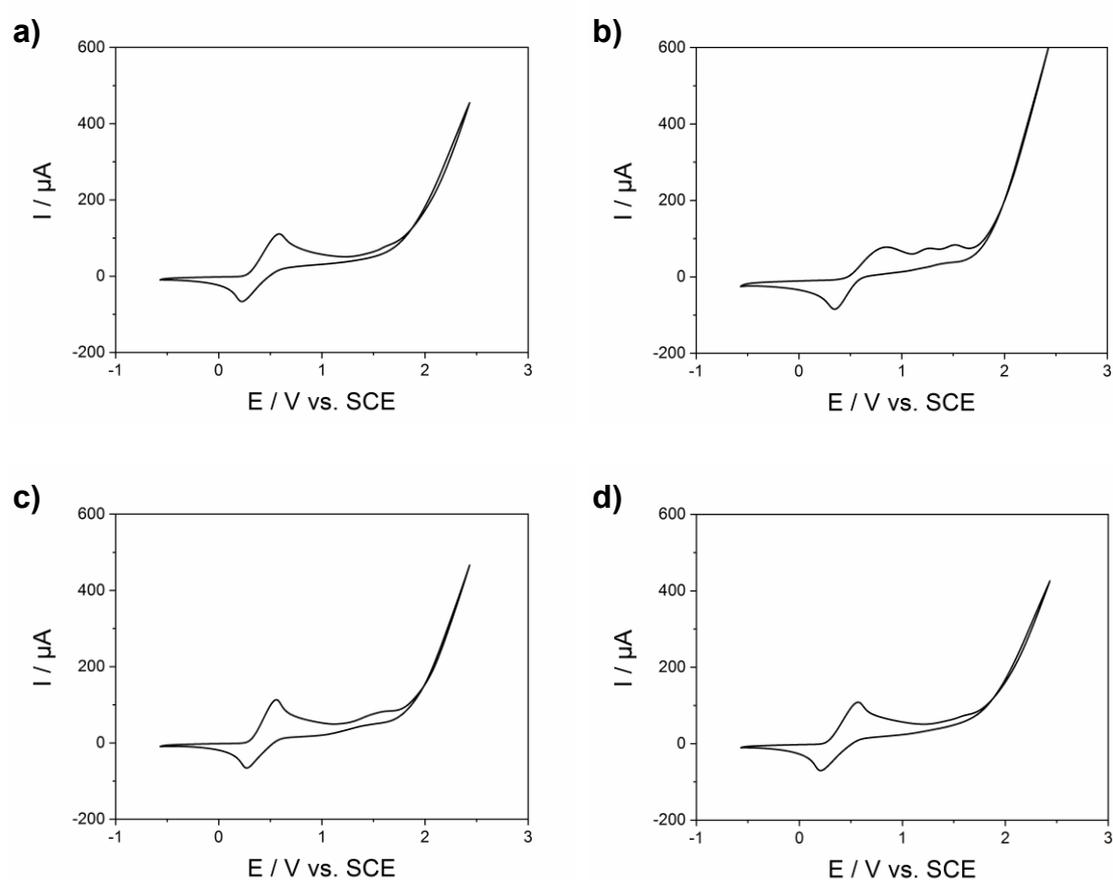


Abb. 47 – CVs von $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ ClO}_2^-$ in unterschiedlichen ILs in MeOH WE: GC, CE: Pt, RE: SCE, 100 mV s^{-1} , zehnter Zyklus a) $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Li}[\text{NTf}_2]$ b) $10 \text{ mmol L}^{-1} [\text{BmPyrr}][\text{B}(\text{CN})_4]$, c) $10 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Bmim}][\text{NTf}_2]$, d) $10 \text{ mmol L}^{-1} [\text{BmPyrr}][\text{NTf}_2]$.

Dabei konnte gezeigt werden, dass $[\text{BmPyrr}][\text{NTf}_2]$ auch bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten einen deutlich geringeren Peaksplit aufwies als das Li^+ -basierte System. Trotzdem konnte als geringster Peaksplit lediglich ein Wert von 190 mV bei 10 mV s^{-1} erreicht werden, was deutlich größer ist als der in der Literatur bekannte Wert

von 59 mV (vgl. Nernstgleichung, Elektrolyt Kupfersulfat [88]), welcher für eine Ein-Elektronen-Reaktion bekannt ist. Eine Ursache könnte im hohen Elektrolytwiderstand liegen oder durch eine Elektrolyt-bedingte Verringerung der Elektronentransferkinetik verursacht werden. Die Leitfähigkeit des Li[NTf₂]/MeOH-basierten Elektrolyten ist mit $4.5 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ sehr niedrig, was eine Erklärung für einen Peaksplit von $\Delta E_p = 292 \text{ mV}$ bei 10 mV s^{-1} liefern könnte. Im Vergleich dazu besitzt der wässrige Elektrolyt (Konzentration ebenfalls 10 mmol L^{-1}) mit $4.3 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ eine deutlich höhere Leitfähigkeit.

Im wässrigen Elektrolyt wird dabei bei gleicher Vorschubgeschwindigkeit lediglich ein Peaksplit von 86 mV erreicht, was den Einfluss des Elektrolyt-Widerstandes im organischen Lösungsmittel verdeutlicht. Dagegen spricht allerdings die Tatsache, dass der Peaksplit in allen organischen Systemen mit Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit steigt, was eher für einen gehinderten Elektronentransfer an der Elektrodenoberfläche sprechen könnte. Dies würde auch die Veränderung des Peakstromverhältnisses mit steigender Vorschubgeschwindigkeit erklären. Auch die Auswertung des Randles-Sevcik-Graphen spricht dafür, dass die Reduktion von ClO₂ kinetisch gehemmt abläuft ($m_{\text{RED}}: -6.77 \cdot 10^{-6} \mu\text{A s}^{1/2} \text{ v}^{1/2}$), da sich die Steigung im Plot deutlich von der des Oxidationsprozesses von ClO₂⁻ ($m_{\text{OX}}: 1.05 \cdot 10^{-5} \mu\text{A s}^{1/2} \text{ v}^{1/2}$) unterscheidet.

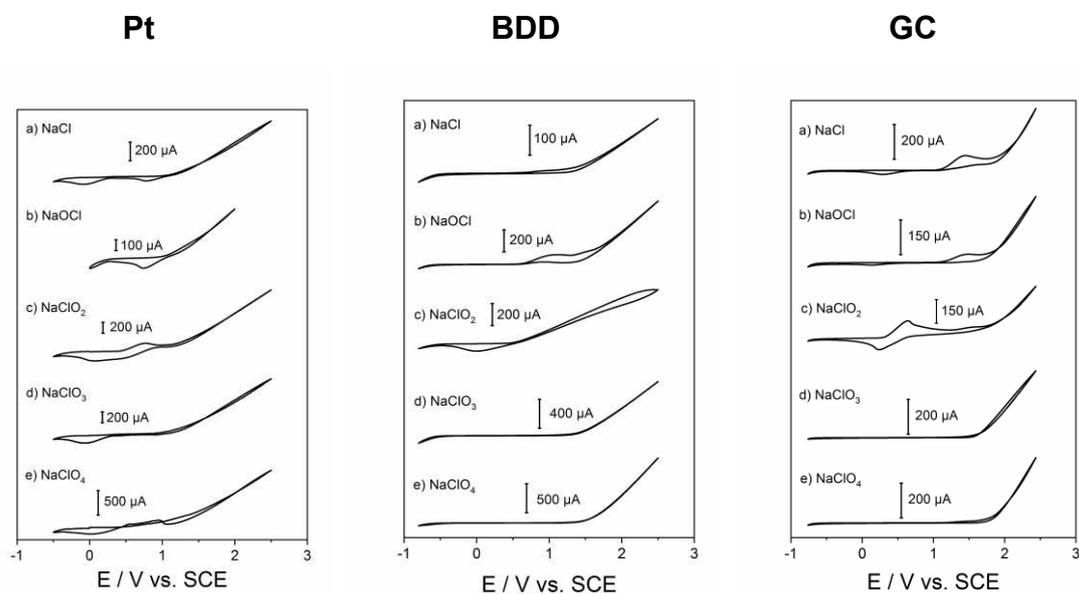


Abb. 48 – Cyclovoltammogramme von Chlorid und den Chloroxo-Anionen in 10 mmol L^{-1} [BmPyrr][NTf₂] in Methanol an Pt (links), BDD (Mitte) und GC (rechts) als Arbeitselektrode; CE: Pt, RE: SCE, 10 mmol L^{-1} Analytenkonzentration, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Es ist jeweils der dritte Zyklus gezeigt.

Somit kann das System im Organischen als quasi-reversibler, rein elektrochemisch ablaufender Prozess (Eq-Mechanismus) beschrieben werden, welcher sowohl Elektrolytwiderständen als auch einer gehemmtem Elektronentransferkinetik unterliegt. Weitere Untersuchungen mittels Impedanzspektroskopie ergaben im Rahmen des Projektes keine neuen Erkenntnisse, sodass weitere Experimente geplant werden müssten, um den Mechanismus in diesem System vollständig aufklären zu können. Aufgrund der besseren Löslichkeit in Methanol in Kombination mit dem geringsten Peaksplit von 100 mV s^{-1} und den höchsten Peakströmen, wurde im weiteren Verlauf des Projektes für die Methodenentwicklung im Organischen auf das Leitsalz $[\text{BmPyrr}][\text{NTf}_2]/\text{MeOH}$ zurückgegriffen. Genauso wie bei der Untersuchung des wässrigen Elektrolyten wurden auch in diesem Fall Chlorid und die weiteren Chloroxo-Anionen an unterschiedlichen Elektrodenmaterialien (Pt, BDD, GC) in $0.01 \text{ mol L}^{-1} [\text{BmPyrr}][\text{NTf}_2]/\text{MeOH}$ charakterisiert (vgl. Abb. 48). Die Anionen verhielten sich im organischen Elektrolyten ähnlich wie im wässrigen, lediglich an GC konnten reproduzierbare Signale erzeugt werden. Für Chlorid konnte ein Signal für die Oxidation zu Chlor bei ca. $+1.5 \text{ V vs. SCE}$ erhalten werden, was sich mit bekannten Literaturdaten deckt [256]. Passend zu diesem Ereignis konnte die Reduktion von Chlor bei $+0.3 \text{ vs. SCE}$ detektiert werden (vgl. Abb. 48 linke Spalte). Hier unterscheiden sich die Ergebnisse von denen in dem wässrigen Elektrolyten deutlich, da in diesem kein Reduktionssignal unterhalb von 50 mV s^{-1} festgestellt werden konnte, was dafürspricht, dass das Chlor entweder aus dem System entweicht oder mit dem Lösungsmittel reagiert.

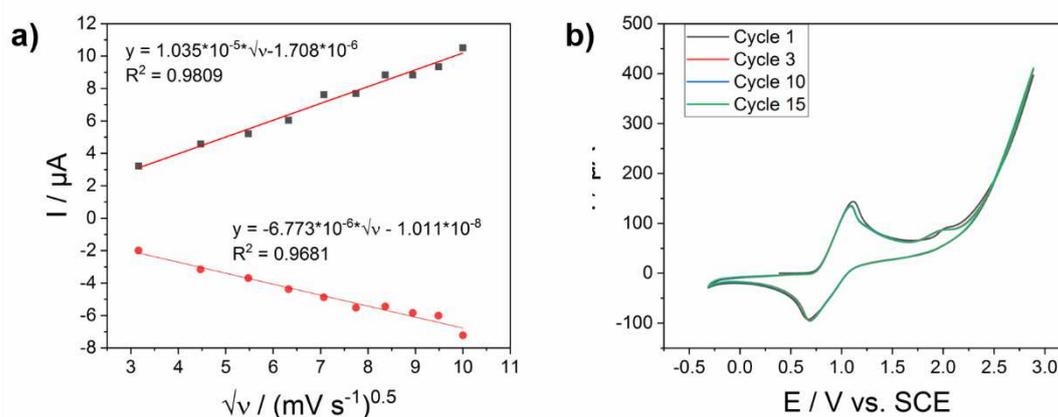


Abb. 49 – a) Randles-Sevcik-Plot von 10 mmol L^{-1} Chlorit in $10 \text{ mmol L}^{-1} [\text{BmPyrr}][\text{NTf}_2]/\text{MeOH}$, WE: GC, CE: Pt, RE: SCE, b) Signalstabilitätsmessungen (15 Zyklen) mittels CV von 1 mmol L^{-1} Chlorit in $1 [\text{BmPyrr}][\text{NTf}_2]/\text{MeOH}$, WE: GC, CE: Pt, RE: SCE, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Für Chlorit konnte in diesem Elektrolyten ein $E_{1/2} = 470$ mV vs. SCE bei einem Peaksplit von $\Delta E_p = 292$ mV und einem Peakstromverhältnis von $I_{pc}/I_{pa} = 0.79$ bestimmt werden. Auch die Langzeitmessungen über 15 Zyklen (vgl. Abb. 49 b) ergab stabile Signale im Vergleich zu den übrigen getesteten Elektrolyten. Für die Methodenentwicklung wurde aufgrund der hohen Langzeitstabilität in Verbindung mit den akzeptablen Basiskenngrößen [BmPyr][NTf₂]/MeOH verwendet.

4.2.3 Kinetische Messungen unter Verwendung einer rotierenden Scheibenelektrode

Zusätzlich zu den stationären, cyclovoltammetrischen Messungen wurden kinetische Messungen an einer rotierenden Scheibenelektrode (*rotating disc electrode*, RDE) zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D und der Geschwindigkeitskonstanten k_0 durchgeführt; dabei wurden insbesondere die Werte von D mit den erhaltenen, stationären Werten verglichen und in die Literatur eingeordnet. Die Messungen an Pt mittels rotierender Scheibenelektrode ergaben keine auswertbaren Grenzstromverläufe (kein identifizierbarer Wendepunkt, nicht gezeigt).

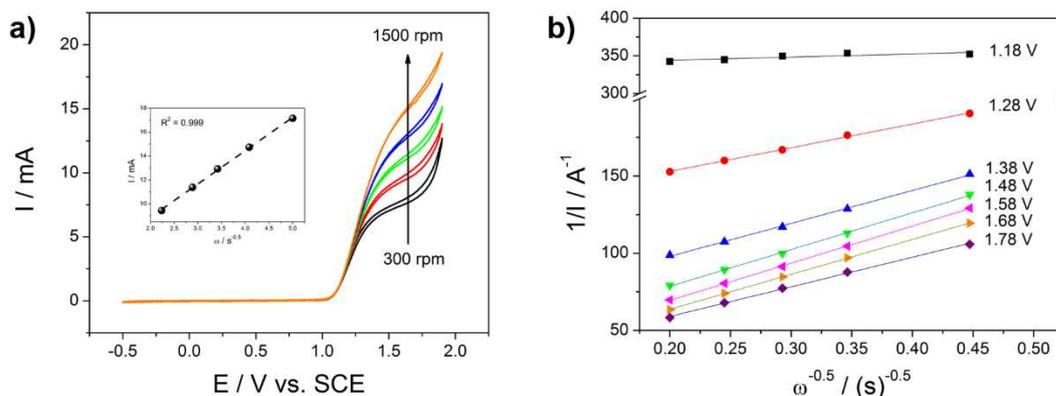


Abb. 50 - a) RDE-Experimente von Hypochlorit an BDD, CE: Pt, RE: SCE, 10 mmol L⁻¹ Analytkonzentration in 100 mmol L⁻¹ Na₂SO₄, 300 rpm (black), 500 rpm (rot), 700 rpm (gün), 1000 rpm (blau), 1500 rpm (orange), Inset: Grenzstrom vs. Wurzel der Rotationsgeschwindigkeit; **b)** Koutecky-Levich-Plot für die Bestimmung von k_0 von OCl⁻ an BDD Elektrode, Kurven vs. SCE, +1.18 V (black, ■), +1.28 V (rot, ●), +1.38 V (blau, ▲), +1.48 V (grün, ▼), +1.58 V (pink, ◀), +1.68 V (orange, ▶), +1.78 V (lila, ◆).

Für die Messungen von Hypochlorit an BDD konnte ein Wendepunkt innerhalb der Messreihe mit steigender Rotationsgeschwindigkeit festgestellt werden. Zusätzlich war ein

linearer Zusammenhang zwischen der Wurzel der Rotationsgeschwindigkeit und dem Grenzstrom erkennbar (vgl. Abb. 50 a), sodass eine Auswertung für D möglich war [273].

Die Ermittlung von k_0 erfolgte über den Y-Achsenabschnitt der Auftragung der inversen Grenzstromdichte $1/j$ gegen unterschiedliche Überpotentiale (vgl. Abb. 50 b) [274]. Alle Auswertungen für die Bestimmung von D und k_0 wurden auf die gleiche Art durchgeführt. Für den Diffusionskoeffizienten konnte an BDD ein Wert von $5.43 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und für k_0 ein Wert von $4.99 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ erhalten werden, was beides gut mit den aktuellen Literaturwerten in Einklang zu bringen ist [275,276]. Die Abweichungen sind durch die unterschiedlichen verwendeten Arbeitselektroden erklärbar. Somit war es erstmals möglich, die Elektronentransferkinetik von Hypochlorit an BDD zu charakterisieren (vgl. Tab. 15). In diesem Fall war jedoch ein direkter Vergleich mit GC nicht möglich, da keine stabilen Grenzstromsignale zur Auswertung erhalten werden konnten; auch bei den stationären Methoden war keine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten möglich. Für Chlorit war eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten sowohl für BDD als auch GC in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ möglich (vgl. Abb. 51). Dabei ergab sich für die Bor-dotierte Diamantelektrode für D ein Wert von $4.96 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und für GC $2.58 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Tab. 15 – Ergebnisse der kinetischen RDE-Messungen aus der jeweiligen Literatur im Vergleich zu den erhaltenen Ergebnissen. Bedingungen aus der Literatur: a) 10 mmol L^{-1} Hypochlorit an BDD in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ [277], b) $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ OCl}^-$ bei pH 11 Carbonat-Puffer an einer $20 \mu\text{m Pt}$ Elektrode [275], c) $1.7 \text{ mmol L}^{-1} \text{ OCl}^-$ in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $60 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ bei pH 9 an einer Au Elektrode [276], d) $5.2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ ClO}_2^-$ in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ an GC [278].

Elektrode	Hypochlorit		Chlorit	
	D / $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	k_0 / cm s^{-1}	D / $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	k_0 / cm s^{-1}
GC	-	-	2.58×10^{-5}	2.55×10^{-4}
BDD	5.43×10^{-5}	4.99×10^{-4}	4.96×10^{-5}	6.68×10^{-5}
Literatur	1.9×10^{-5} [275]	2.3×10^{-4} [276]	1.5×10^{-5} [277]	3.1×10^{-3} [278]

Der erhaltene Wert für GC an RDE war vergleichbar mit den zuvor ermittelten Diffusionskoeffizienten mittels CV ($D_{\text{ox}} = 1.10 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{red}} = 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) und auch im Bereich der Literaturdaten einzuordnen (vgl. Tab. 14). Anders stellte sich die

Situation bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_0 dar. Sowohl der Wert an BDD ($k_0 = 6.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$) als auch an GC ($k_0 = 2.55 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$) wich stark von literaturbekannten Daten ab (vgl. Tab 15). Dies könnte zum einen mit einer unterschiedlichen Porosität bzw. Oberflächenrauigkeit [278] (bzw. im Falle der BDD: Dotierungsgrad [279]) der verwendeten Elektroden im Vergleich zur Literatur erklärbar sein, zum anderen könnten Abweichungen in der Bestimmung der Überspannungen einen weiteren Ansatz für die deutlichen Unterschiede liefern. Zusätzlich zu den Messungen in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ wurden Messungen in $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Li}[\text{NTf}_2]$ durchgeführt, um die Kinetik in ionischen Flüssigkeiten mit der in herkömmlichen Elektrolyten zu vergleichen.

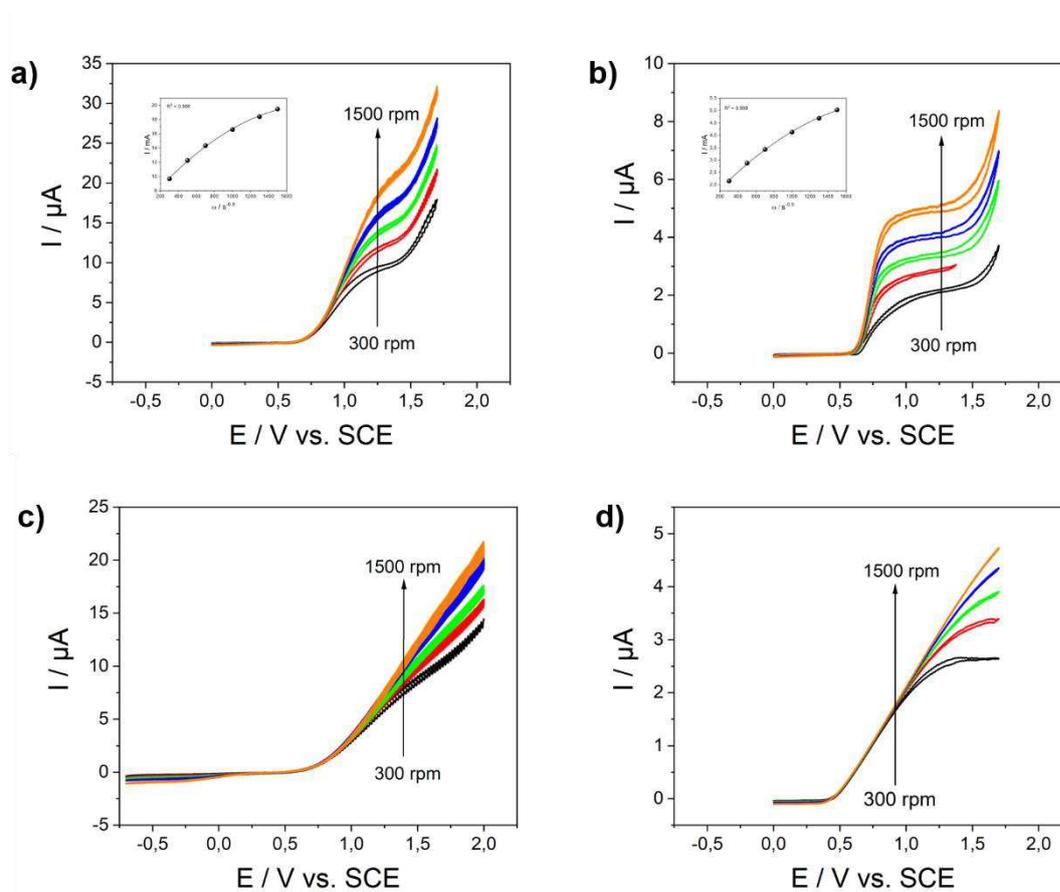


Abb. 51 - RDE-Experimente mit NaClO_2 an **a)** BDD in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, CE: Pt, RE: SCE, 10 mmol L^{-1} Analytkonzentration, **b)** GC in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, CE: Pt, RE: SCE, 10 mmol L^{-1} Analytkonzentration, **c)** BDD in $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Li}[\text{NTf}_2]$, CE: Pt, RE: SCE, 10 mmol L^{-1} Analytkonzentration, **d)** GC in $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Li}[\text{NTf}_2]$, CE: Pt, RE: SCE, 10 mmol L^{-1} Analytkonzentration, 300 rpm (schwarz), 500 rpm (rot), 700 rpm (grün), 1000 rpm (blau), 1500 rpm (orange), Inset: Grenzstrom vs. Wurzel der Rotationsgeschwindigkeit.

Dabei konnten sowohl an BDD als auch an GC aufgrund nicht auswertender RDE-Daten keine Daten für den Diffusionskoeffizienten und die Geschwindigkeitskonstanten für

Hypochlorit bzw. Chlorit erhalten werden (fehlender Wendepunkt im Grenzstrombereich, vgl. Abb. 51).

Die Daten aus den stationären Messungen von Chlorit in $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Li[NTf}_2\text{]}$ ergaben Diffusionskoeffizienten von $D_{\text{Ox}} = 1.04 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bzw. $D_{\text{Red}} = 6.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ aus der Auswertung der Randles-Sevcik-Auftragungen. Die erhaltenen Werte sind vergleichbar mit den bisherigen Literaturdaten; die Abweichungen sind durch die Wahl des Elektrolyten zu erklären. Auf die Untersuchung der organischen Elektrolyte wurde im Rahmen dieses Projektes aus Kostengründen verzichtet, da für die einzelnen Messreihen große Volumina zur Bestimmung der Konstanten benötigt würden; in einem kleineren Aufbau wären ergänzende Messungen möglich.

4.3 Entwicklung einer DPV-Methode zur Quantifizierung von Chlorit

Zur Detektion von Chlorit in wässrigen Systemen findet vor allem die EPA 40 CFR 141.131 (*b Amperometric Titration Standard Method 4500-CLO2 E*) und die ionenchromatographische Methode EPA Methode 300.11 Anwendung in der modernen Industrie. Beide Methoden sind jedoch zeit- bzw. kostenaufwändig, sodass schon seit längerem nach einfachen, vollständig automatisierbaren Methoden gesucht wird [263, 280]. Neben den etablierten Industriemethoden sind auch zahlreiche elektrochemische Techniken, welche auf cyclovoltammetrischen, differentiell-pulsvoltammetrischen oder puls-polarographischen Untersuchungen zur Detektion von Chlorit in wässrigen Systemen beruhen, bekannt. Diese verwenden je nach System unterschiedliche Elektrodenmaterialien wie GC, Gold, Wolfram, Kohlenstoff-basierte Elektroden oder Mikroelektroden [281,282,283,284,285,286]. Jedoch haben diese Methoden häufig den Nachteil, nicht sehr sensitiv bzw. selektiv (vor allem gegenüber Hypochlorit) zu sein; zudem ist keine der bisher etablierten Methoden in organischen Medien anwendbar. Ziel des vorliegenden Projektes ist es, eine elektrochemische Methode zu entwickeln, welche einfach und schnell sowohl in wässrigen als auch in organischen Elektrolyten die Detektion von Chlorit nach WHO-Vorgaben ermöglicht.

4.3.1 Methodenentwicklung und Validierung in Li[NTf₂]

Auf Grundlage der vielversprechenden CV-Ergebnisse im Wässrigem (Li[NTf₂]) bzw. Organischen ([BmPyrr][NTf₂]) wurde eine DPV-Methode für beide Umgebung entwickelt und die wesentlichen Methodenparameter (Linearität, Präzision, Wiederfindungsrate, Selektivität, Nachweis- und Bestimmungsgrenze) validiert. Zunächst wurden die einzelnen Methodenparameter (Pulszeit, Amplitude, Vorschubgeschwindigkeit, E_{Step}) der DPV-Methode im wässrigen System optimiert, um das maximale Signal bei gleichzeitig niedrigstem Grundrauschen zu erreichen. Dabei gelang es bei einer Pulszeit von 30 ms, mit einer Amplitude von 10 mV ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ bei einem E_{Step} = 0.5) das optimierte Signal von Chlorit bei einem E_{1/2} = 715 mV zu erreichen. Zunächst wurde eine Kalibrierung für Chlorit über fünf Kalibrierniveaus im Konzentrationsbereich zwischen 0.07 mg L⁻¹ bis 150 mg L⁻¹ aufgenommen, wobei ein Korrelationskoeffizient R² = 0.9994 bei minimalen Abweichungen der Einzelresiduen erhalten werden konnte (vgl. Abb. 52 a, b).

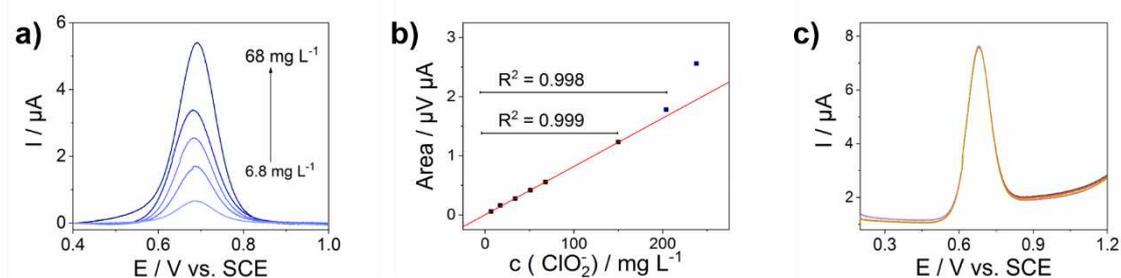


Abb. 52 – a) DPV-Messung von Chlorit bei unterschiedlichen Konzentrationen in 100 mmol L⁻¹ Li[NTf₂]/H₂O, WE: GC, CE: Pt, RE: SCE, Pulszeit: 30 ms, Amplitude: 10 mV, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, E_{Step} = 0.5 mV, b) Peakflächen vs. Konzentration (0.1 mmol L⁻¹ bis 1.0 mmol L⁻¹), die Linearitätsbereiche sind mit unterschiedlichen R² gekennzeichnet. R² = 0.999: $y = 8.17 \cdot 10^{-9}x + 1.28 \cdot 10^{-9}$, R² = 0.998: $y = 9.61 \cdot 10^{-9}x - 1.16 \cdot 10^{-8}$. c) Sechsfachmessung mittels DPV zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit, Bedingungen: 1.0 mmol L⁻¹ ClO₂⁻ in 100 mmol L⁻¹ Li[NTf₂]/H₂O, WE: GC, CE: Pt, RE: SCE, Pulszeit: 30 ms, Amplitude: 10 mV, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, E_{Step} = 0.5 mV.

Bei einer Erweiterung des linearen Bereichs bis 200 mg L⁻¹ konnte immerhin noch ein R² = 0.998 ermittelt werden, was angesichts des großen Bereiches als akzeptabel angesehen werden kann (vgl. Abb. 52 b). Anschließend wurde die Genauigkeit der Methode überprüft, wobei drei Validierungsstandards (A, B und C) dreifach mittels der neu entwickelten Methode gemessen und die Ergebnisse mit denen aus den ionenchromatographischen Messungen verglichen wurden, wobei nahezu keine Abweichung festgestellt werden konnte.

Die Präzision der Methode wurde über den Vergleich von sechs Messungen ermittelt (vgl. Abb. 52 c), wobei lediglich minimale Abweichungen bei der Peakposition und der Peakfläche erkennbar waren (RSD < 5%, vgl. Tab. 16). Diese Schwankungen lassen sich auf die Referenzelektrode zurückführen, welche in diesem Fall den limitierenden Faktor bei der Signalstabilität darstellt. Es konnte noch eine Nachweisgrenze (LOD) von 0.07 mg L⁻¹ (bei einer Bestimmungsgrenze (LOQ) von 0.18 mg L⁻¹, vgl. Tab 15) mit einer Wiederfindungsrate von 99.9 ± 0.4% und einer minimalen Peakflächenabweichung (RSD = 1%, vgl. Tab. 16) bestimmt werden.

Tab. 16 – Analytische Parameter zur Bestimmung von Chlorit in Li[NTf₂]/H₂O und [BmPyrr][NTf₂]/MeOH an GC mittels DPV.

Parameter ClO₂⁻	H₂O	MeOH
Rauschen / nA	5.00	4.00
LOD / mg L ⁻¹	0.07	0.20
LOQ / mg L ⁻¹	0.18	0.25
Linearitätsgrenzen/ mg L ⁻¹	150	100
Korrelationskoeffizient R ²	0.9994	0.9989
RSD (n = 6) / % (Fläche)	1.4	2.0
WFR (1 mM, n = 6) / %	98-101	99-101

Die Nachweisgrenze liegt somit deutlich unter dem von der WHO festgelegten Grenzwert von 0.7 mg L⁻¹, womit diese Methode ein breites Anwendungsspektrum in der Industrie abdeckt. Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Methodvalidierung stellt die Selektivität und Robustheit der Methode gegenüber weiteren Anionen dar. Zunächst wurde der Einfluss der übrigen Chloroxo-Spezies (Hypochlorit, Chlorat, Perchlorat) und Chlorid auf die Signalstabilität des Chlorits untersucht (vgl. Tab. 17).

Dabei konnten auch in Gegenwart von Chlorid, Chlorat und Perchlorat Wiederfindungsraten nahe 100% erreicht werden; die Abweichungen sind auch hier auf die Referenzelektrode zurückzuführen. Lediglich bei Hypochlorit zeigte sich eine deutliche Zunahme der Wiederfindungsrate auf 103%; eine mögliche Erklärung wäre eine teilweise Disproportionierungsreaktion von Hypochlorit zu Chlordioxid [287], was den Anstieg erklärbar machen könnte.

Tab. 17 – Wiederfindungsraten (WFR) bei den synthetischen Proben, welche 1 mmol L⁻¹ Chlorit und 1 mmol L⁻¹ des Störions bzw. 1 mmol L⁻¹ Chlorit und 1 mmol L⁻¹ aller Störionen enthielt. Bestimmung mittels DPV, als WE wurde GC verwendet.

Probe	Cl⁻ mM	OCl⁻ mM	ClO₂⁻ mM	ClO₃⁻ mM	ClO₄⁻ mM	WFR ClO₂⁻ H₂O %	WFR ClO₂⁻ MeOH %
A			1.00			99.9 ± 0.4	100.9 ± 0.8
B	1.00		1.00			99.3 ± 0.5	97.9 ± 0.7
C		1.00	1.00			102.9 ± 1.2	103.3 ± 1.3
D			1.00	1.00		99.4 ± 0.7	99.9 ± 0.6
E			1.00		1.00	100.3 ± 0.5	97.9 ± 0.8
F	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	103.1 ± 1.4	103.3 ± 1.5

Zudem wurde der Einfluss der bekannten Standard-Ionen aus der Ionenchromatographie [127] auf die entwickelte Methode untersucht. Dabei konnten Wiederfindungsraten zwischen 98 und 101% erreicht werden (vgl. Tab. 18). Bei Zugabe von Iodid konnte keine sinnvolle Wiederfindungsrate validiert werden, was durch die direkte Reaktion von Chlorit mit Iodid zu Iod erklärbar ist [288].

Tab. 18 – Wiederfindungsraten (WFR) von synthetischen Proben, welche 1 mmol L⁻¹ Chlorit und 1 mmol L⁻¹ das entsprechende Störion enthielten und eine Probe aus allen Bestandteilen. Die Detektion erfolgte mittels DPV.

Probe	Br⁻ mM	F⁻ mM	ClO₂⁻ mM	NO₂⁻ mM	NO₃⁻ mM	CO₃²⁻ mM	SO₄²⁻ mM	PO₄³⁻ mM	WFR ClO₂⁻ in H₂O %
G			1.00						99.9 ± 0.4
H	1.00		1.00						99.0 ± 0.9
I		1.00	1.00						99.8 ± 1.8
J			1.00	1.00					99.8 ± 0.4
K			1.00		1.00				98.5 ± 0.8
L			1.00			1.00			98.9 ± 1.2
M			1.00				1.00		100.8 ± 0.5
N			1.00					1.00	99.5 ± 0.6
O	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	99.5 ± 1.4

Abschließend lässt sich sagen, dass sich die einzelnen Methodenparameter vollständig validieren ließen und auch die vorgegebenen Grenzwerte der WHO unterschritten, sodass die Methode auf Realproben angewendet werden konnte (siehe Kapitel 4.4).

4.3.2 Methodvalidierung in [BmPyrr][NTf₂]

Im Rahmen der cyclovoltammetrischen Untersuchungen konnte der Li[NTf₂]-basierte Elektrolyt aufgrund niedriger Signalstärke und schlechterer Löslichkeit nicht auf MeOH-basierte Elektrolyten übertragen werden. Stattdessen wurde auf [BmPyrr][NTf₂] zurückgegriffen, welches sich durch ein hohes Signal und gute Langzeitstabilität auszeichnete. Es gelang, die bislang optimierten Parameter auf die Messung in der ionischen Flüssigkeit zu übertragen; das Signal für Chlorit konnte dabei bei einem $E_{1/2} = 514$ mV vs. SCE identifiziert werden. Über eine 5-Punkt Kalibrierung konnte eine Linearität im Bereich zwischen 6.3 mg L^{-1} und 63 mg L^{-1} festgestellt werden (vgl. Abb. 53 a). Dieser lineare Bereich konnte sogar noch deutlich erweitert werden ($0.2 - 100 \text{ mg L}^{-1}$), wobei ein Korrelationskoeffizient R^2 von nahe 1 ($R^2 = 0.999$) bei minimaler Abweichung der Einzelresiduen erreicht werden konnte. Bei einem minimal schlechteren R^2 (0.996) war sogar eine Erweiterung des Linearitätsbereiches auf 140 mg L^{-1} möglich (vgl. Abb. 53 b).

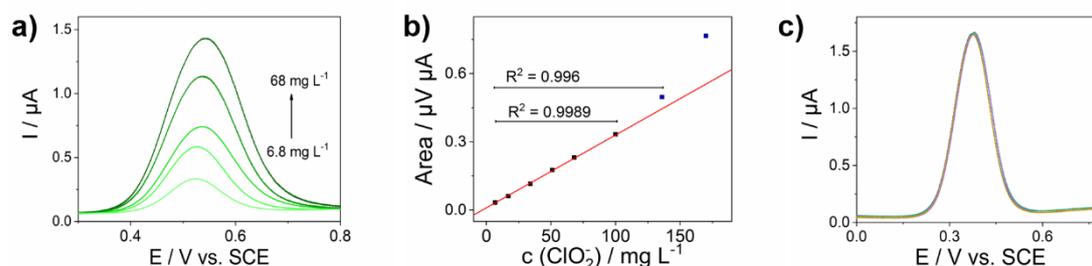


Abb. 53 - a) DPV-Messung von Chlorit bei unterschiedlichen Konzentrationsmengen in 10 mmol L^{-1} [BmPyrr][NTf₂]/MeOH, WE: GC, CE: Pt, RE: SCE, Pulszeit: 30 ms, Amplitude: 10 mV, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{Step}} = 0.5 \text{ mV}$, b) Peakflächen vs. Konzentration (0.1 mmol L^{-1} bis 1.0 mmol L^{-1}), die Linearitätsbereiche sind mit unterschiedlichen R^2 gekennzeichnet. $R^2 = 0.9989$: $y = 3.21 \cdot 10^{-9}x + 9.69 \cdot 10^{-9}$, $R^2 = 0.996$: $y = 2.88 \cdot 10^{-7}x - 2.68 \cdot 10^{-8}$ c) Sechsfachmessung mittels DPV zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit, Bed.: $1.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ ClO}_2^-$ in 10 mmol L^{-1} [BmPyrr][NTf₂]/MeOH, WE: GC, CE: Pt, RE: SCE, Pulszeit: 30 ms, Amplitude: 10 mV, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{\text{Step}} = 0.5 \text{ mV}$.

Die Genauigkeit wurde ebenfalls mit einem direkten Vergleich zu einer ionenchromatographischen Methode bestimmt, wobei bei einem Konfidenzniveau von 95% nur minimale Abweichungen feststellbar waren (45.4 mg L^{-1} (Standard), IC: 45.4 mg L^{-1} , DPV: 45.3 mg L^{-1}); zusätzlich konnte mittels einer Sechsfachbestimmung eine

Signalreproduzierbarkeit (vgl. Abb. 53 c) bei minimaler Flächenabweichung ($RSD = 2\%$) validiert werden (vgl. Tab. 16). Für den organischen Elektrolyten konnte eine Nachweisgrenze von 0.20 mg L^{-1} (Bestimmungsgrenze 0.25 mg L^{-1}) bestimmt werden, was im Vergleich zur wässrigen Methode um eine Zehnerpotenz höher ausfällt, jedoch immer noch im Rahmen des WHO-Grenzwertes liegt. Im Rahmen der Validierung konnte eine Wiederfindungsrate von $100.9 \pm 0.8\%$ ermittelt werden. Auch der Einfluss der übrigen Chlorspezies auf die Methode wurde untersucht, wobei keine signifikanten Unterschiede zum wässrigen Elektrolyten festgestellt werden konnten (vgl. Tab. 17). Auch im Organischen wurde eine höhere Wiederfindungsrate bei Anwesenheit von Hypochlorit ermittelt, wobei die bereits diskutierte Disproportionierungsreaktion von Faktoren wie Alter der Lösung, Lagerungsbedingungen und pH-Wert abhängt, was den leicht höheren Wert im Vergleich zum $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ erklären könnte. Wegen des Lösungsmittels wurde im nächsten Schritt der Einfluss des Wassers auf eine mögliche Signalveränderung untersucht. Dafür wurde, im Rahmen einer Messreihe, der Anteil des Wassers im System systematisch von 0% auf 25% gesteigert und der Einfluss auf das Signal untersucht. Unterhalb eines Wassergehaltes von 5% konnte keine Signalveränderung festgestellt werden (vgl. Abb. 54).

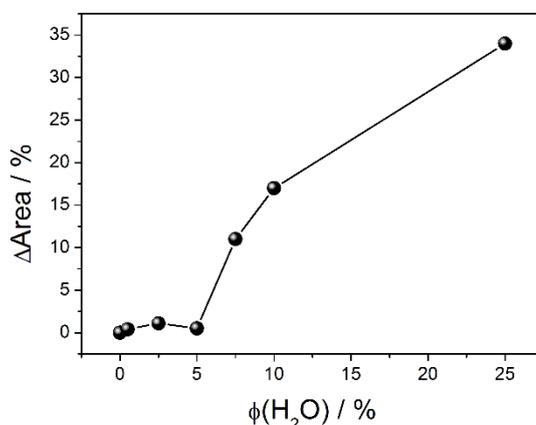


Abb. 54 – Einfluss des Wassers im ILs/MeOH-Elektrolyten auf die Peakfläche bei $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ ClO}_2^-$. Die Detektion erfolgte bei jeder weiteren Wasserzugabe mittels DPV. Das Signal stieg bei höheren Wassermengen im Elektrolyten.

Bei höheren Wasseranteilen steigt sowohl die Peakfläche als auch die Peakhöhe (bis zu 33%), gleichzeitig nimmt das Grundrauschen massiv zu (von 4 nA zu 20 nA) und die Reproduzierbarkeit nimmt deutlich ab (unter 90%), was den Vorteilen deutlich entgegenwirkt, weswegen der Wasseranteil bei der Vermessung von Realproben unter 5% gehalten werden sollte, um eine Verfälschung der Ergebnisse auszuschließen. Da es sich bei $[\text{BmPyr}][\text{NTf}_2]$ um eine kostenintensive Chemikalie handelt und das Thema Recycling

in der modernen Industrie eine größere Bedeutung einnimmt, wurde nach durchgeführter Analytik das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in DCM aufgenommen und die Suspension mehrfach gefiltert. Am Ende des Aufreinigungsprozesses konnten 92% der ionischen Flüssigkeit zurückgewonnen werden (vgl. Kapitel 7.2. S6). Dies ist ein weiteres Argument zur Anwendung der Methode in der Industrie.

4.4 Anwendungen der neu-entwickelten DPV-Methode

Chlorit ist in der Regel ein unerwünschtes Nebenprodukt in Chlor-basierten Desinfektionsmitteln und Bleichmitteln. Zudem kann es während Lagerungsprozessen durch Zerfallsreaktionen entstehen und sich im entsprechenden Medium anreichern [289].

Tab. 19 – Auszug aus repräsentativen Messungen von wässrigen und organischen Proben. Bei den wässrigen Proben wurde direkt zu der Probe Li[NTf₂] hinzugegeben; bei den organischen Proben wurde die jeweilige Probe in [BmPyr][NTf₂]/MeOH gelöst. Die Werte in Klammern spiegeln die Ergebnisse aus den ionenchromatographischen Messungen wider, eine Anwendung der Methode im organischen war nicht möglich.

Proben (wässrig)	Konzentrationen c(ClO₂⁻) / mg L⁻¹
Kommerzielles Bleichmittel (gealtert)	9.0 ± 0.3 (8.8 ± 0.4)
Kommerzielles Desinfektionsmittel (gealtert)	2.8 ± 0.5 (2.5 ± 0.2)
Kommerzielles Bleichmittel (frisch geöffnet)	< LOD
Kommerzielles Desinfektionsmittel (frisch)	< LOD
Pool-Probe	2.2 ± 0.4 (2.4 ± 0.5)
Flusswasser (Bievre, Frankreich)	< LOQ
Seewasser (Loch Lommond, Schottland)	< LOD
Probe (organisch)	Konzentration c(ClO₂⁻) / mg kg⁻¹
Thionylchlorid (gealtert)	18.0 ± 3.3
Thionylchlorid (destilliert)	< LOD
Oxalychlorid	17.5 ± 2.2
Benzoylchlorid	< 2.8
Trichlorisocyanursäure	< LOD
Chloramin-T	< LOD

Die Grenzwerte (1 mg L⁻¹) im Bereich der Abwasserbehandlung, im Gesundheitsbereich (WHO: 0.7 mg L⁻¹) und im Bereich der Desinfektionsmittel/Reinigungsmittelindustrie sind äußerst streng, sodass eine Analytik solcher Proben auf Chlorit-Verunreinigungen

unabdingbar ist. Mit der neu-entwickelten DPV-Methode ist es schnell und einfach möglich, ClO_2^- Konzentrationen unterhalb von 0.7 mg L^{-1} in wässrigen und organischen Proben zu bestimmen; somit werden alle regulatorischen Vorgaben deutlich erfüllt. Ähnliche Ergebnisse konnten für die gealterten organischen Proben (ca. 2 Jahre) erhalten werden. Auch in diesem Fall konnten hohe Chlorit-Werte (vgl. Tab. 19) im Vergleich zu den frisch destillierten Proben erhalten werden.

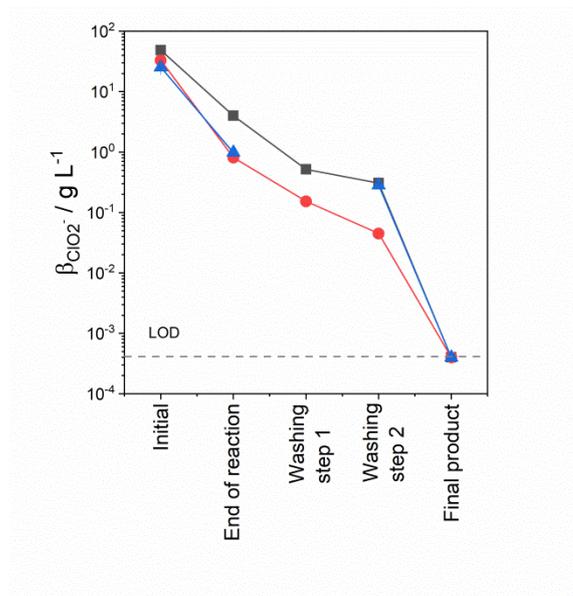


Abb. 55 – Darstellung der ClO_2^- Massenkonzentration bei verschiedenen Prozessschritten der Pinnick-Oxidation von Benzaldehyd zu Benzoesäure nach drei unterschiedlichen Syntheseprotokollen (vgl. Anhang 7.1: **A** (schwarz, ■), **B** (rot, ●) und **C** (blau, ▲)). Für jeden Punkt wurden zwei Proben entnommen und die Konzentration mittels einer Dreifachmessung bestimmt. Die gestrichelte Linie stellt die Nachweisgrenze (LOD) dar. Waschschrift 1: A: Extraktion mit Ethylacetat, B) Waschen mit gesättigter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Waschschrift 2: A) Extraktion mit 2 mol L^{-1} NaOH B) Waschen mit Ethylacetat C) Präzipitation durch 2 mol L^{-1} HCl .

Überraschenderweise konnte bei den Untersuchungen von Chloramin, Chloramin T und Trichlorisocyanursäure keine Rückstände von Chlorit festgestellt werden, was angesichts des Analysezertifikats (mögliche enthaltene Chlorverunreinigungen) nicht zu erwarten war. In der Industrie wird Chlorit häufig als mildes, günstiges Oxidationsmittel angewendet, z. B. bei Pinnick-Oxidationen, bei welchen Aldehyde zu den entsprechenden Carbonsäuren umgesetzt werden [229]. Mit der neu-entwickelten DPV-Methode war es möglich, die einzelnen Waschschrte, beginnend bei der Ausgangskonzentration, zu begleiten und die Effektivität der einzelnen Schritte zur Entfernung des Chlorits aus der Lösung zu quantifizieren (vgl. Abb. 55, Anhang, Kapitel 7.1). Die Untersuchungen der einzelnen Aufreinigungsschritte ergaben, dass das Waschen der organischen Phase mit

Reduktionsmitteln und Wasser die Chlorit-Verunreinigungen (vgl. Abb. 55 B) nicht vollständig entfernen kann; lediglich eine Umkristallisation führte zur gewünschten Reinheit des Produktes. Die vorliegende Bestimmung der einzelnen Chlorit-Level im Rahmen der Synthese zeigen eindeutig, dass sich die entwickelte Methode für Kontrollprozesse in der Industrie eignet, um Chlorit als unerwünschte Verunreinigung zu bestimmen.

4.5 Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen des Projektes sollte eine elektrochemische Methode im Wässrigen und Organischen zur Detektion von Chlorit nach Vorgaben der WHO (0.7 mg L^{-1}) entwickelt werden. Dabei gelang es in einem ersten Schritt, die Chloroxo-Anionen inklusive Chlorid an Pt, BDD und GC in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ zu charakterisieren (vgl. Abb. 42), wobei lediglich für Chlorit an GC ein quasi-reversibles Redox-Ereignis erhalten wurde. Im weiteren Verlauf stellte sich jedoch heraus, dass die Signalstabilität über die Zeit im CV stark nachließ (vgl. Abb. 43b), weswegen auf einen $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ -basierten Elektrolyten gewechselt wurde, welcher häufig Anwendung in der Batterieindustrie findet. Auch in diesem wurden zunächst alle Chlor-Spezies an drei Elektrodenmaterialien (Pt, BDD, GC) charakterisiert; auch hier zeigte lediglich Chlorit ein auswertbares Signal (vgl. Abb. 45). Auf Grundlage der erhaltenen Basiskonstanten aus dem $[\text{NTf}_2]^-$ -basierten Elektrolyten in Kombination mit hoher Langzeitstabilität (Tab. 12, Abb. 46b), wurde das System zur weiteren Entwicklung einer Detektionsmethode für Chlorit im Wässrigen verwendet.

Anschließend wurden Versuche unternommen, die bestehende Methode ins Organische zu übertragen, um das Anwendungsspektrum zu erweitern (Industrieproben u. A. Pinnick-Reaktion). Eine Methodenentwicklung in Acetonitril scheiterte an stark schwankenden Signalen der Chlor-Spezies, sodass im weiteren Verlauf auf Methanol zurückgegriffen wurde. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ in MeOH und eines breiten Peaksplits, wurden weitere ionische Flüssigkeiten getestet (vgl. Abb. 47), wobei $[\text{BmPyrr}][\text{NTf}_2]$ durch seine Signalhöhe in Kombination mit guten Basiskonstanten als vielversprechendstes Leitsalz angesehen wurde. Die Untersuchungen an den unterschiedlichen Elektroden zur Charakterisierung der Chloroxo-Spezies ergaben dabei ein ähnliches Bild wie im Wässrigen (vgl. Abb. 48), sodass die Untersuchungen von Chlorit an GC in $[\text{BmPyrr}][\text{NTf}_2]$ fortgesetzt wurden. Es wurden Anstrengungen unternommen,

die Ursache für den großen Peaksplit in [BmPyrr][NTf₂] zu finden, jedoch war es im Rahmen des Projektes nicht möglich den Elektronen-Transfer-Mechanismus an der GC-Oberfläche aufzuklären. In diesem Falle sind weitere Untersuchungen notwendig. Nach Charakterisierung der übrigen Basiskenngrößen in Kombination mit Langzeitstabilitätsmessungen, wurde der [BmPyrr][NTf₂]-Elektrolyt in Methanol für die weitere Methodenentwicklung im Organischen verwendet. Zusätzlich wurde die Kinetik der Chloroxospezies (inklusive Chlorid) an einer RDE untersucht. Dabei war es nicht möglich, die einzelnen Spezies in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ an Pt zu charakterisieren; jedoch gelang es im Rahmen der Messreihe, erstmals Hypochlorit (vgl. Abb. 50) und Chlorit an BDD zu charakterisieren und die Ergebnisse mit denen an GC zu vergleichen (Tab. 15). Zudem war ein Vergleich der erhaltenen Datensätze mit Daten aus der Literatur möglich, wobei etwaige Abweichungen durch den unterschiedlichen Dotierungsgrad der BDD oder durch Oberflächeneffekte, bzw. Wahl des Elektrolyten erklärbar waren. Nach Abschluss der grundlegenden Untersuchungen wurde im Folgenden mit der Methodenentwicklung und Validierung im Wässrigen bzw. Organischen begonnen.

Dabei wurde bei der Methodenentwicklung auf DPV zurückgegriffen, da diese im Vergleich zum CV deutlich empfindlicher ist. Nach Optimierung der einzelnen DPV-Parameter konnte ein stabiles Signal bei $E_{1/2} = 698$ mV erhalten werden, sodass mit der Validierung der einzelnen Parameter begonnen wurde. Die Linearität (Kalibrierung) konnte in einem sehr breiten Konzentrationsfenster mit einem Korrelationskoeffizienten nahe 1 ($R^2 = 0.999$) gezeigt werden (Abb. 52a), ebenso eine hohe Genauigkeit, sowie eine gute Messstabilität (vgl. Abb. 52c). Auch die Nachweisgrenze (0.07 mg L⁻¹) lag deutlich unter dem von der WHO festgelegten Grenzwert von 0.7 mg L⁻¹. Zuletzt wurde die Robustheit der Methode gegenüber den übrigen Chloroxo-Spezies (+ Chlorid) und den üblichen wässrigen Anionen (Fluorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat, Iodid) untersucht. Für alle Chlor-Anionen, außer Hypochlorit, konnten Wiederfindungsraten nahe 100% erhalten werden (vgl. Tab. 17). Der erhöhte Wert für Hypochlorit ist durch eine mögliche Disproportionierungsreaktion dieses Anions zu Chlorit erklärbar. Bei den übrigen Anionen; außer Iodid, konnten Werte nahe 100% validiert werden (vgl. Tab. 18). Chlorit reagiert im wässrigen mit Iodid zu Iod, wodurch es aus dem Elektrolyten entfernt wird und nicht mehr detektierbar ist. Nach Validierung aller Parameter wurden im Anschluss Realproben vermessen. Für die Methodenentwicklung im organischen System wurde analog vorgegangen; auch hier konnten hervorragende Ergebnisse für Linearität, Genauigkeit und

Langzeitstabilität bestimmt werden (vgl. Abb. 53a- c). Ebenso gelang es mit einer LOD von 0.20 mg L^{-1} den geforderten Grenzwert der WHO auch im Organischen deutlich zu unterbieten. Die Ergebnisse bezüglich der Robustheit der Methode unter Einfluss weiterer Chloroxo-Spezies deckten sich mit denen aus dem Wässrigen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die bereits diskutierte Disproportionierungsreaktion des Hypochlorit auch im Organischen stattfindet. Zusätzlich zu den Untersuchungen der einzelnen Methodenparameter wurde auch der Einfluss von Wasser auf die Messergebnisse im organischen System ermittelt. Dabei konnte bei einem Wasseranteil von $\leq 5\%$ kein direkter Einfluss auf das DPV-Signal festgestellt werden (vgl. Abb. 54). Bei größeren Wasseranteilen kam es zu einer deutlichen Vergrößerung der Peakfläche und auch zu einer Verschlechterung des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses. Zusätzlich nahm die Signalstabilität bei größeren Mengen Wasser im Elektrolyten deutlich ab. Zuletzt wurden Anstrengungen unternommen, die verwendete ionische Flüssigkeit nach Durchführung der Analytik zurückzugewinnen, was durch mehrere Aufreinigungsschritte mit 92% gelang.

Nach erfolgreicher Methodenentwicklung im Wässrigen und Organischen wurden in beiden Umgebungen Realproben vermessen (vgl. Tab. 19). Dabei zeigten besonders ältere wässrige wie organische Proben deutliche Verunreinigungen durch, bzw. Rückstände von Chlorit, wohingegen frische bzw. aufgereinigte Proben diese Verunreinigungen nicht enthielten. In der Industrie wird Chlorit häufig als mildes, günstiges Oxidationsmittel eingesetzt, sodass im Rahmen des Projektes die einzelnen Aufreinigungsschritte einer klassischen Pinnick-Oxidation untersucht wurden (vgl. Abb. 55), wobei lediglich der letzte Aufreinigungsschritt der Umkristallisation das Chlorit vollständig aus der Probe entfernen konnte. Abschließend lässt sich sagen, dass es möglich war, eine neue, günstige und schnelle Nachweismethode für wässrige und organische System zu entwickeln, welche sich durch ein breites Portfolio an unterschiedlichen Proben auszeichnet.

4.6 Materialien und Methoden

4.6.1 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien waren von analytischer Reinheit und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Für die Lösung von Salzen in Wasser wurde Milli-Q-Wasser (18.2 M Ω , Milli-Q, Merck Millipore) verwendet.

4.6.2 pH-Messungen

Für die pH-Messungen wurde ein pH-Check (Dostmann Elektronik, ± 0.1) verwendet. Die Messungen wurden dreimal bei RT durchgeführt. Die Richtigkeit der Messungen wurde mit einer Drei-Punkt-Kalibrierung (pH: 3.0, 7.5, 10) überprüft.

4.6.3 Elektrochemische Messungen

Die Messungen erfolgten in einem klassischen Drei-Elektroden-Aufbau; als Referenzelektrode wurde eine gesättigte Kalomelektrode (SCE, *ALS Electrochemistry*), als Gegenelektrode ein Platindraht (Pt) ($\text{\O} = 0.2$ mm, GoodFellow) und als Arbeitselektrode eine Glaskohlenstoff- (GC), Platin- (Scheibenelektroden, $\text{\O} = 3$ mm, beide *ALS Electrochemistry*) oder eine Bor-dotierte Diamantelektrode (BDD, 12 μm auf Niob-Basis, $\text{\O} = 4$ mm, Condias) verwendet. Zur Aktivierung der GC wurden Cyclovoltammogramme für 15 Minuten in 0.5 mol L⁻¹ Na₂SO₄ im Bereich von +1.80 V bis -0.4 V vs. SCE bei $v = 20$ mV s⁻¹ durchgeführt [290]. Für die cyclovoltametrischen (CV) und differentiell-gepulsten (DPV)-Messungen wurden Volumengrößen von 20 mL verwendet. Die Messungen erfolgten an einem Vertex Potentiostaten (Ivium Technologies) mit dem Programm IviumSoft (Version 2.783). Die wässrigen Elektrolyten enthielten entweder 100 mmol L⁻¹ Na₂SO₄ oder Li[NTf₂]. Die organischen Elektrolyten enthielten 10 mmol L⁻¹ IL in MeOH. Die Validierung der Präzision erfolgte mit drei Standards (A: 45.3 mg L⁻¹, B: 45.4 mg L⁻¹, C: 45.3 mg L⁻¹, in 10 mmol L⁻¹ [BmPyrr][NTf₂] in MeOH oder in 100 mmol L⁻¹ LiNTf₂ in H₂O) unter Verwendung einer Präzisionswaage (AND GC202 (± 0.1 mg)) und Volumengeräten (ISO1642). Die Basislinie für DPV-Experimente wurde, wenn nötig, mit einem Polynom dritter Ordnung gefittet (IviumSoft). Die Bestimmungsgrenze (*limit of quantification, LOQ*) wurde mit einem Signal-zu-Rauschen-

Verhältnis (S/N) von 5:1 bestimmt, die Nachweisgrenze (*limit of detection, LOD*) mit einem S/N von 3:1 [291]. Die Basislinie wurde mit einer Leermessung des jeweiligen Elektrolyten bestimmt und mittels IviumSoft ausgewertet. Messungen mittels rotierender Scheibenelektrode (BDD, GC) wurden mit einem EG-AG Instruments Potentiostaten (Model263A, Princeton Applied Research) unter Verwendung des Programmes PowerSuite (Version 2.58) durchgeführt.

4.6.4 Spektroelektrochemie

Die spektroelektrochemischen Messungen wurden mit einem Gamry Instruments (1000B, 11126) Potentiostaten mit Gamry Instruments Framework (Version 7.05) durchgeführt. Die Messung erfolgte in einem Drei-Elektroden-Aufbau; als Arbeitselektrode kam eine Gold-80-Mesh-Elektrode (*ALS Electrochemistry*, 012017), als Gegenelektrode ein Platin-Stift (*ALS Electrochemistry*, 012906) und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl 3 mol L⁻¹ KCl-Elektrode (*ALS Electrochemistry* RE-1B, 012167, TH547) zum Einsatz. Als Bedingung für die elektrochemischen Messungen wurde $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ bei einem $E_{\text{Step}} = 1 \text{ mV}$ bei einer Vorlaufzeit von 30 s (*equilib. time*) gewählt. Für die spektroskopischen Messungen wurde ein UV/VIS Deuterium/Tungsten LightSom BW Tec DDS100 in Kombination mit einem LS BWTEC und dem Programm BWSpec (Version 4.04.00) verwendet. Als Standardbedingungen wurde eine Integrationszeit von 32.000 μs mit 10 Messungen pro Einzelspektrum in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 850 nm gewählt; dabei kam eine 1 mm SEC-C-Dünnquartzküvette (*ALS Electrochemistry*, 015511) zum Einsatz. Für die Auswertung der erhaltenen Datensätze wurde auf die Programme Gamry EChem Analyst (Version 7.05) und den SEC Helper (Version 1.3) zurückgegriffen.

4.6.5 Anionenchromatographie

Zur Validierung der erhaltenen Chlorit-Werte mittels DPV-Methode wurden die Proben zum Vergleich nochmals mittels Ionenchromatographie vermessen. Dabei wurde ein Metrohm 883 Basic IC Plus Chromatograph (mit chemischer Suppression) verwendet. Als Injektionsvolumen wurde 20 μL gewählt; vor jeder Messung wurde der pH-Wert und die Verdünnung der Probe überprüft; es erfolgte je Probe eine Dreifachbestimmung. Als Trennsäule wurde die Metrosep A Supp 7 250/4.0/5 μm mit Metrosep A Supp 16 Vorsäule gewählt; die stationäre Phase des Säulenmaterials beruht dabei auf Poly(vinylalkoholen),

welche mittels quartären Ammoniumgruppen quervernetzt wurden. Zur Temperierung der Säule wurde ein LC Chromatographie Ofen der Firma Dionex verwendet. Alle Messungen wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt: 6 mmol L⁻¹ Na₂CO₃ / 1 mmol L⁻¹ NaHCO₃ + 10% MeCN, 45 °C, 0.8 mL min⁻¹.

4.6.6 Bestimmung des Rest-Wassergehaltes

Um den Einfluss des Rest-Wassers insbesondere in organischen Proben zu untersuchen, wurden 7 Proben mit jeweils 1 mmol L⁻¹ Chlorit in 10 mmol L⁻¹ [Bmpyrr][Ntf₂] in Methanol mit unterschiedlichem Wassergehalt (0%, 1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%, 25%, volumetrisch) vorbereitet und direkt im Anschluss mittels der neuen DPV-Methode direkt vermessen.

4.6.7 Rückgewinnung ionischer Flüssigkeiten

Für die Rückgewinnungsexperimente wurden 9.1 mg (0.10 mmol) Natriumchlorit in 301 µL (1.0 mmol) [BmPyrr][NTf₂] in 100 mL MeOH gelöst. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen. Die Suspension wurde mehrfach gefiltert (0.45 µm Filter) und das Lösungsmittel erneut entfernt. Es konnte 92% reines [BmPyrr][NTf₂] (Konzentration c(ClO₂⁻ < LOQ) zurückgewonnen werden. Die Reinheit der erhaltenen ionischen Flüssigkeit wurde mittels ¹H NMR an einem 250 MHz (Bruker DPX250) mit CDCl₃ als Lösungsmittel überprüft.

4.6.8 Probenvorbereitung

Für die Untersuchungen der wässrigen Proben wurde zu diesen direkt vor den Messungen Li[NTf₂] hinzugegeben. Bei der Desinfektionsmittelprobe handelt es sich um 2Jahre alte Hypochlorit-basierte Lösungen, welche ursprünglich 2050 ± 60 mg L⁻¹ Aktivchlor (SaniXtreme) enthielten. Die Bleichmittelprobe war sechs Monate alt und enthielt 3.6 g Hypochlorit auf 100 g Produkt. Es wurden ebenfalls frische Desinfektionsmittel- und Bleichmittelproben untersucht. Die Pool-Probe stammt aus einem öffentlichen Schwimmbad (Stadtgebiet Frankfurt am Main), welches mit ClO₂ gereinigt wird. Alle Proben wurden homogenisiert und bei +4 °C im Dunkeln gelagert. Wenn möglich, wurden die Proben am gleichen Tag vermessen; die Probenbestimmung erfolgte mittels

Dreifachbestimmung. Für die organischen Messungen wurden Oxalylchlorid, Thionylchlorid, Trichlorisocyanursäure, Benzoylchlorid und Chloramin-T auf Chlorit-Verunreinigungen untersucht; die Proben waren dabei 2 Jahre alt und wurde ohne Kühlung gelagert. Bei der Untersuchung der einzelnen Syntheseschritte der Pinnick-Reaktionen wurde zur Untersuchung jeweils frisch [Bmpyrr][NTf₂] hinzugegeben.

4.7 Zusammenfassung

In den letzten zwei Dekaden hat die Anzahl an Epidemien und die Entwicklung resistenter Keime massiv zugenommen. Parallel dazu wurde die Entwicklung von neuen, potenten Desinfektionsmitteln weiter vorangetrieben, um diesen Trend aufzuhalten. Insbesondere Chlor-basierte Desinfektionsmittel haben sich dabei aufgrund ihrer langanhaltenden, bakteriziden Effekte als wirksame Waffe im Kampf gegenüber dieser Klasse von Keimen etabliert. Dabei können jedoch durch die Lagerung bzw. Anwendung, insbesondere im Bereich der Trinkwasser- und Abwasserdesinfektion, unerwünschte Nebenprodukte (u. a. Chlorit) entstehen, welche strikt überwacht werden müssen. Im Rahmen des Projektes wurde daher eine neue, elektrochemische Detektionsmethode für Chlorit im Wässrigen und Organischen entwickelt. Die Untersuchungen der unterschiedlichen Chlorspezies (Cl^- , OCl^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^-) im literaturbekannten Elektrolyten Na_2SO_4 (0.1 mol L^{-1}) an Pt, BDD und GC lieferten keine verwendbaren Daten für eine Methodenentwicklungen. Es konnte zwar ein Signal für Chlorit an GC erhalten werden, jedoch zeigten Langzeitstabilitätsmessungen deutliche Signalschwankungen, weswegen im Folgenden auf das häufig in Batterien verwendete $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ als Leitsalz zurückgegriffen wurde. Mit diesem Leitsalz in Kombination mit GC als Arbeitselektrode konnte ein stabiles Redox-Signal für Chlorit bei $E_{1/2} = 689 \text{ mV}$ erhalten werden. Auch die Langzeitmessungen ergaben eine hohe Signalstabilität, sodass auf Grundlage der gewonnenen Ergebnisse eine DPV-Methodenentwicklung gestartet werden konnte.

Es wurden Versuche unternommen, die wässrige Methode ins Organische zu übertragen. Dabei konnten in Acetonitril an Pt, BDD und GC keinerlei sinnvolle Signale erhalten werden; ähnlich verhielt es sich in Methanol, wobei dort für Chlorit zumindest ein Signal erhalten werden konnte. Auf Grund der geringen Signalstabilität und der geringen Löslichkeit von $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ wurden weitere $[\text{NTf}_2]$ -basierte ionische Flüssigkeiten getestet. Dabei konnten die vielversprechendsten Ergebnisse in 0.01 mol L^{-1} $[\text{BmPyrr}][\text{NTf}_2]$ erhalten werden. Es konnte ein $E_{1/2} = 589 \text{ mV}$ bei einem Peaksplit von $\Delta E_p = 73 \text{ mV}$ an GC bestimmt werden. Eine Erklärung für den großen Peaksplit und eine Aufklärung des Elektronentransfermechanismus konnte im Rahmen des Projektes nicht gefunden werden. Die erhaltenen Ergebnisse aus den Langzeitstabilitätsmessungen in Kombination mit den Basiskenngrößen führten dazu, dass der Elektrolyt zur Methodenentwicklung im Organischen verwendet wurde. Zusätzlich wurden kinetische Messungen an Pt, BDD und

GC im Wässrigen für Chlorit und Hypochlorit durchgeführt. Dabei gelang es erstmals einen Diffusionskoeffizienten und eine Geschwindigkeitskonstante für OCl^- und ClO_2^- an BDD zu charakterisieren, welche vergleichbar mit diversen anderen kohlenstoff-basierten Elektroden waren.

Bei der Methodenentwicklung wurde auf DPV zurückgegriffen, da diese im Vergleich zum CV deutlich empfindlicher ist. Nach Optimierung der einzelnen DPV-Parameter konnte ein stabiles Signal sowohl im Wässrigen ($E_{1/2} = 566 \text{ mV}$) als auch im Organischen ($E_{1/2} = 519 \text{ mV}$) erhalten werden. Die Methodvalidierung der Parameter (Linearität $R^2 = 0.999$, Genauigkeit, Präzision ($\text{RSD} < 2\%$), Robustheit, Wiederfindungsrate) konnte erfolgreich in beiden Systemen durchgeführt werden. Dabei konnte in wässriger Umgebung eine Nachweisgrenze von 0.07 mg L^{-1} und im Organischen ein Wert von 0.20 mg L^{-1} erhalten werden; beide lagen deutlich unter der WHO-Vorgabe von 0.7 mg L^{-1} . Die Robustheit der Systeme wurde gegenüber den übrigen Chlorspezies getestet. Für alle Spezies, außer Hypochlorit, konnten Wiederfindungsraten nahe 100% erhalten werden. Lediglich bei OCl^- kam es zu einer höheren Wiederfindungsrate von 103%, was jedoch durch die Disproportionierungsreaktion von Hypochlorit zu Chlorit erklärbar war. Im Wässrigen wurde zusätzlich der Einfluss der ubiquitären Anionen auf die Methode untersucht. Bei allen Anionen, bis auf Iodid, konnten ebenfalls Werte nahe 100% erhalten werden. Iodid reagiert im Wässrigen mit Chlorit zu Iod, was den schlechten Wiederfindungswert erklärbar macht. Im Organischen wurde zusätzlich der Wassereinfluss in der Probe untersucht, wobei bei einem Anteil von $\leq 5\%$ kein Einfluss auf das Signal festgestellt werden konnte. Darüber hinaus kam es zu starken Abweichungen bei der Signalstabilität. Auch war es möglich, durch einfache Aufreinigungsschritte 92% der ionischen Flüssigkeit zurückzugewinnen. Die entwickelte Methode konnte erfolgreich auf wässrige und organische Realproben angewendet werden, wobei insbesondere gealterte Proben deutliche Verunreinigungen mit ClO_2^- zeigten, wohingegen frische, bzw. aufgereinigte Proben kein Chlorit enthielten. Daneben wird Chlorit häufig in der Industrie zur Oxidation, z.B. bei Pinnick-Oxidationen, eingesetzt. Im Rahmen der Arbeit wurde eine solche Reaktion durchgeführt und der Chloritgehalt in den einzelnen Reaktions- bzw. Aufreinigungsschritten bestimmt. Dabei konnte festgestellt werden, dass erst durch Umkristallisation das Chlorit vollständig aus den Proben entfernt werden konnte. Durch diese Studie konnte gezeigt werden, dass das analytische Verfahren auch für In-Line-Prozesse geeignet war.

4.8 Veröffentlichungen zu dem Projekt

- M. Rudolph, S. Schneider, C. Fischer, A. Terfort, *Simple electrochemical method for the quantification of chlorite in aqueous and non-aqueous media*, *Electrochim. Acta* **355** (2020), 136790.

Eigenanteil an der Veröffentlichung

- (1) Planung und Durchführung von elektrochemischen Messungen der unterschiedlichen Chloroxospezies in wässriger Umgebung.
- (2) Planung, Entwicklung, Durchführung und Optimierung einer DPV-Methode im Wässrigen.
- (3) Validierung der Methodenparameter im wässrigen Elektrolyten.
- (4) Planung, Entwicklung und Durchführung von spektroelektrochemischen Experimenten zur Charakterisierung der Chloroxospezies im wässrigen Elektroyten.
- (5) Planung und Durchführung von elektrochemischen Messungen der unterschiedlichen Chloroxospezies in organischen Systemen.
- (6) Planung, Entwicklung, Durchführung und Optimierung einer DPV-Methode in organischem Elektrolyten.
- (7) Validierung der Methodenparameter im Organischen.
- (8) Planung, Entwicklung und Durchführung kinetischer Messungen für Chlorit im Wässrigen und Organischen.
- (9) Planung und Durchführung von Restwassergehaltsexperimenten im organischen Elektroyten.
- (10) Bestimmung des Chlorit-Gehalts mit der neu-entwickelten DPV-Methode im Wässrigen und Organischen anhand von Realproben und synthetisierten Proben.
- (11) Validierung der erhaltenen Chlorit-Mengen mittels Ionenchromatographie.
- (12) Erstellung wissenschaftlicher Abbildungen und Tabellen.
- (13) Verfassen, Überarbeiten und Revidieren eines Manuskripts.

- [214] L. Hufnagel, D. Brockmann, T. Geisel, *Forecast and control of epidemics in globalized world*, PNAS, **101** (2004), S. 15124 – 15129.
- [215] B. J. Coburn, B. G. Wagner, S. Blower, *Modelling influenza epidemics and pandemics: insights into the future of swine flu (H1N1)*, BMC Medicine, **7** (2009), S. 1 – 8.
- [216] A. Fontanet, B. Autran, B. Lina, M. P. Kieny, S. S. A. Karim, D. Sridhar, *SARS-CoV-2 variants and ending the COVID 19 pandemic*, The Lancet, **397** (2021), S. 952 – 954.
- [217] C. Tong, H. Hu, G. Chen, Z. Li, A. Li, J. Zhang, *Disinfection resistance in bacteria: Mechanism, spread and resolution strategies*, Environ. Res., **195** (2021), S. 110897.
- [218] T. Matsubora, S. Maki, Y. Toshimori, *The effectiveness of a nonalcoholic disinfectant containing metal ions, with broad antimicrobial activity*, Sci. Rep., **11** (2021), S. 1072.
- [219] V. P. Olivieri, M. C. Snead, C. W. Kruse, K. Kawata, *Stability and Effectiveness of chlorine disinfectants in water distribution systems*, Environ. Health Perspect., **69** (1986), S. 15 – 29.
- [220] E. Oblak, A. Pircuch, J. Rewak-Soroczynska, E. Paluch, *Activity of gemini quarternary ammonium salts against microorganisms*, Appl. Microbiol. Biotechnol., **103** (2019), S. 625 – 632.
- [221] M. Cho, H. Chung, J. Yoon, *Disinfection of water containing natural organic matter by using ozone-initiated radical reactions*, Appl. Environ. Microbiol., **69** (2003), S. 2284 – 2291.
- [222] G. Kampf, M. Höfer, C. Wendt, *Efficacy of hand disinfectants against vancomycin-resistant enterococci in vitro*, J. Hosp. Infect., **42** (1999), S. 143 – 150.
- [223] World Health Statistics 2020, *Monitoring Health for SDGs*, WHO 2020.
- [224] S. Richardson, M. Plewa, E. Wagner, R. Schoeny, D. DeMarini, *Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research*, Mutat. Res., **636** (2007), S. 178 – 242.
- [225] A. Bischoff, *Desinfektion von behandeltem Abwasser: Vergleich verschiedener Desinfektionsverfahren*, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2013.
- [226] D. Couri, M. S. Abdel-Rahman, R. J. Bull, *Toxicological effects of chlorine dioxide, chlorite and chlorate*, Environ. Health Perspect., **46** (1982), S. 13 – 17.
- [227] Y. Yokose, K. Uchida, D. Nakae, K. Shiraiwa, K. Yamamoto, Y. Konshi, *Studies of carcinogenicity of sodium chlorite in B6C3F1 mice*, Environ. Health Perspect., **76** (1987), S. 205 – 210.
- [228] WHO, *Guidelines for Drinking Water Quality*, 4th Edition, 2017 ISBN 978-92-4-154995-0.
- [229] S. M. Silvestre, J. A. R. Salvador, *Allylic and benzylic oxidation reactions with sodium chlorite*, Tetrahedron, **63** (2007), S. 2439 – 2445.
- [230] L. E. Kolsi, S. Krogerus, V. Brito, T. Ruffer, H. Lang, J. Yli-Kauhaluoma, S.M. Silvestre, V.M. Moreira, *Regioselective benzylic oxidation of aromatic abietanes: application to the semisynthesis of the naturally occurring picealactones A, B and C*, ChemistrySelect, **2** (2017), S. 7008 – 7012.
- [231] M. L. Abrams, J. Buser, J. R. Calvin, M. D. Johnson, B. R. G. Lambertus, C. R. Landis, J. R. Martinelli, S. A. May, A. McFarland, J. Stout, *Continuous liquid vapor reactions part 2: asymmetric hydroformylation*

with rhodium-bisdiaza-phos catalysts in a vertical pipes-in-series reactor, *Org. Process Res. Dev.*, **20** (2016), S. 901 – 910.

[232] D. Chamorro-Arenas, U. Osorio-Nieto, L. Quintero, L. Hernández-García, F. Sartillo-Piscil, *Selective, catalytic, and dual C(sp³) –H oxidation of piperazines and morpholines under transition-metal-free conditions*, *J. Org. Chem.*, **83** (2018), S. 15333 – 15346.

[233] W. A. Rutala, D. J. Weber, *Disinfection and sterilization: an overview*, *Am. J. Infect. Control.*, **42** (2003), S. 2 – 5.

[234] L. M. Johnson, L. Berger, L. Philips, R. Speare, *Fungicidal effects of chemical disinfectants, UV-light, desiccation and heat on the amphibian chytrid *Batrachochytrium dendrobatidis**, *Dis. Aquat. Organ.*, **41** (2003), S. 255 – 260.

[235] L. Xu, C. Zhang, P. Xu, X. C. Wang, *Mechanism of ultraviolet disinfection and chlorination of *Escheria coli*: Culturability, membrane permeability, metabolism, and genetic damage*, *Int. J. Environ. Sci.*, **65** (2018), S. 356 – 366.

[236] J. Zheng, C. Su, J. Zhou, C. Xu, Y. Qian, H. Chen, *Effects and mechanisms of ultraviolet, chlorination and ozone disinfection on antibiotic resistant genes in secondary effluents of municipal wastewater treatment plants*, *Chem. Eng. Technol.*, **317** (2017), S. 309 – 316.

[237] V. Lazarova, M. J. Janex, L. Fiksdal, C. Oberg, I. Barcinat, M. Pommerpuy, *Advanced wastewater disinfection technologies: short- and long-term efficiency*, *Wat. Sci. Tech.*, **38** (1998), S. 109 – 117.

[238] W. Ding, W. Jin, S. Cao, X. Zhou, C. Wang, Q. Jiang, H. Huang, R. Tu, S.-F. Han, Q. Wang, *Ozone disinfection of chlorine-resistant bacteria in drinking water*, *Water Res.*, **160** (2019), S. 339 – 349.

[239] F. Fiessinger, Y. Richard, A. Montiel, P. Musquere, *Advantages and disadvantages of chemical oxidation and disinfection by ozone and chlorine dioxide*, *Sci. Total. Environ.*, **18** (1981), S. 245 – 261.

[240] F. H. Frimmel, C. Zwiener, G. Kleiser, *Oxidationsverfahren in der Wasseraufbereitung*, *Nachr. Chem.*, **48** (2000), S. 32 – 35.

[241] A. P. Golin, D. Choi, A. Ghahary, *Hand sanitizers: A review of ingredients, mechanism of action modes of delivery and efficacy against coronaviruses*, **48** (2020), S. 1062 – 1067.

[242] G. McDonnell, A. D. Russel, *Antiseptics and disinfectants: Activity, action, and resistance*, *Clin. Microbiol. Rev.*, **12** (1999), S. 147 – 179.

[243] G. W. Park, L. Barclay, D. MacInga, D. Charbonneau D, C. A. Pettigrew, J. Vinjé, *Comparative efficacy of seven hand sanitizers against murine norovirus, feline calicivirus, and GII.4 norovirus*. *J. Food. Prot.*, **73** (2010), S. 2232 – 2238.

[244] G. Fair, J. C. Morris, S. L. Chang, I. Weil, R. P. Burden, *The behaviour of chlorine as a water disinfectant*, *J. Am. Water Works Ass.*, **40** (1948) S. 1051 – 1061.

[245] S. Wilhelm, *Wasseraufbereitung: Chemie und chemische Verfahrenstechnik*, 7th. Ed. VDI-Buch, Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 2008.

[246] I. Ofori, S. Maddila, J. Lin, S. B. Jonnelagadda, *Chlorine dioxide oxidation of *Escheria coli* in water – A study of the disinfection kinetics and mechanism*, *J. Environ. Sci. Health A*, **52** (2017), S. 598 – 606.

- [247] S. Harakeh, *The behaviour of viruses on disinfection by chlorine dioxide and other disinfectants in effluent*, FEMS Microbiol. Lett., **44** (1987), S. 335 – 341.
- [248] S. D. Richardson, A. D. Thruston, T. V. Caighran, P. H. Chen, T. W. Collette, K. M. Schenck, B. W. Lykins, C. Rav-Acha, V. Glezer, *Identification of new drinking water disinfection by products from ozone, chlorine dioxide, chloramine and chlorine*, Water Air Soil Pollut., **123** (2000), S. 95 – 102.
- [249] S. Fukuzaki, *Mechanisms of Actions of sodium hypochlorite in cleaning and disinfection processes*, Biocontrol Sci., **11** (2006), S. 147 – 157.
- [250] G.-A. Shin, M. D. Sobsey, *Inactivation of norovirus by chlorine disinfection of water*, Wat. Res., **42** (2008), S. 4562 – 4568.
- [251] R. P. Mitcham, M. W. Shelley, C. M. Wheadon, *Free chlorine versus ammonia-chlorine: disinfection, trihalomethane formation, and zooplankton removal*, J. Am. Water Works. Ass., **75** (1983), S. 196 – 198.
- [252] L.-W. Luo, Y.-H. Wu, T. Yu, Y.-H. Wang, G.-Q. Chen, X. Tong, Y. Bai, C. Xu, H.-B. Wing, N. Ikuno, H.-Y. Hu, *Evaluating method and potential risks of chlorine-resistant bacteria (CRB): A review*, Wat. Res., **188** (2021), 116474.
- [253] K. Ghandi, *Review of Ionic Liquids, their limits and applications*, Green Sustain. Chem., **4** (2014), S. 44 – 53.
- [254] P. Walden, *Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts*, Bull. Russian Acad. Sci., **7** (1914), S. 406 – 422.
- [255] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Ionic liquids as electrolytes*, Electrochim. Acta, **51** (2006), S. 5567 – 5580.
- [256] M. M. Hossain, E. Hosseini Bab Anari, L. Aldous, *Electrochemistry of chloride in ambient room temperature ionic liquids: formation of oxychloride species*, Electrochem. Commun., **34** (2013), S. 331 – 334.
- [257] C. H. Park, V. Schroeder, B. J. Kim, T. M. Swager, *Ionic liquid-carbon nanotube sensor arrays for human breath related volatile organic compounds*, ACS Sens., **3** (2018), S. 2432 – 2437.
- [258] S. A. Goodchild, L. J. Hubble, R. K. Mishra, Z. Li, K.Y. Goud, A. Barfidokht, R. Shah, K.S. Bagot, A.J.S. McIntosh, J. Wang, *Ionic liquid modified disposable electrochemical sensor strip for analysis of fentanyl*, Anal. Chem., **91** (2019), S. 3747 – 3753.
- [259] L. Coustan, G. Shul, D. Bélanger, *Electrochemical behavior of platinum, gold and glassy carbon electrodes in water-in-salt electrolyte*, Electrochem. Commun., **77** (2017), S. 89 – 92.
- [260] A. Hofmann, M. Schulz, T. Hanemann, *Gel electrolytes based on ionic liquids for advanced lithium polymer batteries*, Electrochim. Acta, **89** (2013), S. 823 – 831.
- [261] H. Zhang, J. Zhang, J. Ma, G. Xu, T. Dong, G. Cui, *Polymer electrolytes for high energy density ternary cathode material-based lithium batteries electrochem*, Energy Rev., **2** (2019), S. 128 – 148.
- [262] G. Bianchi, *Fundamental and applied aspects of the electrochemistry of chlorine*, J. Appl. Electrochem., **1** (1971), S. 231 – 243.
- [263] J. N. Myers, W. H. Steinecker, Z. D. Sandlin, J. A. Cox, G. Gilbert, G. E. Pacey, *Development of an automated on-line electrochemical chlorite ion sensor*, Talanta, **94** (2012), S. 227 – 231.

- [264] J. H. Gallego, C. E. Castellano, A. J. Calanda, A. J. Arvia, *The electrochemistry of gold in acid aqueous solutions containing chloride anions*, J. Electroanal. Chem., **66** (1975), S. 207 – 230.
- [265] N. Sinkaset, A.M. Nishimura, J.A. Pihl, W.C. Trogler, *Slow heterogeneous charge transfer kinetics for the $\text{ClO}_2^-/\text{ClO}_2$ redox couple at platinum, gold, and carbon electrodes. Evidence for nonadiabatic electron transfer*, J. Phys. Chem. A, **103** (1999), S. 10461 – 10469.
- [266] G. Gordon, S. Tachiyashiki, *Kinetics and Mechanism of Formation of Chlorate Ion from the Hypochlorous Acid/Chlorite Ion Reaction at pH 6-10*, Environ. Sci. Technol., **25** (1991), S. 468 – 474.
- [267] E. M. Aieta, J. D. Berg, *A review of chlorine dioxide in drinking water treatment*, J. Am. Water Works Assoc., **78** (1986), S. 62 – 72.
- [268] R. S. Ingols, G. M. Ridenour, *Chemical properties of chlorine dioxide in water treatment*, J. Am. Water Works Assoc., **40** (1948), S. 1207 – 1227.
- [269] A. Gomez-Gonzalez, G. J. Ibanez, R. Medrano-Vasquez, D. Araiza-Zavala, U. Garcia-Paramo, *Electrochemical paired convergent production of ClO_2 from NaClO_2 and NaClO_3* , ECA Trans., **20** (2009), S. 91 – 101.
- [270] W. Lu, P. Li, Y. Shun, P. Su, J. Wang, Y. Shi, J. Zhan, *Discovery of biphenyl-based VEGFR-2 inhibitors Part 3: Design, synthesis and 3D-QSAR studies*, Bioorg. Med. Chem., **23** (2015), S. 1044 – 1054.
- [271] N. G. Moon, A. M. Hamed, *A Concise Synthetic Route to the Stereotetrad Core of Briarane Diterpenoids*, Org Lett., **17** (2015), S. 2218 – 2221.
- [272] E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *On the components of the dielectric constants of ionic liquids: ionic polarization?* Phys. Chem. Chem. Phys., **11** (2009), S. 2452 – 2458.
- [273] C. W. Tobias, M. Eisenberg, C. R. Wilke, *Diffusion and convection in electrolysis – a theoretical review*, J. Electrochem. Soc., **99** (1952), S. 346C – 354C.
- [274] Y. Zhang, T. Han, J. Fang, P. Xu, X. Li, J. Xu, C. C. Liu, *Integrated Pt₂Ni Alloy@Pt Core-Shell Nanoarchitectures with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction*, J. Mater. Chem. A, **2** (2014), S. 11400 – 11407.
- [275] P. S. Stewart, J. Rayner, F. Roe, W.M. Rees, *Biofilm penetration and disinfection efficacy of alkaline hypochlorite and chlorosulfamates*, J. Appl. Microbiol., **91** (2001), S. 525 – 532.
- [276] V. V. Rajasekharan, B. N. Clark, S. Boonsalee, J. A. Switzer, *Electrochemistry of Free Chlorine and Monochloramine and its Relevance to the Presence of Pb in Drinking Water*, Environ. Sci. Technol., **41** (2007), S. 4252 – 4257.
- [277] I. Lengyel, I. R. Epstein, *Modeling of Turing Structures in the Chlorite-Iodide-Malonic Acid-Starch Reaction System*, Science, **251** (1991), S. 650 – 652.
- [278] M. T. McDermott, C. A. McDermott, R. L. McCreery, *Scanning tunneling microscopy of carbon surfaces: Relationships between electrode kinetics, capacitance and morphology for glassy carbon electrodes*, Anal. Chem., **65** (1993), S. 937 – 944.
- [279] N. G. Ferreira, L. L. G. Silva, E. J. Corat, V. J. Trata-Airoidi, *Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi reversible systems*, Diam. Relat. Mater., **11** (2002), S. 1523 – 1531.

- [280] A. M. Dietrich, T. D. Ledger, D. L. Gallagher, M. N. Grabeel, R. C. Hoehn, *Determination of chlorite and chlorate in chlorinated and chloraminated drinking water by flow injection analysis and ion chromatography*, Anal. Chem., **64** (1992), S. 496 – 502.
- [281] P. Praus, *Determination of chlorite in drinking water by on-line coupling of capillary isotachophoresis and capillary zone electrophoresis*, Talanta, **62** (2004), S. 977 – 982.
- [282] H. Bergmann, S. Koparal, *The formation of chlorine dioxide in the electrochemical treatment of drinking water for disinfection*, Electrochim. Acta, **50** (2005), S. 5218 – 5228.
- [283] G. Casella, M. Contursi, *Electrochemical and spectroscopic characterization of a tungsten electrode as a sensitive amperometric sensor of small inorganic ions*, Electrochim. Acta, **50** (2005), S. 4146 – 4154.
- [284] G. Pezzatini, I. Midili, G. Toti, F. Loglio, M. Innocenti, *Determination of chlorite in drinking water by differential pulse voltammetry on graphite*, Anal. Bioanal. Chem., **380** (2004), S. 650 – 657.
- [285] O. Cubek, I. Colak, K.V. Özdokur, B. Caglar, F. Coldur, C. Topcu, *Voltammetric detection of chlorite ion using carbon paste sensor modified with N-cetylpyridinium-bentonite*, Int. J. Environ. Anal. Chem., **99** (2019), S. 343 – 356.
- [286] E. Al-Zahrani, M. T. Soomro, R. M. Bashani, A. U. Rehman, E. Danish, I. M. I. Ismail, M. Aslam, A. Hameed, *Fabrication of magnetite (Fe_3O_4) modified carbon paste electrode for the electrochemical detection of chlorite ions in aqueous medium*, J. Environ. Chem. Eng., **4** (2016), S. 4330 – 4341.
- [287] L. C. Adams, I. Fabian, K. Suzuki, G. Gordon, *Hypochlorous acid decomposition in the pH 5–8 region*, Inorg. Chem., **31** (1992), S. 3534 – 3541.
- [288] P. De Kepper, J. Boissonade, *Chlorite-iodide reaction: a versatile system for the study of nonlinear dynamical behavior*, J. Phys. Chem., **94** (1990), S. 6525 – 6536.
- [289] S. Sandin, *Homogeneous and Heterogeneous Decomposition of Hypochlorite – A Study of the Oxygen Evolving Side Reaction using Mass Spectrometry*, Dissertation, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2013.
- [290] L. J. Bjelica, L. S. Jovanovic, *Activation of glassy carbon electrode in aqueous and non-aqueous media*, Electrochim. Acta, **37** (1992), S. 371 – 372.
- [291] DIN 62654, Chemical analysis – decision limit, detection limit and determination limit under repeatability conditions – terms, methods, evaluation (11- 2008).

5 Entwicklung ionenchromatographischer Methoden zur Detektion von Chloroxospezies

5.1 Projektmotivation

Sauberes Wasser gilt, laut der WHO (engl. *World Health Organisation*), als Grundrecht für jeden Menschen. Umso erschreckender ist es, dass, laut dem 2017 veröffentlichten Wasserbericht der Organisation, rund 22% der Menschheit der Zugang zu sauberem Grundwasser fehlt [28, 292]. Dabei gilt verunreinigtes Wasser als einer der häufigsten Ursachen für schwerwiegende Krankheiten wie Diarrhoe, Parasitosen, oder langanhaltende bakterielle Infektionen; auch eine hohe Kindersterblichkeit steht in direktem Zusammenhang mit verunreinigten Trinkwasserquellen [293,294]. Dabei sind, neben bakteriellen Verunreinigungen, häufig toxische Rückstände aus Industrieproduktionen, Desinfektions- bzw. Reinigungsmittel und pharmazeutische Rückstände die Ursache für die sich häufenden Krankheitsbilder [295,296]. Um diese Verunreinigung zu entfernen und Krankheiten vorzubeugen, bedarf es, neben der Neu- bzw. Weiterentwicklung von Reinigungsprozessen und Filtersystemen, auch die Entwicklung und Optimierung neuer Analysemethoden zur Identifikation der Verunreinigungen. Dabei sollte mit möglichst niedrigem Zeit- und Kostenaufwand ein hohe Anzahl kritischer Anionen/Kationen analysiert werden. In der Literatur sind zahlreiche Methoden zur Identifikation von Bakterien [297], toxikologischen Stoffen [298], Desinfektionsmitteln [299] und Pharmaprodukten [295] bekannt, jedoch sind diese z. T. zeitintensiv oder decken nur einen kleinen Teil der nachzuweisenden Schadstoffe/Ionen ab, sodass weitere Methoden in Kombination herangezogen werden müssen. Zur Entfernung, vor allem von bakteriellen Verunreinigungen und Pharmaprodukten, kommen meist unterschiedliche Desinfektionsmittel bzw. Reinigungsarten zum Einsatz [300,301]. Da Chlor-basierte Desinfektionsmittel häufig zur Reinigung von Abwässern verwendet werden und diese während des Reinigungsprozesses häufig Rückstände unerwünschter Nebenprodukte bilden, bestand ein Ziel dieses Projektes darin, eine ionenchromatographische Analysemethode zu entwickeln, welche auf Grundlage eines Leitfähigkeitsdetektors alle Chloroxoanionen in Kombination mit den gängigen Reinigungsmittel-Anionen (z.B. Acetat) und weiteren ubiquitären Anionen in einer akzeptablen Zeit bestimmbar macht. Zu Beginn der Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, dass ein Nachweis von Hypochlorit mittels ionenchromatographischer Leitfähigkeitsdetektion nicht möglich war, sodass,

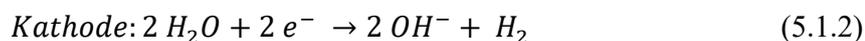
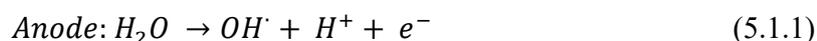
zusätzlich zur oben beschriebenen Methode, eine ionenchromatographische Methode mit Nachsäulenderivatisierung und anschließender Detektion mittels UV/VIS für Hypochlorit entwickelt wurde.

5.1.1 Moderne Abwasserdesinfektion

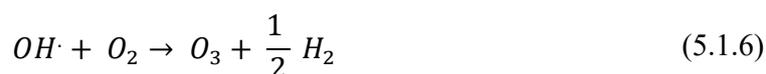
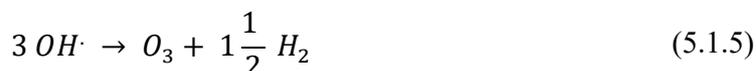
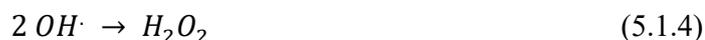
Die Verschmutzung unserer Seen, Flüsse und Meere hat in der vergangenen Dekade des 21. Jhd. massiv zugenommen [302]. In der Regel kommen zur Reinigung drei Verfahren zum Einsatz: Die UV-Desinfektion, die elektrochemische Desinfektion und die Verwendung von Ozon/Chlor zur Reinigung [237]. Die UV-Detektion zählt dabei zu den Industriestandards, da bei einem vergleichsweise geringen Energieverbrauch eine hohe Desinfektionsleistung erzielt wird. Ein großer Vorteil dieser Methode liegt darin begründet, dass auch chlorresistente Keime nahezu vollständig zerstört werden und die Zahl der DNPs äußerst gering ist [303]. Am effizientesten zeigte sich dabei der Einsatz von UV-C-Strahlung (ca. 260 nm), welche direkte Wechselwirkungen mit biologischen Makromolekülen (u.a. Proteine) eingeht und diese nachhaltig zerstört. Auch ein Eingriff in die DANN, bzw. den Stoffwechselkreislauf, ist möglich [237]. Durch die UV-Behandlung können jedoch Fouling-Prozesse angestoßen werden, was zu Ablagerung innerhalb der Anlagen führen kann [304]. Aus diesem Grund wird die UV-Reinigung häufig in Kombination mit einer nachgeschalteten Chlorreinigung/Ozonierung verwendet.

Eine Alternative zur UV-Desinfektion liefert die Verwendung elektrochemischer Desinfektionsmittelmethode, welche *in-situ* Oxidationsmittel innerhalb des wässrigen Mediums erzeugen und eine hohe Desinfektionsleistung zur Abtötung unerwünschter Mikroorganismen, bzw. eine große Oxidationskraft zur Zersetzung unerwünschter Nebenprodukte, besitzen [305]. Dabei werden neben den klassischen Graphit-Elektroden vor allem dimensionstabile aktivierte Titanelektroden (modifiziert mit Iridiumoxid oder Rutheniumoxid), Mischoxidelektroden (MOX-Elektroden) und bordotierte Diamantelektroden (BDD) [306,307,308] verwendet. Insbesondere an MOX-Elektroden und BDD-Elektroden entstehen durch Oxidationsprozesse von Chloridhaltigen wässrigen Systemen desinfizierende Lösungen, bestehend aus Hypochlorit, Chlordioxid und Chlorit, bzw. Chlorat (vgl. Kapitel 2.2.1). Zudem kann es an beiden Elektrodentypen zu Oxidations- bzw. Spaltungsprozessen von Wasser kommen, wodurch Wasserstoffperoxid und Ozon

entstehen, welche ebenfalls als Desinfektionsmittel im Rahmen der Abwasserreinigung verwendet werden können.



An der Anode entstehen im Rahmen der Elektrolyse Hydroxylradikale. Reagieren diese miteinander, kann aus den Radikalen Wasserstoffperoxid oder Wasserstoff entstehen (vgl. Gleichung 5.1.1 und 5.1.2), wobei letztere Reaktion meist durch die entstehende Überspannung an den Elektroden unterdrückt werden. Beim Zusammentreffen dreier Hydroxylradikale, bzw. eines Hydroxylradikales, mit gelöstem Sauerstoff kann Ozon entstehen (vgl. Gleichung 5.1.5). Der Prozess kann durch die Stromdichte gesteuert werden, wobei eine hohe Stromdichte die Bildung von Ozon favorisiert [309].

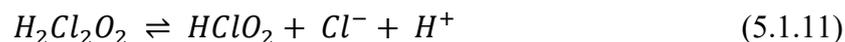
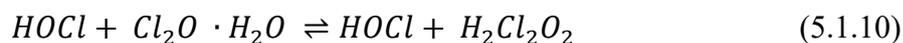
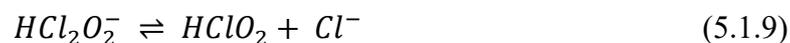
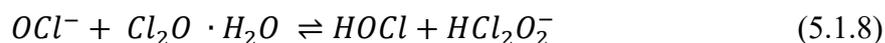
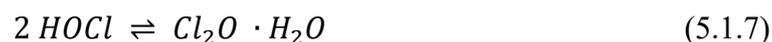


Durch die elektrochemische Herstellung des Ozons ist eine externe Zuführung der Chemikalie unnötig, was Ressourcen spart. Ozon besitzt durch sein großes Oxidationspotential die Möglichkeit, Bakterien, Viren und Phagen zu zerstören und zudem aromatische Kohlenwasserstoffsysteme zu aktivieren und zu einem besseren Abbau beizutragen. Nachteilig ist zu erwähnen, dass Ozon auch zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte, insbesondere im Bereich der Amino- und Chlorverbindungen, beiträgt [310]. Die Analyse solcher Abwässer erfolgt in der Regel mittel HPLC [311], IC [312] oder mittels einfacher Teststreifen [313]. Aktuelle Forschungen umfassen dabei die ständige Erweiterung und Verbesserung bestehender chromatographischer Methoden und

die Entwicklung neuer Detektionsmethoden für bisher nicht nachweisbare Anionen (z. B. Hypochlorit mittels IC).

5.1.2 Zerfallsprozesse des Hypochlorits

Hypochlorit (HOCl) findet breite Anwendung im Bereich der Desinfektionsmittel [314], Zahnmedizin [315] und Abwasserreinigung [316]. Dabei stellt eine große Herausforderung die Gehaltsbestimmung des Hypochlorits, bzw. freien Chlors dar, da dieses nicht lange lagerstabil ist und somit zu unerwünschten Nebenprodukten zerfallen kann [317]. Der Zersetzungsprozess von Hypochlorit in Wasser ist gut untersucht [318,319]; je nach pH-Bereich gelten unterschiedliche Zerfallsraten des freien Chlors. Unterhalb eines pH-Werts von 9 ist von einer kinetischen Zerfallsrate dritter Ordnung auszugehen [317]; oberhalb dieses Bereiches (> 9) ist eine Zersetzung nach zweiter Reaktionsordnung zu erwarten [320]. In der Literatur sind insgesamt drei unterschiedliche Zerfallswege beschrieben worden: Der Zerfall des Hypochlorits unter Bildung von Chlorit/Chlordioxid bzw. Chlorat [317], der spontane Zerfall unter Entstehung von Chlorid und Sauerstoff [319] und der Zerfall unter metallkatalytischem Einfluss unter Bildung derselben Produkte [318]. Der Zerfallsweg unter Bildung von Chlorat passiert im pH-Bereich zwischen 5.0 und 9.2. Durch die Untersuchung verschiedener Reaktionsparameter konnte nachfolgender Mechanismus entwickelt werden [318]:

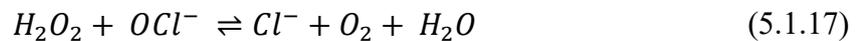
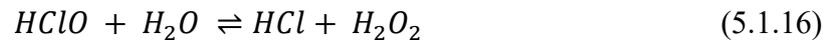


Als Initiationsreaktion während dieses Zerfallsprozesses gilt dabei die Bildung von Dichloroxid, welches in Abhängigkeit des pH-Wertes mit OCl⁻ (pH-Wert ≥ 6) bzw. HOCl (pH-Wert ≤ 6) reagiert. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion hängt dabei immer von der jeweilige Hypochlorit-Spezies ab, wobei die Reaktion des reinen

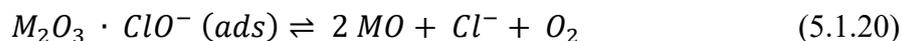
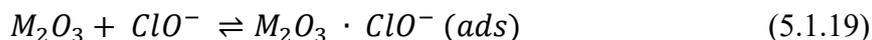
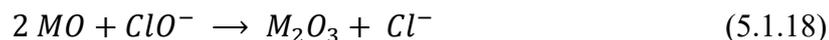
Hypochlorit-Anions immer bevorzugt abläuft. Die gebildete chlorige Säure steht mit dem Chlorit-Anionen in wässrigen Systemen im Gleichgewicht; letzteres reagiert mit dem im System enthaltenen Dichloroxid zum Chlorat-Anion.



Im Rahmen dieser Reaktionskaskade nimmt die Konzentration der H^+ -Ionen zu, sodass sich der pH-Wert des Wassers in den sauren Bereich verschiebt. Sobald der pH-Wert dabei unter 3 fällt, findet eine Umwandlung von Hypochlorit zu Cl_2 statt, welches anschließend gasförmig entweicht. Ein weiterer Zerfallsweg des Hypochlorits läuft über die Bildung von elementarem Sauerstoff ab. *Lister et al.* postulierten dazu einen Mechanismus, nach welchem die Sauerstoffbildung nach einer Kinetik erster Ordnung verläuft [321]. Die Bildung des Wasserstoffperoxids nach Gleichung 5.1.16 wird dabei als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen; in einem zweiten, kinetisch weniger gehemmten Reaktionsschritt entsteht, durch die Umsetzung des Hypochlorit-Anions zu Chlorid, Sauerstoff und Wasser.

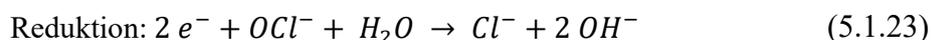
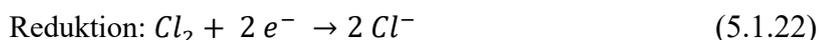
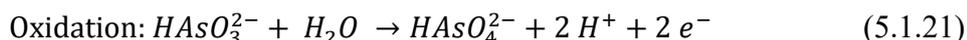


Auch für den Zerfallsweg des Hypochlorits unter Reaktion mit Metalloxiden schlugen *Lister et al.* einen Reaktionsmechanismus vor, welcher durch andere Studien bestätigt werden konnte [320]. In diesem Fall entstehen erneut Sauerstoff und Chlorid als mögliche Nebenprodukte (vgl. Gleichung 5.1.17). Zahlreiche Studien untersuchten den Einfluss unterschiedlicher Metalloxide (MO) auf die Zersetzung von Hypochlorit. Dabei konnten Cu (I,II) [322], Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II/III) [323] und Ir(IV) [324] als effiziente Katalysatoren für den Abbau des Hypochlorits identifiziert werden.



5.1.3 Detektionsmethoden zur Gehaltsbestimmung von Hypochlorit/ freiem Chlor

Die Bestimmung des Hypochlorits erfolgt entweder über die Detektion des Anions OCl^- oder über die Bestimmung des so genannten „freien Chlor-Gehaltes“ (Angaben in Cl_2 -Equivalenten). Bei einigen Methoden wird freies Chlor jedoch über einen Summenparameter, bestehend aus mehreren Chloroxo-Spezies, definiert [325], sodass jede Methode individuell betrachtet werden muss. Standardmäßig wird der Aktivchlor-Gehalt (Summenparameter aus Hypochlorit und Chlorit) über die DPD-Methode (vgl. Kapitel 2.4.2.1) bestimmt, wobei der Einfluss der übrigen Chloroxo-Spezies nicht vollständig geklärt wurde. Daneben ist es in der Industrie üblich, den Aktivchlor-Gehalt mittels iodometrischer Titration zu bestimmen [325]. Aus der Literatur [326] ist allerdings bekannt, dass neben OCl^-/Cl_2 auch ClO_2 , ClO_2^- und ClO_3^- detektiert werden, sodass eher von Chloräquivalenten als von Aktivchlor gesprochen werden muss. Eine weitere, häufig angewendete Methode zur Bestimmung der einzelnen Chlor-Spezies, insbesondere des Hypochlorits, liegt in der Verwendung einer bipotentiometrischen Titration unter Verwendung von Arsenitoxid und Chloramin-T [327]. Im Rahmen der Titration reagiert der Arsenitüberschuss (Reaktion mit Hypochlorit bzw. anderen Chloroxospezies) mit Chloramin-T, sodass durch diese Reaktion Rückschluss auf die Menge an Hypochlorit, bzw. anderen Chloroxospezies, gezogen werden kann.



Der Endpunkt der Titration zeigt sich dabei durch einen starken Stromanstieg. Bei dieser Titration reagiert Chlor, bzw. Hypochlorit (vgl. Gleichung 5.1.22/23), direkt mit dem Arsentrioxid, wohingegen Chlorit und Chlorat nur sehr langsam reagieren und somit vernachlässigt werden können. Chlorid wird zunächst aus dem Blankvolumen bestimmt und anschließend mit den übrigen Titrationswerten verrechnet [328]. Als Alternative zur bisherigen DPD-Methodik wurde von *Pinkernell et al.* [329] eine neue Detektion von Hypochlorit unter Verwendung von ABTS (2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure) entwickelt. Die Detektion läuft bei 405 nm bei einem pH-Wert von 6.5 ohne den störenden Einfluss der übrigen Chloroxo-Spezies und Chloraminen ab. Untersuchungen der Methode [330] zeigten jedoch zahlreiche Schwächen auf. Insbesondere war es nicht möglich, stabile photometrische Werte zu erhalten; auch die übrigen Chloroxo-Spezies zeigten einen massiven Einfluss auf den erhaltenen Extinktionswert, sodass diese Methode keine sinnvolle Alternative zu bisherig verwendeten Methode liefert. Mittlerweile wurden zwar zahlreiche photometrische Methoden zur Detektion von Hypochlorit/freiem Chlor entwickelt [331,332,333], welche jedoch entweder eine schlechte Nachweisgrenze oder eine hohe Störanfälligkeit gegenüber anderen Ionen aufweisen, weswegen in diesem Bereich weiter Optimierungsbedarf besteht.

In der Ionenchromatographie und Titration sind zahlreiche Methoden zur Detektion der Chloroxo-Spezies bekannt (vgl. Kapitel 4.2.1), jedoch war es bisher nicht möglich, Hypochlorit direkt mittels Leitfähigkeitsdetektion bzw. UV/VIS Detektion nachzuweisen, was zum einen an der Struktur des entsprechenden Ions liegen könnte, zum anderen an der geringen Stabilität des Anions in entsprechenden Eluenten. Im Jahr 2020 entwickelten *Abdighahroudi et al.* [334] eine ionenchromatographische Methode zur Detektion von Hypochlorit unter Verwendung einer Vorsäulen- und Nachsäulenderivatisierung. In einem ersten Schritt wurde dabei das deprotonierte Glycin mit Hypochlorit in einer Vorsäulenderivatisierungsreaktion zusammengebracht und anschließend das daraus resultierende N-Chlorglycin mittels Leitfähigkeitsdetektion ermittelt. Da das erhaltene Anionen lediglich eine schwache Leitfähigkeit aufwies, wurde die Methode zusätzlich um eine PCR (*Post-column-reaction*) unter Verwendung von Iodid und Schwefelsäure erweitert. Aus der Literatur war dabei bekannt, dass auch Chlorglycine mit Iodid zu Triiodid reagieren [335], was die Methode praktikabel machte. Im Rahmen der Veröffentlichungen wurde auch der Einfluss von Chlordioxid und weiteren Chlorspezies

untersucht, welche die Detektion nicht stören sollten. Im Rahmen der Untersuchungen wurden jedoch keine Messungen mit Realproben durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine Methode entwickelt werden, welche es ermöglichen sollte, Hypochlorit direkt ohne Zuhilfenahme einer mögliche Nachsäulenderivatisierung zu detektieren. Dabei sollte sowohl eine Detektion mittels Leitfähigkeit als auch mittels UV/VIS untersucht werden.

5.2 Neuartige Methode zur Detektion von Chloroxo-Anionen

5.2.1 Methodenentwicklung und Optimierung

In der Literatur sind zahlreiche Methoden zur Detektion von Chlorid, Chlorit, Chlorat und Perchlorat bekannt [336 , 337 , 338 , 339]. *Biesaga et al.* [335] publizierte eine Kombinationsmethode aus Ionenchromatographie und Kapillarelektrophorese zur Bestimmung von Chlorid, Chlorit, Chlorat und Perchlorat in Bleichmitteln und Wasserproben, wobei Detektionslimits von 0.01, 0.18, 0.15 und 1.5 mg L⁻¹ erreicht werden konnten. Es war jedoch nicht möglich diese Methode um weitere Anionen zu erweitern. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde die Methodenentwicklung mit der Metrosep ASupp 7 (Säule A) begonnen, da diese im Besonderen für spät eluierende Anionen geeignet ist. Zunächst war es möglich, Chlorit (17.00 min), Chlorid (20.91 min), Chlorat (39.33 min) und Perchlorat (69.27 min) unter Standardbedingungen der Säule (3.6 mmol L⁻¹ Na₂CO₃, , 0.4 mL min⁻¹, 25 °C, vgl. Abb. 56a) zu identifizieren, Zunächst wurden unterschiedliche Säulentemperaturen im Bereich zwischen 25 °C und 60 °C untersucht (vgl. Abb. 57a). Mit steigender Temperatur (≥ 45 °C) verschoben sich die Retentionen von ClO₂⁻, Cl⁻ und ClO₃⁻ zu niedrigeren Zeiten, was durch thermodynamische Effekte mit dem Säulenmaterial erklärbar war. Lediglich Perchlorat zeigte ein gegenläufiges Verhalten, was zu einer Verschiebung zu längeren Retentionszeiten (über 82 min) führte; eine mögliche Erklärung dafür könnte in der Ladungs-Radius-Struktur liegen, sodass durch die Erhöhung der Temperatur zusätzliche Reaktionen mit dem Säulenmaterial zu Stande kamen [340]. Die Temperatur des Systems wurde auf 45 °C festgelegt, da diese zum einen die Retentionszeit der „frühen“ Chloroxo-Spezies massiv verkürzte (vgl. Abb. 56c) und zum anderen nur minimalen Einfluss auf die Retentionszeit des Perchlorats ausübte.

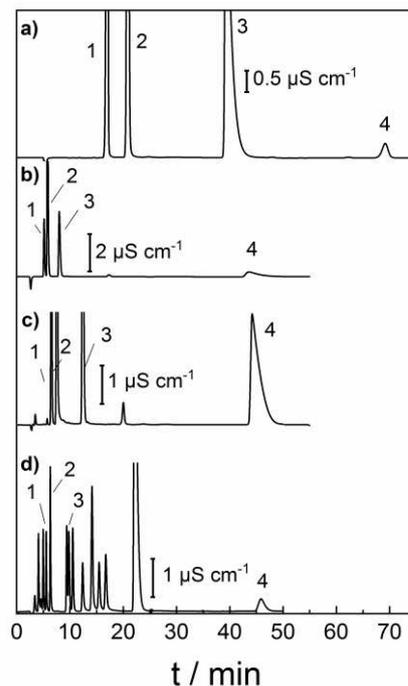


Abb. 56 – Optimierung der analytischen Trennung einer Standardlösung mit Oxochloriden **a)** Säule A, $3.6 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$, 0.4 mL min^{-1} , $25 \text{ }^\circ\text{C}$, **b)** Säule B, 1.0 mL min^{-1} , $4 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, **c)** Säule A, 0.8 mL min^{-1} , $6 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$, $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, $10\% \text{ MeCN}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$, **d)** Säule A, 0.8 mL min^{-1} , $6 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$, $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, $10\% \text{ MeCN}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$, optimierte Methode mit 14 Anionen, relevante Signale: 1 – Chlorit, 2 – Chlorid, 3 – Chlorat, 4 – Perchlorat.

Die bisher erzielten Ergebnisse wurden im Anschluss mit denen von einem weiteren Säulentyp (Metrosep ASupp 4, Säule B) verglichen. Diese Säule eignet sich im Besonderen zur Identifikation von Standard-Anionen in wässrigen Proben. Zunächst wurde die Chloroxo-Anionen unter Standardbedingungen ($1.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 / 4 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, 0.5 mL min^{-1} , Abb. 56b) bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ charakterisiert. Dabei waren alle Chloroxo-Anionen, außer Hypochlorit, detektierbar (ClO_2^- (5.20 min), Cl^- (5.75 min), ClO_3^- (8.08 min), ClO_4^- (43.63 min)). Jedoch zeigte insbesondere Perchlorat ein breites, stark schwankendes Signal ($\sim 2.20 \text{ min}$). Trotz der schwankenden Signale wurden Anstrengungen unternommen die Methode zu optimieren; dabei wurde in einem ersten Schritt die Flussrate (von 0.5 mL min^{-1} zu 1.0 mL min^{-1}) und im Anschluss die Temperatur (bis $45 \text{ }^\circ\text{C}$) angepasst. Jedoch führten die Anpassungen dazu, dass die Signale von Chlorit und Chlorid nicht mehr eindeutig trennbar waren ($\alpha < 1$, $R < 1$). Zudem zeigte auch Perchlorat weiterhin ein breites, schwach ausgeprägtes Signal, sodass keine weiteren Optimierungen vorgenommen wurden und die Methodenentwicklung lediglich mit Säule A fortgesetzt wurde.

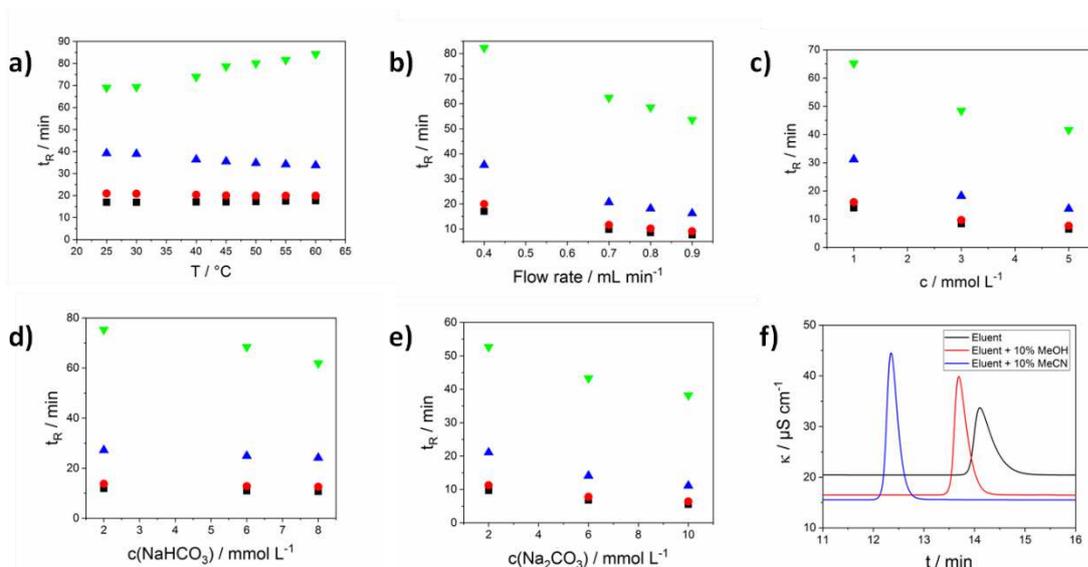


Abb. 57 – a) -e) Effekt der unterschiedlichen Basisparameter auf die Retentionszeit t_R auf die spezifischen Anionen: Chlorit (schwarz), Chlorid (rot), Chlorat (blau), Perchlorat (grün), **a)** Eluent: 3.6 mmol L⁻¹ Na₂CO₃, Flussrate: 0.4 ml min⁻¹, **b)** Eluent: 3.6 mmol L⁻¹ Na₂CO₃, Temperatur 45 °C, **c)** äquimolare Konzentration von Na₂CO₃ und NaHCO₃ (Einzelkonzentrationen), Flussrate 0.8 mL min⁻¹, Temperatur 45 °C **d)** konstante Konzentration (1 mmol L⁻¹) Na₂CO₃, variable Konzentration NaHCO₃, Flussrate: 0.8 mL min⁻¹, Temperatur: 45 °C **e)** Einfluss eines organischen Modifiers auf Peak 3 – Chlorit, Eluent (6 mmol L⁻¹ Na₂CO₃, 1 mmol L⁻¹ NaHCO₃ (schwarz), Eluent + 10% MeOH (rot), Eluent + 10% MeCN (blau). Parameter wurden für Säule A optimiert.

Im nächsten Optimierungsschritt wurde der Einfluss der Flussrate auf die Signale untersucht, wobei Flussraten zwischen 0.4 bis 0.9 mL min⁻¹ untersucht wurden (vgl. Abb. 57b). Die Erhöhung der Flussrate führte bei allen Signalen zu einer Verkürzung der Retentionszeiten, insbesondere bei Perchlorat konnte die Retentionszeit drastisch reduziert werden (von 82 auf 53 min). Ab einer Flussrate von 0.9 mL min⁻¹ wurde jedoch das Drucklimit der Anlage erreicht, zudem kam es zu Überlagerungen der Signale von Chlorit und Chlorid, sodass für nachfolgende Messungen auf eine Flussrate von 0.8 mL min⁻¹ zurückgegriffen wurde. Es wurden unterschiedliche Eluentenkombinationen getestet, um eine weitere Verkürzung der Retentionszeiten zu erreichen, bzw. eine Signalverbesserung zu generieren. Neben der parallelen Erhöhung der Konzentration für beide Eluentbestandteile wurde bei weiteren Experimenten die Carbonat- bzw. Hydrogencarbonatkonzentration konstant gehalten, während die gegenläufige Komponente (Natriumcarbonat bzw. Hydrogencarbonat) sukzessive erhöht wurde. Die Experimentalreihe wurde mit einer niedrigen Eluentenkonzentration (1 mmol L⁻¹ Na₂CO₃ / 1 mmol L⁻¹ NaHCO₃) durchgeführt. Diese führte bei allen Anionen zu einer deutlichen Verlängerung der Retentionszeit, insbesondere bei Perchlorat (65 min im Vergleich zu 53 min, vgl. Abb. 57c) war dies zu beobachten.

Tab. 20 – Optimierte Chromatographiebasiskenngrößen. Retentionszeit t_R , Retentionsfaktor k' , Auflösung R, Tailing Faktor T, Gaußfaktor PGF, Peakbreite w, die Auswertung erfolgte mit MagIC Net 3.1. gemäß der USP Spezifikationen. Werte in Klammern entsprechen den Faktoren vor der Optimierung., Die einzelnen Parameter wurden dreifach bestimmt, innerhalb einer Messung und mit drei unterschiedlichen Proben. Die Auflösung R bezieht sich dabei auf den vorherigen Peak; im Falle des Fluorids auf die Totzeit.

Anion	t_R / min	k'	R	T	PGF	w / min
F⁻	4.09	0.51	1.63	1.99	0.72	0.25
CH₃COO⁻	4.58	0.69	1.46	1.31	1.06	0.36
HCOO⁻	4.97	0.84	2.44	1.50	0.81	0.24
ClO₂⁻	5.54 (17.00)	1.05	3.27	1.50	0.84	0.23
Cl⁻	6.30 (20.91)	1.33	3.28	1.46	0.94	0.24
Br⁻	9.37	2.48	1.25	1.09	0.86	0.33
ClO₃⁻	9.81 (39.93)	2.63	1.95	1.25	0.89	0.38
NO₃⁻	10.54	2.89	4.38	1.25	0.89	0.37
PO₄²⁻	12.37	3.58	3.67	1.56	0.83	0.47
SO₄²⁻	14.12	4.23	2.61	1.34	0.88	0.49
C₄H₄O₆²⁻	15.47	4.73	2.24	1.13	0.82	0.55
C₂O₄²⁻	16.71	5.19	6.68	1.34	0.85	0.57
I⁻	22.11	7.19	5.34	2.43	0.87	1.05
ClO₄⁻	43.31 (69.27)	15.99	>10	1.37	0.95	2.17

Mit höheren Konzentrationen des Eluenten konnte die Retentionszeit auf bis zu 41 min reduziert werden, jedoch konnten die früh eluierenden Anionen Chlorit und Chlorid bei diesem Konzentrationslevel nicht mehr eindeutig voneinander getrennt werden. Im nächsten Schritt wurde der Einfluss des Natriumhydrogencarbonats bei gleichbleibender Konzentration des Carbonats auf die Elutionszeit der einzelnen Anionen untersucht. Bei niedrigen Konzentrationen konnten längere Retentionszeiten beobachtet werden, welche mit steigender Konzentration des Hydrogencarbonats deutlich verkürzt werden konnte.

Lediglich das Perchlorat verblieb bei 62 min (zum Vergleich bisher 53 min, vgl. Abb. 57d). Zuletzt wurde die Hydrogencarbonat-Konzentration innerhalb des Eluenten konstant gehalten, während die Carbonat-Konzentration kontinuierlich gesteigert wurde. Dabei konnte beobachtet werden, dass mit steigender Carbonat-Konzentration die Signale zu niedrigeren Retentionszeiten verschoben werden konnten; insbesondere die Retentionszeit für Perchlorat konnte massiv verkürzt werden. Nach Sichtung aller Datensätze konnte die Kombination aus $6 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ und $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ als ideales Eluenten-Verhältnis identifiziert werden, da zum einen die vorderen Anionen (ClO_2^- : 5.54 min, Cl^- : 6.30 min, ClO_3^- : 9.80 min) vollständig und eindeutig voneinander getrennt werden konnten, zum anderen das Perchlorat Signal mit 43.31 min innerhalb einer akzeptablen Laufzeit zu detektieren war (vgl. Abb. 57e).

Um die Methodik in einem breiten Bereich der Wasseranalytik anwendbar zu machen, wurden zusätzlich die Position der Standardanionen (F^- : 4.09 min, Br^- : 9.37 min, NO_3^- : 10.54 min, PO_4^{2-} : 12.37 min, SO_4^{2-} : 14.12 min, I^- : 21.11 min, Tab. 19) nach ICH-Definition [131] bestimmt. Die Trennung aller Anionen war möglich (vgl. Abb. 56d), jedoch zeigte der Bromat-Peak eine leichte Überlappung mit dem Signal des Chlorits (Auflösung $R = 1.249$), welches jedoch im Rahmen der entwickelten Methode als akzeptabel angesehen werden konnte. Um nahezu den kompletten Bereich der Desinfektions- bzw. Reinigungsmittel abdecken zu können, gelang es im Rahmen weiterer Messreihe die bestehende Methode um Acetat (4.58 min), Formiat (4.97 min), Tartrat (15.47) und Oxalat (16.71 min) zu erweitern, sodass es insgesamt möglich war, 14 Anionen mit Hilfe der neu entwickelten Methode innerhalb von 45 min zu bestimmen (vgl. Abb. 56d). Somit ist die neu entwickelte Methode äußerst vielversprechend, da es mit dieser möglich ist, unterhalb von 50 Minuten 14 Anionen nachzuweisen und die Methode bei Bedarf schnell und einfach anzupassen. Insbesondere im Vergleich zur herkömmlichen Literatur [335,336] zeichnet sich die Methode durch ein breiteres Anwendungsspektrum mit besseren Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, im Besonderen im Bereich der Desinfektions- und Reinigungsmittelanalytik, welche im Zeitalter von Pandemien massiv an Bedeutung gewonnen hat.

5.2.2 Validierung der chromatographischen Basisparameter

Nach Optimierung der Methodenparameter wurden anschließend die nach ICH-Guidelines vorgegebenen Validierungsparameter der Methode (u.a. Nachweis-, Bestimmungsgrenze) bestimmt und in die Literatur eingeordnet. Zunächst wurden die Nachweis- (LOD, S/N 3:1) und die Bestimmungsgrenze (LOQ :91) der einzelnen Chlorspezies bestimmt. Die früh eluierenden Spezies (Cl^- , ClO_2^- , ClO_3^-) zeigten dabei exzellente LOD bzw. LOQ (vgl. Tab. 21), welche im Rahmen der WHO-Richtlinien [341,342] lagen; bei Perchlorat war lediglich ein LOD von 1.20 mg erreichbar.

Tab. 21 – Validierungsparameter für die Trennung der Chlorspezies. LOD (3:1), LOQ (S/N 9:1), Die Kalibrierung erfolgte über die Peakflächen $Y = A X+B$ (Peakfläche vs. Konzentration in mg L^{-1}). Optimierte Laufzeit 50 min.

Parameter	Cl^-	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_4^-
LOD / mg L^{-1}	<0.02	0.11	0.08	1.20
LOQ / mg L^{-1}	0.29	0.23	0.24	1.50
Linearitätsbereich / mg L^{-1}	350	50	90	200
A / $\mu\text{S min L (cm mg)}^{-1}$	7.52	4.24	5.40	4.85
B / $\mu\text{S min cm}^{-1}$	-0.75	$-9.46 \cdot 10^{-4}$	-0.01	-0.08
Korrelationskoeffizient R^2	0.9994	0.9991	0.9999	0.9991
RSD / % (t_R)	3 (1)	4 (1)	4 (2)	6 (4)
Wiederfindungsrate / %	99.9	100.4	99.4	101.6

Die Nachweisgrenze von Chlorid konnte dabei im Rahmen der Messungen nicht genauer bestimmt werden, da das Chlorid-Signal mit dem Injektionspeak coeluierte und somit eine Bestimmung unterhalb einer Konzentration von 0.02 mg L^{-1} nicht möglich war. In einem nächsten Schritt wurde die Abweichungen der Retentionszeit (t_R / %) und Peakflächen (RSD / %, Tab. 20) der Einzelsignale bestimmt. Die Abweichungen im Bereich der Peakfläche (RSD < 5%) und Retentionszeit für Chlorid (< 2%) waren minimal; gleiches galt für die Retentionszeiten und Peakflächen bei Chlorit und Chlorat. Bei Perchlorat konnten jedoch Peakflächenabweichungen von 6%, bzw. Abweichungen der Retentionszeiten von 4%, bestimmt werden, was angesichts der langen Retentionszeit als

akzeptabel angesehen werden kann. Im Anschluss daran wurden Kalibriergeraden mittels fünf Standards der jeweiligen Spezies aufgenommen und das Ende des jeweiligen Linearitätsbereiches bestimmt. Für Chlorid wurde eine Kalibriergerade im Bereich zwischen 35 mg L^{-1} und 177 mg L^{-1} mit einem exzellenten Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0.9994$ aufgenommen, wobei eine Linearitätsgrenze von 350 mg L^{-1} ($R^2 < 0.99$) erreicht werden konnte. Bei Chlorit fand die Kalibrierung im Bereich von 0.67 mg L^{-1} bis 3.48 mg L^{-1} statt ($R^2 = 0.9991$), wobei die Linearitätsgrenze bei 50 mg L^{-1} ($R^2 < 0.99$) festgelegt werden konnte. Für Chlorat wurde über eine Größenordnung kalibriert, da diese Werte, im Besonderen in Realproben, meist schwanken; es wurde im Bereich zwischen 0.83 mg L^{-1} bis 8.30 mg L^{-1} kalibriert ($R^2 = 0.9999$), wobei die Linearitätsgrenze bei 90 mg L^{-1} bestimmt wurde. Ähnlich verhielt sich die Situation bei Perchlorat; hier wurde eine Grenze von 200 mg L^{-1} festgelegt. Die Kalibrierung fand im Bereich zwischen 9.90 mg L^{-1} und 99.4 mg L^{-1} bei einem $R^2 = 0.991$ statt (vgl. Kapitel 7.2 Abb. S9). Die Kalibrierbereiche wurden in diesem Fall den Realproben angepasst. Nach Etablierung der Standardanionen innerhalb der Methodenentwicklung wurden auch von diesen Anionen die Validierungsparameter bestimmt.

Für alle untersuchten Anionen konnten herausragende Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bestimmt werden, welche auch im Einklang mit der gängigen Literatur waren [343,344]. Für Fluorid wurde eine Kalibrierung zwischen 1.89 mg L^{-1} und 18.9 mg L^{-1} ($R^2 = 0.998$) gewählt, wobei die Linearitätsgrenze aufgrund des abnehmenden Korrelationskoeffizienten auf 160 mg L^{-1} festgelegt wurde. Auch für die übrigen Standardanionen gelang es Kalibriergeraden zwischen 0.1 mmol L^{-1} und 1 mmol L^{-1} mit Korrelationskoeffizienten nahe 1 zu erstellen (vgl. Kapitel 7.2 S10, S11), wobei unterschiedliche Linearitätsgrenzen erreicht werden konnten. Lediglich Sulfat zeigte im besagten Bereich kein lineares Verhalten; die Kalibrierung gelang jedoch unter Verwendung eines Exponentialterms (vgl. Kapitel 7.2 S11). Für Phosphat, Sulfat und Iodid konnten Wiederfindungsraten nahe 100% erreicht werden, Größere Abweichungen waren hingegen bei Nitrat, Bromid und Fluorid zu erkennen, welche jedoch im Rahmen der Messungen als akzeptabel angesehen werden konnte. Die Abweichungen der Standardanionen im Bereich der Retentionszeiten waren mit max. 2% minimal; lediglich bei den Flächenabweichungen innerhalb einer Messreihe zeigten sich, besonders bei Iodid, Abweichungen von 5%, was jedoch im Rahmen der Messung als akzeptabel angesehen werden kann (vgl. ICH-Guidelines [131]).

Tab. 22 – Validierungsparameter für die Trennung Standardanionen. LOD (3:1), LOQ (S/N 9:1), Die Kalibrierung erfolgte über die Peakflächen $Y = A X + B$ (Peakfläche vs. Konzentration in mg L^{-1}). Für Sulfat wurde folgende Gleichung für diese Kalibrierung verwendet: $Y = A e^{(x/C)} + B$. Optimierte Laufzeit 50 min.

Parameter	F ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	I ⁻
LOD / mg L^{-1}	0.05	0.04	0.20	0.12	0.04	0.17
LOQ / mg L^{-1}	0.19	0.08	0.62	0.48	0.06	0.63
Linearitätsgrenze / mg L^{-1}	160	90	80	70	-	95
A / $\mu\text{S min L (cm mg)}^{-1}$	2.92	5.49	6.16	3.96	1.608	55.92
B / $\mu\text{S min cm}^{-1}$	0.033	-0.017	-0.204	-0.078	-1.237	3.63
Korrelationskoeffizient R ²	0.998	0.997	0.997	0.9991	0.997	0.994
RSD / % (t _R)	2 (1)	4 (2)	3 (2)	4 (2)	4 (1)	5 (2)
Wiederfindungsrate / %	98.4	102.3	98.4	101.7	99.2	101.1

Zuletzt wurde die Methode um die Anionen Acetat, Formiat, Oxalat und Tartrat erweitert, und ebenfalls die Validierungsparameter bestimmt (vgl. Tab. 22). Für Acetat, bzw. Formiat konnten vergleichbare, bzw. leicht niedrigere LOD bzw. LOQ bestimmt werden [345], während die Nachweisgrenzen für Oxalat vergleichbar [346], bzw. für Tartrat leicht über den bekannten Literaturwerten [347], lagen. Für alle Ionen wurden Kalibriergeraden im Bereich von 0.1 mmol L^{-1} bis 1.0 mmol L^{-1} erstellt, wobei für alle exzellente Korrelationskoeffizienten erreicht werden konnten. Zudem war es möglich, einen breiten Linearitätsbereich zu ermitteln, wodurch die Ionen in einem großen Konzentrationsintervall zu bestimmen sind (vgl. Tab. 22). Für die Abweichungen der Retentionszeiten wurden minimale Werte erhalten; lediglich Tartrat zeigte mit über 5% eine deutlich höhere Schwankung im Vergleich zu den übrigen Ionen. Zuletzt wurden die Wiederfindungsraten der einzelnen Ionen bestimmt, wobei für Acetat, Formiat und Oxalat Raten nahe 100% gefunden wurden. Lediglich bei der Wiederfindung von Tartrat wurde ein erhöhter Wert von 102% ermittelt.

Tab. 23 - Validierungsparameter für die Trennung Reinigungsmittel-Anionen. LOD (3:1), LOQ (S/N 9:1), Die Kalibrierung erfolgte über die Peakflächen $Y = A X+B$ (Peakfläche vs. Konzentration in mg L^{-1}). Optimierte Laufzeit 50 min.

Parameter	CH_3COO^-	HCOO^-	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
LOD / mg L^{-1}	0.32	0.09	1.40	0.60
LOQ / mg L^{-1}	0.64	0.23	1.72	0.91
Linearitätsgrenze / mg L^{-1}	60	40	50	40
A / $\mu\text{S min L (cm mg)}^{-1}$	0.525	2.585	3.858	5.249
B / $\mu\text{S min cm}^{-1}$	-0.014	0.0211	0.1228	-0.0396
Korrelationskoeffizient R^2	0.9994	0.9992	0.991	0.996
RSD / % (t_R)	3 (2)	2 (1)	6 (3)	4 (2)
Wiederfindungsrate / %	101.7	99.8	102.4	100.2

5.2.3 Anwendung der neu entwickelten Chromatographie-Methode

Die Grenzwerte für Abwässer aus dem Bereich der Medizin und Desinfektionsmittel ist äußerst strikt. Insbesondere für die Anionen Chlorit, Chlorat, Bromid und Formiat liegen strenge Grenzwerte vor [348,349]. Ähnlich stellt sich die Situation bei Poolsystemen und in der Trinkwasseranalytik dar [350]. Umso wichtiger ist daher die ständige Neu-, bzw. Weiterentwicklung unterschiedlicher Analysemethoden, um möglichst viele Anionen innerhalb kürzester Zeit und im Rahmen der gegebenen Grenzwerte zu analysieren. Ein Ziel ist dabei, durch frühzeitige, schnelle Analytik zu verhindern, Verunreinigungen in die Umwelt zu entlassen, zudem eventuell bestehende Systeme mit einer Analysemethode vollständig zu untersuchen und entsprechende Reinigungsmethoden anzuwenden. Im Rahmen der Arbeit gelang es, eine neue Methode zu entwickeln, welche in angemessener Zeit eine Vielzahl von Anionen im Rahmen der von der WHO vorgegebenen Grenzwerte detektiert, im Besonderen im Bereich der Desinfektionsmittel, Pool-Analytik und Reinigungsmittel. Eine frisch geöffnete Probe eines Chlor-basierten Desinfektionsmittels (SX6) zeigte eine hohe Konzentration an Chlorat (483 mg L^{-1}) in Kombination mit hoher Chlorid-Konzentration (6930 mg L^{-1}) und Sulfat (483 mg L^{-1}). Als desinfizierender

Wirkstoff wurde mittels DPD-Methodik ein Hypochlorit-Gehalt von 1860 mg L^{-1} ermittelt (vgl. Tab. 24). Ähnliche Werte konnten für die gealterte Probe SX4 erhalten werden; hierbei wurden Konzentrationen von 220 mg L^{-1} für Chlorat und 202 mg L^{-1} für Perchlorat ermittelt, wobei beide Spezies vermutlich durch interne Oxidationsprozesse entstanden sind. Die hohen Chlorid-Konzentrationen innerhalb der beiden Proben sind durch den Herstellungsprozess des Desinfektionsmittels erklärbar, da im Rahmen einer Elektrolyse Chlorid zu Hypochlorit umgewandelt wird [351,352]. Bei der Untersuchung einer experimentellen Desinfektionsmittelprobe eines Start-Up Unternehmens MW1, konnte lediglich eine hohe Konzentration an Chlorid im Chromatogramm (Abb. 58b) gefunden werden; zusätzlich konnte Spuren von Sulfat, Formiat und Chlorat gefunden werden, welche jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen (vgl. Tab 24).

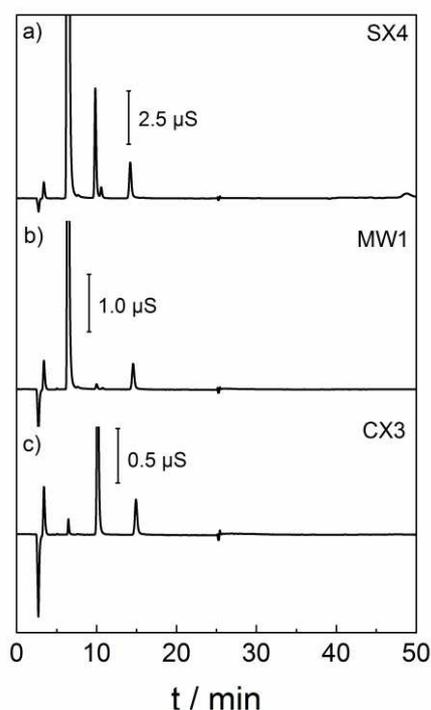


Abb. 58 – Chromatogramme unterschiedlicher Realproben a) Chlor-basiertes Desinfektionsmittel (Verdünnung 1:100), SaniXtreme, Herstelldatum 08.2019 b) medizinisches Heilwasser (Verdünnung 1:100), Herstelldatum 10.2020 c) Chlorat 10 mg L^{-1} , Bedingungen: ASupp 7, $45 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.8 ml min^{-1} , $6 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ / $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ + 10% MeCN, alle Proben wurden bei $+4 \text{ }^\circ\text{C}$ und unter Lichtausschluss gelagert, die Probenvorbereitung erfolgte am jeweiligen Messtag.

In der untersuchten Flussprobe aus Frankreich (Joen-Je-Joussas, Paris, 06/19, Probenentnahme mittels Vial, Probe wurde lichtgeschützt gelagert) konnten keine Verunreinigungen festgestellt werden; bei Analyse der Trinkwasser-Probe (Adelholzener, 07/20) konnten die Anionen-Konzentrationen gefunden werden, welche vom Hersteller angegeben waren (vgl. Kapitel 7.3 S13) [353].

Tab. 24 – Ergebnisse der Untersuchung unterschiedlicher Proben aus dem Bereich der Desinfektionsmittel, medizinischen Wasserproben und Standardchemikalien. Bedingungen Metrohm ASupp 7 250/4.0/5 μm , 0.8 mL min^{-1} , 6 mmol L^{-1} Na_2CO_3 / 1 mmol L^{-1} NaHCO_3 / 10 % MeCN, 45 °C, SX6, SX4: Chlor-basierte Desinfektionsmittel, MW: medizinische Wasserprobe, CX1, CX2: Chlorit-Proben. Die Realproben wurden dreifach bestimmt ($n = 3$), bei einer t-Verteilung von 95%, Alle Anionen wurden mittels Ionenchromatographie vermessen, außer Hypochlorit, welche mittels DPD-Methodik bestimmt wurde. Einheiten mg L^{-1} .

Anions	SX6	SX4	MW1	CX1	CX2
F^-	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
CH_3COO^-	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
CHCOO^-	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD
ClO_2^-	<LOD	<LOD	<LOD	(6.70 ± 1.10)	(9.90 ± 2.10)
Cl^-	(6930 ± 20)	(4830 ± 10)	(11940 ± 30)	(3.20 ± 0.10)	(1.10 ± 0.05)
Br^-	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ClO_3^-	(480 ± 5)	(220 ± 5)	LOD	LOD	LOD
NO_3^-	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PO_4^{2-}	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
SO_4^{2-}	(480 ± 5)	(485 ± 5)	<LOQ	<LOQ	<LOQ
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
I^-	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ClO_4^-	<LOD	(200 ± 10)	<LOD	<LOD	<LOD
OCl^-	(1860 ± 20)	(2030 ± 30)	<LOD	<LOD	<LOD

Lediglich die charakterisierte Pool-Probe (aus einem mit ClO_2 -desinfizierten, öffentlichen Poolsystem) zeigte überraschend hohe Werte von Chlorit und Chlorat, außerhalb der regulatorischen Vorgaben, sodass die Wasserqualität als besorgniserregend angesehen werden kann (vgl. Kapitel 7.3 S13). Zuletzt wurde der Alterungsprozess von Chlorit und Chlorat anhand von Standards untersucht. Dazu wurden frisch angesetzte 10 mg L^{-1} Standards von Chlorit und Chlorat mit jeweils gealterten Standards (3 Monate) verglichen, wobei bei Chlorat keine Abnahme über die Zeit feststellbar war. Bei Chlorit hingegen konnte eine deutliche Abnahme festgestellt werden (auf 6.67 mg L^{-1}), wenn der entsprechende Standard nicht unter Inertgasatmosphäre gelagert wurde (vgl. Tab. 24).

5.3 Ionenchromatographische Methode zur Detektion von Hypochlorit mittels Nachsäulenderivatisierung

Im Rahmen des ersten Projektes war es nicht möglich, auch Hypochlorit mittels ionenchromatographischer Messungen nachzuweisen. Im Anschluss daran wurden Anstrengungen unternommen eine Methode zu entwickeln, mit welcher Hypochlorit mittels Ionenchromatographie unter Verwendung von PCR-Methodik nachzuweisen ist.

5.3.1 Entwicklung einer photometrischen zur Detektion von Hypochlorit

5.3.1.1 Vorexperimente

Zu Beginn der Entwicklung wurde in einem ersten Schritt zunächst der Gehalt eines kommerziell erhältlichen Hypochlorits mittels iodometrischer Titration überprüft, um im Anschluss Standards aus dieser Stammlösung herstellen zu können. Dabei wurde zunächst der Titer-Faktor der verwendeten Natriumthiosulfat-Lösung mittels Dreifachbestimmung ermittelt, wobei sich ein Wert von $t = 1.004$ ergab (vgl. Tab. 25).

Tab. 25 - Bestimmung des Titers einer 0.1 mol L^{-1} Natriumthiosulfat Lösung mit Kaliumiodat. Zur Indikation wurde Stärke verwendet. $m_{\text{KI}03}$ = Einwaage des Kaliumiodats, V_A = Verbrauch an Maßlösung zur Analyse des Aliquots (25 mL), t = Titerfaktor \bar{t} = Mittelwert des Titers.

$m_{\text{KI}03} / \text{mg}$	V_A / mL	t	\bar{t}
50.00	14.05	1.005	
50.05	14.10	1.007	1.004 ± 0.003
50.00	14.00	1.001	

Nach der Bestimmung des Titer-Faktors wurde eine frisch geöffnete 12%ige Natriumhypochlorit-Flasche, welche bei $+4 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Lichtausschluss gelagert wurde, iodometrisch titriert und der erhaltene Wert zur Ansetzung der Hypochlorit-Standards verwendet; die Titration wurde im Abstand von 21 Tagen wiederholt (nach Rücksprache mit Kooperationspartner), um den Gehalt der Lösung zu überprüfen. Die Messungen erfolgten mittels Dreifachbestimmung, wobei der Titer-Faktor in die endgültige Berechnung einfluss (vgl. Tab. 26).

Tab. 26 - Titrationsergebnis der Hypochlorit-Charge (Alfa-Aesar), t (Natriumthiosulfat) = 1.042, m_{OCl^-} = Eingesetzter Chloräquivalent-Gehalt (Aktivchlor) in Aliquot, V_A = Verbrauch an Maßlösung zur Analyse des Aliquots (25 mL), m_{OCl^-} , $_{\text{gef}}$ = Ermittlung des Gesamtgehaltes, $\overline{m}_{\text{OCl}^-}$, $_{\text{gef}}$ = Mittelwert der Chloräquivalent-Gehalt, w = Massenanteil Chloräquivalenten in %

$m_{\text{OCl}^-} / \text{mg}$	V_A / mL	m_{OCl^-} , $_{\text{gef}} / \text{mg}$	$\overline{m}_{\text{OCl}^-}$, $_{\text{gef}}$	$w / \%$
50.00	13.40	49.87		
50.05	13.45	50.06	49.93 ± 0.08	12.03
50.00	13.40	49.87		

Nach Dreifachbestimmung konnte ein Hypochlorit-Gehalt von 12.03% (Angabe Hersteller 12 %) ermittelt werden. Dieser wurde, wenn nicht anders angegeben, für nachfolgende Standards verwendet. Die Messung wurde nach 21 Tagen wiederholt, wobei ein Wert von 11.94% erhalten wurde.

5.3.1.2 Methodenentwicklung und Optimierung

Zunächst wurde von den Bedingungen für die Bestimmung von Bromat bei *Matsis et al.* [145] ausgegangen (5 mL Standard, 100 μL 0.13 mol L^{-1} KI + 43 μmol L^{-1} Ammoniummolybdat), 100 μL 1 mol L^{-1} H_2SO_4 , 4.8 mL Milli-Q- H_2O). Im Rahmen der Messungen wurde die Küvette vor jeder Messung mehrfach mit Messlösung ohne Standard konditioniert und zwischen den Messungen mit Wasser gespült, getrocknet und erneut konditioniert. Dabei konnte bei dem 100 mg L^{-1} Hypochlorit-Standard lediglich eine Extinktion von 0.116 festgestellt werden. Zur Methodenoptimierung und Verringerung der Schwankungen innerhalb einer Messreihe wurde in einem ersten Schritt der Einfluss des Ammoniummolybdats auf die Messung untersucht (vgl. Tab. 27). Das Molybdat diente in diesem Fall als reiner Katalysator und sollte Nebenreaktionen verhindern. Messungen ohne die Zugabe des Molybdats zeigten weder beim 100 mg L^{-1} noch beim 10 mg L^{-1} OCl^- Standard große Abweichungen im Zeitraum von 6 Stunden (Standard wurde 6 h gelagert) bei Raumtemperatur, wohingegen die Messungen mit Molybdat z.T. starken Schwankungen unterlagen und so die Ergebnisse massiv verfälschten. Der genaue Einfluss des Molybdats auf die gemessenen Werte konnte im Rahmen der Arbeit nicht ermittelt werden; bei nachfolgenden Messreihen wurde auf die Zugabe des Molybdats verzichtet, um stabilere Extinktionswerte zu erhalten. Anschließend wurden Experimente unternommen, um eine höhere Extinktion bei 100 mg L^{-1} OCl^- zu erreichen, indem zunächst

die Probenzusammensetzung unverändert blieb, jedoch die KI-Konzentration verändert wurde (0.26 mol L^{-1} , 0.39 mol L^{-1} KI).

Tab. 27 - Photometrische Untersuchung des Molybdat-Einflusses auf die Extinktion bei zwei unterschiedlich gewählten Standards (100 mg und 10 mg L^{-1}), um einen breiten Bereich abzudecken. Die Messungen fanden bei einer Wellenlänge von 353 nm statt. t_n gibt die Zeitintervalle in Stunden an, wobei n den Zeitpunkt der erneuten Vermessung des Standards angibt. Probenzusammensetzung P₁: 5 mL Standard, $100 \mu\text{L}$ 0.13 mol L^{-1} KI, $100 \mu\text{L}$ 1 mol L^{-1} H_2SO_4 , 4.8 mL Milli-Q- H_2O . Probenzusammensetzung P₂: 5 mL Standard, $100 \mu\text{L}$ 0.13 mol L^{-1} KI + $43 \mu\text{mol L}^{-1}$ Ammoniummolybdat, $100 \mu\text{L}$ 1 mol L^{-1} H_2SO_4 , 4.8 mL Milli-Q- H_2O). Rot markiert: Abweichungen im Vergleich zur Messung mit Kaliumiodid-Lösung ohne Ammoniummolybdat.

Konz.	t_n / h	P ₁ / λ_{353}	P ₂ / λ_{353}
100 mg L⁻¹	t_0	0.116	0.116
	t_2	0.117	0.074
	t_4	0.115	0.117
	t_6	0.116	0.101
10 mg L⁻¹	t_0	0.019	0.018
	t_2	0.018	0.013
	t_4	0.018	0.019
	t_6	0.018	0.009

Bei 0.39 mol L^{-1} wurde nach der Reaktion direkt das Extinktionslimit der verwendeten UV/VIS-Einheit erreicht, was dafür sprechen könnte, dass die Lösung für diese Messung übersättigt wurde. Auch eine Veränderung der Probenzusammensetzung (nur 2 mL Standard im Vergleich zu 5 mL Standard) ergab keine Extinktionswerte unterhalb von 1, weswegen die Optimierung mit 0.26 mol L^{-1} KI fortgesetzt wurde. Auch hier wurden bei der ursprünglichen Probenzusammensetzung Werte nahe des Extinktionsmaximums (2.0) erreicht; durch Variation der Probenmenge war es jedoch möglich, stabile Werte unterhalb einer Extinktion von 1 zu erreichen (1 mL Standard, $100 \mu\text{L}$ 0.26 mol L^{-1} KI, $100 \mu\text{L}$ 1 mol L^{-1} H_2SO_4 , 8.8 mL Milli-Q- H_2O). Diese optimierte Probenzusammensetzung wurde für alle weiteren UV/VIS-spektroskopischen Messungen verwendet und jeweils nur der Eluent (Milli-Q- H_2O , Natriumcarbonat/Hydrogencarbonat, NaOH) angepasst. Nach Optimierung der Einzelmessungen wurden diese Parameter auch im Bereich der Ionenchromatographie angewendet.

5.3.1.3 Stabilitätsmessungen der OCl^- Standards

Nachfolgend wurde die Stabilität unterschiedlicher Hypochlorit-Standards im Bereich zwischen 100 mg L^{-1} und 5 mg L^{-1} in unterschiedlichen Medien (Wasser, Natriumcarbonat/Hydrogencarbonat-Mischungen, NaOH) bei verschiedenen Temperaturen ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $-4 \text{ }^\circ\text{C}$, $-15 \text{ }^\circ\text{C}$) untersucht.

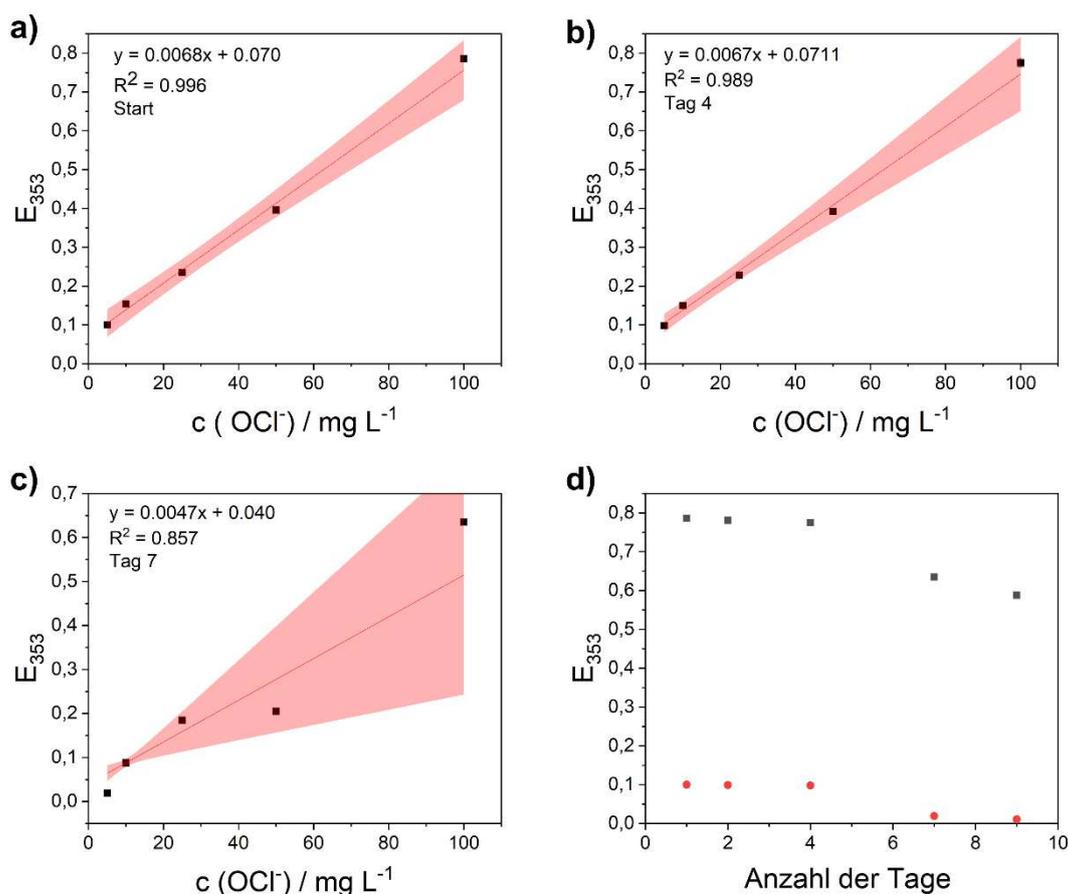


Abb. 59 - Photometrische Messungen von Hypochlorit-Standards ($100, 50, 25, 10, 5 \text{ mg L}^{-1}$ in Wasser, Lagerung bei RT) a) zu Beginn, b) nach 4 Tagen, c) nach 7 Tagen, d) Vergleich der Extinktionen zweier Standards (grau: 100 mg L^{-1} , rot: 5 mg L^{-1}) in Abhängigkeit der Zeit. Rot (in a-c) stellt die Abweichung bei einem Konfidenzintervall von 95% in Abhängigkeit der gesetzten Fit-Gerade dar. Die Erstellung der jeweiligen Fit-Gerade erfolgte unter Berücksichtigung der Einzel-Residuen.

Dabei sollte, neben den idealen Lager- bzw. Transportbedingungen, auch ein Eluent für die Ionenchromatographie gefunden werden, in welchem sich das OCl^- Anion über einen längeren Zeitraum stabil hält, sodass auch Mehrfachbestimmungen der gleichen Konzentration aus einem identischen Hypochlorit-Standard möglich wären. Zunächst wurden nur Messungen in Milli-Q-Wasser bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt,

mit dem Ziel die stabilsten Lagerungsbedingungen zu ermitteln (Abnahme der Extinktion unterhalb von 5%, Erhalt des Korrelationskoeffizienten bei 0.99 über 7 Tage). Im Anschluss wurden weitere Additive (Carbonat/Hydrogencarbonat, NaOH) untersucht. Bei RT konnte zu Beginn der Messreihe ein Linearitätsbereich zwischen 5 mg L^{-1} und $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$ bei einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0.996$ (vgl. Abb. 59a) festgestellt werden.

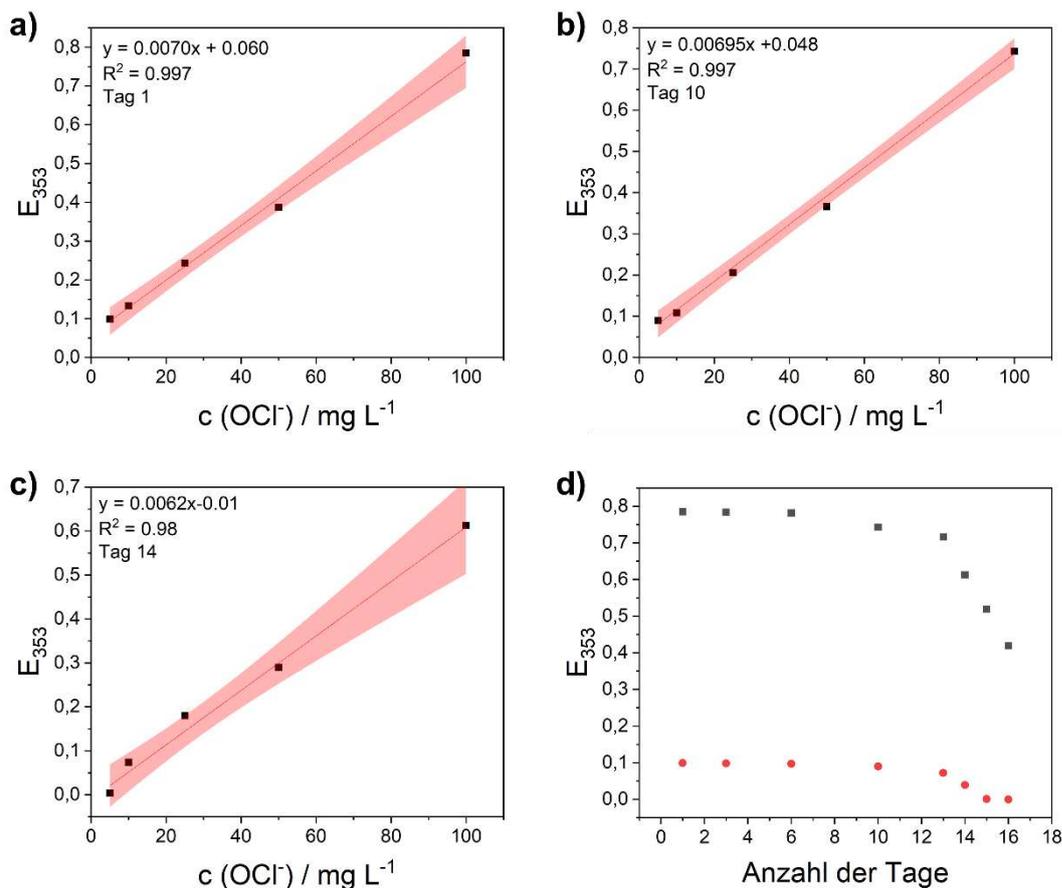


Abb. 60 - Photometrische Messungen von Hypochlorit-Standards ($100, 50, 25, 10, 5 \text{ mg L}^{-1}$ in Wasser, Lagerung bei -4°C) a) zu Beginn, b) nach 10 Tagen, c) nach 14 Tagen, d) Vergleich der Extinktionen zweier Standards (grau: 100 mg L^{-1} , rot: 5 mg L^{-1}) in Abhängigkeit der Zeit. Rot stellt die Abweichung bei einem Konfidenzintervall von 95% in Abhängigkeit der gesetzten Fit-Gerade dar. Die Erstellung der jeweiligen Fit-Gerade erfolgte unter Berücksichtigung der Einzel-Residuen.

Die Kalibrierlevel konnten über einen Zeitraum von 4 Tagen nahezu konstant gehalten werden. Anschließend begann der Zersetzungsprozess der einzelnen Standards, sodass nach 7 Tagen eine deutlich schlechtere Linearität zu erkennen war; nach 9 Tagen bei RT konnte bei der geringsten Konzentration von 5 mg L^{-1} bereits keine Extinktion mehr festgestellt werden, sodass unter diesen Bedingungen die Standards lediglich 4 Tage als stabil angesehen werden können, bevor ein Zersetzungsprozess der Proben eintritt.

Im Anschluss wurde die Messreihe bei 40 °C wiederholt, um den Einfluss höherer Temperaturen auf die Hypochlorit-Standards zu untersuchen. Die Lagerung der Proben erfolgte in einem Ofen. Zu Beginn konnten ähnliche Messwerte für die Einzelstandards wie bei der RT-Messung ermittelt werden; jedoch konnte bereits innerhalb eines Tages eine deutliche Abnahme der jeweiligen Hypochlorit-Standards in Kombination mit einem deutlich geringem Korrelationskoeffizienten beobachtet werden (vgl. Kapitel 7.3 S 14). Bereits am dritten Tag war für den niedrigsten Hypochlorit-Standard keinerlei Extinktion messbar, sodass die Messreihe an dieser Stelle abgebrochen wurde. Wie zu erwarten, zeigte der Einfluss einer Temperatursteigerung eine deutliche Beschleunigung des Zerfallsprozesses der einzelnen Hypochlorit-Standards, sodass nachfolgend Experimente zunächst bei +4 °C durchgeführt wurden, um die Stabilität zu erhöhen.

Zu Beginn der Messreihe konnte ein ähnlicher linearer Zusammenhang wie in früheren Messungen erreicht werden (vgl. Abb. 60). Durch den Einfluss der niedrigeren Temperatur konnte die Stabilität der Hypochlorit-Standards deutlich verbessert werden. So konnte erst nach 10 Tagen eine sichtliche Abnahme der Extinktion bei 100 mg L⁻¹ (vgl. Abb. 60) beobachtet werden; auch der Steigungsverlauf innerhalb der Geraden über 10 Tage war nur minimalen Abweichungen unterworfen. Erst nach 14 Tagen war eine deutliche Abnahme innerhalb des linearen Zusammenhangs und der Einzelstandards erkennbar; ab Tag 15 konnte keine Extinktion mehr beim niedrigst konzentrierten Standard festgestellt werden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass diese Standards im wässrigen maximal 14 Tage bei entsprechender Lagerung verwendet werden können. Da die Lagerung bei +4°C einen deutlich positiven Effekt auf die Haltbarkeit der Standards aufwies, wurde neben dem rein wässrigen System auch die Lagerung in einem IC-Standard-Eluenten (0.2 mmol L⁻¹ NaHCO₃/5.0 mmol L⁻¹ Na₂CO₃) und in 1 mol L⁻¹ NaOH untersucht.

Die Extinktionen der Proben im Carbonat-/Hydrogencarbonat-Standard (pH 9.86) wiesen eine ähnliche Steigung wie die vorher untersuchten Lösungen auf, jedoch wurde ein deutlich schlechterer Korrelationskoeffizient ($R^2 = 0.987$) erhalten. Zudem konnten deutlich größere Schwankungen (RSD > 2%) innerhalb der Dreifachbestimmungen festgestellt werden und die Extinktion lag im Vergleich zum reinen wässrigen System zu Beginn deutlich niedriger (vgl. Kapitel 8. S 15). Dieser Trend setzte sich im Verlauf der Messreihe fort. Zum einen nahm die Steigung der Gerade immer deutlicher ab, zum anderen nahmen die Schwankungen innerhalb der Dreifachbestimmungen deutlich zu. Ab Tag 8 war bereits keine Extinktion bei der niedrigsten Konzentration mehr bestimmbar,

zudem hatte die Steigung der Gerade massiv abgenommen. Abschließend lässt sich sagen, dass der Carbonat-/Hydrogencarbonat-Puffer zur Stabilisierung von Hypochlorit vollkommen ungeeignet ist, da es zu einem schnellen Abbau des Hypochlorits, trotz Lagerung bei +4°C, kommt. Eine mögliche Erklärung dafür liefern *Lister et al.* [319], welche eine mögliche Sauerstoffbildung durch die Reaktion von Hypochlorit mit Carbonat beschreiben. In späteren Arbeiten konnte dieser mögliche Mechanismus bis jetzt jedoch nicht bestätigt werden, sodass weitere Forschungen notwendig wären.

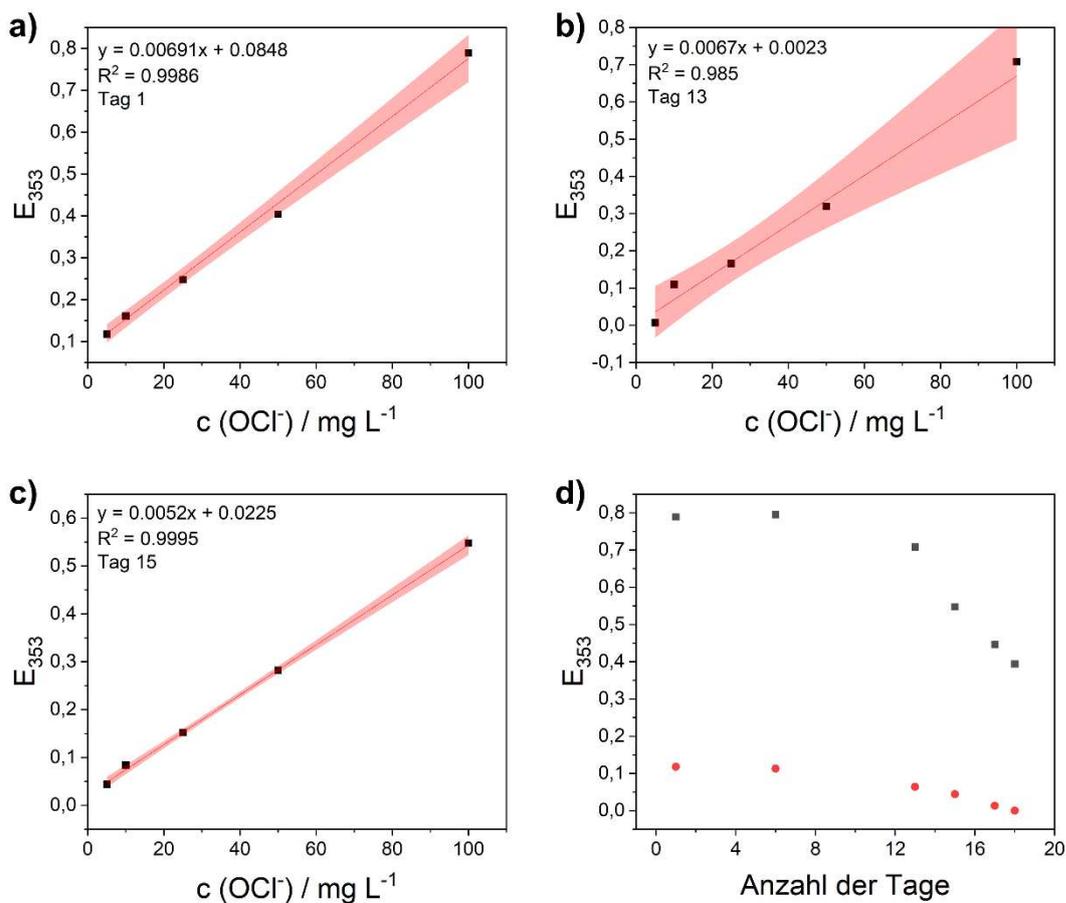


Abb. 61 - Photometrische Messungen von Hypochlorit-Standards (100, 50, 25, 10, 5 mg L⁻¹ in 1 mol L⁻¹ NaOH, Lagerung bei 4°C) a) zu Beginn, b) nach 10 Tagen, c) nach 14 Tagen, d) Vergleich der Extinktionen zweier Standards (grau: 100 mg L⁻¹, rot: 5 mg L⁻¹) in Abhängigkeit der Zeit. Rot stellt die Abweichung bei einem Konfidenzintervall von 95% in Abhängigkeit der gesetzten Fit-Gerade dar. Die Erstellung der jeweiligen Fit-Gerade erfolgte unter Berücksichtigung der Einzel-Residuen.

Für die NaOH-Lösung (pH 14) konnten hingegen exzellente Ergebnisse erzielt werden. Zunächst war es möglich, zu Beginn der Messreihe, eine gute Linearität mit exzellentem Korrelationskoeffizienten ($R^2 = 0.998$) zu erreichen. Die Steigung der Gerade in Kombination mit dem Korrelationskoeffizienten nahe 1 konnte über 13 Tage nahezu

konstant gehalten werden; erst ab Tag 15 kam es zu einer sichtbaren Abnahme der Geradensteigung. Ab Tag 18 war für den niedrigst konzentrierten Standard keine Extinktion mehr messbar. Auffällig war zudem, dass die Messwerte in sich über einen langen Zeitraum konsistent blieben und nur minimale Abweichungen auftraten (vgl. Abb. 61). Vor der abschließenden Messreihe bei -15°C lässt sich sagen, dass sich 1 mol L^{-1} NaOH und niedrigere Konzentrationen NaOH (10 mmol bzw. 40 mmol L^{-1}) zur Lagerung von Hypochlorit-Standards unter Kühlung eignen, aber auch Wasser eine Lagerung für 10 Tage ermöglicht. Carbonat-/Hydrogencarbonat-Mischungen sind hingegen zur Lagerung komplett ungeeignet.

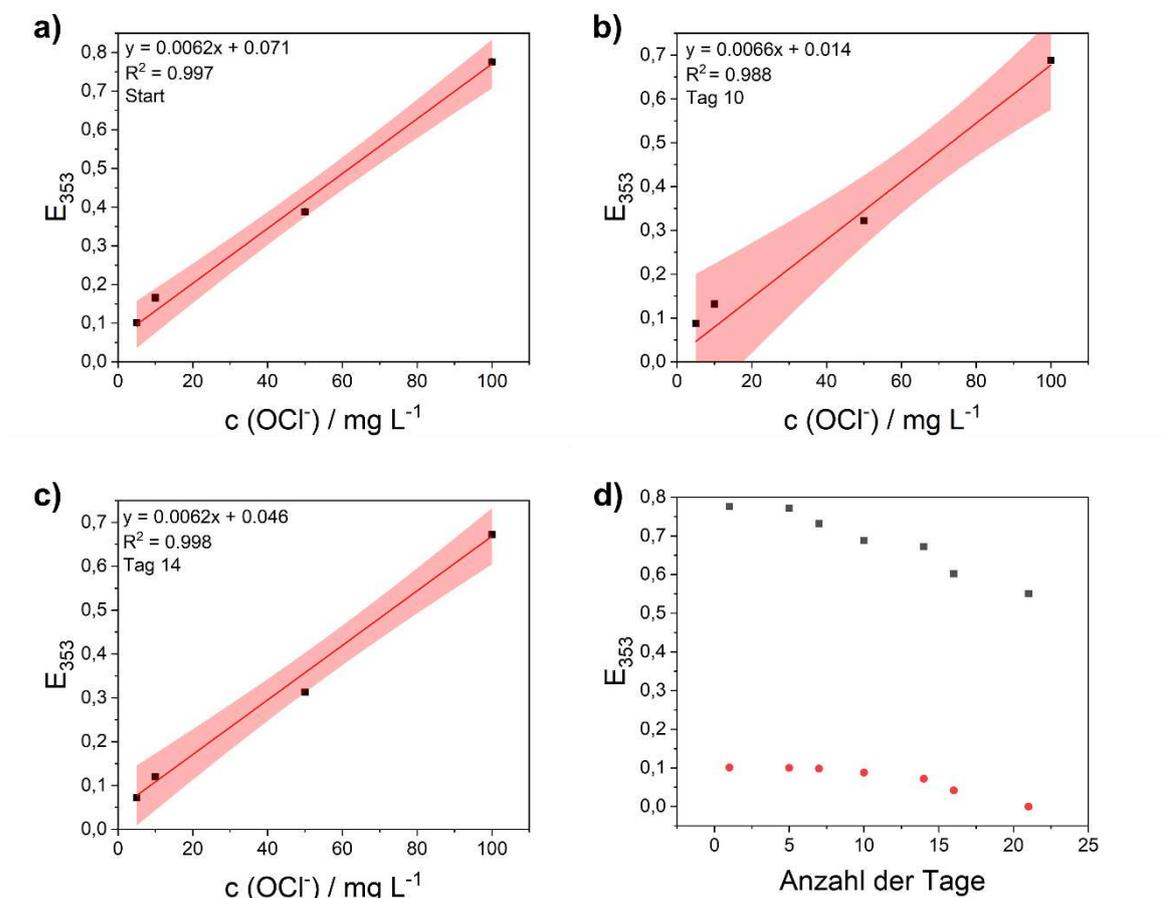


Abb. 62 - Photometrische Messungen von Hypochlorit-Standards ($100, 50, 25, 10, 5\text{ mg L}^{-1}$ in 1 mol L^{-1} NaOH, Lagerung bei -15°C a) zu Beginn, b) nach 10 Tagen, c) nach 14 Tagen, d) Vergleich der Extinktionen zweier Standards (grau: 100 mg L^{-1} , rot: 5 mg L^{-1}) in Abhängigkeit der Zeit.

Zuletzt wurden Messungen im Tieftemperaturbereich (-15°C) durchgeführt, wobei nur Wasser und NaOH getestet wurden. Dies war notwendig, da Standards häufig bei dieser Temperatur über lange Strecken transportiert werden und somit die Lagerstabilität überprüft werden sollte. Bei der Tieftemperaturmessreihe konnte zu Beginn der Messreihe

ein ähnlicher Ausgangswert mit einer leicht niedrigeren Steigung für die Hypochlorit-Standards bestimmt werden. Insgesamt war die Messreihe über einen Zeitraum von 14 Tagen stabil; auffällig war allerdings, dass es zu Schwankungen ($RSD > 1\%$) innerhalb der Einzelmesswerte und innerhalb der Steigung im Verlauf der Messungen kam (vgl. Abb. 62). Dies könnte damit zusammenhängen, dass durch den Auftau-Prozess der einzelnen Hypochlorit-Standards jeweils unterschiedliche Mengen an Hypochlorit in die Gasphase entweichen, was die Schwankungen erklärbar machen könnte; hier besteht noch Optimierungsbedarf bei der Probenbehandlung.

Die Standards hielten sich über die ersten 7 Tage nahezu konstant. Im Anschluss war eine Abnahme der Extinktion in allen Standards zu beobachten; nach 21 Tagen war keinerlei Extinktion bei der niedrigsten Konzentration messbar, weswegen die Messreihe beendet wurde.

5.3.1.4 Möglicher Einfluss vorhandener Ionen auf die entwickelte Methode

Um die entwickelte UV/VIS-Methode auf ihre Stabilität zu prüfen, wurde den beiden Standards 100 mg L^{-1} und $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$ jeweils 10 mg L^{-1} eines anderen Halogenid-Anions zugefügt und die Proben anschließend UV/VIS-spektroskopisch bei 353 nm vermessen (vgl. Tab. 28).

Bei der Zugabe von Bromid, Chlorid, Chlorat und Perchlorat konnte keine Änderung in der Extinktion während den Messungen festgestellt werden; bei Iodid und Iodat hingegen war ein leichter Anstieg der Extinktion auszumachen, was auf einen Sättigungseffekt zurückgeführt werden kann. Lediglich bei Chlorit und Bromat waren deutliche Änderung in der Extinktion zu beobachten, sodass bei einer Methodenentwicklung für die Ionenchromatographie die Signale beider Anionen unbedingt von einem möglichen Hypochlorit-Signal abzutrennen sind, sodass eine eindeutige Zuordnung möglich wird.

Nach Abschluss der UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen wurde im Anschluss daran mit den Untersuchungen an der IC begonnen, wobei dabei die neue *Post-column-reaction* (Nachsäulenderivatisierung) Methode zum Einsatz kam.

Tab. 28 – UV/VIS-Messungen zweier Hypochlorit-Standards bei 353 nm unter Zugabe möglicher störender Ionen (10 mg L⁻¹) unter Verwendung der modifizierten Methode nach Matsis *et al.* [145].

Ionen	100 mg L⁻¹ OCl⁻	10 mg L⁻¹ OCl⁻
Referenz	0.781 ± 0.02	0.163 ± 0.02
Br ⁻	0.782 ± 0.04	0.164 ± 0.03
I ⁻	0.812 ± 0.05	0.224 ± 0.03
Cl ⁻	0.785 ± 0.02	0.161 ± 0.02
ClO ₂ ⁻	0.844 ± 0.06	0.324 ± 0.04
ClO ₃ ⁻	0.783 ± 0.04	0.165 ± 0.04
ClO ₄ ⁻	0.782 ± 0.03	0.162 ± 0.02
IO ₃ ⁻	0.823 ± 0.03	0.334 ± 0.04
BrO ₃ ⁻	0.877 ± 0.02	0.336 ± 0.02

5.3.2 Übertragung der Methode auf die Ionenchromatographie

5.3.2.1 Direkte Messungen ohne Säulenbehandlung

Zunächst wurde die Anlage mit der Säule ASupp17/150 ausgestattet und mit dem für die Bromat-Bestimmung typischen Eluenten von 3.6 mmol L⁻¹ Carbonat eingespült. Bromat reagiert, wie Hypochlorit, mit Kaliumiodid, sodass es als Referenzsystem verwendet werden konnte. Das erste Ziel der Untersuchungen bestand dabei darin, das System auf seine vollständige Funktionalität zu prüfen, wozu eine Kalibrierung mit Bromat-Standards verwendet wurde (vgl. Abb. 63a). Anders als in der Literatur wurde auf die Zugabe von Ammoniummolybdat verzichtet, da dieses sich negativ auf die später durchzuführende Hypochlorit-Detektion auswirken könnte.

Die 5-Punkt-Kalibrierung für Bromat im Carbonat-Puffer verlief erfolgreich; überraschend war allerdings, dass die Kalibrierung einen exponentiellen Verlauf ergab, was jedoch durch das Fehlen des Ammoniummolybdats und der damit verbundenen, veränderten Kinetik der Triiodid-Bildung zu erklären war [145]. Anschließend wurde mit der Methodenentwicklung zur Detektion von Hypochlorit begonnen. In einem ersten Schritt wurde dabei zunächst die Säule ausgebaut und ein Blindwert der Anlage für den Standard 10 mg L⁻¹ OCl⁻ erstellt.

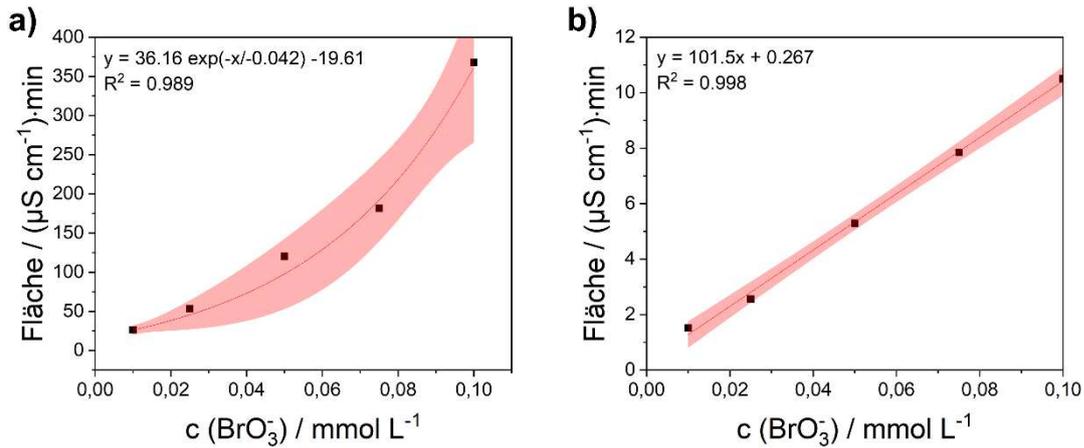


Abb. 63 – Kalibrierfunktion Bromat erstellt auf einer ASupp17 mit ASupp17 Guard, Bed: 0.65 mL min⁻¹, RT, PCR: 0.35 ml min⁻¹, 0.5 mol L⁻¹ KI + 1 mol L⁻¹ H₂SO₄, Eluent: **a)** 3.6 mmol L⁻¹ Na₂CO₃, **b)** 10 mmol L⁻¹ NaOH.

Es konnte ein Signal bei 0.65 min identifiziert werden (vgl. Abb. 64a), sodass eine prinzipielle Detektion mittels PCR-Technik in Kombination mit IC möglich war. Anschließend wurde die ASupp17 erneut eingebaut und die Messung mit 10 mg L⁻¹ und 100 mg L⁻¹ OCl⁻ wiederholt. Es wurde ein schwaches Signal bei 3.63 min identifiziert (vgl. Abb. 62b), bei welchem es sich jedoch vermutlich um Bromat handelte. Dies ist damit zu erklären, dass Bromat, neben Chlorid, die häufigste Verunreinigung in Hypochlorit darstellt.

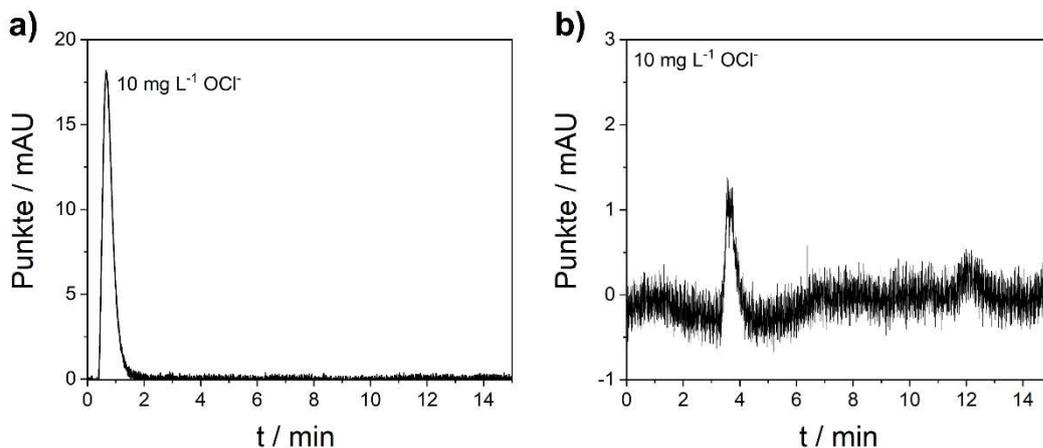


Abb. 64 – Messungen zur Detektion von Hypochlorit, Bed: 0.65 mL min⁻¹, Eluent: 3.6 mmol L⁻¹ Na₂CO₃, RT, PCR: 0.35 ml min⁻¹, 0.5 mol L⁻¹ KI + 1 mol L⁻¹ H₂SO₄, **a)** ohne Säule **b)** mit ASupp17/150.

Die Messungen zeigten, dass ein Nachweis von Hypochlorit auf der ASupp17 mit einem Carbonat-Eluenten nicht möglich war, da kein Signal im Chromatogramm erhalten werden konnte. Eine mögliche Ursache könnte der zu geringe pH-Wert von lediglich 9.68 sein, welcher das Hypochlorit-Anion nicht ausreichend stabilisiert. Ein anderer Grund könnten

mögliche Reaktionen des Hypochlorit-Anions mit dem Säulenmaterial direkt sein, sodass dieses nahezu vollständig aufgebraucht wird. Um den pH-Wert des Eluenten zu erhöhen und so das Hypochlorit-Anion besser zu stabilisieren, wurde die Anlage auf 10 mmol L^{-1} NaOH umgespült und zunächst die Messung mit Bromat wiederholt, um die Eignung dieses Elutionsmittels zu testen. Die Messungen ergaben eine lineare Kalibrierfunktion mit einem Korrelationskoeffizienten $R^2 = 0.998$; somit war die Bromat-Messung auch im Basischen anwendbar und die Untersuchungen mit Hypochlorit konnten fortgesetzt werden. Messungen mit verschiedenen Hypochlorit-Standards ergaben, ebenso wie beide Carbonat-basierten Eluenten, keine sinnvoll auszuwertenden Signale, sodass nachfolgend die Konzentration des NaOH-Eluenten auf 40 mmol L^{-1} erhöht wurde, was jedoch zu keiner sichtbaren Verbesserung des Signals führte. Um das Hypochlorit-Anion innerhalb der Säule weiterhin zu stabilisieren, wurde eine Kühlmantelung mit Sensorik entwickelt (vgl. Kapitel 7.3 S 16), welche die Säule über eine Glaszwischenwand indirekt kühlte. Mit abnehmender Temperatur nimmt jedoch die Viskosität des Eluenten zu, sodass der Pumpendruck bis zur Begrenzung durch das System anstieg. Aufgrund der Druckbegrenzung des Systems waren in diesem Zusammenhang nur Messungen bis $15 \text{ }^\circ\text{C}$ möglich; es wurden verschiedene Standards gemessen. Es kam jedoch zu keiner Signalverbesserung, weswegen der Ansatz der direkten Bestimmung von OCl^- ohne weitere Behandlung des Säulenmaterials verworfen wurde.

5.3.2.2 Passivierungsexperimente an der ASupp17 Guard

Eine Hypothese war, dass das Säulenmaterial (Polystyrol/Divenylbenzol mit quartären Ammoniumsalzen) selbst mit dem Hypochlorit-Anion reagiert, wodurch dieses aktiv verbraucht wird und somit keine Detektion mittels PCR-Reaktion möglich war. Eine Aufklärung des Reaktionsmechanismus war jedoch nicht möglich, da von Seiten des Kooperationspartners die genaue Zusammensetzung des Materials nicht mitgeteilt wurde. Eine Idee bestand darin, die reaktiven Stellen innerhalb des Säulenmaterials mit einer hohen Konzentration an Hypochlorit abzusättigen und so einen Passivierungseffekt auf der Säule zu schaffen. Nach Passivierung der Säule sollte ein Nachweis von Hypochlorit möglich sein.

Zunächst sollten die Signalflächen der einzelnen Standards mit zwei unterschiedlichen Injektionsschleifen aufgezeichnet werden; diese Signalhöhen sollten im Anschluss mit den

Ergebnissen nach Einbau der Vorsäulen verglichen werden; anschließend sollte die erste Passivierung mit Hypochlorit erfolgen.

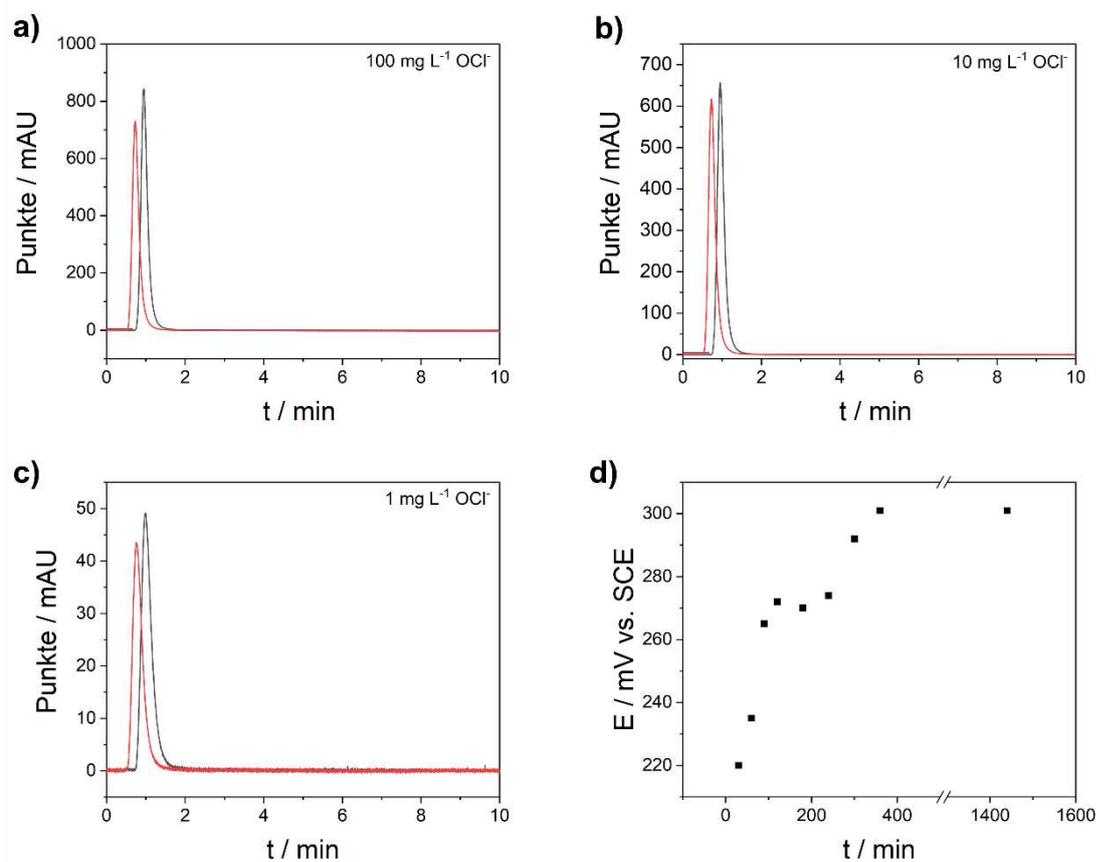


Abb. 65 - Messungen zur Detektion von Hypochlorit-Standards, schwarz mit Q-Kapillare, rot mit passivierter Vorsäule, Bed: 0.65 mL min⁻¹, Eluent: 40 mmol L⁻¹ NaOH, 25 °C, PCR: 0.35 ml min⁻¹, 0.5 mol L⁻¹ KI + 1 mol L⁻¹ H₂SO₄, **a)** 100 mg L⁻¹ OCl⁻ **b)** 10 mg L⁻¹ OCl⁻ **c)** 1 mg L⁻¹ OCl⁻ **d)** OCP-Messungen zur Bestimmung des Passivierungsgrades. Arbeitselektrode: Pt, Gegenelektrode Pt, Referenzelektrode: Ag/AgCl, reines OCl⁻ 388 mV vs. SCE-

Zunächst wurden Blindwerte für alle Hypochlorit-Standards mit Hilfe einer Q-Kapillare (Kapillare zur Drucküberprüfung des Systems) bei einer Eluent-Konzentration von 40 mmol L⁻¹ NaOH aufgenommen, um die maximale Stabilität des Hypochlorit-Anions zu gewährleisten (vgl. Abb. 65 a-c). Dabei konnte bei 100 mg L⁻¹ OCl⁻ eine Peakhöhe von 850 mAU erreicht werden; bei 1 mg L⁻¹ immerhin noch ein Wert von 50 mAU. Anschließend wurde mit der Passivierung der Vorsäule begonnen, wobei als Eluent eine Mischung aus 40 mmol L⁻¹ NaOH in Kombination mit 100 mg L⁻¹ OCl⁻ verwendet wurde. Die Passivierung wurde durch OCP-Messungen überwacht; dazu wurden regelmäßig 10 mL der aus der Säule austretenden Lösung gesammelt und deren OCP-Wert gemessen. Nach 8 Stunden konnte der OCP-Ausgangswert des Eluenten (OCP: 298 mV) erreicht werden; die Passivierung wurde insgesamt 24 h fortgesetzt, wobei sich keine weitere

Änderung im OCP ergab (vgl. Abb. 65 d). Nach Abschluss der Passivierung wurde die Vorsäule auf 40 mmol L^{-1} NaOH umgespült, die gleichen Standards eingespritzt und gegen die Blindwerte aufgetragen (vgl. Abb. 63 d). Bei allen untersuchten Standards ergab sich eine Verringerung der Peakhöhen, bzw. Peakflächen zwischen 5-12% je nach Standard; die Abnahme kann einerseits durch den längeren Messweg und eine mögliche Abnahme der Hypochlorit-Konzentration über die Zeit begründet werden, andererseits könnten weiterhin aktive Reaktionsstellen auf der Vorsäule vorhanden sein, welche mit dem Hypochlorit-Anion abreagieren. Insgesamt war es jedoch durch die Passivierung möglich, erstmals ein Signal für das Hypochlorit-Anion auf einer IC-Anlage mittels PCR zu erzeugen.

Die Messreihe wurde im Anschluss daran mit der deutlich größeren $1000 \mu\text{L}$ Probenschleife wiederholt. Für Hypochlorit-Standards mit Q-Kapillare wurde der Grenzbereich des Detektors (2000 mAU) erreicht; nach Einbau der Vorsäule konnte keine sichtbare Abnahme bei der Signalthöhe festgestellt werden; lediglich bei $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$ wurde das Detektorlimit nicht mehr erreicht, sodass für nachfolgende Messreihen die $20 \mu\text{L}$ Probenschleife verwendet wurde. Das verwendete Passivierungsprotokoll für die ASupp17 Guard wurde direkt auf die ASupp17/150 angewendet, um zu überprüfen, ob auch eine Passivierung der eigentlichen Trennsäule möglich war.

5.3.2.3 Passivierungsexperimente an der ASupp17/150

Nach Einbau der Trennsäule ASupp17/150 wurden zunächst Probenmessungen mit drei unterschiedlichen Standards (100 mg L^{-1} , 10 mg L^{-1} , 1 mg L^{-1}) durchgeführt, wobei bei keinem der drei Standards ein Signal detektiert werden konnte. Deswegen wurde die Säule zunächst 24 h mit einer Lösung von $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$ in 40 mmol L^{-1} NaOH passiviert. Der Passivierungsfortschritt wurde wieder mittels OCP-Messungen verfolgt (vgl. Abb. 66 a). Über den Zeitraum von 24 h konnte der Ausgangswert der Eluent-Lösung erreicht werden; jedoch war eine Signaldetektion des Hypochlorits im Chromatogramm nach dieser Zeit nicht möglich (vgl. Abb. 66 b), sodass weiter passiviert wurde (30 h). Nach den 24 h stieg das OCP über das ursprüngliche Potential der Lösung hinaus (308 mV vs. SCE) und nach rund 30 h wurde die Passivierung beendet und erneut Standards eingespritzt, wobei erstmals ein Signal in Kombination mit dem kompletten Säulensystem erhalten werden konnte.

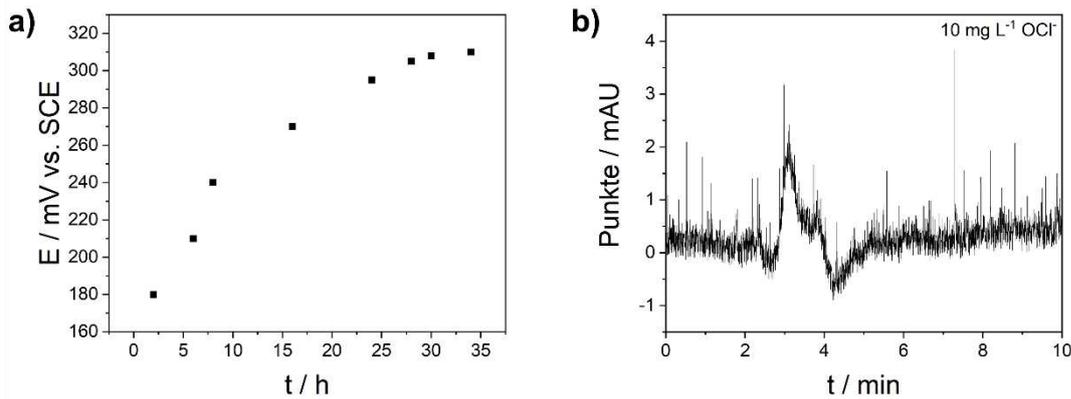


Abb. 66 – a) OCP-Messungen zur Verfolgung der Passivierung der Säule., **b)** IC-Messung eines 10 mg L⁻¹ OCl⁻ Standards nach 24 h Passivierung der Säule ASupp17 mit 40 mmol L⁻¹ NaOH + 100 mg L⁻¹ OCl⁻, Bed: 0.65 mL min⁻¹, RT, PCR: 0.35 ml min⁻¹, 0.5 mol L⁻¹ KI + 1 mol L⁻¹ H₂SO₄

Die erhaltenen Signale nach 30 h Passivierung unterlagen jedoch starken Schwankungen (über 30%) innerhalb einer Messreihe und lagen von der Signalhöhe (max. 300 mAU für 100 mg L⁻¹) deutlich unter denen der Messreihe mit Vorsäule, sodass eine weitere Passivierung für 30 Stunden vorgenommen wurde. Innerhalb des Passivierungszeitraums wurde in unregelmäßigen Abständen Proben gezogen und diese mittels OCP vermessen, wobei keinerlei Änderung (322 mV) in Folge der weiteren Passivierung festgestellt werden konnte. Nach Abschluss der zweiten Passivierungsphase wurde die Säule erneut mit 40 mmol L⁻¹ NaOH eingespült und mit den Stabilitätsmessungen (Messungen der Signalstabilität) der Hypochlorit-Standards in 6fach-Messung begonnen. Es konnte ein Signal bei 3.53 min als Hypochlorit-Anion-Signal detektiert werden; bei 100 mg L⁻¹ OCl⁻ konnte dabei eine Peakhöhe von 464 mAU bei einer Peakfläche von 118 ± 3 mAU · min erhalten werden (vgl. Q-Kapillare: 850 mAU); innerhalb der Messreihe kam es zu Schwankungen von 3% (vgl. Abb. 67 a)). Auch für die Standards 50 mg L⁻¹ OCl⁻ (Peakhöhe: 210 mAU) und 25 mg L⁻¹ OCl⁻ (Peakhöhe: 198 mAU) konnten gute Reproduzierbarkeit des Signals mit Abweichungen von lediglich 5% bzw. 4% erreicht werden (vgl. Abb. 67 b,c). Ab einer Hypochlorit-Konzentration von 10 mg L⁻¹ kam es jedoch zu deutlichen Signalverringerungen (Peakhöhe: 30 mAU) in Kombination mit einer stark schwankenden Peakfläche (14%). Eine mögliche Erklärung könnte damit begründet sein, dass die passivierte Säule noch nicht vollständig passiviert wurde und so ein Teil des Standards (insbesondere der niedrig-konzentrierten) mit dem Säulenmaterial reagiert, was die niedrigere Signalhöhe/-fläche erklären könnte. Eine weitere Passivierung könnte dabei Abhilfe schaffen und somit auch die Hypochlorit-Standards unterhalb von 10 mg L⁻¹ OCl⁻

reproduzierbar messbar werden lassen. Ein Auftragung der vier Standards in 6fach-Messung ergab keinen linearen Zusammenhang (vgl. Abb. 68b), jedoch war eine Sättigung der Kurve bei $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$ erkennbar, was mit der gewählten Konzentration der Passivierungslösung zusammenhängen könnte.

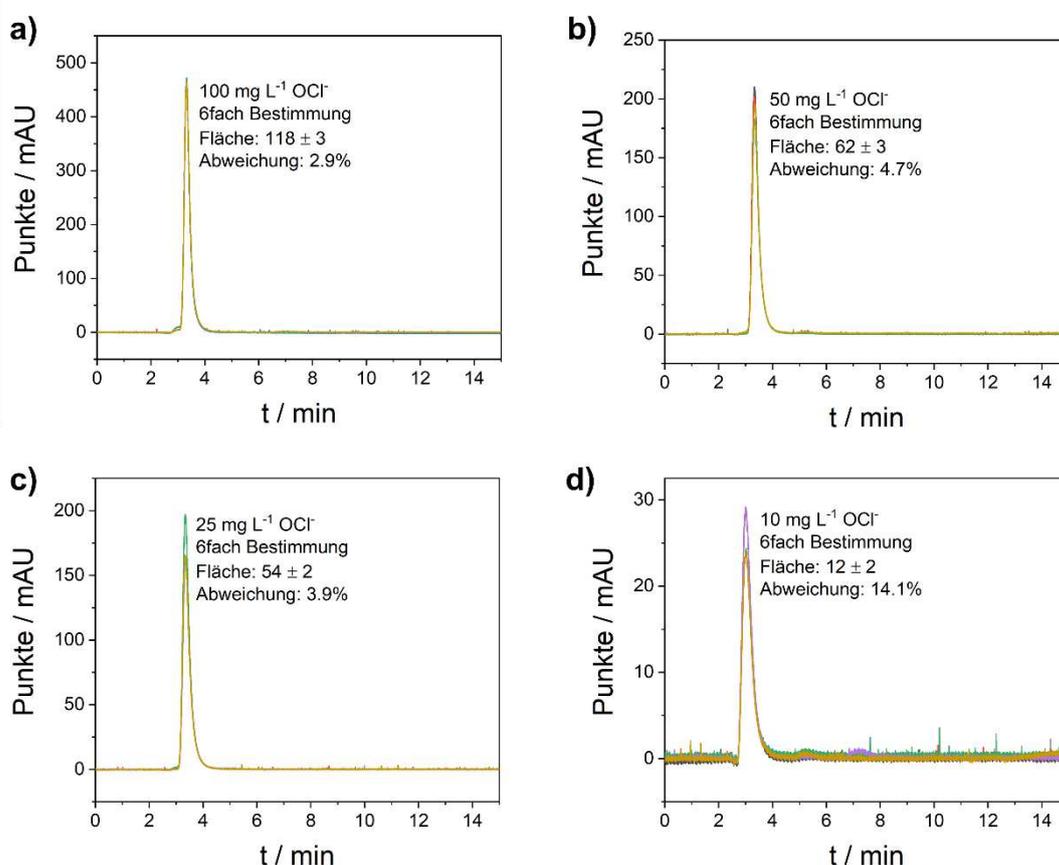


Abb. 67 – Reproduktionsergebnisse unterschiedlicher Hypochlorit-Standards nach 60 Stunden Passivierung einer ASupp 17/150 mit $40 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaOH}$ mit $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$, Bed: 0.65 mL min^{-1} , Eluent: $40 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaOH}$, RT, PCR: 0.35 mL min^{-1} , $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KI} + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, **a)** $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$ **b)** $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$ **c)** $25 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$, **d)** $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$.

Anschließend wurden Blankmessungen mit einer 6fach Messung von reinem Wasser durchgeführt, um wichtige Methodenparameter validieren zu können. Es konnte ein Basisrauschen von 0.4 mAU (*Limit of blank*) ermittelt werden; dieser Wert wurde als Grundlage zur Ermittlung der Nachweis- (S/N 3:1) und Bestimmungsgrenze (S/N 9:1) verwendet. Als Nachweisgrenze konnte $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$ bei einer Peakhöhe von 1.2 mAU identifiziert werden; als Bestimmungsgrenze konnten 2.5 mg L^{-1} bei einer Peakhöhe von 2.3 mAU festgelegt werden; beides wurde dreifach bestimmt. Im Anschluss an die Bestimmung der Grenzwerte, wurde die Linearität der Methode untersucht. Da, neben Hypochlorit (3.53 min), auch Chlorit (3.21 min) und Bromat (3.98 min) (vgl. Abb. 69d und

70a) nachweisbar sind, wurden von diesen Anionen Kalibriergeraden aufgenommen (vgl. Abb. 68c und d).

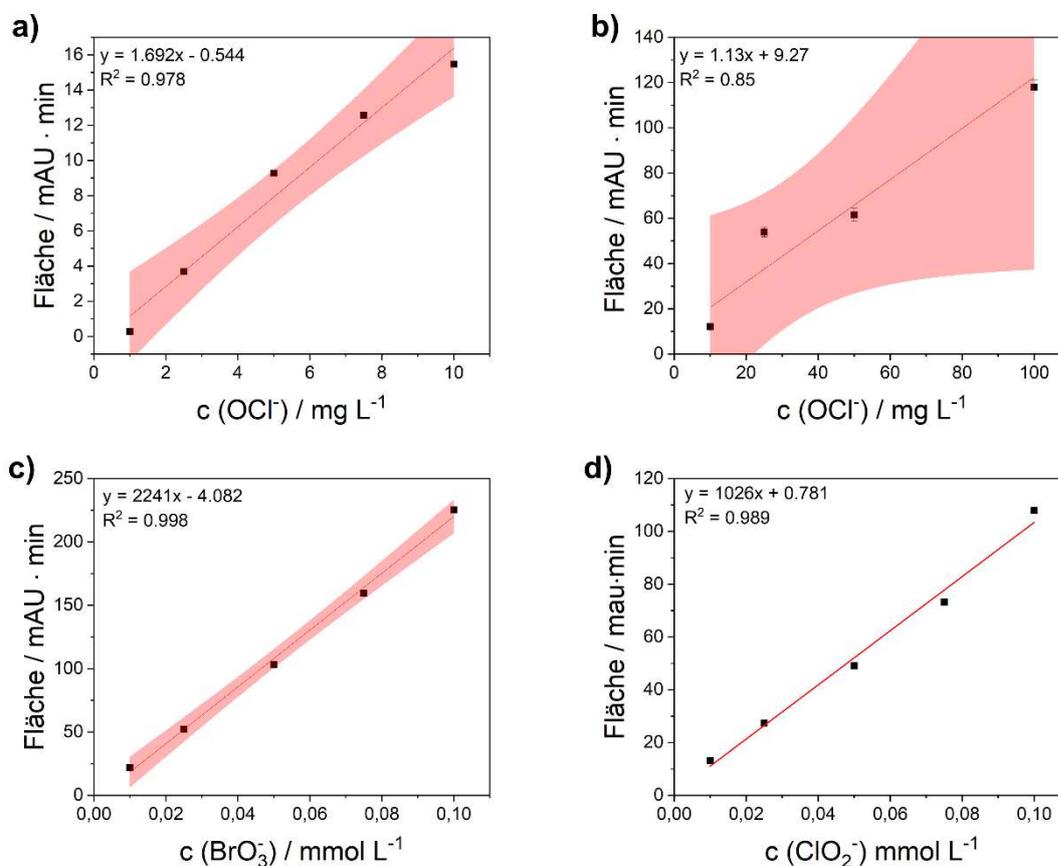


Abb. 68 – Kalibriergeraden verschiedener Anionen, welche mittels iodometrischer PCR nachgewiesen werden können. Nach Passivierung der ASupp17 + ASupp17 Guard, Bed: 0.65 mL min⁻¹, Eluent: 40 mmol L⁻¹ NaOH, RT, PCR: 0.35 ml min⁻¹, 0.5 mol L⁻¹ KI + 1 mol L⁻¹ H₂SO₄, **a)** Hypochlorit-Kalibrierung zwischen 1 mg und 10 mg L⁻¹, **b)** Hypochlorit-Kalibrierung zwischen 10 mg und 100 mg L⁻¹, **c)** Bromat-Kalibrierung, **d)** Chlorit-Kalibrierung.

Die Kalibriergeraden des Hypochlorits sind in beiden Fällen mit einer leichten Unsicherheit behaftet, da Bromat-Verunreinigungen nicht vollständig ausgeschlossen werden können. Zuletzt wurde die Wiederfindungsrate der Methode bestimmt, wobei ein Wert von 92% ± 4% erreicht werden, was angesichts eines nicht für diese Analytik entwickelten Säulenmaterials als vielversprechend angesehen werden kann. Nach Validierung der Methodenparameter wurde im Anschluss der Einfluss möglicher Störionen untersucht, wobei das Signal von Bromat bereits bekannt war. Neben den übrigen Chlor(oxo)-Spezies wurde im Besonderen der Einfluss der Standardanionen (in Einzelmessungen zur Signalidentifizierung) bestimmt.

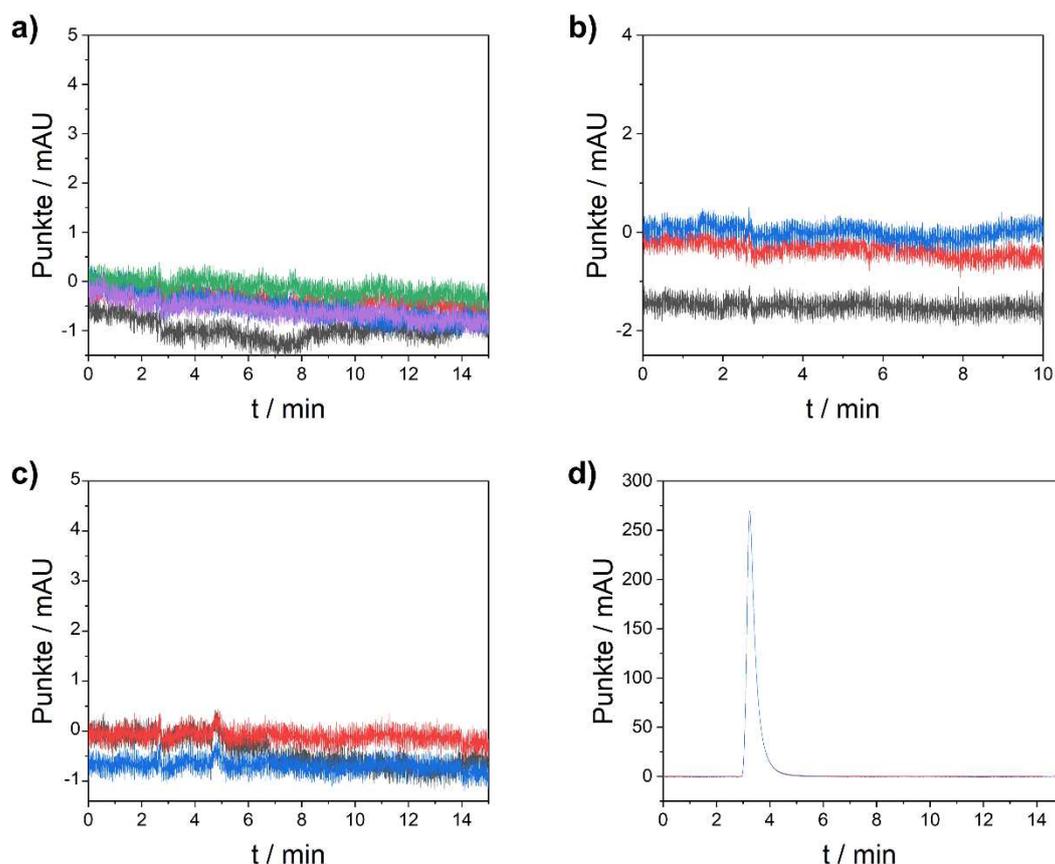


Abb. 69 – Ionenchromatographische Messungen zur Bestimmung der Basislinie und den Einfluss möglicher Störionen; Bed: 0.65 mL min^{-1} , Eluent: $40 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaOH}$, RT, PCR: 0.35 ml min^{-1} , $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KI} + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, a) Blank, b) 1 mmol L^{-1} Chlorid, c) 1 mmol L^{-1} Chlorat, d) $0.1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ ClO}_2^-$.

Bei den übrigen Chloroxo-Spezies zeigten Chlorid, Chlorat und Perchlorat kein Eigensignal im untersuchten Bereich, sodass davon ausgegangen werden kann, dass diese das Hypochlorit-Signal nicht stören sollten; lediglich das Chlorit-Signal lag bei 3.21 und somit in unmittelbarer Umgebung zum identifizierten Hypochlorit-Signal, was weitere Untersuchungen notwendig machte. Die Standard-Anionen in der Konzentration 1 mg L^{-1} (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) wiederum lieferten in der untersuchten Zeitskala keinerlei Eigensignale, könnten jedoch mittels Leitfähigkeitsdetektion nachgewiesen werden; neben den jeweiligen Einzelmessung wurden im Anschluss daran Mischungen aus Hypochlorit und den Chlor-Spezies, sowie Hypochlorit und den Standardanionen, bzw. Bromat, untersucht, um den Einfluss der jeweiligen Anionen auf das Signal zu validieren. Bei den Chloroxo-Spezies (außer Chlorit) konnte kein signifikanter Einfluss auf die Wiederfindung des Hypochlorits festgestellt werden ($91 \pm 5 \%$); auch mit den Standard-Anionen konnte lediglich ein geringer Einfluss festgestellt werden ($91 \pm 3 \%$). Anders verhielt sich das System wiederum bei Chlorit-Hypochlorit-Mischungen, welche auch bei unterschiedlichen

Konzentrationsverhältnissen in unterschiedlichen Eluenten nicht voneinander trennbar waren, was auf die zu geringe Kapazität (für die Trennung von OCl^- und ClO_2^-) des Säulenmaterials zurückzuführen war.

Zuletzt wurde untersucht, ob eine Trennung zwischen dem Hypochlorit-Anion-Signal bei 3.53 min und dem Signal von Bromat bei 3.98 min möglich war, wobei zunächst unterschiedliche Kombinationen von Hypochlorit-Bromat-Mischungen ($100 \text{ mg L}^{-1}/100 \text{ mg L}^{-1}$, $100 \text{ mg L}^{-1}/10 \text{ mg L}^{-1}$, $100 \text{ mg L}^{-1}/1 \text{ mg L}^{-1}$, $100 \text{ mg L}^{-1}/0.1 \text{ mg L}^{-1}$, $10 \text{ mg L}^{-1}/1 \text{ mg L}^{-1}$) bei einer Eluent-Konzentration von 40 mmol L^{-1} NaOH getestet wurden. Es konnten keine getrennten Signale erhalten werden. Somit wurde auf niedrige NaOH-Konzentrationen (20 mmol L^{-1} und 10 mmol L^{-1}) gewechselt, um eine Trennung der beiden Anionen zu ermöglichen. Auch im Falle der 20 mmol L^{-1} NaOH war lediglich eine unvollständige Trennung der beiden Signale möglich ($R_s = 0.8$); eine deutlich bessere Auftrennung konnte hingegen bei 10 mmol L^{-1} NaOH erreicht werden; jedoch auf Kosten der Signalstabilität des Hypochlorits ($RSD = 5\%$ (vgl. Abb. 70 b)).

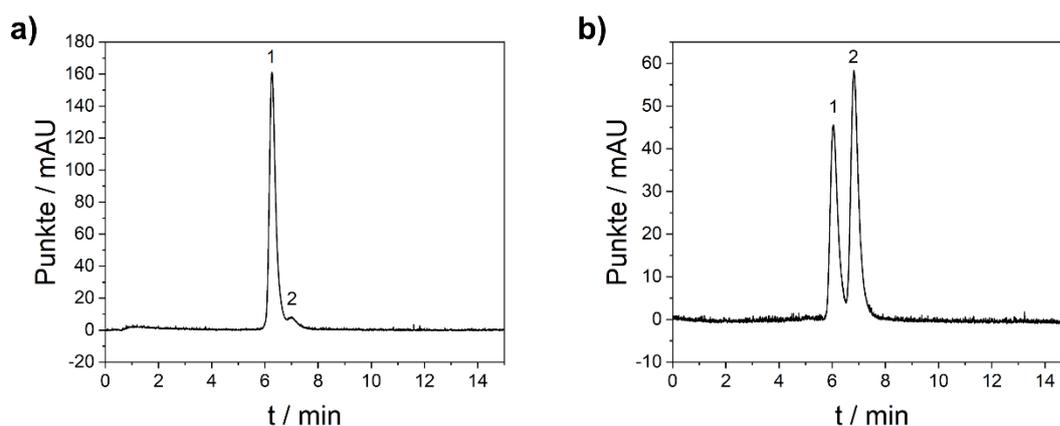


Abb. 70 – IC-Messungen von Hypochlorit/Bromat-Mischungen zur Identifizierung der Einzelsignale 1. Bromat, 2. Hypochlorit; Bed: 0.65 mL min^{-1} , Eluent: 10 mmol L^{-1} NaOH, RT, PCR: 0.35 mL min^{-1} , 0.5 mol L^{-1} KI + 1 mol L^{-1} H_2SO_4 . a) Mischung: 1) 100 mg L^{-1} OCl^- , 2) 0.1 mg L^{-1} BrO_3^- , b) Mischung: 1) 100 mg L^{-1} OCl^- , 2) 1 mg L^{-1} BrO_3^- .

Da eine Auftrennung der beiden Signale mit diesem Säulenmaterial nicht vollständig möglich war, wurde die minimale Bromat-Verunreinigung zunächst für den weiteren Messverlauf akzeptiert.

5.3.2.4 Überprüfung der Kapazität der ASupp 17 nach Passivierung

Da durch die Passivierung des Säulenmaterials mögliche Reaktionsstellen für andere Anionen besetzt und somit die Kapazität bzw. Trennleistung der Säule nachhaltig beeinflusst werden könnten, war es notwendig, diese nach jedem Passivierungsschritt zu überprüfen, um die Verwendbarkeit der Säule zu garantieren.

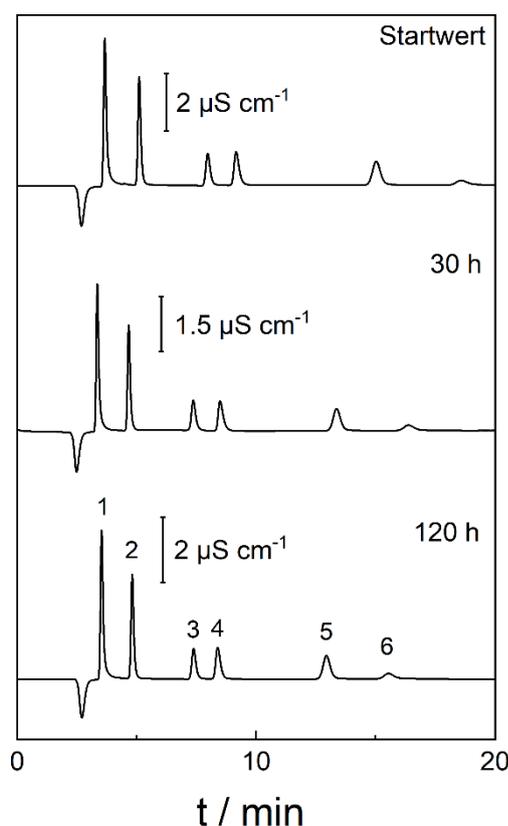


Abb. 71 – Ionenchromatographische Trennung mit Detektion durch Leitfähigkeitsmessungen zur Überprüfung der Säulenkapazität für Standardanionen nach den einzelnen Passivierungsschritten, Bed: 0.6 mL min^{-1} , Eluent: $0.2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 / 5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$, RT, 1 mg L^{-1} Standard-Anionen, 1) Fluorid, 2) Chlorid, 3) Bromid, 4) Nitrat, 5) Sulfat, 6) Phosphat.

Dafür wurde vor Beginn der Passivierung eine Lösung, die jeweils 1 mg L^{-1} der Standardanionen (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) enthielt, unter Verwendung des Standard-Eluenten ($0.2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 / 5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$) ionenchromatographisch vermessen (vgl. Abb. 71). Da es sich bei der verwendeten Säule bereits um eine gebrauchte Säule (als Leihgabe vom Hersteller Metrohm) handelte, wurden die vor der Passivierung erhaltenen Retentionszeiten und Peakflächen als Blindwert genommen und mit Werten

nach den einzelnen Passivierungsschritten verglichen. Die Messungen der Blindwerte/Startwerte für die verwendete Standard-Anionen-Lösung lag in Bezug auf Peakposition und Peakfläche im Rahmen der akzeptablen Abweichungen; lediglich eine schlechtere Auflösung von Phosphat war zu erkennen (vgl. Tab. 29), was jedoch mit dem Alter der Säule zusammenhängen könnte (keine genauen Angaben zum Zustand der Säule vom Kooperationspartner Metrohm). Nach einer Passivierungsdauer von 30 h konnte zum einen eine Verschiebung aller Signale hin zu niedrigeren Retentionszeiten beobachtet werden, zum anderen konnte eine minimale Abnahme der Peakflächen ermittelt werden, sodass von einem leichten Kapazitätsverlust der Säule durch die Passivierung ausgegangen werden muss. Nach weiteren 90 h Passivierung (insgesamt 120 h, vgl. Abb. 71) konnte keine weitere Abnahme der Peakflächen beobachtet werden; jedoch wurden sowohl das Signal des Sulfat-Anions (5) als auch des Phosphat-Anions (6) weiter zu geringeren Retentionszeiten verschoben. Bei weiterer Passivierung über 120 h hinaus kam es zu keiner weiteren Veränderung des Chromatogramms und somit zu keinem weiteren Kapazitätsverlust der Säule.

Tab. 29 – Retentionszeiten (t_R / min) und Peakflächen ($(\mu\text{S cm}^{-1}) \cdot \text{min}$) der Standard-Anionen (1 mg L^{-1}) zum Start und nach 30 h bzw. 120 h Passivierung mit $40 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaOH} + 100 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$.

Anion	t_R / min (Start)	Fläche	t_R / min (30 h)	Fläche	t_R / min (120 h)	Fläche
F ⁻	3.67	0.685	3.35	0.616	3.53	0.686
Cl ⁻	5.11	0.483	4.67	0.429	4.82	0.467
Br ⁻	7.97	0.214	7.36	0.198	7.90	0.203
NO ₃ ⁻	9.16	0.257	8.49	0.226	8.41	0.238
SO ₄ ²⁻	15.02	0.296	13.37	0.247	12.94	0.272
PO ₄ ³⁻	18.58	0.094	16.38	0.090	15.22	0.098

Abschließend lässt sich sagen, dass die Passivierung mit Hypochlorit zu einer Verringerung der Kapazität der ASupp17 führt. Damit einhergehend kommt es zu einer Verringerungen der Retentionszeiten aller Standardanionen. Jedoch sind weiterhin alle Anionen detektierbar und eindeutig voneinander trennbar, sodass nach jedem Passivierungsschritt lediglich die Kalibrierung der einzelnen Anionen zum sicheren Nachweis auf der ASupp17 angepasst werden muss; eine Überprüfung der Nachweis-/ bzw. Bestimmungsgrenze erfolgte nicht, da es zunächst lediglich um die einfache Trennung bzw. Kapazität der Säule ging.

5.3.2.5 Passivierungsexperimente unter Verwendung einer Carb2

Da die ASupp17 offensichtlich nicht genug Kapazität besaß, um das Hypochlorit-Anion und Bromat-Anion zu trennen; bei gleichzeitiger Stabilisierung des Hypochlorit-Anions, wurden nachfolgend die Untersuchungen mit einer hochkapazitiven Trennsäule Carb2 fortgesetzt. Zu Beginn wurde mit der Passivierung einer Carb2-Vorsäule begonnen, wobei mit einer Mischung von $40 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaOH} + 100 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$ gestartet wurde (140 h). Zudem wurde auch in diesem Fall das ideale Volumen der Probenschleife zur Optimierung des Signals identifiziert.

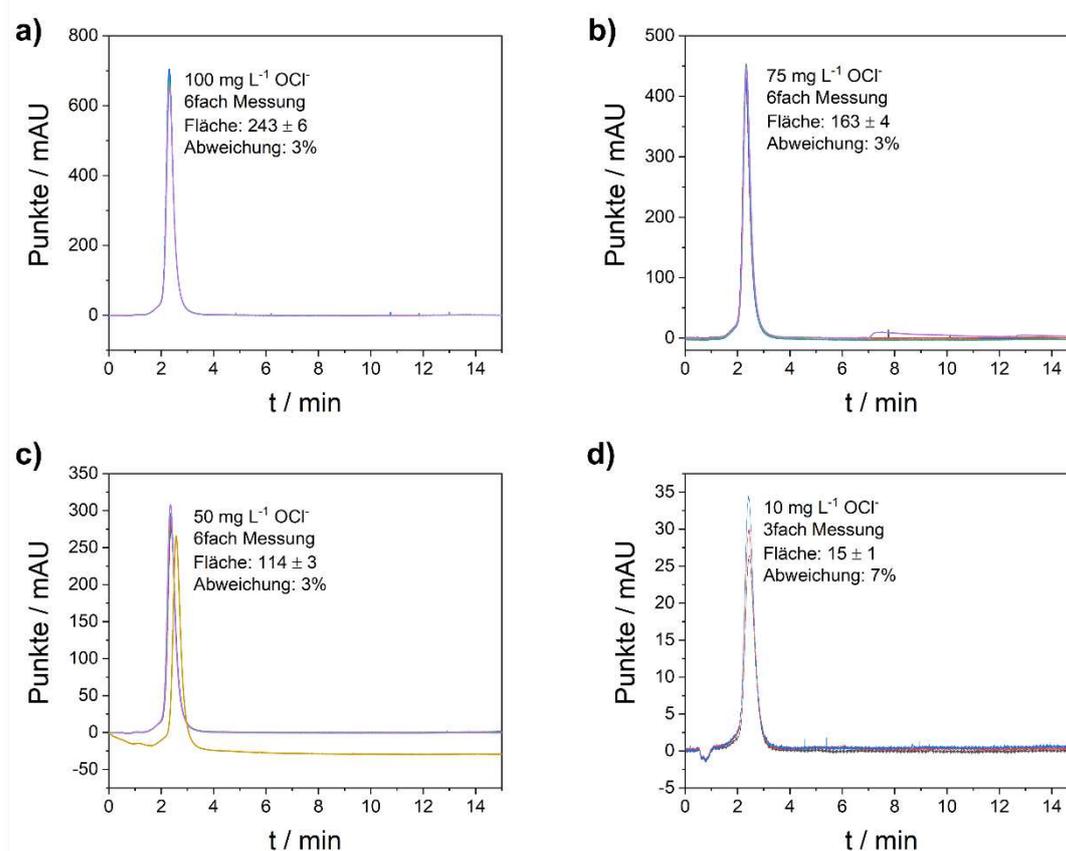


Abb. 72 – Reproduktionsergebnisse unterschiedlicher Hypochlorit-Standards nach 300 Stunden Passivierung einer Carb2-Vorsäule, Bed: 0.65 mL min^{-1} , Eluent: $40 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaOH}$, RT, PCR: 0.35 ml min^{-1} , $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KI} + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, Probenschleife: $50 \text{ }\mu\text{L}$ a) $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$ b) $75 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$ c) $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$, d) $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$.

Zunächst war nur ein schwaches Signal von lediglich 55 mAU bei $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$ bei einer Probenschleife von $20 \text{ }\mu\text{L}$ erkennbar. Nach weiteren Passivierungsschritten (160 h mit $250 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$ in $40 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaOH}$, 70 h mit $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$ in $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaOH}$) konnte zuletzt eine Peakhöhe von 160 mAU erreicht werden.

Neben der Erhöhung der Empfindlichkeit konnte auch ein Signalshift von 6.03 min zu 2.98 min beobachtet werden, was ein klares Indiz für ein verändertes Trennverhalten der Vorsäule darstellt. Anschließend wurde das Volumen der Probenschleife variiert, wobei bei Volumina über 100 μL Signale an der Detektorgrenze (für $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$) beobachtet wurden, sodass sich nachfolgend für die 50 μL Probenschleife entschieden wurde. Auch in diesem Falle wurden 6fach Messungen (im Falle der $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ OCl}^-$ war lediglich eine Dreifachmessung möglich) der unterschiedlichen Standards durchgeführt (vgl. Abb. 72), wobei exzellente Reproduzierbarkeiten erreicht werden konnten; jedoch war unterhalb von 5 mg L^{-1} keinerlei Signaldetektion mehr möglich.

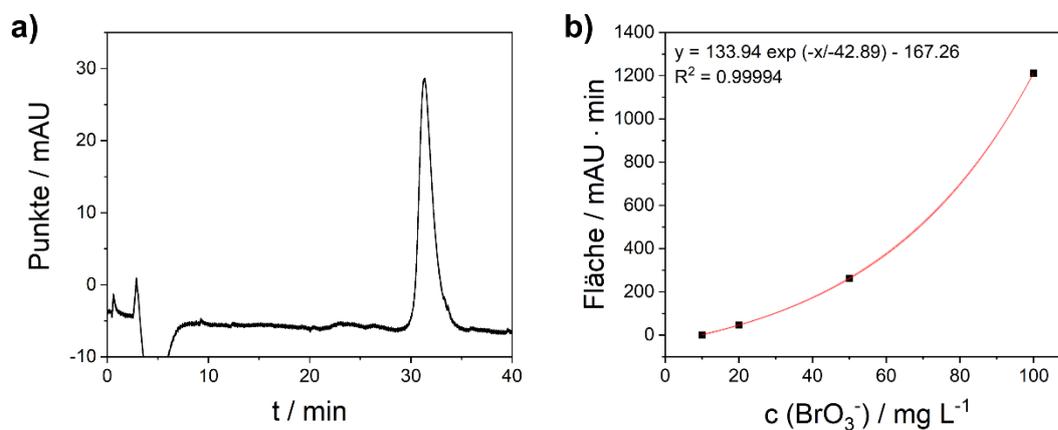


Abb. 73 – IC-Messungen zur Identifizierung des Bromat-Signals und zur Überprüfung der Linearität durch Erstellung einer Kalibriergerade; Bed: Carb2/250/4.0, 0.65 mL min^{-1} , Eluent: $40 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaOH}$, RT, a) 20 mg L^{-1} Bromat (31.42 min), b) Kalibrierung zwischen 10 -100 mg L^{-1} Bromat.

Eine Auftragung der Einzelstandards ergab einen linearen Zusammenhang mit einem Korrelationskoeffizienten nahe 1 (vgl. Kapitel 7.3, S. 17); jedoch muss bei dieser Auftragung berücksichtigt werden, dass mögliche Bromat-Verunreinigungen das Ergebnis verfälschen können. Nachfolgend wurde mit der Passivierung einer Carb2-Trennsäule begonnen, wobei zunächst die Funktionalität des Systems durch eine Bromat-Kalibrierung überprüft wurde (vgl. Abb. 73).

Bei einer Eluenten-Konzentration von $40 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaOH}$ war eine Identifikation des Bromat-Signals bei 31.42 Minuten möglich (vgl. Abb. 73). Die Kalibrierung ergab einen exponentiellen Verlauf der Kurve mit einem Korrelationskoeffizienten nahe 1. Eine Hypochlorit-Messung ohne Passivierung ergab kein identifizierbares Signal. Die erste Passivierung der Carb2-Säule erfolgte für 96 h, wobei als Eluent $40 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaOH}$ mit $1 \text{ g L}^{-1} \text{ OCl}^-$ gewählt wurden. Die Säule wurde während des Prozesses leicht gekühlt

(15 °C), um mögliche Reaktionen durch Wärme zu vermeiden. Die Passivierung wurde mittels einer OCP-Messung überwacht, wobei nach 96 h der Ausgangswert des Eluenten erreicht wurde. Nach dieser Zeit jedoch konnte kein Signal identifiziert werden, weswegen die Hypochlorit-Konzentration auf 2 g L⁻¹ gesteigert wurde und der Passivierungsprozess für 96 h fortgesetzt wurde, wobei jedoch weiterhin kein Signal identifiziert werden konnte. Der Prozess wurde nochmals für 180 h mit 2 g L⁻¹ OCl⁻ fortgesetzt, wonach es ein Signal nach Wechsel der Eluentenkonzentration auf 100 mmol L⁻¹ bei 26.91 min als Hypochlorit-Anion-Signal identifiziert werden konnte. Im Anschluss daran wurden Wiederholmessungen gestartet, um die Reproduzierbarkeit des Signals zu validieren. Das Hypochlorit-Signal schwankte stark innerhalb einer Messreihe in Bezug auf die Peakposition (± 1.5 min) und Peakfläche (15-20%); was auch durch weitere Passivierungsschritte nicht behoben werden konnte. Trotz der vergleichsweise geringen Reproduzierbarkeit des Signals wurde im Anschluss die Trennung des Signals zwischen Hypochlorit und Bromat untersucht. Nach Durchführung des Passivierungsprotokolls bestand jedoch die Problematik, dass das Bromat-Signal nicht mehr detektierbar war, weswegen im Folgenden mit einer Mischung aus Hypochlorit (2 g L⁻¹ OCl⁻) und Bromat (0.5 g L⁻¹) in 100 mmol L⁻¹ NaOH passiviert wurde. Die Passivierung erbrachte keinerlei Verbesserung der Signale für Hypochlorit, Bromat war immer noch nicht detektierbar. Zuletzt wurde mit reinem Bromat (1 g L⁻¹) für 48 h passiviert; jedoch ohne Erfolg. Somit war davon auszugehen, dass durch die einzelnen Passivierungsschritte das Säulenmaterial so verändert wurde, dass es sich nicht mehr für die Detektion von Bromat eignet. Abschließend lässt sich sagen, dass eine Detektion des Hypochlorit-Anions auf der Carb2 durch die Durchführung eines Passivierungsprotokolls prinzipiell möglich war; jedoch war gleichzeitig eine Detektion von Bromat nicht mehr erfolgreich durchzuführen, weswegen keine weiteren Experimente an diesem Säulenmaterial durchgeführt wurden.

5.4 Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen der beiden Projekte gelang es eine Methode zur Detektion der Chloroxo-Spezies in Gegenwart von den gängigen Standard-Anionen und weiteren wichtigen Desinfektionsmittel- bzw. Reinigungsmittel-Anionen zu entwickeln. Dabei wurde in einem ersten Schritt ein geeignetes Säulenmaterial zur Identifikation der Chloro-Spezies validiert, basierend auf diesen Ergebnissen wurden die einzelnen Methodenparameter wie Temperatur, Flussrate und Eluenten-Zusammensetzung optimiert (vgl. Abb. 57), wodurch die Laufzeit einer Messung von 85 auf 50 Minuten reduziert werden konnte (vgl. Abb. 56). Im Anschluss daran wurden die ionenchromatographischen Basiskenngrößen sowie die einzelnen Anionen-Parameter (LOD, LOQ, WFR, Linearität (vgl. Tab. 20 und 21)) validiert, wobei für alle untersuchten Anionen exzellente Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erhalten werden konnten. Die Methode konnte daraufhin erfolgreich um alle gängigen Standard-Anionen (F^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) erweitert und validiert werden (vgl. Tab. 22); lediglich Bromid zeigte eine leichte Überlappung mit dem Chlorat-Signal ($R_s = 1.45$), was aber durch die Software zur Auswertung der Einzelflächen korrigiert werden konnte. Zuletzt war es möglich, die Methode um die Anionen Acetat, Formiat, Oxalat und Tartrat zu erweitern (vgl. Tab. 23), sodass insgesamt 16 Anionen innerhalb von 50 Minuten in unterschiedlichen Realprobentypen bestimmbar waren, was an einer großen Auswahl von Realproben gezeigt werden konnte.

Im zweiten Projekt war es zunächst möglich eine neue UV/VIS-Methode für Hypochlorit-Standards zu entwickeln, wobei auf eine bestehende Bromat-PCR-Methode [145] aufgebaut werden konnte, nachdem die ursprüngliche Reagenzzusammensetzung jedoch zu niedrige Extinktionswerte lieferte. Nach Optimierung der Reagenzzusammensetzung und Identifikation von Ammoniummolybdat als Störfaktor dieser Methode, gelang, es einzelne Hypochlorit-Standards stabil bei RT nachzuweisen. Auch der Einfluss von möglichen Störionen wurde in diesem Zusammenhang untersucht, wobei Chlorit, Bromat, Iodid und Iodat als mögliche Störionen bei der UV/VIS-spektroskopischen Untersuchung von Hypochlorit identifiziert werden konnten. Im Anschluss wurden verschiedene Temperaturbedingungen (40 °C, RT, -4 °C, -15 °C) untersucht, um die Stabilität der Standards sicherzustellen, wobei auch das Lösungsmittel für die Lagerung der Proben (H_2O , $NaOH$ 1 mol L^{-1} , 10 mmol L^{-1}) variiert wurde. Bei 45 °C konnte dabei lediglich eine Stabilität der Standards von max. 3 Tagen gezeigt werden. Anders verhielt sich die

Situation bei $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Verwendung von $1\text{ mol L}^{-1}\text{ NaOH}$; hier war eine Steigerung der Stabilität auf 10 Tage möglich. Die höchste Stabilität konnte bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Verwendung von $40\text{ mmol L}^{-1}\text{ NaOH}$ mit 16 Tagen erreicht werden, wobei es jedoch, bedingt durch den Auftauprozess, häufiger zu größeren Schwankungen innerhalb einer Messreihe kam. Die erhaltene Methodik wurde anschließend auf eine IC-Anlage mit PCR-Kopplung übertragen, wobei auf eine ASupp17 Säule zurückgegriffen wurde, da diese bereits Anwendung bei der Bromat-PCR Anwendung fand [354] und somit für diese Untersuchungen geeignet sein sollte. Trotz Variation des Eluenten (Carbonat/Hydrogencarbonat und NaOH) und der Temperatur (RT, $18\text{ }^{\circ}\text{C}$, $15\text{ }^{\circ}\text{C}$) gelang es zunächst nicht, das Hypochlorit-Anion unter Verwendung der PCR-Methodik zu detektieren. Da vermutet wurde, dass das Hypochlorit-Anion direkt mit dem Säulenmaterial abreagierte, wurden Passivierungsexperimente zunächst mit einer Vorsäule ASupp17 Guard gestartet. Zunächst wurden Blank-Messungen mit einer Q-Kapillare bei unterschiedlichen Hypochlorit-Konzentrationen durchgeführt, um Blindwerte zu erhalten; dieses Experiment wurde mit einer unterschiedlich lange passivierten Vorsäule (Passivierungslösung: $40\text{ mmol L}^{-1}\text{ NaOH} + 100\text{ mg L}^{-1}\text{ OCl}^{-}$) wiederholt, wobei nach einer Passivierungsdauer von 24 h nahezu identische Peakhöhen im Vergleich zu den Blindwert-Messungen erreicht wurden (vgl. Abb. 65). Um den Fortschritt der Passivierung zu überprüfen, wurden OCP-Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten der Passivierung durchgeführt, wobei die erhaltenen Werte mit den jeweiligen Werten der Ausgangslösung verglichen wurden. Nach einer Passivierungszeit von insgesamt 60 h konnten stabile Werte für $100\text{ mg L}^{-1}\text{ OCl}^{-}$ bei einer Eluentkonzentration von $40\text{ mmol L}^{-1}\text{ NaOH}$ durch eine 6fach-Messung bestätigt werden (Abweichung 3%). Mit abnehmender Hypochlorit-Konzentration innerhalb der 6fach-Messreihe konnte ebenfalls eine Zunahme der Flächenschwankungen festgestellt werden (vgl. Abb. 67). Im Anschluss daran wurden Linearitätsmessungen zwischen 2 mg L^{-1} und 20 mg L^{-1} in 6fach Messung durchgeführt, wobei eine Linearität mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.978 erreicht werden konnte; oberhalb von 20 mg L^{-1} konnte hingegen eine Sättigungskurve und ein Ende des linearen Bereiches festgestellt werden (vgl. Abb. 68a). Im Anschluss daran wurden Nachweis- und Bestimmungsgrenze ermittelt, wobei Werte von 1 mg L^{-1} bzw. $2.5\text{ mg L}^{-1}\text{ OCl}^{-}$ bei einem Basislinien-Rauschen von 0.4 mAU erhalten werden konnten. Neben weiteren Validierungsparametern, wie der Wiederfindungsrate (92% bei synthetischer Probe), wurde zuletzt der Einfluss von Störionen untersucht, wobei lediglich Chlorit und Bromat ein Signal im Bereich des Hypochlorit erzeugten. Weder die übrigen Chlor-Spezies

(Chlorid, Chlorat, Perchlorat) noch die Standard-Anionen lieferten mögliche Stör-Signale. Eine Trennung von Chlorit, bzw. Bromat, war bei 40 mmol L⁻¹ NaOH nicht möglich; lediglich bei 10 mmol L⁻¹ NaOH konnte eine Antrennung von Bromat erreicht werden. Um die Methodenentwicklung abzuschließen, wurden von beiden Anionen Kalibriergeraden aufgenommen (vgl. Abb. 68) und zuletzt erfolgreich fünf unterschiedliche Realproben vermessen und validiert.

5.5 Materialien und Methoden

5.5.1 Chemikalien und Standards

Alle verwendeten Chemikalien waren von analytischer Reinheit und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Für die Lösung von Salzen wurde Milli-Q-Wasser (18.2 MΩ, Milli-Q, Merck Millipore) verwendet. Als IC-Standards wurden einzelne Chlorstandards (1000 mg L⁻¹) für Chlorid, Chlorit, Chlorat und Perchlorat verwendet; für die Standardanionen wurde auf einen Multielementstandard (Chlorid, Bromid, Nitrat, Phosphat, Sulfat, je 1000 mg L⁻¹) zurückgegriffen. Alle Stamm-Lösungen (1000 mg L⁻¹), bzw. alle Stamm-Eluenten-Lösungen (1 mol L⁻¹) wurden im Kühlschrank bei +4 °C gelagert und regelmäßig auf ihre Stabilität überprüft. Lösungen von Chlorit und Chlorat wurden wöchentlich frisch angesetzt; Lösungen des Multielement-Standards von Chlorid und Perchlorat wurden monatlich frisch präpariert. Alle Eluenten-Lösungen wurden verdünnt aus den Stammlösungen angesetzt, filtriert (0.45 µm Filter), entgast und, wenn nötig, bei +4°C gelagert.

5.5.2 Prüfmittel

Für die Einwaagen über 1000 mg wurde eine Kern 440-35 N (± 0.01 g) verwendet. Für Einwaagen darunter wurde auf eine Präzisionswaage AND GC202 (± 0.1 mg) zurückgegriffen. Zum Ansetzen von Lösungen wurden Messkolben (1000, 500, 250, 100, 50, 25, 10 ml) der Firma Witeg nach ISO1642 verwendet. Für Volumina bis 5000 µL wurden Eppendorf Research Pipetten (500-5000 µL, 100-1000 µL, 10-100 µL) mit entsprechenden Pipettenspitzen verwendet.

5.5.3 pH-Messungen

Für die pH-Messungen wurde ein pH-Check (Dostmann Elektronik, ± 0.1) verwendet. Die Messungen wurden dreimal bei RT durchgeführt. Die Richtigkeit des pH-Meters (Kalibrierung) wurde mit einer Drei-Punkt-Kalibrierung (pH: 3.0, 7.5, 10) überprüft.

5.5.4 Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Voltcraft LVT-03 ATC (± 1) (Pt-Elektrode) durchgeführt. Alle Messungen wurden dreimal RT wiederholt; das Gerät wurde mit dem beigelegten KCl-Standard kalibriert.

5.5.5 Iodometrische Titration

Die Titrationsen wurden mit einer Witeg Germany Difico Bürette 25 (Duran KPG 1208 ± 0.03) durchgeführt. Als Titrant wurde eine 0.1 mol L⁻¹ Natriumthiosulfat-Maßlösung verwendet, deren Titer mit Kaliumiodat (getrocknet über Nacht bei 110 °C) bestimmt wurde. Für die Herstellung der benötigten Stärkelösung (3%ig) wurden 3 g lösliche Stärke in 100 mL Wasser gelöst und unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis die Lösung klar wurde. Die Lösung wurde anschließend heiß filtriert und war nach Abkühlung auf RT gebrauchsfertig; die Lösung wurde messtäglich frisch angesetzt.

Die Bestimmung des Titors (Natriumthiosulfat-Lösung) erfolgte über drei Aliquote mit jeweils 50 mg KIO₃ in 200 mL Milli-Q-H₂O mit 1.5 g KI (getrocknet über Nacht bei 110 °C), 5 ml 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ und 2 ml 3%iger Stärke-Lösung. Es wurde bis zur Entfärbung des Iod-Stärke-Komplexes titriert. Zur Gehaltsbestimmung des Hypochlorits wurden drei Aliquote mit 50 mg OCl⁻ in 50 mL H₂O mit 1.5 g KI, 5 ml 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ und 2 ml 3%iger Stärke-Lösung vermessen; auch in diesem Fall wurde bis zur Entfärbung des Iod-Stärke-Komplexes titriert.

5.5.6 UV/VIS-Spektroskopie

Für die photometrische Detektion von Hypochlorit wurde ein Macherey-Nagel Nanocolor VIS Photometer mit Macherey-Nagel UV/VIS Software (Version 7.0.0) verwendet. Die Messungen wurden in 14 mm-Rundküvetten der Firma Macherey-Nagel durchgeführt. Die

Detektion von Hypochlorit erfolgte in Anlehnung an WHO Guidelines [349]. Dabei wurde das entstehende Triiodid bei $\lambda = 353 \text{ nm}$ (I_3^- , $\epsilon = 26.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) detektiert. Mögliche Trübungen der Lösungen wurden mittels Messungen bei $\lambda = 650 \text{ nm}$ detektiert. Die Proben und Kalibrierlevel wurden jeweils dreifach vermessen (Konfidenzintervall: 95%). Zur Kalibrierung wurden fünf Hypochlorit-Standards (100 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1} , 25 mg L^{-1} , 10 mg L^{-1} , 5 mg L^{-1}) aus einer 12%-Natriumhypochlorit-Lösung hergestellt; der Hypochlorit-Gehalt der Stammlösung wurde mittels iodometrischer Titration bestimmt. Zunächst wurde auf die Probenzusammensetzung aus den Vorschriften zurückgegriffen (5 mL Standard, $100 \mu\text{L } 0.13 \text{ mol L}^{-1} \text{ KI}$ (bzw. $0.13 \text{ mol L}^{-1} \text{ KI} + 43 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ Ammoniummolybdat}$), $100 \mu\text{L } 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 4.8 mL Milli-Q-H₂O). Da es bei Verwendung der Standardzusammensetzung der Proben zu starken Schwankungen kam, wurde nach Optimierung der Zusammensetzung auf folgende Probenzusammensetzung zurückgegriffen: 1 mL Standard, $100 \mu\text{L } 0.26 \text{ mol L}^{-1} \text{ KI}$, $100 \mu\text{L } 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 8.8 mL Milli-Q-H₂O. Die Stabilitätsmessungen wurden bei RT (25 °C), 40 °C, +4 °C und -10°C durchgeführt. Die Messreihe wurde beendet, sobald einer der Standards nach Umsetzung mit dem Reagenz keinerlei Extinktion mehr aufwies.

5.5.7 Anionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion

Proben, Standards und Referenzsubstanzen wurden mit Hilfe eines Metrohm 883 Basic IC Plus Ionenchromatographen mit chemischer Suppression und einem Injektionsvolumen von $20 \mu\text{L}$ vermessen. pH-Wert und Verdünnung wurden vor jeder Messung überprüft und entsprechend angepasst. Zur Trennung der Anionen wurde entweder eine Metrosep A Supp7 250/4.0/0.5 μm (Säule A) mit einer Metrosep A Supp 16 Guard Vorsäule (Metrohm) oder eine Metrosep A Supp4 250/4.0/0.9 μm (Säule B) mit Metrosep A Supp 4 4/5 Guard Vorsäule (Metrohm) verwendet. Das Säulenmaterial bestand aus einer Poly(vinylalkohol)-basierten stationären Phase, welche mit quartären Ammonium-Gruppen quervernetzt wurde. Die Temperierung der Säule erfolgte mit einem LC30 Chromatography Ofen der Firma Dionex. Zur Vermessung der Proben wurde ein 863 Compact Autosample (Metrohm) verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem IC Leitfähigkeitsdetektor (Metrohm). Die Nachweisgrenze (LOQ, $n = 3$) wurde mit einem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis (S/N) von 9:1 bestimmt (DIN 62654); die Bestimmungsgrenze (LOD, $n = 3$) wurde mit einer S/N von 3:1 gemessen; die Basislinie ($n = 3$, $0.002 \mu\text{S}$) wurde mit MagIC Net 3.1 ermittelt. Die einzelnen Kalibrierlevel und Linearitätsmessungen erfolgten über

eine Dreifachbestimmung. Die Wiederfindungsrate und die Abweichungen der Flächen in einer Messreihe wurden über eine Fünffachbestimmung errechnet, wobei die Peakflächenauswertung ebenfalls mit MagIC Net 3.1 erfolgte. Die Retentionszeit t_R , der Retentionsfaktor k' , die Auflösung R , der Tailingfaktor T , der Gaussfaktor PGF und die Peakbreite w wurden dreifach mit einer Messung und mit drei unterschiedlichen Proben unter Verwendung von MagIC Net 3.1 nach USP-Spezifikation [355] durchgeführt.

Die Desinfektionsmittelprobe SX6 war eine zuvor erst frisch produzierte Hypochlorit-basierte Lösung mit einem Hypochlorit-Gehalt von $1860 \pm 20 \text{ mg L}^{-1}$ (SaniXtreme, Verdünnung 1:50), SX4 war eine zwei Jahre alte Probe, welche zum Zeitpunkt der Messung $2030 \pm 30 \text{ mg L}^{-1}$ (SaniXtreme, Verdünnung 1:100) enthielt. Das Probenportfolio enthielt zudem medizinische Proben MW (StartUp, Verdünnung 1:100) und Trinkwasserproben DW2. Die Pool-Probe wurde einem öffentlichen Schwimmbad in Frankfurt am Main entnommen, welches Chlordioxid zur Desinfektion verwendete. Alle Proben wurden homogenisiert und unter Lichtausschluss bei $+4 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Wenn möglich, wurden die Proben tagesfrisch dreifach gemessen. Natriumchlorit (80%, Alfa Aesar) und Natriumchlorat (99.8%, Alfa Aesar) wurden unmittelbar nach Öffnung und nach einem halben Jahr vermessen. Waren die Signale nicht eindeutig zuordenbar, wurde diese jeweils mit 1 mg L^{-1} des jeweiligen Anions gespickt. Die Proben wurden dreifach versetzt (Vertrauensintervall: 95%).

5.5.8 Anionenchromatographie mit PCR-Detektion

Proben, Standards und Referenzsubstanzen wurden mit Hilfe eines Metrohm 883 Basic IC Plus Ionenchromatographen mit unterschiedlichen Injektionsvolumina von 20 - 1000 μL vermessen. pH-Wert und Verdünnung wurde vor jeder Messung überprüft und entsprechend angepasst. Zur Trennung der Anionen wurden unterschiedliche Säulentypen verwendet: Zum einen eine Metrosep ASupp 17 250/4.0/5.0 μm (Säule C) mit Metrosep ASupp 17 Guard/4.0 und die kürze Variante der Säule Metrosep ASupp 17 150/4.0/5.0 μm (Säule C1), zum anderen die Metrosep Carb2 250/2.0/5.0 μm mit Metrosep Carb2 Guard/2.0. Die Säulenmaterialien bestehen aus Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymeren als stationäre Phase und quartären Ammoniumgruppen, welche zur Quervernetzung dienen. Die Kühlung der Säule erfolgte über eine, mit C. Fischer entwickelten, Kühlmantelung mit Temperatursensor, welche über Schläuche mittels eines Julabo FP40 Thermostaten mit

Julabo HD-Controller auf bis zu + 15 °C abgekühlt werden konnte (vgl. S. 7.3, S. 16). Zur Vermessung der Proben wurde ein 863 Compact Autosample (Metrohm) verwendet; die Nachsäulenderivatisierung erfolgte in einem 886 professional Reaktor, wobei zur PCR-Reaktion 0.5 mol L⁻¹ Kaliumiodid und 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ mit einer Flussrate von jeweils 0.3 mL min⁻¹ hinzugepumpt wurde; die Systemflussrate wurde demnach auf 0.65 mL min⁻¹ festgelegt. Die Detektion erfolgte unter Verwendung eines 944 Professional UV/VIS (Metrohm), welches nach jedem Eluentenwechsel mit Hilfe von MagIC Net 3.2 professional kalibriert wurde.

5.5.9 Aktivchlorbestimmung mittels DPD-Methodik

Die Bestimmung des Aktivchlor-Gehaltes (Hypochlorit-Gehaltes) erfolgte nach der gängigen DPD-Methode aus der Literatur [138]. Für die Kalibrierung wurde auf eine Kaliumpermanganat-Stammlösung (0.056 mol L⁻¹) zurückgegriffen. Die Stammlösung wurde mit 1:50 mit Milli-Q-Wasser verdünnt, sodass die Konzentration einem Aktivchlor-Äquivalent von 100.23 mg entsprach. Eine Serie von KMnO₄-Konzentration zur Erstellung einer Kalibriergerade für Aktivchlor im Bereich von 0.25 mg L⁻¹ bis 3.00 mg L⁻¹ wurde vorbereitet. Die Messungen erfolgten unter Verwendung eines Macherey-Nagel Nanocolor VIS Photometers mit Macherey-Nagel UV/VIS Software (Version 7.0.0) bei $\lambda = 515$ nm, die Messungen wurden in 14 mm-Rundküvetten der Firma Macherey-Nagel durchgeführt. Für die Kalibrierung wurden 0.5 mL Phosphat-Puffer (pH 6.5, 3.0152 g Na₂HPO₄·H₂O, 4.6023 g·KH₂PO₄ und 0.0811 mg Dinatriumethyldiamintetraacetat in 100 mL Milli-Q-Wasser) und 0.5 mL DPD-Indikator (0.11 g *N,N*-Diethyl-*p*-phenylendiaminsulfat, 0.02171 g Na₂EDTA 2 H₂O and 200 µL konz. H₂SO₄ in 100 mL Milli-Q Wasser) in einem Kolben gemischt und 10 mL Kalibrationsstandard hinzugegeben; die Probe wurde dreifach vermessen. Die Desinfektions- und Wasserproben wurden individuell verdünnt und dreifach bestimmt.

5.6 Zusammenfassung

Die Bedeutung von Chlor-basierten Desinfektionsmitteln hatte in der zweiten Dekade des 21. Jahrhunderts durch die Entwicklung resistenter Keime und den Ausbrüchen von Pandemien (Ebola, SARS-COV19) massiv an Bedeutung gewonnen. Parallel dazu ist es notwendig, neue effiziente Methoden zur Analytik dieser Desinfektions- und Reinigungsmittel zu entwickeln, um deren Qualität auf einem hohen Wirkungslevel gewährleisten zu können. Im Rahmen der beiden Projekte wurden zum einen eine neue Methode zur Detektion der Chloroxospezies (außer Hypochlorit) in Kombination mit weiteren Reinigungsmittelanionen und den Standardanionen entwickelt, zum anderen erstmals eine Methode zur Detektion von Hypochlorit unter Verwendung von PCR realisiert. Im ersten Projekt gelang es dabei zunächst die Methodenparameter (Säule, Temperatur, Flussrate, Eluent, Modifier) zu optimieren und so die Trennung der Chloro-Spezies (Chlorit, Chlorid, Chlorat und Perchlorat) in unter 50 Minuten zu ermöglichen. Im Anschluss daran konnten alle notwendigen Validierungsparameter (LOD/LOQ, Linearität, Wiederfindungsrate, Reproduzierbarkeit) erfolgreich bestimmt werden, wobei ein Vergleich mit anderen Methoden [335] eine deutliche Verbesserung der Methodik, insbesondere im Bereich der LOD/LOQ, ergab. Die entwickelte Methode konnte daraufhin um die Standard-Anionen (Fluorid, Bromid, Nitrat, Phosphat, Sulfat, Iodid), sowie weiterer Detergenzien-Anionen (Acetat, Formiat, Oxalat, Tartrat), erweitert und validiert werden, sodass am Ende der Methodenentwicklung insgesamt 14 Anionen innerhalb von 50 Minuten nachweisbar waren. Zuletzt war es möglich, erfolgreich unterschiedliche Realproben (Desinfektionsmittel, Pool-Proben, Leitungswasser, Flusswasser, Standardchemikalien, Reinigungsmittel) zu vermessen und die erhaltenen Werte mit anderen literaturbekannten Methoden zu validieren. Abschließend lässt sich sagen, dass es gelang, eine neue, breitgefächerte IC-Methode zur Detektion von Chloroxo-Spezies zu entwickeln, welche bisherige Nachweis- und Bestimmungsgrenzen unterbietet und zudem ein breites Spektrum an Realproben in moderater Zeit analysiert.

Im Rahmen des zweiten Projekts zur Entwicklung einer Detektionsmethode von Hypochlorit unter Verwendung einer ionenchromatographischen Anlage, bestand zunächst das Ziel darin, eine auf die IC übertragbare UV/VIS-Methodik zu entwickeln, welche leicht als PCR in die IC integriert werden konnte. Dabei wurde auf die bekannte UV/VIS-Methode zum Nachweis von Bromat mittels IC zurückgegriffen, welche durch Anpassung

der Iodid- und Schwefelsäure-Konzentration und dem Verzicht auf Ammoniummolybdat optimiert werden konnte (1 mL Standard, 100 μL 0.26 mol L^{-1} KI, 100 μL 1 mol L^{-1} H_2SO_4 , 8.8 mL Milli-Q- H_2O). Nach Optimierung der Reaktionsparameter für die UV/VIS Spektroskopie wurde der Einfluss von möglichen Störionen untersucht, wobei Chlorit, Bromat, Iodid und Iodat die Extinktion der Mischungen merklich veränderten. Bei den Standardanionen und übrigen Chlorspezies konnte kein nennenswerter Einfluss festgestellt werden. Zusätzlich wurde über die UV/VIS-Methode die Stabilität der verschiedenen Hypochlorit-Standards unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Eluent) getestet, wobei die höchste Stabilität der Proben bei +4 °C und -15 °C in 1 mol L^{-1} NaOH erreicht werden konnte (14 Tage bzw. 16 Tage). Die entwickelte Methodik wurde im Anschluss auf die IC-Anlage unter Verwendung einer ASupp17 in Kombination mit PCR unter Standardbedingungen (3.6 mmol L^{-1} Na_2CO_3) übertragen, wobei eine Detektion nicht möglich war. Auch eine Eluentenanpassung auf 40 mmol L^{-1} NaOH in Kombination mit einer Temperaturverringerung auf +15 °C zur Stabilisierung des Hypochlorits brachte nicht den gewünschten Erfolg, sodass ein anderer Ansatz zur Detektion von Hypochlorit gewählt werden musste. Da davon ausgegangen werden muss, dass das Hypochlorit mit reaktiven Stellen innerhalb des Säulenmaterials abreagiert und somit nicht mehr detektiert werden kann, wurde in einem ersten Schritt die Vorsäule der ASupp 17 für insgesamt 24 h mit einer Hypochlorit-NaOH Mischung (100 mg L^{-1} in 40 mmol L^{-1} NaOH) bei einer Flussrate von 0.65 mL min^{-1} passiviert, wobei die Passivierung durch OCP-Messungen des Eluats (Vergleich mit Ausgangsleitfähigkeit des Gemisches) verglichen wurde. Die Passivierung und damit Detektion des Hypochlorits unter Verwendung der Vorsäule konnte erfolgreich durchgeführt werden, weswegen die Passivierung anschließend bei der Hauptsäule ASupp17 durchgeführt wurde. Nach 60 Stunden Passivierung mit 100 mg L^{-1} OCl^- in 40 mmol L^{-1} NaOH, konnten reproduzierbare Ergebnisse zwischen 100 und 1 mg L^{-1} OCl^- erhalten werden, wobei der RSD innerhalb der 6fach Messungen zwischen 5% (bei 100 mg L^{-1}) und 10% (bei 10 mg L^{-1}) lag. Es konnte eine Linearität zwischen 2 mg L^{-1} und 20 mg L^{-1} ($R^2 = 0.978$) ermittelt werden; oberhalb dieser Konzentrationen lief das System in einen Sättigungszustand. Anschließend konnten erfolgreich die Nachweis- (1 mg L^{-1}) und Bestimmungsgrenze (2 mg L^{-1}) der Methode (Rauschen: 4 mAU) in 40 mmol L^{-1} NaOH bestimmt werden. Ohne den Zusatz anderer Anionen konnte eine Wiederfindungsrate von $92 \pm 4 \%$ erreicht werden; die Standardanionen, sowie Chlorid, Chlorat und Perchlorat zeigten nahezu keinen Einfluss auf die Wiederfindung des Hypochlorits in Dreifachmessungen ($90 \pm 2 \%$). Lediglich Chlorit und Bromat ließen sich

nicht vom ursprünglichen Hypochlorit-Signal trennen, weswegen eine Bestimmung nicht möglich war. Auch eine Änderung der Eluenten-Konzentration auf 10 mmol L^{-1} NaOH und die Verwendung eines anderen Säulenmaterials (Carb2 nach Passivierung) konnten dieses Problem nicht lösen. Zuletzt konnten erfolgreich fünf unterschiedliche Realproben vermessen und der Hypochlorit-Gehalt mit bisher angewandten Methoden verglichen werden, wobei die erhaltenen Werte ähnlich waren.

Es war erstmals möglich, eine Methode zur Detektion von Hypochlorit mittels Nachsäulenderivatisierung zu entwickeln, wobei die Passivierung des Säulenmaterials der entscheidende Schritt zum Nachweis von Hypochlorit mittels PCR-Methodik darstellte. Auch gelang die Validierung aller Methodenparameter, sowie die Vermessung von Realproben. Jedoch ist anzumerken, dass eine Trennung des Hypochlorit-Signals vom Chlorit bzw. Bromat-Signal nicht möglich war, was jedoch mit der Limitierung durch das vorhandene Säulenmaterial zu erklären ist.

5.7 Veröffentlichungen zu dem Projekt

- M. Rudolph, S. Schneider, A. Terfort, *Development of a new ion chromatography method to determine oxychlorides in water and disinfectant samples*, Manuscript in preparation.
- M. Rudolph, F. Kramer, A. Terfort, *Hypochlorit detection using passivated column in combination with PCR-method*, Manuscript in preparation.

Eigenanteil an der Veröffentlichung

- (1) Planung und Durchführung von ionenchromatographischen Messungen der unterschiedlichen Anionen in wässrigen Systemen.
- (2) Planung, Entwicklung, Durchführung und Optimierung einer IC-Methode in wässrigen Systemen.
- (3) Validierung der ionenchromatographischen Basiskenngrößen.
- (4) Validierung der Methodenparameter im wässrigen System.
- (5) Planung und Durchführung der DPD-Messungen an Realproben.
- (6) Planung und Durchführung der IC-Messungen an Realproben.
- (7) Erstellung wissenschaftlicher Abbildungen und Tabellen.
- (8) Verfassen, Überarbeiten und Revidieren eines Manuskripts.
- (9) Planung, Entwicklung und Durchführung einer UV-spektroskopischen Methode zur Detektion von Hypochlorit.
- (10) Validierung der Methode bei verschiedenen Methoden (Entwicklung von Hypochlorit-Standards), Untersuchung des Einflusses von Störionen.
- (11) Übertragung der UV/VIS-Methode auf ein ionenchromatographisches Messsystem.
- (12) Entwicklung eines Passivierungsprotokolls für ionenchromatographische Säulen zur Detektion von Hypochlorit mittels IC-PCR-Analytik.
- (13) Methodvalidierung der entwickelten Methode.
- (14) Planung und Durchführung von Hypochlorit-basierten Realproben.
- (15) Erstellung wissenschaftlicher Abbildungen und Tabellen.
- (16) Verfassen, Überarbeiten und Revidieren eines Manuskripts.

- [292] WHO, *Developing drinking-water quality regulations and standards – General guidance with a special focus on countries with limited resources*, 2018.
- [293] H. Galal-Gorchev, *Chlorine in water disinfection*, Pure & Appl. Chem., **68** (1996), S. 1731 – 1735.
- [294] G. T. Daigger, *Wastewater management in the 21st century*, J. Environ. Eng., **133** (2007), S. 671 – 680.
- [295] M. Petrovic, S. Gonzalez, D. Barcelo: *Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water*, Ana. Chem., **22** (2003), S. 685 – 696.
- [296] J. Fick, H. Söderstein, R. H. Lindberg C. Phan. M. Tysklind, D. G. J. Larsson, *Contamination of surface, ground and drinking water from pharmaceutical production*, Environ. Toxicol. Chem., **28** (2009), S. 2522 – 2527.
- [297] K. Yang, L. Li, Y. Wang, S. Xue, Y- Han, J. Liu, *Airborne bacteria in wastewater treatment plant: emission characterization, source analysis and health risk assessment*, Water Res., **149** (2019), S. 596 – 606.
- [298] T. Smital, S. Terzic, R. Zaja, I. Senta, B. Pivcevic, M. Popovic, I. Mikac, K. E. Tollefsen, K. V. Thomas, M. Ahel, *Assessment of toxicological profiles of the municipal wastewater effluents using chemical analyses and bioassays*, Ecotox. Environ. Safe., **74** (2011), S. 844 – 851.
- [299] A. Dell'Erba, D. Falsanisi, L. Liberti, M. Notarnicloa, D. Santoro, *Disinfection by-products formation during wastewater disinfection with peracetic acid*, Desalination, **215** (2007), S. 177 – 186.
- [300] C. Collivignarelli, G. Bertanza, R. Pedrazzani, *A comparison among different wastewater disinfection systems: Experimental results*, Environ Technol., **21** (2000), S. 1 – 16.
- [301] V. Lazarova, P. Savoye, M. L. Janex, E. R. Blatchley III, M. Pommepuy, *Advanced wastewater disinfection technologies: State of the art and perspectives*, Water. Sci. Technol., **40** (1999), S. 203 – 213.
- [302] UN Waters, *The United Nations world water development report 2021 – valuing water*, 2021.
- [303] Z. Zhang, B. Li, N. Li, M. F. Sardar, T. Song, L. Zhu, X. Lu, H. Li, *Effects of UV disinfection on phenotypes and genotypes of antibiotic-resistant bacteria in secondary effluent from a municipal wastewater treatment plant*, Wat. Res., **157** (2019), S. 546 – 554.
- [304] R. Gehr, H. Wright, *UV disinfection of wastewater coagulated with ferric chloride: Recalcitrance and fouling problems*, Wat. Sci. Technol., **38** (1998), S. 15 – 23.
- [305] T. Muddemann, D. Haupt, M. Sievers, U. Kunz, *Electrochemical reactors for wastewater treatment*, Chem. Bio. Eng. Rev., **6** (2019), S. 142 – 156.
- [306] D. Rajkumar, J. G. Kim, K. Palaniveln, *Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment*, Chem. Eng. Technol., **28** (2008), S. 98 – 104.
- [307] G. Chen, *Electrochemical technologies in wastewater treatment*, Sep. Purif. Technol., **38** (2004), S. 11 – 41.
- [308] V. H. Cong, Y. Sakakibara, M. Komori, N. Kihimoto, T. Watanabe, I. Mishima, I. Ihara, T. Tanaka, Y. Yoshida, H. Ozaki, *Recent developments in electrochemical technology for water and wastewater treatments*, J. Water. Environ. Technol., **14** (2016), S. 25 – 36.

- [309] M. Rajab, C. Heim, T. Letzel, J. E. Drews, B. Helmreich, *Electrochemical disinfection using boron-doped electrode – The synergetic effects of in situ ozone and free chlorine generation*, *Chemosphere*, **121** (2015), S. 47 – 53.
- [310] B. Langlais (Hrsg), D. A. Reckhow, D. R. Brink, *Ozone in water treatment – Application and Engineering*, 1. Auflage, CRC Press, Boca Raton, 1991.
- [311] P. A. Realini, *Determination of priority pollutant phenols in water by HPLC*, *J. Chromatogr. Sci.*, **19** (1981), S. 124 – 129.
- [312] Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, *Speciation of chromium in wastewater using ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry*, *Talanta*, **72** (2007), S. 394 – 400.
- [313] M. Bischoff, A. M. Hiar, R. F. Turco, *Evaluation of nitrate analysis using test stripes: Comparison with two analytical laboratory methods*, *Comm. Soil. Sci. Plant. Anal.*, **27** (1996), S. 2765 – 2774.
- [314] D. L. Park, S. M. Rua Jr., R. F. Acker, *Direct application of a new hypochlorite sanitizer for reducing bacterial contamination on foods*, *J. Food. Prot.*, **54** (1991), S. 960 – 965.
- [315] E. S. Tunc, I. Saroglu, S. Sari, Ö. Günhan, *The effect of sodium hypochlorite application on the success of calcium hydroxide pulpotomy in primary teeth*, *Oral. Surg. Oral. Med. Oral Pathol. Pral. Radiol. Endod.*, **102** (2006), S. e22 – e26.
- [316] F. Boukhoubze, A. Jail, F. Korchi, L. L. Idrissi, H. Hannache, J. C. Duarte, L. Hassani, A. Nejmeddine, *Application of lime and calcium hypochlorite in dephenolisation and discolouration of olive mill wastewater*, *J. Environ. Manage.*, **91** (2009), S. 124 – 132.
- [317] L. C. Adam, G. Gordin, *Hypochlorite ion decomposition: Effects of temperature, ionic strength and chloride ion*, *Inorg. Chem.*, **38** (1999), S. 1299 – 1304.
- [318] G. H. Ayres, M. H. Booth, *Catalytic decomposition of hypochlorite solution by iridium compounds. II. Kinetic studies*, *JACS*, **77** (1955), S. 828 – 833.
- [319] M. W. Lister, *Decomposition of sodium hypochlorite: the uncatalyzed reaction*, *Can. J. Chem.*, **34** (1956), S. 456 – 478.
- [320] S. Sandin, R. K. B. Karlsson, A. Cornell, *Catalyzed and uncatalyzed decomposition of hypochlorite in dilute solutions*, *Ind. Eng. Chem.*, **54** (2015), S. 3767 – 3774.
- [321] M. W. Lister, R.C. Petterson, *Oxygen evolution from sodium hypochlorite solutions*, *Can. J. Chem.*, **40** (1962), S. 729 – 733.
- [322] E. T. Gray, R. T. Taylor, D. W. Magerum, *Kinetics and mechanisms of the copper-catalyzed decomposition of hypochlorite and hypobromide. Properties of a dimeric copper(III) hydroxide intermediate*, *Inorg. Chem.*, **16** (1977), S. 3047 – 3055.
- [323] K.-W. Kim, E.-H. Lee, D.-Y. Chung, J.-K. Moon, H.-S. Shin, J.-S. Kim, D.-W. Shin, *Manufacture characteristics of metal oxide-hydroxides for the decomposition of a sodium hypochlorite solution*, *Chem. Eng. J.*, **200** (2012), S. 52 – 58.
- [324] G. H. Ayres, M. H. Booth, *Catalytic decomposition of hypochlorite solution by iridium compounds I. The pH-time relationship*, *JACS*, **77** (1955), S. 825 – 827.

- [325] G. Jander, K. Jahr, G. Schulze, *Maßanalyse: Theorie und Praxis der Titrationsen mit chemischen und physikalischen Indikationen*, 16. Aufl. / fortgef. von Gerhard Schulze u. Jürgen Simon; de Gruyter: Berlin u.a., 2003.
- [326] Z. Körtvélyesi, *Analytical Methods for the Measurements of chlorine dioxide and related oxychlorine species in aqueous solution*. Dissertation, Miami University, Miami, 2004.
- [327] D. Ijspeerd, W. H. Willink, H. J. Henning, *Biamperometric determination of free chlorine, hypochlorite, chlorite and chlorate in sodium chloride brine*, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **288** (1977), S. 357 – 360.
- [328] A. Berka, *Newer Redox Titrants: International Series of Monographs in Analytical Chemistry*; Elsevier Science: Burlington, 2013.
- [329] U. Pinkernell, B. Nowack, H. Gallard, U. von Gunten, *Methods for the photometric determination of reactive bromine and chlorine species with ABTS*, *Wat. Res.*, **34** (2000), S. 4343 – 4350.
- [330] M. Rudolph, *Entwicklung von Untersuchungsmethoden für Halogen-basierte Desinfektionsmittel*, Masterarbeit, Frankfurt am Main, 2017.
- [331] R. B. R. Mesquita, M. L. F. O. B. Noronha, A. I. L. Pereira, A. C. F. Santos, A. F. Torres, V. Cerda, A. O. S. S. Rangel, *Use of tetramethylbenzidine for the spectrophotometric sequential injection determination of free chlorine in waters*, *Talanta*, **72** (2007), S. 1186 – 1191.
- [332] S. B. Jonnalagadda, P. Gengan, *Titrimetric and photometric methods for determination of hypochlorite in commercial bleaches*, *J. Environ. Sci. Health Part A*, **45** (2010), S. 917 – 922.
- [333] H.-L. Gong, Y. Jiang, R.-C. Hou, X.-Q. Ding, *A sensitive and selective fluorescent Coumarin-based probe for detection of hypochlorite ion and its application to cellular imaging*, *J. Fluoresc.*, **26** (2016), S. 403 – 406.
- [334] M. S. Abdighahroudi, T. C. Schmidt, H. V. Lutze, *Determination of free chlorine based on ion chromatography of glycine as a selective scavenger*, *Anal. Bioanal. Chem.*, **412** (2020), S. 7713 – 7722.
- [335] S. M. Furness-Green, T. R. Inskeep, J. J. Starke, L. Ping, H. R. Greenleaf-Schumann, T. E. Goynes, *High-Performance Liquid Chromatographic analysis of amino acid- and peptide-derived chloramines*, *J. Chromatogr. Sci.*, **36** (1998), S. 227 – 236.
- [336] D. P. Hautman, M. Bolyard, *Analysis of oxyhalide disinfection by-products and other anions of interest in drinking water by ion chromatography*, *J. Chromatogr.*, **602** (1992), 65 – 74.
- [337] M. Bolyard, P. Snyder Fair, D. P. Hautman, *Occurrence of Chlorate in Hypochlorite Solutions Used for Drinking Water Disinfection*, *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992), 1663 – 1665.
- [338] L. Charles, D. Pepin, *Analysis of oxyhalides in water by ion chromatography–ionspray mass spectrometry*, *J. Chromatogr. A*, **804** (1998), 105 – 111.
- [339] M. Biesaga, M. Kwiatkowska, M. Trojanowicz, *Separation of chlorine-containing anions by ion chromatography and capillary electrophoresis*, *J. Chromatogr. A*, **777** (1997), 375 – 381.
- [340] M. A. Seiler, D. Jensen, U. Neist, U. K. Deisler, F. Schmitz, *Validation data for determination of perchlorate in water using ion chromatography with suppressed conductivity detection*, *Envir. Sci. Eur.*, **28** (2016) 28:18.

- [341] WHO Guidelines for drinking-water quality, Chlorine Dioxide, Chlorite and Chlorate in drinking water, 2017.
- [342] WHO Guidelines for drinking-water quality, Perchlorate in drinking water, 2017.
- [343] P. E. Jackson, *Determination of inorganic ions in drinking water by ion chromatography*, Trends Analyt. Chem., **20** (2001), S. 320 – 329.
- [344] R. Michalski, *Ion chromatography as reference methode for determination of inorganic ions in water and wastewater*, Crit. Rev. Anal. Chem., **36** (2006), S. 107 – 127.
- [345] E. L. C. Silveira, L. B. de Caland, M. Tubino, *Simultaneous quantitative analysis of the acetate, formate, chloride, phosphate and sulfate anions in biodiesel by ion chromatography*, Fuel, **124** (2014), S. 97 – 101.
- [346] M. J. del Nozal, J. L. Bernal, J. C. Diego, L. A. Gomez, J. M. Ruiz, M. Higes, *Determination of oxalate, sulfate and nitrate in honey and honeydew by ion chromatography*, J. Chromatogr. A, **881** (2000), S. 629 – 638.
- [347] M. Petrarulo, M. Marangello, O. Blanco, F. Linari, *Ion-chromatographic determination of L-tartrate in urine sample*, Clin. Chem., **37** (1991), S. 90 – 93.
- [348] WHO TRS 868-JEDCFA 46/21 1978.
- [349] WHO Guidelines for drinking-water quality, Bromide in drinking water, 2009.
- [350] CDC Model Aquatic Health Code 3. Auflage, 2018.
- [351] H. G. Mathe, Elektrochemisch aktivierte Lösung auf Wasserbasis und Verwendung der Lösung, 31.3.2011.
- [352] H. G. Mathe, Elektrolysezelle sowie Anlage und Verfahren zur Erzeugung einer elektro-chemisch aktivierten Lösung durch Elektrolyse, 31.3. 2011.
- [353] Certificate of Analysis SGS Fresenius Adelhöfener, 15.06.2019.
- [354] A. Wille, R. Proost, A. Steinbach, Spurenbestimmung von Bromat in Wasser, ÖWAW, **11** (2010), S. a27 – a30.
- [355] USP General Chapter <1650> Ion chromatography 2020.

6 Zusammenfassung

Die Entwicklung neuer und verbesserter Desinfektionsmittel hat durch die Zunahme von resistenten Keimen und Pandemien in der gegenwärtigen Dekade des 21. Jahrhunderts massiv an Bedeutung gewonnen. Parallel dazu wurden die Grenzwerte für Desinfektionsmittelrückstände durch die WHO verschärft und Planungen liegen vor, um das Portfolio an unerwünschten Abbauprodukten in den nächsten Jahren noch deutlich zu erweitern (Hypochlorit, Perchlorat) [223]. Ein Ansatz zur Entwicklung neuer, innovativer Nachweismethoden für die genannten Problemstellung liefert die Elektrochemie und deren breites Methodenportfolio. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter Verwendung von elektrochemischen Analysemethoden und ionenchromatographischen Verfahren neue Methoden zur Analytik von schwierig nachzuweisenden Verunreinigungen in Desinfektionsmitteln entwickelt. Dabei wurden die einzelnen Fragestellungen in insgesamt zwei Projekten untersucht:

Im ersten Projekt wurde auf Grundlage von cyclovoltammetrischen Ergebnissen an verschiedenen Elektrodenoberflächen (Pt, GC, BDD) in Kombination mit ionischen Flüssigkeiten eine differentiell-pulsvoltammetrische Methode (DPV) zur Detektion einer Desinfektionsmittelverunreinigung (ClO_2^-) in wässrigen und organischen Proben entwickelt. Im zweiten Projekt wurde zum einen unter Verwendung einer Ionenchromatographie (IC) mit Leitfähigkeitsdetektor unterschiedliche Chlor(oxo)-Spezies in Kombination mit Standardanionen analysiert, zum anderen wurde Hypochlorit mit IC unter Verwendung von Nachsäulenderivatisierung nach einer speziellen Säulenbehandlung erstmals auf einem ionenchromatographischen System nachgewiesen. All diese verwendeten Verfahren zeigen eindeutig das flexible Portfolio der elektrochemischen Methoden und deren Stärken in der Anwendung zur Lösung komplexer analytischer Fragestellungen.

1 Einfache elektrochemische Methode zur Bestimmung von Chlorit in wässrigen und nicht-wässrigen Systemen

Stoffe bzw. Verbindungen, welche nachweislich krebserregend oder fruchtbarkeitsschädigend sind, werden seit Jahren, insbesondere durch die WHO, streng reguliert. Zu diesen Stoffen zählt u. a. Chlorit, welches als Abbauprodukt in Desinfektionsmitteln, Poolwassern und im Rahmen von organischen Oxidationsprozessen vorkommt. Bei den Untersuchungen wurden zunächst die Chlor- und Chloroxo-Spezies (Chlorid, Chlorit, Hypochlorit, Chlorat und Perchlorat) elektrochemisch mittels CV an Pt, BDD und GC unter Verwendung von Natriumsulfat als Leitsalz in Wasser charakterisiert. Für Chlorit konnte zwar ein Redox-Signal detektiert werden, dieses zeigte jedoch keine hohe Langzeitstabilität, weswegen andere Leitsalzkombinationen getestet wurden. Im Rahmen dieser Messreihe konnte im Wässrigen das Leitsalz Li [NTf₂] als stabilisierendes Leitsalz zur Chlorit-Detektion identifiziert werden, im Organischen konnte dieses Ergebnis mit Methanol in Kombination mit dem Leitsalz [Bmpyrr] [NTf₂] erreicht werden.

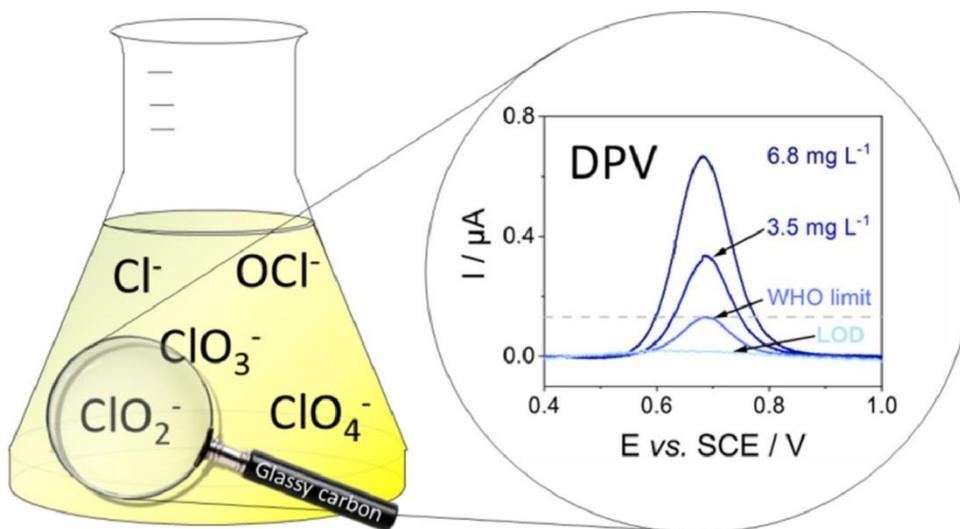


Abb. I – Schematische Darstellung der Methodenentwicklung aus einer typischen Desinfektionsmittelprobe im direkten Vergleich zum WHO-Limit.

Bei der Methodenentwicklung wurde auf DPV zurückgegriffen, da diese im Vergleich zum CV deutlich empfindlicher ist; nach Optimierung der einzelnen DPV-Parameter konnte ein stabiles Signal sowohl in wässrigen als auch organischen Elektrolyten erreicht werden. Die Methodvalidierung der Parameter (Linearität $R^2 = 0.999$, Genauigkeit, Präzision (RSD < 2%), Robustheit, Wiederfindungsrate) konnte erfolgreich in beiden Elektrolyten

durchgeführt werden. Dabei konnte im Wässrigen eine Nachweisgrenze von 0.07 mg L^{-1} und im Organischen ein Wert von 0.20 mg L^{-1} erhalten werden. Beide lagen deutlich unter den WHO-Grenzwerten von 0.7 mg L^{-1} (vgl. Abb. I). Die Selektivität/Interferenz wurde gegenüber den übrigen Chlor-Spezies getestet; für alle Spezies, außer Hypochlorit, konnten für die Wiederfindungsrate von Chlorit Werte nahe 100% erhalten werden. Lediglich bei OCl^- kam es zu einer höheren Wiederfindungsrate von 103%, was jedoch durch die Disproportionierungsreaktion von Hypochlorit zu Chlorit erklärbar war.

Die entwickelte Methode konnte erfolgreich auf wässrige (Poolproben, Desinfektionsmittel) und organische Proben (aus Pinnick-Synthesen) angewendet werden, wobei insbesondere gealterte Proben deutliche Verunreinigungen aufwiesen, wohingegen native bzw. aufgereinigte Proben kein Chlorit enthielten. Insbesondere durch die Anwendung im Bereich der Pinnick-Oxidation war der Sensor für mögliche In-Line-Analytik geeignet. Bei den organischen Proben konnte zudem die ionische Flüssigkeit zu 92% zurückgewonnen werden, was den Elektrolyten in Hinblick auf Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit noch attraktiver macht.

2 Entwicklung ionenchromatographischer Methoden zur Detektion von Chloroxo-Spezies

Der Bedarf an schnellen, kostengünstigen Analysemethoden, welche den Vorgaben der einzelnen Behörden weltweit entsprechen, ist in den letzten Jahren enorm gestiegen. Im Rahmen des Projektes sollte eine ionenchromatographische Methode entwickelt werden, welche neben den Chloroxo-Spezies (Chlorid, Hypochlorit, Chlorit, Chlorat und Perchlorat) auch die bekannten Standardionen (Fluorid, Bromid, Nitrat, Phosphat, Sulfat, Iodid) nachweisbar macht. Zunächst gelang es, die Methodenparameter (Säule, Temperatur, Flussrate, Eluent, Modifier) zu optimieren und so die Chloro-Spezies, außer Hypochlorit, von den übrigen Standardanionen innerhalb von 50 Minuten vollständig zu trennen. Die Methode konnte in der weiteren Entwicklung sogar noch um die Detergenzien-Anionen Acetat, Formiat, Oxalat und Tartrat erweitert werden, sodass nach Abschluss der Optimierung 14 Anionen innerhalb von 50 Minuten nachweisbar waren (ASupp 7, $45 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.8 mL min^{-1} , $6 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 / 1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 10\% \text{ Acetonitril}$). Auch alle notwendigen Validierungsparameter (LOD/LOQ, Linearität, Wiederfindungsrate,

Reproduzierbarkeit) konnten erfolgreich bestimmt werden und übertrafen zum großen Teil bereits bekannte LOD/LOQ in bisher veröffentlichten Methodiken.

Zuletzt war es möglich, erfolgreich unterschiedliche Realproben (Desinfektionsmittel, Pool-Proben, Leitungswasser, Flusswasser, Standardchemikalien, Reinigungsmittel) zu vermessen und die erhaltenen Werte mit literaturbekannten Methoden zu validieren. Abschließend gelang es, eine neue, breitgefächerte IC-Methode zur Detektion von Chloroxo-Spezies zu entwickeln, welche bisherige Nachweis- und Bestimmungsgrenzen unterbietet und zudem ein breites Spektrum an Realproben abtrennt.

Da ein Nachweis von Hypochlorit mittels IC nicht möglich war, wurden weitere Anstrengung unternommen, dieses Anion mittels IC-PCR (Nachsäulenderivatisierung) nachzuweisen. Als Detektionsprinzip wurde dabei auf eine Bromat-Nachweis-Methode mittels UV/VIS zurückgegriffen, welche im Rahmen des Projektes in Bezug auf Iodid- und Schwefelsäure-Konzentration angepasst wurde. Diese wurde im Rahmen der Methodenentwicklung als PCR-Methode auf die IC übertragen. Zusätzlich wurde der Einfluss möglicher Störionen bei der IC-Messung untersucht. Parallel dazu wurden Hypochlorit-Standards im Bereich zwischen 10 mg L^{-1} und 100 mg L^{-1} hergestellt und deren Stabilität bei verschiedenen Temperaturen ($-15 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $+4 \text{ }^{\circ}\text{C}$, RT und $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$) in unterschiedlichen Medien (1 mol L^{-1} NaOH, Wasser, Carbonat-Eluent) untersucht, wobei die höchste Stabilität von 15 Tagen im NaOH-basierten Medium bei $+4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht werden konnte. Eine Übertragung der UV/VIS-Methode als PCR-Analytik auf die IC unter Verwendung einer ASupp17 in Kombination mit Carbonat- bzw. NaOH-basierten Eluenten zeigte nicht die erhoffte Detektion eines Hypochlorit-Signals. Da davon ausgegangen werden muss, dass das Hypochlorit mit reaktiven Stellen innerhalb des Säulenmaterials reagiert und somit nicht mehr detektiert werden kann, wurde in einem ersten Schritt die Vorsäule der ASupp 17 für insgesamt 24 h mit einer Hypochlorit-NaOH-Mischung (100 mg L^{-1} in 40 mmol L^{-1} NaOH) bei einer Flussrate von 0.65 ml min^{-1} passiviert, wobei die Passivierung durch OCP-Messungen des Eluats (Vergleich mit OCP des Gemisches) verfolgt wurde. Nach der Passivierung der Vorsäule konnte tatsächlich erfolgreich die Detektion des Hypochlorits durchgeführt werden, weswegen die Passivierung anschließend bei der Hauptsäule ASupp17 durchgeführt wurde. Nach 60 Stunden Passivierung mit 100 mg L^{-1} OCl^{-} in 40 mmol L^{-1} NaOH, konnten erstmals reproduzierbare Ergebnisse bei dem Nachweis von OCl^{-} bei Konzentrationen zwischen 100 und 1 mg L^{-1} OCl^{-} erhalten

werden, wobei die Schwankungen bei den 6fach Messungen zwischen 5% (bei 100 mg L⁻¹) und 10% (bei 10 mg L⁻¹) lagen. Es konnte eine Linearität im Bereich von 2 mg L⁻¹ und 20 mg L⁻¹ ($R^2 = 0.978$) ermittelt werden; oberhalb dieser Konzentrationen lief das System in einen Sättigungszustand. Anschließend konnten erfolgreich die Nachweis- (1 mg L⁻¹) und Bestimmungsgrenze (2 mg L⁻¹) der Methode (Rauschen: 4 mAU) in 40 mmol L⁻¹ NaOH bestimmt werden. Ohne den Zusatz anderer Anionen konnte eine Wiederfindungsrate von $92 \pm 4 \%$ erreicht werden.

Die Standardanionen (Fluorid, Bromid, Nitrat, Phosphat, Sulfat, Iodid), sowie Chlorid, Chlorat und Perchlorat zeigten nahezu keinen Einfluss auf die Wiederfindung des Hypochlorits in Dreifachmessungen ($90 \pm 2 \%$); lediglich Chlorit und Bromat ließen sich nicht vom Hypochlorit-Signal trennen, weswegen eine simultane Bestimmung nicht möglich war. Auch eine Änderung der Eluenten-Konzentration auf 10 mmol L⁻¹ NaOH und die Verwendung eines anderen Säulenmaterials (Carb2 nach Passivierung) konnten dieses Problem nicht lösen. Zuletzt konnten erfolgreich fünf unterschiedliche Realproben vermessen und der Hypochlorit-Gehalt mit bisher angewandten Methoden verglichen werden, wobei die erhaltenen Werte in der gleichen Größenordnung lagen.

3 Entwicklung eines Sensors unter Verwendung der Viologen-Grundstruktur auf metallischen Oberflächen

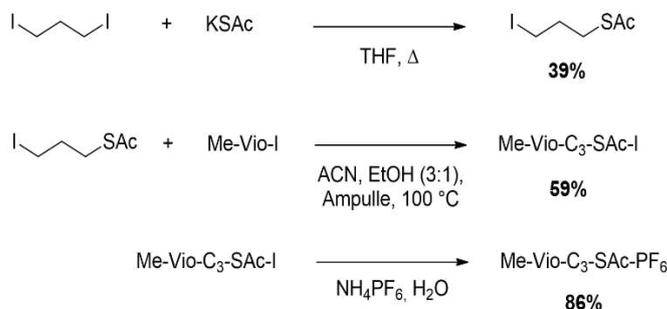
Früher fanden Viologene und deren Derivate Anwendung im Bereich der Schädlingsbekämpfung und wurden hauptsächlich als Kontaktherbizid verwendet. Mittlerweile hat sich das Anwendungsspektrum der Viologene deutlich verändert, u.a. werden die in organischen Redox-Fluss-Batterien als Elektrolyte eingesetzt oder als Sensoren für die Glucose-Bestimmung verwendet. Im Rahmen diesen Projekts sollen mehrere bekannte Viologen-Grundkörper vollständig elektrochemisch charakterisiert werden. Im Anschluss wurden diese Grundkörper mit unterschiedlichen Ankergruppen modifiziert und auf metallische Oberfläche abgeschieden mit dem Ziel ein neues Sensor-Motiv für die Analytik zu entwickeln. Der Vorteil eines Viologen-basierten Sensors liegt darin, dass dieser durch seine vorhandenen π -Systeme elektronisch auf einer Oberfläche schaltbar ist, wodurch eine hohe Sensitivität erreicht werden sollte. Dabei wurde zunächst der literaturbekannte Methylviologen-Grundkörper vollständig an Gold und Platin mittels

elektrochemischer Methoden (CV, EIS, Spektroelektrochemie) charakterisiert, wobei die erhaltenen Daten sehr gut mit literaturbekannten Kenndaten übereinstimmten. Das Projekt wurde dabei in Zusammenarbeit mit Christian Fischer (Goethe-Universität Frankfurt) durchgeführt, welcher die synthetische Modifikation der bekannten Viologen-Grundkörper übernahm. Zunächst wurden die Viologen-Grundkörper mit unterschiedlich langen Thiolbasierten Ankern (Kettenlänge C₃, C₅, C₆) modifiziert, da diese Anker insbesondere auf Gold eine hohe Stabilität vorweisen sollten. Die Bausteine, welche ein Halogenid als Anionen (Iodid, Chlorid) trugen, konnten aufgrund der gebildeten Gold-Halogenid-Spezies (AuI, AuCl) nicht abgeschieden werden; ein Wechsel des Anions hin zu Nitrat, bzw. Hexafluoridophosphat, ermöglichte eine erfolgreiche Abscheidung aus Methanol und eine anschließende Charakterisierung mittels Ellipsometrie und Infrarot-Absorptions-Reflexionsspektroskopie (IRRAS). Die anschließenden elektrochemischen Untersuchungen der abgeschiedenen Monolagen ergaben jedoch eine geringe Stabilität der Anker in wässriger und organischer Umgebung.

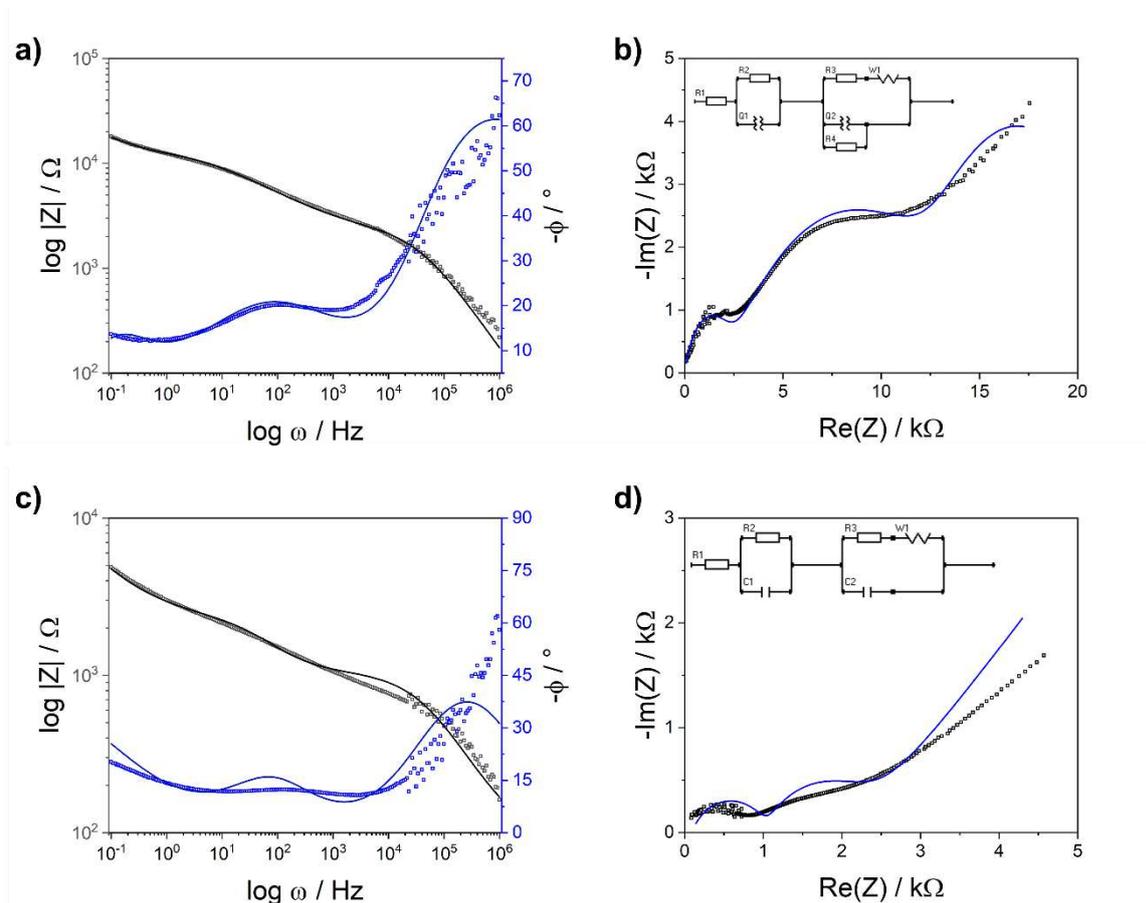
Von Anfang an war geplant die Ankergruppe zu variieren, um neben Gold auch andere metallische Oberflächen (z. B. Kupfer, Titan, Aluminium, Silber) zugänglich zu machen und das System bei erfolgreicher Abscheidung weiter zu optimieren. Als Anker wurden aus der Literatur bekannte Gruppen basierend auf Sulfonat (1-(3-Sulfopropyl)-1'-methylviologen hexafluoridophosphat), Carbonat (1-(3-Carboxylpentyl)-1'-methylviologen hexafluorido-phosphat) und Phosphonat ((1-(3-Phosphopropyl)-1'-methylviologen hexafluoridophosphat) gewählt. Eine elektrochemische Charakterisierung in wässriger Natriumsulfat-Lösung war mit allen beschriebenen Materialien möglich; lediglich beim Phosphonat-basierten Anker zeigten sich Grenzen bei der Vermessung der Spezies mittels EIS und SEC. Im Falle der Sulfonat- und Phosphonat-basierten Anker war eine Abscheidung als Monolage auf unterschiedlichen metallischen Oberflächen nicht möglich, sodass die Experimentreihe an dieser Stelle abgebrochen wurde. Die Abscheidung des Carbonyl-Ankers gelang an Gold, Kupfer und Titan. Sowohl die gebildeten Schichten auf Gold als auch Titan zeigten jedoch eine geringe Langzeitstabilität bei elektrochemischen Messungen. Anders stellte sich die Situation an Kupfer dar, da sich hier eine Langzeitstabilität zeigte, jedoch war das Potentialfenster durch die metallischen Eigenschaften (Oxidationseffekte) stark eingeschränkt. In diesem Falle wäre ein weiteres Projekt zur Entwicklung eines Viologen-basierten Korrosionsinhibitors denkbar, wobei die Abbauprodukte des Viologens zu untersuchen wären.

7 Anhang

7.1 Ergänzungen Kapitel 3

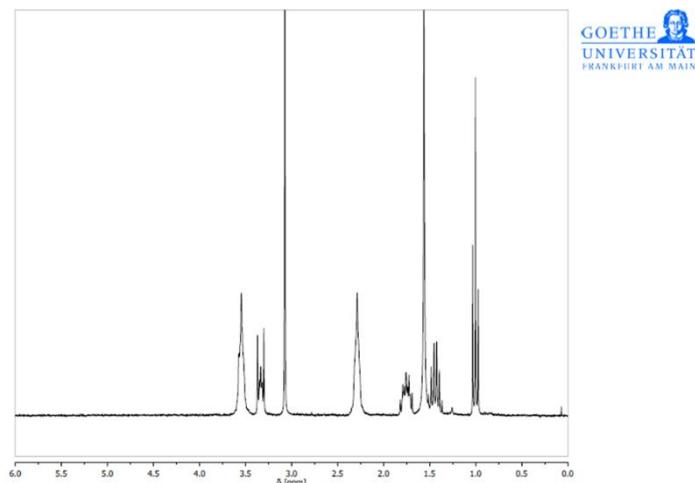


S 1 - Syntheschema zur Darstellung Thiol-basierter Viologen-Anker, die Synthese wurde von C. Fischer durchgeführt.

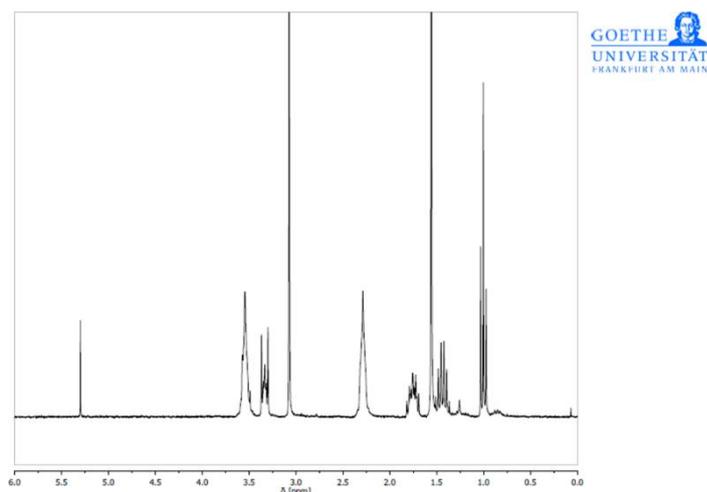


S 2 - EIS-Messung einer $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ C}_6\text{mMV}(\text{PF}_6)_2$ -Lösung in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ in H_2O , WE: Au, CE:Pt, RE: SCE a) Auftragung des Bode-Plots, b) Auftragung des Nyquist-Plots bei $E_{1/2} = -0.87 \text{ V vs. SCE}$, c) Bode-Plot, d) Nyquist-Plot bei $E_{1/2} = -0.5925 \text{ V}$. Für die Bode-Plots: \square : gemessene Datenpunkte und Kurve (grau): Daten-Fit für die Impedanz, \diamond : gemessene Datenpunkte und Kurve (blau): Daten-Fit des Phasenwinkels. Nyquist-Plot: \square : Datenpunkte und Kurve (blau): Daten-Fit. Für den Fit wurde auf der gezeigte-Schaltkreis verwendet. Parameter: 30 Frequenzen pro Dekade, 10 mV Amplitude sowie 1.0 s noise reduction. Frequenzbereich: 0.1 Hz bis 1000 kHz.

7.2 Ergänzungen Kapitel 4



S 6 – ^1H -NMR des Ausgangsmaterials $[\text{BmPyrr}][\text{NTf}_2]$.



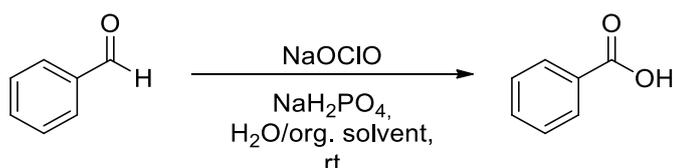
S 7 – ^1H -NMR nach vollständiger Aufreinigung/Wiedergewinnung von $[\text{BmPyrr}][\text{NTf}_2]$.

Die hier dargestellten Synthesen wurden im Rahmen des Projektes von C. Fischer synthetisiert und mittels NMR und GC charakterisiert

(A)[229]: Zu einer Lösung aus Benzaldehyd (3.4 mL, 30 mmol) und $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.51 g, 18.2 mmol) in 100 mL THF wurden NaClO_2 (80%) (11.3 g, 99.9 mmol) und 35% H_2O_2 (2.0 mL, 66 mmol) gelöst in 40 mL Wasser über einen Zeitraum von 5 min hinzugegeben. Die Mischung wurde 3 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt; der Rückstand wurde mehrfach mit Ethylacetat extrahiert (4x50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen (100 mL) und mit 2 mol L^{-1} NaOH-Lösung (100 mL) extrahiert. Die Lösung

wurde mit konz. HCl angesäuert; der ausfallende farblose Feststoff wurde gesammelt, gefiltert, mehrfach mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurde ein weißer, kristalliner Feststoff erhalten (1.85 g, 15.2 mmol, 50%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.18\text{--}8.07$ (m, 2H), 7.67–7.57 (m, 1H), 7.49 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H); MS: Retentionszeit: 10.26 min, $m/z = 122.2$ $[\text{M}]^+$, 105.2 $[\text{M-OH}]^+$, 77.2 $[\text{M-COOH}]^+$, 51.2 $[\text{C}_4\text{H}_4/\text{M-C}_2\text{H-COOH}]^+$ (Analoge Resultate wurden für B und C (*vide infra*) erhalten: gleiche Peaks, gleiche Position, annähernd gleiche Retentionszeit).

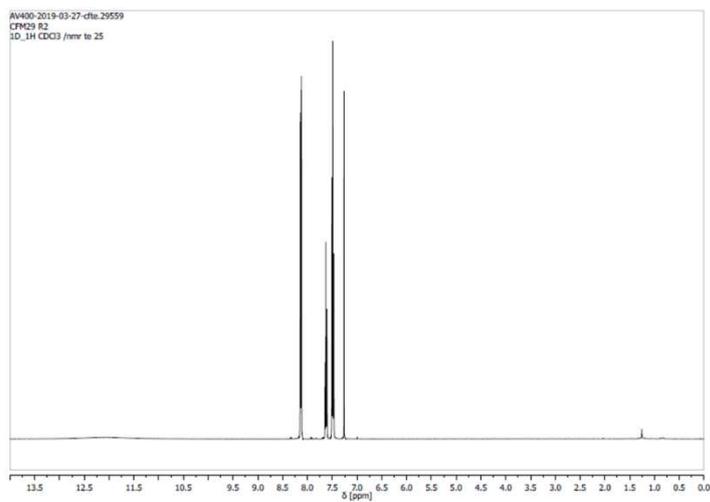


(B)[230]: Benzaldehyd (3.0 mL, 30 mmol) wurde in 100 mL DMSO gegeben und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung aus NaClO_2 (80%) (8.48 g, 75.0 mmol) und $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (11.7 g, 75.0 mmol) in 100 mL H_2O wurde über 20 Minuten bei 0 °C hinzuge tropft. Die Lösung wurde auf RT erwärmt und nochmals 30 Minuten bei RT gerührt, anschließend wurde eine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (50 mL, 50%) gefolgt von 400 mL H_2O hinzugegeben. Der pH-Wert wurde mit konz. HCl auf 2 eingestellt, die Lösung anschließend mit Ethylacetat extrahiert (4x 100 mL) und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt in 2 mol L^{-1} NaOH gelöst und mit Hilfe von konz. HCl ausgefällt. Es wurde ein weißer, kristalliner Feststoff erhalten (2.70 g, 22.1 mmol, 74%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.12$ (s, 1H), 8.18–8.08 (m, 2H), 7.67–7.57 (m, 1H), 7.49 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H).

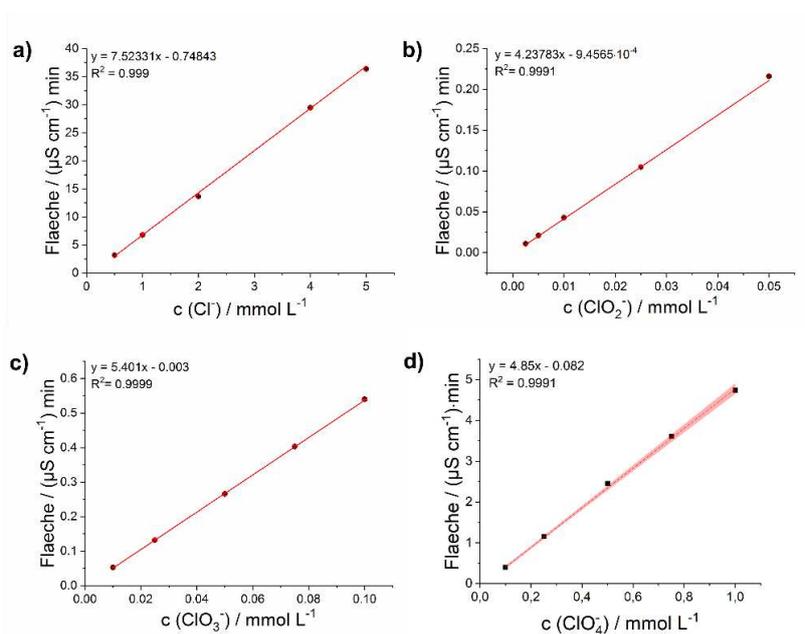
(C)[231]: Zu einer Lösung aus Benzaldehyd (3.0 mL, 30 mmol), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.16 g, 8.40 mmol) und 35% H_2O_2 (2.7 mL, 31 mmol) in 50 mL Acetonitril und 20 mL H_2O wurde NaClO_2 (80%) (4.75 g, 42.0 mmol) in 65 mL H_2O über 60 Minuten bei einer Temperatur von 10 °C hinzugegeben. Das Gemisch wurde für 3 h bei RT gerührt und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ca. 0.5 g) hinzugegeben; der pH-Wert wurde mit Hilfe von konz. HCl auf 1 eingestellt. Der ausfallende farblose Feststoff wurde gesammelt, gefiltert, mehrfach mit Wasser und 2 mol L^{-1} HCl gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurde ein weißer, kristalliner Feststoff erhalten (1.50 g, 12.3 mmol, 41%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.99$ (s, 1H), 8.17–8.09 (m, 2H), 7.67–7.57 (m, 1H), 7.49 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H).

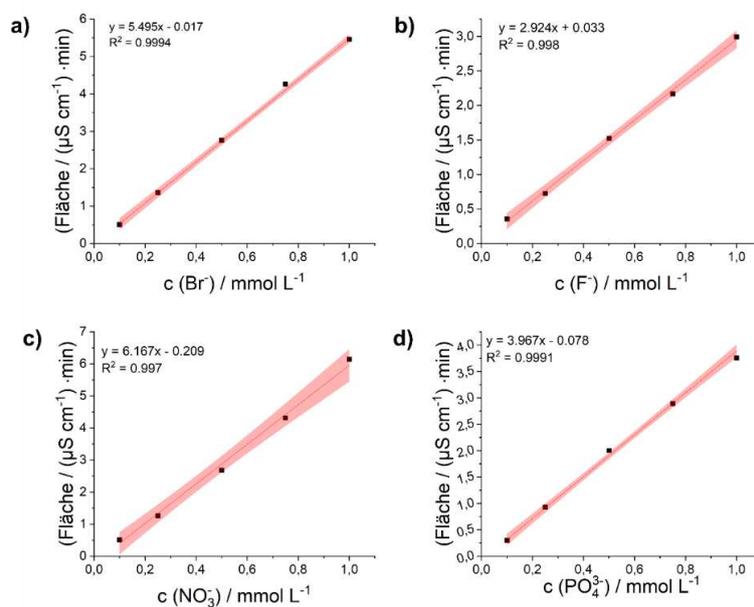


S 8 – Beispielhaftes ^1H -NMR des Pinnick-Produktes A nach vollständiger Auftreinigung.[229].

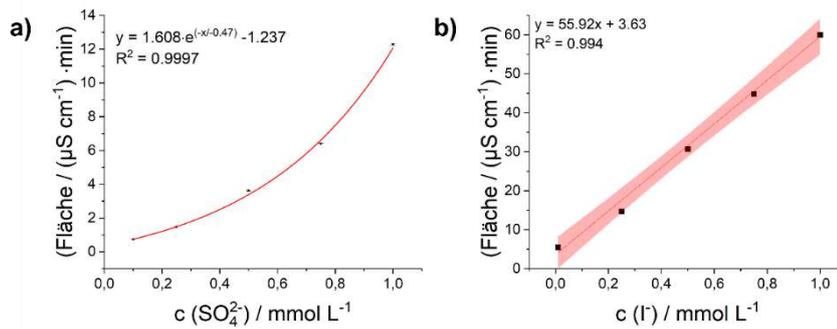
7.3 Ergänzungen Kapitel 5



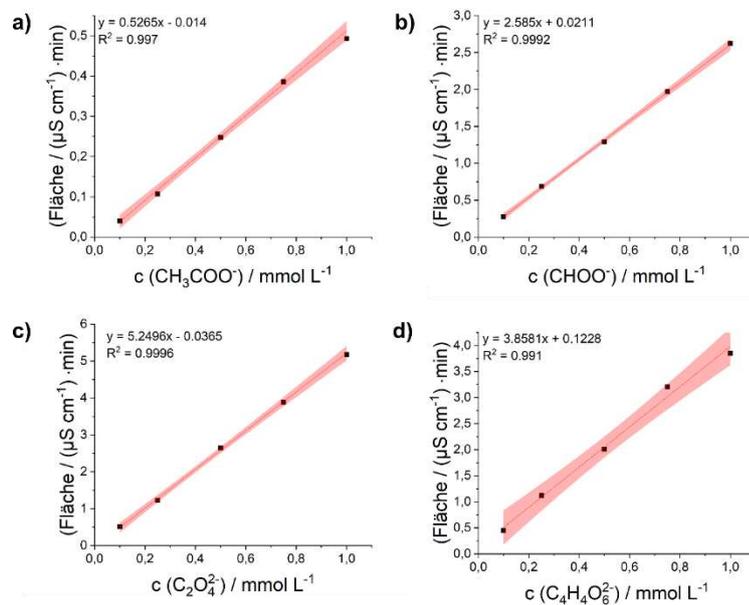
S 9 - Kalibriergeraden von vier der fünf Chloroxo-Anionen, a) Chlorid, b) Chlorit, c) Chlorat, d) Perchlorat. Die Gerade wurde aus einer Dreifachbestimmung erstellt. Wie in der Ionenchromatographie üblich, wurde das Flächensignal gegen die Stoffmenge aufgetragen. Bed: Metrohm ASupp 7 250/4.0/5 μm , 0.8 mL min^{-1} , 6 mmol L^{-1} Na_2CO_3 / 1 mmol L^{-1} NaHCO_3 / 10 % MeCN, 45 $^\circ\text{C}$



S 10 - Kalibriergeraden von vier typischen Standardanionen, a) Bromid, b) Fluorid, c) Nitrat, d) Phosphat. Die Gerade wurde aus einer Dreifachbestimmung erstellt. Wie in der Ionenchromatographie üblich, wurde das Flächensignal gegen die Stoffmenge aufgetragen. Bed: Metrohm ASupp 7 250/4.0/5 μm , 0.8 mL min^{-1} , 6 mmol L^{-1} Na_2CO_3 / 1 mmol L^{-1} NaHCO_3 / 10 % MeCN, 45 $^\circ\text{C}$



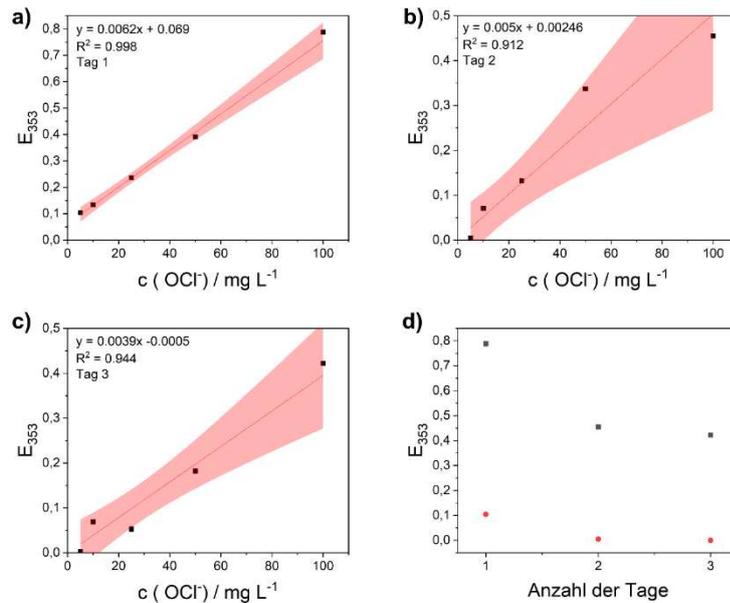
S 11 - Kalibrierkurve von a) Sulfat und Kalibriergerade von b) Iodid Die Kurve bzw. Gerade wurde aus einer Dreifachbestimmung erstellt. Wie in der Ionenchromatographie üblich, wurde das Flächensignal gegen die Stoffmenge aufgetragen. Bed: Metrohm ASupp 7 250/4.0/5 μm , 0.8 mL min^{-1} , 6 mmol L^{-1} Na_2CO_3 / 1 mmol L^{-1} NaHCO_3 / 10 % MeCN, 45 °C



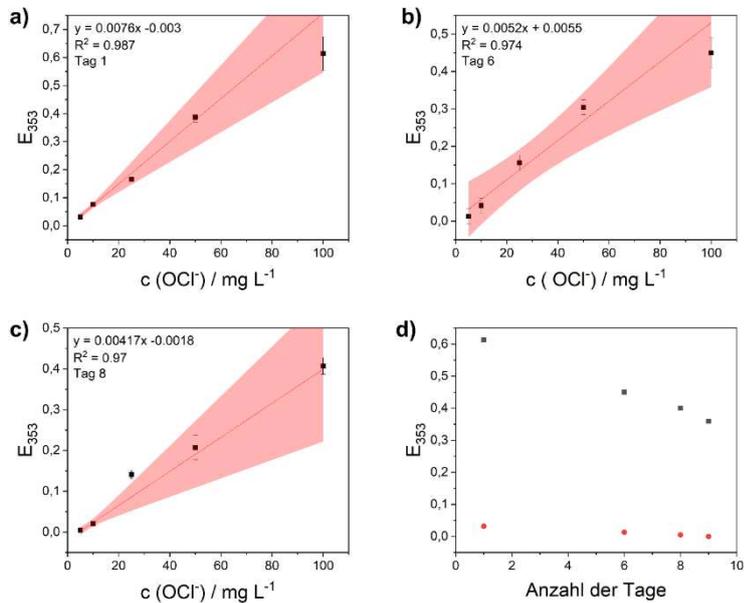
S 12 - Kalibriergeraden von vier typischen Detergenzien-Anionen, a) Acetat, b) Formiat, c) Oxalat, d) Tartrat. Die Gerade wurde aus einer Dreifachbestimmung erstellt. Wie in der Ionenchromatographie üblich, wurde das Flächensignal gegen die Stoffmenge aufgetragen. Bed: Metrohm ASupp 7 250/4.0/5 μm , 0.8 mL min^{-1} , 6 mmol L^{-1} Na_2CO_3 / 1 mmol L^{-1} NaHCO_3 / 10 % MeCN, 45 °C

S13 - Ergebnisse der Untersuchung unterschiedlicher Proben aus dem Bereich der Desinfektionsmittel, medizinischen Wasserproben und Standardchemikalien. Bedingungen Metrohm ASupp 7 250/4.0/5 μm , 0.8 mL min^{-1} , 6 mmol L^{-1} Na_2CO_3 / 1 mmol L^{-1} NaHCO_3 / 10 % MeCN, 45 °C, SX3: Chlor-basiertes Desinfektionsmittel, PW1: Poolprobe, RW3: Flusswasserprobe Frankfurt, DW2: Trinkwasserprobe. Die Realproben wurden dreifach bestimmt ($n = 3$), bei einer t-Verteilung von 95%, Alle Anionen wurden mittels Ionenchromatographie vermessen, außer Hypochlorit, welches mittels DPD-Methodik bestimmt wurde. Einheiten mg L^{-1} .

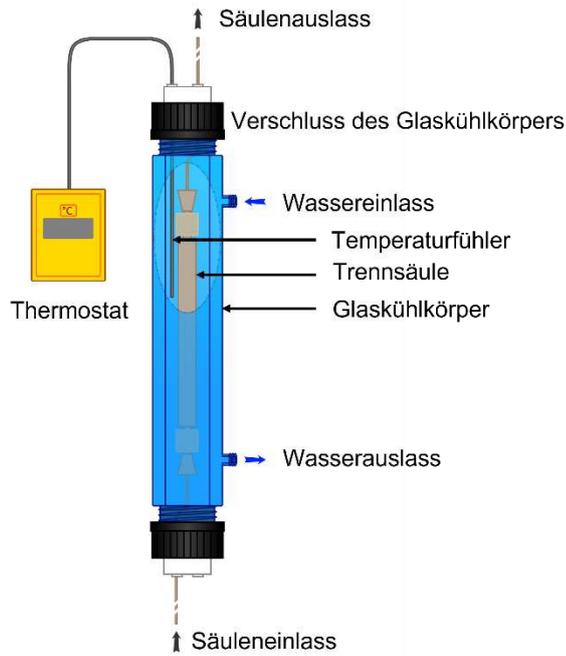
Anionen	SX3	PW1	RW3	DW2
F⁻	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ
CH₃COO⁻	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
CHCOO⁻	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ClO₂⁻	<LOD	2.30 ± 0.3	<LOD	<LOD
Cl⁻	0.10 ± 0.01	310 ± 5	60 ± 5	2.7 ± 0.1
Br⁻	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ClO₃⁻	10 ± 1	30 ± 2	<LOD	<LOD
NO₃⁻	<LOD	<LOD	LOQ	2.7 ± 0.1
PO₄²⁻	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
SO₄²⁻	LOD	75 ± 2	50 ± 1	6.2 ± 0.2
C₄H₄O₆²⁻	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
C₂O₄²⁻	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
I⁻	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ClO₄⁻	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
OCl⁻	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD



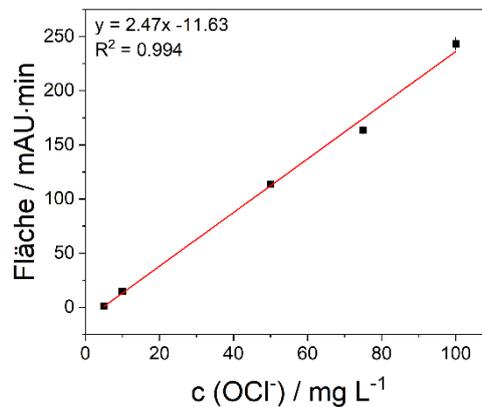
S 14 - Stabilitätsmessungen anhand unterschiedlicher Kalibrierlösungen für OCl^- in wässriger Umgebung nach a) 1 Tag b) 2 Tagen, c) 3 Tagen d) Stabilität des Standards 100 mg L^{-1} (schwarz) und 10 mg L^{-1} (rot). Die Messreihe wurde beendet sobald ein Standard keinerlei Extinktion mehr bei 353 nm zeigte. Bedingungen: Standards in wässriger Lösung; Lagerung bei 40°C .



S 15 - Stabilitätsmessungen anhand unterschiedlicher Kalibrierlösungen für OCl^- in Carbonat-Puffer nach a) 1 Tag b) 6 Tagen, c) 8 Tagen d) Stabilität des Standards 100 mg L^{-1} (schwarz) und 10 mg L^{-1} (rot). Die Messreihe wurde beendet sobald ein Standard keinerlei Extinktion mehr bei 353 nm zeigte. Bedingungen: Standards in wässriger 10 mmol L^{-1} NaOH -Lösung; Lagerung bei $+4^\circ \text{C}$.



S 16 – Schematische Zeichnung des Glaskühlkörpers mit Thermostat, Temperaturfühler und Trennsäule. Der beidseitige Verschluss des Glaskühlkörpers dient der Stabilisierung der Trennsäule. Die Kühlung des Glaskühlkörpers erfolgte mit einem Julabo FP40 Thermostaten mit Julabo HD-Controller.



S 17 - Kalibrierung Q-Kapillare; es wurde auf fünf unterschiedliche Standards zurückgegriffen, Die Auftragung der Kalibriergeraden erfolgte aus einer Dreifachbestimmung, Bed: Metrohm ASupp 17/150/5 μm , 0.8 mL min⁻¹, 40 mmol L⁻¹ NaOH

8 Abkürzungsverzeichnis

[BmPyrr][NTf ₂]	1-Butyl-1-methyl-pyrrolidinium-bis-(trifluoromethylsulfonyl)amid
BDD	<i>Boron-doped-diamond</i>
CE	<i>counter electrode</i>
CNT	<i>Carbon nanotubes</i>
CPE	<i>Costumer premises equipment</i>
CV	Cyclovoltammetrie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DPD	<i>N,N-Diethyl-p-phenylendiaminsulfat</i>
DPV	differentielle-puls-Voltammetrie
ECD	<i>electrochromic device</i>
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EPA	<i>European drug administration</i>
FDA	<i>Federal drug administration</i>
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
GC	<i>glassy carbon</i>
HPLC	<i>High pressure liquid chromatography</i>
IC	Ionenchromatographie
ICH	<i>International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use</i>
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry</i>
IHP	inneres Helmholtzpotential
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
Li [NTf ₂]	Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid

MCT	<i>mercury cadmium telluride</i>
MOF	<i>Metal-Organic-Framework</i>
NEXAFS	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
OCP	Offenes Zellpotential
OHP	<i>outer helmholtz potential</i>
PAK	polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PCR	<i>Post-column-reaction</i>
QCM	Quarzmikrowaage
RDE	<i>rotating disc electrode</i>
RE	Referenzelektrode
RFB	<i>Redox-Flow-Battery</i>
SAM	Selbst-anordnende Monolage (<i>engl. self-assembled monolayer</i>)
SCE	<i>saturated calomel electrode</i>
SEC	Spektroelektrochemie
SHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluoridophosphat
UV	ultraviolett
VIS	<i>visible</i>
WE	<i>working electrode</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>
XPS	<i>X-ray-photoelectron spectroscopy</i>

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegenden Dissertation

„Elektrochemische und ionenchromatographische Untersuchung von Chloroxospezies und Viologenen“

selbstständig, ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Sämtliche Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Schriften entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungskommission vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht. Darüber hinaus versichere ich, nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsvermittlung in Anspruch genommen und die Grundsätze der Johann Wolfgang Goethe-Universität zur Sicherung guter wissenschaftlichen Praxis (in der Fassung vom 7 März 2023) beachtet zu haben.

Frankfurt, den 14.09.2023



Michael Rudolph

