

Herausgeber: Im Auftrag der Chemischen Gesellschaft

Prof. Dr. Helga Dunken, Prof. Dr. Dr. h. c. Lothar Kolditz, Prof. Dr. Dr. h. c. Roland Mayer

Unter Mitarbeit von Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H.-H. Emons, Prof. Dr. R. Geyer, Prof. Dr. E. Hofmann, Prof. Dr. H.-A. Lehmann,

Prof. Dr. Dr. Dr. h. c. mult. S. Rapoport, Prof. Dr. Dr. h. c. H. Sackmann, Prof. Dr. W. Schroth, Prof. Dr. M. Schulz,

Prof. Dr. K. Schwetlick und Prof. Dr. G. Werner

## Vorbehandlung von Kohlenstoffelektroden für elektroanalytische Methoden

Jürgen Mattusch, Gerhard Werner\*

Universität Leipzig, Sektion Chemie, Talstr. 35, Leipzig, O-7010

### Summary

*The capability of electroanalytical methods is strongly influenced by the properties of the working electrode material and design. In the presence the solid working electrodes play an important role for electroanalytical measurements because of its broad anodic potential range. In addition to noble metal electrodes carbon is mostly employed for the electrochemical detection in static and flowing principles. In this article the preparation, properties and modifications by different pretreatment methods of carbon electrodes are summarized. The electrochemical pretreatment is favored because of its easy handling and importance for in vivo electrochemistry. An overview about the methods for the characterization of the carbon surfaces are also given. The improvement of selectivity and sensitivity by pretreatment is shown on many applications.*

### Einleitung

Die Entwicklung der Polarographie 1922 durch Heyrowski wurde vor allem möglich durch die Verwendung von Quecksilber als Arbeitselektrodenmaterial. Die speziellen Eigenschaften, wie große Wasserstoffüberspannung (weiter kathodischer Potentialbereich) und die unkomplizierte Regenerierung der Elektrodenoberfläche durch Tropfen des Elektrodenmaterials, macht dieses Metall nach wie vor zu einem nicht substituierbaren Elektrodenmaterial, besonders im Zusammenhang mit der Entwicklung von HMDE (Hanging Mercury Drop Electrode) und SMDE (Static Mercury Drop Electrode) und modernen polarographischen Verfahren, wie die Differenzpuls polarographie oder die Inverse Polarographie. Seit 30 Jahren werden zunehmend intensiver Festelektroden

\* Korrespondenzautor

untersucht, die den Anwendungsbereich elektroanalytischer Methoden wesentlich erweitern. Zur Anwendung kommen dabei hauptsächlich Edelmetalle, wie Platin und Gold, sowie Kohlenstoffmaterialien. Einen besonderen Aufschwung nahmen die Festelektroden durch damit möglich gewordene theoretische Untersuchungen des Ladungs- und Massetransports, durch Untersuchungen von Reaktionsmechanismen und durch den Einsatz dieser Elektroden in Detektoren für fließende Systeme, wie HPLC und FIA.

Festelektroden sollten sich durch leicht regenerierbare und reproduzierbare Elektrodenoberflächen, Resistenz gegen organische Lösungsmittel und Leitelektrolytlösungen, einen weiten Potentialbereich und niedrigen elektrischen Widerstand auszeichnen. Leider gibt es hauptsächlich mit der reproduzierbaren Oberfläche von Festelektroden besondere Probleme. Ablagerungen von Reaktionsprodukten und Adsorptionsschichten von Reaktant oder Reaktionsprodukt führen zur Desaktivierung der Elektrodenoberfläche bzw. können auch die Elektrode aktivieren, wenn die sich gebildeten Oberflächenschichten Mediator- oder Katalysatoreigenschaften besitzen. Weiterhin beeinflussen solche Oberflächenfilme den anwendbaren Potentialbereich der Elektroden. Ein Schwerpunkt der gegenwärtigen Untersuchungen ist daher auf Methoden der reproduzierbaren Regenerierung der Oberflächen von Festelektroden, insbesondere von Kohlenstoffelektroden gerichtet. Die Vorbehandlung der Festelektroden gliedert sich in ein Gesamtkonzept der optimalen Gestaltung von Elektrodenoberflächen ein, wie es im Überblick in Tab. 1 dargestellt wird. Vielfach ist die Vorbehandlung von Elektroden Ausgangspunkt für weitere chemische Modifizierungen vor allem über die kovalente

Tabelle 1 Möglichkeiten der Elektrodenmodifizierung

Adsorption	Chemische Modifizierung	Vorbehandlung	Geometrie
Tenside	chemische Bindung mit	Polieren	Mikroelektrode
Komplexbildner	— Komplex-	chemisch	Arrayelektrode
Redox-Mediator	— bildner,	LASER	
Spezifisch adsorbiertes Ion	— Ionenaustauscher,	RF-Plasma	
	— Redoxmediator	Temperatur elektrochemisch	
	Polymerfilme		
	— ionenaustauschende		
	— elektroaktive		
	Vermischen von Elektrodenmaterial mit Reagens		
	— C-Pastelektroden		
	Metallabscheidung		

Bindung von Komplexbildnern, Ionenaustauschermaterialien oder Redoxmediatoren.

Im folgenden sollen deshalb die Eigenschaften der für elektroanalytische Messungen verwendeten Kohlenstoffelektroden und ihre Vor- und Nachteile charakterisiert, Möglichkeiten zur Reinigung, Regenerierung und Aktivierung der Elektrodenoberfläche durch Vorbehandlungsmethoden dargestellt, Methoden zu deren Charakterisierung und praktische Anwendungen beschrieben werden.

## 1. Arten und Herstellung von Kohlenstoffelektroden

### 1.1. Spektroskopische Graphitelektroden

Die für atomemissionspektroskopische Messungen verwendeten Graphitstangen ( $d = 3\text{--}6\text{ mm}$ ) lassen sich aufgrund ihrer Reinheit auch sehr gut für elektrochemische Untersuchungen verwenden. Es ist allerdings zu empfehlen, die Graphitstangen mit Paraffinwachs zu imprägnieren [1] oder das Wachs unter Vakuum in die Poren des Graphits zu saugen [2]. Mit dieser Vorbehandlung kann der Grundstrom gesenkt und die Reproduzierbarkeit verbessert werden.

### 1.2. Kohlenstoffpaste-Elektroden (KP)

Die ursprüngliche Form der KP-Elektroden besteht aus Graphitpulver und einer flüssigen Komponente, wie Kohlenwasserstoffe [3], Nujol, Bromoform oder Bromonaphthalen [4]. Die Einzelkomponenten können zu etwa gleichen Gewichtsanteilen vermischt werden [5]. Die Regenerierung der Oberfläche ist dabei sehr einfach durch Abwischen der verbrauchten Elektrodenoberfläche mit Filterpapier möglich. Die mechanische und chemische Stabilität dieser Art KP-Elektroden, besonders bei Arbeiten in gemischt-wässrigen Lösungen, ist allerdings begrenzt, so daß in jüngster Zeit resistenter Materialien, wie Silikongummi [6–8], hochmolekulare Wachse [9], Polyethylen [10] (1:1-Mischung), Polypropylen 2:1 = C:M [11], Kel-F in verschiedenen Beimengungen [12–14], PVC, Alkylphenolharz und Chloropren-Gummi [15], als kohlenstoffbindende Komponente eingesetzt werden. Solche Elektroden haben eine bedeutend längere Lebensdauer, höhere mechanische Festigkeit, Resistenz gegen die meisten organischen Lösungsmittel und Polierfähigkeit [10, 15]. Die guten elektrochemischen Eigenschaften von KP-Elektroden und Elektroden auf der Basis einer Polymermatrix sind auch darin zu sehen, daß der elektroaktive Kohlenstoff fein verteilt in einer isolierenden Matrix ähnlich einem Array von Mikroelektroden wirkt [16, 17]. Die Kel-F-Elektrode zeigt in elektrochemischen Detektoren eine gute Langzeitstabilität und sehr gute Nachweisgrenzen (10 pg) für Phenole [14, 18]. Die Eigenschaften der Elektroden werden allerdings stark beeinflusst von Molekulargewicht, Reinheit, Porosität und anderen Eigenschaften des Polymers [15] sowie der Teilchengröße des Graphitpulvers und seiner Verteilung in der Polymermatrix.

### 1.3. Pyrolytische Graphitelektroden (PG)

Die Kristallstruktur von pyrolytischem Graphit ähnelt sehr stark der eines idealen Graphitkristalls. Pyrolytischer Graphit ist anisotrop, so daß er in einer geordneten Orientierung vorliegt. Es ist daher von Bedeutung, welche Fläche des pyrolytischen Graphits als Elektrodenoberfläche dient [19, 20]. Am geeignetsten erscheint die „ab“-Fläche (Bild 1), da diese die größte Homogenität aufweist. Der besonders gleichmäßig orientierte pyrolytische Graphit (HOPG High ordered pyrolytic graphite), der unter Spannung gegläht wurde [21], zeigt eine sehr gute Oberflächenreproduzierbarkeit und macht dieses Kohlenstoffmaterial deshalb attraktiv für Kapazitätsuntersuchungen [21]. PG-Elektroden können aber auch durch Aufdampfen von Kohlenstoff auf Graphitstäbe oder Quarz [22] bzw. Keramik [62] erhalten werden. Der verwendbare Potentialbereich erstreckt sich auch bei pyrolytischem Graphit von etwa  $+1,0\text{ V}$  bis  $-0,8\text{ V}$  gegen SCE in saurer Lösung ( $0,1\text{ M HCl}$ ,  $0,1\text{ M HNO}_3$ ) [23].

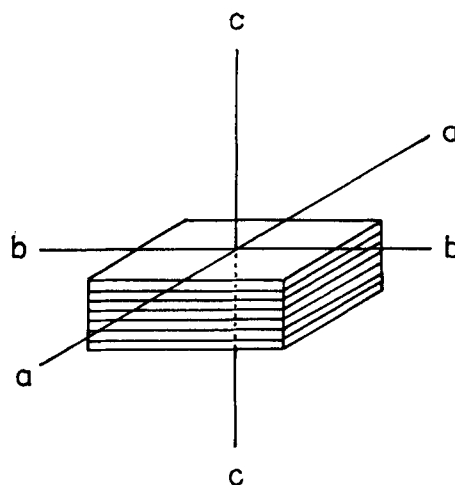


Bild 1 Darstellung der Schichtstruktur von pyrolytischem Graphit

### 1.4. Glaskohlenstoffelektroden (GC)

Die Eigenschaften und die Herstellungsweise des glasartigen Kohlenstoffs [24] ist von *Findeisen* und *Dunsch* [25], *Yamada* und *Sato* [26] sowie *van der Linden* und *Dieker* [27] ausführlich beschrieben worden. Das attraktive Elektrodenmaterial entsteht durch eine temperaturkontrollierte Pyrolyse unter Inertgas eines vorgefertigten Phenol-Formaldehyd-Harzkörpers [24]. Der Hochtemperatur-GC erhält seine endgültigen Eigenschaften bei einer Pyrolysetemperatur von  $3000^\circ\text{C}$ , während das Niedertemperaturprodukt bei etwa  $1300^\circ\text{C}$  entsteht. Beide unterscheiden sich geringfügig in ihren physikalischen Eigenschaften [24, 27]. Seine besonderen Vorzüge sind die hohe mechanische Härte, die gute elektrische Leitfähigkeit und die Gasundurchlässigkeit. *Findeisen* und *Dunsch* entwickelten eine bestimmte Geometrie der GC-Elektroden, die es gestattet, porenfreie und homogene Elektrodenoberflächen herzustellen [28]. GC hat als 3-mm- bzw. 5-mm-Scheibenelektrode, eingeschrumpft in einem PTFE-Körper, breite Anwendung bei voltametrischen Verfahren und in Detektoren für Fließsysteme gefunden.

Der verwendbare Potentialbereich von GC in anodischer Richtung ist größer im Vergleich zu Platin. Im Gegensatz zu Platin, kann GC gerade auch in sauren Lösungen im kathodischen Bereich eingesetzt werden. Im Vergleich zu anderen Kohlenstoffelektrodenmaterialien hat GC den weitesten Potentialbereich, der für elektrochemische Messungen zur Verfügung steht [27, 29–32]. Er bewegt sich im Bereich von  $-1,0\text{ V}$  bis  $+1,4\text{ V}$ . *Dieker* [33] zeigte, daß weitaus größere Grundströme bei der Normalpuls- bzw. Differenzpuls voltammetrie auftreten, wo schnellere Potentialänderungen realisiert werden.

Zahlreiche Untersuchungen wurden unternommen, um gerade die GC-Oberfläche in Lösungen zu untersuchen. Bei anodischer Polarisation können drei Prozesse unterschieden werden [27]:

- Bildung eines Redoxpaares durch Chemisorption von Sauerstoff,
- irreversible Redoxreaktion von existierenden Oberflächengruppen,
- bei genügend hohen positiven Potentialen die Bildung von Sauerstoff.

All diese Prozesse beeinflussen den Grundstrom der GC-Elektrode negativ. Die sich während der anodischen Polarisation bildenden Oberflächengruppen können z. B. sein: Carbonyl-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen [34]. Detaillierte Untersuchungen dazu werden in Abschn. 3 gegeben. Eine Übersicht über die Verwendung von GC-Elektroden zur Charakterisierung der Kohlenstoff/Elektrolyt-Phasengrenze wird in [27] gegeben.

### 1.5. Geschäumter Glaskohlenstoff (Reticulated vitreous carbon RVC)

Das kohlenstoffähnliche Material besitzt eine poröse Struktur (Oberfläche etwa  $65 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$  [35]), was es für optisch transparente Elektroden (OTE) in der Spektroelektrochemie besonders prädestiniert [36–40]. Durch die große Oberfläche des RVC läßt sich aber auch in elektrochemischen Durchflußzellen eine coulometrische Detektion realisieren [41–45]. RVC kann sowohl in sauren als auch in alkalischen Lösungen bzw. in Anwesenheit stark oxidierender oder reduzierender Substanzen angewendet werden. Bei einem pH-Wert der Leitelektrolytlösung von 7 kann RVC in einem Potentialbereich von +1,2 V bis –1,0 V gegen SCE eingesetzt werden.

## 2. Möglichkeiten der Regenerierung und Aktivierung von Kohlenstoffelektroden

### 2.1. Mechanisches Schleifen und Polieren

Das Schleifen und Polieren von Kohlenstoffelektroden ist diejenige Vorbehandlungstechnik, die gewöhnlich anderen Vorbehandlungsmethoden vorangeht. Sie führt zu glatten Oberflächen, die mit losen Teilchen des Elektrodenmaterials und Partikeln des Poliermittels verunreinigt sein können, so daß zum einen Verunreinigungen eingeführt [46–48], zum anderen (überwiegend) Verunreinigung, z. B. durch Adsorption oder Filmbildung entstanden, beseitigt werden. Die entwickelten Methoden zum Polieren von GC-Elektroden, beschrieben in [48–57], schließen eine Vielzahl von Polierschritten mit kontinuierlicher Verringerung der Korngröße des Poliermittels ein, die durch Ultraschallreinigung in verschiedenen Lösungsmitteln getrennt sind. Für die Regenerierung der Elektrodenoberfläche sind nicht in jedem Fall alle Arbeitsgänge zu wiederholen. Meistens genügt es, daß die GC-Elektrode mit Ceroxid (Korngröße  $<1 \mu\text{m}$ ) oder Diamantpaste ( $<1 \mu\text{m}$ ) (nach längerer Benutzung, etwa 3 Monate) bzw. mit einer Aluminiumoxidsuspension ( $<1 \mu\text{m}$ ) poliert wird. Wie eigene Messungen ergeben haben, trägt eine anschließende Ultraschallbehandlung nicht zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften bei. Die Verwendung von Diamantpaste-Suspensionen auf der Basis von Leichtölen kann ebenfalls zu Desaktivierungen führen [58]. KP-Elektroden werden durch Abstreifen der verbrauchten Oberfläche auf Filterpapier gereinigt und regeneriert. Die mechanisch stabileren Kohlenstoffelektroden mit Polymermatrix und die pyrolytischen Kohlenstoffelektroden sind in gleicher Weise wie GC-Elektroden zu reinigen. Die Regenerierung von geschäumtem Glaskohlenstoff und Glaskohlenstoffasern auf diese Weise ist nicht möglich.

Das Polieren von GC-Elektroden an der Luft trägt zu einem Anstieg an chemisorbierten Sauerstoff [50] bei, während ein Polieren in inerte Atmosphäre [52, 53] die Menge an oberflächengebundenem Sauerstoff verringert. Sorgfältig polierte Kohlenstoffoberflächen, besonders im Falle von Glaskohlenstoff, zeigen reproduzierbare Resultate, die Verringerung von Überspannungen für die Oxidation bestimmter organischer Verbindungen, wie Ascorbinsäure, Catechol, Dopamin und Hydrochinon, bzw. für die Reduktion von Hexacyanoferrat(III) und Rutheniumkomplexe.

### 2.2. Chemische Behandlung

Adams [59] konnte zeigen, daß die chemische Oxidation von Kohlenstoffpastematerial (Graphitpulver) mit starken Oxidationsmitteln, wie 30%iges Wasserstoffperoxid, Dichromat,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  in 1 M Perchlorsäure bzw. Persulfat in 1 M Schwefelsäure, zu einer Verringerung der Peakseparation im Cyclovoltammogramm  $\Delta E_p$  und zu einer Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstanten  $k^0$  sowohl für DOPAC als auch für Ferrocyanid führt. Dieses Verhalten wurde von den Autoren auf die oxidative Bildung von funktionellen Gruppen auf der Graphitoberfläche (katalytischer Effekt) und/oder auf die Bildung von Oberflächengruppen zurückgeführt, die die Phasengrenzseigenschaften der Elektroden beeinflussen, sich

aber nicht direkt an der Elektrodenreaktion beteiligen. Die Inhibierung der Elektrodenreaktion durch die Hydrophobizität des Bindemittels (langkettige Kohlenwasserstoffe) kann durch das oxidative Ablösen der Isolatorschicht und der Bildung der sauerstoffhaltenden Gruppen nach der Vorbehandlung beseitigt werden. Dieser Vorgang bewirkt eine Erhöhung der Hydrophilie des Graphits und der Ausbildung oder Anordnung einer wäßrigen Oberflächenschicht, was sich in einer Erhöhung der Kapazität der Elektrode zeigt.

### 2.3. Thermische Behandlung

Die thermische Behandlung von Kohlenstoffelektroden stellt eine zeitaufwendige Verfahrensweise dar, die nicht in der Routineanalytik einsetzbar ist. Das Erhitzen von GC-Elektroden auf  $550^\circ\text{C}$  bei etwas verringertem Druck [60, 61] führt zu einer Senkung des oberflächengebundenen Sauerstoffgehaltes. Die damit stattfindende Erhöhung des Kapazitätsstromes ist wiederum auf die Veränderung der Hydrophilie der Oberfläche zurückzuführen. Das Erhitzen im Vakuum [57] führt dagegen zu einer drastischen Senkung des oberflächengebundenen Sauerstoffgehaltes und zu einer geringeren Kapazität der Elektrode. Die so vorbehandelte Elektrode zeigte ebenfalls eine Verschiebung des Peakpotentials von 450 mV auf 280 mV und eine Verbesserung der Empfindlichkeit um den Faktor 2. Die dem Peak um 250 mV zugeordneten o-Chinongruppen waren nach der thermischen Behandlung verschwunden. Eine Modifizierung der Kohlenstoffoberfläche ist auch durch ein partielles Abbrennen möglich [63, 64].

### 2.4. LASER-Bestrahlung

Die Bestrahlung von GC und Graphit mit pulsiertem LASER-Licht (Iod-LASER,  $\lambda = 1,315 \mu\text{m}$ , Pulslänge  $150 \mu\text{s}$ , Pulsintensität:  $0,04\text{--}0,4 \text{ MW cm}^{-2}$ ) führt zu einer Senkung der chemisorbierten Menge an Sauerstoff und zu einer Beschleunigung des Ladungstransfers [65], wie durch ESCA-Untersuchungen und elektrochemische Experimente (Cyclovoltammetrie) gezeigt werden konnte. Diese an der Luft ausgeführte Vorbehandlungstechnik ist mit einer Aufräuhung der Oberfläche und damit einer Erhöhung der Differentialkapazität verbunden (Tab. 2). Die Autoren weisen darauf

Tabelle 2 Differentialkapazitäten (C) von polierten und vorbehandelten Elektroden

Elektrode	Vorbehandlung	$C/\mu\text{F cm}^{-2}$		Lit.
		poliert	vorbehandelt	
HOPG	LASER	2	15	[73]
GC	LASER	—	30–70	[65]
GC	Wärme	74	10	[57]
GC	EC	10	29	[82]
GC	EC	—	82	[77]
CF	EC	23	120–170	[84]

EC elektrochemische Vorbehandlung, CF Kohlenstofffaser

hin, daß dieses Verfahren nicht besonders geeignet ist, um Routineaktivierungen vor elektrochemischen Messungen zu realisieren. Die LASER-Bestrahlung kann aber auch direkt in der Analysenlösung ausgeführt werden [66–70]. Besonders die kurzen Aktivierungszeiten im Mikro- und Nanosekundenbereich sind vorteilhaft, um Regenerierungs- bzw. Aktivierungsschritte in den elektrochemischen Vorgang einzubauen. Damit würde man zu einem dem polarographischen Meßzyklus identischen Zeitregime kommen.

McGreery und Poon [66, 67] entwickelten eine In-Situ-Laser-Aktivierung für GC-Elektroden, mit der die heterogene Geschwindigkeitskonstante des Ladungsaustauschs ( $k^0$ ) auf  $0,2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  für das Redoxpaar  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$  erhöht werden konnte. Im Vergleich zu anderen Aktivierungsarten (siehe Polieren) gehört dieser Wert zu den besten für Kohlenstoffelektroden und schließt an den Bereich für Platinelektroden ( $0,20\text{--}0,24 \text{ cm s}^{-1}$ ) [63, 70] an.

Ein Plateau für  $k^0$  von  $0,20 \text{ cm s}^{-1}$  wird ab einer LASER-Leistung von  $20 \text{ MW cm}^{-2}$  erhalten. Die Geschwindigkeit der Desaktivierung der Elektrodenoberfläche hängt sehr stark von der Reinheit des Lösungsmittels ab. Die vorgeschlagene LASER-Aktivierung verbessert auch die Reversibilität der Elektrodenreaktion für Ascorbinsäure. Die Verschiebung des Peakpotentials um  $300 \text{ mV}$  in negative Richtung entspricht einer Vergrößerung von  $k^0$  um den Faktor  $10^3$ . Daraus resultiert die Möglichkeit der getrennten voltammetrischen Bestimmung von Dopamin in Anwesenheit eines Überschusses an Ascorbinsäure. Die LASER-Bestrahlung führt zu einer 40%igen Verringerung des Oberflächenverhältnisses von O/C durch Desorption oder Abtragung der Oberflächenschichten. Die Erhöhung der Kapazität der Elektrode und die damit konformgehende Erhöhung von  $k^0$  wird hauptsächlich auf die Vergrößerung der mikroskopischen Oberfläche zurückgeführt [73]. Diese Vorbehandlungsmethode ist geeignet, die Aktivierung kontinuierlich in der Analysenlösung auszuführen [67]. Die Aktivierungszeiten im Nanosekunden-Bereich sind bis dato die schnellsten. Die Aktivierung ist verbunden mit einer längeren Lebensdauer der Festelektrode, besonders bei Phenolen, Catecholaminen usw.

### 2.5. RF-Plasma

Zur Modifizierung von verschiedenen GC-Arten wurde eine Radiofrequenz (RF-) Plasma-Vorbehandlung gewählt, die in Abhängigkeit vom verwendeten Reagensgas unterschiedliche funktionelle Gruppen und unterschiedliche Konzentrationen an oberflächen-gebundenen Atomen hervorruft [71]. ESCA-Untersuchungen zeigten, daß sowohl  $\text{O}_2$  als auch  $\text{H}_2\text{O}$  sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen erzeugt, wobei das O/C-Verhältnis beim  $\text{O}_2$ -Verhältnis größer ist, verglichen mit dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf-Plasma bzw. der polierten Elektrode. Das  $\text{O}_2$ -Plasma produziert zudem noch eine größere Konzentration an höher oxidierten C–O-funktionellen Gruppen. Die Verwendung von Ammoniak oder Ethylendiamin-Plasmen reduziert das O/C-Verhältnis drastisch und erhöht das N/C-Verhältnis entsprechend. Leider wurden die auf diese Weise oberflächenmodifizierten Elektroden nicht elektrochemisch charakterisiert.

Ein Nichtgleichgewichts-RF-Plasma mit  $\text{O}_2$  und  $\text{NH}_3$  wurde eingesetzt, um im pyrolytischen Graphit (PG) und GC kontaminationsfreie funktionelle Gruppen einzuführen [72]. Dabei wird im Falle des PG- und  $\text{O}_2$ -Plasma eine Vergrößerung des O/C-Verhältnisses von 0,023 auf 0,16 erhalten. Die Plasmabehandlung führt zu einer Vergrößerung der Elektrodenoberfläche durch Aufrauhung, aber in noch stärkerem Maße zu einer dichteren Bedekung der Elektrode mit funktionellen Gruppen. Bei HO-PG (High ordered PG) wurde eine drastische Erhöhung der Kapazität der Elektrode erhalten, wenn sie mit  $\text{O}_2$ -Plasma behandelt wurde. Wahrscheinlich ist dies auf den Übergang von hydrophoben Eigenschaften (polierte Elektrode) zu hydrophilen zurückzuführen. Eine  $\text{NH}_3$ -Plasma-Behandlung von PG führt zu oberflächengebundenen stickstoffhaltenden funktionellen Gruppen, wie Imine und Amine, wobei ein Großteil dieser Gruppen zur Hydrolyse neigt. Das elektrochemische Verhalten des so behandelten PG weist auf p-phenylendiamin-ähnliche Verbindungen hin, die sich auf der Oberfläche gebildet haben könnten.

### 2.6. Elektrochemische Vorbehandlung

Die elektrochemische Vorbehandlung von Kohlenstoffelektroden hat gegenüber allen bisher genannten besondere Vorteile, die sie als Aktivierungstechnik favorisieren. Die Attraktivität wird hauptsächlich dadurch bestimmt, daß sie ohne zusätzliche Instrumentierung auskommt. Gewöhnliche Polarographen können im allgemeinen direkt für elektrochemische Vorbehandlungen verwendet werden, so daß keine Nebenkosten entstehen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Vorbehandlung unmittelbar in der Analysenlösung ausführbar ist. Das ist besonders für In-vivo-Messungen von Bedeutung, um die einmal inkubierten Elek-

troden über einen längeren Zeitraum stabil und reproduzierbar nutzen zu können. Gleiches gilt für die Aktivierung der Elektroden in fließenden Systemen. Der 3. Vorteil leitet sich unmittelbar aus dem zweiten ab. Wenn eine Aktivierung/Regenerierung der Elektroden im Analysenmedium möglich ist, so läßt sich auch dieses bei genügend kurzen Vorbehandlungszeiten ( $< 1 \text{ s}$ ) in das Programm des elektrochemischen Meßvorganges integrieren. Damit wäre eine periodische Erneuerung der Elektrodenoberfläche gegeben, die sich vorteilhaft auf die Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität auswirkt. Nicht alle Bedingungen sind bei den zur Zeit bekannten elektrochemischen Vorbehandlungsmethoden gleichzeitig erfüllt, so daß eine Auswahl nach dem Verwendungszweck von jedem selbst getroffen werden muß. Grundsätzlich können drei Haupttypen von elektrochemischen Vorbehandlungstechniken unterschieden werden:

1. potentiostatisch:  $E = \text{const.}$   
hohes Oxidationspotential, definierte Zeit;
2. potentiodynamisch:  $E = f(t)$   
Cyclisieren zwischen Sauerstoff-Oxidations- und Wasserstoff-Reduktions-Potentialen mit unterschiedlichen Potentialvor-schubgeschwindigkeiten und unterschiedlicher Zeitdauer, Wechselspannungsmethoden mit unterschiedlicher Frequenz und Impulsform;
3. galvanostatisch:  $Q = I \cdot t$   
hohe Stromdichten für kurze Zeiten.

Folgende Effekte werden dabei vorrangig beobachtet:

- Beschleunigung des Elektronentransfers,
- Verbesserung der Empfindlichkeit,
- Reduzierung der Überspannung,
- Verbesserung der Langzeitstabilität.

Die Bedingungen und der Anwendungsbereich bewährter elektrochemischer Vorbehandlungstechniken werden in Tab. 3 beschrieben.

Charakteristisch für die elektrochemische Modifizierung ist das Ansteigen des Grundstromes, was zum einen auf die Veränderung der Struktur der Elektrodenoberfläche zum anderen auf die Redoxreaktionen der gebildeten funktionellen Gruppen zurückzuführen ist.

Die funktionellen Gruppen sind auch für die katalytische Wirkung, den Mediatoreffekt bzw. die Veränderung der Hydrophobizität der Oberfläche verantwortlich. Oftmals wird auch die verstärkte Adsorption der Analyte an funktionalisierten Oberflächen beobachtet [78, 82, 84, 85].

Cyclovoltammetrische Untersuchungen an elektrochemisch vorbehandelten Elektroden [85] zeigten, daß die Porenstruktur des GC in der Weise verändert wird, daß sie für hydratisierte Moleküle wie  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  oder  $\text{O}_2$  undurchlässig sind, dagegen Catechol oder Protonen in die Poren diffundieren können. Es kommt dabei zur Adsorption von Catechol an der äußeren Oberfläche wie auch in den Poren.

Großen Einfluß auf die Kapazität  $C$  ( $I_c = C dE/dt$ ) der Elektrode hat der Potentialbereich, der zur Vorbehandlung verwendet wird. Höhere Vorbehandlungspotentiale führen zu höheren kapazitiven Strömen und auch zur Erhöhung der Empfindlichkeit. Beachtenswert, besonders beim Einsatz in elektrochemischen Detektoren in fließenden Systemen bzw. für In-vivo-Messungen, ist das unterschiedliche Ansprechverhalten von unterschiedlich vorbehandelten Elektroden [84].

Sowohl mit Wechselstromvorbehandlung [78] (5–60 s Dauer) als auch mit galvanostatischer Vorbehandlung [82] (etwa 1 s Dauer) können Zeiten realisiert werden, die eine Eingliederung des Reinigungsschrittes in den Meßzyklus ermöglichen. Die elektrochemische Vorbehandlung soll auch zu einer substanziellen Verbesserung der Reproduzierbarkeit führen [78].

### 3. Charakterisierung der Elektrodenoberflächen

Zur Charakterisierung der Elektrodenoberflächen stehen prinzipiell elektrochemische und spektroskopische Methoden zur Verfügung. Die für die Güte der Oberfläche notwendigen elektrochemischen Daten erhält man am einfachsten aus Cyclovoltammogrammen, die einen schnellen Überblick über das elektrochemische Verhalten geben. Für die Quantifizierung der angestrebten Verbesserung der Reversibilität der Elektrodenreaktion können die von *Nicholson* [84], *Heinze* [85] und *Bond* [86] angegebenen Kriterien herangezogen werden. Die Beschleunigung des Elektronentransfers wird an der Verringerung der Separation des anodischen und kathodischen Peakpotentials ( $\Delta E_p$ ) besonders deutlich [87]. Die Veränderung von  $\Delta E_p$  kann dabei 100 mV weit überschreiten, wie es für Hydrochinon im Bild 2 gezeigt wird. Im Falle

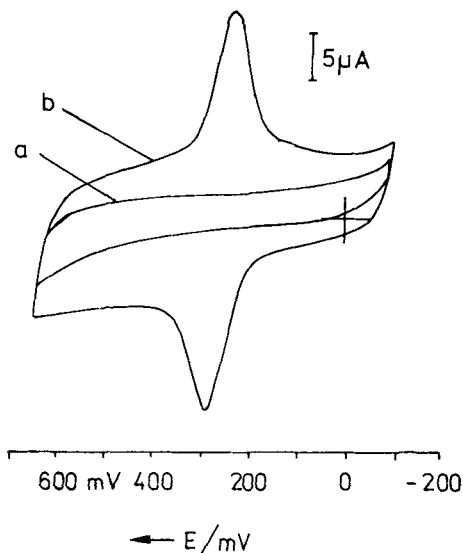


Bild 2 Cyclovoltammogramme von Hydrochinon an einer polierten (a) bzw. elektrochemisch-vorbehandelten (b) Glaskohlenstoffelektrode in 0,1 M Natriumperechlorat, 0,2 mM Hydrochinon, 50 mV s<sup>-1</sup>

der LASER-Aktivierung [65] konnte die Peakseparation von  $>150$  mV cm<sup>-2</sup> für die unbestrahlte auf 69,5 mV für die bestrahlte (0,13 MW cm<sup>-2</sup>) Elektrode verringert werden. Ähnliche Resultate werden auch bei der Wärmebehandlung [57] erhalten. Für irreversible Elektrodenvorgänge wird in vielen Fällen eine Verringerung der Überspannung registriert [57]. Besonders deutlich ist die Verschiebung des Oxidationspotentials von Ascorbinsäure in negative Richtung durch elektrochemische Vorbehandlung [74–76, 78, 80, 82] und Wärmebehandlung [57]. Diese Verschiebung ist vorteilhaft für die In-vivo-Bestimmung von Catecholaminen, da ansonsten der große Überschuss an Ascorbinsäure stören würde (Bild 3). Für die Beurteilung von Elektroden kann auch ihre differenzielle Kapazität *C* herangezogen werden, die aus der Abhän-

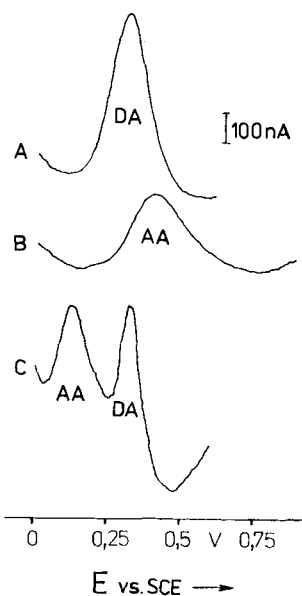


Bild 3 Detektion von Ascorbinsäure (AA) und Dopamin (DA) an einer polierten (A, B) bzw. an einer elektrochemisch-vorbehandelten GC-Elektrode (C); (A)  $5 \cdot 10^{-3}$  M DA; (B)  $1,3 \cdot 10^{-4}$  M AA; (C)  $6,8 \cdot 10^{-7}$  M DA,  $1,3 \cdot 10^{-4}$  M AA

Tabelle 3 Ausgewählte elektrochemische Vorbehandlungsarten

Methode	Bedingungen	Elektrode	Elektrolyt	Redoxsystem	Lit.
$E = f(t)$	CV 0 bis 3 V 20 s	PG	Phosphat pH = 7,4	DA, DOPAC, AA	[74]
$E = f(t)$	CV -5 bis +7 V	GE	HCl, NaCl	DA, AA	[75]
$E = f(t)$	CV -0,8 bis +1,8 V	GC	Phosphat pH = 7	AA, NADH	[76]
$E = f(t)$	CV 0 bis +1,3 V 0 bis 2,6 V 6 Hz, 30 s	F	Phosphat pH = 7,5	CA	[84]
$E = f(t)$	CV 0 bis +1,8 V 200 mV/s	GC	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Catechol	[77]
$E = f(t)$	AC +/- 6 V 35 Hz, 5 min	GC		CA, Chinone, HS, Acetaminophen, AA, HCF	[78]
$E = f(t)$	AC +/- 0,9 V -1,5 bis +2,5 V	GC	1 M NaCl, Phosphat	Phenol, HS, NADH, Chlorpromazin	[79]
$E = \text{const.}$	+1,75 V 5 min -1,0 V 1 min	GC	0,1 M KNO <sub>3</sub>	AA, HCF, Chinone, NADH	[80]
$E = \text{const.}$	+1,8 V 5–32 min -1,5 V 1 min	GC	HCl, KCl, Phosphat	Sauerstoff, Catechol	[81]
$Q = I \cdot t$ ( $I = \text{const.}$ )	200–300 mAs/cm <sup>2</sup>	GC	NaClO <sub>4</sub> 0,1 M	CA, AA	[82]

AA Ascorbinsäure, CA Catecholamine, HCF Hexacyanoferrat, HS Harnsäure, DOPAC Dihydroxyphenylessigsäure; PG pyrolytischer Graphit, G Graphit, F Kohlenstoffaser, GC Glaskohlenstoff

gigkeit des kapazitiven Stromes von der Geschwindigkeit der Potentialänderung [84]  $I_c = C \, dE/dt$  bzw. aus Wechselstrommessungen [88, 89] erhältlich ist. Sie erhöht sich in den meisten Fällen beträchtlich (Tab. 3).

Zur chemischen Charakterisierung der Elektrodenoberfläche wird hauptsächlich die ESCA-Analyse [48, 50, 57, 65, 80, 82] verwendet, die allerdings, da sie im Hochvakuum betrieben werden muß, nicht exakt die Verhältnisse auf der Elektrodenoberfläche widerspiegelt. Sie kann jedoch helfen, die durch die Vorbehandlungstechniken erzeugten funktionellen Oberflächengruppen qualitativ und quantitativ zu kennzeichnen. Bei elektrochemisch vorbehandelten Elektroden wurden hauptsächlich sauerstofffunktionalisierte Gruppen, wie Hydroxy- (285,8 eV), Carbonyl- (287,6 eV) und Carboxylkohlenstoff (288,7 eV) gefunden (alle Werte auf Graphit-Kohlenstoff 284,3 eV bezogen) [82]. Eine gewisse Quantifizierung der Gruppen ist aus den Peakflächenverhältnissen unter Berücksichtigung der Empfindlichkeitsfaktoren möglich.

Nur geringe Aussagekraft hat die IR-Spektroskopie in Reflexion, da die Konzentration der Oberflächengruppen sehr gering ist, was eine Spektrenakkumulation notwendig macht [90]. Effektiver ist dagegen die Surface-enhanced Raman-Spectroscopy (SERS), die besonders bei Adsorbaten auf speziellen Edelmetalloberflächen qualitative und quantitative Informationen liefern kann [91]. Eine leistungsfähige Methode zur Charakterisierung der Oberfläche sollte die Fast-Atom-Bombardement-Massenspektrometrie (FAB-MS) darstellen, mit deren Hilfe detailliertere Angaben zu den Oberflächenmolekülen möglich wären. Zum Beispiel konnten substituierte Phenole, aromatische Carbonsäuren und Hydroxy-substituierte Toluene gefunden werden [82].

Die Scanning Electron Microscopy (SEM) stellt ein wichtiges Hilfsmittel dar, um Aussagen über die Topographie und die Rauigkeit der Oberfläche zu erhalten [32, 57, 65, 78, 80, 92].

Mit optischen Methoden, z. B. mit der Ellipsometrie bei konstanter Wellenlänge, konnte das Wachstum der sich anodisch bildenden Schicht verfolgt werden [77]. Es konnte gezeigt werden, daß die Schicht bei einer potentiostatischen Vorbehandlung (+1,8 V) homogen wächst. Der Grad der Aktivierung der Oberfläche kann mit den Eigenschaften der gebildeten Schicht korreliert werden. Die ellipsometrischen Messungen führten zu dem Ergebnis, daß die Schicht aus porösem, gequollenem und hydratisiertem Graphitoxid besteht, das teilweise leitfähig ist. Durch die Oxidation der Oberfläche kommt es zu einer Zerstörung der Ordnung des GC und zur Delokalisierung der elektrischen Leitungsbahnen. Die Aktivierung muß aber auch immer in Verbindung mit der Adsorption des Analyten an der Oberfläche verstanden werden [84].

Die Elementaranalyse wurde verwendet, um die Intercalationsverbindungen an Kohlelektroden zu untersuchen und Aussagen über deren Zusammensetzung zu erhalten [84].

#### 4. Anwendungen

Das große Interesse an einer optimalen Gestaltung der Elektrodenoberfläche zielt in zwei Hauptrichtungen:

- Verbesserung der Empfindlichkeit und der Selektivität,
- Verbesserung der Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität.

Die beiden erstgenannten Ziele werden hauptsächlich durch die Erhöhung der Geschwindigkeit des Elektronentransfers nach entsprechender Vorbehandlung hervorgerufen. Für die In-vivo-Analytik von Catecholaminen und deren Metaboliten trägt die (elektrochemische) Vorbehandlung wesentlich zur Empfindlichkeitserhöhung und zum Ausschluß der störenden Ascorbinsäure (AA) bei (Bild 3). So gelang die Trennung von Dopamin/AA [74, 75] und DOPAC/AA [74] nach Aktivierung. Empfindlichkeitsgewinne wurden auch für NADH [78–80], NE und E [82], Acetaminophen [78], Harnsäure [78, 79] und Chlorpromazin [79] gefunden. Die Firmen Dionex und Hewlett Packard sehen in ihren elektrochemischen Detektoren für die HPLC elektrochemische Reinigungsschritte vor, die besonders für die Kohlenhydratana-

lytik von großem Nutzen sind. Sie basieren auf den von D. C. Johnson vorgeschlagenen anodischen und kathodischen Potentialintervallen vor oder während des Meßvorganges [93].

Die Anwendung der Aktivierung in elektrochemischen Detektoren in fließenden Systemen wurde für biogene Amine (oxidativ), aromatische Amine, Hydroxybenzoesäurederivate und Phenole (oxidativ) (Bild 4) [59, 69, 78, 82, 87, 92] sowie für verschiedene Aminosäuren (reduktiv) [92] beschrieben. Die Verbesserung der Empfindlichkeit in fließenden Systemen erreicht nicht den Grad wie bei stationärer Arbeitsweise. Ein wichtiger Gesichtspunkt dafür könnte die fehlende Akkumulation durch Adsorption sein.

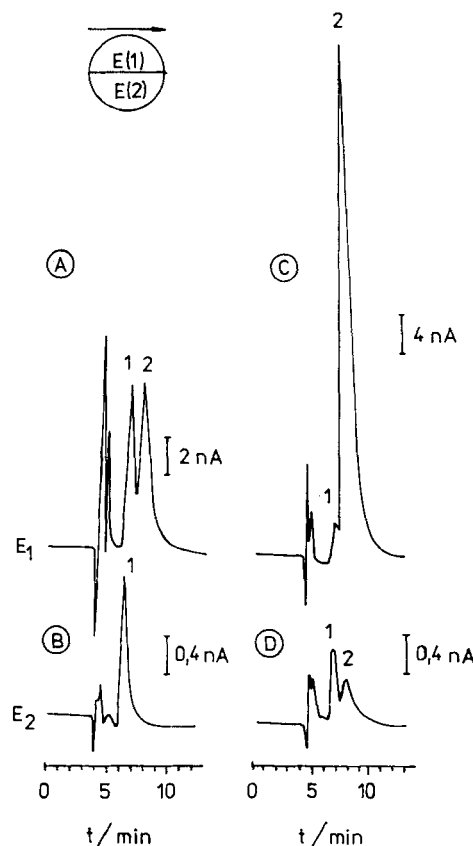


Bild 4 Elektrochemische Dualdetektion von DOPA (1) und Metanephrin (2) an einer polierten (B, D) und elektrochemisch-vorbehandelten GC-Elektrode (A, C),  $E(1) = E(2) = +0,7$  V; (A, B)  $8 \cdot 10^{-6}$  M DOPA,  $3,5 \cdot 10^{-5}$  M Metanephrin; (C, D)  $4 \cdot 10^{-6}$  M DOPA,  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M Metanephrin

Eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit nach Aktivierung konnte für die Verbindungen Phenol, Harnsäure, Chlorpromazin und NADH [79] erzielt werden.

Die Aktivierung von Kohlenstoff hat aber nicht nur analytische Bedeutung, wie sie hier besonders herausgestellt wurde, sondern kann auch medizinische Gesichtspunkte (Elektroden zur Gehörstimulierung, Herzschrittmacher) beinhalten. Nicht unerwähnt soll auch die Möglichkeit der Vernetzung von Kohlenstoffgeweben mit anderen Verbindungen bleiben, die ihre Grundlage in der Modifizierung und Funktionalisierung der Kohlenstoffoberfläche hat.

#### Literatur

- [1] Gaylor, V. F.; Conrad, A. L.; Landerl, J. H.: *Analytic. Chem.* **29** (1957) 224
- [2] Morris, J. B.; Schempf, J. M.: *Analytic. Chem.* **31** (1959) 288
- [3] Rice, M. E.; Galus, Z.; Adams, R. N.: *J. electroanal. Chem. [Amsterdam]* **143** (1983) 89
- [4] Wang, J.: *Stripping Analysis*, Weinheim, Verlag Chemie, 1985

- [5] Neeb, R.: Inverse Polarographie und Voltammetrie, Weinheim, Verlag Chemie, 1969
- [6] Pungor, E.; Szepesvary, E.; Havas, J.: *Analytic Lett.* **1** (1968) 213
- [7] Pungor, E.; Szepesvary, E.: *Analytica Chim. Acta* [Amsterdam] **43** (1968) 389
- [8] Siska, E.; Pungor, E.: *Z. analyt. Chem.* **7** (1971) 257
- [9] Fenn, R. J.; Siggia, S.; Curran, D. J.: *Analytic Chem.* **50** (1978) 1067
- [10] Armentrout, D. N.; McLean, J. D.; Long, M. W.: *Analytic. Chem.* **51** (1979) 1039
- [11] Weber, S. G.; Purdy, W. C.: *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] **100** (1978) 531
- [12] Anderson, J. L.; Chesney, D. J.: *Analytic. Chem.* **52** (1980) 2156
- [13] Anderson, J. L.; Tallman, D. E.; Chesney, D. J.; Anderson, J. L.: *Analytic. Chem.* **50** (1978) 1051
- [14] Weisshaar, D. E.; Tallman, D. E.; Anderson, J. L.: *Analytic. Chem.* **53** (1981) 1809
- [15] Štulík, K.; Pacáková, V.; Starkova, B.: *J. Chromatogr.* [Amsterdam] **213** (1981) 41
- [16] Coudill, W. L.; Howell, J. O.; Wightman, R. M.: *Analytic. Chem.* **54** (1982) 2531
- [17] Anderson, J. L.; Whiten, K. K.; Brewster, J. D.; On, T.-Y.; Nonidez, W. K.: *Analytic. Chem.* **57** (1985) 1366
- [18] Tallman, D. E.; Weisshaar, D. E.: *J. Liq. Chromatogr.* **6** (1983) 2157
- [19] Miller, F. J.; Zittel, H. E.: *Analytic. Chem.* **35** (1963) 1866
- [20] Beilby, A. L.; Brooks, W.; Lawrence, G. L.: *Analytic. Chem.* **36** (1964) 22
- [21] Roudin, J.; Yeager, E.: *J. electrochem. Soc.* **118** (1971) 711
- [22] Rojo, A.; Rosenstratten, A.; Anjo, D.: *Analytic. Chem.* **58** (1986) 2988
- [23] Zittel, H. E.; Miller, F. J.: *Analytic. Chem.* **37** (1965) 200
- [24] Findeisen, B.: Tagungsbericht Analytiktreffen 1985, Leipzig, 1986
- [25] Findeisen, B.; Dunsch, L.: *Freiberger Forsch.-H. A* **730** (1986) 99
- [26] Yamada, S.; Sato, H.: *Nature* [London] **193** (1962) 261
- [27] Van der Linden, W. E.; Dieker, J. W.: *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] **119** (1980) 1
- [28] WP DD 137621 (1978), Findeisen, B.; Dunsch, L.
- [29] WP DD 259043 A1, Rehorek, A.; Mattusch, J.; Ehrhardt, H.; Dunsch, L.
- [30] Kamau, G. N.; Leipert, T.; Shakla, S. S.; Rusling, J. S.: *J. electroanalyt. Chem.* [Amsterdam] **233** (1987) 173
- [31] Rusling, J. F.; Kamau, G. N.: *J. electroanalyt. Chem.* [Amsterdam] **187** (1985) 355
- [32] Thornton, D. C.; Corby, K. T.; Spendel, V. A.; Jordan, J.; Robbat jr., A.; Rustrom, D. J.; Gross, M.; Ritzler, G.: *Analytic. Chem.* **57** (1985) 150
- [33] Dieker, J. W.; Van der Linden, W. E.; Poppe, H.: *Talanta* [London] **25** (1978) 151
- [34] Dunsch, L.; Neumann, R.: *Z. Chem.* **14** (1974) 31
- [35] Bull. Nr. 176, Chemotronics International, Inc., Ann Arbor, Michigan, USA
- [36] Kuwana, T.: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **77** (1973) 858
- [37] Kuwana, T.; Heineman, W. R.: *Acc. Chem. Res.* **9** (1976) 241
- [38] Norwell, V. E.; Mamantow, G.: *Analytic. Chem.* **49** (1977) 1470
- [39] De Angelis, T. P.; Heineman, W. R.: *J. chem. Educat.* **53** (1976) 594
- [40] Strohl, A. N.: *Diss. Abstr. Int. B* **40** (1979) 1149
- [41] Blaedel, W. J.; Wang, J.: *Analytic. Chem.* **52** (1980) 1697
- [42] Blaedel, W. J.; Wang, J.: *Analytic. Chem.* **51** (1979) 799
- [43] Strohl, A. N.; Curran, D. J.: *Analytic. Chem.* **51** (1979) 353
- [44] Strohl, A. N.; Curran, D. J.: *Analytic. Chem.* **51** (1979) 1045
- [45] Curran, D. J.; Tougas, T. P.: *Analytic. Chem.* **56** (1984) 672
- [46] Zak, J.; Kuwana, T.: *J. Amer. chem. Soc.* **104** (1982) 5514
- [47] Zak, J.; Kuwana, T.: *J. electroanalyt. Chem.* [Amsterdam] **150** (1983) 645
- [48] Hu, I.-F.; Karweik, D. H.; Kuwana, T.: *J. electroanalyt. Chem.* [Amsterdam] **188** (1985) 59
- [49] Kamau, G. N.: *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] **207** (1988) 1
- [50] Kamau, G. N.; Willis, W. S.; Rusling, J. F.: *Analytic. Chem.* **57** (1985) 545
- [51] Laser, D.; Ariel, M.: *J. electroanalyt. Chem.* [Amsterdam] **52** (1974) 291
- [52] Oyama, N.; Anson, F. C.: *J. electroanalyt. Chem.* [Amsterdam] **79** (1978) 289
- [53] Oyama, N.; Anson, F. C.: *J. Amer. chem. Soc.* **101** (1979) 739
- [54] Gunasingham, H.; Fleet, B.: *Analyst* [London] **107** (1982) 896
- [55] Rusling, J. F.: *Analytic. Chem.* **56** (1984) 575
- [56] Mattusch, J.: nichtpublizierte Resultate
- [57] Fagan, D. T.; Hu, I.-F.; Kuwana, T.: *Analytic. Chem.* **57** (1985) 2759
- [58] Hoogeliet, J. C.; Van den Beld, C. M. B.; Van Der Poel, C. J.; Van Bennekom, W. P.: *J. electroanalyt. Chem.* [Amsterdam] **201** (1986) 11
- [59] Mattusch, J.; Werner, G.; Štulík, K.; Pacáková, V.: *Electroanalysis*, im Druck
- [60] Shutts, K. J.; Kovach, P. M.; Kuhr, W. G.; Wightman, R. M.: *Analytic. Chem.* **55** (1983) 1632
- [61] Wightman, R. M.; Deakin, M. R.; Kovach, P. M.; Kuhr, W. G.; Shutts, K. J.: *J. electrochem. Soc.* **131** (1984) 1578
- [62] McFadden, C. F.; Melaragno, P. R.; Davis, J. A.: *Analytic. Chem.* **62** (1990) 742
- [63] Goldstein, E. L.; Van De Mark, M. R.: *Electrochim. Acta* **27** (1982) 1079
- [64] Gilman, S.; in Bard, A. J. (Ed.): *Electroanalytical Chemistry* Vol. 2, New York, M. Dekker, 1967, p. 111
- [65] Štulík, K.; Brabcová, D.; Kavan, L.: *J. electroanalyt. Chem.* [Amsterdam] **250** (1988) 173
- [66] Poon, M.; McCreery, R. L.: *Analytic. Chem.* **58** (1986) 2745
- [67] Poon, M.; McCreery, R. L.: *Analytica Chem.* **59** (1987) 1615
- [68] Hershenhart, E.; McCreery, R. L.; Knight, R. D.: *Analytic. Chem.* **56** (1984) 2256
- [69] Mennig, F.: Leipzig, Univ., Diplomarbeit, 1989
- [70] Daum, P. H.; Enke, C. G.: *Analytic. Chem.* **41** (1969) 653
- [71] Miller, C. W.; Karweik, D. H.; Kuwana, T.: *Analytic. Chem.* **53** (1981) 2319
- [72] Evans, J. F.; Kuwana, T.: *Analytic. Chem.* **51** (1979) 358
- [73] Rice, R. J.; McCreery, R. L.: *Analytic. Chem.* **61** (1989) 1637
- [74] Gonon, F. C.; Fambarlet, C. M.; Buda, M. J.; Pujol, J. F.: *Analytic. Chem.* **53** (1981) 1386
- [75] Falat, L.; Cheng, H.-Y.: *Analytic. Chem.* **54** (1982) 2111
- [76] Cenaz, N.; Rozgaitė, J.; Pocius, A.; Kulys, J.: *J. electroanalyt. Chem.* [Amsterdam] **154** (1983) 121
- [77] Kepley, L. J.; Bard, A. J.: *Analytic. Chem.* **60** (1988) 1459
- [78] Wang, J.; Hutchins, L. D.: *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] **167** (1985) 325
- [79] Wang, J.; Lin, M. S.: *Analytic. Chem.* **60** (1988) 499
- [80] Engstrom, R. C.; Strasser, V. A.: *Analytic. Chem.* **56** (1984) 136
- [81] Nagaoka, T.; Yoshino, T.: *Analytic. Chem.* **58** (1986) 1037
- [82] Mattusch, J.; Štulík, K.; Pacáková, V.; Hallmeier, K.-H.: *Electroanalysis* **1** (1989) 405
- [83] Mattusch, J.; Werner, G.: *Pharmazie* **44** (1989) 39
- [84] Feng, J.-X.; Brazell, M.; Renner, K.; Kasser, R.; Adams, R. N.: *Analytic. Chem.* **59** (1987) 1863
- [85] Nicholson, R. S.: *Analytic. Chem.* **37** (1965) 1351
- [86] Bond, A. M.: *Modern Polarographic Method in Analytical Chemistry*, New York, Marcel Dekker, 1980
- [87] Mattusch, J.; Werner, G.: *Z. Chem.* **30** (1990) 106
- [88] Gileadi, E.; Tshernikovski, N.: *Electrochim. Acta* **16** (1972) 579
- [89] Gileadi, E.; Tshernikovski, N.; Babai, M.: *J. electrochem. Soc.* **119** (1972) 1018
- [90] Mattusch, J.; Salzer, J.: nichtpublizierte Resultate
- [91] Garrell, R. L.: *Analytic. Chem.* **61** (1989) 401A
- [92] Wightman, R. C.; Palk, E. C.; Borman, S.; Dayton, M. A.: *Analytic. Chem.* **50** (1978) 1411
- [93] Johnson, D. C.; Polta, J. A.; Polta, Th. Z.; Neuburger, G. G.; Johnson, J.; Tang, A. P.-C.; Yeo, I.-H.; Baur, J.: *J. chem. Soc., Faraday Trans. 1* **82** (1986) 1081

eingegangen am 17. Mai 1990

ZCA 9992