

Zeitschrift: Jahrbuch der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft.
Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Annuaire de la Société
Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 160 (1980)

Artikel: Einsatzbereich der elektrochemischen Detektion in der HPLC

Autor: Frank, Jörg

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-90793>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 19.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Einsatzbereich der elektrochemischen Detektion in der HPLC

Jörg Frank

In der HPLC werden heute für empfindliche Messungen vor allem UV-, Fluoreszenz- oder elektrochemische Detektoren (ELCD) angewendet (1). Es handelt sich dabei um selektive Detektionsverfahren (2), welche auf bestimmte physikalische oder chemische Eigenschaften der in der mobilen Phase gelösten Komponenten ansprechen. Innerhalb der verschiedenen elektrochemischen Verfahren hat sich besonders die amperometrische Detektion als sehr empfindliche Nachweismethode bewährt (3).

Sie wird heute vor allem dazu benützt, leicht oxidierbare organische Verbindungen im ng- und pg-Bereich zu detektieren. Das sind oft auch die Verbindungen, welche durch UV-Detektoren nicht im unteren ng-Bereich und fluorimetrisch nur über Derivatisierungen bestimmbar sind.

Das Funktionsprinzip des amperometrischen Reaktionsdetektors ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die mobile Phase, welche eine gewisse elektrische Leitfähigkeit (ca. 1 bis 10 mS/cm) aufweisen muss, strömt an einer Arbeitselektrode mit konstantem Elektrodenpotential vorbei. Dieses wird gegenüber einer Bezugs-elektrode (RE) konstant gehalten. Der durch die Oxidation einer Substanz fließende Strom wird über eine Hilfelektro-

de (AE) abgeleitet, verstärkt und als Stromstärke in Funktion der Zeit in einem Chromatogramm aufgezeichnet.

Das Signal ist von verschiedenen Parametern abhängig: der Polarisationsspannung (U), der Temperatur (T) und der Fließgeschwindigkeit (F_c) der mobilen Phase sowie dem Reaktionsmilieu, das durch die Zusammensetzung des Eluenten bestimmt wird.

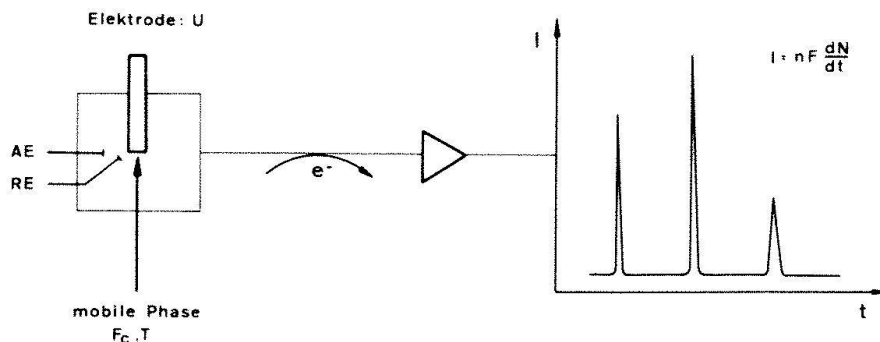
Als Sensormaterial in der Arbeitselektrode wird heute vor allem glasartiger Kohlenstoff (Glassy Carbon) verwendet, der gute elektrochemische Eigenschaften (Potentialbereich in der ELCD ca. -800 mV bis +1200 mV) und chemische Beständigkeit aufweist (4).

Das Detektorsignal ist der transportierten Stoffmenge pro Zeiteinheit in einem grossen Konzentrationsbereich proportional (Abb. 2). Die Nachweisgrenzen liegen bei günstigen Bedingungen (Trennleistung, mobile Phase), wie sie z. B. bei der Bestimmung der Catecholamine gegeben sind, bei Einspritzmengen von wenigen pg Substanz.

Die Selektivität der amperometrischen Detektion ist einerseits dadurch gegeben, dass von den elektroaktiven Substanzen nur leicht oxidierbare Verbindungen nachgewiesen werden (Tab. 1), also z. B. alle Verbindungen, die mindestens eine aromatische Hydroxyl-

ELCD / HPLC

Abb. 1. Funktionsprinzip der amperometrischen (elektrochemischen) Detektion: leicht oxidierbare oder reduzierbare Verbindungen werden an einer Arbeitselektrode (Elektrode) bei konstanter Polarisationsspannung (U) umgesetzt. Messgrösse ist der faradaysche Strom.



oder Aminogruppe aufweisen. Andererseits kann die Selektivität innerhalb dieser Stoffklassen durch geeignete Wahl der Polarisierungsspannung für bestimmte Verbindungen vergrößert werden. Je niedriger die Spannung gewählt werden kann, umso selektiver ist die Detektion (Abb.3).

Der Einsatzbereich der ELCD ist durch die in Tab.1 aufgeführten Verbindungstypen vorgezeichnet. Die Methode konzentriert sich einmal auf die Bestimmung von pflanzlichen und tierischen Inhaltsstoffen und Stoffwechselprodukten, die oft aromatische Hydroxylgruppen enthalten. Entsprechende

Beispiele sind: Tyrosin- und Tryptophan-Metaboliten, Flavone, Hydroxicumarine, Methoxyphenole sowie Östrogene. Die HPLC mit elektrochemischer Detektion von Adrenalin, Dopamin, Homovanillinsäure, Serotonin u.a. aus Serum, Gewebe und Urin ist ausführlich beschrieben worden (5), vgl. auch Abb.4 und 5.

Auch leicht oxidierbare Pharmazeutika wie Morphin, Acetaminophen (Abb.6), Penicillin (Abb.7), β -Cetotetrin, 8-Hydroxycarteolol, Isoproterenol, Metotrexat u.a. sind erfolgreich detektiert worden (5).

Ein weiteres Einsatzgebiet besteht in der

Tab.1. Anwendung der amperometrischen Detektion. Summarische Übersicht über die wichtigsten Verbindungstypen, die mit Bestimmungsgrenzen im pg-Bereich oxidativ detektiert werden können.

Oxidative ELCD

bis +1200 mV

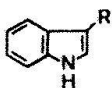
Aromatische Hydroxiverbindungen



Aromatische Amine



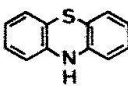
Indole



Mercaptane

-SH

Phenothiazine



u.a.

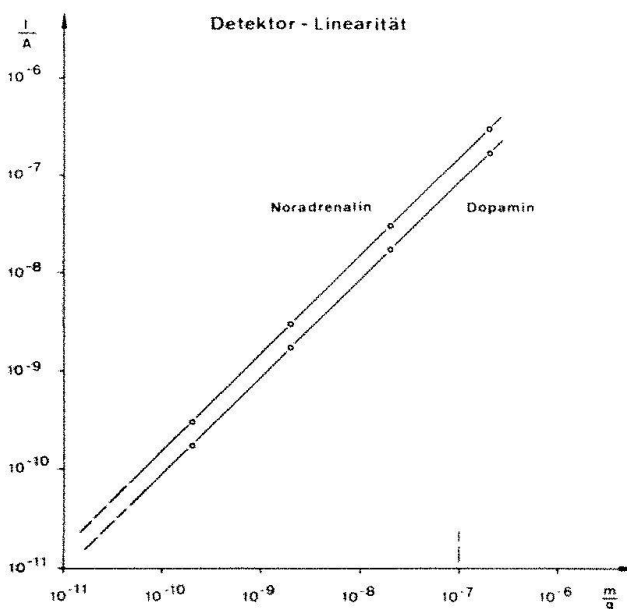


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Probenmengen und Detektorsignal. Die Probemenge sollte 100 ng nicht übersteigen. Stationäre Phase: RP-18, 5 μ m, wässriger Eluent pH 3,2, $U_{pol} = +800$ mV, $F_c = 1$ ml/min.

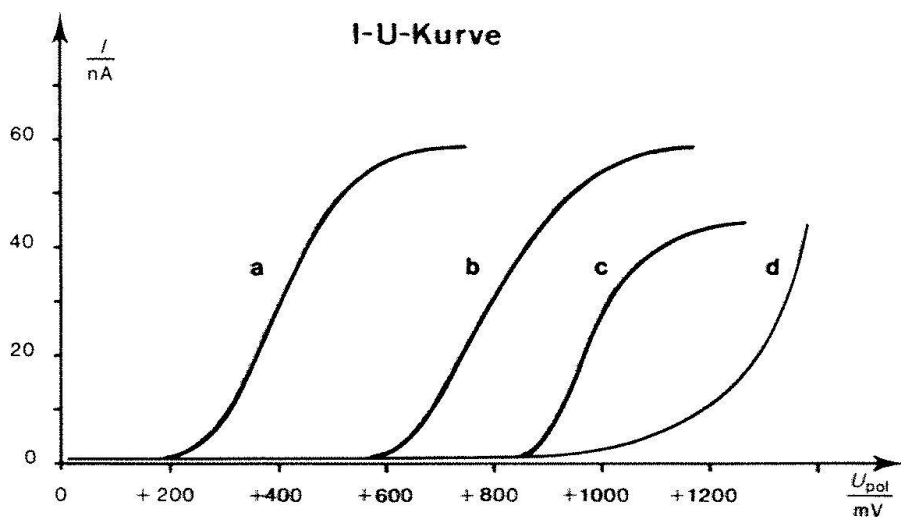
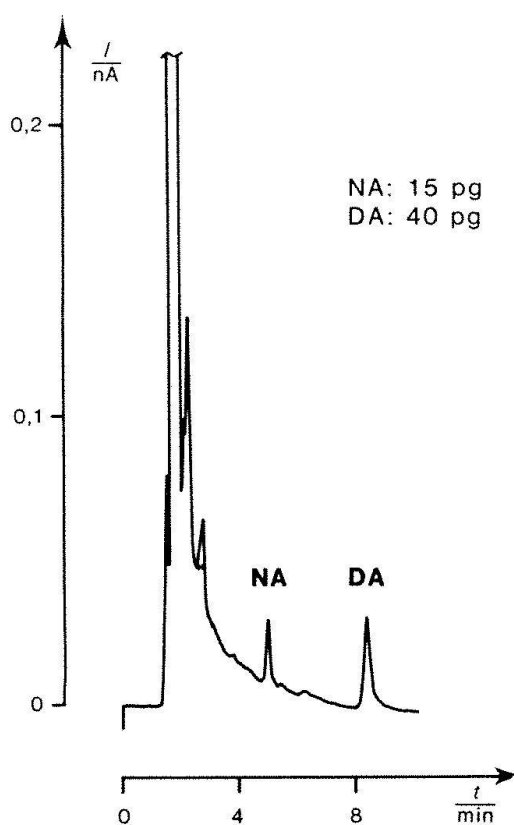


Abb. 3. Hydrodynamische Stromspannungskurven: a: Ascorbinsäure, b: Noradrenalin, c: Tryptophan, d: Grundstrom (Wasser, pH 3,2). Stationäre Phase: RP-18, 5 μ m, $F_c = 1$ ml/min.

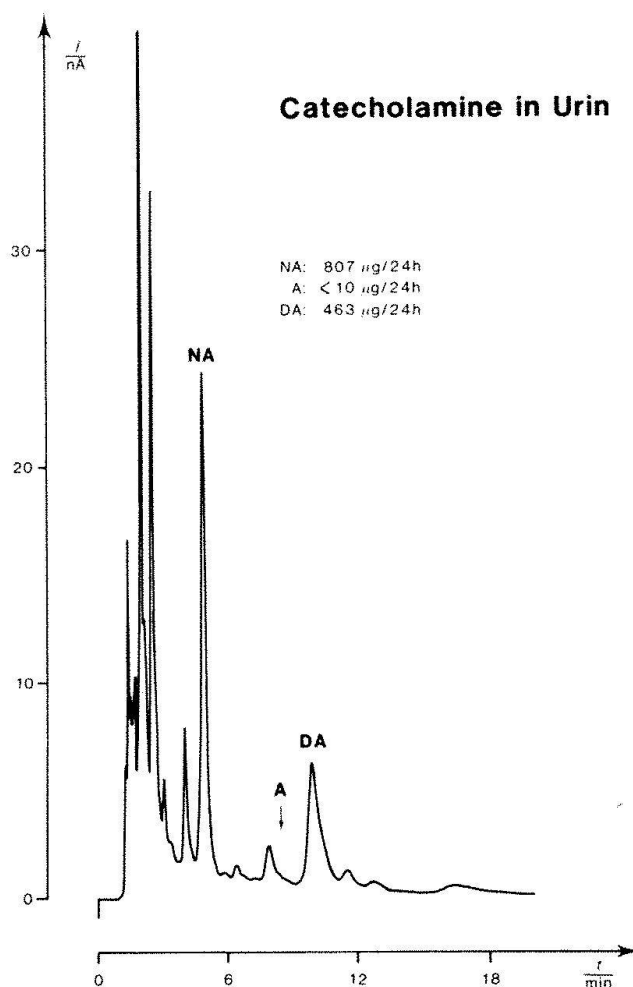
Catecholamine in Gewebe



+ 800 mV, Acetat-Citrat-Puffer, pH 5,2

Abb. 4. Catecholaminbestimmung aus Gewebe: L-Noradrenalin (NA) und Dopamin (DA), Probenaufbereitung über Alox. Säule: 150 mm \times 4,6 mm ID, Stationäre Phase: Nucleosil 5 SA, 5 μ m (Kationenaustauscher), Eluent: Acetat-Citrat-Puffer, pH 5,2 ($\rho(\text{K}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 5,7 \text{ g/l}$, $\rho(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) = 6,8 \text{ g/l}$, $\rho(\text{NaOH}) = 2,4 \text{ g/l}$, $\rho(\text{HAc}) = 1 \text{ g/l}$), $F_c = 1 \text{ ml/min}$, Detektion/ $U_{\text{Pol}} = + 800 \text{ mV}$, $I = 0,5 \text{ nA}$.

Catecholamine in Urin

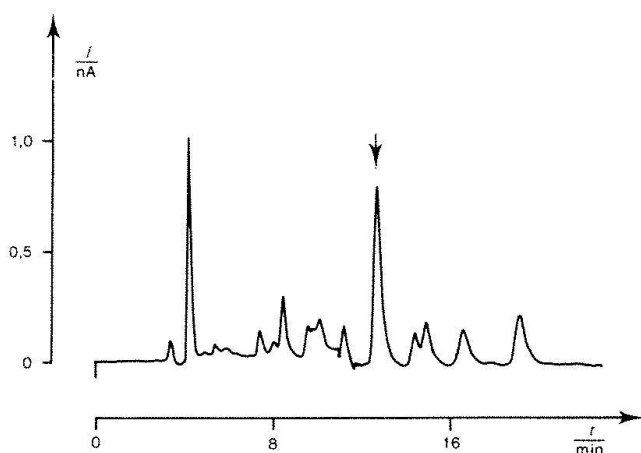


+ 800 mV, Acetat-Citrat-Puffer, pH 4,2

Abb. 5. Catecholaminbestimmung aus Urin: L-Noradrenalin (NA), Adrenalin (A) und Dopamin (DA), Probenaufbereitung über Alox. Stationäre Phase: Nucleosil 10 SA, 10 μ m (Kationenaustauscher), Eluent: Acetat-Citrat-Puffer, pH 4,2 ($\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 5,7 \text{ g/l}$, $\rho(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}) = 6,8 \text{ g/l}$, $\rho(\text{NaOH}) = 2,4 \text{ g/l}$, $\rho(\text{HAc}) = 10 \text{ g/l}$), $F_c = 2 \text{ ml/min}$. Detektion: $U_{\text{Pol}} = + 800 \text{ mV}$, $I = 50 \text{ nA}$.

Acetaminophen in Serum

(200 ng/ml)



+ 800 mV, MeOH-H₂O (140:18)

Abb. 6. Bestimmung von Acetaminophen aus Serum: $\rho = 200 \text{ ng/ml}$ Serum.

Stationäre Phase: LiChrosorb RP-18, 5 μ m, Eluent: Methanol-Wasser (140:18) mit Ammoniumacetat und Essigsäure, pH = 5,2 ($\phi(\text{MeOH}) = 0,855$ $\rho(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 5,2 \text{ g/l}$, $\rho(\text{HAc}) = 7 \text{ g/l}$), $F_c = 0,8 \text{ ml/min}$.

Detektion: $U_{\text{Pol}} = + 800 \text{ mV}$, $I = 5 \text{ nA}$.

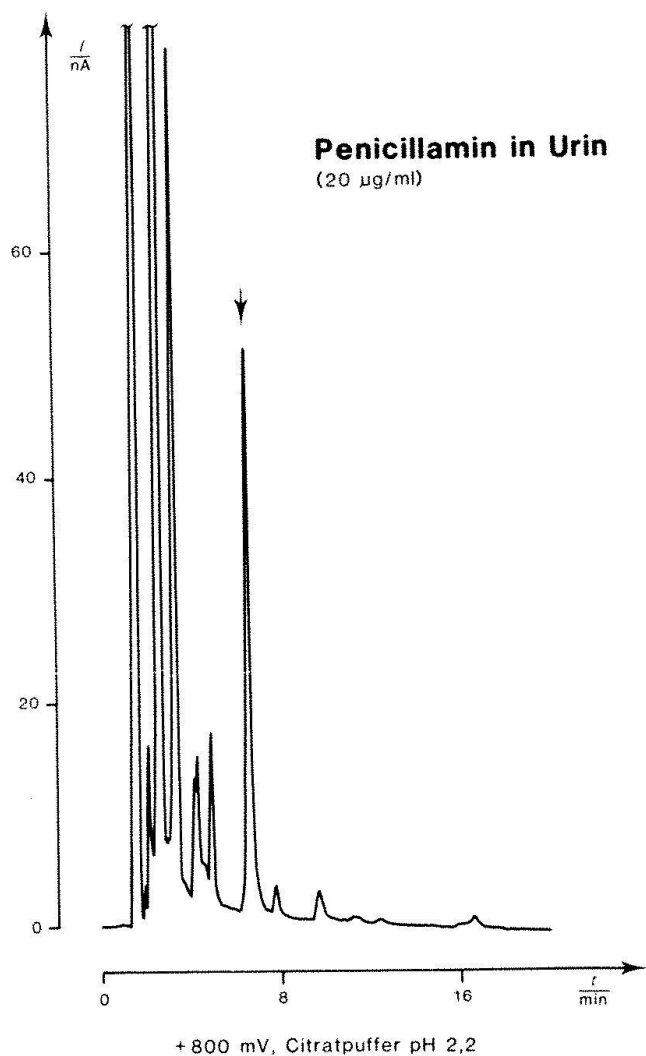


Abb. 7. Bestimmung von Penicillamin aus Urin durch Oxidation an einer Goldelektrode: (Penicillamin) = 20 µg/ml Urin.

Säule: 150 mm × 4,6 mm ID, Stationäre Phase: Nucleosil 5 SA, 5 µm (Kationenaustauscher), Eluent: Wasser mit Ammoniumcitrat und Phosphorsäure, pH = 2,2 ($\rho(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4,5 \text{ g/l}$, $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6 \text{ g/l}$), $F_c = 1 \text{ ml/min}$.

Detektion: $U_{\text{Pol}} = + 800 \text{ mV}$, $I = 100 \text{ nA}$.

Abb. 9. Bestimmung von α -Tocopherol und β -Carotin aus Karottensaft. Stationäre Phase: Nucleosil 5 C₁₈, 5 µm, Eluent: Methanol mit Lithiumperchlorat und Essigsäure ($\rho(\text{LiClO}_4) = 2 \text{ g/l}$, $\rho(\text{HAc}) = 1 \text{ g/l}$), $F_c = 1 \text{ ml/min}$.

Detektion: $U_{\text{Pol}} = + 800 \text{ mV}$, $I = 10 \text{ nA}$.

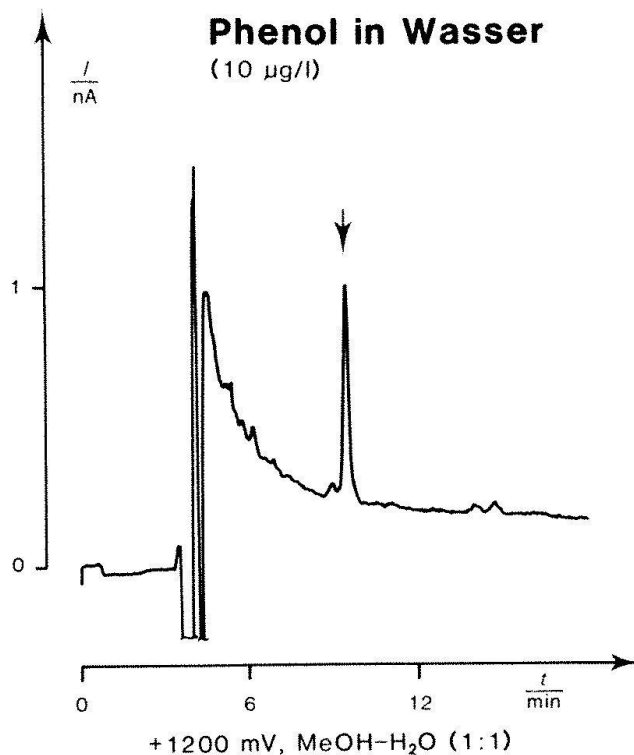
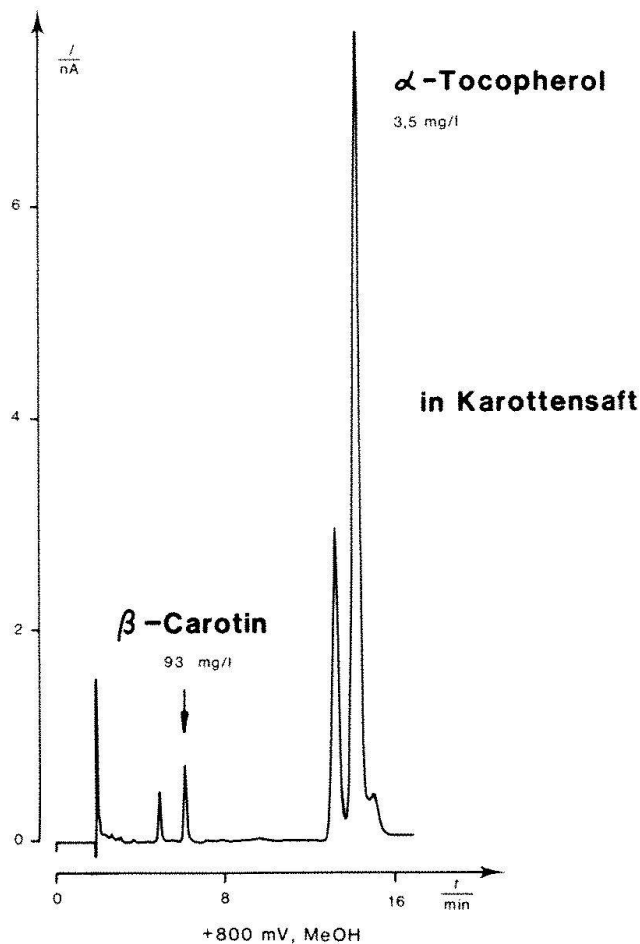


Abb. 8. Bestimmung von Phenol aus Abwasser: = 10 µg/l.

Stationäre Phase: Nucleosil 5 C₁₈, 5 µm, Eluent: Methanol-Wasser (1:1) mit Kaliumnitrat und Schwefelsäure ($\phi(\text{MeOH}) = 0,5$, $\rho(\text{KNO}_3) = 2 \text{ g/l}$, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ g/l}$), $F_c = 0,7 \text{ ml/min}$.

Detektion: $U_{\text{Pol}} = + 1200 \text{ mV}$, $I = 5 \text{ nA}$.



Rückstandsanalytik und Umweltüberwachung zur Bestimmung von Phenol, halogenierten Phenolen und Anilinen. Abb. 8 zeigt die einfache und empfindliche Detektion von Phenol in Abwässern.

In der Lebensmittelanalytik können Vitamine (Tocopherole, Vitamin A, Carotine, Ascorbinsäure) sowie Antioxidantien mit einfacher Probenvorbereitung bestimmt werden, vgl. Abb. 9 und 10.

Experimentelles

Allgemeines

Die elektrochemische Detektion wird nur dann die erwarteten Resultate zeigen, wenn das verwendete HPLC-System bestimmte Voraussetzungen erfüllt und eine der Spurenanalytik und den Eigenschaften der ELCD angepasste Arbeitsmethodik befolgt wird. Dazu gehören: a) ein einwandfrei funktionierendes HPLC-System (Pumpe, Injektor), frei von Verunreinigungen (Korrosion) und Totvolumina, b) konstante Fliess-

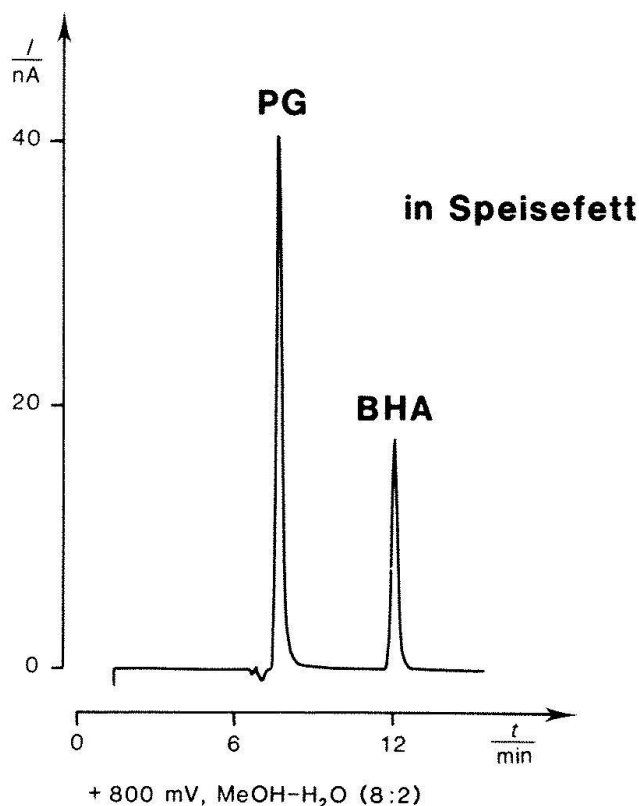


Abb. 10. Bestimmung von Propylgallat und Butylhydroxianisol in Speisefett. Stationäre Phase: LiChrosorb RP-18, $5\mu\text{m}$, Eluent: Methanol-Wasser (8:2) mit Lithiumperchlorat und Essigsäure ($\rho(\text{LiClO}_4) = 2\text{ g/l}$, $\rho(\text{HAc}) = 5\text{ g/l}$) $F_c = 0.5\text{ ml/min}$. Detektion: $U_{\text{Pol}} = +800\text{ mV}$, $I = 10\text{ nA}$.

geschwindigkeit der mobilen Phase in der Detektorzelle (minimale Pumpenpulsationen werden auch mit Einkolbenpumpen moderner Bauart mit entsprechendem Dämpfungssystem erreicht), c) methodengerechte, sorgfältige Arbeitsweise.

Geräte und Reagenzien

HPLC-Apparatur: Einkolbenpumpe Altex Mod. 110 (BECKMAN INSTRUMENTS), automatisches Probenaufgabesystem ASI 45 (KONTRON AG) mit Schleifeninjektor Rheodyne ($20\mu\text{l}$ Schleife), Dämpfungssystem gemäss Ventura et al. (6) (Bauteile von ARBOR AG, Windisch), Stahlsäulen (KNAUER) $250\text{ mm} \times 4.6\text{ mm ID}$ (wenn keine andere Angabe).

Elektrochemischer Detektor: METROHM-ELCD-System: 656 Electrochemical Detector und 641 VA-Detector zusammen mit einem Linienschreiber 586 Labograph. Folgende METROHM-Elektroden wurden verwendet: Arbeitselektroden: Glassy-Carbon-Elektrode und Au-Elektrode (Sensordurchmesser je 3 mm), Hilfselektrode: Glassy-Carbon-Elektrode, Bezugslektrode: Silber-Silberchlorid-System mit Kaliumchlorid (3 mol/l). Säulen- und Detektortemperatur 20°C .

Reagenzien: Zur Herstellung der Eluenten wurden Lösungsmittel der Qualität puriss. (FLUKA) oder p.A. (MERCK), sowie deionisiertes Wasser (weniger als $5\mu\text{S/cm}$) verwendet.

Die Eluenten wurden mikrofiltriert und am Wasserstrahlvakuum während 15 Minuten oder durch Einleiten von Helium entgast.

Literatur

- (1) H. F. Walton, Anal. Chem. 52, 15R (1980).
- (2) L. S. Ettre, J. Chromatogr. Sci. 16, 396 (1978).
- (3) R. J. Rucki, Talanta 27, 147 (1980).
- (4) W. E. van der Linden und J. W. Dieker, Anal. Chim. Acta 119, 1 (1980).
- (5) J. Frank, Chimia 35, 24 (1981).
- (6) D. A. Ventura und J. G. Nikelly, Anal. Chem. 50, 1017 (1978).

Adresse des Autors:

Jörg Frank
Metrohm AG
CH-9100 Herisau